

Behavior of Mg-Si Rich Phases in Aluminum Can Sheets and its Impact on the Industrial Thermal Pre-treatment

Jan Steglich, Christiane Matthies, Marcel Rosefort and Bernd Friedrich

Aluminum beverage can (UBC) recycling is a combined process of decoating and submerged melting. The decoating temperature varies in industrial processes and is often chosen higher than required for coating removal in order to maximize metal production.

Isothermal annealing experiments with EN AW-5182 and EN AW-3104 can sheets were performed to investigate the influence of Mg-Si-rich phases on oxidation mechanism during pre-treatment. A discrete change from diffusion to liquid metal transport is observed after which extensive oxidation starts immediately. Scanning electron microscope with energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM EDX) analysis was used to trace the transport mechanisms starting at solid Mg-Si-phases. The transport mechanism was verified with thermochemical calculations. A maximum pre-treatment temperature of 843 K (570 °C) is derived, reducing the process temperature range to 823 – 843 K. Finally, the results were transferred to industrial UBC remelting processes to minimize metal losses.

Verhalten von Mg-Si-reichen Phasen in Aluminiumdosenblechen und deren Einfluss auf die industrielle thermische Vorbehandlung

Jan Steglich, Christiane Matthies, Marcel Rosefort und Bernd Friedrich

1.	Hintergrund.....	325
2.	Literaturrecherche zur Oxidation von Dosenlegierungen durch thermische Entlackung.....	326
3.	Isotherme Glühversuche.....	328
4.	Ergebnisse und Diskussion.....	329
5.	Ableitung des Oxidationsmechanismus und Empfehlung für die Industrie.....	335
6.	Quellen.....	336

Das Recycling von Aluminiumdosenschrott (UBC) ist ein kombinierter Prozess aus thermischer Entlackung und Eintauchen der Schrotte in Schmelzen. Die Temperatur der Entlackung variiert im industriellen Prozess und ist oft höher als notwendig, um die Produktivität der Anlage zu erhöhen.

Der Einfluss von Mg-Si-reichen Phasen auf die Oxidationsmechanismen von Dosenblechen aus EN AW-5182 und EN AW-3104 Legierungen wurde durch isotherme Glühversuche untersucht. Dabei wurde ein diskreter Wechsel von Festkörperdiffusion zu Flüssigmetalltransport in den Blechen beobachtet, der zur sofortigen Metalloxidation führt. Die Änderung des Transportmechanismus wurde – ausgehend von den Mg-Si-Phasen – durch Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (REM-EDX) verfolgt. Der Transportmechanismus wurde mit thermochemischen Berechnungen verifiziert. Daraus wurde eine maximale Vorbehandlungstemperatur von 843 K (570 °C) für UBC abgeleitet. Schließlich wird das Temperaturfenster einer thermischen Entlackung auf 823 bis 843 K eingegrenzt und die Ergebnisse auf das industrielle Dosenschrottreycling übertragen.

1. Hintergrund

Getränkedosenschrott (UBC = used beverage can scrap) ist immer mit organischen Lacken und weiteren Verunreinigungen wie Getränke- und Kunststoffresten kontaminiert. UBC muss thermisch entlackt werden, um die organischen Verunreinigungen

zu entfernen, da diese im Schmelzprozess zu Krätzebildung und Oxideinschlüssen führen [9]. Nach dem Stand der Technik wird die industrielle Entlackung entweder in separaten Drehrohröfen (Englisch: de-coater) oder kombinierten Mehrkammeröfen durchgeführt. Die Entlackungstemperatur variiert von 723 bis 873 K in Drehrohröfen [2] und 873 bis 1.023 K in Mehrkammeröfen [13]. Auch wenn eine Temperatur von 823 K zur Entlackung ausreicht [9], wird die Prozesstemperatur oft höher gewählt, um den Wärmetransport in den Schrott zu beschleunigen und die Behandlungszeit zu verkürzen. Da Sauerstoff für eine vollständige Entlackung notwendig ist [9], muss gleichzeitig eine Metalloxidation durch den Prozess unterbunden werden.

Recyclingexperimente mit UBC durch [14] quantifizieren den Einfluss der Oxidation auf eine Schrottsorte durch die thermische Vorbehandlung mit anschließendem Schmelzen. UBC-Pakete mit einer Dichte von 910 kg/m^3 wurden in einem industriellen 65 t-Schachtofen entlackt. Eine Charge von rund 100 kg UBC-Paketen wurde mit Thermoelementen bestückt und ohne Kontakt zur Schmelze in den Vorwärmerschacht gestellt. Der Schacht hatte eine Temperatur von 873 – 933 K unter regulären Produktionsbedingungen, dies bereits ohne die Verbrennung von Organik. In Abhängigkeit der Position der Pakete in der Schüttung wurde eine Heizrate zwischen 10 – 14 K/min mittig in den Paketen aufgezeichnet. Die UBC-Pakete wurden innerhalb von 40 – 55 min vollständig auf 823 K durchgewärmt. Nach dieser Zeit war bereits ein Großteil des Aluminiums der UBC-Pakete durch Überschreitung der Zieltemperatur oxidiert. Anschließende Umschmelzversuche ohne Schmelzsatz im Labormaßstab zeigten, dass die oxidierten Pakete rund 25 % mehr Krätze und 2 % mehr Metallverlust ergaben, als die nicht oxidierten Pakete. Die nachfolgende Untersuchung zeigt, dass Dosen-deckelbleche innerhalb von 10 min an Luft oxidieren, wenn die Temperatur des Metalls 843 K übersteigt. [14]

2. Literaturrecherche zur Oxidation von Dosenlegierungen durch thermische Entlackung

Die Oxidationsrate von EN AW-5182 Dosendeckelblechlegierungen wurde durch [7] bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht. Über Thermogravimetrie (TGA) wurde die Oxidationsrate der Legierung als Gewichtszunahme über die Zeit gemessen. Die Oxidation bis 20 h bei 823 K führt zu einer minimalen Gewichtszunahme, wohingegen die Oxidationsrate bei 923 K verdreifacht wird und im semi-festen Zustand linear zunimmt. Die Experimente wurden mit Legierungen wiederholt, die kein Magnesium und 1 Gew.-% Magnesium (EN AW-3004, frühere Dosenkörperblechlegierung) enthielten. Es ist bekannt, dass die Oxidationsrate mit dem Magnesiumgehalt einer Legierung zunimmt. Dieses Verhalten wird durch Risse in der schützenden Oxidschicht auf Aluminiumschmelzen erklärt, wodurch Sauerstoff direkt mit dem Metall reagieren kann [7]. Oberhalb der Liquidustemperatur wird dieser Mechanismus in der Literatur als *breakaway-oxidation* [5, 7, 13] bezeichnet.

