



Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie

Masterarbeit

**Desintegrationsverhalten von Hartmetallen im Zuge des
Zinkprozesses**

November 2018

Armin Krenn, BSc

NICHTEISENMETALLURGIE
MONTANUNIVERSITÄT
A-8700 LEOBEN

Armin Krenn

November 2018

Desintegrationsverhalten von Hartmetallen im Zuge des Zinkprozesses

Das Ziel der vorliegenden Masterarbeit ist die eingehende Analyse des Desintegrationsverhaltens von Hartmetallen unterschiedlicher Zusammensetzung. Dazu wurden gesinterte Hartmetalle mit variierenden Bindergehalten und Korngrößen anhand eines softwaregestützten Versuchsplanes analysiert. Im Rahmen der praktischen Durchführung erfolgte die Behandlung dieser Materialien mit flüssigem Zink bei entsprechenden Temperaturen bei verschiedenen Haltezeiten. Dies ermöglicht einen Rückschluss auf die Auflösung von Hartmetallen in Abhängigkeit der gewählten Parameter. Auf Basis des mit MODDE 12 angepassten mathematischen Modells zur Beschreibung der Resultate ließen sich die Einflüsse der einzelnen Parameter und deren Wechselwirkungen, aber auch der Gesamtüberblick der Desintegration mit Diagrammen veranschaulichen.

Leoben, November 2018

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich während der Anfertigung dieser Masterarbeit unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gebührt Frau Dr. Tamara Ebner die mir als Betreuerin über die gesamte Dauer meiner Masterarbeit mit konstruktiver Kritik, aber auch sehr viel Geduld zur Seite stand. Mein Dank gilt auch dem Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie an der Montanuniversität Leoben für die Möglichkeit meine Masterarbeit hier zu verfassen.

Abstract

This thesis deals with the recycling of cemented carbide scrap based on tungsten carbide with cobalt binder (WC-Co). Due to the high economic relevance of tungsten, this refractory metal belongs to the group of critical raw materials. The comparatively high ratio of Austrian imports to worldwide W production also underscores its relevance for Austria's economy. The zinc process, which represents a direct recycling method, destroys the composite material and converts it by milling to powder of the same composition level. The aim of this work constitutes an analysis of the resulting intermetallic phases and a representation of the dissolution rate of individual carbide samples at their treatment with liquid zinc. A metallographic study and a computer-assisted statistical evaluation of the dissolution rate provide a comparison of the disintegration behaviour at different temperatures, annealing durations, binder contents and WC grain sizes.

On the basis of the MODDE 12 adapted mathematical model for the description of the results, the influences of the individual parameters and their interaction as well as the overall overview of the disintegration with diagrams could be illustrated. However, in order to confirm and evaluate the findings and trends gained, further detailed research work is necessary.

Kurzfassung

Diese Masterarbeit beschäftigt sich mit dem Recycling von Hartmetallschrotten auf Basis von Wolframkarbid mit Cobaltbinder (WC-Co). Durch die hohe wirtschaftliche Relevanz von Wolfram ist dieses Refraktärmetall in die Gruppe der kritischen Rohstoffe einzuordnen. Das vergleichsweise hohe Verhältnis von österreichischen Importen zur weltweiten W-Produktion unterstreicht zudem dessen Relevanz für Österreichs Ökonomie.

Der Zinkprozess, welcher ein direktes Recyclingverfahren darstellt, zerstört den Werkstoffverbund und wandelt diesen durch Mahlen zu Pulver gleicher Zusammensetzung um. Das Ziel dieser Arbeit ist eine Analyse und eine übersichtliche Darstellung der Auflösungsrate einzelner Hartmetallproben bei der Behandlung mit flüssigem Zink. Eine durchgeführte metallographische Untersuchung sowie eine computerunterstützte statistische Auswertung der Ergebnisse geben Aufschluss über die Desintegration bei unterschiedlichen Temperaturen und Haltezeiten für Hartmetalle mit variierendem Bindergehalt und unterschiedlichen Korngrößen.

Auf Basis des mit MODDE 12 angepassten mathematischen Modells zur Beschreibung der Resultate ließen sich die Einflüsse der einzelnen Parameter und deren Wechselwirkungen, aber auch der Gesamtüberblick der Desintegration mit Diagrammen visualisieren. Um die gewonnenen Erkenntnisse und Trends zu bestätigen und zu evaluieren sind jedoch weiterführende detaillierte Forschungsarbeiten notwendig.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, und mich auch sonst keiner unerlaubter Hilfsmittel bedient habe.

Ich erkläre, dass ich die Richtlinien des Senates der Montanuniversität Leoben zu „Gute wissenschaftliche Praxis“ gelesen, verstanden und befolgt habe.

Weiter erkläre ich, dass die elektronische und gedruckte Version der eingereichten wissenschaftlichen Abschlussarbeit formal und inhaltlich ident sind.



Armin Krenn, BSc 00635210

Leoben, November 2018

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	HERSTELLUNG VON HARTMETALLEN	2
2.1	Ausgangsstoffe für die Herstellung von Hartmetallen	2
2.1.1	Wolframherstellung	2
2.1.2	WC-Herstellung und Vorbereiten zum Sintern.....	4
2.2	Formgebung und Sintern	4
3	RECYCLING VON WOLFRAMHALTIGEN SCHROTTEN	6
3.1	Downcycling von Hartmetallen	6
3.2	Direktes Recycling	7
3.3	Indirektes Recycling	8
3.4	Semidirektes Recycling.....	8
4	ZINKPROZESS	10
4.1	Verfahrensprinzip.....	10
4.2	Bildung von intermetallischen Phasen im Zuge des Zinkprozesses.....	12
4.2.1	Modell der Phasentstehung.....	13
4.2.2	Mechanismen der Phasenausbildung	15
5	EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNG	18
5.1	Ausgangsmaterial	19
5.2	Versuchsplanung	21
5.3	Versuchsdurchführung	22
5.4	Probenvorbereitung	25
5.5	Auswertung der Ergebnisse	27
5.5.1	Grundlagen des Statistikprogramm Modde 12	29
5.5.2	Modellbeurteilung.....	29
5.5.3	Anpassung und Optimierung des MODDE-Modells.....	30
6	ERGEBNISSE DER VERSUCHSREIHE	32
6.1	Einfluss der Temperatur auf die Desintegration.....	32
6.2	Einfluss des Co-Gehaltes auf die Desintegration	33
6.3	Einfluss der WC-Korngröße auf die Desintegration	35
6.4	Einfluss der Versuchsdauer auf die Desintegration	36
6.5	Response-Contour-Diagramm für die Desintegration	38
7	DISKUSSION DER ERGEBNISSE	40
8	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	46
9	LITERATURVERZEICHNIS	48
10	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	50
11	TABELLENVERZEICHNIS	51
12	ANHANG	52

1 Einleitung

Die Werkstoffgruppe der Hartmetalle (HM) hat in ihrer 80-jährigen Geschichte in der spanenden Bearbeitung enorm zur industriellen Entwicklung beigetragen. Diese Verbundmaterialien werden vorwiegend in der Metall- und Gesteinsbearbeitung sowie im Bereich des Verschleißschutzes eingesetzt. Deren wichtigste mechanische Eigenschaften sind Härte, Festigkeit und Zähigkeit. Wolframkarbid (WC) mit Cobaltbinder (WC-Co) zählt zu den bedeutendsten Hartmetallen und hat für Österreich aufgrund der angesiedelten Technologien, welche sich über den gesamten Produktlebenszyklus, vom Bergbau bis zum Recycling erstrecken, grundsätzlich eine essentielle Bedeutung. [1]

Nachdem etwa die Hälfte des Wolframs in Form vom WC in Hartmetallen Verwendung findet und dieses Metall im Bezug auf dessen wirtschaftliche Bedeutung und Versorgungssicherheit von der Europäischen Union als kritisch eingestuft wurde, kommt dem Recycling von Hartmetallen am Ende des Lebenszyklus eine besondere Rolle zu. Daher ist aus ökonomischer Sicht eine Aufarbeitung der wolframhaltigen Reststoffe notwendig. Die Schonung von natürlichen Ressourcen und Recycling weist in unserer Gesellschaft vor allem in Hinblick auf Metalle einen immer höheren Stellenwert auf. Für die Aufarbeitung von W-haltigen Rückständen und Schrotten steht eine Vielzahl von unterschiedlichen Prozessen wie direkte, semidirekte und indirekte Methoden zur Verfügung. [2]

Beim direkten Hartmetallrecycling werden die eingesetzten Schrotte mit chemischen oder physikalischen Methoden zu Pulvern gleicher Zusammensetzung umgewandelt. Der Zinkprozess stellt mit einem Marktanteil von ca. 38 % einen typischen Vertreter dieser Technologie dar. Bei dieser Technik werden stückige Schrotte mit hochreinem, flüssigem Zink unter N_2 -Atmosphäre behandelt, wobei die entstehenden intermetallischen Phasen aufgrund der Volumszunahme eine Zerstörung des Materialverbundes bewirken. Im nächsten Schritt folgt die Entfernung des Zinks mittels Destillation. Das verbleibende poröse Material lässt sich mit Brechern und Mahlwerken weiter aufarbeiten. Dieses Verfahren erzielt eine sehr hohe Wolframausbeute und eine gute Qualität des Endproduktes. Ein wesentlicher Nachteil zeigt sich durch die Beschränkung des Einsatzes auf von sortenreinen und sauberen Schrott, da im Zuge dieser Methode keine Raffination erfolgt. Dennoch stellt der Zinkprozess eine einfache und umweltfreundliche Technologie dar und bildet somit einen guten Ausgangspunkt für weiterführende Forschungs- und Entwicklungstätigkeiten. [2, 3]

Der wichtigste Teilschritt für den Aufschluss der Hartmetalle im Rahmen dieses Recyclingprozesses stellt die Ausbildung von intermetallischen Verbindungen zwischen Co und Zn in der ersten Stufe des Zinkprozesses dar. Das Ziel dieser vorliegenden Arbeit ist es daher, durch die Behandlung von Hartmetallproben mit flüssigem Zink Informationen über das Desintegrationsverhalten von Hartmetallen im Zinkprozess zu erlangen.

2 Herstellung von Hartmetallen

Die Produktion von Hartmetallen erfolgt durch ein pulvermetallurgisches Verfahren. Sie bestehen aus einem Hartstoff (Metallkarbid) und einer Binderphase (Metalle der Eisengruppe). In diesem Verbundmaterial wird der Härteträger durch den Binder zusammengehalten. Der Hartstoff bringt Härte und Verschleißfestigkeit, während das Bindermetall für die Zähigkeit und Duktilität sorgt. Typische Härteträger sind beispielsweise Wolfram, Titan, oder Niob. Als Binder finden Cobalt, Nickel oder Eisen Verwendung. Die verschiedenen Hartmetallsorten unterscheiden sich durch: [4]

- Korngröße des Härteträgers, „ α -Phase“
- Bindermetallgehalt, „ β -Phase“
- Gehalt anderer Bestandteile, „ γ -Phase“

Durch die Änderung dieser Parameter ist es möglich, ein breites Spektrum an Eigenschaften einzustellen, wodurch sich wiederum ein entsprechendes Anwendungsgebiet für Hartmetalle ergibt. [4]

Ein optimales Bindermaterial erfüllt folgende Kriterien: Das Bindermetall muss bei Sintertemperatur eine flüssige Phase bilden und gleichzeitig die Hartstoffphase benetzen. Zudem soll dieses Metall die Hartstoffphase bei Sintertemperatur teilweise lösen, beim Abkühlen jedoch wieder ausscheiden. Wichtig ist auch, dass das Bindemittel bei Raumtemperatur keine festen Phasen mit dem Hartmetall bildet, welche die mechanischen Eigenschaften negativ beeinflussen. Cobalt erfüllt alle diese Kriterien und wird daher oftmals als „ β -Phase“ verwendet. [4]

2.1 Ausgangsstoffe für die Herstellung von Hartmetallen

Das größte kommerzielle Anwendungsgebiet von Wolfram stellt, wie bereits angeführt, mit einem Anteil von 54 % die Werkstoffgruppe der Hartmetalle dar. Wolfram ist ein weißglänzendes Metall mit sehr hoher Dichte ($19,25 \text{ g/cm}^3$) und extremen Schmelzpunkt ($3.422 \text{ }^\circ\text{C}$). Die wichtigsten wolframhaltigen Mineralien sind Wolframit ($(\text{Fe},\text{Mn})\text{WO}_4$) und Scheelit (CaWO_4). Den Ausgangsstoff für die Herstellung von WC stellt Wolframmetallpulver dar, welches durch Reduktion von WO_3 und anderen Wolframverbindungen mit Wasserstoff oder Kohlenstoff gewonnen wird. [5]

2.1.1 Wolframherstellung

Die folgende Abbildung 1 zeigt den üblichen Verfahrensweg zur Herstellung von Wolframoxiden aus ihren Erzen anhand eines Fließbildes.

