

# Energieforschungsprogramm

## Publizierbarer Endbericht

**Programmsteuerung:**

Klima- und Energiefonds

**Programmabwicklung:**

Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft mbH (FFG)

### Endbericht

erstellt am

30/04/2024

## Projekttitle: Plasma4Ti-Re

Projektnummer: 896688

# Energieforschungsprogramm - 8. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

|                                    |                                                        |
|------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| Ausschreibung                      | 8. Ausschreibung Energieforschungsprogramm             |
| Projektstart                       | 01/11/2022                                             |
| Projektende                        | 31/01/2024                                             |
| Gesamtprojektdauer<br>(in Monaten) | 15 Monate                                              |
| ProjektnehmerIn<br>(Institution)   | RHP-Technology GmbH                                    |
| AnsprechpartnerIn                  | Dr. Erich Neubauer                                     |
| Postadresse                        | Forschungs- und Technologiezentrum, A-2444 Seibersdorf |
| Telefon                            | +43 2255 20600                                         |
| Fax                                |                                                        |
| E-mail                             | info@rhp.at                                            |
| Website                            | www.rhp-technology.com                                 |

# Plasma4Ti-Re

Untersuchung von plasmabasierten Prozesstechnologien zum  
energieeffizienten und direkten Recycling von Titan-Spänen

**AutorInnen:**

Dr. Jelena Horky

Dr. Carlos Belei

Dr. Erich Neubauer

## 1 Inhaltsverzeichnis

|       |                                                                                                               |    |
|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1     | Inhaltsverzeichnis .....                                                                                      | 4  |
| 2     | Einleitung .....                                                                                              | 5  |
| 3     | Inhaltliche Darstellung .....                                                                                 | 6  |
| 3.1   | Analyse, Klassifizierung und Aufbereitung von Titan-Spänen .....                                              | 6  |
| 3.1.1 | Analyse und Klassifizierung der Späne .....                                                                   | 6  |
| 3.1.2 | Reinigung und Aufbereitung der Späne .....                                                                    | 11 |
| 3.1.3 | Modifikation der Späne durch Mikrolegieren .....                                                              | 15 |
| 3.2   | Herstellung von Testproben mittels Plasma Metal Deposition aus Ti-Spänen und deren<br>Charakterisierung ..... | 17 |
| 3.2.1 | Einfluss der Reinheit der Späne und der PMD-Prozessparameter .....                                            | 17 |
| 3.2.2 | Prozessierung und Analyse von mikrolegierten Spänen .....                                                     | 23 |
| 4     | Ergebnisse und Schlussfolgerungen .....                                                                       | 25 |
| 5     | Ausblick und Empfehlungen .....                                                                               | 25 |
| 6     | Literaturverzeichnis .....                                                                                    | 26 |
| 7     | Anhang .....                                                                                                  | 27 |
| 8     | Kontaktdaten .....                                                                                            | 27 |

## 2 Einleitung

Titan ist ein Leichtbauwerkstoff, der in vielen Hochleistungsanwendungen zum Einsatz kommt. Seine hervorragenden Eigenschaften wie z. B. die hohe spezifische Festigkeit und die hohe Korrosionsbeständigkeit machen es zu einem wichtigen Material für viele Produkte, darunter Flugzeugteile, Raumfahrzeuge, Schiffsrümpfe, Fahrradrahmen und in der chemischen Industrie. Außerdem ermöglichen seine Biokompatibilitätseigenschaften eine gute Verbindung mit menschlichem Gewebe wie Knochen, weshalb es in zahntechnischen und orthopädischen Implantaten verwendet wird.

Ein wesentlicher Nachteil von Titan ist allerdings, dass die Gewinnung, Veredelung und die Herstellung des Rohmaterials sehr energieaufwendig sind (Kroll-Verfahren), so dass der Prozess sechsmal teurer als die Stahlherstellung ist [1]. Aufgrund der Festigkeit in Kombination mit einer hohen Zähigkeit ist auch die Bearbeitung von Titanlegierungen zeit- und energieaufwendig und es sind entsprechende Kühl- und Schmiermittel zum Schutz und zur Verlängerung der Lebensdauer des Werkzeugs erforderlich.

Titanwerkstoffe kommen häufig im Leichtbau zum Einsatz, beispielsweise in Transportanwendungen, wo die spezifischen Eigenschaften sehr wichtig sind und daher komplexe Bauteilgeometrien benötigt werden. In diesen Einsatzgebieten werden zudem – aufgrund von hohen Werkstoffanforderungen – Bauteile aus dem „Vollen“ zerspannt, sodass mitunter bis zu 80% des Rohstoffes direkt in Späne übergeführt wird. Die weltweite Recyclingquote von Titan ist zwar hoch, was auf die hohen Materialkosten zurückzuführen ist, die derzeitigen Recyclingstrategien für Ti basieren jedoch größtenteils auf der Verdünnung von Schrott mit primärem Ti-Schwamm (30-50 %) und umfassen je nach geforderter Produktqualität mehrere Umschmelz- und Raffinierungsschritte unter Einsatz verschiedener Ofentechnologien.

In Europa gibt es relativ wenige Hersteller von Titan-Rohmaterial, allerdings viele Dienstleister, die Titanwerkstoffe zerspanen und verarbeiten. Im Projekt Plasma4Ti-Re soll der beim Fräsen von Titanteilen anfallende Zerspanungsabfall als wertvolle Ressource und nicht als Abfall betrachtet werden. Die Nutzung von Spänen aus der mechanischen Fertigung und die direkte Konvertierung in Produkte stellt eine wertvolle Rohstoffquelle in Europa dar, die zudem energetisch betrachtet gegenüber dem kompletten Rezyklieren der Späne oder deren „down-cycling“ zu Ferrotitan vorteilhafter ist.

RHP-Technology ist einer der wenigen Firmen in Österreich sowie auch in Europa, die sich mit der plasmabasierten additiven Fertigung beschäftigen und hier vor allem auf die Herstellung von großen Strukturbauteilen aus Titanwerkstoffen abzielen. Bei der sogenannten Plasma Metal Deposition (PMD®) wird normalerweise Draht oder Pulver als Ausgangsmaterial verwendet, um lagenweise ein endformnahes Bauteil aufzubauen, das anschließend nur noch minimal bearbeitet werden muss [2]. Über diesen innovativen Fertigungsansatz konnte zum Beispiel ein Bauteil, das ursprünglich 200 kg Rohmaterial erforderte, mit weniger als 45 kg Ti in Form von Pulver bzw. Draht erzeugt werden.

RHP verfolgt das Ziel, Späne aus der mechanischen Bearbeitung von Titanwerkstoffen mit der PMD®-Technologie zu prozessieren und so aus den Spänen wieder neue Bauteile zu erzeugen. Ziel des

vorliegenden Sondierungsprojektes war dabei, verschiedene Konzepte und Ansätze zu erproben und dabei auch die Möglichkeit zum Mikrolegieren der Werkstoffe zu nutzen.

Der erste Schritt im Projekt war die Analyse und Klassifizierung von Spänen aus verschiedenen Produktionsprozessen. Ein zweiter, entscheidender Schritt war die Reinigung der Späne, hier war das Ziel, eine Reinigungsprozedur zu etablieren, nach der im prozessierten Material keine Rückstände mehr erkennbar sind. Anschließend wurden die Späne in verschiedenen Reinheitsgraden, in loser oder vorkompakter Form mittels PMD® prozessiert und hinsichtlich der Mikrostruktur und der mechanischen Eigenschaften evaluiert. Beim Mikrolegieren sollten zusätzliche Legierungselemente in sehr geringer Konzentration (in etwa ein Gewichtsprozent) gleichmäßig zugemengt werden und der Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften untersucht werden.

## 3 Inhaltliche Darstellung

### 3.1 Analyse, Klassifizierung und Aufbereitung von Titan-Spänen

#### 3.1.1 Analyse und Klassifizierung der Späne

Es gibt eine breite Palette an spanenden Bearbeitungsmethoden (siehe Tabelle 3-1), die jeweils durch Schnitttiefe, Vorschubgeschwindigkeit, Schnittgeschwindigkeit, sowie Vorschubrichtungswinkel gekennzeichnet sind, und zu unterschiedlichen Spanformen und -größen führen.

Tabelle 3-1: Einteilung der spanenden Bearbeitungsmethoden.

| Fräsen        | Drehen        | Bohren         | Sonstige |
|---------------|---------------|----------------|----------|
| Planfräsen    | Plandrehen    | Einbohren      | Hobeln   |
| Schraubfräsen | Abstechdrehen | Aufbohren      | Sägen    |
| Wälzfräsen    | Runddrehen    | Senken         | usw.     |
| Profilfräsen  | Gewindedrehen | Zentrierbohren |          |
| Formfräsen    | Profildrehen  | Kernbohren     |          |
|               | Formdrehen    | Gewindebohren  |          |
|               |               | Reiben         |          |

Der Hintergrund sind die verschiedenen Spanbildungsarten, siehe Abbildung 3-1. Fließspanbildung, also eine kontinuierliche Spanentstehung, findet bei feinkörnigen, duktilen Werkstoffen, hohen Schnittgeschwindigkeiten, geringer Reibung, positivem Spanwinkel und geringer Spanungsdicke statt. Bei gut verformbaren, festen Werkstoffen und hohen Schnittgeschwindigkeiten kommt es zu Lamellenspanbildung, es entsteht ein kontinuierlicher Span mit periodischen Formschwankungen. Scherspanbildung passiert bei negativen Spanwinkeln, geringen Schnittgeschwindigkeiten und größeren Spanungsdicken und bewirkt einen diskontinuierlichen, aber noch zusammenhängenden Span. Reißspanbildung hingegen, bei der Teile des Werkstoffs weitgehend unverformt aus dem Werkstück gerissen werden, findet bei wenig plastisch verformbaren oder stark inhomogenen Werkstoffen statt. In allen Fällen kommt es in der Scherebene zu einer starken plastischen Formänderung und einer

Scherverformung, die zu einer Verfeinerung der Mikrostruktur und einer Verfestigung des Materials führen.

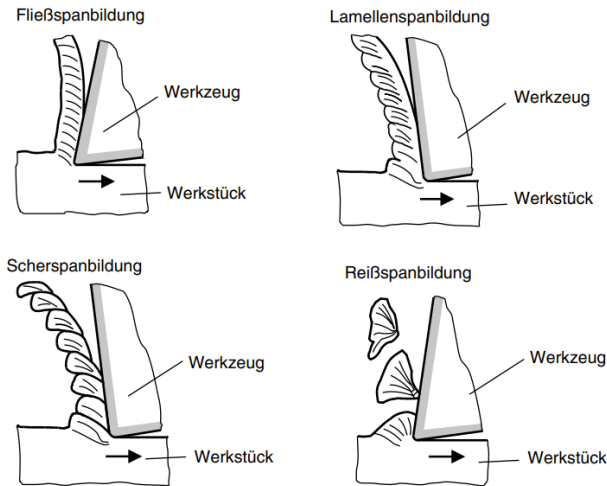


Abbildung 3-1: Spanbildungsarten, aus [3].