Ein ähnlicher Oxidationsmechanismus wird durch [17] für den festen Zustand beschrieben. AlMg5 Bleche wurden in trockener Luft bei 823 K isotherm für bis zu 90 h geglüht.

Nach 45 h wurden lokale Ablösungen der oberflächlichen MgO-Schicht beobachtet. Diese Ablösungen wurden durch Poren an der Metall-Oxid-Grenzschicht hervorgerufen, welche durch eine Diffusion von Mg durch die Oxidschicht entstanden sind. REM-Analysen zeigen, dass das Wachstum der Poren nahe der Korngrenzen beginnt. Wachsende Oxidknollen verursachen Risse in der Oxidschicht und führen zur direkten Metalloxydation. Weitere Oxidation über 90 h in sauerstoffhaltiger Atmosphäre führt zu deutlicher MgO-Bildung auf der Blechoberfläche mit einer *Cauliflower* [17] (Blumenkohl) ähnlichen Morphologie. Die Bildung ähnlicher Strukturen wurde durch [8] während isothermen Schmelzversuchen bei 1.023 K in trockener Luft beobachtet. Die Bildung von MgO nach 5 min konnte auf den wiedererstarteten Proben durch REM-EDX-Analysen nachgewiesen werden. Diese zeigen die Bildung von Al_2MgO_4 unter MgO an der Metall-Oxid-Grenzschicht. Nach 3 h waren knollenförmige Oxide auf den Blechen mikroskopisch sichtbar, welche aus Al_2MgO_4 , MgO und Al_2O_3 bestanden [8]. Die Zeit bis zum Start der direkten Metalloxydation betrug bis zu 90 h unter Solidus- [17] und bis zu 3 h über Liquidustemperatur [8] der Bleche.

Die TGA-Ergebnisse von [1] und [4] vergleichen die Oxidationsrate von Reinaluminium und AlMg-Legierungen in dem Temperaturbereich der thermischen Vorbehandlung. Die Oxidationsrate von Aluminiumblech mit 4,2 Gew.-% Mg wurde durch [4] untersucht und ist in Bild 1 für verschiedene Temperaturen aufgetragen. Ein signifikanter Anstieg der Oxidationsrate wird durch eine Temperaturerhöhung von 793 K (520 °C) auf 848 K (575 °C) verursacht. Diese Ergebnisse werden mit den Oxidationsraten von Reinaluminium nach [1] verglichen. Die Oxidationsrate von AlMg_{4,2} ist ungefähr um den Faktor 50 höher als die von Reinaluminium in dem Temperaturbereich zwischen 843 – 848 K. Es wird daher angenommen, dass die magnesiumreichen Dosendeckelbleche während einer thermischen Entlackung bei 848 K und 20 – 50 min signifikant schneller oxidieren.

Für binäre Aluminiumlegierungen ist allgemein bekannt, dass die Oxidation von Schmelzen durch Zugabe von Mg, Na und Ca steigt, während die Elemente Mn, Fe Cu und Si keinen oder einen geringen Einfluss haben [13, 16]. Über die Wechselwirkung dieser Elemente in Mehrkomponenten-Systemen ist allerdings wenig bekannt. Die hier durchgeführten Experimente zeigen, dass Si als möglicher Oxidationsauslöser in einem ternären Al-Mg-Si System dienen kann. Der Einfluss von Si auf die Oxidation von AlMg-Legierungen wurde durch [5] untersucht. Die Oxidationsrate einer AlMg₃ Schmelze wurde bei 1.383 K in trockener Luft durch TGA gemessen. REM-EDX Analysen wurden an den erstarrten Proben durchgeführt, um die Zusammensetzung und Morphologie der Oxide zu untersuchen. Die Messungen zeigen einen parabolischen Oxidationsverlauf bis zu 30 h Glühzeit, auf die eine lineare Gewichtszunahme über weitere 15 h folgt. Als Resultat hat das Probengewicht um bis zu 80 % durch Oxidation zugenommen. In einem weiteren Experiment wurden der Ausgangslegierung 7 Gew.-% Si zugegeben. Dadurch startet die Phase der linearen Oxidationsrate bereits nach 5 h und erreicht die gleiche Gewichtszunahme wie die vorherige Probe bereits nach 15 h. Die deutliche Reduktion der Inkubationszeit wird durch die niedrigere Viskosität der Si-reichen Schmelze erklärt. Die Si-reiche Schmelze dringt leichter in Risse und Poren in der MgO / Al_2MgO_4 Oxidschicht vor, wodurch die direkte Oxidation früher startet [5].

Die Literatur zeigt, dass die Oxidationsrate von festen AlMg_{4,2} Blechen stark ansteigt, wenn die Materialtemperatur von 793 auf 848 K ansteigt. Es wurde ebenfalls gezeigt, dass Si die Inkubationszeit bis zur linearen Oxidation von Al-Mg-Si-Schmelzen senkt. In der vorliegenden Studie wird untersucht, ob Mg-Si-reiche Phasen für den diskreten Wechsel des Oxidationsmechanismus verantwortlich sein können. Ebenfalls soll die Temperatur bestimmt werden, bei der ein Wechsel der Kinetik stattfindet, um daraus die maximale Vorbehandlungstemperatur abzuleiten.

