

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

MatRessource

Die Förderinitiative des BMBF
zu Materialien für Ressourceneffizienz

Materialien für eine ressourceneffiziente Industrie und Gesellschaft

**Abschlussbericht zur Fördermaßnahme des
Bundesministeriums für Bildung und Forschung**

Frankfurt am Main, September 2019



Vorwort



Liebe Leserinnen und Leser,

die auf unserer Erde verfügbaren Ressourcen effizient zu nutzen, ist eine – wenn nicht sogar die – Zukunftsaufgabe. Der Nachhaltigkeitsgedanke ist dabei kein Selbstzweck, sondern eng mit Kostensenkung und Wettbewerbsvorteilen verknüpft. Die Ressourceneffizienzpolitik der Bundesregierung soll dazu beitragen, unsere globale Verantwortung für die ökologischen und sozialen Folgen der Ressourcennutzung wahrzunehmen. Ziel muss dabei sein, weniger Rohstoffe effizienter zu nutzen. Wir sind mit der Förderinitiative „MatRessource - Materialien für eine nachhaltige Industrie und Gesellschaft“ des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) diesem Ziel ein kleines Stück näher gekommen.

Es wurden 44 Verbundprojekte mit knapp 70 Millionen Euro gefördert. Eine gute Investition in die Zukunft.

Als wir 2012 die Initiative „MatRessource“ gestartet haben, wollten wir vorhandene Ressourcen durch Materialinnovationen besser nutzen. Die Abhängigkeit von Rohstoffimporten sollte dauerhaft verringert werden und gleichzeitig sollte die internationale Wettbewerbsfähigkeit durch Senkung von Energie- und Materialkosten verbessert werden.

Diese hochgesteckten Ziele konnten zu weiten Teilen erreicht werden. Und nicht nur das; unsere Erwartungen wurden in einigen Bereichen sogar übertroffen.

Wie bei einem großen Puzzle hat jedes einzelne Projekt ein Stück dazu beigetragen unsere Welt ein bisschen besser – nämlich effizienter und umweltfreundlicher – zu machen. Dies ist dem Einsatz von allen Beteiligten zu verdanken.

Sechs Jahre lang sind Partner zusammengewachsen und haben gemeinsam neue Visionen entwickelt. Ich freue mich sehr, dass dieses Engagement über die Förderinitiative hinaus andauert!

Dr.-Ing. Joachim Kloock
Referat 523: Werkstoffinnovationen, Batterie; HZG, KIT
Bundesministerium für Bildung und Forschung
(BMBF)

	Vorwort	3
1	Zusammenfassung	9
2	Einleitung MatRessource	11
3	Projekte zu Substitution und Materialeffizienz	17
3.1	Vorstellung der Projekte	19
3.1.2	Projekt RecyTiC – Ressourcenschonende Werkstoffkonzepte für TiC-haltige Verschleißkomponenten, FKZ 03X3567A	22
3.1.3	Projekt GallEff – Verbesserung der Rohstoffeffizienz (Gallium) bei der Herstellung von Galliumarsenid-Substraten und darauf hergestellten InGaAlP-LED's, FKZ 03X3568A	25
3.1.4	Projekt MEINDMAP - Materialeffiziente einlauffähige Dichtungen für Maschinen und Pumpen, FKZ 03X3572A	28
3.1.5	Projekt nanoRec – Harte Werkstoffe und Verschleißschutzschichten erhöhter Lebensdauer auf der Basis von neuartigen und recycelten Nanomaterialien, FKZ 03X3573A	32
3.1.6	Projekt RADIKAL – Ressourcenschonende Werkstoffsubstitution durch additive & intelligente (FeAL-) Werkstoff-Konzepte für angepassten Leicht- und Funktionsbau, FKZ 03X3574A	35
3.1.7	Projekt NanoEmission – Untersuchung des Emissionsverhaltens von Nanopartikeln bei der Abfallverbrennung, FKZ 03X3578A	39
3.1.8	Projekt KomMa – Nanoskalige Seltenerd-freie Magnete und Magnetkomposite, FKZ 03X3582A	42
3.1.9	Projekt SubsTungs – Substitution von Wolfram in Verschleißschutzschichten, FKZ 03X3584A	45
3.1.10	Projekt RAVE-K – Ressourcensparende Aufbau- und Verbindungstechnik für edelmetallhaltige Kontaktwerkstoffe der Niederspannungstechnik, FKZ 03X3586A	48
3.1.11	Projekt s-AmOx – Entwicklung von sekundären Antimonoxiden für den Einsatz in Kunststoffartikeln, FKZ 03X3592E	50
3.1.12	Projekt SubSEEMag – Substitution von Selten-Erden-Elementen in hochfesten und duktilen Magnesium-Blechwerkstoffen, FKZ 03X3593A	55
3.1.13	Projekt GussTough – Substitution von Seltenen Erd-Metallen zur Entwicklung kaltzäher duktiler Gusseisenwerkstoffe, FKZ 03X3596A	60
3.1.14	Projekt Perfekt – Neue Permanentmagnetmaterialien für die Ressourceneffizienz – kostengünstig und seltenerdmetallfrei/-reduziert, FKZ 03XP0023A	64
3.1.15	Projekt KorWearMat – Substitution von Kobalt in verschleiß- und korrosionsbeständigen Sonderlegierungen, FKZ 03XP0025A	68
3.1.16	Projekt MAREGA – Ressourceneffiziente magnetische Formgedächtnismaterialien mit reduziertem Galliumbedarf, FKZ 03XP0042A	72
3.1.17	Projekt RessFAST – Steigerung der Materialeffizienz durch ressourceneffiziente Fertigung für Bauteile aus Aluminium, Stahl, Titan, FKZ 03XP0046A	75
3.1.18	Projekt ReffiMal – Ressourcen-effiziente Materiallösungen für die Leistungselektronik, FKZ 03XP0049A	78
3.1.19	Projekt ORCA – Organische und Seltenerd-reduzierte Konversionsmaterialien für LED-basierte Beleuchtung, FKZ 03XP0050A	81

4	Projekte zu Korrosionsschutz	85
4.1	Vorstellung der Projekte	87
4.1.1	Projekt FinAlGuss – Innovative Beiträge zur Korrosionsbeständigkeit von kohlenstoffhaltigen Calciumsilicat-Funktionswerkstoffen beim Guss von Aluminium-Legierungen“, FKZ 03XP0022 A	87
4.1.2	Projekt IKOSEZ – Innovative korrosionsbeständige Ofenwandkonstruktionen von Hochtemperaturanlagen für die Verbrennung von Sekundärbrennstoffen, insbesondere in der Zement- und Kalkindustrie, FKZ 03X3590A	93
4.1.3	Projekt EkoDiSc – Entwicklung eines korrosionsbeständigen Diamant-Siliciumcarbid-Werkstoffsystems für die Energietechnik, FKZ 03X3583A	97
4.1.4	Projekt RepaKorr – Reparatursysteme und -konzepte für Korrosionsschutzbeschichtungen von Offshore-Windenergieanlagen, FKZ 03X3570A	102
4.1.5	Projekt RESKORR – Entwicklung ressourceneffizienter Korrosionsschutzschichten für hochbeanspruchte Komponenten in der alternativen Energieerzeugung, FKZ 03X3564A	105
4.1.6	Projekt KOWIND – Entwicklung einer neuartigen Technologie zum Korrosionsschutz an Offshore-Windenergieanlagen, FKZ 03X3561A	109
4.1.7	Projekt KOWUB – Neuartige Korrosionsschutzsysteme für warmgeformte Blechbauteile, FKZ 03X3560A	113
4.1.8	Projekt VOKos – Effizienzsteigerung durch verfahrenstechnisch optimierende Korrosionsschutzkonzepte in Verbrennungsanlagen mit heterogenen Festbrennstoffen, FKZ 03X3589A	116
4.1.9	Projekt Vantom – Neuartige, ressourceneffiziente Korrosionsschutzsysteme gegen kombinierten Schwefel- und Natriumvanadat-Angriff in Anlagen zur Gewinnung von Energie und Vorprodukten aus Reststoffen, FKZ 03X3579A	121
4.1.10	Projekt TS-Protect – Thermisch gespritzte und solvothermal verdichtete Schutzschichten in Müllverbrennungsanlagen und Biomassekraftwerken, FKZ 03X3569A	125
4.1.11	Projekt KORSIKA – Korrosionsfeste Sinterverbindungstechnologie für korrosionsgefährdete Anwendungen; FKZ 03XP0058A	129
5	Projekte zu Katalyse und Prozessoptimierung	133
5.1	Vorstellung der Projekte	135
5.1.1	Projekt PROFORMING – Ressourcen- und Energieeffiziente Reaktionen für die Chemische Industrie – PROzessinnovationen für die HydroFORMylieruNG, FKZ 03X3559A	135
5.1.2	Projekt multiKAT – Ressourceneffizienz und unkonventionelle ‚All-Polyethylene‘-Nanocomposite für den Leichtbau durch Tandem-Katalyse, kompartimentierte Multizentren-Katalysatoren und mesoskopische Formreplikation, FKZ 03X3565A	138
5.1.3	Projekt EDMIN – Entwicklung von Oxidationskatalysatoren mit minimiertem Edelmetallgehalt für die Abgasreinigung von Non-Road-Maschinen, FKZ 03X3580A	143
5.1.4	Projekt SusHy – Edelmetallfreie Katalysatoren für die Wasserstoffproduktion aus erneuerbaren Energiequellen – Sustainable Hydrogen, FKZ 03X3581A	146
5.1.5	Projekt Bio-Last – Optimierung von chemischen Verbundsystemen für Langzeitstabilität und Erdbebensicherheit durch Anwendung bioinspirierter Prinzipien, FKZ 03X3587A	149
5.1.6	Projekt SKY – Technologieplattform „Schaltbare Katalysatoren für Flüssigphasen-Prozesse“, FKZ 03X3588A	152

5.1.7	Projekt KataPlasma – Hydroformylierung mit homogenen Katalysatoren geträgert auf plasmafunktionalisierten Materialien, FKZ 03XP0060A	157
5.1.8	Projekt DreamPolyols – Polyole aus nachhaltigen Rohstoffen energieschonend hergestellt, FKZ 03XP0052A	159
6	Ressourceneffizienzpotentiale der Fördermaßnahme MatRessource	162
6.1	Einführung	162
6.2	Kumuliertes Ressourceneffizienzpotential der Technologien aus MatRessource	164
7	Zukünftige Trends zur Materialforschung	169
7.1	Zusammenführung der Ergebnisse des Workshops Materialien im Kreislauf 4.0	169
7.2	Themenradar	173
	Impressum	181

1 Zusammenfassung

Mit der Förderinitiative „MatRessource – Materialien für eine ressourceneffiziente Industrie und Gesellschaft“ hat das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) insgesamt 44 Verbundprojekte bestehend aus 280 Einzelvorhaben mit 220 Projektpartnern an der Schnittstelle zwischen Materialwissenschaft, Werkstofftechnik und Ressourceneffizienz über einen Zeitraum von 2012 bis 2019 gefördert. Die thematische Bandbreite der mit rund 70 Mio. Euro bei insgesamt 115 Mio. Euro Gesamtkosten geförderten Projekte erstreckte sich über verschiedenste Materialsysteme und Anwendungsfelder in drei gesetzten Schwerpunktbereichen: „Substitution und Materialeffizienz“, „Korrosionsschutz“ und „Katalyse und Prozessoptimierung“. Gemeinsames Ziel aller Projekte war dabei die Erhöhung der Ressourceneffizienz durch die zu entwickelnden Materiallösungen.

Die vorliegende, umfassende Abschlusspublikation fasst die Ziele und Ergebnisse der MatRessource-Förder-

initiative und der einzelnen Projekte zusammen. Nach einer Einleitung in MatRessource und das Begleitvorhaben MaRKT folgt in den Kapitel 3, 4 und 5 eine Darstellung der einzelnen Projekte zu den drei genannten Schwerpunkthemen. Die vielfältigen Themenstellungen der Projekte der MatRessource-Fördermaßnahme sowie ihre Anwendungsbereiche sind in Abbildung 1.1 dargestellt.

Die Ergebnisse der MatRessource-Fördermaßnahme wurden sowohl einem breiten Fachpublikum als auch der allgemeinen Öffentlichkeit präsentiert, u.a. auf der Webseite www.matressource.de, in Form von Publikationen zur Fördermaßnahme und bei Fachforen mit Vortragsprogramm und teilweise begleitender Ausstellung. Weiterhin stellten die einzelnen Projektverbünde ihre Ergebnisse in Form von Vorträgen und Postern auf Fachtagungen sowie als wissenschaftliche oder technische Artikel in entsprechenden Fachzeitschriften dar.

Substitution, Materialeffizienz	Korrosionsschutz	Katalyse, Prozessoptimierung
<ul style="list-style-type: none"> • Substitution: W, Nb, V, Mo, Cr, Ni, Co, Ta, Cu, Zn, Ce • Recycling, Materialeffizienz und Sekundärrohstoffentwicklung: W, Co, Mo, Cr, Ga, TiC, Edelmetalle, Se, Sb, Kontaktwerkstoffe (Ag), Magnesiumblechwerkstoffe, Sonderlegierungen • Anwendungen: Flugtriebwerke, Energietechnik, Werkzeug-, Pumpen-, Maschinenbau, Bauwesen, Elektromobilität, Wafersubstrate, Optoelektronik, Solarzellen 	<ul style="list-style-type: none"> • Beschichtungen, Schutzsysteme und Verbindungstechnik aus Polymeren, keramischen und kohlenstoffhaltigen Werkstoffen • Anwendungen: Anlagen zur Energieerzeugung (Offshore-Windenergie, Biomasse) und der Zementindustrie Automobile (Warmumformstähle) Stähle im Anlagenbau (Abhitzeessel) und in der Energietechnik (Lager, Dichtungen) Müllverbrennungsanlagen (Wärmetauscher, Kessel) 	<ul style="list-style-type: none"> • Edelmetallsubstitution und -einsparung in Katalysatoren • Verbreiterung der Rohstoffbasis • Katalysatoren für Abgasreinigung (stationär und mobil) • Herstellung enantiomerenreiner Wirkstoffe durch Biokatalysatoren • Polymerkatalyse • Schaltbare Katalysatoren für Flüssigphasenprozesse • Katalysatoren und Materialien zur elektrochemischen Energie-Umwandlung und regenerativen Wasserstoffproduktion

Abbildung 1.1 Themenstellungen der MatRessource Projekte aufgeteilt in die drei Hauptbereiche

Kapitel 6 der vorliegenden Abschlusspublikation ist der Bewertung des Ressourceneffizienzpotentials der MatRessource-Technologien gewidmet. Das MatRessource-Begleitvorhaben MaRKT hat hierzu einen Leitfaden erarbeitet, der die MatRessource-Projekte bei der Bewertung der Ressourceneffizienzpotenziale ihrer Technologieentwicklungen unterstützen sollte, in verschiedenen Workshops wurden die Projektakteure für das Thema sensibilisiert und auf die Bewertungsaufgabe vorbereitet.

Durch Ersatz und Einsparung kritischer und teurer Rohstoffe, durch Verlängerung der Wartungsintervalle und Lebensdauer von Produkten und Produktionsanlagen, aber auch durch die Entwicklung neuer Prüfverfahren und Prozesse sowie durch optimiertes Werkstückdesign konnte MatRessource wirkungsvolle Impulse setzen. So reduzieren die erzielten Beiträge zur Ressourceneffizienz durch Materialinnovationen die Abhängigkeit von Rohstoffimporten, erhöhen die internationale Wettbewerbsfähigkeit durch Senkung der Energie- und Materialkosten und senken umweltbelastende Emissionen. Die Förderinitiative MatRessource stärkt damit maßgeblich die Unabhängigkeit des Industriestandortes Deutschland von externen marktbeeinflussenden Faktoren. Die erzielbaren Ressourceneinsparungen lassen sich zum Teil auch in monetäre Werte übersetzen, so dass, bei einer erfolgreichen Markteinführung und -durchdringung der neuen Technologien, Kosten i.H.v. über 190 Mio. € pro Jahr eingespart werden könnten.

Schließlich erfolgt in Kapitel 7 ein Ausblick auf zukünftige Trends in der Materialforschung mit entsprechenden Handlungsempfehlungen an verschiedene Akteure. Als wichtiges Themenfeld für weitere Forschungsaktivitäten wurde „Materialien im Kreislauf 4.0“ identifiziert, Materialinnovationen im Kontext der zirkulären Wirtschaft („Circular Economy“) und der Digitalisierung („Industrie 4.0“), beides zentrale Treiber mit erheblichen Auswirkungen auf die Ressourceneffizienz. Der abschließende Themenradar zeigt auf, dass Ressourceneffizienz ein zukunftsrelevantes, bei Unternehmen und in der Politik gleichermaßen erkanntes und akzeptiertes Handlungsfeld darstellt, das Auswege aus Rohstoffengpässen bzw. Versorgungsrisiken bietet und betriebswirtschaftlich und volkswirtschaftlich ein immenses Potential hat.

Die Förderinitiative MatRessource ist insgesamt ein erfolgreicher und strategisch wichtiger Impulsgeber, der nicht nur eine erfolgreiche Marktimplementierung neuer Materiallösungen initiiert hat, sondern maßgeblich dazu beigetragen hat, die in Deutschland vorhandenen Kompetenzen im Themenfeld Materialforschung und Ressourceneffizienz zu stärken und zu vernetzen. Dies führte unter anderem am 19.06.2019 unter Beteiligung zahlreicher Vertreter aus Industrie, Wissenschaft, Verbänden, usw. in Bonn zur Gründung der Bundesvereinigung-GRAT „Gesellschaft für Ressourceneffizienz und Additiver Technologien“ (www.grat-netz.de), dessen Aufgaben es ist, eine verbands- und institutionsübergreifende Vernetzung und Austausch zu fördern.

2 Einleitung MatRessource

Die deutsche Wirtschaft hängt von der Nutzung nicht-erneuerbarer Rohstoffe entscheidend ab. Energetische und metallische Rohstoffe müssen in großem Umfang aus dem Ausland importiert werden. Etwa 4,4 % des Bruttoinlandsproduktes (BIP) kostet der Import von Rohstoffen die deutsche Wirtschaft. Hiervon entfallen knapp zwei Drittel auf Energie- und etwa ein Drittel auf Metallrohstoffe. Metallelemente zur Stahlveredlung, Metalle für die Elektronikbranche und andere Hightech-Rohstoffe wie Seltene Erden oder Platingruppenelemente machen etwa 9 % des eingeführten Rohstoffwertes aus.¹ Auf Unternehmensebene kann eine effizientere Nutzung der eingesetzten Rohstoffe deshalb zu erheblichen Kostensenkungen und Wettbewerbsvorteilen führen. Dieser Aspekt wird angesichts der zunehmenden Verknappung von Rohstoffen besonders im internationalen Wettbewerb an Bedeutung zunehmen. Aber auch aus Gründen der Nachhaltigkeit gehört die Verringerung des Rohstoff- und Materialverbrauchs zu den zentralen Herausforderungen einer Gesellschaft im 21. Jahrhundert. Es besteht die Aufgabe, den weltweiten jährlichen Verbrauch.

Die deutsche Wirtschaft hängt von der Nutzung nicht-erneuerbarer Rohstoffe entscheidend ab. Energetische und metallische Rohstoffe müssen in großem Umfang aus dem Ausland importiert werden. Etwa 4,4 % des Bruttoinlandsproduktes (BIP) kostet der Import von Rohstoffen die deutsche Wirtschaft. Hiervon entfallen knapp zwei Drittel auf Energie- und etwa ein Drittel auf Metallrohstoffe. Metallelemente zur Stahlveredlung, Metalle für die Elektronikbranche und andere Hightech-Rohstoffe wie Seltene Erden oder Platingruppenelemente machen etwa 9 % des eingeführten Rohstoffwertes aus.² Auf Unternehmensebene kann eine effizientere Nutzung der eingesetzten Rohstoffe deshalb zu erheblichen Kostensenkungen und Wettbewerbsvorteilen führen. Dieser Aspekt wird angesichts der zunehmenden Verknappung von Rohstoffen besonders im internationalen Wettbewerb an Bedeutung zunehmen. Aber auch aus Gründen der Nachhaltigkeit gehört die Verringerung des Rohstoff- und Materialverbrauchs zu

den zentralen Herausforderungen einer Gesellschaft im 21. Jahrhundert. Es besteht die Aufgabe, den weltweiten jährlichen Verbrauch an Ressourcen wesentlich zu reduzieren und Wege zu einem nachhaltigen und damit zukunftsfähigen Umgang mit Ressourcen zu finden.

Bereits 2002 hat die Bundesregierung in ihrer Nationalen Nachhaltigkeitsstrategie das Ziel verankert, Deutschlands Rohstoffproduktivität bis 2020 gegenüber 1994 zu verdoppeln. Mit diesem Ziel ist Deutschland international Vorreiter. Die verfügbaren Ressourcen effizient zu nutzen ist eine Zukunftsaufgabe, der sich die Bundesregierung gestellt hat und die sie auch in der Hightech-Strategie im Bereich „Klima und Energie“ fest verankert hat. Um die Versorgung mit nichtenergetischen mineralischen Rohstoffen zu sichern, verabschiedete die Bundesregierung weiterhin im Oktober 2010 die Rohstoffstrategie. Diese spannt einen weiten inhaltlichen Bogen: vom Abbau der Handelshemmnisse über Technologieentwicklung, Ausbildung und Wissenstransfer bis hin zur Entwicklungszusammenarbeit. In der Rohstoffstrategie wurde auch beschlossen, ein Ressourceneffizienzprogramm (ProgRess, siehe weiter unten) zu entwickeln, um dieses Ziel umzusetzen.

Parallel zu den deutschen Aktivitäten wird auch auf europäischer Ebene seit einigen Jahren vermehrt an Strategien im Hinblick auf Ressourcen gearbeitet. So will zum Beispiel die Leitinitiative „Ressourcenschonendes Europa“ der Europäischen Kommission die Umstellung auf eine ressourcenschonende Wirtschaft unterstützen, die Versorgung mit wesentlichen Ressourcen sichern und neue Wachstums- und Innovationsmöglichkeiten schaffen. Im September 2011 legte die Europäische Kommission dazu ihren Fahrplan für ein ressourcenschonendes Europa vor. Diese Roadmap dient der Umsetzung der EU-Leitinitiative, mit der die Europäische Kommission die langfristige Vision verfolgt, dass die Wirtschaft der EU bis 2050 so arbeitet, dass die Ressourcenknappheit und die Grenzen des Planeten respektiert werden.

¹ BMBF. Wirtschaftsstrategische Rohstoffe für den Hightech-Standort Deutschland – Forschungs- und Entwicklungsprogramm des BMBF Für neue Rohstofftechnologien. https://www.fona.de/medien/pdf/Wirtschaftsstrategische_Rohstoffe_barrierefrei_neu.pdf

² BMBF. Wirtschaftsstrategische Rohstoffe für den Hightech-Standort Deutschland – Forschungs- und Entwicklungsprogramm des BMBF Für neue Rohstofftechnologien. https://www.fona.de/medien/pdf/Wirtschaftsstrategische_Rohstoffe_barrierefrei_neu.pdf

Die Ressourceneffizienzpolitik der Bundesregierung soll dazu beitragen, die globale Verantwortung für die ökologischen und sozialen Folgen der Ressourcennutzung wahrzunehmen. Ziel muss dabei sein, die Inanspruchnahme von Rohstoffen zu reduzieren. Um diesen Zielen ein Stück näher zu kommen, werden in zahlreichen Bundesressorts seit längerem schon Maßnahmen zur Steigerung der Ressourceneffizienz ergriffen. In den Ministerien BMBF (Bundesministerium für Bildung und Forschung), BMU (Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit) und BMWi (Bundesministerium für Wirtschaft und Energie) werden ganz unterschiedliche Stufen im Förderzyklus durch entsprechende Programme und Förderinitiativen abgedeckt. Von der Technologieentwicklung über die Demonstrationsphase und Markteinführung/Umsetzung bis hin zu strategischen Aktivitäten, wie zum Beispiel die Erstellung des „Deutschen Ressourceneffizienzprogramms – ProgRes“.³ ProgRes beschreibt im Kern neue Handlungsansätze, Maßnahmen und Beispiele zur Steigerung der Ressourceneffizienz. Dabei wird die gesamte Wertschöpfungskette betrachtet: Es geht darum, eine nachhaltige Rohstoffversorgung zu sichern, Ressourceneffizienz in der Produktion zu steigern, Konsum ressourceneffizienter zu gestalten, eine ressourceneffiziente Kreislaufwirtschaft auszubauen sowie übergreifende Instrumente zu nutzen. Dabei setzt es auch auf die Stärkung freiwilliger Maßnahmen und Initiativen in Wirtschaft und Gesellschaft. Beispiele sind der Ausbau der Effizienzberatung für kleine und mittlere Unternehmen, die Unterstützung von Umweltmanagementsystemen, die vermehrte Berücksichtigung von Ressourcenaspekten in Normungsprozessen sowie die Verstärkung von Technologie- und Wissenstransfer in Entwicklungs- und Schwellenländern.

Förderung der Ressourceneffizienz durch das BMBF

Das BMBF ist bei dem Thema Ressourceneffizienz gut aufgestellt: Im Rahmenprogramm „Forschung für nach-

haltige Entwicklungen – FONA“ ist eine breite Palette von Förderbekanntmachung zur Steigerung der Rohstoffproduktivität und Erhöhung der Versorgungssicherheit der deutschen Wirtschaft initiiert worden.⁴ Diese Maßnahmen leisten auch einen wichtigen Beitrag zum in der nationalen Nachhaltigkeitsstrategie verankerten Ziel der Verdopplung der Rohstoffproduktivität bis 2020. Die Maßnahme „r³ – Innovative Technologien für Ressourceneffizienz – Strategische Metalle und Mineralien“ zielt zum Beispiel auf die Senkung der Nachfrage nach Hightech-Rohstoffen durch Recycling und auf Rückgewinnung von Wertstoffen aus anthropogenen Lagern.⁵ Die Bekanntmachung „r⁴ – Innovative Technologien für Ressourceneffizienz – Forschung zur Bereitstellung wirtschaftsstrategischer Rohstoffe“ adressiert die Bereitstellung von Rohstoffen, z. B. Platingruppenmetalle, Stahlveredler, Hochtechnologiemetalle und Seltene Erden, die sich durch eine signifikante Bedeutung für Zukunftstechnologien und ein hohes Rohstoffversorgungsrisiko für die Wirtschaft auszeichnen.⁶ Andere Aktivitäten unterstützen insbesondere kleine und mittlere Unternehmen bei der Entwicklung neuartiger Effizienztechnologien („KMU-Innovativ“) oder fördern internationale Kooperationen auf dem Rohstoffsektor (z.B. CLIENT II).^{7,8}

Die Ressourceneffizienz ist auch ein zentrales Handlungsfeld im BMBF Rahmenprogramm „Werkstoffinnovationen für Industrie und Gesellschaft – WING“.⁹ Forschungsthemen sind zum Beispiel die Entwicklung von Höchstleistungswerkstoffen, von Multimaterialsystemen für Leichtbauweisen, von Substitutionswerkstoffen oder Materialentwicklungen zur Lebensdauererlängerung von Anlagen und Bauteilen. Materialinnovationen bieten ein hohes Potenzial, industrielle Prozesse auf allen Wertschöpfungsebenen mit erheblich höherer Leistung bei gleichzeitig reduziertem Ressourceneinsatz zu führen. Rund 70% aller technischen Innovationen hängen direkt oder indirekt von den Eigenschaften der verwendeten Materialien ab. Dabei liegt der Anteil der Rohstoffkosten an den Gesamtherstellungskosten von Produkten mit 30

bis 80% oftmals deutlich über dem Kostenfaktor Arbeit. Innovationen im Materialbereich können gezielt Kosten sparen, aber auch stoffliche und energetische Ressourcen schonen und Umweltbelastungen reduzieren.

Ein europäischer Beitrag zur Förderung von Materialien für eine Verbesserung der Ressourceneffizienz wird auch durch die Beteiligung des BMBF am ERA-NET „ERA-MIN – Network on the Industrial Handling of Raw Materials for European Industries“¹⁰ geleistet. ERA-MIN deckt inhaltlich eine breite Themenvielfalt ab, indem es die gesamte Wertschöpfungskette von der Exploration, über den Abbau, die Extraktion, die Verarbeitung, das Recycling und das „Design for Recycling“ bis hin zur Substitution von kritischen Rohstoffen betrachtet. Seit 2011 sind an ERA-MIN 15 Partner aus 13 Staaten beteiligt. Im Dezember 2013 wurde eine Roadmap erstellt.¹¹ Die Roadmap deckt die gesamte Wertschöpfungskette von nicht-energetischen, nicht-landwirtschaftlichen Rohstoffen ab und entwirft eine umfassende Vision inklusive der Sichtweisen aus Industrie und Wissenschaft.

Die Fördermaßnahme „**MatRessource – Materialien für eine ressourceneffiziente Industrie und Gesellschaft**“ des BMBF unterstützte die Erforschung und Entwicklung innovativer Technologien und Verfahren zur besseren Nutzung von Ressourcen durch Materialinnovationen. Innerhalb der Maßnahme wurden im Zeitraum zwischen 2012 und 2019 insgesamt 44 Verbundprojekte an der Schnittstelle zwischen Materialwissenschaft, Werkstofftechnik und Ressourceneffizienz mit rund 70 Millionen Euro gefördert. Durch die Forschungsprojekte wurden wirkungsvolle Impulse zur Erhöhung der Ressourceneffizienz gegeben. Ziel war es, die Abhängigkeit von Rohstoffimporten dauerhaft zu verringern, die internationale Wettbewerbsfähigkeit durch Senkung der Energie- und Materialkosten zu verbessern und letztendlich die Umwelt zu entlasten.

Die MatRessource-Förderprojekte beinhalteten Werkstoffentwicklungen im Bereich erneuerbarer Energien wie Offshore-Windenergie und Biogaserzeugung, im Bereich der Abgasreinigung von stationären und mobilen Anlagen und im Bereich der Elektromobilität auf. Darüber hinaus wurden Entwicklungen für einen besseren Verschleißschutz im Werkzeug- und Pumpenbau und für eine effizientere thermische Abfallbehandlung gefördert. Prozessoptimierungen waren das

Forschungsziel der Projekte im Bereich der Herstellung von Basischemikalien und Wirkstoffen.

Die Fördermaßnahme MatRessource war in die folgenden drei Themenfelder eingeteilt:

Substitution und Materialeffizienz

Viele Zukunftstechnologien sind auf High-Tech-Metalle und andere strategische Industrierohstoffe angewiesen, die in Deutschland nicht oder nur sehr begrenzt als Bodenschätze vorkommen. Um die Abhängigkeit von solchen kritischen Rohstoffen zu verringern, ist die Entwicklung neuer Materialien und Werkstoffe erforderlich, die im Wesentlichen zu zwei Ergebnissen führen:

- Verringerung des spezifischen Bedarfs an kritischen Rohstoffen,
- Ersatz von kritischen Rohstoffen durch andere, weniger kritische Rohstoffe.

Korrosionsschutz

Jede Verringerung der Materialschädigung durch Korrosion aufgrund der Anwendung innovativer Korrosionsschutzmaßnahmen reduziert nicht nur den volkswirtschaftlichen Schaden, sondern auch den Ersatzbedarf an Metallerzeugnissen. Materialschädigung durch Korrosion stellt für viele Technologiebereiche eine große Herausforderung dar. Korrosionsschutzkonzepte der MatRessource sollen dazu beitragen,

- die Lebensdauer von Bauteilen, Produktionsanlagen und Kraftwerken zu erhöhen,
- ihre Effizienz, Sicherheit und Umweltverträglichkeit zu verbessern.

Katalyse und Prozessoptimierung

Über 80% aller Produkte unseres täglichen Lebens basieren auf Materialien, die mit Hilfe von katalytischen Prozessen hergestellt werden. Als Schlüsseltechnologie kann die Katalyse in erheblichem Maße zur Sicherung der Rohstoffversorgung beitragen:

- durch neue Verfahren zur Herstellung von Basisprodukten aus Erdöl, Erdgas, Kohle oder alternativen Rohstoffen
- und durch Erhöhung der Materialeffizienz im Produktionsprozess selbst.

³ BMBF. Wirtschaftsstrategische Rohstoffe für den Hightech-Standort Deutschland – Forschungs- und Entwicklungsprogramm des BMBF Für neue Rohstoffe. BMU: Überblick zum Deutschen Ressourceneffizienzprogramm (ProgRes). <https://www.bmu.de/themen/wirtschaft-produkte-ressourcen-tourismus/ressourceneffizienz/deutsches-ressourceneffizienzprogramm/>

⁴ Forschung für nachhaltige Entwicklungen – FONA. www.fona.de

⁵ BMBF FONA Fördermaßnahme: r³ – Innovative Technologien für Ressourceneffizienz – Strategische Metalle und Mineralien. <https://www.fona.de/de/massnahmen/foerdermassnahmen/archiv/ressourcen-effizienz-strategische-metalle-und-mineralien-r3.php>

⁶ BMBF FONA Fördermaßnahme: r⁴ – Innovative Technologien für Ressourceneffizienz – Forschung zur Bereitstellung wirtschaftsstrategischer Rohstoffe. <https://www.fona.de/de/massnahmen/foerdermassnahmen/r4-innovative-technologien-fuer-ressourceneffizienz-forschung-zur-bereitstellung-wirtschaftsstrategischer-rohstoffe.php>

⁷ BMBF: KMU-innovativ. <https://www.bmbf.de/de/kmu-innovativ-561.html>

⁸ BMBF Bekanntmachung: CLIENT II – Internationale Partnerschaften für nachhaltige Innovationen. <https://www.bmbf.de/foerderungen/bekanntmachung-22119>

⁹ BMBF Rahmenprogramm: Werkstoffinnovationen für Industrie und Gesellschaft – WING. https://www.bmbf.de/upload_filestore/pub/rahmenprogramm_wing.pdf

¹⁰ www.era-min-eu.org

¹¹ Vidal, O.; Weihed, P.; Hagelüken, C.; Bol, D.; Christmann, P.; Arndt, N. ERA-MIN Research Agenda. 2013. <https://hal-insu.archives-ouvertes.fr/insu-00917653>

2.1 Begleitvorhaben MaRKT

Über 280 Einzelvorhaben zu Substitution und Material-effizienz, Korrosionsschutz sowie Katalyse und Prozess-optimierung umfasst die 2012 initiierte und bis 2019 ausgerichtete BMBF-Fördermaßnahme MatRessource. Um bei dieser schon quantitativ gewaltigen Anzahl und Heterogenität der Projekte bestmögliche Effizienz und Qualität zu erreichen, bedurfte es eines flankierenden wissenschaftlichen Koordinierungsvorhabens, das die geförderten Vorhaben synergetisch besser mit der Fachwelt vernetzen, einen Ergebnistransfer in die Praxis unterstützen und Schnittstellen zwischen den Projekten herausextrahieren sollte.

Diese Koordinierungsaufgaben wurden vom wissenschaftlichen Begleitprojekt MaRKT übernommen, das unter Federführung der Deutschen Gesellschaft für Materialkunde e.V. (DGM) gemeinsam mit der Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V. (DE-CHEMA) und der Gesellschaft für Korrosionsschutz e.V. (GfKorr) durchgeführt wurde.

Schnittstellenmanagement und Einrichtung eines Fachbegleitkreises

Als unterstützendes Gremium der Fördermaßnahme war von Beginn an die Einrichtung eines Fachbegleitkreises eingeplant. Dieser wurde 2013 durch ausgewählten Experten in beratender Funktion aus den drei Themenbereichen der Fördermaßnahme berufen. Die Aufgaben des Fachbegleitkreises beinhalteten unter anderem die Bewertung des aktuellen Stands der Fördermaßnahme sowie die Formulierung von Empfehlungen zur weiteren Ausrichtung und Zielstellung von MatRessource vor dem Hintergrund aktueller nationaler und vor allem internationaler Entwicklungen.

Neben der Bewertung von MatRessource-Postern, als Jury bei BMBF-Foren und als Moderatoren bei Podiumsdiskussionen engagierte sich der Fachbegleitkreis auch bei der Bewertung des jeweils aktuellen Stands der Fördermaßnahme. Darüber hinaus hat der Fachbegleitkreis die Bildung einer nachhaltigen Plattform über den Förderzeitraum hinaus vorangetrieben.

Vernetzen, analysieren, sichtbar machen

Eine der zentralen Aufgaben des wissenschaftlichen Begleitprojekts MaRKT war die Vernetzung von MatRessource-Projekten untereinander und die Kommunikation mit der interessierten Fachöffentlichkeit. Dafür wurde als optimale Plattform das „BMBF-FORUM MatRessource“ geschaffen und als jährliches Format im Rahmen von Großveranstaltungen mit bis zu 1.800 Teilnehmern etabliert. Namentlich waren dies der von der DGM organisierte internationale Kongress „Materials Science and Engineering“ (MSE) und der national ausgerichtete Kongress „WerkstoffWoche“. Beide Großveranstaltungen boten den MatRessource-Projekten eine ideale Umgebung, um sich einem höchst interessierten Fachpublikum mit Kurzvorträgen und Poster-Präsentationen, aber auch in Workshops, mit Ausstellungen und mit Podiumsdiskussionen vorzustellen.

Zu den Aufgabenbereichen von MaRKT gehörte unter anderem auch, die Ergebnispräsentationen aus den MatRessource-Projekten für eine breite Öffentlichkeit zugänglich zu machen sowie die Vertretung und Darstellung des Förderschwerpunkts in der Fachöffentlichkeit. Dazu wurden eine MatRessource-Webseite (www.matressource.de) und ein Newsletter eingerichtet, die beide über den aktuellen Forschungsstand der MatRessource-Projekte, Veranstaltungen, Publikationen sowie über Förderinitiativen und Bekanntmachungen zum Thema Ressourceneffizienz berichteten. Somit wurde die zunehmende Bedeutung von Ressourceneffizienz in die Fachwelt, aber auch in die Gesellschaft expediert.

Als Beispiele hierfür können unter anderem die MatRessource-Broschüre und ein Leitfaden gelten, der Ressourceneffizienzpotenziale für kleine und Mittelständische Unternehmen bewertet.^{12,13}

Zum Themenfeld Technologie-Monitoring wurden diverse nationale und internationale Dokumente (Studien, Paper etc.) sowie fundierte Daten zur Unternehmensanforderungen gesichtet, einer qualitativen Analyse unterzogen und je nach Relevanz codiert. Erkenntnisse, unterschiedliche Ziele und Motivationen sowie Technologien und Maßnahmenspektren der Dokumente wurden analysiert und mit MatRessource-Vorhaben abgeglichen. Aus dem mit Unterstützung des

Fachbegleitkreises entstandene Resümee leitete das MaRKT-Team zukünftige Trends für die Weiterentwicklung von Ressourceneffizienz ab und bereitete Empfehlungen für zukünftige Aktivitäten vor.

Fazit eines erfolgreichen Projektes „MaRKT“

Durch seine Arbeit ist es dem wissenschaftlichen Begleitprojekt MaRKT gelungen, den Mehrwert der BMBF-Fördermaßnahme Ressourceneffizienz transparent und sichtbar für die interessierte Fachöffentlichkeit zu machen sowie die allgemeine Öffentlichkeit dafür zu sensibilisieren. Die öffentlich zugänglichen Diskussionen und Workshops reflektierten die Komplexität des Themenfelds, das aus unterschiedlichen Perspektiven betrachtet wurde und auch verschiedene Ansätze verfolgte.

Insgesamt trugen die Ergebnisse der 44 MatRessource-Verbundprojekte mit rund 280 Einzelvorhaben ebenso wie die Auswertung der zahlreichen Studien und die vielen Foren mitsamt ihren Diskussionen dazu bei, die in Deutschland vorhandenen Kompetenzen zu stärken und zu vernetzen und somit einen wichtigen Beitrag zum Thema Ressourceneffizienz zu leisten.

¹² MatRessource Broschüre: http://www.matressource.de/fileadmin/user_upload/BMBF_MatRessource_Broschuere_Internet.pdf

¹³ Leitfaden zur Bewertung von Ressourceneffizienz in Projekten der BMBF-Fördermaßnahme MatRessource: https://matressource.de/fileadmin/user_upload/Publikationen_Allgemein/Leitfaden_Bewertung_von_Ressourceneffizienz_V4.pdf

3 Projekte zu Substitution und Materialeffizienz

Prognosen über die Reichweite von Rohstoffe haben sich in der Vergangenheit nicht immer als zuverlässig erwiesen. Die zur Beschreibung häufig herangezogene sog. *statische Reichweite* gibt lediglich an, wie lange die derzeitige Nachfrage mit den z.Zt. vorhandenen Reserven bedient werden kann, auf Basis der der derzeitigen Reserven eines Rohstoffes und seiner jährlichen Fördermenge. Die Erschließung neuer Lagerstätten oder Veränderungen in der Nachfrage werden nicht berücksichtigt.

Es ist jedoch unstrittig, dass Deutschland und in der Erweiterung auch die Europäische Union insgesamt, in erheblichem Maße von Rohstofflieferungen aus anderen Weltregionen angewiesen sind. Für einige dieser strategisch wichtigen Rohstoffe sind hohe Länderkonzentrationen für Reserven und Produktion festzustellen. Bekanntestes Beispiel für eine de facto Monopolstellung sind die Seltenen Erden in China. In der Vergangenheit haben kurzfristige Versorgungsengpässe bei wichtigen Industrieressourcen – z.B. bei Platin durch Streiks in Südafrika oder bei Seltenen Erden durch künstliche Verknappung durch China – zu extremen Preissprüngen auf den Weltmärkten geführt. Langfristig ist zu erwarten, dass wichtige Grundlagenrohstoffe der deutschen Industrie in der Zukunft nicht mehr bzw. nur noch zu viel höheren Preisen zur Verfügung stehen werden. Die Auswirkungen werden nicht nur wirtschaftlicher Natur sein, sondern auch gesellschaftliche Effekte nach sich ziehen.

Seit 2011 weist die europäische Kommission eine Liste der für die EU kritischen Rohstoffe aus. (siehe Tabelle 3.1) Als kritisch werden dabei strategisch wichtige Roh-

stoffe betrachtet, die von hoher ökonomischer Bedeutung sind, für die es jedoch keine oder nur unzureichende Rohstoffquellen innerhalb Europas gibt und für die durch potentiell eingeschränkten Zugang auf dem Weltmarkt Versorgungsrisiken bestehen. Die aktuelle Liste der kritischen Rohstoffe für die EU von 2017 enthält nach 14 kritischen Rohstoffen im Jahr 2011 und 20 im Jahr 2014 nun 27 kritische Rohstoffe, wobei einige der Einträge tatsächlich Rohstoffgruppen sind, wie die Platingruppenmetalle oder die leichten und schweren seltenen Erden. Die mit einem * markierten Rohstoffe sind im Vergleich zur Liste von 2014 hinzugekommen.

Zwei grundlegende Strategien können verfolgt werden, die Abhängigkeit von Rohstofflieferungen bzw. ein potentiell Versorgungsrisiko zu minimieren: Materialeffizienz und Substitution.

Mit dem steigenden Bewusstsein über Versorgungsrisiken und Vulnerabilität hat die Forschung und Entwicklung neuer Technologien zum Themenbereich Materialeffizienz in den vergangenen Jahren einen beachtlichen Schub erfahren. Insbesondere hat sich die Erkenntnis, dass viele Schlüsseltechnologien ohne potenziell kritische Rohstoffe nicht realisierbar sein werden, immer weiter verbreitet. Innovationen durch Materialforschung werden inzwischen nicht nur nach ihrer technologischen Machbarkeit und dem wirtschaftlichen Potenzial bewertet, sondern zunehmend auch danach, ob die benötigten Materialien auch langfristig zur Verfügung stehen werden. Umgekehrt werden Rohstoffe inzwischen systematisch danach eingeordnet, wel-

Tabelle 3.1: Liste der kritischen Rohstoffe der EU (2017)¹⁴

Antimon	Flussspat	Natürlicher Graphit	Tantal*
Baryt*	Gallium	Kautschuk*	Wolfram
Beryllium	Germanium	Niob	Vanadium*
Bismuth*	Hafnium*	Phosphatgestein	Platingruppenmetalle
Borate	Helium	Phosphor*	Schwere Seltene Erden
Kobalt	Indium	Scandium*	Leichte Seltene Erden
Kokskohle	Magnesim	Silizium	

¹⁴ EC Internal Market, Industry, Entrepreneurship and SMEs: Critical Raw Materials. https://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical_en

che Bedeutung sie für den zukünftigen technologischen Fortschritt haben. Beispielsweise spielen kritische Rohstoffe in der Beschichtungstechnik häufig eine Schlüsselrolle (Halbleiterschichten für die Elektrotechnik oder Photovoltaik oder Indium-Zinnoxid für Touch-Displays). Solche Aspekte sind in vielen Förderprogrammen bereits verankert. In MatRessource waren Projekte zu Materialeffizienz ein großer Schwerpunkt.

Neben dem reduzierten Verbrauch von Rohstoffen als wesentlichem Aspekt der Materialeffizienz bietet die Wiederverwertung von Werkstoffen als Rezyklate einen wichtigen Hebel zur Rückführung strategischer Rohstoffe in eine Stoffkreislaufwirtschaft durch effizientes Recycling. Die Wiedergewinnung und der erneute Einsatz solcher rezyklierter Werkstoffe, z.T. als Substitute für Neumaterialien liegen an der Schnittstelle zwischen Materialeffizienz und dem zweiten großen Themenfeld der MatRessource-Fördermaßnahme, der Substitution von Werkstoffen.

Materialsubstitution beschreibt den Ersatz von möglicherweise kritischen, teuren oder knappen Ressourcen durch Materialien, deren Umweltauswirkungen und ökonomische Risiken geringer sind. Die Materialforschung bietet vielfältige Möglichkeiten, völlig oder teil-

weise auf den Einsatz kritischer Rohstoffe zu verzichten und diese durch alternative Werkstoffe zu substituieren, ohne die Leistungsfähigkeit der entsprechenden Produkte einschränken zu müssen. Substitutionsstrategien sind auf verschiedenen Ebenen möglich:

- Element/Rohstoff-Substitution: ein Element bzw. Rohstoff wird direkt durch ein anderes Element/einen anderen Rohstoff ersetzt; dies gelingt nur in ausgewählten Fällen.
- Funktionale Substitution: ein konventionelles Materialsystem wird durch ein anderes optimiertes Materialsystem ersetzt, welches aber auf derselben Funktionalität beruht;
- Zweckbezogene Substitution: ein konventionelles Materialsystem wird durch ein anderes optimiertes Materialsystem ersetzt, welches denselben Zweck mittels einer anderen Funktionalität erfüllt.

In MatRessource-Projekten kamen nur die ersten beiden Substitutionsstrategien zum Einsatz.

Insgesamt wurden im Rahmen der Fördermaßnahme 21 Verbundprojekte gefördert, die sich dem Themenschwerpunkt Substitution und Materialeffizienz sowie Recycling zuordnen lassen.

3.1 Vorstellung der Projekte

3.1.1 Projekt IP Werkzeugstahl – Alternative Legierungskonzepte für Werkzeugstähle: Substitution von sonderkarbidbildenden Elementen durch intermetallische Phasen, FKZ 03X3566C

Einleitung

Edelstähle für die Herstellung von Werkzeugen weisen ein spezifisches Eigenschaftsprofil auf, das durch hohe Härte, Warmfestigkeit und Verschleißfestigkeit gekennzeichnet ist. Diese charakteristischen Eigenschaften werden derzeit mit Hilfe von sonderkarbidbildenden Legierungselementen wie Chrom, Molybdän, Wolfram, Vanadium und Niob sowie durch Verwendung des mischkristallhärtenden Elementes Kobalt eingestellt.

Hochqualitative Werkzeugstähle sind in vielen Fällen ein wichtiger Faktor, um die hohe Produktivität deutscher Unternehmen, darunter viele kleine und mittelständische Unternehmen, zu gewährleisten. Daher ist die Verfügbarkeit der genannten Legierungselemente für alle deutschen Werkzeugstahlhersteller und die Anwender dieser Stähle in der Industrie – darunter Werkzeugbauer, Kaltmassivumformer, Gesenkschmiedbetriebe, Druckgießer, Strangpresser und Kunststoffformgeber – von sehr hoher Relevanz. Aus dem Bericht „Bundesrepublik Deutschland – Rohstoffsituation 2009“ der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe geht hervor, dass fast alle sonderkarbidbildenden Legierungselemente sowie Kobalt als besonders kritisch bezüglich ihrer Verfügbarkeit einzustufen sind.

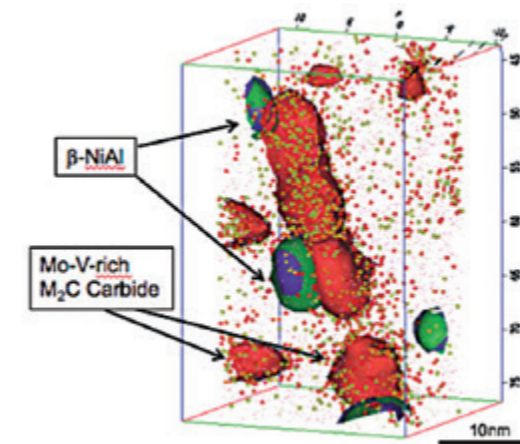


Abbildung 3.1.1.1 Atomsondentomographie - Die Rekonstruktion der Werkstoffstruktur in atomarer Auflösung zeigt die kombinierte Aushärtung des Werkstoffes durch Karbide und die intermetallische Phase β -NiAl.

Ziel dieses Vorhabens war es, den Einsatz der seltenen und teuren Elemente wie Cr, Mo, W, V, Nb und Co dadurch zu verringern, dass das geforderte Eigenschaftsprofil nicht ausschließlich durch Karbide sondern ergänzend mit intermetallischen Phasen eingestellt wird. Das Vorhaben umfasste die Legierungs- und Prozessentwicklung für einen mit intermetallischen Phasen gehärteten Werkzeugstahl. Mittels einer detaillierten Beschreibung der Mikrostruktur, in Abhängigkeit verschiedener Wärmebehandlungs- und Umformparameter, kombiniert mit der Überprüfung mechanisch-technologischer Eigenschaften wurden Gefüge-Eigenschafts-Korrelationen für den Anwendungsfall Warmarbeitsstahl erstellt. Neben der Beschreibung metallkundlicher Phänomene und der Festlegung optimaler Prozessparameter wurde weiterhin ein Konzept für die industrielle Umsetzung erarbeitet.

Projektbeschreibung

Für das **Legierungsdesign** wurden nichtkritische Legierungselemente ausgewählt, die auch in Zukunft in ausreichender Menge zur Verfügung stehen werden. Nach der Auswertung und Aktualisierung vorhandener Literatur- und Patentinformationen zum Einsatz intermetallischer Ausscheidungen in Stählen wurden vielversprechende Konzepte abgeleitet. Die hierfür in Frage kommenden Legierungselemente wurden hinsichtlich Toxizität, Löslichkeit in Eisen, Kohlenstoffaffinität und Verfügbarkeit bewertet. Mögliche intermetallische Phasen aus Kombinationen der Elemente Al, Si, N, Mn, Cu wurden bezüglich des benötigten Legierungsgehaltes, der kristallographischen Struktur sowie des Schmelzpunktes der Ausscheidungsphase bewertet. Die Auswertung ergab, dass das größte Einsparpotenzial an kritischen Elementen bei Warmarbeitsstählen gegeben ist. Die Legierungsauswahl für die experimentelle Werkstoffherstellung erfolgte dann anhand von Basisfragestellungen, mit denen das darstellbare Eigenschaftsspektrum bei vollständiger oder teilweise Substitution der Karbide durch intermetallische Phasen, die Anpassungsfähigkeit an vorhandene industrielle Produktionswege und die zu erwartenden Legierungskosten bewertet wurden.

Die experimentelle Werkstoffherstellung erfolgte im Labormaßstab mit 10 Kleinstschmelzen à 15 kg, mit 4 Demonstratorschmelzen à 80 kg sowie im Industriemaßstab mit einer Schmelze im 130 t Elektrolichtbogenofen mit nachgeschalteter Pfannenmetallurgie. Die Kleinstschmelzen dienten dem Werkstoff-Screening mit lichtmikroskopischen Gefügeuntersuchungen, der Ermittlung der mechanischen Eigenschaften und der Festlegung von Wärmebehandlungsparametern. Nach diesem Screening werden 4 erfolgversprechende Konzepte im Maßstab von 80 kg Schmelzen und hieraus abgeleitet eine Industrieschmelze hergestellt, um Material für vertiefende Untersuchungen und erste Praxistests bereitzustellen. In Ergänzung zu den bereits genannten Untersuchungen wurden die Wärmeleitfähigkeit, das Hochtemperaturverhalten bei Temperaturen des Stranggießens, der Warmumformung und der potenziellen Einsatztemperatur sowie eine hochauflösende Analyse der Ausscheidungen mittels Transmissions-Elektronenmikroskopie und Atomsonden-Tomographie vorgenommen. Diese Vorgehensweise bildet die Grundlage für eine aussagekräftige Mikrostruktur – Eigenschaftskorrelation und ermöglicht somit die Bestimmung von Prozessparametern für die industrielle Anwendung.

Ergebnisse

Durch den teilweisen Ersatz der karbidbildenden Elemente durch intermetallische Phasen konnten von den

strategisch wichtigen Legierungselementen die Gehalte an Mo und Cr abgesenkt und auf Co komplett verzichtet werden. Im Vergleich zu klassischen Warmarbeitsstählen konnte die Summe Cr+Mo+V von 8.5 Massen-% auf Werte <3.5% abgesenkt werden. Mit dem neuen Legierungskonzept wurde der Anteil an karbidbildenden Elementen somit um 68% reduziert. Bei einem Legierungskostenvergleich im Auswertzeitraum 2007 – 2014 lag die Ersparnis beim Rohstoffeinsatz bei ca. 25%.

Verwertung

Als Einsatzgebiet wurden Werkzeuge für Leichtmetall-druckguss erprobt mit dem konventionellen Warmarbeitsstahl 1.2367 als Vergleichswerkstoff. Für den neuen Werkstoff konnten im Praxiseinsatz ein normales Betriebsverhalten ohne vorzeitige Ausfälle beobachtet werden. Das neue Werkstoffkonzept bietet zudem das Potenzial höherer Einsatztemperaturen. Eine Übertragung des Prinzips auf weitere Werkzeugstahlgruppen erscheint möglich. Eine Unsicherheit besteht bezüglich vermehrt aufgetretener Heißrisse nach dem Elektro-schlacke-Umschmelzen der Industrieschmelze, so dass eine betriebliche Entwicklung zur Erhöhung der metallurgischen Prozesssicherheit erforderlich ist.

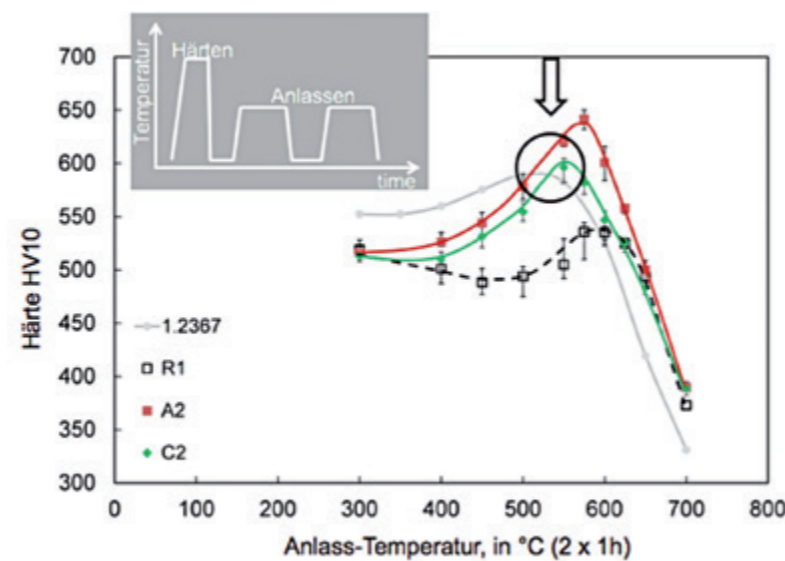


Abbildung 3.1.1.2 Härteverlauf in Abhängigkeit von der Anlass-Temperatur. Die auf dem neuen Konzept basierenden Versuchsschmelzen A2 und C2 weisen eine höhere Härte und eine höhere Anlassbeständigkeit bei hohen Temperaturen im Vergleich zum industriellen Standardstahl 1.2367 und zur im Labor hergestellten Referenzgüte R1 auf.

Literatur

- Bleck, W.; Song, W.; Zimmermann, A.: Intermetallische Phasen in neuen Stählen. Tagungsband zum 30. Aachener Stahlkolloquium Metallurgie, 03.-04.09.2015, Aachen. Hrsg.: D. Senk. Aachen: Mainz 2015, S. 8-19. ISBN: 978-3-95886-053-7. <https://portal.dnb.de/opac.htm?method=simpleSearch&cqlMode=true&query=idn%3D107608916X>
- Zimmermann, A.; Bleck, W.; Danisch, C.; Eger, K.; Troost, G.; Wendl, F.:
IP-Werkzeugstahl: Reduktion ressourcenkritischer Legierungselemente in Warmarbeitsstählen. Tagungsband zum BMBF-Forum MatRessource, 28.-29.09.2016, Darmstadt. Frankfurt a. M.: DGM 2016, S. 48-49. <https://matressource.de/de/publikationen/aus-matressource/>
- Zimmermann, A.; Bleck, W.; Eger, K.; Danisch, C.; Troost, G.; Wendl, F.:
Low alloyed secondary hardening steel with intermetallic phases. 10th TOOL Conference 2016 – TOOL 2016, 04.- 07.10.2016, Bratislava, Slow. Republik. ASMET (2016), S.402-410. <http://publications.rwth-aachen.de/record/687073?ln=de>
- Bleck, W.; Zimmermann, A.: Ressourcenkritische Legierungselemente einsparen: Neue Konzepte für Werkzeugstähle. RWTH Themen (2016) Nr. 2, S. 54-58. ISSN 0179-079X. http://www.rwth-aachen.de/global/show_document.asp?id=aaaaaaaaaadvv
- Bleck, W.; Song, W.; Zimmermann, A.: Intermetallic phases in new steels. THERMEC 2016, 9th Internat. Conf. on Processing & Manufacturing of Advanced Materials, 29.05.-03.06.2016, Graz, Österreich. Hrsg.: C. Commitsch et al., Materials Science Forum 879 (2017). Uetikon: Trans Tech Publications 2017, S. 9-14
- Bleck, W.; Zimmermann, A.: Hot work tool steels strenghtend by carbides and intermetallic phases. European Steel technology and Application Days 2017 – ESTAD2017, 26.-29.06.2017, Wien, Österreich. ASMET (2017), S. 676-682. ISBN 9781510882775.
- Zimmermann, A.; Bleck, W.; Eger, K.; Danisch, C.; Troost, G.; Wendl, F.: Intermetallic precipitates in cobalt-free, low alloyed secondary hardening steels. Intermetallics 2015. Bad Staffelstein, 01.10.2015
- Zimmermann, A.; Bleck, W.; Eger, K.; Danisch, C.; Troost, G.; Wendl, F.: Alternative Legierungskonzepte für Werkzeugstähle: Substitution von Karbiden durch intermetallische Phasen. Trend-Forum Südwestfalen, Lüdenscheid, 19.05.2016

3.1.2 Projekt RecyTiC – Ressourcenschonende Werkstoffkonzepte für TiC-haltige Verschleißkomponenten, FKZ 03X3567A

Einleitung

Abrasionsbeständige Werkstoffe werden in vielen Anwendungen als Verbundwerkstoffe aus quasikeramischen Hartstoffen und einer metallischen Matrix ausgeführt. Hierzu gehören neben Schneidstoffen (z.B. Hartmetall und Cermets) auch verschleißbeständige Metal-Matrix-Composites (MMC) wie Ferro-Titanit® und Werkstoffe für Aufschweiß- und Spritzschichten. Mit steigendem Hartstoffgehalt lassen sich der Verschleißwiderstand und damit die Lebensdauer des Verbundwerkstoffes erhöhen, so dass allein dadurch ein erster ressourcenschonender Effekt eintritt. Aufgrund beschränkter Ressourcen werden die heute in der Hauptsache verwendeten Karbide der Elemente Wolfram und Titan immer knapper, so dass Ersatzkonzepte erforderlich sind. Ein Lösungsansatz ist die Wiederverwendung von WC in Hartmetallen für Schneidstoffe, die einen Ausweg aus der aktuellen Wolframknappheit im Weltmarkt bieten könnte. Für das Titankarbid (TiC), welches in Anteilen bis 45% in Cermets, Ferro-Titanit® sowie in vielen MMC und Auftragschweißlegierungen enthalten ist, gibt es derzeit keine Ansätze zur Wiederverwertung bzw. nachhaltigen Ressourcenschonung.

Ziel dieses Verbundvorhabens war es, das Titankarbid aus Abfallprodukten der Fertigung (z.B. Späne) und ver-

schlissenen Komponenten durch einen chemischen Prozess zurückzugewinnen. Das hierfür eingesetzte chemische Behandlungsverfahren wurde im Rahmen einer Patentanmeldung formuliert.

Dieses Recycling führt zu einem verringerten Bedarf an Titankarbid bei der Produktion von Verbundwerkstoffen. Im nächsten Schritt sollte im Sinne von „Up-Cycling“ das zurückgewonnene Titankarbid eingesetzt werden, um verbesserte Ausgangsprodukte herzustellen. Weiterhin wurde recyceltes TiC in auftragsgeschweißten und thermisch gespritzten Verschleißschutzschichten verarbeitet, um hier das heute vorrangig eingesetzte Wolframschmelzkarbid teilweise zu ersetzen. Dieser Substitutionsansatz unter Verwendung recycelter Rohstoffkomponenten, die im Werkstoff durch hohe Effektivität den Materialeinsatz, vor allem von Wolframkarbid, reduzieren stellt ein mehrdimensionales Konzept der Ressourcenschonung als Antwort auf die absehbare Rohstoffverknappung im Weltmarkt dar.

Projektbeschreibung

Die beschriebene Zielsetzung wurde durch ein Konsortium verfolgt, das den nötigen Kompetenzbereich abdeckt und zugleich die gesamte Prozesskette der pulvermetallurgischen Fertigung bis hin zum praktischen

Einsatz aller o.g. Verschleißkomponenten abbildet. Die industriellen Partner wurden ergänzt um zwei Forschungspartner, die über langjährige Erfahrung in der Umsetzung von Forschungsergebnissen durch Technologietransfer verfügen.

Abbildung 3.1.2.1 gibt darüber hinaus einen Überblick über die Projektpartner und deren Zusammenwirken im Rahmen des Verbundvorhabens. Wie abgebildet, wurden die Recyclingprodukte von den jeweiligen Projektpartnern weiterverarbeitet und charakterisiert.

Der Kernprozess des chemischen Recyclingprozesses ist das chemische Auflösen der Bindemetalle aus der Matrix des Verbundwerkstoffes mit Hilfe mineralischer Säuren wie Salzsäure unter Verwendung von Additiven, z.B. Oxidationsmittel. Nach dem Auflösen der Bindemetalle folgt das Separieren der Hartphasen von der Flüssigphase mit anschließender Trocknung. Für dieses Rückgewinnungsverfahren wurde durch die Projektpartner BFI und DEW bereits vor Projektbeginn ein Patent eingereicht und anschließend durch das Patentamt erteilt.

Nach dem Recyclingprozess wurden Sinter-, HIP- oder Beschichtungsversuche durchgeführt und ausgewertet. Durch den Aufbau einer entsprechend dimensionierten Anlage bei DEW konnte der Recyclingprozess im industriellen Maßstab erprobt werden.

Ergebnisse

Um den Recyclingprozess für Span- und Schrottmaterial umsetzen zu können, musste zunächst eine sortenrei-

ne Sammlung der verschiedenen, anfallenden Materialien gewährleistet werden. Dazu wurde der Ist-Zustand in der Ferro-Titanit-Fertigung analysiert und entsprechende Maßnahmen abgeleitet, Kern- und Schrottspäne nach Qualitäten getrennt zu sammeln. Das in Zusammenarbeit mit dem BFI entwickelte Recyclingverfahren ermöglichte es im Laborversuch Titankarbid aus den unterschiedlichen Werkstoffgütern zurückzugewinnen. Daraufhin konnte das Verfahren auf den Industriemaßstab umgesetzt werden. Die Demonstrationsanlage wurde am DEW-Unternehmensstandort Hagen in Betrieb genommen.

Die rückgewonnenen Hartphasen (Abbildung 3.1.2.2, links) aus Labor- und Demonstrationsversuchen wurden mit Hilfe verschiedener Analysemethoden charakterisiert und mit den gewonnenen Erkenntnissen über den Ist-Zustand der konventionellen Rohstoffe verglichen. An den chemischen Recyclingprozess schloss sich die Entwicklung der Aufbereitung des Recyclingmaterials („RecyTiC“) an. Versuche in Bezug auf Trocknungs- Mahl- und Mischprozesse lieferten einen unter Einschränkungen verwendbaren bzw. einsatzfähigen Hartstoff. Sinterversuche zeigten, dass mit „RecyTiC“ charakteristische MMC-Gefüge realisiert werden können (Abbildung 3.1.2.2, rechts).

Verwertung

Der voraussichtliche Nutzen, sowie die mögliche Verwertbarkeit der Ergebnisse kann unter den folgenden Oberbegriffen zusammengefasst werden:

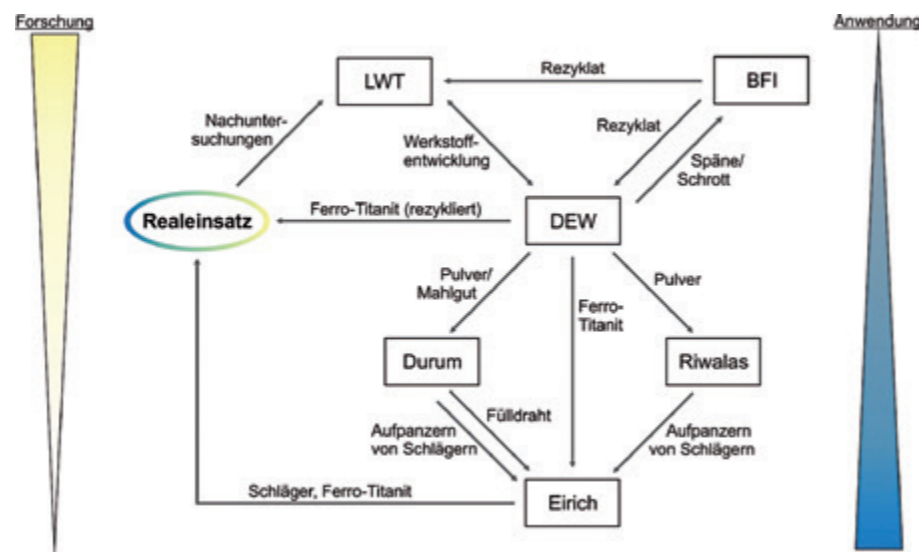


Abbildung 3.1.2.1 Darstellung der beteiligten Partner und Verknüpfungen

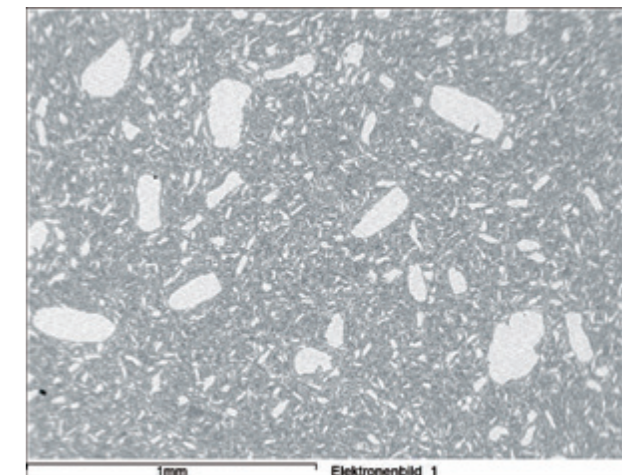
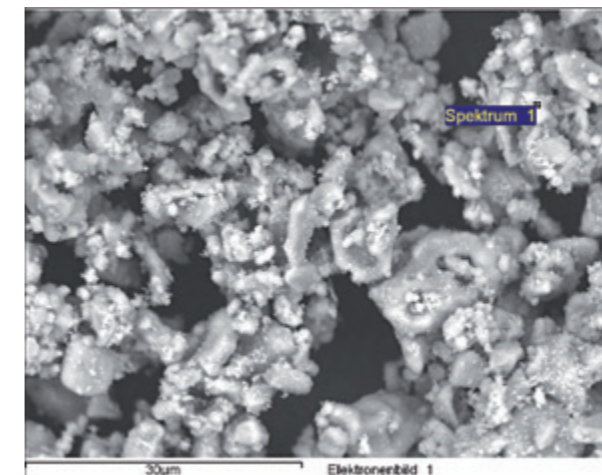


Abbildung 3.1.2.2 Darstellung von Recycling Material „RecyTiC“ (links) und Mikrostruktur eines gesinterten Werkstoffes bei Verwendung von „RecyTiC“ (rechts)

- Recycling der Titankarbide: das Recyclingverfahren konnte erfolgreich entwickelt und industriell umgesetzt werden. Das heißt, dass der Recyclingprozess in die zukünftige Prozesskette integriert werden kann. Der industrielle Bedarf an Hartstoffen wie TiC könnte zu Teilen durch zurückgewonnenes Material abgedeckt werden.
- Neue Werkstoffe auf Basis von „RecyTiC“: die bisherigen Ergebnisse haben gezeigt, dass der Einsatz von

„RecyTiC“ neue Möglichkeiten eröffnet. Hieran anknüpfend können vielseitig ressourcenschonende Werkstoffkonzepte erarbeitet und umgesetzt werden (→ weitere Forschungsmöglichkeiten)

Insgesamt betrachtet konnte die Verwertbarkeit der Ergebnisse als sehr gut bewertet werden. Insbesondere in Hinblick auf die Ressourcenschonung ergeben sich aus den Forschungsergebnissen enorme Potenziale.

3.1.3 Projekt Galleff – Verbesserung der Rohstoffeffizienz (Gallium) bei der Herstellung von Galliumarsenid-Substraten und darauf hergestellten InGaAlP-LED's, FKZ 03X3568A

Einleitung

Gallium ist ein Schlüsselrohstoff für die Optoelektronik (u.a. LEDs, Laserdioden) sowie für Bauelemente der Hochfrequenzelektronik. Es spielt zunehmend auch eine Rolle für Entwicklungen auf dem Gebiet magnetischer Werkstoffe sowie für Dünnschicht-Solarzellen. Die von der Europäischen Kommission berufene „Ad-hoc Working Group on defining critical raw materials“ stuft Gallium als ein Metall mit hoher wirtschaftlicher Bedeutung sowie hohen Versorgungsrisiken für die EU ein. Die weltweite Primärproduktion des Galliums lag bei 78 t im Jahr 2009. Gallium wird überwiegend in außer-europäischen Ländern wie China, Russland, Kasachstan und der Ukraine gefördert. Es wird prognostiziert, dass die Nachfrage an Gallium für den Einsatz in den energieeffizienten Zukunftstechnologien wie z.B. LED's (light emitting diodes) und im Jahr 2030 bei etwa 600 t liegen wird – 8-mal höher als die weltweite Primärproduktion in 2010. Diese Nachfrage wird durch stark steigende Wachstumsraten in der LED-Beleuchtung für Solid State Lighting und zukünftig wahrscheinlich durch Dünnschichtsolarzellen angekurbelt. Derzeit werden überwiegend im LED-Segment die auf Gallium basierenden Halbleiterwerkstoffe Galliumarsenid (GaAs), Indiumgalliumaluminiumphosphid (In-

GaAlP) und Galliumnitrid (GaN) eingesetzt. Diese sind durch die direkte Bandlücke im Halbleiterkristall für die Anwendungen in der Optoelektronik ideal geeignet. Der globale LED Bedarf steigt jährlich um 5% (siehe Abbildung 3.1.3.1)

Die wichtigste Voraussetzung für die erfolgreiche Herstellung von roten InGaAlP-Leucht- und Laserdioden ist die Verwendung von gitterangepassten und defektarmer Gallium-arsenidsubstraten, Diese LED's werden als Blinker oder Rückleuchten im Auto, in Displays und bei der Bildprojektion, in Farbmisch- oder Beleuchtungssystemen eingesetzt und verbrauchen 80 bis 90 Prozent weniger Energie als vergleichbare Glühlampen.

Projektbeschreibung

Das wesentliche Projektziel war die Entwicklung von Verfahren zum effektiven und ressourcenschonenden Materialeinsatz von Gallium in Galliumarsenid-Halbleitersubstraten (GaAs) mit Durchmesser bis zu 150mm, sowie deren Einsatz zur Herstellung von energiesparenden Leuchtdioden.

Im Projekt wurden neue Ansätze für alle Herstellungsschritte eines Galliumarsenid-Substrates von der Kris-

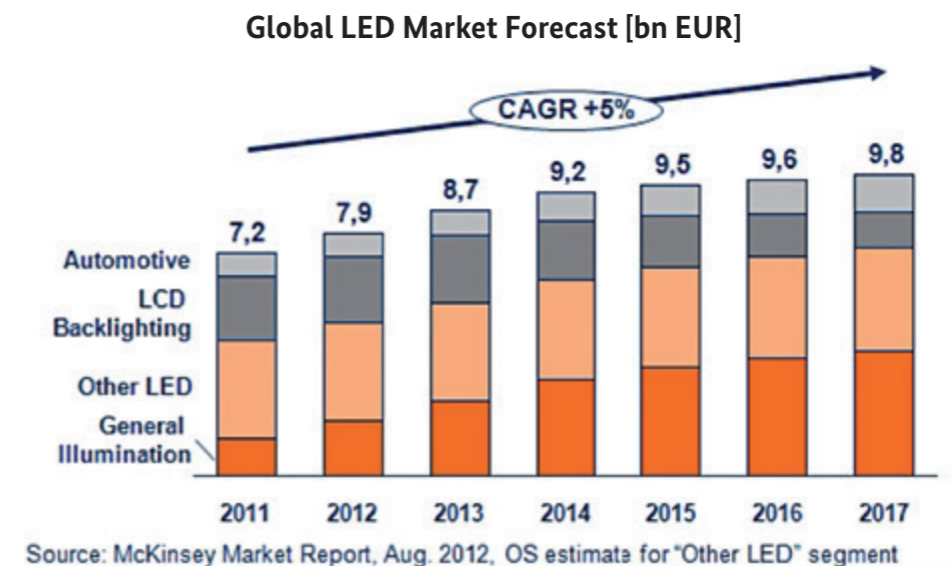


Abbildung 3.1.3.1 Markt Prognose für LED zu Projektbeginn

tallzüchtung über das Kristalltrennen bis hin zum Oberflächenfinish hinsichtlich des Materialeinsatzes erforscht. So war die Entwicklung eines Substrates mit einem Durchmesser von 150mm und einer verringerten Dicke von etwa 550µm angestrebt. Für die Weiterverarbeitung solcher materialeffizienten Substrate müssen die Technologien für die Herstellung von Leuchtdioden wie Epitaxie und Chipprozessierung, entscheidend verbessert werden. Auf die Skalierung aller LED-Herstellungprozesse von Epitaxie über die Lithographie bis zum Bonden und auf das sorgfältige Handling der dünnen GaAs-Wafer musste besonderes Augenmerk gelegt werden, um eine wirtschaftliche Verwertung der Projektergebnisse realisieren zu können. Ein weiterer Schwerpunkt bildete die Analyse der Abfallströme aus der Fertigung und der Versuch Gallium mittels effizienter Recycling-Methoden zurückzugewinnen.

Die Projektpartner optimierten die Wertschöpfungskette vom Rohmaterial bis hin zur fertigen Leuchtdiode. Die zwei Industriepartner (OSRAM OS und Freiburger Compound Materials GmbH) wurden durch ein Fraunhofer-Institut THM unterstützt, das neue Kristalltrennverfahren zur effizienten Materialausnutzung entwickelt. Die konkreten Arbeitspakete waren:

1. Direkte Züchtung von entsprechend hoch-off-orientierten 150mm Kristallen (bis zu 6°)
2. Darstellung von Substraten aus hoch-off-orientierten 150mm Kristallen
3. Herstellung von Substraten mit geringerer Dicke (< 550 µm)
4. Optimierung der epi-ready Oberflächenpräparation für 150-mm-Substrate

5. Bereitstellung von 150-mm-Substraten für die Bauelementefertigung
6. Entwicklung eines Gesamtprozessablaufes für die LED-Bauelementefertigung auf 150-mm-Substraten
7. Neuentwicklung von Kernprozessen für die 150-mm-Linie auf z.T. neuen Anlagen
8. Evaluierung LED-Gesamtprozess für dünnere 150-mm-GaAs-Substrate

Innerhalb der dreijährigen Projektlaufzeit wurden alle Arbeitspakete parallel bearbeitet. Regelmäßige Telefonkonferenzen bzw. Projekttreffen sorgten für die Abstimmung der Arbeiten zwischen den Projektpartnern. Am Ende des Projektes waren die Technologieänderungen und neuen Produkte vollständig qualifiziert und konnten in die Massenfertigungen übernommen werden

Ergebnisse

Die Abbildung 3.1.3.2 bilanziert den rein geometrischen Verlust bei der Herstellung der GaAs-Substrate bzw. bei der nachfolgenden LED-Herstellung. Im Projekt konnten 65% dieser Verluste vermieden werden.

Darüber hinaus wurden Qualität der Erzeugnisse (Wafer, LED) sowie die Ausbeuten bei deren Herstellung durch technologische Optimierungen verbessert. Insgesamt wurde der Gallium-Rohstoffeinsatz über die Lieferkette hinweg um 36% gesenkt werden (siehe Abbildung 3.1.3.3).

Der große Einspareffekt konnte durch die Bearbeitung aller technologischen Schritte der Wertschöpfung ein-

schließlich der Nebenprozesse, erreicht werden. Grundlage des Projekterfolges war die übergreifende Analyse der Einsparpotenziale und die konsequente Umsetzung der Verbesserungskonzepte sowie deren Integration in die Fertigungslinien.

Verwertung

Die im Projekt entwickelten Technologien und Prozesse sind vollständig in den operativen Fertigungsprozess eingeführt. Sowohl bei FCM als auch bei OSRAM werden die aktuellen Produkte in Massenfertigung hergestellt. Die spezifischen Materialeinsparungen skalieren mit der Fertigungsmenge. Die Effizienzkonzepte werden bereits für andere Produktlinien genutzt. Neben den positiven Effekten durch den nachhaltigeren Umgang mit Ressourcen konnte auch die Wettbewerbsposition der deutschen Partner insbesondere gegen die Konkurrenz aus Asien gestärkt werden.

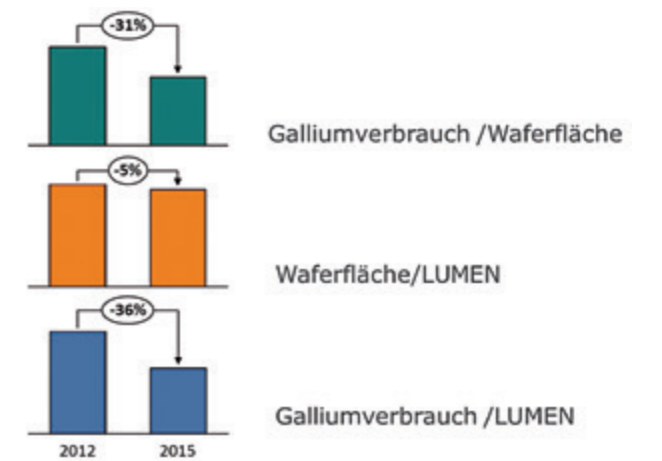


Abbildung 3.1.3.3 Kenngrößen zur Messung des Projekterfolges zu Beginn und Ende des Projektes

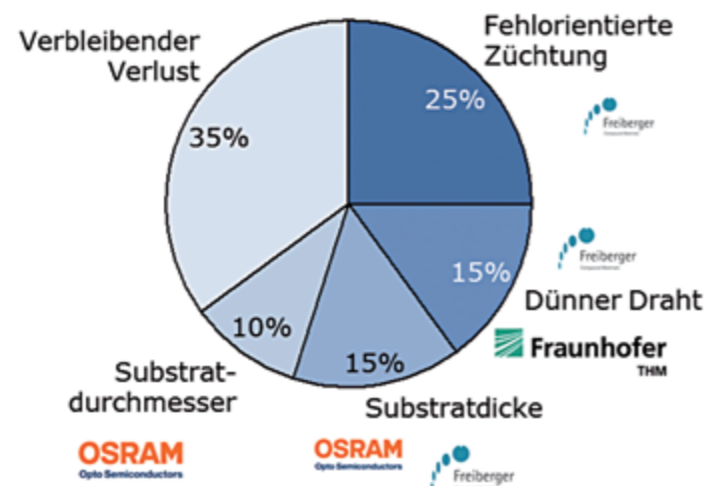


Abbildung 3.1.3.2 Bilanz der geometrischen Verluste bei der Waferherstellung

3.1.4 Projekt MEINDMAP - Materialeffiziente einlauffähige Dichtungen für Maschinen und Pumpen, FKZ 03X3572A

Einleitung

Die Verringerung der Effizienzverluste durch Reduzierung der Spalte an den Schaufel- und Dichtspitzen in Turbomaschinen und den Spaltbereichen bei Pumpen ist gängige Praxis. Solche Dichtsysteme in rotierenden Maschinen und Turbinen sollen vor allem Blow-by-Effekte verhindern, die zu einem Wirkungsgradverlust der Maschinen führen. Der Einsatz von Verschleißschichten auf den Schaufelspitzen und verschleißenden Schichten auf den statischen Gegenpartnern hat sich bewährt, weist jedoch auch systemtypische Schwächen auf. Zur Abdichtung von Spaltsystemen zwischen rotierenden und statischen Triebwerkskomponenten sind verschiedene Systeme üblich: Bei Flugturbinen werden Dichtsysteme auf gezielten Verschleiß der gegeneinander laufenden Bauteile ausgelegt. Im Hochtemperaturteil werden dabei vor allem Wabenstrukturen als Einlaufschichten eingesetzt. Typischer Werkstoff ist Hastelloy X, eine Nickelbasislegierung mit 47 % Ni, 22 % Cr, 18 % Fe und 9 % Mo [1]. Zur Herstellung von Wabenstrukturen müssen zunächst dünne Folien durch mehrfaches Warmwalzen erzeugt werden. Anschließend werden geeignet geformte Bleche herausgetrennt. Dieser Fertigungsweg ist sehr energieaufwändig. Vor allem aber entstehen große Materialverluste durch Besäumen und hohen Ausschuss bei der Fertigung in der Größenordnung von ~50 %. Die fertigen Strukturen werden anschließend auf Trägerstrukturen gelötet, welche typischerweise mit erheblichem Materialaufwand aus Vollmaterial gefräst werden (Materialausbeute etwa 50 %). Bei Pumpen wird nicht mit gezieltem Verschleiß gearbeitet. Hier kann es jedoch durch ungünstige Be-

triebsbedingungen bei wirkungsgradhebenden engen Spalten schnell zu einem Anlaufen kommen, was zu einem Fressen des Läufers und somit zum Totalausfall führen kann. Zellenprofile werden daher eingesetzt, um weniger verschleißendes Material an der Oberfläche zu haben und eine nachgiebigere Struktur zu generieren. Zudem weisen zelluläre Strukturen durch Verwirbelung der Spaltströmung einen höheren Widerstandsbeiwert gegenüber gleich weiten, glatten Spalten auf. Dabei werden verschiedene austauschbare, verschleißende Spaltringe gegenüber glatten Laufradspalten benutzt. So werden Wirkungsgradsteigerungen bis 3,5 % erreicht, was bei einer Antriebsleistung im MW-Bereich bei dauerlaufenden Pumpen zu enormen Energieeinsparungen führt. Fertigungstechnisch haben sich im Laufe der letzten 20 Jahre Verschleißdichtungen etabliert, die sequenziell in mehr als 10 Schritten aus dem Vollmaterial heraus erodiert werden. Entsprechend hoch sind die Herstellungskosten. Das Erodieren ist sehr zeitaufwändig und trägt im Strukturierungsbereich mehr als 85% des Materials ab.

Projektbeschreibung

Zur Erreichung des Zieles der Entwicklung von Polyederzellstrukturen (PZS) mit sprödem Bruchverhalten als Substitution der herkömmlichen Honigwabenstrukturen wurde das Projekt in die folgenden Projektphasen unterteilt:

- A. Definitionsphase
- B. Werkstoff- und Technologieentwicklung
- C. Bauteilentwicklung
- D. Test des Systems

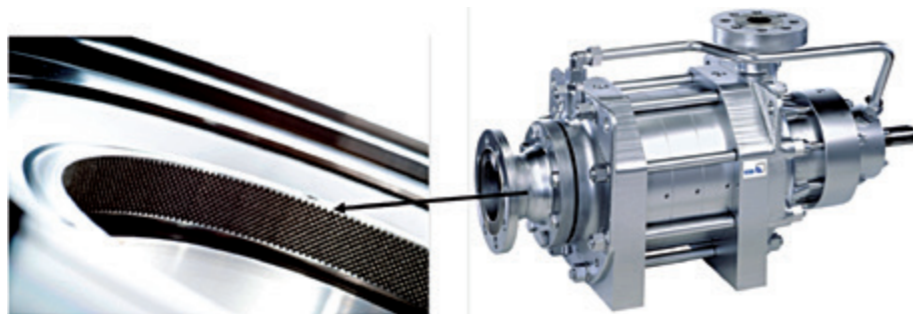


Abbildung 3.1.4.1 möglicher Anwendungsfall für das PZS-Dichtsystem als Ersatz der Zellenprofilspaltdichtung (links) in mehrstufigen Hochdruckpumpen HGM für Heißwasseranwendungen (rechts) (Quelle: KSB SE & Co. KGaA)

Im Folgenden wird die Umsetzung des Vorhabens anhand dieser Projektphasen kurz erläutert.

A. Verfahrens- und Werkstoffscreening und Definition der Testkriterien

In dieser Phase des Projektes wurden die Anforderungsprofile definiert, erste Verfahrens- und Werkstoffscreenings durchgeführt und letztlich auch Test-, Analyse- und Messkriterien definiert. Im Rahmen einer Literatur- und Patentrecherche wurden drei MCrAlY-Pulverlegierungen identifiziert. Die entscheidenden Gründe für die Wahl der Polyederzellstrukturlegierung sind das Abreib- bzw. Einlaufverhalten und die Oxidationsbeständigkeit. Nach Prüfung aller Kriterien zu Verfahren, Werkstoffen, elastisch/plastisch bzw. duktil/spröden Ansätzen und dem Fügen, wurde das Konzept weg vom elastisch/plastischen (derzeitige Honigwabenstruktur) hin zum duktil/spröden Ansatz aufgenommen. Zur Ermittlung der Eignungsfähigkeit im Turbinenluftstrahltriebwerk wurden Einlaufversuche sowie Oxidations- und Korrosionsbeständigkeitsuntersuchungen, Erosionsversuche zur Bestimmung der Widerstandsfähigkeit gegenüber partikelbeladener Strömung, Luftsystemtests zur Bestimmung der Leckage und der Probenumfang festgelegt. Die Messung der Wärmeentwicklung im Einlauf wurde in Zusammenarbeit mit Oerlikon Metco erarbeitet. Zum besseren Verständnis der Polyederzellstruktur-Technologie und zur Abschätzungen der Technologieeignungsfähigkeit wurden eingangs folgende numerische Arbeiten durchgeführt:

- Untersuchung der dichtesten Kugelpackungen für den Aufbau der Polyederzellstruktur in einer CAD-Umgebung (CAD = Computer Aided Design)
- Untersuchung der PZS zur Abschätzung der Kontakt- bzw. Reibflächen in Abhängigkeit von verschiedenen Schnittebenen (im Vergleich zur Hohlkugel (HMS) und Honigwabenstruktur)

- CFD-Mini-Studie (CFD = Computational Fluid Dynamics) zum derzeitigen Dichtungssystem mit Honigwabenstruktur und zukünftigen Dichtungssystem mit Polyederzellstruktur

B. Technologieentwicklung

Während der Werkstoff- und Technologieentwicklung fanden Parameterstudien für eine Auswahl an in Frage kommender Werkstoffe statt. Nach der Auswahl des vielversprechendsten Werkstoffes wurde der Herstellungs-, sowie der anschließende Fügeprozess weiterentwickelt. Die Herstellung erfolgte durch Beschichten kugelförmiger Substrate mit einer Metallpulver-Suspension. Sie wurden in einem Formteilautomaten gezielt expandiert und so zu einer Struktur geschäumt, welche vieleckige Zellen ausbildet – eine sogenannte Polyederzellstruktur. Anschließend wurde das Substrat chemisch und thermisch aus dem Inneren der Zellen entfernt und die Metallpulver-Wände zu einer festen Struktur gesintert. Die Entwicklung des ausgewählten Fügeverfahrens wurde in Teilschritten durchgeführt. Zu Beginn wurden die Temperaturregime, Ofenatmosphäre und die notwendigen Hilfsmittel zur Anordnung der zu verbindenden Bauteile an Bestands-PZS-Proben erarbeitet. Zum Abschluss der Entwicklung des ausgewählten Fügeverfahrens wurde der Probengeometrieinfluss auf die Lötbarkeit von PZS hinsichtlich Lötflussverhalten und Benetzung untersucht. Hierfür wurden gekrümmte PZS-Segmente gefügt (Abbildung 3.1.4.2).

C. Bauteilentwicklung

Die Substitution der Honigwaben- durch Polyederzellstrukturen erfordert eine Anpassung in der Fertigung von Statoren. In diesem Forschungs- und Entwicklungsvorhaben wurde der endformnahe Ansatz mit minimaler Nachbearbeitung verfolgt, d.h. dass die PZS aufgelötet und auf Labyrinthdichtungs-Neindurchmesser



Abbildung 3.1.4.2 PZS-Bogensegment, gelötet

gefertigt wird. Zur Untersuchung der Fügbarkeit von PZS-Bogensegmenten hinsichtlich Lötflussverhalten und Benetzung wurden Lötversuche mit gekrümmten Metallsegmenten und mit Metallringe mit bauteilähnlicher Geometrie absolviert.

D. Test der Systeme

In der letzten Projektphase wurden die entwickelten Systeme getestet. Im ersten Teil dieser Projektphase wurden die erzeugten Strukturen (aus 3 Legierungen) bezüglich der Oxidationsbeständigkeit sowie des Abreib- bzw. Einlaufverhaltens untersucht. Ziel dieser Phase war die Identifizierung und Auswahl einer PZS-Legierung für die Weiterentwicklung.

Teil 2 beschäftigte sich mit der Untersuchung/Prüfung der ausgewählten PZS-Legierung, wobei diese unterschiedliche Werkstoffvariationen hinsichtlich Kohlenstoffgehalt und Porosität aufwiesen.

Folgende Vorgehensweise/Aufteilung wurde gewählt:

- Voruntersuchung zum Abreib- bzw. Einlaufverhalten – 3 PZS-Legierungen
- Voruntersuchung zur Oxidationsbeständigkeit – 3 PZS-Legierungen
- Bestimmung der PZS-Legierung zur Weiterentwicklung basierend auf den Ergebnissen der Voruntersuchung
- Untersuchung zum Abreib- bzw. Einlaufverhalten – 1 PZS-Legierung mit untersch. Werkstoffvariation
- Untersuchung der Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit – 1 PZS-Legierung mit untersch. Werkstoffvariation

Ergebnisse

Die Durchführung dieses Teilprojektes endete mit folgendem wissenschaftlichen und technischen Stand:

- Nach dem Werkstoff-Screening wurden drei verschiedene PZS-Legierungen (MCrAlY1, MCrAlY2 und MCrAlY3) mit einer Zellgröße zwischen 1,5 und 2,5 mm hergestellt
- Löt-, Oxidationsbeständigkeits- sowie Einlaufversuche mit drei PZS-Legierungen durchgeführt
- Basierend auf den Versuchsergebnissen der drei PZS-Legierungen wurde eine Legierung für die Weiterentwicklung bestimmt
- PZS aus bestimmter Legierung mit Zelldurchmesser von 1,5 bis 2 mm und Kohlenstoffgehalte von 0,05 bis 2 m.% sowie Zellwandporositäten von 4 bis 40 % erzeugt

- Weitere Untersuchungen zur Lötbarkeit, Korrosions- und Oxidationsbeständigkeit sowie Einlaufbarkeit mit den PZS-Proben mit verschiedener Porosität und verschiedenen Kohlenstoffgehalten
- Bedingungen und Parameter zur Herstellung von geeigneten Polyederzellstrukturen für den Einsatz Turbinenluftstrahltriebwerken erarbeitet.
- Für den Anwendungsfall „Pumpe“ wurde ein PZS-Spalt dichtsystem aus Duplexstahl entwickelt und das PZS-Material hinsichtlich seines Korrosions- und Anstreichverhaltens getestet.

Zusammengefasst bedeutet dies, dass im Rahmen des Projektes ein für die Anwendung gut geeigneter Werkstoff ausgewählt werden konnte. Die Untersuchungen des Einflusses Kohlenstoffgehaltes und der Zellwandporosität werden Rückschlüsse auf Schlüsselparameter für Entbinderung und Sinterung zulassen. Diese beiden Eigenschaften werden maßgeblich in den Prozessschritten Entbinderung und Sinterung eingestellt. Die Ergebnisse der Oxidations-, sowie Korrosionstests und die Einlaufversuche ermöglichen nun eine erste notwendige Eingrenzung für die Prozessspezifikation.

Bezüglich des Beitrages zur Ressourceneffizienz kann die Aussage getroffen werden, dass ein großer Schritt hin zur Einführung einer ressourcenschonenderen Technologie getan werden konnte. In dem Projekt sollten lokale funktionalisierte und strukturierte Dichtsysteme entwickelt werden, mit denen die Herstellung energieeffizienterer Maschinen möglich ist. Im Vergleich zu dem Stand der Technik sollen die hier zu entwickelnden Dichtungen im Fall von Turbomaschinen mit selbsttragenden Systemen ein Einsparpotenzial von bis zu 95 % besitzen, bei ebenfalls zu untersuchenden Pumpen-



Abbildung 3.1.4.3 PZS-Bogensegment vor dem Fügen in bauteilähnlicher Geometrie

dichtungen 50 %. Zum gesamten Einsparungspotenzial im Bereich dynamischer Dichtsysteme gibt es bezüglich des Materialeinsparungspotenzials keine Zahlen, die Größenordnung des Potenzials kann mit einigen Annahmen allerdings sehr grob abgeschätzt werden. Unter der Annahme, dass 10 % aller Dichtungen mit einem ressourcensparenden System ausgestattet werden können errechnet sich eine Einsparung von 90.000 kg Stahls pro Jahr nur für dynamische Dichtsysteme. [2] Ein weiteres Ziel ist der Verzicht auf die Beschichtung von Dichtlippen mit kubischem Bornitrid. Diese Systeme bieten zwar hervorragende Schneideigenschaften, sind aber mit sehr hohen Kosten verbunden und aufgrund rechtlicher Beschränkungen in Deutschland nur eingeschränkt verfügbar (beispielsweise unterliegt der Import von kubischem Bornitrid aus den USA sehr strengen Ausfuhrbeschränkungen) [3]. Auch zum Nach-

weis zur Möglichkeit der Vermeidung dieser Schichten konnte ein großer Beitrag geleistet werden, da das veränderte Versagensverhalten beim Einlaufen keine Anforderungen bezüglich der Schneideigenschaften des Rotors mehr erfordern.