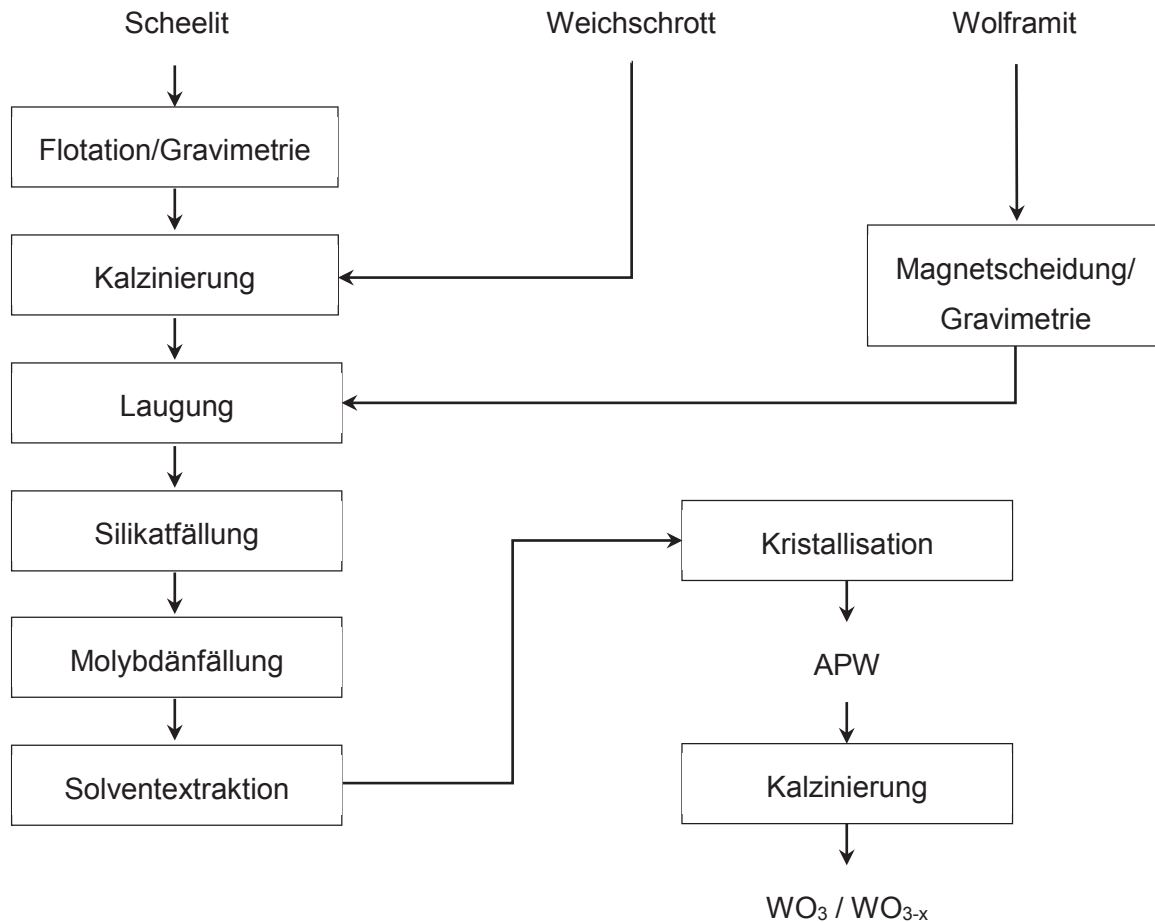


Abbildung 1: Produktion von Wolframoxiden nach Schubert (1999) [6]

Wolframerze werden zunächst durch Flotation angereichert. Danach erfolgt eine Kalzinierung um organische Zusätze zu entfernen. Bei der anschließenden Laugung in NaOH entsteht Na₂WO₄. Durch Zugabe einer Aluminiumsulfat- oder Magnesiumsulfatlösung fällt das bei der Laugung mitgelöste Silikat aus. Die Zusammenführung der gereinigten Na₂WO₄-Lösung mit einer organischen Phase sorgt für die Extraktion von Isopolywolframationen. Die Reextraktion der Ionen in eine wässrige Lösung erfolgt mit verdünnter Ammoniaklösung nach dem Waschen der organischen Phase mit Wasser. Durch Verdampfen dieser wässrigen Lösung lassen sich H₂O und Ammoniak entfernen und kaum lösliches Ammoniumparawolframat (APW) auskristallisieren. Bei der Erhitzung von APW entsteht Wasserdampf und Ammoniak. Je höher die Temperatur ist, desto vollständiger verläuft die Zersetzung. Wird die Erhitzung unter Zufuhr von Luft durchgeführt, bildet sich gelbes WO₃, unter Luftabschluss entsteht sogenanntes Blauoxid. Im großtechnischen Maßstab finden Drehrohr-, seltener Durchschuböfen für die Kalzinierung von APW Verwendung. Aus dem erstgenannten Aggregat resultiert ein gleichmäßigeres Produkt. Die chemische Zusammensetzung und Mikromorphologie der Oxidpartikel resultieren aus der die Dauer und Temperatur der Erhitzung. Die Reduktion vom

Wolframoxid zu feinem Wolframpulver mit Wasserstoff findet großtechnisch ebenfalls in Durchschub- oder Drehrohröfen statt. Diese sind mit Heizzonen für Temperaturen zwischen 600–1.000 °C ausgestattet. Der Wasserstoff strömt im Gegenstrom und transportiert den als Reaktionsprodukt gebildeten Wasserdampf ab. [6]

2.1.2 WC-Herstellung und Vorbereiten zum Sintern

Die Herstellung von Wolframkarbid und den Presslingen erfolgt über folgende Prozessschritte:

- Reduktion der Oxide
- Karburierung
- Mischen
- Mahlen
- Granulieren
- Pressen

Das für die Hartmetallproduktion notwendige Wolframkarbid wird durch Vermengung von W-Metallpulver mit Ruß in Mischtrommeln oder Kugelmühlen hergestellt. Kohlerohr-kurzschlussöfen oder Hochfrequenzöfen setzen dieses Material bei 1.300–1.700 C° unter Wasserstoffatmosphäre um. Reines Wolframkarbid ohne Restgehalte an W, W₂C oder C hat für die fortlaufende Herstellung der Hartmetalle eine große Bedeutung. Aus diesem Grund ist die genaue Kenntnis der Kohlenstoffbilanz jedoch auch der Korngröße des Wolframpulvers sowie der Temperatur und der Durchflussrate des Wasserstoffes erforderlich. Nachgeschaltete Dosieranlagen wiegen die jeweiligen Komponenten des gewünschten Pulvers exakt ein. Attritoren und Mahlaggregate homogenisieren diese Ansatzmischung durch mehrstündige Mahl- und Mischbewegungen. Zugegebene Mahlkörper (HM-Kugeln) und Mahlflüssigkeiten dienen zur Vermeidung von Agglomerationen. Die Zugabe organischer Binder sorgt bei der weiteren Formgebung für die notwendige Formfestigkeit des Grünlings. Abschließend erfolgt eine Granulier- bzw. Sprühtrocknung, um die geometrische Form der Partikel einzustellen. Die Rieselfähigkeit der Mischung, jedoch auch das weitere Verhalten während der Formgebung ist abhängig von der Größe und der Form der Pulverteilchen. [5,7]

2.2 Formgebung und Sintern

Die allgemeine Herstellung von pulvermetallurgischen Stoffen erfolgt durch Flüssigphasensinterung, wobei die Differenz der Schmelzpunkte zwischen WC und Binder ausgenutzt wird. Für die Formgebung stehen unterschiedliche Pressverfahren zur Verfügung. Danach folgen die eigentliche Sinterung und gegebenenfalls eine Nachbehandlung. [8]

Warmpressen ist ein gängiges Verfahren, welches durch Vorheizen des Pulvers und der Pressmatritze, zu einer deutliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften führt. Die

Festigkeit von Metallen sinkt bei steigender Temperatur. Diese Eigenschaft nutzt das Heisspressverfahren, bei welchem das Pulver ohne weitere Druckzuführung verpresst wird. Deswegen ist hierbei eine Sinterbehandlung nicht notwendig. Der breiten Verwendung dieses Prozesses stehen die vielfach höheren Kosten und eine niedrige Produktivität entgegen. [8]

Die Herstellung von Grünkörpern erfolgt beim Metallpulverspritzgießen durch eine plastifizierbare Pulvermischung. Das mit einem thermoplastischen Binder gemischte Metallpulver wird intensiv durchgearbeitet und bei leicht erhöhter Temperatur in eine Form eingespritzt. Nach der Entformung und Austreibung des Binders folgt die Sinterung des Grünteils. Das Entfernen des Binders ist ein wesentlicher Prozessschritt, welcher in Abhängigkeit von den Bauteildicken einige Stunden bis Tage beanspruchen kann. Aus diesem Grunde erfolgte die Entwicklung von alternative Verfahren, welche deutlich geringere Entbinderungszeiten ermöglichen. Da sich mit dieser Methode formkomplizierte Teile wirtschaftlich in großen Serien herstellen lassen, stellt dieses Verfahren eine gute Alternative zur mechanischen Bearbeitung dar. [8]

Beim Kaltisostatischen Pressen wird das Pulver in eine flexible Hülle aus Polyurethan eingebracht, in Wasser getaucht und mit hohem Druck beaufschlagt. Dadurch erfolgt eine gleichmäßige Belastung des Pulvers von allen Seiten. Da kein weiteres Presshilfsmittel erforderlich ist, werden hohe und gleichmäßige Dichten erreicht. Das kaltisostatische Pressen findet als Formgebungsverfahren für eine breite Produktpalette Anwendung, das Heißisostatische Pressen (HIP) zusätzlich auch bei der Verdichtung von Pulvern. Anstatt eines flüssigen Druckmediums kommt hier Argongas zur Anwendung. [8]

Das Sintern stellt eine Schlüsseloperation der gesamten Verfahrenskette im Zuge der Hartmetallherstellung dar. In diesem Schritt erhält der Presskörper die notwendige Festigkeit. Das Sintern erfordert im Allgemeinen hohe Temperaturen von 65–90 % der Solidustemperatur. Der Prozess wird fast immer unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt, da die Temperaturen bis zu 90 % der Schmelztemperatur des jeweiligen Metalls oder der Legierung betragen. Bei Pulvermischungen für die Herstellung von Hartmetallen liegt die Sintertemperatur über der Schmelztemperatur der niedriger schmelzenden Komponente. [8]

Die Sinterung findet somit unter Anwesenheit einer flüssigen Phase statt. Daher muss die Menge dieser Phase begrenzt werden, um einen Verlust der Formstabilität des Bauteils zu vermeiden. Die Aufbringung der notwendigen Sintertemperatur erfolgt über einen elektrisch beheizten Kammerofen. Nach dem Sintern kann eine Nachbearbeitung erfolgen, insbesondere dann, wenn es sich um Bauteile handelt, die nur in einem bestimmten technischen Toleranzbereich einsetzbar sind. [8]

3 Recycling von wolframhaltigen Schrotten

Bei der Herstellung von Gütern und deren Verwendung, sowie am Ende ihrer Nutzungsdauer, entstehen Altprodukte. Diese Rückstände wurden lange Zeit verhaldet oder deponiert. Diese Materialien enthalten jedoch häufig Stoffe, deren weitere oder erneute Nutzung wirtschaftlich sinnvoll und notwendig ist. Wie bereits erwähnt, stellt Wolfram ein kritisches Metall dar, weswegen dessen begrenzt verfügbaren Ressourcen geschont werden sollten. Durch das Recycling bzw. das Wiederverwenden von Hartmetallen lassen sich Rohstoffe, Energie, Arbeitskraft und Kapital einsparen. Die Verwertung von Werkstoffen und Materialien wird übergeordnet als Werkstoff- und Stoffrecycling bezeichnet. Bei diesen Verfahren kommen Prozesse der metallurgischen und chemischen Aufarbeitung zur Anwendung. Die Zielsetzung zum umfassenden Einsatz des Recyclings ist jedoch nur dann realistisch, wenn die technischen Möglichkeiten, die Kosten, die Marktsituation und die ökologischen Auswirkungen Berücksichtigung finden. [9]

Aufgrund der breiten Anwendungsbereiche von Hartmetallen, fallen bei der Produktion dieses Werkstoffes und auch nach Beendigung des Lebenszykluses verschiedene Schrotte mit abweichenden Metall- und Verunreinigungsgehalten an. Das Recycling von Wolfram führt großteils über die Wolframprimärroute. Im Zuge dieses Kapitels folgt eine Beschreibung der gängigsten Methoden zur Aufarbeitung, jedoch auch eine Erklärung des Zinkprozesses, welcher das zentrale Thema der praktischen Untersuchung dieser Arbeit darstellt. Die üblichen Verfahren der Reststoffverwertung von Wolfram lassen sich in folgende Gruppen unterteilen. [2]

- Downcycling von Hartmetallschrotten
- Direktes Recycling (Metallkarbide und Bindermetalle bleiben intakt)
- Indirektes Recycling (Metallkarbide und Bindermetall werden chemisch umgesetzt)
- Semidirektes Recycling (Chemische Umsetzung des Bindermetalls ohne signifikanten Angriff auf die Metallkarbide)

3.1 Downcycling von Hartmetallen

Für die Herstellung von W-haltigen Produkten finden neben anderen Materialien auch Wolframschrotte Verwendung. Dazu zählen Stellite, Werkzeugstahl oder Ferrowolfram. Im Gegensatz zu Wolfram-Kupfer oder Hartmetallschleifschlämmen kommen W-haltige Stahlschrotte lediglich im Stahlwerk zum Einsatz, da sich diese nur mehr durch Umschmelzen, aber nicht mehr mittels anderer Verfahren rezyklieren lassen. Die Umsetzung zu FeW erfolgt mit einem Dreiphasen-Elektrolichtbogenofen (EAF) mittels Blockschmelzverfahren (solid bloc process). Den oxidischen Wolframträgern wird der Schrott in passender Menge untergemischt.