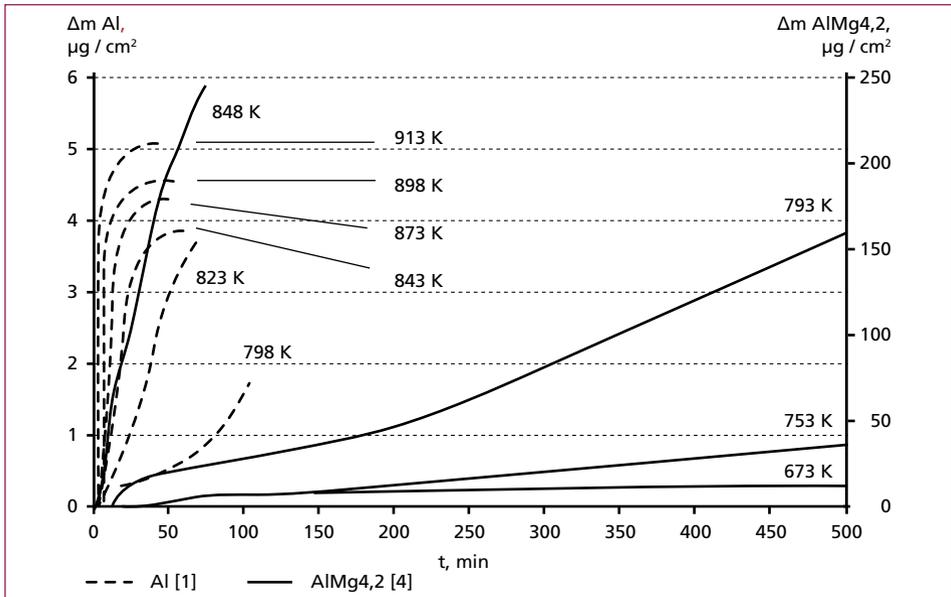


Bild 1: TGA-Ergebnisse als Gewichtszunahme (Δm) durch Oxidation von Blechen aus Reinaluminium (Al) und Aluminium-Magnesium (AlMg_{4,2}) in trockenem Sauerstoff nach [15]

3. Isotherme Glühversuche

Für die Versuche wurden EN AW-3104 Dosenkörperbleche und EN AW-5182 Dosen- deckelbleche mit Dicken von 230 und 270 μm verwendet. Die chemische Zusammen- setzung der EN AW-3104 Bleche wurde, in Abhängigkeit der Mindestblechdicke für die Methode, durch ICP-OES und die der EN AW-5182 Bleche über Funkenspektrometrie analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung der Legierungen EN AW-3104 und EN AW-5182

Element	Mg	Mn	Cu	Si	Fe	Cr	Zn	Ti	Al
	Gew.-%								
EN AW-3104	1,30	0,98	0,17	0,29	0,47	0,02	< 0,01	0,02	Rest
Standardabweichung	0,01	0,01	0	0	0	0	0	0	–
EN AW-5182	4,41	0,29	0,02	0,15	0,23	0,02	< 0,01	0,01	Rest
Standardabweichung	0,001	0,001	0	0,001	0,003	0	0	0	–

Die Bleche wurden in Proben (31 x 31 mm²) geschnitten, mit Aceton gereinigt und anschließend mit demineralisiertem Wasser gespült. Die Proben wurden auf eine Feuerfestplatte gelegt und isotherm in einem Umluftofen geblüht. Tabelle 2 zeigt die Glühtemperaturen und Zeiten. In jedem Experiment wurde die effektive Materialtemperatur über einer Referenzprobe mit Thermoelement gemessen. Selbst während der Öffnung des Ofens zur Probenentnahme blieb die Temperatur stabil und veränderte sich maximal in einem Bereich von 2–3 K.

Tabelle 2: T-t-Parameter der isothermen Glühversuche

Experiment	Glühzeit in min
823±2 K (550±2 °C)	60, 120, 180, 240, 320
873±2 K (600±2 °C)	7, 10, 14, 21, 28, 35, 42, 49, 56

Nach der Glühzeit wurde jeweils eine Probe von jedem Blech aus dem Ofen genommen, auf einer Stahlplatte abgekühlt und in Epoxidharz kalt eingebettet. Nach der metallographischen Präparation und Untersuchung wurden REM-EDX Analysen durchgeführt. Von jedem Blech wurde ebenfalls eine Ausgangsprobe betrachtet.

4. Ergebnisse und Diskussion

Für die beiden Legierungen EN AW-3104 und EN AW-5182 wurden Phasendiagramme im thermochemischen Gleichgewicht erstellt, um die Lösung der intermetallischen Phasen in die umliegende Aluminiummatrix zu beschreiben. Die Ergebnisse sind in den Bildern 2 und 3 dargestellt. Die Phasendiagramme wurden mit der Software Pandat Version 2017 und der Datenbank PanAl2017 berechnet [11]. Die Magnesiumkonzentration ist variabel auf der x-Achse dargestellt und der gemessene Mg-Gehalt mit einer Punktlinie markiert. Mehrere intermetallische Phasen in einem Stabilitätsfeld sind absteigend nach Gewichtsanteil aufgeführt.

In dem EN AW-3104 Phasendiagramm, sind primäre α-Aluminium- sowie Al₆FeMn-, Al₁₅FeMn₃Si₂- und Mg₂Si-Phasen bei 673 K stabil. Mit steigender Temperatur zeigt das System ein großes Stabilitätsfeld von α Aluminium und Al₁₅FeMn₃Si₂. Wenn die Temperatur 900 K überschreitet, werden erste Flüssigphasen (L) gebildet, wobei Al₁₅FeMn₃Si₂ stabil bleibt. Steigt die Temperatur weitere 30 K, ist die Legierung vollständig flüssig.

Das Phasendiagramm der Legierung EN AW-5182 (Bild 3) zeigt ein großes Stabilitätsfeld von α Aluminium mit Al₁₅FeMn₃Si₂- und Mg₂Si-Phasen bis zu 823 K bei der markierten Mg-Konzentration. Bei Überschreitung dieser Temperatur sollten die Mg₂Si-Phasen in der umgebenden Matrix gelöst werden. Ab 843 K wird die erste Flüssigphase (L) geformt, welche reich an niedrigschmelzenden Phasen und daher reich an Mg und Si ist. Gleichzeitig bilden sich hochschmelzende Al₁₃Fe₄-Phasen, welche als AlCu-Phase mit Fe, Mn und Zn sowie Si und Zn als Substituenten in der PanAl2017 Datenbank beschrieben ist [11].

Das Phasendiagramm der Dosendeckelblechlegierung EN AW-5182 zeigt keine Flüssigphase bei 793 K. Ab 823 K lösen sich die Mg₂Si-Phasen auf und bilden ab 843 K die erste Flüssigphase. Die Bildung dieser Flüssigphase ab 843 K erklärt ebenfalls die Änderung der Oxidationskinetik der AlMg_{4,2} Legierung, dargestellt in Bild 1.