Verwertung

Im Rahmen des Projektes MeinDMaP konnte nachgewiesen werden, dass prinzipiell Strukturen herstellbar sind, die mit hoher Wahrscheinlichkeit den Anforderungen für den Einsatz im Triebwerk und Hochdruckpumpen standhalten können. Auf Basis dieser Vorentwicklung werden die Arbeiten nun fortgeführt, um zum einen den Fertigungsprozess zur Serienreife zu führen und die Funktion im Rahmen eines Triebwerks- sowie Pumpentests zu demonstrieren.

Literatur/Quellen

- [1] Flitney, R.: Seals and Sealing Handbook, 5. Auflage, Elsevier Science, 2007. ISBN 978-1856174619.
- [2] Bundeskartellamt, Fusionskontrollverfahren B3-112/03. https://www.bundeskartellamt.de/SharedDocs/Entscheidung/DE/Entscheidungen/Fusionskontrolle/2004/B3-112-03.pdf?__blob=publicationFile&v=3
- [3] Dudeck, M.: „MeinDMaP - Materialeffiziente einlauffähige Dichtungen für Maschinen und Pumpen“, 2014, Tagungsband zum BMBF-Forum MatResource, Darmstadt, S. 32-33. <https://matresource.de/de/publikationen/aus-matresource>

3.1.5 Projekt nanoRec – Harte Werkstoffe und Verschleißschutzschichten erhöhter Lebensdauer auf der Basis von neuartigen und recycelten Nanomaterialien, FKZ 03X3573A

Einleitung

Das Gesamtziel des Vorhabens besteht in der Erhöhung der Ressourceneffizienz durch Materialinnovation, im Besonderen in der Senkung des spezifischen Bedarfs strategischer Metalle wie Wolfram und Cobalt, der intelligenten und effizienten Nutzung rückgewinnbarer nanoskaliger Werkstoffe, dem Ersatz von natürlichem Diamant durch synthetische Stoffe und dem Ersatz des umwelt- und gesundheitsgefährdenden Cobalts durch weniger bedenkliche Metalle. Die Arbeiten sind auf eine Verbesserung des Verschleißschutzes von mit durch Hartmetallen und Spritzschichten armierten Bauteilen ausgerichtet. Die zu erarbeitenden prinzipiellen Lösungen reichen jedoch weit über dieses Anwendungsfeld hinaus.

Projektbeschreibung

Das Arbeitsziel des Vorhabens besteht in der Entwicklung einer neuen Klasse von Verbundwerkstoffen und Verschleißschutzschichten aus einer harten und einer duktilen Phase, die sich durch zwei Größenniveaus in ihrer Mikrostruktur auszeichnen vorzugsweise auf der Grundlage von Sekundärrohstoffen. Die Abmessungen der beiden in den Verbundwerkstoffen enthaltenen Phasen können in ihren „äußeren“ Abmessungen denen herkömmlicher Werkstoffe entsprechen, aber auch aus extrem groben Hartstoffteilchen bestehen, das heißt, die Größe der Hartstoffteilchen kann zwischen wenigen bis einigen Hundert Mikrometern variieren. Eine der zu lösenden wissenschaftlich-technischen Aufgaben besteht darin, geeignete polykristalline Wolframcarbid-Hartstoffkörner mit nanoskaliger Mikrostruktur und mittleren Abmessungen von einigen wenigen bis hin zu mehreren Hundert Mikrometern bereitzustellen. Die im Projekt anzustrebende Lösung soll deshalb auf dem bestehenden technischen Stand aufbauen und die verfügbaren nanoskaligen WC-Pulver sowie die wachsende Menge von verschlissenen Bauteilen und pulverförmigem Rücklauf, der extrafeine und nanoskalige Carbide enthält, als Rohstoffquelle nutzen. Die Verwendung von „Schrott“ und anderen Formen von recyceltem Material hat auch unter ökonomischen Aspekten eine hohe Bedeutung. Für die Werkstoff- und Verfahrensentwicklung haben die Projektpartner ausreichend

gute Kontakte zu Rohstoffherstellern wie H. C. Starck sowie Herstellern und Nutzern extrafeiner und nanoskaliger Hartmetalle, um den Rohstoffbedarf zu decken. Für die Herstellung der hartversinterten, polykristallinen WC-Partikel sollten im Rahmen des vorliegenden Projektes folgende Rohstoffquellen betrachtet werden:

- abgenutzte Verschleißschutzteile und Werkzeuge aus extrafeinem bzw. nanoskaligem, binderarmem und binderfreiem Hartmetall, vergleichbarer Sinterschrott
- weicher Schrott (vorgesinterte Teile) und Rücklauf aus der Hartmetallfertigung,
- durch Zinkverfahren recyceltes, extrafeines, binderarmes Material,
- frisch synthetisiertes nanokristallines WC-Pulver.

Nach ihrer Herstellung sind die polykristallinen harten WC-Teilchen mit einem Bindemetall zu mischen und zu dichten Bauteilen zu sintern bzw. mit Hilfe eines Spritzverfahrens auf die zu schützende Oberfläche aufzutragen. Beide Prozesse, Sintern wie Spritzen, sind dabei so zu führen, dass das flüssige Bindemetall nicht in die Hartstoffkörner eindringt und diese auflöst. Das wird erreicht durch kurze Wärmebehandlungsprozesse und eine möglichst niedrige Temperatur (z. B. druckunterstütztes FAST/SPS-Kurzzeitsinterverfahren, druckunterstütztes Sintern unterhalb der Flüssigphasenbildung) und durch die Auswahl eines geeigneten Binders mit hinreichender Benetzung, aber einem von Null verschiedenen Dihedralwinkel.

Ergebnisse

Das Gesamtziel des Verbundvorhabens wurde gemeinsam mit allen Projektpartnern erfolgreich erarbeitet und damit die Möglichkeit geschaffen, die Rohstoffabhängigkeit deutlich zu verringern. Hierbei konnten mehrere Lösungswege erarbeitet werden. Zunächst konnte eine Fertigungskette erarbeitet werden, wobei Rohstoffe aus polykristallinen, binderfreien WC-Schrotten, hier insbesondere gebrauchte Sputtertargets, zu hochwertigen Beschichtungsmaterial veredelt werden. Durch Brechen und Klassieren mittels unterschiedlicher Brechverfahren in verschiedene Korngrößenbereiche konnten die Rohstoffe zu Beschichtungswerkstoffen für eine Viel-

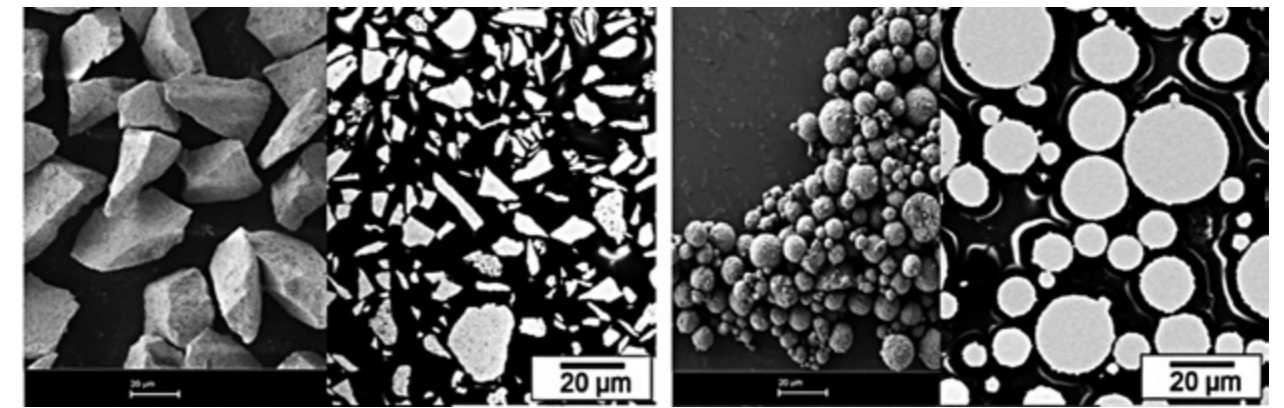


Abbildung 3.1.5.1 Recycelte (links) und synthetisierte (rechts), polykristalline Wolframcarbidpartikel

zahl von thermischen Beschichtungsverfahren nahezu 100 % verwertet werden. Neben der Aufbereitung von bereits gesinterten WC-Hartmetallschrotten wurden polykristalline Wolframcarbidpartikel synthetisiert. Hierzu wurde nanoskaliges WC-Pulver mittels Sprühgranulierteknik und anschließendem Sintern zu quasi dichten runden Partikeln verarbeitet. Beide Partikelarten sind Abbildung 3.1.5.1 gezeigt.

Diese wurden mit unterschiedlichen Metallbindern als Mischung mittels des Spark-Plasma-Sinterverfahrens gesintert, wobei sich der Einsatz von Ni und FeNi-Co-Binder als günstig erwies. Des Weiteren konnte im Projekt eine alternative Fertigungstechnik zur Herstellung von WC Verbundplatten entwickelt werden. Hierzu wurde aus Wolframcarbid-Frischpulver des Typs DN-4-0 durch Schnellsintern mittels FAST/SPS Scheiben mit Durchmessern zwischen 30 mm bis 80 mm hergestellt werden. Die Härtewerte betragen bis zu 2800

HV10. Für die industrielle Herstellung von Vorkörpern aus binderfreiem Wolframcarbid zur Herstellung von direkt-gebundenen Verschleißschutzplatten, wurden verschiedene Anlagenkonzepte entwickelt, die die wirtschaftliche Herstellung von Vorkörpern bis max. 250 mm Durchmesser ermöglichen. Die im Rahmen des Projektes gewonnenen unterschiedlichen Rohstoffe wurden zur Herstellung von Verschleißschutzlegierungen und Verschleißschutzplatten zur Beschichtung verschleißbeanspruchter Bauteile unterschiedlich weiterverarbeitet. Hierbei ist im Einzelnen zu nennen: Fülldrähte und Füllstäbe sowie gemischte Spritz- und Schweißpulver bestehend aus einer Nickel-Matrixlegierung und Hartstoffanteilen bis 90 Gew.-% oder als reines Hartmetallpulver. Die veredelten Beschichtungswerkstoffe wurden durch Autogenes Aufschweißen, Fülldrahtschweißen, Plasma-Pulver-Auftragschweißen, Flampulver- und Lichtbogenspritzen weiterverarbeitet. Die Schichten wurden metallographisch und

Volumetrischer Verschleißfaktor

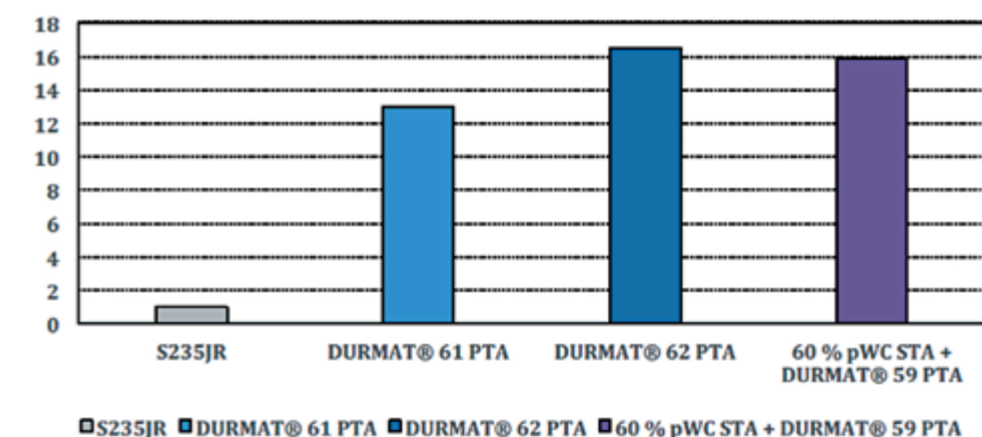


Abbildung 3.1.5.2 Verschleißergebnisse nach ASTM G65 von konventionellem Material (Durmat 61 PTA, 62 PTA) im Vergleich mit recyceltem polykristallinen WC + konv. Bindermetall (pWC STA+59 PTA)

verschleißtechnisch geprüft und die Ergebnisse mit Standardbeschichtungen verglichen. Es konnte nachgewiesen werden, dass die hergestellten Schutzschichten zum Teil deutliche höhere Standzeit aufweisen. Teilweise konnten die Schutzschichten industriell erprobt werden, wobei die Standzeiten gleichwertig oder besser im Vergleich zu konventionelle Schutzschichten abschnitten (Vgl. Abbildung 3.1.5.2).

Neben der Verwendung der Hartmetallpulver zum thermischen Beschichten konnte im Rahmen des Projektes durch Spark-Plasma-Sintering (SPS) Hartmetall-Metall-Mischungen auf Stahlkörper direkt aufgesintert werden. Hierdurch ist eine neue Fertigungstechnologie entwickelt worden, die das aufwendige Auflöten von Hartmetallplatten auf Funktionsträgern erspart. Ebenso konnten Feinststäube (Abrieb), die zwangsläufig bei

der Zermahlung entstehen, mit dem Verfahren wieder zu Platten gesintert und dann anschließend wieder zu förderbaren Partikeln gebrochen werden.

Verwertung

Die gewonnenen Erkenntnisse wurden bzw. werden schrittweise in die Praxis überführt. Parallel wird jedoch an der weiteren Optimierung der verschiedenen Herstellungs- und Bearbeitungstechnologien gearbeitet. Für die Zukunft ist zu erwarten, dass die Recyclequote zunimmt und immer mehr geeignete Rohstoffe für die Herstellung entsprechender verschleißfester Schichten und Vollmaterialien zur Verfügung stehen.

Literatur

- Pötschke, J.; Richter, V.; Schreiber, F.; Erpel, T.; Hennicke, J.: NanoRec: Harte Werkstoffe und Verschleißschutzschichten erhöhter Lebensdauer auf der Basis von neuartigen und recycelten Nanomaterialien. Vortrag PowderMet2016; 06/2016
- Pötschke, J.; Richter, V.; Mayer, M.: Novel polycrystalline WC-Co based cemented carbides and their properties. Poster im BMBF-FORUM MatRessource 09/2016.
- Pötschke, J., Richter, V.; Schreiber, F.; Erpel, T.; Hennicke, J.: NanoRec: Harte Werkstoffe und Verschleißschutzschichten erhöhter Lebensdauer auf der Basis von neuartigen und recycelten Nanomaterialien. Vortrag WorldPM 2016, 10/2016.
- Pötschke, J.; Richter, V.; Mayer, M.: Manufacturing And Properties Of Polycrystalline WC-Co Based Cemented Carbides. Proceedings of the International Conference on Powder Metallurgy & Particulate Materials. World PM2016. http://publica.fraunhofer.de/eprints/urn_nbn_de_0011-n-4188389.pdf
- Hennicke, J.; Kessel, T.; Raethel, J. Enhancements on Fast Sintering Systems Promote Transfer from the Lab to Industrial Applications. In Ceramic Engineering and Science Proceedings; Ohji, T., Singh, M., Halbig, M., Moon, K. Il, Eds.; John Wiley & Sons, Ltd, 2017; S. 11–20. <https://doi.org/10.1002/9781119321736.ch2>
- Hennicke, J.; Kessel, T.; Pötschke, J.; Vornberger, A.; A.: Rate Controlled Sintering of Binderless Tungsten Carbide, EuroPM 2017, Mailand, Oktober 2017. 978-1-899072-49-1. <http://publica.fraunhofer.de/dokumente/N-537847.html>
- Erpel, T.; Allebrodt, B.; Schreuders, C.; Schreiber, F.: Strategischer Verschleißschutzwerkstoff Wolframkarbid: Verfügbarkeit und Alternativen in der Zukunft. 10. Fachtagung Verschleißschutz durch Auftragschweißen (2014). Tagungsband S. 32-35. <https://durmat.com/strategischer-verschleisschutzwerkstoff-wolframkarbid-verfuegbarkeit-und-alternativen-in-der-zukunft>

3.1.6 Projekt RADIKAL – Ressourcenschonende Werkstoffsubstitution durch additive & intelligente (FeAl-) Werkstoff-Konzepte für angepassten Leicht- und Funktionsbau, FKZ 03X3574A

Einleitung

Legierungen auf der Basis intermetallischer Phasen bilden eine neue, innovative Werkstoffklasse, die zunehmend zum industriellen Einsatz kommt. Im Hinblick auf Ressourcenschonung und Nachhaltigkeit sind insbesondere Fe-Al Legierungen auf Basis der intermetallischen Phasen Fe₃Al und FeAl interessant. Diese Legierungen weisen eine hervorragende Korrosions- und Abrasionsbeständigkeit auf und ihre Festigkeiten übertreffen inzwischen die modernster ferritischer Turbinenstähle bzw. erreichen die einiger Co- und Ni-Basislegierungen und sind daher prinzipiell auch für mechanisch, thermisch und korrosiv hochbelastete Bauteile und Aggregate geeignet. Da Fe-Al Legierungen zudem eine wesentlich geringere Dichte haben und keine oder nur sehr geringe Mengen strategischer Metalle enthalten, stellen sie aus industrieller Sicht eine interessante Werkstoffalternative dar. Hinzu kommt, dass Fe-Al Legierungen aufgrund ihrer Eigenschaften einen großen potenziellen Anwendungsbereich haben, z. B. in vielen Bereichen der Energietechnik, der (petro-)chemischen Industrie, für automobiler Anwendungen oder in der Luftfahrt, wo neben Festigkeit auch Langzeitbeständigkeit, in der Hauptsache also Korrosionssicherheit gefordert ist. Eine werkstofftechnische Herausforderung stellt die begrenzte Duktilität der intermetallischen Fe-Al Legierungen dar, was zum Teil auf eine ausgeprägte Grobkörnigkeit, z.B. beim Gießen der Legierungen, zurückzuführen ist. Neue innovative Schichtfertungsverfahren, engl. Additive Manufacturing“ (AM) genannt, wie „Laser Beam Powder Bed Fusion“ (LB-PBF), „Electron Beam Powder Bed Fusion“ (EB-PBF) und „Direct Energy Deposition“ (DED) gestatten die Herstellung endkonturnaher Bauteile mit nahezu unbegrenzter Geometriefreiheit und sehr feinkörnigen Mikrostrukturen. Der Materialaufbau erfolgt schichtweise in einem Pulverbett (LB/EB-PBF) oder über ein Pulver-Düse-Verfahren (DED) durch lokales Aufschmelzen des Pulvers mit Laser- oder Elektronenstrahl. Die mit diesen Methoden erzeugten Mikrostrukturen sind aufgrund der hohen Abkühlraten in der Regel sehr feinkörnig. Neben einer verbesserten Duktilität aufgrund deutlich verringerter Korngröße ist die endkonturnahe Fertigung mittels AM ein weiterer wesentlicher Aspekt, da Fe-Al Legierungen aufgrund ihrer hohen Verschleißfestigkeit

nur zeitaufwendig, d.h. relativ kostenintensiv, zu bearbeiten sind. Auch lassen sich mittels LMD chemisch gradierte Bauteile herstellen, so dass die Zusammensetzung in den hochbelasteten Bereichen des Bauteils entsprechend maßgeschneidert werden kann. Damit bieten diese Verfahren außergewöhnliche Möglichkeiten zum Prozessieren von Fe-Al Legierungen.

Projektbeschreibung

Ziele des Projekts

- Ermittlung der grundsätzlichen Prozessierbarkeit von intermetallischen Fe-Al Legierungen mit den AM-Verfahren LB/EB-PBF und DED
- Prüfen, inwieweit chemisch gradierte Proben mittels DED herstellbar sind
- Untersuchung der erzielbaren Mikrostrukturen und der daraus resultierenden Werkstoff- und Bauteileigenschaften (mechanisch-technologisch & korrosiv)
- Optimieren verschiedener Legierungskonzepte hinsichtlich der unterschiedlichen Anwendungen bei den Projektpartnern
- Herstellung verschiedener Demonstratoren

Aufgabenverteilung

Da das Prozessieren intermetallischer Fe-Al Legierungen mittels AM Neuland darstellte, mussten zuerst die Prozessfenster für die Verfahren LB/EB-PBF und DED ermittelt werden, für die laser-basierten Verfahren am ILT, für EB-PBF an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg in Kooperation mit AGI. Die benötigten Fe-Al Pulver spezifizierter Korngrößen wurden bei NANOVAL mittels Gasverdüsung und KEG durch mechanisches Legieren hergestellt. Prüfkörper zur Ermittlung der Gefüge und mechanischer Eigenschaften wurden verfahrens- und pulverspezifisch bei den Partnern ILT, AGI, SIEMENS und KEG hergestellt. Die Charakterisierung der Proben erfolgte gemeinsam mit dem MPIE, wobei Untersuchungen am Transmissions-Elektronenmikroskop (TEM) an der Karls-Universität Prag durchgeführt wurden. Aufbauend auf den Ergebnissen an den Prüfkörpern wurden Legierungszusammensetzungen für die unterschiedlichen Anwendungen der Partner optimiert (MPIE), die entsprechenden höherkomponentigen Fe-Al Pulver hergestellt (NANOVAL,

KEG), Prozessfenster an die spezifischen Anlagen der Partner angepasst (ILT, AGI, SIEMENS, KEG), Demonstratoren hergestellt (AGI, SIEMENS, KEG) und charakterisiert (MPIE, AGI, SIEMENS, KEG).

Arbeitsprogramm

Um die grundsätzliche Prozessierbarkeit zu ergründen, wurden gemeinsam von den Projektpartnern binäre Fe–Al Legierungen ausgewählt. NANOVAL ermittelte in einer Reihe von Versuchen die optimalen Parameter für die Gasverdüstung, insbesondere hinsichtlich einer optimierten Pulverausbringung für LB-PBF (Kornfraktion 20 – 45 μm), DED und EB-PBF (45 – 90 μm). Bei KEG wurden die entsprechenden Parameter für das mechanische Legieren ermittelt. Besonders aufwendig ist die Ermittlung der Prozessparameter für die AM-Verfahren, da ein umfangreicher Satz von Parametern, wie Strahldurchmesser, Laserleistung, Scangeschwindigkeit, Pulvermassenstrom, Scangeometrie und Vorheiztemperatur, für jedes Verfahren ermittelt und aufeinander abgestimmt werden muss, insbesondere im Fall einer neuen Werkstoffklasse wie intermetallischen Fe–Al Legierungen. Die ersten bei ILT aufgebauten Prüfkörper wurden zusammen mit MPIE hinsichtlich Mikrostruktur und mechanischer Eigenschaften charakterisiert. Gleichzeitig wurde die Übertragbarkeit der am ILT ermittelten Parameter auf die industriellen Anlagen bei AGI, SIEMENS und KEG geprüft und durch ergänzende Versuche am ILT angepasst. Abgestimmt auf die sehr unterschiedlichen Anwendungen bei AGI, SIEMENS und KEG wurden für die Herstellung der Demonstratoren die drei unterschiedlichen Legierungskonzepte „Borid-stabilisierte Fe–Al Legierungen“, Aushärtbare Fe–Al Legierungen“ und „Mechanisch legierte Fe–Al Legierungen“ ausgewählt. Auf die Anwendungen hin optimierte Legierungen (MPIE) wurden verdüst (NANOVAL) bzw. mechanisch legiert (KEG). Hier galt es insbesondere für eine der zu verdüsenden Legierungen die richtige Kombination von Tiegelmateriale und Düse zu ermitteln bzw. durch Optimierung des mechanischen Legierens ein chemisch homogenes Pulver zu erzeugen. Das ILT ermittelte wiederum die grundlegenden Prozessparameter und diese wurde zusammen mit den Industriepartnern auf deren Anlagen angepasst. Die bei AGI, SIEMENS, KEG und ILT produzierten Demonstratoren wurden zusammen mit MPIE hinsichtlich Gefüge und mechanischer Eigenschaften charakterisiert. In einem gesonderten Projektteil war zu prüfen, ob sich chemisch-gradierte Prüfkörper mittels AM aufbauen lassen. Mit den entsprechend von NANOVAL hergestellten

Pulvern wurden mit DED am ILT Fe–Al Proben mit kontinuierlichen Al-Gradienten sowie Fe–Al/Stahl Proben mit unterschiedlichen Konzentrationsverläufen der Zusammensetzungen hergestellt und am MPIE hinsichtlich Gefügen und chemischer Gradierung untersucht.

Ergebnisse

Die grundsätzliche Prozessierbarkeit von intermetallischen Fe–Al Legierungen mittels AM und der Aufbau defektfreier Prüfkörper mit Dichten > 99,5% wurde am Beispiel von Fe–28Al (in At.%) nachgewiesen [1]. Neben der Ermittlung der erforderlichen Prozessparameter hat auch die umfangreiche Charakterisierung der Pulver und deren Alterungsverhaltens zum erfolgreichen Aufbau geführt [2]. Die Gefüge dieser einphasigen Modelllegierung waren allerdings sehr grobkörnig (Abbildung 3.1.6.1 a), was zu einer ausgeprägten Richtungsabhängigkeit der mechanischen Eigenschaften in Bezug auf die Aufbaurichtung führt [1]. Aufbauend auf diesen Ergebnissen konnten anwendungsrelevante Fe–Al Legierungen unterschiedlicher Legierungskonzepte erfolgreich mittels AM prozessiert werden [3]. Insbesondere zeigte sich, dass verschiedene, ursprünglich für Gussrouten entwickelte, Legierungskonzepte auf AM umsetzbar sind (Abbildung 3.1.6.1 b).

Die mechanischen Eigenschaften entsprechen im Wesentlichen denen der gegossenen Varianten [3]. Es konnte zwar kein direkter Zusammenhang zwischen Kornfeinung und Erhöhung der Duktilität gefunden werden, einige der AM-Prüfkörper weisen jedoch nach entsprechender Wärmebehandlung eine deutlich erhöhte Duktilität gegenüber dem Guss auf [4]. Defektfreie Demonstratoren wurden aufgebaut, darunter ein funktionstüchtiges Planetenlager (Abbildung 3.1.6.2). Auch chemisch gradierte Proben mit Al-Konzentrationsgradienten und Kombinationen von Fe–Al Legierungen und unterschiedlichen Stählen konnten mittels DED hergestellt werden [5].

Dass alle Projektziele erreicht wurden zeigt, dass die Herstellung endkonturnaher Bauteile aus intermetallischen Fe–Al Legierungen mit den untersuchten AM-Verfahren möglich ist. Gegenüber entsprechenden Bauteilen aus konventionellen Werkstoffen (CrNi Stähle, Ni- und Co-Basis Legierungen) weisen diese aufgrund besserer Korrosionsbeständigkeit und Verschleißfestigkeit längere Lebensdauern auf und ein deutlich geringeres Gewicht, was bei bewegten Teilen zu erheblichen Energieeinsparungen führt. Da die Legierungen keine oder nur

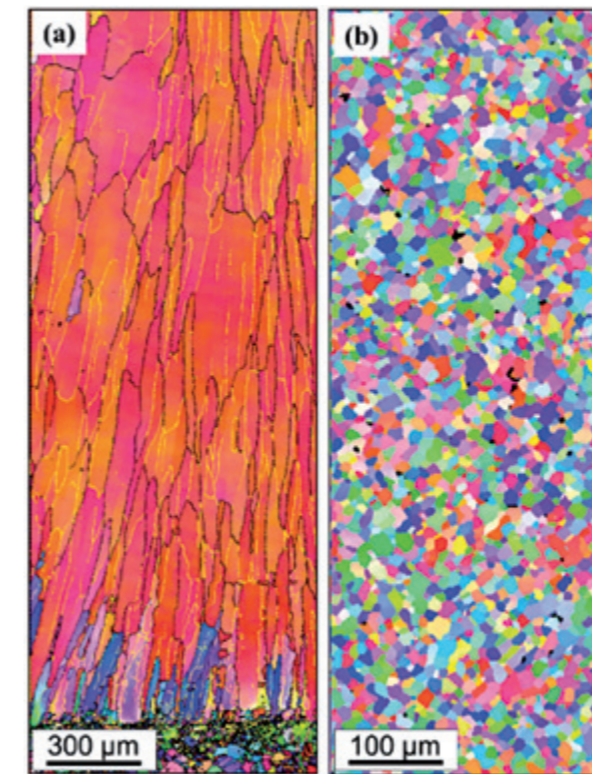


Abbildung 3.1.6.1 Electron-backscatter diffraction (EBSD) Gefügeaufnahmen von (a) Fe–28Al und (b) Fe–30Al–10Ti (in at.-%) prozessiert mit LB-PBF

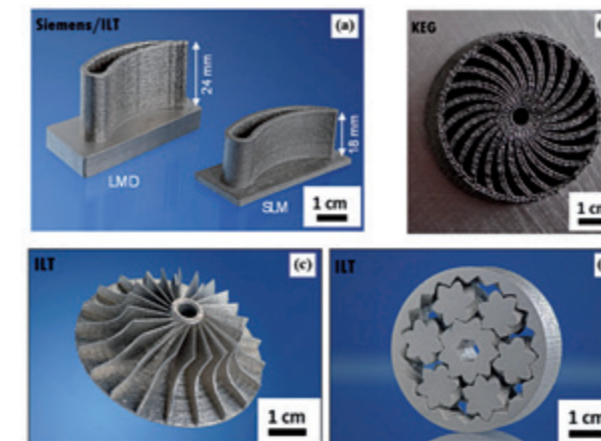


Abbildung 3.1.6.2 LB-PBF- und DED-Demonstratoren aus Fe–Al Legierungen; (a) Hohl-schaufeln; (b) Rotor; (c) Verdichterrad für einen Turbolader; (d) Planetenlager

geringe Mengen sog. strategischer, d.h. teurer und langfristig nicht unbegrenzt verfügbarer, Elemente enthalten, stellen sie zudem auch eine wirtschaftliche Alternative dar.

Verwertung

Im Projekt RADIKAL ist die grundsätzliche Herstellbarkeit additiv gefertigter Bauteile aus Fe–Al Legierungen gezeigt worden, d.h. es wurden defektfreie Demonstratoren hergestellt, die das erwartete Eigenschaftsspektrum aufwiesen. Nun muss in weiteren Schritten gezeigt werden, ob eine kommerziell erfolgreiche Serienfertigung sinnvoll ist. Dass alle Projektpartner an einer solchen Weiterentwicklung interessiert sind zeigt die Weiterführung der Aktivitäten in bilateralen Projekten oder in größeren Kooperationen [6, 7]. Die Firma NANOVAL kann die gewonnenen Ergebnisse bereits heute nutzen. Seit Projektbeginn ist die Nachfrage nach Pulvern komplexer Fe–Al Legierungen deutlich angewachsen und NANOVAL bedient einen Großteil dieses Marktsegments. Die gesteigerte Nachfrage nach Pulvern spiegelt das wachsende Interesse der Industrie an intermetallischen Fe–Al Legierungen wieder. Aufgrund von Kostendruck und dem immer wichtiger werdenden Aspekt der Nachhaltigkeit wird zunehmend der Ersatz von hochlegierten Stählen oder Ni- und Co-Basislegierungen durch Fe–Al Legierungen für die unterschiedlichsten Anwendungen untersucht. Neben klassischen Ur- und Umformverfahren wie Gießen, Schmieden, Walzen etc. ist die additive Fertigung zu einer interessanten Alternative für die Herstellung von Bauteilen aus intermetallischen Materialien geworden, wie das Beispiel der weiter fortgeschrittenen industriellen Umsetzung intermetallischer γ -TiAl-Basislegierungen zeigt [8]. Der Erfolg der γ -TiAl-Basislegierungen hat insbesondere in Deutschland eine erhebliche Zahl an Arbeitsplätzen geschaffen. Bei einem ebenso erfolgreichen Einsatz der Fe–Al Legierungen wäre aufgrund der wesentlich größeren Anwendungsbreite und des Substitutionspotenzials noch ein wesentlich größerer Markt zu erwarten.

Literatur

- [1] Rolink, G.; Vogt, S.; Senčková, L.; Weisheit, A.; Poprawe, R.; Palm, M.: Laser Metal Deposition and Selective Laser Melting of Fe-28 at.% Al. *J. Mater. Res.* 2014, 29 (17), 2036–2043. <https://doi.org/10.1557/jmr.2014.131> (focus issue on The Materials Science of Additive Manufacturing)
- [2] Michalcova, A.; Palm, M.; Senceková, L.; Rolink, G.; Weisheit, A.; Kubatik, T.: Microstructures of Iron Aluminides Processed by Additive Layer Manufacturing and Spark Plasma Sintering. *Manuf. Technol.* 2015, 15 (4), 610–614.
- [3] Michalcova, A.; Sencekova, L.; Weisheit, A.; Pesicka, J.; Palm, M.: Laser Additive Manufacturing of Iron Aluminides Strengthened by Ordering, Borides or Coherent Heusler Phase. *Mater. Des.* 2017, 116, 481–494. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.12.046>
- [4] A. Michalcová, L. Senčková, G. Rolink, A. Weisheit, J. Pešička, M. Palm: Additive manufacturing of iron aluminide alloys; *Proceedings Intermetallics 2017 (2017) 107-108*. ISBN 978-3-9816508-9-1. <https://www.intermetallics-conference.de/programme/proceedings-of-the-intermetallics/>
- [5] Lotfian, S.; Rolink, G.; Weisheit, A.; Palm, M.: Chemically Graded Fe-Al/Steel Samples Fabricated by Laser Metal Deposition. *MRS Adv.* 2017, 2 (26), 1393–1398. <https://doi.org/10.1557/adv.2017.124>
- [6] Projekt »Lextra« – Laserbasierte additive Fertigung von Bauteilen für extreme Anforderungen aus innovativen intermetallischen Werkstoffen; Deutschland druckt dreidimensional; Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) (2017) 46-47. https://www.bmbf.de/upload_filestore/pub/Deutschland_druckt_dreidimensional.pdf
- [7] quinox Project - A novel process for manufacturing complex shaped Fe-Al intermetallic parts resistant to extreme environments. <http://equinox-project.eu/>.
- [8] Baudana, G.; Biamino, S.; Ugues, D.; Lombardi, M.; Fino, P.; Pavese, M.; Badini, C.: Titanium Aluminides for Aerospace and Automotive Applications Processed by Electron Beam Melting: Contribution of Politecnico Di Torino. *Met. Powder Rep.* 2016, 71 (3), 193–199. <https://doi.org/10.1016/j.mprp.2016.02.058>

3.1.7 Projekt NanoEmission – Untersuchung des Emissionsverhaltens von Nanopartikeln bei der Abfallverbrennung, FKZ 03X3578A

Einleitung

Auf dem Markt befinden sich bereits eine Vielzahl an Produkten die Nanomaterialien enthalten. In Zukunft ist mit einem weiteren Zuwachs zu rechnen. Ein Teil der nanopartikelhaltigen Produkte findet sich nach ihrer Verwendung im Siedlungsabfall wieder. Innerhalb Deutschlands wird dieser Siedlungsabfall zu großen Teilen direkt oder als Ersatzbrennstoff einer thermischen Verwertung zugeführt. Hierbei besteht die Möglichkeit, dass die eingesetzten Nanomaterialien von den vorhandenen Abgasreinigungssystemen unzureichend gefiltert werden, wodurch sie über das Abgas wieder freigesetzt werden und somit in die Umwelt gelangen würden. Deshalb ist zu klären, wo Nanomaterialien in thermischen Verwertungsprozessen wiederzufinden sind, und ob sie gegebenenfalls abgetrennt werden können, um Mensch und Umwelt zu schützen.

Projektbeschreibung

Im Projekt »Untersuchung des Emissionsverhaltens von Nanopartikeln bei der Abfallverbrennung« wurden für nanomaterialhaltige Abfälle das Verhalten und die Abscheidung von Nanopartikeln bei der thermischen Abfallbehandlung untersucht. Dabei wurde der gesamte Weg vom Reststoff über die Verbrennung, die Filterung des Abgases, die Freisetzung in die Umwelt bis hin zur toxikologischen Bewertung der Wirkung auf den Menschen und die Umwelt betrachtet. Durch die Auswahl und Adaption geeigneter Filtermedien wurde die Abscheidung definierter Nanopartikel gezielt realisiert. Mit den anfallenden nanopartikelhaltigen Proben erfolgte eine Bewertung der humantoxikologischen Wirkung. Ziel des Projektverbunds war es zu klären, ob von der emittierten Abluft aus Müllverbrennungsanlagen (MVA) aufgrund von ggf. enthaltenen Nanopartikeln eine humantoxikologisch relevante Wirkung ausgeht oder nicht. Zunächst wurden die Verteilungspfade durch die separate Analyse einzelner Teilströme der Verbrennungsrückstände (Schlacke, Flugasche, Filterstaub) auf Nanopartikeln bei der thermischen Behandlung untersucht und soweit möglich quantifiziert. Anschließend wurden die erforderlichen humantoxikologischen Untersuchungen durchgeführt.

Zusammengefasst wurden im Projekt folgende Ziele erreicht:

- Erweiterung der Kenntnisse über das Verhalten von Nanopartikeln bei der Abfallverbrennung
- Erste qualitative und soweit möglich quantitative Erkenntnisse über die Verteilungspfade von Nanopartikeln in Asche, Filterstaub und Abgas
- Aussagen über den Abscheidegrad der Filter in den Technika sowie bestehender Filter in MVA für Partikel im Nanobereich
- Humantoxikologische Bewertung der im Abgas verbliebenen Partikelfractionen

Neben Laborversuchen bei der Friedrich Alexander Universität (FAU) Erlangen-Nürnberg sowie Verbrennungsversuchen, die von den Partnern Fraunhofer Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik (UMSICHT) in Sulzbach-Rosenberg und dem Lehr- und Forschungsgebiet Technologie der Energierohstoffe (TEER) der Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule (RWTH) Aachen im Technikumsmaßstab durchgeführt wurden, fanden Feldversuche bzw. Messkampagnen unter Einsatz nanopartikelhaltiger Materialien in der MVA Weisweiler statt. Damit wurde die Übertragbarkeit von Filtertechnik und Analysemethoden in die Praxis geprüft. Bei den Versuchen kamen Filter der Fa. Herding sowie der Fa. Junker Filter zum Einsatz. Um den Wert der Optimierung der Filtersysteme für den Schutz von Mensch und Umwelt erfassen zu können, wurden ein Teil der jeweils im Abgas verbliebenen Partikel hinsichtlich ihrer toxikologischen Profile von der Martin-Luther-Universität (MLU) Halle-Wittenberg untersucht und verglichen.

Ergebnisse

Filtertechnik

Der Einsatz von konditionierten Rauchgasfiltern der Fa. Herding ermöglicht es, durch die aufgebrachte Filterhilfsschicht (Precoat-Material), die Nanopartikelkonzentration auf wenige $\mu\text{g}/\text{m}^3$ zu reduzieren. Dabei lässt sich dieses Precoat-Verfahren, je nach Temperaturstabilität des eingesetzten Filtermediums, bis 400°C Rauchgastemperatur anwenden. Gemäß den erfolgten Untersuchungen reichen für eine hinreichend hohe Abscheideleistung von Partikelgrößen unterhalb $1\ \mu\text{m}$ ca. 100 – 200 g Precoat-Material pro Quadratmeter

installierter Filterfläche aus. Emissionen von Nanopartikeln können durch den standardmäßig verwendeten Mischnadelfilz der Fa. Junker Filter fast vollständig unterbunden werden, wenn insbesondere die Betriebsparameter Filterdruckverlust und Anströmgeschwindigkeiten geeignet gewählt werden. Im Rahmen des Projekts konnte gezeigt werden, dass stets ein Mindestdruckverlust von 500 Pa aufrechterhalten werden sollte. In diesem Fall beträgt der größenabhängige Abscheidegrad für Nanopartikeln im Größenbereich von 5 bis 40 nm mindestens 99,95 %. Je höher dieser Wert gewählt wird, desto besser ist die Abscheideleistung des Filters. Hinsichtlich der Anströmgeschwindigkeit des Filters ist es für den Rückhalt von Nanopartikeln von Vorteil diese möglichst klein zu wählen. Gegenüber konventionellen Filtermedien z.B. den Mischnadelfilzen aus PTFE- und PI-Fasern reduzieren die PTFE-Membranfiltermedien das bereits niedrige Emissionsniveau der nanoskaligen Partikel weiter.

Thermische Abfallbehandlung in der MVA Weisweiler

In den Technikumsversuchen von Fraunhofer UM-SICHT und RWTH Aachen sowie den Laborversuchen an der FAU Nürnberg-Erlangen konnte gezeigt werden, dass sich die Nanopartikel vor allem in der Rostasche wiederfinden und dass mit bestehender Filtertechnik bzw. verfügbaren Filtermaterialien die Nanopartikel weitestgehend abgeschieden werden können. Um die Erkenntnisse der Versuche an einer großtechnischen Anlage zu verifizieren, wurden Verbrennungsversuche

mit nanoskaligem Bariumsulfat an der MVA Weisweiler durchgeführt. „Zur Bestimmung der Verteilungspfade und der Wiederfindungsraten von Barium in den verschiedenen Rückständen wurden, neben der mit dem Abfall eingebrachten Menge an Barium, auch die Frachten in den Rückständen Rostasche, Kesselasche sowie Flugasche ermittelt. Dabei wurde der Bariumgehalt aus den Referenzmessungen berücksichtigt und verrechnet. Die Ergebnisse der Bilanzierung zeigt Abbildung 3.1.7.1. Die prozentualen Werte geben jeweils den Anteil der Bariummenge an, der an der markierten Stelle im Verhältnis zur insgesamt zugeführten Menge wiedergefunden wurde. Es wird deutlich, dass der mit Abstand größte Anteil des Bariums (59,1 % der dosierten Menge) am Messpunkt E1, also mit der Rostasche, ausgetragen wird. Die beiden rot markierten Stellen kennzeichnen die Messpunkte im Abgas und verdeutlichen, dass die Abscheidung von Barium durch die installierten Gewebefilter gewährleistet wird: Während im Rohgas noch ein Bariumanteil von 1,3 % ermittelt wurde, lag der im Reingas ermittelte Wert deutlich unter 1 ppm.“ [2]

Toxikologische Untersuchungen

Eine der Kernfragen des Projekts war der Vergleich der Wirkungsprofile von Bariumsulfat-Nanopartikeln vor und nach dem Durchlaufen einer thermischen Behandlung. Beim Vergleich der Zytotoxizitäten von nano- und mikroskaligen BaSO₄-Nanopartikeln vor und nach Verbrennung im Technikum, sowie Partikeln aus dem Rauchgas der Verbrennung von Holzpellets ohne Zu-

gabe von Partikeln war kein signifikanter Unterschied zwischen thermisch behandelten und unbehandelten Bariumsulfat-Partikeln nachweisbar. Nur beim Referenzmaterial ohne Nanopartikelzugabe konnte nach 72 h Inkubationszeit eine signifikante toxische Wirkung festgestellt werden, die allerdings auf sauer reagierende Begleitstoffe aus der Verbrennung zurückgeführt wird. Beim Vergleich der Zytotoxizitäten von Partikeln bis zu 200 nm Größe aus dem Rauchgas der MVA Weisweiler mit und ohne Zugabe von Bariumsulfat-Nanopartikeln, sowie unverbrannten BaSO₄-Nanopartikeln war ebenfalls kein signifikanter Unterschied zwischen verbrannten und unverbrannten Bariumsulfat-Nanopartikeln nachweisbar. Auch der Vergleich der Zytotoxizitäten von geglühten und ungeglühten BaSO₄-Nanopartikeln zeigte keine signifikanten Unterschiede. Zusammengefasst legen diese Resultate den Schluss nahe, dass sich die Wirkungsprofile von Bariumsulfat-Nanopartikeln vor und nach dem Durchlaufen thermischer Behandlungen nicht signifikant unterscheiden. Der Mechanismus der toxischen Wirkungen der Bariumsulfat-Nanopartikel auf die Zellkulturen konnte im Teilprojekt nicht vollständig aufgeklärt werden. Er scheint jedoch nicht in erster Linie auf der Induktion von oxidativem Stress zu beruhen. Für die Risikobewertung dieser Partikel sind daher weitere Studien zur Aufklärung des Wirkungsmechanismus erforderlich. Möglicherweise leisten freigesetzte Bariumionen einen Beitrag zur Toxizität.

Verwertung

Das Verbundvorhaben lieferte wichtige Impulse für zukünftige Forschungsarbeiten. Ausgehend von der erarbeiteten Datengrundlage können weitere Fragestellungen wissenschaftlich fundiert bearbeitet werden. Den beteiligten Industriepartnern vor allem den Filterherstellern und dem Zulieferer wurde ein Wissensvorsprung im internationalen Vergleich ermög-

licht und somit die deutsche Industrie gestärkt. Neben der Einordnung der Leistungsfähigkeit ihrer Produkte konnten Handlungsfelder identifiziert und spezifiziert werden sowie mögliche Optimierungspotenziale aufgezeigt werden. Die Forschungsinstitute und Universitäten konnten mit dem genannten Forschungsprojekt ihre wissenschaftliche aber auch technische Expertise im Bereich Mess-, Filtertechnik und Abgasreinigung zusammen mit mittelständischen Unternehmen erweitern und vertiefen. Im Bereich Nanopartikelabscheidung gab und gibt es noch einen erheblichen Forschungs- und Entwicklungsbedarf, dem sich die Partner zusammen mit den mittelständischen Unternehmen gerne annehmen möchten. Aus wissenschaftlicher Sicht konnte nach diesem Projekt, speziell eine Aussage bei der Verbrennung nanopartikelhaltigen Abfalls dahingehend getroffen werden, inwiefern sich nach dem Heißgasfilter der Rauchgasreinigung im Reingas Nanopartikel befinden und ob dadurch eine potenzielle Gefahr für Mensch und Umwelt ausgeht. Aus technischer Sicht konnte die Abscheidung der Nanopartikel mit den eingesetzten Heißgasfiltern ermittelt werden. Einflussfaktoren wie das eingesetzte Nanomaterial aber auch Prozessparameter der Verbrennung (Volumenströme, Temperatur) bzw. Filterparameter wie (Precoatingmaterial, Filterkerzen) konnten ebenso bestimmt werden. Im Rahmen des Projekts wurden verschiedene Bachelor- und Masterarbeiten durchgeführt sowie die Ergebnisse auf verschiedenen Tagungen der interessierten Öffentlichkeit vorgestellt. Weiterhin wurden die Ergebnisse in renommierten internationalen Zeitschriften veröffentlicht [2-4]. Die Forschungsergebnisse wurden bzw. werden für die Anfertigung von Dissertationen genutzt.

Literatur

- [1] Baran, P.: MESSPROTOKOLL, BMBF Forschungsvorhaben, FKZ: 03X3578 NanoEmission, Verbrennungsversuche unter Praxisbedingungen in der MVA Weisweiler: technische Umsetzung und Ergebnisse; Aachen: TEER RWTH Aachen, 2016.
- [2] Baran, P.; Quicker, P.: Verbleib Und Verhalten von Nanopartikeln Bei Der Abfallverbrennung. Österreichische Wasser- und Abfallwirtschaft 2017, 69 (1-2), 51-56. <https://doi.org/10.1007/s00506-016-0362-z>
- [3] Förster, H.; Thajudeen, T.; Funk, C.; Peukert, W. Separation of Nanoparticles: Filtration and Scavenging from Waste Incineration Plants. Waste Manag. 2016, 52, 346-352. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.03.050>
- [4] Part, F.; Berge, N.; Baran, P.; Stringfellow, A.; Sun, W.; Bartelt-Hunt, S.; Mitrano, D.; Li, L.; Hennebert, P.; Quicker, P.; Bolyard, S.C.; Huber-Humer, M.: A Review of the Fate of Engineered Nanomaterials in Municipal Solid Waste Streams. Waste Manag. 2018, 75, 427-449. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.02.012>

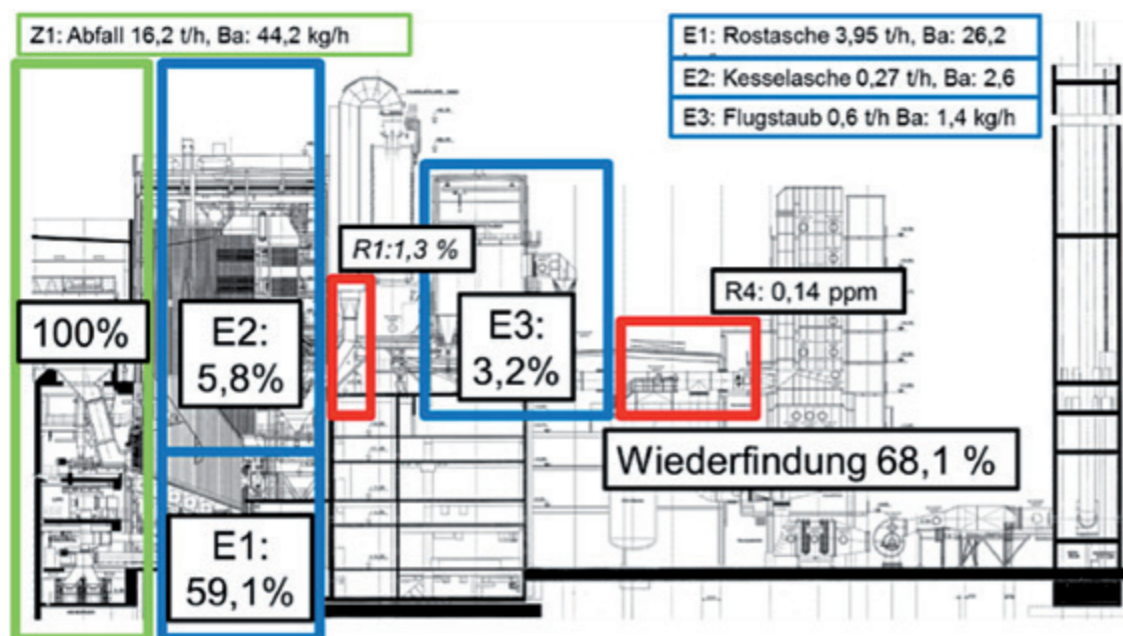


Abbildung 3.1.7.1 Bilanzierung der Barium-Mengen in der MVA Weisweiler [1]

3.1.8 Projekt KomMa – Nanoskalige Seltenerd-freie Magnete und Magnetkomposite, FKZ 03X3582A

Einleitung

Magnetwerkstoffe und insbesondere Permanentmagnete sind wesentliche Leistungskomponenten in heutigen elektrischen Systemen. Anwendungen mit hohem Stückzahl- und Massenbedarf sind z.B. Elektromotoren für die Industrieautomatisierung und Generatoren für die Energiewandlung. Es wird erwartet, dass der zukünftige Bedarf leistungsfähiger und kostengünstiger Magnete durch den Ausbau der regenerativen Energien, vorwiegend der Windenergie und der Elektromobilität überproportional anwachsen wird. Heutige Hochleistungs-Permanentmagnete in diesen Anwendungsgebieten basieren fast ausschließlich auf intermetallischen Verbindungen der Seltenerd-Metalle im System Nd-Fe-B und unterliegen deshalb der Preis-, Versorgungs- und Ressourcensituation der Seltenen Erden Problematik. Die geographisch begrenzte Verfügbarkeit von Neodym und im speziellen des Dysprosiums (bei gleichzeitigem starken Anstieg des Bedarfs) macht es dringend erforderlich nach Alternativen zu Seltenerd-basierten permanent-magnetischen Werkstoffen bzw. zu einer Minderung der benötigten Menge an Seltenen Erden (insbesondere Dy und Nd) zu suchen. Hieran forschte das interdisziplinär aufgestellte Konsortium aus grundlagenorientierten Forschungsinstituten (EAH Jena, TU Darmstadt) und Magnethersteller (TRIDELTA Hartferrite GmbH) und Anwender (Siemens AG).

Projektbeschreibung

KomMa setzte sich zum Ziel, neuartige werkstoffliche Konzepte für Magnetwerkstoffe zum Einsatz in Stromgeneratoren und Elektromotoren (u.a. für Elektrofahrzeuge) zu erforschen und zu erproben, um den Anteil an Seltenerd-basierten Permanentmagneten (PM) zu reduzieren oder vollständig zu vermeiden. Hierfür wurden zum einen nanoskalige Komposite aus hart- und weichmagnetischen Komponenten, die im weitesten Sinne dem sog. Exchange-Spring-Konzept folgen, sowie optimierte Hartferrite und zum anderen polykristalline Magnete auf Basis spezieller Eisen-Nitride, die das Potenzial für Sättigungswerte über den von Nd-Fe-B aufweisen, sowie davon abgeleitet Komposite untersucht und hergestellt.

Der Lösungsansatz des Vorhabens basierte auf der arbeitsteiligen Erschließung der Leistungspotenziale der Werkstoffsysteme Ferrit, Ferro-Nitrid und deren abgeleiteten Komposite sowie der Verständnisbildung zu Synthese und magnetischem Verhalten. In Verbindung mit diesem Wissensaufbau wurden mittels Herstellung und Erprobung von Prototypwerkstoffen die industriellen Anwendungspotenziale, insbesondere für Windkraftgeneratoren und elektrische Antriebe sowie die Möglichkeiten einer kommerziellen Fertigung, auch unter dem Aspekt des Ressourcenaufwands, ermittelt.

Im Verlauf des Projekts wurden sowohl die Synthese von dünnen Schichten als auch von Nanopartikeln der Ferro-Nitrid Phase untersucht. Ziele waren hierbei eine phasenreine Herstellung und Bestimmung der magnetischen Eigenschaften als auch der thermischen Stabilität. Zudem wurde das Potential für die Herstellung austauschgekoppelter Systeme aus Ferro-Nitrid Partikeln in Verbindung mit Ferrit als hartmagnetischer Phase erforscht.

Ein wesentlicher Teil des Verbundprojekts befasste sich mit der Verbesserung der Eigenschaften von Seltenerd-freien Hartferriten. Hierbei wurden sowohl Bottom-Up als auch Top-Down Syntheserouten sowie die Möglichkeit der Herstellung austauschgekoppelter Magnete auf Ferritbasis und Herstellprozesse hinsichtlich einer verbesserten Ressourceneffizienz (z.B. Energieeinsparung) untersucht.

Für die Synthese nanoskaliger Strontiumhexaferritpartikel < 100nm wurden unterschiedliche Methoden wie nasschemische Fällungsreaktionen und Sol-Gel-Verfahren unter Verwendung von Citratprekursoren ohne Vernetzerreagenzien untersucht. In komplementären Experimenten wurde die Eignung von Mahlverfahren für die Synthese von Submikrometerpartikel im Bereich und unterhalb der kritischen Eindomänengröße betrachtet. Zur Erhöhung der Koerzitivfeldstärke wurden verschiedene Additive beigefügt und die Stabilität der Pulver unter reduktiven Bedingungen erforscht.

Auf dem Weg vom Magnetpulver zum Magneten wurden verschiedene Kompaktierungsmethoden untersucht. Ziel dabei war es die im Pulver vorhandenen

hervorragenden magnetischen Eigenschaften zu konservieren und zugleich einen vollverdichteten und mechanisch stabilen Volumenkörper zu erzeugen. Ein besonderes Augenmerk wurde auf die Unterdrückung von ungünstigem Kornwachstum z.B. durch Sinteradditive und einen gezielten Energieeintrag gelegt.

Weiterhin wurden die im Projekt hergestellten Hartferritpulver wurden mit ausgewählten weichmagnetischen Materialien mit dem Ziel kombiniert austauschgekoppelte Magnete herzustellen. Es wurden u.a. die physikalische Verteilung der Phasen, insbesondere der Ausdehnung der weichmagnetischen Phase, und die Phasenstabilität unter reduktiven Bedingungen betrachtet. Diese sind wichtige Merkmale die Ausbildung der beabsichtigten magnetischen Kopplung.

Begleitet wurden die grundlegenden Synthesen, die weitgehend im Labormaßstab erfolgten, durch ein umfangreiches Charakterisierungsprogramm der erzeugten Materialien und theoretische Arbeiten. Die Ansätze mit dem größten Erfolgspotential wurden auf ihre Eignung für die industrielle Serienfertigung untersucht und das Ressourceneinsparpotential betrachtet. Die Funktionalität der im Projekt erarbeiteten Prozesse und Magnete für die industrielle Anwendung wurde anhand eines Demonstrators in Form eines Rotors für einen Elektroantrieb charakterisiert.

Ergebnisse

Die Untersuchungen an Ferro-Nitriden zeigen eine spontane Magnetisierung, die im Bereich von Seltenerd-Permanentmagneten liegt, jedoch ist die Koerzitivfeldstärke wesentlich geringer. Daher kann $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ als magnetisch semi-hart betrachtet werden und ist weniger für den Einsatz als Permanentmagnet geeignet. Vorstellbar ist die Verwendung als Phase mit hoher Magnetisierung in einem austauschgekoppelten Magneten. Jedoch ist aus theoretischen Überlegungen eine weitere Reduktion der Partikelgröße unter eine Schwelle von 32 nm notwendig. Dennoch konnte auch mit den im Projekt hergestellten Partikeln in Verbindung mit Ferrit als hartmagnetischer Phase eine Remanenzüberhöhung realisiert werden. Dies stellt einen ersten Erfolg auf dem Weg zu einem austauschgekoppelten System dar und zeigt das Potential auf. Die erforschten Syntheseverfahren zur Herstellung nanoskaliger Strontiumhexaferritpartikel zeigen, dass die Wahl einer möglichst geringen Kalzinierungstemperatur von großer Bedeutung für die Synthese möglichst kleiner Partikel ist. Zudem

beeinflusst die Phasenzusammensetzung der erhaltenen Synthesestufen die zu verwendenden Kalzinierungstemperaturen maßgeblich. Dabei hat sich gezeigt, dass im Prozessverlauf die Bildung von Hämatit als Zwischenphase zu vermeiden ist. Hingegen kann Maghemit in Verbindung mit Strontiumcarbonat bereits bei einer Kalzinierungstemperatur von 750 °C in phasenreinen Hexaferrit mit guten magnetischen Eigenschaften umgewandelt werden.

In einem weiteren Ansatz konnte mittels mechanochemischer Synthese Submikrometerpartikel im Bereich und unterhalb der kritischen Eindomänengröße hergestellt werden. Es wurde erkannt, dass die hochenergetische Vermischung der Ausgangsstoffe eine reduzierte Kalzinierungstemperatur und somit kleine Partikel ermöglicht. Des Weiteren hat sich gezeigt, dass ein Ausheilschritt in einer Salzsäure im Anschluss an einen Mahlschritt zu ausgezeichneten magnetischen Eigenschaften des Ferritpulvers führt. Für die Herstellung möglichst hochkoerzitiver Pulver wurde der Einfluss von Aluminium untersucht. Es stellte sich heraus, dass aluminiumsubstituierte Hexaferrite eine höhere Stabilität unter reduktiven Bedingungen aufweisen.

Hexaferrit wird überwiegend aus Eisenoxid hergestellt, enthält also in großen Anteilen die häufigen und gut verfügbaren Elemente Eisen und Sauerstoff. Von großem Vorteil ist in Hinblick auf nachhaltigem Umgang mit Ressourcen, dass das verwendete Fe_2O_3 als Abfallprodukt bei der Stahlproduktion anfällt. Der weltweit zunehmende Bedarf an Stahl und die daraus resultierende Abfallzunahme führt auch zukünftig zu einer ausreichenden Versorgungssituation. Des Weiteren wirkt sich die Möglichkeit des direkten Recyclings von Produktionsausschuss positiv auf einen geringen Ressourcenverbrauch aus. Generell ist die Magnetherstellung ein energieintensives Unterfangen. Im Verlauf des Projekts gelang es auf Basis der Erkenntnisse aus grundlegenden Untersuchungen die industrielle Prozessführung aus energetischen Gesichtspunkten zu optimieren. Durch die Reduktion sowohl von Kalzinier- als auch Sintertemperatur gelang es den Energieverbrauch deutlich zu verringern. Zudem konnten die Mahldauern um ca. 25 % verringert werden. Dies ermöglicht CO_2 Einsparungen von ca. 260 kg CO_2 pro Tonne hergestelltem Ferrit bei gleichzeitig geringfügig besseren Magneteigenschaften. Die Eignung der ressourceneffizient hergestellten Magnete wurde mit dem Aufbau und Betrieb eines Motors dargestellt und spiegeln sich in den Motorenkennwerten wider.

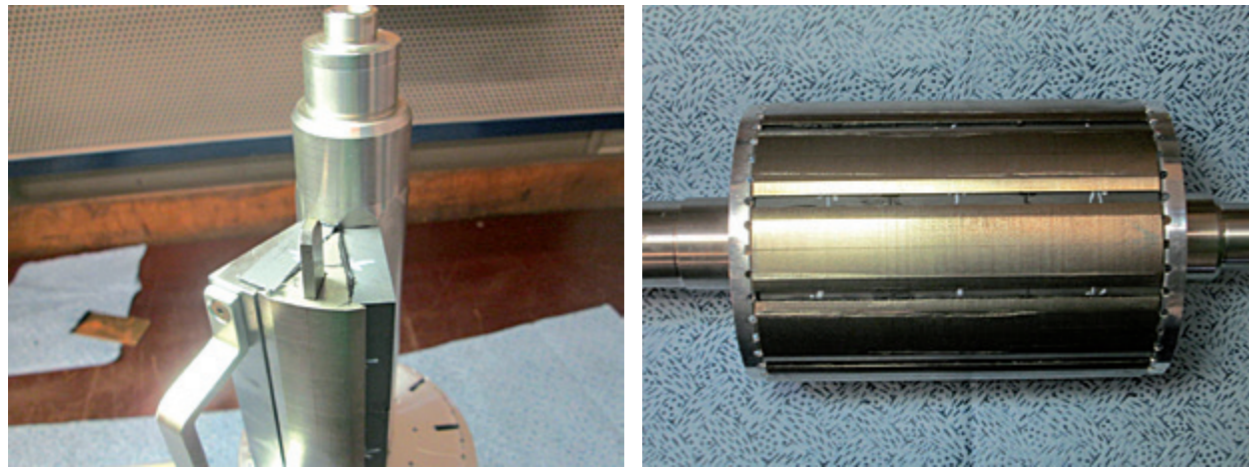


Abbildung 3.1.8.1 links: senkrechter Aufbau der Ferritmagnete auf die Welle und verkleben mit Elektroblechpaketen. Rechts: Rotor mit Ferritmagneten

Verwertung

Das Preisniveau der Seltenen Erden ist nach dem steilen Anstieg in den Jahren 2011/2012 wieder auf ein moderates Niveau zurückgegangen. Dennoch ist sich das Konsortium einig, dass die Forschung an neuen bzw. verbesserten alternativen Magnetmaterialien weiter betrieben werden muss, um die Unabhängigkeit der angespannten Ressourcensituation zu erhöhen. Dies insbesondere in Hinblick auf die erwarteten stark ansteigenden Bedarfe für leistungsstarke Dauermagneten in der Zukunft für die Elektromobilität, dem Ausbau der Windenergie, die Robotik und Automatisierung von Produktionstechniken. Des Weiteren sind neue Materialien mit magnetischen Eigenschaften zwischen klassischem Hartferrit und Seltenerd-basierten Dauermagneten interessant für neue Anwendungen und können einen Beitrag zu disruptiven Technologien leisten. Obwohl die Leistungsfähigkeit der im Projekt erforschten Hartferri-

te weiterhin deutlich unterhalb von Seltenerd-basierten Magneten liegt, hat das Projekt gezeigt, dass dennoch Motoren mit ähnlichem Eigenschaftsprofil gebaut werden können. Für die Entscheidung der Substitution von Seltenerd-basierten Magneten durch Ferritmagnete ist neben der technischen Realisierbarkeit jedoch auch immer die ökonomische Situation für den Einsatz unterschiedlicher Konzepte in der Fertigung und bezüglich des Produktportfolios ein Entscheidungskriterium. Im Zuge einer gesteigerten Unabhängigkeit einzelner Materialien ist auch zukünftig eine Überarbeitung und Optimierung von Maschinendesigns unter Berücksichtigung der Magneteigenschaften und des genauen Anforderungsprofils notwendig. Dies fördert und ermöglicht perspektivisch auch die Innovation bei elektrischen Antrieben und Generatoren insbesondere für zukünftige Anwendungen. Dazu gehören die Elektromobilität genauso wie elektrisches Fliegen oder voll-elektrische Schiffsantriebe.

Literatur

- Bohlender, C.; Dirba, I.; Gutfleisch, O.; Kahnes, M.; Karmazin, R.; Krispin, M.: Nanoskalige Seltenerd-Freie Magnete Und Magnetkomposite – Abschlussbericht zum Projekt KomMa : Projektlaufzeit: 01.05.2013-30.04.2016; Siemens AG, Corporate Technology: München, 2016. <https://doi.org/10.2314/GBV:881238406>
- Dirba, I.; Yazdi, M. B.; Radetinac, A.; Komissinskiy, P.; Flege, S.; Gutfleisch, O.; Alff, L.: Growth, Structure, and Magnetic Properties of Γ' -Fe₄N Thin Films. *J. Magn. Magn. Mater.* 2015, 379, 151–155. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.12.033>
- Dirba, I.; Komissinskiy, P.; Gutfleisch, O.; Alff, L.: Increased Magnetic Moment Induced by Lattice Expansion from α -Fe to α' -Fe₈N. *J. Appl. Phys.* 2015, 117 (17), 173911. <https://doi.org/10.1063/1.4919601>
- Rhein, F.; Karmazin, R.; Krispin, M.; Reimann, T.; Gutfleisch, O.: Enhancement of Coercivity and Saturation Magnetization of Al₃⁺ Substituted M-Type Sr-Hexaferrites. *J. Alloys Compd.* 2017, 690, 979–985. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2016.08.085>
- Rhein, F.; Helbig, T.; Neu, V.; Krispin, M.; Gutfleisch, O. In-Situ Magnetic Force Microscopy Analysis of Magnetization and Demagnetization Behavior in Al₃⁺ Substituted Sr-Hexaferrite. *Acta Mater.* 2018, 146, 85–96. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.12.010>

3.1.9 Projekt SubsTungs – Substitution von Wolfram in Verschleißschutzschichten, FKZ 03X3584A

Einleitung

Das Auftragschweißen von Bauteilen ist eine Verschleißschutztechnologie, die sich in vielen Anwendungen insbesondere für die Herstellung von verschleißbeständigen Beschichtungen bewährt hat. Die verschleißmindernde Wirkung der Schichtwerkstoffe beruht darauf, dass sie hart sind und Hartstoffe enthalten, die sich den furchenden mineralischen Partikeln in den Weg stellen. Sind die Hartstoffe im Schichtwerkstoff härter und ihre Bruchzähigkeit höher als die angreifenden Mineralpartikel steigt der Verschleißwiderstand mit zunehmendem Volumenanteil an Hartstoffen insbesondere dann, wenn ihre Größe die Breite der Verschleißfurchen überschreitet [1]. Legierungen zum Auftragschweißen sind im einfachsten und kostengünstigsten Fall Fe-Basis Werkstoffe, die bis zu 30 Gew.-% Cr und 6 Gew.-% C enthalten. Die hohe Legierungskonzentration führt zur Ausscheidung von FeCr-reichen Karbiden des Typs M₇C₃, die mit einer Mikrohärtigkeit von bis zu 1600 HV_{0,05} oberhalb der Härte von Quarz liegen [2]. Derartige Legierungen werden in der Regel als Fülldraht (FD) mit Durchmesser bis zu 3,2 mm verschweißt und können in vielen Anwendungsfällen dem Angriff von Mineralen widerstehen. Einige Legierungsvarianten enthalten Nb, V, Ti sowie zusätzlich bis zu 2 Gew.-% Bor, durch die hochharte Karbide, Karboboride und Boride aus der Schmelze ausgeschieden werden können. In zahlreichen anderen Anwendungen (z. B. Schaufeln von Baggern, Zerkleinerungswerkzeuge in der Erzgewinnung, Förderschnecken und Dekanter, Werkzeuge in der Polymerverarbeitung) reicht der Verschleißwiderstand von Legierungen mit ausgeschiedenen Hartphasen bzw.-stoffen nicht aus. Hier haben sich wolframkarbidhaltige Schichtwerkstoffe etabliert, bei denen Wolframkarbid (WC) oder Wolframschmelzkarbid (WSC) als Hartstoff von außen zugegeben wird und nicht aus der Schmelze erstarrt. In Auftragschweißlegierungen wird insbesondere das Wolframschmelzkarbid verwendet, weil es bei einer Mikrohärtigkeit von 2200 – 2400 HV_{0,05} eine beachtliche Bruchzähigkeit von 6 – 8 MPa \cdot m mitbringt, was aus der Zweiphasigkeit einer feinen eutektischen Struktur der Phasen WC und W₂C herrührt [3, 4]. Durch die Auftragschweißtechnologie lassen sich bis zu 40 Vol.-% (entspricht ca. 60 Gew.-%) an Wolframkarbid in die Schichten einbringen. Die Metallmatrix der heute

verwendeten Schichtwerkstoffe ist auf Ni-Basis aus dem System NiBSi, weil der durch B und Si bedingte niedrige Schmelzpunkt ein Aufschmelzen und Wiedererstarren der Wolframkarbide weitestgehend verhindert [5, 6, 7]. Da NiBSi-Legierungen bei geringen Prozesstemperaturen verarbeitet werden, ist die Auflösungsneigung der Wolframkarbide deutlich geringer als in einer Fe-Matrix, in der WSC aufgelöst und in großen Volumenanteilen als sprödes γ -Karbide ($\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$) wieder ausgeschieden wird [8]. Da Wolfram gemäß mehreren Studien zu den kritischen Rohstoffen gehört, war das Gesamtziel des Verbundvorhabens die Entwicklung hochverschleißbeständiger wolframfreier Auftragschweißlegierungen. Wolframkarbid soll durch andere in Europa verfügbare und zugleich kostengünstige Hartstoffe ersetzt werden. Die Materialkosten der Auftragschweißung sollen zusätzlich durch die Substitution der bisher verwendeten Ni-Matrizes durch kostengünstige martensitisch härtbare Fe-Basis-Matrizes realisiert werden. Als Hartstoffe wurde auf die Nutzbarmachung von Aluminiumoxid-Zirkondioxid (AlZrO) als Hartstoffsubstitution fokussiert.

Projektbeschreibung

Die Aufgabenstellung, Wolframkarbid in Auftragschweißlegierungen zu substituieren, basiert auf den wirtschaftlichen Zwängen, welche unterstützt durch die Monopolstellung der herstellenden Länder auf den Anwendern in Deutschland lastet. An der Stelle von Wolframkarbid wurde im Rahmen des Forschungsvorhabens der alternative Hartstoff AlZrO betrachtet. Die Anbindung der prinzipiell schlecht einzubindenden oxidischen Hartstoffe wurde durch CVD- bzw. PVD-Beschichtungen erreicht. Hierzu wurden Transferschichten wie z. B. Ti, TiN, TiC sowie mehrlagige Schichten auf unterschiedlichen Hartstoffen (SiC, Al₂O₃, AlZrO, ZrO₂, Si₃N₄) abgeschieden und die sich einstellenden Grenzflächen zwischen Hartstoff und Metallmatrix grundlegend untersucht. Zudem erfolgten Hochtemperaturbenetzungsversuche zur Abbildung der Adhäsionsneigung der unterschiedlichen Benetzungssysteme mit metallischen Schmelzen als Funktion der Temperatur und Zeit. Parallel zu diesen Untersuchungen erfolgte die Entwicklung geeigneter Metalllegierungen und Verarbeitungstechnologien. Dabei ging die Materialentwicklung

mit den Entwicklungen zur Beschichtungstechnologie und der Verarbeitungstechnologie Hand in Hand, so dass technologische Restriktionen bezüglich der Handhabung und der Verarbeitbarkeit der neuentwickelten Werkstoffe vermieden wurden. Zu diesem Zweck erfolgte die Entwicklung einer neuen hartphasenhaltigen Legierung auf Basis computergestützter Methoden. Die Ergebnisse wurden entsprechend durch experimentelle Untersuchungen an Laborschmelzen validiert, sodass durch Iterationsschleifen bezüglich etwaiger Anpassungen hinsichtlich Härte, Verarbeitungstemperatur, Benetzungsverhalten und Sauerstofflöslichkeit optimale Legierungen evaluiert werden konnten. Die als optimal bewerteten Werkstoffe wurden nachfolgend in einem industriellen Maßstab zu Schweißzusatzwerkstoffen verarbeitet und mittels Auftragschweißen Panzerschichten hergestellt. Problematisch erwies sich die geringe Dichte der verwendeten Hartstoffe während des Auftragschweißens, was mit einem Aufschwimmen der Hartstoffe im Schweißschmelzbad gekennzeichnet war. Diesem Problem wurde einerseits durch die Herstellung von AlZrO₂-haltigen Agglomeraten mit angepasster Dichte und der Nutzbarmachung der Technologie des Super-Solidus-Flüssigphasensinterns begegnet. Bei der letzteren Sintertechnologie wird das vorlegierte und mit Hartstoffen vermengte Pulvergemisch auf eine Temperatur zwischen Solidus- und Liquidustemperatur erwärmt, sodass sich eine partiell flüssige Phase ausbildet, die sowohl die Hartstoffbenetzung als auch die Werkstoffverdichtung durch Sintern fördert. Auf Basis von Schweißversuchen und der nachfolgenden metallkundlichen Untersuchung der hergestellten Verschleißschutzschichten konnten optimale Prozessfenster ermittelt werden. Tribologische Untersuchungen im Labor als auch unter realen Betriebsbedingungen bestätigten letztendlich die positiven Entwicklungen innerhalb des durchgeführten Projektes „Substungs“. Zum Erreichen der oben genannten Ziele hat sich ein Projektkonsortium zusammengefunden, das die gesamte Prozesskette von der Werkstoff- und Verfahrensentwicklung (BTU, RUB, Eldec), der Herstellung der Schweißzusatzwerkstoffe (Reiloy, DURUM) sowie der Anfertigung von Demonstratoren und der Durchführung ihrer Erprobung unter Praxisbedingungen (RWE, Vattenfall, Impuls) abbildete. Während die Fa. Reiloy in erster Linie die Technologie zur Herstellung des neu zu entwickelnden Metallpulvers erarbeitete sowie dieses auf seinen Anlagen verarbeitete, hatte die Fa. Eldec die Aufgabe eine, auf die neue InduClad-Technologie abgestimmte Induktionsanlagentechnologie zu entwickeln. Mit dem Lehrstuhl Werkstofftechnik der Ruhr-Universität Bochum

(RUB) und der Fertigungstechnik/Tribologie der BTU C-S stand eine erfahrene Forschungs- und Entwicklungsbasis zur Verfügung, mit der die Werkstoff- und Technologieentwicklung im Labormaßstab realisiert und gemeinsam mit den beteiligten Unternehmen von der Laborebene in die industrielle Umgebung übertragen wurde.

Ergebnisse

Im Rahmen des Vorhabens konnte die anvisierte Zielstellung erreicht werden. So wurde durch die Auswertung von Demonstratorversuchen an beschichteten Vorschneidern von Tagebaubaggern nachgewiesen, dass das neuentwickelte Werkstoffkonzept und die dazugehörige Beschichtungstechnologie eine mindestens so hohe Standzeit wie konventionelle Schichtsysteme auf NiBSi+WSC-Basis aufweisen. Die damit verbundene Rohstoffeffizienz ist aus mehreren Gründen als hoch einzustufen. Einerseits konnten neue Werkstoffe auf Fe-Basis entwickelt werden, die wegen der Möglichkeit zur martensitischen Härtung aus der Schweißhitze gegenüber den konventionellen Ni-Basislegierungen eine höhere Härte und somit auch Verschleißbeständigkeit unter den hier betrachteten tribologischen Belastungen aufweisen. Dadurch ergibt sich aufgrund der höheren Standzeit ein höherer Werkstoffausnutzungsgrad. Andererseits konnte die Einbindung ionischer Hartstoffe als Substitutionskandidat für W-haltige Hartstoffe erfolgreich realisiert werden. Zu Beginn des Vorhabens wurden Ti-haltige Transferschichten auf die Hartstoffe appliziert, sodass diese metallurgisch in die Fe-Basismatrix eingebettet werden können. Als Bewertungsgrundlage für die Hartstoffeinbindung in die Metallmatrix erfolgten Benetzungsversuche, bei denen Prozessparameter wie die Temperatur, Zeit und Atmosphäre abgebildet werden konnten (Abbildung 2.1.11.1 a). Eine sukzessive Weiterentwicklung der Legierung und der Erarbeitung eines grundlegenden Verständnisses der Grenzfläche Metallmatrix-Oxidkeramik ermöglichte letztendlich einen partiellen Verzicht auf die Ti-Beschichtung. So zeigten Benetzungsversuche bei erhöhter Temperatur ein ausreichend hohes Benetzungsverhalten von Oxidkeramiken durch Metallschmelzen, die eine hohe Sauerstofflöslichkeit besitzen (vgl. Abbildung 2.1.11.1 b). Auf Basis der vorliegenden Werkstoffe wurde die Prozesstechnik entsprechend der zu verwendenden Prozessparameter angepasst. Beim Verarbeiten der Hartstoffe mittels Auftragschweißen erfolgte ein ausgeprägtes Aufschmelzen dieser in dem Schmelzbad, sodass hier weitere technologische Maßnahmen er-

griffen wurden. Durch die Herstellung von Agglomeraten (siehe Abbildung 2.1.11.1 c) mit angepasster Dichte konnten diese mittels InduClad erfolgreich verarbeitet werden. Als Demonstratoren wurden Extruderzylinder, Vorschneidern von Baggerschaufeln und Werkzeuge aus dem Bereich der Agrartechnik erfolgreich mit den neuentwickelten Werkstofflösungen gepanzert. Die Praxistests zur Bewertung der Funktionalität der Neuentwicklungen bestätigt letztendlich das positive Ergebnis in der Form, dass von den neuen Werkstoffen im Vergleich zu konventionellen Panzerschichtkonzepten (NiBSi+WSC) eine mindestens so hohe Verschleißbeständigkeit ausgeht.

Verwertung

Die gewonnenen Erkenntnisse wurden bzw. werden schrittweise in die Praxis überführt. Um die Nutzung der

Projektergebnisse zu erreichen, war bzw. ist es erforderlich a) die Beschichtungstechnologie vom Labormaßstab in eine praxistaugliche Technologie zu überführen und b) die Herstellung der notwendigen Ausgangsprodukte (Matrix und Hartstoff) wirtschaftlich zu gestalten. Die Anpassung der Beschichtungstechnologie konnte nach Abschluss der Projektbearbeitung sehr deutlich den Forderungen einer kommerziellen Anwendung angepasst werden. So gelingt es nunmehr, die leichten oxidischen Hartstoffe kontinuierlich in Beschichtungen stoffschlüssig einzubetten. An der wirtschaftlichen Bereitstellung der notwendigen Matrixwerkstoffe und der angepassten Hartstoffe wird noch gearbeitet. Die Ergebnisse des Themas „Substungs“ verdeutlichen einen labortechnisch bestätigten Weg für Alternativen zu den mit wolframhaltigen Hartstoffen schweißtechnisch hergestellten, hoch abrasionsbeständigen Beschichtungen.

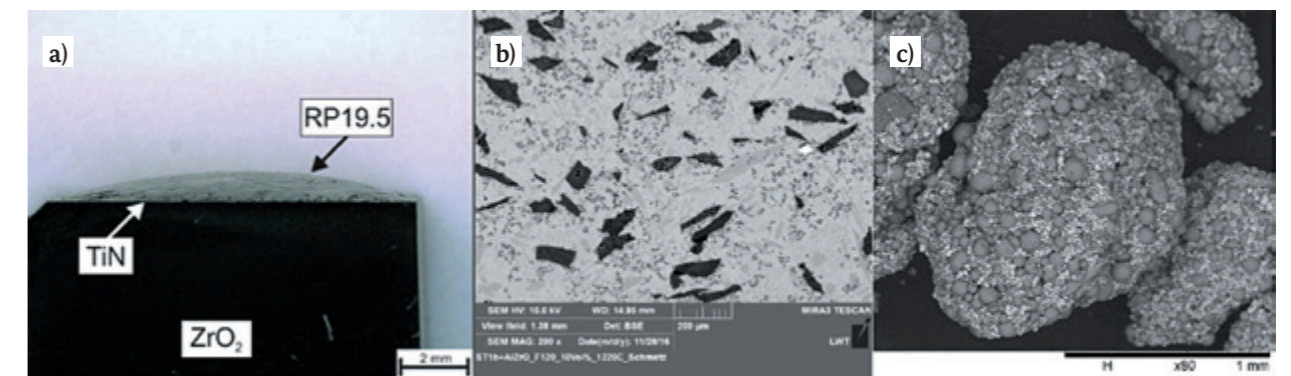


Abbildung 3.1.9.1 a) Benetzung der Oxidkeramik Al₂O₃ mit der neuentwickelten Metallschmelze, b) Gefüge des neuentwickelten Hartverbundwerkstoffs c) Agglomerate zur Vermeidung des Aufschwimmens von Oxidpartikeln in der Metallmatrix.

Literatur

- [1] Berns, H.; Theisen, W.: Eisenwerkstoffe – Stahl Und Gusseisen, 4. Auflage; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2008. ISBN 978-3-540-79955-9. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-79957-3>
- [2] Berns, H.: *Hartlegierungen Und Hartverbundwerkstoffe*; Berns, H., Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1998. ISBN 978-3-642-51506-4. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-51505-7>
- [3] Holleck, H.: Binäre Und Ternäre Carbid- Und Nitridsysteme Der Übergangsmetalle; Borntraeger, 1984. ISBN 978-3-443-23007-4.
- [4] Friedrich, C.; Berg, G.; Broszeit, E.; Berger, C.: Datensammlung Zu Hartstoffeigenschaften. *Materwiss. Werksttech.* 1997, 28 (2), 59–76. <https://doi.org/10.1002/mawe.19970280206>
- [5] Silva, P. A.; Weber, S.; Inden, G.; Pyzalla, A. R.: Influence of Hard Particle Addition and Chemical Interdiffusion on the Properties of Hot Extruded Tool Steel Compounds. *Mater. Sci. Eng. A* 2009, 516 (1–2), 193–200. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.03.048>
- [6] E. Floer, U. Szieslo: Plasmapulver-Auftragschweißen von Schieberenlementen für die Kernkraft. *Fachtagung – Verschleißschutz von Bauteilen durch Auftragschweißen*, Schweißtechnische Lehr- und Versuchsanstalt Halle GmbH, 2010, 14-21
- [7] Conde, A.; Zubiri, F.; De Damborenea, J. Cladding of Ni-Cr-B-Si Coatings with a High Power Diode Laser. *Mater. Sci. Eng. A* 2002, 334 (1–2), 233–238. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01808-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01808-1)
- [8] Theisen, W.; Packeisen, A. Abrasionsverhalten Hartstoffhaltiger Fe-Basis Werkstoffe. *Materwiss. Werksttech.* 2004, 35 (10–11), 736–740. <https://doi.org/10.1002/mawe.200400829>

3.1.10 Projekt RAVE-K – Ressourcensparende Aufbau- und Verbindungstechnik für edelmetallhaltige Kontaktwerkstoffe der Niederspannungstechnik, FKZ 03X3586A

Einleitung

Silberhaltige Kontakte sind die wichtigsten Bestandteile elektromechanischer Niederspannungsschaltgeräte. Sie haben die Aufgabe, Stromkreise zu schließen, vorübergehend oder auch für längere Zeit die Stromleitung zu gewährleisten und aus dem geschlossenen Zustand zuverlässig wieder zu öffnen. Die Hauptfunktionen, die elektrische Schalter und Kontakte damit übernehmen, sind das „Steuern und Regeln von Stromkreisen“ sowie insbesondere der „Schutz von Menschen und Anlagen“. Silber als das preiswerteste Edelmetall ist dafür unersetzbar. Es ermöglicht durch seine Oxidationsfreiheit eine insgesamt preiswerte luftoffene Gerätekonstruktion. Ein Ersatz durch unedle Metalle würde ein deutlich aufwändigeres Gerätedesign mit dem Einsatz von Schutzgas, Öl oder auch Vakuum erfordern. Ungefähr 40 % (ca. 3.000 t) des jährlichen industriellen Silberverbrauches werden in der Elektrotechnik verwendet. In Deutschland sind dies allein ca. 400 t Silber, die für die im Fokus des Verbundprojektvorhabens stehende wichtige Gruppe von industriellen Schaltgeräten benötigt werden. Der prinzipiell hohe und in den nächsten Jahren durch die wachsende Nachfrage aus Asien und Lateinamerika unter Druck stehende Silberpreis spiegelt die begrenzte Verfügbarkeit und den hohen Gewinnungsaufwand wieder und relativiert die im Vergleich zu den anderen üblichen Basismetallen der Elektrotechnik wie Kupfer oder Aluminium gering erscheinende Tonnage.

Stand der Wissenschaft und Technik

Für das Öffnen und Schließen der Stromkreise kommen in den Schaltgeräten Kontaktauflagen zum Einsatz, diese sind in der Regel mehrschichtig aufgebaute Funktionswerkstoffe, welche über einen Lötprozess mit dem Kupferträger im Schaltgerät verbunden werden. Die Kontaktauflagen bestehen aus einem Werkstoff der sich nur sehr schlecht mit dem Kupferträger verbinden lässt. Dies wird ursächlich durch im Kontaktwerkstoff enthaltene Metalloxide verursacht, daher muss eine lötbare Silberzwischenschicht aufgebracht werden. Diese Verbundwerkstoffe mit ca. 80 – 90 % Silbergehalt gewährleisten durch ihre Edelmetallmatrix einen sehr niedrigen und stabilen Kontaktwiderstand im geschlossenen Schaltzustand. In der Anwendung kommt es aufgrund des Energieeintrages während der Lichtbogenbehaf-

teten Schaltvorgänge zur Ausbildung von hohen mechanischen Spannungen innerhalb des Mehrschichtaufbaus. Diese Belastung kann zu einer Schädigung des Werkstoffverbundes führen. In der Folge kann der Wärmeabtransport in diesen Bereichen nicht mehr sicher gewährleistet werden, so dass die Materialerosion exponentiell zunimmt und dadurch die Lebensdauer signifikant verkürzt wird. Das Ende der Lebensdauer ist erreicht, sobald der Kontaktwerkstoff durch die Lichtbogenerosion nahezu zerstört worden ist. Zur Herstellung von Mehrschichtkontaktauflagen werden derzeit 3 technologische Ansätze verfolgt:

- Heißwalzplattieren
- Verbundstrangpressen
- Einzelsintern
- Projektbeschreibung

Ziel des R.A.V.E.-K.-Projektes war es, den Bedarf von Silber für Schaltgeräte der industriellen Niederspannungselektrotechnik (Schaltschütze, Relais, etc.) deutlich zu reduzieren. Im R.A.V.E.-K.-Projekt wurden Einsparungen von bis zu 40 % Silber je Schaltgerät angestrebt. Das Projekt wurde zusammen mit den Partnern Siemens, MPIE, und TU BA Freiberg bearbeitet. Es war in die 5 Arbeitspakete AP1 Simulation, AP2 Fügeverfahren, AP3 Analyse der Ausfallmechanismen, AP4 Werkstoffoptimierung, AP5 Funktionsprüfungen und AP6 Recyclingstudie unterteilt. Umicore war in seinem Teilvorhaben hauptsächlich in den Arbeitspaketen 2 und 4, aber auch 3 und 5 aktiv.

Ergebnisse

Die Projektziele können mit Silbereinsparungen von ca. 25 % im Schützbereich und etwa 40 % im Relaisbereich als nahezu vollständig erreicht betrachtet werden. Schlüssel zum Erfolg war hierbei in erster Linie die Steigerung der Haftfestigkeit im Mehrschichtverbund, was zu einer deutlich höheren Lebensdauer und damit zu Silbereinsparpotentialen geführt hat. Zu diesem Zweck wurden im Projekt verschiedene Ansätze gewählt. Neben Weiterentwicklungen der Heißwalzplattierung und des Verbundstrangpressens zur Haftfestigkeitssteigerung der Grenzfläche Silber-Kontaktwerkstoff wurden Verbesserungen des Lötprozesses zur Optimierung der

Haftung zwischen Träger und Silberschicht vorangetrieben.

Der Durchbruch im Projekt wurde mit der Entwicklung der optimierten Plattiertechnologie erzielt. Hierdurch ergeben sich für den Antragsteller erhebliche Wettbewerbsvorteile. Die optimierte Plattierung führt zu einer Produktqualität, welche sowohl die Vorteile des konventionellen Heißwalzplattierens hinsichtlich Flexibilität der Einsatzmaterialien und Schichtgeometrien als auch Haftfestigkeiten und damit Lebensdauern einzelner verbundstranggepresster Kontaktwerkstoffe in sich vereint.

Die vorliegenden Ergebnisse lassen hoffen, dass nach erfolgreicher Industrialisierung die erarbeiteten Marktpotentiale gehoben werden können.

Verwertung

Die Umicore AG & Co.KG Technical Materials beabsichtigt eine flächendeckende Einführung des Plattierverfahrens am Standort Hanau. Kontaktwerkstoffprofile und -auflagen werden innerhalb der kommenden Jahre schrittweise auf die neue Technologie umgestellt. Einen wichtigen Beitrag zur Hochskalierung und weiteren Erprobung des Verfahrens soll das neue Förderprojekt IVAN (FKZ: 033R175) leisten. Der Fokus bei der Verwertung liegt zunächst auf den Produkten für Schlüsselkunden. Neue Produkte werden grundsätzlich auf Basis des neuen Verfahrens entwickelt. Ziel ist es, das gesamte Produktportfolio innerhalb der kommenden 5 Jahre auf die neu entwickelte Technologie umzustellen. Hinsichtlich unedelplattierter Werkstoffe soll nach erfolgter Implementierung einer geeigneten Schneidtechnologie ein signifikanter Marktanteil erarbeitet werden.

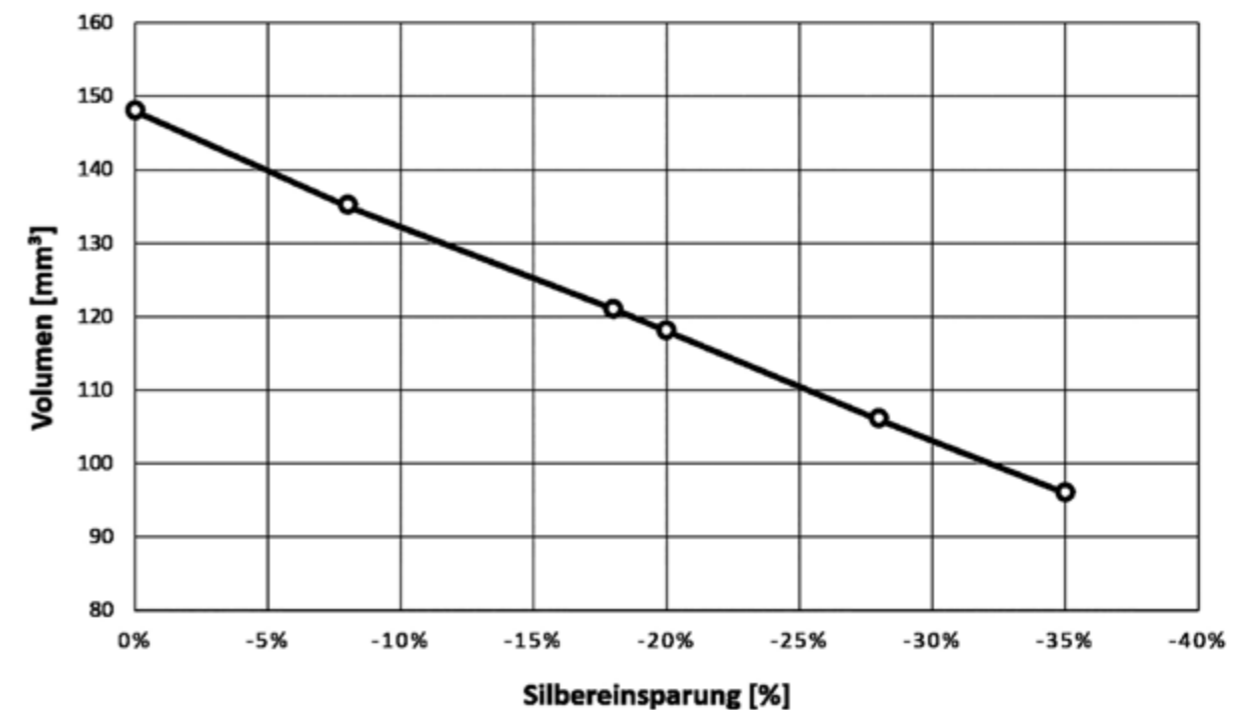


Abbildung 3.1.10.1 Im Projekt RAVE-K realisierte Silbereinsparung von Schaltkontakten in Abhängigkeit von der Geometrie.

3.1.11 Projekt s-AmOx – Entwicklung von sekundären Antimonoxiden für den Einsatz in Kunststoffartikeln, FKZ 03X3592E

Einleitung

Ziel des Projektes s-AmOx war die Gewinnung von Antimontrioxid für den Einsatz als Flammschutzmittel in Kunststoffprodukten aus metallurgischen Reststoffen. Gegenwärtig entfällt Großteil des globalen Antimonbedarfs auf oxidische Antimonverbindungen (> 65 %) wobei in erster Linie Antimontrioxid (Sb_2O_3 ; ATO) zu nennen ist. Antimontrioxid wird hauptsächlich als Flammschutzmittel in Kunststoffen (52,4 % des Weltverbrauchs) eingesetzt, findet aber ebenfalls Anwendung als Katalysator in der PET-Produktion (5,9 %) sowie in der Glas- und Keramikindustrie. [1]

Ein Großteil des dafür benötigten Antimons oder das Oxid selbst werden derzeit importiert wobei China aufgrund seiner quasi Monopolstellung den Markt kontrolliert. Unsicher Versorgung sowie volatile Preise sind die Folge. Aus diesem Grund wurde Antimon in die Liste der für die EU kritischen Rohstoffe aufgenommen. [2] Innerhalb der EU gibt es lediglich einen nennenswerten Antimonstoffstrom in Hartbleilegerungen aus Bleiakumulatoren. Da Sb dort mittlerweile substituiert wurde, kann dieser Stoffstrom potenziell einen Teil der Sb-Importe ersetzen. [3] Dafür sollte im Projekt s-AmOx die nötige Technologie in mehreren Schritten geschaffen werden.

Antimonhaltige Recyclingströme gelangen entweder direkt in die Bleiroute oder durchlaufen einen Umweg über das Kupferrecycling. Das Sb wird schließlich in der Bleiraffination durch selektive Oxidation aus dem Blei entfernt. Dabei entsteht ein komplexes Mischoxid, das neben Pb und Sb noch viele weitere Schwermetalloxide enthält und daher kaum aufgearbeitet werden kann. Im ersten Schritt sollte eine Optimierung der selektiven Oxidation während der Sb-Entfernung aus Werkblei erreicht werden. Das Ziel war ein weniger verunreinigtes und PbO ärmeres Pb-Sb-Mischoxid welches die Basis für die Sb_2O_3 Gewinnung bildet. Gleichzeitig kann so die Effizienz der Bleiraffination gesteigert werden, da weniger Bleiverluste auftreten.

