

Neues Additiv für die wässrige Herstellung von Hartmetallgranulat mittels Sprühtrocknung

A. Vuin,
D. Hollnack,
K. Weidung
ZSCHIMMER &
SCHWARZ GmbH &
Co KG Chemische
Fabriken/D
GB KERAMIK
a.vuin@zschimmer-
schwarz.de

Einführung

Ein zentraler Bestandteil der Hartmetallaufbereitung ist die Mischung der Hauptkomponenten Wolframcarbid, einem Bindermetall und evtl. weiterer Carbide durch Einsatz von hochenergetischen Mahlaggregaten. Anschließend wird mittels Vakuumtrockner und Aufbauagglomeration bzw. Sprühtrocknung getrocknet, wenn die Formgebung über das Trockenpressen erfolgen soll. Als Mahflüssigkeit werden dabei gewöhnlich organische Lösemittel eingesetzt. Wird Wasser verwendet, ist aufgrund der hohen Oxidationsneigung der Hartmetallpulvermischung die Qualität des gesinterten Bauteils in der Regel nicht zufriedenstellend. Dies stand bisher einer weiteren Verbreitung von Wasser als Mahflüssigkeit entgegen.

Einer der Nachteile des Einsatzes von organischen Lösemitteln ist, dass je nach den gesetzlichen Regelungen zusätzliche Kosten einer Emmisionsabgabe durch Lösemittelverluste entstehen. Zudem sind die höheren Investitionskosten der Aufbereitungsanlagen durch die notwendigen geschlossenen Kreisläufe und den Ex-Schutz, vor allem bei Sprühtrocknungsanlagen, zu berücksichtigen. Dies führte zu einem steigenden Interesse des Einsatzes von Additiven, die eine Verarbeitung von Hartmetallen in Wasser ermöglichen.

Im Folgenden wird die wässrige Hartmetallherstellung am Beispiel einer mittelfeinen Körnung (FSSS 2,5 µm) mit 10 % Cobalt unter Verwendung des Binder-Systems METAMAX B-29 vorgestellt.

Die wässrige Aufbereitung erfolgt dabei mit Aggregaten im Labormaßstab. Es werden Presslinge hergestellt und unter Vakuum gesintert. Nach den jeweiligen Verarbeitungsschritten werden die zur Beurteilung relevanten Kenngrößen ermittelt.

Prinzipien der Oxidationsinhibierung

Es gibt mehrere, z.T. bereits angewendete, Möglichkeiten, die Oxida-

tionsneigung von Hartmetallpulvermischungen zu reduzieren:

1. Entfernung des Sauerstoffs aus der Prozessflüssigkeit
 - Extraktion, Entgasung
 - Deaktivierung
2. Optimierung der Prozessparameter
3. Einsatz von Oxidationsinhibitoren.

Der Nachteil der Entfernung von Sauerstoff (Punkt 1) besteht darin, dass kein offenes System verwendet werden kann, da sich das Prozesswasser rasch wieder mit Sauerstoff anreichert. Somit geht ein wesentlicher Vorteil der Verwendung von Wasser als Mahflüssigkeit verloren. Eine weitere Möglichkeit ist es, die Verarbeitungsparameter so anzupassen, dass die Oxidationsraten möglichst niedrig bleiben (wie z.B. Reduzierung der Mahlenergie, Verringerung der Mahl- und Trocknungstemperatur etc.). Nachteilig ist hierbei, dass nur ein relativ enges Prozessfenster zur Verfügung steht und die Produktionsvariabilität eingeschränkt ist.

In dem vorbenannten Prozessadditiv METAMAX B-29 werden Oxidationsinhibitoren eingesetzt. Diese Stickstoff-funktionellen Stoffe wirken durch Adsorption auf den Pulverpartikeln. Durch ihren hydrophoben Molekülrest wird der Reaktionspartner Wasser von der Oberfläche verdrängt (Bild 1).

Bindersystem

Das Additivsystem METAMAX B-29 stellt eine Kombination verschiedener Wirkstoffe dar. Neben den bereits erwähnten Oxidationsinhibitoren sind noch Binderpolymere, Plastifizierer, Netzmittel, Entschäu-

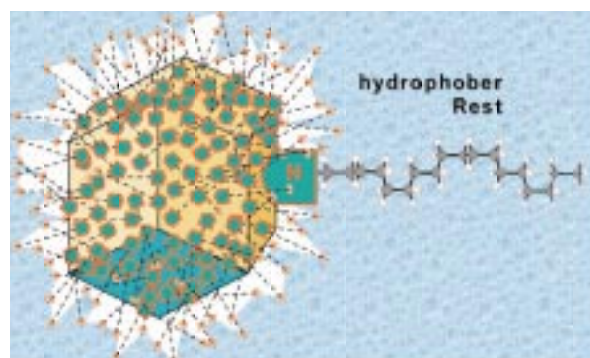


Bild 1
Wirkung
von Inhibitoren

mer und Konservierungsmittel enthalten.

