

Technische Universität Clausthal • Postfach 12 53 • 38670 Clausthal-Zellerfeld

Dr. Jörg Lefèvre
Deutsche Bundesstiftung Umwelt
An der Bornau 2
49090 Osnabrück
0541-9633211

Institut für
Polymerwerkstoffe und
Kunststofftechnik
Prof. Dr.-Ing. Dieter Meiners
Institutsleiter

Prof. Dr.-Ing. Gerhard Ziegmann
Seniorprofessur
Faserverbundwerkstoffe

Prof. Dr.-Ing. Peter Wierach
TUC/DLR-Professur Multifunktionale
Leichtbauwerkstoffe

Bearbeiter:

Telefon: (0 53 23) 72-2426
Telefax: (0 53 23) 72-2324

Ihr Zeichen/Ihr Schreiben vom

Mein Zeichen/Mein Schreiben vom

Clausthal-Zellerfeld, den

Anschrift:
Agricolastraße 6
38678 Clausthal-Zellerfeld

Telefon: (0 53 23) 72-20 80
Telefax: (0 53 23) 72-23 24
<http://www.puk.tu-clausthal.de>

Bankverbindung:
Sparkasse Goslar/Harz
Kontonummer: 22 111
Bankleitzahl: 268 500 01
IBAN: DE44268500010000022111
Swift/BIC Code: NOLADE21GSL

USt.-Ident-Nr. DE811282802

Titelblatt

Arbeitsbereich Clausthales Zentrum für Materialtechnik
der Technische Universität Clausthal

Recycling von magnetischen Materialien aus
Generatoren von Windkraftanlagen,
Elektromotoren und Elektronikschrott.
Kurztitel: IRmagMat

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt, gefördert unter dem
AZ: 34799 von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Prof. Dr.-Ing. Gerhard Ziegmann & M.Sc. Katarzyna Kapustka

November 2020

Projektkennblatt

06/02 Projektkennblatt der Deutschen Bundesstiftung Umwelt			
Az	34799/01-21/0	Referat	Dr.Jörg Lefèvre
		Fördersumme	124.995€
Antragstitel Recycling von magnetischen Materialien aus Generatoren von Windkraftanlagen, Elektromotoren und Elektronikschrott, Kurztitel: IRmagMat			
Stichworte		NdFeB Magneten, REE, Recycling, Elektromotor	
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
24 Monate	20.11.2018	20.11.2020	
Zwischenberichte			
Bewilligungsempfänger	Technische Universität Clausthal	Tel	(0) 5323 72 2090
	Clausthaler Zentrum für Materialtechnik	Fax	(0) 5323 72 2324
	Herrn Prof. Dr.-Ing. Gerhard Ziegmann	Projektleitung	
Agricolastraße 6	M.Sc. Katarzyna Kapustka		
38678 Clausthal-Zellerfeld	Bearbeiter		
		M.Sc. Katarzyna Kapustka	
Kooperationspartner	FRIMO Lotte GmbH Hansaring 1, 49504 Lotte (ohne Finanzierung)		
	Enviropol PL Spolka z o.o Mechanikow 15, 44-109 Gliwice, Polen (ohne Finanzierung)		
Zielsetzung und Anlass des Vorhabens			
Das Ziel des Projekts ist es, ein Recyclingverfahren für Neodymium-Eisen-Bor Magneten (NdFeB) aus Generatoren von Windkraftanlagen, Elektromotoren oder Elektroschrott zu entwickeln. Zu diesem Zweck werden die Magneten fein gemahlen und das so gewonnene Partikelsystem in ein thermoplastisches Polymer eingearbeitet, um aus diesem Recyclingmaterial spritzgießfähige magnetische Compounds für den Markt zu gewinnen. Mit diesem Ansatz wird es gelingen, geschlossene Recyclingstrategien anzubieten, die den europäischen Markt befähigen, kostbare, begrenzt verfügbare Ressourcen wieder in den Kreislauf einzugliedern.			
Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden			
Der Prozess besteht aus drei Phasen. Zuerst wird eine allgemeine Materialuntersuchung, Mikroskopische Analyse, Rasterelektronen-Mikroskopie (REM Analyse), Röntgenspektroskopie (XRD), Chemische Zusammensetzung von NdFeB durchgeführt. Die zweite Phase befasst sich mit der Compoundierung des magnetischen Pulvers (aus alten Festplatten und Elektromotoren) mit entsprechenden Kunststoffen. Gleichzeitig wird die praktische Umsetzung verschiedener Recyclingtechnologien und deren Optimierung durchgeführt. Aus den Ergebnissen soll abschließend ein Recyclingkonzept für magnetische Materialien abgeleitet werden.			
Deutsche Bundesstiftung Umwelt £ An der Bornau 2 £ 49090 Osnabrück £ Tel 0541/9633-0 £ Fax 0541/9633-190 £ http://www.dbu.de			

Ergebnisse und Diskussion

Für die Laborversuche werden die Magnete unter Argonatmosphäre gemahlen und das Pulver anschließend in einer Stahlschüssel gezielt vorbereitet, um ein homogenes Ausgangsmaterial für die Versuche zu erzeugen.

Durch die Analyse der chemischen Zusammensetzung wurde die detaillierte Information des Inhalts einzelner Elemente erhalten. Die Ergebnisse der Analyse der chemischen Zusammensetzung der RE-MB-Legierung zeigen an, dass in den getesteten Neodymmagneten neben der Basislegierungskomponente Neodym (ca. 24%) andere Seltenerdelemente identifiziert werden konnten, wie Dy (ca. 6%) und Pr sowie Tb.

Die Pulver wurden untersucht, um Form, Größe und Morphologie zu bestimmen. Die Morphologie der nach dem Zerkleinerungsverfahren erhaltenen Pulver hat einen erheblichen Einfluss auf die technologischen Eigenschaften von Pulvern, wie in den Arbeiten in diesem Projekt nachgewiesen wurde.

Das erzeugte Pulver kann grundsätzlich in verschiedenen Prozessschritten weiterverarbeitet werden. Die hier angestrebte Compoundierung mittels eines Kneters hat den Vorteil, dass für die Forschung ausreichende Kleinstmengen von Material reproduzierbar zu erzeugen sind und verarbeitet werden können. Ein Scale up auf die Extrusionsverarbeitung ist ebenfalls möglich. Die Herstellung und Verarbeitung hochgefüllter Compounds mit Partikelanteilen bis zu 70Vol.-% ist möglich. Dabei haben Thermoplast/Partikel-Wechselwirkungen sowie Partikelform, -größe und -größenverteilung einen entscheidenden Einfluss auf die maximal erzielbaren Füllgrade und die daraus resultierenden Materialeigenschaften. Die Fließfähigkeit der thermoplastischen Schmelzen und die Agglomerationsneigung der Partikel beeinflussen das homogene Einmischen der Füllstoffpartikel in die Thermoplastmatrix. Um den Einfluss der Volumenanteile der Magnetpartikel und des mittleren Partikeldurchmessers auf die Compouneigenschaften zu ermitteln, werden insgesamt fünf Magnetfüllstoffgehalte der NdFeB-Partikel hergestellt und ausgewählt, mit magnetischem Füllstoffanteil von 30Vol.% bis 70Vol.% im gesamten Material.

Die Partikel in der PP-Matrix sind sehr homogen verteilt. Die NdFeB-Partikel sind überwiegend durch eine dünne PP-Sicht abgegrenzt, die zu gegenseitiger Isolation der Partikel führt. Die Schlibfbilder zeigen, dass die Wahrscheinlichkeit eines gegenseitigen Kontaktes der NdFeB-Partikel mit abnehmender Fließfähigkeit des Matrixmaterials zunimmt. Diese Aussage beschränkt sich jedoch lediglich auf die zweidimensionale Ebene.

Das Fließverhalten für PP+50Vol.% NdFeB zeigt, dass die Viskosität von Thermoplastschmelzen mit zunehmender Temperatur generell abnimmt. Bei Erhöhung der Temperatur nehmen die Molekularbewegungen zu, wodurch die Zunahme des freien Volumens durch das Aufschmelzen (und Kristallisieren) der geordneten kristallinen Bereiche größer ist, als bei amorphen Thermoplasten. Bei gefüllten Polymeren kann bei vernachlässigbarer Wärmeausdehnung der Füllstoffe die Änderung des freien Volumens auf den Polymeranteil bezogen werden.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

"The Management and Potential Risk Reduction in the Processing of Rare Earths Elements", 2019, DOI: 10.2478/czoto-2019-0010

"Process management and technological challenges in the aspect of permanent magnets recovery- the second life of neodymium magnets.", Manufacturing Technology, DOI: 10.21062/mft.2020.098, November 2020

Innovationspreis Niedersachsen 2020 – 100% recycelbare Permanent Magneten für E-Bikes Eingereicht

"Communicator-Preis – Wissenschaftspreis des Stifterverbandes" 2020 Eingereicht

Fazit

Die Nachfrage der Seltenerdelemente für die Herstellung von NdFeB-Magneten wächst, und es wird erwartet, dass sich dieser Trend in den folgenden Jahren fortsetzt. Es wurden Materialtests durchgeführt, die die Möglichkeit des Recyclings des magnetischen Materials in Kombination mit Kunststoff bestätigen. Analysen haben gezeigt, dass es möglich ist, die Verbundmaterialien mehrfach zu verwenden. Der gesamte Recyclingprozess wurde ebenso bewertet wie die erwartete zukünftige Nachfrage nach Magneten und die entsprechende Nachfrage nach ersten Elektro- und Elektronikgeräten mit wieder aufbereiteten Systemen. Verschiedene Arten der Magnetzusammensetzung und erwartete Änderungen in der Zusammensetzung wurden hinsichtlich ihrer Auswirkungen auf das Nachfrageszenario betrachtet.

Die Analyse des gesamten Prozesses bestätigt die Hypothese, dass das Recycling dazu beitragen würde, das Gleichgewichtsproblem zu mildern, und dass die Entsorgung von Nebenprodukten nicht gefördert wird, wenn die Primärproduktion teilweise durch einen alternativen Produktionsweg ersetzt würde. Dies basiert auf eigenen quantitativen Schätzungen des möglichen Spektrums von Recyclingverfahren.

Aus der Analyse der vorgestellten Ergebnisse von recycelten NdFeB-Magneten können wir folgende Schlussfolgerungen ziehen:

- Bei der Herstellung von Magneten ist die Auswahl der Pulverisierung und der Spritzgussparameter sehr wichtig.
- Die magnetischen Eigenschaften des Verbundwerkstoffes werden durch die Menge des Magnetpulvers erheblich beeinflusst. Bei einem Anteil von 70 Vol.% NdFeB wurde eine Abnahme der Magnetisierung des Rohmaterials (NdFeB) um etwa 15% festgestellt.
- Die Herstellung von Magneten mit einem Volumen von 70 Vol.% NdFeB und 30 Vol.% Polypropylen ist technologisch sehr anspruchsvoll. Hohe Viskosität und hohe Restmagnetisierung sind bereits im Werkzeug erkennbar.
- Die erhaltenen Verbundwerkstoffe zeigen eine homogene Verteilung der magnetischen Pulverpartikel.
- Magnetische Grundparameter sind für eine Reihe von Proben getestet worden und zeigen eine sehr hohe Wiederholbarkeit auf. Ihre durchschnittlichen magnetischen Werte sind jeweils: Sättigungsmagnetisierung $M_S = 100$ emu/g, Koerzitivfeldstärke $H_C = 550$ Oe.
- Verbundmagnete wurden im Elektromotor eines Fahrrades getestet und zeigen einen Leistungsabfall von etwa 25% gegenüber neu erzeugtem Rohmaterial
- Es ist möglich, Magnete in Elektromotoren, die eine Leistung von ca. 0,5T benötigen, wiederzuverwenden.
- Das 3D Drucken im „Freeformer“ war erfolglos, weil das Material sehr spröde ist. Weitere Tests sind mit einem modifizierten Polymer mit einer niedrigeren Viskosität geplant.
- Durch das Recycling können Magnete mehrmals verwendet werden – mindestens 4 Mal ohne größeren Verlust der magnetischen Eigenschaften.
- Weitere Forschung ist erforderlich, um die Struktur so zu optimieren, dass die Verluste an magnetischen Eigenschaften bei gleichzeitiger Verringerung von NdFeB reduziert werden.

Deutsche Bundesstiftung Umwelt £ An der Bornau 2 £ 49090 Osnabrück £ Tel 0541/9633-0 £ Fax 0541/9633-190
£ <http://www.dbu.de>

Inhaltsverzeichnis

Titelblatt	2
Projektkennblatt.....	3
Glossar und Verzeichnisse	10
Symbolverzeichnis	10
Chemische Zeichen.....	10
Abkürzungsverzeichnis	10
I. Einleitung.....	12
Zielsetzung	12
Problemstellung und aktueller Stand des Projektes.....	13
Die Herausforderungen in den verschiedenen Entwicklungsschritten.....	14
Manuelle/mechanische Demontage	14
Prinzip der Entmagnetisierung	14
II. Hauptteil.....	15
Mahlen und Oxidation	15
Mikroskopische Analyse	15
Rasterelektronen-Mikroskopie (REM)	16
Röntgendiffraktometrie (XRD).....	17
Chemische Zusammensetzung	19
Partikelgrößenanalyse	20
III. Material Herstellung	21
Compoundierung	21
Spritzgießen	22
IV. Materialcharakterisierung	23
Packungsdichte und Partikelverteilung	23
Füllgrad	24
Thermische Stabilität – TGA	25
Fließverhalten	27
Füllgradabhängiges Fließverhalten - Viskosität	27
Magnetische Eigenschaften.....	28
Demonstrator	31
V. Technisch-wirtschaftliche Bewertung	32
Wertstromdesign (VSD – Value Stream Managment)	32
VI. Fazit.....	35
Literaturverzeichnis.....	37