In Bezug auf die Gewinnung von Antimontrioxid aus o.g. Abstrichen existiert ein US-Patent aus dem Jahr 1980 (welches somit keine Einschränkung darstellt). Die Erfinder beschreiben darin einen dreistufigen Pro-

zess, in welchem die Abstriche aufgearbeitet werden. Der verarbeitete Sb-reiche Abstrich wird dabei zuerst knapp oberhalb der Liquidustemperatur von Blei (327 °C) einem Absetzprozess unterzogen um eingeschlossene Bleitropfen (mit geringem Sb-Gehalt) aus dem festen Abstrich zurückzugewinnen. Das Produkt beschreiben die Urheber als Mischung von PbO und Sb_2O_3 im Verhältnis 70:30 Gew.-%. Somit wird ein Stoffsystem beschrieben, das dem im Projekt betrachteten System gleichwertig ist. Die folgende partielle Reduktion des PbO zu metallischem Blei dient der Anreicherung von Sb_2O_3 vor der eigentlichen Verflüchtigungsphase. Die Schlacke wird dazu mit 3 Gew.-% Koks versetzt und bei 840-870 °C reduziert. Als Produkte erhalten die Autoren laut Patent eine Schlacke mit 60-65 Gew.-% Sb_2O_3 sowie eine Bleiphase mit ~ 5 Gew.-% Sb. Die anschließende Verflüchtigungsphase findet laut Autoren optimal bei einer Temperatur zwischen 815-925 °C unter Verwendung eines nicht benannten Trägergases statt um einen Kompromiss aus Produktqualität und hinreichender Verflüchtigungsrate zu erzielen. Weiterhin wird diskontinuierlich Koks zugegeben um die Schlackenzusammensetzung auf einem konstanten Niveau zu halten. Zeiträume sowie Zugabemengen werden nicht definiert. Neben der o.g. Bleiphase, welche zurück in die Raffination geführt wird, erhalten die Verfasser ein Antimontrioxid mit einem Pb-Gehalt < 0,1 Gew.-%. [4]

Projektbeschreibung

Die Aurubis AG betreibt in Hamburg eine Bleiraffination. Nach der Entkupferung des Werkbleis wird dieses im zweiten Schritt einer selektiven Oxidation zugeführt. Dabei wird durch Einblasen von Luft, Sauerstoff oder einem Gemisch daraus Zinn, Arsen und Antimon aus der Werkbleischmelze entfernt. Dieser Oxidationsprozess soll im ersten Schritt des Vorhabens verbessert werden. Durch eine gesteigerte Selektivität während der Oxidation werden zwei Ziele verfolgt:

- Eine Verminderung der Bleioxidation, da aufgrund der hohen gegenwärtig genutzten Sauerstoffpartialdrücke eine Mitoxidation des Bleis in erheblichem Maß stattfindet. Die üblichen Mischoxide, welche während des Prozesses entstehen enthalten je nach Prozessparameter über 60 Gew.-% Bleioxid.

- Eine gesteuerte Oxidationsreihenfolge der Begleitelemente Sn, As und Sb, sodass diese in separaten Schritten als Oxid von der Bleibadoberfläche abgezogen werden können und nicht als komplexes Mischoxid anfallen.

Eine Optimierung dieses Prozessschrittes durch Oxidation mit einem definierten Sauerstoffpartialdruck wurde daher erst am IME im Labormaßstab evaluiert. Anschließend wurde versucht die Technologie in die Bleiraffination in Hamburg zu übertragen. Auch Campine betreibt eine eigene Bleiraffination und führte Versuche zur Übertragung der Technik in den Produktionsmaßstab durch, da alleine die Senkung der Bleiverluste eine deutliche Steigerung der Effizienz darstellen würde. Dazu wurde unter anderem ein Rotationsinjektor gemietet sowie verschiedene Eigenkonstruktionen im Bereich Einblastechnik sowie Optimierung der Turbulenz getestet, die auf CFD Simulationen beruhten.

Im zweiten Teilschritt wurde die Gewinnung von Antimontrioxid aus den oben genannten Mischoxiden untersucht. Dazu wurden am IME zuerst die thermochemischen Randbedingungen für den angestrebten Verflüchtigungsprozess festgelegt. Anhand von Literaturdaten wurden zuerst intensive Dampfdruckberechnungen durchgeführt. Der Mangel an Daten der hier betrachteten Systeme ließ jedoch nur grobe Vorhersagen zu. Zu diesem Zweck wurde unter anderem eine Minidatenbank für das System Sb-Pb-O in FactSage™ in Zusammenarbeit mit GTT-Technologies geschaffen.

Mit den so ermittelten Randbedingungen wurde im IME mit Reduktionsversuchen begonnen. Ziel war die Anreicherung des Sb_2O_3 Gehaltes in den Mischoxiden vor der eigentlichen Verflüchtigung unter möglichst geringen Antimonverlusten an die Metallphase. Anschließend wurden unter Laborbedingungen Verflüchtigungsversuche in einem eigens dafür entwickelten Laboraufbau durchgeführt. Neben den Mischoxiden, die dazu von Aurubis bereitgestellt wurden, fanden auch Versuche am binären Modellsystem $\text{PbO-Sb}_2\text{O}_3$ durchgeführt um die Gültigkeit des vorher aufgestellten Modells zu bewerten.

Die Erkenntnisse aus den IME Laborversuchen wurden jeweils an Campine weitergegeben. Dort wurden parallel über den gesamten Projektzeitraum Kampagnen zur Gewinnung von Antimontrioxid aus den von Aurubis gelieferten antimonreichen Abstrichen durchgeführt. Zu diesem Zweck steht in Belgien ein sog. „top blown rotary converter“ (kurz: TBRC) in welchem der Verflüch-

tigungsprozess von Campine erprobt wird. Die Kampagnen fanden jeweils mit ~ 8t Einsatzmaterial pro Versuch statt und stellen somit den Pilotmaßstab dar. Über die Projektlaufzeit konnte eine kontinuierliche Verbesserung des Prozesses erreicht werden. Dazu wurde bspw. eine Einblasanlage installiert. Über die gesamte Projektlaufzeit wurden stets auch Möglichkeiten geprüft, die das so gewonnene ATO auch bei Nichteinhaltung der Grenzwerte für PbO und As_2O_3 Gehalte verkaufsfähig machen. Diesbezüglich kommt ein Verschnitt mit reinerem primär gewonnenen ATO in Frage, ist dessen Verfügbarkeit nicht mehr gewährleistet, kann das sekundäre Antimontrioxid durch einen zweiten Verflüchtigungsschritt weiter gereinigt werden.

Das im Pilotmaßstab erzeugte Antimontrioxid wurde nach genauer chemischer Charakterisierung anschließend an Verseidag geliefert. Dort wurde das Material in PVC Muster eingearbeitet. Diese Muster wurden anschließend allen Qualitätsprüfungen unterzogen, die für derartige flammgeschützte PVC-Plänen bei der Verseidag üblich sind. Insbesondere sind hier Kleinbrennertests zur Ermittlung der Entflammbarkeit und Klimakammertests zur Bestimmung der Langlebigkeit bzw. Farbabweichung des Produktes zu nennen. Die Antimontrioxidproben wurden außerdem in konkrete Druckmuster eingearbeitet. Verschiedene Einsatzgebiete von Mesh-Plänen über sog. „front lits“ bis hin zur Biogasmembran wurden diskutiert.

Für die Durchführung des Verbundvorhabens waren insgesamt sechs Arbeitspakete geplant. Diese sind nachfolgend unter Angabe der Beteiligung der einzelnen Projektpartner aufgeführt. Aufgrund des geringen Wissensstandes zum Zeitpunkt der Antragsstellung wurden einige Arbeitspakete im Projektverlauf geringfügig angepasst um das Projektziel zu erreichen.

- AP 1: Charakterisierung
- AP 2: Definition von Materialeigenschaften der Zwischen- und Endprodukte
- AP 3: Grundlagen (Theorie/Experimente) an primären und sekundären Blei-Antimon-Mischoxiden + Upscaling
- AP 4: s-Antimontrioxid-Synthese
- AP 5: Nachhaltigkeit
- AP 6: Gesamtbewertung

Ergebnisse

Um die Importabhängigkeit zu verringern sollte das zu entwickelnde Verfahren antimonhaltige Rückstände aus der Bleiraffination (sogenannte Antimonglätten) für die Antimontrioxidgewinnung nutzen. Diese entstehen bei der Entfernung von Zinn, Antimon und Arsen aus Blei im Rahmen eines Oxidationsschrittes.

Im ersten Teilschritt des Projektes wurde an der Optimierung dieses Prozesses gearbeitet. Durch die etablierte Prozessführung entstehen abhängig vom Vorlauf Glätten, die neben etwa 30 Gew.-% Sb_2O_3 über 60 Gew.-% PbO sowie kleine Mengen Begleitoxide wie As_2O_3 und SnO_2 enthalten. Eine verbesserte Selektivität durch Verringerung der Bleioxidation und Vermeidung der Anreicherung von Begleitoxiden kann zum einen die Wirtschaftlichkeit der Bleiraffination durch erhöhtes Pb-Ausbringen steigern und zum anderen die Verarbeitbarkeit der Antimonglätte auf Antimontrioxid erleichtern. Nach entsprechender thermochemischer Modellierung und Bestimmung des benötigten Sauerstoffbedarfs konnte am IME im 400 kg Maßstab gezeigt werden, dass sich die Selektivität des Prozesses durch den geringeren Sauerstoffpartialdruck deutlich erhöhen lässt. Dabei kommt dem verwendeten Rotationsinjektor eine Schlüsselrolle zu, da er die Blasenoberfläche des eingebrachten Gasgemisches in der Schmelze im Vergleich zu konventionellen Einblaslanzen deutlich erhöht und damit die kinetischen Nachteile des verringerten Sauerstoffpartialdruckes während der Oxidation zumindest teilweise ausgleichen kann. Auf diese Weise konnten im best case am IME Abstriche mit einem Antimongehalt von bis zu 56 Gew.-% Sb_2O_3 Gehalt erzielt werden. Im Anschluss wurde sowohl bei Aurubis als auch bei Campine versucht die Einblastechnik wie beschrieben zu implementieren. In beiden Fällen scheiterte die Umsetzung letztendlich an der fehlenden Skalierbarkeit der Impelleranlage in eine großtechnische Bleiraffination. Neben Eigenkonstruktionen wurde bei Campine auch die größte auf dem Markt verfügbare Impelleranlage für einen Testkampagne gemietet. In der Praxis führten mechanische Probleme wie Rotorbrüche durch zu großen Auftrieb im Bad zum Scheitern des Konzeptes. Eigenkonstruktionen nach erfolgter CFD-Simulation sowie diverse Lanzenformationen konnten sich im Betriebsalltag nicht durchsetzen. Grund dafür war jeweils die nicht ausreichende Erhöhung der Blasenoberfläche, sodass die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Senkung des Sauerstoffpartialdrucks stark abnahm.

Eine Optimierung der Bleiraffination konnte bei der Aurubis dennoch im Hinblick auf das Antimonausbringen erreicht werden. Während vor Projektbeginn lediglich etwa 40 % des eingebrachten Antimons über die Raffination ausgetragen wurden, konnte durch eine Umstellung des Trockenrührens das Sb-Verzetteln in diesem Prozessschritt verringert werden. Nach Projektende können 65 % des Antimons über den dafür vorgesehenen Schritt der selektiven Oxidation ausgebracht werden, was die Kreislaufführung des Antimons wiederum vereinfacht.

Der zweite Teil des Projektes auf Prozessseite beschäftigte sich mit der Entwicklung eines Verflüchtigungsverfahrens für Antimontrioxid aus den zuvor erzeugten antimonreichen Glätten. Im Rahmen der Literatur und Patentrecherche wurde ein abgelaufenes Patent aus den 1980er Jahren gefunden, welches den Verfahrensablauf sehr grob beschreibt. Im Wesentlichen besteht der Prozess aus einer Vorreduktion um den Sb_2O_3 Gehalt in der Schlacke auf > 60 Gew.-% zu erhöhen und PbO zu metallischem Blei zu reduzieren sowie einer Verflüchtigungsphase, in der eine geringe aber stetige Kohlenstoffträgerzugabe vorzunehmen ist, damit der PbO Gehalt bei anhaltender Sb_2O_3 Verflüchtigung nicht ansteigt. Insgesamt sind die im Patent festgehaltenen Daten allerdings nicht sehr aussagekräftig. Weiterhin gelten heute andere Anforderungen an ein verkaufsfähiges Produkt (insbesondere an den Bleigehalt) als zur Zeit der Patententwicklung. Im nächsten Schritt wurden intensive thermochemische Berechnungen durchgeführt, um sämtliche Rahmenbedingungen des Prozesses festzulegen. Da das System Pb-Sb-O insbesondere bei Erweiterungen um andere Oxide in der Literatur nicht ausreichend beschrieben ist, konnte vornehmlich nur in diesem Dreistoffsystem gearbeitet werden. Die Berechnungen am IME lieferten in der Folge sowohl den optimalen Kohlenstoffeinsatz für den Vorreduktionsschritt sowie die optimalen Temperaturen. Weiterhin konnten durch Berechnung von Dampfdrücken und Aktivitäten der Systemkomponenten die Prozessparameter für die Verflüchtigungsphase definiert werden. Dabei zeigt sich, dass in einem Dreistoffsystem bestehend aus den Pb-Sb-O ein Sb_2O_3 -Gehalt > 38 Gew.-% bei 700 °C und > 65 Gew.-% bei 900 °C Verflüchtigungstemperatur in der Theorie ausreichend ist um ein Kondensat mit <1000 ppm Pb zu erzeugen. Das aufgestellte thermochemische Modell konnte in der nachfolgenden Laborsynthese mit geringen Abweichungen verifiziert werden, sodass von einem korrekten Ansatz und der korrekten Darstellung des Verflüchtigungsmechanismus ausgegan-

gen werden kann. Zusätzlich wurde der Einfluss der Begleitoxide ZnO , SnO_2 , Fe_2O_3 , CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , und Cr_2O_3 auf die Verflüchtigungsneigung von Sb_2O_3 erfolgreich dargestellt. Die Auswahl der relevanten Oxide erfolgte in Absprache mit Campine und orientierte sich an den dort real vorkommenden Begleitoxiden. Zu den dargestellten Systemen existiert mit Ausnahme von SiO_2 als drittes Oxid keine Literatur, die die Aktivitätsverläufe ausreichend beschreibt. Über die durchgeführten Laborversuche konnten die Oxide bzgl. der Kritikalität für den Prozess klassiert werden. Als wertvollstes Ergebnis kann der negative Einfluss von CaO gewertet werden, welches die Sb_2O_3 Aktivität im Laborversuch um bis zu 65 % senkte. Gleichzeitig wurde es vor Bekanntwerden dieser Tatsache in der Raffination bei Campine in den Prozess eingebracht. Auch hierdurch konnte eine deutliche Steigerung der Produktqualität erreicht werden.

Die von Campine produzierten Rezyklate wurden anschließend bei der Verseidag auf ihre Einsetzbarkeit als Flammhemmer in PVC Produkten geprüft. Neben der Verarbeitbarkeit wurden auch Flammschutzwirkung und Farbabweichung mit primär-ATO verglichen.

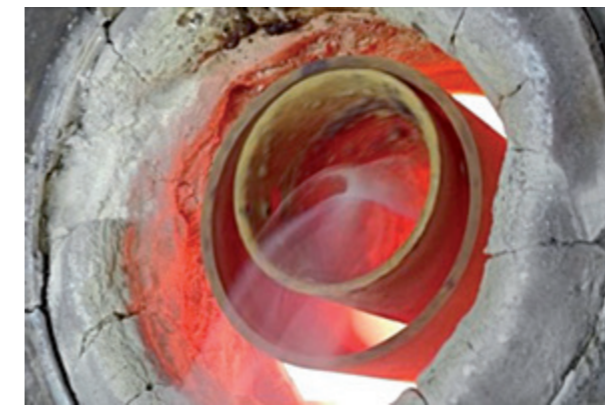


Abbildung 3.1.11.1 ATO-Synthese im Labormaßstab

Während sich im Bereich der Verarbeitbarkeit und der Flammschutzwirkung im Vergleich zum Primärprodukt nahezu identisch ausfielen, zeigten sich bereits in den Labortests große Farbabweichungen durch die enthaltenen Verunreinigungen. Zusätzlich wurden die Rezyklate in der Serienfertigung von Verseidag in verschiedene Produkte eingebracht (Frontlit, Mesh, Biogasmembran). Neben der Farbabweichung wurden diese Produkte zusätzlich einer Dauerwitterung von bis zu 4000 h ausgesetzt. Im Laufe dieser Versuche verstärkte sich die Farbabweichung zusätzlich, sodass aus Sicht der Verseidag ein Einsatz in farbkritischen Produkten ausgeschlossen werden kann. Ein weiterer Grund besteht in

der abweichenden Farbgebung der einzelnen s-AmOx Batches. Aus Sicht der Verseidag ist daher wenn überhaupt nur ein Einsatz in vollständig farbunkritischen Produkten möglich, eine Kommerzialisierung aber derzeit ausgeschlossen.

Verwertung

Die Aurubis AG hat durch die genaue Betrachtung der thermochemischen Verhältnisse während der Bleiraffination den Trockenrührprozess deutlich verbessern können. Die neue Verfahrensvorgabe, bei deren Anwendung das Antimonverzetteln während des Trockenrührens halbiert wird, findet bereits Anwendung im täglichen Produktionsalltag der Bleihütte.

Im Gegensatz dazu ist eine Umstellung des Einblasverfahrens während der selektiven Oxidation von Sb aus der Werkbleischmelze nicht geplant. Zwar konnten im Labormaßstab und auf theoretischer Ebene Verbesserungspotenziale aufgezeigt werden, eine großtechnische Umsetzung scheitert jedoch aktuell an der Hochskalierung der Einblastechnik in die – für die Bleiraffination – üblichen Großkessel. Sowohl mit Lanzen (Aurubis) als auch mit der Ausleihe einer großen Rotorinjektionsanlage (Campine) wurden keine vielversprechenden Ergebnisse erzielt.

Im Rahmen der selektiven Verflüchtigung fanden viele der am IME erzielten Ergebnisse praktische Anwendung in der Produktionsanlage von Campine. Dort werden Chargenweise antimonhaltige Abstriche und andere Reststoffe nach dem oben beschriebenen Verfahren verarbeitet. Durch die Ermittlung der thermochemischen Rahmenbedingungen konnte der Prozess massiv optimiert werden. Neben den Temperaturbeschränkungen und Reduktionsmittelzuschlägen spielt hier bspw. der Einfluss der Begleitoxide eine Rolle. So wurden die Abstriche der eigenen Raffination vor Durchführung des Projektes mittels CaO trockengerührt. Durch die am IME gewonnene Kenntnis des massiv negativen Einflusses von CaO auf die Sb_2O_3 Aktivität während des Verflüchtigungsprozesses konnte nach Beendigung dieser Praxis eine deutliche Steigerung der Produktqualität erzielt werden.

Gegenwärtig ist von Seiten der Verseidag der Einsatz 100 % sekundärer Antimonoxide in den eigenen Produkten nicht geplant, da die Gefahr einer Reklamation zu groß ist und das Rezyklat gegenwärtig nicht den Produktspezifikationen entspricht. Ein Einsatz eines Verschnittes aus Rezyklat und primär-ATO ist jedoch denkbar.

Literatur

- [1] DERA Rohstoffinformationen 18 (2013). Antimon. https://www.deutsche-rohstoffagentur.de/DE/Gemeinsames/Produkte/Downloads/DERA_Rohstoffinformationen/rohstoffinformationen-18.html
- [2] European Commission. Critical raw materials for the EU: Report of the Ad-hoc Working Group on defining critical raw materials – European Commission <https://ec.europa.eu/growth/tools-databases/eip-raw-materials/en/community/document/critical-raw-materials-eu-report-ad-hoc-working-group-defining-critical-raw>
- [3] Anderson, C. G.: The Metallurgy of Antimony. *Geochemistry* 2012, 72 (SUPPL.4), 3–8. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2012.04.001>
- [8] Foerster, G. S.; Stuhler, H. A.: Production of Purified Lead and Antimony Oxide. US4194904A, August 4, 1978.

3.1.12 Projekt SubSEEMag – Substitution von Selten-Erden-Elementen in hochfesten und duktilen Magnesium-Blechwerkstoffen, FKZ 03X3593A

Einleitung

Übergreifendes Ziel des Verbundvorhabens war die stoffliche und technologische Substitution von Selten-Erden-Elementen (SEE) in hochfesten und duktilen Magnesiumlegierungen. Im Zuge dessen wurde durch die Einsparung von SEE die Unabhängigkeit von diesen strategischen Rohstoffen angestrebt. Zudem leisten SEE-freie Magnesiumwerkstoffe mit hohem Umformvermögen und verbesserter Korrosionsbeständigkeit aufgrund ihres erweiterten Potentials für den industriellen Leichtbau einen wesentlichen Beitrag zum Klima- und Umweltschutz.

Der gestiegene Bedarf bei einer gleichzeitig angespannten Versorgungslage begründet die Einstufung der Gruppe der Selten-Erden-Elemente (SEE) als kritische Rohstoffe [1]. SEE werden vor allem in modernen Hochtechnologieanwendungen eingesetzt und sind deshalb von strategischer Bedeutung für die deutsche und europäische Industrie. So ist die Herstellung von Dauermagneten für Elektromotoren und Generatoren, von Leuchtstoffen und LEDs, von Abgaskatalysatoren und Rußpartikelfiltern für den Fahrzeugbau sowie von Akkumulatoren in vielen Bereichen von der Nutzung von SEE abhängig. Eine stoffliche Substitution ist in den meisten Anwendungen nicht oder nur mit erheblichen Leistungseinbußen möglich [2, 3].

Vor dem Hintergrund wachsender Anforderungen an die Material- und Energieeffizienz sowie die Umweltverträglichkeit industrieller Produkte haben sich die Entwicklung und die Verarbeitung innovativer Leichtbauwerkstoffe in vielen Industriezweigen zu strategischen Schlüssel- und Schrittmachertechnologien entwickelt [4]. Mg mit seinen Legierungen bietet dabei als leichtester metallischer Werkstoff ein großes Potenzial [5, 6]. Neben schon verfügbaren gegossenen Mg-Bauteilen kommt besonders umformtechnisch erzeugten Teilen eine wachsende Bedeutung zu. So zielen zahlreiche Maßnahmen darauf ab, die werkstoffspezifischen Vorteile von Mg effektiver zu nutzen und hochfeste und duktile Mg-Bleche herzustellen.

Um die geforderten Eigenschaften für einen Einsatz in hochbelasteten und sicherheitsrelevanten Bautei-

len zu erreichen, werden aktuell Legierungen mit SEE verwendet, die sich durch ein besonders hochwertiges Eigenschaftsprofil auszeichnen (vgl. u.a. [7]). So weisen SEE-haltige Mg-Zink-Legierungen im Vergleich zu konventionellen Standardlegierungen eine signifikant höhere Umformbarkeit bei reduzierter Prozesstemperatur auf [8]. Weiterhin bilden SEE in Mg-Legierungen stabile Ausscheidungen, die eine merkliche Festigkeitssteigerung bewirken. Vorteile ergeben sich auch hinsichtlich der Schweißbarkeit, der Korrosionsbeständigkeit und der Sicherheit im Brandfall. Beispiele für SEE-haltige Mg-Legierungen, die heute verbreitet zur Herstellung von Blechwerkstoffen zum Einsatz kommen, sind ZE10, WE43 und ME21. Mit zunehmendem Einsatz von Mg-Blechwerkstoffen und generell steigenden Anforderungen an Sicherheit, Belastbarkeit und Effizienz ist von einem weiter zunehmenden Bedarf gerade im Bereich der Hochleistungs-Mg-Werkstoffe auszugehen.

Die Knappheit, das hohe Verfügbarkeitsrisiko und die unkalkulierbare Preisentwicklung für SEE behindern die Entwicklung von Anwendungen für hochfeste und duktile Mg-Werkstoffe und die Ausschöpfung vorhandener Leichtbau- und Effizienzpotenziale. Die gravierenden Umweltprobleme, die mit der Förderung und Aufbereitung von SEE verbunden sind, sprechen für einen weitgehenden Verzicht auf den Einsatz dieser Rohstoffe. Der Anfall umwelt- und klimaschädlicher Abgase sowie großer Mengen an hochgiftigen und z.T. radioaktiv belasteten Abwässern und Schlämmen führt zu enormen Umweltschäden in den Erzeugerländern. Die Suche nach Möglichkeiten, den Bedarf an SEE zu vermindern, ist deshalb sowohl angesichts der wachsenden Bedeutung des industriellen Leichtbaus mit Mg als auch aus umwelt- und nachhaltigkeitsstrategischen Gesichtspunkten von hoher wirtschaftlicher und rohstoffpolitischer Relevanz.

Projektbeschreibung

Das Vorhaben SubSEEMag verfolgte den Ansatz einer stofflichen sowie technologischen Substitution von SEE in hochfesten und duktilen Mg-Blechwerkstoffen. Durch verbesserte Herstellungs- und Verarbeitungstechnologien, die Nutzung speziell entwickelter neuer Legierungen und die Anwendung geeigneter Konstruktionsprin-

zipien sollten hochbelastbare Bauteile aus Mg hergestellt werden, die ohne oder mit stark reduziertem Einsatz von SEE die Eigenschaften aktueller SEE-haltiger Hochleistungslegierungen erreichen oder übertreffen.

Im Zentrum der Untersuchungen stand dabei die innovative Gießwalztechnologie zur Herstellung von Mg-Band als Ausgangsmaterial für die Blechherstellung. Dieses Verfahren wurde gemeinsam von der Magnesium Flachprodukte GmbH (MgF) und dem Institut für Metallformung der Technischen Universität Bergakademie Freiberg (TU BAF) erfolgreich erprobt und wird in Deutschland gegenwärtig auf zwei Versuchsanlagen in Freiberg (MgF/TU BAF) und Helmholtz-Zentrum Geesthacht (HZG) weiterentwickelt. Aufgrund der hohen Abkühlraten und der schnellen Erstarrung während des Gießwalzens wird ein sehr feinkörniges Primärgefüge erreicht, das zu verbesserten Eigenschaften im Vergleich zu konventionell hergestelltem Material führt. Eine sich anschließende thermomechanische Behandlung eröffnet durch die Einstellung einer günstigen Textur weitere Potentiale hinsichtlich günstiger Werkstoffeigenschaften, die sich mit konventionellen Herstellungsverfahren nicht realisieren lassen. Somit lassen sich die Vorzüge von SEE-haltigen Mg-Legierungen durch technologische Anpassungen innerhalb der Prozesskette auch für Legierungen realisieren, in denen keine SEE oder nur marginale Mengen an SEE enthalten sind. Darüber hinaus zeichnet sich das Gießwalzverfahren durch eine im Vergleich zur konventionellen Mg-Blechherstellung wesentlich höhere Material- und Energieeffizienz aus [9] und leistet auch auf diese Weise einen Beitrag zu einer verbesserten Nachhaltigkeit der Ressourcennutzung.

Ziel des Verbundvorhabens war es, durch den Einsatz innovativer Herstellungs- und Verarbeitungsverfahren hochfeste und duktile Magnesiumlegierungen ohne den Zusatz von SEE mit vorteilhaften Eigenschaften zu erzeugen. Dabei wurden verschiedene Ansätze verfolgt, die die gesamte Wertschöpfungskette von der Legierungsentwicklung über die Herstellung der Halbzeuge und Bauteile bis zur Integration in das Endprodukt umfassten. Im Fokus standen dabei insbesondere eine verbesserte Umformbarkeit sowie Korrosionsbeständigkeit im Vergleich zu Standardlegierungen. Entlang der Prozesskette wurden verschiedene Ansatzpunkte verfolgt:

- Auswahl geeigneter Legierungszusammensetzung mit spezieller Eignung für den Gießwalzprozess und die Herstellung von Flachprodukten mit einem hohen Umformvermögen

- Die Erzeugung und Erhaltung einer fein- bzw. feinstkörnigen Gefügestruktur durch thermomechanische Behandlung sowie die Einstellung einer günstigen Textur
- Die Gewährleistung einer hohen Korrosionsbeständigkeit durch metallurgische und oberflächentechnische Maßnahmen

Übergreifende Zielsetzungen waren darüber hinaus:

- Gewährleistung einer hohen Wirtschaftlichkeit und Prozesseffizienz: Alle angewandten Prozesse sollten hinsichtlich ihrer potenziellen Eignung für eine Serienproduktion, ihrer Automatisierbarkeit und ihrer Integrationsfähigkeit untersucht und bewertet werden.
- Die Erhöhung des Anteils an recyceltem Mg als Ausgangsmaterial: Im Produktionsprozess anfallende sortenreine Schrotte sollten nach Möglichkeit unmittelbar in den Prozess zurückgeführt werden. Der Prozess ist insgesamt so auszulegen, dass ein einfaches Recycling später anfallender Altschrotte begünstigt wird.
- Die Verbesserung der Umweltfreundlichkeit der verwendeten Verfahren: Alle eingesetzten Hilfsstoffe wurden hinsichtlich ihrer REACH-Konformität sowie potenzieller Umwelt- und Gesundheitsgefährdungen bewertet. Es sollten nur Stoffe verwendet werden, die auch im Fall einer späteren industriellen Anwendung zum Einsatz kommen können.

Die Übersicht in Abbildung 2.1.14.1 zeigt die inhaltliche Darstellung des Projektes anhand der einzelnen Arbeitspakete.

Ergebnisse

Im Rahmen des Projektes wurden die Legierungen ZAX210 und MX20 erfolgreich gießgewalzt. Das erzeugte Vorband wurde anschließend umfangreich charakterisiert und weiterführenden Untersuchungen unterzogen. In Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung wurden Wärmebehandlungsparameter ermittelt, die die Ausbildung eines feinkörnigen Gefüges bewirkten und eine nachfolgende Umformung durch Walzen erlaubten. In Laborwalzversuchen wurden verschiedene Wärmebehandlungs- und Walzparameter getestet. Basierend auf diesen Ergebnissen konnte für beide Legierungen ein optimaler Walzplan für den Bandwalzprozess aufgestellt werden.

Die neu entwickelte ZAX210-Legierung besitzt nach dem Bandwalzen und einem abschließenden Glü-

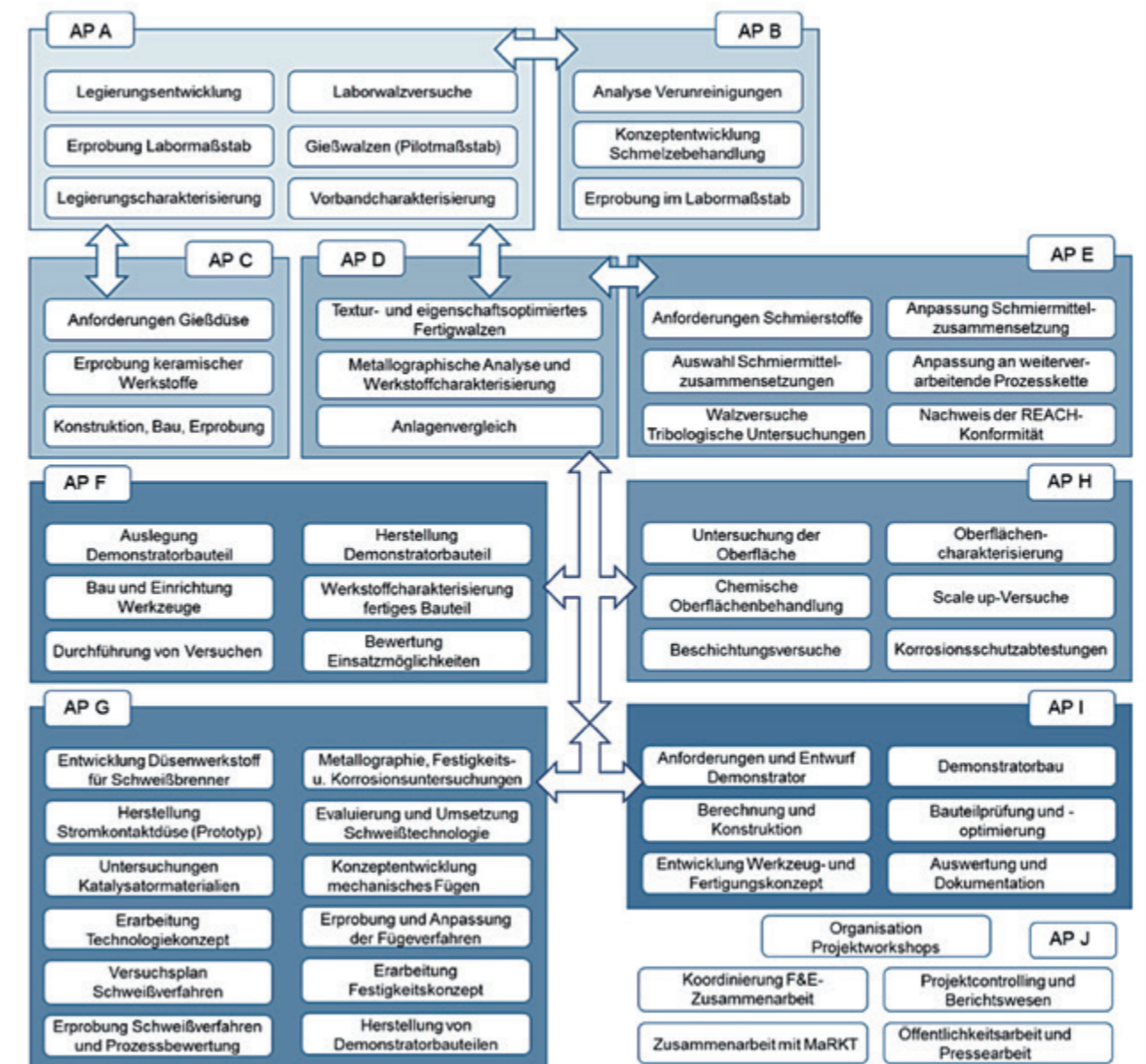


Abbildung 3.1.12.1 Inhaltliche Darstellung des Projektes anhand der einzelnen Arbeitspakete

hen eine schwach ausgeprägte Basaltstruktur. Die schwächere Texturausprägung der ZAX210-Legierung, die vergleichbar ist mit der des SEE-haltigen Referenzwerkstoffes ZE10, lassen ein vergleichbares Umformverhalten erwarten. In allen getesteten Temperaturbereichen und Spannungszuständen konnten für ZAX210 hohe Grenzformänderungen im Vergleich zu MX20 und AZ31 erzielt werden, die auf einem ähnlichen Niveau wie die für ZE10 liegen. Die Anwendung von ZAX210 kann somit eine Alternative zu konventionellen Magnesiumlegierungen (AZ31, ZE10) darstellen.

Mit der Entwicklung einer Magnesiumlegierung ohne Seltene Erden Elemente bei gleichbleibendem Ei-

genenschaftsprofil und der Anwendung innovativer und wirtschaftlicher Herstellungsprozesse durch das kombinierte Gieß- und Bandwalzen konnte das Projekt „SubSEEMag“ diesen Anforderungen gerecht werden.

Im Zuge der Entwicklung angepasster Schmierstoffe zeigte das Produkt Beruforge 120D hinsichtlich der Einsatzmöglichkeiten sowohl im Walzprozess als auch bei der Umformung von Feinblechgüten. Der ausgewählte Schmierstoff erlaubte das Tiefziehen der ZAX210 bei 250 °C ohne das Auftreten von Rissen. Im Vergleich zu anderen verfügbaren Schmierstoffen konnte dies mit niedrigeren Prozesskräften (25 %) erreicht werden.

Im Rahmen der Untersuchungen zum thermischen und mechanischen Fügen kann geschlussfolgert werden, dass klassische Schraubenbindungen und Schweißverfahren zu bevorzugen sind. Problematisch ist allerdings die begrenzte Verfügbarkeit eines artgleichen Schweißzusatzwerkstoffes. Bei der Verwendung von artgleichen Materialien für Substrat und Zusatzwerkstoff könnte die Qualität der Schweißverbindungen verbessert werden.

Für den Bau einer Demonstratorbaugruppe wurde der ein von VOITH entwickelter Energiespeicher, bestehend aus Verkleidungselementen und verschiedenen Blechkomponenten, gewählt. Zur Herstellung des Demonstrators wurden verschiedene Blechgüten der Legierung ZAX210 mit Dicken von 2,0 mm bzw. 5,0 mm bereitgestellt. Als Umformverfahren kam überwiegend Biegen zum Einsatz. Die Verbindung der Einzelkomponenten erfolgte durch Kleben oder Schweißen. Zum Schutz vor Korrosion wurde ein Beschichtungsvorgang basierend auf den Ergebnissen des Projektpartners HENKEL durchgeführt.

Im Zuge des Verbundvorhabens konnte mit der Magnesiumumlegierung ZAX210 eine Legierung entwickelt werden,

die, insbesondere nach der Verarbeitung durch innovative Herstellungsprozesse, genauer dem kombinierten Gieß- und Bandwalzprozess, aufgrund ihrer hervorragenden Eigenschaften, wie z. B. ein gutes mechanisches Eigenschaftsprofil sowie ein hohes Umformvermögen, vergleichbare Eigenschaften aufweist wie Magnesiumlegierungen mit Seltenen Erden. Durch die Verwendung der Legierungselemente Zink, Aluminium und Calcium und den Verzicht auf Seltene Erden wird ein wesentlicher Beitrag zum Klima- und Umweltschutz geleistet. Durch die Betrachtung der ganzheitlichen Prozesskette konnten wesentliche Schwerpunkte, die sich in der Regel im Zusammenhang mit der Einführung neuartiger Legierungen ergeben, erforscht und Lösungsansätze für den industriellen Einsatz vorgestellt werden. Dazu zählen Untersuchungen zu thermischen und mechanischen Füge-technologien, die Entwicklung geeigneter Vorbehandlungs- und Beschichtungsverfahren sowie die Entwicklung geeigneter Umform- und Verarbeitungstechnologien. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse flossen in die Konstruktion und den Bau verschiedener Demonstratorbauteile bzw. -baugruppen (Abbildung 2.1.14.2).

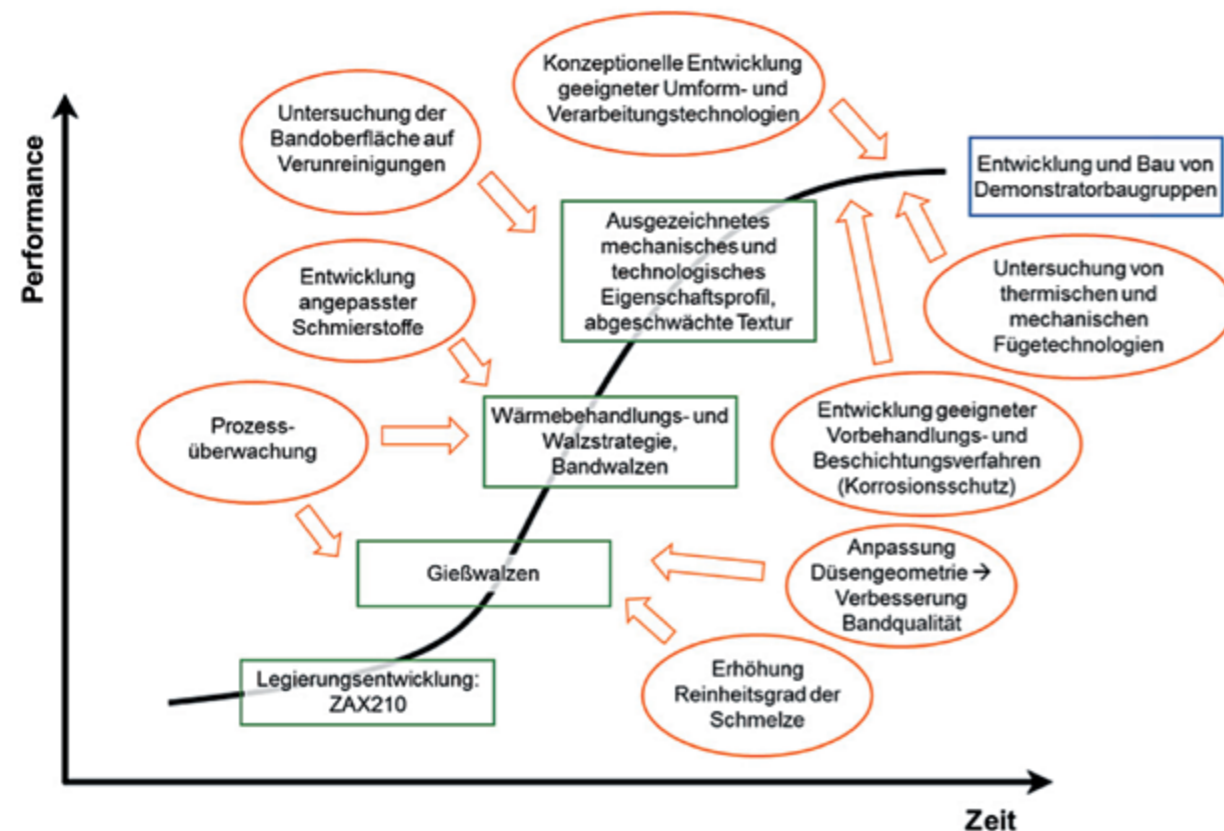


Abbildung 3.1.12.2 Betrachtung der ganzheitlichen Prozesskette von der Legierungsentwicklung bis hin zum Bau von Demonstratorbauteilen

Verwertung

Basierend auf den Ergebnissen des „SubSEEMag“-Projektes ist die Beantragung weiterer Forschungsvorhaben geplant. Mit der erfolgreichen Umsetzung des beantragten Vorhabens konnten sich beteiligten Partner aus Forschung und Industrie als weltweit führende im Bereich der Entwicklung von Werkstofftechnologien für Magnesium-Flachprodukte weiter profilieren und die Forschungsmöglichkeiten im Bereich der Magnesium-Werkstoffforschung weiter ausbauen. Zudem ist eine mittelfristige Überführung des Demonstratorbauteils in eine industrielle Anwendung geplant. Eine weitere Vertiefung der Erkenntnisse und Erfahrungen er-

folgt zudem in verschiedenen Forschungsvorhaben, die innerhalb der „Leichtbauallianz Sachsen“, eine Initiative zur gemeinsamen Forschung der Technischen Universitäten Chemnitz, Dresden und Freiberg, bearbeitet werden. Weiterhin hat die fortschreitende Technologieentwicklung hinsichtlich des Gießwalzens die Erschließung neuer Forschungsfelder vorangetrieben, z. B. das Gießwalzen von Magnesiumdraht, wofür kürzlich eine einzigartige Anlage am Institut für Metallformung in Betrieb genommen wurde. An der Technischen Universität Bergakademie Freiberg fließen zudem die neuen Erkenntnisse direkt in die Lehre und Ausbildung von Studierenden ein.

Literatur

- [1] European Commission. Critical raw materials for the EU: Report of the Ad-hoc Working Group on defining critical raw materials – European Commission <https://ec.europa.eu/growth/tools-databases/eip-raw-materials/en/community/document/critical-raw-materials-eu-report-ad-hoc-working-group-defining-critical-raw>
- [2] Liedtke, M.; Elsner, H.: Seltene Erden – Fakten, Analysen, Wirtschaftliche Hintergrundinformationen; BGR, 2009; Vol. 31.
- [3] Cordier, D.J.: Rare Earths. U.S. Geological Survey. 2009 Minerals Yearbook, 2009, <https://s3-us-west-2.amazonaws.com/prd-wret/assets/palladium/production/mineral-pubs/rare-earth/myb1-2009-raree.pdf>
- [4] King, J. F.: Magnesium: Commodity or Exotic? *Mater. Sci. Technol.* **2007**, 23 (1), 1–14. <https://doi.org/10.1179/174328407X154374>
- [5] Kainer, K. U.: Magnesium – Eigenschaften, Anwendungen, Potentiale; Wiley-VCH, 2000. ISBN 978-3-527-29979-9.
- [6] Kawalla, R.; Vorobyov, K.; Stolnikov, A.; Pircher, H.; Engl, B.; Weber, M.: Magnesium Ein Wichtiger Werkstoff Der Zukunft. In 75 Jahre Metallformung in Freiberg, MeFORM 2003; 75 Jahre Metallformung in Freiberg, MeFORM, 2003; Inst. für Metallforschung: Freiberg, 2003; S. 129–141. ISBN 3860121936. <https://www.tib.eu/en/search/id/tema%3ATEMA20030603415/Magnesium-ein-wichtiger-Werkstoff-der-Zukunft/>
- [7] Kulecki, M. K.: Magnesium and Its Alloys Applications in Automotive Industry. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **2008**, 39 (9–10), 851–865. <https://doi.org/10.1007/s00170-007-1279-2>
- [8] Stutz, L.; Bohlen, J.; Letzig, D.; Kainer, K. U.: Formability of Magnesium Sheet ZE10 AND AZ31 with Respect to Initial Texture. In *Essential Readings in Magnesium Technology*; Mathaudhu, S. N., Luo, A. A., Neelameggham, N. R., Nyberg, E. A., Sillekens, W. H., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2014; Vol. 9781118858, S. 357–362. <https://doi.org/10.1002/9781118859803.ch57>
- [9] Kawalla, R.; Engl, B.: Magnesiumblechherstellung – Stand Und Perspektiven. In *Herstellungs- und Verarbeitungstechnologien für Magnesium- und Aluminiumlegierungen*, MEFORM 2006; *Herstellungs- und Verarbeitungstechnologien für Magnesium- und Aluminiumlegierungen*, MEFORM 2006, 2006; Inst. für Metallformung, 2006; S. 81–95. <https://www.tib.eu/en/search/id/tema%3ATEMA20070608043/Magnesiumblechherstellung-Stand-und-Perspektiven/>

3.1.13 Projekt GussTough – Substitution von Seltenen Erd-Metallen zur Entwicklung kaltzäher duktiler Gusseisenwerkstoffe, FKZ 03X3596A

Einleitung

Die weltweite Rohstoffknappheit zwingt unsere Industriegesellschaft dazu, Innovationen für mehr Ressourceneffizienz voranzutreiben. Sehr viele energetische und metallische Rohstoffe müssen in großem Umfang aus dem Ausland importiert werden und sind demzufolge als kritisch eingestuft worden. Dabei stellen insbesondere die Handelshemmnisse von Drittstaaten für Rohstoffe eine der größten Herausforderungen dar. Vor diesem Hintergrund ist sowohl die effiziente Nutzung von Rohstoffen als auch die Substitution und die Schließung von Stoffkreisläufen durch Recycling eine Herausforderung von größter Bedeutung für den Klimaschutz aber auch für die Wettbewerbsfähigkeit unserer Industrie.

Duktiles Gusseisen wird seit vielen Jahren für die Herstellung hochbelasteter Bauteile im Maschinen- und Fahrzeugbau verwendet. Bauteile, die aus diesen Werkstoffen gefertigt werden, bieten ein hervorragend ausbalanciertes Verhältnis zwischen Werkstoff-/ Bauteileigenschaften und Kosten. In Deutschland wurden im Jahre 2011 etwa 1,73 Mio. Tonnen Gusseisen mit Kugelgraphit in Form von Gussteilen vorwiegend für die Fahrzeugtechnik und den Maschinenbau produziert. Dies entspricht einem Produktionswert von etwa 3,14 Mrd. EURO. Bezogen auf Deutschland waren dies rund 1,49 Mio. Tonnen, davon 750.000 Tonnen für den Straßenfahrzeugbau und 544.000 Tonnen für den Maschinenbau. Die Einstellung der hier geforderten Materialeigenschaften erfordert den Einsatz von Cer. Cer gehört als Seltenes Erd-Metall (SEM) zur Gruppe der bezüglich Marktverfügbarkeit und wirtschaftlicher Bedeutung von der EU als extrem kritisch eingestuft Rohstoffe.

Ohne den Einsatz von Cer ist es nach derzeitigem Stand der Technik nicht denkbar, den wirtschaftlichen und technischen Anforderungen entsprechende Gussteile zu fertigen. Hochbelastete Fahrwerksteile für die Verkehrstechnik wären nicht herstellbar, die Produktion alternativer Energie mit Windkraftanlagen, deren Weiterentwicklung in Leistungsklassen höherer Energiedichte wäre gefährdet, der in Deutschland höchst kompetente Industriezweig „Werkzeugmaschinen“ könnte seine technologische Kompetenz und seine weltweite Marktstellung nicht weiter entwickeln und absichern.

Die nachhaltige Sicherung von Unternehmensbestand und von Arbeitsplätzen ist eine der entscheidenden Zukunftsaufgaben für die deutsche Wirtschaft. Für die betroffenen Unternehmen der Gießereiindustrie, des Fahrzeug- und Maschinenbaus ist die Entkopplung der dargestellten Ressourcenproblematik vom wirtschaftlichen Wachstum eine zwingend erforderliche Maßnahme zur nachhaltigen Sicherung ihrer Wettbewerbsfähigkeit und damit ihrer Weltmarktcompetenz.

Projektbeschreibung

Die zentrale Zielsetzung des Verbundforschungsvorhabens GussTough ist die Substitution von Seltenen Erden aus dem Herstellprozess für Bauteile aus duktilen Gusseisenwerkstoffen. Gleichzeitig soll der besondere Fokus auf der Erhaltung der kaltzähen Eigenschaften dieser Werkstoffgruppe liegen.

Die Absicherung hoher Lebensdauern von Gussbauteilen durch günstiges Werkstoffverhalten bei dynamischer Belastung steht im Vordergrund bei der Entwicklung hochbelasteter Bauteile im Maschinenbau und der Fahrzeugtechnik. In den letzten Jahren hat die Erschließung neuer Einsatzbereiche dazu geführt, dass bisher ausreichende Eigenschaftsprofile konventioneller Werkstoffe nur noch begrenzt die neuen Anforderungsprofile erfüllen können. Windkraftanlagen im offshore-Einsatz, in Regionen mit stark schwankenden oder sehr tiefen Einsatztemperaturen, Nutzfahrzeuge, an deren Auslegung mittlerweile hohe Leichtbauansprüche gestellt werden, die unter extremen Lastbedingungen eine maximale Lebensdauer beispielsweise von Fahrwerkskomponenten gewährleisten müssen, sind Beispiele hierfür.

Das Projekt soll die werkstoffwissenschaftlichen/metallkundlichen Grundlagen für die Herstellung SEM-freier hochzäher duktiler Gusseisenlegierungen in einem Festigkeitsbereich von 400 bis 600 MPa verfügbar machen. Gleichzeitig werden die notwendigen prozess- und materialtechnischen/metallurgischen Randbedingungen erarbeitet, die die Basis für die Entwicklung der entsprechenden Gießereiprozess-technik bilden.

Das Projekt teilt sich in drei Hauptaktionsfelder auf. Zum einen soll eine effektive und ressourcenschonen-

de Substitution von SEM – im speziellen Cer-Mischmetallen (CMM) – in dem Herstellungsprozess von duktilem Gusseisen entwickelt werden. Als Ansatz wurde hierbei die Analyse und Erprobung von alternativen, unkritischen Elementen (wie z. B. Calcium, Barium, Zirkonium u. a.) durchgeführt, welche eine der Hauptfunktionen von Cer (Abbindung von Störelementen) durch die Bildung fester Phasen (u.a. in Form von Schlacke) während dem Schmelz- bzw. Behandlungsprozess übernehmen könnten.

Ein weiterer Forschungsschwerpunkt ist die Steigerung der Duktilität bzw. Kaltzähigkeit von duktilem Gusseisen (EN-GJS-400-18 LT) unter dem Fokus einer Zugfestigkeit zwischen 400 und 600 MPa. Neben der Durchführung und Validierung einer teilfaktoriellen statistischen Versuchsplanung (DoE) im Labormaßstab wurden hierzu ebenso Industrierversuche im Proben- und Bauteilmaßstab (bzw. bauteilähnlichen Abkühlungszuständen) durchgeführt, wobei insbesondere die Wirkung von Nickel, Kupfer und Kobalt bei einem Siliziumgehalt von unter 2 % und einem Kohlenstoff-Äquivalent von ca. 4,3 % untersucht wurde.

Die beiden oben genannten Forschungs- und Projektschwerpunkte wurden jeweils für dickwandige und dünnwandige Gussteile getrennt voneinander untersucht. Dies begründet sich auf den thermischen Abkühlungsbedingungen, welche in stark unterschiedlichen Legierungs-, Behandlungs- und Impfmittelkompositionen und -mengen resultiert. Die beiden Schwerpunkte repräsentieren die verschiedenen Branchen-Fertigungsschwerpunkte. „Handformguss“ wird z.B. für dickwandige, schwere Windkraftanlagenteile angewendet, und „Maschinenformguss“ ist i.d.R. ein Serienfertigerungsverfahren für die PKW- und Nutzfahrzeugindustrie.

Ergebnisse

Das vorliegende Projekt hatte zum Ziel, das wirtschaftsstrategische Metall Cer durch ein weniger versorgungskritisches Element zu substituieren. Ein vollwertiges Substitut konnte innerhalb der Projektlaufzeit nicht endgültig identifiziert werden, ohne das Fortschreiten des Forschungsvorhabens zu gefährden. Es wurde sich entsprechend mit allen Projektpartnern darauf geeinigt, eine Reduzierung des Cers auf etwa 15 ppm vorzunehmen, anstatt vollständig darauf zu verzichten. Jedoch präsentierten sich Calcium und Zirkonium in den durchgeführten Versuchen als mögliche, vielversprechende Kandidaten. Im Labormaßstab konnten die Versuche zur Festigkeits-

steigerung Cer-frei, ohne das Auftreten von entartetem Graphit erfolgreich durchgeführt werden.

Die Entwicklung eines kaltzähen Gusseisens mit erhöhter Festigkeit auf Basis eines teilfaktoriellen Versuchsplans aus dem Design of Experiments ist im Labormaßstab gelungen. Unter Berücksichtigung von Kosten- und Qualitätsanforderungen ist die Cer-freie finale Legierung mit der Zusammensetzung 1,6 Gew.-% Silizium, 0,2 Gew.-% Kupfer, 0 Gew.-% Nickel und 0 Gew.-% Kobalt zu empfehlen.

Diese Zusammensetzung wurde als finale Legierung identifiziert und bei der TU Clausthal im Labormaßstab vergossen. Die im Projekt geforderten Mindestkennwerte (Zugfestigkeit $R_m > 380$ MPa, Dehngrenze $R_{p0,2} > 240$ MPa und Kerbschlagarbeit $W_{k(-20\text{ °C})} > 8$ J) sind dabei erreicht worden.

Die erreichten industriell umsetzbaren technisch-wissenschaftlichen Ergebnisse des Vorhabens wurden in einem informativen Leitfaden zusammengefasst. Die Voraussetzungen für die Fertigung von Bauteilen mit den im Projekt erreichten Eigenschaften werden beschrieben. Es wird unterschieden nach der Herstellung von Cer-frei vergossenen Laborproben sowie Cer-arm (15 ppm) vergossenen, dünnwandigen Bauteilen (Y2-Proben aus Industriefertigung) und Dickwandbauteilen (Großproben). Zu folgenden Punkten sind Ergebnisse und Kommentare dokumentiert:

- materialrelevante Anforderungen an Rohstoffe bzw. Einsatzstoffe,
- Auswahl und Einsatz von Legierungszusammensetzung,
- Gefügecharakteristika,
- Mechanisch-technologische Eigenschaften,
- Zulässige Beanspruchungen bei zyklischer Belastung (Dauerfestigkeit bzw. Betriebsfestigkeit)
- Prüf- und Qualifizierungsverfahren für Werkstoffe und Bauteile.

Verwertung

Cer-Substitution

Die Ergebnisse hinsichtlich der Substitution von CMM bei der Herstellung duktiler Gusseisen kann aufgrund der Volatilität des Marktes in Zukunft bei GJS-Werkstoffen insbesondere bei dickwandigen Bauteilen aus dem Handformprozess industriell umgesetzt werden.

Zur Umsetzung müssen den besonderen Impfstrategien bei der Planung der Gießtechnologie Rechnung getragen werden.

Insbesondere durch das gewonnene Wissen hinsichtlich der möglichen Substitutionselemente ist es denkbar über nachfolgende Forschungsarbeiten eine komplette Substitution des CMM für Gusseisen mit Kugelgraphit zu erarbeiten.

Kaltzähigkeitssteigerung

Die erarbeiteten Legierungen bieten eine enorme Steigerung hinsichtlich auslegungs- und sicherheitsrelevanter Werkstoffkennwerte. Im Bereich dickwandiger Bauteile konnte durch ENERCON/WRD eine Gewichtsersparnis von 3–5 % an realen Bauteilen bei identischer Bauteillebensdauer abgeschätzt werden. Ebenso ist aufgrund der massiven Kaltzähigkeitssteigerung eine weitere Anhebung der Festigkeit denkbar, was eine weitere Leistungssteigerung hinsichtlich der Werkstofflebensdauer impliziert.

Bei dünnwandigen Komponenten ist aufgrund der umfangreichen Konzern-internen Werkstoff-Befähigungsnachweise im sofortigen Anschluss an das Projekt keine industrielle Umsetzung möglich. Im direkten Vergleich zu den aktuell verwendeten Werkstoffen (Nutzfahrzeugfahrwerk – EN-GJS-400-15, Pkw-Fahrwerk – EN-GJS-500-7) bieten die entwickelten Legierungen eine gleichzeitige Steigerung von Zugfestigkeit, Dehngrenze sowie Kerbschlagarbeit. Da diese Steigerungen im Vergleich zu Referenzwerkstoffen um teilweise über 300 % ausfallen (Kerbschlagarbeit) handelt es sich voraussichtlich nur um eine Frage der Zeit bis diese Werkstoffe zum industriellen Einsatz kommen.

Prüfmethodik

Bei der Vorstellung der entwickelten Prüfmethodik durch die Hochschule Kempten auf diversen Fachtagungen konnte ein positiv-kritisches Feedback seitens der Gießerei-Industrie vermerkt werden. Seitens mehrerer großer Gießereiunternehmen wie z. B. der Georg Fischer Automotive (assoziierter Projektpartner) besteht das Interesse, diese Prüftechnologie am Standort Schaff-

hausen (Schweiz) in Betrieb zu nehmen. Eine wesentliche Voraussetzung für den weiteren Einsatz des Verfahrens ist jedoch die Lösung des sehr deutlichen Streuungsproblems in den Ergebnissen. Diesbezüglich sind verfahrenstechnische Optimierungen insbesondere hinsichtlich der Präparation der Prüfproben, Kontaktierung, Kabelführung und -handling sowie der Softwarestabilität erforderlich, um die notwendige Verringerung der Standardabweichung zu realisieren. Auch muss in weiteren Validierungsuntersuchungen die Problematik der werkstoffbedingten Streuungen beantwortet werden. Dazu müssen entsprechende Versuchsreihen mit einer homogenen und mit Werkszeugnis zertifizierten Stahlcharge durchgeführt werden. Eine abschließende Methodenverifizierung ist dann unter Berücksichtigung der grundsätzlichen Gefüge- und Eigenschaftsstreuung von duktilem Gusseisen erforderlich.

Grundsätzlich kann aber trotz der unerwarteten Komplexität der Versuchsdurchführungen aufgrund der positiven Ergebnisse im Bereich der Kaltzähigkeitssteigerung von einem erfolgreichen Projektabschluss gesprochen werden.

Simulation

MAGMA wird die Ergebnisse des Vorhabens in die vorhandenen Produkte aus der MAGMASOFT®Familie implementieren. Hierzu zählt insbesondere das Add-on Modul MAGMAiron zur Gefügesimulation von Gusseisenwerkstoffen. Bestehenden Kunden der MAGMA werden diese neuen Möglichkeiten mit einer neuen Version zur Verfügung gestellt.

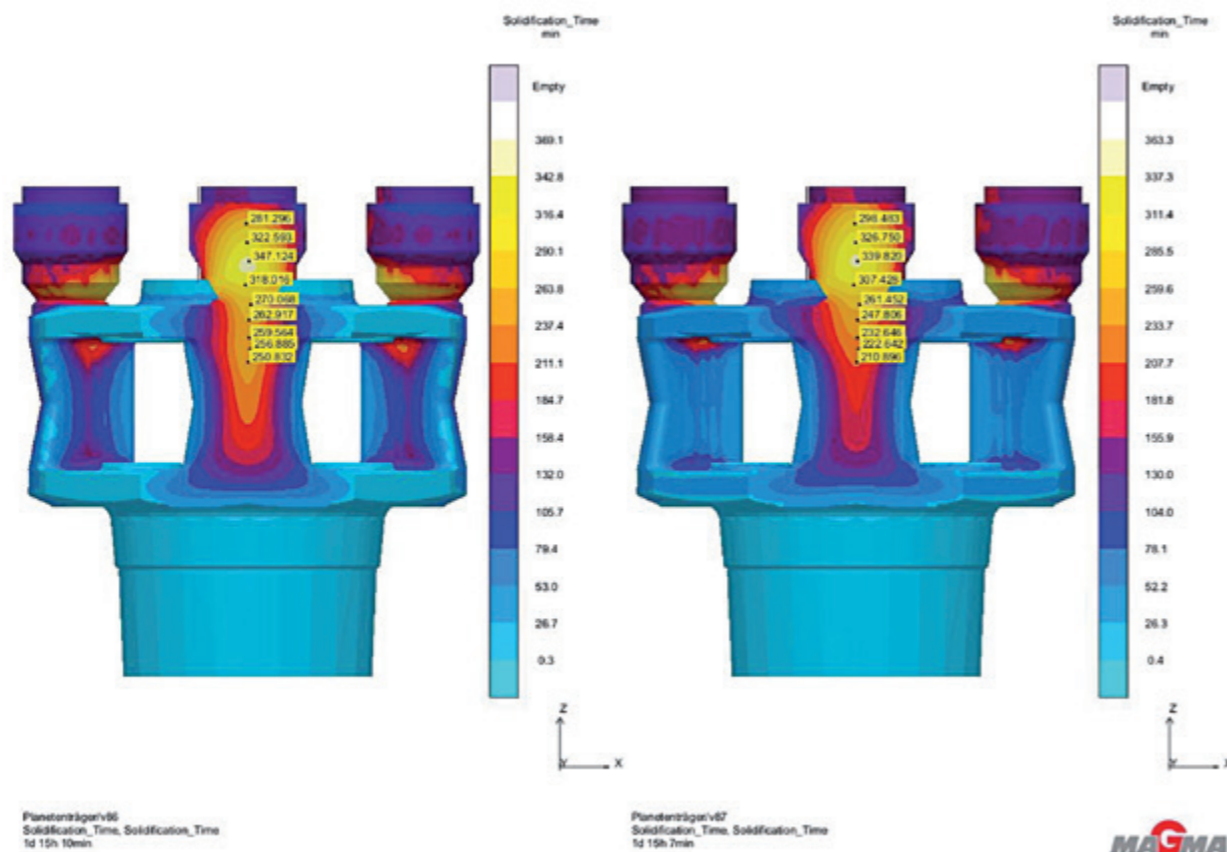


Abbildung 3.1.13.1 Unterschiede in der lokalen Erstarrungszeit durch Berücksichtigung der thermischen Konvektion (rechts mit und links ohne)

Literatur

- Dekker, L.; Tonn, B.: Keimbildende Wirkung von Antimon in Dickwandigem GJS Zur Vermeidung von Chunky-Graphit. Giesserei-Rundschau 2010, 57 (11/12), 218–221. http://www.proguss-austria.at/wp-content/uploads/2017/11/Giesserei_11_12_2010.pdf
- Pusch, G.: Bruchmechanische Kennwerte von Gusseisenwerkstoffen. Konstr. + Giess. 2008, 33 (4), 1–33. <https://www.kug.bdguss.de/fileadmin/content/Publikationen-Normen-Richtlinien/buecher/Bruchmechanik.pdf>
- Bartels, C.; Gerhards, R.; Hanselka, H.; Herfurth, K.; Kaufmann, H.; Kleinkröger, W.; Lampic, M.; Löblich, H.; Menk, W.; Pusch, G.; Schmidt, T.; Schütt, K.-H.; Tölke, P.; Warnke, P.: Gusseisen Mit Kugelgraphit – Herstellung, Eigenschaften, Anwendung; Bundesverband der Deutschen Gießerei-Industrie (BDG). https://www.bdguss.de/fileadmin/content_bdguss/BDG-Service/Infothek/Broschueren/Gusseisen_mit_Kugelgraphit_klein.pdf
- Löblich, H.; Hartmann, D.: Optimierung der Verfahrensparameter zur Herstellung von kaltzähem ferritischem Gusseisen mit Kugelgraphit im Gusszustand. Giessereiforschung 55 (2003), 3, S. 69–86.

3.1.14 Projekt Perfekt – Neue Permanentmagnetmaterialien für die Ressourceneffizienz – kostengünstig und seltenerdmetallfrei/-reduziert, FKZ 03XP0023A

Einleitung

Eine der größten gesellschaftlichen und technologischen Herausforderungen ist die Reduzierung der Umwelt- und Klimabelastung durch fossile Brenn- und Kraftstoffe. Die nachhaltige Etablierung von ressourceneffizienter Mobilität (z.B. Hybridantriebe, E-Mobilität) und die Energiegewinnung über erneuerbare Ressourcen (z.B. Windkraft) innerhalb wirtschaftlich attraktiver Rahmenbedingungen tragen wesentlich zum Gelingen bei. Aktuell eingesetzte Hartmagnetwerkstoffe, wie Neodym-Eisen-Bor-Magnete, zeichnen sich durch hohe Leistungsfähigkeit aus, beinhalten jedoch einen sehr hohen Anteil strategisch kritischer Rohstoffe (Seltene Erden, RE). Damit verbunden sind hohe Materialkosten und Preisvolatilität sowie Abhängigkeit von Fördermonopolen.

Die im Projekt gefundenen neuen Hartmagnete mit hoher Leistungsdichte bei gleichzeitig wesentlich reduziertem Gehalt spezifischer kritischer Rohstoffe stellen für die wirtschaftlich attraktive Energiewandlung eine Schlüsselinnovation dar. Die damit verbundene höhere Planungssicherheit für Hersteller von Endprodukten (E-Motoren / Generatoren) fördert deren Investitionsbereitschaft und so technische Innovation.

Die systematische Suche nach neuen vielversprechenden Hartmagnetphasen ist mit konventionellen Methoden (Schmelzproben, Magnetometrie) sehr aufwändig. Bei der großen Zahl infrage kommender, noch unbekannter Systeme erscheint sie daher wie die Suche nach der Stecknadel im Heuhaufen, zumal ein Durchscannen von vielen 10.000 Legierungssystemen innerhalb eines vernünftigen Zeitrahmens nicht möglich ist. In der Materialforschung und -entwicklung sind High-Throughput (HT)-Methoden seit längerem bekannt und wurden erfolgreich bei der Materialentwicklung in der Pharmazie, der Biologie und den Werkstoffwissenschaften angewendet. Auf dem Gebiet des Magnetismus kommen ebenfalls seit Kurzem sowohl theoretische, als auch experimentelle HT-Methoden zum Einsatz. Der Fokus in diesem Projekt war die automatisierte numerische Berechnung von Phasenstabilitäten und intrinsischen hartmagnetischen Materialkennwerten neuer Phasen mittels ab-initio-Computersimulation auf der

Basis der Dichtefunktionaltheorie (Density Functional Theory, DFT) für Elektronen in Materialien. Eingesetzt wurden hierfür eine sehr genaue, aber rechenintensive „Projector-Augmented-Waves“ (PAW) Methode und eine zwar etwas weniger genaue, aber wesentlich effizientere „Tight-Binding-Linear-Muffin-Tin-Orbital-Muffin-Tin-Orbital-Atomic-Sphere-Approximation“ Methode (TB-LMTO-ASA). Auf der experimentellen Seite stellen der 2D-Dünnschichtbibliothek- und 3D-Volumenansatz die prominentesten HT-Methoden dar. Bei der 3D-Methode der heterogenen Nichtgleichgewichtszustände, die maßgeblich von der Hochschule Aalen entwickelt wurde [1, 2], bilden sich über thermodynamisch gesteuerte Diffusionsprozesse Konzentrationsgradienten zwischen TM (Übergangsmetalle) und Additiven (RE-freie Magnete) und zusätzlich RE (RE-haltige Magnete), entlang derer sich die Magneteigenschaften des Materials ändern, sodass mit einer Probe der für Hartmagnetphasen relevante Teil des Phasendiagramms erfasst werden kann. Die Umsetzung der Methode ist sowohl mit Diffusionspaartiegeln mit mindestens einer schmelzflüssigen Komponente, als auch Reaktionssintern von elementaren Pulvern möglich. Neue Hartmagnetphasen können im Kerr-Mikroskop über die typische Domänenstruktur direkt visualisiert und daraus ihre intrinsischen Magneteigenschaften direkt ermittelt werden. Beide experimentellen HT-Methoden können mit ab-initio-Methoden kombiniert werden.

Projektbeschreibung

Das Forschungsprojekt wurde als Verbundprojekt unter der Federführung der Robert Bosch GmbH (RB) durchgeführt. Im Projekt vertretene Partner waren die Hochschule Aalen (HSAA), die Magnetfabrik Bonn (MFB), das Max-Planck-Institut für intelligente Systeme Stuttgart (MPI) und das Fraunhofer Institut für Werkstoffmechanik in Freiburg (IWM). Die Abdeckung der gesamten Wertschöpfungskette von den experimentellen und theoretischen Grundlagen bis zur Magnetfertigung und Systementwicklung ermöglicht einen intensiven Wissens- und Technologietransfer zwischen den Partnern. In Abbildung 2.1.16.1 sind die Hauptaufgabengebiete der Verbundpartner sowie die Verzahnung der Arbeitspakete dargestellt.



Abbildung 3.1.14.1 Übersicht der Arbeitsfelder und Aufgabengebiete

Das Projektvorhaben setzte sich aus drei verschiedenen Ebenen zusammen: Ebene 1 (Priorisierung und High-Throughput-Screening), Ebene 2 (Herstellung und Charakterisierung der gefundenen Phasen) und Ebene 3 (Herstellung und Bewertung der neuen Magnetwerkstoffe).

In **Ebene 1** wurden zunächst über eine ausführliche Recherche ein Stand des bekannten Wissens zu neuen Magnetphasen erarbeitet, die aus Vorarbeiten bestehende Datenbank aufbereitet und die im Projekt mittels High-Throughput-Methoden zu untersuchenden Systeme über eine Priorisierung von Elementgruppen definiert (AP1). In AP2 wurde als theoretischer Weg vom Fraunhofer IWM und RB die ab-initio Modellierung zur Vorhersage neuer intermetallischer Phasen mit vielversprechenden intrinsischen magnetischen Materialkennwerten verwendet. Die experimentelle Suche nach neuen Hartmagnetphasen stützt sich auf einen High-Throughput-Ansatz der HSA und verwendete die Diffusionspaartiegelmethode, sowie das Reaktionssintern (AP3). Die mittels High-Throughput Materialsynthese hergestellten Proben wurden in Form von Gefügeschliffen aufbereitet und mit high-throughput-fähigen Analysemethoden (korrelative Mikroskopie, quantitative Gefügeanalyse) charakterisiert.

In **Ebene 2** wurden aus den im High-Throughput-Verfahren identifizierten Phasen Schmelzproben und erste Magnetwerkstoffmuster (Schnellabschrecken, mechanisches Legieren bzw. Hochenergiemahlen) generiert und ausführlich charakterisiert (AP6). Bei der ausführlichen

Charakterisierung der Proben aus AP2 wurden neben röntgenografischen Methoden (XRD), Rasterelektronenmikroskopie (EDX, WDX), Vermessung im Vibrationsmagnetometer und Permagraph auch Verfahren wie Mikrohallsonde und röntgenspektrometrische bzw. und röntgenmikroskopische Methoden des zirkulären Röntgendiffraktions (XMCD) eingesetzt. Zielführend erscheinende Hartmagnetphasen (Sättigungspolarisation $J_S > 1$ T, Anisotropiekonstante $K_1 > 1$ MJ/m³) wurden mittels Schmelzschleudern zu Bandmaterial weiterverarbeitet.

In **Ebene 3** wurden aus einer ausreichenden Menge an Bandmaterial mit ausreichenden hartmagnetischen Eigenschaften kunststoffgebundene Magnete hergestellt (AP5) und deren makroskopische Eigenschaften realitätsnah vermessen (AP6). Abschließend erfolgte eine Bewertung der Magnetwerkstoffe für Anwendungen durch die Industriepartner im Projekt, wobei vor allem auch neben der Bewertung auf Werkstoffebene eine Bewertung des potentiellen Nutzens auf Systemebene durchgeführt wurde.

Ergebnisse

Im Projekt wurden ca. 470 Systeme mittels High-Throughput Methoden experimentell untersucht und insgesamt mehr als 20 neue Hartmagnetphasen gefunden, die die definierten technisch-wirtschaftlichen Kriterien erfüllen. Innerhalb dieses Phasen-Pools wurden mehr als 16 Phasen mit vielversprechenden intrinsischen magnetischen Eigenschaften identifiziert von denen dann 10 in nanokristalline Magnetwerkstoffe prozes-

siert, ausführlich charakterisiert und bewertet wurden. Auf dem Gebiet des theoretischen High-Throughput Screenings wurde der im Vorgängerprojekt für RE-haltige Hartmagnetphasen erarbeitete Workflow basierend auf dem Atomic-Sphere-Approximation-Code auf RE-freie Phasen hin erweitert. Mit diesen computergestützten Methoden wurden aus den Tausenden berechneter Materialsystemkandidaten (mit verschiedenen Kristallstrukturen und Elementkompositionen) mehr als 20 neue Systeme als vielversprechend identifiziert. Diese Systeme wurden dann als Schmelzlegierungen experimentell untersucht. Die Bewertung des technisch-wirtschaftlichen Potentials der neuen Hartmagnetphasen erfolgt durch deren Position in der Leistungs-Kosten Landkarte (Abbildung 2.1.16.2). Dazu wird das aus der Sättigungspolarisation abgeschätzte maximale Energieprodukt $(BH)_{\max, \text{theo}}$ über den geschätzten Rohstoffkosten aufgetragen. Das Zielgebiet wird durch die beiden Referenzwerkstoffe Hartferrit und $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ aufgespannt, wobei zusätzlich eine 10%-ige Einsparung der Rohstoffkosten definiert wurde. Einige der neuen Hartmagnetphasen liegen im Zielgebiet und besitzen teilweise deutlich reduzierte Rohstoffkosten im Vergleich zu $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Bei einer umfassenden Bewertung werden weitere Kriterien wie z.B. die Anisotropiekonstante K_1 , Sättigungspolarisation J_s , sowie Curie-Temperatur T_C , berücksichtigt. Die neuen Hartmagnetphasen weisen größtenteils Magneteigenschaften (J_s , K_1) zwischen Hartferriten und $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ auf. Mittels Schmelz-

spinnen konnten u.a. aus vielversprechenden Phasen auf Sm-Fe-Ti-Basis erste nanokristalline Magnetwerkstoffe mit Koerzitivfeldstärken H_c von bis zu 320 kA/m (0.4 T) hergestellt werden. Dieser für erste Experimente vielversprechende Wert kann durch weitere Verfeinerung der Syntheseparameter und/oder Legierungszusammensetzung gesteigert werden. In flankierenden Stichversuchen wurden ausgewählte, im Vorgängerprojekt identifizierte $(\text{Nd,Y})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ Phasen in ressourcenoptimierte Demonstratormagnete prozessiert, u.a. durch zusätzliche Beimischung von Ce. Hierbei flossen aktuelle, außerhalb „Perfekt“ erarbeitete Forschungsergebnisse einzelner Verbundpartner mit ein. Diese nanokristalline Magnetmaterialien zeichnen sich im Vergleich zum Referenzwerkstoff $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ durch wesentlich geringere Rohstoffkosten und eine geringere Temperaturabhängigkeit des Koerzitivfeldes, insbesondere bei Temperaturen oberhalb 80°C, aus. Durch die Teilsubstitution mit Ce und Y konnten die Rohstoffkosten im Vergleich zu unsubstituiertem FeNdB um ca. 20 % gesenkt werden. Bei Werkstoffen mit geringeren magnetischen Eigenschaften im Vergleich zu $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ist trotz einer signifikanten Einsparung von Rohstoffkosten eine Bewertung des Nutzens auf Systemebene besonders wichtig. Ein wichtiges Ergebnis aus der Bewertung der neuen Hartmagnetphasen auf Systemebene ist die Erkenntnis, dass bereits bei geringfügig schlechteren Magneteigenschaften im Vergleich zu $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ überaus hohe Rohstoffkostenvorteile nötig sind, um spürbare Einsparungen im System zu erzielen.

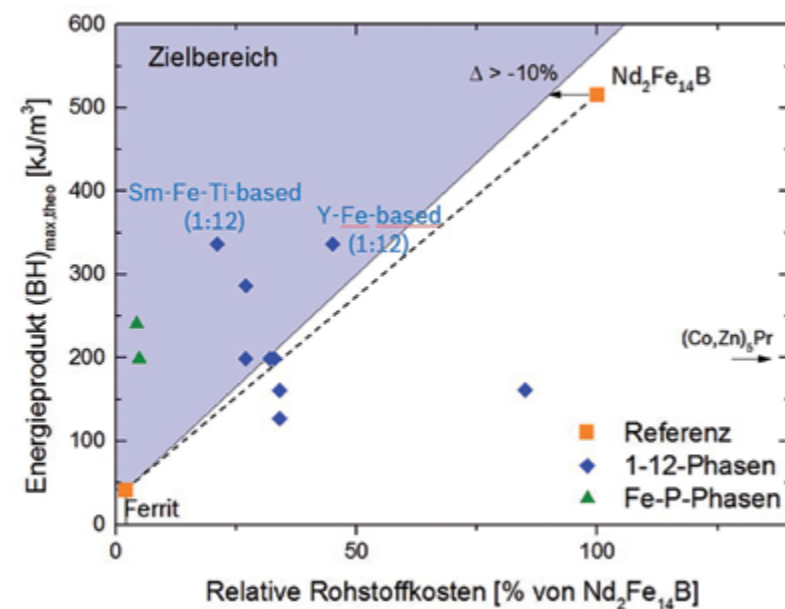


Abbildung 3.1.14.2 Darstellung der maximalen theor. Energiedichte $(BH)_{\max, \text{theo}}$ über den geschätzten Rohstoffkosten (Stand Rohstoffkosten vom Juni 2018).

Aus den erfolgreichsten Pulvern wurden kunststoffgebundene Magnete produziert und in einem Feldsystem als Demonstrator die grundsätzliche Einsetzbarkeit der innerhalb des Projektes entwickelten Werkstoffe mit marktgängigen Serienwerkstoffen verglichen. Neben dem Kostenvorteil ergaben sich im Verhalten unter Temperatur kurzfristig zwar stärkere Alterungseffekte, unter langer Zeit aber ein positiverer Trend.

Verwertung

Die erarbeiteten Ergebnisse und Bewertungen werden im Unternehmen der Robert Bosch GmbH an die relevanten Geschäftsbereiche transferiert. Zusammen mit diesen wird anhand der im Projekt gewonnenen Erkenntnisse der Reifegrad eines Werkstoffes aus dem Projekt und der Kosten-/Nutzenaufwand einer nachfolgenden Serienentwicklung (ggf. mit Magnetzulieferern) bewertet und eine Weiterverfolgung diskutiert. Die im Projekt erarbeiteten Erkenntnisse zu experimentellen und computergestützten Methoden der High-Throughput-Verfahren werden als wertvolle Grundlage für weitere, zukünftige Fragestellungen zu Materialthemen verwendet. Bei der Magnetfabrik Bonn GmbH wurden

reale Magnete aus neuen Werkstoffen bis zur Demonstratorreife hergestellt. Ob die Werkstoffe zur Serienreife entwickelt werden, hängt von der Bewertung bei unseren Abnehmern und aufgrund der gemeinsamen Entwicklung aktuell von der Bewertung durch die Robert Bosch GmbH ab. Darüber hinaus wurden als Entwicklungswerkzeuge Messmethodik/Charakterisierung und Simulationsmethoden neu oder weiterentwickelt, die in firmenintern sowie ggf. firmenübergreifend in Folgeprojekten genutzt werden. An der Hochschule Aalen trug das Forschungsvorhaben wesentlich zur Weiterentwicklung und Ausbau des experimentellen Bulk-High-Throughput Ansatzes, bzw. der Geräteinfrastruktur bei. Die dabei erzielten Projektergebnisse wurden im Rahmen mehrerer eingeladener Vorträge und Publikationen einem internationalen Fachpublikum vorgestellt wodurch die Sichtbarkeit der Hochschule nachhaltig gestärkt wird. Auch besitzen die erarbeiteten Erkenntnisse und Methoden eine hohe wissenschaftliche Anschlussfähigkeit. So konnten bereits weitere, thematisch anknüpfende Verbundforschungsprojekte erfolgreich eingeworben werden bei denen angrenzende Suchfelder und Forschungsfragen im Fokus stehen.

Literatur

- [1] Goll, D.; Loeffler, R.; Herbst, J.; Karimi, R.; Schneider, G.: High-Throughput Search for New Permanent Magnet Materials. J. Phys. Condens. Matter 2014, 26 (6), 064208. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/6/064208>
- [2] Goll, D.; Loeffler, R.; Herbst, J.; Karimi, R.; Pflanz, U.; Stein, R.; Schneider, G.: High-Throughput Methods for Searching New Permanent Magnet Materials. IEEE Trans. Magn. 2014, 50 (11), 1–7. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2014.2331458>

3.1.15 Projekt KorWearMat – Substitution von Kobalt in verschleiß- und korrosionsbeständigen Sonderlegierungen, FKZ 03XP0025A

Einleitung

Der Einsatz von Metallen wird bei hohen Temperaturen durch thermisch aktivierte Entfestigungsprozesse oder Oxidation begrenzt. Die Entfestigungsprozesse führen dazu, dass die Festigkeit und Verschleißbeständigkeit der eingesetzten Materialien sinken. Kobaltbasis-legierungen oder kobalthaltige Legierungen widerstehen diesen Entfestigungsprozessen besser als die meisten der bisher für Verschleißanwendungen verfügbaren Legierungskonzepte und werden dementsprechend häufig im Bereich hoher Temperaturen eingesetzt. Die Verwendung des Elementes Kobalt ist allerdings aus mehrerer Hinsicht als kritisch zu bewerten. Neben seiner Rolle als Legierungselement für Verschleißanwendungen, kommt Kobalt z. B. auch in der Produktion von Lithium-Ionen-Akkus eine herausragende Bedeutung zu. Gleichzeitig sind die weltweiten Vorkommen geographisch stark lokalisiert (vorwiegend in der Demokratischen Republik Kongo), so dass ein hohes Versorgungsrisiko besteht. Aufgrund des Verhältnisses von momentaner wirtschaftlicher Bedeutung zu Versorgungsrisiko, wird Kobalt von der EU auf der Liste der kritischen Elemente geführt [1]. Zudem kann es bei der Verarbeitung von kobalthaltigen Legierungen zur Entstehung karzinogener Produkte kommen. Die Europäische „REACH“ Verordnung fordert daher in allen möglichen Bereichen die schrittweise Substitution von Kobalt [2]. Neben Kobalt spielt jedoch auch das Element Wolfram eine wichtige Rolle in Werkstoffen für Verschleißanwendungen bei erhöhter Temperatur. Auch dieses Element wird von der EU auf der Liste der kritischen Elemente geführt.

Projektbeschreibung

Im Rahmen des Projektes KorWearMat soll die bisher bestehende Eigenschaftslücke zwischen verschleißbeständigen Kobaltlegierungen bzw. kobalthaltigen Eisenlegierungen zu kobaltfreien Eisenlegierungen durch gezielte Legierungsentwicklung geschlossen werden. Konkret sollen dabei kobaltfreie Legierungskonzepte für die Kobaltbasislegierung Stellite 6 und die hochkobalthaltige Eisenlegierung 1.4957 entwickelt werden. Bei Stellite 6 handelt es sich um eine vielseitig einsetzbare Kobaltlegierung (Co-30Cr-4,5W-1,1C), welche sich

selbst bei Temperaturen oberhalb von 600 °C durch eine hohe Verschleißbeständigkeit auszeichnet. Die Legierung wird unter anderem als Schneidwerkzeug von hochfesten Stählen oder als Panzerung von Ventilsitzen in Großmotoren verwendet [3]. Bei der Legierung 1.4957 (GX15CrNiCo21-20-20) handelt es sich um einen hochwarmfesten austenitischen Stahl mit außerordentlich hoher Festigkeit und Oxidationsbeständigkeit im Temperaturbereich von 600 – 800 °C. Daher wird er unter anderem als Konstruktionswerkstoff im chemischen Anlagenbau oder als Turbinenkomponente in der Luftfahrttechnik verwendet [3]. Mit einem Kobaltanteil von ca. 65 bzw. 20 Ma.-% und einem Wolframanteil von ca. 5 bzw. 3 Ma.-% zeigen die beiden ausgewählten Referenzwerkstoffe daher ein erhebliches Optimierungspotenzial im Hinblick auf die Substitution kritischer Rohstoffe. Zur Umsetzung des formulierten Ziels hat sich ein schlagkräftiges Team bestehend aus vier Industrieunternehmen (Klaus Kuhn Edelstahlgießerei GmbH, Deutsche Edelstahlwerke GmbH & Co. KG, DURUM Verschleißschutz GmbH und Nordischer Maschinenbau Rudolf Baader GmbH & Co. KG) und zwei Forschungseinrichtungen (Lehrstuhl Werkstofftechnik – Ruhr-Universität Bochum, Lehrstuhl für Neue Fertigungstechnologien und Werkstoffe – Bergische Universität Wuppertal) zusammengefunden. Die Projektstruktur ist aus Abbildung 2.1.17.1 zu entnehmen.

Neben den selbstverständlichen mechanischen und tribomechanischen Kennwerten wie Härte, Festigkeit und Verschleißbeständigkeit, wurde bei der Entwicklung neuer Werkstoffe auch besonderes Augenmerk auf die Punkte „Ressourcenkritikalität“ und „Nachhaltigkeit“ gelegt, um den ökonomischen und ethischen Aspekten des Projektes Rechnung zu tragen. Zur Beurteilung der Rohstoffkritikalität einer Legierung wurde der *Herfindahl-Hirschman-Index (HHI)* herangezogen, aus dem sich das geopolitische Versorgungsrisiko eines Elementes resultierend aus Monopolstellungen von Abbauländern ableiten lässt. Der *HHI* berechnet sich gemäß Gleichung 3.1.15.1 aus der Summe der landesspezifischen Produktionsanteile eines Elementes (S_{i_c}) bezogen auf die gesamte Weltproduktion [4].

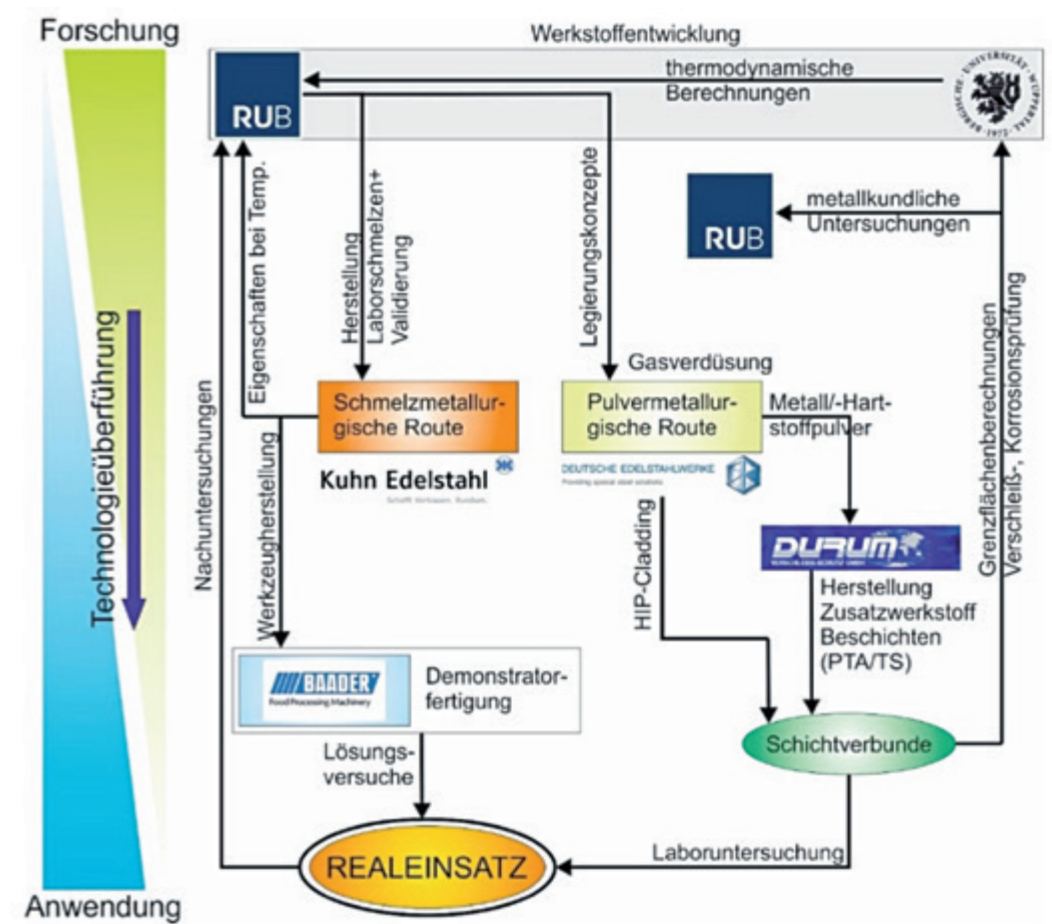


Abbildung 3.1.15.1 Aufklärung aller beteiligten Projektpartner und Darstellung der Projektstruktur von KorWearMat.

$$HHI = \sum(S_{i_c})^2 \quad (3.1.15.1)$$

$$K = \sum HHI_{WGI_c} \cdot C_c \quad (3.1.15.3)$$

Da ein potentielles Versorgungsrisiko eines Elementes allerdings nicht nur durch die geographische Lage der Vorkommen, sondern auch durch gesellschaftlich-politische Faktoren wie die politische Stabilität bzw. das Korruptionsrisiko der Regierung des Abbaulandes beeinflusst wird, wurde der *HHI* um den *WGI (Worldwide Governance Indicator)* erweitert, der die genannten Einflussfaktoren zu einem Wert zusammengefasst (Gleichung 3.1.15.2) [5].

$$HHI_{WGI_c} = \sum(S_{i_c})^2 \cdot WGI_c \quad (3.1.15.2)$$

Auf Basis der HHI_{WGI} -Werte wurde unter Berücksichtigung des Massenanteils eines Legierungselementes C_c in einem Legierungssystem der als K definierte Kritikalitätsfaktor der gesamten Legierung berechnet (Gleichung 3.1.15.3), welcher als Benchmark für die Entwicklung neuer Werkstoffe festgelegt wurde.

Somit galt es, Legierungskonzepte zu entwickeln, die im Vergleich zu den Referenzwerkstoffen Stellite 6 und 1.4957 einen geringeren K -Faktor besitzen und gleichzeitig vergleichbare oder bessere mechanische Eigenschaften aufweisen.

Ergebnisse

Nach systematischer Legierungsentwicklung mittels der CALPHAD-Methode wurden zwei kobaltfreie Legierungen im Labor- und Großmaßstab erzeugt und metallkundlich charakterisiert. Die Legierung 4V2C+AlMo wurde als Alternative zum Kobaltbasiswerkstoff Stellite 6; die Legierung 24Cr25Ni-W als Ersatzwerkstoff für den Stahl 1.4957 entwickelt. Tabelle 3.1.15.1 zeigt die chemische Zusammensetzung der neu entwickelten Legierungen und der Referenzwerkstoffe mit den we-

Tabelle 3.1.15.1: Wesentliche Legierungselemente der Referenzwerkstoffe Stellite 6 und 1.4957 und der neu entwickelten Legierungen 4V2C + AlMo und 21Cr25Ni-W inklusive des berechneten Kritikalitätsfaktors K; Elementgehalte in Ma.-%.

Legierung	C	Cr	Ni	Co	Mo	Nb	W	V	Al	Fe	K
Stellite 6	1,2	28,0	-	Rest	-	-	4,5	-	-	-	204
4V2C+AlMo	2,0	25,0	30,0	-	4,0	1,0	2,0	4,0	3,0	Rest	122
1.4957	0,2	21,0	20,0	19,0	2,5	1,0	2,4	-	-	Rest	148
21Cr25Ni-W	0,2	21,0	25,0	-	5,0	2,0	1,8	-	-	Rest	126

sentlichen Legierungselementen inklusive des gemäß Gleichung (3.1.15.3) berechneten Kritikalitätsfaktors K.

Beide Neuentwicklungen besitzen eine austenitische Matrix basierend auf dem System Fe-Cr-Ni mit primären und eutektischen Hartphasen (Karbide). Die chemische Zusammensetzung ist dabei so gewählt, dass die Matrices neben einer hohen Mischkristallverfestigung, auch eine Ausscheidungshärtung durch intermetallische Phasen erlauben, welche durch die weniger kritischen Elemente Cr, Ni, Mo und Al generiert wird. Durch gezielte Wärmebehandlung können Morphologie und Verteilung der Ausscheidungen in der Matrix so eingestellt werden, dass eine deutliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erreicht werden kann. Wie Abbildung 2.1.17.2 zeigt, besitzt die Legierung 4V2C + AlMo nach einer Lösungsglühbehandlung bei 1100 °C für 1 h und anschließendem Anlassen bei 650 °C für 24 h einen vergleichbaren Verschleißwiderstand zur Kobaltbasislegierung Stellite 6 und zeigt somit deutlich bessere Verschleißigenschaften als der konventionelle Ventil-

stahl X200CrNiMo20-12-6, der gegenwärtig als Eisenbasis-Standardwerkstoff für Panzerungen von Ventilsitzen im Verbrennungsmotor eingesetzt wird.

Gleiches gilt für die Legierung 21Cr25Ni-W, die bei gleicher Wärmebehandlung eine höhere Warmfestigkeit im Temperaturbereich von 600 – 800 °C als der Stahl 1.4957 zeigt (Abbildung 2.1.17.3). Mit Werten von 122 und 126 weisen beide Neuentwicklungen zudem geringere K-Faktoren als die Werkstoffe Stellite 6 (204) und 1.4957 (148) auf und besitzen daher neben sehr guten mechanischen Eigenschaften auch ein geringeres Versorgungsrisiko (s. K-Faktor, Tabelle 3.1.15.1).

Aus diesem Grund stellen die neu entwickelten Legierungen nicht nur eine mögliche Alternative zu bestehenden Werkstoffen dar, sondern tragen durch die Einsparung von ca. 66 bzw. 19 Ma.-% Kobalt und ca. 2 bzw. 1 Ma.-% Wolfram auch maßgeblich zur Steigerung der Ressourcen-effizienz dieser beiden Elemente bei.

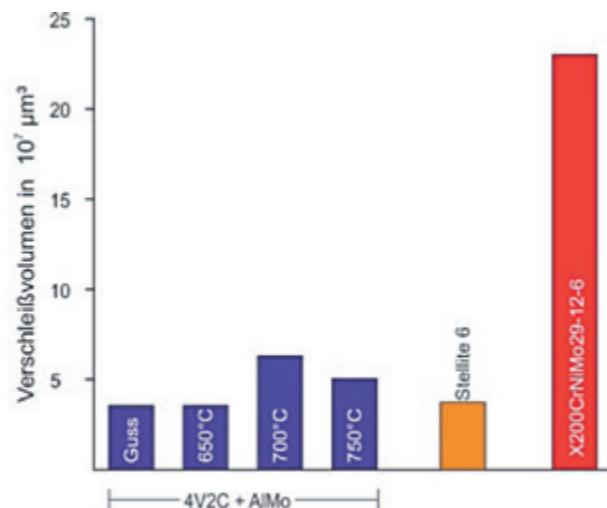
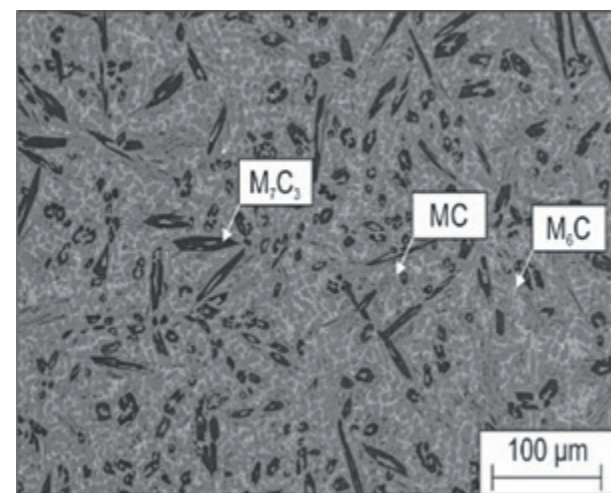


Abbildung 3.1.15.2 Rasterelektronenmikroskopische Gefügeaufnahme der neu entwickelten Legierung 4V2C+AlMo im Gusszustand (links) und dessen Verschleißvolumen nach unterschiedlichen Anlassbehandlungen im Vergleich zum Kobaltbasiswerkstoff Stellite 6 und einem konventionellen Ventilstahl X200CrNiMo20-12-6 (rechts).