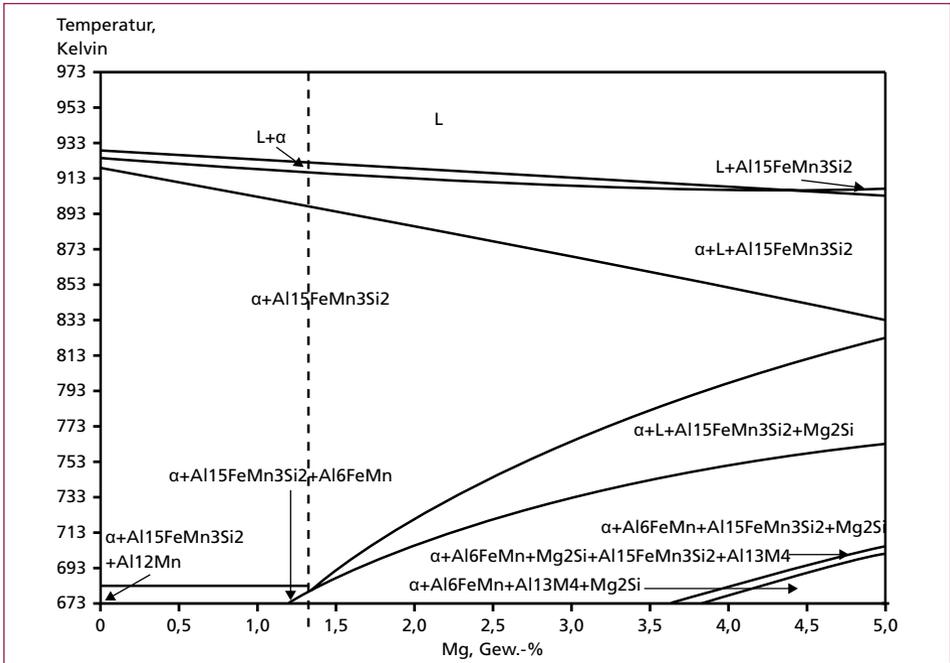


Bild 2: Phasendiagramm der Legierung EN AW-3104, dargestellt mit variablem Magnesiumgehalt auf der x-Achse, berechnet mit der Software Pandat Version 2017 [11]

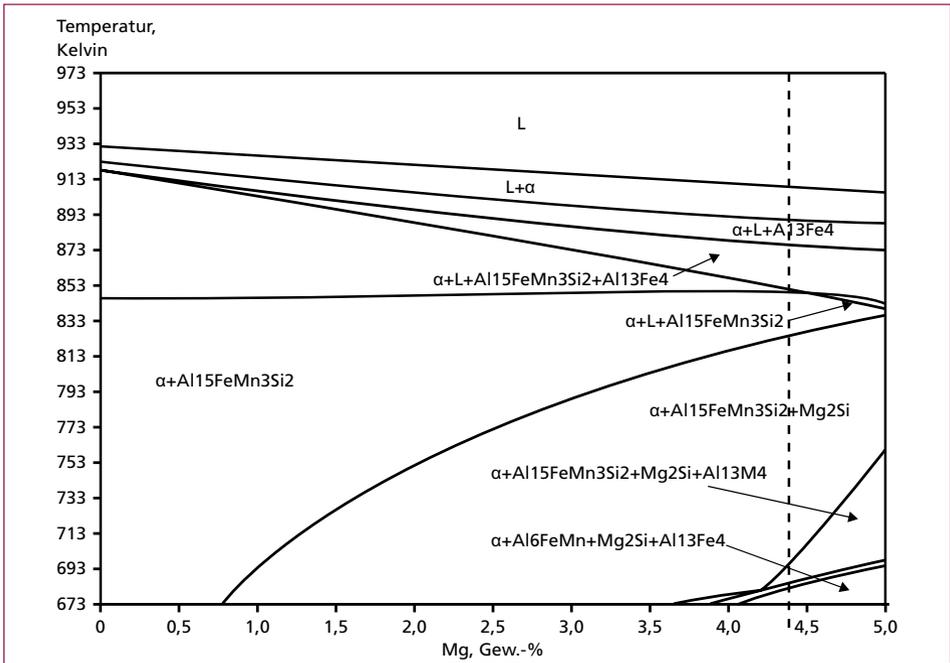


Bild 3: Phasendiagramm der Legierung EN AW-5182, dargestellt mit variablem Magnesiumgehalt auf der X-Achse, berechnet mit der Software Pandat Version 2017 [11]

a) Lichtmikroskopische Beurteilung

Der Einfluss der Phasenumwandlung von fest zur übersättigten Flüssigphase in den Dosenblechen wird durch lichtmikroskopische Aufnahmen (Bilder 4 und 5) verglichen. Alle Aufnahmen sind als Querschnitte zur Kornorientierung der Bleche aufgenommen. Die Oberseite der Proben lag frei in der Ofenatmosphäre, während die Unterseite auf der Feuerfestplatte lag. Beide Blechoberflächen zeigen keine visuellen Veränderungen selbst nach 5 h Oxidation bei 823 K in Luft (Bild 4). Lediglich die Dichte der intermetallischen Phasen hat aufgrund von Ostwald-Reifung in beiden Blechen abgenommen. Anschmelzungen wurden, wie aus den Phasendiagrammen erwartet, nicht festgestellt.

Im Gegensatz dazu zeigt Bild 5 keine Änderung der EN AW-3104 Blechoberfläche, aber signifikante Änderungen in den EN AW-5182 Blechen nach der Glühung bei 873 K. Zwischen 7 und 10 min haben sich Poren entlang der Korngrenzen gebildet, wodurch ihre ovale Form bei Markierung (1) in Bild 5 sichtbar wird. Aufgrund von Mikro-Seigerung sind die Korngrenzen reicher an löslichen Elementen als der α -Mischkristall [10]. Nach Bild 3, lösen sich die Mg_2Si -Phasen und formen ab 873 K eine Flüssigphase. Die Bildung der Flüssigphase führt zur Volumenexpansion aufgrund der geringeren Dichte als im festen Zustand. Der resultierende Überdruck wird durch das Herausdrücken der oberen Körner kompensiert, siehe Markierung (2). Schließlich oxidiert die Mg-Si-reiche Schmelze direkt in der Ofenatmosphäre und bildet die *Cauliflower* [17] Morphologie innerhalb von 21 – 56 min, bei Markierung (3). Die unterschiedlichen Zusammensetzungen der schmelzflüssigen Phase und der Oxide werden durch folgende REM-EDX-Analysen bestätigt.