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: a) Neodymium Magneten in E-bike, b) Hergestellte Magneten mit unterschiedlichem Füllstoffanteil und Polymer Matrix	13
Abbildung 2: Schematische Darstellung des Projektes	13
Abbildung 3: Anforderungen an geeignete EntmagnetisierungsverfahrenHohe Flexibilität in der Graphik!!	14
Abbildung 4: Zerkleinerung mit der Scheibenschwingmühle, Siebtechnik	15
Abbildung 5: Magnetische Pulver nach 10, 15, 30 Sekunden Mahlen	15
Abbildung 6: NdFeB Vergrößerung x800.....	16
Abbildung 7: NdFeB nach Ätzen mit Nital Vergrößerung x700	16
Abbildung 8: Ergebnisse des Rasterelektronenmikroskops von RE-M-B magnetischen Pulver, mikroskopische Vergrößerung: x500	17
Abbildung 9: Ergebnisse des Rasterelektronenmikroskops von RE-M-B magnetischem Pulver –mikroskopische Vergrößerung: a) x2000, b) x10000- Restmagnetisierung	17
Abbildung 10: Ergebnisse des Rasterelektronenmikroskops von RE-M-B magnetischem Compound, 50 Vol.% Füllgrad mikroskopische Vergrößerung: a) x50, b) x3000.....	17
Abbildung 11: Röntgen- Pulverdiffraktogramm von NdFeB vor der Wärmebehandlung mit Hilfe dem Magnetfeld, definiert mit der Rietveld Methode	18
Abbildung 12: Röntgen- Pulverdiffraktogramm von NdFeB nach der Wärmebehandlung mit Hilfe des Magnetfeldes, definiert mit der Rietveld Methode	19
Abbildung 13: Darstellung der NdFeB-Partikelgröße	20
Abbildung 14: Darstellung der NdFeB-Partikelfraktion als Summenverteilung $Q_3(d)$	20
Abbildung 15: Mikroskopische Untersuchung der Partikelverteilung 40 Vol.% NdFeB in Polypropylen Matrix Vergrößerung x200	22
Abbildung 16: Mikroskopische Untersuchung der Partikelverteilung 60 Vol.% NdFeB in Polypropylen Matrix Vergrößerung x100	22
Abbildung 17: Verwendete Spritzgusswerkzeuge zur Herstellung von Probekörpern	23
Abbildung 18: Charakterisierung der Oberfläche und Form von NdFeB-Partikeln REM Vergrößerung x5000.....	23
Abbildung 19: Die vorliegende Summenverteilung $Q_3/\%$ von NdFeB Partikeln.....	24
Abbildung 20: Vergleich der nach dem Spritzguss thermogravimetrisch ermittelten Gewichtsanteile,aufgetragen über dem Volumenanteil der Füllstoffe	24
Abbildung 21: REM-Aufnahmen von NdFeB Magneten 70 Vol.% und Polypropylen nach Compondierung Vergrößerung a) x3000 b) x5000	25
Abbildung 22: REM-Aufnahmen von NdFeB Magneten 40 Vol.% und Polypropylen nach Compondierung Vergrößerung a) x1000, b) x3000	25
Abbildung 23: Thermische Stabilität von PP in Abhängigkeit vom NdFeB-Füllgrad auf den Thermoplastanteil normierte Thermogramme (TGA: Heizrate: 10°C/min, Atmosphäre: N ₂)	26
Abbildung 24: Thermische Stabilität von PP in Abhängigkeit vom NdFeB-Füllgrad, zeitliche Ableitung der Thermogramme zur Darstellung des Zersetzungsverhaltens anhand der Peaktemperatur (TGA: Heizrate: 10°C/min, Atmosphäre: N ₂).....	26
Abbildung 25: Darstellung der temperaturabhängigen Viskositätsverschiebung am Beispiel von PP+50Vol.% NdFeB. (Temperatur: 180,200,220,240°C, Geometrie: Platte/Platte, Durchmesser: 25mm, Abstand 2mm)	27
Abbildung 26: Beschreibung der experimentell ermittelten Viskositätsverläufe (Temperatur: 200°C, Geometrie: Platte/Platte, Durchmesser: 25mm, Abstand: 2mm), in Abhängigkeit vom Füllgrad	27
Abbildung 27: Füllgradabhängiger Schnittpunkt des Speicher- und Verlustmoduls von PP und PP+50Vol.% NdFeB (Temperatur 200°C, Geometrie: Platte/Platte, Durchmesser: 25mm, Abstand 2mm)	28
Abbildung 28: M(H) Abhängigkeit von NdFeB/PP Verbundwerkstoffen mit einem unterschiedlichen Magnetpulvergehalt bei Raumtemperatur.....	29
Abbildung 29: Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung für NdFeB/PP-Verbundwerkstoffe	29
Abbildung 30: Die Abhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung von den Proben mit 30, 50 und 70 Vol.% von NdFeB.....	30
Abbildung 31: E-Bike mit eingebauten recycelten Magneten	31
Abbildung 32: IST- Wertstrom des Recyclingprozesses von Magneten	33
Abbildung 33: SOLL-Zustand mit Vorschlägen zur Verbesserung der Organisation des analysierten Produktionsprozesses	34

Abbildung 34: Der zukünftige Prozess mit eingeführter Verbesserung in der Organisation des analysierten Produktionsprozesses 35

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung der angewendeten Materialien	20
Tabelle 2: Dosierung Knetter Polypropylen (PP)	21
Tabelle 3: Dosierung Knetter Polyamid (PA)	21
Tabelle 4: Verwendete Spritzgussparameter	22
Tabelle 5: Tabellarische Zusammenfassung der magnetischen Ergebnisse.....	30

Begriffsverzeichnis

Glossar und Verzeichnisse

Symbolverzeichnis

\AA	Ångström, $1 \text{\AA} = 0,1 \text{nm} = 10^{-10} \text{m}$
B	Remanenz
H	Magnetische Koerzitivfeldstärke
T	Temperatur
T_{Curie}	Curie-Temperatur
x	Partikeldurchmesser

Chemische Zeichen

B	Bor
Co	Cobalt
Dy	Dysprosium
Nd	Neodymium
Ni	Nickel
Fe	Eisen
Sm	Samarium
HCl	Chlorwasserstoff
H_2O	Wasser
NdCl_3	Neodym(III)-chlorid
NdFe	Neodym-Eisen
NdFeB	Neodym-Eisen-Bor
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	Neodym-Eisen-Bor
NdO	Neodym-oxide
$c - \text{Nd}_2\text{O}_3$	Neodym(III)-oxid Kubisches Kristallsystem
$h - \text{Nd}_2\text{O}_3$	Neodym(III)-oxid Hexagonales Kristallsystem
$\text{Nd}(\text{OH})_3$	Neodymium Hydroxide
Fe_3O_4	Eisen Oxid
Fe_3O_3	Eisen Oxid

Abkürzungsverzeichnis

HDD	hard disk drive
RE	rare earths
SEM	scanning electron microscope
SE	Seltene Erden

Zusammenfassung

Seltene Erden-Elemente (REE) werden aufgrund ihrer technologischen Bedeutung und geopolitischen Versorgungskriterien als kritische Metalle eingestuft. Sie werden in einem breiten Spektrum von Anwendungen eingesetzt, einschließlich der Herstellung von Magneten, Batterieelektroden, Katalysatoren und Polierpulver. Viele dieser Anwendungen sind wichtig für die sog. „grünen“ Technologien. Dauermagneten sind hinsichtlich der Marktgröße die wichtigste Anwendung insbesondere für Neodym-, Praseodym-, Dysprosium- und Terbium-Magnete, die in NdFeB-Magneten verwendet werden. Die Nachfrage nach Seltenerdelementen für die Herstellung von Magneten nimmt zu und es wird erwartet, dass sich dieser Trend in den kommenden Jahren fortsetzt. Um die mit der Nachfrage verbundenen Risiken zu verringern, wurden Maßnahmen zur Entwicklung von Recyclingtechnologien zur Wiederverwendung von NdFeB aus Magneten ergriffen. Während der industrielle NdFeB-Schrott bereits zurückgewonnen wird, ist das Recycling von Magneten aus Altprodukten noch weitergehend auf Labor- und Pilotprojekte beschränkt. Der folgende Abschlussbericht stellt die Ergebnisse der Materialanalyse vor, die die Möglichkeit bestätigen, magnetische Materialien durch die Verwendung einer Polymermatrix zu recyceln.

Im Spritzgussverfahren wurden Magnete auf der Basis von Polymermatrix und harten NdFeB-Partikeln hergestellt. Mittels chemischer und mikroskopischer Analysen wurde die chemische Zusammensetzung der verfügbaren Magnete aus Elektro- und Elektronikgeräten untersucht. Die erste Anforderung war die Verwendung gemischter Magnete, wie sie von Unternehmen aus dem Elektronik-Recycling verkauft werden.

Die thermischen und viskosen Eigenschaften wurden in Abhängigkeit von der Größe und Konzentration der magnetischen Partikel untersucht. Diese Arbeit beschreibt den Einsatz der rheologischen Analyse zur Bestimmung des Mischungsgrades und der thermischen Stabilität von polymergebundenen Magneten. Die magnetische Analyse wird in Abhängigkeit vom Volumenanteil (%) des Magnetpulvers durchgeführt. Die Erhöhung des NdFeB-Pulvergehalts führt zu verbesserten magnetischen Eigenschaften, hauptsächlich der Remanenz. Die Erfahrung hat jedoch gezeigt, dass mit zunehmendem Pulvergehalt der Grad der Magnetorientierung abnimmt. Die Form und Größe der Pulverpartikel beeinflussen auch die Eigenschaften der im Spritzgussverfahren hergestellten Magneten. Die Partikel in Form von unregelmäßigen Flocken haben eine relative starke mechanische Verbindung mit der Matrix. Während des Spritzgussverfahrens werden die Flockenpulver so positioniert, dass ihre Ebene senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Materials in der Form liegt. Auf der Grundlage einer umfangreichen Analyse wurden die optimalen Prozessparameter und die maximalen Einspritzmöglichkeiten des verwendeten Materials vorgestellt. Ein Demonstrator, bestehend aus einem Elektromotor eines E-Bikes, wurde gebaut und die maximale Leistung, die von den Magneten aus dem Recycling erreicht werden kann, wurde gemessen.

Die Nachfrage nach NdFeB-Magneten in Motoranwendungen wächst und wird in den nächsten Jahren voraussichtlich noch zunehmen. Vor allem die Nachfrage nach E-Bike und E-Autos gewinnt an Bedeutung. Infolgedessen wird die Nachfrage nach schweren Seltenen Erden steigen, was die Entwicklung von Recyclingsystemen für diese Materialien erforderlich macht.

Dank der Finanzierung des Projektes AZ34799/01-21/0 durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt konnte eine Reihe von Analysen durchgeführt werden, die die Grundlage für die Weiterentwicklung der vorgestellten Technologie bilden. Dies trug dazu bei, dass sich Unternehmen, die Elektromotoren herstellen, verstärkt für das Recyclat interessieren. Weitere Arbeiten in dieser Richtung sind mit einem größeren Konsortium geplant, damit die Technologie auf dem industriellen Markt eingesetzt werden kann.

I. Einleitung

Das Projekt wurde durch die Deutsche Bundesstiftung für Umwelt finanziert und dauerte vierundzwanzig Monate in einem Zeitraum vom 20.11.2018 bis 20.11.2020. In dieser Zusammenfassung wird die gesamte Arbeit vorgestellt. Das Projekt ist in Deutschland an der Technischen Universität Clausthal realisiert worden.

Seltene Erden sind von höchster strategischer Bedeutung in der Hightech-Industrie und derzeit kaum bis gar nicht substituierbar. Damit ergeben sich hier v.a. Risiken durch Versorgungsengpässe, was demzufolge große Auswirkungen auf die industrielle Hochtechnologie haben kann, wie z.B. Herstellung von Smartphones, Flachbildschirmen und Energiesparlampen, auch in Audiogeräten, Festplatten, zur Produktion von Hybridautos, E-bikes und Windenergieanlagen.

Im Jahr 2018 hat China eine unangefochtene Monopolstellung und ist sich seiner Machtposition bewusst. Das Hauptziel Chinas ist es, die eigene weiterverarbeitende High-Tech-Industrie zu fördern. In der Nähe der Minen der Inneren Mongolei hat China beispielweise damit begonnen ein „Silicon Valley for Rare Earth“ aufzubauen. Dies ist eine Sonderwirtschaftszone mit dem Namen „Baotou National Rare Earth High-Tech Industrial Development Zone“ mit dem Ziel, mehr verarbeitende High-Tech-Industrie an dem Standort anzusiedeln.

Insgesamt besaßen Anfang 2020 rund 29,9 Millionen Haushalte Fahrräder oder Elektrofahrräder. Das entsprach rund drei Vierteln (78,8 %) aller Haushalte in Deutschland. Auch in der Zukunft wird von einer anhaltenden Steigerung des Absatzes ausgegangen.

Jedes dieser E-Bikes kommt als potenzielle Anwendung für die recycelten Magnete in Frage. Das große Potential auf dem Markt für E-Bikes ist jedoch in zweierlei Hinsicht von hoher Bedeutung. Zunächst kann bereits der Motor eines neu produzierten Fahrrades aus den recycelten Magnetmaterialien bestehen. Darüber hinaus liefern sie am Ende ihrer Lebensdauer neues Magnetmaterial für das Recycling. Bereits aus E-Bikes mit herkömmlichen Magneten kann so ersten Abschätzungen zufolge bis 2030 eine EU-weite potenzielle NdFeB-Magnetmenge von mehreren Tausend Tonnen aufkommen.

Die Nachfrage nach NdFeB Magneten ist in den letzten Jahren gestiegen, und es wird erwartet, dass dies auch in Zukunft der Fall sein wird. Die Magnete sind eine entscheidende „Zutat“ in vielen grünen Technologien wie Elektromobilität, Hybridfahrzeugen, Windturbinen und vielen anderen Motoranwendungen. Infolgedessen wird erwartet, dass die Verfügbarkeit von EOL-Magnetschrott (end-of-life) in kommenden Jahren zunehmen wird, und es wird davon ausgegangen dass die Sekundärversorgung eine bedeutende Rolle in der Versorgung spielen kann. Der Hauptgrund dafür, dass das Recycling von Magneten in den letzten Jahren zunehmend an Aufmerksamkeit gewonnen hat, ist das wahrgenommene Risiko von Lieferengpässen oder Preisschwankungen für diese Elemente, die für Industrieakteure außerhalb Chinas, dem Hauptproduzenten von SE auf dem Weltmarkt, ein Problem darstellen. Recycling wird als eine mögliche Strategie zur Diversifizierung des Angebots an Seltenen Erden angesehen. In dieser Arbeit wird eine umfangreiche Analyse für Recyclingsystem von Neodymium Magneten vorgestellt.

Zielsetzung

Das Ziel des Projekts ist es, ein Recyclingverfahren für Neodymium-Eisen-Bor Magneten (NdFeB) aus Generatoren von Windkraftanlagen, Elektromotoren oder Elektroschrott zu entwickeln. Zu diesem Zweck werden die Magneten fein gemahlen und das so gewonnene Partikelsystem in ein thermoplastisches Polymer eingearbeitet, um aus diesem Recyclingmaterial spritzgießfähige magnetische Compounds für den Markt zu gewinnen. Mit diesem Ansatz wird es gelingen, geschlossene Recyclingstrategien anzubieten, die den europäischen Markt befähigen, kostbare, begrenzt verfügbare Ressourcen wieder in den Kreislauf einzugliedern.

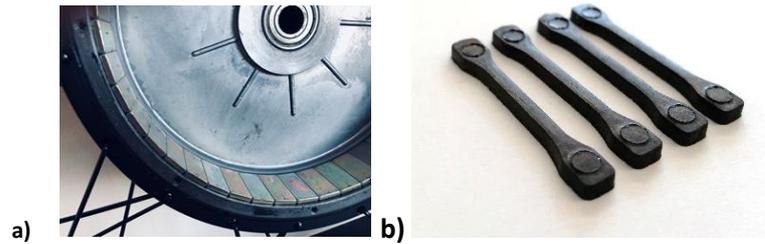


Abbildung 1: a) Neodymium Magneten in E-bike, b) Hergestellte Magneten mit unterschiedlichem Füllstoffanteil und Polymer Matrix

Der Prozess besteht aus drei Phasen. Zuerst wird eine allgemeine Materialuntersuchung, Mikroskopische Analyse, Rasterelektronen-Mikroskopie (REM Analyse), Röntgenspektroskopie (XRD), Chemische Zusammensetzung von gebrauchten NdFeB durchgeführt. Die zweite Phase befasst sich mit der Compoundierung des magnetischen Pulvers (von alten Festplatten und Elektromotoren) mit entsprechenden Kunststoffen z.B. PA, PP. Gleichzeitig wird die praktische Durchführung verschiedener Recyclingtechnologien und deren Optimierung durchgeführt. Aus den Ergebnissen soll abschließend ein Recyclingkonzept für magnetische Materialien abgeleitet werden. Die schematische Darstellung des Projektes ist in Abbildung 2 zu erkennen.