Die verschiedenen Spanformen können mit Hilfe der Spanraumzahl, die den Raumbedarf einer gewissen Spanmenge in Bezug auf das zu Spänen abgetrennte Werkstoffvolumen angibt, sowie der 8 Spanformklassen charakterisiert werden. Die Spanraumzahl kann dabei stark schwanken, feine Bröckelspäne haben zum Beispiel eine Spanraumzahl  $\geq 3$ , d.h., die Späne brauchen drei Mal so viel Platz wie der massive Werkstoff, während Bandspäne eine Spanraumzahl  $\geq 90$  haben und damit 90 Mal so viel Platz wie der massive Werkstoff benötigen. Zusätzlich gibt die Schüttdichte die Masse an Spänen bezogen auf das eingenommene Volumen an.

|                                | Spanraumzahl<br>RZ | Spanform-<br>klasse | Beurteilung                                              |
|--------------------------------|--------------------|---------------------|----------------------------------------------------------|
| Bandspäne                      | $\geq 90$          | 1                   | <div>ungünstig</div> <div>gut</div> <div>brauchbar</div> |
| Wirrspäne                      | $\geq 90$          | 2                   |                                                          |
| Flachwendel-<br>späne          | $\geq 50$          | 3                   |                                                          |
| lange, zylindr.<br>Wendelspäne | $\geq 50$          | 4                   |                                                          |
| Wendelspan-<br>stücke          | $\geq 25$          | 5                   |                                                          |
| Spiralspäne                    | $\geq 8$           | 6                   |                                                          |
| Spiralspan-<br>stücke          | $\geq 8$           | 7                   |                                                          |
| Bröckelspäne                   | $\geq 3$           | 8                   |                                                          |

Abbildung 3-2: Charakterisierung der Späne, aus [3].

Lange Späne der Spanformklassen 1 bis 4 sind ungünstig, da sie für den Bearbeitenden gefährlich werden können und zusätzlich einen hohen Platzbedarf haben, sehr kurze Späne (Spanformklassen 7 und 8) können hingegen Schwierigkeiten beim Abtransport bereiten und daher ebenfalls gefährlich sein. Die Spanbildung hängt stark vom Werkstoff (eher spröde oder eher zäh) ab und von den Schnittbedingungen Vorschub (bestimmt die Spandicke und damit die Verformungsfähigkeit des Spans), Schnittgeschwindigkeit (beeinflusst die Temperatur und damit ebenfalls die Verformbarkeit) und Spanwinkel (beeinflusst die Scherung). Die Schnitttiefe wirkt sich hingegen nur wenig aus. Eine

## Energieforschungsprogramm - 8. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

nachfolgende, sekundäre Spanformung ist z.B. mit geeigneten Werkzeugen mittels Spanleitung möglich; der Span wird dabei an das Werkstück oder das Werkzeug gelenkt, und dadurch gebogen und zerbrochen.

Basierend auf dieser Analyse wurden in einem ersten Schritt verschiedene sortenreine Späne mittels Fräsen hergestellt und analysiert. Dabei wurden drei verschiedene Frästiefen (0,5 mm, 1 mm, 1,5 mm) und jeweils dazu passende Werte von Geschwindigkeit und Vorschub eingestellt. Verwendet wurde ein typisches Kühlschmiermittel.



Abbildung 3-3: Eingespannte Titanplatten, die mit verschiedenen Parametern gefräst wurden (links) und daraus hergestellte Späne (rechts).

Eine erste qualitative Analyse zeigte, dass teilweise sehr unterschiedliche Spanlängen entstehen können. Die Entstehung sehr langer, ungünstiger Späne wurde in weiterer Folge durch Anpassung der Fräseparameter verhindert.

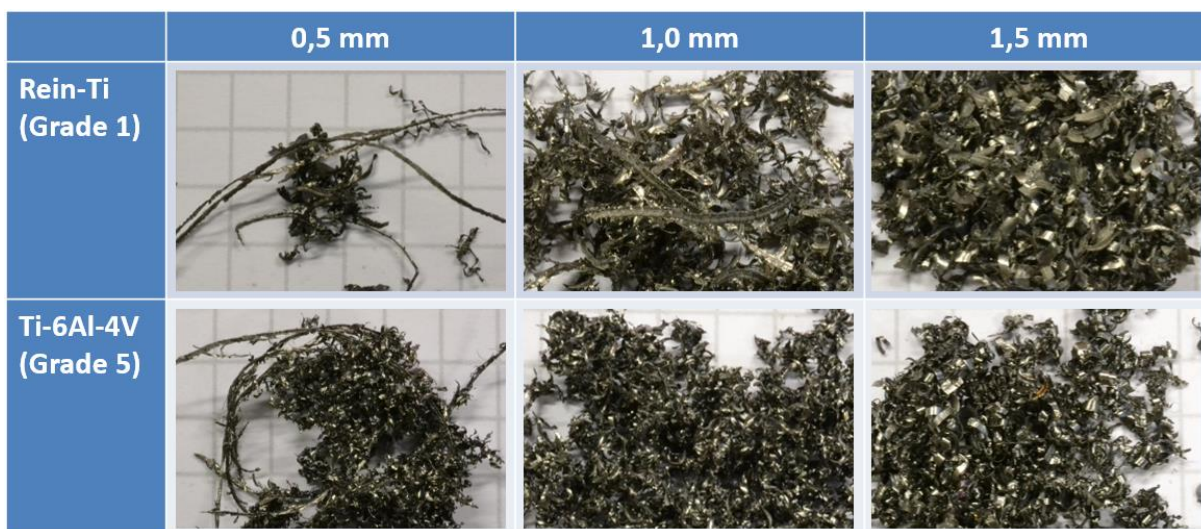


Abbildung 3-4: Späne aus Rein-Titan und der Legierung Ti-6Al-4V bei verschiedenen Frästiefen.

Eine quantitative Auswertung im Lichtmikroskop zeigte, dass die Späne der deutlich festeren Ti-Legierung Ti-6Al-4V kürzer und schmaler sind als die des Reinmaterials sind. Bei größerer Frästiefe sind bei beiden Materialien die Späne breiter und kürzer.

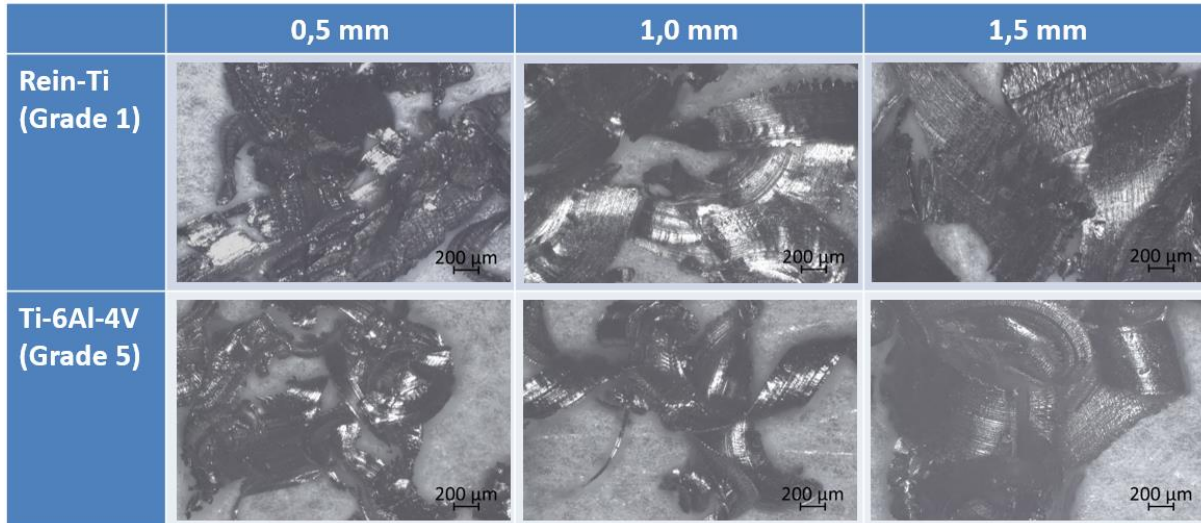


Abbildung 3-5: Lichtmikroskopische Untersuchung verschiedener Spangrößen.

Die Ergebnisse sind im folgenden Diagramm zusammengefasst. Die Dicke der Späne ist bei beiden Materialien vergleichbar und im Bereich um die 10 µm.

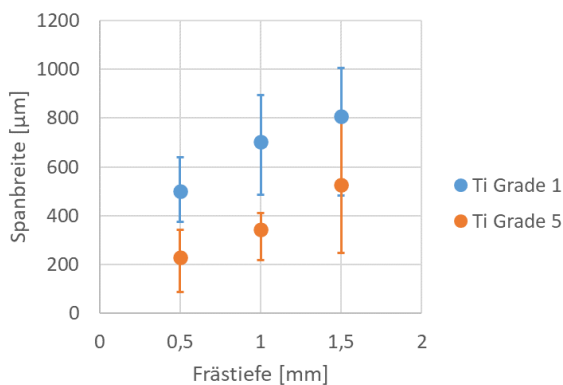


Abbildung 3-6: Mittlere und minimale/maximale Breite der Späne in Abhängigkeit des Materials und der Frästiefe.

Die Ränder der Späne sind insbesondere beim Rein-Titan und bei geringen Frästiefen eingerissen, während die Oberfläche der Späne meist eher glatt ist und Rillen in Spanrichtung aufweist. Teilweise gibt es aber auch eine Rauheit quer dazu. Dies wurde im Folgenden genauer untersucht. Dabei zeigte sich, dass die konvexe Seite der Späne typischerweise glatt und spiegelnd ist, während die konkave Seite rau und matt ist, siehe Abbildung 3-7.

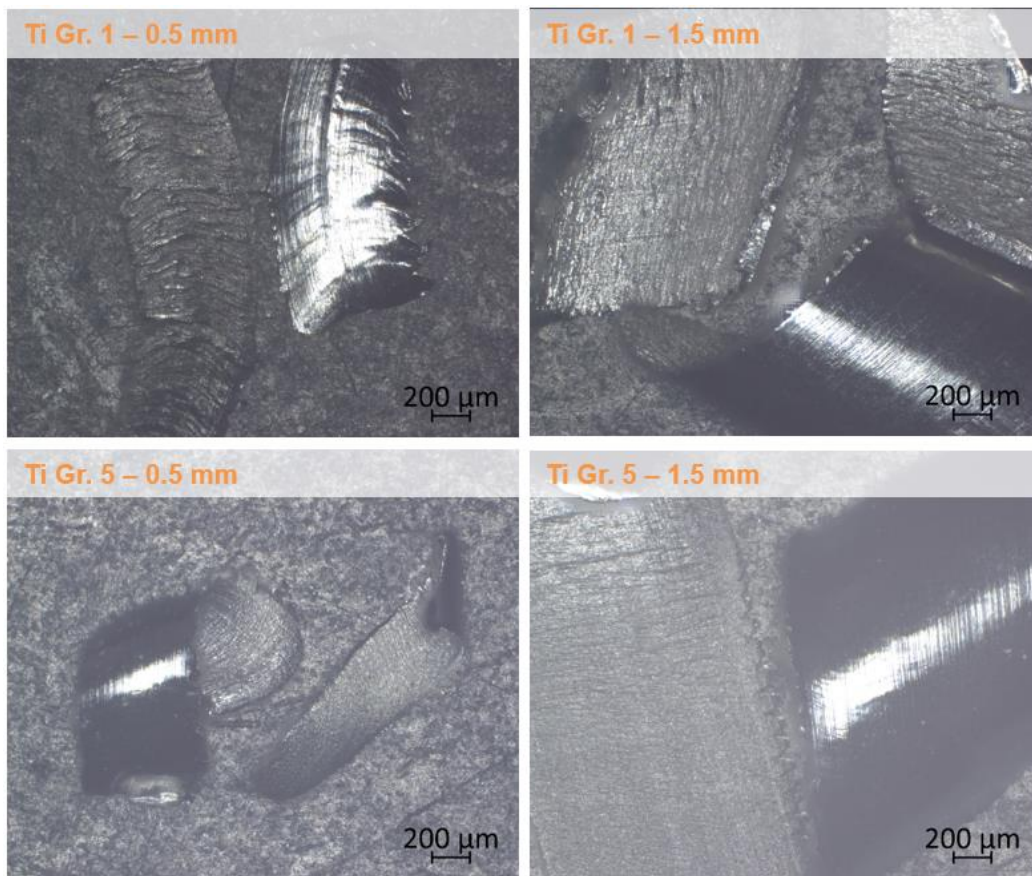


Abbildung 3-7: Detailuntersuchungen an Titanspänen, die obere Reihe zeigt Reintitan (Grade 1), die untere die Legierung Ti-6Al-4V (Grade 5).