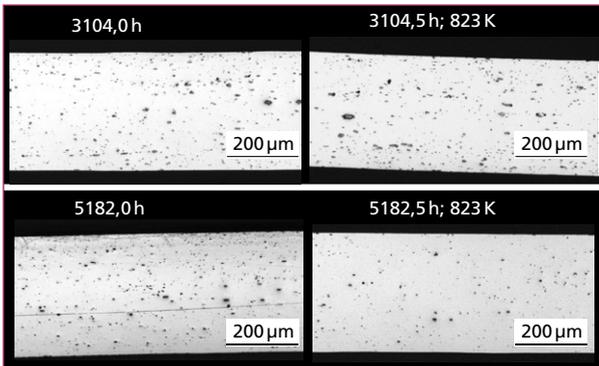


Bild 4:

Lichtmikroskopische Aufnahmen der EN AW-3104 und EN AW-5182 Dosenbleche, Ausgangszustand (0 h) und nach isothermer Glühung bei 823 K sowie gegebener Zeit nach [15]

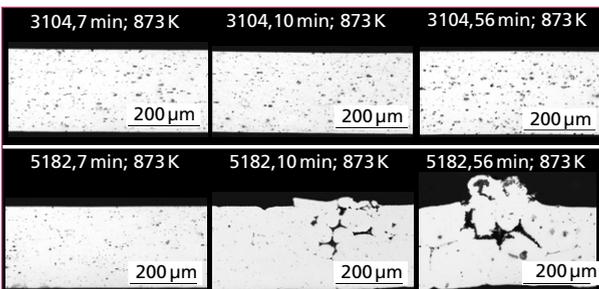


Bild 5:

Lichtmikroskopische Aufnahmen der EN AW-3104 und EN AW-5182 Dosenbleche, Ausgangszustand (0 h) und nach isothermer Glühung bei 873 K sowie gegebener Zeit nach [15]

b) REM-EDX-Phasenanalyse – Nachweis von Mg-Si-reichen Phasen

In dem System Al-Mg-Si hat die Mg-Si-Phase annähernd die Zusammensetzung Mg_2Si [6]. In der aluminiumreichen Region des Phasendiagramms gibt es die zwei ternären Untersysteme α - Mg_2Si -Si und α - β - Mg_2Si . Die β -Phase gleicht Al_8Mg_5 [3]. Die beiden Untersysteme kommen üblicherweise in industriellen Legierungen vor und werden beschrieben nach [6]:

- L1 \leftrightarrow α +Si+ Mg_2Si mit 4,9 Gew.-% Mg und 14,6 Gew.-% Si bei 831 K
- L2 \leftrightarrow α + Mg_2Si + β mit 33,9 Gew.-% Mg und 0,07 Gew.-% Si bei 721 K

In der Ausgangsprobe der EN AW-5182 Bleche werden durch REM-EDX-Analysen, durchgeführt mit einer Beschleunigungsspannung von EHT = 12 kV, AlFe(Mn,Si) und MgSi-Phasen in der Metallmatrix nachgewiesen. Diese sind links in Bild 6 dargestellt. Im Vergleich zu der Probe nach isothermer Glühung bei 873 K für 10 min in Bild 6 (rechts) ist die Phasenumwandlung deutlich sichtbar. Die wärmebehandelten Proben enthalten Mikrostrukturen ähnlich zu L1 und L2, die hier als L1' und L2' definiert werden. L2' besteht aus 27 Gew.-% Mg und nahezu keinem Si. L1' enthält näherungsweise 2 Gew.-% Mg und 27 Gew.-% Si. Es wird angenommen, dass mit längerer Glühdauer mehr Si in L2' gelöst wird und sich die Zusammensetzung an die von L2 annähert. Es wird zusammengefasst, dass die thermische Vorbehandlung der Dosenbleche bei 873 K zur Bildung einer Mg- und Si-reichen Flüssigphase L führt, die leicht in Kontakt mit Ofenatmosphäre oxidiert.

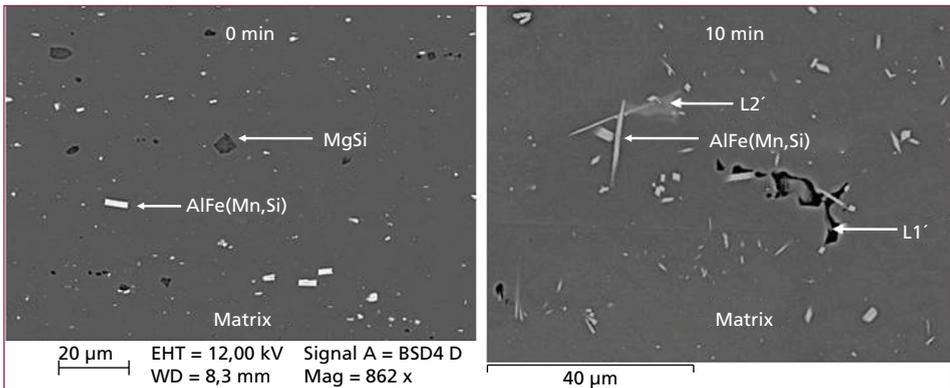


Bild 6: REM-BSE Bilder der EN AW-5182 Blechschliffe, im Ausgangszustand (links) und nach isothermer Glühung für 10 min bei 873 K (rechts) nach [15]

c) REM-EDX Oberflächenanalytik – Flüssigmetalltransport und Oxidation

Während der Glühung wird die gebildete Flüssigphase L aus dem Blech gedrückt und Aluminium sowie Magnesium oxidieren gleichzeitig an Luft. Oxidknollen bilden sich auf den Blechen innerhalb von 21 – 28 min bei 873 K. Bild 7 zeigt die Aufsicht einer Cauliflower [17] Morphologie (1) nahe der Korngrenze (4) nach 56 min. Eingefallene Regionen mit Löchern (5) werden ebenfalls nahe der Korngrenzen beobachtet. Die

darunterliegenden Schwindungslunker haben sich gebildet, um den Flüssigmetalltransport zu kompensieren. Die inneren Oberflächen sind ebenfalls oxidiert, was die Reaktion mit einströmender Ofenluft bestätigt. Diese Lunker sind offensichtlich durch Flüssigmetalltransport und nicht durch Diffusion von Mg entstanden.