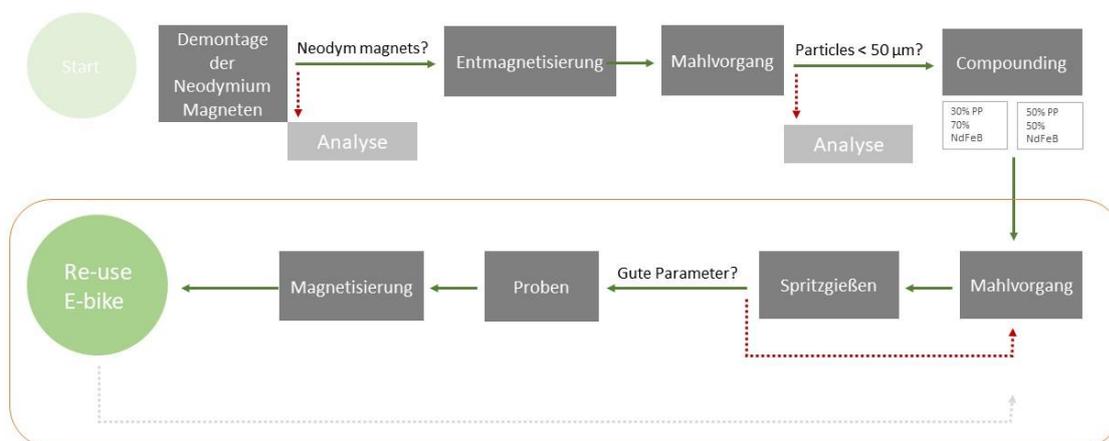


Abbildung 2: Schematische Darstellung des Projektes

Problemstellung und aktueller Stand des Projektes

Mit der fortschreitenden Zivilisation und Globalisierung steigt die Anzahl von benötigten elektronischen Geräten und Systemen. Dies hat zur Folge, dass die moderne Gesellschaft immer mehr abhängig von dieser Elektronik wird. Dieser Zustand erhöht einerseits das Wirtschaftswachstum und den Lebensstandard, andererseits führt es ebenso zu massiven Entsorgungsproblemen der alten Geräte. Heutzutage wird mehr und mehr auf die umweltbewusste Herstellung geachtet, nichts desto trotz überwiegt die Problematik des Recyclings und Abfallentsorgung von Metallen und verbundenen Kunststoffen mit den Seltenen Erden. Im Gegensatz zum Kunststoffrecycling, das in den vergangenen Jahren stetige Fortschritte gemacht hat, braucht man für das Recycling von Seltenen Erden moderne und effektivere Technologien. Die Experten stehen demzufolge vor einer neuen Herausforderung, welche die Umsetzung moderner Recyclingprozesse von magnetischen Materialien beinhaltet. Eine wichtige Anforderung zur Einführung solcher umweltfreundlichen Verfahren sind die Finanzierbarkeit und eine bessere Energiebilanz. Die großen Mengen an produziertem Abfall von der Bevölkerung erfordert mehr denn je eine effizientere Wiederaufbereitung und -verwendung von Rohstoffen.

Die Herausforderungen in den verschiedenen Entwicklungsschritten

Manuelle/mechanische Demontage

Für die Demontage der Magnete wurden verschiedene Techniken getestet. Die Magnete bleiben bei dieser Form der Demontage magnetisiert, was weitere Bearbeitungsschritte unter Umständen erschwert. Generell muss davon ausgegangen werden, dass eine thermische Entmagnetisierung der Magnete vor der Weiterbehandlung erforderlich ist. Die Erkenntnisse dieser Demontageversuche dienten als Grundlage für die Entwicklung der automatisierten Demontagevorrichtung.

Prinzip der Entmagnetisierung

Zur Entmagnetisierung wurde das magnetische Material in einem Ofen auf eine Temperatur oberhalb der Curie-Temperatur erhitzt oder durch das Aussetzen in einem externen Magnetfeld. Klebstoffe und andere organische Stoffe müssen vor der Entmagnetisierung durch Erhitzen entfernt werden, um die Bildung von Kohlenwasserstoff-kontaminierenden Dämpfen zu vermeiden. Unter Berücksichtigung der mehrphasigen Struktur der Magnete und der hohen Affinität von Neodym zu Sauerstoff wurde die Vorbereitung der Materialien in einer Edelgasatmosphäre (Ar) durchgeführt.

Die verschiedenen Anforderungen an die Entmagnetisierungsprozesse sind in Abbildung 3 zu erkennen. Als Beispiel kann hier ein klassischer Muffelofen angeführt werden, in den bei geeigneter Größe der Rotor selbst und natürlich auch die Einzelmagnete gelegt werden können.



Abbildung 3: Anforderungen an geeignete Entmagnetisierungsverfahren

Das Entmagnetisieren ist über eine Vielzahl thermischer Verfahren möglich. Die spezifische Curie-Temperatur für die untersuchten $NdFeB$ -Magnete ($T_{Curie}(NdFeB)$) beträgt ca. $350^{\circ}C$.

Eine Variante zum Erreichen der Curie-Temperatur stellt die Konvektion und Wärmeleitung dar. Die Magneten oder auch ganze Rotoren können in Öfen über Konvektion und Wärmeleitung auf $350^{\circ}C$ erwärmt werden.

II. Hauptteil

Mahlen und Oxidation

Für die Laborversuche werden die Magnete unter Argonatmosphäre gemahlen. Das Pulver ist anschließend in einer Stahlschüssel (Abbildung 4) gezielt vorbereitet, um ein homogenes Ausgangsmaterial für die Versuche zu erzeugen (Abbildung 5). Die Magnetlegierung neigt im pulverförmigen Zustand aufgrund der metallischen Seltenerdelemente zur Selbstentzündung.



Abbildung 4: Zerkleinerung mit der Scheibenschwingmühle, Siebtechnik



Abbildung 5: Magnetische Pulver nach 10, 15, 30 Sekunden Mahlen

100kg Abfall-Magnete sind mit den üblichen Fertigungseinrichtungen (Scheibenschwingmühlen/ Kugelmühlen) zu einem Feinpulver zerkleinert. Das Pulver wurde analysiert und mit Kunststoff verbunden.

Mikroskopische Analyse

Die magnetischen Eigenschaften von $NdFeB$ hängen von ihrer chemischen Zusammensetzung und Technologie ab. $NdFeB$ -Typ-Magnete bestehen aus drei Phasen: eine ferromagnetische $Nd_2Fe_{14}B$ (Phase Φ) - 85% des Volumenanteils, Bor Phase (Phase η) - 3% Neodym $NdFe$ Phase (Phase n) -12%. Neodym-Magnete sind mehrphasig strukturiert. Das zeigt Abbildung 6 und 7.

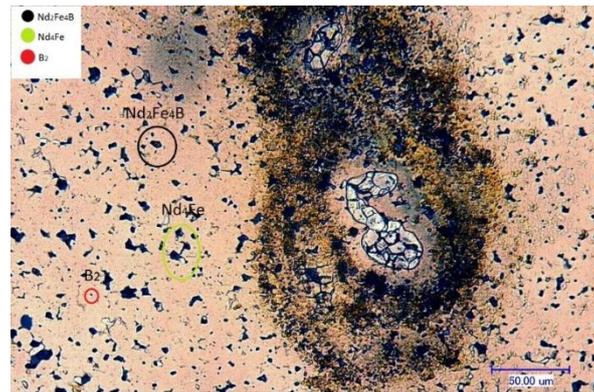


Abbildung 6: NdFeB Vergrößerung x800

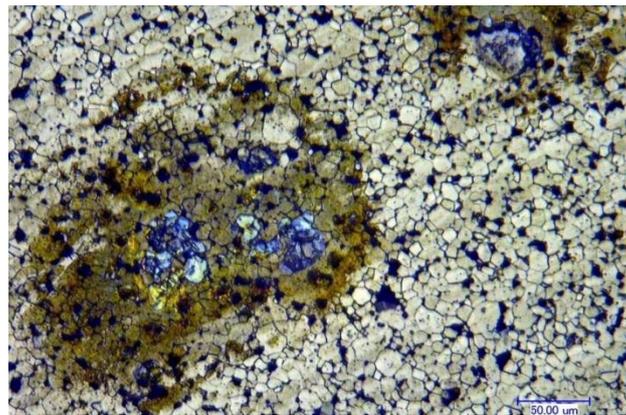


Abbildung 7: NdFeB nach Ätzen mit Nital Vergrößerung x700

Rasterelektronen-Mikroskopie (REM)

Nach einem Mahlprozess liegt ein einsatzfertiges Pulver in Partikelgrößen von 20 μm bis 320 μm vor, welches aus einem magnetisch isotropen Konglomerat kleiner NdFeB-Kristalle mit Kristallgrößen zwischen 50 und einigen 100 Nanometern besteht. Dieses mikrokristalline Gefüge ist für die hohe magnetische und chemische Stabilität des Werkstoffes verantwortlich. Ergebnisse von REM Untersuchungen (Abbildung 8, 9, 10) zeigen fein gemahlene Pulver. Der Werkstoff wird nach der chemischen Reaktion durch Mahlprozesse in der Scheibenschwingmühle zu Pulver unterschiedlicher Korngrößen zerkleinert. Dabei sind die Korngrößen auf die Art der zu fertigenden Magnetmodifikation abzustimmen. Für die Herstellung magnetisch anisotroper, kunststoffgebundener Hartferritmagnete werden einkristalline, magnetisch richtfähige Pulverpartikel mit Korngrößen um 200 μm benötigt.

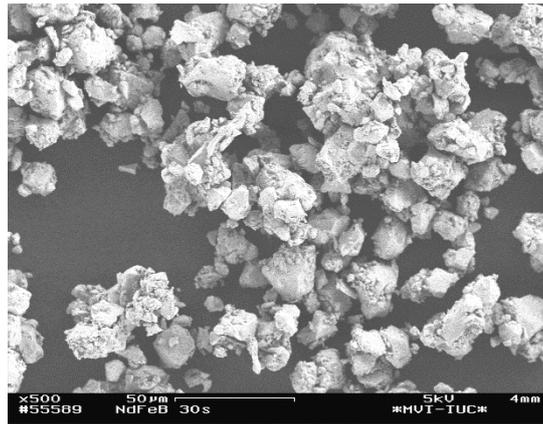


Abbildung 8: Ergebnisse des Rasterelektronenmikroskops von RE-M-B magnetischen Pulver, mikroskopische Vergrößerung: x500

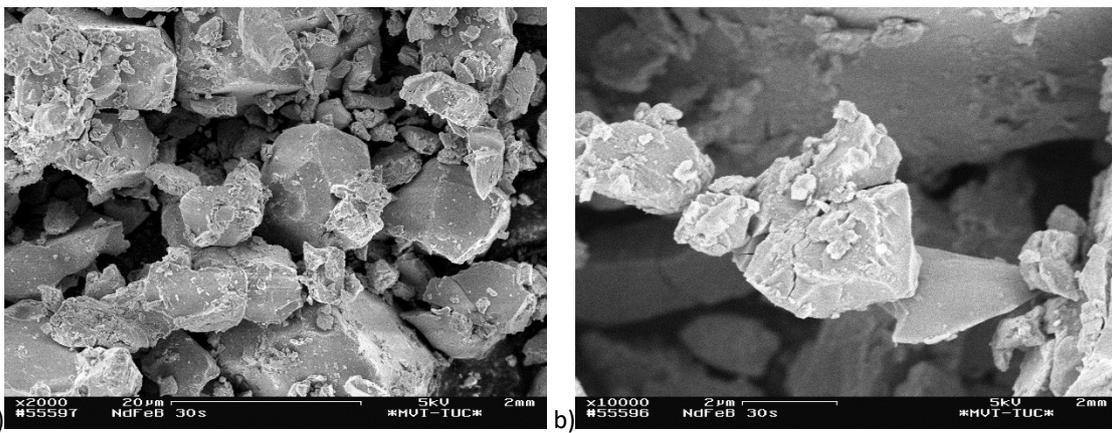


Abbildung 9: Ergebnisse des Rasterelektronenmikroskops von RE-M-B magnetischem Pulver –mikroskopische Vergrößerung: a) x2000, b) x10000- Restmagnetisierung

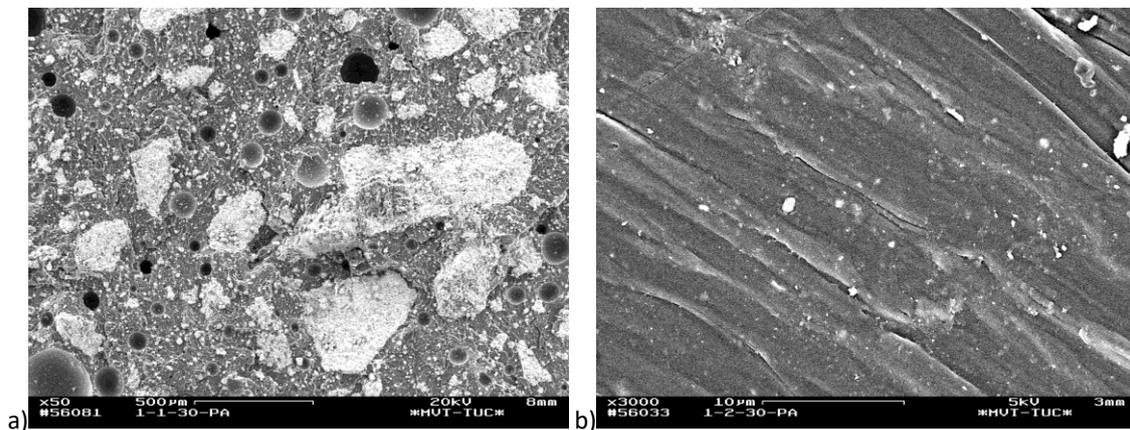


Abbildung 10: Ergebnisse des Rasterelektronenmikroskops von RE-M-B magnetischem Compound, 50 Vol.% Füllgrad mikroskopische Vergrößerung: a) x50, b) x3000

Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Röntgen-Pulverdiffraktometrie (XRD) zeigte eine anfängliche Zunahme des Anteils der amorphen Phase und gleichzeitig eine Abnahme des Anteils der hartmagnetischen Phase. Nach einiger Zeit stellt sich der Anteil der amorphen Phase ein, aber der Anteil von Fe wird erhöht in der amorphen Phase. In der Legierung ist auch ein geringer Anteil der paramagnetischen Phase enthalten. Die Tatsache, dass Fe erst dann erscheint, wenn sich der Gehalt (die Menge) der amorphen Phase stabilisiert hat, ist ein Signal für eine zweistufige Reaktion. Aus der Phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ wird zunächst eine amorphe Phase α_1 gebildet, in der zweiten Phase eine weitere amorphe Phase

α_2 und aus dieser Phase wird Fe gebildet. Nach dem Erhitzen ist auf dem Diffraktogramm des erhaltenen Pulvers nur ein stark verbreiteter Peak in der Position Fe- α zu beobachten.