Mittels 3D-Lichtmikroskopie wurden farbcodierte Oberflächenaufnahmen erstellt und ausgewertet. Beispiele sind in Abbildung 3-8 zu sehen. Oberflächenprofile der rauerer, konkaven Seiten zeigen unterschiedliche Rauheitswerte. Die gemessenen Höhenunterschiede betrugen bei Reintitan Grade 1 mit 0,5 mm Frästiefe 20 – 40 µm, manchmal bis zu 50 µm, bei 1,5 mm Frästiefe waren die Werte etwas geringer (20 – 30 µm). Die Titanlegierung Grade 5 zeigte deutlich weniger raue Oberflächen. Bei 0,5 mm Frästiefe betrugen sie weniger als 10 µm, bei 1,5 mm um die 10 µm, wobei hier immer wieder einzelne scharfe Peaks mit einer Höhe von 30 – 40 µm zu erkennen waren.

# Energieforschungsprogramm - 8. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

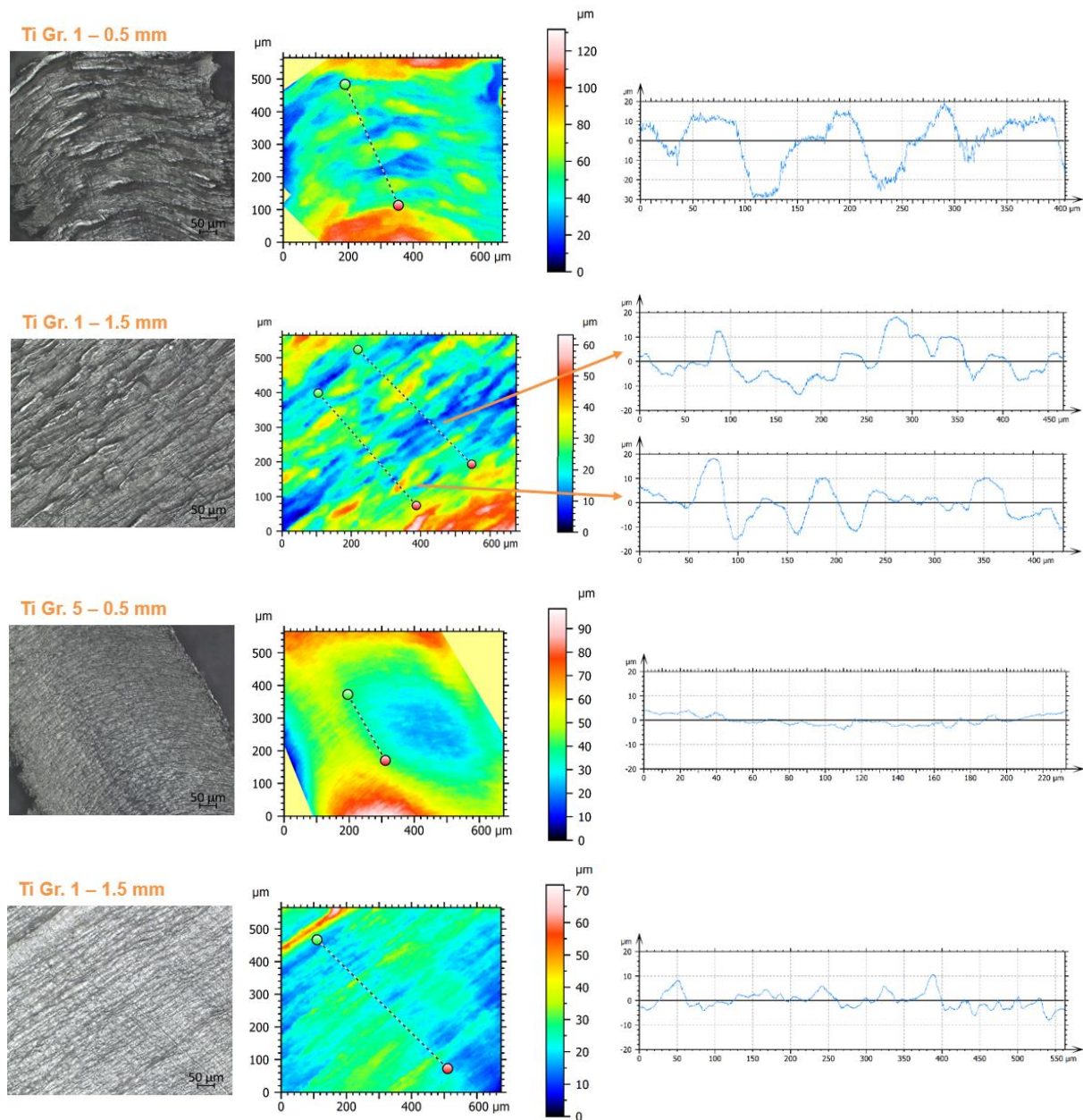


Abbildung 3-8: Lichtmikroskopische Untersuchungen an verschiedenen Titan-Spänen: jeweils Oberfläche, farbcodiertes Oberflächenrelief und Schnitt entlang der im Relief gekennzeichneten Linie.

Das härtere Material – Ti Gr. 5 – bildet also weniger raue Späne. In diesem Fall führt eine größere Frästiefe zu einer etwas höheren Rauheit, bei Reintitan ist der gegenteilige Trend erkennbar. Diese Untersuchungen und Erkenntnisse zur Oberflächenrauheit sind für die Reinigung der Späne von Bedeutung, wie im nächsten Kapitel gezeigt wird.

## 3.1.2 Reinigung und Aufbereitung der Späne

Bei der spanenden Bearbeitung von Metallen kommen verschiedene Kühl- und Schmiermittel zum Einsatz, die die Bearbeitung vereinfachen und beschleunigen sollen und den Verschleiß des Werkzeugs minimieren sollen. Die in den Schmiermitteln enthaltenen Mineralöle und anderen Stoffe bleiben auf den Spänen haften und müssen vor einem erfolgreichen Recycling entfernt werden.

In einem ersten Schritt war es wichtig, die Rückstände und Verunreinigungen quantitative messbar zu machen. Eine qualitative Bestimmung, insbesondere von ungereinigten oder eindeutig unzureichend gereinigten Spänen, ist durch simples Angreifen möglich, oder dadurch, dass man die Späne auf Filterpapier legt und nach einiger Zeit die aufgesaugten Rückstände begutachtet, siehe Abbildung 3-9.



Abbildung 3-9: Unzureichend gereinigte Späne hinterlassen ölige Flecken, wenn sie einige Zeit auf Filterpapier liegen (hier: Ti-6Al-4V mit 1 mm Frästiefe).

Für eine quantitative Analyse wurde ein Infrarot-Spektrometer Nicolet iS5 von ThermoScientific herangezogen. Dabei war eine kleine Menge an Spänen für die Analyse ausreichend (siehe Abbildung 3-10). Da die Messung nur jeweils sehr wenige oder sogar nur einzelne Späne erfasst und diese einen unterschiedlichen Grad an Verunreinigung aufweisen können, kommt es zu starken Schwankungen zwischen verschiedenen Messungen gleichartiger Späne. Mehrere Messungen sind daher unbedingt nötig. Außerdem muss große Sorgfalt bei der Reinigung des Sensor zwischen den einzelnen Messungen und der Bestimmung des Hintergrunds aufgewendet werden, da etwaige Schmiermittelrückstände das Messergebnis verfälschen können.



Abbildung 3-10: Sensor des Infrarot-Spektrometers ohne Späne (links; die Messung passiert auf dem kleinen Punkt in der Mitte der Platte) und mit Spänen (rechts).

Abbildung 3-11 zeigt eine Messung an ungereinigten Spänen (Extinktion, also Abschwächung des IR-Signals über der Wellenzahl). Es zeigen sich deutliche Peaks, die die Analysesoftware mit einer hohen Wahrscheinlichkeit einer Polyethylen/Polypropylen-Verunreinigung zuordnet. Da das verwendete Kühlschmiermittel eine Mischung aus vielen, chemisch ähnlichen Substanzen ist, ist die genaue Auswertung der Stoffe mittels IR-Spektroskopie nicht möglich. Dies ist aber für das vorliegende Projekt auch nicht entscheidend.

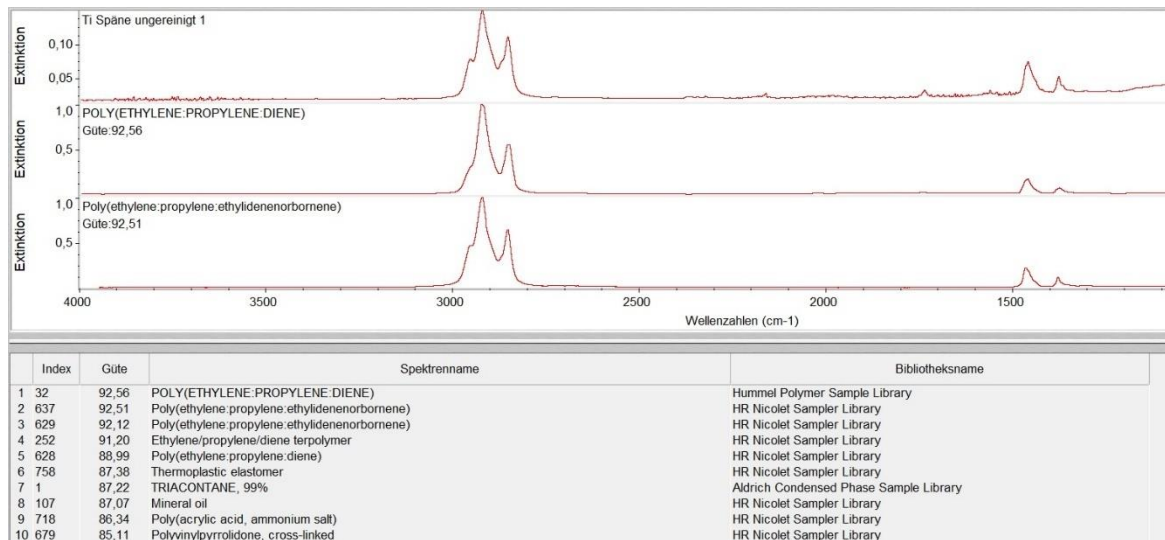


Abbildung 3-11: IR-Spektroskopie an ungereinigten Spänen. Die obere Kurve ist die Messung, die beiden darunter sind dazu passende Auswertungen der Software.