Diese Technologie bietet den Vorteil, dass die oxidischen Komponenten der Schrotte und Reststoffe in die Schlacke gelangen, während sich die löslichen Verunreinigungen in der Metallschmelze homogen verteilen. Mit dieser Recyclingmethode kann Ferrowolfram mit bis zu 80 % Wolframanteil gewonnen werden. [2, 3]

3.2 Direktes Recycling

Direkte Recyclingvarianten wandeln die eingesetzten Schrotte durch physikalische oder chemische Methoden zu Pulvern gleicher Zusammensetzung um. Bei den im Schrott vorhandenen Phasen erfolgt keine chemische Umsetzung, sondern eine Modifizierung, sodass das Produkt wieder als sekundärer Rohstoff in den Kreislauf gelangen kann. Eine Abtrennung unerwünschter Begleitelemente findet während dieser Verfahren nicht statt, weswegen sich für das Ausgangsmaterial folgende Anforderungen stellen: [2, 3]

- Gleiche Zusammensetzung des Schrottes und dem Endprodukt
- Hohe Schrottqualität (sortenrein und ohne Verunreinigungen)
- Annehmbare Gestalt des gewonnenen Pulvers
- Vermeidung von Kontaminationen

Um all diese Kriterien zu erfüllen, sollten die Schrotte sorterein gesammelt und zusätzlich nicht beschichtet sein. Klassische Vertreter der direkten Recyclingmethode sind der Zink- und der Coldstreamprozess. Der für die vorliegende Arbeit relevante Zinkprozess wird im folgenden Kapitel gesondert behandelt. Bei zweiterem brechen die gesinterten Hartmetallphasen durch Aufschlagen auf eine Prallplatte auf. Die Beschleunigung des stückigen WC-Schrottes (Korngröße 3–4 mm) erfolgt mit einer Venturidüse (Pressluft mit ca. 7 bar). Durch die Kollision mit der ebenfalls aus Hartmetall gefertigten Platte zerbricht der Materialverbund. Die rasante Expansion der gespeisten Luft bei der Ausgangsöffnung führt zu einer Abkühlung der Schrottteilchen und schützt diese somit vor einer Oxidation. Nachgeschaltete Klassierer sichten das Material und führen das Überkorn wieder in den Zerkleinerungsschritt zurück. Steigt der Bindergehalt über 10 % an, erhöht sich auch die Zähigkeit des Materials, welche ein Zerbrechen der Karbide deutlich erschwert. Dem gegenüber stehen jedoch geringe Investitionskosten, Umweltfreundlichkeit und wiedereinsatzbares Material. Oftmals wird das Coldstreamverfahren mit dem Zinkprozess kombiniert, um im ersten Schritt den Schrott mit Zink zu infiltrieren und anschließend zu zerkleinern. Ebenso wie beim Zinkprozess lassen sich keine Verunreinigungen abtrennen, sondern es tritt vielmehr eine Verunreinigung durch Begleitstoffe ein. Hauptsächlich erfolgt dies durch Oxidation des Schrottes mit dem Luftsauerstoff. [2, 3]

3.3 Indirektes Recycling

Bei diesem Recyclingverfahren sind nahezu alle Schrotte und Altstoffe einsetzbar, da die gesammelten Materialien Verwendung in der Primärroute der Wolframgewinnung finden. Die für den Aufschluss notwendige Vorbehandlung findet in Salzschnmelzen statt. Natriumkarbonat schließt die Reststoffe auf und bildet gut lösliches Natriumwolframat. Um eingebrachte Metalle wie beispielsweise Aluminium, Silizium oder Molybdän abzutrennen, muss anschließend die gesamte Hydrometallurgie von Wolfram durchlaufen werden. Daraus resultiert der besondere Vorteil, dass beim Endprodukt bezüglich der Qualität keine Unterschiede zwischen Primär- und Sekundärrohstoff bestehen. Dem gegenüber stehen jedoch kostenintensive sowie energieaufwändige Prozesse und auch beträchtliche Mengen an Rückständen. Darüber hinaus hat der eingesetzte Reststoff dennoch gewisse Anforderungen zu erfüllen und muss frei von Bor, Schwefel und Ölen sein. Diese Bestimmungen ergeben sich aus prozesstechnischen Schwierigkeiten die bei bestimmten Verunreinigungen auftreten. So kann sich zum Beispiel die Wolframausbeute durch gewisse Kontaminationen deutlich verringern. Aber auch die Reaktionsgeschwindigkeiten während der Reduktion und die pulvermetallurgische Weiterverarbeitung (Korngröße und Morphologie) werden negativ beeinflusst. [3]

3.4 Semidirektes Recycling

Bei diesen Methoden handelt es sich um Verfahren, welche großtechnisch noch eine untergeordnete Rolle spielen, jedoch im Labormaßstab bereits erforscht sind. Wichtigster Prozessschritt bei diesen Anwendungen ist das selektive Herauslösen des Bindermetalls aus dem Hartmetall. Die zurückbleibenden Metallkarbide können direkt in die Hartmetallherstellung überführt werden. Beim Auslaugen des Binders kommen Basen, organische oder mineralische Säuren und Additive zum Einsatz. Als Reaktor für den Laugungsprozess dient unter anderem ein rundes rotierendes Gefäß mit Mahlhilfen. Oszillations bzw. Rotationsbewegungen erhöhen die Reaktionsoberflächen und fördern die Reaktionsgeschwindigkeit. Nach dem Auflösen der Bindermetalle liegen die Metallkarbide als Schwamm im Reaktorgefäß vor. Das Material wird anschließend durch Wasch- Mahl- und Trocknungsprozesse so aufgearbeitet, dass es als Sekundärrohstoff für die Hartmetallproduktion Anwendung finden kann. Das gelöste Bindermetall lässt sich beispielsweise durch Fällung und Elektrolyse wiedergewinnen. Die Auflösungsraten des Schrottes sind durch die typischen Laugungsparameter, sowie dem verwendeten Reaktortyp bestimmt. Auch die Mikrostruktur des eingesetzten Schrottes beeinflusst die Laugungszeit. So führen zum Beispiel sehr feinkörnige Gefüge zu sehr langen Prozesszeiten. Die teilweise Zerkleinerung des Schrottes, der große Zeitaufwand und die hohen Kosten sind dabei nachteilige Prozesseigenschaften. Dem gegenüber stehen jedoch

die Vorteile der konstanten Karbidzusammensetzung und der Bindermetallrückgewinnung, sowie der Vermeidung von Hochtemperaturaggregaten. Diese Verfahren eignen sich ebenfalls für Einsatzstoffe mit hohem Bindergehalt. [2]

Beim Menstruum-Prozess ist es möglich alle Schrottarten einzusetzen und auch Ferrowolfram zu Wolframkarbidpulver zu verarbeiten. Bei dieser Methode wird eine kohlenstoffgesättigte Eisen- oder Cobaltschmelze erzeugt und auf 1.550–1.600 °C überhitzt. Die Kohlenstoffkonzentration beträgt bei der Eisenschmelze 6 %, bei Cobalt ca. 3,5 %. Als Einsatzstoffe kommen Hartmetall und Wolframschrotte aber auch Wolframkonzentrate zum Einsatz. Mit diesen Materialien wird zusätzlich Kohlenstoff eingebracht. Dieser dient zur Nachlieferung in die Schmelze und schützt auch vor Oxidation. Unter kontinuierlichen Rührbewegungen reagiert das Wolfram zu Wolframkarbid. Am Ende dieses Teilschrittes sinkt das Wolframkarbid aufgrund seiner höheren Dichte zu Boden und der aufschwimmende Kohlenstoff lässt sich abziehen. Der nachfolgende Mahlvorgang zerkleinert die verbliebene Wolframkarbid-Eisen- bzw. Wolframkarbid-Cobaltsuspension bei einer Temperatur vorzugsweise zwischen der Liquidus- und der Soliduslinie. Um anschließend reines Wolframkarbidpulver zu erhalten, folgt eine Laugung mit Salzsäure bei ca. 100 °C in einer rotierenden Trommel, wobei das Eisen ausgelaugt in Lösung geht. Das Endprodukt stellt WC-Pulver mit einer Korngröße von 50–300 µm dar. Bei der Verwendung einer Cobaltschmelze besteht die Möglichkeit die zerkleinerten WC-Co Stücke mit dem Zinkprozess direkt zu Pulver weiterzuverarbeiten. Durch die hohen Energiekosten besitzt der Menstruum-Prozess heute nur noch geringe Bedeutung. [2]

4 Zinkprozess

Der Zinkprozess zählt zu den etablierten, direkten Recyclingverfahren zur Aufbereitung von Hartmetallschrotten. Wie bereits erwähnt, bleiben das Wolframkarbid und das Bindermetall während der Umwandlung des stückigen Materials intakt. Entwickelt hat diese Methode das Mining Bureau der Vereinigten Staaten Ende der 70er Jahre. Dieses Verfahren gewinnt seither ständig mehr an Bedeutung, als Einsatzstoffe dienen zuletzt neben Schneideinsätzen, Hartmetallstäben und Bohrern auch gewöhnliche Verschleißteile. [10]

4.1 Verfahrensprinzip

Beim Zinkprozess wird zunächst das chargierte Hartmetall mit flüssigem oder gasförmigen Zink unter N_2 -Atmosphäre in einem geeigneten Tiegel bei einem HM:Zn-Verhältnis von 1:1,13 aufgeschlossen. Der Prozess beruht darauf, dass das flüssige Zink mit dem Bindermetall reagiert und intermetallische Phasen ausbildet. Die daraus resultierende Volumsausdehnung zerstört die WC-Co-Matrix, bläht den Schrott auf und führt so zu einer Desintegration des Hartmetallverbundes. Typische Eindringgeschwindigkeiten des Zinks betragen ca. 1 mm/h. Im zweiten Schritt des Zinkverfahrens folgt die Abtrennung des Zinks durch Vakuumdestillation bei ca. 1.000 °C. Das kondensierte Zn wird wieder in den Prozess rückgeführt. Abschließend erfolgt eine Zerkleinerung und Siebung des Rezyklats. Das gewonnene Pulver lässt sich zur Herstellung von Hartmetallen heranziehen. Der Zinkgehalt dieses sekundären Rohstoffes beträgt üblicherweise weniger als 50 ppm. Es ist nicht möglich, im Zuge des Zinkprozesses Verunreinigungen zu entfernen, da die dazu notwendigen Raffinationsstufen fehlen. Die anschließende Abbildung 2 zeigt die Verfahrensschritte während des Zinkprozesses. [10]

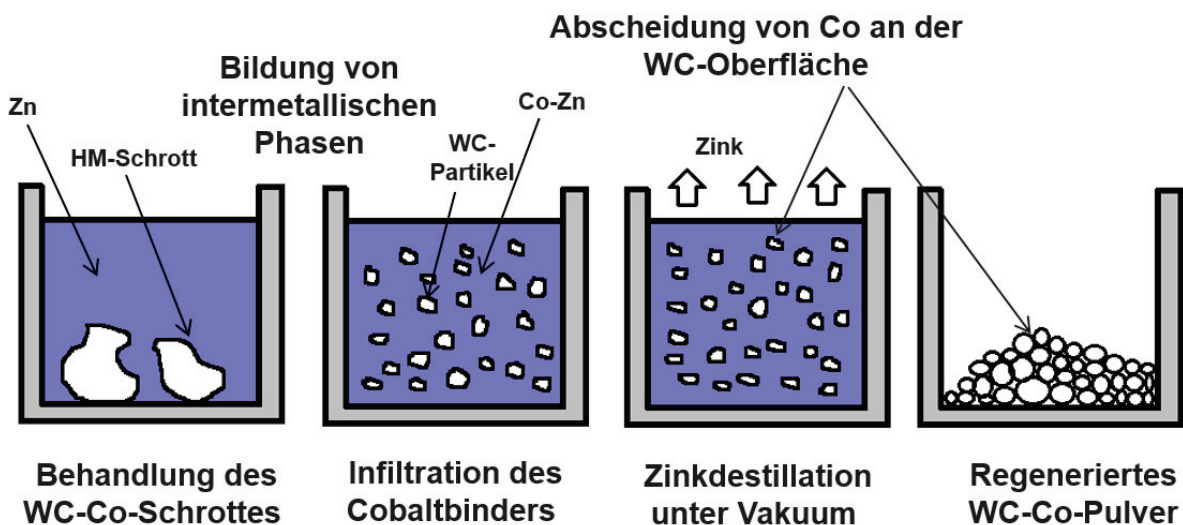


Abbildung 2: Schematische Darstellung des Zinkprozesses nach Ekrem (2013) [10]

Die wesentlichen Vorteile dieses Verfahrens stellen die hohe Wolframausbeute (97–98 %) und die gut etablierte Prozessroute dar. Weitere positive Aspekte sind die hohe Qualität des Endproduktes, die Umweltfreundlichkeit und die geringen Investitionskosten. Der große Nachteil dieser Recyclingtechnologie bildet jedoch der Einsatz von sortenreinem, sauberem Schrott und die Verwendung von höchstreinem Zink, um Kontaminationen zu vermeiden. Kritisch zu betrachten sind zudem auch der hohe verfahrenstechnische Aufwand, die langen Reaktionszeiten und die Abreicherung des Kohlenstoffes in der Karbidphase. Die anschließende Abbildung 3 zeigt die einzelnen Teilschritte sowie den Ablauf des Zinkprozesses. [2]