Auf der Abbildung 11 sieht man die schwarzen Punkte und blaue Linien, die entsprechen dem beobachteten Muster. Die rote Linie zeigt die Differenz zwischen beobachteten und berechneten Daten. Die schwarzen Balken zeigen die theoretischen Bragg-Positions der NdFeB-Phase und der sekundären Phase α -Fe (unten). Im unteren Teil der Grafik wird das Diagramm zur Interpretation der XRD-Ergebnisse sowie eine quantitative Beschreibung der beobachteten Phasen vorgestellt.

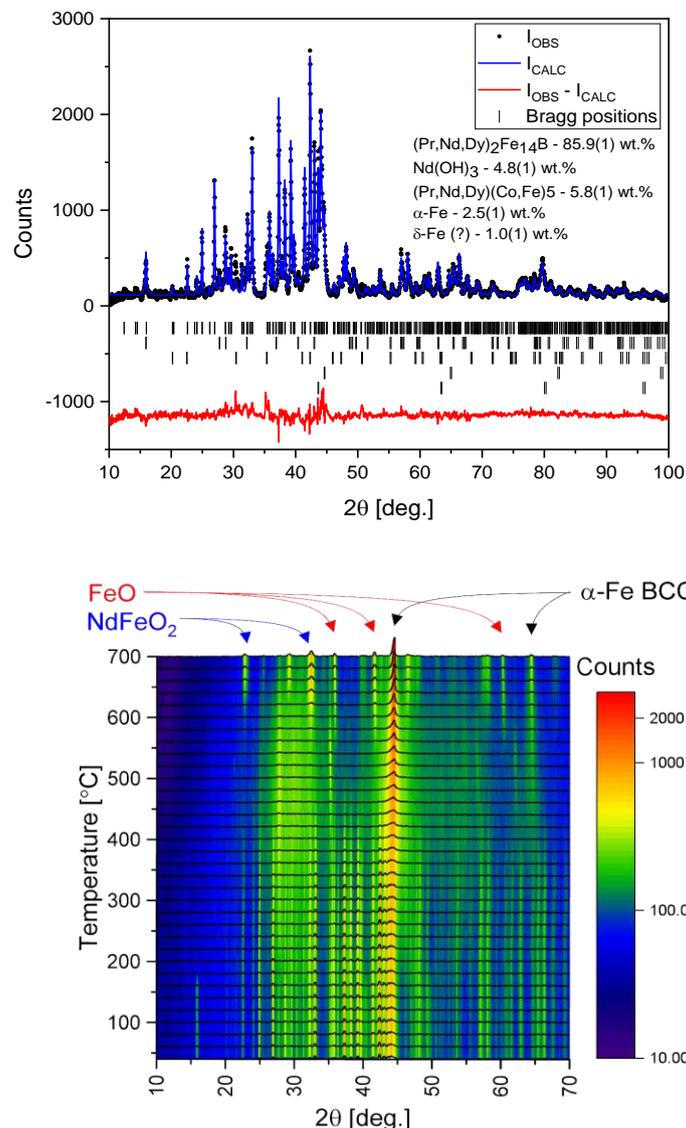


Abbildung 11: Röntgen- Pulverdiffraktogramm von NdFeB vor der Wärmebehandlung mit Hilfe dem Magnetfeld, definiert mit der Rietveld Methode

Die Erhitzung der gemahlene Phasenmischung aus Nd-Fe-B Legierung führt zur Kristallisation. Die Beugung von Röntgenstrahlen zeigt, abgesehen vom Fe- α -Peak, die Existenz von NdFeO $_2$ -Phasenpeaks. Ihre Breite hängt von der Glüh Temperatur ab. Untersuchungen der Phasenzusammensetzung von Pulvern, die bei unterschiedlichen Temperaturen geglüht wurden, deuten darauf hin, dass die Kristallisation oberhalb 400 C° beginnt. Zu diesem Zeitpunkt beginnt die NdFeB-Phase zuzunehmen, während die amorphe Phase abnimmt. Erst bei Temperaturen über 500 C° verstärken sich diese Phänomene und der Fe-Phasen-Gehalt nimmt zu.

Die durch mechanisches Mahlen gewonnenen Materialien haben kleinere Körner und eine homogenere Korngrößenverteilung. Koerzitivfeldstärke und Remanenz der mit dieser Methode gewonnenen Pulver waren im

gesamten Bereich der untersuchten Temperaturen höher als die des Pulvers, das der mechanischen Synthese auf der Grundlage der Literatur [Miao, 1996] im Vergleich untergezogen wurde.

Zusätzlich wurde durch die geringe Breite der einzelnen Reflexe bei der geglähten Probe ein Unterschied zu den nicht geglähten Proben deutlich. Daraus folgt, dass die Kristallitgröße deutlich gestiegen ist, das zeigt die Abbildung 12. Im unteren Teil der Grafik wird das Diagramm zur Interpretation der XRD-Ergebnisse sowie eine quantitative Beschreibung der beobachteten Phasen vorgestellt.

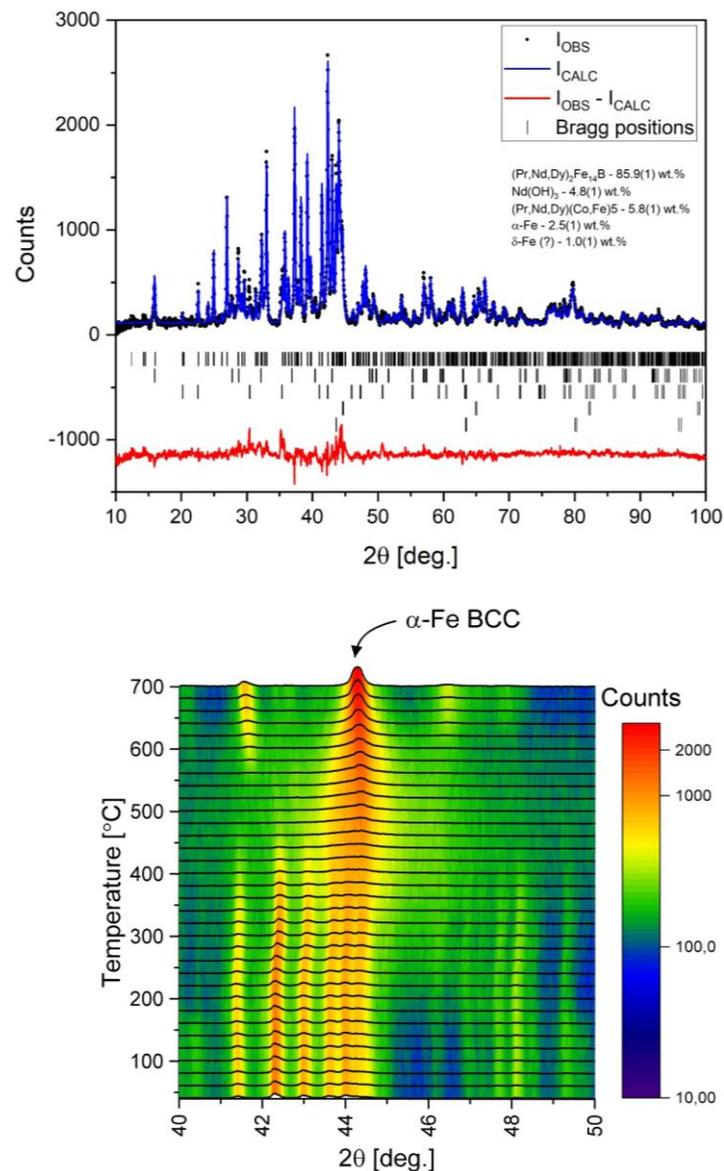


Abbildung 12: Röntgen- Pulverdiffraktogramm von NdFeB nach der Wärmebehandlung mit Hilfe des Magnetfeldes, definiert mit der Rietveld Methode

Chemische Zusammensetzung

Durch die Analyse der chemischen Zusammensetzung wurde die detaillierte Analyse des Inhalts einzelner Elemente erhalten. Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse der Analyse der chemischen Zusammensetzung der RE-MB-Legierung, sie zeigen an, dass die getesteten Neodymmagnete neben der Basenlegierungskomponente Neodym (ca. 24%) durch das Vorhandensein anderer Seltenerdelemente wie Dy (ca. 6%) und Pr sowie Tb charakterisiert war, während die Fe-Substituenten in den getesteten Legierungen auch Co, Al, Pb, Cu und andere sind. In dem getesteten Material identifiziert RE = Nd, Dy, Pr, Tb und M = Fe, Co, Al, Pb, Cu.

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung der angewendeten Materialien

Chemical composition	Content [%]	Chemical composition	Content [ppm]
B	0,88	Al	3301
Co	1,03	Ca	129
Dy	5,37	Cr	116
Fe _{ges}	62,06	Cu	985
Fe _{met}	59,29	Mn	291
Nd	23,56	Pb	1729
Pr	0,81		
Tb	0,12		

Partikelgrößenanalyse

Im nächsten Schritt der Materialuntersuchung folgt die Partikelgrößenanalyse mittels Laserbeugungssensor mit offener Messzone von Nassdispergiern zur Partikelgrößenanalyse.

Die Pulver wurden untersucht, um Form, Größe und Morphologie zu bestimmen. Die Morphologie der nach dem Zerkleinerungsverfahren erhaltenen Pulver hat einen erheblichen Einfluss auf die technologischen Eigenschaften von Pulvern. Die Analyse wurde unter Verwendung eines Laserdiffraktometers im Teilchenbereich von 0,1 Mikrometer bis 800 Mikrometer durchgeführt. Das Messelement wurde in die Fourier-Ebene (Brennweitenlinsen) von Sensoren (Detektoren) gesetzt, um die Lichtintensität in den Polarkoordinaten bei einer hohen Auflösung zu messen. Eine Analyse der Umwandlung von Bildern erkennt wiederholt Körner, auch wenn die Regelmäßigkeit nicht mit dem bloßen Auge erkennbar ist. In dieser Analyse geben die gleichen Körner die charakteristischen Streifen oder Punkte, und ihre Intensität ist proportional zum Inhalt. Beim Mahlen von drei Gruppen von Pulvern wurde eine Granulation (abhängig von der Mahlzeit) erhalten, zeigt Abbildung 13 und 14.

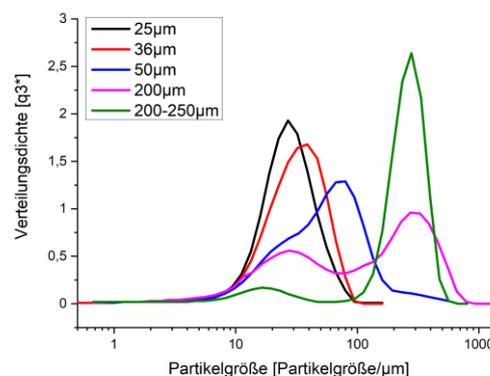
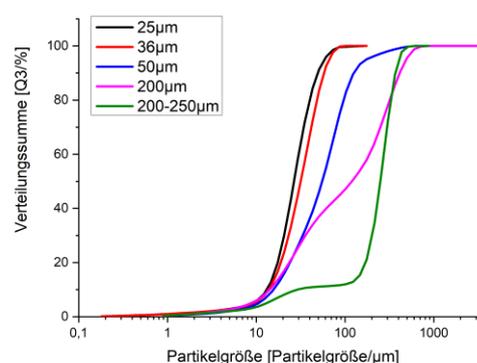


Abbildung 13: Darstellung der NdFeB-Partikelgröße

Abbildung 14: Darstellung der NdFeB-Partikelfraktion als Summenverteilung $Q_3(d)$

Der Unterschied in der Größe des erhaltenen Pulvers ist auf jeden Fall spürbar, trotz des geringen Unterschieds der Mahlzeitdauer. Dies ist die Startanalyse zur Bestimmung von Eigenschaftsmerkmalen wie sich beispielhaft die Magnetfeldstärke in Abhängigkeit von der Partikelgröße verändert.

III. Material Herstellung

Compoundierung

Das erzeugte Pulver kann grundsätzlich in verschiedenen Prozessschritten weiterverarbeitet werden. Die hier angestrebte Compoundierung mittels eines Kneters hat den Vorteil, dass für die Forschung ausreichende Kleinstmengen von Material reproduzierbar sind und verarbeitet werden können. Ein Scale up auf die Extrusionsverarbeitung ist ebenfalls möglich.

Als thermoplastische Matrixwerkstoffe wurden teilkristallines Polypropylen (PP) und Polyamid (PA) aufgrund ihrer unterschiedlichen industriellen Verwendungshäufigkeit in unterschiedlichen Enduse- Bereichen ausgewählt. Hierbei handelt es sich um Massenkunststoffe/Engineering- Materials, die als Standard-Spritzgusstypen eingesetzt und häufig als Matrixmaterialien für Compounds genutzt werden. Mehr als ein Drittel der Bauteile im Automobilbereich wird auf Basis PP hergestellt. Der hohe Elastizitätsmodul und der günstige Rohstoffpreis der Homopolymere prädestiniert diese PP-Formmassen für den Einsatz in der Automobilindustrie. Für das Projekt ist es ebenfalls unabdingbar, dass die Materialien dauerhaft zwischen 0°C und 100°C verwendet werden. Die Matrixmaterialien sind entsprechend auszuwählen, bzw. in der Mischung zu additivieren. Die Definition der maximalen Füllgrade bis zum Verlust der thermoplastischen Fließfähigkeit wird durch eine schrittweise Erhöhung des Füllgrades erarbeitet. Für die Compoundierung der bereits untersuchten Materialien wurde ein Messkneteter von PolyLab Rheo-mix 600p, Thermo Haake GmbH, Karlsruhe, Deutschland mit der in Tabelle 2 gezeigten Parametrierung verwendet.

Tabelle 2: Dosierung Kneteter Polypropylen (PP)

Basispolymer	Dosierung Kneteter				
	Polypropylen	Dichte, g/cm ³ 0,9			Füllstoff RE-MB
Füllgrad, Vol.%	30	40	50	60	70
Masse Füllstoff, g	78,13	84,57	89,16	92,50	95,05
Masse Polymer, g	21,88	15,43	10,84	7,50	4,95
Volumen Füllstoff	10,04	11,04	12,0	12,5	12,8
Mischdichte, g/cm ³	2,85	3,50	4,15	4,80	5,45
Mischvolumen cm ³	35,09	28,57	24,10	20,83	18,35

Ziel ist insbesondere ein für die 3 D- Druck- Technologie „Freeformer“ verarbeitbares Compound herzustellen, wobei die Kopplung dieser beiden Technologien noch nicht Stand der Wissenschaft oder Technik ist. Dafür ist das Compound aus Polyamid vorbereitet.