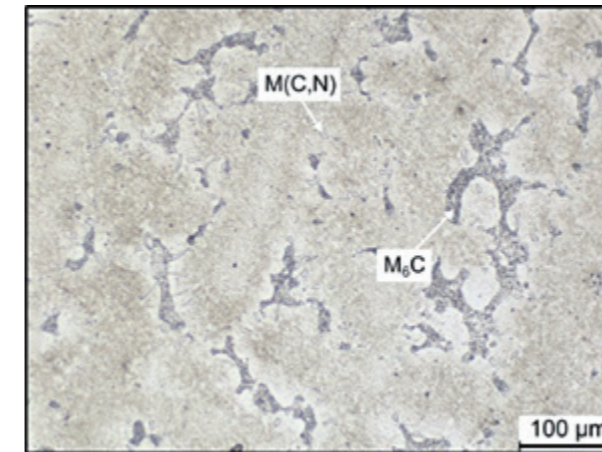
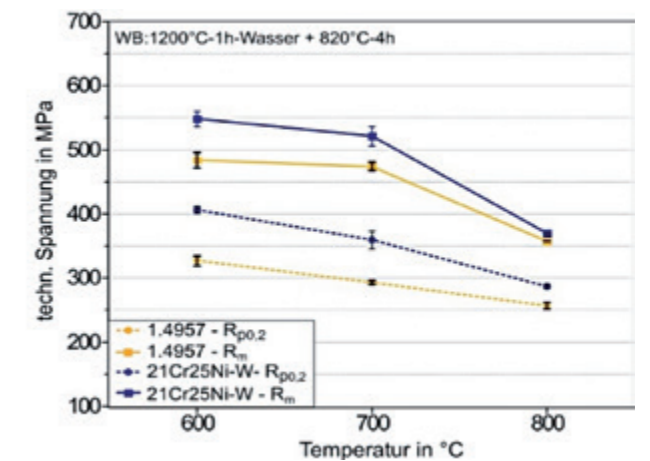


Abbildung 3.1.15.3 Lichtmikroskopische Gefügeaufnahme der neu entwickelten Legierung 21Cr25Ni-W im wärme-behandelten Zustand (1200°C-1h-Wasserabschreckung + 820°C-4h (links) und dessen Warmfestigkeit im Vergleich zum austenitischen Stahl 1.4957 (rechts).



Verwertung

Die gewonnenen Ergebnisse besitzen eine hohe industrielle und wissenschaftliche Relevanz und bieten daher ein hohes Verwertungspotenzial. Die neu entwickelten Werkstoffkonzepte ermöglichen aufgrund ihrer sehr guten mechanischen Eigenschaften und dem vollständigen Verzicht von Kobalt als Legierungselement eine deutliche Steigerung der Energie- und Ressourceneffizienz, wodurch sich auch ökonomische Vorteile ergeben. So können verschleißbedingte Instandhaltungskosten minimiert und gleichzeitig Herstellungskosten von Produkten auf einem niedrigeren Preisniveau gehalten werden, wodurch die internationale Wettbewerbsfähigkeit der deutschen Industrie gefördert wird. Durch die Reduzierung des Bedarfs an Kobalt und Wolfram in der Werkstoffherstellung, können diese Elemente zudem gezielt für zukünftige Technologien wie bspw.

in der Batterieherstellung für die Elektromobilität genutzt werden. Da beide Legierungen sowohl schmelz-, als auch pulvermetallurgisch herstellbar sind, ergeben sich weitere Einsparpotenziale bei der konstruktiven Gestaltung von Bauteilen für Hochtemperaturanwendungen. Unter wissenschaftlichen Gesichtspunkten können auf Basis der gewonnenen Ergebnisse weitere werkstofftechnische Fragestellungen formuliert werden, welche im Rahmen zukünftiger Forschungsarbeiten untersucht werden sollten. So könnte der Ansatz der Ausscheidungshärtung mittels intermetallischer Phasen in austenitischen Eisenbasislegierungen auf andere Legierungssysteme übertragen werden, um dort eine Festigkeitssteigerung zu erzielen. Auch bieten die entwickelten Legierungen die Möglichkeit, den Einfluss von Matriceigenschaften auf die Wirkung von Hartphasen bei konstanter Verschleißbeanspruchung gezielt zu untersuchen.

Literatur

- [1] European Commission. Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the regions on the 2017 list of Critical Raw Materials for the EU COM/2017/0490 final <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:52017DC0490>
- [2] DAS EUROPÄISCHE PARLAMENT UND DER RAT DER EUROPÄISCHEN UNION: Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates; Zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH), zur Schaffung einer Europäischen Chemikalienagentur, zur Änderung der Richtlinie 1999/45/EG und zur Aufhebung der Verordnung (EWG) Nr. 793/93 des Rates, der Verordnung (EG) Nr. 1488/94 der Kommission der Richtlinie 76/769/EWG des Rates sowie der Richtlinien 91/155/EWG, 93/67/EWG und 2000/21/EWG der Kommission, berichtigte Fassung vom 29.05.2007
- [3] Woldman, N. E.; Frick, J. P.: Woldman's Engineering Alloys, 9th ed.; ASM International, 2000. ISBN 978-0-871-70691-1.
- [4] Materialdatenbank CES Selector 2018, GRANTA Design, Cambridge, UK.
- [5] Kaufmann, D.; Kraay, A.; Mastruzzi, M.: The Worldwide Governance Indicators: Methodology and Analytical Issues, World Bank Policy Research Working Paper 5430, 2010. <https://ssrn.com/abstract=1682130>

3.1.16 Projekt MAREGA – Ressourceneffiziente magnetische Formgedächtnismaterialien mit reduziertem Galliumbedarf, FKZ 03XP0042A

Einleitung

Im Mittelpunkt des Vorhabens MAREGA („Ressourceneffiziente magnetische Formgedächtnismaterialien mit reduziertem Galliumbedarf“) steht die Materialklasse der magnetischen Formgedächtnislegierungen (MSM, Magnetic Shape Memory). MSM-Legierungen kommen für vielfältige Einsatzzwecke in der Aktorik, Sensorik, Schwingungsdämpfung oder im sogenannten Energy Harvesting in Frage. Die Materialien sind prädestiniert für aktorische Einsatzzwecke, in denen schnelles Schalten, hohe Lebensdauer, kompakter Bauraum und geringes Gewicht sowie die magnetische Aktivierung von Vorteil sind. Nach bisherigem Stand der Technik sind funktionsfähige MSM-Legierungen nicht-stöchiometrische NiMnGa-Legierungen mit etwa 25% Galliumanteil. MSM-Legierungen ändern ihre äußere Form (Länge) in moderaten magnetischen Feldern von unter 0,5 T und können zum Erzeugen von Kraft und Bewegung genutzt werden. Es können bis zu 11% Dehnung und 3 MPa Spannung erzeugt werden [1]. Der Effekt wurde vor allem an NiMnGa-Legierungen sowie an FePd beobachtet. Er beruht auf kristallographischen Veränderungen im Magnetfeld, wobei das Material martensitische Zwillingsstrukturen und eine große magnetische Anisotropie aufweist.

Der Ausgangspunkt des Projekts liegt darin, dass die künftig zu erwartende Galliumverknappung und Preissteigerung als Bedrohung für die weitere Entwicklung der MSM-Technologie einzustufen ist. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, durch Recyclingansätze, Legierungsmodifikationen und Performanceerhöhungen des Materials den Effekt der Galliumverknappung zu minimieren.

Recyclingansätze für MSM-Legierungen, wurden nach Wissen der Projektpartner bisher weder durch Wiedereinschmelzen, noch durch Gallium-Rückgewinnung noch anderweitig untersucht. In dieser Hinsicht wurde mit dem Vorhaben Neuland betreten. Hinsichtlich alternativer Legierungssysteme ohne Gallium oder mit geringerem Gallium-Anteil liefert die Literatur zwar eine Reihe von Ansatzpunkten [2], aber der Nachweis eines MSM-Effektes in der Größe, wie für etablierte NiMnGa-Systeme bekannt, stand bisher aus.

Weiterhin gibt es in der Prozesskette insbesondere bei der Einkristallherstellung und bei der Kristallorientierung offene Probleme, deren Lösung zu einer Reduzierung des funktionsbezogenen Galliumbedarfs führen kann. Bei der einkristallinen Erstarrung kann es zu Gitterfehlern, insbesondere zu Kleinwinkelkorngrenzen kommen. Diese können neben ungeeigneter Prozessführung durch Verschmutzung des Rohmaterials oder sonstiger Prozessmaterialien oder auch durch thermische Spannungen im erstarrenden Kristall entstehen. Mit dezidierten Untersuchungen zu diesen Problemfeldern sollte mit diesem Projekt verbessertes Material entwickelt werden, was wiederum den spezifischen Galliumverbrauch pro Arbeitsabgabe des Materials senken kann.

Projektbeschreibung

Das Ziel des Projekts bestand darin, die weitere Etablierung der magnetischen Formgedächtnistechnologie gegen die längerfristige Verknappung des strategisch wichtigen Rohstoffs Gallium abzusichern. Dazu wurden verschiedene Ansätze zur Effizienzsteigerung bei der Herstellung und Nutzung dieser Materialien von den entlang der Wertschöpfungskette interdisziplinär zusammenarbeitenden Partnern untersucht. Dies umfasste das Gallium-Recycling aus Materialabfällen sowie die Rückführung in den Schmelzprozess. Ein Schwerpunkt des Vorhabens lag in der Erforschung neuer magnetischer Formgedächtnislegierungen mit geringerem Gallium-Anteil sowie in umfangreichen Arbeiten, die der Steigerung der aktorischen Materialeffizienz dienen. Als kumulierter Gesamteffekt aller Lösungsansätze (neue Legierungen, Recycling und Performance-Steigerung) wurde vor Beginn des Projekts angestrebt, den Gallium-Einsatz bezogen auf die Materialperformance um mindestens 25% gegenüber dem Stand der Technik zu senken.

Die breite Applikations- und Marktrelevanz der gesamten Technologie wurde durch die Betrachtung zweier ausgewählter Referenzapplikationen im Rahmen des Vorhabens demonstriert. Diese Anwendungen liegen in den Bereichen der Energietechnik und der Automatisierungstechnik und betreffen damit unmittelbar wichtige Handlungsfelder der Hightech-Strategie 2020 der Bundesregierung [3].

Die folgenden vier Handlungsfelder wurden im Projekt adressiert:

- (1) die Erforschung und nähere Untersuchung galliumfreier und galliumreduzierter Legierungssysteme, also die Entwicklung neuer Materialien durch Substitution,
- (2) die Verbesserung der Ausbringung des gesamten Prozesses vom Rohmaterial bis zum Aktorelement, also die Erhöhung der spezifischen Materialausbeute, und die Steigerung der Materialperformance, was zu reduziertem spezifischem Galliumbedarf führt,
- (3) die Untersuchung von Recyclingansätzen für Gallium, einerseits durch direktes Wiedereinschmelzen sowie durch die Gallium-Rückgewinnung aus Legierungsabfällen,
- (4) die Untersuchung von Referenzapplikationen in der Energietechnik und der Automatisierung stellvertretend für das breite Anwendungsspektrum der Technologie.

Zu diesen Feldern wurden konkrete Arbeitsziele im Folgenden definiert:

- (1) Handlungsbereich „Element-Substitution“:
 - Entwicklung neuer NiMnGa-X-Legierungen mit Ga-Anteil ≤ 18 at%, entsprechend einer Galliumreduzierung um etwa 25%
 - Entwicklung neuer funktionsfähiger galliumfreier MSM-Legierungen
 - Bestimmung relevanter thermomechanischer sowie thermophysikalischer Eigenschaftsprofile für neue Legierungen als Input für Prozessführung und Prozesssimulation
 - Materialwissenschaftlicher Beitrag zum vertieften Verständnis des magnetischen Formgedächtniseffektes und thermophysikalischer Eigenschaften im Vergleich verschiedener Legierungssysteme
- (2) Erhöhung der spezifischen Materialausbeute und Materialperformance:
 - Reduzierung kristalliner Imperfektionen, insb. sogenannter Kleinwinkelkorngrenzen, dadurch höhere Prozessausbeute
 - Steigerung der Prozessausbeute kumuliert über die gesamte Prozesskette (Rohmaterial bis Aktorelement)
 - Erweiterung von Prozesssimulationstechniken zur Berücksichtigung thermisch induzierter Spannungen im erstarrten Kristall
 - Verbesserung der Performance bzw. Energiewandlungseffizienz, bestimmt durch Zwillingspannung und/oder große feldinduzierte Dehnung

- Vertiefung des wissenschaftlichen Verständnisses des Erstarrungsverhaltens und der Mikrostrukturen einkristalliner MSMA
- (3) Erhöhung der spezifischen Materialausbeute durch Recycling:
 - Mindestens 5% magnetfeldinduzierte Dehnung und eine Zwillingspannung $\leq 0,40$ MPa in Recycling-Material
 - Erarbeitung von chemischen Verfahren zur Rückgewinnung von Gallium aus NiMnGa-basierten MSMA
- (4) Referenzapplikationen:
 - Leitungsschutzschalter mit dualem Auslösemodus
 - Werkzeug zur Erzeugung spezieller Bohrkonturen

Ergebnisse

Die wichtigsten Ergebnisse des Projektes können wie folgt zusammengefasst werden:

1. Der Durchmesser von MSM-Einkristallen wurde von 27 mm auf 40 mm erhöht. Dadurch verdoppelt sich das Gewicht der hergestellten Kristalle bei nahezu gleicher Prozesszeit und gleichem Energieverbrauch.
2. Neue Legierungen mit über 11% MFIS wurden entwickelt, dies bedeutet eine über 80% höhere magnetfeldinduzierte Dehnung als in bisherigen Legierungen. Dieser Wert entspricht der größten feldinduzierten Dehnung, die in NiMnGa weltweit bisher erzielt wurde. Eine solche höhere Dehnung bietet das Potential, gleiche Anwendungen mit weniger Materialvolumen umzusetzen.
3. Das Recycling von NiMnGa-Legierungen durch Wiedereinschmelzen im Prozess wurde erfolgreich demonstriert. Dabei konnten auch die magneto-mechanischen Eigenschaften deutlich verbessert werden. Durch die Möglichkeit des Wiedereinschmelzens kann man, einzeln betrachtet, eine Einsparung von über 50% an Roh-Gallium erzielen.
4. Die kumulierte Einsparung an Gallium durch Wiedereinschmelzen, Verbesserungen der Materialeigenschaften und der Herstellprozesse, also aller im Projekt untersuchten Verbesserungspotentiale, beträgt bis zu 75% und damit weit mehr als das Doppelte der Erwartung vor dem Projekt.
5. MSM-basierte Leitungsschutzschalter wurden entwickelt, in denen die magnetische und die thermische Auslösefunktionalität mit nur einem Aktormodul realisiert werden konnte. Im Projektverlauf hat sich gezeigt, dass dieses Konzept eine reduzierte Verlustleistung und Eigenerwärmung im Nennbe-

trieb ermöglicht und damit eine Energieeinsparung erlaubt, mit der vor dem Projekt nicht gerechnet wurde. Im Fall einer langfristigen umfassenden Ausbreitung dieser Lösung kann dies, bezogen auf Gesamt Europa, zu einer elektrischen Energieersparnis von über 10 GWh pro Jahr führen.

6. Es wurde demonstriert, dass die nasschemische Rückgewinnung von Gallium aus NiMnGa-basierten Legierungen technisch machbar und skalierbar ist bei gleichzeitig vertretbarem Aufwand unter der Voraussetzung, dass relevante Mengen an Recyclingmaterial vorliegen.

Verwertung

Durch die verbesserten Eigenschaften der MSM-Legierungen können künftig Applikationen entwickelt werden, die ansonsten für die Technologie technisch oder kommerziell nicht zugänglich wären. Jenseits der

im Projekt untersuchten Anwendungen hat sich die Anwendbarkeit der MSM-Technologie durch die Ergebnisse des Projekts vergrößert, was ein nicht näher quantifizierbares aber erhebliches Verwertungspotential darstellt. Der reduzierte Gallium-Bedarf sichert die Technologie gegen eine künftig zu erwartende Gallium-Verknappung besser ab, da je nach Skalierung langfristig mehrere Prozent der heutigen Weltproduktion an Gallium für diese Technologie benötigt werden.

Die entwickelten Schutzschalter können durch reduzierte Teilezahl einfacher und kostengünstiger hergestellt werden und sind gleichzeitig schneller und energieeffizienter. In speziellen Fällen besteht die Möglichkeit, statt mit bisher zwei parallel eingesetzten Schaltern mit einem Gerät auszukommen. Zwischen den daran beteiligten Projektpartnern sind weitere Untersuchungen und Ergebnisverwertungen zum Zeitpunkt des Projektabschlusses in Diskussion.

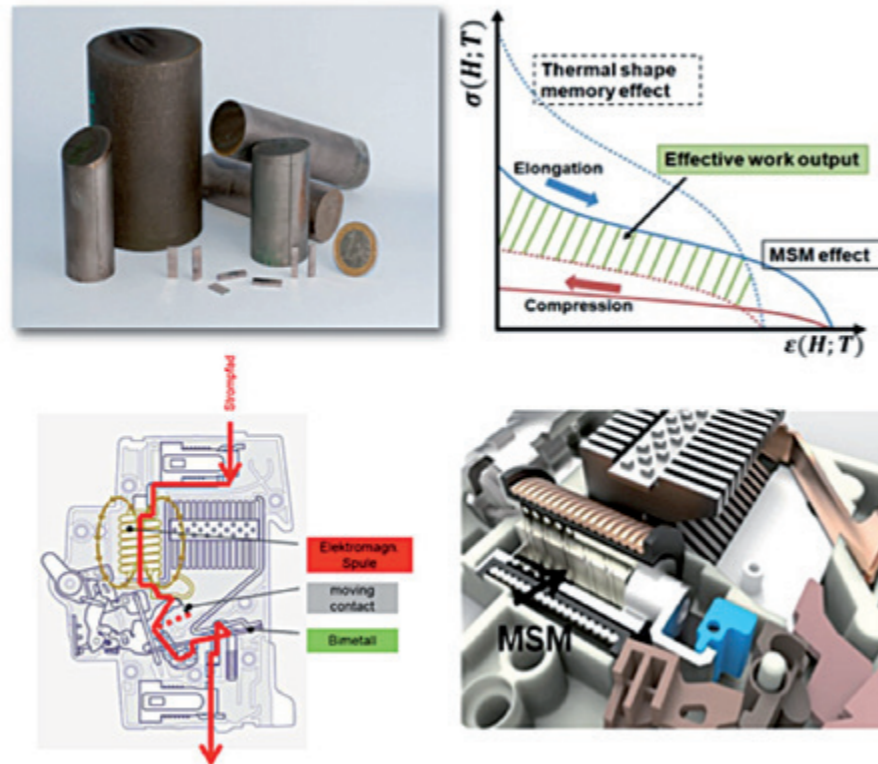


Abbildung 3.1.16.1 Entwicklung von Leitungsschutzschaltern mit magnetischer Formgedächtnislegierung.

Literatur

- [1] Pagounis, E.; Szczerba, M. J.; Chulist, R.; Laufenberg, M.: Large Magnetic Field-Induced Work Output in a NiMnGa Seven-Layered Modulated Martensite. *Appl. Phys. Lett.* 2015, 107 (15), 152407. <https://doi.org/10.1063/1.4933303>
- [2] Pons, J.; Cesari, E.; Seguí, C.; Masdeu, F.; Santamarta, R.: Ferromagnetic Shape Memory Alloys: Alternatives to Ni-Mn-Ga. *Mater. Sci. Eng. A* 2008, 481–482 (1–2 C), 57–65. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.02.152>
- [3] BMBF. The new High-Tech Strategy. <https://www.bmbf.de/en/the-new-high-tech-strategy-2322.html>.

3.1.17 Projekt RessFAST – Steigerung der Materialeffizienz durch ressourceneffiziente Fertigung für Bauteile aus Aluminium, Stahl, Titan, FKZ 03XP0046A

Einleitung

Die Entwicklung der additiven Fertigungstechnik (Additive Manufacturing = AM) in Kombination mit einer Topologieoptimierung von Bauteilen liefert ein hohes Leichtbau-Potenzial. Gerade im Bereich der Luftfahrt kann dies einen nicht unwesentlichen Beitrag zur Erreichung der hochgesteckten ACARE-Ziele bedeuten. Hier ist insgesamt die Hebelwirkung deutlich größer als in der Raumfahrt, denn der Einsparungseffekt kann bei den aktuell erreichten Kadenzen von bis zu 60 Flugzeugen/Monat erheblich sein. Allerdings gab es bei Airbus zu Projektbeginn noch keine entsprechende Serienanwendung, sondern nur eine erste Bewertung dieser Kombination am Beispiel eines Beschlages (FCRC-Bracket, s. Abbildung 2.1.17.1 links). Dabei wurde das subtraktiv gefertigte Serienbauteil aus Aluminium durch ein AM-Bauteil aus Titan ersetzt und eine Gewichtseinsparung von ca. 18 % erreicht. Im Pumpenbau erscheint die AM besonders erfolgversprechend zur Herstellung von Laufrädern geringer Losgröße und komplexer Bauteilgeometrie sowie für den Einsatz im stets zeitkritischen Service-Bereich, da bei derartigen Anforderungen das konventionelle Gießverfahren aufgrund der Vielzahl von Prozessschritten, der eingeschränkten Designfreiheit und langen Fertigungszeiten an seine Grenzen stößt. Bei KSB gab es vor Projektbeginn nur wenige Voruntersuchungen mit 316L-Pulver an einer kleinen Forschungsanlage für LBM (Laser Beam Melting, Laserstrahlschmelzen), es wurden weder Laufräder erzeugt noch wurde mit weiteren hochlegierten Stählen wie Duplexstahl experimentiert.

Projektbeschreibung

Gesamtziel des Verbundvorhabens ist die Steigerung der Materialeffizienz von Bauteilen aus Aluminium, Stahl und Titan für den Anlagenbau (Pumpen und Armaturen) und die Luftfahrtindustrie durch den Einsatz ausgewählter generativer Fertigungsverfahren „LBM“ und „Elektronenstrahlschmelzen“ (EBM). Basierend auf den Erfahrungen der Vorarbeiten von Airbus Central R&T (CRT) war es das Ziel des Vorhabens, für die in der Luftfahrt sehr wichtigen Werkstoffe Aluminium und Titan eine deutlich effizientere Nutzung der Ressour-

cen durch die Erhöhung der spezifischen Materialausbeute zu erreichen. Dies sollte durch die Anwendung der generativen Fertigungsmethode Laser-Pulverbett-Schmelzen über die Laserroute (LBM) oder die Elektronenstrahlroute (EBM) erreicht werden. Im Hintergrund stehen potenzielle Produktanwendungen in Form ganzer Familien von vornehmlich statisch hoch belasteten Beschlägen („Brackets“) für Flugzeugrumpf oder Kabine mit der klaren Zielsetzung einer Ausweitung des Anwendungsspektrums bei erfolgreichem Abschluss der geplanten Arbeiten. Die Möglichkeiten dieser neuen Technologie-Kombination lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Signifikant verbesserter Leichtbau (direkte Herstellung topologisch optimierter Designs)
- Reduktion des Treibstoffverbrauchs (carbon footprint) durch Gewichtseinsparung
- Kürzere Fertigungsketten unter verbesserten ökonomischen Randbedingungen
- Nachhaltigkeit durch Verringerung des Bauteilbezogenen Materialeinsatzes auf das notwendige Minimum = Ressourcenschonung

Die Umsetzung der luftfahrtrelevanten Zielvorgaben von CRT erfolgte im Rahmen des Projektes in einem kooperativen Ansatz für die Weiterentwicklung des Bauteils (FCRC-Bracket) durch Vor-Auswahl potenziell geeigneter Materialien (Ti64, AlMgSc, AlSi7Mg0.6), Erzeugung ausreichender Pulvermengen durch Partner TLS, Charakterisierung der Pulver bei Partner IFAM und CRT, Weiterentwicklung der Prozesstechnik bei Partner IFAM (EBM), H&E (LBM) und CRT (LBM), Charakterisierung der Materialkennwerte anhand von Zug- und Ermüdungsproben bei Partner CRT, Auslegung entsprechend topologieoptimierter Bauteile durch Partner TUD, Herstellung von Demonstratoren bei Partner IFAM, H+E und CRT, Wärmebehandlung und lokale Bearbeitung der Schnittstellen bei CRT, zerstörungsfreie Prüfung bei CRT und schließlich Prüfung der Demonstratoren bei einer Airbus zertifizierten externen Prüffirma. Die Qualifizierung von bisher noch nicht im AM-Bereich eingesetzten, hochlegierten Edelstahlpulvern für das LBM-Verfahren ist das wichtigste Projektziel der KSB. Hier wird angestrebt, durch eine gezielte Einsparung von Legierungs-

elementen wie Mo und Cr ressourcen- und materialeffizient mittels LBM Laufräder fertigen zu können. Dabei sollen möglichst gleiche oder verbesserte mechanische Eigenschaften im Vergleich zu den standardmäßig eingesetzten Gusswerkstoffen der KSB-Laufräder mit hoher Oberflächenqualität und mit möglichst geringem Aufwand für die Nachbearbeitung erreicht werden. Zur Erreichung der geforderten Wirkungsgrade und damit Förderleistung von Pumpen werden sehr hohe Anforderungen an die Oberflächenqualität, Einhaltung der Bauteilgeometrie und Maßhaltigkeit der Laufräder sowie an die mechanische Festigkeit, Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit der verwendeten Materialien gestellt. Die Umsetzung der Zielvorgaben erfolgte bei KSB und in enger Kooperation mit den Projektpartnern TLS (Pulverentwicklung und -herstellung), Fraunhofer IFAM (Untersuchung der Pulvermorphologie, Fließverhalten, Herstellung EBM Testproben und Laufrad), CRT (Fließverhalten Pulver, μ -CT Laufrad), H+E (Nachbearbeitung Twister, Herstellung Vergleichsproben und Laufrad LBM), TUD (topologieoptimierte Neu- und Umkonstruktion Laufrad) und SHB (R-Tech) (Life-Cycle-Analyse, Vergleich LBM und Gießen Laufrad).

Ergebnisse

Die Prozessentwicklung für Ti64 und AlMgSc bei CRT und für die hochlegierten Stähle 1.4306 und 1.4462 bei KSB wurde erfolgreich abgeschlossen, die mechanischen Zielkennwerte erreicht oder sogar übertroffen. Die Freigabe zur Herstellung von Demonstratoren konnte erteilt werden. Durch Topologieoptimierung gelang es, Bauteile aus Ti64 und AlMgSc auszulegen, die mit 57-59 g Endgewicht eine Belastung von 27,5 kN ertragen (Abbildung 2.1.19.1 rechts). Dies ist gegenüber dem heutigen Serienbauteil eine Gewichtseinsparung von ca. 75



% Die Prüfung von 3 unterschiedlichen Demonstratoren (AlMgSc-Version über LBM, Ti64-Version über EBM, Ti64-Version über LBM) ergab Versagenslasten von 48, 61 und 66 kN, d. h. noch einen deutlichen Sicherheitsfaktor, der in Zukunft ggf. weiter reduziert werden kann. Die additive Herstellung von Laufrädern mit geringeren Wandstärken als von vergleichbaren Gusslaufrädern mittels stützstrukturarmer Fertigung von verfahrensgerecht um- bzw. neukonstruierten Schaufelkanälen wurde als sehr erfolgreich bewertet. Es wurden für AM topologieoptimierte Pumpenbauteile mittels LBM und EBM (IFAM) mit einer Masseinsparung von bis zu 28 % erzeugt. (Abbildung 2.1.19.2).

Über die Zuarbeit zu einer Life-Cycle-Analyse (LCA) bei Partner SHB konnte abgeschätzt werden, dass für den Serienfall aus 1000 kg Ausgangsmaterial ca. 1400 Rohteile herstellbar sind, die mit einem Zerspanungsgrad von ca. 60 % auf Endkontur gefräst werden, wodurch insgesamt ca. 500 kg Späne erzeugt werden. Dem stehen beispielsweise bei der über EBM gedruckten, extrem topologieoptimierten Ti64-Variante ca. 5300 Rohteile gegenüber, die mit einem Zerspanungsgrad von ca. 15 % auf Endkontur gefräst werden, wodurch insgesamt nur ca. 50 kg Späne erzeugt werden. Der Beitrag zur Ressourceneffizienz ist also bereits bei der Herstellphase enorm. Der Effekt ist bei der gedruckten AlMgSc-Variante weniger stark ausgeprägt, da zwar aus 1000 kg sogar ca. 5600 Rohteile erzeugt werden können, aber im Gegensatz zum Ti64 nicht 90 % des Pulvers verwendbar sind, sondern nur 30 %. Außerdem muss festgehalten werden, dass aktuell sowohl bei der Pulverherstellung von Ti64 und AlMgSc als auch beim AM-Prozess relativ viel Schutzgas (Argon oder Stickstoff) aus gekühlter Tanklagerung verwendet werden muss, was zu einem deutlich negativeren „carbon foot print“ gegenüber der subtraktiv hergestellten Serienvariante führt. Der



Abbildung 3.1.17.1 Topologieoptimiertes LBM Ti64 FCRC-Bracket vor (links) und nach dem Vorhaben (rechts) (Quelle: Airbus Central R&T)



Abbildung 3.1.17.2 Mittels LBM erzeugter Pumpenlaufrad-Demonstrator aus Edelstahl nach AM-gerechter Neukonstruktion (Quelle: KSB SE & Co. KGaA)

CO₂-Verbrauch je Bauteil erhöht sich je nach betrachteter AM-Variante um den Faktor 4-21. Der LCA-Vergleich zwischen konventionellem Gießen und der LBM-Fertigung eines Laufrads ergab einen um den Faktor 3 erhöhten CO₂-Verbrauch für die AM-Variante. Hier eröffnen sich für die Zukunft jedoch hohe Einsparungspotenziale, z. B. für AlMgSc die Erhöhung der nutzbaren Ausbeute bei der Pulverherstellung von 30 auf 50 % und beim AM-Prozess die Verwendung von direkt aus der Umgebungsluft hergestelltem Stickstoff, für alle Werk-

stoffe die Umstellung des AM-Prozesses von Schutzgas-spülung auf Kreislaufführung.

Verwertung

Die Werkstoffpalette für die AM im Pumpen- und Armaturenbau konnte erweitert werden, was zukünftig auch die Zahl der mittels AM hergestellten Bauteile deutlich erhöhen wird. Die gewonnenen Ergebnisse lassen eine Anwendung der AM-Technologie im Flugzeugbereich vor allem für die große Familie der Halterungen als sinnvoll erscheinen, weil aufgrund entsprechend großer Stückzahlen ein hoher Gewichtseinsparungseffekt erzielt werden kann. Bei einem exzessiven Ersatz von Halterungen durch eine extrem topologieoptimierte AM-Auslegung lassen sich je Flugzeug ca. 50 kg und somit über die typische Lebensdauer von 25 Jahren entsprechende Mengen CO₂ einsparen. Damit ist der „carbon foot print“ trotz negativem Trend bei der Fertigung insgesamt deutlich positiv. Gemäß aktueller Airbus-Schätzung liegt der Bedarf für die nächsten 20 Jahre bei weltweit ca. 37000 neuen Flugzeugen. Wenn nur 10 % davon durch entsprechende Mengen von AM-Brackets ausgerüstet werden, kann eine signifikante CO₂-Einsparung erreicht werden.

3.1.18 Projekt ReffiMaL – Ressourcen-effiziente Materiallösungen für die Leistungselektronik, FKZ 03XP0049A

Einleitung

Die Erzeugung, Verteilung und Nutzung von elektrischer Energie befindet sich in einem grundlegenden Wandel. Die Notwendigkeit, das Klima zu schützen und mit begrenzten Ressourcen verantwortungsvoll und effizient umzugehen, erfordert neue Lösungen.

Innovationen in der Leistungselektronik stehen dabei im Zentrum für neuartige Ansätze der hocheffizienten Energiewandlung, z. B. in den Bereichen der regenerativen Energieerzeugung und -übertragung, der Elektromobilität, der Bahntechnik und der industriellen Produktion. Viele der heute üblichen Materialsysteme für die Aufbau- und Verbindungstechnik von Leistungshalbleitermodulen sind seit vielen Jahren im Einsatz, haben sich für die unterschiedlichsten Anwendungsfälle bewährt und sind in der Technik akzeptiert und etabliert.

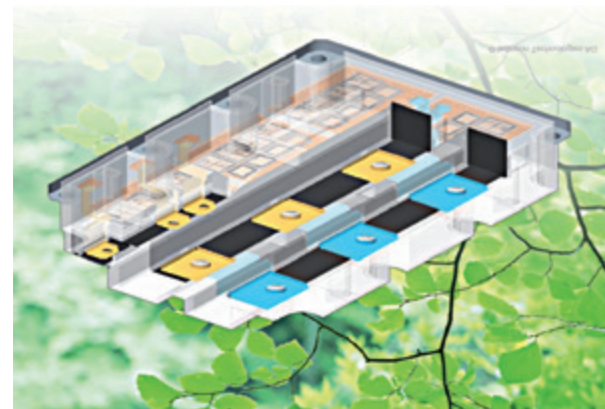


Abbildung 3.1.18.1 Typisches Leistungsmodul (Quelle: INFINEON TECHNOLOGIES AG)

Gesichtspunkte der Materialeffizienz sowie der Abhängigkeit von strategischen Metallen haben bei der Auswahl dieser Systeme lange keine Rolle gespielt, da der Fokus auf Funktionalität und Zuverlässigkeit gelegt wurde. Die genutzten Verbindungssysteme weisen eine hohe Komplexität auf, das notwendige Spezialwissen entlang der Wertschöpfungskette ist über verschiedene Firmen verteilt. Die Suche nach Lösungen zur Substitution von Werkstoffen und zur Materialeffizienz erfordert daher ein enge und vertrauensvolle Zusammenarbeit zwischen Industrie und Forschung. Hierfür hat das Förderprogramm MatRessource einen idealen Rahmen sowie die notwendigen Anreize gesetzt.

Projektbeschreibung

Das Ziel des Verbundprojekts ReffiMaL ist die Erforschung ressourcen-effizienter Materiallösungen für die Leistungselektronik. In einem kompakten Konsortium aus einem mittelständischen und zwei großen Unternehmen mit voller Abdeckung der Wertschöpfungskette sowie einer Forschungseinrichtung wurden innovative Materialsysteme zur Fügetechnik untersucht. Abbildung 4 zeigt einen schematischen Schnitt durch ein typisches Leistungsmodul mit Bodenplatte und skizziert die Projektziele, Abbildung 5 zeigt die Aufgabenteilung und Forschungsschwerpunkte dazu im Verbund.

Die Ziele des Vorhabens waren

- die Substitution einer kompletten Beschichtung durch eine selektive Beschichtung der Bodenplatte mit dem Ziel ca. 70% des Materials einzusparen
- die Erforschung von Verbindungsmaterialien zur Schichtdickenreduktion, um

- die Materialeffizienz um ca. 25% zu erhöhen
- besonders kritische Rohstoffe wie z.B. Antimon (Sb) zu vermeiden
- die funktionale Substitution des heutigen Verbundsystems durch optimierte Materialkombinationen im System Bodenplatte/Verbindungsmaterial/ Substrat unter Berücksichtigung der Rohstoffkritikalität
- eine Life-Cycle-Analyse (LCA) aller beteiligten Prozessschritte inklusive der Verringerung von Umweltbelastungen bei den Einzelprozessen

Dafür wurde anhand von konkreten Beispielen untersucht, wie durch ein Neudesign oder „Umdesignen“ von bestehenden Produkten die gesamte Produktionskette auf allen Ebenen im Sinne der LCA möglichst positiv beeinflusst werden kann.

Ergebnisse

Durch den Wechsel von galvanischen Prozessen hin zur maskierten physikalischen Gasphasenabscheidung konnte der Nickelverbrauch allein in Bezug auf die Bodenplatten um mehr als 70% reduziert werden. Darüber hinaus vermeidet diese Prozesstechnik verschiedene umweltbelastende Nebenprodukte. Abbildung 6 (Links) zeigt eine entsprechend hergestellte selektiv beschichtete Bodenplatte von DODUCO.

Bei den Verbindungsmaterialien wurden verschiedene Legierungen und Werkstoffverbund-lösungen untersucht, die alle eine deutliche Reduktion der Schichtdicke und einen Verzicht auf kritische Rohstoffe wie z.B. Antimon (Sb) ermöglichen. Beispielhaft zeigt Abbildung 6 (Rechts) ein Lot in das ein Kupferkern einplattiert wur-

de. Dieser vermeidet als intrinsischer Abstandshalter eine Verkipfung der Substrate gegenüber der Bodenplatte während der Prozessführung. Damit können Prozesse mit dünneren Lotdicken fertigungstauglich erschlossen werden und Materialeinsparung im Bereich der Lot-schichten von über 25% erreicht werden (für weitere Details, siehe [1]).

Im Rahmen der Arbeiten der Hochschule Düsseldorf (HSD) wurde der Einfluss der bisherigen und der neuen Materialsysteme und Fertigungsverfahren auf die Umwelt im Rahmen einer Ökobilanz (Life Cycle Assessment, LCA) untersucht. Durch die Berechnung des Einflusses jedes Prozessschrittes inklusive seiner Vorkette auf bestimmte Umwelt-Wirkkategorien wie z.B. Versauerung, Wasserverbrauch oder Sommersmog kann der Umwelteinfluss, erstmals für leistungselektronische Systeme, quantitativ erfasst werden. Ein Vergleich verschiedener Prozesse und Materialsysteme hinsichtlich ihrer Verträglichkeit mit dem Umwelt- und Klimaschutz wird dadurch möglich. Abbildung 7 zeigt exemplarisch die z.T. deutlichen Vorteile eines der untersuchten Verbundsysteme, bei dem lediglich der Wasserbedarf vernachlässigbar ansteigt (für weitere Details, siehe [2]).

Verwertung

Die führende Rolle der deutschen Industrie in der Entwicklung, Fertigung und im Vertrieb von Leistungshalbleitern generiert einen stark wachsenden Bedarf an Rohstoffimporten für den Standort Deutschland in diesem Segment. Die im Rahmen von ReffiMaL erforschten Lösungen haben daher das Potential den Ressourcenverbrauch strategischer Metalle in Deutschland vom



Abbildung 3.1.18.2 Querschnitt durch ein typisches Leistungsmodul und schematische Darstellung der Projektziele



Abbildung 3.1.18.3 Aufgabenteilung und Forschungsschwerpunkte im Verbund (Farblgende siehe Abbildung 3.1.18.2)

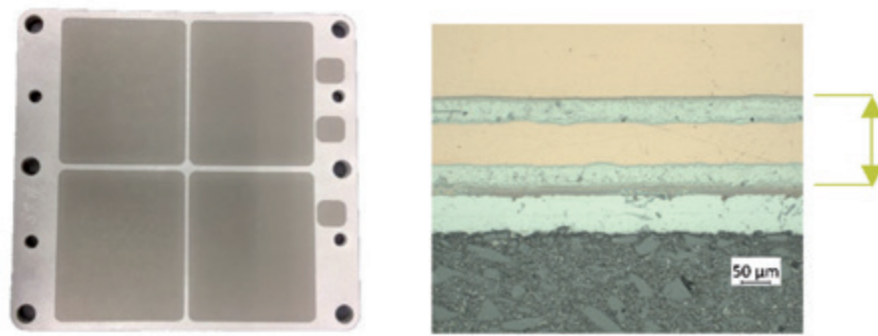


Abbildung 3.1.18.4 Links – Foto einer selektiv beschichteten Bodenplatte (Quelle: DODUCO Solutions GmbH); Rechts: Querschnitt durch eine neue Werkstoffverbundlösung zwischen einer beschichteten Bodenplatte (unten) und einem Kupfer-beschichteten Substrat (oben) (Quelle: PFARR STANZTECHNIK GmbH)

erwarteten weltweiten Wirtschaftswachstum der Leistungshalbleiter abzukoppeln und damit die deutschen Fertigungsstätten der Partner unabhängiger vom Import kritischer Rohmaterialien zu machen.

Im Nachgang an die vorwettbewerbliche Forschung gilt es die untersuchten Verbundsysteme in Bezug auf ihre Zuverlässigkeit intensiv zu studieren. Erste Ergebnisse dazu werden in der verbleibenden Restlaufzeit des Pro-

jektes noch gewonnen und in den Schlussberichten der Partner veröffentlicht.

Auf wissenschaftlicher Ebene ist geplant die erfolgreich angewendete Methodik zur Life Cycle Analyse auf breitere Bereiche der Leistungshalbleiter auszudehnen und schrittweise auf weitere Produktionsschritte und Systemebenen auszudehnen.

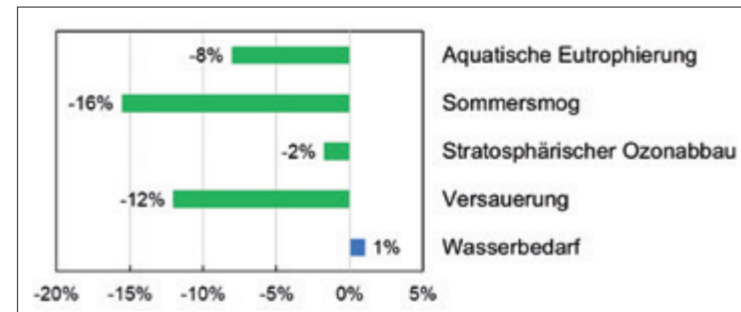


Abbildung 3.1.18.5 Einfluss einer der im Rahmen des Projektes untersuchten neuen Produktionsketten auf verschiedene Umweltwirkkategorien (relativ zum Stand der Technik) (Quelle: HOCHSCHULE DÜSSELDORF – HSD)

Literatur

- [1] Richter, J., Steenmann, A., Schellscheidt, B., Licht, T., & Mädler, R.: Tilting Behavior and Phase Formation of Sn-Cu Composite Solder for Large Area Baseplate Solder Joints. *22nd European Microelectronics and Packaging Conference (EMPC) 2019*.
- [2] Schellscheidt, B., Richter, J., & Licht, T.: Life-Cycle Assessment for Power Electronics Module Manufacturing. *22nd European Microelectronics and Packaging Conference (EMPC) 2019*.

3.1.19 Projekt ORCA – Organische und Seltenerd-reduzierte Konversionsmaterialien für LED-basierte Beleuchtung, FKZ 03XP0050A

Einleitung

In Weißlicht-LEDs wird typischerweise eine Mischung aus zwei oder drei anorganischen Leuchtstoffen zur Konversion von blauem Licht in eine breite Farbmischung eingesetzt, die zusammen einen Weißlicht-Farort ergibt. Die Farbgröße des Spektrums sowie die Effizienz des Gesamtbauteils werden dabei wesentlich durch die Konverterstoffe beeinflusst.

Im grünen Farbbereich sind Lutetium-haltige Granate sehr gut geeignet, im roten und orangenen Bereich dominieren Siliziumnitrid-basierte Leuchtstoffe. Allen Materialklassen gemeinsam ist ein Anteil von Seltenerd-Elementen, die derzeit hauptsächlich aus chinesischen Rohstofflagerstätten stammen. Diese geopolitisch ungünstige Lage führt zu einer unsicheren Liefersituation sowie stark schwankenden Preisen. Da der Seltene-Erd-Markt zunehmend problematischer wird, ist es notwendig diese Konversionsstoffe durch andere, insbesondere Seltene-Erd-freie oder zumindest Seltene-Erd-arme Leuchtstoffe zu ersetzen.

Es gibt bereits Ansätze, in denen Lutetium-Verbindungen durch substituierte Yttrium-Varianten und angepasstes Rot ersetzt werden soll, um die Verbindungen mit dem sehr hohen Lutetium-Gehalt (~70%) zu ersetzen. Jedoch ist dieser Ansatz nur bei gelblichen Grünvarianten möglich. Grünlichere Varianten, die einen effizienten Betrieb bei hinreichender Lebensdauer ermöglichen, sind noch nicht bekannt.

Ein gänzlich anderer Ansatz ist die Verwendung von organischen Emittern als Konvertermaterial. Diese sind Seltene-Erd-frei, und bekannte Moleküle wurden an unterschiedlicher Stelle in Kombination mit blauen LEDs als Konvertermaterial eingesetzt. Häufig wird zur Einbettung der Moleküle ein Akrylatpolymer verwendet. Akrylate eignen sich prinzipiell sehr gut für optische Messungen, da sie die Eigenschaften des Emitters im Gegensatz zu vielen anderen Polymeren kaum beeinflussen. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass solche Akrylatverbindungen sowie die organischen Moleküle an sich den harten Bedingungen im LED-Betrieb nicht standhalten können. Eine Einbettung in Silikone, die

sich in anderen LED-Produkten bewährt haben, ist jedoch schlechterdings schwierig. Effizienz und Lebensdauer sind extrem schlecht, und es ist davon auszugehen, dass die Moleküle nicht ausreichend in der Matrix gelöst sind und vor allem nicht durch diese stabilisiert werden.

Als Hauptentwicklungsrichtung wurde die Allgemeinbeleuchtung zugrunde gelegt; darüber hinaus sollen Anwendungskonzepte dieser Materialien in LED-basierten Lichtquellen entwickelt werden, die für die Leuchtstoffe besonders vorteilhafte Einsatzbedingungen erlauben sowie Sonderanwendungen in speziellen Wellenlängenbereichen.

Projektbeschreibung

Organische Konverter:

Organische Fluoreszenzfarbstoffe verfügen im Vergleich zu den Selten-Erd-basierten Leuchtstoffen über eine mindestens um den Faktor 100 höhere Absorptivität, d.h. um einen bestimmten Absorptionsgrad des LED-Lichts einzustellen, muss die Konzentration eines anorganischen Leuchtstoffes 100fach höher sein als für einen organischen Fluoreszenzfarbstoff.

Rein organische Farbstoffe können anders als Seltene-Erd-basierte Leuchtstoffe unbegrenzt und zu akzeptablen Kosten hergestellt werden. Die Eigenschaften der organischen Fluoreszenzfarbstoffe hängen allerdings stark von der umgebenden polymeren Matrix ab. Es wurde gefunden, dass die bisher verwendeten Polymere beim Einsatz in Farbkonversionselementen selbst vergilben, d.h. blaues LED-Licht absorbieren und dadurch die Effizienz des gesamten Konverters reduzieren. Daher sollen solche Matrices eingesetzt werden, die weitestgehend nicht vergilben. Die Strukturen der stabilsten Farbstoffstrukturen soll so modifiziert werden, dass sie gut mit den nicht vergilbenden Polymeren (Silikonen) verträglich sind. Hocheffiziente und hochstabile organische Chromophore können das Potential für weitere Anwendungen eröffnen. Aus diesem Grund sollen die vorhandenen Gelb- und Rotchromophore weiterentwickelt werden.

Matrixmaterialien:

Als alternative Matrixmaterialien sollen neue Silikone, Silsesquioxane und Hybridmaterialien entwickelt werden. Durch die Verwendung des Sol-Gel Prozesses für die Herstellung der Matrixmaterialien können die Einzelkomponenten mit gewünschten organischen Funktionen zur Erhöhung der Kompatibilität mit dem Farbstoff in ein anorganisches Netzwerk eingebracht werden. Dadurch wird eine optimale Anbindung der organischen Konversionsmoleküle gewährleistet. Die entstehenden Matrixmaterialien zeichnen sich durch hohe optische Transparenz, hohe thermische Stabilität und einstellbaren Brechungsindex aus. In der Vergangenheit konnte bereits gezeigt werden, dass sich auch die Sauerstoffpermeabilität durch Einbringung von anorganischen Komponenten drastisch reduzieren lässt. Durch Optimierung der Matrixeigenschaften im Verbund mit den organischen Konvertern können höhere Stabilitäten bei gleicher Effizienz erreicht, aber auch die Verarbeitbarkeit im LED Chip und Package Prozess verbessert werden.

Selten-Erd-reduzierte anorganische Konverter:

Der Lösungsansatz ist, die hoch Selten-Erd-dotierten Granate durch neue Verbindungen der Silicogranate und -oxyapatite zu ersetzen. Diese Materialien sollen im Projekt systematisch erforscht werden. Durch den Ersatz von Lutetium-haltigen Verbindungen durch ein entsprechendes Silicogranat könnte die benötigte Seltenerdoxidmenge um bis zu drei Viertel reduziert werden.

Neben dem Granatsystem als Startpunkt kommt für alternative seltenerdreduzierte Leuchtstoffe auch noch eine Vielzahl weiterer Systeme in Betracht. So gibt es z. B. auch erste Untersuchungen der Lumineszenz von dotierten Silicooxyapatiten [1,2]. Eine partielle Substitution von Sauerstoff durch Stickstoff führt zu weiteren vielversprechenden Materialsystemen wie Silizium-Oxynitriden und Silizium-Aluminium-Oxynitriden. Daraus ergeben sich Ansatzpunkte für neuartige Grün/Gelbleuchtstoffe mit erheblich reduziertem Seltenerdanteil.

Evaluierung der Materialien in LED-Anwendungen:

Die entwickelten organischen und anorganischen Leuchtstoffe sollen zusammen mit ihren jeweiligen Matrixmaterialien auf ihre Eignung als Konversionsmaterial in verschiedenen LED-Lichtquellen untersucht werden. Dazu sollen auch innovative LED-Konzepte inklusive geeigneter chemischer Verkapselungen entwickelt werden, die die für die Konversions- und Matrixmaterialien optimalen Betriebsbedingungen ermöglichen. Dabei gilt es die Anforderungen an Helligkeit,

Effizienz, Farbort, Farbwiedergabe und Betriebslebensdauer der verschiedenen Beleuchtungs-Anwendungen zu berücksichtigen.

Neben verschiedenen LED-Gehäusevarianten sollen auch „Semi-Remote Systeme“ entwickelt und untersucht werden, bei denen die neuen Materialien zwar in die Nähe zur blauen LED-Lichtquelle gebracht werden, von dieser jedoch teilweise entkoppelt sind und einer geringeren Bestrahlungsdichte unterliegen.

Die neuartigen Ansätze stellen auch besondere Ansprüche an die spektrale Abstimmung der Einzelleuchtstoffe. In konventionellen LEDs wird heute üblicherweise eine homogene Mischung von anorganischen Leuchtstoffen eingesetzt. Die spektralen Eigenschaften beider Konverter sind dabei so aufeinander abgestimmt, dass nach Berücksichtigung aller Absorptions- und Emissionsprozesse im Konversionselement ein optimiertes Weißspektrum erzeugt wird. Das Absorptionsverhalten von neuartigen organischen Konvertern wird sich signifikant von dem eines etablierten anorganischen Leuchtstoffs unterscheiden, der beispielsweise mit Eu²⁺ aktiviert ist. Werden Konvertersysteme mit mehreren Leuchtstoffen verwendet, so werden die Reabsorptionsprozesse in der LED stark beeinflusst, insbesondere bei räumlicher Trennung zweier Leuchtstoffe. Daher ist zum Beispiel für eine Kombination von einem anorganischen Grün-Leuchtstoff mit einem organischen Rot-Leuchtstoff die Entwicklung speziell angepasster Grün-Leuchtstoffe nötig, um die speziellen spektralen Anforderungen zu erfüllen. Nur so kann ein in Bezug auf Effizienz und Farbqualität optimiertes Weißspektrum erzielt werden.

Ergebnisse

Im Lauf des Projektes konnten durch geschicktes Einbringen der zur Verfügung gestellten organischen Konverter signifikante Lebensdauererhebungen sowie das deutliche Mindern des Konzentrationsquenchings erzielt werden. Ein erster Schritt war die Anpassung der Prozessierung, in dem die verwendeten Lösungsmittel sowohl auf die Moleküle als auch auf die Polysiloxan-Systeme abgestimmt wurden. Ferner wurde ein vorteilhafter Anteil an Phenylgruppen im Polysiloxan ermittelt. In einem nächsten Schritt wurde der Emitter chemisch so angepasst, dass er sich mit bestimmten Einheiten des Polysiloxans chemisch verknüpfen kann. Diese Verknüpfungsvarianten wurden systematisch dargestellt und analysiert, die vielversprechendsten Kandidaten wurden

in der LED untersucht. Auch hierdurch konnten weitere Verbesserungen erzielt werden [3].

Auf Bauteilebene wurden verschiedene neue Package-Konzepte getestet, wobei insbesondere durch die Anordnung der Konverter weitere Verbesserungen erzielt werden konnten. Insgesamt konnte die Lebensdauer der durch die verschiedenen Maßnahmen um mehrere Größenordnungen gesteigert werden, wobei die Startlebensdauern jedoch sehr niedrig waren, so dass auch mit den erzielten Steigerungen nur geringe Grundhelligkeiten realisierbar sind.

Nach ersten Untersuchungen unterschiedlicher chemischer Systeme wurde sich auf ein detailliertes Screening der Silicogranate konzentriert. Es konnten insgesamt vier Verbindungen identifiziert werden, die aufgrund ihrer spektralen Lage einen Ersatz des Lutetium-haltigen Granats ermöglichen. Diese Verbindungen ermöglichen eine Seltenerdreduktion von bis zu 70%, so dass der SE-Gehalt auf unter 20% gesenkt werden kann. Durch Syntheseoptimierungen konnte die Phaseneinheit der zwei vielversprechendsten Verbindungen deutlich erhöht werden, so dass erste Potentialabschätzungen möglich werden. Neben der Verringerung des Seltenerdanteils, ermöglichen diese Verbindungen eine Synthese bei deutlich reduzierten Temperaturen, was zu einer weiteren Ressourcenschonung führt.

Aufgrund der guten Ergebnisse bei der Einbettung der organischen Konverter werden die Prinzipien nun auf Applikationen übertragen, die andere Wellenlängenbereiche erfordern und die weniger oder kein blaues Licht beinhalten, das einen signifikanten Beitrag an der Degradation trägt.

Verwertung

Die im Projekt erforschten Materialien und Prozesse werden zum einen in zukünftige Produkte einfließen, aber auch weitere Forschungsaktivitäten unterstützen oder initiieren.

Die Konvertermaterialien weisen ein enormes Einsparpotential für Seltenerd-Metalle auf, ihre spektralen Eigenschaften (Halbwertsbreite der Emissionsbande) und ihre Mischbarkeit sind weitere Kriterien, die einen zukünftigen Einsatz in RGB- und in Weißlichtanwendungen als wahrscheinlich werden lassen. Jedoch ist die erzielte Verbesserung der Lebensdauer dieser Konverter noch nicht hinreichend für den Einsatz in diesen Leuchtmitteln (z.B. LEDs) und wird daher im Anschluss an das Projekt ORCA weitere R&D Aktivitäten erfordern.

Ein weiteres Ergebnis ist die Matrix für die Leuchtstoffe, deren Anwendung nicht allein auf organische Leuchtstoffe beschränkt ist. Die im Vergleich zu Standardsilikon geringere Permeabilität ist auch für andere Applikationen attraktiv. Zudem kann die Viskosität gut variiert werden, wodurch das Material vielseitig für die verschiedensten Prozesse einsetzbar ist.

Darüber hinaus wurden weitere Konvertermaterialien, insbesondere mit Emissionsbanden im längerwelligen Spektralbereich untersucht. Mit diesen Wellenlängenbereichen können insbesondere Anwendungen im rasant wachsenden Markt der Sensorik adressiert werden, wie z.B. Nahinfrarot (NIR) Spektroskopie für Nahrungsmittel und Stoffanalyse. Mittelfristig werden hier die organischen Leuchtstoffe sowohl in Quanteneffizienz und Lebensdauer als auch in der spektralen Breite der Emis-

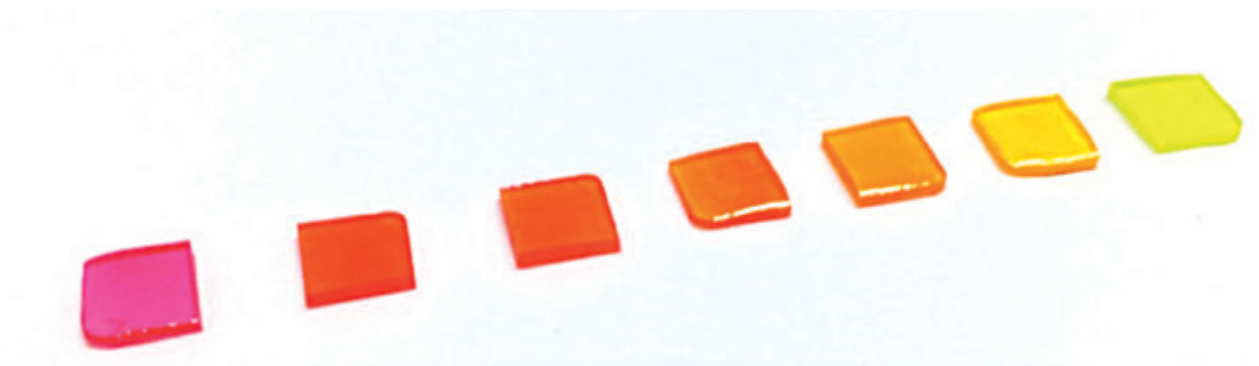


Abbildung 3.1.19.1 Organische Konverter in Silikon

sionsbande signifikante Vorteile zu heutigen ersten am Markt erhältlichen Lösungen für miniaturisierte mobile Analysegeräte (z.B. zur Integration in Smartphones) aufweisen. In Kombination mit den o.g. Matrixmaterialien werden weitere Anwendungen, die infrarote breitbandige Emissionen erfordern, möglich sein. Somit ist durch

die in ORCA erforschten Materialien und Prozesse eine neue Technologieplattform entwickelt worden, die breite Anwendungen in den Bereichen Sensorik, Nahrungsmittelsicherheit, Materialanalyse und Lebensart und Gesundheitsfürsorge finden wird.

Literatur

- [1] Lakshminarasimhan, N.; Varadaraju, U. V.: Synthesis and Eu^{3+} Luminescence in New Oxysilicates, $\text{Al}_3\text{Bi}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ and $\text{Ala}_2\text{Bi}_2(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ [A=Ca, Sr and Ba] with Apatite-Related Structure. *J. Solid State Chem.* 2005, 178 (11), 3284–3292. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.08.006>
- [2] Cui, Z.-F.; Yuan, S.-L.; Yang, Y.-X.; Chen, G.-R.: Preparation and Photoluminescence Properties of Eu^{2+} -Doped Oxyapatite-Type $\text{Sr}_x\text{La}_{10-x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{3-x/2}$. *Chinese Phys. Lett.* 2011, 28 (1), 014209. <https://doi.org/10.1088/0256-307X/28/1/014209>
- [3] Steinbrück, N.; Könemann, M.; Kickelbick, G.: Effect of Polysiloxane Encapsulation Material Compositions on Emission Behaviour and Stabilities of Perylene Dyes. *RSC Adv.* 2018, 8 (32), 18128–18138. <https://doi.org/10.1039/c8ra01700j>

4 Projekte zu Korrosionsschutz

Korrosion ist ein elektrochemischer Prozess, der durch den Übergang von positiv und negativ geladenen Teilchen an der Phasengrenze zwischen einem Elektronenleiter (Metall oder Halbleiter) und einem Ionenleiter charakterisiert ist. In den meisten Systemen ist der Ionenleiter ein flüssiger Elektrolyt, in den alltäglichen Fällen ist dies eine salzhaltige wässrige Lösung. Als Ionenleiter kommen aber auch organische Flüssigkeiten, Schmelzen oder auch Festelektrolyte in Frage. Der Korrosionsprozess findet dabei sowohl auf der Oberfläche des Werkstoffes als auch im Elektrolyten statt. Deshalb ist es verständlich, dass die Leitfähigkeit des Elektrolyten eine wichtige Rolle für die Intensität der Korrosionsreaktion spielt. Im Alltag stellt hier das Feuchtigkeitsangebot an der Metalloberfläche eine wichtige Voraussetzung für diese Reaktion dar. Dabei muss der Werkstoff nicht vollständig von einer Flüssigkeit bedeckt sein. Ein hauchdünner Flüssigkeitsfilm, der nicht zwingender Weise sichtbar sein muss, reicht um den Korrosionsprozess stattfinden zu lassen.

Nach der DIN EN ISO 8044 wird Korrosion definiert als die „physikochemische Wechselwirkung zwischen einem metallenen Werkstoff und seiner Umgebung, die zu einer Veränderung der Eigenschaften des Metalls führt und die zu erheblichen Beeinträchtigungen der Funktion des Metalls, der Umgebung oder des technischen Systems, von dem diese einen Teil bilden, führen kann“.¹⁵ Die angesprochene Wechselwirkung ist in den meisten Fällen elektrochemischer Natur.

Die Korrosionsreaktion bewirkt eine messbare Veränderung des Werkstoffes und kann zu einer Beeinträchtigung der Funktion eines Bauteils oder eines ganzen Systems führen. Hierbei ist zu unterscheiden zwischen:

- dem Korrosionssystem, das aus dem metallenen Werkstoff und einer Umgebung (Korrosionsmedium) besteht, die die Korrosion beeinflusst.
- der Korrosionserscheinung, die als jede messbare Veränderung eines Werkstoffes durch Korrosion beschrieben wird.

- dem Korrosionsschaden, der eine Beeinträchtigung der Funktion des Metalls, der Umgebung oder eines technischen Systems verursacht.
- dem Korrosionsversagen, das den vollständigen Verlust der Funktionsfähigkeit eines technischen Systems bedeutet.

Letzter beiden Begriffe, der Korrosionsschaden und das Korrosionsversagen, lässt die Frage aufkommen, ob man diese beiden Auswirkungen der Korrosionsreaktion nicht vermeiden oder zumindest deutlich vermindern kann. Hierzu wurden in der Vergangenheit immer wieder neue Korrosionsschutzmaßnahmen erforscht und stetig weiterentwickelt. Da immer wieder neue Werkstoffe entwickelt, neue Anforderungen gestellt werden oder sich die Einsatzgrenzen verschieben sind auch in Zukunft immer neue Fragestellungen im Bereich der Korrosion und des Korrosionsschutzes zu lösen. Vielfach stehen z. Zt. ökologische Aspekte im Vordergrund, wie z. B. die Minimierung des Eintrags von Stoffen in die Umwelt aber auch der nachhaltige Umgang mit den Ressourcen. Dabei steht nicht die komplette Vermeidung der Korrosion im Vordergrund, da diese ein natürlicher Vorgang ist, der nicht vollkommen verhindert bzw. gestoppt werden kann, sondern die Vermeidung von Korrosionsschäden durch die Entwicklung geeigneter Schutzmaßnahmen, die während der geplanten Lebensdauer eines Korrosionssystems (Werkstoff und Umgebung) die Funktionsfähigkeit bewahren. Es wurden zahlreiche Methoden entwickelt, die Geschwindigkeit, mit der die Korrosion voranschreitet, drastisch zu verlangsamen und somit die entstehenden Schädigungen von Bauteilen und Maschinen zu minimieren. Diese lassen sich in drei Gruppen einteilen:

- Die Eigenschaften des Korrosionssystems (Werkstoff und Umgebung) beeinflussen oder die Reaktionsbedingungen abändern (z. B. Werkstoffauswahl, Reinheit des umgebenden Mediums, Temperatur, Strömungsgeschwindigkeit...)
- Den Ladungsübergang an der Phasengrenze verlangsamen/erschweren

¹⁵ DIN EN ISO 8044 (03/2019) Korrosion von Metallen und Legierungen - Grundbegriffe (ISO/DIS 8044:2019), Beuth Verlag GmbH, Berlin

(z. B. Beschichtungen und Überzüge, Verbundsysteme, Passivschichten...)

- Elektrochemische Schutzmaßnahmen (anodischer und kathodischer Schutz, Fremdstromschutz...)

Wie sinnvoll und notwendig solche Korrosionsschutzmaßnahmen sind, belegen folgende Zahlenbeispiele. Die durch Korrosion hervorgerufenen direkten wirtschaftlichen Schäden wurden in einer Studie aus dem Jahr 2002 alleine in den USA auf etwa 276 Mrd. US-Dollar geschätzt.¹⁶ Hierbei flossen in die Betrachtung nur die tatsächlich durch Korrosion beschädigten Bauteile in die Kostenrechnung ein. Die Schäden durch Produktverunreinigungen, Produktionsausfall oder -verzögerungen

wurden dabei nicht berücksichtigt. Diese Kosten sind kaum zu beziffern.

In den Jahren 2010 und 2011 wurde in den USA eine Studie durchgeführt, die die direkten Kosten der Korrosion mit den direkten medizinischen Kosten von Zigarettenkonsum, Übergewicht, Herzkrankungen sowie Wetter- und Klimakatastrophen gegenüber gestellt hat.¹⁷ Dabei zeigte sich, dass die volkswirtschaftlichen Kosten der Korrosion höher sind als die anderen betrachteten medizinischen und wetterbedingten Kosten zusammen. Würde man bereits bekanntes Wissen zur Vermeidung solcher Schäden anwenden, so könnten etwa 25 % dieser Ausfälle vermieden werden.

4.1 Vorstellung der Projekte

4.1.1 Projekt FinAlGuss – Innovative Beiträge zur Korrosionsbeständigkeit von kohlenstoffhaltigen Calciumsilicat-Funktionswerkstoffen beim Guss von Aluminium-Legierungen“, FKZ 03XP0022 A

Einleitung

Calciumsilicate (CS) werden seit fast einem Jahrhundert in Gießprozessen von flüssigen Aluminium-Legierungen (Al) zur Fließkontrolle und Verteilung des flüssigen Metalls in direktem Kontakt eingesetzt. So nutzen beispielsweise moderne Bolzengießanlagen mit computergesteuerten Gießzyklen im Herzstück der Gießanlage einen Calciumsilicat-Werkstoff, der bereits vor über 30 Jahren entwickelt wurde. Die korrosiven Wechselwirkungen zwischen Calciumsilicat und Al-Legierungen spielen eine entscheidende Rolle für die Produktivität des Prozesses und der Produktqualität. Vorreiter für die deutsche Aluminiumguss-Industrie ist dabei die Automobil- und Luftfahrtindustrie. Bauteile für Motoren wie Gehäuse, Zylinderköpfe, Kolben oder auch Teile für das Fahrwerk wie Vorderachsaufhängungen werden dünnwandiger. Die Konstrukteure streben leichte Al-Gussbauteile bei möglichst gleichwertiger Funktionalität an. Möglich wird das nur durch leistungsfähige Al-Speziallegierungen mit hohen Gehalten an Si, Cu, Mg und Li. Dadurch steigt allerdings im Gegenschluss die chemische Aggressivität der Legierungen auf die bisher verwendeten Calciumsilicate stark an. Insgesamt werden die Gießbedingungen komplexer und schwieriger, auch weil die Al-Gussteile immer komplexere Geometrien haben.

Die Ausfallwahrscheinlichkeit des Calciumsilicat-Werkstoffs ist unkalkulierbar und Notlaufeigenschaften sind kaum oder nicht vorhanden.

Die Verschleiß- und Korrosionsmechanismen sind nicht bekannt. Seitens der chemischen und thermophysikalischen Wechselwirkungen zwischen Al-Legierungen und dem Calciumsilicat-Werkstoff gibt es keine systematischen wissenschaftlichen Untersuchungen. Änderungen sind nach wie vor auf empirischer Basis. Eine Werkstoffvariation der Fa. CALSITHERM, ein Composite aus Calciumsilicat und Graphit, hat jedoch in der Praxis gezeigt, dass enorme Potenziale möglich erscheinen, um die korrosiven Wechselwirkungen zu minimieren. Diese aktuellen Calciumsilicat-Graphit-Werkstoffe

(CS-C) haben in bestimmten Anwendungen eine deutlich erhöhte Lebensdauer. Allerdings ist bei aggressiven Legierungen nach wie vor die Lebensdauer auf inakzeptable niedrige Gießzyklen reduziert. Eine Problematik stellt die Oxidationsbeständigkeit der Kohlenstoffkomponente dar. Abhängig vom Kristallisationsgrad des Kohlenstoffes beginnt ab ca. 350 °C eine Oxidation, so dass bereits nach dem ersten Gießzyklus der Kohlenstoff an der Kontaktfläche zum flüssigen Metall oxidiert wird. Dadurch verliert man bei nachfolgenden Gießzyklen progressiv die positiven Eigenschaften des CS-C-Werkstoffs. Das Werkstoffsystem hat somit eine limitierte Ressourceneffizienz hinsichtlich Produktivität, Qualität und Nachhaltigkeit der Eigenschaften des Endproduktes.

Über die Korrosionsproblematik der CS- als auch CS-C-Werkstoffsysteme in Kontakt mit flüssigen Al-Legierungen ist in der Literatur nur wenig bekannt. Für die Projektplanung wurden folgende grundsätzliche Entwicklungsansätze definiert:

- Zur Steigerung der Oxidationsbeständigkeit soll der Beitrag verschiedener Kohlenstoffsorten mit unterschiedlicher Kristallinität [1] untersucht werden, wobei auf die korrosiven Wechselwirkungen der Aschegehalt, Partikelgröße und deren Verteilung sowie die Anisotropie der Graphitkristalle [2] einen Einfluss haben. Weiter ist der Effekt des Volumenanteils an Graphit im CS-C-Verbund zu untersuchen.

Sogenannte Antioxidantien aus dem Systemen Ti-B-Al-O erhöhen die Oxidationsbeständigkeit, weil sie der Kohlenstoffkomponente Elektronen spenden [3] oder sich in situ auf der Oberfläche eine dichte Glasur ausbildet [4] oder über „Ausschwitzten“ einer sich im Inneren bildenden Schmelze an der Werkstoffoberfläche eine selbstheilende Passivierungsschicht entsteht [5], die die Benetzbarkeit vermindert. Bei Letzteren ist eine thermische Wärmebehandlung bzw. die Zugabe von Additiven vorzusehen, welche zu niedrigen Eutektika führen [6].

¹⁶ Koch, G. H.; Brongers, M. P. H.; Thompson, N. G.; Paul Virmani, Y.; Payer, J. H.: Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States. NACE International, 2002. <http://impact.nace.org/documents/.pdf>

¹⁷ Angst, U. M.: Challenges and Opportunities in Corrosion of Steel in Concrete. Mater. Struct. Constr. 2018, 51 (1), 4. <https://doi.org/10.1617/s11527-017-1131-6>

- b) Zur Verringerung chemischer Wechselwirkungen soll die Benetzbarkeit reduziert werden. Als Benetzungshemmer werden Verbindungen von Si-O-C-N und Ba-O [7] [8] [9] [10] und zusätzlich die Effekte kommerzieller BN-Pulver [11] als zielführend angesehen. Die Zusatzmengen werden in [12] empfohlen.
- c) Neben der stofflichen Funktionalisierung in den CS-C-Werkstoffen soll durch gezielte Schleif- und Polierschritte auf deren Oberflächen eine mechanische Aktivierung erfolgen, um die Benetzbarkeit weiter zu minimieren.

Projektbeschreibung

Aus der Vielfalt der Al-Legierungen sowie den verschiedenen Gießverfahren wie horizontaler und vertikaler Bolzguss, Druckguss im Hochdruck- Niederdruck und CPC-Verfahren, ergibt sich für die Calciumsilicate eine sehr vielschichtige Korrosionsproblematik. Die Verschleißmechanismen von Korrosion und/oder Erosion der Calciumsilicat-Werkstoffe wurden bisher nicht systematisch untersucht. CS-Werkstoff-Fortschritte entstammen allein aus empirisch gewonnenen Erkenntnissen.

Auf Grund dieser Komplexität war das Risiko des angestrebten Forschungsziels von Anfang an als hoch einzustufen.

Für eine effiziente Zielerreichung hat sich um den KMU CALSITHERM Verwaltungs GmbH in Bad Lippspringe ein Forschungskonsortium mit den jeweiligen Kernkompetenzen und Aufgaben organisiert, so dass die gesamte Wertschöpfungskette abdeckt ist. Die Forschungseinrichtung TU Bergakademie Freiberg, Institut für Keramik, Glas- und Baustofftechnik mit der Professur für Keramik in Freiberg (IKGB) hat gemeinsam mit CALSITHERM (CAL) als Hersteller der Calciumsilicat-Werkstoffe und Calciumsilicat-Funktionsbauteile die bisher unbekannt Korrosions- und Versagensmechanismen systematisch aufklären und wissenschaftlich durchdringen und daraus neue Werkstoffkonzepte vorgeschlagen.

Geschlossen wird die Wertschöpfungskette durch die Gießereiunternehmen Aluminium-Werke AG & Co.KG (AWW) in Wutöschingen und Trimet Aluminium SE (TRIMET) in Essen als Endanwender der Calciumsilicat-Werkstoffe. In den dortigen Gießanlagen werden die vorhandenen und die neuen Calciumsilicate von CALSITHERM auf ihre physikalische und chemische

Wechselwirkung mit den unterschiedlichen flüssigen Al-Legierungen unter den rauen Industriebedingungen erprobt, optimiert und ihre Eignung nachgewiesen.

Für die Kernaufgaben wurde ein kollektives Arbeitsprogramm aus 5 Arbeitspaketen mit folgenden Inhalten formuliert.

AP1 Untersuchung der Korrosionsmechanismen

Beginnend wurden kohlenstofffreie (CS) und kohlenstoffgebundene Calciumsilicat-Bauteile (CS-C) nach ihrem Industrieinsatz von den beiden Gießereien mit verschiedenen Gussverfahren und Al-Legierungen systematisch gesammelt, ihr Lebenszyklus dokumentiert und diese post mortem analysiert, um daraus die in der Praxis auftretenden Korrosions- und Verschleißmechanismen wissenschaftlich beschreiben zu können. Nach der Entwicklung geeigneter Probenpräparation wurden am IKGB moderne Analysemethoden wie Computertomographie (CT), Rasterelektronenmikroskopie (REM), Elementaranalyse (EDS), Thermogravimetrie (TG) und Differentialcalorimetrie (DSC) sowie Hg-Porosimetrie und Röntgendiffraktometrie (XRD) verwendet. Bei CAL wurde an CS- und CS-C-Werkstoffen die Ölaufnahme vor dem Einsatz untersucht.

Parallel wurde eine in situ-Methode, wo Modellbauteile bei den Gießereien nah am Gießprozess getestet werden können, entwickelt.

Für eine Optimierung des Erstarrungsverhaltens beim Gießen war bei AWW mittels FEM-Simulation ein Modell zu generieren, was den IST-Zustand beschreibt.

AP2 Modellbauteilentwicklung

Zur Steigerung der Korrosions- und Oxidationsbeständigkeit wurden von IKGB und CAL Versätze mit CS als Basiswerkstoff und 4 unterschiedlichen Kohlenstoffsorten in 2 Mengenanteilen im Labormaßstab unter Nutzung der statistischen Versuchsplanung hergestellt, in situ bei TRIMET getestet und post mortem bewertet und selektiert. Darauf aufbauend wurde der günstigste CS-C-Werkstoff weiter optimiert, indem diesem 7 unterschiedliche Oxidations- und/oder Benetzungshemmer in unterschiedlichen Mengen zugesetzt wurden. Ein völlig neuer Zusatzstoff wurde am IKGB aufwändig synthetisiert [13]. Beim Herstellen der neuen Versätze waren zwangsläufig Prozessparameter beim Mischen, Pressen und Autoklavieren von CAL anzupassen. Alle neuen Modellbauteile wurden in situ beim Industriepartner TRIMET erprobt und vor dem weiteren Optimierungsschritt post mortem analysiert. Das bei AWW generierte FEM-Modell wurde auf die neuen Mo-

dellbauteile übertragen und per Simulation der Erstarrungsverlauf und Wärmetransport durch Anpassen der Konstruktion optimiert. Messungen am Gießtisch dienen der Verifizierung der Modellergebnisse.

AP3 Fertigung von Funktionsbauteilen und Bauteilcharakterisierung

Beim Upscaling von Labor- zum Technikumsmaßstab und weiter zur kleintechnischen Herstellung in den nötigen mittel- bis großformatigen Bauteilen für die industriellen Tests waren bei CAL die erfahrungsgemäßen Überleitungsprobleme mit zusätzlichem Entwicklungsaufwand zu lösen. Weiter wurden umfassende Versuche zur mechanischen Aktivierung der CS-C-Oberflächen mittels Feinfräsen und Polieren auf den CNC-Maschinen bei CAL durchgeführt. Ziel war, Oberflächenrauigkeiten kleiner als bisher mit 95 – 80 µm zu erzeugen. Die realen Bauteile wurden bei den Industriepartnern in situ erprobt und durch das IKGB post mortem hinsichtlich der einsatzrelevanten Eigenschaften wie Porosität, Porengrößenverteilung, Festigkeit, Elastizitätsmodul, thermischen Ausdehnungskoeffizient, chemischer Wechselwirkung und Korrosionstiefe charakterisiert. Parallel wurden bei CAL die Rauigkeiten vor und nach dem Einsatz bestimmt. Alles Tests wurden systematisch ausgewertet, bei Bedarf wurden Reformulierungen der Versätze durchgeführt.

AP4 Evaluierung von Funktionsbauteilen in Al-Gussverfahren

Derzeit befindet sich die Forschungs- und Entwicklungsarbeit in der Phase, aus den neuen funktionalisierten CS-C-Werkstoffen Bauteile bei CAL zu fertigen und auf die industriellen Gießversuche, beim vertikalen und horizontalen Bolzguss bei AWW und TRIMET vorzubereiten. Nach den Gießversuchen unter üblichen Betriebsbedingungen werden die Bauteile unter verfahrenstechnischen und betriebsintegrativen Aspekten bewertet sowie die Qualität des Gussbauteils durch die Industriepartner untersucht. Danach werden die Bauteile bei CAL und am IKGB post mortem analysiert, um die Korrosions- und Verschleißsituation sowie deren Lebensdauer zu charakterisieren. Insgesamt werden damit gezielte Maßnahmen zur abschließenden Bauteiloptimierung möglich.

AP5 Werkstoff- und Verfahrensoptimierung von Funktionsbauteilen

Die gewonnen Ergebnisse fließen in gezielte Optimierungsschritte der neuen funktionalisierten CS-C-Werkstoffe für weitere Al-Legierungen ein. Gleichzeitig wird

die Übertragbarkeit auf andere Gussverfahren bei den Partnern AWW und TRIMET abgeschätzt.

Ergebnisse

Für eine effektive Arbeitsteilung und Vernetzung sowie zur Zielkontrolle während der Bearbeitung von FinAl-Guss wurden im halbjährigen Turnus Gesamtprojekttreffen zirkulierend durchgeführt. Bilaterale Arbeitstreffen dienten der Feinplanung und -durchführung. Dabei war immer der direkte Kontakt zum Projektträger in Jülich wichtig.

Das Hauptziel des Projektes war die Erforschung der Wechselwirkung der Calciumsilicat-Funktionswerkstoffe in Kontakt mit Al-Metallschmelzen zur Einschränkung bzw. Verhinderung von Korrosion und Oxidation für deren Lebensdauererlängerung. Die Teilergebnisse, welche zum Gesamtziel führten, sind:

Die Ursachen für Verschleiß und Korrosion an Calciumsilicat-Funktionswerkstoffen im Kontakt mit über 780 °C heißen Aluminium-Schmelzen sind fundiert aufgeklärt und wissenschaftlich durchdrungen. Die Komplexität reicht dabei von unzulässigen thermo-mechanischen Spannungen insbesondere beim Anfahrvorgang eines Gießzyklus bis hin zu chemischen Wechselwirkungen zwischen Calciumsilicat-Werkstoff und Aluminium-Schmelze. Dabei stehen die Wärmeleitfähigkeit und die chemisch-physikalische Struktur der Calciumsilicate im direkten Zusammenhang zur Einsatzdauer im jeweiligen Gießprozess. Hochlegierte Aluminium-Sorten, mit Bestandteilen von Fe, Mg, Si, Cu, Sn und Li bewirken durch chemische Reaktionen mit Volumenabnahme von bis zu -16 % erodierend den korrosiven Angriff. Weiter wirken konstruktive Eigenarten am jeweiligen Gießtisch negativ. Es bilden sich Spannungsrisse im CS-Gefüge, die zu Ausschuss am Aluminium-Gußteil führen. Die Risse eröffnen den Zugang von Sauerstoff, der die Oxidation fördert. Die CS-Oberfläche wird rauer und die Porosität nimmt zu, was den korrosiven Einfluss der Al-Schmelze durch zunehmende Benetzbarkeit über der Zeit verstärkt.

Der im Projekt entwickelte in situ – Test, bei dem der zu untersuchende Calciumsilicat-Werkstoff kontinuierlich in der Zuführrinne einer Horizontalstranggussanlage bis zu 200 Stunden von Al-Schmelze umströmt werden kann, hat sich als scharfer und aussagefähiger Versuch etabliert.



Abbildung 4.1.1.1 Links: CC 155 G16, ohne Zusatz, BN-G, gefräst und geschliffen, Einsatzdauer 48 Stunden. Rechts: CC 155 G16, Zusatz, feingefräst und poliert, Einsatzdauer 60 Stunden

Aus den Erkenntnissen der komplexen Verschleiß- und Korrosionsmechanismen, wurden Methoden zur innovativen Werkstoffentwicklung abgeleitet. Die Lösungsansätze waren nach umfassender Literaturrecherche, die Parameterdefinitionen für neue Calciumsilikat-Werkstoffe sowie die werkstofftechnischen und verfahrensspezifischen Erfahrungen aller Partner im Konsortium FinAlGuss. Versuche zum Feinbearbeiten und Polieren der Calciumsilikat-Oberflächen ergänzten die Parameterdefinitionen.

Für die Planung, Durchführung und Bewertung der systematischen Werkstoffentwicklung wurde die statistische Versuchsplanung angewendet. Für post mortem – Untersuchungen wurden neue Präparationsmethoden entwickelt.

Die Zugabe 3 anderer Kohlenstoff-Komponenten war nicht zielführend. Der CS-C-Werkstoff CALCAST CC 155 G16 hatte die höchste Korrosionsbeständigkeit gezeigt. Diesem wurden jeweils 7 unterschiedliche Benetzungs- und/oder Oxidationshemmer in Mengen von 1 bis 10 M.-% zugegeben und dem scharfen in situ – Test in der Zuführrinne unterzogen. 3 davon zeigten die besten Wirkungen hinsichtlich Verschleiß- und Korrosionsfestigkeit. In der Abbildung 4.1.1.1 wird vergleichend der Ausgangszustand von CALCAST CC 155 G16 mit einem funktionalisierten und mit BN-G optimierten Calciumsilikat-Werkstoff, der zusätzlich poliert ist, gegenübergestellt.

An den unterschiedlichen Korrosionstiefen zwischen Ausgangszustand mit 2 bis 7 mm mit den Korrosionselementen Fe, Mg, Na, Sr, Ba und Cl gegenüber Optimierte mit nur noch 0,4 bis 1,9 mm und nur mit Na, ist

das positive Ergebnis der Calciumsilicat-Werkstoffentwicklung im Projekt klar zu erkennen. Die Lebensdauer der neuen Werkstoffgeneration ist mit Faktor 3,7 von 40 auf 148 Stunden deutlich erhöht. Der Nachweis wurde im scharfen in situ – Test an Modell- und Funktionsbauteilen durchgeführt.

Durch innovative Calciumsilicat-Werkstoffentwicklung konnte deren Lebensdauer signifikant verlängert und damit die Ressourceneffizienz im Sinne von reduziertem Materialverbrauch bei Calciumsilicat-Funktionswerkstoffen und Ausschuss beim Aluminiumguss mit gleichzeitig gesteigerter Produktivität und Anlagensicherheit bei Hochtemperaturprozessen deutlich verbessert werden. Erreicht wurde diese grundlegende Funktionalisierung mittels Zugabe von Oxidations- und Benetzungshemmern, Oberflächen mit Rauigkeiten < 30 µm sowie effizienter Rohstoff- und Verfahrensoptimierung.

An dieser Stelle sei allen am Projekt beteiligten Partnern aus Forschung und Industrie mit ihrem persönlichen Engagement und wissenschaftlichem Ehrgeiz sowie dem Projektträger Jülich und dem BMBF für die fachliche als auch finanzielle Unterstützung und nicht zuletzt auch allen beteiligten Mitarbeitern/-innen bei CALSITHERM gedankt.

Seit Bearbeitung dieser Thematik wurde der Forschungsfortschritt mit 1 Poster [14] und in 5 Fachvorträgen bzw. Fachveröffentlichungen [15] [16] [17] [13] [18] öffentlich vorgestellt. Im Tagungsband der DGM e.V. [19] ist das Forschungsprojekt FinAlGuss neben allen weiteren vom BMBF innerhalb dem Themenkomplex MatRessource geförderten Projekten ebenfalls veröffentlicht.

Verwertung

Das Forschungsvorhaben schlägt die Brücke von der Forschung hin zur industriellen Anwendung, an dessen Ende die Übertragung der Ergebnisse auf ein ausgereiftes industrielles Produkt steht. Calsitherm plant mit Abschluss der Arbeiten, die Technologie möglichst nahe an eine kommerzielle Anwendung zu führen. Es ergeben sich zahlreiche Möglichkeiten zur Fortführung der Arbeiten nach dem Ende des Forschungsvorhabens, wobei durch den erzielten Innovationssprung mit verbesserter Korrosionsbeständigkeit und Bauteillebensdauer insbesondere der Marktanteil zum einen an der Produktion feuerfester Werkstoffe sowie Bauteile daraus und zum anderen an hochqualitativen Aluminiumbauteilen deutlich ausbaubar ist. So ergeben sich weitere Anwendungen in Gießereibetrieben, welche andere Gießverfahren einsetzen. Neben der Sicherung vorhandener Arbeitsplätze liegt bei der angestrebten Weiterentwicklung ein hohes Potenzial für die Schaffung neuer Arbeitsplätze und dem Ausbau der Standortsicherheit.

In einem Industrieworkshop sollen zusammen mit den Industriepartnern weitere konkrete Anwendungsfelder erarbeitet werden. Ebenso darf nach erfolgreicher Anwendung der neu entwickelten CS-C-Werkstoffe eine Ausstrahlung in andere Branchen wie in erster Linie weitere Gießereien mit anderen Gießverfahren bzw. für

andere Nichteisenmetalle erwartet werden. Fachpublikationen sowie die Präsenz auf Fachmessen werden unterstützend benutzt.

Die Forschungsergebnisse sollen weiterhin innerhalb der Lehre und Forschung (Dissertationen und studentische Arbeiten) am Institut für Keramik, Glas- und Baustofftechnik der TU Bergakademie Freiberg verwertet werden. Zusätzlich wird der im Rahmen des Forschungsvorhabens tätige wissenschaftliche Nachwuchs das aufgebaute Wissen auf andere Technologien und Aufgabenbereiche übertragen.

Seitens der Anwender ergeben sich durch den Einsatz der neuen Funktionswerkstoffe erhebliche Vorteile, wie z.B. eine bessere Korrosionsbeständigkeit, verringerter Verbrauch von Metall, kürzere Produktionsausfallzeiten und damit eine gesteigerte Anlageneffizienz sowie eine höhere Produktqualität bei erhöhter Betriebssicherheit, was insgesamt durch die erhöhte Materialeffizienz eine nachhaltige Ressourcenschonung nach sich zieht und wodurch letztendlich Kosten eingespart werden können. Anhand dieser Vorzüge ergibt sich eine gute Marktperspektive der neu konzipierten Bauteile. Für Calsitherm als Hersteller dieser korrosionsbeständigen Funktionswerkstoffe und zahlreichen Kunden aus der weltweiten Gießereiindustrie ist eine erfolgreiche Markteinführung gesichert.

Literatur

- [1] Dopita, M.; Rudolph, M.; Salomon, A.; Emmel, M.; Aneziris, C. G.; Rafaja, D.: Simulations of X-Ray Scattering on Two-Dimensional, Graphitic and Turbostratic Carbon Structures. *Adv. Eng. Mater.* 2013, 15 (12), 1280–1291. <https://doi.org/10.1002/adem.201300157>
- [2] Stein, P.: Kohlenstoffgebundene MgO-C-Erzeugnisse mit verbesserten Thermoschockeigenschaften, Dissertation TU Bergakademie Freiberg, 2014.
- [3] Stein, V.; Aneziris, C. G. Low-Carbon Carbon-Bonded Alumina Refractories for Functional Components in Steel Technology. *J. Ceram. Sci. Technol.* 2014, 5 (2), 115–124. <https://doi.org/10.4416/JCST2013-00036>
- [4] Mohammad Sharifi, E.; Karimzadeh, F.; Enayati, M. H.: A Study on Mechanochemical Behavior of B₂O₃-Al System to Produce Alumina-Based Nanocomposite. *J. Alloys Compd.* 2009, 482 (1–2), 110–113. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.04.051>
- [5] Rongos, V., C.G. Aneziris: Prospects of developing self glazing Al₂O₃-C refractories for monobloc stopper applications. *Refractories Worldforum* 3 (2011), S. 94–98.
- [6] Deutsches Patent DE 10 2009 037 540 B4 – Gepresste, kohlenstoffgebundene Feuerfesterzeugnisse auf Aluminiumoxidbasis und Verfahren zu ihrer Herstellung – V. Rongos, C.G. Aneziris.
- [7] Yamaguchi, A.: Self-repairing function in the carbon-containing refractory. *Int J Appl Ceram Technol* 2007;4(6):490–5.
- [8] Lipinski, T. et al.: High performance castable containing new boron-components for use in the non-ferrous industry. In: *Int. Col. Refrac. Aachen*. 2006, p. 181–184.
- [9] Meunier P. et al.: Testing anti-wetting additives for aluminium contact. In: *Int. Col. Refrac. Aachen*. 2006, p. 171–174.
- [10] Pawlig O. et al.: New design concepts for hydraulically bonded castables used in the aluminium industry. In: *EUROGRESS Aachen*. 2013, p. 171–4.
- [11] Erfahrungen aus dem Praxiseinsatz von BN-Beschichtungen als Schlichte, Calsitherm, Bad Lippspringe, 2015.
- [12] German, R. M.: *Sintering Theory and Practice*, Wiley, New York, 1st ed.; John Wiley & Sons, Inc, 1996. ISBN 978-0-471-05786-4.
- [13] Fruhstorfer, J.; Kerber, F.; Weigelt, C.; Moritz, K.; Aneziris, C. G.: Activated Reaction Synthesis of Silicon Oxynitride from Silica and Silicon Nitride. *Ceram. Int.* 2018, 44 (7), 8467–8475. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.044>
- [14] Fruhstorfer, J. und H.-J. Schneider: FinAlGuss – Innovative Beiträge zur Korrosionsbeständigkeit von kohlenstoffhaltigen Calciumsilicat-Funktionswerkstoffen beim Guss von Aluminium-Legierungen. Poster, BMBF-Forum MatRessource, 28. – 29.09.2016, TU Darmstadt
- [15] Schneider, H.-J.: Innovative Beiträge zur Korrosionsbeständigkeit von kohlenstoffhaltigen Calciumsilicat-Funktionswerkstoffen beim Guss von Aluminium-Legierungen – FinAlGuss. Vortrag, 3. Koordinatorentreffen der MatRessource-Projekte, 09.06.2016, DECHEMA-Haus, Frankfurt a.M.
- [16] Schneider, H.-J.: FinAlGuss – Innovative Beiträge zur Korrosionsbeständigkeit von kohlenstoffhaltigen Calciumsilicat-Funktionswerkstoffen beim Guss von Aluminium-Legierungen. Statement, BMBF-Forum MatRessource, 28. – 29.09.2016, TU Darmstadt
- [17] Schneider, H.-J.: Innovative Kalziumsilikat-Funktionswerkstoffe für den Aluminiumguss. Fachvortrag, tech transfer – Forum, Hannover-Messe, 27.04.2017
- [18] Schneider, H.-J.: Innovative Beiträge zur Korrosionsbeständigkeit von kohlenstoffhaltigen Calciumsilicat-Funktionswerkstoffen beim Guss von Aluminium-Legierungen – FinAlGuss. Ergebnispräsentation, BMBF-MatRessource-Forum 2018, 27.09.2018, TU Darmstadt
- [19] DGM: MATRESSOURCE – Die Förderinitiative des BMBF zu Materialien im Kontext von Ressourcen, Recycling, Substitution, Katalyse und Korrosionsschutz. Tagungsband der Deutschen Gesellschaft für Materialkunde e. V. zum BMBF-Forum MatRessource, 28. – 29.09.2016, TU Darmstadt. <https://matressource.de/de/publikationen/aus-matressource/>

4.1.2 Projekt IKOSEZ – Innovative korrosionsbeständige Ofenwandkonstruktionen von Hochtemperaturanlagen für die Verbrennung von Sekundärbrennstoffen, insbesondere in der Zement- und Kalkindustrie, FKZ 03X3590A

Einleitung

Die Zementproduktion ist seit Jahrzehnten weltweit stark angestiegen und auch zukünftig ist ein weiterer Aufschwung zu erwarten [1, 2, 3]. Internationale Zementkonzerne und deutsche Zementhersteller haben ihre bedeutendsten Produktionsstätten in Deutschland. Der deutsche Zementmaschinen- und Zementanlagenbau sind ebenso wie die Zementverfahrenstechnik die technologischen Vorreiter in der Welt.

Der technologische Vorsprung deutscher Zementwerke beruht u. a. auf der Beherrschung des Einsatzes von Sekundärbrennstoffen. Da die Brennstoffkosten etwa 30 % der Gesamtkosten im Zementwerk ausmachen, ist mit der thermischen Verwertung von brennbaren Abfällen eine bedeutende Kostensenkung verbunden. Gleichzeitig wird ein wesentlicher Beitrag zur sinnvollen Abfallentsorgung anstatt der Deponierung und zur Einsparung fossiler Brennstoffe geleistet [4].

Aufgrund der anhaltenden Energiepreisschwankungen, der Diskussionen um nachhaltigen Ressourcenschutz und wegen des Deponieverbotes für unbehandelte Abfälle (TASi) im Jahr 2005 hat die deutsche Zementindustrie im Sinne der technologischen Anpassung von Wertschöpfungsketten zur Ressourceneffizienz den Einsatz von Sekundärbrennstoffen systematisch erhöht [5]. Die Dynamik des Sekundärbrennstoffeinsatzes in Deutschlands Zementwerken zeigt sich an den folgenden Zahlen. Im Jahr 2005 wurden 1,5 Mio. t verbrannt, in 2010 setzten die deutschen Zementwerke mit 2,913 Mio. t fast die doppelte Menge ein und deckten damit 61 % [6] ihres thermischen Energiebedarfs, wobei in einigen Zementwerken ein bis zu 100 %-iger Sekundärbrennstoffeinsatz möglich ist. Damit nimmt Deutschland die Spitzenstellung in der Welt ein [8]. Auch beim Einsatz hoher Mengen an Sekundärbrennstoffen kann der Zementherstellungsprozess unter verfahrenstechnischen Aspekten beherrscht und eine hohe Klinkerqualität erreicht werden [7, 8]. Diese Erfahrungen sind weltweit unter dem Aspekt der in vielen Ländern, z.B. in China [9], nicht gelösten Abfallentsorgung und wegen der möglichen Senkung der Brennstoffkosten gefragt.