Besonders interessant sind die Ergebnisse der Messungen an Spänen verschiedener Titanwerkstoffe, siehe Abbildung 3-12. Späne aus Reintitan Gr. 1 zeigen deutlich höhere Peaks, also eine größere Verunreinigung als Späne der Titanlegierung Gr. 5. Diese Ergebnisse korrelieren mit der zuvor gezeigten unterschiedlichen Oberflächenrauheit der verschiedenen Späne. An raueren Spänen bleiben vermehrt Kühl- und Schmiermittelrückstände haften. Diese Späne benötigen in weiterer Folge also eine stärkere Reinigung.

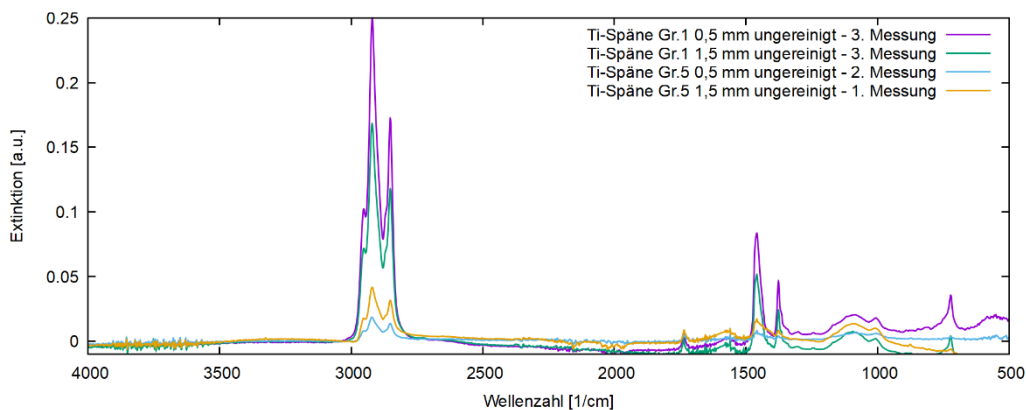


Abbildung 3-12: IR-Spektroskopie an verschiedenen, ungereinigten Spänen. Aus 3 bis 4 Messungen pro Spanart ist jeweils die mit dem höchsten Verunreinigungsgrad dargestellt.

Es wurden verschiedene Reinigungsmittel und Prozeduren untersucht um eine sorgfältige, möglichst einfache und schnelle Reinigung von Spänen zu bewerkstelligen.

## Energieforschungsprogramm - 8. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG



Abbildung 3-13: Späne nach dem Reinigen (links) und nach dem Trocknen (rechts).

Das Ergebnis der Untersuchung von verschiedenen Reinigungsmitteln zeigt, dass hier ein großer Unterschied im Ergebnis vorliegen kann. Teilweise waren diese Unterschiede bereits optisch ersichtlich, wie in der nachfolgenden Abbildung dargestellt.



Abbildung 3-14: Ungereinigte Späne (links) sowie mit Methode 1 (mittig) und der weniger erfolgreichen Methode 2 (rechts) gereinigte Späne.

Quantitativ konnte der Einfluss der Reinigung über IR-Spektroskopie gezeigt werden. Abbildung 3-15 zeigt Ergebnisse von Messungen an Spänen, die unterschiedlich gereinigt wurden.

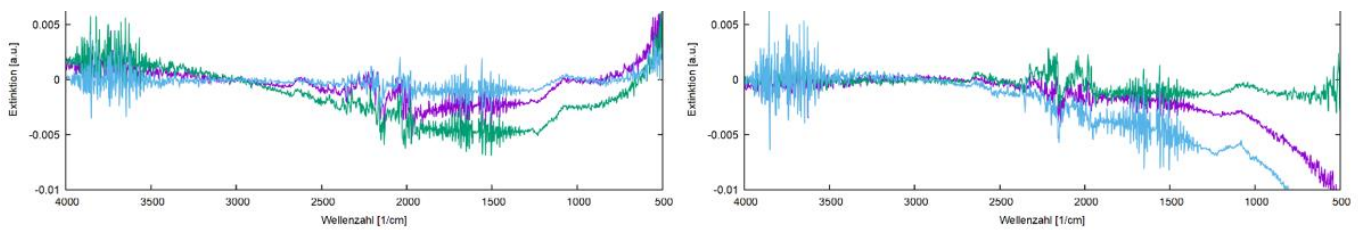


Abbildung 3-15: IR-Spektroskopie an gereinigten Spänen unterschiedlicher Größe (links „klein“ sowie rechts „groß“; jeweils 3 Messungen). Die deutlich höhere Auflösung der Diagramme im Vergleich zu den Messungen an ungereinigten Spänen (Abbildung 3-12) ist zu beachten.

### 3.1.3 Modifikation der Späne durch Mikrolegieren

Im Projekt sollte auch die Möglichkeit der Modifizierung von Titanlegierungen mittel Mikrolegieren ausgelotet werden. Dieses bereits bei Stählen angewendete Prinzip nutzt sehr geringe Mengen (typischerweise < 1 Gewichtsprozent) an Zusätzen eines weiteren Elements, um Effekte der Kornfeinung und Ausscheidungsbildung zu erzeugen und damit die Eigenschaften des Materials zu verbessern. Um homogene Eigenschaften zu erhalten, muss das in geringer Menge zugesetzte Material gleichmäßig im gesamten Bauteil verteilt sein. Das bedeutet im Zusammenhang mit der additiven Fertigung basieren auf Spänen, dass es bereits im Ausgangsmaterial gleichmäßig verteilt sein muss, also grundsätzlich in Form von feinem Pulver vorliegen muss.

Im Wesentlichen wurden zwei Methoden untersucht: die erste Methode basiert darauf, den Titanspänen mikron-skalige Partikel zuzusetzen. Dabei zeigte sich, dass nicht in allen Fällen eine homogene Verteilung erzielt werden konnte. Bei dieser Methode war es auch schwierig, den Anteil der Legierungselemente gut zu kontrollieren. Typischerweise gelangte hier der eingesetzte Legierungsanteil nicht vollständig in die Probe.

Das zweite Verfahren nutzt einen innovativen Ansatz, in dem nanoskalige Pulver zum Einsatz kommen, um ein Mikrolegieren mit Nanopartikeln (NP) zu ermöglichen. Diese Nanopartikel werden mittels Laserablation in Flüssigkeiten hergestellt, weisen eine sehr hohe Reinheit auf und sind mit Partikelgrößen im Bereich von 20 nm um einen Faktor 1000 kleiner als die mikron-skaligen Legierungspartikel. Werden die Späne mit diesen Nanopartikeln dekoriert bzw. beschichtet, so kann eine gute Verteilung erzielt werden.

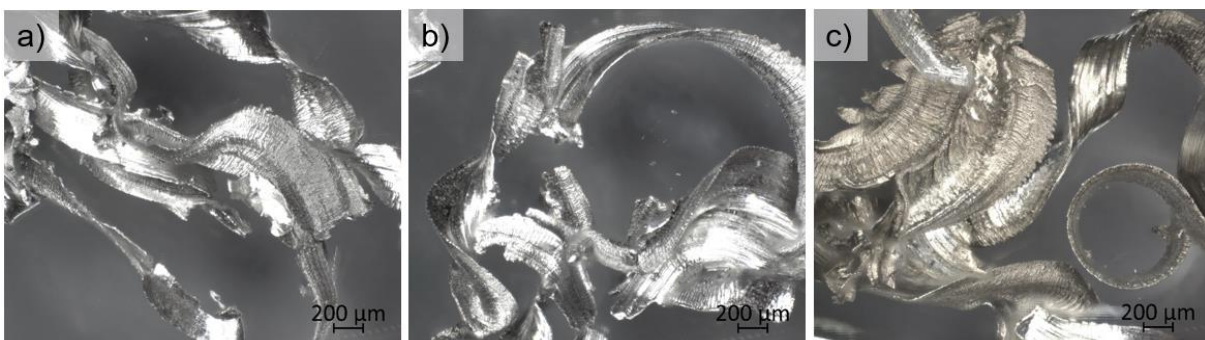


Abbildung 3-16: Lichtmikroskopie an Spänen vor und nach Beschichtungsversuchen mit Nanopartikel-Lösungen: a) gereinigte, unbeschichtete Späne; b) Späne, die mit niedrigkonzentrierter NP-Lösung prozessiert wurden; c) Späne, die mit hochkonzentrierter NP-Lösung behandelt wurden.

## Energieforschungsprogramm - 8. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Titanspäne wurden mit Nanopartikeln unterschiedlicher Elemente beschichtet (siehe Abbildung 3-17) und anschließend mittels Plasma Metal Deposition prozessiert.

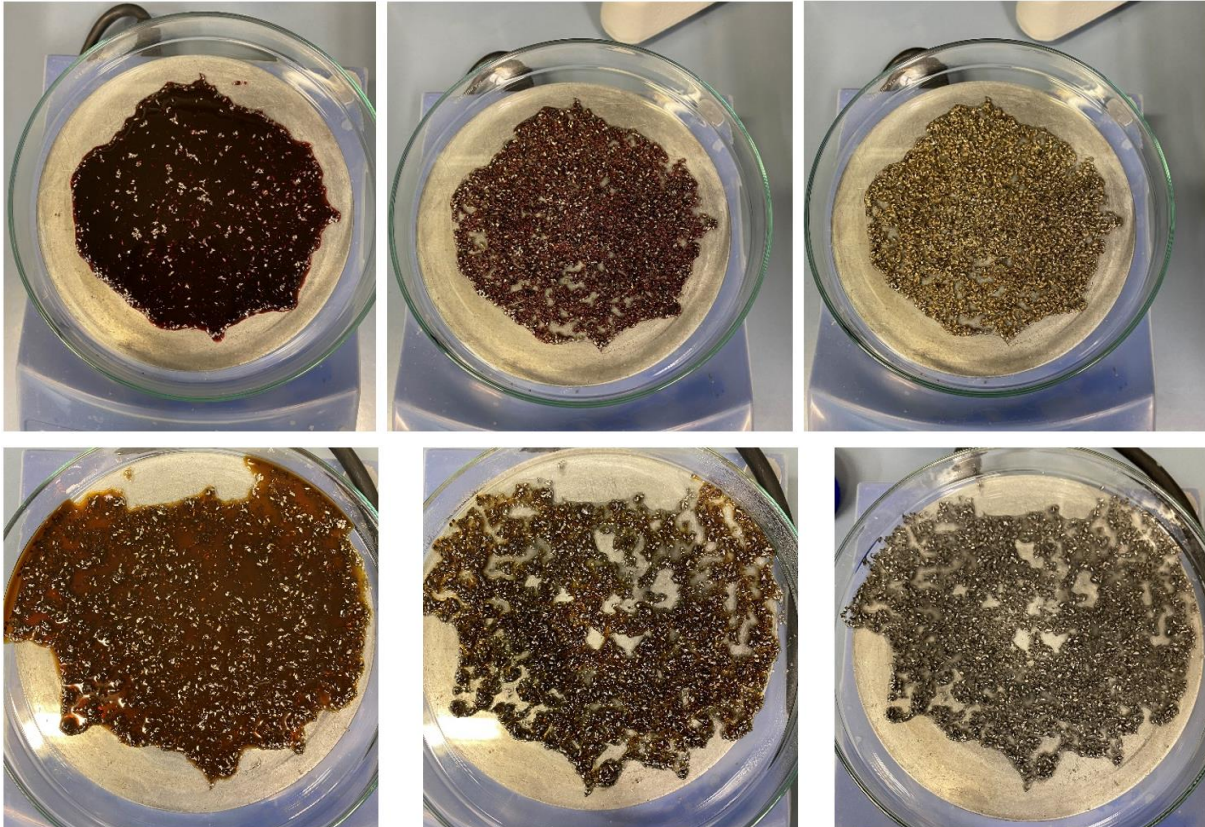


Abbildung 3-17: Beschichtung von Titanspänen mit verschiedenen Nanopartikeln (obere Reihe: Element 1, untere Reihe: Element 2): im linken Bild sind jeweils die Späne in der NP-Lösung zu sehen, während rechts die getrockneten, beschichteten Späne vorliegen.