Tabelle 3: Dosierung Kneteter Polyamid (PA)

Basispolymer	Polyamid	
	Dichte, g/cm ³ 1,04	Füllstoff RE-MB Dichte, g/cm ³ 7,4
Füllgrad, Vol.%	40	50
Masse Füllstoff, g	82,59	87,68
Masse Polymer, g	17,41	12,32
Volumen Füllstoff	11,2	11,8
Mischdichte, g/cm ³	3,58	4,22
Mischvolumen cm ³	27,90	23,70

Dabei haben Thermoplast/Partikel-Wechselwirkungen sowie Partikelform, -größe und -größenverteilung einen entscheidenden Einfluss auf die maximal erzielbaren Füllgrade und die daraus resultierenden Materialeigenschaften. Die Fließfähigkeit der thermoplastischen Schmelzen und die Agglomerationsneigung der Partikel beeinflussen das homogene Einmischen der Füllstoffpartikel in die Thermoplastmatrix maßgeblich. Die gleichmäßige Verteilung der Partikel ist für ein homogenes Eigenschaftsprofil des Materials jedoch entscheidend und ist in der Abbildung 15, 16 vorgestellt. In diesen Abbildungen zeigt sich, dass die Partikelgrößenverteilung noch recht unregelmäßig ist- es zeigen sich recht viele große Partikel. Allerdings zeigt sich auch, dass die Verteilung der Partikel homogen ist und keine Agglomeration sichtbar ist.

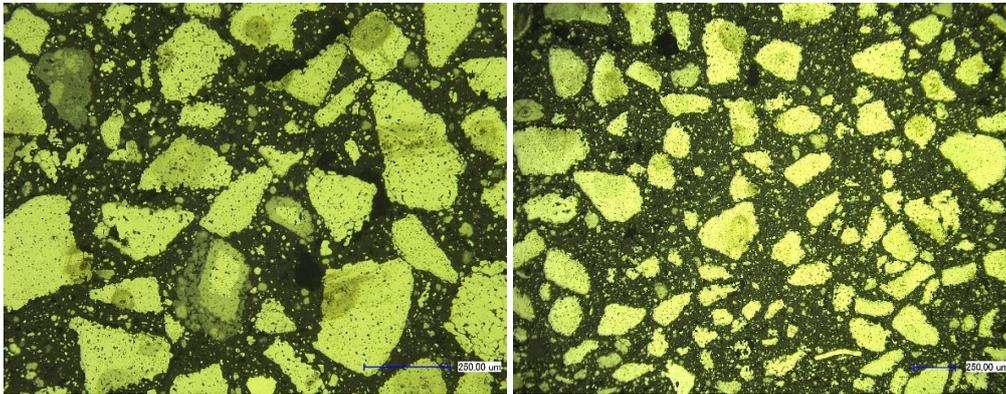


Abbildung 15: Mikroskopische Untersuchung der Partikelverteilung 40 Vol.% NdFeB in Polypropylen Matrix Vergrößerung x200

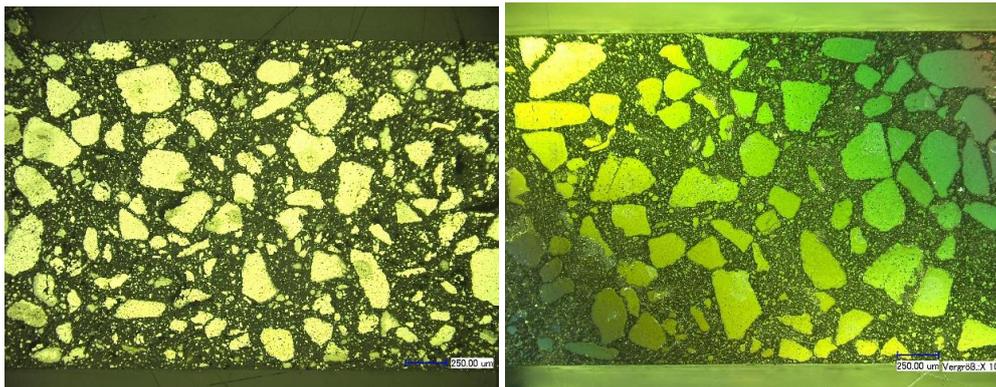


Abbildung 16: Mikroskopische Untersuchung der Partikelverteilung 60 Vol.% NdFeB in Polypropylen Matrix Vergrößerung x100

Spritzgießen

Die zuvor compoundingierten und anschließend granulierten Compounds werden erneut konditioniert und mittels einer vollhydraulischen Spritzgießmaschine – ARBURG Allrounder 220C, Lossburg, welche am PuK zur Verfügung steht, zu Probengeometrien (Prüfkörpergeometrie: Zugstäbe nach ISO 527), verarbeitet. Die verwendeten Spritzgussparameter sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: Verwendete Spritzgussparameter

Parameter	Einheit	PP	PA
Düsentemperatur	°C	200	220
Werkzeugtemperatur	°C	80	100
Spritzdruck	bar	1000-1500 ⁸	1000-1500 ⁸
Einspritzgeschwindigkeit	m/min	22	22
Nachdruck	bar	800-1200 ⁸	800-1200 ⁸
Nachdruckzeit	s	5	5

Um den Einfluss des gesamten Volumenanteils der magnetischen Partikel und des mittleren Partikeldurchmessers auf die Compouneigenschaften zu ermitteln, werden insgesamt fünf Magnetfüllstoffe der NdFeB-Partikel hergestellt und ausgewählt, mit magnetischem Füllstoffanteil von 30Vol.% bis 70Vol.%. Des Weiteren wurden zur analytischen Nachweisführung des Einflusses der Partikel auf die Materialeigenschaften unterschiedliche Spritzgusswerkzeuge verwendet, wie in Abbildung 17 vorgestellt.

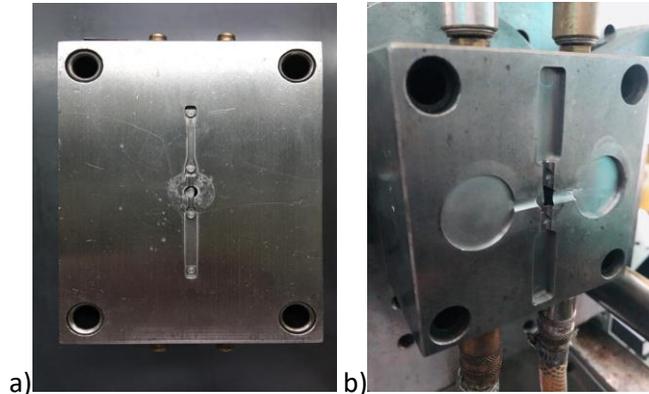


Abbildung 17: Verwendete Spritzgusswerkzeuge zur Herstellung von Probekörpern

IV. Materialcharakterisierung

Packungsdichte und Partikelverteilung

Die maximale Packungsdichte von partikelgefüllten Materialien ist entscheidend von der Partikelgrößenverteilung und der Partikelform abhängig. Partikel mit hoher Sphärizität und hohem Feinanteil begünstigen den Anstieg der maximalen Packungsdichte. Exemplarisch sind in Abbildung 18 unregelmäßig geformte-NdFeB-Partikel dargestellt.

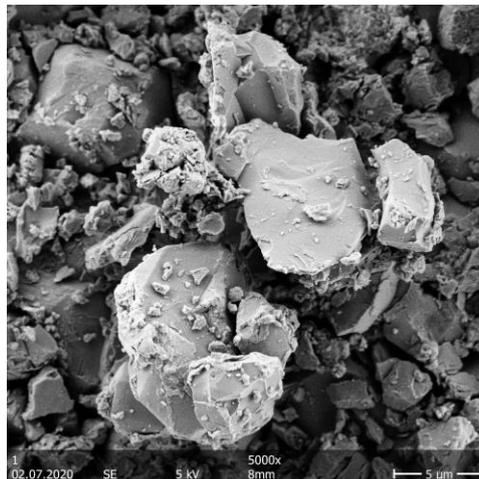


Abbildung 18: Charakterisierung der Oberfläche und Form von NdFeB-Partikeln REM Vergrößerung x5000

Die NdFeB-Partikel zeigen eine schieferartig strukturierte Oberfläche, der hohe Feinanteil der Partikel in Abbildung 19 ist auf das Abplatzen der Oberfläche durch gegenseitige Partikelreibung zurückzuführen. Daher zeigt die Summenverteilungskurve in Abbildung 19 einen durch den großen Feinanteil erhöhten Startwert. Zu Messbeginn ist eine große Anzahl von feinen Partikeln mit einer Größe von $0,18\ \mu\text{m}$ bis $10\ \mu\text{m}$ zu beobachten, dann erreicht die Kurve das Maximum bei $29\ \mu\text{m}$, was darauf hinweist, dass die größte Anzahl von Partikeln dieser Größe in dem vorbereiteten Pulver erreicht ist.

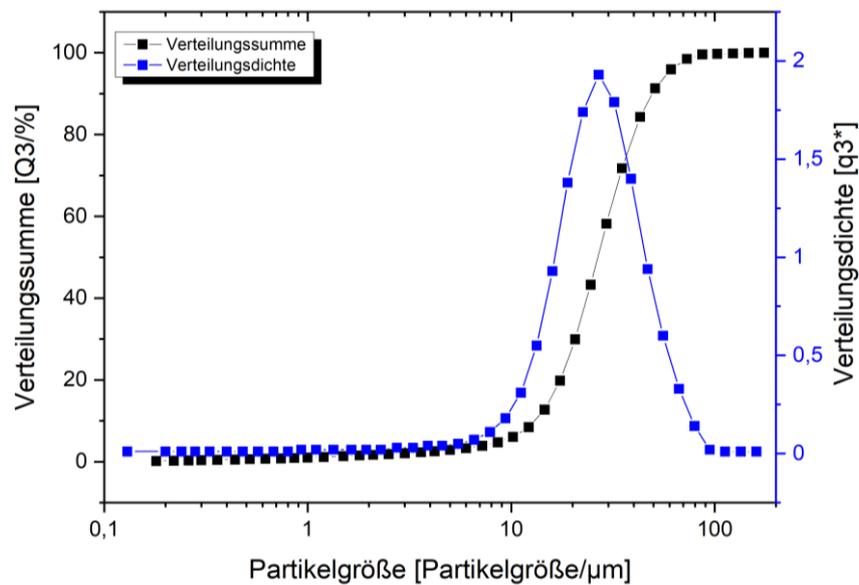


Abbildung 19: Die vorliegende Summenverteilung Q3/% von NdFeB Partikeln

Füllgrad

Die erzielten Füllgrade wurden mittels Thermogravimetrie (TGA), wie nachfolgend dargestellt, überprüft. Thermogravimetrische Untersuchungen basieren auf dem thermischen Zersetzungsverhalten von Materialien bzw. deren Komponenten. Die verwendeten Thermoplaste zeigen deutlich geringere Zersetzungstemperaturen als die Füllstoffpartikel, wodurch der exemplarisch für PP/NdFeB-Compounds in Abbildung 20 dargestellte Vergleich den Massenanteil der Füllstoffpartikel durch die vollständige Zersetzung der Thermoplaste. Thermoplaste zeigen sowohl thermische als auch thermo-oxidative Zersetzungseffekte. Um thermo-oxidative Zersetzungseffekte zu unterbinden, wurde die Messungen unter Inertgas-Atmosphäre durchgeführt.

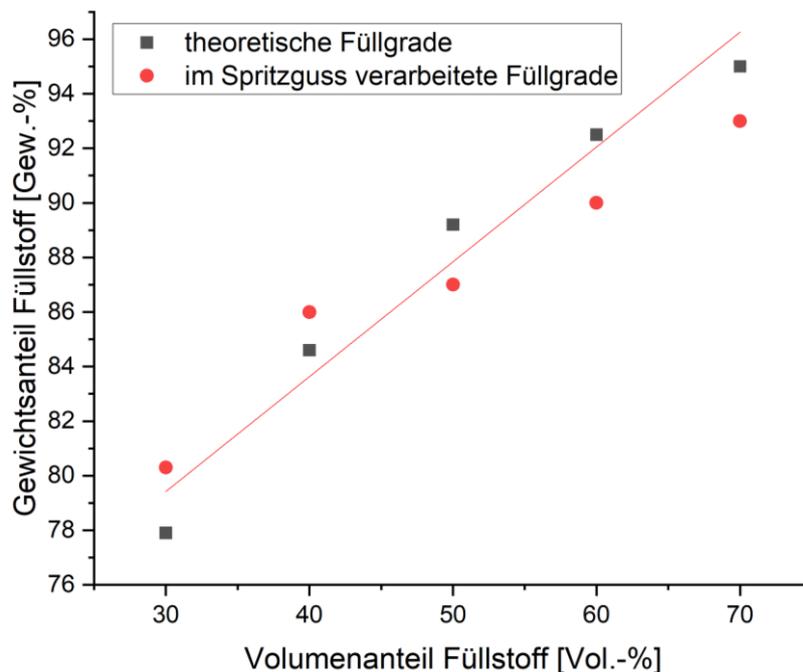


Abbildung 20: Vergleich der nach dem Spritzguss thermogravimetrisch ermittelten Gewichtsanteile, aufgetragen über dem Volumenanteil der Füllstoffe

Der Vergleich zwischen den theoretisch berechneten und den im Spritzguss verarbeiteten Füllgraden zeigt lediglich geringe Abweichungen, so dass die vorherbestimmten Füllgrade mit ausreichender Genauigkeit

eingestellt werden konnten. Neben dem Füllgrad ist die homogene Verteilung der Partikel im Compound für die charakteristischen Materialeigenschaften von großer Bedeutung. Die in der Polymermatrix vorliegende Verteilung der Füllstoffpartikel wurde unter Verwendung der Rasterelektronen-Mikroskopie (REM) verifiziert und ist für PP/NdFeB-Compounds bei unterschiedlichen Füllgraden in Abbildung 21, 22 dargestellt.

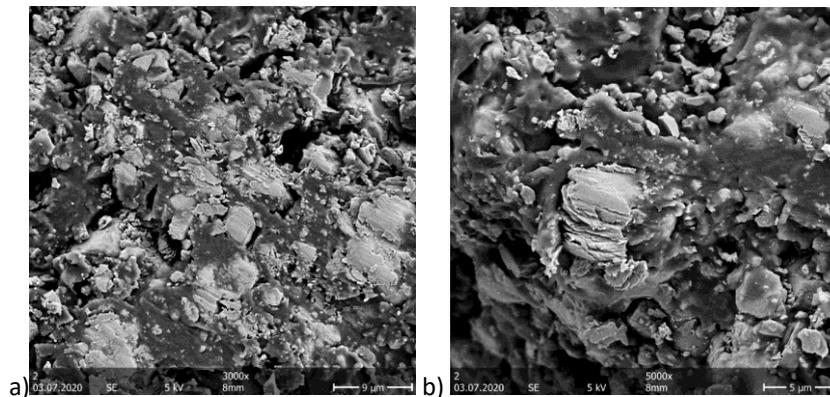


Abbildung 21: REM-Aufnahmen von NdFeB Magneten 70 Vol.% und Polypropylen nach Compondierung Vergrößerung a) x3000 b) x5000

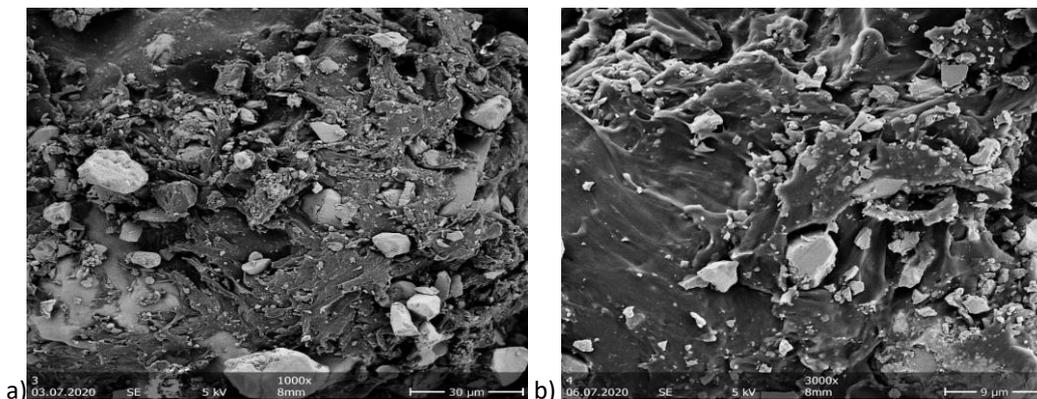


Abbildung 22: REM-Aufnahmen von NdFeB Magneten 40 Vol.% und Polypropylen nach Compondierung Vergrößerung a) x1000, b) x3000

Abbildung 21 und 22 zeigt die NdFeB-Partikel teilweise eingebettet in die PP-Matrix. Aufgrund der unregelmäßigen Partikelform und der verschiedenen Füllgrade unterscheidet sich das Bild mit 70Vol.% und 40Vol.% Füllstoff. Die stark zerklüftete Fläche deutet darauf hin, dass Fehlstellen, wie Lufteinschlüsse und Agglomerate im Material nicht auszuschließen sind. Andererseits kann durch die irreguläre Partikelform der NdFeB-Partikel eine hohe mechanische Verzahnung mit der Thermoplastmatrix angenommen werden.