Der Vorteil dieses System ist, dass gleichzeitig die Pulverpartikel gegen Agglomeration stabilisiert werden und die Verteilung in Wasser unterstützt wird. Somit können die Wassermenge und die Sedimentationsneigung reduziert werden. Diese Wirkstoffkombination gewährleistet somit eine optimale Herstellbarkeit und Verarbeitbarkeit der Hartmetallpulver in Wasser, wie z.B. Granulatbildung, Granulatriesefähigkeit und Verpressbarkeit.

Versuchsdurchführung

Es werden das Wolframcarbid- und Cobaltpulver, Wasser und METAMAX B-29 vor Beginn der Mahlung vorgelegt (Tab. 1). Dies wird in dem Laborattritor RMK 1 (Fa. Tisoma), Mahlvolumen 1,0 l mit einer Drehzahl von 310 U/min und einer Ansätzgröße von je 1,2 kg, durchgeführt. Das Verhältnis der Hartmetall-Mahlkugeln zu dem Mahlgut beträgt 4:1.

Die Schlickerviskosität wird mit einem Rotationsviskosimeter VT 550 (Fa. Haake) mit MV-DIN Messbecher bei 25,0°C bestimmt.

Versuch	METAMAX B-29		Wasser-Zugabe [%]	Wasser-Gehalt/WC-Co [%]	Dichte Schlicker [g/cm ³]
	Zugabe-Menge [%]	Wirkstoff [%]			
Nullprobe	-	-	22	22	n.m.
1	2,4	1,2	20,8	22	4,145
2	4,6	2,3	19,7	22	4,084

Tab. 1 Schlickerpräparation und Eigenschaften

Bild 2 Laborsprührockner



Zur Granulatherstellung wird ein Laborsprührockner Mobile Minor (Fa. Niro) mit einer Verdampfungsleistung von 3 kg/h eingesetzt. Die Trocknungslufttemperatur beträgt 320°C, die Ablufttemperatur 110°C. Es wird eine 1,5-mm-Zweistoff-Düse eingesetzt (Bild 2). Die Korngrößenverteilung der Granulate wird mit einem Lasergranulometer CILAS 1064 mit Hilfe einer Trockendispergiereinheit bestimmt.

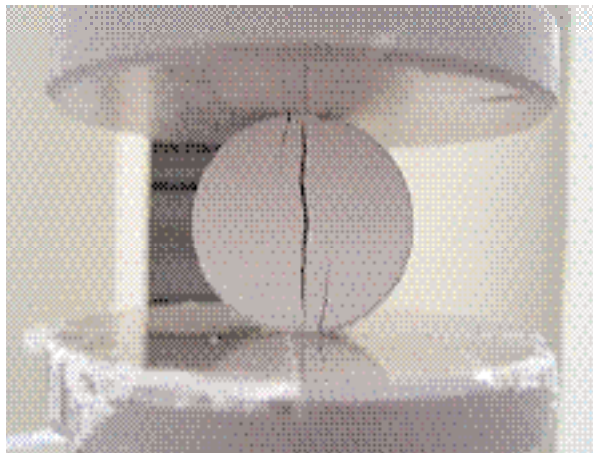


Bild 3 Ermittlung der Spaltzugfestigkeit

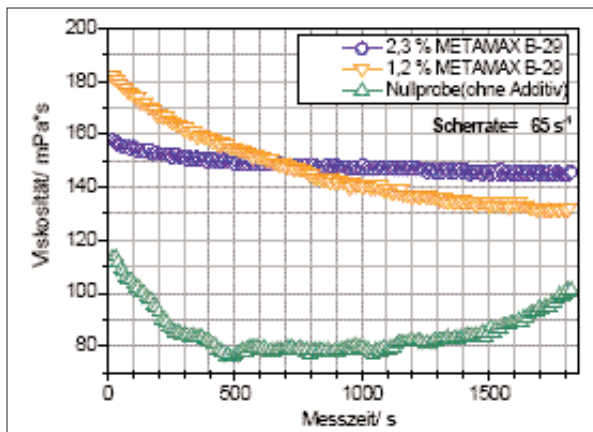


Bild 4 Viskositätsmessungen an Hartmetallschlickern

Versuch	METAMAX B-29 Wirkstoff [%]	Granulat Schüttdichte [g/cm³]	Rieselfähigkeit Hall-Flowmeter [s]	D ₁₀ - Wert [µm]	D ₅₀ - Wert [µm]	D ₉₀ - Wert [µm]
1	1,2	3,50	26,3	21,8	55,1	102,6
2	2,3	3,66	25,7	22,3	53,3	99,3

Tab. 2 Granulateigenschaften

Zur Herstellung der Probekörpern wird eine hydraulische Presse S60 (Fa. Komage) eingesetzt. Es werden zylindrische Presslinge mit einem Durchmesser von 2,0 cm mit einer Presskraft von 2,0 t/cm² hergestellt.