Die nachfolgende Abbildung zeigt Mikroskopieaufnahmen der mit Element 1 beschichteten Späne, die nachfolgend für den PMD-Prozess verwendet wurden.

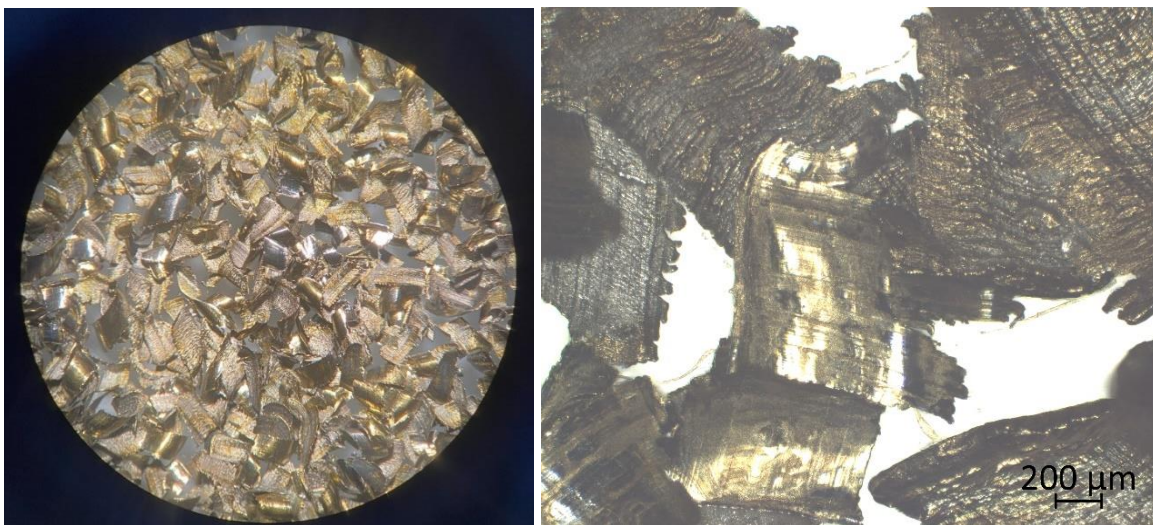


Abbildung 3-18: Eine gleichmäßige Nanopartikel-Beschichtung der Späne mit Element 1 ist durch eine Farbänderung deutlich im Lichtmikroskop erkennbar.

Im Falle einer Beschichtung mit Element 2 ist die Mikrolegierungskomponente nicht so deutlich im Lichtmikroskop erkennbar. Im Vergleich zu unbeschichteten Spänen sind die beschichteten jedoch deutlich matter.

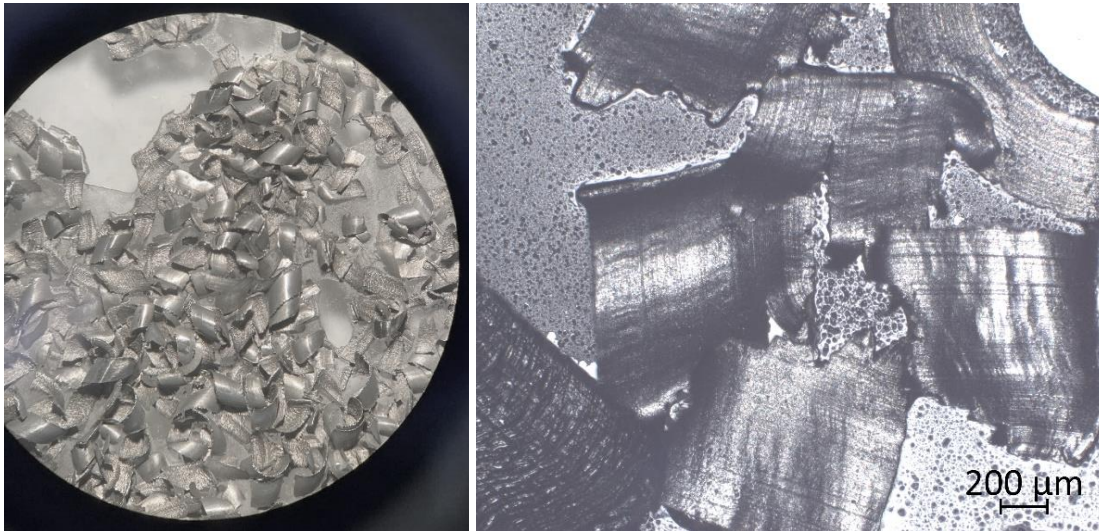


Abbildung 3-19: Eine gleichmäßige Beschichtung von Spänen mit Element 2 ist im Lichtmikroskop durch die matte Oberfläche erkennbar.

Die mit diesem Verfahren hergestellten mikro-legierten Späne wurden in weiterer Folge mittels Plasma Metal Deposition prozessiert.

### 3.2 Herstellung von Testproben mittels Plasma Metal Deposition aus Ti-Spänen und deren Charakterisierung

#### 3.2.1 Einfluss der Reinheit der Späne und der PMD-Prozessparameter

Eine erste, umfangreiche Studie untersuchte den Einfluss des Titanwerkstoffes, der Spangrößen, der Reinigung sowie der Prozessparameter beim Plasma Metal Deposition (PMD) Prozess. Um die Handhabung der Späne zu vereinfachen, wurden sie bei Raumtemperatur zu Scheiben mit 30 mm Durchmesser vorkompaktiert. Die Späne, die eine Schüttdichte im Bereich von 20 % der theoretischen Dichte von Titan aufweisen, konnte mit Druck auf mehr als 50 % verdichtet werden und waren damit fest genug, um eine problemlose Handhabung und Transport zu gewährleisten, siehe Abbildung 3-20.

## Energieforschungsprogramm - 8. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

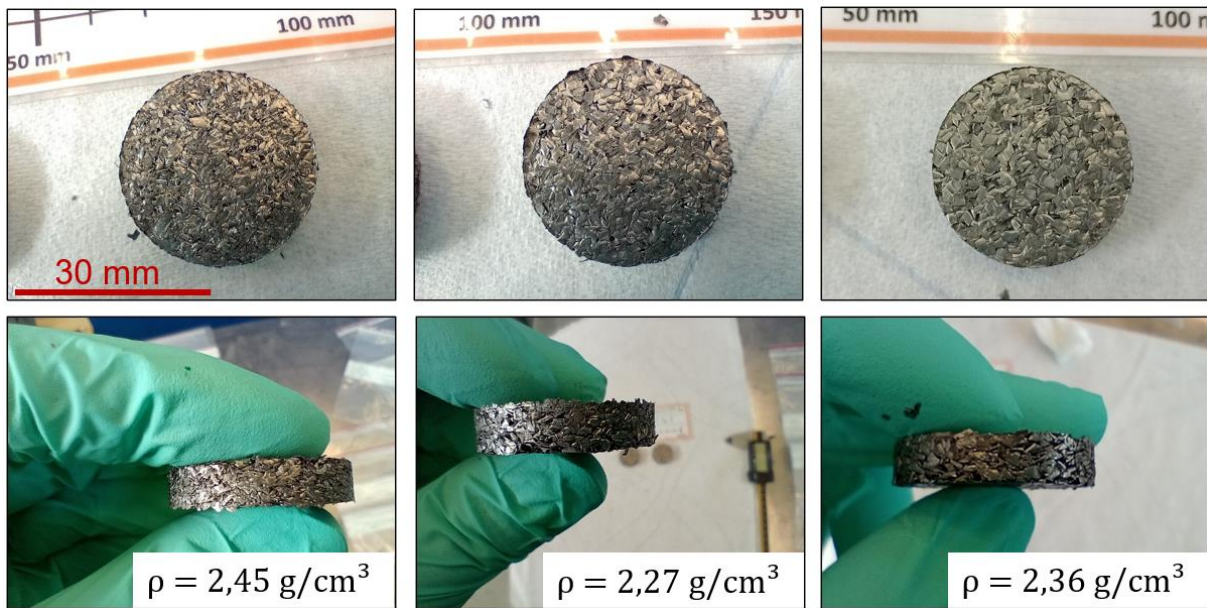


Abbildung 3-20: Kompaktierte Scheiben aus Reintitan-Spänen mit verschiedenen Frästiefen und damit unterschiedlich großen Spänen.

Es wurden verschiedene Drücke ausprobiert, wobei wie erwartet festgestellt werden konnte, dass ein höherer Druck zu einer höheren Dichte führt.

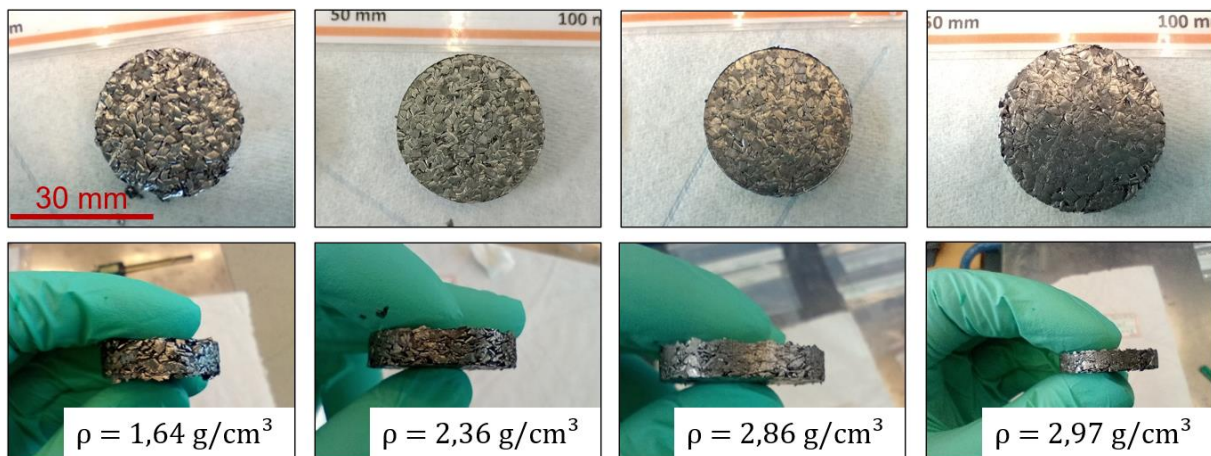


Abbildung 3-21: Kompaktierte Scheiben aus Titan-Spänen, die mit verschiedenen Drücken gepresst wurden.

Ein Vergleich verschiedener Titanwerkstoffe (siehe Abbildung 3-22) zeigte, dass Späne aus der Titanlegierung Ti-6Al-4V, die deutlich fester ist als Reintitan, bei den gleichen Pressparametern zu einer geringeren Dichte führen.