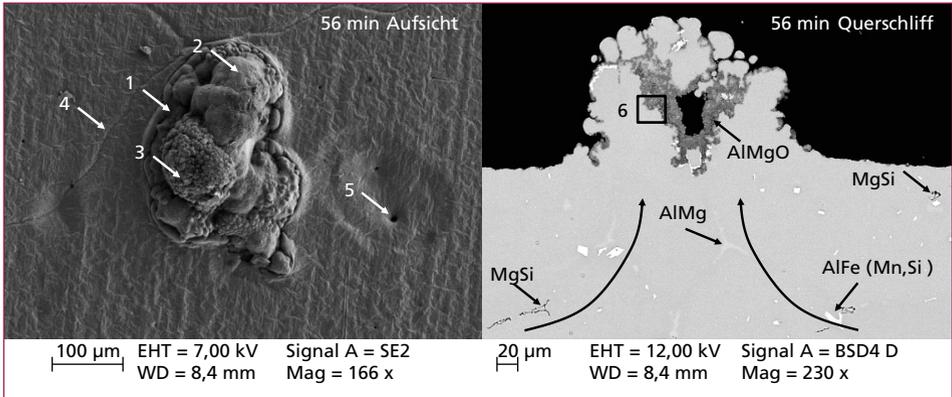


Bild 7: REM-SE-Bild einer Oxidknolle auf EN AW-5182 Dosendeckelblech nach 56 min bei 873 K (links) mit verschiedenen Oxidprodukten (1–3) und Schlifffbild (rechts) einer ähnlichen Struktur im BSE-Modus mit vorgeschlagener Richtung des Flüssigmetalltransports nach [15]

Die Oxidknolle in Bild 7 ist aus verschiedenen Oxiden zusammengesetzt. EDX-Analysen zeigen, dass (2) ein AlMgO-Oxid, reich an MgO mit Spuren von Si ist. Dahingegen ist (3) ein Mischoxid mit Spuren von Si, jedoch reich an Al_2O_3 . In Abhängigkeit der Zusammensetzung des Flüssigmetalls bildet sich entweder ein MgO- oder ein Al_2O_3 -reiches Oxid. Amorphes Al_2O_3 , MgO und Al_2MgO_4 kann Mischkristalle formen [12], die im Folgenden als Mischoxide bezeichnet werden. Das Mischoxid bei Markierung (6) in Bild 7 wird in Bild 8 näher betrachtet.

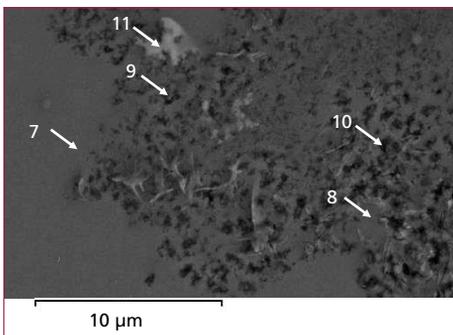


Bild 8: REM-BSE-Bild des Mischoxids an der Grenzschicht aus Metall und Oxid nach [15]

Die Pfeile (7–11) in Bild 8 verweisen auf die nachfolgende EDX-Analyse in Tabelle 3. Die Analyse zeigt, dass die Metallmatrix (7) niedrige Mg- und Si-Konzentrationen aufweist, da diese durch die Oxidbildung verbraucht wurden. Die Zusammensetzung der Mg-Si-reichen Phase L ist bei Markierung (8) analysiert. Im Vergleich zu der ursprünglichen Legierungszusammensetzung mit 4,89 Mol-% Mg und 0,14 Mol-% Si hat sich die lokale Elementkonzentration mehr als verdoppelt.

Daraus folgt, dass die Glühung der Bleche bei 873 K zur Oxidation einer Schmelze geführt hat, die stark mit Mg und Si angereichert ist. Schließlich zeigt die Analyse der Mischoxide bei Markierung (9) und (10), dass Silizium ebenfalls an der Oxidbildung beteiligt ist.

Verweis	Phase	Mg	Si	Al	O	C
		Element in Mol-%				
7	Matrix	2,1	0,2	52,8	1,4	42,9
8	Mg-Si-reich	14,6	0,3	66,8	17,5	-
9	Mischoxid	34,1	0,4	18,4	46,8	-
10	Mischoxid	31,2	0,8	23,1	44,5	-
11	AlFe(Mn,Si)	3,0	0,3	62,6	7,0	-

Tabelle 3:

Quantitative EDX-Punktanalyse der Verweise 7 bis 11 in Bild 8

Mögliche Oxidprodukte aus L1' und L2' werden in Bild 9 erläutert. Dieses ternäre System (Al-Mg-Si) wurde mit der Software FactSage und den Datenbanken FactPS, FTlite und FToxide [3] bei 873 K mit 50 Mol-% Sauerstoff berechnet, da dies näherungsweise den EDX-Analysen der Mischoxide entspricht.