Die Thermoplast-/ Partikel-Anbindung ist neben der Partikelform auch von den Thermoplasteigenschaften abhängig. Das niedrigviskose PP besitzt eine höhere Fließfähigkeit als PA, woraus verbesserte Abbildungs- und Einbettungseigenschaften resultieren.

Die zuvor getroffenen Aussagen können anhand der in Abbildung 15 und 16 dargestellten Schlibfbilder bestätigt werden. Die Partikel in der PP-Matrix sind sehr homogen verteilt. Die Abbildung 18 zeigt, dass die NdFeB-Partikel vermehrt durch eine dünne PP-Sicht abgegrenzt sind, die zu gegenseitiger Isolation der Partikel führt. Die Schlibfbilder zeigen, dass die Wahrscheinlichkeit eines gegenseitigen Kontaktes der NdFeB-Partikel mit abnehmender Fließfähigkeit (höherer Füllgrad) des Matrixmaterials zunimmt. Diese Aussage beschränkt sich jedoch lediglich auf die zweidimensionale Ebene.

Thermische Stabilität – TGA

Abbildung 23 zeigt den Einfluss der Partikelmenge (Vol.% NdFeB) auf die in der Matrix auftretende Temperaturänderungen, ein wesentlicher Punkt für die Compoundherstellung. Der schwarze Kreis zeigt einen wichtigen Temperaturpeak für die ausgewählten Compounds. Ein blauer Kreis markiert den Punkt, an dem die

komplette Matrixzerersetzung abgeschlossen ist. Diese Zusammenhänge wurden durch das Verringern der thermischen Beweglichkeit von Molekülketten und der daraus resultierenden Herabsetzung der Zersetzungsrates erklärt.

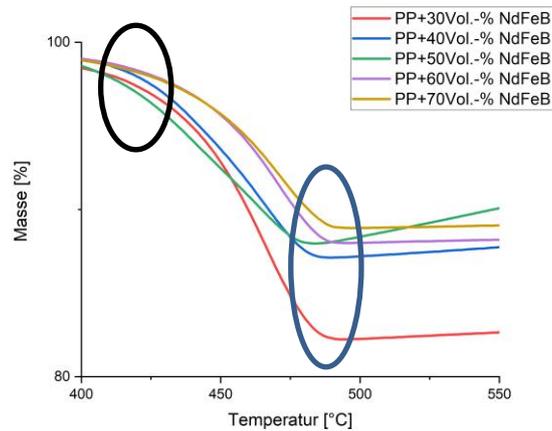


Abbildung 23: Thermische Stabilität von PP in Abhängigkeit vom NdFeB-Füllgrad auf den Thermoplastanteil normierte Thermogramme (TGA: Heizrate: 10°C/min, Atmosphäre: N₂)

Der Zersetzungstemperaturbereich und die Temperatur im Wendepunkt der Graphen sind durch die Differenzierung des normierten Thermoplastanteils nach der Temperatur ($\frac{dm_{T,norm}}{dT}$) wie in Abbildung 24 gezeigt, zuzuordnen. Die in den ($\frac{dm_{T,norm}}{dT}$)-Graphen dargestellten Peaktemperaturen der Zersetzung T_z nehmen mit dem Füllgrad näherungsweise linear zu. Die Zugabe von Magneten zeigt bei PP eine Abnahme der thermischen Stabilität um 17°C.

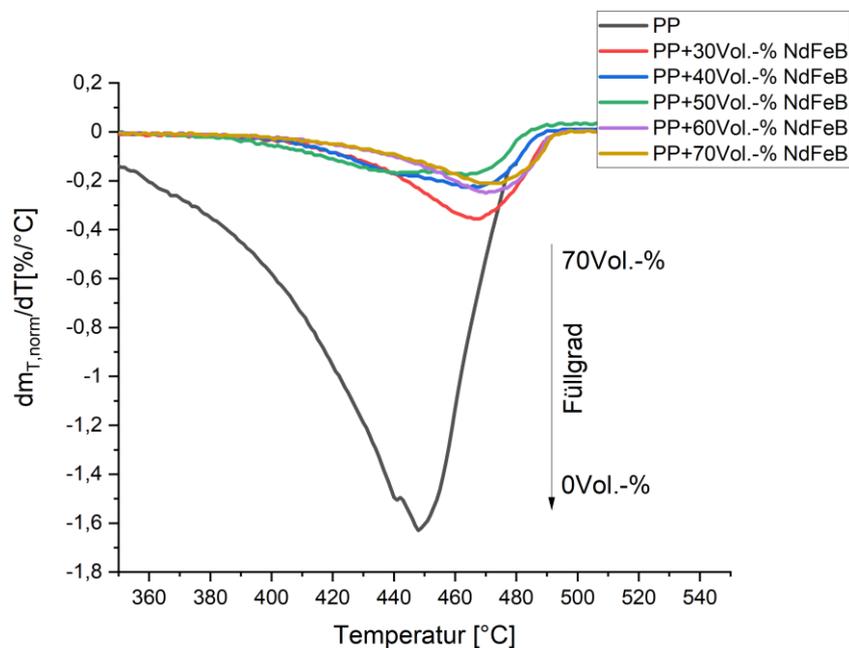


Abbildung 24: Thermische Stabilität von PP in Abhängigkeit vom NdFeB-Füllgrad, zeitliche Ableitung der Thermogramme zur Darstellung des Zersetzungsverhaltens anhand der Peaktemperatur (TGA: Heizrate: 10°C/min, Atmosphäre: N₂)

Fließverhalten

Die Fließeigenschaften von Polymerschmelzen zeigen zeit- und temperaturabhängige Verläufe. Für thermorheologisch einfache Materialien sind die Effekte von Zeit und Temperatur ungestört überlagerbar. Da die Winkelfrequenz eine zeitabhängige Größe darstellt, können mit dem Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzip auch frequenz- und temperaturabhängige Zusammenhänge beschrieben werden.

Wie in Abbildung 25 für PP+50Vol.% NdFeB gezeigt, nimmt die Viskosität von Thermoplastschmelzen mit zunehmender Temperatur generell ab. Bei Erhöhung der Temperatur nehmen die Molekularbewegungen zu, wodurch sich der Anteil des freien Volumens durch das Aufschmelzen der geordneten kristallinen Bereiche größer darstellt als bei amorphen Thermoplasten. Bei gefüllten Polymeren kann bei vernachlässigbarer Wärmeausdehnung der Füllstoffe die Änderung des freien Volumens auf den Polymeranteil bezogen werden.

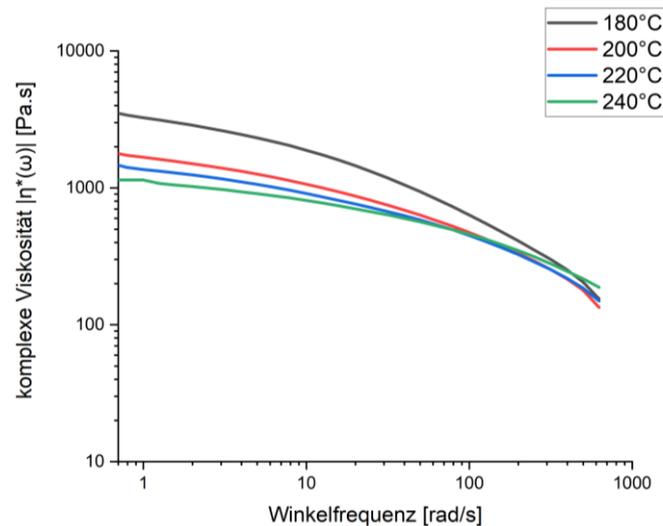


Abbildung 25: Darstellung der temperaturabhängigen Viskositätsverschiebung am Beispiel von PP+50Vol.% NdFeB. (Temperatur: 180,200,220,240°C, Geometrie: Platte/Platte, Durchmesser: 25mm, Abstand 2mm)

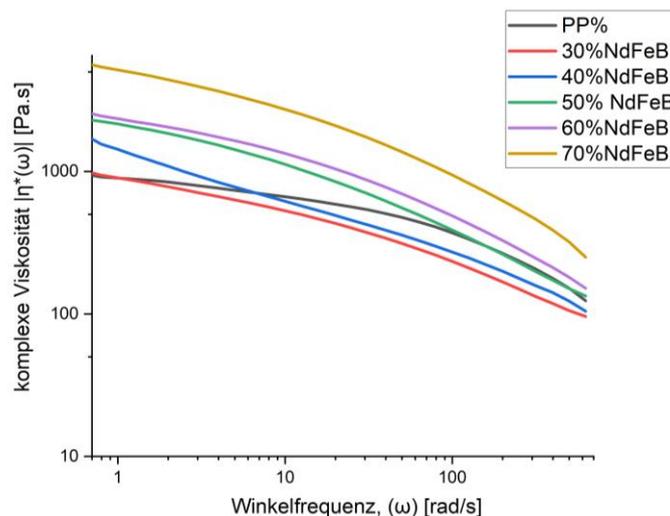


Abbildung 26: Beschreibung der experimentell ermittelten Viskositätsverläufe (Temperatur: 200°C, Geometrie: Platte/Platte, Durchmesser: 25mm, Abstand: 2mm), in Abhängigkeit vom Füllgrad

Füllgradabhängiges Fließverhalten - Viskosität

Anhand der durch Oszillationsrheometrie dynamisch ermittelten Kennwerte lassen sich sowohl die viskosen (Verlustmodul $G''(\omega)$), als auch die elastischen (Speichermodul $G'(\omega)$) Anteile im viskoelastischen Materialverhalten von Thermoplasten winkelfrequenzabhängig darstellen. Der Verlustfaktor $\tan \delta = G''/G'$ beschreibt das Verhältnis der Moduln zueinander. Der Verlustmodul $G''(\omega)$, stellt das viskose Schmelzverhalten

dar, während der Speichermodul den elastischen Anteil wiedergibt. Polymerschmelzen weisen einen winkelfrequenzabhängigen Schnittpunkt (crossover) für $\omega(G'(\omega) = G''(\omega))$ auf. Bei Winkelfrequenzen unterhalb des Schnittpunktes dominiert das durch $G''(\omega)$ beschriebene viskose Materialverhalten. Oberhalb des Schnittpunktes überwiegt der elastische Anteil. Das Strukturverhalten des PP und PP/NdFeB-Schmelzen wird mit Hilfe des Schnittpunktes von Speicher- und Verlustmodul $\omega(G'(\omega) = G''(\omega))$ charakterisiert.

Abbildung 29 zeigt im Vergleich zur ungefüllten Schmelze eine deutliche Verschiebung von $(G'(\omega) = G''(\omega))$ zu höheren Winkelfrequenzen und Modulwerten bei hohem Füllstoffgehalt. Demnach wird das überwiegend viskose Verhalten der gefüllten Thermoplastschmelze mit steigendem Füllstoffgehalt zu höheren Winkelfrequenz (ω) verschoben. Die Erhöhung der Modulwerte entspricht einer Verfestigung. Die Ursachen für die gezeigten Ergebnisse können mechanisch, physikalisch oder chemisch begründet sein.

In der Literatur sind für partikelgefüllte Elastomere analoge Erscheinungen zu finden, welche als Payne-Effekt bezeichnet und auf die Ausbildung eines Partikelnetzwerkes zurückgeführt werden.

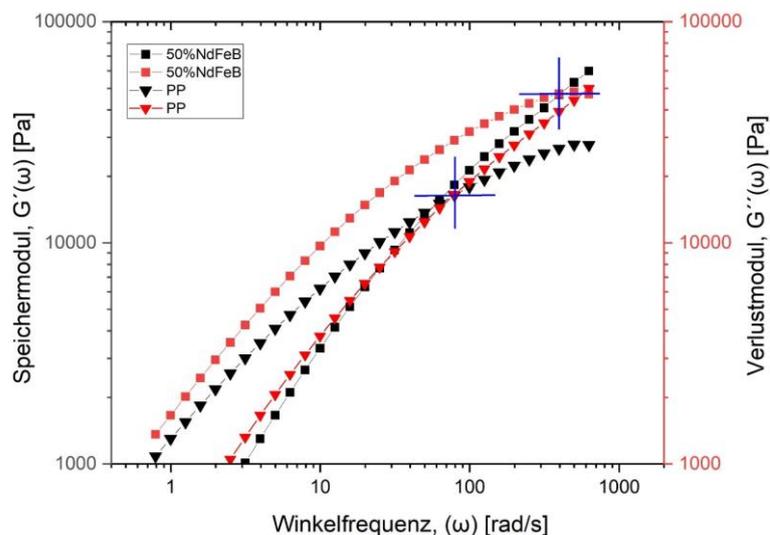


Abbildung 27: Füllgradabhängiger Schnittpunkt des Speicher- und Verlustmoduls von PP und PP+50Vol.% NdFeB (Temperatur 200°C, Geometrie: Platte/Platte, Durchmesser: 25mm, Abstand 2mm)

Die regellos (amorph) in der Thermoplastschmelze verteilten Makromoleküle weisen Verhakungen und Agglomerationen untereinander auf. Die Bewegungsfreiheitsgrade in diesem Molekülknäuel werden durch wechselseitige Interaktion der Molekülketten eingeschränkt. Dies beeinflusst die viskosen und elastischen Anteile im Strukturverhalten. Bei geringen Winkelfrequenzen haben die Makromoleküle ausreichend Zeit zum Relaxieren, wodurch die viskosen Eigenschaften überwiegen. Mit weiterer Erhöhung der Winkelfrequenz ist die Relaxationszeit der Molekülketten höher als die winkelfrequenzabhängige Belastungszeit. Dadurch reagieren die Molekülketten vermehrt elastisch auf die Belastung, so dass der elastische Anteil anwächst und den viskosen Anteil übersteigt. Die Thermoplastschmelze zeigt nun vermehrt elastisches Verhalten. Werden starre Partikel eingebracht, so bewirken diese eine Störung des thermoplastischen Strukturverbands. Daraufhin sinkt der Verschlaufungsgrad der Molekülketten, wodurch diese eine in Richtung höherer Winkelfrequenz verschobene Relaxationszeit aufweisen.