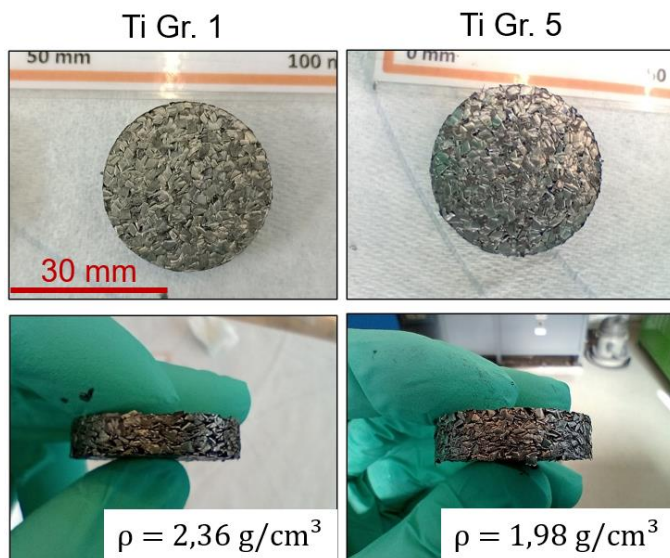


Abbildung 3-22: Kompaktierte Scheiben aus Spänen aus unterschiedlichen Titanwerkstoffen: links Reintitan (Ti Gr. 1), rechts die Legierung Ti-6Al-4V (Ti Gr. 5).

Die verschiedenen, vorkompaktierten Proben wurden in weiterer Folge auf ein Titansubstrat gelegt und zur Fixierung und zum Abtransport überschüssiger Wärme mit Kupferplatten seitlich gehalten. Auf Grund der hohen Reaktivität von Titan muss bei diesem Werkstoff der PMD-Prozess unter Argon-Schutzatmosphäre durchgeführt werden. Die kaltgepressten Scheiben wurden mit einem oszillierend bewegten Plasmabrenner aufgeschmolzen. In Abbildung 3-23 sind Schliffbilder zu sehen, die – je nach Reinigungsgrad der Späne – entweder eine poren- bzw. defektfreie Mikrostruktur der aufgeschweißten Probe auf dem Substrat zeigen (Bild oben) oder auf denen teilweise Reste von Verunreinigungen in der Mikrostruktur erkennbar sind.

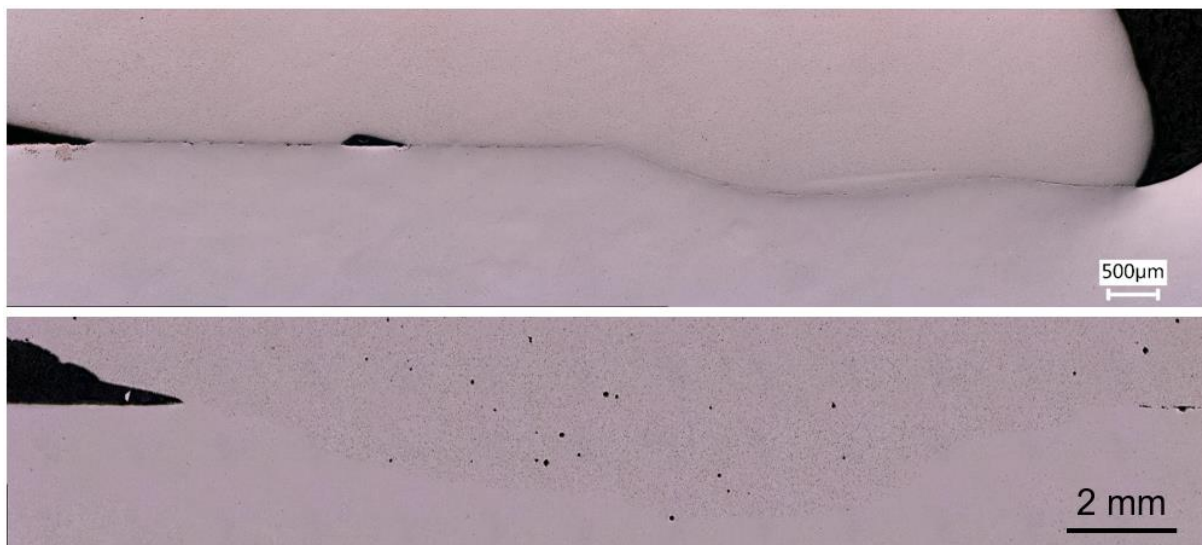


Abbildung 3-23: Querschliffe durch PMD-Proben aus Titanspänen. Im unteren Bereich der Lichtmikroskopieaufnahmen ist jeweils das Substrat zu sehen, im oberen die geschmolzenen Späne.

Die Abbildung 3-24 zeigt Mikrostrukturaufnahmen an polierten Querschnitten von Proben aus verschiedenen reinen Spänen. Werden die Späne optimal gereinigt (Abbildung 3-24a), so sind in der

Mikrostruktur keinerlei Rückstände oder Verunreinigungen feststellbar. Bei den nicht optimal gereinigten Spänen zeigt sich dies deutlich in der Mikrostruktur (Abbildung 3-24b-d).

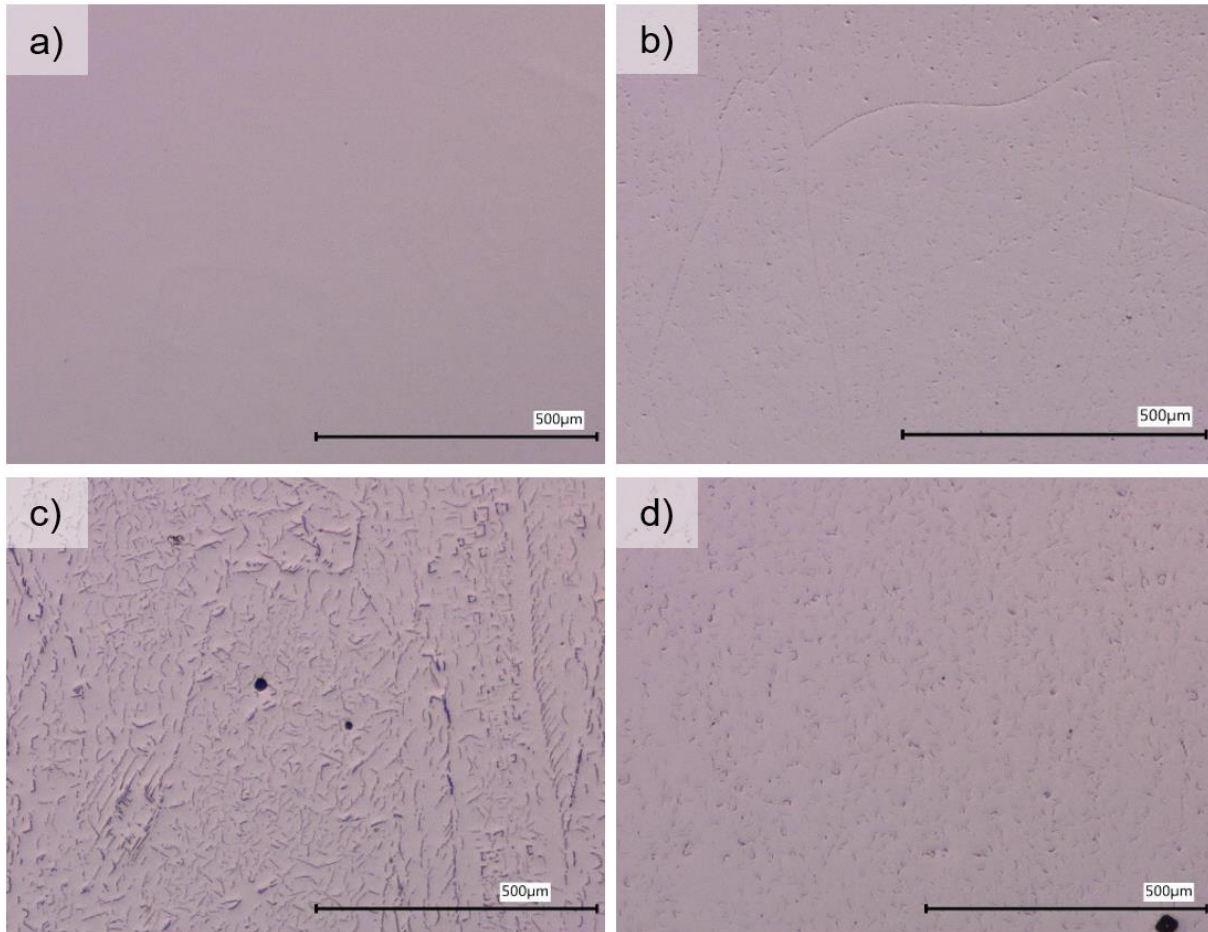


Abbildung 3-24: Mikrostruktur von aus Spänen mit unterschiedlichem Reinheitsgrad hergestellten Proben. a) sehr gute Reinheit; b) passable Reinheit; c) schlechte Reinheit; d) mäßige Reinheit

Späne aus Ti-6Al-4V wurden unter Schutzatmosphäre und mit einem Sauerstoffgehalt kleiner 100 ppm über das PMD-Verfahren prozessiert. Durch eine Adaptierung der Prozessparameter, insbesondere einer geringeren Geschwindigkeit der oszillierenden Bewegung des Plasmabrenners, sowie eines vorgezogenen Prozessbeginns auf dem Substrat konnte eine gleichmäßige Schicht Späne aufgeschweißt werden, siehe Abbildung 3-25.

## Energieforschungsprogramm - 8. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

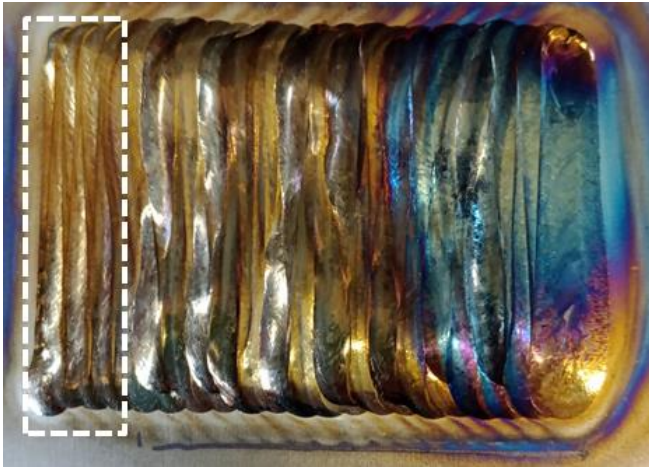


Abbildung 3-25: Gleichmäßig aufgeschmolzenen Titanspäne. Im weiß umrandeten Bereich wurde vorab das Substrat aufgeschmolzen, um ein gleichmäßiges Schmelzbad zu generieren.

Mit dieser optimierten Prozessführung war es in weitere Folge möglich, größere und dickere Proben herzustellen, wie in Abbildung 3-26 zu sehen.