Die Verwendung von Sekundärbrennstoffen ist immer mit dem erhöhten Eintrag von korrosiven Substanzen, in Form von Alkalien, Chloriden, Sulfaten und Schwermetallen in die Hochtemperaturanlagen verbunden. Dadurch entstehen zusätzlich zu den bekannten Hochtemperaturkorrosionen völlig neue Korrosionsprobleme an allen Bauteilen der Hochtemperaturanlagen, d. h. an den feuerfesten Baustoffen, den Wärmedämmstoffen und den metallischen Ofenbauteilen. Insbesondere durch den Eintrag von Chloriden wird der Korrosionsprozess im Vergleich zur Verwendung fossiler Brennstoffe grundsätzlich verändert und extrem verstärkt. Dies resultierte in der Verkürzung der Lebensdauer einer Ofenauskleidung von mehreren Jahren auf ca. 1 Jahr oder weniger, gehäuften Ofenstillständen für Reparaturen und damit verbundenem Produktionsausfall [10, 11]. An dieser Stelle setzte das Projekt IKOSEZ an und befasste sich mit der Korrosion aller Ofenbauteile im Komplex, um Lösungen zur industriellen Nutzung der genannten Vorteile des Sekundärbrennstoffeinsatzes sowohl in Deutschland als auch im weltweiten Export anzubieten.

Projektbeschreibung

Ziel des Forschungsprojektes IKOSEZ war die grundsätzliche Durchdringung und Beschreibung der ablaufenden Korrosionsvorgänge innerhalb der Ofenwandkonstruktion der Einlaufkammer einer Zementanlage, in der die Alkalikorrosion besonders stark auftritt. Die angestrebte Werkstoffentwicklung umfasste neue Stähle für Anker, sowie neue Wärmedämmstoffe und Feuerbetone als Verschleißfutter, die das komplexe System der Ofenauskleidung aufbauen und sich durch eine hohe Alkalikorrosionsbeständigkeit auszeichnen. Erst durch die umfassende Betrachtung aller Komponenten der Ofenauskleidung ist die Entwicklung eines beständigeren Auskleidungssystems möglich. In Hinblick auf eine verbesserte Ressourceneffizienz sollte neben dem ökonomischen Ziel geringerer Brennstoffkosten das ökologische Ziel der Lebensdauererlängerung von Anlagen, verbunden mit der Schonung von Ressourcen und Materialien sowie der Verminderung von CO₂-Emissionen erreicht werden.

Um diese komplexe Aufgabe zu bearbeiten hat sich im Projekt ein Konsortium zusammengeschlossen, welches die gesamte Wertschöpfungskette abbildet. Von der Werkstoffseite her waren mit der Fa. Calsitherm ein Hersteller von Wärmedämmstoffen, durch die Fa. Schöler+Bolte ein Produzent von Ankerstählen und durch die Fa. Refratechnik Cement ein Hersteller von Feuerbetonen vertreten. Die Fa. Refratechnik Cement wirkte gleichzeitig als Anlagenbauer für die Konzeptionierung und Errichtung von Zementanlagen mit. Außerdem war das Zementwerk Karsdorf der Fa. Opterra als Endanwender im Projekt beteiligt und ermöglichte die Prüfung der neu entwickelten Werkstoffe unter Industriebedingungen in Testfeldern in seinen Zementöfen. Vervollständigt wurde das Konsortium durch drei Forschungseinrichtungen. Das Stahlzentrum Freiberg e.V. stellte seine Kompetenzen in der Neuentwicklung von Stählen zur Verfügung. Das Institut für Keramik, Glas- und Baustofftechnik der TU Bergakademie Freiberg wirkte in der Werkstoffentwicklung der Wärmedämmstoffe und Feuerbetone mit und stellt Prüftechnik zur Untersuchung der Alkalikorrosion im Labormaßstab zur Verfügung. Das Institut für Werkstoffwissenschaft der TU Dresden brachte seine Erfahrungen im Bereich der Nasskorrosion und der Oberflächenfunktionalisierung von Metallen ein, die für die Beherrschung von Korrosionsprozessen am Ofenmantel einer Zementanlage von Bedeutung sind. Die o.g. technischen und wissenschaftlichen Ziele konnten nur durch eine intensive und vertrauensvolle Zusammenarbeit der unterschiedlichen Akteure erreicht werden.

Die grundlegende Herangehensweise im Projekt bestand darin, sowohl keramische als auch metallische Werkstoffsysteme durch Variation der Zusammensetzung bezüglich ihrer Alkalikorrosionsbeständigkeit auszuloten. Dazu wurden zunächst Korrosionsversuche im Labor- und Technikumsmaßstab durchgeführt. Vielversprechende Werkstoffvarianten wurden schließlich für Langzeitversuche in der Ofenanlage des Projektpartners Opterra ausgewählt und eingebaut, sowie nach dem Einsatz untersucht. Parallel wurden mittels messtechnischer Einrichtungen am Zementofen Daten zu Temperatur- und Feuchtigkeitsentwicklung, sowie Dehnungsvorgängen im Material erfasst. Außerdem wurde korrodiertes Auskleidungsmaterial untersucht. Aus diesen Informationen wurden Rückschlüsse auf die stattfindenden Korrosionsvorgänge gezogen.

Ergebnisse

Im Rahmen des Projektes IKOZEZ konnten für die Komponenten Stahlanker, Feuerbeton und Wärmedämmstoff neue Werkstoffe entwickelt werden.

Konkret wurden im Projekt hitzebeständige, austenitische Stähle für den Einsatz als Stahlanker mit einer Einsatztemperatur von ca. 1000 °C mit einer hohen Alkalikorrosionsbeständigkeit, Kriechfestigkeit und geringer Versprödungsneigung durch Legierung mit Si, Al und N, unter Einsparung der Legierungselemente Cr und Ni entwickelt. Im Bereich der Feuerbetone konnte ein Feuerbeton (Refrazirkon ZAR) erarbeitet werden, der sich unter Alkalibelastung nahezu volumenstabil verhält. Das heißt Reaktionen mit Alkalien, die zu Volumenzunahme führen, treten nicht auf. Dadurch kommt es weder zur Rissbildung noch zum Abreißen der Anker durch auftretende Spannungen. Im Bereich der Wärmedämmstoffe konnte gezeigt werden, dass Calciumsilikat-basierte Werkstoffe für den Einsatz unter Alkalibelastung geeignet sind. Für neuartige Wärmedämmstoffe auf Basis von Calciumaluminaten, Calciumalumosilikaten Kaliumalumosilikaten und K- β -Tonerde konnte das Einsatzpotential unter Alkalibelastung gezeigt werden.

Diese vielversprechenden Werkstoffe wurden zunächst im Technikumsmaßstab über bis zu 10 Wochen getestet. Die Abbildung 4.1.2.1 zeigten den Vergleich zwischen zwei Auskleidungssystemen zu Beginn bzw. zum Ende des Projektes. Die Werkstoffe in Abbildung 4.1.2.1 wurde infolge der Alkalireaktionen vollständig zertrüben, so dass die Korrosionsschichten teilweise abfielen. Durch die systematische Werkstoffentwicklung wurden wesentlich stabiler Materialien entwickelt, die eine längere Einsatzzeit im Zementofen versprechen lassen. Abbildung 4.1.2.2 zeigt den Einbau eines Testfeldes beim Projektpartner Opterra. Mit den optimierten Werkstoffen konnte eine Ofenlaufzeit von mindestens 3 Jahren erreicht werden. Das entspricht mehr als einer Verdreifachung der Lebensdauer und damit einer Steigerung der Ressourceneffizienz um mehr als 60 %.

Neben der Werkstoffentwicklung wurden umfangreiche Kenntnisse zu Korrosionsvorgängen unter Alkalibelastung gewonnen, sowie Grundlagen der Modellierung thermomech-mechanischer Belastungen von Zementöfen gewonnen werden.



Abbildung 4.1.2.1 Links: Unbeständiges Auskleidungssystem bestehend aus (von links nach rechts) Feuerbeton, Wärmedämmschicht, Außenblech. Rechts: Beständiges Auskleidungssystem zu Projektende

Verwertung

Die während der Projektlaufzeit erarbeiteten Zustellkonzepte ermöglichten es, die Haltbarkeit der feuerfesten Auskleidung, einschließlich Feuerbeton als Verschleißfutter, Wärmedämmung und Verankerung für die Anwendung in der Einlaufkammer eines Zementofens von ursprünglich unter 1 Jahr auf mindestens 3 Jahre zu verlängern. Diese längere Haltbarkeit des gesamten feuerfesten Wandaufbaus bedeutet unter ressourcenökonomischen und finanziellen Gesichtspunkten eine wesentliche Effizienzsteigerung. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass der gezielte Einsatz alternativer Rohstoffe, wie z.B. in der gezielten Entwicklung niedriglegierter Stähle, die Ressourceneffizienz steigert. Dieser Erkenntnisgewinn wäre ohne den wissenschaftlichen Austausch zwischen den Partnern im Rahmen dieses Projektes nicht möglich gewesen. Die erarbeiteten Ergebnisse werden bei den Industriepartnern im operativen Geschäft umgesetzt und tragen damit zum



Abbildung 4.1.2.2 Testfeld im Zementofen in Karsdorf

technischen Erfolg und zur Wertschöpfung unter gleichzeitiger Steigerung der Nachhaltigkeit bei. Die Forschungspartner haben ihr Wissen zu Prüfmethode und Mechanismen der Alkalikorrosion erweitert und damit dieses Forschungsfeld stark weiterentwickelt. Die erfolgreiche Zusammenarbeit schlug sich in zahlreichen Publikationen und Einladungen zu Tagungen und Weiterbildungsveranstaltungen nieder, z.B. [12-15].

Literatur

- [1] Harder, J.: Investitionsboom und Haupttrends in der Zementindustrie. REFRA- Kolloquium 2008 Berlin, Hrsg.: Refratechnik Cement GmbH Göttingen, 2008, 120-131.
- [2] International Cementreview: The global cement report, 9th edition. 2011. <https://www.cemnet.com/Publications/global-cement-report>
- [3] Ocean Shipping Consultats LTD: World Cement to 2025 – Country by country forecasts of cement supply & demand. Chertsey/ United Kingdom 2011, 257 Seiten
- [4] Linder, S. und Walter, T.: Kluger Energieeinsatz im Zementwerk. Zement-Kalk-Gips Int. 2011, 64 (7/8), 56-63. https://www.zkg.de/de/artikel/zkg_2011-7_8_Kluger_Energieeinsatz_im_Zementwerk_1227585.html
- [5] Baier, H.: Störstoffe und Brennverhalten von festen Ersatzbrennstoffen. ZKG Int. 2010, 63 (6), 58-67. https://www.zkg.de/de/artikel/zkg_2010-06_Stoerstoffe_und_Brennverhalten_von_festen_Ersatzbrennstoffen_929481.html
- [6] Verein Deutscher Zementwerke e. V.: Umweltdaten der deutschen Zementindustrie 2010. Düsseldorf 2011. <https://www.vdz-online.de/publikationen/umweltdaten/>
- [7] Baier, H. und K. Menzel: Ersatzbrennstoffe in der Zementindustrie. ZKG Int. 2011, 64 (10), 50-58. https://www.zkg.de/de/artikel/zkg_1279048.html
- [8] Möller, H.: Kontrolle der Produktqualität beim Einsatz von Sekundärbrennstoffen. 6. Internationaler VDZ-Kongress Düsseldorf 30.09. – 02.10.2009. beton 59(2009)11, 526 und Tagungsband VDZ Congress, Theme Session Cements, 83-87.
- [9] Cui, Y.: Die chinesische Zementindustrie – heute und morgen. Zement-Kalk-Gips Int. 2009, 62 (4), 60-68. https://www.zkg.de/de/artikel/zkg_Die_chinesische_Zementindustrie_heute_und_morgen_106362.html
- [10] Hohmann, U.: Korrosionsmechanismen an Feuerfestmaterialien aus Müllverbrennungsanlagen. VGB PowerTech 2007, 4, 99-103. https://www.vgb.org/pt_04_07.html
- [11] Baatz, E. O.: Feuerfestkonzept für alkalibelastete Öfen. REFRA-Kolloquium 2004, Berlin, Hrsg.: Refratechnik Cement GmbH Göttingen, 2004, 111-123.
- [12] Hölscher, T.; Schlegel, E.; Schneider, H.-J.; Aneziris, C.G.: Alkali salt corrosion of calcium silicates. 14th Biennial Worldwide Congress UNITECR, paper 0101, Vienna, 15.-18.09.2015
- [13] Schlegel, E.: Alkalikorrosion von feuerfesten Werkstoffen in Industrieöfen. 2. Freiburger Feuerfest- symposium, Freiberg, 21./23.11.2016
- [14] Brachhold, N.; Aneziris, C. G. Porous Materials for Alkali Contaminated Environments. J. Eur. Ceram. Soc. 2013, 33 (10), 2013–2021. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.11.029>
- [15] Brachhold, N.; Schafföner, S.; Aneziris, C. G. Investigation of Alkali Corrosion Resistance of Potassium Aluminosilicates Using Statistical Techniques. Ceram. Int. 2015, 41 (1), 1447–1456. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.09.079>

4.1.3 Projekt EkoDiSc – Entwicklung eines korrosionsbeständigen Diamant-Siliciumcarbid-Werkstoffsystems für die Energietechnik, FKZ 03X3583A

Einleitung

Ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit und mechanische und tribologische Eigenschaften nicht nur der Funktionsflächen sondern auch der gesamten Bauteile in mediengeschmierten keramischen Gleitlagern und Gleitringdichtungen sind entscheidend für einen ressourceneffizienten Einsatz. Bisher ist der Einsatz von SiC- und SiSiC-Werkstoffen – auch der beschichteten – speziell in der Energietechnik z. B. bei Kesselspeisewasserpumpen und in der chemischen Industrie noch unbefriedigend. In früheren Vorhaben [1, 2] wurde das Werkstoffsystem DiaCer®« (diamantbeschichtete Keramiken) entwickelt, mit dem für Gleitringdichtungen marktfähige Produkte (DiamondFace®) hergestellt werden, die eine zufriedenstellende Leistungsfähigkeit für viele tribologische Anwendungen erreichten, jedoch für korrosive Bedingungen und hier insbesondere für Heißwasserbedingungen nicht die ausreichende Beständigkeit und Lebensdauer erreichten. Eine wesentliche Ur-

sache für das Versagen unter diesen Bedingungen ist die Unterwanderungs- bzw. Spannungsrissskorrosion am Interface Keramik – Diamantschicht. Um diese zu verhindern, war das Gesamtziel des Verbundvorhabens die Entwicklung und Erprobung eines neuen **Werkstoffsystems DiaDiSc** (siehe Abbildung 4.1.3.1), bestehend aus einem neuartigen **gradierten Diamant-SiC Verbundwerkstoff** und einer **extrem dichten Diamantschicht**, das den hohen Anforderungen an die Korrosionsbeständigkeit unterschiedlicher Komponenten, z. B. bei der Energieerzeugung, genügt.

Mit dieser Weiterentwicklung im Hinblick auf eine möglichst universelle Korrosionsbeständigkeit sowie die zusätzliche Verbesserung der tribologischen Eigenschaften von Bauteilen durch die dichte, binderfreie und daher inerte Diamantschicht sollte das Ziel erreicht werden. Die gegebene Reibwertverminderung senkt wegen des geringeren Energieumsatzes wiederum das Korrosionspotential und erhöht die Energieeffizienz der

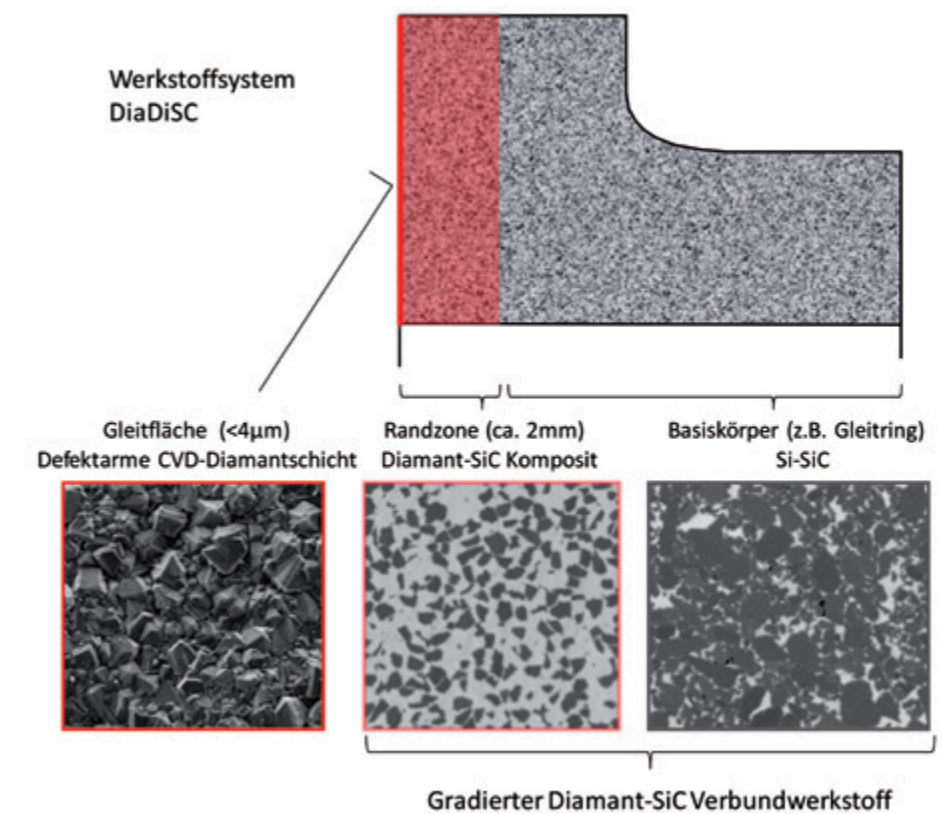


Abbildung 4.1.3.1 DiaDiSc Werkstoffsystem

tribochemisch beanspruchten Lager- und Dichtungsbauteile. Dabei galt es auch nachzuweisen, dass sich mit diesem Werkstoffsystem entsprechende Komponenten, die dann auch für viele andere korrosiven Anwendungen einsetzbar sind, wirtschaftlich realisieren lassen.

Projektbeschreibung

Aus Mangel an geeigneten Materialien muss bei vielen Produkten und in einer Reihe von Fertigungsprozessen Korrosion durch erhöhten Materialeinsatz und eine eingeschränkte Lebensdauer in Kauf genommen werden. Dies führt einerseits zu einem erhöhten Bedarf an Material und andererseits zu einer Reduzierung der Produktivität. Davon sind neben der hier fokussierten Energieerzeugung auch Branchen betroffen, wie zum Beispiel die chemische Industrie, die Abfallwirtschaft (z. B. Müllverbrennung) oder die Lebensmittelindustrie. Ein extrem korrosionsbeständiges Material zu marktfähigen Kosten, das Ziel dieses Projekts, verbessert daher die Wirtschaftlichkeit industrieller Prozesse und die Qualität von Produkten zum Vorteil der Wettbewerbsfähigkeit in vielen Branchen. Gleichzeitig werden Ressourcen, wie zum Beispiel auch spezielle korrosionsreduzierende Metalle und Legierungen geschont oder ersetzt. Diese sind zudem meist nur begrenzt verfügbar und müssen in der Regel importiert werden. Darüber hinaus lassen sich auf der Basis dieses Materials auch neue Produkte, wie zum Beispiel extrem korrosionsfeste Sensoren entwickeln, für die es einen großen Bedarf in vielen Branchen gibt.

Mit der Entwicklung des Werkstoffsystems DiaDiSC (diamantbeschichteter diamanthaltiger Siliciumcarbidverbundwerkstoff), seiner Herstellung und Erprobung in Gleitringdichtungen für Pumpen in Kraftwerken, in Gleitlagern und in Dichtscheiben für Armaturen in der chemischen Industrie sollten vier thematische Schwerpunkte aus dem Bereich Korrosionsschutz (Verringerung der Materialschädigung und damit Lebensdauererhöhung, Effizienzsteigerung bei der Energieerzeugung, Erhöhung der Sicherheit von Bauteilen und Anlagen und Verringerung von Umweltbelastungen) adressiert und zu marktfähigen Lösungen weiterentwickelt werden.

Zur Vermeidung der Korrosion und damit zur Lebensdauererhöhung der betrachteten Bauteile und zur Gewährleistung der Einsatzfähigkeit der Systeme für solche korrosiven Anwendungen sollte das Gesamtsystem Werkstoff – Bauteil – Beanspruchung betrachtet und erüchtigt werden. Die sollte mit dem neuen Werkstoffsystem DiaDiSC erreicht werden durch

1. die Entwicklung eines gradierten SiC-Diamantkompositwerkstoffes mit 40-50 Vol% Diamant im Randzonenbereich,
2. die Herstellung extrem defektarmer polykristalliner Diamantschichten auf dem neuen Kompositwerkstoff, wobei über den hohen Diamantanteil des Substratwerkstoffes eine gleichmäßige Keimbildung und eine besonders stabile korrosionsbeständige Grenzfläche erreicht wird,
3. die Herstellung, Charakterisierung und Erprobung von Gleitringen, Gleitlagern und Dichtscheiben aus dem neuen Werkstoffsystem unter korrosiven Bedingungen,
4. die Aufklärung der Korrosionsmechanismen und eine Modellbildung, die die Korrosionsmechanismen mit den Belastungsparametern verknüpft und zu einer zuverlässigen Lebensdauerabschätzung führt.

Technische Keramiken gelten im Vergleich mit metallischen Werkstoffen als außerordentlich korrosionsstabil. Unabhängig davon kommt es aber auch bei den verschiedensten keramischen Werkstoffen zu Korrosionsprozessen, die rein chemischer oder auch elektrochemischer Natur sein können und insbesondere bei Kraftwerksanwendungen die Lebensdauer von Gleitringdichtungen begrenzen. Das Verständnis und die Beherrschung dieser Prozesse sind daher der Schlüssel zu einer Verbesserung der Einsatzsicherheit, Verfügbarkeit und Lebensdauer von Keramikkomponenten in weiten Bereichen des Maschinen- und Anlagenbaus. Eine Erhöhung der Leistungsfähigkeit wirkt sich unmittelbar auf die Energie- und Ressourceneffizienz unterschiedlichster Anlagen aus.

Das ökologische Ressourceneffizienzpotential beruht direkt auf der Möglichkeit, dass der Verbrauch bzw. die Freisetzung korrosiver Medien durch bessere und korrosionsbeständigere Dichtungen bzw. Bauteile reduziert wird. Darüber hinaus werden natürlich durch den reduzierten Werkstoffeinsatz und die längeren Lebensdauerzyklen beträchtliche Energiemengen eingespart und die CO₂-Emissionen reduziert. Schließlich erscheint ein bisher noch nicht praktiziertes »Recycling« der Gleitringe und Dichtscheiben (wie auch anderer für den Korrosionsschutz benutzter Bauteile) durch eine Nachbearbeitung und Neubeschichtung möglich, was neben der ökologischen wiederum auch einen ökonomischen Aspekt beinhaltet.

Verbesserte korrosionsbeständige Werkstoffe führen zu längeren Wartungsintervallen für Produktionspro-

zesse (einschließlich der Energieerzeugung), wodurch Anlagenverfügbarkeit, Effizienz und Produktivität gesteigert werden. Energieintensive Anfahrprozesse können minimiert werden. Solche Verbesserungen wirken sich auch positiv auf die Kostensituation aus. Gelingt für den neuen Werkstoffverbund der Nachweis der Funktionsfähigkeit und besonders der Erhöhung der Standzeit durch eine extreme Korrosionsbeständigkeit für die hier untersuchten mediengeschmierten Gleitlagerungen und Gleitringdichtungen, wird sich das oben genannte breite Anwendungsspektrum schnell erschließen. Das Projekt soll auch helfen, das Korrosionsverhalten besser zu verstehen und damit dem Entwickler ein Optimierungswerkzeug in die Hand zu geben. Andere Branchen und Anwendungen, die durch dieses Projekt erschlossen werden können, da Gleitlager und Gleitringdichtungen allgegenwärtige Maschinenbauelemente bei der Förderung von korrosiven Medien sind, sind z. B.:

- Energieerzeugung: Biogas, Dampfturbinen,
- Chemische Industrie: Anlagenkomponenten mit Kontakt zu korrosiven Medien,
- Sensorik: Sensoren in aggressiven Medien, z.B. Füllstandsensoren für überkritisches Wasser,
- Thermische Abfallverwertung,
- Einsatz von Bauteilen zur Optimierung der Schließkräfte in Armaturen,
- Reinstwasseranwendungen (Mikrochipherstellung, Pharmazie, Medizintechnik, etc.),
- Pumpen für niederviskose Fördermedien mit oft niedrigen Leitfähigkeiten wie Wasser/Glycol-Anwendungen.

Die Beurteilung des ökonomischen Ressourceneffizienzpotenzials hier z.B. für das Bauteil Gleitringdichtung erfolgte auf der Annahme, dass je nach Anwendung etwa 20 – 60 % der Herstellungskosten auf Werkstoffe entfallen. Davon wiederum etwa die Hälfte auf die Gleitringe selbst. Da diese in Anwendungen mit hohen überlagerten chemischen und mechanischen Belastungen das »schwächste« Bauteil mit der geringsten Lebensdauer darstellen, bedeutet hier die erwartete Lebensdauererhöhung um einen Faktor 5 – 10 durch Nutzung des neuen sehr korrosionsbeständigen Werkstoffsystems DiaDiSC ein hohes Einsparpotenzial für Materialien und Fertigungsaufwand. Die signifikante Reduktion von Korrosion und tribochemischem Verschleiß sowie neue konstruktive Lösungen durch Ausnutzung der verbesserten Materialeigenschaften von DiaDiSC werden direkt zur Verbesserung der Energieeffizienz und zu einer erheblichen Verbesserung der spezifischen Materialaus-

beute bei Kraftwerkspumpen, Chemiepumpen oder anderen starker Korrosion ausgesetzter Bauteile führen.

Ergebnisse

Im Rahmen des Projektes konnte ein Verfahren zur effizienten Herstellung der Diamant SiC Substrate mit Diamantdichten von 50 % entwickelt und damit erste Kleinserien hergestellt werden. Der neue Substratwerkstoff ist dabei sehr korrosionsstabil und weist eine hohe Härte und Festigkeit auf. Als unerwartet schwierig hat sich die Bearbeitung des neuen Werkstoffes herausgestellt. Durch die hohen Härten und Festigkeiten konnten die hohen Anforderungen an Ebenheiten und Rauheiten der Bauteile nur unter einem hohen zeitlichen und materiellen Aufwands erreicht werden. Dieser konnte zwar während des Projektes deutlich reduziert werden, allerdings liegt dieser immer noch deutlich über dem am Anfang des Projektes prognostizierten Aufwand. Durch eine epitaktische Anbindung der abgeschiedenen Diamantschichten an die Diamanten im Diamant-SiC Substrat konnten extrem dichte und haftfeste Diamantschichten in den erforderlichen, extrem hohen Ebenheiten abgeschieden werden. Durch ein in dem Projekt entwickeltes neues Multilayerverfahren konnte die Oberflächentopographie der Diamantschichten weitgehend unabhängig vom Substratmaterial und der Schichtdicke eingestellt werden. Zusammen mit Veränderungen an der Reaktortechnik konnte über eine deutliche Erhöhung der Abscheideraten und einer verbesserten Ausnutzung der Reaktorflächen ein deutlicher Effizienzgewinn bei der Beschichtung erzielt werden. Mit dem neuen, extrem dichten Schichtsystem konnte bereits auf

Standard SSiC Substraten mit einer reduzierten Schichtdicke eine deutlich verbesserte Elektrokorrosionsbeständigkeit erzielt werden. In aufwändigen Tests wurden die Auswirkungen der Substrateigenschaften, der Beschichtung und der Oberflächenbearbeitung auf die Korrosionsbeständigkeit des neuen DiaDisc Verbundwerkstoffes untersucht. Dabei zeigte sich, dass der neue Werkstoffverbund eine erheblich bessere Korrosionsstabilität als herkömmliche diamantbeschichtete SiC Werkstoffe bei gleichen Schichtdicken besitzt. In einem umfangreichen Testprogramm wurden (außerdem) die tribologischen Eigenschaften des neuen DiaDisc Verbundwerkstoffes untersucht. Neben der Reibung und Verschleiß waren dies vor allem Parameter wie die Leckage und die Lebensdauer in verschiedenen Anwendungen. So konnte z.B. in dem für Gleitringdichtungen

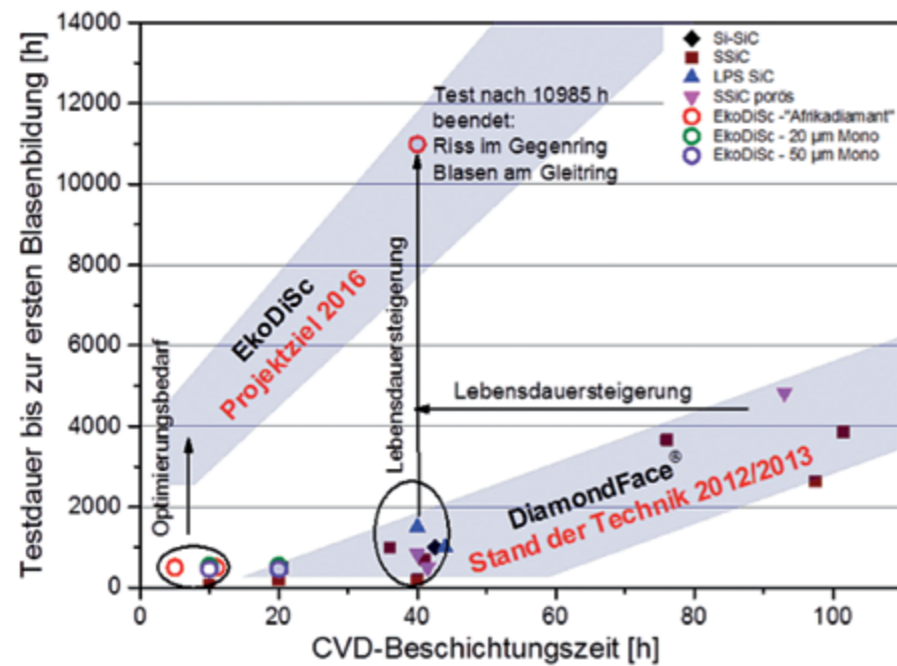


Abbildung 4.1.3.2 Deutliche Lebensdauersteigerung bei gleicher Beschichtungsdauer in Bauteilversuchen

kritischen Heißwassertest bei gleicher Beschichtungsdauer die Lebensdauer von 500 h auf 11.000 h gesteigert werden. Bei Dichtscheiben für Armaturen ist es erstmals für Diamantschichten gelungen, die Dichtheitsanforderungen zu erfüllen, und in Applikationstests in Wasser trat keinerlei Verschleiß an den diamantbeschichteten Dichtflächen auf.

Vor allem durch die gesteigerte Effizienz der Beschichtung (50 % niedrigere Beschichtungszeiten, 30 % höhere Auslastung) sind kurzfristig erhebliche Ressourceneinsparungen zu erwarten. Diese gesteigerte Effizienz betrifft nicht nur die in diesem Projekt untersuchten Bauteile, sondern lässt sich direkt auf alle Bauteile übertragen, welche mittels Heißdraht – CVD Verfahren hergestellt werden. Mittelfristig ergibt sich bei der möglichen Einführung des neuen Werkstoffverbundes durch die teilweise 20fache Lebensdauer bei um 15 % verringertem Reibwert ein erhebliches Ressourceneinsparpotential sowohl bei der Herstellung, als auch beim Betrieb der Bauteile in den betrachteten Anwendungen.

Verwertung

Basierend auf den erzielten Ergebnissen wird als erstes an einer schnellen Umsetzung zur Steigerung der Effizienz bei der CVD-Diamantbeschichtung von Gleitringen gearbeitet. Die Serientauglichkeit der Beschichtungen mit erweiterter Reaktorfläche wird in weitere Frei-

gabeuntersuchungen nachgewiesen und schrittweise umgesetzt. Dadurch können deutliche Ressourceneinsparungen und auch wirtschaftliche Vorteile bei gleichbleibender Produktqualität voraussichtlich innerhalb eines Jahres erzielt werden. Neben der Steigerung der Reaktoreffizienz werden im kommenden Jahr ebenso erste Felduntersuchungen in Kesselspeisepumpen mit reduzierter CVD-Diamantschichtdicke mit mindestens gleichwertiger Elektrokorrosionsstabilität durchgeführt und eine generelle Freigabe angestrebt.

Durch das neu entwickelte EkoDiSc Werkstoffsystem stehen zukünftig Lösungsansätze für Anwendungen mit extremsten Belastungen zur Verfügung. Für einzelne, extreme Anwendungen kann die bisher immer noch vergleichsweise aufwendige Herstellung in Kauf genommen werden. Für weitere mögliche wirtschaftliche und technologische Optimierungen des Werkstoffsystems wurden die Grundlagen geschaffen. In wieweit sich der neue Werkstoffverbund für eine breite Masse an Anwendungen durchsetzen kann, hängt davon ab, ob es zukünftig gelingt, den Grundwerkstoff wirtschaftlich mit den erforderlichen Oberflächeneigenschaften herzustellen und zu bearbeiten. Sollte dies gelingen, so sind die Grundlagen für eine schnelle und breite Markteinführung des neuen Werkstoffverbundes gelegt. Bei gleichen Kosten würde sich der neue Werkstoffverbund auf Grund der deutlich verbesserten Lebensdauern sehr schnell gegenüber den bisherigen Konkurrenzprodukten durchsetzen.

Auch im Bereich der Armaturen wird eine schnelle Umsetzung in Produkte angestrebt. Auch hier wird aber auf Grund der schwierigen Bearbeitung vorerst nur die neu entwickelte Beschichtungstechnologie umgesetzt werden, bis es zu einer wirtschaftlichen Herstellung der Grundwerkstoffe mit ausreichenden Oberflächengüten kommt. Aus diesem Grund wird die Umsetzung vorerst auch auf den Bereich der besonders beanspruchten Armaturen beschränkt bleiben.

Mit der Entwicklung von serientauglichen Herstellungsverfahren des Grundwerkstoffes eröffnen sich hier

aber Anwendungsfelder in Bereichen, in denen keine so hohen Oberflächenqualitäten gefordert, aber ebenfalls eine hohe Verschleißbeständigkeit und niedrige Reibungen erforderlich sind, wie z.B. Abrasionsschutz, Ziehsteine, Schälwerkzeuge, Schleifscheiben, Führungen usw.

Für die Anwendung in Gleitringdichtungen wurden für das neue EkoDiSc Werkstoffsystem bereits vor dem Start des Fördervorhabens entsprechende Schutzrechte angemeldet.

4.1.4 Projekt RepaKorr – Reparatursysteme und -konzepte für Korrosionsschutzbeschichtungen von Offshore-Windenergieanlagen, FKZ 03X3570A

Einleitung

Korrosion ist ein kritischer Faktor beim Einsatz von Offshore-Windenergieanlagen. Die wichtigste Schutzmethode im nicht dauerhaft getauchten Bereich der Anlagen ist die Applikation von Korrosionsschutzbeschichtungen. Für eine wirtschaftliche Nutzung der Anlagen ist eine Lebensdauer von mehr als 25 Jahren notwendig. Weitere Belastungen, insbesondere Beschädigungen aufgrund mechanischer Beanspruchung, können nach aktuellem Stand nicht ausreichend spezifiziert werden.

Ein nachhaltiges Reparatursystem, das unter Offshore-Bedingungen appliziert werden kann, erfordert die Berücksichtigung komplexer Zusammenhänge, zu denen u.a. Anlagenbetrieb, detaillierte Bedingungen vor Ort, Zugangstechnik, Überwachung und Bewertung der vorhandenen Schutzsysteme gehören. Ebenso stellen die aufgrund der Lage im Meer spezifischen Umweltschutz- und Sicherheitsanforderungen eine besondere Herausforderung dar.

Projektbeschreibung

Im Verbundprojekt „RepaKorr“ erarbeiten Hersteller von Beschichtungswerkstoffen (Sika Deutschland), Gerätehersteller (AirRobot), Applikateure von Beschichtungssystemen (Muehlhan), Anlagenbetreiber (RETC), Stahlbauer (WeserWind), Gutachter (Corroconsult) und Forschungseinrichtungen (Fraunhofer IFAM) die werk-

stofflichen, technischen, konzeptionellen und organisatorischen Grundlagen für ein „vor-Ort-Reparatur“-Konzept.

Einen Arbeitsschwerpunkt des Vorhabens bildet die Entwicklung von Reparaturwerkstoffen sowie entsprechender Applikationsverfahren für Offshore-Windenergieanlagen vor Ort. Hierbei wird eine zeit- und kosteneffektive „Ein-Schritt“-Philosophie konsequent verfolgt. Für den Nachweis der Funktionalität der Werkstoffe werden neue Prüfkonzepte entwickelt, da geltende Prüfvorschriften und -methoden den Reparaturfall nicht berücksichtigen. Einen weiteren Schwerpunkt stellt die Entwicklung eines neuen Verfahrens zur Inspektion der Beschichtungen mittels Drohneneinsatz (muav, „mobile unmanned aerial vehicle“) dar. Entsprechende Inspektionskriterien und Beurteilungsmethoden werden aus anderen technischen Anwendungsfeldern (Offshore Öl und Gas, Schiffbau, schwerer Korrosionsschutz) übernommen, systematisiert, gegebenenfalls modifiziert und in einen automatisierten Inspektionsalgorithmus überführt. Darüber hinaus werden Modifikationen am Design der Konstruktionen vorgenommen, die eine sachgerechte und sichere Durchführung der Reparaturmaßnahmen ermöglichen.

Ergebnisse

Es wurde erfolgreich die Befliegung und Inspektion einer Windenergieanlage mit einer modifizierten Drohne durchgeführt. Die gewonnenen Bilddaten wurden mit Hilfe einer Bildverarbeitungssoftware ausgewertet und

interpretiert. Die Drohne lieferte eine für die weitere Verarbeitung der Bilddaten ausreichende Qualität.

Es wurde ein umweltfreundliches Reparaturbeschichtungssystem sowie eine auf einem Kartuschensystem beruhende Applikationsmethode entwickelt (Abbildung 4.1.4.1).

Es wurde eine auf Standard-Offshore-Prüfungen beruhende neue Prüfmethode für die Bewertung von Reparatursystemen entwickelt und mit statistischen Bewertungsalgorithmen analysiert. Die im Vergleich mit einem Benchmark-System höhere Korrosionsschutzwirkung konnte statistisch sicher nachgewiesen werden. Momentan befinden sich Proben in einem Langzeitversuchsstand auf Helgoland.

Mittels mathematischer Optimierungsmethoden wurden optimale Applikationsszenarien entwickelt, nach denen Untergrundvorbereitungsverfahren und Reparaturbeschichtungen aufeinander abgestimmt werden können.

Eine Auswertung von 750 Schadensfällen an Offshore-Windenergieanlagen ergab, ein Großteil aller Schäden auf mechanische Beanspruchungen während des Transport, der Errichtung und des Betriebs zurückgeführt werden können. Es wurde eine Qualitätssicherungsprozedur für Logistikprozesse entwickelt.

Die Schäden sind mit Bezug auf Schadensgröße und -verteilung statistisch bearbeitet worden, womit erstmals zuverlässige Werte für die Planung von Inspektions- und Reparaturarbeiten zur Verfügung stehen.

Verwertung

Die Ergebnisse bilden die wissenschaftlich-technische Grundlage für die Auswahl und die Applikation geeigneter Beschichtungssysteme für die Reparatur von Korrosionsschutzbeschichtungen unter Offshore-Bedingungen. Die Systeme erfüllen sowohl Anforderungen an den Korrosionsschutz als auch Anforderungen an die komplexen Applikationsbedingungen. Insbesondere die geringeren Anforderungen an Untergrundvorbereitung und Applikation tragen zu Einsparungen im Betrieb bei.

Die entwickelte elektronische Qualitätssicherungsprozedur für Logistikprozesse ermöglicht die Integration der Beschichtungsprozesse (einschließlich vor- und nachgelagerter Arbeitsschritte) in die CAD-Planung der Gesamtkonstruktion, womit sie Bestandteil der Auslegung werden.

Die entwickelten Produkte und Prozeduren können branchenübergreifend genutzt werden. Insbesondere bieten sich Anwendungen in der Offshore-Öl/Gasindustrie an. Weiterhin können die erarbeiteten Prozeduren und Systeme für die Reparatur schwierig zu beschichtender Konstruktionen im gesamten maritimen Bereich zur Anwendung kommen.



Abbildung 4.1.4.1 Kartuschensystem als umweltfreundliches Reparaturbeschichtungssystem

Literatur

- Buchbach, S.; Momber, A.W.; Plagemann, P.; Winkels, I.: A holistic concept for coating monitoring and maintenance on offshore wind power constructions. Eurocorr 2015, „European Corrosion Congress“, Graz, Österreich, 6.-10. September 2015.
- Buchbach, S.; Momber, A.W.: Korrosionsschutz für Offshore-Windenergieanlagen – Beschichtungsauswahl, Inspektion und Reparatur. 37. Ulmer Gespräch „Korrosionsschutz und Oberflächentechnik“, Neu-Ulm, 7.-8. Mai 2015.
- Buchbach, S.; Plagemann, P.; Momber, A.W.: Neuartige Beschichtungskonzepte und Reparatur für den Korrosionsschutz an Offshore-Windenergieanlagen. 20. DGM Symposium „Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde“, Wien, Österreich, 1.-3. Juli 2015.
- Momber, A. W.: Quantitative Performance Assessment of Corrosion Protection Systems for Offshore Wind Power Transmission Platforms. Renew. Energy 2016, 94, 314–327. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.03.059>
- Momber, A. W.; Buchbach, S.; Plagemann, P.; Marquardt, T.; Winkels, I.; Viertel, J.: Statistical Effects of Surface Preparation and Coating Type on the Corrosion Protection Performance of Repair Coatings for Offshore Wind Power Constructions. Mater. Corros. 2018, 69 (4), 460–471. <https://doi.org/10.1002/maco.201709765>
- Momber, A.W.; Buchbach, S.; Schütz, A.: Entwicklung von Inspektions- und Reparaturkonzepten für Korrosionsschutzsysteme an Offshore-Windenergieanlagen. Konferenz „i-WING 2015 – Vom Material zur Innovation“, Dresden, 27.-29. April 2015. (Posterpreis)
- Momber, A.W.; Plagemann, P.; Winkels, I.; Marquardt, T.; Viertel, J.: Accelerated ageing tests on repair coatings for offshore wind power structures. Eurocorr 2016, „European Corrosion Congress“, Montpellier, Frankreich, 11.-15. September 2016.
- Momber, A.W.; Plagemann, P.: Inspection and repair of protective coatings on offshore wind power transmission platforms. International Conference “Corrosion Protection for Offshore Wind“, Bremen, 28.-30. April 2015.
- Momber, A.W.: Beschichtungs- und Korrosionsschäden an Offshore-Windenergieanlagen. Tagung „Kathodischer Korrosionsschutz in der Maritimen Technik“, Fachverband Kathodischer Korrosionsschutz, Esslingen, 23. Januar 2015.
- Momber, A.W.: Coating deterioration and corrosion on offshore wind power structures: A review of inspection results. Eurocorr 2014, „European Corrosion Congress“, Pisa, Italien, 8.-12. September 2014.
- Momber, A.W.: Inspektion und Reparatur von Offshore-Wind-Konstruktionen. HTG-Workshop „Korrosionsschutz für Meerwasserbauwerke“, Hamburg, 5. November 2015.
- Momber, A.W.: Inspektion und Reparatur von Offshore-Wind-Konstruktionen. VGB/BAW und AGOW-Workshop „Reparatur des Korrosionsschutzes von Offshore-Windenergieanlagen“, Hamburg, 2. August 2016.
- Schütz, A.; Engel, D.: Alternative Inspektions- und Bewertungsmethoden von Beschichtungsschäden an Offshore-Windenergieanlagen. 15. Tagung „Korrosionsschutz in der maritimen Technik“, Hamburg, 2016, S. 73-83.
- Momber, A. W.; Buchbach, S.; Plagemann, P.; Marquardt, T.; Winkels, I.; Viertel, J.: Statistical Effects of Surface Preparation and Coating Type on the Corrosion Protection Performance of Repair Coatings for Offshore Wind Power Constructions. Mater. Corros. 2018, 69 (4), 460–471. <https://doi.org/10.1002/maco.201709765>

4.1.5 Projekt RESKORR – Entwicklung ressourceneffizienter Korrosionsschutzschichten für hochbeanspruchte Komponenten in der alternativen Energieerzeugung, FKZ 03X3564A

Einleitung

Nachhaltige Korrosionsschutzlösungen für ein breites Anwendungsfeld spielen eine Schlüsselrolle bei der Lösung zukünftiger durch den weltweit steigenden Energie- und Materialverbrauch entstehender Herausforderungen. Vor diesem Hintergrund war das übergeordnete Ziel des Vorhabens die Entwicklung neuer ressourceneffizienter Korrosionsschutzschichten auf Polymerbasis als kostengünstige Alternative zu konventionellen oftmals den Anforderungen nicht genügenden Korrosionsschutzlösungen. Im Bereich der alternativen Energieerzeugung müssen für den Bau neuer Kraftwerke zur Erhöhung der Leistung Einsatzorte mit unwirtlichen Umgebungsbedingungen erschlossen werden (z.B. Offshore-Windenergieanlagen). Gleichzeitig müssen zur Erhöhung der Rentabilität längere Lebensdauern erreicht werden. Dabei sind hochpräzise gefertigte Komponenten aus anlassempfindlichen Stählen (z.B. 100Cr6) vor korrosiven Umwelteinflüssen und starkem abrasivem Verschleiß zu schützen. Der zentrale Forschungsaspekt des Vorhabens war daher die Entwicklung eines Werkstoffs auf Basis von Polyetheretherketon (PEEK), der lösungsmittelfrei auf die schützenden Bauteile aufgebracht und mit Hilfe eines laserbasierten Verfahrens funktionalisiert werden kann. Mit Hilfe des Laserverfahrens ist ein Aufschmelzen des Werkstoffs und damit die Bildung einer homogenen Schicht möglich ohne die temperaturempfindlichen Lagerstähle zu beschädigen.

Stand der Technik: konventionelle Beschichtungsmöglichkeiten

Chrom-passivierte Zinklegierungen

- nicht wirtschaftlich aufgrund von hohem Energieaufwand
- Schichtdicke von maximal 25 µm erreichbar (geforderten Lebensdauern z. B. 8 Jahre im Automobilbereich nicht gewährleistet)
- daher Chromatierung der Zinklegierung mit einer Passivierungsschicht (Chrom → krebserregend)

Chemische Vernickelung

- minimale Schichtdicke von ca. 25 µm für ausreichenden Schutz → Erzeugung dieser Schichtdicke ist mit hohen Kosten verbunden
- schlechte Beständigkeit gegen abrasiven Verschleiß

Zinkstaublack Schichtsysteme

- Schichtdickenschwankung zwischen 60 und 120 µm → kostenintensive Nachbearbeitungsschritte notwendig
- Aufgrund der Größe der Bauteile Trocknung im Ofen oft nicht möglich → Lange Aushärtezeiten
- Abgabe von organischem Lösemittel (VOC) an die Atmosphäre

Polymere Korrosionsschutzschichten

- Schichten sehr porös
- Abgase der zum Aufschmelzen des Beschichtungsmaterials verwendeten Verbrennungsgase werden als Kondensat in die Schicht eingebaut (dort bei Kontakt mit Feuchtigkeit Umwandlung in korrosionsbeschleunigende Säuren)
- keine porenfreie und vor allem glatte Oberfläche erreichbar
- präzise Beschichtung anspruchsvoller Teile nicht realisierbar
- Temperaturen von bis zu 400 – 500 °C notwendig
- notwendigen thermischen Nachbehandlung notwendig bei bis 500 °C im Ofen
- Beschichtung großer Bauteile bisher nicht möglich, wenn eine Ofenbehandlung aufgrund der Bauteilgröße ausgeschlossen ist
- notwendiges Aufheizen des Bauteils über die kritische Grenze von 180 °C

Isolationsschichten

- versagen beispielsweise bei der Anwendung auf Komponenten für Generatoren in Windenergieanlagen
- Herstellung sehr zeit- und kostenintensiv

Projektbeschreibung

Für die im Rahmen des Projektes durchgeführten Versuche wurden Probekörper aus dem Material 100Cr6 eingesetzt. Dieser Stahl besitzt einen Kohlenstoffgehalt von 1 Gew.-% und einen Chromgehalt von 1,5 Gew.-%.

Die verwendeten Proben hatten eine Substrathärte von ca. 700 – 800 HV und wurden bei ca. 190 °C angelassen. Um die Härte des Stahls durch den Einbrennprozess des PEEK-Polymers nicht zu verringern, durfte die Anlass-temperatur nicht überschritten werden.

Um die Haftfestigkeit der PEEK-Beschichtung auf dem Stahlsubstrat zu gewährleisten, wurden gängige, mechanische und chemische Vorbehandlungsverfahren untersucht.

Weiterhin führte das Fraunhofer ILT gleichzeitig mehrere verschiedene Versuche zur Laservorbehandlung des gehärteten Substratmaterials durch, um die Oberfläche des Grundmaterials zu reinigen und durch die bei der Laservorbehandlung entstehenden Mikrostrukturen eine bessere Adhäsion der Polymerschicht zu erreichen.

Für die Beschichtung wurden mehrere PEEK-Pulver der Firma Evonik in verschiedenen Korngrößen und Additiven entwickelt und eingesetzt. Für die grundlegenden Beschichtungsversuche wurde das erzeugte PEEK-Pulver zu Beginn des Projektes bei der Firma Eloxalwerk Ludwigsburg als Dispersion verarbeitet. Anschließend wurde das PEEK-Pulver mittels elektrostatischem Sprühprozess aufgebracht und nach dem Beschichtungsprozess mittels Lasertechnologie ausgehärtet. Die Schichtdicke lag je nach Schichtsystem und Beschichtungstechnologie in einem Bereich zwischen 20 – 70 µm.

Die durch dieses Verfahren aufgetragene Pulverschicht wurde in einem weiteren Schritt auf eine definierte Schichtdicke abgetragen. Vorversuche haben gezeigt, dass die Schichtdicke durch einen reinen Sprühprozess ohne vorheriges abtragen zu ungleichmäßig und zu dick war. Bei zu hohen Pulverschichten konnte mit dem Laser nicht das gesamte Pulver aufgeschmolzen werden, was wiederum eine poröse und schlecht haftende Beschichtung zur Folge hatte.

Auf den Probekörpern wurden sowohl 2-fach PEEK-Schichten als auch 3-fach PEEK-Schichten erzeugt. Die Pulverschicht wurde nach jedem Auftrag durch einen kleinen Laserspot in einer mäanderförmigen Scanbewegung aufgeschmolzen. Anschließend wurde auf die bereits fertige PEEK-Lage eine zweite Pulverschicht elektrostatisch aufgesprüht. Die Verschmelzung erfolgte wiederum durch die gleiche Laserbewegung.

Bei jeder Verschmelzung des PEEK-Pulvers wurde darauf geachtet, dass sich die mäanderförmigen Muster der

Laserbewegung nicht überlagern, sondern die nächste Schicht leicht versetzt zur vorherigen aufgeschmolzen wurde.

Alle erzeugten Schichtsysteme wurden anschließend bei der Schaeffler Technologies AG & Co. KG hinsichtlich ihrer mechanisch-technologischen Kenngrößen charakterisiert. Es wurden u. a. folgende Untersuchungen durchgeführt.

- Lichtmikroskopische Schichtdickenmessung im Querschliff nach DIN EN ISO 1463
- Prüfung der Haftfestigkeit mittels Gitterschnitt nach DIN EN ISO 2409
- Rauheit mittels Tastschnittverfahren nach DIN EN ISO 4288.
- Oberflächenbewertung/Dokumentation mittels Mikroskop
- Schwing-Reib-Verschleiß (SRV) Tribotest nach DIN 51834
- Prüfen des Gleitverschleißverhaltens mittels Kugel-Scheibe Tribometer
- Prüfen des Reibungs- und Verschleißverhaltens im Axial-Zylinderrollenlager mittels FE8-Prüfstand

Zudem wurden an der Hochschule Osnabrück an allen Probekörpern und allen erzeugten Schichten Korrosionsuntersuchungen durchgeführt. Des Weiteren wurden einige Schichtsysteme für einen Freibewitterungsversuch auf Helgoland ausgelagert. Neben den Korrosionsversuchen wurden von der Hochschule Osnabrück auch die Antifouling Eigenschaften der verschiedenen Schichtsysteme untersucht.

Nach den Vorversuchen an kleinen Probekörpern, wurden auch verschiedene Bauteile mit dieser PEEK-Beschichtung analysiert. Hierfür wurden spezielle Bolzen angefertigt, die im Rahmen des Projektes beschichtet wurden und auf einem Großlagerprüfstand der Firma Flagsol nach einem speziellen Prüfprogramm auf Ihre Leistungsfähigkeit hin untersucht wurden.

Ergebnisse

Durch die unterschiedlichen Tests zur Schichtcharakterisierung konnte sowohl ein passendes Material als auch ein Beschichtungsverfahren verifiziert werden, welches es ermöglicht, PEEK auf anlassempfindlichen 100Cr6 Stahl aufzuschmelzen, ohne die Substrathärte negativ zu beeinflussen.

Unabhängig vom Beschichtungsverfahren wurden alle Schichten durch ein lasergestütztes Verfahren aufgeschmolzen. Hierfür wurden im Laufe des Projektes die notwendigen Betriebsparameter und Einstellungen ermittelt.

Um die Haftfestigkeit der Beschichtung zu gewährleisten wurden alle Proben mit einem geeigneten Verfahren vorbehandelt. Hierfür hat sich ebenfalls ein lasergestütztes Verfahren als positiv erwiesen. Die Untersuchungen mittels Gitterschnitt haben einen Gitterschnittkennwert von Gt0 gezeigt.

Über die verschiedenen tribologischen Untersuchungen konnten Erkenntnisse über das Verhalten der PEEK-Schicht unter Belastung gesammelt werden. Alle Versuche wurden hierbei im Trockenlauf bei Raumtemperatur ermittelt.

Bei allen Proben ist zu Beginn der Versuche eine unterschiedlich starke Einlaufphase zu erkennen. Diese Einlaufphase ist für trocken laufende Systeme charakteristisch.

Die gemessenen Reibwerte bewegten sich unter rotierender Belastung in der Größenordnung von etwa $\mu = 0,2$. Zudem konnte bei den Kugel-Scheibe-Tribotests nur geringfügiger bis kein Verschleiß festgestellt werden.

Des Weiteren zeigten die Triboversuche mit rotierenden und oszillierenden Bewegungen grundlegend unterschiedliche Verschleiß- und Reibmechanismen. Während unter rotierender Belastung ein konstanter Reibwert im Bereich der Gleitreibung gemessen werden konnte, zeigte die PEEK-Schicht unter oszillierender Belastung Stick-Slip Effekte.

Die Korrosions- und Antifouling-Untersuchungen an der Hochschule Osnabrück, als auch die Freibewitte-

rungsversuche auf Helgoland, zeigten eine sehr gute Beständigkeit der PEEK-Beschichtung. Die Proben zeigten bei einer Schichtdicke von 20 – 30 µm nach 10 Wochen im VDA Wechsellast nach VDA 621-415 noch keine Anzeichen von Korrosion. Die hier untersuchte Beschichtung und das verwendete Verfahren wurden daher zur Beschichtung eines Realbauteils herangezogen und wurde gegen Ende der Projektlaufzeit in einem Prüfstand eingebaut.

Die sehr gute Korrosionsbeständigkeit setzt jedoch einen optimalen Vorbehandlungs- und Beschichtungsprozess voraus, um eine porenfreie Beschichtung herzustellen.

Verwertung

Die ökonomische und ökologische Bedeutung von Korrosion, Reibung, Verschleiß und Schmierung im Allgemeinen sind unbestritten. Die Entwicklung neuer ressourcen- und kosteneffizienter Korrosionsschutzschichten und damit entsprechend optimierten Produkten ist deshalb auch ein Garant für die Realisierung eines erheblichen wirtschaftlichen Potentials. Die Integration der PEEK-Beschichtung in den Produktionsprozess erhöht ihr Potential noch weiter, da hierdurch kostengünstige Prozesse möglich werden. Mittel- bis langfristig werden viele weitere Anwendungen erschlossen, so dass Stückzahlen und Umsatzvolumina weiter steigen. Darüber hinaus haben interne Abschätzungen bei der Firma Schaeffler ergeben, dass der Energieverbrauch bei der Beschichtung mit PEEK im Vergleich zu konventionellen Einbrennvorgängen im Ofen durch den Einsatz eines Laserverfahrens auf ca. 10 % reduziert werden kann, da nicht das gesamte Bauteil mit seiner zum Teil erheblichen Masse von bis zu 1t erhitzt werden muss.

Literatur

- [1] Gesellschaft für Korrosionsschutz e.V., www.gfkorr.de
- [2] Bundesverband Windenergie e.V., <http://www.wind-energie.de/de/themen/offshore/>
- [3] Karsten Mühlberg, A.: Korrosionsschutz von Windenergieanlagen Onshore und Offshore, 3. Fachtagung Windtech 2002
- [4] Schaeffler Technologie GmbH & Co. KG, Private Mitteilung, 15.2.2011
- [5] Richtlinie 2000/53/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. September 2000 über Altfahrzeuge – Erklärung der Kommission. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/ALL/?uri=CELEX:32000L0053>
- [6] Gräfen, H.; Rahmel, A.: Korrosion Verstehen-Korrosionsschaden Vermeiden: 20 Jahre Forschungs- Und Entwicklungsprogramm „Korrosion Und Korrosionsschutz“; Gräfen, H., Rahmel, A., Eds.; Kuron, 1994. ISBN 3923623143.
- [7] Richtlinie 1999/13/EG des Rates vom 11. März 1999 über die Begrenzung von Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen, die bei bestimmten Tätigkeiten und in bestimmten Anlagen bei der Verwendung organischer Lösungsmittel entstehen <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/?uri=CELEX:31999L0013>
- [8] Li, J.; Liao, H.; Coddet, C.: Friction and Wear Behavior of Flame-Sprayed PEEK Coatings. *Wear* 2002, 252 (9–10), 824–831. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(02\)00053-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(02)00053-4)
- [9] Evonik Degussa GmbH, interne Untersuchung
- [10] Biron, M.: *Thermoplastics and Thermoplastic Composites*; Elsevier, 2007. ISBN 978-1-856-17478-7. <https://doi.org/10.1016/B978-1-85617-478-7.X5001-6>.
- [11] Soveja, A.; Sallamand, P.; Liao, H.; Costil, S.: Improvement of Flame Spraying PEEK Coating Characteristics Using Lasers. *J. Mater. Process. Technol.* 2011, 211 (1), 12–23. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2010.08.002>
- [12] Schmidt, M.; Pohle, D.; Rechtenwald, T.: Selective Laser Sintering of PEEK. *CIRP Ann. – Manuf. Technol.* 2007, 56 (1), 205–208. <https://doi.org/10.1016/j.cirp.2007.05.097>
- [13] Corni, I.; Neumann, N.; Eifler, D.; Boccaccini, A. R.: Polyetheretherketone (PEEK) Coatings on Stainless Steel by Electrophoretic Deposition. *Adv. Eng. Mater.* 2008, 10 (6), 559–564. <https://doi.org/10.1002/adem.200800010>
- [14] Palathai, T.; Tharajak, J.; Sombatsompop, N.: Hardness, Adhesion Index and Microstructure of PEEK Coating on Al or Fe Substrate by LVOF Flame Spray. *Mater. Sci. Eng. A* 2008, 485 (1–2), 66–73. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.07.049>
- [15] <http://www.acs-coating.de/>
- [16] interne Mitteilung, Evonik Degussa GmbH, 24.02.2011
- [17] Boglea, A.; Olowinsky, A.; Gillner, A.: Fibre Laser Welding for Packaging of Disposable Polymeric Microfluidic-Biochips. *Appl. Surf. Sci.* 2007, 254 (4), 1174–1178. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.08.013>
- [18] EOS GmbH – Electro Optical Systems, Eosint P800, www.eos.info
- [19] Rechtenwald, T.; Frick, T.; Schmidt, M.: Potenzial Des Laserstrahlsinterns von PEEK Zur Erzeugung Kleiner Bauteilstrukturen. *RTejournal – Forum für Rapid Technol.* 2010, 7 (1), urn:nbn:de:0009-2-25331. <http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:0009-2-25331>
- [20] DIN EN ISO 12944, Korrosionsschutz von Stahlbauteilen (1998)
- [21] P.T.Nguyen: Korrosionsschutz von Eisenwerkstoffen durch intrinsisch leitfähige Polymere, Dissertation, TU Dresden (2003)
- [22] www.das-energieportal.de

4.1.6 Projekt KOWIND – Entwicklung einer neuartigen Technologie zum Korrosionsschutz an Offshore-Windenergieanlagen, FKZ 03X3561A

Einleitung

Zu Beginn des Projekts war der technische Stand dadurch gekennzeichnet, dass in Europa in den letzten Jahren eine Reihe von Windparks realisiert wurde, die hauptsächlich Schwerkraftfundamente und Monopiles nutzen und bei einer Nennleistung von ca. 2-3 MW in einer **Wassertiefe von ca. 10 m** installiert worden sind. Der Monopile bildet aufgrund seiner Einfachheit und der Erfahrungen aus dem Onshore-Turmbau eine überschaubare Technologie. Die Entwicklung der Offshore-Windparks zeigt, dass Monopiles eine wirtschaftliche Lösung für Standorte mit einer Wassertiefe **bis ca. 20 m** darstellen. Die in Deutschland und in Großbritannien in der dritten Runde geplanten Windparks nutzen jedoch Wassertiefen von **mehr als 25 m** und Anlagen mit einer Nennleistung von bis zu 6 MW. Dadurch wird die Anwendung **anderer Gründungstypen**, vornehmlich aufgelöste Strukturen – wie der Tripod und das Jacket – erforderlich. Dies findet sich unter anderem auch in der Gestaltung des deutschen Offshore-Testfelds Alpha Ventus wieder, in dem ausschließlich Tripods und Jackets als Offshore-Gründungsstrukturen Anwendung fanden.[1] Das vorliegende Projekt adressiert den Korrosionsschutz an Jackets, wobei sich die erarbeiteten Konzepte grundsätzlich übertragen lassen.

Diese stahlbaulichen Strukturen werden zum Schutz gegen Korrosion sowohl durch Beschichtungssysteme

me, als auch durch kathodischen Korrosionsschutz im Unterwasserbereich geschützt. Im Bereich der salzhaltigen Atmosphäre, in der sog. Splash-Zone, und bis zu einer Tiefe von 7 m unterhalb des Wasserspiegels finden hierbei Beschichtungen auf Farbbasis Anwendung. Diese Beschichtungssysteme werden mit Sprühverfahren oder dem Pinsel aufgebracht. Sie bestehen, je nach den örtlichen und kundenspezifischen Vorgaben, aus 3 bis 4 Schichten mit Dicken zwischen 600 und 2.000 µm. Der Prozess ist kostenintensiv und die beschichteten Oberflächen sind empfindlich gegenüber Beschädigung. Die entsprechenden Wartungs- und Reparaturarbeiten im Windpark werden heute ausschließlich händisch durchgeführt (Abbildung 4.1.6.1) und sind zum einen mit erheblichen Risiken für die Mitarbeiter und zum anderen mit erheblichen Kosten verbunden.

Der Gewährleistungsrahmen der Hersteller für diese konventionellen Beschichtungssysteme liegt bei maximal 5 Jahren. Danach ist der Betreiber selbst für den Zustand seines Korrosionsschutzes der Anlage verantwortlich. Da die Lebensdauer der Offshore-Gründungsstrukturen in der Regel auf eine Lebensdauer zwischen 20 und 25 Jahren ausgelegt wird, kommt es bei der erforderlichen Erneuerung der Beschichtung innerhalb der Lebensdauer zu Offshore-Wartungsarbeiten, die mit extremen Kosten verbunden sind. Diese führen unmittelbar zu einer Erhöhung der Stromgestehungskosten von Offshore-Windstrom. Daraus ergibt sich ein dringender Bedarf an Beschichtungssystemen mit Lebensdauern im Bereich von 25 Jahren, der Offshore-Arbeiten im Idealfall komplett überflüssig macht.

Projektbeschreibung

Gesamtziel des Vorhabens war die Entwicklung einer neuartigen Technologie eines ressourceneffizienten Korrosionsschutzes für stahlbauliche Konstruktionselemente (z. B. Rohre oder Verbindungsknoten) feststehender Offshore-Gründungsstrukturen, insbesondere für Windenergieanlagen (WEA), in Wassertiefen von mehr als 25 m, wie sie an der deutschen Nordseeküste anzutreffen sind. Damit wird eine Schädigung durch Korrosion verhindert und die Standzeit der Windenergiegründungsbauwerke erhöht. Das Projekt hatte das ehrgeizige Ziel, die Lebensdauer der Stahlkonstruktionen durch neu-



Abbildung 4.1.6.1 Wartungsarbeiten an einem Offshore-Bauwerk.[2]

artige Dickschichtumhüllungen auf 25 Jahre bei möglichst geringem Wartungsaufwand zu verlängern. Neben der Verlängerung der Lebensdauer stand der Aspekt der Materialeinsparung im Fokus, weil durch den neuartigen Korrosionsschutz bisher erforderliche Abrostungszuschläge vermieden werden und somit mehrere Tonnen Stahl eingespart werden können.

Die aufgezeigte Anti-Korrosions-Technologie zeichnet sich zudem durch eine besondere Breitenwirkung aus, da sie nicht nur im stark wachsenden Segment der Offshore-WEA sondern darüber hinaus auch in anderen Anwendungen und Märkten (Öl- und Gasindustrie, Verkehrsinfrastruktur) ein großes Potential besitzt.

Mit der neuen Technologie sollten die Rohre und Anbauteile der Gründungsstruktur mit einer thermoplastischen Schutzschicht umhüllt werden (Abbildung 4.1.6.2), die einen möglichst wartungsfreien Korrosionsschutz über einen Zeitraum von 25 Jahren gewährleistet. Durch Extrusionsbeschichtung der Rohre, werden zudem Vorteile in der Fertigung im Vergleich zur manuellen Beschichtung erwartet, was die Produktionskosten reduziert. Dadurch wird ein leistungsfähigerer Materialverbund erreicht, was eine optimierte Bauteilauslegung mit weniger Materialeinsatz und deutlich verlängerten Prüfindervallen bei mindestens gleichen mechanischen Eigenschaften ermöglicht. Zudem sollte

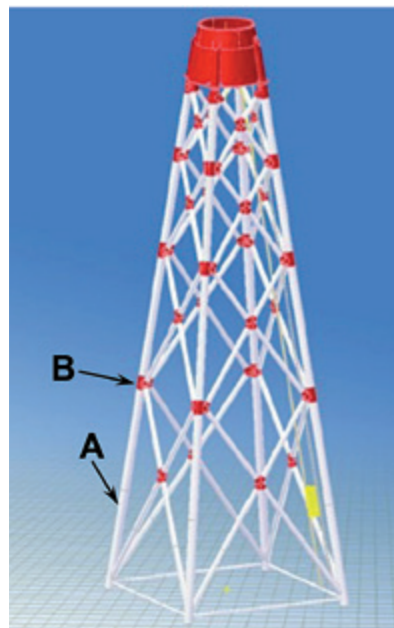


Abbildung 4.1.6.2 Schema einer Gründungsstruktur für Offshore-Windenergieanlage für Tiefen > 20 m (Jacket-Struktur), bestehend aus A (weiß): Rohren und B (rot): Knotenpunkten. (Quelle: WeserWind)

eine optimale Bauteilauslegung schon in der Konstruktionsphase durch eine durchgängige Simulation möglich werden.

Die wesentlichen wirtschaftlichen Ziele des Vorhabens leiten sich aus dem übergeordneten Gesamtziel ab, die Gesteungskosten für die erneuerbare Energie aus Offshore-WEA zu senken und umfassen im Einzelnen:

- geringere Investitionskosten durch kostengünstigere Fertigung
- geringere Reparaturkosten durch längere Lebensdauer
- geringere Wartungskosten (Instandhaltungskosten)

Die wissenschaftlich-technischen Ziele bezogen sich auf ein vertieftes Verständnis der Materialeigenschaften in einem extremen Einsatzfeld, das durch die Kombination von Korrosions-, UV- und mechanischen Belastungen einen völlig neuen Lösungsweg erfordert. Hier bestand dringender Forschungsbedarf, um die Materialsysteme hinsichtlich ihrer Funktion im Gesamtsystem besser zu verstehen und gezielt zu verbessern. Die technischen Ziele waren im Einzelnen:

- verbesserter Korrosionsschutz
- verbesserter UV-Schutz
- verbesserte mechanische Eigenschaften gegenüber duroplastischen Systemen

Die **Umsetzung** erfolgte anhand von insgesamt 6 Arbeitspaketen (Abbildung 4.1.6.3). Entsprechend der Ausrichtung des Projektes an neue Umhüllungsmaterialien und im Einklang mit der materialwissenschaftlichen Ausrichtung der Ausschreibung MatRessource stellt die Materialentwicklung (AP 1) das zentrale Arbeitspaket dar.

Es wurden zwei Gruppen von Materialklassen entwickelt, die erst in ihrer Gesamtheit das komplette System darstellen. Dabei handelt es sich zum einen um thermoplastische Umhüllungsmaterialien und Pulvermaterialien von EVONIK (Nr. 1, 2 und 3 in Abbildung 4.1.6.4) und zum anderen um Materialien des Partners TIB Chemicals, die für die Nachumhüllung optimiert werden (Nr. 4 in Abbildung 4.1.6.4).

Darüber hinaus erfolgten Produktionsversuche der Extrusionsbeschichtung von Stahlrohren und die Entwicklung des Pulverbeschichtungsverfahrens. Schließlich wurde ein Knotenelement als Demonstratorbauteil gefertigt, beschichtet und getestet. Auch wurden Prüfungen und Zulassungsvorbereitungen durchgeführt (z.B. Tempera-

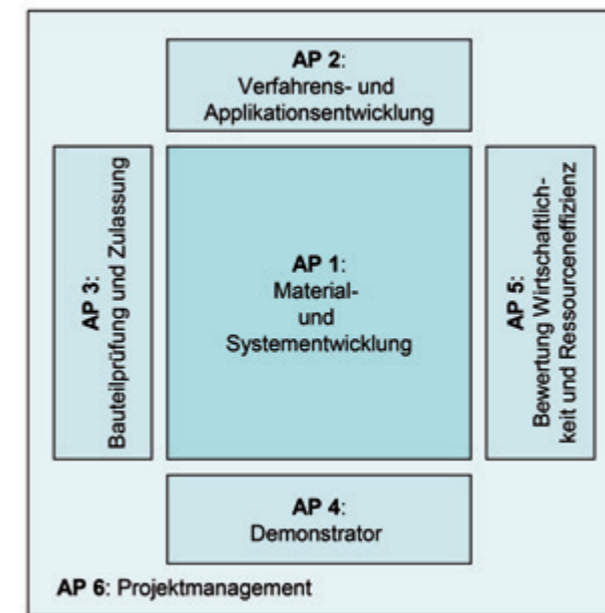


Abbildung 4.1.6.3 Die Arbeitspakete des Projekts

tur-Seewasser-UV-Wechseltest, Haftungsprüfung mechanisch und ΔT -Test, Wechsellasttest am Demonstrator). Die Beurteilung der Ressourceneffizienz war durch Insolvenz des Projektpartners WeserWind als Jacket-Gründungsstruktur – Hersteller nur bedingt möglich.

Ergebnisse

Auslagerungsversuche in der Nordsee (Nullproben) ergaben, dass die inhärenten Eigenschaften des Beschichtungssystems, vor allem der hohen Duktilität und mechanischen Unempfindlichkeit, erhalten blieben, an den Verletzungen wurde aber auch deutlich, dass die Eigenschaften verbessert werden müssen. Die erwartete zu

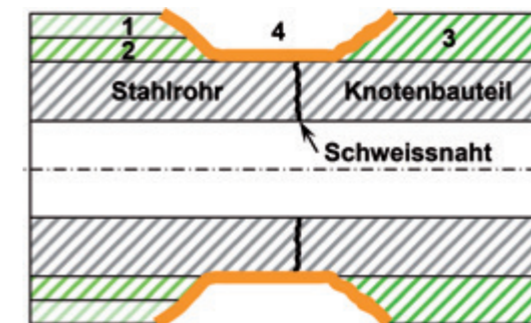


Abbildung 4.1.6.4 Aufbau (nicht maßstäblich) der Rohrumhüllung, mit Stahlrohr (links) und Knotenbauteil (Anbauteil, rechts) im Bereich der Fugestelle (Schweißnaht). Die Rohrbeschichtung besteht aus dem Umhüllungsmaterial (1), das auf eine thermoplastische Haftvermittlerschicht (2) extrudiert wird. Die Anbauteile, die nicht mit Umhüllungsmaterial extrudiert werden können, werden pulverbeschichtet (3). Der Bereich der Fugestelle wird mit dem Nachumhüllungsmaterial (4) beschichtet.

geringe UV-Stabilität konnte in der Auslagerungszeit nicht festgestellt werden. Festgestellt werden konnte dagegen dauerhaft, dass insbesondere Seepocken im Gegensatz zu Lack-Systemen keine Beschädigungen der Beschichtung bewirken konnten und auch sehr leicht wieder entfernt werden können.

Entwicklung einer Extrusionsformmasse für die Rohrbeschichtung

Es wurde ein Materialsystem entwickelt, das gegenüber herkömmlichen Beschichtungssystemen sowohl eine Verbesserung der Haftung und der Verarbeitung zeigt, als auch die für die Verwendung als Offshore Korrosionsschutzsystems notwendigen Verbesserungen im Bereich UV- und Alterungsbeständigkeit zeigt. Die mechanisch überragenden Eigenschaften konnten weitgehend beibehalten werden. Es wurde daher beschlossen, VESTAMID® BS 1607 zu kommerzialisieren und für die Anwendung als Korrosionsschutz-System zuzulassen.

Entwicklung einer Pulverformmasse für die Knotenbeschichtung

Es wurde erreicht, ein sinter- und wirbelfähiges Pulver (entspricht der Grundvoraussetzung von Pulver-Beschichtungsverfahren) mit einer UV-Stabilisierung und einer Farbe entsprechend des Extrusions-Beschichtungsmaterials zu entwickeln. Das entsprechende Entwicklungsprodukt ist VESTOSINT® Z2680. Es wurde ermittelt, dass sowohl im Wirbelsinterverfahren als auch im Flammstanzverfahren Beschichtungen appliziert werden können, ohne die ausgewählten Primersysteme zu beschädigen.

Bau und Test eines Demonstratorbauteils

Mit diesem von WeserWind gefertigten und anschließend pulverbeschichteten Knotenbauteil sollte einerseits die Übertragung des Pulverbeschichtungsverfahrens, andererseits auch die Wechsellastfestigkeit der Beschichtung überprüft werden (Abbildung 4.1.6.5).

Es konnte eine gleichmäßige Beschichtung mit einer guten Oberflächenbeschaffenheit erzielt werden, allerdings versprödete das Beschichtungsmaterial in einem nicht erwarteten Ausmaß. Insgesamt ist die Entwicklung eines PA12-basierten Pulverbeschichtungssystems als erfolgreich zu bewerten, wenn auch noch weiterer Entwicklungsbedarf besteht. Die sehr flexible aber weniger erprobte Flammstanz-Beschichtungs-Methode stellt einen äußerst vielversprechenden Ansatz zur Beschichtung großvolumiger Bauteile dar.



Abbildung 4.1.6.5 Demonstratorknoten im Wechsellast Prüfaufbau beim IWES

Vorbereitung einer Systemzulassung

Zunächst wird eine Einzelzulassung über einen Zertifizierer, etwa DNV-GL angestrebt. Die bisher gewonnenen Prüfergebnisse (Bewitterungsbeständigkeit nach DIN EN ISO 4892-2 mit anschließender mechanischer Prüfung, Hydrolyse-Beständigkeit nach API 17 TR2 mit anschließender mechanischer Prüfung, Wärmealterungsbeständigkeit) werden dazu mit den durch Salzgitter Mannesmann ermittelten Systemprüfungen (u.a. Fallhammerprüfmethode) kombiniert und vorgestellt, um die System-Performance darzustellen und fehlende Prüfungen zu definieren.

Ressourceneffizienz

Zur Beurteilung der Ressourceneffizienz wurden die beeinflussenden Faktoren (sowohl positiv als auch negativ wirkende) für jeden Abschnitt im Lebenszyklus zusammengestellt. Die Faktoren „Deutlich erhöhte Lebensdauer“ und „Weniger Wartungsfahrten“ werden als dominierend beurteilt. Eine nähere Quantifizierung war ohne Weserwind aber nicht möglich.

Literatur

- [1] <http://www.alpha-ventus.de>
 [2] Dostalek, O.: Methoden und Techniken der Oberflächeninstandsetzung und -reparatur an Offshore-Windkraftanlagen AMBAU Windservice GmbH, Bremen.

Verwertung

Als nächster Schritt wird die Zulassung des Systems als Korrosionsschutz bei einem Zertifizierer angestrebt.

- Insbesondere Darstellung der Vorteile des Beschichtungssystems im Vergleich zu herkömmlichen Systemen
- Prüfungen und Nachweise auf Basis bestehender Normen soweit verfügbar
- Weitere Zusammenarbeit von Evonik, TIB Chemicals und Salzgitter Mannesmann für die Zulassung

Obwohl seriengefertigte Jackets für Windenergieanlagen die wahrscheinlichste Anwendung darstellen, sind auch weitere denkbar:

- Andere Offshore Strukturen (Ölplattformen)
- Bojen und Signale
- Hafenanlagen
- Schiffsanbauteile

Bezüglich des Pulverbeschichtungsverfahrens sind noch weitere Entwicklungsarbeiten notwendig, die aber der Kommerzialisierung des Systems nicht im Wege stehen sollten. Für erste Anwendungen bietet eine Beschichtung von Knotenbauteilen mit herkömmlichen Beschichtungssystemen und nur die Beschichtung der Rohre mit einer werksseitig aufgetragenen PA12-Lösung einen sehr guten Kompromiss, einen sehr großen Teil der Gründungsstruktur zu beschichten. Konstruktiv wird dann darauf geachtet, keine Knotenelemente im Bereich der Wechselwasserzone zu verwenden, sondern nur Rohrsegmente. Beim Beschichten kann dadurch, dass nur ein geringer Anteil lackiert werden muss, eine deutlich effizientere Beschichtung gewährleistet werden. Mittelfristig bleibt es aber das Ziel, alle Bauteile vorbeschichtet zu verwenden und nur den Schweißnahtbereich mit einem Nachumhüllungssystem zu schützen.

4.1.7 Projekt KOWUB – Neuartige Korrosionsschutzsysteme für warmgeformte Blechbauteile, FKZ 03X3560A

Einleitung

Warm umgeformte hoch feste Blechbauteile werden zur Sicherstellung eines crashsicheren Leichtbaus von der Automobilindustrie heute in großem Umfang eingesetzt. Sie ermöglichen eine deutlich höhere Festigkeit und damit neue Konstruktionskonzepte mit höheren Sicherheits- und Leichtbau-Anforderungen – unabhängig zur Erreichung der CO₂-Klimaziele. Somit ist zukünftig sogar von einem weiter steigenden Einsatz warm umgeformter Blechbauteile auszugehen.

Der spezielle Fertigungsprozess bei der Warmumformung (Abbildung 4.1.7.1) erfordert allerdings die Entwicklung neuer Korrosionsschutzsysteme als Grundvoraussetzung für sichere und wirtschaftliche Leichtbaukonstruktionen aus warm umgeformten Stählen. Ein großer Teil der sich heute im Einsatz befindlichen Warmumformteile sind noch ohne eigenen Korrosionsschutz oder nur mit einer Barriere-Schutzschicht versehen. Zukünftig angestrebt wird auch die Ausrüstung mit Schichtsystemen mit kathodischer Schutzwirkung. Der so deutlich verbesserte Korrosionsschutz wird das Einsatzpotential von warm umgeformten Blechbauteilen noch weiter erhöhen. Mit den neuen Schichtsystemen sollen auch Lösungswege für die Herausforderung der Flüssigmetall-Versprödung bei Temperaturen im Bereich von 900°C aufgezeigt werden.

Projektbeschreibung

In diesem Verbundvorhaben wurden hochkorrosionsfeste Schutzsysteme auf der Basis von Zn-Fe-(Al), Zn-Fe(Mg) sowie Al-Fe-(X) mit hohen Fe-Gehalten für Warmumformstähle erforscht. Dazu wurden spezielle Legierungssysteme hergestellt, die auch nach der Warmumformung bei Temperaturen um 900°C einerseits durch die Opferwirkung des Zinks einen kathodischen Korrosionsschutz der Bauteile über die Lebensdauer ermöglichen. Andererseits soll die notwendige Einstellung des Legierungszustandes deutlich schneller als bei konventionellen Legierungssystemen erfolgen, wodurch kurze Prozesszeiten in der Ofenstrecke und damit eine erhöhte Ressourcenschonung und verbesserte Produktivität ermöglicht werden.

Zur Erreichung dieser Ziele wurden beim Projektkoordinator thyssenkrupp Steel Europe (tk SE) zwei völlig unterschiedliche Beschichtungsverfahren untersucht: das bereits lange industriell eingesetzte kontinuierliche Schmelztauchen und – in enger Kooperation mit dem Fraunhofer-IWS – ein neuartiges PVD-Verfahren (Physical Vapour Deposition). Beide Verfahren sollten so ertüchtigt werden, dass sie unter industriellen Bedingungen für ein gezieltes Schichtdesign im Bereich der Warmumformung eingesetzt werden können. Das optimale Legierungsdesign wurde in gemeinsamen Grund-

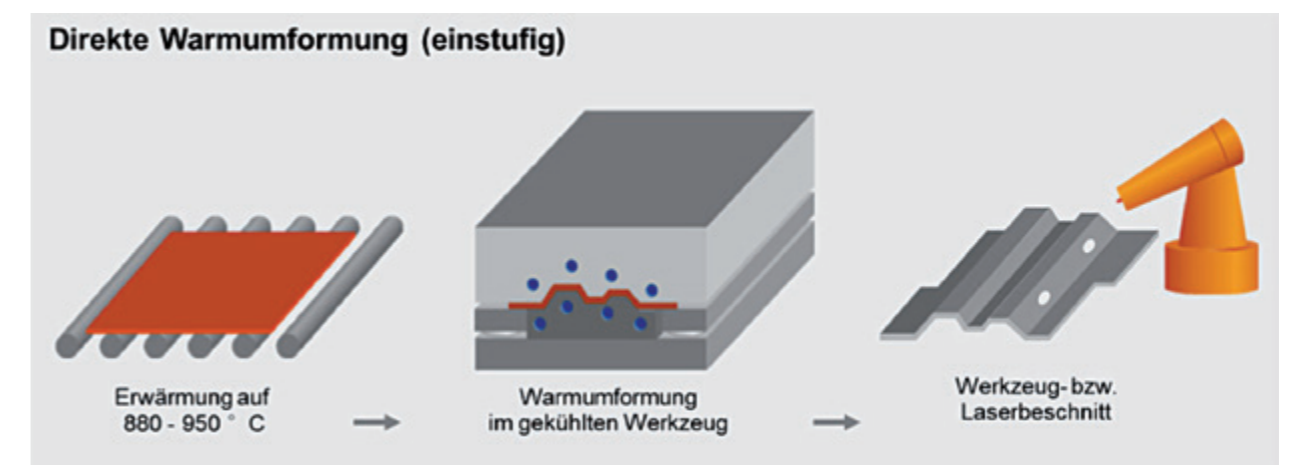


Abbildung 4.1.7.1 Schematische Darstellung des einstufigen Warmumformprozesses

lagenuntersuchungen mit dem Max-Planck-Institut für Eisenforschung (MPIE) erforscht. Die erzeugten neuen Schichtsysteme wurden sowohl korrosions- als auch verarbeitungstechnisch charakterisiert und optimiert.

In einem zweiten Schritt sollten die neuen Beschichtungsverfahren auf bei tk SE vorhandenen kontinuierlichen Bandversuchsanlagen umgesetzt werden, um im kontinuierlichen Verfahren größere Mengen beschichteter Materials und entsprechend auch kleinere Bauteile zu erzeugen. Damit sollten die verschiedenen Schichtvarianten gemeinsam mit dem Projektpartner Kirchhoff Automotive (KA) in praxisorientierten Verarbeitungsversuchen validiert werden.

Ergebnisse

Im Rahmen des Projektes konnten mit beiden schichttechnologischen Ansätzen interessante Ergebnisse erzielt werden.

- Schichttechnologie 1/Schmelztauchen: Durch die breit angelegte Untersuchung von diversen binären und ternären Schichtsystemen (Fe-Zn, Fe-Zn-Al, Fe-Al und Fe-Al-X (X= Mg, Mn, Si, ...)) im Labor wurde gezeigt, dass der Schmelztauchprozess nach wie vor Potenzial zur Entwicklung neuartiger Schichtsysteme bietet. Jedoch konnten die im Rahmen des Projektes angestoßenen Untersuchungen nicht in dem Maße vorangetrieben werden wie angestrebt, was v.a. für die materialintensiven anwendungstechnischen Untersuchungen gilt. Stattdessen wurde im

Rahmen des Projektes die Breite des Entwicklungsansatzes deutlich ausgedehnt. Im Anschluss an das Förderprojekt werden daher die gefundenen zielführenden Ansätze auf Basis der Schmelztauchveredelung im bei tk-SE Rahmen interner Projekte vielfältig weiterentwickelt.

- Schichttechnologie 2 / Dampfspritzen (2): ein Prototyp der neuen Hochleistungs-PVD-Quelle mit den Komponenten Tiegel, Düse und Kanal wurde konstruiert, gebaut und in einer Batch-Anlage erprobt. Nach dem grundsätzlichen „proof of concept“ durch diskontinuierliche Abscheidung von FeZn-Schichten auf Blechproben im Labor wurden auch bereits Zn-Mg-Schichten dargestellt. Parallel dazu wurde die Metallzuführung entscheidend weiterentwickelt und das Verfahren erstmals im kontinuierlichen Prozess realisiert. Die bei tk SE vorhandene Bandpilotanlage wurden mit diversen Umbauten ausgestattet und erfolgreich mit der neuen Hochleistungs-PVD-Quelle im kontinuierlichen Prozess anhand von Zink basierten Schichtsystemen erprobt.

Im Rahmen der anwendungstechnischen Untersuchungen wurde bei KA ein Versuchswerkzeug für die Warmumformung gebaut, mit dem auch kleinere Probebleche praxisnah verarbeitet werden können.

Unmittelbarer Nutzen des Projektes bei erfolgreicher Umsetzung sind neuartige effiziente Lösungen für den Korrosionsschutz von Karosseriekonzepten auf Basis der Warmumformung als wesentliche Vorausset-

zung dafür, dass sich solche ressourcen- und klimaschonende Fahrzeug-Leichtbaukonzepte durchsetzen können. Weitere Vorteile sind die Einsparung von Ressourcen und die Effizienzerhöhung bei der Fertigung der warmumgeformten Bauteile, z.B. durch Einsparung von Ofenliegezeiten. Hierdurch kann ein weiterer Beitrag zum Life-Cycle Assessment (LCA) neuer Fahrzeugkonzepte erreicht werden. Allerdings sind bei Projektabschluss noch keine quantifizierten Bewertungen der Beiträge zur Ressourceneffizienz möglich.

Verwertung

Das Projekt wird in diversen überwiegend bei tk SE erfolgenden Nachfolgeaktivitäten weitergeführt:

- Überführung des modifizierten Schmelztauchprozesses in den Pilotmaßstab, besonders vielversprechende Ansätze sollen in Betriebsversuche überführt werden.
- Weiterentwicklung der Hochleistungs-PVD-Quelle in einer kontinuierlichen Bandversuchsanlage (300 mm Bandbreite) für die kontinuierliche Beschichtung
- Herstellung von Demonstrator-Bauteilen und Bewertung
- Durchführung von Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen (speziell auch zu Ressourcen-Einsparungen und LCA)

Das im Rahmen des Vorhabens erforschte neuartige PVD-Verfahren „Hochtemperatur-Dampfspritzen“ ist besonders innovativ. Es stellt schon für sich alleine einen Prozess mit hohem Entwicklungspotential für neue Produkte da, welcher auch außerhalb des Gebie-

tes der Warmumform-Schichten und sowohl innerhalb als auch außerhalb der Stahlindustrie eingesetzt werden kann. Somit hat neue Beschichtungsverfahren ein deutlich größeres Anwendungsfeld, als im Rahmen des Projektes ausgelotet werden konnte. Im Rahmen des Projektes war es möglich, dieses Verfahren erstmals in einer kontinuierlichen Beschichtungsanlage für Metallband im Pilotmaßstab zu realisieren. Damit soll es jetzt gezielt auf seine Aufskalierbarkeit auf einen kontinuierlichen Prozess im industriellen Maßstab hin getestet werden.

Das hier weiterentwickelte Beschichtungsverfahren bietet die Möglichkeit, einer völlig neuen Produktionstechnik zum Durchbruch zu verhelfen und damit einen wichtigen Technologievorsprung in der deutschen Stahlindustrie auch langfristig zu sichern. Eng mit den Entwicklungen der Produktionstechniken sind innovative Produkte verknüpft. Nur wenn eine Umsetzung auf wirtschaftlichem Wege denkbar ist, macht es Sinn, Produktansätze voran zu treiben, die auf einem konventionellen Produktionsweg nicht vorstellbar sind. Aus diesen Gründen wurde als Nachfolgeaktivität zu diesem Projekt zeitnah nach Ende des Förderprojektes ein bilaterales Projekt von tk SE und der Fraunhofer-IWS Projektgruppe in Dortmund gestartet, in dem der technologische Ansatz des Dampfspritzens weiterentwickelt wird. Zudem werden bei tk SE interne Entwicklungen in Richtung von Produkten (beschichtete Feinbleche) auf Basis dieser Technologie vorangetrieben. Klares Ziel all dieser Aktivitäten ist die wirtschaftliche Industrialisierung des Verfahrens auf einer Stahlbreitbandveredelungsanlage.

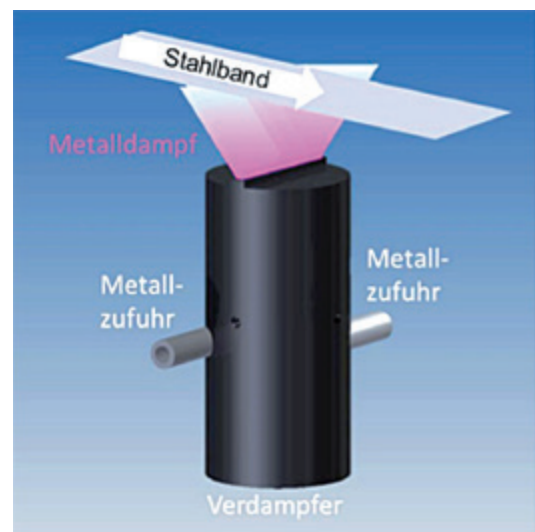


Abbildung 4.1.7.2 Schematische Darstellung der neuen PVD-Hochleistungsquelle; der ungefähre Einbaubereich der Quelle in der Bandversuchsanlage wird durch das blaue Quadrat auf dem Foto angedeutet

4.1.8 Projekt VOKos – Effizienzsteigerung durch verfahrenstechnisch optimierende Korrosionsschutzkonzepte in Verbrennungsanlagen mit heterogenen Festbrennstoffen, FKZ 03X3589A

Einleitung

Die Korrosion rauchgasberührter, metallischer Wärmeübertragerrohre ist ein bestimmender Faktor für die Effizienz, d.h. Wirkungsgrad, Verfügbarkeit und Wirtschaftlichkeit von Anlagen zur Verbrennung heterogener Brennstoffe (inkl. Abfälle). Die Korrosion tritt in diesen Anlagen im Wesentlichen in drei Bereichen des Kessels auf: im oberen Bereich des 1. Zuges, etwas untergeordnet im Eintritt in den 2. Zug und besonders im Bereich der konvektiven Überhitzer (i.d.R. in Vertikalkesseln im Eintritt 3. Zug; in Horizontalkesseln im vorderen Bereich des 4. Zuges, siehe Abbildung 4.1.8.1).

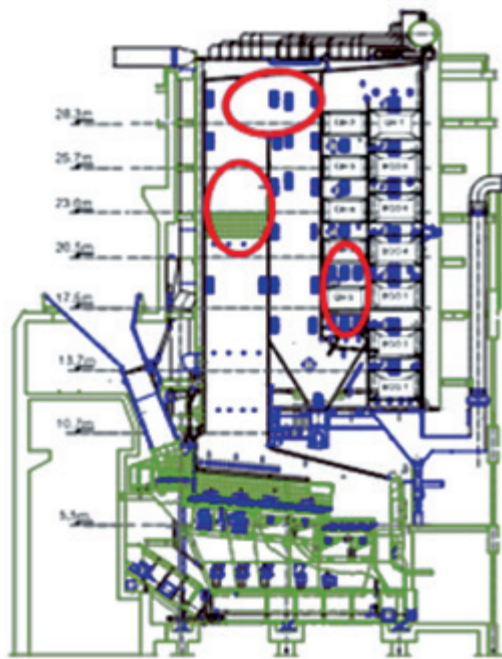


Abbildung 4.1.8.1 Kessel mit Korrosionsbereichen (rot)

Korrosion und Belagsbildung, die bei der Hochtemperatur-Korrosion untrennbar miteinander verbunden sind, verursachen für die Summe der Anlagen jährlich Kosten von dreistelligen Millionen-Euro-Beträgen. Anfang der 1960-er Jahre (z.B. [1]) wurde bereits mit der systematischen Forschung in diesem Problemfeld begonnen. Eine zufriedenstellende Lösung konnte jedoch bisher noch nicht erarbeitet werden. Zwar konnte durch die Verwendung von Nickelbasislegierungen (z.B. Alloy 625) für

die Verdampferwände eine gute Standzeit von teilweise bis zu 8 Jahren erreicht werden, jedoch ist in den Anlagen, in denen die Überhitzer-Korrosion hoch ist, in den letzten 50 Jahren noch kein geeignetes Material gefunden worden. „Geeignet“ bedeutet hier, dass eine wirtschaftliche bzw. betriebstechnisch umsetzbare Lösung nicht einmal ansatzweise gefunden wurde. Die an den Verdampferwänden, d.h. bei Rohrwand-Temperaturen bis etwa 300 °C, eingesetzten verschiedensten metallischen Werkstoffe sind bei den höheren Temperaturen der Überhitzer (ÜH) von 400 bis 500 °C nicht mehr stabil gegen Korrosion. Nicht-metallische, zumeist spröde Stoffe, können im harten Temperaturwechselbetrieb der Anlagen (insbesondere durch Online-Reinigungen) keine ausreichende Standfestigkeit erreichen.

Bisherige Laborversuche haben belegt, dass offensichtlich die Laborbedingungen die realen Korrosionszustände nicht richtig wiedergeben. Um Laborversuche überhaupt erfolgreich, d.h. realitätsnah, durchführen zu können, müssen die Randbedingungen für die Versuche zuverlässig verstanden sein. Dazu müssen erweiterte Kenntnisse über die korrosionsverursachenden Spezies und das lokale Mikroklima im Belag erlangt werden, um zukünftig mit Labor- bzw. Technikumsversuchen unterstützende Arbeiten durchführen zu können.