Ermittlung der Spaltzugfestigkeit

Eine gute Methode, die Festigkeit von Grünkörpern reproduzierbar zu bestimmen, ist die Spaltzugfestigkeit. Dabei werden flache zylindrische Probekörper zwischen zwei Ebenen und zueinander parallel angeordneten Stempeln auf Druck bis zum Bruch belastet. Daraus resultiert entlang der Belastungsachse eine homogene Spannungsverteilung, welche in eine Druckspannung am Probenrand und eine Zugspannung im Probeninneren aufzuteilen ist. Ein Vorteil bei dieser Art der Festigkeitsbestimmung ist es, dass Einflüsse von Fehlstellen an der Probekörperoberfläche minimiert werden, und es wird ein relativ großes, gleichmäßig geprüftes Probenvolumen erzielt. Ebenso ist die Herstellung der Probekörper, bedingt durch die Geometrie, relativ einfach.

Die Spaltzugfestigkeit σ_{Szf} berechnet sich aus der ermittelten Bruchkraft F (in N), dem Radius R (mm) und der Dicke d (mm) der zylindrischen Probe nach 1. Gleichung.

$$\sigma_{Szf} = \frac{F}{\pi \cdot R \cdot d} \quad \text{in N/mm}^2 \quad (1)$$

Es werden jeweils Mittelwert und Standardabweichung aus 10 Messwerten ermittelt.

Zur Festigkeitsbestimmung wird das Gerät UTS 3 (Fa. Zwick) mit einer Prüfgeschwindigkeit 0,5mm/min verwendet (Bild 3) [1,2].

Ergebnisse

Sedimentation

Eine wichtige Voraussetzung zur Gewährleistung konstanter Prozess-

parameter ist eine ausreichende Stabilität des Schlickers bis zur Durchführung der Sprühtrocknung. Hartmetallschlicker zeigen naturgemäß aufgrund der hohen Dichte eine starke Sedimentationstendenz. Diese kann durch den Einsatz von METAMAX B-29 deutlich reduziert werden (Bild 4).

Anhand von Viskositätsmessungen mit konstanten Scherraten über einen bestimmten Zeitraum kann die Sedimentationstendenz eingeschätzt werden. Die stark sinkende Viskosität der Nullprobe in den ersten 10 Minuten wird durch die Sedimentation und damit die Verringerung des Feststoffgehalts des Schlickers verursacht. Der sich schnell vergrößernde Bodensatz erhöht ab der 25 Minute der Messung den Drehwiderstand der Viskositätsmessspindel und führt so zu einem scheinbarer Viskositätsanstieg. Bei den Versuchen mit METAMAX B-29 ist eine reduzierte Viskositätsabnahme zu erkennen. Vor allem bei Verwendung von 2,3 % Additiv ist die Viskosität über einen Zeitraum von 30 min nahezu konstant.

Granulatherstellung

Bereits mit dem Laborsprührockner kann unter Verwendung von METAMAX B-29 ein gut rieselfähiges Granulat hergestellt werden und ermöglicht so bereits im Labormaßstab aussagekräftige Versuche (Bild 5, 6).

Gründichten und Grünfestigkeiten

Durch den Einsatz von METAMAX B-29 werden relativ hohe Gründichten erreicht. Durch Erhöhung der Menge werden gleichzeitig sowohl Dichte und Festigkeit erhöht (Tab. 3.) Mit Einstellen der Einsatzmenge könnten so Chargenschwankungen der Hartmetallpulvers in einem gewissen Bereich bei Beibehaltung der Pressparameter ausgeglichen werden.