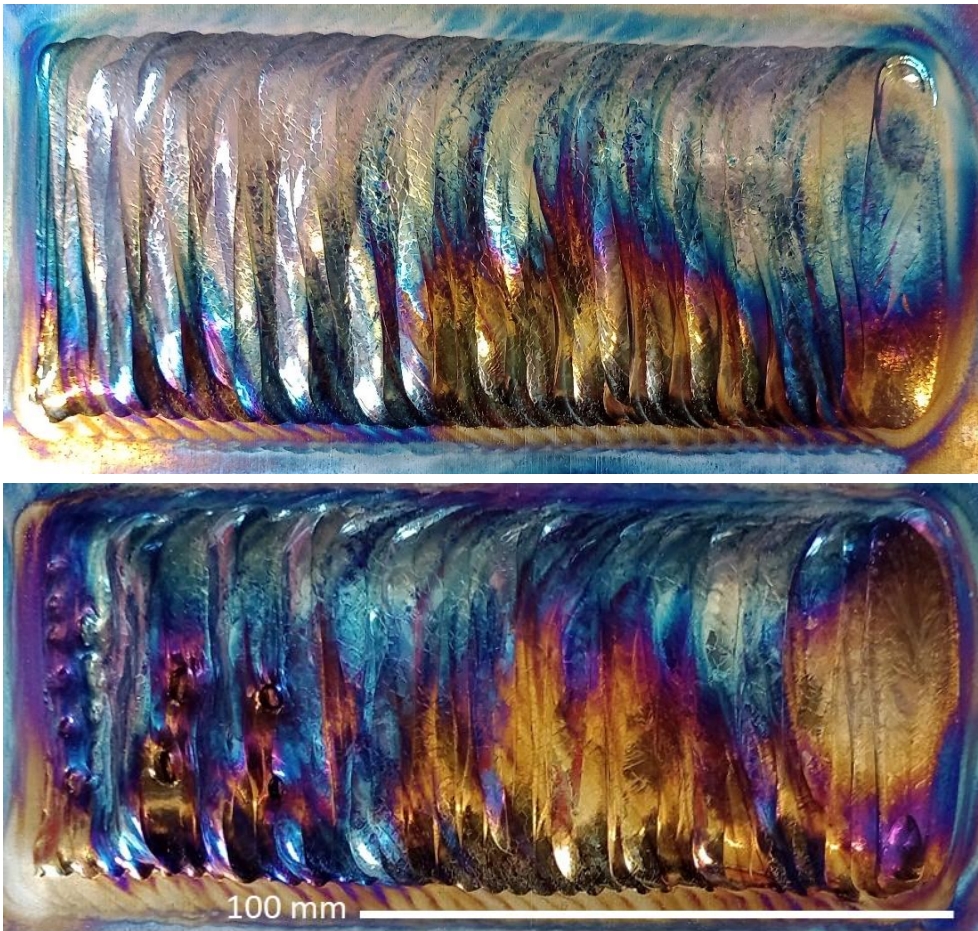


Abbildung 3-26: Aus gereinigten Spänen über den PMD-Prozess hergestellter Probekörper.

Im Lichtmikroskop konnte keine Inhomogenität entlang der Probenlänge festgestellt werden. Bei höheren Vergrößerungen sind in allen Bereichen die zuerst während des Erstarrungsprozesses gebildeten Korngrenzen der  $\beta$ -Phase zu erkennen, bei niedrigeren Temperaturen bilden sich für den

Werkstoff typische Lamellenstrukturen. Karbide konnten nicht gefunden werden, was auf eine gute Reinheit der Späne vor dem Prozess schließen lässt. Exemplarische Mikroskopiebilder sind in Abbildung 3-27 zu finden.



Abbildung 3-27: Links: Geätzter Querschliff eher am Ende der Probenlänge, unten ist das Substrat, oben die aus Spänen aufgebaute Schicht zu sehen; Rechts: Aufnahme der Schicht aus Spänen mit höherer Vergrößerung eher am Beginn der Probe.

Die Spannungs-Dehnungskurven von ausgewählten Proben sind in Abbildung 3-28 zu sehen. Es ergab sich eine mittlere Zugfestigkeiten ( $R_m$ ) von  $1004 \pm 20$  MPa, eine Dehngrenze ( $R_{p0,2}$ ) von  $905 \pm 36$  sowie eine Bruchdehnung ( $A_g$ ) von  $3,2 \pm 1,2$  %.

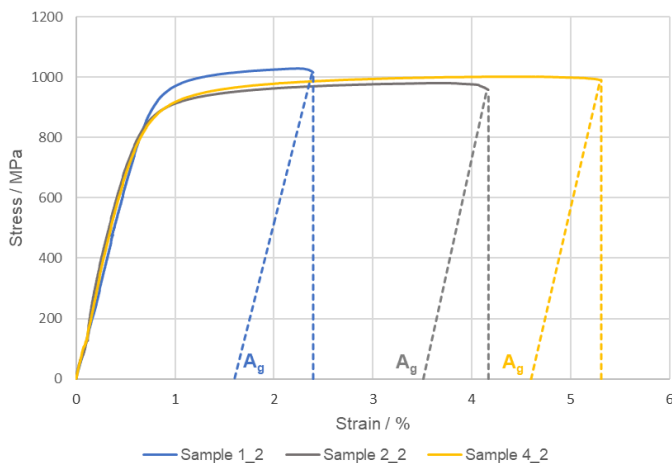


Abbildung 3-28: Spannungs-Dehnungskurven von Zugtests an Proben aus recycelten Ti-6Al-4V-Spänen.

Die Festigkeitskennwerte sind um etwa 10% höher als von den entsprechenden Normen (z.B. ASTM B265 für Titanplatten oder AMS7004 für plasmabasierte additive Fertigung von Titan) verlangt, siehe Abbildung 3-29. Die Duktilität erreicht zumindest bei einer der drei getesteten Proben die von AMS7004 verlangten 5%, der Mittelwert liegt etwas darunter.

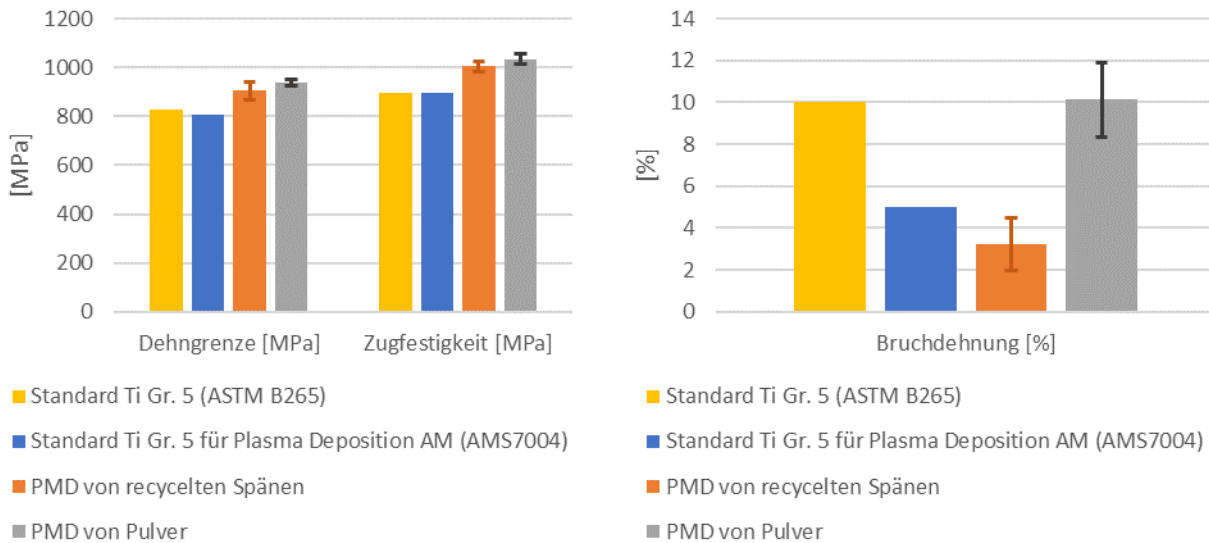


Abbildung 3-29: Vergleich der Festigkeitskennwerte (links) sowie der Bruchdehnung (rechts) von mittels PMD aus Spänen recycelten Materials mit den Anforderungen der entsprechenden Normen.

Damit lassen sich die Ergebnisse wie folgt zusammenfassen:

- Gereinigte Späne aus Titanwerkstoffen können mittels Plasma Metal Deposition lagenweise zu massiven Bauteilen geschweißt werden.
- Die im Projekt etablierte Reinigungsprozedur verhindert sichtbare Karbide im Material.
- Die erreichten Festigkeitskennwerte liegen 10% über der Norm.

### 3.2.2 Prozessierung und Analyse von mikrolegierten Spänen

In einem ersten Versuch zum Mikrolegieren wurde Kupfer als Werkstoff verwendet. Konkret wurde 1 Gewichtsprozent Kupfer in Form von mikron-skalgigem Pulver zu Titanspänen gemischt (siehe AP2). Die Späne-Pulver-Mischungen wurden den über das PMD-Verfahren prozessiert. Im Fall von sehr gut gereinigten Spänen zeigt sich eine gleichmäßige Struktur, im Falle von nur teilweise gereinigten Spänen sind kohlenstoffhaltige Stellen, also TiC, zu erkennen. Dies hat einen deutlichen Einfluss auf die Härte. Mittels EDX im SEM konnte in beiden Fällen eine gleichmäßige Verteilung von Kupfer im Material festgestellt werden.

In weiterfolgenden Mikrolegierungsversuchen wurden mittels Laserablation hergestellte, ultrareine Nanopartikel als Legierungskomponenten verwendet. Details dazu sind in der Beschreibung von AP2 zu finden. Die mit Nanopartikeln beschichteten Späne wurden ebenfalls über das PMD-Verfahren prozessiert. Abbildung 3-30 zeigt Querschliffe durch eine Probe aus nicht-legierten Spänen sowie durch eine aus mit NP legierten Spänen hergestellte Probe. Mittels Ätzen wurde die Mikrostruktur sichtbar gemacht. In diesem Maßstab konnten keine signifikanten Unterschiede in der Mikrostruktur festgestellt werden.

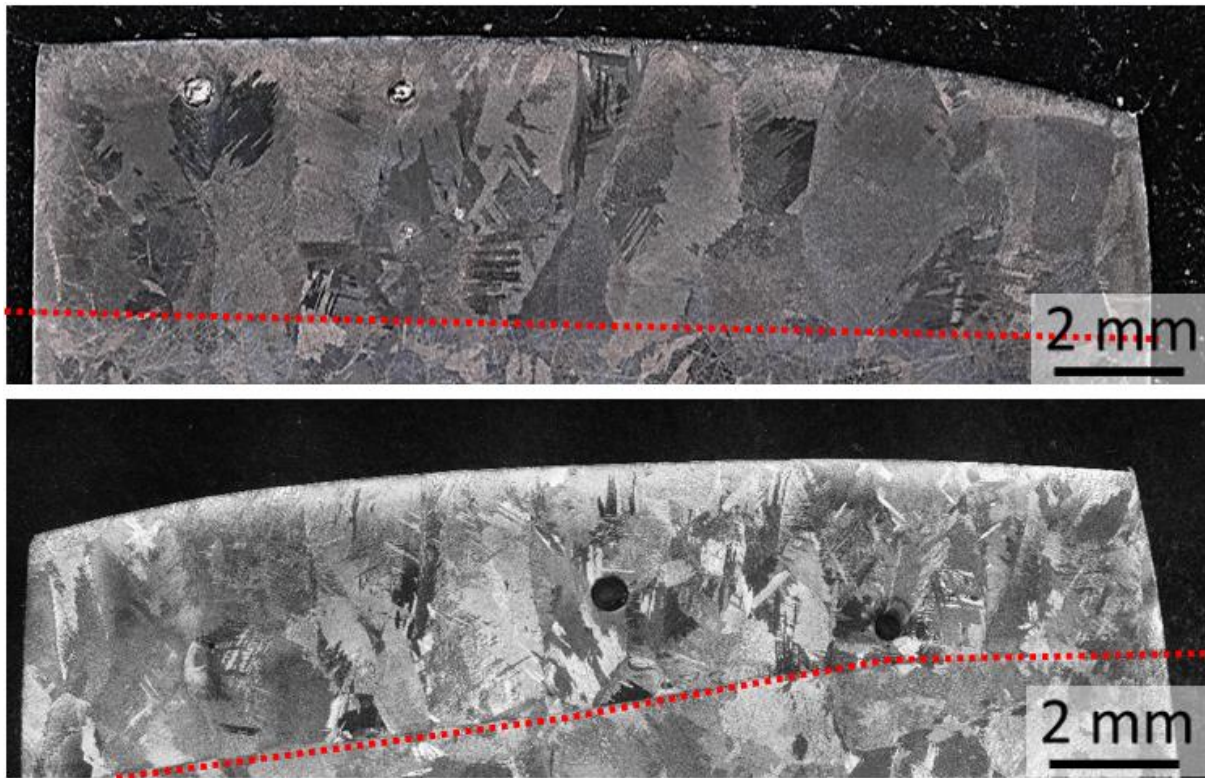


Abbildung 3-30: Querschliffe durch PMD-Proben aus Spänen, geätzt. Oben: Reintitan-Späne ohne Zusatz; unten: Reintitanspäne mit NP mikrolegiert. Die rote Linie gibt jeweils die Grenze zum darunter liegenden Substrat an.