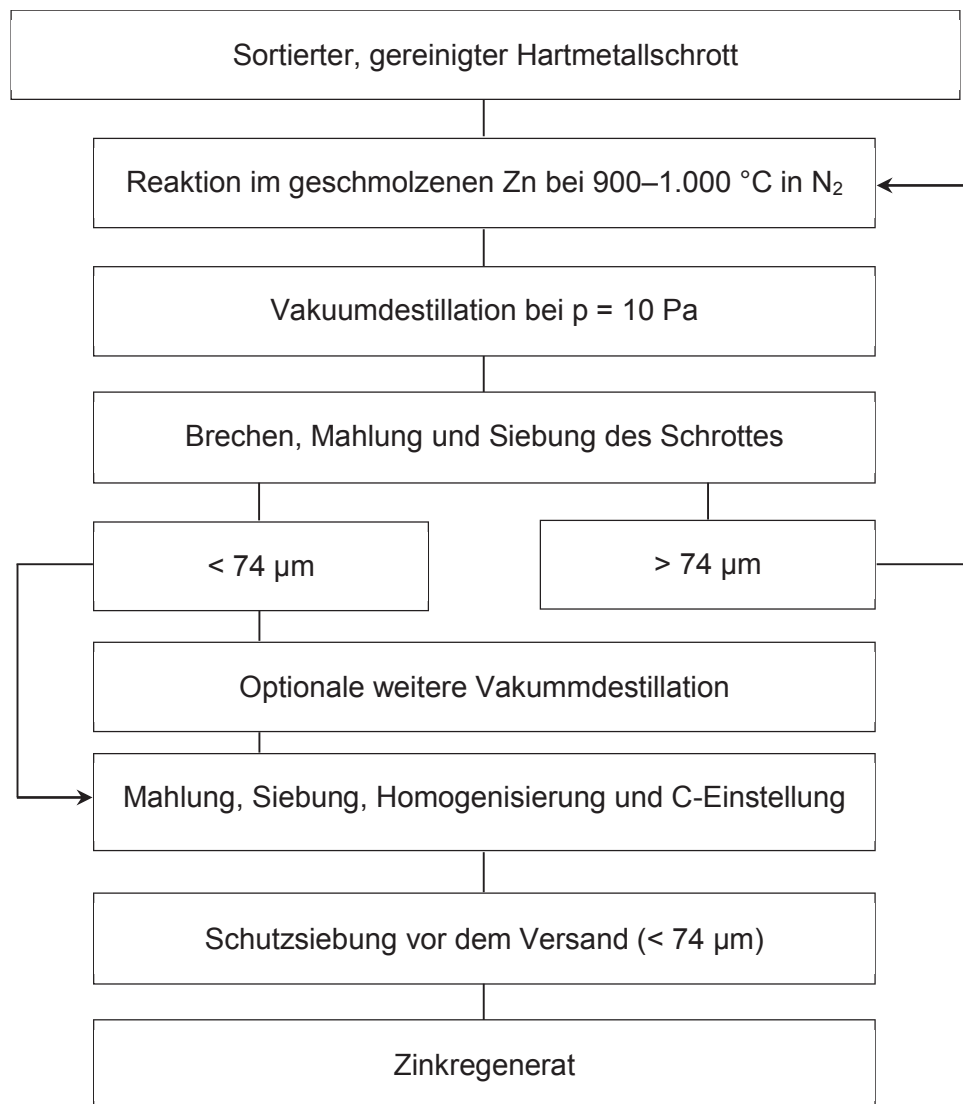


Abbildung 3: Ablauf des Zinkprozesses nach Angerer (2011) [2]

Der nachgeschalteten Aufarbeitung des Rezyklats kommt ebenfalls eine große Bedeutung zu. Um das gewonnene Regenerat wieder zu Hartmetallpulver verarbeiten zu können, folgt eine

verfahrenstechnische Nachbearbeitung, welche die Riesel- und Fließfähigkeit der kugelförmigen Partikel einstellt. Dies erfolgt in den meisten Fällen mit einer Sprühtrocknung, welche der gängigsten Methode zur Granulierung von Pulvern im großtechnischen Maßstab entspricht. Hierbei lässt sich die Suspension mit den enthaltenen Teilchen durch eine Zerstäuberdüse direkt in einen Heißgasstrom pumpen. Die Flüssigkeit verdampft und die sphärischen Partikel (100–400 µm) können am Boden des Sprühturms mit den gewünschten Pulvereigenschaften (Fließfähigkeit, Absetzverhalten und Staubneigung) abgezogen werden. [2, 6]

4.2 Bildung von intermetallischen Phasen im Zuge des Zinkprozesses

Wie im vorangegangenen Kapitel bereits erwähnt wurde, stellt das Zinkverfahren einen direkten Recyclingweg für Hartmetalle dar und ermöglicht somit die Rückgewinnung von WC/Co-Pulver ohne Aufschluss auf atomarer Ebene. Im ersten Schritt wird der Schrott mit flüssigem Zink kontaktiert, welches das Material infiltriert. Das Zink bildet mit dem duktilen Bindemetal intermetallische Phasen, beispielsweise $\text{Co}_2\text{Zn}_{28}$, die sich aufblähen. Diese Volumsausdehnung führt zu einem Zerfall des Ausgangsverbundmaterials. [11]

Die Untersuchungen in dieser Arbeit basieren auf dem System Co-Zn und in weiterer Folge auf dem Desintegrationsverhalten bei unterschiedlichen Parametern. Darüber hinaus können Hartmetalle auch weitere Karbide oder Legierungselemente wie zum Beispiel VC, TiC oder Ru beinhalten. Diese beigemengten Stoffe erhöhen die Härte des Co-Binders, führen zu niedrigeren Reibungskoeffizienten oder zu höheren Wärmeleitfähigkeit der Hartmetallwerkzeuge. Die weitere Zugabe von Kornwachstumshemmern, wie beispielsweise VC oder Cr_2C_3 , für WC ermöglicht höhere Verschleiß- und Biegebruchfestigkeiten der Endprodukte. Im Verlauf der ersten Stufe dieses Recyclingprozesses bilden sich verschiedene intermetallische Co-Zn-Phasen. Die Abbildung 4 zeigt das binäre Phasendiagramm von Co-Zn. [12]

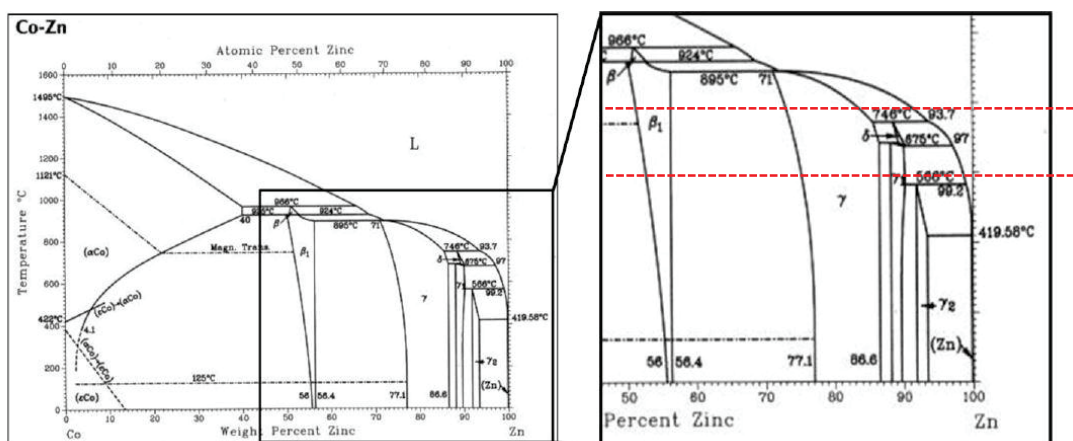


Abbildung 4: Binäres Phasendiagramm Co-Zn [13]

Während der Behandlung mit flüssigem Zink sind zwischen 600–800 °C β_1 , γ_1 , γ - und δ -Phasen zu erwarten. Die γ_2 -Phase bildet sich während des Abkühlens. Überschüssiges Zn liegt nach der Erstarrung als reines Zn vor. Darüber hinaus reagiert Zink auch mit dem Kohlenstoff von Wolframkarbid und bildet zusätzliche Verbindungen. [13]

Das Ziel dieser Arbeit ist es nun, auf Basis des bereits gewonnenen Wissens der Phasenausbildung auf die Desintegration rückzuschließen. Bisherige Untersuchungen anhand des Co-Zn-Systems zeigten, dass sich mehrere Phasen unterschiedlichster Dicken während der Infiltration mit Zink bilden, wobei diese nicht nur hintereinander entstehen sondern auch überlappend existieren. Die Dickenmessungen der gesamten Co-Zn-Übergangszone und auch der Einzelschichten der verschiedenen Phasen (β_1 , γ , γ_1 und δ) unter Verwendung eines Rasterelektronenmikroskops zeigten, dass die höchste Gesamtschichtdicken bei gleichzeitig niedriger Temperatur und hoher Haltezeit erreicht werden. Weiterhin ist abzuleiten, dass sich steigende Ru-Gehalte (als zusätzliches Legierungselement) negativ auf die Dicke der Übergangszone Co-Zn auswirken. Diese gewonnenen Daten lassen sich durch einen Vergleich der variablen Parameter weitreichend analysieren. So zeigt sich, dass die Schichtdicke bei 700–750 °C nach 4 h ein Maximum erreicht und danach abfällt. [11]

4.2.1 Modell der Phasentstehung

Nach Dybkov [14] beruht das Wachstum einer Schicht auf der Diffusion der Komponenten über die Phase und den chemischen Reaktionen an den Oberflächen. Treten zwei Materialien in Kontakt, sind beide Komponenten im Überschuss vorhanden. Daher wird die Bildung der Verbindung anfangs durch die Reaktion gesteuert. Bei der kritischen Schichtdicke dauert die Diffusion der Atome so lange, dass alle ankommenden Atome unmittelbar an der Grenzfläche reagieren. An diesem Punkt ist das System diffusionskontrolliert. Die nachfolgende Auflistung soll die Vorgänge der Phasenausbildung verdeutlichen. Die Bildung der Co-reichsten Phase β_1 (Abbildung 5) hängt von den folgenden Prozessen und Koeffizienten ab: [11,14]

- Diffusion von Co-Atomen durch β_1 zur Grenzfläche β_1/γ mit dem Diffusionskoeffizienten von Co in β_1
- Grenzflächenreaktion β_1/γ mit dem Reaktionskoeffizienten K_1
- Diffusion von Zn-Atomen durch β_1 zur Grenzfläche Co/ β_1 mit dem Diffusionskoeffizienten von Zn in β_1
- Reaktion an der Grenzfläche Co/ β_1 mit dem Reaktionskoeffizienten K_2

Die nachfolgende Abbildung 5 zeigt eine Analyse der entstehenden Phasen bei 700 °C und 4 h Haltezeit für 1,5 % Ru. Hierbei lässt sich die relativ dünne β_1 -Phase erkennen. Daneben befindet sich eine Grafik zur Verdeutlichung der oben angeführten Prozesse während des Schichtwachstums. [11]

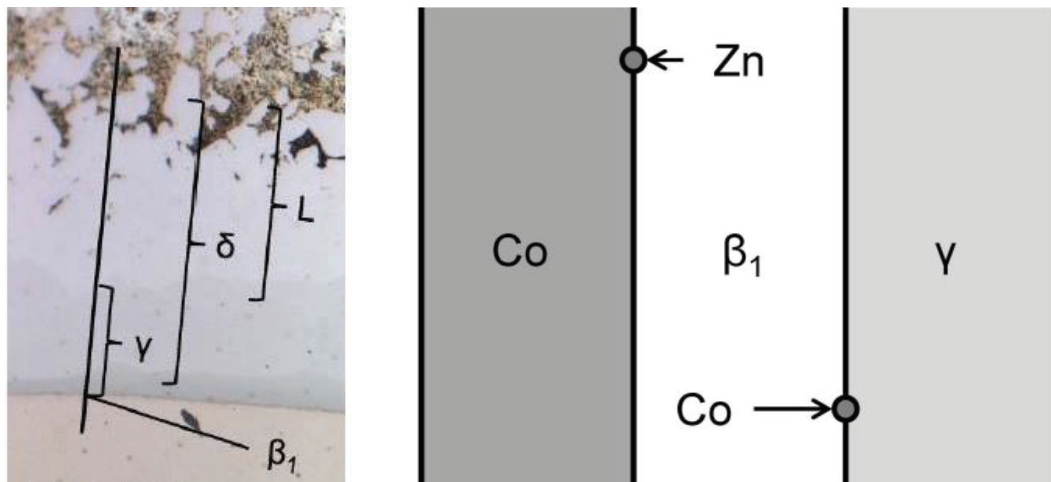


Abbildung 5: Phasenanalyse (links) und Diffusionsmodell (rechts) nach Ebner (2017) [11]

Bisherige Untersuchungen ergaben, dass die β_1 -Phase über den analysierten Parameterbereich sehr dünn bleibt. Eine Erklärung könnte sein, dass die Zufuhr von Co- oder Zn-Atomen für die Reaktion aufgrund der Diffusion der Komponenten über β_1 begrenzt ist. Darüber hinaus stellt Zink hinsichtlich seines Schmelzpunktes die beweglichste Komponente im untersuchten Co-Zn-System dar (Schmelzpunkt Zn: 419,5 °C, Schmelzpunkt Co: 1495 °C). Darüber hinaus liegt Zink als Flüssigkeit vor, während Cobalt bei den untersuchten Temperaturen fest bleibt, dadurch wird die Diffusion dieses Atoms erleichtert. In diesem Fall bildet die Diffusion von Co durch β_1 den limitierenden Schritt. [11]