In bisherigen Arbeiten wurde belegt, dass neben den Temperaturmilieus nicht die Gasphase (HCl etc.) die Korrosion maßgeblich beeinflusst, sondern chloridische Partikel die wesentliche Ursache darstellen. Diese konnten in Anzahl-, Größen- und Massenverteilung sowie in ihrer chemischen Zusammensetzung bereits bestimmt werden. Neben den werkstofftechnischen Wechselwirkungen muss auch die Beeinflussbarkeit dieser Partikel durch verfahrenstechnische Maßnahmen untersucht werden, um das Korrosionspotential zu reduzieren.

Zur Bearbeitung des Projektes wurde ein Team gebildet, zu dem neben dem Koordinator GKS-Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt GmbH, die Partner Lehrstuhl für Experimentalphysik der Universität Augsburg, LEAT-Lehrstuhl für Energieanlagen und Energieprozessstechnik der Universität Bochum, bifa Umweltinstitut GmbH, Dechema-Forschungsinstitut (DFI), SAR Elektronik GmbH und das Institut für Energie- und

Umwelttechnik (IUTA) (mit Zuarbeit der Ingenieurbüros Weghaus und Benker) gehörten.

Projektbeschreibung

Das Vorhaben ist im Wesentlichen in drei Teilprojekte untergliedert:

- 1) Messungen und Berechnungen zu Feuerung und Kessel
- 2) Überhitzer- und Werkstoffuntersuchungen
- 3) Gesamtmodellierung.

Eine genaue Charakterisierung der korrosiven, partikulären Phase wird mittels exakter Vermessung in Feuerung und Kessel vorgenommen. Dabei kann auf die Erfahrungen aus zwei entwickelten Partikelmessverfahren zurückgegriffen werden. Deuerling et al. [2] und Nordsiek et al. [3] haben bereits die bimodale Verteilung und chemische Zusammensetzung der Partikel in vier verschiedenen Anlagen vom Feuerraum (bei etwa 1.200 °C) durch die Kesselzüge bis zum 4. Zug (bei etwa 350 °C) in MVA offengelegt. Die Unterschiede zwischen korrosionsarmen und korrosionsreichen Anlagen zeigten sich nicht in den bimodalen Verteilungsmaxima, sondern in dem Partikelminimum dazwischen. Dort war der Unterschied augenscheinlich in der Struktur der Partikel zu erkennen: in den korrosionsreichen Anlagen konnten stark agglomerierte Nanopartikel gefunden werden. Allerdings erlaubte es die verwendete Messmethode nicht, die Partikel zuverlässig einzeln zu untersuchen, da sie im Wesentlichen als deformiertes Gemenge vorlagen, in dem auch Kondensate (z.B. KCl und NaCl) abgeschieden wurden. Mit dem von IUTA im Rahmen dieses Projektes verwendeten Messverfahren können durch eine isokinetische und isotherme Probenahme direkt im Kessel einzelne Partikel auf Prallplatten und Membranfiltern weitgehend ohne Kondensationsartefakte und Verluste durch Umlenkungen aufgefangen und analysiert werden [4, 5, 6]. Durch Entnahme unter trockener Verdünnung und anschließende Handhabung unter trockenen Bedingungen wird vermieden, dass beispielsweise Salze durch die Aufnahme von Feuchtigkeit ihre Morphologie ändern und auf einem Substrat kaum noch zu detektieren wären. Ergänzende Simulationen der Ladungsverteilung von Partikeln bis zu einem Durchmesser von 1 µm zeigten, dass eine elektrostatische Aufladung der Partikel, wie sie im Kessel auftreten kann, keinen signifikanten Einfluss auf die physikalisch-chemischen Effekte im Rahmen der Korrosion haben kann. Parallel zu den Partikeln wurde die Gasphase (O₂, H₂O, HCl, SO₂,

CO, CO₂, NO_x, NH₃) analysiert, um Wechselwirkungen systematisch beurteilen zu können.

Insgesamt liefert die Analyse der neugewonnen, detaillierteren Partikeldaten eine deutlich bessere Information über die Partikel, insbesondere über die korrosionsrelevante mittelgroße Fraktion von 1 – 25 µm. Hier zeigt sich ein deutlicher Unterschied insbesondere im Chlorgehalt zwischen zwei vermessenen Anlagen mit korrosionsarmen und korrosionsreichen Milieus.

Um die Beeinflussung der Partikel durch die Feuerung zu bewerten, wurde ein Verhaltensmodell der Partikel in Feuerung und Kessel erstellt. Im Bereich der Feuerung wurden zum einen ein die Mechanik der Bettbewegung berücksichtigendes DEM-(Discrete Element Methode) Modell des LEAT und das instationäre Java-Modell „CombAte“ von GKS mit Messungen von Schichthöhen und Temperaturen im Brennbett validiert und verbessert, so dass zusammen mit den Partikelmessungen von bifa und IUTA eine Freisetzung der korrosiven Partikel berechnet werden konnte und diese in einer weiteren Modellierung (IUTA, Weghaus, Benker, LEAT – CFD ergänzt um Multimomentenmethode) das Verhalten (Agglomeration, Kondensation, Reaktion und elektrostatischer Wechselwirkung) der Partikel auf dem Weg durch den Kessel vorhersagbar machen. Unterstützt wurden diese Berechnungen durch die von der Universität Augsburg bestimmten Stoffdaten zur Reaktionskinetik der Sulfatierung der korrosiven Chloride (insbesondere NaCl, KCl, PbCl₂, und CaCl₂). Ferner wurden die Zustände in Feuerung und Kessel auf die Korrosion durch Korrosionsmessungen (Leitwertmessung und Impedanzspektroskopie) festgehalten und der Einfluss der Luftmengenverteilung und Rostgeschwindigkeit auf die Korrosion untersucht. Turbulenz und Strahlung wurden von LEAT direkt im Kessel gemessen und konnten als Vergleichsgrößen zu den CFD-Simulationen verwendet werden. Die Auswertung der Betriebsdaten mit multivariaten Analysemethoden und die Feuerungs- und Kesselberechnung mittels „CombAte“ und „Boiler-Designer“ sowie die OPC-Kopplung mit der realen Anlage lieferten die weitere Verbindung von realer Anlage und Simulation. Durch die OPC-Kopplung konnte „rückwärts“ die korrosive Belagsdicke online berechnet werden.

a) Überhitzer- und Werkstoffuntersuchungen

Unter Verwendung der im vorigen Abschnitt ermittelten Daten wurden die Betriebsparameter der Anlage (Luftmengenverteilung und Rostdynamik) variiert und mit den Daten der Korrosionssonde korreliert. Um einen

werkstofflichen Lösungsansatz zu untersuchen, wurden gegenüber dem allgemein verwendeten 16Mo3 alternative Überhitzer-Rohr-Werkstoffe eingesetzt. Es hat sich gezeigt, dass thermisch nachbehandelte Werkstoffe (z.B. über Brenner oder induktiv) eine deutliche höhere Resistenz gegen HT-Chlor-Korrosion haben, so dass in diesem Projekt der Nickelbasis-Werkstoff (Alloy 625) und auch ein Chrom-Aluminium-Silizium-Werkstoff ebenso wie zwei thermisch gespritzte Schichten (nach Herstellervorgaben) getestet wurden. Die Belagsschichten, die sich im Betrieb auf den Überhitzerrohren gebildet haben, wurden mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) und partiell mit Phasenanalyse untersucht.

In Laboröfen der Universität Augsburg wurden unterschiedliche Chloride auf Stahlsubstraten in einer simulierten Rauchgasatmosphäre untersucht. Hier zeigte sich, dass die Chlorfreisetzung empfindlich von weiteren Belagsbestandteilen bestimmt wird, die z.B. wie Eisenoxide katalytisch wirksam sind. Erstaunlicherweise ist eine hohe Chlorfreisetzung nicht notwendig mit einer starken Korrosion verknüpft, möglicherweise, da sich das Verhältnis von freigesetztem Cl_2 zu HCl ändert.

In Laboröfen des DFI wurde der Einfluss unterschiedlicher Chloridfrachten, Beläge und Gaszusammensetzungen auf Stahlsubstraten in verschiedenen simulierten Rauchgasatmosphären untersucht. Es zeigte sich auch hier, dass der Chlorangriff von weiteren Belags- und Umgebungsbestandteilen beeinflusst wird. Insbesondere niedrige Sauerstoffpartialdrücke lassen eine starke Korrosion der Anlagen simulieren. Für diese niedrigen Sauerstoffpartialdrücke im Belag spricht auch, dass sich während der Versuche bereits abreagierte K_2SO_4 aus Anlagenbelägen bei der Aufbringung im Laborversuch tiefer im Belag wieder in KCl umwandelt.

b) Gesamtmodellierung

Die Gesamtmodellierung erfolgte durch Zusammenarbeit aller Projektpartner unter der Koordination des GKS. Mit den Erkenntnissen aus den vorigen Arbeitspaketen wird die Freisetzung der Schadstoffe aus dem Brennbett sowie in den Feuerraum und das Verhalten im Kessel sehr gut beschrieben. Alle in den vergangenen Teilprojekten als relevant detektierten chemischen und physikalischen Einflussgrößen konnten in partielle Modelle integriert werden. Durch die Modellierung von der Beschickung des Rostes über den Feuerraum bis zum Überhitzerrohr kann eine grundlegende Verbindung zum Korrosionsfortschritt am Überhitzerrohr hergestellt werden. Neben der Stofftransportkinetik (u.a. Partikelbewegung und -

verhalten) geht dabei auch die Reaktionskinetik ein. Ergänzt wird die Summe der Teilmodelle durch eine Analyse zur Quantifizierung der Korrosionsvorgänge unter dem Einfluss der Prozessparameter.

Ergebnisse

In der Zusammenarbeit mit den Projektpartnern ergaben sich folgende wesentliche nutzbare Ergebnisse:

- Berechnungsprogramm für Beschickungssysteme in Feuerungsanlagen für heterogene Brennstoffe – daraus resultieren u.a. ein Entwicklungspotential für Berechnung und den Betrieb derartiger Anlagen sowie insbesondere die Verbesserung der Feuerungsleistungsregelung,
- Optimiertes Modell für die Berechnung von Feuerungen und Kesseln sowie die Kopplung der Modelle mit realen Anlagen – daraus resultieren Verbesserungen für die Auslegung von Neuanlagen und den Betrieb von bestehenden Anlagen,
- Daten zur Turbulenz der Strömung und Wärmestrahlung in Kesseln – daraus resultieren bessere Randbedingungen für CFD-Simulationen,
- Probenahmesystem zur weitgehend artefaktfreier Partikelprobenahme – daraus resultieren neue Möglichkeiten zur Forschung auf dem Gebiet der Aerosole bei hohen Temperaturen,
- Nachweis deutlicher Unterschiede zwischen korrosions- und nicht-korrosionsbetroffenen Anlagen im Bereich der mittelgroßen Partikel (0,5 – 15 μm) (siehe Abbildung 4.1.8.2).
- Vereinfachte Momentenberechnung für die Beschreibung des Verhaltens von Partikeln bei hohen Temperaturen – daraus resultieren vereinfachte, vergleichende Betrachtungen als Ergänzung zu komplexen Strömungssimulationen,
- Daten zur Partikelabscheidung an Überhitzerrohren – daraus resultieren Grundlagen zur Menge und Zusammensetzung der korrosionsrelevanten Spezies,
- Modell zur Beschreibung der Prozesse in Belag und an der Korrosionsfront des Überhitzerrohres – daraus resultiert ein Verständnis für den Korrosionsprozess, woraus Optimierungsansätze für die Kesselauslegung und den Kesselbetrieb abgeleitet werden können (siehe Abbildung 4.1.8.3).
- Verbesserte Vorgaben für Laborexperimente zur Korrosion – daraus resultieren Normungsvorschläge für belastbare experimentelle Laboruntersuchungen zur Gewinnung von Daten zur Werkstoffresistenz in der einschlägigen Atmosphäre

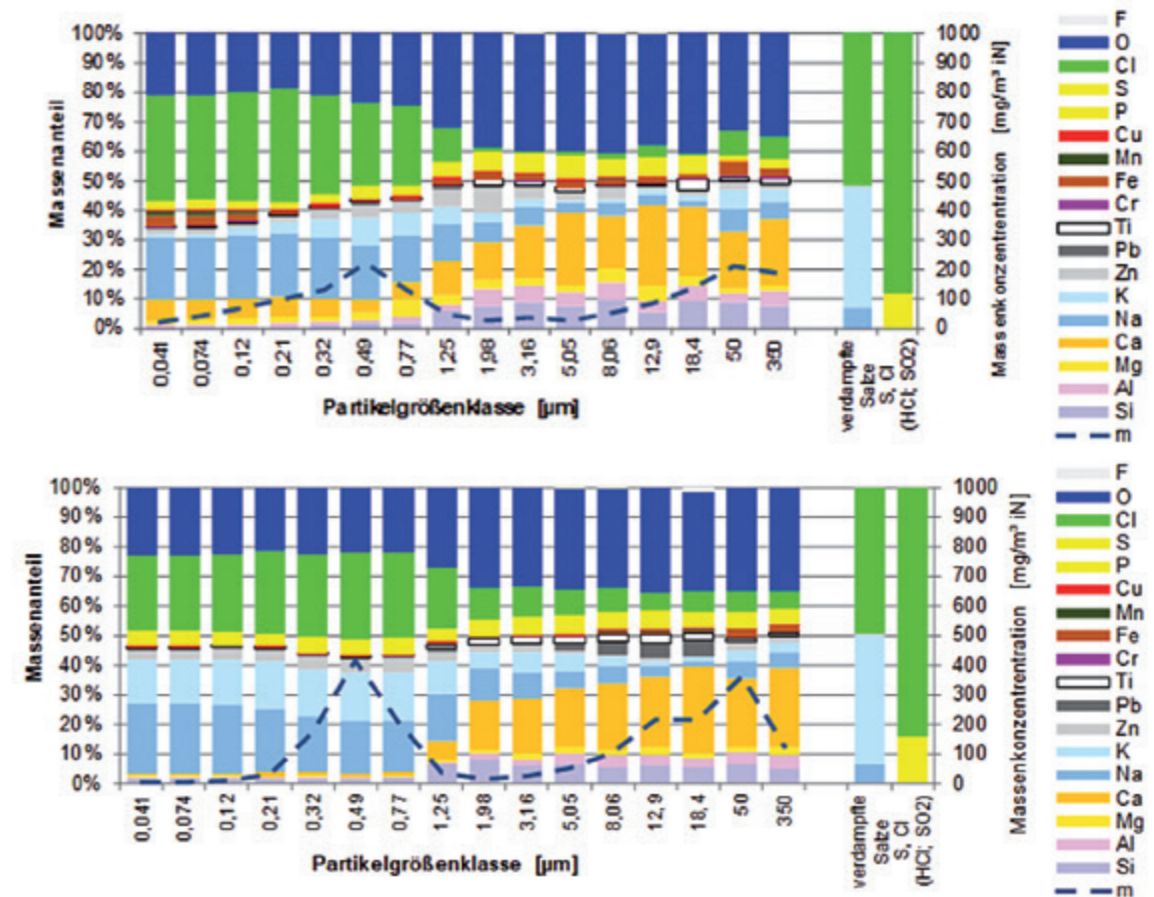


Abbildung 4.1.8.2 Partikelverteilung und -zusammensetzung im 3. Zug (korrosionsarme Anlage oben)

- Erweiterte Modellvorstellungen zur Korrosion – daraus resultiert ein besseres Verständnis der Korrosionsprozesse mit der Möglichkeit rauchgasseitige Korrosion in realen Anlagen zu vermeiden.

Während sehr gute partielle Modelle entwickelt und validiert werden konnten, war es im Rahmen des Projektes nur teilweise möglich, diese zu einem integralen Modell zusammenzuführen, so dass ein vollständiges Gesamtmodell noch nicht erstellt werden konnte.

Durch die neuen Erkenntnisse konnten Hilfsmittel erarbeitet werden, wie die Performance der Anlagen optimiert werden kann. Dies beginnt mit der in diesem Projekt erstmals erreichten Möglichkeit, die Beschickung mathematisch zu beschreiben und dadurch der Vermeidung von Rostüberschüttungen (Mehrdurchsatz in den Anlagen mit Effizienzsteigerungen bis zu 5 %). Darüber hinaus wurden verbesserte Vorgaben für Labor-Korrosionslaboruntersuchungen (veränderte Sauerstoffpartialdrücke) erarbeitet und ein Auslegungsdiagramm für Anlagen mit der Vermeidung von Korrosion bestimmt.

Durch die damit erreichte Steigerung des elektrischen Wirkungsgrades bis ca. 3 % bzw. Einsparung von Wartungs- und Instandhaltungskosten (Reduzierung der Rohrstoß-Ressourcen bis zu 50 %), ist die Bedeutung des Projektes für die Praxis beachtenswert.

Verwertung

Die Nutzung der Simulationsmöglichkeiten für die Feuerung (insbesondere die Beschickung), kann zu einer verbesserten Feuerungsleistungsregelung mit energetischen Effizienzsteigerungen führen, was durch Anbieter dieser Technologien (wie Projektpartner SAR) zu einem erhöhten Umsatz genutzt werden kann (technologieoffen auch für andere Anbieter nutzbar).

Das Verständnis der Korrosion mit einem Fokus auf die Abreaktion der korrosionsverantwortlichen Partikel in den Flugstäuben kann zu einer sichereren Auslegung führen, was von allen Anlagenbauern genutzt werden kann. So kann zukünftig entweder die Korrosion von Überhitzern bei gleichen Dampfparametern gesenkt

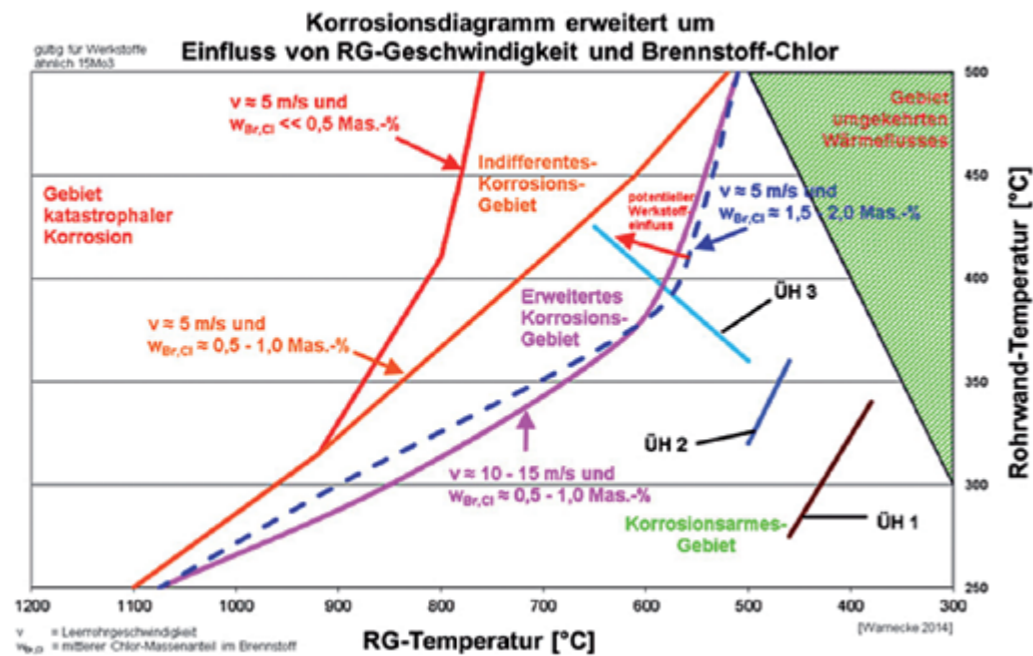


Abbildung 4.1.8.3 Schweinfurter - Korrosionsdiagramm

werden (höhere Ressourceneffizienz) oder bei höheren Dampfparametern und gleicher Korrosionsrate eine bessere Energieausnutzung erfolgen (höhere Energieeffizienz).

Für die weiteren Forschungen auf dem Gebiet der Korrosion wurde nachgewiesen, dass bisherige Laborparameter ungeeignet sind und durch die im Projekt gefundenen ersetzt werden müssen. Dies kann zu einer deutlichen Verbesserung in der Korrosionsforschung

führen und die Ergebnisse erheblich praxisrelevanter machen.

Wenn diese Ergebnisse nachfolgend noch zu einem Gesamtmodell integriert werden können, ist ein weitgehendes Verständnis der Hochtemperatur-Chlorkorrosion in absehbarer Zeit vorstellbar und damit ein weiterer Schritt in die Ressourcenschonung und Effizienzsteigerung möglich.

Literatur

- [1] Huch, R.: Chlorwasserstoffkorrosion in Müllverbrennungsanlagen. Brennstoff-Wärme-Kraft 1966, 18, 76-79.
- [2] Deuerling, Chr.; Maguhn, J.; Nordsieck, H.; Reznikov, G.; Zimmermann, R.; Warnecke, R.: Particle sampling in the hot flue gas of a municipal waste incineration plant. In: EAC – European Aerosol Conference 2005 – Conference Proceedings, Poster 373. Gent, 28.08.-02.09.2005
- [3] Nordsieck, H.; Müller, V.; Warnecke, R.: Partikel aus kondensierbaren Rauchgas-Bestandteilen in MVA-Kesseln. In: VDI-Wissensforum (Hrsg.): Feuerung und Kessel – Beläge und Korrosion in Großfeuerungsanlagen – Fachkonferenz am 22.-23. Juni 2010 in Frankfurt. Düsseldorf: VDI-Verlag, 2010
- [4] Schumacher, S.; Lindermann, J.; Stahlmecke, B.; Khot, A.; Zeiner, T.; van der Zwaag, T.; Nordsieck, H.; Warnecke, R.; Asbach, C.: Particle Sampling in Boilers of Waste Incineration Plants for Characterizing Corrosion Relevant Species. Corros. Sci. 2016, 110, 82–90. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.04.031>
- [5] Schumacher, S.; Lindermann, J.; Khot, A.; Jarzyna, D.; Stahlmecke, B.; Nordsieck, H.; Warnecke, R.; Asbach, C.: An Artifact-Minimizing Method for Total Dust Sampling and Chemical Characterization of Industrial High-Temperature Aerosols. Aerosol Sci. Technol. 2017, 51 (9), 1047–1056. <https://doi.org/10.1080/02786826.2017.1330534>
- [6] Schumacher, S.; Lindermann, J.; Stahlmecke, B.; Khot, A.; van der Zwaag, T.; Nordsieck, H.; Warnecke, R.; Asbach, C.: Charakterisierung Korrosionsrelevanter Partikel in Feuerraum Und Kessel von Müllverbrennungsanlagen. Gefahrstoffe- Reinhaltung der Luft 2017, 77 (5), 185–190. [https://www.gefahrstoffe.de/gest/article.php?data\[article_id\]=87472](https://www.gefahrstoffe.de/gest/article.php?data[article_id]=87472)

4.1.9 Projekt Vantom – Neuartige, ressourceneffiziente Korrosionsschutzsysteme gegen kombinierten Schwefel- und Natriumvanadat-Angriff in Anlagen zur Gewinnung von Energie und Vorprodukten aus Reststoffen, FKZ 03X3579A

Einleitung

Angesichts der weltweiten Verknappung von Rohstoffen geraten bisher nicht ressourceneffizient genutzte Energieträger wie beispielsweise Raffinerierückstände, Ölschlämme oder Ölsande ins Blickfeld als mögliche Ausgangsstoffe für die chemische Industrie. Das Hauptproblem bei der Nutzung dieser Schwerölfractionen als Energieträger ist üblicherweise die starke Schwefel- und Schwermetallbelastung. Trotzdem werden sie derzeit primär für zwei Anwendungen verwendet: Zum einen werden sie bei hohem SO_2 -Ausstoß in Schiffsdieseln außerhalb der Zwölfmeilenzone verfeuert, zum anderen können sie über partielle Oxidation in Synthesegas verwandelt werden, einem idealen Ausgangsstoff für die chemische Industrie. Dieser Weg ist in vielerlei Hinsicht vorteilhaft; jedoch zeigen die Anlagen häufig nach weniger als einem Jahr Laufzeit große Schäden in Form von Durchbrüchen. Die Werkstoffe halten dem hohen Schwefelwasserstoff-Gehalt im Synthesegas nach der partiellen Oxidation und den Schlacke-Ablagerungen durch die Schwermetallverunreinigungen schlicht nicht stand. Deshalb müssen die eingesetzten Abhitzeessel mangels eines wirksamen Korrosionsschutzkonzepts häufig nach weniger als 10.000 Betriebsstunden kostenintensiv getauscht werden. Die Folge sind nicht nur Anlagenstillstände, sondern auch die Vergeudung von Ressourcen sowohl auf der Werkstoffseite (ca. 40 t Stahl pro ausgetauschtem Abhitzeessel) als auch bezüglich der für den Prozess aufgewendeten Energie, denn besonders das Anfahren der Anlagen ist mit einem erhöhten Energieverbrauch sowie erhöhten Emissionen und Belastungen verbunden.

Projektbeschreibung

In einem gemeinsamen Projekt der Firmen Yara Brunsbüttel, Borsig, Air Liquide und der Arbeitsgruppe Hochtemperaturwerkstoffe des DECHEMA-Forschungsinstituts (DFI) wurde ein wirkungsvolles Korrosionsschutzkonzept für kostengünstige niedriglegierte Werkstoffe für derartige Anlagen zur Gewinnung von Energie und chemischen Vorprodukten aus Reststoffen entwickelt. Hinsichtlich des Korrosionsschutzkon-

zepts wurden zwei Wege verfolgt. Zum einen die Untersuchung des Einsatzes von Additiven, zum anderen die Entwicklung von auf den Korrosionsangriff maßgeschneiderten Beschichtungen. Die Festlegung und Bewertung von möglichen Additiven erfolgte durch das Dechema-Forschungsinstitut (DFI) auf Grundlage thermodynamischer Berechnungen. Parallel stellte die Aufklärung des Korrosionsmechanismus einen wesentlichen Teil des Projektes dar, da mit dem Verständnis auch dessen Beherrschung einhergeht. Insbesondere bieten die Schadensfälle der Vergangenheit und die während der Projektlaufzeit auftretenden Schäden die Möglichkeit den Korrosionsfortschritt mit den Einflussparametern wie Temperaturführung, Gasströmungsgeschwindigkeit, Wärmeübertragung und Kühlung zu korrelieren. Auf Grundlage des erarbeiteten besseren Verständnisses der Ursachen und Wirkung der verschiedenen Einflussparameter konnte dann die Beschichtung bzw. der Additiveinsatz gezielt optimiert und der Bereich eingegrenzt werden, um den extremen Korrosionsbedingungen entgegen zu wirken. Die klassischen Hochtemperaturkorrosionsschutzschichten auf Basis von Al oder Cr bieten keinen Schutz vor Vanadatkorrosion. Vielversprechender ist der Ansatz Silizium in der Randzone anzureichern. Auch die reaktiven Elemente Mg oder Ca können direkt an der Werkstoffoberfläche wirken. Wenn NaVO_3 auftritt, können sich die Mg- und Ca-Oxide damit verbinden und das Auftreten flüssiger Phasen verhindern bzw. hinauszögern. Daneben haben sich in oxidierender Atmosphäre bei Untersuchungen am Dechema Forschungsinstitut Karbidschichten als sehr widerstandsfähig gegen Vanadatkorrosion erwiesen [1]. Daher wurden auch Karbidschichten insbesondere Chromkarbidschichten untersucht, die mittels Diffusionsverfahren aufgebracht werden konnten. Bei der Applikation von Korrosionsschutzschichten sollten die klassisch bereits eingesetzten Stähle weiterhin verwendet werden. Der Grundwerkstoff weiterhin wurde gemäß den mechanischen Anforderungen ausgewählt und die Schutzschicht im Hinblick auf die Korrosionsbeständigkeit optimiert. Eine wirksame Beschichtungsmaßnahme bestand in der Anreicherung der für den Korrosionsschutz wirksamen Elemente in der Oberflächenzone des eingesetzten Werkstoffs. Dies kann über

Diffusionsverfahren realisiert werden. Mit Hilfe des Pulverpackverfahrens wurden die einzudiffundierenden Elemente auf der Werkstückoberfläche abgeschieden und konnten über Festkörperdiffusion zu der erwünschten Anreicherung in der Werkstoffrandzone führen. Die Dicke der Diffusionsschichten liegt je nach Erfordernissen und Werkstoff in der Regel zwischen 30 µm und 300 µm. Eine weitere Variante der Diffusionschichten ist das Slurry Coating, das auch in der Anlagenindustrie seine Anwendung findet und für die großen Abhitzkessel als besser geeignet eingeordnet wurde. Hierbei wird klassisch meist eine Emulsion Binder und Aluminiumpulver auf die zu beschichtenden Werkstückoberfläche aufgetragen und einer Wärmebehandlung unterzogen. Bei Temperaturen oberhalb von 600 °C erfolgt während einer Glühdauer von einigen Stunden eine Eindiffusion der metallischen Elemente aus dem Slurry in die Werkstoffrandzone. Es wurde untersucht, wie sich Al- und Si-reiche Schichten durch dieses Verfahren aufbringen ließen, dabei wurden giftige Verbindungen wie Chromphosphate ausgeschlossen, die in herkömmlichen Beschichtungen verwendet werden. Die meisten technischen Lösungen für den Korrosionsschutz bei hohen Temperaturen gehen von der Aufbringung einer Schutzschicht vor dem betrieblichen Einsatz aus. Im vorliegenden Projekt wurde jedoch auch die Möglichkeiten eines Korrosionsschutzes bei beste-

henden „Alt“-Anlagen ausgelotet werden bzw. während des laufenden Betriebs untersucht und entwickelt werden. Zunächst wurde das vielversprechendste System im Betrieb bei Yara getestet, hierbei stand Lurgi für verfahrenstechnische Fragen zur Verfügung. Insbesondere musste geklärt werden, an welcher Stelle die Beschichtung aufgebracht werden musste. Nach dem Betriebsversuch erfolgte die Zerlegung und Inspektion einer Rohrwendel bei der Fa. Borsig (Yara/Borsig) mit anschließender Untersuchung der Rückstände und der Korrosionsprodukte (DFI). Das Ziel war, die Abhitzekessel auch nach der Fertigstellung beschichten zu können. Neben dem Diffusionsverfahren sind z.B. das thermische Spritzen und das Auftrag-schweißen geeignete Methoden zur Applikation von Schutzschichten, die jedoch in den Rohrwendeln eines Abhitzekessels nicht eingesetzt werden können und daher ausgeschlossen wurden. Mit der Anwendung der vorgesehenen Diffusionsmethoden konnten technisch und wirtschaftlich realisierbare Möglichkeiten geschaffen werden, um entsprechend wirkungsvolle Schutzschichten in bestehenden Anlagen aufzubringen. Die Wirksamkeit der Beschichtungen wurde zunächst in Laborversuchen untersucht. Parallel musste an einem Abhitzekessel geprüft werden, welcher Bereich beschichtet werden muss. Dies geschah durch eine Untersuchung an den Rohrwendeln zur Bestimmung/Eingrenzung des

geschädigten Bereichs (Yara, Borsig). Es war zu klären, wie solch ein Beschichtungsprozess mit standardmäßig durchgeführten Beizvorgängen und Wärmebehandlungen kombiniert werden konnte (Borsig/Yara), um bestehende Anlagen nachzurüsten bzw. die Beschichtung im Betrieb erneuern zu können. Eine Aufgabe der Firma Air Liquide war die Einschätzung der Umsetzung und wirtschaftlichen Machbarkeit der Beschichtung sowie technischen Übertragbarkeit auf andere Prozesse und neue Technologien. Am Ende des Projekts fand bei Yara ein Betriebsversuch mit Beschichtungen statt.

Ergebnisse

Die Projektpartner haben ein besseres Verständnis der während der partiellen Oxidation ablaufenden Korrosionsmechanismen erzielt und mit der wissenschaftlichen Gemeinschaft diskutiert. Für eine tiefgehende Diskussion wird auf vier Publikationen in wissenschaftlichen Zeitschriften verwiesen [2-5]. Die Korrosionsbedingungen wurden auf die Einflüsse der Partialdrücke sowie der Rohölzusammensetzungen erweitert.

Diese erweiterten Untersuchungen können auch in anderen Industriezweigen mit ähnlichen Korrosionsproblemen, die z.B. durch Schweröle, die V enthalten, in Schiffsmotoren oder Flugzeugturbinen verursacht werden, Anwendung finden. Auch bei der direkten Kohlevergasung sind die Ergebnisse nutzbar.

Eine Lösung für den überwiegenden Korrosionsangriff wurde gefunden. Alternative Materialien müssen genügend Cr oder Al enthalten. Aus Kostengründen ist es sinnvoll billigere Materialien mit geringem Cr-Gehalt mit Al-haltigen (gegen Sulfidierung) und Si-haltigen (gegen Vanadium induzierte Korrosion) Schichten zu versehen. Eine Kombination von beiden Elementen, aufgebracht die durch die Slurrymethode, wurde entwickelt. Dort, wo keine Coatings möglich sind, wird die Zugabe von MgO empfohlen.

Die wichtigste und zugleich nützlichste Errungenschaft für die Industriepartner war die Entwicklung einer Beschichtungsroute für einen ganzen Wärmetauscher (Abbildung 4.1.9.2). Coatings wurden im industriellen Maßstab mit der Slurrymethode aufgebracht. Diese ist sehr kostengünstig und an den REACH-Standard angepasst. Auch für die wissenschaftlichen Partner sind diese Ergebnisse von sehr großer Bedeutung, da es gelungen ist innerhalb kürzester Zeit eine Beschichtung vom Labormaßstab in eine industrielle Fertigung zu über-

führen. Die Organisation und die Koordination eines solchen Prozesses sind auch für andere Verfahren und deren Aufskalieren von Bedeutung.

Alle diese Erfolge reduzieren durch Erhöhung der Lebensdauer der Wärmetauscher die Materialkosten für deren Produzenten und Nutzer. Die Anwendungsgebiete für solche Wärmetauscher können ebenfalls ausgeweitet werden. Die Beschichtungen erlauben generell höhere Temperaturen, aggressive Prozessumgebungen oder Rohstoffe. Dies wurde im Rahmen des VAN-TOM-Projekts zum ersten Mal in industriellem Maßstab demonstriert.

Verwertung

In dem Projekt wurde die Korrosion von Abhitzekesselrohren durch Aschen untersucht. Diese Aschen fallen im partiellen Oxidationsprozess von Schwerölen an und lagern sich auf den im Vergleich zum Gasstrom kalten Rohroberflächen ab.

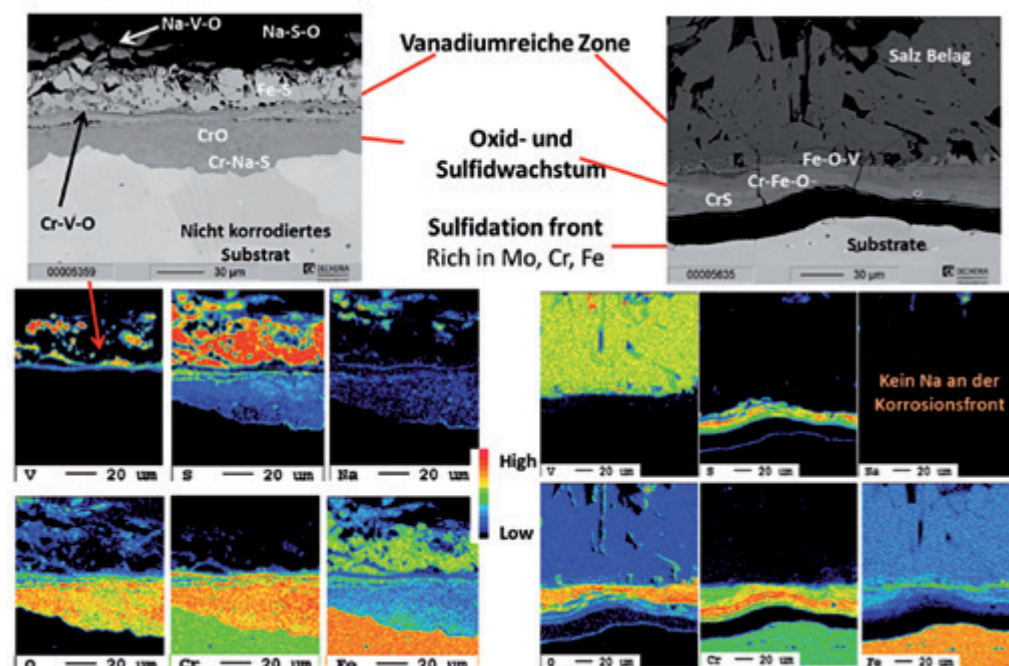


Abbildung 4.1.9.1 zeigt den Querschliff des Korrosionsangriffs auf einen 18% Cr-Stahl bei gleichen Vanadatsalzbelägen ($\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ (40 gew.%) nach 100h bei 600 °C; einmal bei hohen Sauerstoffpartialdrücken (links) sowie bei reduzierender Atmosphäre mit H_2S rechts.



Abbildung 4.1.9.2 Aufbringung des Slurrys auf den Abhitzekessel; Coating direkt nach dem Aufbringen

In dem Projekt wurde ein deutlich verbessertes Verständnis des zugrunde liegenden Korrosionsprozesses entwickelt. Zudem wurden die Ergebnisse bei sechs verschiedenen Konferenzen, sowie auf der Leitmesse der chemischen Industrie „Achema“ vorgestellt.

Auf Basis der Erkenntnisse wurde technisch ein Beschichtungsansatz deutlich in Richtung Industriereife weiterentwickelt und es konnte ein Up-scaling des Beschichtungsprozesses zur Innenbeschichtung von ca. 2 m breiten und ca. 8 m hohen Rohrwendeln erfolgreich umgesetzt werden. Hierfür wurde in enger Zusammenarbeit mit der Wirtschaft insbesondere den Unternehmen Tubetec, Borsig, Lurgi, Kopchina und Yara ein

Prozess entwickelt der das Beschichtungsverfahren als Innenbeschichtung für Rohre und Anlagenteile auch für die Zukunft industriell umsetzbar macht.

Hinsichtlich der wissenschaftlichen Verwertung wird das Verständnis für Korrosionsvorgänge in Salzschmelzen bei hohen Temperaturen in Zukunft vertieft in einem erfolgreichen Horizon 2020 EU-Antrag „Raiselife“ [7], indem das Verhalten von Werkstofflösungen in Nitrat-Salzschmelzen untersucht wird, die als Wärmetransportmedium in Solartürmen fungieren sollen. Die Antragstellung wurde auch dadurch möglich, dass auf erarbeitete Methoden und Erkenntnisse aus „VANTOM“ zurückgegriffen werden konnte.

Literatur

- [1] Projekt EKOBAG, Entwicklung von Beschichtungssystemen für Kolbenböden von Großdieselmotoren, Deutsche Bundesstiftung Umwelt – DBU, 01.09.2003 – 31.08.2005. https://www.dbu.de/projekt_19897/01_db_2409.html
- [2] Montero, X.; Galetz, M. C.: Vanadium-Containing Oil Ash Corrosion of Boilers Under Oxidizing and Syngas Atmospheres. *Oxid. Met.* 2015, 83 (5–6), 485–506. <https://doi.org/10.1007/s11085-015-9527-6>
- [3] Montero, X.; Galetz, M. C.: Inhibitors and Coatings against Vanadate-Containing Oil Ash Corrosion of Boilers. *Surf. Coatings Technol.* 2016, 304, 211–221. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.07.034>
- [4] Montero, X.; Galetz, M. C.: Coatings for Boiler Components Exposed to Vanadium-Containing Oil Ash in Oxidizing Atmosphere. *Oxid. Met.* 2017, 87 (5–6), 717–727. <https://doi.org/10.1007/s11085-017-9744-2>
- [5] Montero, X.; Galetz, M. C.: Effect of Different Vanadate Salt Composition on Oil Ash Corrosion of Boilers. *Oxid. Met.* 2018, 89 (3–4), 395–414. <https://doi.org/10.1007/s11085-017-9795-4>
- [6] Montero, X.; Galetz, M. C.: Sulfate–Vanadate-Induced Corrosion of Different Alloys. *Oxid. Met.* 2018, 89 (3–4), 499–516. <https://doi.org/10.1007/s11085-017-9831-4>
- [7] www.raiselife.eu

4.1.10 Projekt TS-Protect – Thermisch gespritzte und solvothermal verdichtete Schutzschichten in Müllverbrennungsanlagen und Biomassekraftwerken, FKZ 03X3569A

Einleitung

Die thermische Verwertung von Biomasse bildet einen wesentlichen Anteil der erneuerbaren Energien für die Produktion von Wärme und Strom. Hierin einbezogen sind auch Siedlungs- und Gewerbeabfälle, die als Brennstoffe in Müllverbrennungsanlagen (MVA) und Müllheizkraftwerken (MKW) energetisch verwertet werden. In 2013 erzeugte jeder Haushalt in Deutschland im Schnitt 617 kg Müll, etwa 136 kg mehr als der EU-Durchschnitt [1]. Trotz ständig steigender Verwertungsquoten im Bereich des stofflichen Recycling ist das thermisch zu verwertende Müllaufkommen auch in den vergangenen Jahren nicht gesunken [2].

Diese Anlagen werden perspektivisch auch langfristig eine wichtige Funktion bei der Abfallentsorgung und Energiegewinnung beibehalten. Sinkende Energieerlöse werden für Stromerzeuger in Deutschland jedoch zunehmend zu einem Problem. Die Effizienzsteigerung von Verbrennungsanlagen ist daher ein Kernaspekt für deren Betrieb, welche am besten über eine Erhöhung der Dampfparameter erreicht werden kann. Damit erhöht sich jedoch auch die Gefahr verstärkter Heißgaskorrosion. Durch aggressive Rauchgase (z.B. hohe Cl-Gehalte) sind Müllheizkraftwerke mit ihren wirkungsgradbedingt höheren Temperaturen und Drücken an/in den Wärmetauscher-Systemen im Besonderen korrosions- und verschleißgefährdet. Korrosionsschäden sind für mehr als 70 % der Anlagenstillstände verantwortlich. Für die Behebung dieser Schäden sind bis zu 30 % des jährlichen Instandhaltungsbudgets erforderlich, entsprechend etwa 10 % vom Jahresumsatz [3].

Der effiziente Schutz der Wärmetauscher zur Lebensdauererhöhung ist somit ein wichtiges Kernelement für den wirtschaftlichen und ressourcenschonenden Betrieb dieser Anlagen. Ferner müssen auch bislang ungeschützte Wärmetauscher-Elemente korrosionsgeschützt werden, um längere Kessel-Reisezeiten zu ermöglichen und Wartungsdauer und -aufwand zu minimieren. Nach heutigem Stand der Technik werden zum Schutz vor Korrosion vorwiegend Auftragsschweißungen mit Nickelbasislegierungen durchgeführt. Diese sind aufwändig und teuer. Sie unterliegen korrosiv bedingten Abzehrungsraten, die je nach Einbaulage/-ort

unterschiedlich sind, jedoch auch in einem kalkulierbaren bzw. im Rahmen von Inspektionsmaßnahmen gut überprüfbar ausmaß. Dennoch besteht immer die Gefahr schnellerer Abzehrungsraten und lokaler Schädigung der elektrochemisch unedleren Stahlrohre durch direkte und durch Unterkorrosion.

Ziel des Vorhabens TS Protect war es daher, Schutzschichten zu entwickeln, die einen wesentlich erhöhten Korrosionsschutz bei gleichzeitig reduziertem Materialeinsatz ermöglichen. Dies sollte durch die Entwicklung und Anwendung hoch korrosionsstabiler Keramikschichten erreicht werden, die über spezielle Vorbehandlungsmethoden (solvothermale Prozesse) in ihren Eigenschaften verändert und optimiert werden.

Projektbeschreibung

Zur Umsetzung der Ziele des Vorhabens wurden entsprechende thermisch gespritzte Schutzschichten entwickelt und untersucht. Die untersuchten Schutzschichten bestehen aus korrosionsfesten Keramikschichten auf Basis von Zirkon- oder Aluminiumoxid, die nach dem Applizieren einer ebenfalls korrosionsbeständigen Metallschicht (Nickelbasislegierungen als Zwischenschicht auf die Wärmetauscherrohre aufgebracht werden. Einer der Entwicklungsschwerpunkte lag hierbei in der Untersuchung und Umsetzung eines solvothermalen Effektes, der bei früheren Arbeiten für solche Schichtsysteme in Cl-haltigen Atmosphären festgestellt werden konnte [4]: Thermisch gespritzte Keramikschichten weisen immer eine gewisse Restporosität auf. Diese ist einerseits vorteilhaft, weil sich bei geeigneter Ausprägung dieser Restporosität die Thermowechselbeständigkeit steigern lässt. Andererseits besteht die Gefahr, dass korrosive Spezies über diese Porosität leichter bis zum Grundwerkstoff durchdringen können und so zu dessen Schädigung führen. Der solvothermale Effekt führt, ausgehend von der Ni-Basis Zwischenschicht, zu einer Verdichtung der keramischen Außenschicht und verbessert deren Haftung und Mediendichtigkeit [5].

Dieser Wissenstand war Ausgangspunkt der Untersuchungen und Entwicklungen im Rahmen von TS Protect. Es waren jedoch Aufgaben zu lösen, um das noch unzureichende Wissen über den solvothermalen Effekt

selbst verbessern und noch vorhandene, bekannte Unzulänglichkeiten dieser Schichtsysteme im Hinblick auf deren Zuverlässigkeit und Langzeitstabilität im Betrieb überwinden zu können. Es mussten daher eingehende Untersuchungen erfolgen, um den Wissenstand zu erweitern und die Schichtqualität schrittweise zu verbessern. Diese Arbeiten erfolgten sehr intensiv durch Entwicklung und Herstellung von gezielt veränderten und kombinierten Schichtkombinationen unter Variation der Zusammensetzung der Ni-Basis Zwischenschichten und der keramischen Außenschichten, umfangreichen labortechnischen Untersuchungen zum Solvothermalprozess und den Schichteigenschaften sowie der begleitenden Anpassung der Beschichtungsparameter. Simultan wurden die entwickelten Schichtsysteme in Form von beschichteten Sonden in-line im Kraftwerksbetrieb eingesetzt und untersucht.

Für diese Aufgaben bildete das im Vorhaben kooperierende **Projektkonsortium** die gesamte Wertschöpfungskette in idealer Weise ab, beginnend bei der Herstellung von Wärmetauscher-Rohren (Rohrwerk Maxhütte GmbH, RMH) über die Veredelung und Untersuchung von Grundwerkstoffen und Oberflächen (Deutsche Edelstahlwerke GmbH, DEW; Fraunhofer UMSICHT; Ludwig-Maximilians-Universität München, LMU) bis hin zur Anlagenberatung, -planung, -bau (Martin GmbH) und den Betrieb der Anlagen (Zweckverband Müllverwertung Schwandorf, ZMS). Diese Konstellation ermöglichte eine industriennahe Bearbeitung der Forschungs- und Entwicklungsaufgaben der beiden Forschungseinrichtungen UMSICHT und LMU und den kontinuierlichen in-situ Einsatz von Sonden für Beständigkeitstests direkt im Müllkraftwerk in Schwandorf. Im Kraftwerk der ZMS, bei dem die In-situ-Versuche durchgeführt wurden, wird mit höheren Dampfparametern von **72 bar/ 410°C** gearbeitet als die in vergleichbaren MVA üblichen 40 oder 65 bar/ 410°C.

Mit diesen Untersuchungen sollte das Gesamtziel des Vorhabens erreicht werden, das eine nachhaltige Verbesserung des noch unzureichenden Korrosionsschutzes in MKW mit ihren aggressiven Gas- und Aschezusammensetzungen bei gleichzeitig ressourcenschonendem Materialeinsatz ermöglicht.

Ergebnisse

Die umfangreichen Untersuchungen führten zu deutlichen Verbesserungen von Schichteigenschaften über die entwickelten Schichtverbunde. Dies bezieht sich sowohl auf labortechnisch ermittelte Charakteristika als auch im Einsatz bei den herausfordernden Bedingungen der Hochtemperaturkorrosion im MKW. Die im Vorhaben gewonnenen Erkenntnisse sind umfangreich. Im Folgenden sind die wichtigsten zusammengefasst:

Wesentliche technologische Schichteigenschaften können durch die vorgenommenen Beschichtungs- und Behandlungskonzepte positiv beeinflusst werden. Dazu gehören insbesondere eine mehr als verdoppelte Schichthaftung (Haftzugversuche gem. DIN EN ISO 4624), erhöhte mechanische Festigkeit (Härte (Vickers), Handhabungstests (Fall aus 2 m Höhe, Stoßbeanspruchung, Ziehen über scharfe Kanten, Hochdruckwasserreinigung), eine hohe Korrosionsstabilität und sehr gute Thermowechselfestigkeit (anwendungsnah durchgeführt mit 75 K/min).

Das Verständnis der solvothermalen Genese und Synthese an den Schichtsystemen, insbesondere im Zusammenwirken mit unterschiedlichen Reagenzien und im in-situ Einsatz, wurde erweitert (siehe Abbildung 4.1.10.1). In Laborexperimenten an beschichteten Stahlzylindern (Durchmesser: 2 cm, Höhe: 1 cm) ist eine Verdichtung ohne nachweisbare Beteiligung der Elemente des Bondcoats (Ni, Cr, Mo) zu beobachten [7]. Als Er-

gebnis der in-situ Versuche findet sich im Topcoat eine schmale, nahezu amorphe Schicht. Sie enthält im Wesentlichen Chrom und Zink. Im gesamten verdichteten Bereich finden sich bei hohen Temperaturen wie im Verbrennungsbereich Chrom, Zink, Stickstoff, Sauerstoff und weniger Zirkonium, im amorphen Saum sogar erheblich weniger Zirkonium. Chrom wird aus dem Bondcoat in den Topcoat transportiert. Zink, lokal bis zu Konzentrationen von 20%, und Stickstoff entstammen den Rauchgasen der MVA. Sauerstoff wird u.a. beim thermischen Spritzprozess eingetragen. Bei niedrigen Temperaturen um 350°C im Bereich der bislang ungeschützten Wärmetauscher tritt nach ca. 21 Tagen eine Verdichtung ohne Chromtransport ein, die mit einer Härtesteigerung um 20 HV einhergeht.

Ein Schichtaufbau aus nahtlosem Stahlrohr (1.0305) mit einer modifizierten Nibasit 625-P-Variante (DEW) in Kombination mit keramischen Topcoat aus Yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid 8YSZ (92 Gew.-% ZrO_2 ; 8 Gew.-% Y_2O_3) hat sich nach Auswertung und Untersuchung der verschiedenen Kombinationen als die hinsichtlich Härte, Schichthaftung, Verdichtung und thermischem Ausdehnungskoeffizienten am besten geeignete Materialkombination erwiesen [8]. Die Variation der Materialzusammensetzung durch Umschmelzen des Bondcoats führte zu weiter verbesserter Haftung zwischen Grundwerkstoff und keramischer Deckschicht. Im Wesentlichen wurden dabei der Chromgehalt und geringfügig derjenige von haftvermittelnden Elementen variiert.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die entwickelten Keramiksichten eine sehr hohe, den etablierten, rein metallischen, auftragsgeschweißten Schichtsystemen deutlich überlegende Korrosionsstabilität aufweisen. Es muss jedoch auch konstatiert werden, dass im In-line Einsatz der Sonden immer wieder auch lokal begrenzter, korrosiver Angriff auftrat. Aufgrund des vorliegenden Gesamtbildes der Ergebnisse sind diese offensichtlich durch optisch nicht erkennbare Schichtfehler (Rissbildung, größere Poren) verursacht, die schon während des Beschichtungsprozesses entstehen.

Verwertung

Wesentliche Schichteigenschaften und der Korrosionsschutz wurden durch das entwickelte Schichtsystem und die solvothermale Behandlung erheblich verbessert. Beim Einsatz im MKW kann durch die Verwendung solcher Rohre anstelle von auftragsgeschweißten Systemen im Langzeitbetrieb ressourcenbezogen folgendes Potential angegeben werden:

- Materialeinsparung: 67% absolut, 84% des eingesetzten INCONEL
- Ersatz kritischer/ teurer Metalle Nickel, Niob und Molybdän [6]
- 85% weniger Transportgewicht

Im wissenschaftlichen Bereich werden die gewonnenen Erkenntnisse unmittelbar eingesetzt. Der Einsatz des Schichtsystems im MKW wird jedoch vom Betreiber als noch zu kritisch bewertet, da das potentielle Vorhandensein von Schichtfehlern zu sehr schnellem Versagen führen kann. Dies würde im Vergleich zu den „vorhersagbaren“ Abzehrungsraten auftragsgeschweißter Schichten zu unkalkulierbaren Risiken führen. Demnach führt kein Weg daran vorbei, die Zuverlässigkeit des Beschichtungsvorgangs weiter zu steigern und die Methoden zur Detektion potentieller Schichtfehler anzugeben, welche den Zuverlässigkeitsnachweis ermöglichen.

Mit einer wirtschaftlichen Verwertung des modifizierten Bondcoats wird gerechnet, da sich das Feld der Anwendbarkeit weit über die hier betrachteten Müll- und Biomassekraftwerke hinaus erstreckt. Dort wo hohe Temperaturen und Temperaturwechsel (z.B. Turbinenschaufeln) oder hoher Verschleiß und Erosion in Kombination mit korrosiven Bedingungen vorherrschen (z. B. Walzen, Motoren- und Pumpenbauteile, Werkzeuge), können die entwickelten Schichtsysteme einen verbesserten Schutz bieten.



Abbildung 4.1.10.1 Schichtkombination auf Wärmetauscherrohr (links), beschichtete Massivproben im Laborversuch (Mitte) und Sondenrohre für in-line Untersuchungen vor (unbeschichtet, rechts oben) und nach dem Kraftwerkseinsatz (aschebelegt, rechts unten).

Literatur

- [1] Statistisches Bundesamt Wiesbaden, Mitteilung 06/2015
- [2] Umweltbundesamt, Siedlungsabfälle/Haushaltsübliche Siedlungsabfälle: <https://www.umweltbundesamt.de/daten/ressourcen-abfall/abfallaufkommen#textpart-3>, 26.10.2018; zuletzt aufgerufen 15.7.2019
- [3] Adams, B. M. E.; Périlleux, M.: Design Features to Avoid High-Temperature Corrosion in MSW Boilers, in M. Born (Hrsg.): Dampferzeugerkorrosion, Teil 2, Saxonia Standortentwicklungs- und -verwaltungsgesellschaft mbH, Verlag Wagner, Großschirma, 2005, S. 247–260. <https://www.tib.eu/de/suchen/id/TIBKAT%3A502560509/Dampferzeugerkorrosion-Teil-1-Stand-der-Kenntnisse/>
- [4] Bendix, D.; Tegeder, G.; Crimmann, P.; Metschke, J.; Faulstich, M.: Development of Thermal Sprayed Layers for High Temperature Areas in Waste Incineration Plants. In *Materials and Corrosion*; John Wiley & Sons, Ltd, 2008; Vol. 59, pp 389–392. <https://doi.org/10.1002/maco.200804120>
- [5] Fehr, T.; Ye, Y.; Wolf, G.; Weih, C.; Faulstich, M. Ein Neues Verfahren Zur Optimierung Oxidkeramischer Schutzschichten. In *Wissenschaftliches Kolloquium: Moderne Beschichtungen zum Verschleißschutz von Werkzeugen*, Nürnberg, DE, 19. Jan, 2012; Bayerischer Forschungsverbund ForLayer; Dornier PrintConcept: Sulzbach-Rosenberg, 2012; S. 51–78. ISBN 978-3-981-03916-0. <https://www.tib.eu/de/suchen/id/tema%3ATEMA20130503622/Ein-neues-Verfahren-zur-Optimierung-oxidkeramischer/>
- [6] Kara, H.; Kooroshy, J.; Willis, P.; Tzimas, E.; Moss, R.: Critical Metals in Strategic Energy Technologies Assessing Rare Metals as Supply-Chain Bottlenecks in Low-Carbon Energy Technologies.; Publications Office of the European Union, 2011. <https://doi.org/10.2790/35600>
- [7] Müller, D.; Wöllmer, S.; Aßbichler, D.; Murer, M.; Heuss-Aßbichler, S.; Rieger, K.; Hill, H.; Härtel, C.; Masset, P.: High Temperature Corrosion Studies of a Zirconia Coating: Implications for Waste-to-Energy (WTE) Plants. *Coatings* 2016, 6 (3), 36. <https://doi.org/10.3390/coatings6030036>
- [8] Wöllmer, S.; Förg, A.; Schuster, S.; Masset, P. J.: Solvothermal Modified Layers against High Temperature Corrosion. *Mater. Sci. Forum* 2015, 825–826, 621–627. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.825-826.621>

4.1.11 Projekt KORSIKA – Korrosionsfeste Sinterverbindungstechnologie für korrosionsgefährdete Anwendungen; FKZ 03XP0058A

Einleitung

Die Leistungselektronik stellt für die Erreichung der ambitionierten Klima- und Umweltziele eine unverzichtbare Schlüsseltechnologie dar und ist deshalb Gegenstand zahlreicher weltweiter Entwicklungsaktivitäten. Gleichwohl zeigt auch eine Vielzahl^{1,2} an Untersuchungen und Studien, dass eine der häufigsten Ausfallursachen bei z.B. Windkraftanlagen auf Defekte bei elektronischen Komponenten zurückzuführen ist. Besonderes Augenmerk wird auf die Steigerung der Zuverlässigkeit leistungselektronischer Systeme vor allem bei regenerativen Energieanwendungen mit hoher Ressourceneffizienz gelegt. Um die z.B. für offshore Windkraftanlagen geforderte Lebensdauer von bis zu 40 Jahren unter extremen Umweltbedingungen zu erreichen, müssen neue Verbindungstechniken für die aktiven leistungselektronischen Verbindungen entwickelt und qualifiziert werden.

Bei der Betrachtung und Bewertung der Lebensdauer bezogenen Zuverlässigkeit von Komponenten und Produkten müssen unterschiedliche Faktoren berücksichtigt werden. Studien zeigen, dass elektrochemische Korrosion sowie Elektromigrationseffekte wie auch Kontakt- und Stressinduzierte Migration zu den häufigsten Ausfallmechanismen gehören. Neben der Temperaturbelastung und der mechanischen Belastung wird die Feuchte als Grund für Ausfälle für leistungselektronische Komponenten gesehen.³ Trotzdem wird Feuchte aktuell in den Belastungstests kaum berücksichtigt. Die Feuchtebeanspruchung wird umso kritischer mit steigendem Salzgehalt, wie sie im Offshore-Bereich gegeben ist. Um die Zuverlässigkeit leistungselektronischer Komponenten zu erhöhen, soll Sinter-Silber als Verbindungsmaterial verwendet werden. Im Vergleich zu Lotwerkstoffen können höhere Lebensdauern erzielt werden, allerdings ist der Einfluss von Feuchte auf die Zuverlässigkeit von Sinter-Silberverbindungen noch nicht ausreichend untersucht. Bei Silber-Ionen wirken bereits dünne adsorbierte Feuchtefilme aufgrund der guten Hydrolysierbarkeit, wie sie ab ca. 70% rel. Feuchte auftreten, korrosionsauslösend. Nicht bekannt ist der Einfluss von prozessbedingten Verunreinigungen, die nicht auszuschließen sind. Abhängig von dem bei der Fertigung angewandtem Druck unterscheiden sich

Sinterverbindungen stark in ihrer Porosität. Neben den Prozessparametern sind Oberflächenfinishes von großem Interesse. Stand der Technik ist es, dass Sintern auf Au, Ni/Au und Ag möglich ist. Das Sintern auf Cu bedarf vor allem für große Verbindungs-Flächen noch grundlegender Untersuchungen hinsichtlich der Verbindungsbildung und des Einflusses von Sinteratmosphäre. Ein wichtiges Forschungsthema für Silbersinterverbindungen ist das Zusammenspiel von Porosität, Oberflächenfinish und Umgebungsbedingungen. Die Reaktionsmechanismen sind u.a. von den Dekapierungsmitteln der Ag-Partikel abhängig, die die diffusive Interaktion ermöglichen. Rückstände aus diesen Reaktionen sind bisher nicht bekannt und untersucht, hier liegt analytisch der Hauptfokus des Projektansatzes, um die folgende Korrosionsstabilität zu garantieren.

Projektbeschreibung

Zur Steigerung der Lebensdauer von leistungselektronischen Aufbauten, hat sich die Silbersinterertechnologie als besonders vielversprechende zuverlässige Verbindungstechnik herausgestellt. Sie hat das Potential, die etablierten Löttechniken in besonders beanspruchten Applikationen zu ersetzen, jedoch ist mit der Einführung einer neuen Technologie auch das Risiko verbunden, neue Schädigungsmechanismen und Alterungseffekte zu generieren. Das vorliegende Projekt befasst sich besonders mit dem hohen Risiko von Korrosionserscheinungen als Auslöser für lebensdauerbegrenzende Faktoren bei der Verwendung von Silbermaterialien. Ziel des Vorhabens KorSika ist eine fokussierte Betrachtung zur Erarbeitung eines tieferen Verständnisses zu den Korrosionsbedingungen, -effekten und -einflüssen bezüglich der verwendeten Sinterpasten und deren Fügepartnern. Dabei wird auch ein möglicher Einfluss der Fertigungsprozesse bezüglich eingetragener Verunreinigungen bzw. Verschleppungen analysiert, um gegebenenfalls geeignete Abhilfemaßnahmen zu entwickeln. Des Weiteren sollen erstmalig Prüfkonzepte für die „Korrosivität“ der neuen Zusatzwerkstoffe erarbeitet werden. Durch die extremen Umweltbedingungen im Offshore-Bereich ist nachweislich^{1,2} mit einer sehr hohen Feuchtebelastung zu rechnen, die eine stark korrosive Umgebung für die elektronischen Baugruppen zur Folge hat. Ableitend aus dem gewonnenen Verständ-

nis und den erarbeiteten Erkenntnissen sollen Testverfahren auf Basis elektrochemischer Mess- und Analyseverfahren definiert werden, die es ermöglichen eine weitreichende Materialqualifikation auch mit Blick auf die zu erwartenden Anwendungsbereiche zu ermöglichen. Die sich daraus ableitenden Konzepte zum Korrosionsschutz bzw. zur wirkungsvollen Passivierung sind genauso Teil der Arbeiten in diesem Vorhaben, wie die Betrachtung der korrosionsfördernden Einflüsse durch die unterschiedlichen Prozessschritte. Hier ist das zentrale Ziel die Prävention vor korrosiver Degradation, wofür die Mobilitätseigenschaften von Rückständen durch ionische Leitfähigkeiten zwingend untersucht und bewertet werden müssen.

Ergebnisse

In dem Projekt wurden zu Beginn die einzelnen Fehlermechanismen auf Komponentenebene untersucht. Dabei wurde eine gesonderte Untersuchung der Silbersinterverbindungen durchgeführt, um mögliche Wechselwirkungen mit anderen Komponenten auszuschließen. Die Verwendung von elektrochemischen Messmethoden ermöglicht eine umfassende Untersuchung der Korrosionsaffinität der Komponenten. Ein Vorteil der Messungen ist die Möglichkeit zur Varianz der Medien. Kombiniert mit klassischen Testmethoden wie dem Surface Insulation Resistance Test ist eine umfassende Bewertung des Verbindungsmaterials möglich. Im Projektverlauf wurden unterschiedliche Inhibitor Systeme entwickelt und auf ihre Wirksamkeit hin bewertet. Das Ziel der Inhibitoren ist, die Korrosionsaffinität zu vermindern um den Betrieb des Leistungselektronik-Moduls für im besten Fall 40 Jahre zu gewährleisten. Anschließend wurden die Untersuchungen erweitert und auf die Substratebene übertragen, wodurch eine

anwendungsnahe Testdurchführung ermöglicht wird. In dieser Projektphase standen passive Auslagerungen im Vordergrund, wobei eine Varianz der Testbedingungen erfolgt ist. Im Anschluss an die Auslagerungen wurden klassische Analytische Methoden wie Ionenchromatographie oder metallografische Querschliffe verwendet, um ein umfassendes Bild der auftretenden Fehlermechanismen zu erhalten. Dabei wurden die Testbedingungen variiert und anwendungsorientiert ausgewählt. Die im Bereich Signalelektronik für Leiterplatten auf FR4-Basis etablierte Analyse-Methode der Ionenchromatographie wurde dabei im Rahmen des Forschungsprojekts für die Anwendung an DCB-Substraten mit unterschiedlichen Metall-Finishes modifiziert. Dies beinhaltet neben der technischen Anpassung des Analysegerätes auch die Ausarbeitung einer für diese Proben geeignete Testprozedur. In der letzten Projektphase wurden die erhaltenen Ergebnisse übertragen und in die Fertigung von Testmodulen mit einbezogen. Diese wurden abschließend aktiven Belastungstests unterzogen. Im Anschluss an diese Belastungstests wurden ebenfalls analytische Methoden zur Bewertung auftretender Fehlermechanismen verwendet.

Es konnte gezeigt werden, dass die Sinterstruktur einen maßgeblichen Einfluss auf die Korrosionsaffinität der Verbindung hat. Je poröser die Struktur ist, desto größer ist auch die spezifische Oberfläche der Porenräume und damit die Korrosionsanfälligkeit der Verbindung. In drucklos gesinterten, offenporigen Sinterverbindungen konnten mehr Korrosionsprodukte in der Porenstruktur nachgewiesen werden als im Falle von druckbeaufschlagten Sinterprozessen mit geringerem Porenanteil (Abbildung 4.1.11.1). Dadurch wird deutlich, dass als kritischer Bereich der Randbereich, welcher unter den Chips hervorsteht, identifiziert werden kann.

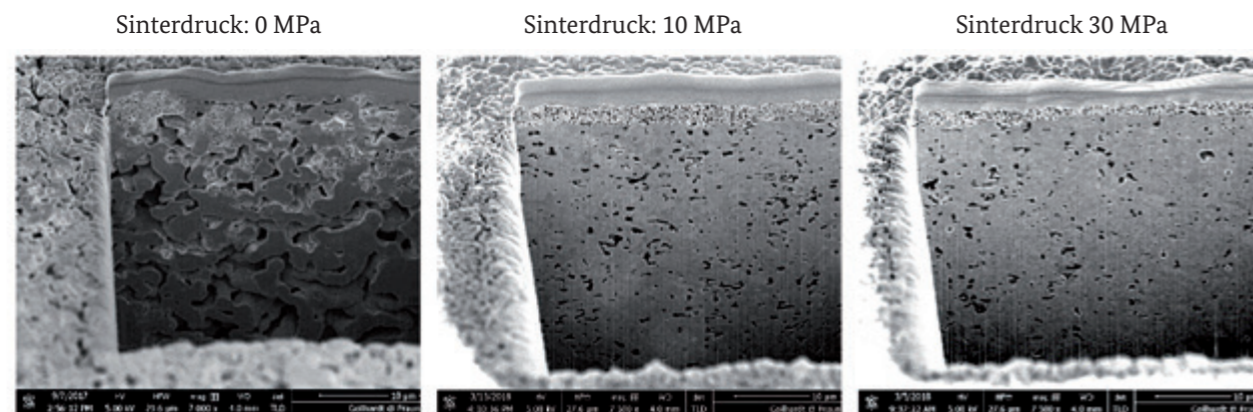


Abbildung 4.1.11.1 FIB-Schnitte an korrodierten Silbersinterschichten, welche mit unterschiedlichen Prozessdrücken hergestellt wurden, nach einer elektrochemischen Untersuchung in künstlichem Meerwasser in Anlehnung an DIN 50905.

Im Projekt wurden verschiedene Inhibitoren entwickelt und charakterisiert. Die Untersuchungen zeigen, dass bei dem vielversprechendsten Inhibitor eine Reduzierung des Korrosionspotenzials bei diesen offenporigen Strukturen um ca. 70 % möglich ist. Durch die zusätzliche oxidierende Wirkung des Reinigungssystems in dem der entwickelte Inhibitor einformuliert wurde, kann zudem sowohl die Haftung von Drahtbonds als auch die Haftung von Beschichtungen und Mold-Massen verbessert werden. Da die Analysen der aufgebauten Testsubstrate und -module gezeigt haben, dass die bei der Sinterung eingebrachte Kontamination als eher unkritisch zu bewerten ist, ist somit eine optimale Haftung des Schutzsystems entscheidend, um einer Korrosion der Substrat- und Chip-Metallisierung vorzubeugen. Eine der wichtigsten Erkenntnisse, die in dem Projekt gewonnen werden konnten ist, dass neben der Sinterverbindung allerdings auch andere in den Leistungsmodulen enthaltene Komponenten zur Korrosion neigen. Aufgrund der Eigenschaft eines Edelmetalls von Silber, neigen unedlere Metalle wie beispielsweise Kupfer oder Aluminium eher zur Korrosion. Daher müsste für eine Steigerung der gesamten Lebensdauer auch eine Verminderung der Korrosionsaffinität der unedleren Komponenten erfolgen. Die Untersuchungen auf Modulebene haben gezeigt, dass keine elektrochemische Migration zwischen den Silbersinterdepots auftritt, welche zu Frühausfällen im Feld führen würden. Beide Ausfallszenarien sind mit einer Verbesserung der Haftung des Schutzsystems auch grundsätzlich zu umgehen. Dennoch konnte gezeigt werden, dass die Silbersinterschicht auf Substratebene ohne Schutzschicht teilweise zur Korrosion neigt und Korrosionsprodukte in dieser nachgewiesen werden können. Zusätzlich zu diesen Erkenntnissen, konnte gezeigt werden, dass die Prozesse entlang der Wertschöpfungskette einen nicht unerheblichen Einfluss auf die Zuverlässigkeit der Produkte haben. Die Chippassivierungen stellen in diesem Zusammenhang einen großen Einflussfaktor dar. Zudem zeigte sich, dass ein hohes Risiko für die Zuverlässigkeit der Leistungsmodulen aus der thermo-mechanischen Belastung während der Sinterung selbst hervorgeht. So können bei ausreichend Druck und Temperatur die Polymerpassivierungen der Chips beschädigt werden (Risse, Einkerbungen, ...). Diese Schwachstellen in der Passivierung stellen Angriffspunkte für Feuchte- und Ionen-

penetration zur Chip-Metallisierung und damit Spaltkorrosion dar, die zu unzulässiger Sperrstromerhöhung führt.

Verwertung

Die ermittelten Ergebnisse bilden die Grundlage zur Bewertung der Lebensdauer von Leistungsmodulen mit Silbersinterverbindungen. Durch die untersuchten Zusammenhänge zwischen Porosität und Korrosionsaffinität können Prozessoptimierungen vorgenommen werden, um die Randbereiche mit einer geringen Porosität zu fertigen. Die im Projekt praktizierte detaillierte Bewertung der einzelnen typischen Wertschöpfungsschritte vom Verdrahtungsträger über die Generierung der Sinterverbindungen bis hin zu verkapselten Moduleinheiten konnte wertvolle Informationen zu typischen Fehlerarten und -orten liefern. Außerdem konnten deren Effekte auf das Ausfallgeschehen entsprechend des Prozessschritts aber auch zu den Nachfolgeschritten innerhalb der Prozesskette aufgedeckt werden. Aus diesem Kenntnisgewinn wurden übergreifend entsprechend des integrativen Projektansatzes Vermeidungsstrategien entwickelt und erfolgreich erprobt. Somit ermöglicht die umfassende Betrachtung der Sinterverbindungen mit ihren Wechselwirkungen eingebettet in der Wertschöpfungskette effiziente Vermeidungsstrategien, die über die Optimierung der Sinterverbindung hinausgehen. Die gewonnenen Ergebnisse dienen als eine technologische Absicherung der Sinterprozesse, die vor dem Projekt öfter als kritisch angesehen wurden. Dies ermöglicht stärkere Investitionen in neue Sinter-Produktionslinien an deutschen Standorten. Durch die im Projekt untersuchte Sinter-Technologie werden nicht nur neue Arbeitsplätze entstehen, sondern auch Materialressourcen geschont.

Des Weiteren können die anderen identifizierten Fehlermechanismen eine wichtige Grundlage für neue Forschungsansätze sein. Durch die Verwendung der Silbersinter-Technologie statt dem Lot als Verbindungsstelle müssen weitere Prozesse angepasst werden. Diese wurden teilweise übernommen, führen nun allerdings zu möglichen Ausfällen. Daher ist es notwendig die neuen identifizierten Fehlermechanismen weiter zu untersuchen und eine Möglichkeit zu finden, diese zu vermeiden.

Literatur

- [1] Jung, H.; Patzke, U.; Kühnert, K.; Renz, T.; Hahn, B.; Faulstich, S.; Lyding, P.; Rafik, K.; Pfeiffer, E.; Hogräfer, J.; Bessler, J.; Iffarth, K.: Erhöhung Der Verfügbarkeit von Windkraftanlagen. Abschlussbericht Für Das Verbundprojekt (FKZ: 0327574); BMU-Forschungsbericht. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit; 2010. <https://www.tib.eu/de/suchen/id/tema%3ATEMA201110102293/Erhöhung-der-Verfügbarkeit-von-Windkraftanlagen/>
- [2] Fischer, K.; Stalin, T.; Ramberg, H.; Wenske, J.; Karlsson, R. Investigation of Converter Failure in Wind Turbines; Elforsk report; Elforsk: Stockholm, 2012. <http://publica.fraunhofer.de/dokumente/N-349544.html>
- [3] Blaabjerg, F.; Ma, K.; Yang, Y. Power Electronics for Renewable Energy Systems – Status and Trends. In CIPS 2014; 8th International Conference on Integrated Power Electronics Systems; 2014; S. 1–11. ISBN 978-3-800-73578-5.

5 Projekte zu Katalyse und Prozessoptimierung

Bei der Umwandlung von Stoffen, also einer chemischen Reaktion, sind in der Regel verschiedene Reaktionswege möglich, bei denen unterschiedliche Energiehürden überwunden werden müssen. Katalysatoren setzen die notwendige Aktivierungsenergie herab, wodurch die erwünschte Reaktion beschleunigt oder erst ermöglicht wird und eröffnen einen alternativen, energiesparenden Weg. Der Katalysator geht dabei nahezu unverändert aus der Reaktion hervor und kann erneut eingesetzt werden.

Katalyse erschließt Wege, chemische Reaktionen so zu steuern, dass sie ressourcenschonend unter Erhöhung der Ausbeute, Vermeidung von Nebenprodukten und Senkung des spezifischen Energieeinsatzes ablaufen. Als Schlüsseltechnologie leistet sie daher einen unverzichtbaren Beitrag zur Nachhaltigkeit und Wirtschaftlichkeit chemischer Produktionsprozesse.

Mehr als 80% aller chemischen Produkte beinhalten mindestens einen katalytischen Syntheseschritt, dies verdeutlicht die große Bedeutung von Katalysatoren für alle Wertschöpfungsketten in der chemischen Industrie. Katalytische Prozesse spielen eine zentrale Rolle nicht nur in der chemischen Industrie, sondern auch bei der Rohstoffverarbeitung in Raffinerien, der Energieerzeugung und der effizienten Nutzung der Rohstoffe sowie zum Schutz von Umwelt und Klima.

Ein Beispiel ist der Einsatz von Katalysatoren im Umweltschutz, etwa als Autokatalysator zur Reinigung der Abgase. Jedoch leistet die Katalyse viel mehr und zahlreiche Produkte unseres Alltags wie Benzin, Kunststoffe, Medikamente, Kosmetika, würde es ohne Katalyse gar nicht geben oder zumindest nur in deutlich schlechterer Qualität.

Gerade für ein rohstoffarmes Land wie Deutschland kommt es darauf an, die Potentiale der Katalyse zur Steigerung der ökonomischen und ökologischen Effizienz stofflicher Umwandlungen konsequent zu nutzen. Weltweit hängen, Schätzungen der North American Catalysis Society (NACS) zu Folge, 35 % der Wirtschaft direkt oder indirekt von katalytischen Prozessen ab.¹⁸

¹⁸ North American Catalysis Society. <http://nacatsoc.org/above/what-is-catalysis/>

Die Katalyse stellt somit ein immens wichtiges Forschungsfeld für die gesamte Industrie dar.

Um die globalen Herausforderungen zu bewältigen, sind weitere wesentliche Fortschritte in der Katalysatorforschung unabdingbar. Es gilt, neue Substanzklassen für katalytische Anwendungen zu erschließen, neue Methoden zur Aufklärung der Wirkungsweise von Katalysatoren bereitzustellen, die Effizienz der Katalysatorentwicklung deutlich zu steigern und neuartige Reaktorkonzepte einzuführen. Von besonderer Bedeutung für die Erhöhung der Ressourceneffizienz sind die Bereiche Rohstoffversorgung, Erhöhung der Materialeffizienz und Prozessoptimierung.

Ein Beitrag der Katalyse zur Sicherung der Rohstoffversorgung ist zum Beispiel die Entwicklung von neuartigen sowie effizienteren Katalysatoren für die Synthese von (Basis-)Produkten auf der Grundlage von Erdöl, Erdgas, Kohle oder alternativen Rohstoffen.

Zur Erhöhung der Materialeffizienz kann außerdem der Edelmetallgehalt in Katalysatoren signifikant reduziert bzw. durch weniger kritische Metalle bzw. Nichtmetalle ersetzt werden. Weiterhin stehen die Entwicklung alternativer Syntheserouten und die Steigerung der atomaren Umsetzungseffizienz in der Synthese im Vordergrund.

Für die Optimierung katalytischer Prozesse sind Kenntnisse der Wirkungsweise des Katalysators während der Reaktion unabdingbar, wofür in situ-Messtechniken sowie theoretische Berechnungen (Modellierungen) eingesetzt werden. Maßnahmen zur Erhöhung von Katalysatorstandzeiten, d.h. dem Verbleib des aktiven Katalysators im Reaktor und die Verbesserung der Zyklisierbarkeit des Katalysators tragen wesentlich zur Prozessoptimierung bei.

Im Rahmen der Fördermaßnahme – MatRessource wurden insgesamt 10 Verbundprojekte gefördert, die sich dem Themenschwerpunkt Katalyse und Prozessoptimierung sowie Substitution von Edelmetallen zuordnen lassen.

5.1 Vorstellung der Projekte

5.1.1 Projekt PROFORMING – Ressourcen- und Energieeffiziente Reaktionen für die Chemische Industrie – PROzessinnovationen für die HydroFORMylieruNG, FKZ 03X3559A

Einleitung

Das wesentliche Ziel dieses Projektes bestand in der Entwicklung eines ressourceneffizienten Verfahrens zur Herstellung von Oxo-Produkten, einer wichtigen und wirtschaftlich sehr bedeutsamen Klasse von Plattformchemikalien, mit Hilfe von neuartigen umweltfreundlicheren Katalysatorsystemen. Dabei sollten Fortschritte bei der Hydroformylierung von Olefinen zu entsprechenden Aldehyden erreicht und so weitreichende Verfahrensinnovationen in der Chemischen Industrie realisiert werden. Die Hydroformylierung stellt die wichtigste homogenkatalytische Reaktion der Chemischen Industrie dar (> 10 Mio. t Oxoprodukte pro Jahr), so dass Prozessinnovationen auf diesem Gebiet für die gesamte Chemische Industrie bedeutsam sind. Die Prozessoptimierungen führen zu einer ressourcenschonenderen und energieeffizienteren Produktion von Oxo-Alkoholen und sind daher für die gesamte Chemische Industrie von erheblicher Bedeutung.

Übergeordnetes Ziel des Vorhabens war die Substitution von teuren Metallen der Platingruppe, insbesondere Rhodium durch alternative, gut verfügbare und umweltverträgliche Metalle. Die im Rahmen von Proforming verwendeten Metalle Iridium, Ruthenium und Eisen wurden vorher in der Hydroformylierung von Olefinen nur sehr eingeschränkt untersucht. Die bevorzugte Verwendung von Rhodium als Katalysatormetall steht im Zusammenhang mit seiner außergewöhnlichen Aktivität. So ist in der unmodifizierten Hydroformylierung mit Rhodium die Aktivität um den Faktor 1.000 höher als bei Kobalt. Um jeweils eine weitere Größenordnung verschlechtert sich gemäß Literatur und allgemeinem Stand der Technik die Aktivität gegenüber Kobalt in der Reihe Ir, Ru, Os, um schließlich mit Mn einen Wert zu erreichen, der gegenüber Rhodium um sieben Größenordnungen niedriger ist. Diese Erkenntnisse wurden in folgendem Aktivitätsschema zusammengefasst: Rh >> Co >> Ir, Ru >> Os > Pt > Pd > Fe > Ni. Diese literaturbekannten Aktivitätsrelationen zwischen Rhodium, Iridium und Ruthenium wurden in diesem Projekt ganz erheblich relativiert.

Projektbeschreibung

Die zentrale Idee beim Projekt Proforming war die Substitution von Rhodium für besonders wichtige technische Prozesse. Iridium und Ruthenium und als Fernziel Eisen sollten so modifiziert werden, dass ihr Einsatz als Katalysator wirtschaftlich wird. Es sollten zunächst Liganden und Reaktionsbedingungen für nicht Rhodium-basierte Katalysatorsysteme breit getestet werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind die Basis für die folgenden Prozesssynthesen, deren Resultate die Grundlage für die wirtschaftliche Bewertung der Verfahrensoptionen darstellen.

Ausgehend von den erhaltenen Parameterräumen wurden die Reaktionsbedingungen verfeinert. Dazu war es erforderlich, die zugrunde liegenden Teilreaktionen zu erforschen, um die geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritte zu identifizieren und optimieren zu können. Ein wichtiges wissenschaftliches Teilziel war das vertiefte Verständnis der Kinetik der beteiligten Zwischenstufen. Diese wurden mittels moderner spektroskopischer Verfahren (In-situ Spektroskopie und Operando-Spektroskopie) untersucht. Durch die Verknüpfung der experimentellen Daten mit entsprechenden Simulationsrechnungen (Computational Chemistry) wurden Reaktionsmodelle aufgestellt und überprüft, aus denen schließlich Hinweise für eine Verbesserung der katalytischen Systeme abgeleitet wurden. Die vielversprechenden Systeme wurden in einer Miniplant eingehend untersucht. Wesentlicher Bestandteil des Arbeitsplans von Proforming war das interdisziplinäre und arbeitsteilige Vorgehen, das die spezifischen und komplementären Kompetenzen der Partner optimal nutzt, um das anspruchsvolle Projektziel zu erreichen.

So wurden am LIKAT neue Liganden für die Ziel-Elemente Iridium, Ruthenium und Eisen entwickelt und in ersten Hydroformylierungen getestet. Auch Untersuchungen der neuen Katalysatoren während der eigentlichen Katalyse wurden durchgeführt. Bei Evonik lag ein Schwerpunkt auf Computational Chemistry Methoden zum Katalysatordesign, die dann wieder in das Li-

ganden Design am LIKAT eingeflossen sind. Außerdem wurden die Katalysatoren mit Hilfe von in-situ-Spektroskopie unter industriell relevanten Bedingungen untersucht. Damit ließen sich auch wertvolle Erkenntnisse über die Kinetik der Reaktion gewinnen. Diese Erkenntnisse flossen dann in den Bau der Mini-Plant an der TU Dortmund ein, in der ausgewählte neue Katalysatoren auf Iridium- und Ruthenium-Basis im kontinuierlichen Betrieb untersucht wurden. Alle Ergebnisse flossen schließlich in die Prozess-Synthese und die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung ein, bei der Evonik und Supren eng zusammengearbeitet haben

Ergebnisse

Sowohl auf Iridium- als auch auf Ruthenium-Basis konnten hoch interessante neue Katalysatoren entwickelt werden, deren Aktivitäten und Selektivitäten teil ganz erheblich über denen liegen, die die bis dahin veröffentlichte Literatur nahegelegt hatte. Speziell bei Ruthenium-Katalysatoren konnte eindrucksvoll demonstriert werden, dass die Aktivitäten nicht einen Faktor 1000 sondern nur ca. einen Faktor 10 geringer liegen. Damit liegt die kommerzielle Nutzung eindeutig in Reichweite. Entscheidend für die Belastbarkeit der Ergebnisse ist auch, dass sie nicht nur bei einem einmaligen Laborversuch erzielt wurden, sondern in der kontinuierlich betriebenen Mini-Plant bestätigt werden konnten.

Spektakulär ist sicherlich auch die Verwendung von Eisen als Zentralmetall für einen Hydroformylierungs-Katalysator. Auch wenn bei den Eisen-Experi-

menten kein kommerziell sehr bedeutendes Olefin als Ausgangs-Olefin verwendet wurde, so zeigen die Versuche doch eindrucksvoll, dass im Gegensatz zur bis dahin existierenden Lehrmeinung, dass Eisen in der Lage ist, Hydroformylierungen mit relevanten Aktivitäten und Selektivitäten zu katalysieren.

Wird es in weitem Forschungsverlauf möglich sein, die Aktivitäten von Ruthenium und vor allem auch Eisen weiter zu steigern, dann eröffnen sich exzellente Aussichten das sehr seltene und auch sehr teure Metall Rhodium zu substituieren und so von teils unsicheren Importquellen unabhängiger zu werden.

Verwertung

Die erhaltenen schönen Ergebnisse mit den Iridium- und vor allem Ruthenium-Katalysatoren konnten zu Beginn des Projekts zwar erhofft, aber auf keinen Fall erwartet werden. Auch bei Eisen-Katalysatoren konnte ein wichtiger neuer Stand der Technik geschaffen werden. Am nächsten an einer kommerziellen Verwendung sind die neuen Ruthenium-Katalysatoren, die auch bereits in der Mini-Plant untersucht werden konnten. Bedingt durch den hochexplorativen Charakter des Proforming-Projekts konnten aber noch keine direkt einsetzbaren Katalysatorsysteme entwickelt werden. Aktuell sind die Aktivitäten noch ca. einen Faktor 10 zu niedrig. Der Einsatz des an sich sehr vielversprechenden Ruthenium-Katalysatorsystems ist daher in der nächsten Zeit von einer Wirtschaftlichkeit noch entfernt.

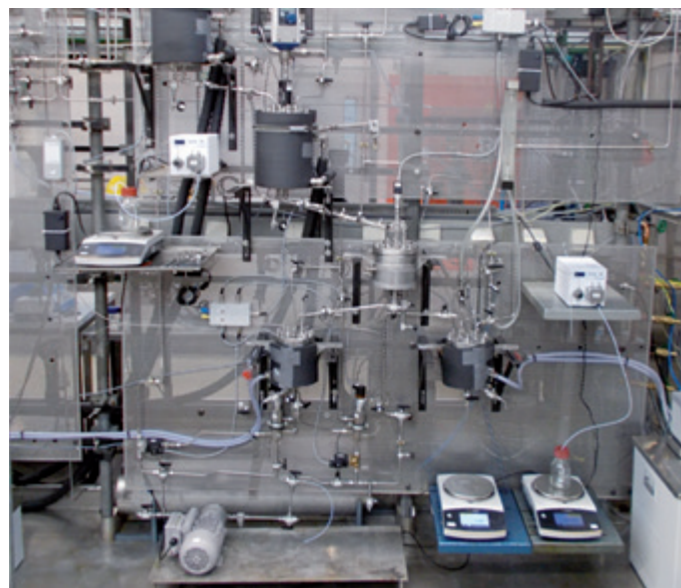


Abbildung 5.1.1.1 Miniplant zur homogen-katalysierten Hydroformylierung mit alternativen Übergangsmetallen (TU Dortmund)

Literatur

- Liu, J.; Kubis, C.; Franke, R.; Jackstell, R.; Beller, M.: From Internal Olefins to Linear Amines: Ruthenium-Catalyzed Domino Water-Gas Shift/Hydroaminomethylation Sequence. *ACS Catal.* 2016, 6 (2), 907–912. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02457>.
- Kubis, C.; Profir, I.; Fleischer, I.; Baumann, W.; Selent, D.; Fischer, C.; Spannenberg, A.; Ludwig, R.; Hess, D.; Franke, R.; et al.: In Situ FTIR and NMR Spectroscopic Investigations on Ruthenium-Based Catalysts for Alkene Hydroformylation. *Chem. – A Eur. J.* 2016, 22 (8), 2746–2757. <https://doi.org/10.1002/chem.201504051>.
- Behr, A.; Kämper, A.; Kuhlmann, R.; Vorholt, A. J.; Franke, R.: First Efficient Catalyst Recycling for the Iridium-Catalyzed Hydroformylation of 1-Octene. *Catal. Sci. Technol.* 2016, 6 (1), 208–214. <https://doi.org/10.1039/C5CY01018G>.
- Behr, A.; Kämper, A.; Nickel, M.; Franke, R.: Crucial Role of Additives in Iridium-Catalyzed Hydroformylation. *Appl. Catal. A Gen.* 2015, 505, 243–248. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.08.001>.
- Liu, Q.; Wu, L.; Fleischer, I.; Selent, D.; Franke, R.; Jackstell, R.; Beller, M.: Development of a Ruthenium/Phosphite Catalyst System for Domino Hydroformylation-Reduction of Olefins with Carbon Dioxide. *Chem. – A Eur. J.* 2014, 20 (23), 6809–6809. <https://doi.org/10.1002/chem.201400435>.
- Sawall, M.; Kubis, C.; Franke, R.; Hess, D.; Selent, D.; Börner, A.; Neymeyr, K.: How To Apply the Complementarity and Coupling Theorems in MCR Methods: Practical Implementation and Application to the Rhodium-Catalyzed Hydroformylation. *ACS Catal.* 2014, 4 (9), 2836–2843. <https://doi.org/10.1021/cs5003614>.
- Kubis, C.; Baumann, W.; Barsch, E.; Selent, D.; Sawall, M.; Ludwig, R.; Neymeyr, K.; Hess, D.; Franke, R.; Börner, A.: Investigation into the Equilibrium of Iridium Catalysts for the Hydroformylation of Olefins by Combining In Situ High-Pressure FTIR and NMR Spectroscopy. *ACS Catal.* 2014, 4 (7), 2097–2108. <https://doi.org/10.1021/cs500368z>.
- Wu, L.; Fleischer, I.; Jackstell, R.; Profir, I.; Franke, R.; Beller, M.: Ruthenium-Catalyzed Hydroformylation/Reduction of Olefins to Alcohols: Extending the Scope to Internal Alkenes. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135 (38), 14306–14312. <https://doi.org/10.1021/ja4060977>.
- Fleischer, I.; Wu, L.; Profir, I.; Jackstell, R.; Franke, R.; Beller, M.: Towards the Development of a Selective Ruthenium-Catalyzed Hydroformylation of Olefins. *Chem. – A Eur. J.* 2013, 19 (32), 10589–10594. <https://doi.org/10.1002/chem.201300899>.
- Pospech, J.; Fleischer, I.; Franke, R.; Buchholz, S.; Beller, M.: Alternative Metals for Homogeneous Catalyzed Hydroformylation Reactions. *Angew. Chemie Int. Ed.* 2013, 52 (10), 2852–2872. <https://doi.org/10.1002/anie.201208330>.
- Fleischer, I.; Dyballa, K. M.; Jennerjahn, R.; Jackstell, R.; Franke, R.; Spannenberg, A.; Beller, M.: From Olefins to Alcohols: Efficient and Regioselective Ruthenium-Catalyzed Domino Hydroformylation/Reduction Sequence. *Angew. Chemie Int. Ed.* 2013, 52 (10), 2949–2953. <https://doi.org/10.1002/anie.201207133>.
- Jennerjahn, R.; Jackstell, R.; Piras, I.; Franke, R.; Jiao, H.; Bauer, M.; Beller, M.: Benign Catalysis with Iron: Unique Selectivity in Catalytic Isomerization Reactions of Olefins. *ChemSusChem* 2012, 5 (4), 734–739. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100404>.
- Hess, D.; Hannebauer, B.; Königa, M.; Reckers, M.; Buchholz, S.; Franke, R.: Operando Infrared Spectroscopic and Quantum-Chemical Studies on Iridium-Catalyzed Hydroformylation. *Zeitschrift für Naturforsch. B* 2012, 67 (10), 1061–1069. <https://doi.org/10.5560/znb.2012-0157>.
- Franke, R.; Selent, D.; Börner, A.: Applied Hydroformylation. *Chem. Rev.* 2012, 112 (11), 5675–5732. <https://doi.org/10.1021/cr3001803>.

Patente

- Franke, R.; Dyball, K.M.; Fridag, Geilen, F.; D.; Behr, A.; Gottschalk, A.; Tlatlik, S.; Kämper, A.: „Verfahren zur Untersuchung der Langzeiteigenschaften homogener Katalysatorsysteme im kontinuierlichen Betrieb“, EP 3075449
- Hess, D.; Franke, R.; Gottschalk, A.; Tlatlik, S.: „Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung einer chemischen Verbindung“, EP 3222344

5.1.2 Projekt multiKAT – Ressourceneffizienz und unkonventionelle ‚All-Polyethylene‘-Nanocomposite für den Leichtbau durch Tandem-Katalyse, kompartimentierte Multizentren-Katalysatoren und mesoskopische Formreplikation, FKZ 03X3565A

Einleitung

Vielseitige Kohlenwasserstoffmaterialien wie Polyolefine sind Spitzenreiter sowohl bei der weltweiten Kunststoffproduktion als auch bei der Ökobilanzierung. Erzeugt aus Rohstoffen wie Erdöl, Gas, und Biomasse, werden sie in ressourcen- und energie-effizienten, lösemittelfreien katalytischen Polymerisationen maßgeschneidert. Sie speichern erdölnählich hohe Energie und können leicht in niedermolekulares Kohlenwasserstoff-Öl und Gas gespalten und als Rohstoff- und Energiequellen nach Ablauf ihrer Produktlebenszeit wieder in den Stoffkreislauf zurückgeführt werden (siehe Abbildung 5.1.2.1). Unter den Kohlenwasserstoffmaterialien ist ultrahochmolekulares Polyethylen (UHMWPE) bekannt für seine herausragende Verschleissbeständigkeit, Festigkeit, Gleitwirkung und Schlagzähigkeit, erfordert jedoch spezielle Verarbeitungsmethoden wie Sintern oder Gelspinnen. Da die Viskosität von UHMWPE-Schmelzen für die Schmelzblendherstellung viel zu hoch ist mischt man UHMWPE bereits bei der Ethylen-Polymerisation mit Polyethylen hoher Dichte (HDPE) und stellt auf diese Weise UHMWPE/HDPE-Reaktorblends her. Der Zusatz von 1-2 Gew.-% kurzkettigen UHMWPE, erzeugt durch die Ethylen-Copolymerisation mit 1-Hexen- und 1-Okten, reicht aus

um die Ermüdungsbeständigkeit von HDPE-Rohren unter Druck um bis zu vier Größenordnungen zu steigern. In der Technik werden heute bis zu zehn Reaktoren miteinander kombiniert um die Molmassenverteilungen sowie den Comonomereinbau von PE-Reaktorblends zu steuern. In der Vergangenheit scheiterten zahlreiche Versuche PE-Reaktorblends mit heterogenen Mehrzentren-Katalysatoren in nur einem Polymerisationsreaktor zu erzeugen. Auch die Tandem-Katalyse, bei der die Ethylen-Trimerisierung zu 1-Hexen mit der Ethylen-Homo- und Co-Polymerisation vereint wird und so die Herstellung, den Transport und die Dosierung von Comonomeren eliminiert, brachte bei der heterogenen Mehrzentren-Katalyse wenig Erfolg. Ursache dafür waren die extrem komplexen, zeit- und konzentrationsabhängigen Wechselwirkungen zwischen den benachbarten katalytisch aktiven Zentren. Bei der für die Gasphasenpolymerisation essentiellen Trägerung verloren viele Katalysatoren ihre Fähigkeit UHMWPE zu bilden. Der UHMWPE-Gehalt war auf < 3 Gew.-% beschränkt. Um Kohlenwasserstoffmaterialien zu verstärken müssen deshalb in der Regel Fasern oder andere Fremdstoffe zugesetzt werden, welche das Recycling erheblich beeinträchtigen. Sortenreine Kohlenwasserstoff-Verbundwerkstoffe, bei denen Matrix und Verstärkungsphase aus dem gleichen Polyolefin bestehen,

erfordern bislang aufwändige mehrstufige Herstellungsverfahren wie z.B. das Verstrecken und Laminieren von Polyolefin-Bändchen oder spezielle Spritzgießverfahren mit engem Verarbeitungsfenster. Polyolefin-Nanocomposite benötigen in der Regel Nanometer-skalige Fremdstoffe, deren Dosierung und Emissionen problematisch sein können. Hochfeste UHMWPE-Fasern sind nur durch Gelspinnen verbunden mit massivem Einsatz von Lösemitteln zugänglich und für die HDPE-Verstärkung weder ökonomisch noch ökologisch tauglich.