Versuch	METAMAX B-29 Wirkstoff [%]	Gründichte [g/cm³]	Standard-Abweichung [g/cm³]	Spaltzug-Festigkeit [MPa]	Standard-Abweichung [MPa]
1	1,2	8,17	0,01	0,23	0,02
2	2,3	8,27	0,01	0,58	0,01

Tab. 3 Gründichte und Festigkeiten der Presslinge

Versuch	METAMAX B-29 Wirkstoff [%]	Sinter- Dichte [g/cm ³]	Härte (HV-10)	magnetische Sättigung [Gcm ³ /g]	Porosität
1	1,2	14,47	1234	15,4	< A02, B00, C00
2	2,3	14,32	1218	15,4	< A02, B00, < C02

Tab. 3 Eigenschaften des gesintertes Hartmetall

Durch Erhöhung der Zugabemenge wird auch die Grün-Festigkeit deutlich erhöht (bei z.B. 2,3 % tritt Verdoppelung der Festigkeit auf). Dies ermöglicht es, vor allem bei Bauteilen mit einer aufwendigeren Geometrie den Ausschuss zu verringern.

Eigenschaften des gesintertes Hartmetalls

Tab. 4 zeigt, dass mit den gewählten Parametern in dem Konzentrationsbereich von 1,2 bis 2,3% typische Hartmetallkennwerte erzielt werden können, ohne dass Beeinträchtigungen durch Oxidation auftreten. Mit einer Einsatzkonzentration von 2,3 % der Wirksubstanz ist die optimale Einsatzmenge von METAMAX B-29 erreicht. Es werden bei dieser Konzentration die ersten leichten Kohlenstoffausscheidungen sichtbar. Zur Verwendung einer noch höheren Menge müsste der Kohlenstoffgehalt des Versatzes angepasst werden. Zu berücksichtigen ist, dass bei dieser Konzentration auch geringfügig die Härte und Dichte des gesinterten Bauteils verringert sind.

Zusammenfassung

Es werden im Labormaßstab unter Verwendung des Binder-Systems METAMAX B-29 Hartmetall-Schlicker präpariert und daraus Granulate und Presslinge hergestellt. Diese zeigen nach der Sinterung keine Beeinträchtigungen der Bauteilqualität, die durch Oxidation bzw. ein Kohlenstoffdefizit verursacht werden. Es wird gezeigt, dass in einem Anwendungskonzentrationsbereich von ca. 1,2 bis 2,3 % sich verschiedene Eigenschaften wie Schlickerstabilität, Grünfestigkeit und Dichte einstellen lassen und dass sich dabei die Hartmetallkenngrößen nur in den Spezifikationsgrenzen verändern.

Literatur

- [1] G. Bernauer, U. Soltész, R. Kienzler, R. Schäfer: Zur Anwendbarkeit des Spaltzugversuchs für die Ermittlung von Zugfestigkeiten, Bericht Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik IWM (Juli 1994)
- [2] A. Rudnick, A.R. Hunter, F.C. Holden: An Analysis of the Diametral-Compression Test, Material Research & Standards (April 1963) S. 283-289

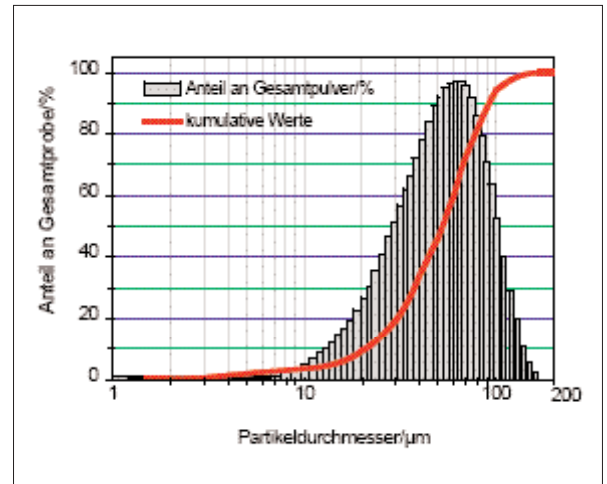


Bild 5 Korngrößenverteilung Granulat (Versuch 1)

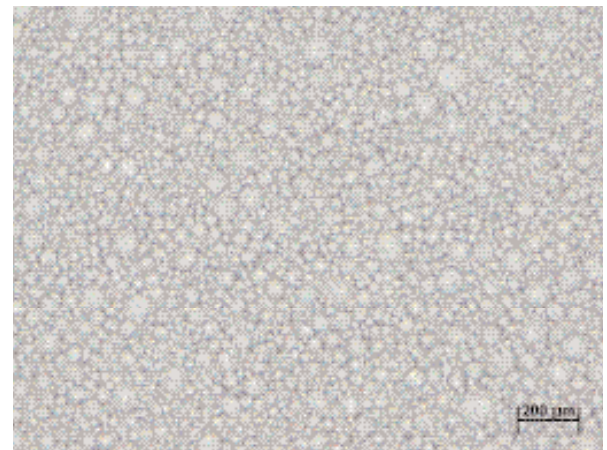


Bild 6 Granulataufnahme (Versuch 1)