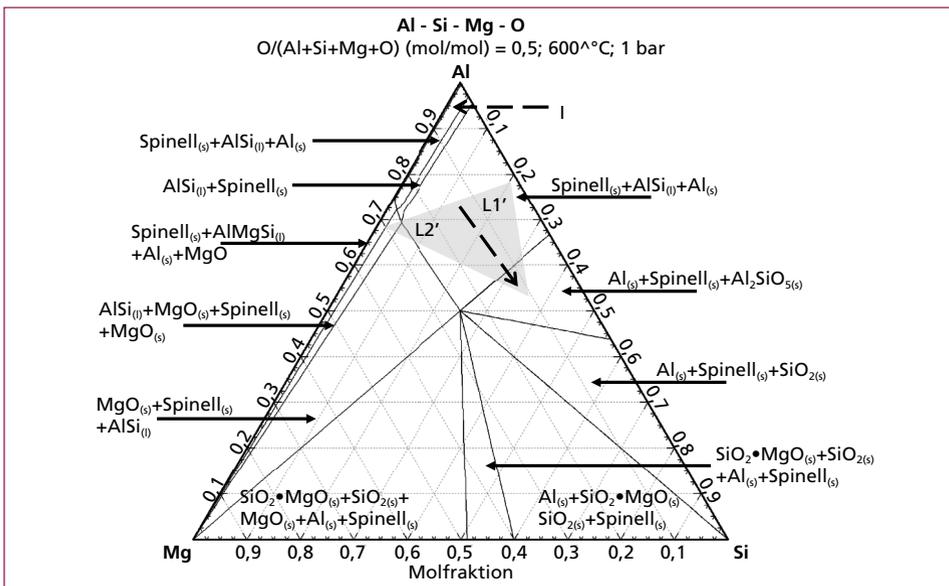


Bild 9: Ternäres Phasendiagramm Al-Mg-Si bei 873 K mit 50 Mol-% Sauerstoff in dem System berechnet mit FactSage 7.1 [3] und vorgeschlagener Si-Anreicherung im grau markierten Bereich nach [15]

Die Ursprungszusammensetzung des Dosendeckelblechs ist mit I in Bild 9 gekennzeichnet. Bei 873 K lösen sich die Mg₂Si-Phasen und formen die Flüssigphase L mit einer Zusammensetzung zwischen L1' und L2'. Die Mg-Si-reiche Schmelze L wird aus dem Blech gedrückt und oxidiert zur Summenformel von Spinell (Al₂MgO₄), welches als amorphe Mischung aus Al₂O₃ und MgO wachsen kann [12]. Es wird angenommen, dass Restschmelze lokal in dem wachsenden Oxidnetzwerk eingeschlossen wird. Da Al und Mg zu ihren Oxiden reagieren, steigt die lokale Konzentration von Si an, wodurch die Bildung von Aluminiumsilicat Al[AlSiO₅] durch direkte Oxidation thermochemisch möglich wird. Wenn Si nicht direkt oxidiert, kann andernfalls Cordierit Mg₂[AlSi₅O₁₈] oder AlSi-Spinell durch entsprechende Substitutionsdiffusion oder Leerstellendiffusion gebildet werden.

Wenn erst γ Al_2O_3 gebildet wird, ist dieses definiert als Defektspinell und kann geschrieben werden als $\square_8\text{Al}_{64}\text{O}_{96}$. Die acht Kationenleerstellen (\square) können durch acht Si^{4+} Anionen eingenommen werden, wodurch die Anzahl von Al-Ionen verringert werden muss, um Ladungsneutralität zu bewahren. Nach der Leerstellendiffusion von Si, wird AlSi-Spinell $2\text{Al}_2\text{O}_3 \square_3\text{SiO}_2$ gebildet. Nach [12] führt die Bildung von Aluminiumsilicat und AlSi-Spinell zu Rissen und Poren in der Oxidschicht, welche die Metalloxidation weiter fördern. Aufgrund der gemessenen Si-Konzentration < 1 Mol-% in den Oxiden ist es wahrscheinlich, dass Si in Form von Aluminiumsilicat oder AlSi-Spinell vorliegt. Weitere Untersuchungen müssen die genaue Oxidstruktur klären.

5. Ableitung des Oxidationsmechanismus und Empfehlung für die Industrie

Die diskutierten Glühversuche mit EN AW-3104 Dosenkörperblech und EN AW-5182 Dosendeckblech zeigen, dass die Temperatur der thermischen Vorbehandlung von UBC auf 843 K limitiert werden muss, um die Oxidation der Dosendecklegierung zu vermeiden. Über dieser kritischen Temperatur bilden sich erste Flüssigphasen in den Dosendeckblechen. Die Bildung dieser Flüssigphasen führt zur Schmelzpenetration durch die schützende Blechoberfläche innerhalb von Minuten. Somit ändert sich der Mechanismus von diffusionskontrollierter Oxidation durch eine MgO-Schicht zur direkten Schmelzeoxidation. Da die Flüssigphase mit Mg und Si angereichert ist, bilden sich schnell poröse Oxidknollen. Ein Modell der Festkörperoxidation von AlMg-Legierungen mit Oxidknollenwachstum wurde erstmals durch [17] beschrieben. Nun kann ein erweitertes Modell mit Schmelze- und Gastransport im semi-festen Zustand formuliert werden. Dieses neue Modell ist in Bild 10 dargestellt, worin Al_2MgO_4 Oxide, reich an Al_2O_3 oder MgO auf der herausgedrückten Mg-Si-reichen Schmelze gebildet werden. Wenn die Schmelze in Oxidknollen eingeschlossen ist, kann Si zu Aluminiumsilicat oxidieren oder in γ - Al_2O_3 diffundieren, wodurch sich AlSi-Spinell bildet. Beide Oxide schützen das Metall nicht und fördern weitere Oxidation.

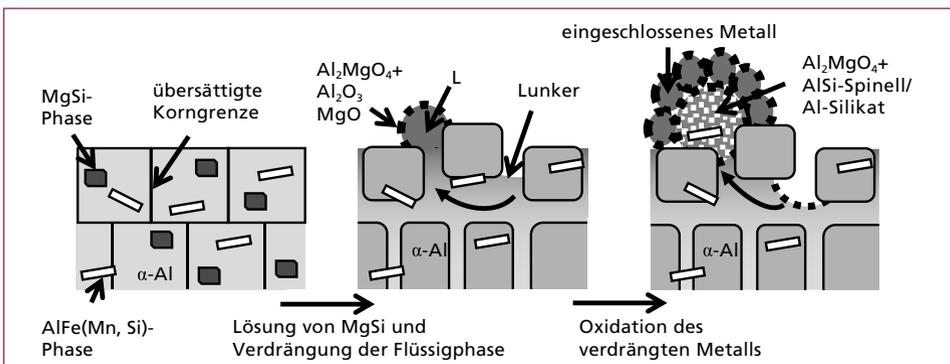


Bild 10: Modell für direkte Oxidation von Al-Mg-Si-Legierungen zwischen Solidus- und Liquidustemperatur bei 873 K mit Reaktionsmechanismus in drei Schritten (L = Mg-Si-reiche Flüssigphase) nach [15]