Projektbeschreibung

Der multiKAT-Verbund des Polyolefin-Weltmarktführers (LyondellBasell Industries, Basell Polyolefine GmbH) mit den in Polymerforschung, Katalyse und Organometallchemie ausgewiesenen deutschen Hochschulgruppen (Prof. R. Mülhaupt / Freiburger Materialforschungszentrum, Prof. M. Enders / Universität Heidelberg und Prof. S. Mecking / Universität Konstanz) und dem Automobilzulieferer (Magnasteyer Fuel Systems GmbH) schuf eine Wissens- und Wertschöpfungskette, um die Energie-, Ressourcen- und Kosten-Effizienz bei der PE-Reaktorblendherstellung zu steigern und den Zugang zu korrosionsfesten PE-Werkstoffen mit erhöhter Schadenstoleranz sowie neuartigen spritzgießfähigen, werkstofflich wiederverwertbaren, sortenreinen PE-Verbundwerkstoffen für den nachhaltigen Leichtbau zu eröffnen.

Zentrales multiKAT-Projektziel war die Suche nach robusten Mehrzentren-Trägerkatalysatoren für das Maßschneiden von PE-Reaktorblends in nur einem Verfahrensschritt und einem einzigen Reaktor. Die organometallchemisch arbeitenden Gruppen (U. Heidelberg, U. Konstanz, LyondellBasell) erforschten Einzentren-Katalysatoren auf der Basis von Chrom-, Titan-, Zirkon- und Eisen-Übergangsmetallkomplexen für die Herstellung von UHMWPE mit Molmassen >> 1 Million, die bei Zusatz anderer Katalysatoren und bei Trägerung ihre hohe Aktivität beibehalten und unverändert UHMWPE mit der gleichen hohen Molmassen produzieren. Ein weiteres Ziel war die Entwicklung von Einzentren-Katalysatoren für die Ethylentrimerisierung, um 1-Hexen in der Tandem-Katalyse während der Ethylenpolymerisation zu erzeugen und exklusiv in UHMWPE aber nicht HDPE einzubauen. Auf diese Weise können separate Herstellung, Lagerung, Transport und Dosierung von 1-Hexen-Comonomeren bei der PE-Reaktorblend-Herstellung eliminiert werden.

Gemeinsam mit der U. Freiburg und LyondellBasell wurden die Ein- und Mehrzentren-Katalysatoren geträgert. Durch die Co-Trägerung von Einzentren-Katalysatoren auf dem gleichen Träger wurden Multizentren-Katalysatoren maßgeschneidert, die in nur einem Verfahrensschritt HDPE, HDPE-Wachs, UHMWPE und kurzkettigen UHMWPE an benachbarten katalytischen Zentren erzeugen und auf Nanometerskala miteinander mischen (siehe Abbildung 5.1.2.2). Wichtiges Ziel war die Steuerung der Gewichtsverhältnisse von HDPE, HDPE-Wachs und UHMWPE über die Mischungsverhältnisse der co-geträgerten Einzentren-Katalysatoren. Als Träger mit variablen Poren wurden neben den bekannten meso- und nanoporösen Silikaten auch funktionalisiertes Graphen, Magnesiumcarbonat, Böhmit und Gibbsite eingesetzt. Die grundlegende Zusammenhänge zwischen den Katalysatorstrukturen, der Trägerung, den Polymerisationsverfahrensparametern, der Polymerisationskinetik, der PE-Partikelmorphologie, den PE-Molmassenverteilungen und den mechanischen Eigenschaften wurden aufgeklärt und diese Erkenntnisse für die Optimierung der Mehrzentrenkatalysatoren und Reaktorblends genutzt.

Um den bei der Verarbeitung durch Spritzguß und Extrusion tolerablen Anteil von UHMWPE zu steigern wurde die UHMWPE-Verschlaufung reduziert. Ein neuer Ansatz waren die mesoskopische Formreplikation und UHMWPE-Nanophasenseparation bei der Polymerisation der Verarbeitung von Schmelzen. Wie in Abbildung 5.1.2.2 illustriert, entstehen bei der Polymerisation Nanoplättchen-ähnliche UHMWPE-Nanostrukturen, welche im Unterschied zu UHMWPE-Mikropartikeln beim Spritzgießen aufschmelzen und durch dehnungs- und scherinduzierte Kristallisation 1D-Nanostrukturen mit hochorientierten UHMWPE-Ketten ausbilden, die zwar Nanofasern ähneln aber fest in der gesamten PE-Struktur verankert sind. Diese 1D-Nanostrukturen („Shish“) nukleieren die Kristallisation von HDPE („Kebab“) und bilden Shish-Kebab-Strukturen als Verstärkungsphasen aus. Durch die Variationen von Katalysatorzusammensetzungen, Trägermaterialien, Polymerisationsbedingungen und von Extrusions- und Spritzgießparameter wurde diese Strukturbildung gesteuert und der Zugang zu selbstverstärkenden PE-Reaktorblends als sortenreine Verbundwerkstoffe mit simultan erhöhter Festigkeit, Steifigkeit und Schlagzähigkeit eröffnet ohne Fasern, andere Fremdstoffe oder Nanopartikel erforderlich zu machen.

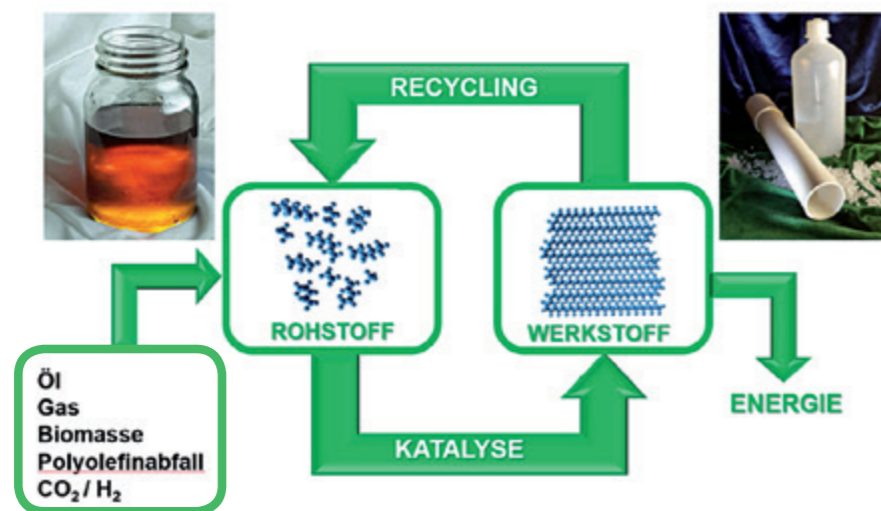


Abbildung 5.1.2.1 Kohlenwasserstoffmaterialien für die Kreislaufwirtschaft

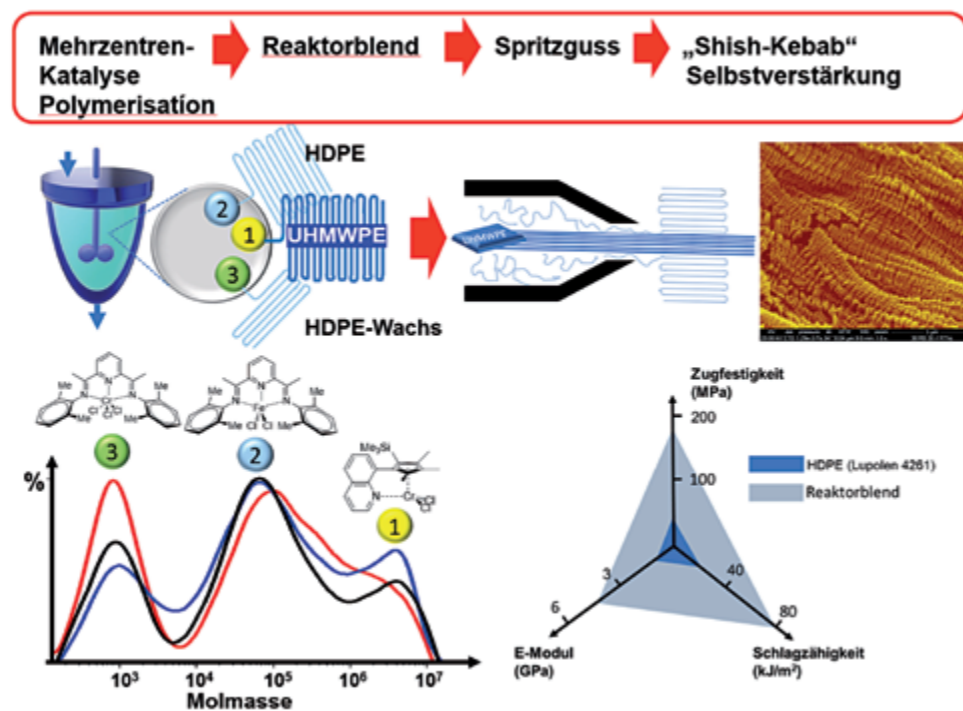


Abbildung 5.1.2.2 Mehrzentren-Trägerkatalysatoren für die Ethylenpolymerisation und die Herstellung von selbstverstärkenden PE-Reaktorblends als sortenreine Verbundwerkstoffe mit gegenüber HDPE (Lupolen 4261) massiver Verbesserung der Bilanz von Steifigkeit, Festigkeit und Schlagzähigkeit.

Ergebnisse

Durch die sehr umfangreichen systematischen Variationen der Strukturen von Chrom-, Eisen-, Titan- und Zirkon-Katalysatoren sowie der Katalysatorträger gelang es dem multiKAT-Verbund robuste Mehrzentren-Trägerkatalysatorsysteme zu entwickeln, die UHMWPE mit Molmassen > 1 Million erzeugen und im Unterschied zu früheren Mehrzentren-Katalysatorsystemen die Anwesenheit anderer Katalysatoren tolerieren ohne den Verlust von Katalysatoraktivität und UHMWPE-Molmasse in Kauf nehmen zu müssen. Besonders Chino-lyl-monocyclopentadienyl-Chrom-Komplexe (CrQCp) eigneten sich hervorragend um den UHMWPE-Anteil in PE-Reaktorblends gezielt zu variieren. Als Funktion des Mischungsverhältnisses von CrQCp mit anderen Eisen- und Chrom-Katalysatoren, die HDPE und HDPE-Wachs erzeugten, wurden die UHMWPE/HDPE/HDPE-Wachs Mengenverhältnisse gesteuert, ohne deren mittlere Molmassen zu verändern (siehe Abbildung 5.1.2.2). Ressourcen-, energie-, öko- und kosten-effiziente sortenreine Kohlenwasserstoffmaterialien wurden maßgeschneidert, die rückstandsfrei werkstofflich, rohstofflich und energetisch wiederverwertbar sind und in nur einem Verfahrensschritt ohne Reaktorkaskaden erzeugt werden.

Ausgehend von bekannten Trimerisierungsverfahren wurden Katalysatorkomponenten für Mehrzentren-Trägerkatalysatorsysteme entwickelt, welche 1-Hexen bildeten, das von Cr- aber nicht von Fe-Katalysatoren mit Ethylen copolymerisiert wurde. Obwohl die Polymerisations- und Trimerisierungskinetik besser aufeinander abgestimmt werden müssen, gelang es Kurzkettenverzweigungen exklusiv in UHMWPE aber nicht in HDPE einzubauen. Dies ist ein erster „Proof of Concept“, dass es prinzipiell möglich ist auf die separate Herstellung von 1-Hexen zu verzichten. Aufwendige und energieintensive Reinigungsschritte durch Destillation bei der 1-Hexen-Herstellung entfallen. Auch ein energieaufwendiger Transport mittels Straßen- oder Schienen-Verkehr entfällt, da der alleinige Einsatzstoff Ethylen sehr umweltfreundlich per Pipeline transportiert wird.

Durch Thermoanalyse und Elektronenmikroskopie wurde nachgewiesen, dass UHMWPE sowohl bei der Polymerisation als auch beim Spritzgießen Nanophasen ausbildete. Ohne die bei anderen Katalysatoren übliche massive Verschlaufung von UHMWPE-Ketten konnte der UHMWPE-Anteil auf über 10 Gew.-% gesteigert werden, ohne den bei konventionelle PE-Reaktorblends üblichen massiven Viskositätsanstieg und Verlust der

Spritzgießfähigkeit in Kauf nehmen zu müssen. Auch kann man UHMWPE in HDPE-Wachs wirkungsvoll dispergieren und mit HDPE-Wachs als Verarbeitungshilfsmittel den im Spritzguss tolerablen UHMWPE-Gehalt weiter auf > 30 Gew.-% steigern. Mit zunehmenden UHMWPE Gehalt werden Festigkeit, Steifigkeit und Schlagzähigkeit simultan gesteigert, übertreffen kommerzielles HDPE (siehe Abbildung 5.1.2.2) und dringen in Dimensionen vor, die bislang glasfaserverstärkten PE-Kompositen vorbehalten war. Mikroskopische Untersuchungen zeigten, dass UHMWPE beim Spritzgießen durch dehnungsinduzierte Kristallisation hochfeste nanofaserähnliche Strukturen ausbildeten, welche die Kristallisation von HDPE nukleieren und „Shish-Kebab“-Verstärkungsphasen ausbildeten. Im Unterschied zu konventionellen Verbundwerkstoffen mit anorganischen Verstärkungsmitteln sind diese PE Reaktorblends sortenreine Kohlenwasserstoff-Verbundwerkstoffe („All-Polyethylene Nanocomposite“) und können deshalb vollständig rezykliert werden. Toxikologisch bedenklich und schwer zu dispergierende anorganische Nanofüllstoffe mit speziellen Auflagen bei der Arbeitssicherheit können vollständig substituiert werden. Durch diese multiKAT-Reaktorblendtechnologie entfallen alle bisher üblichen aufwändigen und sicherheitsrelevanten Aufbereitungs- und Compoundierschritte für konventionelle Nanocomposite. Bei der Reaktorblendtechnologie kommt es zu keinen UHMWPE-Nanopartikel-Emissionen, da keine Nanopartikel vorliegen, die Nanostrukturen fester Bestandteil der gesamten PE-Struktur sind, durch Cokristallisation fest an HDPE angebunden und im PE-Werkstoff integriert sind. Erstmals können diese PE-Verbundwerkstoffe mehrfach werkstofflich wiederverwertet werden, da sich die gleiche Nanostrukturen auch bei mehrfacher Extrusion ausbilden. Durch Erhöhung von Festigkeit, Schadens-toleranz und Sperrwirkung gegen Flüssigkeits- und Gaspermeation eröffnen sich neue Möglichkeiten für ressourcenschonendes Design, Recycling und Lebensdauererweiterung von hoch korrosionsfesten Behältern mit reduziertem Gewicht für Chemikalien und Treibstoffe wie Flüssiggas und den für seine korrodierende Wirkung bekannten Biotreibstoffe wie Biodiesel, Bioethanol und mit Bioethanol versetztes Benzin.

Verwertung

Der multiKAT-Forschungsverbund hat neue Wege aufgezeigt wie durch die Ethylenpolymerisation an robusten, hocheffizienten Mehrzentren-Trägerkatalysatoren in nur einem Verfahrensschritt ohne Reaktorkaska-

den die Eigenschaftsprofile und Schadenstoleranz von PE-Werkstoffen verbessert und sortenreine Kohlenwasserstoff-Verbundwerkstoffe, deren Abfälle rückstandsfrei werkstofflich und rohstofflich wiederverwertbar sind, zugänglich gemacht werden. Diese Wege zu ressourcen-, energie-, öko- und kosten-effizienten Kohlenwasserstoffwerkstoffen werden konsequent weiterverfolgt und industriell gangbar gemacht. Gegenwärtig werden Katalysatorsysteme für den technischen Einsatz der Mehrzentren-Katalyse entwickelt, um multiKAT-Reaktorblends in der industriellen Gasphasenpolymerisation zu erzeugen. Besonders attraktiv für die Weiterentwicklung ist die Möglichkeit durch Nanophasenseparation höhere Mengen UHMWPE in HDPE einzubringen und die Leistungsbilanz von PE-Werkstoffen zu steigern, ohne die für Standardkunststoffe typische leichte Verarbeitung durch Spritzguss und Extrusion zu beeinträchtigen. So kann die bislang noch existierende Lücke zwischen PE-Standardkunststoffen und UHMWPE-Hochleistungskunststoffen, die aufwendige Verarbeitung erfordern, geschlossen werden, ohne die Kostenvorteile der Standardkunststoffe zu opfern. Der im Anschluss an multiKAT vom BMBF geförderte CATEFF-Verbund von LyondellBasell mit dem Rohhersteller Simona AG und den Universitäten Konstanz und Freiburg erzielt hohe Ressourcen-, Öko- und Energie-Effizienz durch Hochleistungskatalysator- und Reaktorblendtechnologien bei der Extrusion von schadentoleranten und korrosionsbeständigen PE-Rohren mit Selbstverstärkung durch die in-situ erzeugte UHMWPE-Faserstrukturen und Multilagen. Insbesondere wird die 1D-Nanostrukturbildung von UHMWPE genutzt, um bei der konventionellen Verarbeitung plättchenförmige Füllstoffe auszurichten und so perlmuttartige Multilagen-Materialien zu erzeugen, die bislang im Spritzguss noch nicht zugänglich sind. In Kooperation mit dem Freiburger Zentrum für Nachhaltigkeit wurde gezeigt, dass die PE-Reaktorblends mit steigendem UHMWPE-Einbau im Spritzguss hohe bisher nur für reines UHMWPE typische Verschleissbeständigkeit aufweisen. Die Entwicklung von selbstverstärkenden sortenreinen Kohlenwasserstoffmaterialien und deren Compounds bietet attraktives Potenzial für den nachhaltigen Leichtbau und die Kreislaufwirtschaft, die weit über die bisher bekannten PE-Standardkunststoffe hinausgehen.

Literatur

- [1] Hees, T.; Zhong, F.; Stürzel, M.; Mülhaupt, R.: Tailoring Hydrocarbon Polymers and All-Hydrocarbon Composites for Circular Economy. *Macromol. Rapid Commun.* 2019, 40 (1), 1800608. <https://doi.org/10.1002/marc.201800608>.
- [2] Böhm, L. L.: The Ethylene Polymerization with Ziegler Catalysts: Fifty Years after the Discovery. *Angew. Chemie Int. Ed.* 2003, 42 (41), 5010–5030. <https://doi.org/10.1002/anie.200300580>.
- [3] Stürzel, M.; Mihan, S.; Mülhaupt, R.: From Multisite Polymerization Catalysis to Sustainable Materials and All-Polyolefin Composites. *Chem. Rev.* 2016, 116 (3), 1398–1433. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00310>.
- [4] Kurek, A.; Mark, S.; Enders, M.; Kristen, M. O.; Mülhaupt, R.: Mesoporous Silica Supported Multiple Single-Site Catalysts and Polyethylene Reactor Blends with Tailor-Made Trimodal and Ultra-Broad Molecular Weight Distributions. *Macromol. Rapid Commun.* 2010, 31 (15), 1359–1363. <https://doi.org/10.1002/marc.201000074>.
- [5] Kurek, A.; Mark, S.; Enders, M.; Stürzel, M.; Mülhaupt, R.: Two-Site Silica Supported Fe/Cr Catalysts for Tailoring Bimodal Polyethylenes with Variable Content of UHMWPE. *J. Mol. Catal. A Chem.* 2014, 383–384, 53–57. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.11.020>.
- [6] Kurek, A.; Xalter, R.; Stürzel, M.; Mülhaupt, R.: Silica Nanofoam (NF) Supported Single- and Dual-Site Catalysts for Ethylene Polymerization with Morphology Control and Tailored Bimodal Molar Mass Distributions. *Macromolecules* 2013, 46 (23), 9197–9201. <https://doi.org/10.1021/ma401971c>.
- [7] Stürzel, M.; Kurek, A.; Anselm, M.; Halbach, T.; Mülhaupt, R. Polyolefin: Nanocomposites and Hybrid Catalysts. In *Polyolefins: 50 years after Ziegler and Natta II*; 2013; pp 279–309. https://doi.org/10.1007/12_2013_219.
- [8] Stürzel, M.; Kurek, A. G.; Hees, T.; Thomann, Y.; Blattmann, H.; Mülhaupt, R. Multisite Catalyst Mediated Polymer Nanostructure Formation and Self-Reinforced Polyethylene Reactor Blends with Improved Toughness/Stiffness Balance. *Polymer* 2016, 102, 112–118. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.09.006>.
- [9] Stürzel, M.; Thomann, Y.; Enders, M.; Mülhaupt, R. Graphene-Supported Dual-Site Catalysts for Preparing Self-Reinforcing Polyethylene Reactor Blends Containing UHMWPE Nanoplatelets and in Situ UHMWPE Shish-Kebab Nanofibers. *Macromolecules* 2014, 47 (15), 4979–4986. <https://doi.org/10.1021/ma500769g>.
- [10] Stürzel, M.; Hees, T.; Enders, M.; Thomann, Y.; Blattmann, H.; Mülhaupt, R.: Nanostructured Polyethylene Reactor Blends with Tailored Trimodal Molar Mass Distributions as Melt-Processable All-Polymer Composites. *Macromolecules* 2016, 49 (21), 8048–8060. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b01407>.
- [11] Ronellenfisch, M.; Gehrmann, T.; Wadepohl, H.; Enders, M.: Improving 1-Hexene Incorporation of Highly Active Cp–Chromium-Based Ethylene Polymerization Catalysts. *Macromolecules* 2017, 50 (1), 35–43. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b01891>.
- [12] Ronellenfisch, M.; Wadepohl, H.; Enders, M.: Chromium Aryl Complexes with N-Donor Ligands as Catalyst Precursors for Selective Ethylene Trimerization. *Organometallics* 2014, 33 (20), 5758–5766. <https://doi.org/10.1021/om500459k>.
- [13] Stürzel, M. R.: Selbstverstärkende Polyethylenreaktorblends und Graphen-Nanokomposite durch heterogene Mehrzentrenkatalyse, Dissertation, Universität Freiburg 2015.

5.1.3 Projekt EDMIN – Entwicklung von Oxidationskatalysatoren mit minimiertem Edelmetallgehalt für die Abgasreinigung von Non-Road-Maschinen, FKZ 03X3580A

Einleitung

Fahrzeuge und Maschinen, die mit Verbrennungsmotoren betrieben werden, sollen zum Schutze unserer Gesundheit und unserer Umwelt möglichst geringe Mengen schädlicher Abgasbestandteile emittieren. Die Anforderungen an die Abgasemissionen werden weltweit reguliert, die Anforderungen steigen stetig in Abständen von wenigen Jahren. Die zu erreichenden Emissionsziele lassen sich seit geraumer Zeit nicht mehr nur durch Verbesserung der Verbrennung des Kraftstoffes im Motor realisieren. Seit langem sind im Bereich der Personenkraftwagen (PKW) und der Lastkraftwagen (LKW) verschiedene Katalysatoren im Einsatz, die dafür sorgen, dass die motorischen Abgase möglichst sauber werden.

Ein Großteil der in Abgasanlagen eingesetzten Katalysatoren benötigt für eine gute Funktionalität und lange Lebensdauer die Edelmetalle Platin, Palladium und Rhodium. Besonders das Edelmetall Platin ist sehr stark in Verwendung, da es sowohl für die Abgasnachbehandlung von Ottomotoren (Benzin) als auch für Dieselmotoren benötigt wird.

Die Edelmetalle sind sehr teure und auch seltene Rohstoffe. In typischen Abgaskatalysatoren sind einige Gramm Platin erforderlich, um eine gute Abgasreinigung zu ermöglichen. Diese Mengen machen einen erheblichen Anteil der Kosten der Katalysatoren aus. Ferner ist über die riesige Anzahl der Fahrzeuge und Maschinen ein in Summe großer Verbrauch der Edelmetalle zu verzeichnen, welche nur zu einem Teil wiedergewonnen werden können.

Zu Projektbeginn war bei einer Baumaschine (z. B. Bagger) zur Erfüllung der damalig im Fokus stehenden Abgasnorm Stufe IV ein typischer Katalysator mit ca. 7 g Edelmetall beladen. Die Kosten für diese Menge Edelmetall sind vom Weltmarktpreis abhängig, können aber mit ca. 230,- € pro Katalysator angesetzt werden. Für die damals zukünftige und jetzt aktuelle Abgasnorm Stufe V, sind noch höhere Edelmetallmengen pro Katalysator erforderlich.

Projektbeschreibung

Das Projekt EDMIN hatte das Ziel, eine signifikante Reduzierung des Edelmetallgehaltes bei Dieseloxydationskatalysatoren zu erreichen. Um zielgerichtet arbeiten zu können, wurde der Fokus auf die spezielle Anwendungsgruppe Baumaschinen und Stationäranlagen gelegt. Das Projektteam setzte sich zusammen aus der TU Bergakademie Freiberg mit dem Lehrstuhl Reaktionstechnik, dem Katalysatorhersteller Heraeus aus Hanau und dem Hersteller für Abgasanlagen, der Firma HJS, aus Menden.

Das angestrebte Ziel für die Edelmetallreduzierung war 30 %. Basis dafür war ein in verschiedenen Anwendungen etablierter Dieseloxydationskatalysator mit einer Edelmetallbelastung von 1,6 g pro Liter Substratvolumen.

Wichtig für die Zielerfüllung war insbesondere, dass die Langzeitstabilität und die Stabilität gegenüber chemischer Vergiftung vergleichbar mit der Referenz sein mussten. In den oben genannten Anwendungen sind die vom Kunden und vom Gesetzgeber erwarteten Lebensdauern der Abgasnachbehandlung deutlich größer als bei Personenkraftwagen. Man rechnet bei Baumaschinen nicht in Kilometern sondern in Betriebsstunden. Ziel ist es, eine Lebensdauer von meist 8.000 h zu erreichen. Die Entwicklung des verbesserten Katalysators erfolgte auf wissenschaftlichem Weg. Zunächst wurde die Referenz eingehend charakterisiert. Als wichtige Methoden standen Prüfstände mit synthetischem Dieselaabgas zur Verfügung. Mit diesen wurde die Reaktivität der Referenz und der Neuentwicklungen bestimmt. Diese Messungen wurden ergänzt durch chemisch-physikalische Methoden wie BET, DRIFTS, HTPD, XRD, REM und EDX. Die Untersuchungen wurden sowohl an Pulverproben wie auch an Wabenkatalysatoren unterschiedlicher Größe durchgeführt. Die vielversprechendsten Entwicklungen konnten auf einem Motorenprüfstand unter nahezu realen Bedingungen vermessen und gegen die Referenz gespiegelt werden.

Ergebnisse

In der ersten Projektphase war es gelungen, einen Katalysator zu entwickeln, der eine vergleichbare Aktivität

bei ca. 20 % weniger Edelmetalleinsatz erreichen konnte. Die wesentlichen Schritte zu diesem Erfolg lagen in der Optimierung des oxidischen Trägermaterials und in der Verfahrensweise, wie das Edelmetall auf diese verbesserten Träger aufgebracht wurde. Sowohl im Labor als auch auf dem Motorenprüfstand konnte die neue Katalysatorformulierung ihre positiven Eigenschaften bestätigen. Änderungen in der katalytischen Performance infolge hydrothormaler Exposition konnten insbesondere auf das Versintern der Edelmetallkomponente zurückgeführt werden.

In weiteren Schritten ist es zudem gelungen, das üblicherweise eingesetzte Edelmetall Platin durch Beigaben von Palladium zu stabilisieren, ohne dass die wichtige Funktion des Katalysators, die Oxidation von NO zu NO₂ beeinträchtigt wurde. Ebenfalls wurde erfolgreich untersucht, ob diese Edelmetallmischung eine vergleichbare Beständigkeit gegenüber Verschwefelung aufwies. Die Vorgänge bei der Verschwefelung und thermischen Regeneration der Katalysatoren konnten durch DRIFT-spektroskopische Untersuchungen aufgeklärt werden.

Der zum Projektende hin entwickelte Katalysator konnte das Ziel der Edelmetallreduzierung um 30 % im Wesentlichen darstellen. Der Katalysator konnte zudem exemplarisch erfolgreich in realer Größe mit einem Volumen von 4,3 Liter produziert werden und ist nach einer eingehenden Vermessung auf dem Motorenprüfstand als Demonstrator in eine reale Abgasanlage eingebaut worden. In der Demonstrationsanwendung

konnte innerhalb der Projektlaufzeit noch eine erste Dauerhaltbarkeitsbetrachtung über 500 Betriebsstunden realisiert werden.

Für die Ressourceneffizienz war es dem Projektteam wichtig, dass nicht nur die reine Edelmetallreduzierung betrachtet wurde, sondern dass auch sekundäre Faktoren bewertet wurden. Ganz besonders wichtig war dabei, dass sowohl eingesetzten Rohstoffe als auch die verbesserten Verfahrensschritte Produktion, Einsatz und Recycling eines solchen Katalysators nicht erschweren. Die Edelmetalle Platin und Palladium können bei heutigen Katalysatoren zwar nur anteilig jedoch mit sehr hoher Wiederverfindungsrate zurückgewonnen werden. Dies muss so auch für Neuentwicklungen gelten. Die theoretische Betrachtung der Recyklierbarkeit konnte mögliche Probleme verneinen. Gleichfalls verneint werden konnte ein eventuell höherer Energieeinsatz bei der späteren Produktion solcher Katalysatoren unter Serienbedingungen.

Ein ebenfalls wichtiges Kriterium war die Rohstoffverfügbarkeit, da man in der Katalysatorformulierung das Platin teilweise durch Palladium ersetzt hat. Betrachtet wurden unter anderem die zum Projektzeitpunkt gültigen Kennwerte für die ADP-Werte zu den ökonomischen Reserven. Diese waren für die beiden Edelmetalle vergleichbar. Der Austausch von Platin durch Palladium sollte hinsichtlich dieses Faktors der Ressourceneffizienz keinen negativen Einfluss haben. Die eingesparten Mengen an Edelmetall sind als vollwertiger Anteil zu betrachten.

Verwertung

Die gewonnenen Erkenntnisse zur Katalysatoroptimierung sind teilweise parallel zum Projektablauf in vergleichbare Produkte eingeflossen und konnten deren Eigenschaften bereits verbessern. Die neue Katalysatorformulierung wird den potentiellen Kunden vorgestellt und kann für neue Projekte als wichtiger Schritt zur Kostenoptimierung genutzt werden. Es ist zurzeit nicht ganz auszuschließen, dass die Weiterentwicklung der Emissionsvorschriften eine Anpassung der Abgaskatalysatoren erforderlich macht. Denkbar sind weiter steigende Lebensdauer- und Effizienzanforderungen. In dem Fall muss wieder mit höheren Edelmetallbeladungen gerechnet werden. Auch hier kann die neue Technologie helfen, die Systemkosten stabil zu halten.

Neben den Anwendungen in der Abgasnachbehandlung können die neuen Erkenntnisse zur Katalysatoroptimierung auch in andere Anwendungen einfließen, bei denen Katalysatoren eine wichtige Rolle spielen, z. B. Abluftreinigung und chemische Prozesse.

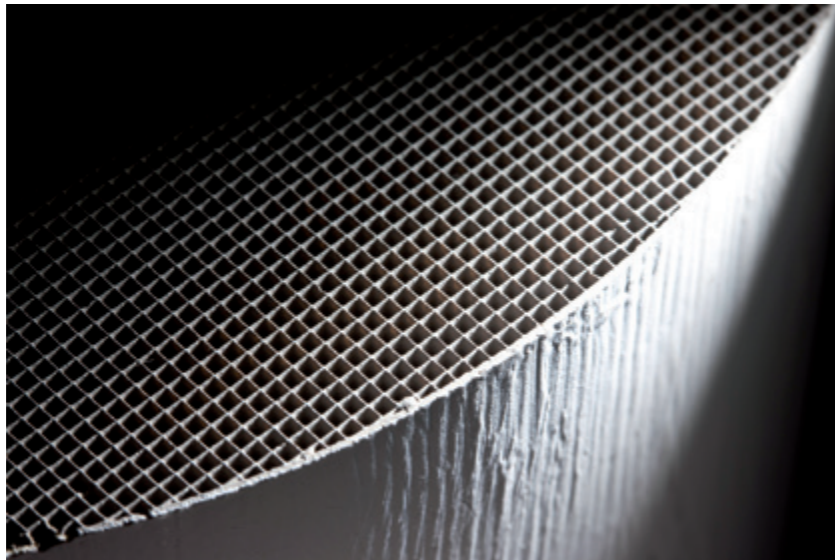


Abbildung 5.1.3.1 Detailansicht eines keramischen Wabenkatalysators. Auf den Kanalinnenwänden befindet sich der im Projekt optimierte Washcoat.

5.1.4 Projekt SusHy – Edelmetallfreie Katalysatoren für die Wasserstoffproduktion aus erneuerbaren Energiequellen – Sustainable Hydrogen, FKZ 03X3581A

Einleitung

Die Herstellung von Wasserstoff (H_2) basiert derzeit zu mehr als 95 % auf der Nutzung fossiler Energieträger¹ und trägt durch die Freisetzung großer Mengen an Kohlendioxid in signifikantem Maße zum anthropogenen Treibhauseffekt bei. Auch im Zusammenhang mit der Verknappung fossiler Energieträger ist die alternative regenerative Erzeugung von H_2 eine besondere Herausforderung, da der H_2 eine wichtige Rolle bei der Herstellung von Düngemitteln spielt, deren Bedarf für die Erzeugung von Nahrungsmitteln auf Grund der stetig wachsenden Weltbevölkerung steigt.

Die für die Bereitstellung von H_2 aus elektrischer Energie derzeit relevanten Technologien sind die alkalische Elektrolyse (AEL) mit einem flüssigen basischen Elektrolyten und die saure Elektrolyse mit einer polymeren Elektrolytmembran (PEM).

AEL-Systeme sind hinsichtlich Energieverbrauch, Materialkosten und Verfügbarkeit weitgehend optimiert. Als Katalysatormaterial wird bei der AEL überwiegend Nickel eingesetzt. Ein großes Problem mit erneuerbaren Energiequellen ist die fluktuierende Energiebereitstellung, da es beim Betrieb der AEL im Teillastbereich zu einer stärkeren Verunreinigung mit dem jeweiligen Fremdgas kommt. Aus diesem Grund sind AEL nach dem heutigen Stand der Technik nicht für den dynamischen Betrieb mit fluktuierenden Energiequellen wie z. B. Windstrom oder Solarenergie geeignet. Das schnelle dynamische Verhalten wird als ein wesentlicher Vorteil der PEM-Elektrolyse gesehen. Bisher sind PEM-Elektrolyseure jedoch auf Grund ihrer hohen Investitionskosten, die u. a. auf den hohen Gehalt der Elektroden Platingruppenmetalle (PGM) zurückzuführen sind, nur für Nischenanwendungen geeignet. Für eine breite Anwendung dieser Systeme im Energiesektor ist die Reduzierung der Investitionskosten, z. B. durch die Nutzung edelmetallfreier Katalysatoren unabdingbar. In der Forschung gibt es vielversprechende Ansätze für den Ersatz von PGM insbesondere durch Übergangsmetall-oxidkatalysatoren (Co, Mn)^{2,3} bzw. kohlenstoffbasierte Materialien.^{4,5} Neben der reinen Katalysatoroptimierung bietet der Bereich der Photokatalyse, die direkte Kopplung von lichtabsorbierenden Halbleitermaterialien

mit effizienten Wasserspaltungskatalysatoren Ansatzpunkte, die Effizienz der Wasserstoffherzeugung aus erneuerbaren Energien zu erhöhen. So konnte bereits von Turner gezeigt werden, dass die direkte Erzeugung von H_2 aus Sonnenlicht mit einer höheren Effizienz (16 %) als bei der Kopplung konventioneller Photovoltaik und Elektrolysesysteme möglich ist, da bei der Photokatalyse kleinere Stromdichten auftreten.⁶ Ein Nachteil dieses Systems sind jedoch derzeit die kostenintensiven Halbleitermaterialien zur Energieumwandlung und Platin als Elektrokatalysator. Für eine breite Anwendung müssen Photoelektroden aus verfügbaren und günstigen Halbleitermaterialien und edelmetallfreien Wasserspaltungskatalysatoren entwickelt werden. Ein „Proof-of-Concept“ für dieses System auf der Basis von Si-basierten Halbleitern und einem Cobalt-basierten Elektrokatalysator wurde von Nocera berichtet.⁷

Projektbeschreibung

Bei diesem Vorhaben geht es um die Entwicklung von edelmetallfreien Katalysatoren für ein effizienzoptimiertes, photo-elektrochemisches (PEC) Modul zur Erzeugung von H_2 mit Hilfe von Sonnenlicht. Das Modul besteht aus verschiedenen funktionalen Schichten, die aufeinander abzustimmen sind. Der Schwerpunkt der Forschungsarbeiten liegt hierbei auf der Entwicklung von edelmetallarmen, möglichst edelmetallfreien Katalysatoren. Die Integration dieser Katalysatoren in das Gesamtsystem erfolgt durch die Auftragung auf strukturierte (Photo)-Elektroden. Die Anordnung der Elektroden in einem Modul mit getrennten Elektrodenräumen erlaubt die separate Erzeugung von Wasserstoff und Sauerstoff. Das Projekt ist in vier Arbeitspakete unterteilt und wird von den vier Partnern Evonik Industries AG, Leibniz-Institut für Katalyse e.V. (LIKAT), Ruhr-Universität Bochum (RUB) und dem Forschungszentrum Jülich GmbH (FZJ) bearbeitet, wobei die Technische Universität Darmstadt (TUD) als Unterauftragnehmer von Evonik Industries AG fungiert.

In Arbeitspaket 1 „Entwicklung edelmetallfreier Katalysatoren zur Wasserspaltung“ wurden Katalysatoren synthetisiert, charakterisiert und getestet, wobei sich die TUD auf Mischoxidkatalysatoren aus Gasphasen-

abscheidung, das LIKAT auf Elektrokatalysatoren und Komposit-Elektroden und die RUB auf kohlenstoffbasierte Katalysatoren fokussierte. Im darauf folgenden Arbeitspaket 2 „Optimierung der Komponenten für eine photo-elektrochemische Zelle“ entwickelte das FZJ ein Modul zur photo-katalytischen Wasserspaltung mit einer optimierten Stapel-Photodiode für die H_2 -Erzeugung, wobei die TUD die Korrosionsschutzschichten für die Halbleiterdioden in Zusammenhang mit der Anbindung an die Elektrokatalysatoren optimierte. Bei Evonik wurde im Rahmen des dritten Arbeitspakets „Herstellung und Optimierung eines Moduls zur Wasserstoffherzeugung“ ein Demonstrator-Modul vor dem Hintergrund der wirtschaftlichen Nutzung konzipiert, gefertigt, in einem speziell für das Projekt angepassten Teststand charakterisiert und optimiert. Zudem wurden Langzeittests mit schnellen Lastwechseln und erhöhter Temperatur durchgeführt. Die Wirtschaftlichkeit der Wasserstoffherzeugung aus erneuerbaren Energien hängt maßgeblich von der Effizienz der Elektrokatalysatoren sowie der Einbindung der erneuerbaren Energie und dem Energieaufwand zum Betrieb der Wasserstoffherzeugungsanlage ab. Von zentraler Bedeutung sind daher neben dem Katalysator die Reaktor- und Aufarbeitungstechnik. Schließlich wurde im Arbeitspaket 4 „Ökonomische und ökologische Betrachtungen“ von Evonik eine „Life Cycle Analyse“ (LCA) und einer Potentialanalyse unter Berücksichtigung der wirtschaftlichen und umweltbezogenen Rahmenbedingungen durchgeführt.

Bei der Meilensteinplanung sollte zunächst nach 15 Monaten die prinzipielle Funktion der Katalysatoren mit vermindertem Edelmetallgehalt gezeigt werden. Nach einem weiteren Jahr sollten Stromdichte bei mindestens einem Katalysator mit vermindertem Edelmetallgehalt von $100 \mu A/cm^2$ bei einem Potential von 1,8 V erzielt werden. Zum Ende des Projekts sollte ein Systemwirkungsgrad⁸ von Sonnenlicht zu Wasserstoff von mindestens 10 % erreicht werden.

Ergebnisse

Während des Projekts wurden stetig neue Katalysatormaterialien beziehungsweise mit diesen beschichtete Elektroden entwickelt und getestet. Die untersuchten Katalysatormaterialien zeigten sich frühzeitig überwiegend unverträglich im sauren pH-Bereich, weshalb das zu entwickelnde System mit alkalischen Elektrolyten sowie Anionenaustauscher-Membran (AEM-Elektrolyse) ausgelegt wurde. Nach Auswahl finaler Katalysatoren/Elektroden mit der eigens entwickelten elektrochemischen

Messmethode mit RFEs („rotating foam electrodes“) fanden die wesentlichen Versuche im speziell designten und konstruierten Demonstrator-Modul statt. Als Elektrodensubstrat wurde Nickelschaum verwendet, der jeweils mit Aktivmaterial beschichtet wurde – Anode: kohlenstoffbasierter Katalysator (RUB) mit PPO-basiertem Binder. Kathode: Nickel-Molybdän-Nitrid-basierter, binderfreier Katalysator (LIKAT).

Der Betriebspunkt des PEC-Moduls wurde im ersten Schritt aus separaten Messdaten für Solarzelle (Strom wird erzeugt) und Elektrolysezelle (Strom wird verbraucht) durch Überlagerung der einzelnen Kennlinien abgeschätzt (s. Abbildung 5.1.5.1). Daraus ergibt sich, dass die Elektrolyse fast 100 % des zur Verfügung gestellten Stroms nutzen kann und die Solarzelle das limitierende Bauteil ist – es ergibt sich für die Elektrolyse ein Puffer von etwa 100 mV, ohne dass der nutzbare Strom signifikant sinken würde.

Die experimentell bestimmte Stromdichte der allein durch die Solarzelle betriebenen Elektrolyse im finalen PEC-System, unabhängig der betrachteten Temperaturen, betrug $6,6 mA/cm^2$ und entsprach damit den zuvor bestimmten Betriebspunkten der Einzelmessungen. Daraus ergibt sich für dieses System ein Systemwirkungsgrad (Sonnenlicht zu Wasserstoff) von 8,1 %. Damit wurde das Ziel von 10 % Wirkungsgrad knapp verpasst. Im Dauerbetrieb bis 10 h ergab sich eine annähernd konstante Stromdichte zwischen $6,1 mA/cm^2$ und $6,2 mA/cm^2$, wodurch der Wirkungsgrad etwas sinkt.

Zusammengefasst zeigen die Ergebnisse des Projekts einen Weg zur H_2 -Produktion ausgehend von Solarenergie als nachhaltige Alternative zur Produktion aus fossilen Brennstoffen. Ein weiterer Effekt zur Ressourceneffizienz ist die Verwendung von anderen Materialien als die teuren Platingruppenmetalle, welche die Kosten der H_2 -Produktion durch Elektrolyse absenken könnten.

Verwertung

Die Aktivitäten der besten im Rahmen des SusHy-Projekts entwickelten edelmetallfreien Katalysatoren sind unter alkalischen Bedingungen vergleichbar mit denen der edelmetallbasierten Benchmark-Katalysatoren und stimmen sehr positiv in Bezug auf die Verwertbarkeit der Ergebnisse. Dennoch muss deren Einsatz in alkalischen Membranelektrolyseuren (AEM) relevanter Größe evaluiert und insbesondere geprüft werden, ob die Katalysatoren sich in diesen Systemen ausreichend langzeitstabil zeigen.

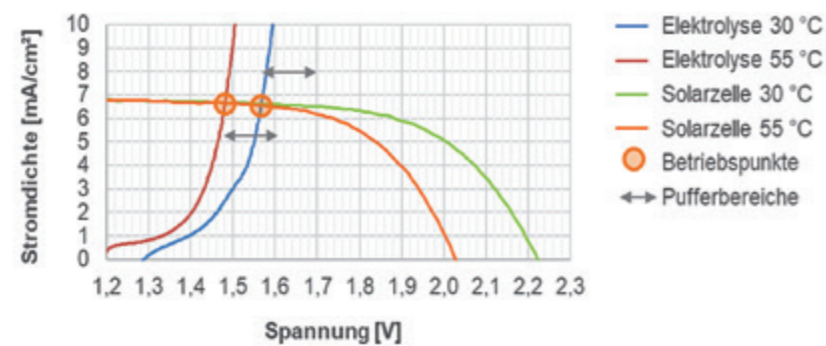


Abbildung 5.1.4.1 Überlagerung der separat bestimmten Kennlinien von Solarzelle und Elektrolyse zur Abschätzung der Betriebspunkte des zu kombinierenden PEC-Moduls [Solarzelle: α -Si, α -Si, μ c-Si, 1 cm^2 (FZJ); Anode: Kohlenstoffbasierter Katalysator (RUB) mit PPO-Binder auf Nickelschaum; Kathode: NiMoN-basierte, binderfreie Katalysator (LIKAT) auf Nickelschaum; je 1 cm^2 Elektroden- und Solarzellflächen, zero-gap Anordnung / Elektrolyt: 1 M KOH ; Membran: fumasep® FAA-3]

Im Anschluss an das öffentlich geförderte Projekt sollen die neu entwickelten Elektro-katalysatoren für die Wasserelektrolyse nach Möglichkeit bei Evonik zur Marktreife gebracht werden. Hierzu sind Versuche zur Überführung der Laborsynthese der Elektro-katalysatoren hin zu einem industriellen Fertigungsverfahren bei Evonik geplant. Als nächster Schritt muss eine Zusammenarbeit mit den möglichen Kunden (Herstellern von Elektroden, Membran-Elektrodeneinheiten und Elektrolyseurbauern) erfolgen, um die Machbarkeit der AEM-Technologie auch im technisch relevanten Maßstab zu prüfen. Wichtige Voraussetzung für die AEM-Technologie ist eine entsprechende Ionenaustauschermembran, die den Markterfordernissen an Langzeitstabilität und technischen Leistungsparameter ge-

nügt und in industriellem Maßstab zur Verfügung steht. Hier kommen aktuell nur wenige Hersteller von alkalischen Membranen infrage, wobei unklar ist, ob diese Hersteller diese Voraussetzungen aktuell schon erfüllen. Aufgrund der möglichen Kosteneinsparungen im Vergleich zur PEM und der hohen Bedeutung der Kosten sind weitere Entwicklungen zur Realisierung der AEM-Technologie zu erwarten.

Als Zielmarkt der AEM-Technologie kommt nicht nur der existierende Markt für „Industriellen Wasserstoff“ sondern auch der entstehende „Power-to-Gas“-Markt, sowie zukünftig der „Wasserstoffmobilitätsmarkt“ in Frage.

Literatur

- [1] Bcc Research: Market Research Report: Building The Global Hydrogen Economy: Technologies and Opportunities, 2010.
- [2] Pijpers, J. J. H.; Winkler, M. T.; Surendranath, Y.; Buonassisi, T.; Nocera, D. G.: Light-Induced Water Oxidation at Silicon Electrodes Functionalized with a Cobalt Oxygen-Evolving Catalyst. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2011, 108 (25), 10056–10061. <https://doi.org/10.1073/pnas.1106545108>.
- [3] Robinson, D. M.; Go, Y. B.; Greenblatt, M.; Dismukes, G. C.: Water Oxidation by λ -MnO₂: Catalysis by the Cubical Mn₄O₄ Subcluster Obtained by Delithiation of Spinel LiMn₂O₄. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132 (33), 11467–11469. <https://doi.org/10.1021/ja1055615>.
- [4] Kundu, S.; Nagaiah, T. C.; Xia, W.; Wang, Y.; Dommele, S. Van; Bitter, J. H.; Santa, M.; Grundmeier, G.; Bron, M.; Schuhmann, W.; et al.: Electrocatalytic Activity and Stability of Nitrogen-Containing Carbon Nanotubes in the Oxygen Reduction Reaction. *J. Phys. Chem. C* 2009, 113 (32), 14302–14310. <https://doi.org/10.1021/jp811320d>.
- [5] Nagaiah, T. C.; Kundu, S.; Bron, M.; Muhler, M.; Schuhmann, W.: Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes as a Cathode Catalyst for the Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Medium. *Electrochem. commun.* 2010, 12 (3), 338–341. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.12.021>.
- [6] Khaselev, O.: High-Efficiency Integrated Multijunction Photovoltaic/Electrolysis Systems for Hydrogen Production. *Int. J. Hydrogen Energy* 2001, 26 (2), 127–132. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(00\)00039-2](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(00)00039-2).
- [7] Reece, S. Y.; Hamel, J. A.; Sung, K.; Jarvi, T. D.; Esswein, A. J.; Pijpers, J. J. H.; Nocera, D. G.: Wireless Solar Water Splitting Using Silicon-Based Semiconductors and Earth-Abundant Catalysts. *Science* 2011, 334 (6056), 645–648. <https://doi.org/10.1126/science.1209816>.
- [8] Der Systemwirkungsgrad ist definiert durch das Verhältnis der Energien des einfallenden Sonnenlichts (unter Standardbedingungen AM 1.5g) und dem Brennwert des erzeugten Wasserstoffs.

5.1.5 Projekt Bio-Last – Optimierung von chemischen Verbundsystemen für Langzeitstabilität und Erdbbensicherheit durch Anwendung bioinspirierter Prinzipien, FKZ 03X3587A

Einleitung

Im Bausektor fallen weltweit 30% der globalen CO₂-Emissionen und 40% des globalen Ressourcenverbrauchs an. Vor diesem Hintergrund kommt zukünftig dem Thema „Nachhaltiges Bauen“ eine enorme Bedeutung zu. Eine Reduzierung des Ressourcenverbrauchs kann dabei einerseits über schlankere und leistungsfähigere Bauteile und andererseits über eine Verlängerung der Nutzungsdauer der Bauwerke erfolgen. In beiden Fällen werden leistungsfähigere und effizientere Befestigungsmittel benötigt.

Für Schwerlastbefestigungen werden häufig chemische Verankerungssysteme eingesetzt, da sie einfach in der Anwendung sind und hohen Belastungen standhalten. Schwerlastbefestigungen erweisen sich andererseits als besonders kritisch in Bezug auf Verschleiß und vorzeitiges Versagen, da dies in der Regel mit Gefahr für Leib und Leben verbunden ist. Die Dauerhaftigkeit chemischer Verankerungen kann von den folgenden Bedingungen jedoch stark beeinflusst werden:

- Bei chemischen Verankerungen tritt unter Belastung typischerweise ein sehr langsames Kriechen auf. Dieses Kriechen kann bei ungeeigneten Systemen über einen langen Zeitraum zu einem Versagen führen.
- Bei Erdbeben werden Befestigungen einer extremen zyklischen Laständerung unterworfen, dies kann bereits nach wenigen Zyklen zum Versagen der Verankerung führen.

Die Biologie bietet viele Beispiele für hoch effiziente, der jeweiligen Funktion hervorragend angepasste Haft- bzw. Verankerungssysteme, die unter sehr unterschiedlichen Umweltbedingungen und bei häufig wechselnden Lasten (Wind oder Wasser) mit hoher Zuverlässigkeit und großer Fehlertoleranz permanente Anhaftung gewährleisten. Die biologischen Systeme zeichnen sich durch eine dauerhaft hohe Versagenssicherheit, Mechanismen zur Rissinhibition und Selbstheilung sowie sehr gute Dämpfungseigenschaften und ein gutmütiges Versagensverhalten aus.

Projektbeschreibung

Ziel des Vorhabens war es, in einem von der fischerwerke GmbH & Co. KG koordinierten interdisziplinären Forschungsprojekt mit wissenschaftlichen Partnern aus der Biologie/Bionik, Materialforschung, Polymerchemie und Polymerphysik chemische Verbundsysteme mit Hilfe bioinspirierter Methoden hinsichtlich ihrer Langzeitstabilität und Toleranz gegenüber dynamischer Belastung im Erdbebenfall zu ertüchtigen.

Dazu sollten die den Haft- und Verankerungssystemen der Biologie zu Grunde liegenden Funktionsprinzipien identifiziert, die Übertragbarkeit innovativer Prinzipien anhand von Modellsystemen getestet und schließlich nach biologischem Vorbild optimierte Verbundsysteme entwickelt werden.

Die Vorgehensweise und Interaktion der Projektpartner ist im Strukturplan auf folgender Seite dargestellt:

Biologische Vorbilder werden im AG Speck (Prof. Speck, Universität Freiburg) gescreent und an den ausgewählten Beispielen strukturelle und (mikro-)mechanische Untersuchungen im AG Speck und AG Schwaiger, Kraft (Frau Dr. Schwaiger, Prof. Kraft KIT) durchgeführt. Im Projektteam werden gemeinsam Wirkprinzipien identifiziert und abstrahiert. Daraus abgeleitet werden in den AG Mülhaupt und Reiter (Prof. Mülhaupt, Prof. Reiter, Universität Freiburg) neuartige Polymerhybridsysteme entwickelt und im AG Schwaiger und durch fischerwerke charakterisiert. Im letzten Schritt werden diese Modellsysteme an die industriellen Anforderungen angepasst und die Leistungsfähigkeit unter Praxisbedingungen ermittelt.

Ergebnisse

Nach Literaturrecherche und Screening der biologischen Vorbilder wurde das Haftsystem der Kletterpflanze *Passiflora discophora* als geeignetes Modellsystem ausgewählt. Die Analyse der Mechanik der Haftranken führte zu einem vertieften Verständnis des Form-Struktur-Funktionszusammenhangs. Es konnte gezeigt werden, dass durch eine gezielte Abfolge von Geweben mit unterschiedlichen Eigenschaften die Langlebigkeit der



Abbildung 5.1.5.1 Struktur des Vorhabens und Visualisierung der Arbeitsteilung der beteiligten Partner.

Haftstruktur unterstützt und eine hohe Flexibilität und Adaptivität realisiert wird.

Mittels Mikro-Computertomographie und digitaler Bildanalyse konnte die Mikrostruktur quantitativ beschrieben werden und die mechanischen Eigenschaften des Haftsystems im Innern orts aufgelöst mittels Nanoindentation ermittelt werden. Über Finite-Elemente-Analyse konnten wichtige Erkenntnisse über die Versagensmechanismen gewonnen werden. Durch Abstraktion konnten diese Prinzipien auf die technischen Systeme übertragen werden. Durch Simulation konnte u.a. gezeigt werden, dass geometrische Modifikationen an der Ankergeometrie erhebliche Verbesserung hinsichtlich der mechanischen Leistungsfähigkeit bringen.

Bei der Übertragung dieser Erkenntnisse auf Polymerhybridsysteme hat sich der Einsatz von kleinen ($\sim 1 \mu\text{m}$) harten Korundpartikeln als Verstärkungsmaterial in einer Epoxidmatrix als besonders wirksam erwiesen.

Nach Umsetzung dieser gefundenen Prinzipien in die technischen Systeme ist einerseits eine Leistungssteigerung der Systeme zu erwarten andererseits eine Er-

höhung der Lebensdauer der Systeme. Beide Effekte führen unmittelbar zu einer Reduktion des Ressourcenverbrauchs zur Lösung des Befestigungsproblems.

Verwertung

Die Analyse der biologischen Haft- und Verankerungsprinzipien und die mechanische und mikroskopische Analyse der Projektpartner an der Universität in Freiburg und dem KIT in Karlsruhe haben gezeigt, dass der Einsatz von Gradientenmaterialien ein wesentlicher Erfolgsfaktor bei der Realisierung von widerstandsfähigen und alterungsbeständigen Systemen ist. Durch analytische Verfahren, insbesondere FE-Simulationen konnte gezeigt werden, dass auch im technischen Verbundankersystem durch Gradienteneffekte positive Effekte hinsichtlich Langzeitstabilität und Erdbebentauglichkeit erzielbar sind. Einige der Effekte konnten experimentell bestätigt werden.

Im technischen System sind Gradienten auf der Rezepturebene denkbar. Durch die Kombination von relativ weicher Matrix mit harten Füllstoffplättchen (z.B. Korund) konnten von Perlmutter abgeleitete Strukturen mit



Abbildung 5.1.5.2 Chemisches Verbundankersystem der Firma fischer bestehend aus Zweikomponenten-Reaktivharz und Verbundanker (hier: spezieller Stahlbolzen). © fischerwerke GmbH & Co. KG

deutlich verbesserten mechanischen Eigenschaften realisiert werden. Mit der Universität Freiburg wurde das Prinzip als Patent angemeldet und soll in zukünftigen Rezepturen verwertet werden (DE 10 2014 013 799 A1).

Neben der Rezepturebene sind Gradienten auch auf der Geometrie der Anker denkbar. In den Simulationen hat sich gezeigt, dass insbesondere die Verschiebung von Lasteinleitungskomponenten weg von den Betonoberflächen nahen Bereichen in Richtung der Bohr-

lochenden positive Effekte zeigen. In zwei Patentanmeldungen mit dem Projektpartner KIT sind dazu spezielle Gewindeformen, die sich entlang der Gewindestangen im Bohrloch verändern, als Patente eingereicht worden (DE 10 2015 115 833 A1; 2. Schutzrechtsanmeldung am 6.4.2016 beim DPA in München eingereicht).

Durch die erzielten Projektergebnisse wurden grundlegende neue Erkenntnisse über den Lasteinleitungsmechanismus von Verbundankern in den Untergrund gewonnen. Diese Erkenntnisse werden von den Entwicklungsabteilungen des Unternehmens in zukünftigen Entwicklungen genutzt. Als sehr leistungsfähiges Werkzeug hat sich FE-Simulation gezeigt. In Verbindung mit dem am KIT im Rahmen des BioLast-Projekts entwickelten Nanoindentationskriechversuch konnten neue Beton- und Verbundmodelle erarbeitet werden, die schon jetzt erfolgreich für die Unterstützung der Entwicklungsabteilungen eingesetzt werden. Die Entwicklungszeiten können damit deutlich reduziert werden und die Zahl von aufwändigen Versuchen mit großem Materialeinsatz (Betonverbrauch!) reduziert werden. Im Rahmen eines laufenden Dissertationsvorhabens eines fischerwerke-Projektmitarbeiters (F. Zhu) an der Universität für Bodenkultur in Wien wurden die Methoden weiter verfeinert. Die Dissertation wurde am 18.03.2019 erfolgreich abgeschlossen.

Literatur

- [1] Schätzle, J.: Optimierung von chemischen Verbundsystemen für Langzeitstabilität und Erdbebensicherheit durch Anwendung bioinspirierter Prinzipien – BioLast Schlussbericht : Teilprojekt A – fischerwerke GmbH & Co. KG, TIB Hannover
- [2] Speck, T.; Bohn, H.; Schmier, S.: Optimierung von chemischen Verbundsystemen für Langzeitstabilität und Erdbebensicherheit durch Anwendung bioinspirierter Prinzipien – BioLast Schlussbericht : Teilprojekt B – Universität Freiburg
- [3] Schwaiger, R.: Optimierung von chemischen Verbundsystemen für Langzeitstabilität und Erdbebensicherheit durch Anwendung bioinspirierter Prinzipien – BioLast Schlussbericht : Teilprojekt C – Karlsruher Institut für Technologie
- [4] Laule, S.: Induziertes gerichtetes Kristallwachstum einer kristallisierbaren Polymerkomponente innerhalb eines nicht-kristallisierbaren Polymernetzwerks und Untersuchung der resultierenden mechanischen Energie, Dissertation Universität Freiburg 2018
- [5] Huber, M.: Dispersion und Ausrichtung von Korund-Nanoplättchen in bioinspirierten Epoxid- und Vinylester-Harzsystemen und deren Anwendung als chemische Verbundanker, Dissertation Universität Freiburg 2017
- [6] Zhu, F.: Kriechverhalten von Verbundankern: Untersuchungen mittels Nanoindentierung und numerischer Simulation, Dissertation Universität für Bodenkultur Wien 2019

5.1.6 Projekt SKY – Technologieplattform „Schaltbare Katalysatoren für Flüssigphasen-Prozesse“, FKZ 03X3588A

Einleitung

Es besteht eine nicht überbrückte technologische Lücke zwischen Bedarf und Verfügbarkeit stabiler, aktiver, selektiver und wieder verwendbarer Metallkomplekatalysatoren. Solche Katalysatoren ermöglichen zwar hohe Selektivitäten sind aber meist teuer in ihrer Herstellung. Diese Diskrepanz zwischen den hohen Kosten für hochselektive Komplekatalysatoren und dem oft engen Kostenspielraum, den die Wertschöpfung des katalytischen Prozesses belässt, tritt in den verschiedensten Anwendungsgebieten auf. Diese reichen von spezialchemischen Anwendungen im mittleren Bereich der Wertschöpfungskette wie z. B. Herstellung von funktionalisierten Olefinen als Monomere über Tenside, Weichmacher, alpha-Olefine etc. bis hin zur Produkten am Ende der Wertschöpfungskette wie z. B. agrochemische und pharmazeutische Wirkstoffe. Die bisherigen Beschränkungen des industriellen Einsatzes der hoch selektiven aber teuren Metallkomplekatalysatoren werden auch dadurch verstärkt, dass diese zu meist in gelöster Form vorliegenden Katalysatoren nur schwer von der Produktlösung abzutrennen sind bzw. infolge des Trennprozesses zerstört werden. Gelänge es, diese Katalysatorsysteme zu rezyklieren (ausreichende Robustheit und Standzeit vorausgesetzt), so ergäbe sich ein erhebliches wirtschaftliches Potential für diese Katalysatorklasse. Konzepte zur Immobilisierung der Metallkomplexe auf festen Trägern wurden bereits umfassend untersucht. Sie scheitern allerdings meist an dem Umstand, dass Aktivität und Selektivität der Komplexe durch deren Wechselwirkung untereinander und mit dem Träger geringer sind als die der entsprechenden gelösten, ungetragerten Katalysatoren.

Katalysatoren auf Basis stimuli-schaltbarer Polymere sind Systeme, deren Aggregatzustand und damit einhergehend, deren Aktivität mittels definiert einstellbarer Reaktionsparameter (z. B. Temperatur) schlagartig geändert („geschaltet“) werden können. D. h. im „Arbeitsmodus“ liegen sie gelöst als hochaktive und selektive Katalysatoren vor, während sie im „abgeschalteten Modus“ zu festen Phasen mit weitgehend unzugänglichen katalytischen Zentren werden. Damit wurden folgende Verbesserungen der Ressourceneffizienz chemischer Verfahren im Bereich der Spezial- und Feinchemie zu adressiert:

- I. **Minimieren von Nebenprodukten** durch den Einsatz hochselektiver Metallkomplekatalysatoren
- II. **Erhebliche Kostenreduktion und Materialeffizienz der Prozesse durch Rezyklierung** komplexer teurer Katalysatoren inklusive **Liganden und Edelmetalle** auf Basis ihres schaltbaren Aggregatzustandes
- III. **Erhöhung der Raumzeitausbeuten und Materialeffizienz** durch **lösemittelarme Prozessführung**, da sich diese einfach mittels Filtration von der Produktlösung abtrennen lassen und aufwändige Extraktionsverfahren entfallen.
- IV. **Weitere Erhöhung der Raumzeitausbeute** auch im Vergleich zu konventionellen heterogen-katalysierten Prozessen, da die stimuli-schaltbaren Katalysatoren quasi als **homogene Katalysatoren** eingesetzt werden, d. h. es wird ein optimale Wechselwirkung zwischen der Reaktantenlösung und den katalytisch aktiven Zentren gewährleistet, ohne zusätzliche aktivitäts-mindernde Diffusionsbarrieren zu schaffen, wie sie in der Phasentransferkatalyse oder der heterogenen Katalyse auftreten.
- V. **Sichere Prozessführung bei stark exothermen katalytischen Prozessen** durch selbstabschaltende Katalysatoren: Katalytisch funktionalisierte stimuli-schaltbare Polymere, die eine sogenannte LCST (lower critical temperature) aufweisen, senken ihre Löslichkeit schlagartig oberhalb dieser kritischen Temperatur und fallen als Feststoff aus.

Projektbeschreibung

Für die Entwicklung von schaltbaren Katalysatoren ist es erforderlich, optimale Kombinationen der Einzelkomponenten (Liganden, Spacer, Komplexe, Monomere, Polymere und Mikrogele) zu identifizieren, wobei in Abhängigkeit des jeweils betrachteten Reaktionstyps (C-C-Kupplungen, Metathese, Hydrierungen und Hydroformulierungen) mit den entsprechenden Reaktionsbedingungen (Lösemittel, Substrate, Temperatur etc.) unterschiedliche Parameterräume für die Optimierung zu berücksichtigen sind. Die Monomer/Ligand-Konjugate wurden nach etablierten Syntheseverfahren hergestellt mit Augenmerk auf robusten und flexiblen Synthesewegen (Veresterungen / Amidsynthese). Aufgrund der Vielzahl der Einzelkomponenten und Syntheseparameter wurde eine statistischere Versuchsplanung angewandt.

Um Verständnis für Struktur-Eigenschaftsbeziehungen zu erlangen, wurden Versuchsreihen durchgeführt, aus denen der Einfluss struktureller Parameter auf die physikalischen und katalytischen Eigenschaften abgeleitet werden konnte. Basis der Versuchsplanung war die Festlegung der folgenden Parameter der Katalysatorsynthese und -zusammensetzung:

- Typ des temperatur-schaltbaren Polymers: die Auswahl wird die Art des Lösemittels bestimmt. Dieses wiederum ist spezifisch für die jeweilige katalytische Anwendung und wird sich im Verlaufe der Entwicklungsarbeiten ergeben.
- Art der Liganden (der Funktionalisierung des Polymers ((1) Diamin-, (2) NHC-Liganden, leaching-freie (3) organo-katalytische Funktionalitäten) Funktionalisierungsgrad
- Synthesemethode
- Metallkomponente (je nach Anwendung Ru oder Pd)

Als erste Katalysatoranwendungen wurden folgende Reaktionsklassen ausgewählt:

- Noyori-Hydrierungen in Gegenwart von Ru-NHC-Diamin-Komplexen
- Olefin Metathese in Gegenwart von Ru-NHC-Aren-Komplexen
- Organokatalyse als leaching-freie Testreaktion für Grundlagenuntersuchungen zur Kinetik der katalytischen Reaktion und der Sedimentation in Abhängigkeit der Temperaturzyklen
- Hydrierungen von langkettigen Olefinen in Gegenwart von Ru-NHC-Aren-Komplexen
- CC- und CX-Kupplungen in Gegenwart von Pd-NHC-Aren-Komplexen

Ein Modell zur Wirtschaftlichkeitsbewertung berücksichtigte Rohstoffkosten, Fixkosten der Katalysatorherstellung in Abhängigkeit von der Syntheseroute sowie das Potential der Kostensenkung über „Economy of Scale“, die Leistungsdaten der Katalysatoren (Turn-over-Zahl, Aktivität und Selektivität, Raum-Zeitausbeute). Darüber erfolgte ein Vergleich der SKY-Katalysatoren mit konventionellen Edelmetall-Pulver-Katalysatoren.

Synthesen von Polymeren / Mikrogele: Im Rahmen des Projektes wurden neue Reaktionskonzepte entwickelt um funktionale Polymer- und Mikrogelesysteme basierend auf Ethylacrylat (EA) synthetisiert. Poly(ethylacrylat) besitzt UCST in Alkoholen und deshalb wurde EA als Model-Monomer benutzt um maßgeschneider-

te schaltbare Polymersysteme durch Copolymerisation mit anderen Monomeren zu entwickeln. Es wurden lineare Copolymere auf Basis von Ethylacrylat (EA) und 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) durch kontrollierte radikalische Polymerisation synthetisiert. Das Monomer EA wurde dabei als Hauptmonomer verwendet, das es ein UCST-Verhalten in verschiedenen organischen Lösungsmitteln besitzt. Durch Integration der OH-Gruppe des HEMAs sollte die post-Modifikation (siehe WP 4) der Polymere, beispielsweise zur Koordination von Metallen, gewährleistet werden. Die PEA-HEMA-Copolymere wurden durch eine ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization) hergestellt, welche die großen Vorteile einer guten Reaktionskontrolle (Kettenlänge, statistischer Einbau der Monomere) mit einer sehr geringen Polydispersität ($D < 1,2$) verbindet. Es wurden Faktoren wie Kettenlänge oder Copolymerzusammensetzung variiert und die entstandenen Polymere charakterisiert. Des Weiteren wurden Mikrogele ebenfalls auf Basis von EA synthetisiert. Dazu wurde EA in einer Emulsionspolymerisation zu PEA Mikrogele umgesetzt. Die Synthesen wurden auch für Copolymerisation von zwei Monomeren (Hauptmonomer EA und Comonomer HEMA) optimiert um funktionalisierte Mikrogele zu erhalten. Bei Mikrogelesynthesen wurden verschiedene Parameter wie Monomer : Copolymer-Verhältnis, Vernetzer- und Tensidkonzentration, Reaktionstemperatur variiert um Anteil von funktionalen Gruppen, Teilchengröße und Vernetzungsdichte zu steuern. Es wurden PEA- und funktionalisierte PEA-Mikrogele synthetisiert mit breitem Spektrum von Eigenschaften wie einstellbare UCST, steuerbare Quellungsgrad und variable Anteil von funktionalen Gruppen. Zur Funktionalisierung wurden zwei Synthesestrategien gewährleisten den Austausch der Einzelkomponenten und garantieren eine leicht zu variierende Herstellung der schaltbaren Katalysatoren: 1) die direkte Funktionalisierung durch Polymerisation von Monomer/Ligand-Konjugaten und 2) die Nachmodifizierung von funktionalen Polymeren und Mikrogele (Abbildung 5.1.6.1). Beide Strategien gehen von den gleichen Ausgangsmaterialien. Die Metall-Beladung des Polymers und der Mikrogele kann im finalen Schritt erfolgen oder es besteht ebenfalls die Möglichkeit anstatt der Liganden bereits die Metall-Ligandkomplexe in dem Herstellungsprozess zu verwenden. Abbildung 5.1.6.2 gibt eine Übersicht über die verwendeten Monomere bzw. Mikrogele und deren Funktionalisierung.

Komplexsynthese: Da NHC-funktionalisierten Katalysatoren hohe Komplexstabilitäten aufweisen, konzentrierten sich die Arbeiten auf NHC-Aren-Komplexe mit

starken Metall-Ligand-Bindungen. Die Anbindung von NHC-Komplexen an temperaturschaltbare Polymere erwies sich mit gängigen Syntheserouten über die Erzeugung des freien Carbens aus Imidazoliumsalz als Zwischenstufe als schwierig. Deshalb wurden verschiedene alternativen Syntheserouten ohne intermediäre Salzbildung untersucht und ein Synthesekonzept entwickelt, mit dem die Erzeugung von Pd-NHC-Komplexen gelang und das zur Übertragung auf Ru-NHC-Komplexe modifiziert wurde. Da alkyltragende über Stickstoff gebundene NHC-Strukturen weniger aktiv sind, wurde der Schwerpunkt der Entwicklungen auf NHC-Strukturen mit jeweils Aryl-Strukturen in der 1- und 3-Position sowie Anbindung an das Polymer über die 4- und 5-Positionen gelegt.

Ergebnisse

Kriterien der technischen Anwendbarkeit der katalytisch funktionalisierten Polymere und Mikrogele sind:

- Temperaturschaltbarkeit mit $T_{\text{crit}} < T_{\text{reaktion}} - 20 \text{ K}$,
- Aktivität, Selektivität und Turn-Over-Zahlen
- Herstellkosten

Die nachfolgende Tabelle 5.1.6.1 gibt einen Überblick über die erzielten Werte in Abhängigkeit von den katalytischen Reaktionstypen.

Die Kostenstruktur der polymerbasierten Katalysatoren wird im Wesentlichen von den hohen Kosten des eingesetzten Metall-Komplexes bestimmt. Der Skaleneffekt im Hinblick auf die Verringerung der Herstellungskosten durch Erhöhung der Produktionsmengen endet oberhalb von Ansatzgrößen von 1 kg. Eine Verbesserung der Kostensituation kann erreicht werden, wenn sich die Aktivität der polymerbasierten Systeme mehr als verdreifacht (bei gleichzeitig entsprechend hoher Turn-Over-Zahl) oder wenn die Kosten des Metallkomplexes gesenkt werden können.

Neben den homogenen Katalysatoren wurden auch Mikrogele mit Metall-Nanopartikel beladen. Dafür wurden die Mikrogele mit einem Metallsalz versetzt und mit Wasserstoff bei 150 bar reduziert. Nach dieser Beladung zeigen Mikrogele eine enge Größenverteilung, was auf eine sehr gute kolloidale Stabilität hindeutet. Der Einbau von Ir, Rh bzw. Pd ist gut erkennbar; die entsprechenden Katalysatoren zeigen in ersten Tests Hydrieraktivität.

Verwertung

Das dem Vorhaben zugrundeliegende Katalysatorkonzept verfügt über den Vorteil, dass es sich in etablierten Batch-Reaktoren mit konventionellen Filtrationsaggregaten anwenden lässt. Eine Markteinführung ist somit über „Drop-in“ in bestehende Prozesse ohne hohe Investitionshürden möglich. Darüber hinaus trifft das Konzept die Bedürfnisse der Anwender von katalytischen Batch-Prozessen (Spezialchemie, Agrochemie, pharmazeutische Chemie) nach hochselektiven rezyklierbaren Katalysatoren unmittelbar. In einem solchen Szenario sind die Akzeptanz der Anwender erfahrungsgemäß sehr hoch. Der Katalysatormarkt in den Segmenten Spezialchemie und Life Science / Fine Chemicals ist zwar im Vergleich zu den Segmenten Grundstoffe und Zwischenprodukte klein, allerdings mit hoher Wertschöpfung verbunden.

Gegenüber homogenen katalytischen Systemen zeigen die polymerbasierten Muster Preisvorteile. Gegenüber den konventionellen heterogenen Katalysatoren sind sie allerdings im Kleinmengenmaßstab teurer. Dies liegt an der vergleichsweise komplexen Synthese der polymerbasierten Systeme und den damit verbundene Fixkosten. Kostentreiber seitens der variablen Kosten ist der Metallkomplex, während der Kostenaufwand für Polymereinheiten gering ist. Daher unterscheiden sich die massenbezogenen Preise des homogenen Katalysators und des polymergebundenen Katalysators weniger

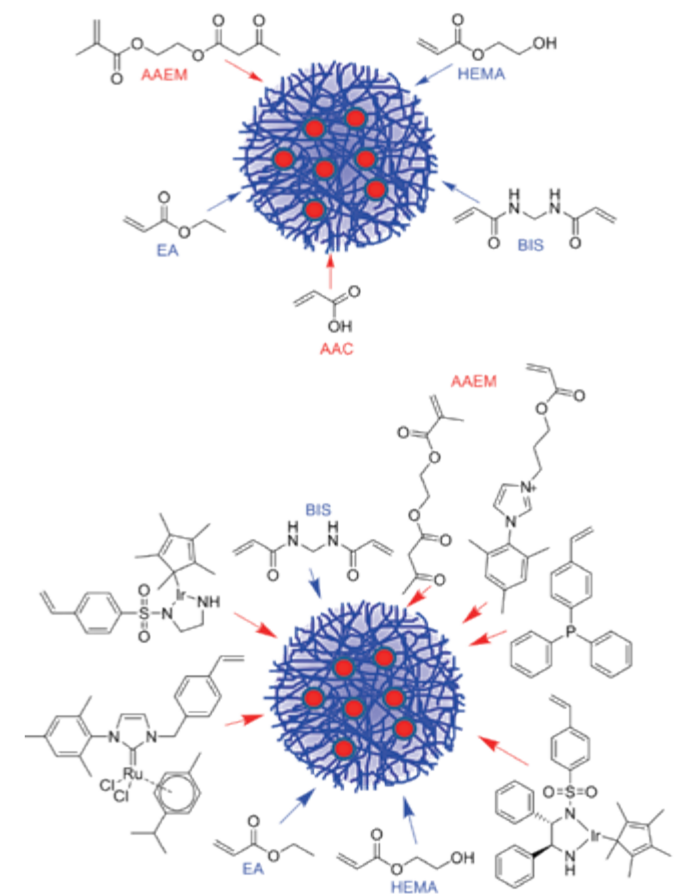
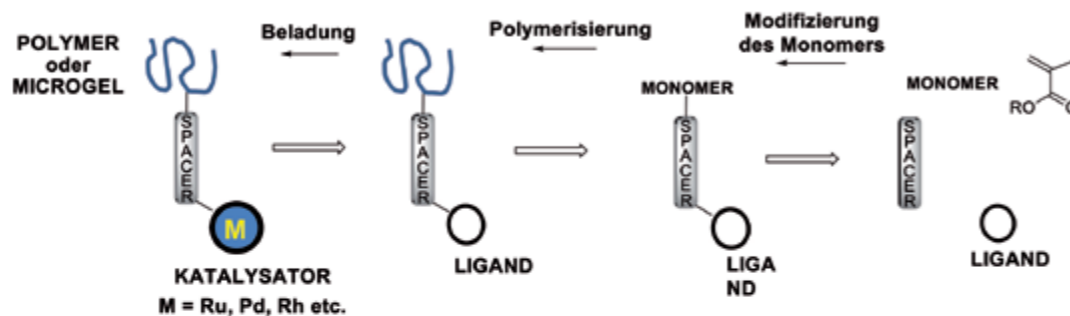


Abbildung 5.1.6.2 Oben: PEA-HEMA-Mikrogele mit eingebauten funktionellen Liganden. Unten: Modifizierung von Mikrogele mit homogenen Katalysatoren

Tabelle 5.1.6.1 Überblick über die erzielten Werte in Abhängigkeit von den katalytischen Reaktionstypen

Reaktion	Katalysator	LM	UCST (ist)/°C	TR/°C	Aktivität im Vergleich zu freiem Komplex	Selektivität im Vergleich zum freien Komplex
C=C-Hydrierung von Dimethyl-itaconat	Rh-Phosphin-Komplex/ Polymer	Methanol; Isopropanol	Einstellbar zwischen 0 bis 45°C	50°C	20 % bis 70% besser	n.a.
C=C-Hydrierung N-(3,5-dimethyl-phenyl)-3,4-dimethyl-maleimid	Rh-Phosphin-Komplex/ Polymer	Methanol; Isopropanol	Einstellbar zwischen 0 bis 45°C	50°C	30% bis 200 % besser	3% bis 40 % besser
C-C-Kreuzkupplung	Pd-Carben-Komplex/ Polymer	DMF	45°C	80°C	20% bis 116% besser	n.a.
Ringschluss-Metathese von N,N-di-allyl-4-methylbenzenesulfonamid und Diethyl-2,2-diallylmalonat	Ru-NHC-Komplexe/ Polymer	Toluol; DCM	< 20°C	20°C – 80°C	geringer	n. a.

1) Direkte Funktionalisierung durch Polymerisation von Monomer/Ligand-Konjugaten



2) Nachmodifizierung von funktionalen Polymeren und Mikrogele

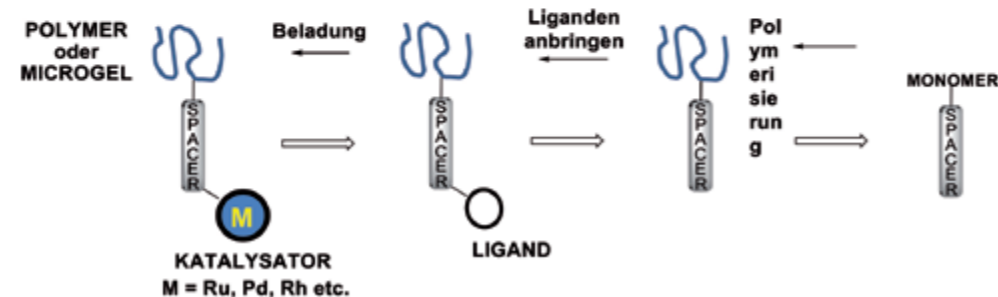


Abbildung 5.1.6.1 Übersicht über die Möglichkeiten zur Funktionalisierung der Polymere und Mikrogele.

als erwartet. Die aktivitätsbezogenen Kosten sind bei den homogenen Katalysatoren allerdings deutlich höher. Aufgrund des dominierenden Einflusses der Kosten für den Metallkomplex, zeigen die Herstellkosten basierend auf Postfunktionalisierung und Direktfunktionalisierung keine signifikanten Unterschiede. Die Betrachtungen berücksichtigen bislang nicht die Stabilität und Wiederverwendbarkeit der Katalysatoren. Letztere sind ein bestimmender Parameter für das Anwendungspotential. Die Wiederverwendbarkeit entscheidet darüber, ob die erzielbaren Effizienzen der SKY-Polymer- und -Katalysatoren aus wirtschaftlicher Perspektive eine Substitution gängiger Katalysatoren durch diese neuen Materialien zulassen. Hierzu sind weiter anwendungstechnisch orientierte Entwicklungsarbeiten erforderlich. Mit den im Rahmen des Projektes entwickelten Prototypen wurde hierfür eine Basis gelegt.

Mittelfristig führt die Einführung von SKY-Systemen zu einer Diversifizierung und Optimierung bestehender katalytischer Batchprozesse, wobei die größte Realisierungschancen dort gesehen werden, wo aufwendige Synthesen für katalytische Komplexe erforderlich sind und die resultierenden Kosten durch eine hohe Rezyklerrate polymergebundener Systeme aufgefangen werden können. Dies trifft insbesondere zu auf Anwendungen mit Enantio- bzw. Stereoselektivitätsanspruch aber auch für den Einsatz von einigen NHC-Komplexen. Das Auftreten von Metall-Leaching stellt ein Ausschlusskriterium für die Anwendungen dar.

Vor diesem Hintergrund sind aber stimuli-responsive Polymersysteme mit organo-katalytischen Funktionen, die bislang nicht im Fokus der Entwicklungen gestanden haben, weiterhin von hohem Interesse.

5.1.7 Projekt KataPlasma – Hydroformylierung mit homogenen Katalysatoren geträgert auf plasmafunktionalisierten Materialien, FKZ 03XP0060A

Einleitung

Das wesentliche Ziel des KataPlasma-Projektes bestand in der Entwicklung eines ressourceneffizienten Verfahrens zur Herstellung von Oxo-Produkten, einer wichtigen und wirtschaftlich sehr bedeutenden Klasse von Plattformchemikalien für z.B. Riechstoffe und Weichmacher. Dies soll durch die Verwendung neuartiger heterogener Katalysatorsysteme ermöglicht werden. Dabei sollen Fortschritte bei der derzeit homogen durchgeführten Hydroformylierung von Olefinen zu entsprechenden Aldehyden erreicht und so weitreichende Verfahrensinnovationen in der Chemischen Industrie realisiert werden.

Heterogene Katalysatoren bieten die Möglichkeit, durch standardisierte effiziente Trennverfahren wie z.B. Filtration, wiedergewonnen und anschließend erneut in den Katalysezyklus zurückgeführt zu werden. Damit kann der sehr teure und energieintensiv hergestellte Katalysator mehrfach verwendet werden. Außerdem wird der Einsatz von Edelmetallen wie Rhodium, das immer noch die zentrale Rolle in der Hydroformylierung spielt, durch das Recycling drastisch reduziert.

Zusätzlich verringert sich durch den Einsatz heterogener Katalysatoren auch der Energieaufwand, der zur Gewinnung des gewünschten Aldehyds aus dem Reaktionsgemisch erforderlich ist. Der Prozess wird so insgesamt nachhaltiger, ressourcenschonender und wirtschaftlicher.

Projektbeschreibung

Übergeordnetes Gesamtziel des Vorhabens war ein neuartiges Katalysekonzept, bei dem Vorzüge der homogenen Katalyse mit denen der heterogenen Katalyse kombiniert werden sollen.

Derzeit wird die im Millionen Tonnen Maßstab durchgeführte Hydroformylierung mit einem homogenkatalytischen Verfahren durchgeführt, bei dem der Edelmetallkatalysator (z.B. Rhodium) in einem Lösungsmittel gelöst vorliegt. Ziel des Projekts war es, durch Immobilisierung des Edelmetalls und des Liganden eines homogenen Katalysators auf plasmamodifizierten Oberflächen einen heterogenen Katalysator für Hydroformylierungen zu entwickeln, der eine mehrmalige Wiederverwendung des

Katalysators bei gleichbleibend hoher Aktivität erlaubt. Durch Plasmabehandlung von (Träger-)Oberflächen sollte eine Funktionalisierung mit unterschiedlichsten chemischen Ankergruppen erreicht werden. Hieran sollten dann entsprechende Katalysatorsysteme angebunden und so auf dem Trägermaterial fixiert. Damit sollte ein neuartiges Katalysekonzept zugänglich sein, das auch in anderen Katalysebereichen jenseits der Hydroformylierung Anwendung finden kann.

Daraus leiteten sich folgende Teilziele ab:

- Variable Herstellung von funktionalisierten organischen und anorganischen Trägermaterialien durch gezielte Behandlung mit Niedertemperaturplasmen,
- Fixierung von homogenen Katalysatoren an diesen heterogenen Oberflächen,
- Screening in verschiedenen Hydroformylierungsreaktionen,
- Analytische und theoretische Durchdringung des Wechselspiels zwischen Katalysatorbereitung und Katalyseeigenschaften
- Darauf basierende Optimierung, Scale-up der Katalyse zur Herstellung von Fein- und Bulkchemikalien.

Am INP in Greifswald erfolgte die Behandlung und Funktionalisierung verschiedener Trägermaterialien mit Niedertemperaturplasmen im Drehtrommel- oder Rüttelreaktor. Abhängig von den gewählten Reaktionsbedingungen fanden unterschiedliche Vorgänge auf den Trägermaterialien statt:

- Funktionalisierung mit Ankergruppen (-OH, -NH₂, -COOH, ...)
- Polymerisation von Monomeren
- Partielle Verkapselung aufgebrachtener Bausteine in der Trägermatrix

Am LIKAT wurden die Kompetenzen zur praxisnahen Katalysatorforschung und -entwicklung genutzt. Die Kernstrategie bestand in der Immobilisierung etablierter und wohl definierter, homogener Katalysatoren unter Einbeziehung der Plasmatechnologie. Im Anschluss erfolgten eine umfangreiche Untersuchung und Charakterisierung der hergestellten Materialien hinsichtlich ihrer katalytischen Leistungsfähigkeit. Der Einsatz



5.1.7.1 Technikums Reaktor zur Hydroformylierung (Miltitz Aromatics GmbH)

von in-situ-Spektroskopie sollte darüber hinaus Informationen über die am arbeitenden Katalysatorablaufenden Prozesse liefern. Verfolgte Ansätze zur Katalysatorimmobilisierung:

- Trägerung monomerer, Plasma -polymerisierbarer Liganden
- Immobilisierung an plasmafunktionalisierten Oberflächen

Bei den Industriepartnern Miltitz Aromatics und Evonik erfolgte die Bewertung und Beurteilung der Ergebnisse und ggf. der Einsatz im größeren Maßstab. Bei Evonik wurden darüber hinaus quantenchemische Berechnungen zum besseren molekularen Verständnis der Katalysatorsysteme durchgeführt.

Ergebnisse

Da das KataPlasma-Projekt noch nicht abgeschlossen ist, können hier nur vorläufige Teilergebnisse berichtet wer-

den. Das derzeit vielversprechendste neue Katalysatorsystem basiert auf einem Trägermaterial bei dem unter dem Einfluss von Plasma vinylische Phosphor-haltige Monomere in Gegenwart von SiO_2 vernetzt werden. Diese Katalysator Vorstufe wurde bei Miltitz Aromatics erfolgreich im kontinuierlichen Technikumsreaktor eingesetzt und konnte ohne bedeutenden Aktivitätsverlust 7-mal recycelt werden, allerdings sind die erzielten Aktivitäten derzeit noch zu gering für eine kommerzielle Nutzung.

Es wurde aber damit der Nachweis erbracht, dass die angestrebten neuen heterogenen Katalysatoren prinzipiell für den Einsatz in einem kommerziellen Hydroformylierungs-Reaktor geeignet sind. Zusätzlich zeigt die überraschend gute Recyclierbarkeit auch, dass das Trägerungsverfahren sehr effizient ist, und dass kein „Ausbluten“ des Katalysators erfolgt. Ebenso wurde mit dem mehrmaligen Recycling gezeigt, dass das heterogene Katalysatorsystem eine für eine industrielle Nutzung ausreichende Robustheit und Unempfindlichkeit gegenüber der Handhabung aufweist.

Verwertung

Die oben beschriebenen Ergebnisse weisen klar in die richtige Richtung, was eine mögliche Heterogenisierung der Hydroformylierung angeht. Allerdings sind die bisher erzielten Aktivitäten und Selektivitäten noch nicht in einem Bereich, der die kommerzielle Nutzung in näherer Zukunft erwarten lässt. Hierzu bedarf es noch weiterer Forschungsarbeiten, um das Potential weiter zu explorieren. Neben dem oben beschriebenen Hauptaspekt hat sich aber ein mindestens ebenso interessantes und relevantes neues (Seiten-)Thema ergeben. Diese Aspekte sollten in zukünftigen Kooperationsprojekten weiter erforscht werden.

Literatur

Bereits erfolgte Publikationen aus KataPlasma, weitere sind in Vorbereitung:

- [1] Scharnagl, F. K.; Hertrich, M. F.; Ferretti, F.; Kreyenschulte, C.; Lund, H.; Jackstell, R.; Beller, M.: Hydrogenation of Terminal and Internal Olefins Using a Biowaste-Derived Heterogeneous Cobalt Catalyst. *Sci. Adv.* 2018, 4 (9), eaau1248. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aau1248>.
- [2] Hertrich, M. F.; Scharnagl, F. K.; Pews-Davtyan, A.; Kreyenschulte, C. R.; Lund, H.; Bartling, S.; Jackstell, R.; Beller, M.: Supported Cobalt Nanoparticles for Hydroformylation Reactions. *Chem. – A Eur. J.* 2019, 25 (21), 5534–5538. <https://doi.org/10.1002/chem.201806282>.

5.1.8 Projekt DreamPolyols – Polyole aus nachhaltigen Rohstoffen energieschonend hergestellt, FKZ 03XP0052A

Einleitung

In vorhergehenden Arbeiten [1] konnte gezeigt werden, dass Polyole auf Basis von Formaldehyd im Prinzip zugänglich sind. Im Rahmen des hier durchgeführten Projektes „Dream Polyols“ sollten nun Methoden zur Herstellung von Polyoxymethylenetherpolyolen (PME) gezielt entwickelt und die Eignung dieser neuen Klasse besonders nachhaltiger Polyole als vollwertiger Ersatz für bestehende Polyetherpolyole v.a. in Polyurethananwendungen untersucht werden.

Polyurethane zählen zu den wichtigsten Produkten der chemischen Industrie. Hersteller sind unter anderem Covestro, BASF, DOW und Huntsman. Man unterscheidet u.a. Weich- und Hartschäume, Elastomere, Lacke und Beschichtungen, Klebstoffe sowie einige Spezialitäten, die in verschiedenen Anwendungsgebieten zum Einsatz kommen. Polyurethane werden grundsätzlich aus Isocyanaten und Polyolen aufgebaut. Letztere basieren derzeit weitgehend auf Epoxiden wie Propylenoxid und Ethylenoxid, die beide nur mit Hilfe energieintensiver Prozesse hergestellt werden können. Paraformaldehyd (pFA) ist als Baustein in der Polyolsynthese im industriellen Maßstab bisher nicht bekannt.

Formaldehyd ist im industriellen Maßstab in großen Mengen verfügbar und literaturbekannt [2,3]. Aufgrund seiner hohen Polymerisationsneigung ist es jedoch schlecht lager- und transportfähig und somit nur lokal verfügbar. Für den Transport wird es daher in die polymere Form Paraformaldehyd überführt. Paraformaldehyd ist ein kurzkettiges Polymer des Formaldehyds mit endständigen OH-Gruppen und enthält pro Polymerkette genau ein Molekül Wasser. Unter Einfluss von Wasser oder Säuren sowie unter thermischer Belastung kann Paraformaldehyd zu monomerem Formaldehyd zersetzt werden. Die Depolymerisation von Paraformaldehyd findet an freien Kettenenden bei Temperaturen oberhalb von 60°C statt. Eine Reihe an Patenten und Publikationen setzt sich mit der Gewinnung von hochreinem Formaldehyd aus Paraformaldehyd auseinander [2]. Auf dem Markt ist Paraformaldehyd mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen circa 500 und 2000 g/mol verfügbar.

In der Literatur werden erste Entwicklungen und Ergebnisse zu Polyacetal-Polyurethanen beschrieben, die bislang aber nicht zu reproduzierbaren Ergebnissen führten. Des Weiteren wird nach gegenwärtigem Stand der Technik die Kerbschlagzähigkeit des thermoplastischen Polyoxymethylens verbessert, indem der Werkstoff mit Polyurethanen verschnitten wird. Eine chemische, kovalente und definierte Verbindung zwischen diesen beiden Werkstoffen, die in diesem Projekt angestrebt wird, sollte das Eigenschaftsprofil diesbezüglich deutlich verbessern, da die Polyurethangruppen das Material zusätzlich stabilisieren und die Elastizität erhöhen [4]. Aus diesen Gründen ist es wünschenswert, ein Verfahren zu entwickeln, in dem PME definiert und vollständig charakterisiert in wirtschaftlichen Raum-Zeit-Ausbeuten hergestellt werden können.

Projektbeschreibung

Das Forschungsvorhaben „Dream Polyols“ hatte zum Ziel einen Beitrag zur Umstellung der Rohstoffbasis von Polyetherpolyolen zu leisten. Dazu sollten energiereiche, erdölbasierte Alkylenoxide (speziell Propylenoxid, PO) durch Polyoxymethylenkomponenten (Paraformaldehyd) ersetzt werden. Diese können prinzipiell durch die C1-Wertschöpfungskette über Methanol erhalten werden und eröffnen damit die Nutzung von nachhaltigen, biobasierten Rohstoffen für den Aufbau der neuartigen PME, welche zu Polyurethanen weiterverarbeitet und als „near Drop-In-Lösung“ anstelle rein Epoxid-basierter Polyole eingesetzt werden können.