Die Konzentration der Mikrolegierungskomponente wurde nach dem Plasmaprozess mittels EDX im SEM untersucht. Es konnte eine sehr homogene Verteilung des Legierungselementes festgestellt werden, siehe Abbildung 3-31.

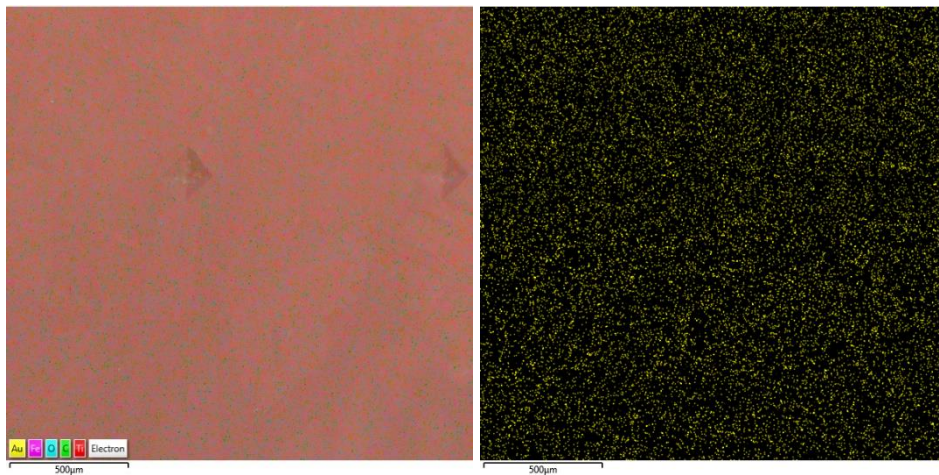


Abbildung 3-31: SEM/EDX-Untersuchung an mit NP mikrolegierten Probe: Der Legierungszusatz ist gleichmäßig verteilt (rechts).

Mittels Laserablation können aus so gut wie allen metallischen Materialien Nanopartikel hergestellt werden. Zwar variieren die Trägerflüssigkeit sowie die maximal herstellbare Konzentration, es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass der hier entwickelte Ansatz zum Mikrolegieren mit Nanopartikel beliebiger chemischer Zusammensetzung erfolgreich ist und daher eine sehr breite Palette an Möglichkeiten bietet. Im Rahmen des Projektes konnte eine erste Basis geschaffen werden, um

Mikrolegierungsverfahren zu nutzen. In einem nächsten Schritt ist geplant, weitere Elemente in Form von Nanopartikeln herzustellen und diese für die Modifikation von Spänen zu nutzen.

## 4 Ergebnisse und Schlussfolgerungen

Im Projekt Plasma4Ti-Re wurden wie geplant verschiedene Konzepte und Ansätze erprobt, um Titanspäne, die bei der spanenden Bearbeitung von Bauteilen als Abfall anfallen, mittels Plasma Metal Deposition in neue Bauteile umzuwandeln.

Erster Schritt bei allen Konzepten war dabei, die Späne frei von Kühl- und Schmiermitteln zu bekommen. Mit Hilfe von unterschiedlichen Reinigungsverfahren konnte hier eine passende Methode etabliert werden. Um zu beurteilen, wie groß der Reinigungsaufwand sein muss, wurden Experimente mit verschiedenen sauberen Spänen durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass eine schlechte Reinheit nicht nur zu Titankarbiden im Endmaterial führt, sondern auch während des Plasmaprozesses negative Einflüsse hat und insbesondere die Maschine verunreinigt. Ein geringer Anteil an Karbiden könnte in bestimmten Anwendungen jedoch genutzt werden, um die Härte des Materials deutlich zu steigern.

Ein Highlight des Projektes war das lagenweise Aufschmelzen von Spänen. Es konnten aus Ti-6Al-4V-Spänen massive Proben erzeugt werden, die eine Zugfestigkeit von  $> 1000$  MPa und eine Bruchdehnung von immerhin 3 % aufwiesen und somit im Vergleich zu Standard-Werkstoffen sehr vielversprechende Eigenschaften besitzen.

Als weiteres Highlight kann das erfolgreiche Mikrolegieren von Titanspänen mit Nanopartikeln genannt werden. Diese rund 20 nm kleinen Partikel werden mittels Laserablation in Flüssigkeiten erzeugt und lassen sich besonders gut und gleichmäßig auf den Spänen verteilen. Mikrolegierungsanteile im Bereich von 0,5 bis 1 Gewichtsprozent konnte so reproduzierbar zugegeben werden und wurden auch in der gleichen Konzentration im plasmaprozessierten Material homogen verteilt nachgewiesen.

## 5 Ausblick und Empfehlungen

Es konnte generell festgestellt werden, dass das Interesse an Recyclingthemen in den letzten Jahren stark gestiegen ist. Hierbei spielen Nachhaltigkeitsbetrachtungen, Umwelt- und Klimaschutz aber auch vermehrt der Wunsch, Rohstoffabhängigkeiten in Europa zu verringern, eine Rolle. Im Verlaufe des vorliegenden Projektes konnte eine weitere Zunahme an Aktivitäten im Bereich innovativem Titanrecyclings bzw. Recyclings von Spänen und Bearbeitungsabfällen registriert werden. Dies konnte einerseits anhand zahlreicher wissenschaftlicher Arbeiten festgestellt werden, aber auch in Gesprächen mit unterschiedlichen Kunden und Projektpartnern von RHP. Firmen, die große Mengen an Titan verarbeiten, wie zum Beispiel große Flugzeughersteller, haben interne Projekte zum Thema Reinigung und Wiederverwendung bzw. Recycling von Titanspänen, aber auch kleinere Firmen und Forschungsinstitute setzen vermehrt Aktivitäten in diese Richtung.

Im wissenschaftlichen Bereich gab es in letzter Zeit einige höchst interessante Publikationen zum Thema wie zum Beispiel den Übersichtsartikel von Duarte Batista et al. [4]. Insbesondere in Bezug auf eine Anwendung von Ti-Spänen in Prozessen der Additiven Fertigung wurde viel geforscht und publiziert (z.B. Dhiman et al. [5] oder Çuvalcı et al. [6]). Besonders erwähnenswert ist hierbei der erst kürzlich erschienene Reviewartikel von Tebaldo et al. [7].

Das Thema ist also sicher von großem Interesse und im vorliegenden Projekt konnten wichtige erste Schritte gesetzt werden. Da die einzelnen Schritte noch nicht in großem Stil stattfinden und noch viel manuelles Handling und auch teilweise zeitintensive Reinigung von Geräten beinhalten, sind die Kosten der gesamten Prozesskette noch relativ hoch. Beim Thema Upscaling ist insbesondere der hohe Volumenbedarf der Späne ein Thema. Dies beeinflusst sowohl die Materialmenge, die gleichzeitig gereinigt werden kann, als auch das Handling beim Zuführen des Materials in den Prozess oder beim Vorkompaktieren. Hier sollen noch weitere Möglichkeiten zur Zerkleinerung der Späne geprüft werden. Weiters ist zu beachten, dass der Reinigungsaufwand und damit die später erzielte Reinheit auf die Anwendung des Bauteils angepasst werden kann und soll.

Das höchst innovative Thema des Mikrolegierens durch Beimengen von Nanopartikeln zu Titanspänen bietet viele Möglichkeiten, da Nanopartikel aus verschiedensten Metallen und auch Keramiken hergestellt werden können.

Zusammenfassend konnte im Projekt Plasma4Ti-Re gezeigt werden, dass Titanspäne aus der Bearbeitung von Komponenten und Bauteilen nach einer entsprechenden Reinigungsprozedur mittels Plasma Metal Deposition verarbeitet werden können und so aus ursprünglichem Abfall mittels Additiver Fertigung neue Bauteile entstehen können. Um Späne im großen Stil über diese Route nutzbar zu machen, bedarf es noch einer weiteren Steigerung des Materialdurchsatzes und der Effizienz des Einsatzes von Arbeitskraft und Energie. Durch einen zusätzlichen Prozessschritt – Mikrolegieren der Späne mit Nanopartikel – sind Verbesserungen verschiedenster Materialeigenschaften denkbar.

## 6 Literaturverzeichnis

[1] Titan: wertvoller Nachschub für Europa, C. Knight, Europ. Investitionsbank, 2018;  
<https://www.eib.org/de/stories/titanium-recycling>

[2] E. Ariza Galván, I. Montealegre Meléndez, C. Arévalo Mora, E. M. Pérez Soriano, E. Neubauer, M. Kitzmantel, "Plasma Metal Deposition for Metallic Material", in: *Advanced Additive Manufacturing* edited by Igor V. Shishkovsky, Intechopen 2021, DOI: 10.5772/intechopen.101448

[3] B. Denkena und H. K. Tönshoff, „Spanen“, Springer 2011, doi: 10.1007/978-3-642-19772-7

[4] C. Duarte Batista, A. A. Martins das Neves de Pinho Fernandes, M. T. Freire Vieira, O. Emadinia, "From Machining Chips to Raw Material for Powder Metallurgy—A Review", *Materials* 14 (2021) 5432, DOI: 10.3390/ma14185432

[5] S. Dhiman, R. Singh Joshi, S. Singh, S. Singh Gill, H. Singh, R. Kumar, V. Kumar, "Recycling of Ti6Al4V machining swarf into additive manufacturing feedstock powder to realise sustainable recycling goals", Journal of Cleaner Production 348 (2022) 131342, DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.131342

[6] O. Çuvalcı, T. Varol, S. B. Akçay, O. Güler, and A. Çanakçı, "Effect of ball mill time and wet pre-milling on the fabrication of Ti powders by recycling Ti machining chips by planetary milling," Powder Technology 426 (2023) 118637, DOI: 10.1016/j.powtec.2023.118637

[7] V. Tebaldo, G. Gautier di Confiengo, D. Duraccio, M. G. Faga, "Sustainable Recovery of Titanium Alloy: From Waste to Feedstock for Additive Manufacturing", Sustainability 16 (2024) 330, DOI: 10.3390/su16010330

[6] A. Xue, X. Lin, L. Wang, J. Wang, W. Huang, "Influence of trace boron addition on microstructure, tensile properties and their anisotropy of Ti6Al4V fabricated by laser directed energy deposition," Materials & Design 181 (2019) 107943, DOI: 10.1016/j.matdes.2019.107943

## 7 Anhang

## 8 Kontaktdaten

Dr. Erich Neubauer  
RHP-Technology GmbH  
Forschungs- und Technologiezentrum  
A-2444 Seibersdorf  
+43 2255 20600  
info@rhp.at  
www.rhp-technology.com