Es wird deutlich, dass Dosendeckelbleche innerhalb von 10 min stark oxidieren, wenn die Metalltemperatur 843 K überschreitet. Die Oxide führen in den anschließenden Schmelzprozessen zu Krätzbildung durch Metalleinschluss. Für die industrielle Anwendung wird empfohlen, die Temperatur der thermischen Vorbehandlung für UBC auf 823–843 K zu begrenzen. Die erfolgreiche Entlackung von UBC erfordert 823 K und Sauerstoff in der Atmosphäre. Auf der anderen Seite muss die Temperatur auf 843 K begrenzt werden, um die starke Oxidation der Dosendeckelbleche zu verringern. Werden andere Schrottsorten vorbehandelt, muss die maximale Vorbehandlungstemperatur aus Phasendiagrammen der jeweiligen Legierung abgeleitet werden. Weiterhin wird die Verwendung von geschreddertem UBC empfohlen. Die Vergrößerung der spezifischen Oberfläche ermöglicht einen schnelleren konvektiven Wärmetransport und eine homogenere Temperaturverteilung im Schrott. Somit kann die Prozesszeit der Vorbehandlung verkürzt und gleichzeitig das Temperaturlimit von 843 K eingehalten werden. Abschließend wird empfohlen die tatsächliche Materialtemperatur während der thermischen Vorbehandlung stichprobenartig zu messen. Es muss sichergestellt werden, dass das Temperaturlimit auch mit der Thermolyse von Organik nicht überschritten wird.

Danksagung

Diese Arbeit wurde im Rahmen des AMAP (Advanced Metals And Processes) Forschungs-Clusters an der RWTH Aachen University durchgeführt.

6. Quellen

- [1] Cochran, C. N.; Sleppy, W. C.: Oxidation of High-Purity Aluminum and 5052 Aluminum-Magnesium Alloy at Elevated Temperatures. In: *Journal of The Electrochemical Society* 108 (4) (1961), S. 322–327.
- [2] Escherle, A.: Application of pyrolysis in aluminium recycling. In: *Erzmetall* 55 (2002), S. 471–478.
- [3] FactSage Version 7.1, W. Bale et al., Thermfact Ltd, GTT-Technologies, 2016
- [4] Field, D. J.; Scamas, G. M.; Butler, E. P.: The High Temperature Oxidation of Al-4.2 Wt. Pct. Mg Alloy. In: *Metallurgical Transactions* 18A (1987), 463.
- [5] Guermazi, M.: SiC-reinforced Al₂O₃/Metal composites by directed metal oxidation. (Ph.D. thesis, McGill University, Montreal, 1996).
- [6] Hanemann, H. Schrader, A.: *Atlas Metalligraphicus*, (Stahleisen Düsseldorf, 1952), S. 128–132.
- [7] Impey, S.A.: The mechanism of dross formation on aluminium and aluminium-magnesium alloys. (Ph.D. thesis, Cranfield University, 1989).
- [8] Kim, K. H.: Formation of endogenous MgO and MgAl₂O₄ particles and their possibility of acting as substrate for heterogeneous nucleation of aluminum grains. *Surf. Interface Anal.* 47 (4) (2015), S. 429–438.
- [9] Kvithyld, A. et al.: Recycling light metals: optimal thermal decoating. *JOM*, 60 (2008), S. 47–51.
- [10] Ostermann, F.: *Anwendungstechnologie Aluminium*, (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014), S. 171–182.
- [11] Pandat™ Version 2017, S. Chen, et al., CompuTherm LCC, Madison USA, 2008

- [12] Salmang, H.; Scholze, H.: Die physikalischen und chemischen Grundlagen der Keramik, (Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1968), S. 13–208.
- [13] Schmitz, C.: Handbook of Aluminium Recycling, vol. 2 (Vulkan-Verlag GmbH, Essen, 2014), S. 33–351.
- [14] Steglich, J.; Dittrich, R.; Rosefort, M.; Friedrich, B.: Pre-Treatment of Beverage Can Scrap to Increase Recycling Efficiency. In: Journal of Materials Science and Engineering A3 (3-4) (2016), S. 57–65
- [15] Steglich, J.; Matthies, C.; Rosefort, M.; Friedrich, B.: Behavior of Mg-Si-Rich Phases in Aluminum Can Sheets and Their Impact on Metal Oxidation During Industrial Thermal Pre-treatment. In: Light Metals 2018 (2018), S. 1123–1130.
- [16] Thiele, W.: Die Oxydation von Aluminium- und Aluminiumlegierungsschmelzen Teil 1. In: Aluminium 38 (11) (1962), S. 707–715.
- [17] Zayan, M. H.: Model for nonprotective oxidation of Al-Mg alloys. In: Oxidation of Metals 34 (1990), S. 465–472

Ansprechpartner



Jan Steglich, M.Sc.
TRIMET Aluminium SE
Projektingenieur
F&E
Aluminiumallee 1
45356 Essen, Deutschland
+49 201 366-151
jan.steglich@trimet.de

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.dnb.de> abrufbar

Olaf Holm • Elisabeth Thomé-Kozmiensky • Daniel Goldmann • Bernd Friedrich (Hrsg.):

Recycling und Sekundärrohstoffe – Band 13

ISBN 978-3-944310-51-0 Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH

Copyright: Elisabeth Thomé-Kozmiensky, M.Sc., Dr.-Ing. Olaf Holm
Alle Rechte vorbehalten

Verlag: Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH • Neuruppin 2020

Redaktion und Lektorat: Dr.-Ing. Olaf Holm

Erfassung und Layout: Janin Burbott-Seidel, Martin Graß, Cordula Müller,
Claudia Naumann-Deppe, Sarah Pietsch, Roland Richter,
Gabi Spiegel, Ginette Teske, Elisabeth Thomé-Kozmiensky

Druck: Beltz Grafische Betriebe GmbH, Bad Langensalza

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funk- sendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürfen.

Sollte in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien, z.B. DIN, VDI, VDE, VGB Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden sein, so kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen. Es empfiehlt sich, gegebenenfalls für die eigenen Arbeiten die vollständigen Vorschriften oder Richtlinien in der jeweils gültigen Fassung hinzuzuziehen.