Die eingebrachten Partikel wirken somit als „Störstellen“ im amorphen Gefüge der Thermoplastschmelze. Die Molekülketten zeigen erst bei höheren Winkelfrequenz vermehrt elastisches Verhalten, so dass der elastische Anteil ($G'(\omega) = G''(\omega)$) mit zunehmendem Füllgrad erst bei höheren Winkelfrequenz überwiegt.

Magnetische Eigenschaften

Die Hysterese-Kurven der Legierung $(\text{Pb, Nd,Dy})_2\text{Fe}_{14}\text{B} - 85,1 \text{ Gew.-%}$ sind in einem 1T – Dauermagnetfeld (Abbildung 28) gemessen. Die Ergebnisse sind typisch für hartmagnetische Materialien (mit einem HC-Koerzitivfeld von mehr als 150Oe), die in relativ starken Magnetfeldern eine Sättigung erreichen. Im Gegensatz zu diesen Magnetisierungskurven ist die $M(H)$ (Magnetisierung/Field)- Abhängigkeit der NdFeB-Legierung mit dem höchsten Gehalt an Magnetpulver NdFeB-70Vol.% (ebenfalls in der Abbildung dargestellt) typisch für

Hartmagnete und deckt sich weitergehend mit dem Rohmaterial. Diese bedeutet, dass ein großer Prozentsatz des Magnetpulvers im Verbundwerkstoff magnetische Eigenschaften aufweist, die nur 15% kleiner sind als die des reinen Materials.

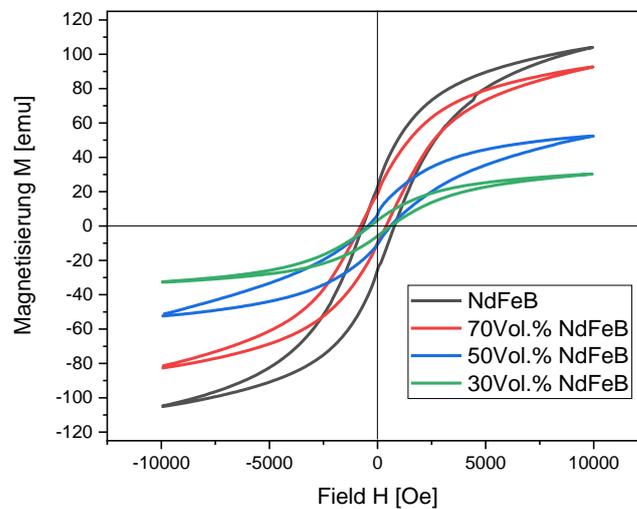


Abbildung 28: $M(H)$ Abhängigkeit von NdFeB/PP Verbundwerkstoffen mit einem unterschiedlichen Magnetpulvergehalt bei Raumtemperatur

Die hartmagnetischen Eigenschaften von NdFeB- Verbundwerkstoffen sind mit ihrer hohen magnetischen Anisotropie verbunden, zu der die magnetokristalline Anisotropie ihren Hauptbeitrag leistet. Der Prozess der Magnetisierung dieser Materialien findet hauptsächlich durch die Bewegung der Domänenwände statt und wird in relativ starken Magnetfeldern realisiert. Auf der Grundlage der durchgeführten Untersuchungen wurde festgestellt, dass sich die Phasenstrukturen von Magneten aus der hartmagnetischen Phase ϕ , aus Spuren der paramagnetischen Phase η und auch aus der Neodym- reichen paramagnetischen Phase zusammensetzt. Diese Phase spielt eine sehr wichtige Rolle bei der Formung der magnetischen Eigenschaften, ihr Gleichgewicht und die dünne Schicht, die entlang der Korngrenzen der ϕ verteilt ist, verhindert magnetische Wechselwirkung, die die Koerzitivkraft zwischen den Körnern der hartmagnetischen Phase verringert. Mit der Zunahme des Magnetpulveranteils in Verbundwerkstoffen wird die erwartete Zunahme der Sättigungsmagnetisierungswerte beobachtet (Abbildung 29). In den getesteten Materialien steigt die MS-Sättigungsmagnetisierung (bestimmt aus der magnetischen Hysterese für das Magnetfeld $H=1T$) linear mit zunehmender Konzentration von NdFeB (Vol.-%).

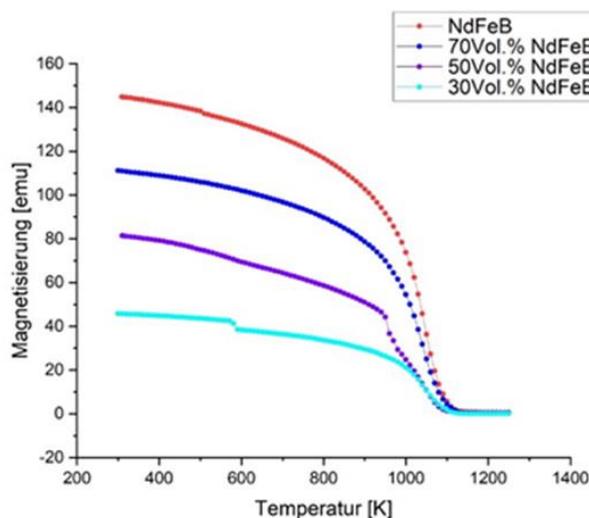


Abbildung 29: Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung für NdFeB/PP-Verbundwerkstoffe

Um die Ergebnisse der Röntgenstrahlen dieser Legierung zu berücksichtigen, die das Vorhandensein der kristallinen Phase α -Fe und $(\text{Pr,Nd,Dy})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ anzeigen, wurde die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung an die experimentellen Kurven $M(T)$ angepasst.

Das Verfahren zur Anpassung der $M(T)$ - Abhängigkeit der NdFeB/PP Verbundwerkstoffe ermöglicht die Abschätzung ihrer Curie-Temperaturen. Die Werte, die für die Verbundwerkstoffe mit dem niedrigsten NdFeB-Gehalt -30 Vol.% bei denen die Grenze der Messtemperatur (verfügbar im VSM-System) unter ihrem Curie- Punkt lag, erhalten wurden, sind diejenigen mit dem größten Fehler. Dies könnte auf den hohen Kunststoffgehalt 70 Vol.% zurückzuführen sein. Die ermittelten Werte von T_C (Curie Temperatur) und Magnetisierung sind in der Tabelle 5 zusammengefasst, aus der hervorgeht, dass die Magnetisierung linear abnimmt, wenn das Volumen des NdFeB Magnetpulvers abnimmt (Abbildung 30).

Tabelle 5: Tabellarische Zusammenfassung der magnetischen Ergebnisse

Probe	Ms [emu/g]	Ms [emu/g]	Hc [Oe]	Hc [Oe]	Mr [emu/g]	Mr [emu/g]	TN [K]	Tc $(\text{PrNdDy})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [K]	Tc Fe [K]
Nd ₂ Fe ₁₄ B	105	145	727.3	70.1	24.4	5.94		613	1044
1_1_70	81.55	111.33	591.8	57.8	14.23	5.56	421	583	1041
1_1_50	51.8	81.4	518.55	54.25	8.68	4.18	415	578	1054
1_1_30	32.3	45.77	472.85	63.75	4.55	2.43	420	600	1047

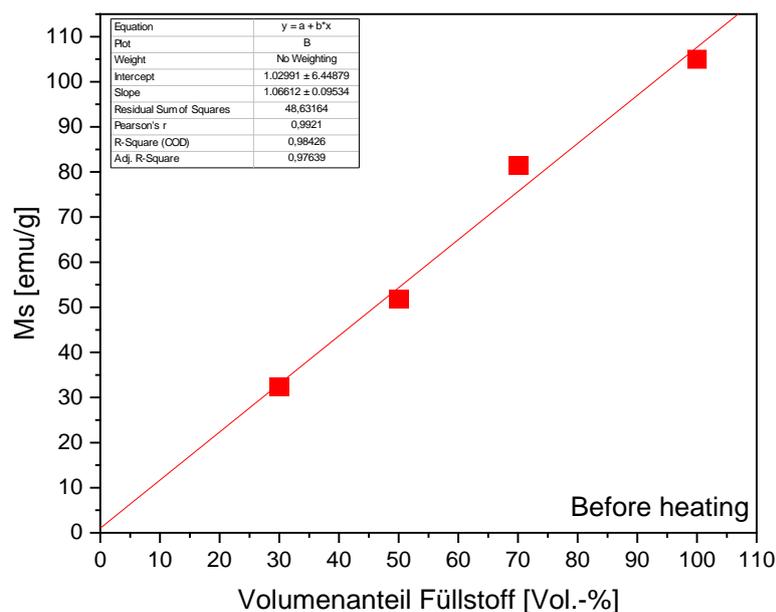


Abbildung 30: Die Abhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung von den Proben mit 30, 50 und 70 Vol.% von NdFeB

Die Erhöhung des NdFeB-Pulveranteil führt zu einer Verbesserung der magnetischen Eigenschaften, hauptsächlich der Remanenz und der Materialenergie. Die Erfahrung zeigt jedoch, dass mit zunehmendem Pulvergehalt der Grad der Magnetorientierung abnimmt. Die Form und Größe der Pulverpartikel beeinflussen auch die Eigenschaften des im Spritzgussverfahren hergestellten Magneten. Die Partikel in Form von unregelmäßigen Flocken haben eine relativ starke mechanische Verbindung mit der Matrix. Während der Spritzgießprozesses werden die Flockenpulver so platziert, dass ihre Oberfläche senkrecht zur Materialausbreitungsrichtung in der Form angeordnet ist.

Demonstrator

Im Rahmen der Präsentation der Möglichkeiten von Magneten, die im Spritzgussverfahren aus Recyclingmaterial hergestellt werden, wurde der Elektromotor aus einem E-Bike umgebaut (Abbildung 31). Die Neodym Magnete wurden entfernt und durch recycelte Magnete ersetzt. Die Motorleistung wurde auf einfache, aber effektive Weise gemessen. Die Motorleistung in Watt wurde mit einem Wattmeter und die Voltzahl mit einem Multimeter gemessen. Die Ergebnisse der ersten Messungen entsprechen den Erwartungen – die Motorleistung ist etwa 25% schwächer, was durch die frühere Analyse der magnetischen Eigenschaften des Verbundwerkstoffs bestätigt wurde.

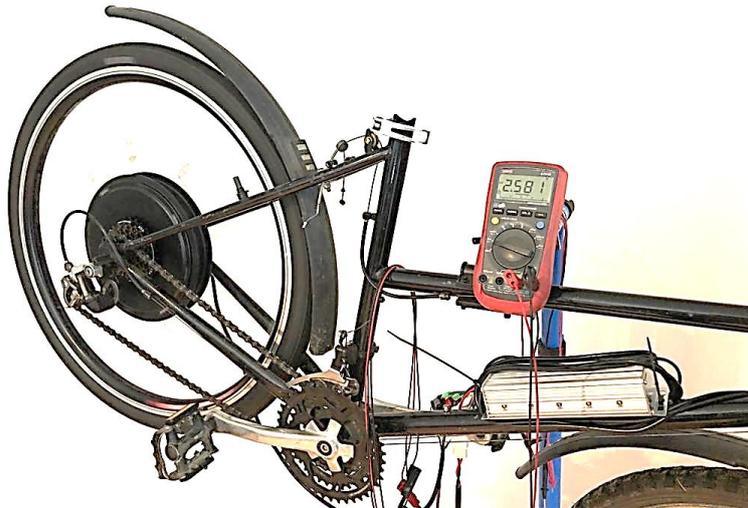


Abbildung 31: E-Bike mit eingebauten recycelten Magneten

V. Technisch-wirtschaftliche Bewertung

Wertstromdesign (VSD – Value Stream Management)

Das Wertstromdesign ist eine von Toyota entwickelte Methode zur Optimierung von Prozessabläufen. Grundlage des Wertstromdesigns ist die Darstellung und Bewertung von Material- und Informationsflüssen. Der Wertstrom stellt den Fluss aller wertschöpfenden und nicht wertschöpfenden Tätigkeiten eines Produktes dar. Die Wertstrommethode unterstützt ein Unternehmen in der Fähigkeit, Material, Produkte und Informationen durch Prozessketten fließen zu lassen, schnell, verschwendungsarm und auf hohem Qualitätsniveau. Die technisch-wirtschaftliche Bewertung ist zusammen mit der Firma FRIMO durchgeführt.

Kaizen ist sowohl ein methodisches Konzept als auch eine gesamtheitliche Philosophie, wonach eine schrittweise Optimierung eines Produktes oder Arbeitsablaufs angestrebt wird. Dabei geht es nicht nur um die eigentliche Verschwendung (Muda). Es geht vielmehr auch um die Vermeidung von Ungleichmäßigkeit (Mura) und die Beseitigung von Unzweckmäßigkeit (Muri).

Abbildung 32 zeigt den IST-Zustand, wobei der obere Teil der Grafik den Informationsfluss darstellt. Es beginnt beim einzelnen Auftraggeber (von der rechten Seite) dann kommt die Bestellung zum Informationsaustausch im Werk und dort zu einem Rohstofflieferanten.

Der IST-Zustand zeigt auch den Materialfluss, beginnend beim Lieferanten durch das Lager in dem die Magneten manuell von Mitarbeiter in die Halle zu **Operation 1: die Vorbehandlung (Demagnetisierung)** transportiert werden – gleichzeitig ist die Kontrolle für chemische Analyse des Materials durchgeführt. Nach der Vorbehandlung und Kontrolle sind die Magneten mit Hilfe des Gabelstaplers zu **Operation 2: Pulverisieren** weiter transportiert. Danach beginnt die richtige Verarbeitung des Compounds im Extruder, hier wird der Kunststoff zusammen mit magnetischem Pulver gemischt. Das Material wird unter entsprechenden Parametern wie Temperatur, Drehmoment, Füllstoff und Volumenanteile verarbeitet. Das Compound wird in der nächsten Phase granuliert und gleichzeitig wird die Qualitätskontrolle des Produktes aufgearbeitet. Wenn die Homogenisierung die Anforderungen erfüllt dann kann das Produkt für den nächsten Schritt **Operation 3: Spritzgießen** geliefert werden. Während des Spritzgießens können verschiedene Formen hergestellt werden, abhängig von der Bestellung. Der Prozess muss die genannten Parameter betrachten: Düsentemperatur, Werkzeugtemperatur, Spritzdruck, Einspritzgeschwindigkeit, Nachdruck und Nachdruckzeit, abhängig von den Bauteildimensionen. Die Verarbeitungsparameter werden abgespeichert, um für weitere Produktcharge zur Verfügung zu stehen. Nach der Herstellung der Magneten in der gewünschten Form wird die Magnetisierung durchgeführt. Am Ende wird das Produkt zur Verpackung transportiert und für die Lieferung zu dem Kunden vorbereitet. Es ist zu beachten, dass die Zeiten des wertsteigernden Arbeitsganges im Produktionszyklus und die Bearbeitungszeiten mit der Maschine für den Prozess nicht erforderlich sind, weil hier ein Design mit einem komplett neuen Prozess vorgestellt wird.