Nach heutigem Kenntnisstand kann vermutet werden, dass dickere Übergangslagen die Infiltration des Zinks in das Hartmetall während der 1. Stufe des Zinkprozesses verlangsamen, wodurch sich der Zerfall des Verbundes verzögert. Eine gewisse Schichtdicke ist aber erforderlich, um das Abspalten von lamellenartigen WC-Strukturen zu ermöglichen. [11]

Dünnere Schichten weisen zwar einen geringen Diffusionswiderstand auf und begünstigen das Eindringen des Zinks ins Bindermaterial, fördern das Abplatzen der Struktur jedoch kaum. Eine ideale Dicke für den Zerfall des Hartmetalls war bisher noch nicht bestimmbar. Eindeutige Analysen der weiteren Einzelschichten stellen eine hochkomplexe Aufgabe dar, die mit den derzeit gängigen Messmethoden nur schwer realisierbar sind. Demnach ließ sich ableiten, dass das Wachstum der β_1 -Schicht die weitere Auflösung des Cobalt beeinflusst. Dieser Umstand wird der Überschreitung der kritischen Schichtdicke und der Verschiebung zu einem diffusionskontrollierten System zugeschrieben. Weitere Untersuchungen dieser Phase könnten Erklärungen liefern, bei welchen Einstellungen die Desintegration optimal abläuft. [11]

Darüber hinaus haben jedoch auch Wolfram und Kohlenstoff durch die Löslichkeit in Cobalt Einfluss auf die Auflösungsrate. Bezüglich der Wirkung von Ruthenium als zusätzliches Legierungselement wurde gezeigt, dass bei der Auflösung von Co durch dieses Element eine gewisse Hemmung der Diffusion eintritt. An einem bestimmten Punkt führen diese Umstände

zu einem Barriereeffekt, der die Diffusion von Co-Atomen behindert und somit die Auflösung negativ beeinflusst. [11]

4.2.2 Mechanismen der Phasenausbildung

Da sich das bisherige Wissen über die Phasenausbildung bei der Reaktion zwischen geschmolzenem Zink und Bindermetallen auf die industriellen Erfahrungen beschränken, sind weitere praktische Untersuchungen erforderlich. Aussagekräftige Ergebnisse liefert die Analyse von verbleibenden Hartmetallkernen nach der Behandlung mit Zink. Die Grundlage bildet die Theorie, dass die Löslichkeit des Bindermetalls in der Zn-Schmelze von der jeweiligen Temperatur abhängt und somit den Auflösungsprozess beeinflusst. Mit diesem Wissen lassen sich gewisse Mechanismen beobachten und daraus resultiert, dass ein sich wiederholender Prozess von Diffusion und Auflösung auftritt. [13]

So zeigte sich bei der Kontaktierung von WC-Co-Proben mit Zink bei mittleren Temperatur (600 °C) eine Änderung der Höhe, während sich bei Versuchen mit höheren Temperaturen vor allem die Form ändert. Die Temperaturerhöhung beeinflusst nicht nur die makroskopische Form der Zn-legierten WC-Co-Materialien, sondern auch die Gestalt des verbleibenden Kerns. Die Abbildung 6 verdeutlicht die Erhöhung bzw. Formänderung der Proben bei unterschiedlichen Temperaturen. Bei niedrigeren Temperaturen (600–700 °C) (Abbildung 6(a)) bilden die Hartmetalle eine rechteckige Form des Kerns, während bei höheren Temperaturen (≥ 750 °C) (Abbildung 6(b)) eine ovale Form entsteht. [13]

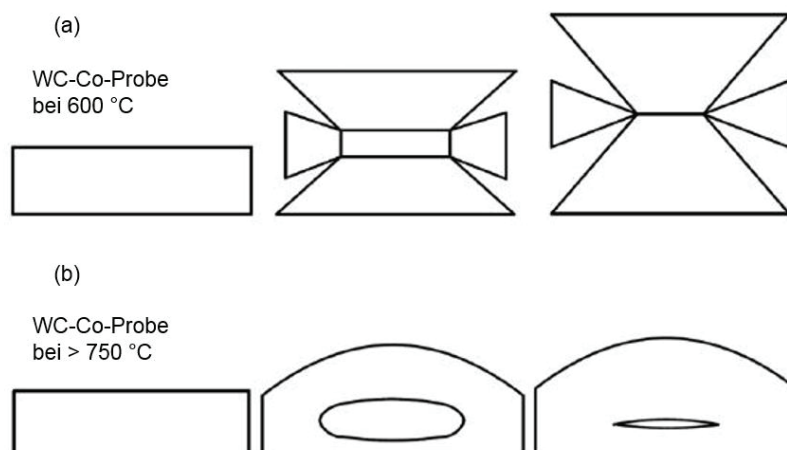


Abbildung 6: Formänderung von WC-Co Proben bei Temp-Erhöpfung nach Weissensteiner (2017) [13]

Eine weitere Erkenntnis liefert die Analyse der Eindringtiefe während der Kontaktierung der Proben mit flüssigem Zink. Entgegen erster Vermutungen verläuft die Infiltration der Proben

bei niedrigeren Temperaturen (650 °C) rascher als bei 750 °C. In weiterer Folge werden Phänomene der Phasenbildung bei Temperaturen zwischen 600–700 °C und höher als 750 °C beschrieben [13]:

Im Zuge der Zn-Behandlung wurde die Schmelze bei mittleren Temperaturen (600–700 °C) von allen Seiten rund um den Reaktionskörper gespült. Der Bereich an der Reaktionsfront ist porös und die resultierenden Kapillarkräfte ziehen die Zn-Schmelze zur Reaktionsfront hin. Flüssiges Zn reagiert mit dem festen Bindemetall und bildet Zn-reiche intermetallische Phasen (γ_1 , δ und γ). Die Löslichkeit des Bindemetalls in flüssigem Zn liegt in der Größenordnung von 1–5 Gew.-%, in Abhängigkeit von der Temperatur. Es bildeten sich intermetallische Phasen durch Diffusion von Zn in das feste Bindemetall. Aufgrund ihrer geringeren Dichte tritt an der Reaktionsfront eine Volumenexpansion auf, welche zu Rissen und Porosität führt, die das flüssige Zn ansaugt und den Angriff an der Reaktionsfront fortzusetzen. Die Menge an Schmelze innerhalb des Reaktionskörpers ist immer so gering, dass der Reaktionskörper in seiner Form stabil bleibt. Den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Behandlung unter solchen Bedingungen stellt die Diffusion an der Co/Zn-Grenzfläche dar. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die Mikrostruktur und die chemischen Eigenschaften des Binders bestimmt. Bei einem geringen Ausgangsverhältnis von Zn zu Bindemittelmetall, kommt die Reaktion zu einem Stillstand, da das gesamte flüssige Zn verbraucht wurde, um Zn-reiche intermetallische Phasen zu bilden. Eine weitere Reaktion findet innerhalb des festen Zustands statt, wobei Zn-reiche intermetallische Phasen in binderreiche intermetallische Phasen umgewandelt werden. (z. B. $\gamma_1 \rightarrow \gamma \rightarrow \beta_1$) Daher muss das Zn-Co-Verhältnis von min. 10:1 in diesem Temperaturbereich betragen, um eine vollständige Diffusion von Zn durch den Probenkörper hindurch zu ermöglichen. [13]

Bei Temperaturen von 700–800 °C entstehen Phasen, welche durch intermetallische Phasen mit hoher Löslichkeit des Zinks umrandet sind. In der Schmelze entstehen intermetallische Trennschichten mit hoher Löslichkeit für den Binder die jedoch den Zugang der Zn-Schmelze zum Probenkörper behindern. Bei höheren Temperaturen (≥ 750 °C) wird der reagierende Kern in Hartmetallen oval (Abbildung 6 b). Beim Trennen der noch nicht vollständig umgesetzten Teile sind Schichten aus intermetallischen Phasen sichtbar, welche den Kern umgeben. Diese wirken als Barriere gegen den direkten Fortschritt der Zinkdiffusion in Richtung der Reaktionsgrenzfläche. Die Auflösung der intermetallischen Phasen ist für den weiteren Ablauf geschwindigkeitsbestimmend. [13]

Die Abbildung 7 (links) zeigt die Reaktionsgrenzfläche einer geätzten HM-Probe bei der Behandlung mit der Zinkschmelze bei einer mittleren Temperatur (600 °C). Deutlich erkennbar ist die infiltrierte Zinkschmelze in den HM-Probenkörper. Die γ_1 -Phase entsteht an der Grenzfläche durch Diffusion von Zn in Co. Die cobaltreiche γ -Phase bildet sich ebenfalls an dieser Grenzfläche, ihre Anwesenheit lässt sich jedoch nur sehr schwierig dokumentieren. Die

WC-Körner werden von der Grenzfläche zu dem bereits umgesetzten Teil durch Expansion der γ - und γ_1 -Phasen entfernt. An der Grenzfläche bilden sich Risse und die Zn-Schmelze wird zur neuen Reaktionsfront hingezogen. In Hartmetallen mit einer kleineren WC-Teilchengröße entstehen unter solchen Bedingungen abwechselnde Lamellen aus WC und intermetallischen Phasen. [13]

Die Abbildung 7 (rechts) dokumentiert eine reagierte HM-Probe mit geschmolzenem Zn bei 800 °C für zwei Stunden. Die Aufnahme zeigt den Probenkörper und die erstarrte Zn-Schmelze mit intermetallischen Phasen (blau mit wolkenartigen intermetallischen Phasen). Die zweigeteilte Umhüllung aus intermetallischen Phasen und Wolframkarbid (γ -Phase + WC) verhindert den Zugang von Zn und wirkt, wie zuvor erwähnt, als Barriere gegen den direkten Transport der Zinkschmelze in Richtung der Reaktionsgrenzfläche. [13]

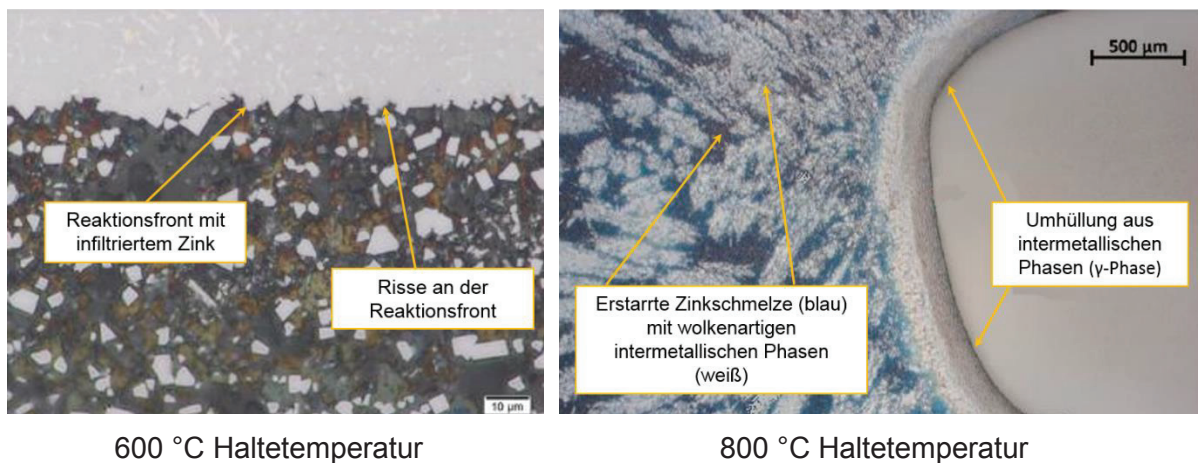


Abbildung 7: Reaktionsfront von HM-Proben nach Zinkbehandlung nach Weissensteiner (2017) [13]

5 Experimentelle Untersuchung

Das folgende Kapitel beschreibt das Ausgangsmaterial, die Versuchsdurchführung und die Probenvorbereitung. Für die Analyse des Desintegrationsverhaltens reagierten WC-Co Proben mit unterschiedlichen Zusammensetzungen bei variierenden Haltzeiten und Temperaturen mit Zink. Als Ausgangsstoff dienten gesinterte Hartmetallproben. Die Versuchsdurchführung fand in einem Induktionsschmelzofen und zwei parallel laufenden Halteöfen statt. Zuerst erfolgte eine Erwärmung der kalten Proben auf die Zieltemperatur und das Übergießen mit flüssigem Zink. Anschließend wurde der Tiegel mit Probe und Zink im Ofen für eine gewisse Dauer gehalten und nach Beendigung abgekühlt. Nach der mechanischen Bearbeitung schloss eine metallographische Präparation und die Vermessung der verbliebenen Probenfläche mit einem Lichtmikroskop an. Die Auswertung aller gewonnenen Daten gelang mit dem Statistikprogramm MODDE 12. Im Anhang (Kapitel 12) dieser Arbeit sind alle Messwerte angeführt. Die Abbildung 8 zeigt die wesentlichen Arbeitsschritte der Versuchsdurchführung anhand eines Fließdiagrammes.