Die wesentlichen Schlüsselstellen der Wertschöpfungskette von Polyetherpolyolen sowie die erforderliche wissenschaftliche Expertise in der Katalyse wurden durch die Projektpartner eingebracht. Das Vorhaben adressierte als Kernpunkte die Sicherung der Rohstoffversorgung, die Erhöhung der Materialeffizienz zum Schutz der Umwelt und zur Sicherung der Lebensqualität sowie die Prozessoptimierung und -sicherheit und gliederte sich dazu in fünf Arbeitspakete, die von den jeweiligen Projektpartnern bearbeitet wurden. In Arbeitspaket 1 – „Formaldehyd-Bausteine“ wurde die Entwicklung der Ausgangssubstanz (Para)-Formaldehyd zu unterschiedlich chemisch gebundenen Formen (Oligomer mit $M_w = 250$ bis 5.000 g/mol, Monomer; erhöhte Funktionalität

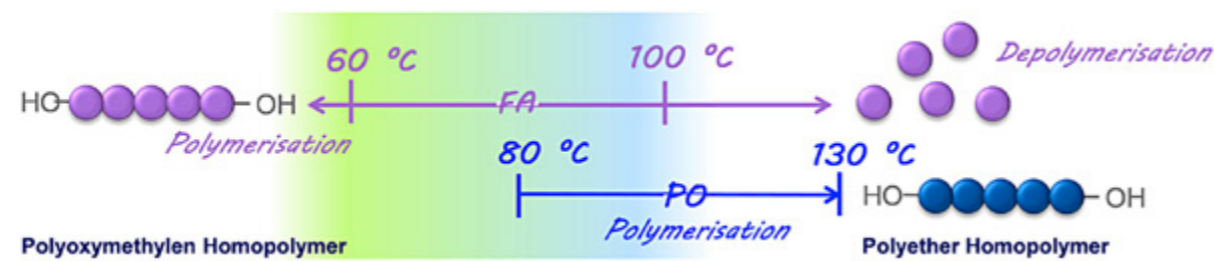


Abbildung 5.1.8.1 Das Prozessfenster für den Aufbau von Polyoxymethylenetherpolyolen im Niedertemperaturbereich erforderte die Entwicklung hochaktiver Katalysatoren.

durch Verzweigung; enge Polydispersitäten) vorangetrieben sowie eine Bemusterung der Projektpartner mit ausreichenden Mengen an Ausgangsmaterial sichergestellt. Die Entwicklung eines Prozessfensters für die Umsetzung von verschiedenen Formaldehyd-Quellen und Epoxiden und das Design geeigneter Katalysatorsysteme zum Aufbau der PME lag im Fokus von Arbeitspaket 2. Die modellbasierte, ganzheitliche Entwicklung eines Verfahrenskonzeptes sowie der Scale-up vom Labor- in den Technikumsmaßstab wurde ebenfalls bearbeitet. Die Charakterisierung und Analytik der aus der Umsetzung von Formaldehyd und Epoxiden erhaltenen PME in Bezug auf physikochemische und anwendungstechnische Eigenschaften wurde in Arbeitspaket 3 untersucht. Die anwendungstechnische Untersuchung der in Arbeitspaket 2 hergestellten PME in der Umsetzung mit Isocyanaten zu Polyurethanen erfolgte im Arbeitspaket 4 – „Materialprüfung“. Die Überprüfung der Ökobilanz des erarbeiteten Gesamtverfahrens, der Vergleich mit konventionellen Polyolen und Analyse einer ökologisch optimalen Zusammensetzung der PME rundete als wichtiger Bestandteil das Forschungsvorhaben in Arbeitspaket 5 ab.

Ergebnisse

Es gelang den Projektpartnern das wichtige Entwicklungsziel der Bereitstellung von Paraformaldehyd mit besonders hohem Molekulargewicht zu erreichen und dieses zu charakterisieren. So wurde der Polymerisationsgrad durch Reduktion des chemisch gebundenen Wassergehaltes und damit einhergehend die Reinheit des Paraformaldehyds erhöht. Das Prozessfenster für die Herstellung von PME ergab sich als Optimum zwischen der Polymerisation von Formaldehyd, die niedrige Temperaturen unterhalb von 100°C erfordert, und der Polymerisation von Epoxiden, für die Temperaturen oberhalb von 80°C notwendig sind (siehe Abbildung 5.1.8.1). Die hergestellten Produkte zeigen bezüglich der Einsparung von Rohstoffen das Potential, Propy-

lenoxid in Abhängigkeit des abgezielten Molekulargewichts in der Größenordnung bis ca. 50% einzusparen. Die Herstellprozedur wurde während der Projektlaufzeit stufenweise verbessert um die geforderten Spezifikationen in der Produktqualität zu erreichen. Weitere Anpassungen im Prozess wurden im Zusammenhang mit den technischen Anforderungen bei der Aufskalierung identifiziert und erfolgreich umgesetzt. Des Weiteren konnten erfolgreich Präpolymere mit Paraformaldehyd als Startmaterial hergestellt und isoliert werden.

Mit Hilfe eines im Projekt ausgearbeiteten Kinetikmodells ist es nun möglich die Molekulargewichtsverteilung der PME abzubilden. Erste Ergebnisse zur Übertragung dieser Kinetik auf ein Reaktormodell liegen vor und werden weiter ausgearbeitet, um u.a. Zusammenhänge zwischen Verweilzeit und Umsatz abschätzen zu können.

Die im Labor und aus dem technischen Maßstab erhaltenen PME wurden charakterisiert und umfangreich in typischen PU-Anwendungen getestet. Nach erster Einschätzung erscheinen PME beispielsweise als für PU-Hartschaumanwendungen geeignet. Hierzu wurden Probeschäume im Labormaßstab hergestellt, anschließend auf ihre Eigenschaften untersucht und mit Referenzsystemen verglichen. Weitere vielversprechende Ergebnisse wurden im Bereich Polyurethan-integral-Schaumstoffen sowie im Bereich Klebstoffe erhalten. Für die Verwendung in thermoplastischen Polyurethanen (TPU) konnten PME mit einer genügend hohen Funktionalität bereitgestellt werden. Erste Anwendungstests im TPU ergaben einen ausreichend großen Molekulargewichtsaufbau. Weitere Mustermengen befinden sich aktuell in der Produktion und sollen bis zum Abschluss des Projektes in der Reaktivextrusion zu TPU eingesetzt werden.

Die durchgeführten Berechnungen zur Ökobilanz (Life Cycle Assessment, LCA) sind zum jetzigen Zeitpunkt

noch nicht vollständig abgeschlossen. Sie zeigen allerdings deutlich auf, dass PME ein signifikantes Potential besitzen, Umweltwirkungen (in allen untersuchten Kategorien) gegenüber konventionellen PO-Polyolen zu senken. Für die aktuellen Berechnungen wurde als funktionelle Einheit 1 kg Polyol und für die Systemgrenzen „cradle-to-grave“ festgelegt. Die Einsparung bezüglich Global Warming Impact („CO₂-Fußabdruck“) zwischen 14% und 25%) ergibt sich vor allem durch den geringeren Bedarf an Rohstoffen und Betriebsmitteln.

Verwertung

Erste Ergebnisse von wissenschaftlichem und anwendungstechnischem Wert wurden in der einschlägigen Fachliteratur oder auf nationalen und internationalen Fachkongressen bereits publiziert bzw. befinden sich in Vorbereitung zur Publikation. Die in „Dream Polyols“ erzielten Ergebnisse sollen darüber hinaus als Grundlage für weiterführende Arbeiten und Kooperationen genutzt werden. So ist geplant, Teile der Forschung im Rahmen der Fördermaßnahme „Kopernikus Power-to-X“ weiter voranzutreiben. Ein entsprechender An-

trag unter dem Namen „Dream Polyols Conti“ wurde gestellt. Vordringliches Ziel dieses Nachfolgeprojektes soll es sein, den Prozess zur Herstellung der C1-Polyole in ein industrierelevantes, kontinuierliches Verfahren weiterzuentwickeln und in den technischen Maßstab zu überführen.

Bisherige Anwendungen beschränken sich bezüglich Paraformaldehyd auf dessen Eigenschaft als transportfähige Form von Formaldehyd. Alleine im Bereich Polyole für Polyurethane sollte es möglich sein bei vorsichtiger Schätzung 50.000 t Paraformaldehyd zu verwenden und somit die gleiche Menge an Erdöl-basierten Rohstoffen einzusparen. Bereits während des Nachfolgeprojektes „Dream Polyols Conti“ sollen Firmen aus vielen Segmenten gewonnen werden, die an einer Prüfung der Verarbeitung von PME in ihren Produktionsprozessen interessiert sind. Etwa zwei Jahre nach Projektabschluss sollen „First Movers“ aus einigen wenigen Marktsegmenten in die Lage versetzt sein, PME in ihre kommerziellen Produktionsprozesse zu implementieren und ihren Kunden aus PME hergestellte Materialien zu verkaufen.

Literatur

- [1] BMBF-Projekt Dream Polymers (FKZ 033RC1104)
- [2] Dainton, F. S.; Ivin, K. J.; Walmsley, D. A. G.: The Equilibrium between Gaseous Formaldehyde and Solid Polyoxymethylene. *Trans. Faraday Soc.* 1959, 55, 61. <https://doi.org/10.1039/tf9595500061>. Köcher, E.-U.; Wagner, K.; Schmidt, K.-L.; Klinkmann, K.: DE 1167807; Zumstein, F.; Assmann, E.; Koenigsberger, R.: DE 1172657.
- [3] Runge, K.; Mayer, R. Kohlenhydrate Aus Formaldehyd in Gegenwart Tertiärer Amine. *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1967, 707 (1), 161–169. <https://doi.org/10.1002/jlac.19677070123>.
- [4] Bräuer, M.; Hupfer, B.; Nagel, J.; Reuter, U.: Zweikomponenten-Spritzgießen von Hart-Weich-Verbunden: Neue Hart-Weich-Verbunde aus POM- und TPU mit POM-TPU-MDI-Blend als Hartkomponente *KGK*, 2006, 59, 115–121; Schonfeld, E. Preparation and Physical Properties of a Homologous Series of Polyformal Urethanes. *J. Polym. Sci.* 1962, 59 (167), 87–92. <https://doi.org/10.1002/pol.1962.1205916707>. Pechhold, E.: EP 48338 (A1), 1982; Pechhold, E.: EP 46538 (A2), 1982; M.W. Barnes, M.W.; Kristofferson, C. E.; Manzara, A. P.: US 4456493 (A), 1984; Dingbergs, K.: US 3575930 (A), 1971.

6 Ressourceneffizienzpotentiale der Fördermaßnahme MatRessource

6.1 Einführung

Aspekte der Ressourceneffizienz

Die in MatRessource geförderten Forschungsprojekte befassen sich mit einer großen Bandbreite von Werkstoffentwicklungen für ressourceneffizientere Prozesse und Produkte. Ressourceneffizienz kann dabei, wie in Abbildung 6.1 dargestellt, ganz unterschiedliche Facetten haben, die zum Teil untereinander Schnittmengen haben sind.

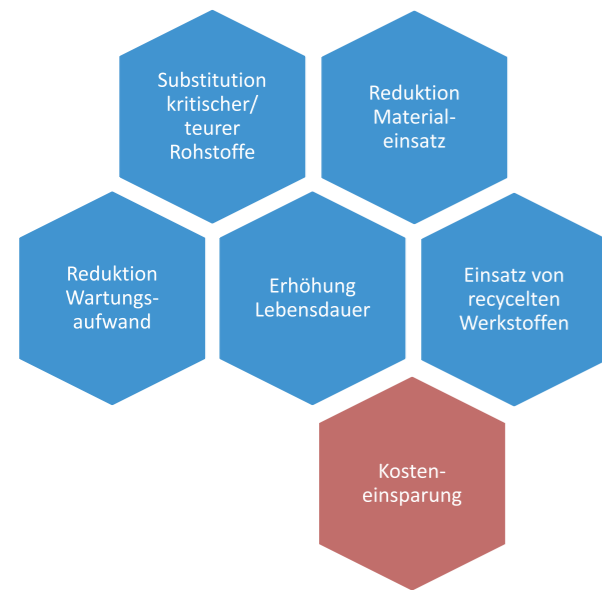


Abbildung 6.1 Aspekte der Ressourceneffizienz

- Materialeffizienz, d.h. die Reduktion des Materialeinsatzes in einem Produkt bzw. einer Anwendung, ohne dabei Einbußen in der Leistungsfähigkeit oder Funktion hinnehmen zu müssen;
- Substitution kritischer Rohstoffe durch häufigere bzw. solche, für die ein geringeres potentielles Versorgungsrisiko besteht (siehe Kap. 2.1); wie im Fall der Materialeffizienz muss dabei ein Erhalt der Leistungsfähigkeit oder Funktion der Anwendung oder des Produkts sichergestellt sein;
- Erhöhung der Lebensdauer von Produkten, so dass deren Funktion länger erhalten bleibt und ein Ersatz mit entsprechend neuem Ressourcenverbrauch vermieden wird; eine Erhöhung der Lebensdauer geht somit letztlich mit höherer Materialeffizienz einher;

- Reduktion des Wartungsaufwands für ein Produkt oder eine Anwendung; Teilaspekte sind die Erhöhung von Standzeiten, der Verfügbarkeit von Anlagen und die Reduktion von Ausfallzeiten; auch hier steht letztlich der Funktionserhalt mit möglichst geringem Ressourcenverbrauch und somit die Materialeffizienz im Vordergrund;
- Einsatz von recycelten Werkstoffen; hierbei erfolgt die vollständige oder teilweise Substitution von Primärrohstoffen, also solcher aus der primären Gewinnung oder Förderung durch Sekundärrohstoffe aus Recycling. Dies führt dann zu einem geringeren Ressourcenverbrauch, wenn z.B. die Konzentration der zurückgewonnenen Elemente oder Verbindungen im Ausgangsmaterial für das Recycling höher ist als im abgebauten mineralischen Erz. Ein besonderer Aspekt im Fall von Kohlenstoff betrifft die Vermeidung fossiler Rohstoffe und damit einhergehend eine Reduktion von CO₂-Emissionen.

Maßnahmen zur Erzielung von höherer Ressourceneffizienz sind häufig ökonomisch getrieben, führen also z.B. zu reduzierten Herstellungskosten eines Produkts oder zu anderen Kosteneinsparungen, wie im Fall der Lebensdauererhöhung oder des reduzierten Wartungsaufwands. Kosteneinsparungen sind somit nur ein Resultat höherer Ressourceneffizienz, Finanzmittel selbst werden jedoch im Sinne der Ressourceneffizienz nicht als Ressource betrachtet.

Bewertung von Ressourceneffizienz

Die genannten Aspekte der Ressourceneffizienz und ihre Verbindungen untereinander zeigen auf, dass das Thema Ressourceneffizienz komplex ist. Ob eine Maßnahme zu einer höheren Ressourceneffizienz führt, muss durch eine eingehende vergleichende Bewertung verifiziert werden, bei der man den Ressourceneinsatz vor und nach der Maßnahme vergleicht. Das MatRessource-Begleitvorhaben MaRKT hat hierzu einen Leitfaden erarbeitet, der die MatRessource-Projekte bei der Bewertung der Ressourceneffizienzpotentiale ihrer Technologieentwicklungen unterstützen sollte, aber auch generelle Hilfestellungen zur Ressourceneffizienz-

bewertung bietet und gängige Methoden zur Materialeffizienzbewertung und Ökobilanzierung beschreibt. Der Leitfaden steht auf der MatRessource-Webseite (www.matressource.de) im Abschnitt *Publikationen: Aus MatRessource* zum Download zu Verfügung.

Der Leitfaden entstand parallel zur Erarbeitung des VDI-Richtlinienwerks VDI 4800 zu Ressourceneffizienz und ist mit den Prinzipien dieser Richtlinien konform. Es wurden außerdem die Ergebnisse des BMBF-Projekts ESSENZ „Integrierte Methode zur ganzheitlichen Berechnung von Ressourceneffizienz“ berücksichtigt. Einige wesentliche Aspekte der Ressourceneffizienzbewertung werden im Folgenden beschrieben.

Ressourceneffizienz ist grundlegend definiert als das Verhältnis von Nutzen des betrachteten Prozesses, Produkts oder auch einer Dienstleistung zum Aufwand an natürlichen Ressourcen (Gleichung 6.1.1).

$$RE = \frac{\text{Wertschöpfung}}{\text{Ressourcenverbrauch}} = \frac{\text{Nutzen}}{\text{Aufwand}} \quad (\text{Gleichung 6.1.1})$$

Der Nutzen wird durch die klar definierte und physikalisch quantifizierte Funktion eines Produkts oder einer Dienstleistung bestimmt. In der Ökobilanz verwendet man den Begriff der funktionellen Einheit, mit der eine quantifizierbare Funktion beschrieben wird, durch die verschiedene Lösungen miteinander vergleichbar werden. Unter natürlichen Ressourcen sind Primärrohstoffe, Energie, Wasser, Luft, Boden/Flächen, weiter gefasst aber auch die Nutzung der Umwelt als Senke (Ökosystemdienstleistungen) und die Biodiversität zu verstehen.

Die Ressourceneffizienzbewertung beruht auf den Prinzipien der Lebenszyklusanalyse (LCA) nach DIN ISO 14040 und 14044, auch Ökobilanzierung genannt. Mit ihr werden Umweltwirkungen über den gesamten Lebenszyklus (cradle to grave) eines Produkts oder einer Dienstleistung bewertet, von der Gewinnung der Rohstoffe, Transport, Produktion über die Nutzung des erzeugten Produkts bis zu dessen Recycling und letztendlichen Abfallentsorgung. In sorgfältig begründeten Fällen sind in der Lebenszyklusbetrachtung Vereinfachungen möglich. Wenn z.B. die Produktion eines identischen chemischen Produkts über verschiedene Verfahrenswege verglichen

werden, reicht eine Betrachtung bis zur Herstellung dieses Produkts aus (cradle to gate), die weitere Verwendung des Produkts in verschiedenen Anwendungen (gate to grave) muss dann nicht weiter betrachtet werden.

Für die Ressourceneffizienzbewertung steht die Bilanzierung der zur Erbringung des Nutzens benötigten Primärrohstoffe im Vordergrund. Diese werden zum sog. Kumulierten Rohstoffaufwand (KRA) nach der VDI-Richtlinie VDI4800 Ressourceneffizienz, Blatt 2 „Bewertung des Rohstoffaufwands“ aufsummiert. Sekundärrohstoffe stellen Abfälle oder Rückstände aus einem Produktionssystem dar und werden nur mit ihrem Transport- und Aufbereitungsaufwand berücksichtigt. Wie in der Ökobilanz sind Allokationsfragen bei Kuppelprozessen, bei denen mehr als eine Funktion resultiert, von sehr großer Bedeutung, da sie das Ergebnis der Bilanz stark beeinflussen können. Resultieren z.B. mehrere Produkte aus einem Prozess, werden die Rohstoffe entsprechend ihrem Verbleib den Produkten zugeordnet.

Rohstoffkritikalität

Ein besonderer Aspekt der Ressourceneffizienzbewertung ist die Analyse der Rohstoffkritikalität, mit der für essentielle Rohstoffe in einer Anwendung das Versorgungsrisiko und die Vulnerabilität gegenüber Versorgungsstörungen bewertet wird. Dieser Bewertungsaspekt findet in der klassischen Ökobilanz wenig Beachtung. Die VDI 4800 Blatt 2 beschreibt hierzu verschiedene Kritikalitätsdimensionen, denen jeweils Kriterien und Indikatoren zugeordnet sind. Die Kriterien stimmen weitgehend mit den Indikatoren der ESSENZ-Methode überein. Mit diesen werden relevante angebots- und nachfrageinduzierte Knappheitsaspekte abgebildet unter Berücksichtigung geologischer, ökonomischer, sozialer, politischer und technischer Aspekte.

Der kumulierte Rohstoffaufwand und die Einzelergebnisse der Indikatoren der Kritikalitätsdimensionen Versorgungsrisiko und Vulnerabilität erlauben eine vergleichende Ressourceneffizienzbewertung. Die Einzelergebnisse der beiden Kritikalitätsdimensionen können gewichtet und jeweils zu einer Zahl zusammengeführt werden, für eine fundierte Analyse ist jedoch ein Ausweisen der Einzelergebnisse sinnvoll.

VDI-Richtlinie VDI 4800 Ressourceneffizienz

Integrierte Methode zur ganzheitlichen Berechnung / Messung von Ressourceneffizienz (ESSENZ-Methode), <https://doi.org/10.2314/GBV:869509977>
DGM e.V., DECHEMA e.V., GfKorr e.V.: Leitfaden zur Bewertung von Ressourceneffizienz in Projekten der BMBF-Fördermaßnahme MatRessource, 2015.
https://matressource.de/fileadmin/user_upload/Publikationen_Allgemein/Leitfaden_Bewertung_von_Ressourceneffizienz_V4.pdf

6.2 Kumuliertes Ressourceneffizienzpotential der Technologien aus MatRessource

Im Rahmen der MatRessource-Fördermaßnahme wurden insgesamt 44 Verbundprojekte mit 220 Projektpartnern gefördert, die unterschiedlichste neue Technologien und Verfahren erforschten und entwickelten, bei denen durch Materialinnovationen der Ressourcen- und Energieverbrauch reduziert werden können. In diesem Kapitel erfolgt eine Bewertung des bei erfolgreicher Implementierung dieser Technologien erreichbaren Ressourceneffizienzpotentials.

Das kumulierte Ressourceneffizienzpotential der in MatRessource adressierten Technologien für Substitution und Materialeffizienz, Korrosionsschutz, Katalyse und Prozessoptimierung setzt sich aus einer großen Bandbreite von Werkstoffentwicklungen für ressourceneffizientere Prozesse und Produkte zusammen. Die Ressourceneffizienzpotentiale der neuen Produkte oder

alternativen Herstellungsverfahren sind dabei, abhängig von der jeweiligen Projektfragestellung, auf sehr unterschiedliche Aspekte von Ressourceneffizienz ausgerichtet. Für die Bewertung erfolgt, soweit möglich, eine Clusterung und Quantifizierung dieser Aspekte und darauf aufbauend die kumulierte Auswertung und zusammenfassende Darstellung der Trends und Potentiale, die durch die MatRessource-Initiative entstanden sind.

In den drei Hauptkategorien Substitution, Korrosion und Katalyse wurden entsprechend 21, 12 und 10 Projekte gefördert. Über diese Projekte hinweg wurden Technologien, Materialien, Produkte und Verfahren entwickelt, welche alle zu einer Steigerung der Ressourceneffizienz beitragen und sich in folgende Untergruppen gliedern lassen (Abbildung 6.2).

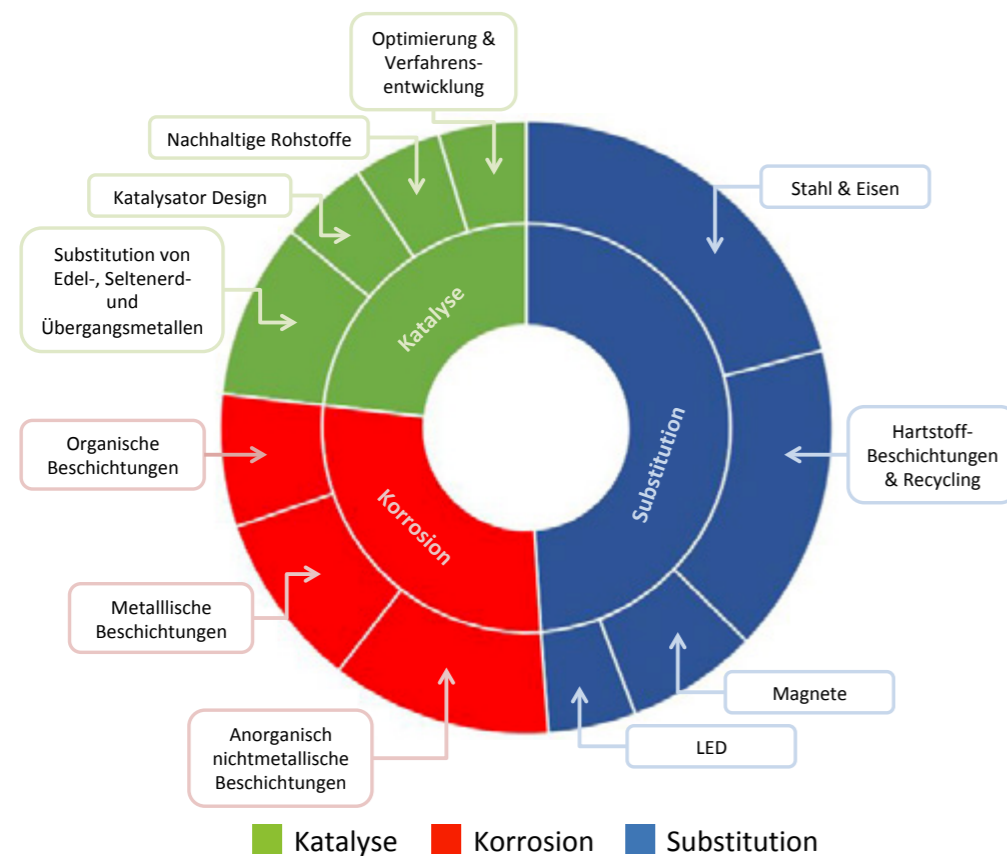


Abbildung 6.2 Aufteilung der Projekte in Untergruppen innerhalb der Hauptkategorien Katalyse, Substitution und Korrosion.

Substitution

In der Kategorie Substitution wurden Technologien, Materialien und Produkte entwickelt, die das Potential haben, eine erhebliche Menge von kritischen Primärrohstoffen einzusparen, sei es durch Substitution von zum Beispiel Kobalt, Nickel oder Molybdän in Stählen durch Eisen-basierte Legierungen oder durch die Reduktion von Metallkarbid-Primärrohstoffen durch hocheffiziente Recyclingmaßnahmen. Auch Seltene Erden, welche alternativlos bei der Herstellung von Permanentmagneten genutzt aber auch in LEDs oder in Stählen eingesetzt werden, konnten erfolgreich durch neue Elemente und Legierungen, wie Ferrite oder Al-Ca-Mg-Zn-Legierungen ersetzt werden. Neben der direkten Loslösung von kritischen Rohstoffen ergeben sich auch indirekte Vorteile. Dazu zählen u.a. geringere Treibhausgasemissionen, Einsparungen an Rohstoffen wie Gallium, Antimon, Nickel, Silber, Molybdän und Chrom durch materialeffizientes Werkstückdesign, Erhöhung der Produktlebensdauern sowie durch Effizienzsteigerung technologischer Verfahrensschritte. Neue Werkstücke mit optimiertem Design können z.B. in Leichtbauanwendungen in Flugzeugen eingesetzt werden und dadurch Einsparungen von mehreren Tonnen Kerosin pro Jahr und Flugzeug erreichen.

Auf Basis der Prognosen der Projekte wurden potentielle Einsparungen durch Substitution oder Reduktion von kritischen Primärrohstoffen in Tabelle 6.2.1 zusammengefasst, welche 10 Jahre nach erfolgreicher Markteinführung der Innovationen der Substitutionsprojekte in Deutschland erreicht werden könnten. Die Summe der in Spalte 2 angegebenen Projekte kann die Anzahl der Gesamtprojekte übersteigen, da in einigen Projekten die Reduktion oder Substitution von mehr als nur einem Wertstoff erfolgte. In einigen Fällen sind die Einsparungen lediglich als prozentuale Werte angegeben. Dies ist der Fall, wenn die Marktbedingungen zu volatil für Prognosen sind, die Marktdurchdringung aufgrund des Neuheitswerts der Entwicklung nur ungenau vorhergesagt werden kann oder die Anwendungsbereiche, wie z.B. bei Stählen, durch Übertragung auf eine Vielzahl von Werkstücken skaliert werden kann.

Korrosion

Die Projekte im Themenfeld des Korrosionsschutzes zur effizienten Nutzung von Ressourcen stehen im Zeichen neuartiger Schutzschichten und Auskleidungen von korrosionsanfälligen Bauteilen. Solche Maßnahmen umfassen Polymer- oder Pulverbeschichtungen nach unterschiedlichen Auftragsverfahren, die Optimierung

Tabelle 6.2.1: Potentielle Einsparungen durch Substitution oder Reduktion von kritischen Primärrohstoffen

Element / Wertstoff	Anzahl Projekte	Kumuliertes Material-Einsparpotential	Element / Wertstoff	Anzahl Projekte	Kumuliertes Material-Einsparpotential
Aluminium (Al)	2	> 60 t/a	Titan (Ti)	2	> 6 t/a
Antimon (Sb)	2	> 250 t/a	Vanadium (V)	2	70 – 100% ^{(a)(b)}
Chrom (Cr)	4	17 – 100% ^(a)	Wolfram (W)	3	20 – 100% ^{(a)(c)}
Gallium (Ga)	2	> 15 t/a	Zinn (Sn)	1	> 165 t/a
Mangan (Mn)	1	300 kg/a	Seltene Erden		
Kobalt (Co)	2	100% ^(a)	Cer (Ce)	2	> 30 t/a
Kupfer (Cu)	1	> 1100 t	Lutetium (Lu)	1	25 – 100% ^(f)
Silber (Ag)	1	> 75 t/a	Neodym (Nd)	2	100% ^{(a)(d)}
Molybdän (Mo)	5	30 – 100% ^{(a)(b)}	Yttrium (Y)	1	100% ^(a)
Niob (Nb)	2	100% ^(a)	Scandium (Sc)	1	53% ^(b)
Nickel (Ni)	4	70 – 100% ^{(a)(d)}			

a) in Stählen und Legierungen
d) in magnetischen Materialien

b) durch Werkstückdesign-Optimierung
e) in LEDs

c) in Hartstoffen

der Eigenschaften durch Nachbehandlung und den Einsatz korrosionsbeständiger oxidischer Keramiken. Die Anwendung innovativer Korrosionsschutzmaßnahmen verringert nicht nur Materialschäden sondern erhöht auch die Lebensdauer von Bauteilen, Produktionsanlagen und Kraftwerken, wodurch der Ersatzbedarf an Metallzeugnissen reduziert wird. Dabei ist das Anwendungsspektrum ebenso vielfältig wie die entwickelten Lösungen. Explizite Anwendungsfelder sind Off-Shore Windenergieanlagen, Pumpen oder Reaktoren, in welchen korrosive Gase die Lebensdauer stark verringern. Die Maßnahmen im Bereich des Korrosionsschutzes zeigen alle ein eher indirektes Ressourceneffizienzpotential, welches sich maßgeblich aus der Verlängerung von Lebensdauern, Standzeiten und Wartungsintervallen der entsprechenden Anlagen und Werkstücke ergeben. Daraus ergeben sich wiederum direkte Kosteneinsparungen, Reduktionen im Personalaufwand, mehr Sicherheit und Zuverlässigkeit von Prozessen sowie weniger Transporte von Ersatzteilen oder defekten Anlagenelementen, die nicht zuletzt auch wesentlich zur Reduktion der Emission von Treibhausgasen beitragen. Explizite Materialeinsparungen können im Allgemeinen nur schwer beziffert werden, zumal viele Projekte die Marktreife als noch nicht gegeben ansehen. Entsprechend werden Projekte bereits in geförderten, sowie selbst finanzierten Folgeprojekten fortgeführt. Dieser Umstand spiegelt das klare Interesse der Unternehmen an der Weiterentwicklung ihrer Lösungen.

Zudem kommt hinzu, dass die Entwicklungen im Bereich des Korrosionsschutzes ein enormes Replikationspotential aufweisen, welches nicht zuletzt für eine erfolgreiche Markteinführung und -durchdringung essentiell ist. So können entwickelte Werkstoffe für tribologische in der Erz- und Rohstoffaufbereitung, der Umformung von Drähten, für Verschleißteile in wartungsfreien Off-shore-Anlagen oder für das Wärmemanagement in Anlagen eingesetzt werden. Gleichzeitig sind bei einigen Projekten Synergien offensichtlich. So befassten sich vier der zwölf Projekte mit Lösungen für Off-Shore Windenergieanlagen oder sehen eine Übertragungsmöglichkeit hin zu solchen Anlagen. Vier weitere Projekte arbeiteten im Bereich des Korrosionsschutzes in Verbrennungs- und Vergasungsöfen. Durch strategische Partnerschaften, neue Business Modelle und Vernetzung der Ergebnisse kann sowohl die Marktreife schneller erreicht werden als auch die Marktdurchdringung breiter erfolgen. Neben diesen Ressourceneffizienzpotentialen ergeben sich noch weitere spezifische Einsparungen, wie z.B.:

- Einsparungen an Stahl > 3.500 t/a
- der Ersatz von Lösungsmittel-basierten Lacken durch Polymer- und Pulverbeschichtungen
- ein geringerer Zeit- und Rohstoffverbrauch durch neuartige Inspektionsmethoden
- über 85% Gewichtseinsparungen von Reaktorauskleidungen durch neue, verbesserte Materialien.

Katalyse

Katalytische Prozesse wurden entwickelt und optimiert, um ein effizientes Nutzen von verfügbaren Ressourcen zu ermöglichen. Der Einsatz kostbarer Edelmetalle konnten nicht nur deutlich reduziert werden, sondern auch die Substitution durch edelmetallfreie Katalysatoren auf Basis von beispielsweise Kobalt, Kupfer oder Molybdän wurde etabliert. Die Entwicklung von neuen und edelmetallfreien Katalysatoren für eine photoelektrochemische Zelle zur Wasserstoffherzeugung aus Sonnenenergie zeigte einen fast zehnpromtigen Wirkungsgrad. Teure Übergangsmetallkatalysatoren konnten mit alternativen Katalysatoren aus Ruthenium, Iridium oder Eisen ersetzt werden und zeigten trotz niedrigeren Aktivitäten erfolversprechende Ergebnisse. Durch die Substitution von Rhodium wurde die Abhängigkeit von seltenen und teuren Metallen der Platingruppe verringert. Das Ressourcenpotential der Einsparung von Rhodium durch Ruthenium bzw. Eisen ist stark beeinflusst durch die Preisentwicklung speziell die Preisdifferenz zwischen Rhodium und dem Substitutionsmetall sowie die notwendige Verfügbarkeit an ausreichend produktiven Ruthenium- bzw. Eisen-Katalysatoren.

Durch die Entwicklung einer neuen Dreiweg-Katalysatortechnologie für Benzinmotoren konnte der Edelmetallgehalt um 40% reduziert werden bei niedrigeren NOx-Emissionen und gleichzeitig deutlich niedrigere CO- und HC-Emissionen als die Standard-Referenztechnologie. Das Kosteneinsparungspotential für Deutschland wird auf 5 Mio €/a in den nächsten fünf Jahren geschätzt. Durch einen verstärkten Einzug in den globalen Markt kann das Potenzial der Ressourcenersparnis zusätzlich wachsen. Durch die Entwicklung von neuen Katalysatoren für die Abgasnachbehandlung von Dieselmotoren konnte der Einsatz von Edelmetall gesenkt werden. Der Platingehalt kann bis zu 30 Gewichtsprozent reduziert werden. Zusätzlich können 17% des Platins mit Palladium ersetzt werden.

Mit neuen robusten Tandem-Dreizentrenkatalysatoren wird Ethylen simultan trimerisiert und polymerisiert,

wobei das in-situ durch Trimerisierung erzeugt 1-Hexen exklusiv als Kurzkettenverzweigung eingebaut wird. Die Einstrang-Reaktoren ersetzen das ökologisch und ökonomisch teurere Kaskadenverfahren. Durch diese Prozessoptimierung wird die Rohstoff- und Energie-Effizienz gesteigert, da mehrere Reaktionsschritte entfallen. Solche maßgeschneiderte, kurzketten-verzweigte Reaktorblends sowie sortenreine PE-Verbundstoffe können für Kraftstofftanks genutzt und im Leichtbau angewendet werden. Zusätzliche Gewichtseinsparungen werden durch den Einsatz von neuen leichten PE-Materialien erzielt, wodurch eine weitere Reduktion an Emissionen erfolgt. Durch die Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von biobasierten neuartigen Polyoxymethylenkomponenten (para-Formaldehyd) aus Methanol können erdölbasierte Rohstoffe für die Polyurethanherstellung teilweise ersetzt werden, wodurch der ökologische Fußabdruck gegenüber dem konventionellen Verfahren signifikant gesenkt werden kann. Darüber hinaus ergeben sich eine Vielzahl von Einsparungspotentialen sowohl auf energetischer, finanzieller sowie materieller Seite:

- Einsparungen an Iridium von ≈ 200 kg/a und Platin ≈ 250 kg/a
- Reduzierung des Benzinverbrauchs um >150.000 t/a durch mögliche Gewichtseinsparung in PKW

Fazit

Die Forschungsprojekte der MatRessource-Fördermaßnahme zeigten wirkungsvolle Impulse zur Erhöhung der Ressourceneffizienz. Es wurden unterschiedlichste Ansätze verfolgt und umgesetzt, den Ressourceneinsatz und die Abhängigkeit von Rohstoffimporten zu verringern und die internationale Wettbewerbsfähigkeit durch Senkung der Energie- und Materialkosten zu steigern. Neben den positiven wirtschaftlichen Auswirkungen bieten die entwickelten Materiallösungen und Technologien auch signifikante ökologische Vorteile, d.h. reduzierte Umweltbelastungen und CO₂-Emissionen. Sie tragen somit zu einer effizienteren und grüneren Volkswirtschaft bei

Das Potential der MatRessource-Technologien nach erfolgreicher Markteinführung ist anhand übergreifender Bewertungsindikatoren in Tabelle 6.2.2 zusammengefasst. Die Multiplikatoren, die sich aus einer möglichen Replikation bzw. Übertragung auf andere Sektoren und Anwendungen ergeben, sind jedoch zu spekulativ und werden nicht berücksichtigt.

Insgesamt könnten durch die Entwicklungen der 43 Projekte über 16.000 t/a an kritischen und seltenen Rohstoffen (inkl. Stahl) sowie weit über 215.000 MWh/a an Energie eingespart oder durch unkritische, häufig auftretende und somit billigere Elemente ersetzt werden. Folglich ergibt sich eine potentielle Einsparung von mindestens 600.000 t/a an CO₂-Ausstoß, welche sich maßgeblich aus einer Gewichtsreduktion von PKW und dem resultierenden Minderverbrauch ergibt oder durch die Nutzung von weniger Stahl und der daraus resultierenden Emissionen während der Produktion. Für fast alle Projekte lassen sich die erzielbaren Ressourceneinsparungen in monetäre Werte übersetzen. Kosteneinsparungen belaufen sich entsprechend kumuliert auf über 190 Mio. € pro Jahr, sofern die entwickelten Technologien, Prozesse und Materialien erfolgreich auf den Markt gebracht werden können, wobei die Marktvolatilität und daraus resultierende Preisänderungen sowie Inflation nicht berücksichtigt werden konnten. In vielen Fällen wurden dabei Marktanteile weit unter 100% angenommen, die für die einzelnen Anwendungen entsprechend als realistisch bewertet werden. Die genannten monetären Einsparungen sind in Relation zur durch das BMBF investierten Förder-summe in die MatRessource-Projekte von ca. 70 Mio. € zu setzen. Nach erfolgreicher Marktimplementierung der MatRessource-Technologien und -Produkte resultiert eine Hebelwirkung der Förderung von über 2,5. Zu berücksichtigen ist dabei jedoch der Zeithorizont für den jeweiligen Markteintritt, der für die verschiedenen Technologien sehr unterschiedlich bewertet wird. Zum Teil liegt der prognostizierte Markteintritt in den nächsten 5 Jahren, z.T. aber auch jenseits 10 Jahre. Die für MatRessource durch das BMBF eingesetzten Fördermittel sind somit als erfolgreiche Investition mit allerdings längerfristigem Return-on-Investment zu bewerten.

Tabelle 6.2.2: Potentielle Einsparungen der Entwicklungen aus den Projekten.

Einsparungen		Einsparungen	
Energie (KEA)	> 215 GWh/a	Abfall	850 t
THG-Emissionen (CO ₂ -Äq.)	> 600.000 t/a	Schweröl	160 t/a
Kosten	> 190 Mio. €/a	Rohstoffen	16.000 t/a

7 Zukünftige Trends zur Materialforschung

7.1 Zusammenführung der Ergebnisse des Workshops Materialien im Kreislauf 4.0

Im Rahmen des BMBF-Forums MatRessource am 27. September 2018 in Darmstadt fand ein Expertenworkshop unter dem Titel „Materialien im Kreislauf 4.0“ statt. In diesem Workshop wurde mit 40 ausgewählten Teilnehmern das Thema Ressourceneffizienz durch Materialinnovationen im Kontext zweier zentrale Treiber mit erheblichen Auswirkungen auf das Thema Ressourceneffizienz diskutiert: die durch die EU vorangetriebene zirkuläre Wirtschaft („Circular Economy“) und die Digitalisierung („Industrie 4.0“).

Das Konzept der zirkulären Wirtschaft umfasst alle Beiträge zur Schonung von Ressourcen und verfolgt dabei im Sinne des Lebenszyklus von Produkten und Materialien einen ganzheitlichen Ansatz. Der digitalen Transformation der Chemie und des Materialsektors wird in verschiedenen aktuellen Studien eine disruptive Kraft zugeschrieben. Vielfach werden erhebliche Ressourcen- und Energieeffizienzpotentiale durch die Digitalisierung beschrieben, so in der Studie Chemie4.0 von Deloitte¹⁹ und der Studie Digitalization & Energy der Internationalen Energieagentur (IEA)²⁰. Die Studie von Deloitte geht außerdem von einer „gegenseitigen Verstärkung von Digitalisierung und zirkulärer Wirtschaft“ aus und beschreibt „erhebliche Parallelen in den Strukturen künftiger digitaler und zirkulärer Geschäftsmodelle“. Ansatzpunkte sind hier u.a. das Re(Design von Produkten, Ressourceneffiziente Herstellung, Rücknahme und Recycling.

Die eingeladenen Fachleute erarbeiteten den konkreten Forschungsbedarf anhand von vier Themenfeldern:

- Ressourcengerechtes Design von Materialien & Recycling von Materialstoffströmen
- Verwertungshierarchie und Substitution besorgniserregender Inhaltsstoffe
- Labelling von Werkstoffen für tracer-based sorting
- Materialien 4.0, Digitale Materialforschung und Additive Fertigung

Die Ergebnisse werden nachfolgend dargestellt.

Ressourcengerechtes Design von Materialien & Recycling von Materialstoffströmen

Hochwertige Güter und Produkte basieren heute zunehmend auf komplexen Multimaterialsystemen, die eine hohe Leistungsfähigkeit in der beabsichtigten Anwendung erzielen, aber deren Design nicht notwendigerweise auf hohe Ressourceneffizienz über den gesamten Produktlebenszyklus ausgerichtet ist. Im Sinne der zirkulären Wirtschaft findet hierbei insbesondere die Wiederverwendbarkeit von Materialien zu wenig Beachtung. Die Zunahme der Anzahl an verwendeten Materialsystemen, die steigende Komplexität durch Kombination unterschiedlicher Materialien und die Art der Verbindung dieser Materialien z. B. durch Kleben erschweren die Möglichkeit, einzelne Materialien am Ende des Produktlebenswegs sortenrein wiederzugewinnen und einer neuen Verwendung zuzuführen.

Der vielfach verfolgte Ansatz „Form follows function“ mit dem Ziel, Produkte attraktiv und möglichst auch individualisierbar zu machen, muss durch eine nachhaltigere Strategie ersetzt werden, in der auch die Zirkularität von Materialströmen berücksichtigt und erleichtert wird. Dies beinhaltet neben der ressourcensparenden Produktgestaltung und der Erhöhung der Lebensdauer und Reparaturfähigkeit von Produkten auch das Lebensende eines Produkts als Bestandteil des Designprozesses. Ein ressourcengerechtes Design umfasst idealerweise eine gemeinsame Produktentwicklung über die Akteure der jeweiligen Wertschöpfungskette, also einen Austausch zwischen Zulieferern (z.B. von Halbzeugen und Zwischenprodukten), dem Hersteller von Funktionsbauteilen und endkunden-nahen Stakeholdern, die in der Lage sind, Ansprüche an Design und Funktion des fertigen Produkts zu artikulieren. Mit Hinblick auf das Produktlebensende ist außerdem ein Austausch zwischen Designern und Recyclern erforderlich. Auch neue Geschäftsmodelle und Anreizsysteme, z.B. Service- bzw. Leasingverträge statt Kauf, Rücknahmeverpflichtungen durch Hersteller etc. können dazu beitragen, die Ressourceneffizienz zu erhöhen.

¹⁹ Deloitte: Chemie 4.0 Wachstum durch Innovation in einer Welt im Umbruch, im Auftrag des VCI, 2017. <https://www.vci.de/vci/downloads-vci/publikation/vci-deloitte-studie-chemie-4-punkt-0-langfassung.pdf>

²⁰ IEA: Digitalization & Energy, 2017. <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/DigitalizationandEnergy3.pdf>

Der Materialforschung kommt eine besondere Rolle zu, z.B. durch das Bereitstellen und die Auswahl geeigneter möglichst reversibler Werkstoffverbände bzw. trennbarer Verbundwerkstoffe. Generelles Ziel muss die Reduktion der Komplexität von Materialsystemen ohne Funktionseinbußen sein. Herausforderungen und entsprechend hohen Forschungsbedarf gibt es u.a. bei Faserverbundwerkstoffen (inkl. Recyclinglösungen für Glasfasern und Carbonfasern), mehrlagigen Verpackungskunststoffen, mit Schwarzpigmenten versetzten Kunststoffen, die schlecht oder gar nicht sortenrein auftrennbar sind, oder auch bei der Rückführung hochwertiger Elemente aus Elektronikprodukten und Materialien für Zukunftsmobilität und erneuerbare Energieanlagen: In, Ta, Ga, Seltene Erden, Co, Ni, Cu, Li, und Platingruppenmetalle (PGM).

Recycling von Materialströmen und Verwertungshierarchie für Materialsysteme

Die Abfallhierarchie der EU sieht 5 Stufen vor, die der ebenfalls 5-stufigen Abfallhierarchie des Kreislaufwirtschaftsgesetzes entsprechen. Diese Stufen sind in abnehmender Priorität: Abfallvermeidung – Wiederverwendung – Stoffliche Verwertung = Recycling – Energetische Verwertung – Abfallentsorgung. Für das Thema Recycling ist generell zwischen verschiedenen Werkstoffen zu unterscheiden. Gegenwärtig ist die Diskussion auf politischer und gesellschaftlicher Ebene stark vom Thema Kunststoffrecycling dominiert.

Kunststoffe sind in der Regel Stoffgemische bzw. enthalten verschiedene Bestandteile als Additive, um die Materialeigenschaften anzupassen. Recyclingkonzepte müssen dabei Materialien mit kurzer und langer Nutzungsdauer (gleichermaßen umfassen (z.B. Verpackungen und Dämmstoffe im Bausektor). Zu unterscheiden sind das mechanische/werkstoffliche Recycling, bei dem Rezyklate hergestellt werden, die im Produkt Kunststoffneuware ganz oder teilweise ersetzen, und das rohstoffliche/chemische Recycling, bei dem Kunststoffe wieder in Monomere aufgespalten werden oder durch z.B. Pyrolyse oder Vergasung Synthesegas als Ausgangsstoff für neue Kunststoffe bereitstellen.

Für das mechanische Recycling stehen der Erhalt von Materialeigenschaften und die Vermeidung der Anreicherung von Schadstoffen im Produkt im Vordergrund, kurz gesagt, die Sicherstellung einer konstant hohen Qualität der Sekundärmaterialien, so dass sie möglichst an die Qualität von Neuware herankommen

und ein Einsatz in einer niedrigerwertigen Anwendung (Downcycling) vermieden wird.

Eine besondere Problematik liegt auf störenden Inhaltsstoffen, die das Recycling behindern oder dafür gar prohibitiv sind; Beispiele hierfür sind:

- Fasern (Glasfasern, Carbonfasern), die das Kunststoffrecycling stören, da sie derzeit praktisch nicht abtrennbar sind, z.B. Glasfasern in PVC-Fensterprofilen
- Zersetzungsprodukte, die das Recycling erschweren; ein Beispiel dafür ist ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer), hergestellt aus drei Monomeren (Acrylnitril, 1,3-Butadien und Styrol)
- Halogenierte Flammenschutzmittel wie Hexabromcyclododecan (HBCD) in Elektroaltgeräten und Baumaterialien, die als besorgniserregende Substanzen nach REACH prohibitiv für das Recycling sind.

Erschwerend wirkt auch, dass Kunststoffe häufig in sensiblen Anwendungen wie Lebensmittel- und Trinkwasserverpackungen, Spielzeug, in Medizin- und Diagnostikprodukten etc. zum Einsatz kommen. Hier bestehen höchste Qualitätsanforderungen.

Über Kunststoffe hinaus gibt es aber auch für andere Werkstoffe vielfältige Herausforderungen, die Gegenstand von Forschungsaktivitäten sein müssen, einige sollen hier aufgezählt werden. Für Metallgemische und Legierungen sind multielementfähige Prozesse zur Auftrennung notwendig. Aluminium ist hier z.B. ein Störstoff, der zur Schlackenbildung neigt. Eine Vorbehandlung/Vorzerkleinerung zur Generierung von Konzentraten kann einen Zugang zu Elementen erschließen, die bisher nicht aufgearbeitet werden können. Für einzelne Materialsysteme ist eine hohe Sortenreinheit zu gewährleisten, dies gilt z.B. für Aluminium oder auch für hochreine Gläser, für diese Systeme wären alternativ nur Downcycling-Anwendungen zu finden. Besondere Herausforderungen für die Stofftrennung weisen außerdem legierte Stähle oder Kunststoff-Stahl-Verbundwerkstoffe auf. Das Wiederverwenden von Holz wird behindert durch Inhaltsstoffe von Holzschutzmitteln, diese können sowohl anorganischer (Cr, Cu, As) als auch organischer Natur sein (früher eingesetzte Stoffe wie PCP, DDT und Lindan).

Für problematische Inhaltsstoffe sind Substitute erforderlich, die bestehende Limitierungen für das Recycling aufheben, z.B.:

- Neue Schwarzpigmente als Substitut für Ruß in Kunststoffen, die weniger absorptiv >750 nm sind und dadurch viele Materialsysteme besser sortierbar machen
- Substitution von Cr(VI)-Verbindungen in der Galvanotechnik
- Verwendung von Holz und anderen nachwachsenden Rohstoffen für Dämmstoffe
- Alternativen für Blei in der Nichteisenmetallindustrie
- Alternative Flammhemmsysteme
- Konsequente Nutzung von Green Chemistry Prinzipien für Inhaltsstoffe von Materialien.

Besonderer Forschungsbedarf besteht für einige dezidierte Technologiefelder. So ist im Zuge der Elektromobilität ein Batterierecycling mit Rückgewinnung von Lithium erforderlich, unter Berücksichtigung des Gefahrenpotentials. Für die Aufbereitung von seltenen Erden ist ein erheblicher Expertise- und Kapazitätsaufbau in Europa notwendig. Dieser bietet gleichzeitig die Chance, neue, umweltverträglichere Verfahren zu entwickeln.

Labelling von Werkstoffen für tracer-based sorting

Das Thema Labelling von Werkstoffen steht im unmittelbaren Zusammenhang mit einigen der in Kap. 6.1.2 beschriebenen Herausforderungen für das Recycling von Werkstoffen. Für das Labelling stehen erneut Kunststoffe im Fokus der Betrachtungen. Das EU Ziel sieht für 2030 einen Recyclinganteil von Kunststoffen >75% vor. Ökonomisch besteht erheblicher Handlungsbedarf, da die Kosten für die Sortierung von Abfällen, insbesondere Post-Consumer-Abfälle, bei 100 €/Tonne, wodurch die Kosten für Rezyklat ebenfalls relativ hoch sind. Ein weiterer Treiber für das Thema ist die Qualität von Rezyklaten durch Sicherstellung des Erkennens und Sortierens unterschiedlicher Materialien. So ruiniert bereits eine PVC-Flasche unter 10000 PET-Flaschen eine gesamte Produktionscharge. Es sind somit Technologien erforderlich, die eine Reduktion der Sortierkosten ermöglichen und die Reinheit von Rezyklaten nahe 100% sicherstellen. Ein weiterer wichtiger Aspekt ergibt sich aus den hohen Anforderungen an Lebensmittelverpackungen, die eine Sortierung gleicher Kunststoffe aus unterschiedlichen Anwendungen (Lebensmittel- und Nicht-Lebensmittelanwendung) erforderlich machen. Es ist also auch eine Produktverfolgung auf individueller Basis notwendig, um die (Sektor-)Zugehörigkeit eines Produktes zu verifizieren zu können.

Eine Möglichkeit bietet das Labelling von Werkstoffen mit Tracern, die das Sortieren ermöglichen. Hierzu wird z.B. ein anorganischer oder organischer Fluoreszenzmarker in die Materialmatrix eingebracht, der während des Sortiervorgangs eindeutig detektierbar ist. Der Tracer muss dabei den Herstellungsprozess des Produkts überstehen, seine Funktion noch erfüllen und darf sich nicht schädlich auf die Produktperformance auswirken.

Es existieren zur Zeit etwa 30 solcher Markersubstanzen um verschiedene Materialien zu kennzeichnen, bisher vornehmlich im Labormaßstab. Im Kunststoffbereich ist das Konzept auf Grund der Vielzahl der verschiedenen Kunststoffe nur eingeschränkt umsetzbar, die Anzahl der Tracer ist nicht ausreichend, um alle Materialien zu markieren um dies anschließend sortenrein sortieren zu können. Es gilt also einerseits, existierende Analyseverfahren weiterzuentwickeln und verbessern, um die Auswertung und Analyse zu beschleunigen, um die Sortierung zu verbessern, andererseits ist die Untersuchung, welche Stoffströme am sinnvollsten durch Labelling verfolgt werden sollten.

Über das Labelling einzelner Werkstoffe hinaus ist auch das Thema Material-Pass zu erwägen, mit dem Produkte und Materialien Informationen mit sich tragen, z.B. welche Zusatzstoffe enthalten sind. Eine enge Beziehung besteht hier zum Thema Digitalisierung (Kap. 6.1.4). Eine Kennzeichnung von bestimmten Produkten oder Halbzeugen mit notwendigen Informationen scheint in Deutschland generell möglich und wünschenswert, insbesondere zur Kennzeichnung von Gefahrstoffen bzw. toxischen Materialien oder seltenen bzw. wertigen Materialien. Dies sollte aufgrund des globalen Marktes möglichst auch international nachverfolgt werden können und stellt einen Aspekt der Produktsicherheit dar.

Mit der Kennzeichnung von Produkten und deren digitaler Abbildung gehen einige Fragestellungen nicht-technischer Art einher, die begleitend adressiert werden müssen. Als Beispiele sind Haftungsfragen oder Fragen des Know-How-Schutzes zu nennen. Hier ist grundlegend zu untersuchen, welche Informationen tatsächlich bei der Sortierung vorliegen müssen und welche z.B. vom Hersteller nicht zwingend weitergegeben werden müssen. Hersteller haben u.U. ein Interesse daran, eigene Produkte sicher zu markieren, so dass sie nach der Gebrauchsdauer bzw. im Reklamationsfall sicher zugeordnet werden können. Eine Schnittstelle gibt es forschungsseitig auch zum Thema additive Fertigung (Kap. 6.1.4), wenn Verfahren der additiven Fertigung

eingesetzt werden, um die Kennzeichnung von Produkten zu realisieren. Die additive Fertigung hat aber bisher noch keine relevante Größenordnung erreicht, um für die Recyclingindustrie von Interesse zu sein.

Additive Fertigung, Digitalisierung und Ressourceneffizienz

Die Digitalisierung spielt auch in der Materialforschung eine immer größere Rolle. Analog zu Industrie 4.0 erschließt die Digitalisierung Effizienzpotentiale und neue Geschäftsmodelle. Unter dem Begriff „Material 4.0“ ist die durchgehende digitale Beschreibung bzw. Abbildung von Materialien, Werkstoffen und Bauteilen sowie die durchgehende Vernetzung zur Nutzung dieser Daten innerhalb einer Industrie 4.0-Umgebung zu verstehen. Entlang des kompletten Lebenszyklus eines physischen Materials/Werkstoffs oder Bauteils steht parallel sein „digitaler Zwilling“ zur Verfügung. Er bildet in jedem beliebigen Punkt des Lebenswegs die Eigenschaften und Bedingungen des realen Materials oder Bauteils ab, mit orts aufgelösten Informationen. Er erlaubt weiter, Materialwissen mit Prozesswissen zu verknüpfen. Wird in diesem Sinne ein digitaler Zwilling bereits in der Material- und Produktentwicklung angelegt und mitgeführt, der die Zusammensetzung und den Zustand von Materialien exakt abbildet, lässt sich damit nicht nur die Werkstoffsimulation und -entwicklung, oder der Produktionsprozess einschließlich Qualitätskontrolle unterstützen. Es lässt sich damit ein Total Design Management implementieren, das Designaspekte auch auf Aspekte wie Wartung (Predictive Maintenance, bei Schadensfällen nutzen von Big Data zur Mustererkennung und dadurch Schadensprävention bzw. proaktive Schadensvorhersage) und Recycling ausweitet. Darüber hinaus wird eine Verknüpfung der Materialforschung mit ökonomischen (business decision supporting systems) und ökologischen Bewertungsmethoden (LCA auf Basis des digitalen Zwillings) ermöglicht.

Die beschriebenen Aspekte sind z.Zt häufig noch eher Vision als Realität, es besteht erheblicher Forschungsbedarf, um die genannten Potentiale zu heben. Big Data-Analysen sind mit Werkstoffwissen, Rohdaten und Prozessdaten zusammenzubringen. Multiskalige Modelle und

Simulationen sowie funktionierende Softwarelösungen sind erforderlich, um aus Einzeldaten Vorhersagen zu generieren. Die Qualität der digitalen Daten ist dabei entscheidend. Für die Datenauswertung sind in der geforderten Zeit und aufgrund der Komplexität automatisierte Systeme auf Basis künstlicher Intelligenz zu entwickeln.

Die additive Fertigung ist ein Feld intensiver Forschungs- und Entwicklungsanstrengungen. Ressourceneffizienzpotentiale ergeben sich durch die endkonturnahe Fertigung auch komplexer Bauteilstrukturen, die neue, materialsparende Designs ermöglicht. Dies ist besonders im Leichtbau relevant und kann z.B. bei Fahrzeugen oder in der Luftfahrt erhebliche Gewichtseinsparungen und damit einhergehend Treibstoffeinsparungen ermöglichen, so dass additiv gefertigte Komponenten auch in der Anwendung zu Ressourceneinsparungen führen. Ein zweiter Aspekt der Ressourceneffizienz ergibt sich dadurch, dass Bauteile oder Ersatzteile nach Bedarf als Prototypen oder in Kleinserie hergestellt werden können, wodurch Lagerkosten eingespart, Überproduktion vermieden und Transportwege sowie -zeiten verringert werden können. Additiv gefertigte Metallbauteile sind prinzipiell ohne Einschränkungen einsetzbar und weisen Materialeigenschaften auf, die vergleichbar mit konventionell gefertigten Bauteilen sind. Kosteneinsparungen ergeben sich durch die Verkürzung der Prozesskette. Zwischen einzelnen Fertigungszyklen ist eine Optimierung der Bauteile problemlos möglich.

Die additive Fertigung ist jedoch nicht *per se* ressourcenschonend, hier muss die gesamte Fertigungskette im Einzelfall betrachtet werden. Der vordergründigen Einsparung von Material im Vergleich zu subtraktiven Verfahren stehen Materialverluste in der Pulverherstellung und der Fertigung (bei Metallen) oder Degradation der Materialien (bei Kunststoffen während der Fertigung) entgegen. Ein Materialrecycling in der additiven Fertigung ist generell erst noch zu entwickeln, das gilt für Pulver, aber z.B. auch für Stützstrukturen. Schließlich existieren für die gefertigten Bauteile selbst vielfach noch keine Recyclingkonzepte. Die sorgfältige Bewertung additiver Fertigungsketten im Hinblick auf Ressourcenverbrauch ist somit eine wichtige Aufgabe und sollte Bestandteil von Forschungs- und Entwicklungsprojekten sein.

7.2 Themenradar

Im heutigen globalen Umfeld ist die deutsche Wirtschaft verstärkt Risiken für eine sichere, wirtschaftliche und umweltverträgliche Versorgung mit mineralischen Rohstoffen ausgesetzt (Versorgungsrisiken). Bei Versorgungsengpässen kann sie besonders stark geschädigt werden (Verletzbarkeit / Vulnerabilität). Darauf müssen Forschung, Unternehmen und Politik reagieren.

Zu erwartende Rohstoffengpässe

Laut einer für die KfW Bankengruppe vom Berliner Institut für Zukunftsstudien und Technologiebewertung (IZT) und dem Berliner Forschungs- und Beratungsinstitut adelphi 2010 und 2011 durchgeführten Studie identifizierten mittelständische und große deutsche produzierende Unternehmen wirtschaftlich bedeutsame mineralische Rohstoffe, deren Versorgungslage sich mittelfristig (5-10 Jahre) bzw. langfristig (10-20 Jahre) für Zukunftstechnologien als kritisch erweisen könnte (Rohstoffkritikalität) (IZT, 2013).

Höchste Kritikalität (sehr hohes Versorgungsrisiko, sehr hohe Vulnerabilität) wurde dabei Germanium, Rhenium und Antimon bescheinigt, hohe Kritikalität (hohes Versorgungsrisiko, hohe Vulnerabilität) Wolfram, Seltenen Erden, Gallium, Palladium, Silber, Zinn, Indium, Niob, Chrom und Bismut. Eine mittlere Kritikalität (mittleres Versorgungsrisiko, mittlere Vulnerabilität) weisen Graphit, Selen, Strontium, Baryt, Zirkon, Molybdän, Zink, Hafnium, Flussspat, Nickel, Vanadium, Cobalt, Beryllium, Lithium, Kupfer, Platin und Tellur auf. Insgesamt dominieren einige seltene Metalle das Kritikalitäts-Screening. Aber auch Rohstoffe mit vergleichsweise geringer Kritikalität können einzelne Indikatoren mit besorgniserregenden Werten aufweisen. Bei Bauxit beispielsweise sticht die Herkunft eines Großteils der Importe aus Guinea (66 %) und bei Phosphat die fehlende Substituierbarkeit für Phosphatdünger in der Landwirtschaft hervor (IZT, 2013).

Gefahr von Rohstoffengpässen

Laut einer halbquantitativen Einstufung der Studie „Rohstoffe für Zukunftstechnologien“ (ISI/IZT 2009) sowie eines Kurzgutachtens für den Nachhaltigkeitsrat (Erdmann 2011, RNE 2011) sind viele dieser zwischen

höchster und mittlerer Kritikalität anzusiedelnden Rohstoffe für Zukunftstechnologien des Jahres 2030 essentiell, u.a. für die miniaturisierte Informations- und Kommunikationstechnik und die Elektromobilität, für Katalyse und Photovoltaik, Infrarot-Sensoren, Displays, hocheffiziente Flugzeugturbinen und Kraftwerke, Windenergie oder die Verflüssigung von Kohle, Gas bzw. Biomasse zu Kraftstoff (IZT, S. 56).

Die Unterschätzung von Versorgungsrisiken bis vor wenigen Jahren geht nach Auffassung der Autoren vor allem auf die Fokussierung auf die quantitativ gut belegten Rohstoffe und deren Angebots- und Nachfragemuster zurück. Gerade für die schlecht dokumentierten Stoffströme der manchmal nur in kleinen Mengen verwendeten Rohstoffe und durch politische Faktoren, die sich einer Quantifizierung entziehen, sind jedoch reale Versorgungsengpässe entstanden, namentlich z.B. bei Tantal (IZT, 2013, S. 4).

Die Ausprägungen und die Ausmaße von Rohstoffkritikalität, Versorgungsrisiken und Vulnerabilität lassen sich durch vorsorgende Maßnahmen der Unternehmen und der politischen Akteure beeinflussen. Als rohstoffarmes Land muss sich gerade auch Deutschland frühzeitig auf diese Verschärfung der Versorgungssituation einstellen und deshalb mögliche alternative Lösungen identifizieren bzw. umsetzen (Erhardt, Pastewski 2010, S. 3). Das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) hat diesen Aspekt schon früh erkannt und entsprechende Maßnahmen gefördert. Die Fördermaßnahme MatResource stellt hier den vorläufigen Höhepunkt dar.

Ressourceneffizienz als Lösungsmodell

Ressourceneffizienz ist dabei eine wichtige Lösung bei Kritikalität und gegen Vulnerabilität. Konkret bezeichnet der Begriff die Effizienz, mit der Energie und Materialien zur Wertschöpfung genutzt werden. Eine effizientere Ressourcennutzung basiert auf dem Streben, das gleiche Produktionsergebnis mit weniger Ressourcenverbrauch zu erbringen. (Erhardt, Pastewski 2010, S. 1).

Der volkswirtschaftliche Nutzen von Ressourceneffizienz ist gerade in Ländern mit geringen eigenen Vorkommen wie Deutschland offensichtlich – gerade we-

gen geopolitischer Aktivitäten von Ländern wie China, die ihre Vorkommen strategisch instrumentalisieren (Geibler et al. 2011, S. 12). Betriebswirtschaftlich verspricht Ressourceneffizienz durch Senkung der Kosten für den Material- bzw. Energieverbrauch zahlreiche ökonomische Vorteile. Auch Wirtschaftswachstum und gesellschaftlicher Wohlstand könnten bei gesteigerter Ressourceneffizienz vergrößert werden – und dies bei stärkerer Schonung der Umwelt und einer Steigerung der individuellen Lebensqualität. Politisch würde eine Senkung des Ressourcenverbrauchs auch den Ansprüchen zukünftiger Generationen Rechnung getragen. Die Europäischen Kommission hat Ressourceneffizienz deshalb als eines von sieben Leitthemen (Flagships) in die Strategie „Europa 2020“ aufgenommen.

Studien prognostizieren, dass eine auf Informations- und Beratungsprogrammen basierende verstärkte Ressourceneffizienz in Deutschland bis 2013 zu einer Steigerung des Bruttoinlandsproduktes von 14 Prozent führen könnte (Distelkamp et al. 2010). Nach einer Studie der Aachener Stiftung Kathy Beys (2006) könnte eine lineare Absenkung der Material- und Energiekosten um 20 Prozent im Verlauf der kommenden zehn Jahre circa 700.000 neue Stellen schaffen. Demnach würde der Staatshaushalt um circa 20 Milliarden Euro entlastet.

Im Bereich der Ressourceneffizienz kommt gerade dem Bereich Materialeffizienz laut Experten eine Schlüsselstellung zu, weil das Feld Potenziale über alle Wertschöpfungsstufen von der Entwicklung, Produktion, Demontage bis zum Recycling umfasst. Heute schon stellt Material im produzierenden Gewerbe mit über 40 Prozent den größten Kostenblock dar. Eine Reduktion des Ressourcenverbrauchs verspricht daher erhebliche Einsparpotenziale und darüber hinaus zukunftsgerechte Innovationen. (Erhardt, Nico 2010).

Zukunftsrelevanz von Ressourceneffizienz

Betrachtet man den Bereich der zukunftsorientierten Anwendungsfelder, wie sie u.a. die High-Tech-Strategie der Bundesregierung forciert hat und in einem neuen Anlauf 2020 fortentwickelt will (vgl. BMBF 2010), dann sind u.a. Energie, Biotechnologie und Recycling zukünftig in ihrer Bedeutung steigende Felder der Ressourceneffizienz (Geibler et al. 2011, S. 14).

So werden bei der Energieversorgung entsprechend der regionalen Standortbedingungen in Deutschland zunehmend alternative Energietechnologien (Solar,

Wind, Biokraftstoffe) zum Einsatz kommen. Hierfür ist ein intelligentes Energiemanagement nötig, das die Realisierung hochleistungsfähiger und hocheffizienter Stromversorgungssysteme oder Effizienzsprünge unter Einsatz von Ressourceneffizienz in Bereichen wie Transport, Heizen, Beleuchtung oder Industrie möglich macht. Am Wichtigsten ist laut einigen Experten die kohlenstoffarme Energiegewinnung. Aber auch die Elektromobilität, Green IT und der Bausektor sind wichtige Bereiche – mit positiven Effekte für die Arbeitsmärkte (Geibler et al. 2011).

Im Bereich der Biotechnologie ist die Abkehr von einer auf Erdölderivaten und die Hinwendung zu einer auf biochemisch hergestellten Derivaten basierenden Industrie für die Experten einheitlich absehbar. In der Produktion werden sich schrittweise Entwicklungen wie das „bio-processing“ durchsetzen, wie das in Teilbereichen der pharmazeutischen Industrie bereits der Fall ist. Im Bereich der Landwirtschaft wird es verstärkt um die Fragestellung gehen, wie man die langfristige Produktivität der Böden erhalten kann. Zudem gilt es, nachwachsende Rohstoffe (Holz, Agrarprodukte) unter Berücksichtigung pflanzlicher Abfallprodukte nachhaltig, also ressourcenschonend, etwa durch Kaskadennutzung einzusetzen (Geibler et al. 2011).

Als drittes wichtiges aktuelles Anwendungsfeld für Ressourceneffizienz sehen Experten gerade in Deutschland – und besonders beim Bauen und Wohnen – das Recycling. Potenziale gäbe es bei seltenen und besonderen Ressourcen oder beim „Urban“ bzw. „Landfill Mining“. Hierbei ist eine Untersuchung der Schlüsselparameter für den Ressourcenverbrauch bei der Produktion besonders wichtig, was auf Materialebene bei Stahl, Holz oder Beton bereits stattfindet. Grundsätzlich gilt es, die jeweiligen Korrelationen zwischen Ressourcenverbrauch und Umweltwirkungen zu optimieren (Geibler et al. 2011).

Akzeptanz von Ressourceneffizienz

Ressourceneffizienz ist schon heute in Staaten und Unternehmen ein wichtiges Thema. Die verfolgten Maßnahmen unterscheiden sich jedoch stark nach den jeweiligen Ressourcen und Anwendungsfeldern. Für einzelne Rohstoffe wie Phosphor, Kupfer oder seltene Metalle/Erden wird inzwischen beachtlicher Aufwand betrieben, alternative Quellen zu nutzen. Auch regenerative Energien oder Energieeffizienz stoßen auf breite Zustimmung. Hier hat das Interesse seit 2005 kontinuierlich zugenommen (vgl. vgl. IHK SH 2007, Erhardt, Pastewski 2010, S. 11).

Hingegen ist die Materialeffizienz in einigen Regionen und Unternehmen noch von geringer Bedeutung.

Deutsche Unternehmen haben die Zeichen der Zeit teils erkannt. Studien zufolge ist knapp die Hälfte von ihnen der Meinung, dass sich durch Ressourceneffizienz ein Technologievorsprung auf- bzw. ausgebaut und das Image bzw. die Werbemöglichkeiten sowie die Innovativität verbessert werden kann (Erhardt, Pastewski 2010, S. 28). Im Rahmen einer nachhaltigen Unternehmensstrategie benutzen bereits 49 Prozent der Unternehmen ressourcenschonende Systeme im Umweltmanagementsysteme (ISO 14001, EMAS etc.); viele setzen auf gezieltes Energie- und Stoffstrommanagement (34%) oder Planungs- und Kostenrechnungssysteme mit umweltbezogenen Daten (23%) (Erhardt, Pastewski 2010, S. 12).

Ein Blick auf das FuE-Budget zeigt, dass 44 Prozent der befragten Unternehmen 2010 bereits Mittel zur Steigerung der Ressourceneffizienz einzusetzen. Lediglich 28 Prozent der Unternehmen sahen hier keinen Handlungsbedarf. 23 bzw. 19 Prozent gaben aber an, sich vorstellen zu können, in Zukunft bis zu drei bzw. über sieben Prozent ihres FuE-Budgets zur Steigerung der Ressourceneffizienz aufzuwenden. Hierbei waren Energieeffizienz (87%) und Materialeffizienz (77%) mit Abstand die wichtigsten Gründe, danach Umweltschutz (55%), Klimarelevanz (47%) und Nachhaltigkeit (43%) (Reiner Erhardt, Nico Pastewski 2010, S. 10).

Tatsächlich genießen sowohl Materialeffizienz (64%) als auch Energieeffizienz (62%) bei einem Großteil der deutschen Unternehmen eine hohe Priorität, wenn es um die Optimierung oder die Neuentwicklung von Produkten bzw. Prozessen mittels neuen Technologien geht.

Mehrgewinn der Akzeptanz von Ressourceneffizienz

Der Erfolg gibt diesen Überlegungen Recht. So gaben Unternehmen an, sowohl im Bereich der Kostensenkung (87%) von Ressourceneffizienz profitiert zu haben als auch beim Ausbau von Wettbewerbsvorteilen (72%), bei der Verbesserung des Images und der Erweiterung der Werbemöglichkeiten (53%) sowie beim Ausbau des Technologievorsprungs bzw. der Öko-Innovationen gegenüber Konkurrenten (49%).

Hinsichtlich der Kundenzufriedenheit bejahten 45 Prozent der Unternehmen, dass der Endverbraucher Lang-

lebigkeit, Aufrüstbarkeit sowie Energieeinsparung am meisten schätze, gefolgt von der Materialeinsparung (40%). Aber Kunden scheinen auch Umweltfreundlichkeit (30%), Recycelbarkeit (23%) oder eine Öko-Zertifizierung (21%) der Produkte zu honorieren. In der Automobilbranche spielen offenbar auch klimarelevante Aspekte eine wichtige Rolle bei der Kaufentscheidung. Trotz der Bedeutung von Ressourceneffizienzkriterien bei der Kaufentscheidung sind Kunden aber offenbar nicht immer bereit, hierfür höhere Preise in Kauf zu nehmen: 60 Prozent der befragten Unternehmen beantworteten diese Frage mit Nein, 23 Prozent mit Ja (Reiner Erhardt, Nico Pastewski 2010, S. 17).

Herausforderungen und Risiken von Ressourceneffizienz

Da die Entwicklung ressourceneffizienter Technologien ein komplexer Prozess ist, muss eine lokale Reduktion des Ressourcenverbrauchs global noch keine Ressourceneinsparung bedeuten. Vor dem Hintergrund der ganzheitlichen Minimierung negativer Effekte ist deshalb das Risiko von „Rebound-Effekten“ zu berücksichtigen, also nicht vorhergesehene negative Folgen einer an sich effizienten Lösung (Emissionen, erhöhter Bedarf an seltenen Erden durch ressourcenoptimierte Herstellungsprozesse etc.). Diese Gefahr wächst mit der notwendigen „Eingriffstiefe“ einer neuen Lösung in das bestehende System (Geibler et al. 2011, S. 12).

Schwierigkeiten ergeben sich auch, wenn eine technische Lösung gänzlich nachhaltig ausgerichtet werden soll. Hierzu fehlen oft wichtige Kompetenzen; beispielsweise zur Bewertung mit erweiterten Indikatorsystemen in der Entwicklungsphase, um etwa spezifische Umweltauswirkungen sowie soziale Kriterien zu berücksichtigen.

Zudem führt Ressourceneffizienz im Produktionsprozess bei Material, Energie oder Abfallvermeidung nicht immer zu Kosteneinsparungen oder zu gleichbleibender Qualität: So kann die Substitution eines Materials beispielsweise zu schlechterem Materialeinsatz – etwa aufgrund von höherer Steifigkeit – führen, während aber die Gesamtkosten für den Herstellungsprozess infolge höherer Materialkosten steigen können. Dabei ist darauf zu achten, dass es bei Funktionalität und Wertschöpfung keinerlei Einbußen gibt.

Größte Hürde bei der Entwicklung ressourceneffizienter Technologien sind die notwendigen Investitionen,

die in erster Linie vom Hersteller für die Entwicklung getätigt werden müssen. In vielen Fällen kommt hinzu, dass auch der Herstellungsprozess teurer wird, so etwa bei Hybrid-Autos. Bei der Umsetzung derartiger Innovationen ist auch beim Anwender eine große Hemmschwelle aufgrund der hohen Investitionskosten vorhanden.

Gleiches gilt für technische Lösungen mit hohen Investitionskosten. Hier ergibt sich das Risiko, dass sie in einer Marktnische bleiben – auch wenn ihre Anwendungen langfristig äußerst wirtschaftlich sind. Tatsächlich ist der auf kurze Zeit gedachte Kostenfaktor derzeit die zentrale Steuerungsgröße für viele Unternehmen; nur wenige verfolgen eine langfristige preisunabhängige Orientierung (Geibler et al. 2011, S. 12)

Investitionen steht auch die fehlende Informiertheit und die mangelnde Expertise vieler Unternehmen in diesem Bereich entgegen: Der weitreichende Aspekt der Versorgungssicherheit etwa durch Verringerung der Abhängigkeit von Rohstoffimporten wird kaum erkannt (vgl. BMU 2008). 32 Prozent gaben an, hier Informationsdefizite zu haben. Der Aspekt der Ressourceneffizienz für die Versorgungssicherheit wurde in den Studien fast ausschließlich von Probanden mit hoher bis sehr hoher Expertise genannt. (Erhardt, Pastewski 2010, S. 15). Dass durch Ressourceneffektivität Technologievorsprünge gegenüber Wettbewerbern auf- sowie ausgebaut bzw. die Innovativität gesteigert werden kann, wird von Kleinst- sowie mittleren Unternehmen, anders als bei großen Unternehmen, so nicht gesehen (Erhardt, Pastewski 2010, S. 15)

Oftmals sind auch gesellschaftliche Hürden zu überwinden. So gibt es im Bereich der Biotechnologie in europäischer Diskussion im Gegensatz zu den USA noch keine breitere Akzeptanz für den Einsatz im Lebensmittelbereich: In den USA sind damit verbundene Ressourceneffizienzpotenziale leichter umsetzbar.

Forderungen an Forschung und Lehre

Um Ressourceneffizienz in Deutschland bestmöglich vorantreiben zu können, braucht die Kritikalitätsforschung einen neuen Schub. Dies betrifft die Analyse von Stoffströmen bei Legierungsmetallen wie Niob und Molybdän oder Seltenen Erden in Deutschland oder eine Machbarkeitsstudie zur Diversifizierung der Bezugsquellen. Wünschenswert wäre zudem eine nachhaltige Rohstoffforschung“ für neue Bergbau- und Aufberei-

tungstechnologien bzw. die Abraumverarbeitung, Forschungen zu Materialeffizienz über den Lebensweg für kritische Rohstoffe oder zur Aufbereitung bzw. Trennung von Seltenen Erden aus primären und sekundären Rohstoffen sowie die Entwicklung neuer Bergbau- und Aufbereitungsverfahren, neuer Produktionsprozessen oder integrierter Recyclingverfahren (IZT).

Im Bereich der Materialeffizienz hat die FuE einen beachtlichen Schub erfahren. Nach Auffassung vieler Experten gehen dabei die Programme r2 und r3 sowie die Maßnahme „Werkstoffinnovationen für Industrie und Gesellschaft“ (WING) des BMBF, das BMU-Umweltinnovationsprogramm, die Aktivitäten des Zentrums Ressourcen Effizienz und Klimaschutz (VDI-ZRE) und des Netzwerks Ressourceneffizienz in die richtige Richtung. In den Rohstoffprofilen wurden einzelne Hot Spots für Materialeffizienz identifiziert, darunter die Beschichtungstechnik (Halbleiterschichten für IKT und Photovoltaik, Indium-Zinnoxid für Displays). Trotzdem geht es laut Experten auch in Zukunft darum, vermehrt langfristige und lebenszyklusübergreifende Alternativen zu erarbeiten. Zum vordringlichen Bedarf im verarbeitenden Gewerbe zählen Forschungen zu höheren Prozessausbeuten (insbesondere in der Halbleitertechnik), zu qualitativ und quantitativ verbessertes Produktionsabfallrecycling und zur Entwicklung von Substituten für besonders kritische Rohstoffe. Im Bereich des Recyclings ist die Erfassung über eine Wertstofftonne und die systemische Optimierung von demontagegerechter Konstruktion und Aufbereitungstechnik von vorrangigem Forschungsinteresse. Für die Aufbereitungstechnik wichtiger Altprodukte (Trennung und Aufschluss) sollte ein Handbuch zu den „Besten Verfügbaren Techniken“ (BVT) erstellt und fortlaufend aktualisiert werden.

Zur Entwicklung eines Betriebes hin zu mehr Ressourceneffizienz, beispielsweise mittels alternativer Technologien, benötigen Unternehmen vor allem auch aufwandsreduzierte Unterstützung für richtungssichere Entscheidungen, etwa in Form einer Bewertung der zur Verfügung stehenden Technologien. Auch hier ist die Forschung gefragt.

Bisher gibt es in der Hochschulausbildung nur in wenigen Fachbereichen und -gebieten Angebote zur Ressourceneffizienz. Experten empfehlen eine deutliche Erweiterung des Angebotsportfolios mit einer Aufnahme in bestehende Curricula. Zum Ausbau sollten bestehende Verbände wie der Zusammenschluss der führenden technischen Universitäten Deutschlands genutzt

werden. Außerdem könnte die Etablierung einer „Virtuellen Ressourcenuniversität“ von der Innovations- bis zur Umsetzungsforschung angestoßen werden (Kristof / Liedtke 2010). So könnten sich forschende Lehrstühle national und international vernetzen, um interdisziplinär Lösungsstrategien für Ressourceneffizienz zu erforschen und gemeinsam internationale Forschungsprojekte zu entwickeln (Geibler et al. 2011, S. 72).

Um die Entwicklung und Verbreitung ressourceneffizienter Technologien und Produkte zu forcieren, ist der weitere Ausbau von Bildungs- und Kooperationsnetzwerken wie das Netzwerk Ressourceneffizienz des BMU oder das Netzwerk der Cleaner Production Centers von UNIDO wünschenswert. Ein Netzwerk von Hochschulen, die das Paradigma der Ressourceneffizienz in Forschung und Lehre integrieren, sollte gefördert, etabliert und dann insbesondere international erweitert werden.

Forderungen an die Industrie

Eine große Herausforderung für deutsche Unternehmen ist die als wettbewerbs- und umweltrelevant erkannte Erhöhung der Materialeffizienz über den gesamten Lebensweg. Auch hier gilt es, mögliche „Rebound-Effekte“ von Anfang an zu berücksichtigen.

Ebenfalls werden bereits vor dem Beginn des eigentlichen Produktionsprozesses, bei der Produktentwicklung und Produktgestaltung, 80 Prozent der späteren Umweltbelastungen festgelegt (vgl. BMU 2008). Das Design neuer Produkte muss sich laut den Experten also in verstärktem Maß durch eine höhere lebenszyklusweite Ressourceneffizienz auszeichnen, bereits ressourcenschonende Herstellungsverfahren sowie die Möglichkeit für Recycling mit einbeziehen (vgl. BMU 2008 / ITAS 2008). Substitution von Einsatzstoffen, Kreislaufführung, Steigerung der Effizienz und eine Verlängerung der Nutzungsdauer sind weitere zentrale Punkte (vgl. ITAS 2008).

Neben der Produktentwicklung bietet auch der Herstellungsprozess zahlreiche Ansatzpunkte zur Steigerung der Ressourceneffizienz, etwa bei der Reduzierung von Verschnitt oder Abfall, der Prozessoptimierung etwa durch Steuerung oder Energiemanagement, der Kreislaufführung von Rohstoffen, Betriebsstoffen und Hilfsstoffen oder der Substitution von Roh-, Hilfs- und Betriebsstoffen. Auch hier besteht noch viel Potenzial (Erhardt, Pastewski 2010, S. 24).

Es gibt bereits heute zahlreiche technische Lösungen, die unter den derzeitigen Rahmenbedingungen wirtschaftlich – und somit nicht von Fördermaßnahmen abhängig – sind („SkySails“). Ein besonders hohes Potenzial haben Lösungen zur Ressourceneffizienz mit Modellcharakter, die sich auf viele verschiedene Bereiche übertragen lassen („Chemical Leasing“). Diese vorhandener Lösungen könnten auch im Sinn einer Win-Win-Strategie entsprechend genutzt werden.

Eine Grundvoraussetzung für die Entwicklung eigener ressourceneffizienter Lösungen in Unternehmen ist, dass entsprechende Kompetenzen und Fachqualifikationen für innovative Technologien über Umschulungen bzw. Weiterqualifizierungen ausgebildet werden können (Geibler et al. 2011, S. 68). Auch gilt es, sich über die positiven ökonomischen Effekte wie der Senkung von Kosten und dem Ausbau von Wettbewerbsvorteilen, eine Minderung der Abhängigkeit von begrenzten Ressourcen oder die Reduktion von negativen Umweltfolgen besser zu informieren, verstärkt herauszuarbeiten und bei Maßnahmenplanungen entsprechend zu berücksichtigen (Geibler et al. 2011, S. 13).

Insgesamt bedarf es in den Unternehmen einer differenzierten Resilienzstrategie, die verschiedene Optionen zur vorbeugenden Vermeidung von Versorgungsstörungen oder zur Anpassung im Falle einer Versorgungsstörung beinhaltet. Die Substitution von kritischen Rohstoffen auf Element- oder Materialebene, wie auch auf Komponenten-, Produkt- oder Funktionsebene kann dabei ein wichtiges Element sein (IZT, S. 100).

Aus der gesellschaftlichen Perspektive besteht die Forderung der Experten an Unternehmen darin, bei technologischen Entwicklungen menschliche Bedürfnisse und natürliche Rahmenbedingungen stärker in den Mittelpunkt zu rücken. Wie verbessert eine Technologie das Leben der Menschen? Ist eine konsequente Verbindung von Nutzen und Bedürfnissen gegeben? Und: Wird mit Weitblick auf langfristige Folgen und Leistungsparameter produziert? Aus diesen Fragestellungen ergeben sich Forderungen an eine ganzheitlich nachhaltige Nutzung der vorhandenen Ressourcen, ohne die Ökosysteme und den menschlichen Lebensraum unnötig zu beanspruchen. Auf internationaler Ebene ist in diesem Zusammenhang vor allem die Verlagerung von Umweltbelastungen in andere Länder und entlang der Wertschöpfungskette zu vermeiden.

Forderungen an die Politik

In jüngster Zeit sind einige Initiativen ergriffen worden, die sich um die Verbesserung der Rohstoffversorgung bemühen, darunter die EU-Rohstoffinitiative und die Rohstoffstrategie der Bundesregierung. In deren „Nationalem Entwicklungsplan Elektromobilität“ sind zudem Rohstoffaspekte erstmalig im Hinblick auf die Technologieplanung adressiert. Das BMBF bereitet derzeit eine Fördermaßnahme zur nachhaltigen Nutzung strategisch relevanter Rohstoffe für Schlüsseltechnologien vor, um präventiv Maßnahmen gegen Abhängigkeiten von kritischen Rohstoffen einleiten zu können. Aber das alles reicht nach Ansicht der Experten noch nicht aus. Die bisherigen Programme machen vielmehr deutlich, dass es weiterer Analysen, Abstimmungen und Verfeinerungen im nationalen, europäischen und globalen Rahmen bedarf. Dabei geht es nicht allein um die Verbesserung der existierenden Forschungs und Förderinstrumente, sondern vielmehr um die Schaffung und Unterstützung von Leitmärkten für Material-, Produkt- und Systeminnovationen.

Strategisch gehört hier die Unterstützung des Aufbaus von Ressourcengouvernance und staatlicher Kapazitäten in prioritären Entwicklungs- und Schwellenländern, der Ausbau der Rohstoffpartnerschaften mit Finanzierung von Modernisierungs- und Infrastrukturmaßnahmen für den Rohstoffsektor, die Unterstützung des Verbleibs von Altprodukten und recycelbarem Abfall bzw. von deren Sammlung und Rückführung nach Deutschland (insbesondere Elektroschrott, Altautos, ausgemusterte Maschinen und Anlagen) zum möglichen Portfolio.

Im Bereich der Materialeffizienz sollte die EU-Ecodesign-Richtlinie für den Energieverbrauch stärker an entsprechenden Zielsetzungen orientiert werden, die Materialeffizienzförderung unter dem Gedanken der Lebenszyklusperspektive (Life Cycle Assessment, Life Cycle Costing) ausgerichtet sowie die Diffusion von Materialeffizienzmaßnahmen für kritische Rohstoffe in Unternehmen unterstützt werden. Zur Implementie-

rung dieser Handlungsansätze bedarf es einer Überprüfung und Modifizierung bestehender Materialeffizienzprogramme und -maßnahmen. (IZT, S. 111).

Aussichtsreiche, ressourceneffiziente Technologien und Produkte, denen hohe Investitionen entgegenstehen, sollten über Pilotprojekte und in der Phase der Markteinführung gefördert werden. Hierbei sollten noch nicht an Innovationsprogrammen ausgerichtete Forschung und Entwicklung durch attraktive Förderbedingungen und -programme unterstützt werden. Dabei gilt es, die Themen Nachhaltigkeit und Ressourceneffizienz stärker zu integrieren und über bestehende Fördermöglichkeiten intensiver aufzuklären.

Im Bereich der Öko-Zertifizierung existieren im Maschinen- und Anlagenbau noch keine speziellen Kennzeichnungspflichten. Dies sollte – und könnte – sich aber in Zukunft aufgrund der sich weiterentwickelnden Gesetzgebung ändern (vgl. EU-Kommission 2009).

Alles in allem besteht eine dezidierte Notwendigkeit eines einheitlichen, weiterentwickelten Programms zur Ressourceneffizienz, dessen Instrumente, Maßnahmen und „Roadmaps“ im Systemverbund Synergien schaffen und in unterschiedlichem Maße zur Verbesserung der Rohstoffversorgung Deutschlands beitragen können. Hier bedarf es einer systematischen Politikfolgenabschätzung in Bezug auf Ressourcenbedarf und -versorgung sowie der Ressourcenimplikationen ebenso wie einer Abschätzung der Wirkungen von rohstoffpolitischen Interventionen auf die Kritikalität von Rohstoffen oder von Interventionen auf die Kritikalität von Rohstoffen zur Verbesserung der Ressourcengovernance oder der Erschließung von Materialeffizienzmaßnahmen.

Darüber hinaus geht es auch darum, Unternehmen über die Möglichkeiten und Vorteile von Ressourceneffizienz zu informieren. Vor allem bei kleineren Unternehmen besteht da den Studien zufolge bezüglich der Vielfalt denkbarer Potenziale und Umsetzungsansätze noch Nachholbedarf (Erhardt, Pastewski 2010, S. 28).

Literatur

- BMU (Hg.) (2012): Deutsches Ressourceneffizienzprogramm (ProgRess). Programm zur nachhaltigen Nutzung und zum Schutz der natürlichen Ressourcen. Deutschland. 1. Aufl. Berlin: Publikationsversand d. Bundesregierung. https://www.bmu.de/fileadmin/Daten_BMU/Pools/Broschueren/progress_broschuere_de_bf.pdf
- von Geibler, J.; Rohn, H.; Schnabel, F.; Meier, J.; Wiesen, K.; Ziema, E.; Pastewski, N.; Lettenmeier, M.: Ressourceneffizienzatlas. Eine Internationale Perspektive Auf Technologien Und Produkte Mit Ressourceneffizienzpotential; Technische Informationsbibliothek u. Universitätsbibliothek, 2011. <https://www.econstor.eu/dspace/bitstream/10419/59275/1/689525575.pdf>
- Henzelmann, T.; Mehner, S.; Zelt, T.: Umweltpolitische Innovations- Und Wachstumsmärkte Aus Sicht Der Unternehmen. Umwelt, Innov. Beschäftigung 2007, 02. Dessau: Umweltbundesamt. <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/umweltpolitische-innovations-wachstumsmaerkte-aus>
- Woidasky, J.; Hirth, T.: Ressourceneffizienz von Heute Bis Übermorgen. Chemie-Ingenieur-Technik 2012, 84 (7), 969–976. <https://doi.org/10.1002/cite.201100257>
- Irrek, W.; Kristof, K.: Ressourceneffizienz: Warum Sie Verdient, Viel Schneller Umgesetzt Zu Werden; Wuppertal: Wuppertal Institut für Klima, Umwelt, Energie, 2008; Vol. 176. <https://www.econstor.eu/handle/10419/29705>
- Behrendt, S.; Erdmann, L.; Feil, M.: Kritische Rohstoffe Für Deutschland “Identifikation Aus Sicht Deutscher Unternehmen Wirtschaftlich Bedeutsamer Mineralischer Rohstoffe, Deren Versorgungslage Sich Mittel- Bis Langfristig Als Kritisch Erweisen Könnte”; 2011. <https://www.izt.de/fileadmin/publikationen/54416.pdf>
- Jörissen, J.: Roadmap Umwelttechnologien 2020 : State-of-the-Art-Report ; (Kurzfassung); Wissenschaftliche Berichte / Forschungszentrum Karlsruhe in der Helmholtz-Gemeinschaft; FZKA – Forschungszentrum Karlsruhe in der Helmholtz-Gemeinschaft: Karlsruhe, 2008. <https://www.tib.eu/de/suchen/id/TIBKAT%3A587182547/Roadmap-Umwelttechnologien-2020-State-of-the-Art/>
- Kristof, K.; Hennicke, P.: „Materialeffizienz Und Ressourcenschonung“ – Kernergebnisse Des Projekts MaRes. uwf UmweltWirtschafts-Forum 2010, 18 (3–4), 171–179. <https://doi.org/10.1007/s00550-010-0186-4>
- Aiking, H.; Sonigo, P.; Kastner, T.; Murphy-Bokern, D.; Erb, K.; Verburg, P.; Tan, A.; Netherer, S.; Shields, L.; Mugdal, S.; et al. The Opportunities to Business of Improving Resource Efficiency. Final Report – Study; EU publications, 2013. <https://publications.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/aa09ab1a-2840-41cf-b4bb-af65941b2a1e/language-en>
- Erhardt, R.; Pastewski, N. Relevanz Der Ressourceneffizienz Für Unternehmen Des Produzierenden Gewerbes; Fraunhofer Verlag: Stuttgart, 2010. <https://publications.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/aa09ab1a-2840-41cf-b4bb-af65941b2a1e/language-en>
- Rohn, H.; Pastewski, N.; Lettenmeier, M.: Ressourceneffizienz von Ausgewählten Technologien, Produkten Und Strategien – Ergebniszusammenfassung Der Potenzialanalysen; Wuppertal: Wuppertal Institut für Klima, Umwelt, Energie, 2010. https://epub.wupperinst.org/frontdoor/deliver/index/docId/3652/file/MaRes_AP1_4.pdf

IMPRESSUM**Herausgeber:**

Die Partner des Begleitvorhabens MaRKT zur Fördermaßnahme MatRessource:
DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V., Frankfurt
DGM - Deutsche Gesellschaft für Materialkunde e.V., Berlin
GfKORR - Gesellschaft für Korrosionsschutz e.V., Frankfurt

Verantwortlich im Sinne des Pressegesetzes:

Dr. Alexis Bazzanella,
DECHEMA e.V.
Theodor-Heuss-Allee 25
60486 Frankfurt am Main
Email: alexis.bazzanella@dechema.de

Gestaltung/Satz:

PM-Graphikdesign
Peter Mück
63607 Wächtersbach

Druck:

Seltersdruck & Verlag Lehn GmbH & Co. KG
65618 Selters (Taunus)

ISBN 978-3-89746-221-2

Frankfurt am Main, September 2019

Bildnachweis Titelseite v.l.: © SafakOguz-iStock; © WR.LILI - stock.adobe.com; © Netfalls - Fotolia

Materialien für eine ressourceneffiziente Industrie und Gesellschaft

Abschlussbericht zur Fördermaßnahme des Bundesministeriums für Bildung und Forschung

Mit der Förderinitiative „MatRessource – Materialien für eine ressourceneffiziente Industrie und Gesellschaft“ hat das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) insgesamt 44 Verbundprojekte bestehend aus 280 Einzelvorhaben mit 220 Projektpartnern an der Schnittstelle zwischen Materialwissenschaft, Werkstofftechnik und Ressourceneffizienz über einen Zeitraum von 2012 bis 2019 gefördert.

Das vorliegende Buch fasst die wesentlichen Ergebnisse dieser Projekte zusammen und zeigt deren Verwertungsmöglichkeiten auf. Darüber hinaus wird das Ressourceneffizienzpotential der entwickelten Technologien bewertet und im Hinblick auf bevorstehende Rohstoffengpässe diskutiert. Daraus leiten sich Forderungen an Forschung, Industrie und Politik ab, welche in einem Themenradar dargestellt sind.

Wir wünschen Ihnen viel Spaß beim Lesen!

ISBN 978-3-89746-221-2