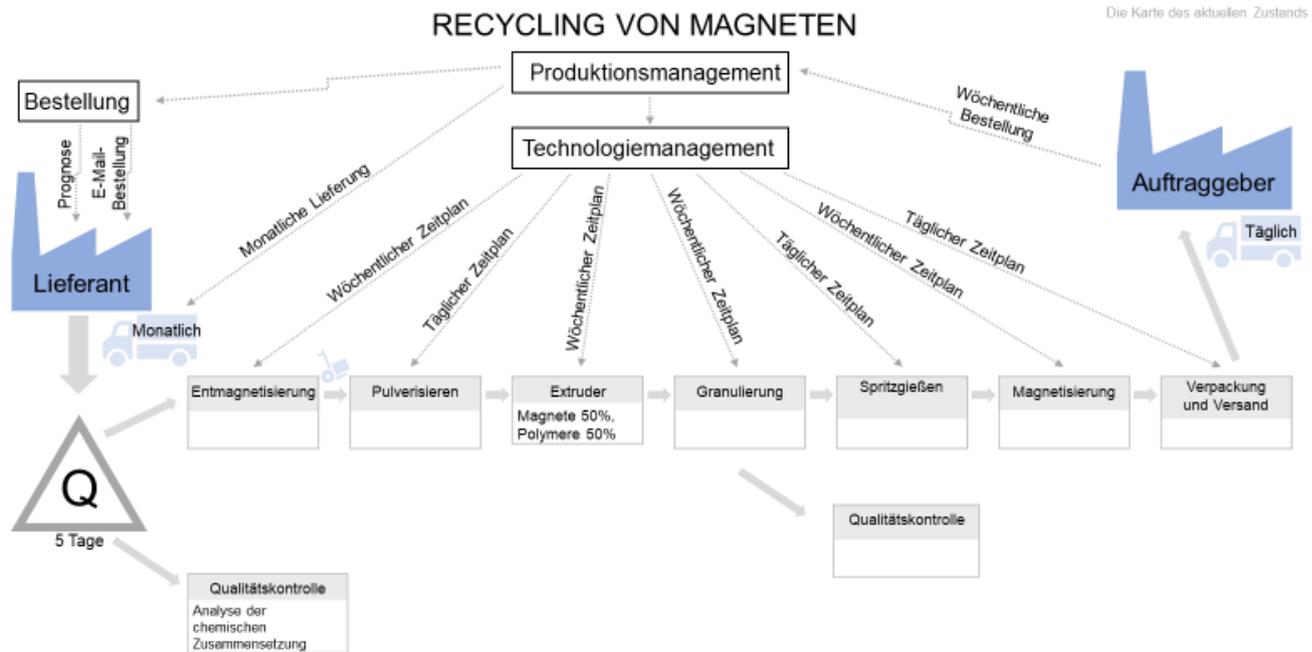


Abbildung 32: IST- Wertstrom des Recyclingprozesses von Magneten

Basierend auf der Visualisierung des Prozesses wurde festgestellt, dass viele Aspekte die unnötigen Kosten verursachen, ohne zur Wertsteigerung des Endprodukts beizutragen. Die gefährlichsten waren: übermäßige Lagerung, unnötige Bewegungen und Verzögerungen. In Abbildung 33 ist der IST-Zustand mit angedeuteten Bereichen dargestellt, die zunächst eine Verbesserung bedürfen. Die Verbesserungsvorschläge in Abbildung 33 beziehen sich auf drei Arten von Abfällen:

1. *Lagerung*: Material, das derzeit nicht verwendet wird. Natürlich ist ein bestimmter Lagerbestand erforderlich, um unnötige Produktionsunterbrechungen zu vermeiden, es besteht jedoch die Möglichkeit der Reduzierung durch die Anwendung der Just-in-Time-Methode, die auf einer perfekten Synchronisierung mit den Zulieferern beruht.
2. *Unnötige Bewegungen*: Unnötige Bewegungen des Materials können durch eine schlechte Organisation des Prozesses und die Nichtnutzung der verfügbaren technischen Hilfsmittel führen. Vorgeschlagen ist eine Umstellung des Entmagnetisierungsprozesses und die Nutzung der Permanent-Magnetspannplatte während des Materialtransports auf dem Transportband. Diese Maßnahmen werden die Zeit und großen Teil der Energie im gesamten Prozess sparen.
3. *Ausfallzeiten und Verzögerungen*: Alle Momente, in denen die Mitarbeiter untätig sind, stellen einen Verlust für den Prozess dar. Die Unfähigkeit, den Betrieb weiterzuführen, wird durch das Fehlen von Werkzeugen oder Materialien am Arbeitsplatz verursacht. Dafür wird die 5S Methode (Sortieren, Systematisieren, Säubern, Standardisieren, Selbstdisziplin) umgesetzt, um den Arbeitsplatz und dessen Umfeld so zu organisieren, dass sich dort Verschwendungen deutlich reduzieren lassen und die Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter ein positives Arbeitsumfeld vorfinden.

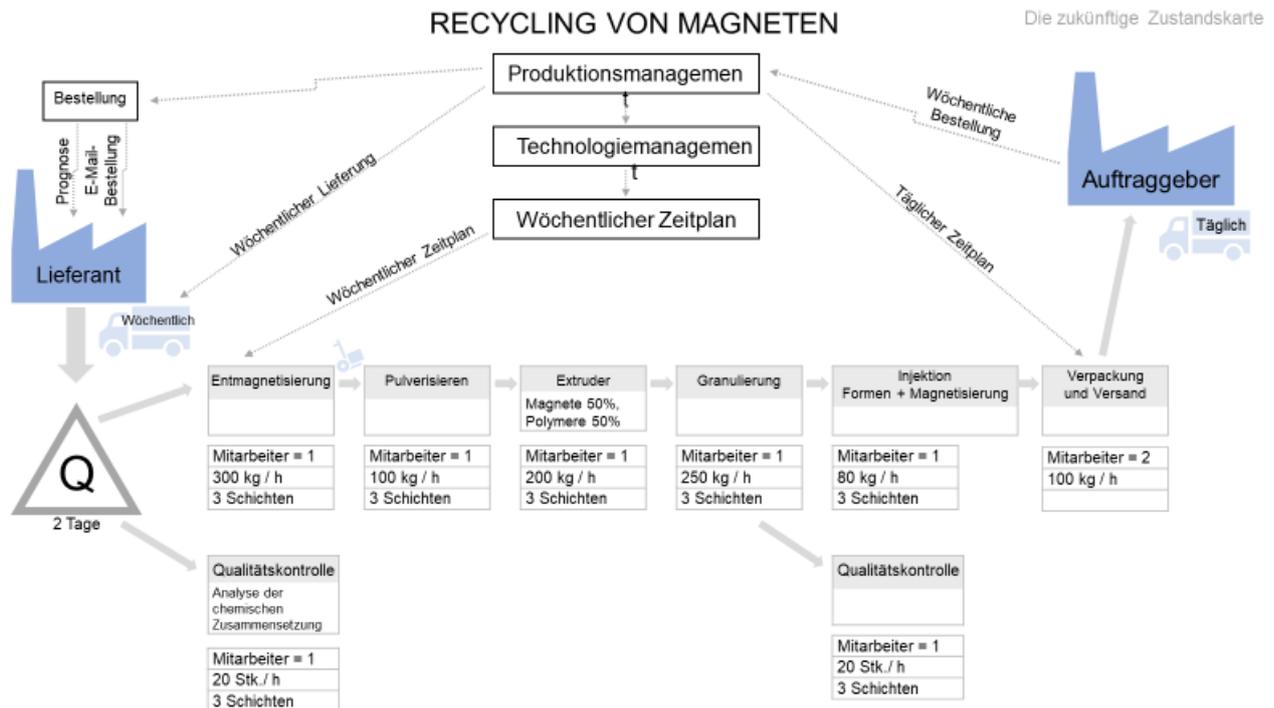


Abbildung 34: Der zukünftige Prozess mit eingeführter Verbesserung in der Organisation des analysierten Produktionsprozesses

Um den Prozess zu verbessern, ist es möglich unterschiedliche Ansätze zu verwenden. Die auf der Erkennung von Ursachen basieren und anzeigen, welche Ereignisse, Änderungen in den Einstellungen, Rohstoffeigenschaften usw. die Produktqualität und Prozesseffizienz beeinflussen.

VI. Fazit

Die Nachfrage der Seltenerdelementen für die Herstellung von NdFeB-Magneten wächst, und es wird erwartet, dass sich dieser Trend in den folgenden Jahren fortsetzt. Es wurden Materialtests durchgeführt, die die Möglichkeit des Recyclings des magnetischen Materials in Kombination mit einer Kunststoff-Matrix bestätigen. Analysen haben gezeigt, dass es möglich ist, die Verbundmaterialien mehrfach zu verwenden. Der gesamte Recyclingprozess wurde ebenso geschätzt wie die erwartete zukünftige Nachfrage nach Magneten und die entsprechende Nachfrage nach ersten Elektro- und Elektronikgeräten. Verschiedene Arten der Magnetzusammensetzung und erwartete Änderungen in der Zusammensetzung wurden hinsichtlich ihrer Auswirkungen auf das Nachfrageszenario betrachtet.

Die Analyse des gesamten Prozesses bestätigt die Hypothese, dass das Recycling dazu beitragen würde, das Gleichgewichtsproblem zu mildern, und dass die Versorgung mit Nebenprodukten nicht gefördert wird, wenn die Primärproduktion teilweise durch einen alternativen Produktionsweg ersetzt würde. Dies basiert auf eigenen quantitativen Schätzungen des möglichen Spektrums von Recyclingverfahren.

Aus der Analyse der vorgestellten Ergebnisse von recycelten NdFeB-Magneten können wir folgende Schlussfolgerungen ziehen:

- Bei der Herstellung von Magneten sind die Auswahl der Pulverisierung und die Spritzgussparameter sehr wichtig.
- Die magnetischen Eigenschaften des Verbundwerkstoffes werden durch die Menge des Magnetpulvers erheblich beeinflusst. Bei einem Anteil von 70 Vol.% NdFeB wurde eine Abnahme der Magnetisierung des Rohmaterials (NdFeB) um etwa 15% gegenüber vollständigen Nd-Magneten festgestellt.
- Die Herstellung von Magneten mit einem Volumen von 70 Vol.% NdFeB und 30 Vol.% Polypropylen ist technologisch sehr anspruchsvoll. Hohe Viskosität und hohe Restmagnetisierung sind bereits im Werkzeug erkennbar.

- Die erhaltenen Verbundwerkstoffe zeigen eine homogene Verteilung der magnetischen Pulver.
- Magnetische Grundparameter sind für eine Reihe von Proben getestet worden und zeigen eine sehr hohe Wiederholbarkeit auf. Ihre durchschnittlichen magnetischen Werte sind jeweils: Sättigungsmagnetisierung $M_s = 100 \text{ emu/g}$, Koerzitivfeldstärke $H_c = 550 \text{ Oe}$.
- Verbundmagnete wurden im Elektromotor eines Fahrrades getestet und zeigen einen Leistungsabfall von etwa 25%.
- Es ist möglich, Magnete in Elektromotoren, die eine Leistung von ca. 0,5T benötigen, wiederzuverwenden.
- Das 3D Drucken im Freeformer war erfolglos, weil das Material zu spröde ist. Weitere Tests sind mit einem modifizierten Polymer mit einer niedrigeren Viskosität geplant.
- Durch das Recycling können Magnete mehrmals verwendet werden – mindestens 4 Mal ohne größeren Verlust der magnetischen Eigenschaften.
- Weitere Forschung ist erforderlich, um die Struktur so zu optimieren, dass die Verluste an magnetischen Eigenschaften bei gleichzeitiger Verringerung von NdFeB reduziert werden.

Die Nachfrage nach NdFeB-Magneten in Motoranwendungen wächst und wird in naher Zukunft voraussichtlich noch zunehmen. Insbesondere die Nachfrage nach Elektroautos dürfte sich in naher Zukunft beschleunigen/verstärken. Folglich ist der Aufwärtstrend bei der Nachfrage nach Seltenen Erden ähnlich, was die Entwicklung von Recyclingsystemen für diese Materialien immer attraktiver macht. Die Frage, ob die Produktion von REEs aus Sekundärquellen auf globaler Ebene beginnen wird, hängt von der Entwicklung der Preise für Seltene Erden ab. Es ist bedeutsam, ob das NdFeB-Recycling politisch unterstützt wird und vom wahrgenommenen geopolitischen Risiko der Versorgung außerhalb China, das von vielen Faktoren beeinflusst wird, darunter diplomatische und wirtschaftliche Beziehungen zwischen China und anderen Ländern, die NdFeB- Magnete herstellen. In Europa sind wahrscheinlich politische Überlegungen erforderlich, um mit Recyclingaktivitäten zu beginnen. Für einige der verwendeten NdFeB-Magnete sind die fehlenden Kennzeichnungen und die nicht für Recycling vorgesehenen Produkte kaum ein gangbarer Weg, Elektro- und Elektronikgeräte zu recyceln.

Literaturverzeichnis

[ELS17] ELS, F. China to become net importer of some rare earths <http://www.mining.com/china-become-net-importer-rare-earths/>, 2017.

[KR14] KLIMECKA-TATAR, D. und PAWŁOWSKA, G. und RADOMSKA: The effect of nd12fe77co5b6 powder electroless biencapsulation method on atmospheric corrosion of polymer bonded magnetic material, 2014.

[KS15] KLIMECKA-TATAR, D. und PAWŁOWSKA, G. und SOZAŃSKA, M.: The Effect of Powder Particle Biencapsulation with Ni-P Layer on Local Corrosion of Bonded Nd-(Fe, Co)-B Magnetic Material. Archives of Metallurgy and Materials 60.1: 153-157, 2015.

[Moo15] MOORE, M., et al.: A route for recycling Nd from Nd-Fe-B magnets using Cu melts. Journal of Alloys and Compounds 647: 997-1006, 2015.

[Miao96] MIAO, W. F. und DING, J. und MCCORMICK, P. G., & Street, R. A comparative study of mechanically alloyed and mechanically milled Nd₁₀Fe₈₄B₆. Journal of applied physics, 79(4), 2079-2083, 1996.

[PK16] PAWŁOWSKA, G. und RADOMSKA, K. und KLIMECKA-TATAR, D.: Effect of the powder consolidation with biopolymer on the corrosion characteristics of bonded magnets based on Nd-(Fe, Co)-B. Ochrona przed Korozją, 2016.

[SB16] SCHULZE, R. und BUCHERT, M.: Estimates of global REE recycling potentials from NdFeB magnet material. Resources, Conservation and Recycling 113: 12-27, 2016.

[Wal15] WALTON, A., et al.: The use of hydrogen to separate and recycle neodymium–iron–boron-type magnets from electronic waste. Journal of Cleaner Production 104: 236-241, 2015.

[WS14] WALACHOWICZ, F. und MARCH, A. und FIEDLER, S. und BUCHERT, M. und MERZ, C. und SUTTER, J. Verbundprojekt: Recycling von Elektromotoren—MORE: Teilprojekt: Ökobilanz der Recyclingverfahren. Projekt gefördert im Rahmen des Programms Schlüsseltechnologien für die Elektromobilität (STROM) des BMBF: Siemens, Öko-Institut, 2014.

[ZT15] ZAKOTNIK, M. und TUDOR, C.O.: Commercial-scale recycling of NdFeB-type magnets with grain boundary modification yields products with 'designer properties' that exceed those of starting materials. Waste Management 44: 48-54, 2015.