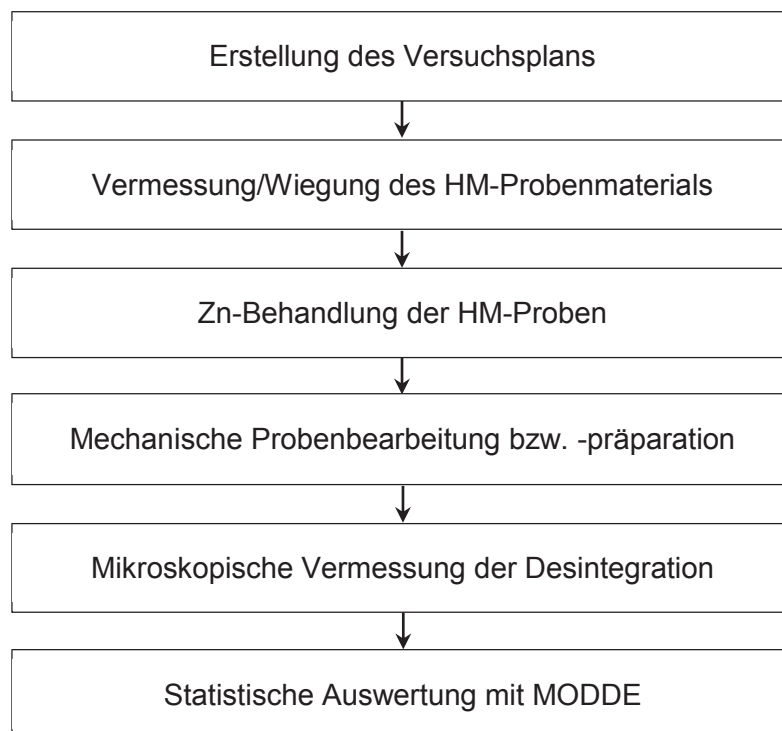


Abbildung 8: Flussdiagramm der Versuchsdurchführung

5.1 Ausgangsmaterial

Für die Untersuchung der ersten Stufe des Zinkprozesses stellte Ceradizit Austria GmbH Hartmetallproben zur Verfügung. Dabei handelte es sich um gesinterte HM-Würfel aus Wolframkarbid mit Cobalt als Bindermetall. Die Korngröße des Wolframkarbides variierte zwischen fein mittel und grob, der Gehalt an Cobalt lag bei 9–15 %. Somit ergeben sich für die Versuchsreihe neun verschiedene HM-Proben mit unterschiedlicher Zusammensetzung. Die anschließende Tabelle 1 listet das vorhandene Probenmaterial auf und stellt deren Zusammensetzung gegenüber.

Tabelle 1: Zusammensetzung des Ausgangsmaterials

	Wolframkarbidkorngröße [µm]			
Cobaltgehalt [Gew.-%]	9	1,01 (ECE 643)	1,25 (ECE 644)	5,29 (ECE 646)
	12	1,01 (ECE 647)	1,32 (ECE 649)	4,54 (ECE 650)
	15	1,04 (ECE 651)	1,31 (ECE 652)	5,37 (ECE 653)

Jede einzelne Probe wurde vor den Versuchen gewogen, nummeriert und vermessen. Die gewonnenen Messdaten (Gewicht und Abmessungen) sind dem Kapitel 9 als Anhang zu entnehmen.

Die folgende Abbildung 7 zeigt in einer Matrix die Mikrostruktur des Ausgangsmaterials. Hierbei ist der steigende Bindergehalt von oben nach unten (helle Bereich) zu erkennen sowie, dass die WC-Körner von links nach rechts größer werden.

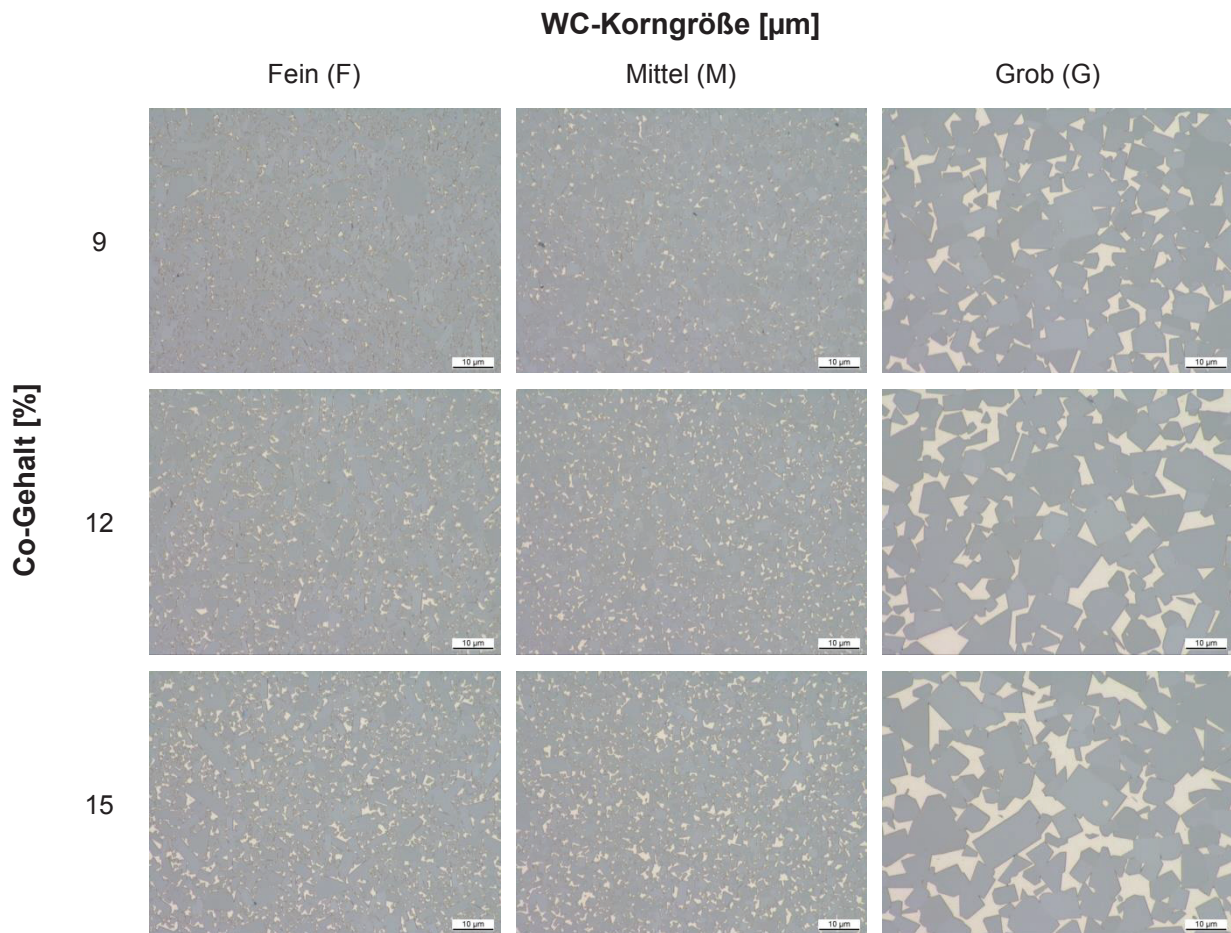


Abbildung 9: Mikrostruktur des Ausgangsmaterials

Die folgende Abbildung 8 zeigt die Geometrie des Ausgangsmaterials für die durchgeführten Versuche.

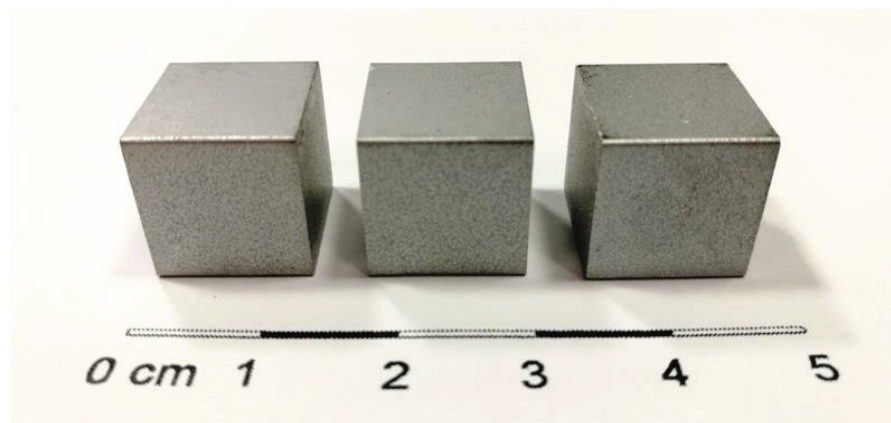


Abbildung 10: Ausgangsmaterial für die Versuchsreihe

5.2 Versuchsplanung

Unter Anwendung des Statistikprogramm Umetrics MODDE 12 ließ sich ein passender Versuchsplan für die Zinkbehandlungsexperimente erarbeiten. Die obere und untere Grenze der veränderbaren Parameter (Haltezeit, Temperatur, Korngröße und Cobaltgehalt) wurden dabei im Vorfeld festgelegt. Das dabei hinterlegte mathematische Modell verwendet vor allem optimierte lineare und quadratische Ansätze zur Beschreibung der erhaltenen Ergebnissen aus den praktischen Versuchen. Die folgende Abbildung 11 zeigt den Versuchsplan nach der CCF-Methode (Central Composite Face Centered). Als Achsen dienen die Temperatur, der Co-Gehalt und die WC-Korngröße.

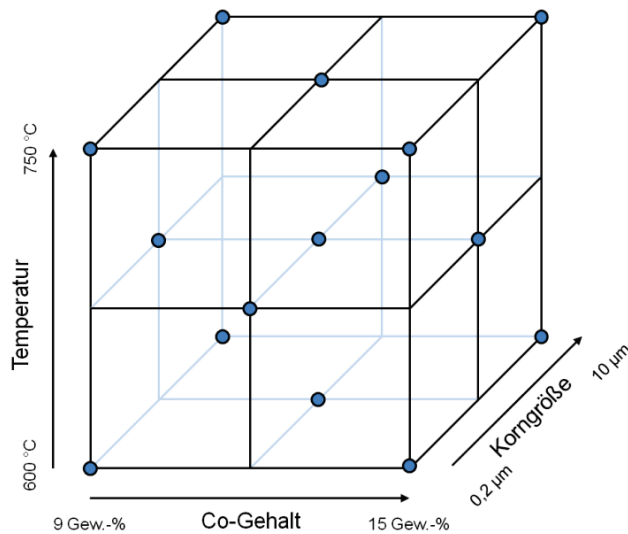


Abbildung 11: Darstellung des Parameterraums und der einzelnen Experimente (blaue Punkte)

Die Punkte kennzeichnen jeweils einen Versuch. Diese liegen an jeder Ecke des Parameterraumes und jeweils in der Mitte zwischen kleinstem und größtem Wert. Der Punkt in der Mitte des Würfels kennzeichnet den Zentrumsversuch, dieser dient dazu die Reproduzierbarkeit der einzelnen Tests abzuschätzen. Alle Punkte wurden bei vier verschiedenen Haltezeiten (0,5, 1, 2 und 4 h) durchgeführt, der Zentrumsversuch insgesamt dreimal wiederholt. Somit ergeben sich 68 Zinkbehandlungsversuche aus 17 Experimenten zu je vier Haltezeiten. Die nachfolgende Tabelle 2 verdeutlicht den Plan der Experimente, welche sich nach dem CCF-Modell für die drei zu variierenden Parameter ergeben.

Tabelle 2: Versuchsplan der einzelnen Experimente für 0,5, 1, 2 bzw. 4 h

Lfd Nr. [-]	Temperatur [°C]	Co-Gehalt [Gew.-%]	WC-Korngröße [µm]
1	600	9	F
2	750	9	F
3	600	15	F
4	750	15	F
5	600	9	G
6	750	9	G
7	600	15	G
8	750	15	G
9	600	12	M
10	750	12	M
11	675	9	M
12	675	15	M
13	675	12	F
14	675	12	G
15	675	12	M
16	675	12	M
17	675	12	M

5.3 Versuchsdurchführung

Im folgenden Kapitel wird die Versuchsdurchführung inklusive aller verwendeten Öfen und Gerätschaften beschrieben. Wie im Kapitel 5.2 bereits erwähnt, fanden 17 Experimente bei vier unterschiedlichen Haltezeiten statt. Die wesentliche Aufgabe dabei war das Zink aufzuschmelzen und die jeweiligen Hartmetallproben in einem speziellen Tiegel zu übergießen. Danach erfolgte das Halten bei entsprechender Temperatur laut Versuchsplan. Das Verflüssigen des Zinkes geschah mit einem Induktionstiegel (Indutherm MU-700), das Vorheizen des Hartmetalles und das Halten in einem widerstandsbeheizten Aggregat. Vor der Kontaktierung der Probe mit dem flüssigen Zink wurden der Tiegel und die Probe auf Versuchstemperatur vorgeheizt. Zum Schutz vor einer Oxidation des Hartmetalles diente eine Graphitabdeckung für den Tiegel. Zudem fand während des Aufheizens und Haltens eine permanente Spülung des Ofenraums mit Stickstoff mit einer Rate von 10 ml/s statt. Die anschließende Abbildung 10 zeigt den vorbereiteten Tiegel mit einem Probenwürfel im Inneren inklusive der Graphitabdeckung (links) sowie das aufgeschmolzene Zink unter Argonspülung (rechts).



Abbildung 12: Tiegel mit Graphitabdeckung (links) und Zinkschmelze unter Argonspülung (rechts)

Die Zinkschmelze (99,9 %) war um 50 °C über die geplante Temperatur zu überhitzt, um den Temperaturabfall während des Gießens auszugleichen. Die folgende Abbildung 11 verdeutlicht das Übergießen der Proben mit flüssigem Zink (links) sowie die Tiegel mit den HM-Proben und dem Zink im Ofen, in welchem anschließend das Halten bei der angestrebten Temperatur erfolgte (rechts). Durchschnittlich wurden zwischen 800–900 g Zn auf die Hartmetallprobe gegossen. Dieser Wert ergibt sich aus der Massendifferenz der erstarrten Probe (HM + Zn) und dem zuvor aufgezeichneten Probengewicht. Eine Zusammenfassung aller Gewichtsmessungen lässt sich dem Anhang dieser Arbeit zu entnehmen.



Abbildung 13: Übergießen der Probe mit Zn (links) und Einbringen der Tiegel in den Halteofen (rechts)

Da ein Temperaturabfall im Ofenraum durch das Einbringen der Proben in den Glühofen nicht vermeidbar ist, addierte man zusätzlich zehn Minuten zur regulären Haltezeit um diese Differenz auszugleichen. Nach Ablauf der festgelegten Glühdauer erfolgten die Entnahme der Tiegel und ein Abkühlen an der Luft wie die Abbildung 12 (links) darstellt. Eine thermische Überbelastung durch eine zu lange Haltezeit führte teilweise zu einer Verglasung der Quarztiegel und zur Verschlechterung der Temperaturwechselbeständigkeit. Aus

sicherheitstechnischen Gründen wurden alle Proben beim Abkühlen mit einem Käfig abgedeckt, um Verletzungen und Schäden beim Bersten der Tiegel zu vermeiden.



Abbildung 14: Abkühlen der Probe an der Luft ohne (links) und mit Schutzkäfig (rechts)

Die folgende Abbildung 13 (links) zeigt zwei Beispiele von abgekühlten Proben bei einer Behandlungstemperatur von 600 °C (grau) bzw. 750 °C (glänzend) sowie alle Stadien der Probenvorbereitung auf der rechten Seite.

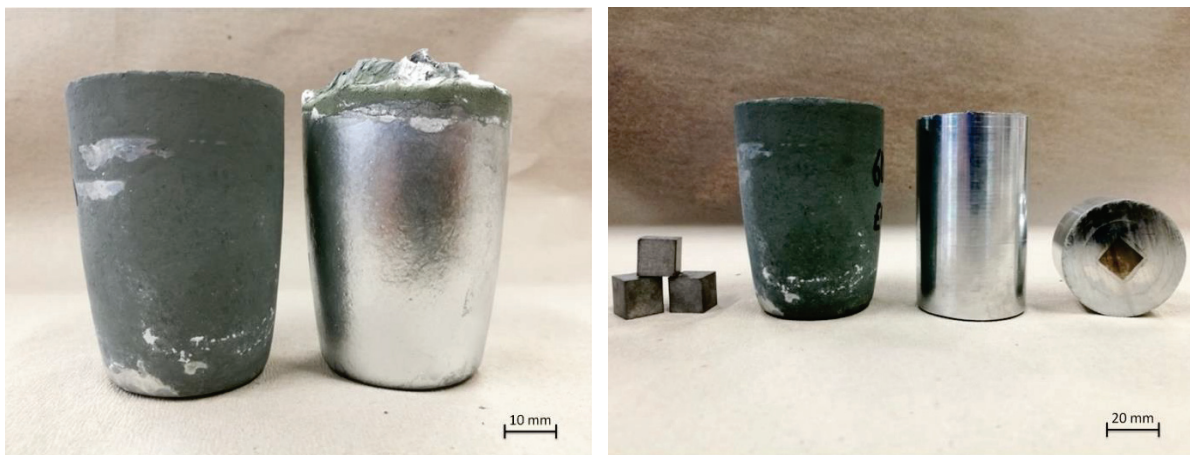


Abbildung 15: Beispiel zweier ausgekühlter Proben (links) und alle Stadien der Vorbereitung (rechts)

5.4 Probenvorbereitung

Für die anschließende metallographische Analyse des Desintegrationsgrades erfolgte die Präparation der Proben. Hierfür war eine mechanische Bearbeitung (Drehen und Schneiden) notwendig. Um eine vergleichbare Analyse der jeweiligen Proben zu ermöglichen, schnitt man jeweils die unteren 5 mm abgeschnitten. Ein weiterer Schnitt bei 35 mm definierte eine einheitliche Probenhöhe. Die folgende Abbildung 14 zeigt die einzelnen Schritte der Nachbearbeitung. Zuerst wurde der Durchmesser von 60 mm auf 40 mm abgedreht und die Probe nach 5 mm und 35 mm geschnitten.

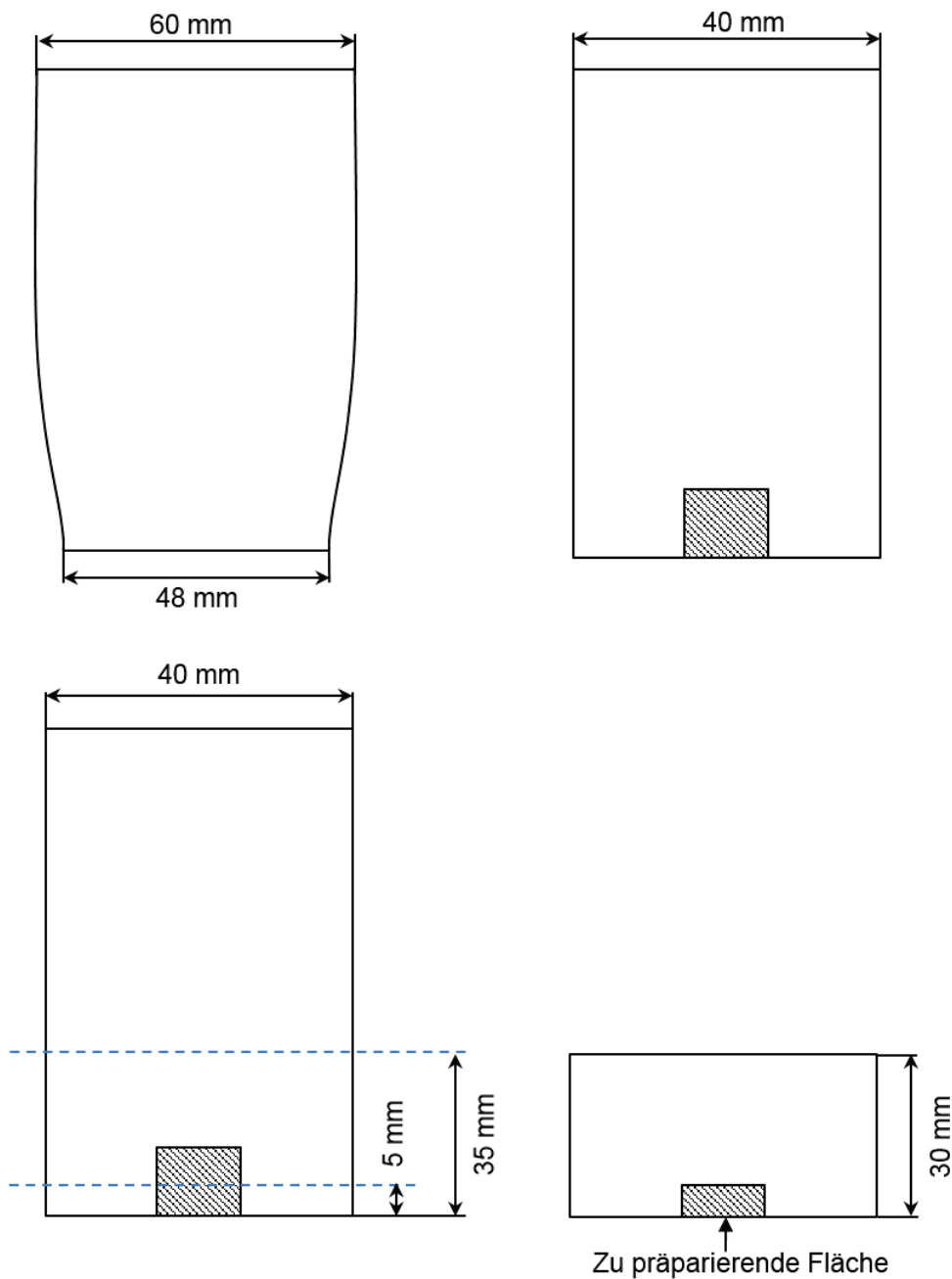


Abbildung 16: Bearbeitungsschritte der Proben

Daraufhin schloss die metallographische Präparation der Probenoberfläche an, um die Desintegration der einzelnen Proben qualitativ und quantitativ zu erfassen. Für das Polieren und Schleifen der Oberfläche kamen verschiedene Aggregate und Schleifpapiere zur Anwendung. Dazwischen folgten Reinigungsstufen mit Wasser und Ethanol. Abschließend wurden die Proben für 72 h in einem Trocknungsschrank gelagert, um Feuchtigkeitsreste auszutreiben. Die einzelnen Arbeitsschritte und Stufen sind in der nachfolgenden Tabelle 3 aufgelistet.

Tabelle 3: Auflistung der Schleifstufen

Stufe [-]	Bearbeitung [-]	Körnung [Mesh]	Dauer [min]	Winkelgeschwindigkeit [min ⁻¹]	Schleifmittel [-]
1	Planschleifen	80–120	5	50–100	Wasser
2	Vorschleifen	320	10	120	Wasser
3	Schleifen	800	5	120	Wasser
4	Feinschleifen	1200	3	80	Wasser
5	Nachschleifen	2000	5	60	Schleifemulsion
6	Polieren	Wabenscheibe	2	80	1 µm Diamant

Die nachfolgende Abbildung 15 zeigt fertig präparierte Proben (600 °C, 15 % Co und KG: F) bei unterschiedlichen Haltezeiten. Deutlich zu erkennen ist die fortschreitende Auflösung (Desintegration) des Verbundes bei längeren Haltezeiten.

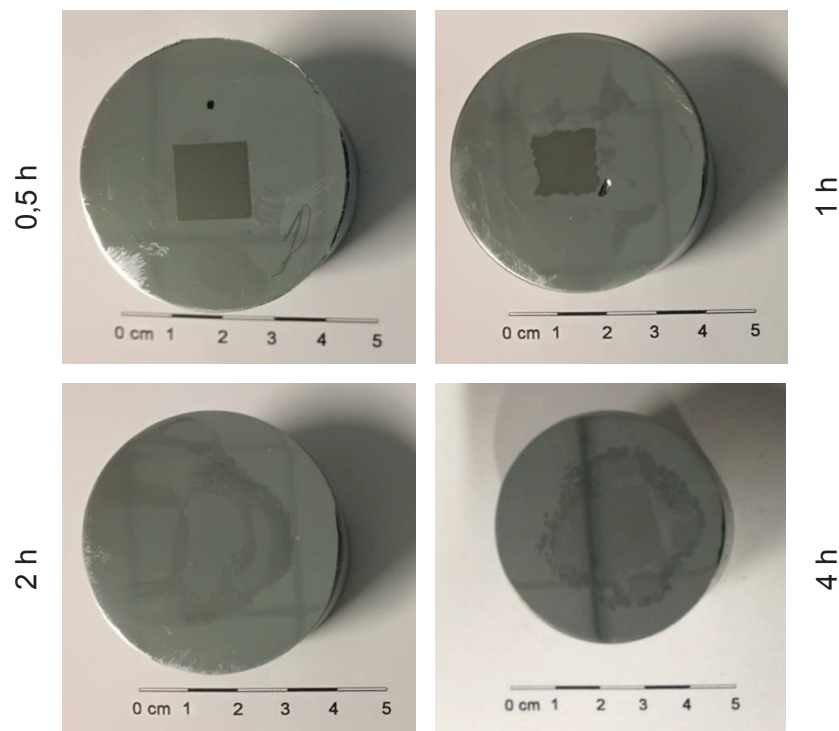


Abbildung 17: Präparierte Proben mit fortschreitender Auflösung bei 600 °C, 15 % Co, und KG fein

5.5 Auswertung der Ergebnisse

Nach der Präparation aller 68 Proben waren diese mit dem Stereomikroskop Discovery V.12 der Firma Zeiss zu analysieren. Zusätzlich fand dazu die Vermessungssoftware Axio-Vision Anwendung. Ein Stereomikroskop ist ein spezielles Lichtmikroskop, welches zwei Strahlengänge bereitstellt und somit die Auflösung deutlich erhöht. Das Ziel war es, durch eine optimal gewählte Vergrößerung die verbliebene kompakte Probenfläche nach der Behandlung mit flüssigem Zink zu vermessen und somit auf die Desintegration rückzuschließen. Je nach Größe des nichtdesintegrierten Hartmetalls lag die Vergrößerung zwischen 8- und 20-fach. Die Abbildung 16 zeigt das Stereomikroskop und die Probe während des Vermessens des verbliebenen HM-Kerns.

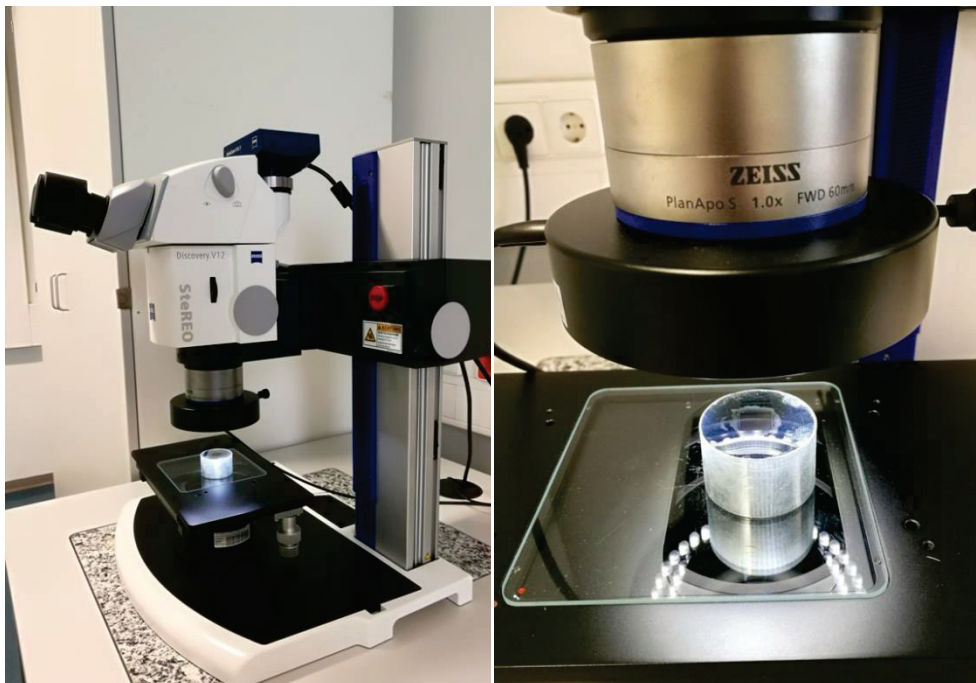


Abbildung 18: Stereomikroskop Discovery V.12 (links) und der Vermessungsvorgang der Probe

Für die Vermessung der Probenfläche mussten die Konturen des Hartmetalls mit einem Vermessungstool der Software Axio-Vision nachgezeichnet werden. Optimale Auflösungsergebnisse jeder einzelnen Probe resultierten aus der individuellen Einstellung von Helligkeit und Kontrast. Das Ergebnis der Messung stellt die Fläche der verbliebenen HM-Probe nach der Zinkbehandlung dar. Bei vielen Proben war keine Messung möglich, da eine 100 %-ige Desintegration erfolgte. Die Rückrechnung der gemessenen zur ursprünglichen Fläche liefert die prozentuelle Desintegration und wurde folgendermaßen durchgeführt:

$$Desintegration = 100 - \left(\frac{100}{\frac{\text{Fläche Probenwürfel}}{\text{Verbliebene Probenfläche}}} \right) [\%] \quad (1)$$

Die Auflistung aller gemessenen Werte und Flächen, sowie die Desintegration jeder einzelnen Probe sind dem Kapitel 12 im Anhang zu entnehmen.

Die folgende Abbildung 17 zeigt Aufnahmen aus dem Stereomikroskop von verschiedenen Proben mit unterschiedlicher Korngröße, Cobaltgehalt und Haltetemperatur nach der Messung (rote Linie und Messergebnis). Der gelbe Schleier in den Aufnahmen stellt die Reflexion des Mikroskoplichtes dar, welches sich bei Aufnahmen von glänzendpolierten Proben nicht vermeiden lässt.

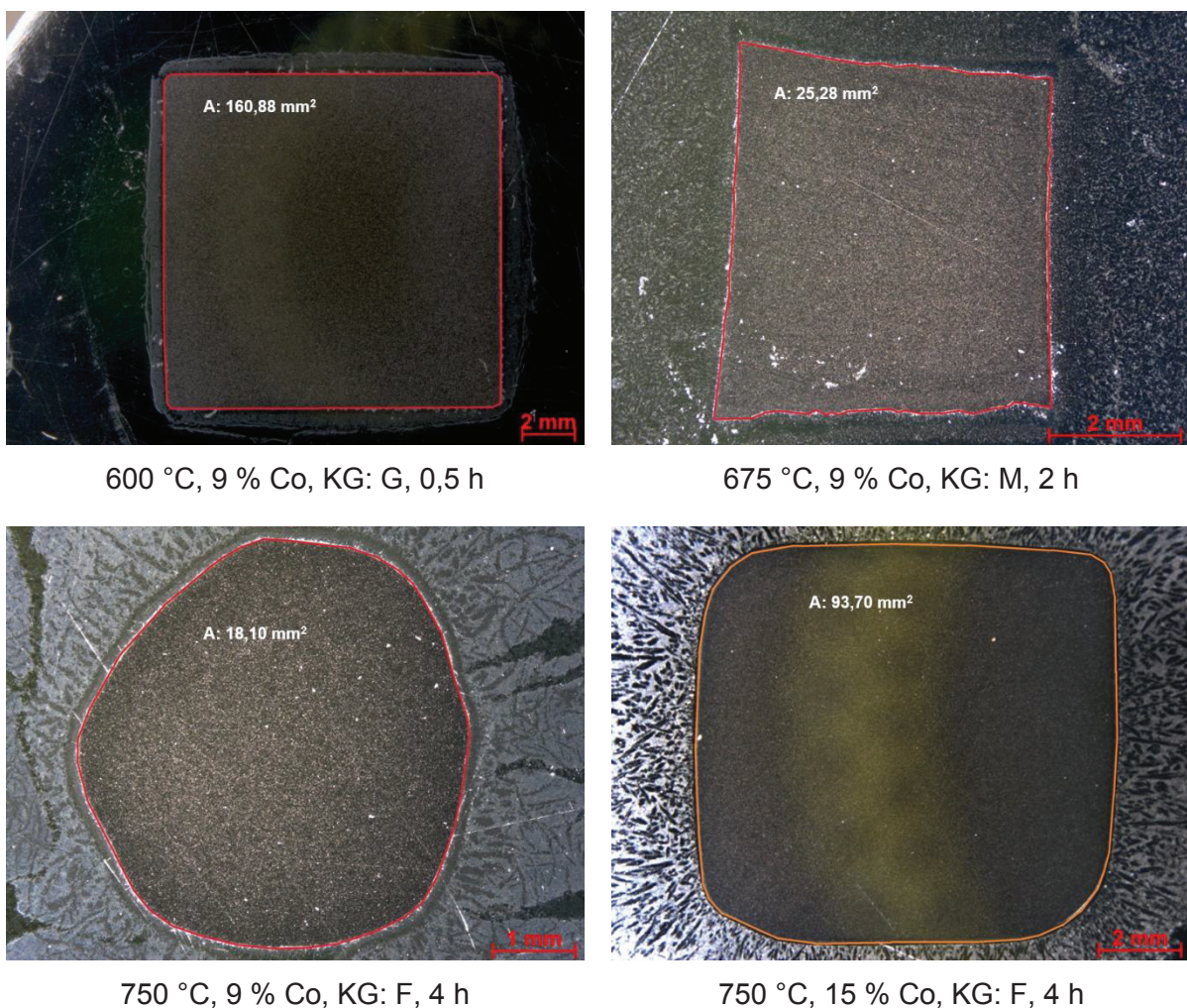


Abbildung 19: Aufnahmen der Proben mit Stereomikroskop

5.5.1 Grundlagen des Statistikprogramm Modde 12

Nach der Berechnung der Desintegration mit den gemessenen Daten sind diese in die Statistiksoftware MODDE 12 zu übertragen. MODDE 12 ist ein Programm zur Generierung von statistischen Versuchsplänen und der Evaluierung der erarbeiteten Modelle. Für die Beurteilung des hinterlegten Modells sind das Bestimmtheitsmaß (R^2), das Pressmaß (Q^2), die Reproduzierbarkeit (RP) und die Validität (MV) essentielle Parameter. Wie im Kapitel 5.2 erwähnt, sind aus Kosten- und Effizienzgründen vollfaktorielle Versuchsreihen keine Option für diese Arbeit. Teilfaktorielle Versuchsmodelle liefern hingegen trotz verringerter Anzahl an Experimenten aussagekräftige und verwertbare Informationen über das Desintegrationsverhalten und die Interaktion der einzelnen Parameter untereinander.

Das Response-Surface-Modelling (RSM) passt das mathematische Modell an die Versuchsergebnisse an und ist eine Variante welche auch quadratische Terme erfasst, um Einflüsse der einzelnen Parameter auf die Desintegration zu evaluieren. Die für diese Arbeit gewählte Einstellung CCF (Central-Composite-Faced Design) stellt eine häufig verwendete Versuchsplan-Methode dar und ermöglicht eine zweckmäßige Verringerung des Umfangs der geplanten Experimente. [15]

5.5.2 Modellbeurteilung

Das Bestimmtheitsmaß R^2 bezeichnet das Gütemaß der linearen Regression bzw. die prozentuelle Abweichung der Ergebnisse vom Modell. R^2 stellt daher ein Maß der Korrelation zwischen den gewonnenen Daten und dem zugrundeliegenden Modell dar. Je näher das Bestimmtheitsmaß am Wert Eins liegt, desto besser stimmen diese überein. Wenn R^2 jedoch den Wert Null einnimmt, besteht kein Zusammenhang zwischen den gewählten Parametern und dem Zielwert. Ein hohes Bestimmtheitsmaß bildet somit eine grundlegende Bedingung für ein zweckmäßiges Modell. [15]

Das Pressmaß Q^2 stellt ebenso eine statistische Kennzahl dar und beschreibt die Prognosefähigkeit des Modells auf Basis der Kreuzvalidierung. Dies ist eine Methode zur Bewertung der Qualität eines Modelles. Dabei werden die Modelldaten in zwei sich gegenseitig ausschließende Mengen aufgeteilt, in eine größere Trainingsmenge und eine kleinere Testmenge. Die größere Menge findet für die Erstellung des Modelles Verwendung, während die kleinere dazu dient, dieses zu bestätigen, indem man das Modell auf die kleinere Datenmenge anwendet und die Ergebnisse mit den tatsächlichen Werten vergleicht. [15]

Das Pressmaß repräsentiert somit einen Kennwert, wie gut das statistische Modell neue, experimentell nicht verifizierte Daten vorhersagen kann. Für ein aussagekräftiges Modell muss Q^2 über 0,1 liegen, ab 0,5 spricht man von einem gut verwertbaren Modell. [15]

Die Validität eines Modelles beschreibt dessen Gültigkeit. Wenn diese einen Wert $> 0,25$ annimmt, liegt der Modellfehler im Bereich oder unterhalb des tatsächlichen Fehlers. Je näher

die Modellvalidität dem Wert von Eins kommt, umso geringer fällt der Fehler aufgrund der Modellanpassung im Vergleich zu jenen der Versuchsdurchführung aus. Eine Validität unter 0,25 zeigt statistisch signifikante Anpassungsprobleme an, wie beispielsweise Ausreißer oder eine falsche oder fehlende Transformation des Modells. [15]

Die Reproduzierbarkeit gibt die Variation der Outputgrößen unter den gleichen Bedingungen (tatsächlicher Fehler bezieht sich meist auf Zentrumsversuche) in Vergleich zu der Gesamtvariation des Outputs wieder. Durch das Entfernen von Einflussgrößen des mathematischen Modells, welche nicht signifikanten Einfluss haben, können R^2 und Q^2 gesteigert werden. Ein Wert von größer 0,9 für RP lässt sich auf eine hohe Wiederholbarkeit der Versuche zurückführen. Liegt der Wert unter 0,5, ist der tatsächliche Fehler sehr hoch und somit die experimentelle Durchführung mit entsprechenden Fehlerquellen behaftet. Dies resultiert in einer großen Streuung der Ergebnisse, somit kann die Modellvalidität nur schlecht beurteilt werden. [15]

5.5.3 Anpassung und Optimierung des MODDE-Modells

Zunächst erfolgten die Festlegung der einzelnen Parameter und deren Grenzwerte, woraus sich ein Versuchsumfang von 68 Experimenten ergab.

- Temperatur (600–750 °C)
- Co-Gehalt (9–15 %)
- WC-Korngröße (1–5 µm)
- Versuchsdauer (0,5–4 h)

Daraufhin wurde in das resultierende Arbeitsblatt die Desintegration in Prozent als Zielwert eingegeben. Die Überprüfung des daraus entstehenden Modells ergab einen statistischen Ausreißer (Versuch Nr. 63) der für die weitere Auswertung keine Berücksichtigung fand. Für den vorläufigen „Summery of fit plot“ erfolgte eine Optimierung des mathematischen Modells hinsichtlich R^2 , Q^2 , Modellvalidität und Reproduzierbarkeit. Es erfolgte eine Transformation der Zielgröße gemäß

$$y_{Tr} = \text{Log}10 * (C1 * y + C2) \text{ mit } C1 = 1 \text{ und } C2 = 0 \quad (2)$$

Nach dem Anpassen der Modellgleichung ergab sich nachstehendes „Summery of fit“-Diagramm. Die Abbildung 20 zeigt eine Zusammenfassung aller für die Beurteilung des Modells wichtigen Parameter. Das Bestimmtheitsmaß R^2 hat einen Wert von 0,81, das bedeutet dass es sich um ein verwertbares Modell handelt. Das Pressmaß Q^2 mit einem Wert von 0,75 spricht für eine relativ gute Prognosefähigkeit. Da die Reproduzierbarkeit, einen Wert von fast Eins annimmt, war daraus abzuleiten, dass sich unter gleichen Versuchsbedingungen sehr ähnliche Ergebnisse ergeben. Daraus resultiert eine Modellvalidität, von -0,2. Dies ist

darauf zurückzuführen, dass der Fehler, welchen das Modell aufweist, wesentlich größer ausfällt als jener, der bei den Experimenten, gekennzeichnet durch eine hohe Wiederholbarkeit, auftritt. Dieser statistische Parameter lässt sich aufgrund der entsprechend hohen Werte von R^2 und Q^2 sowie MV vernachlässigen.

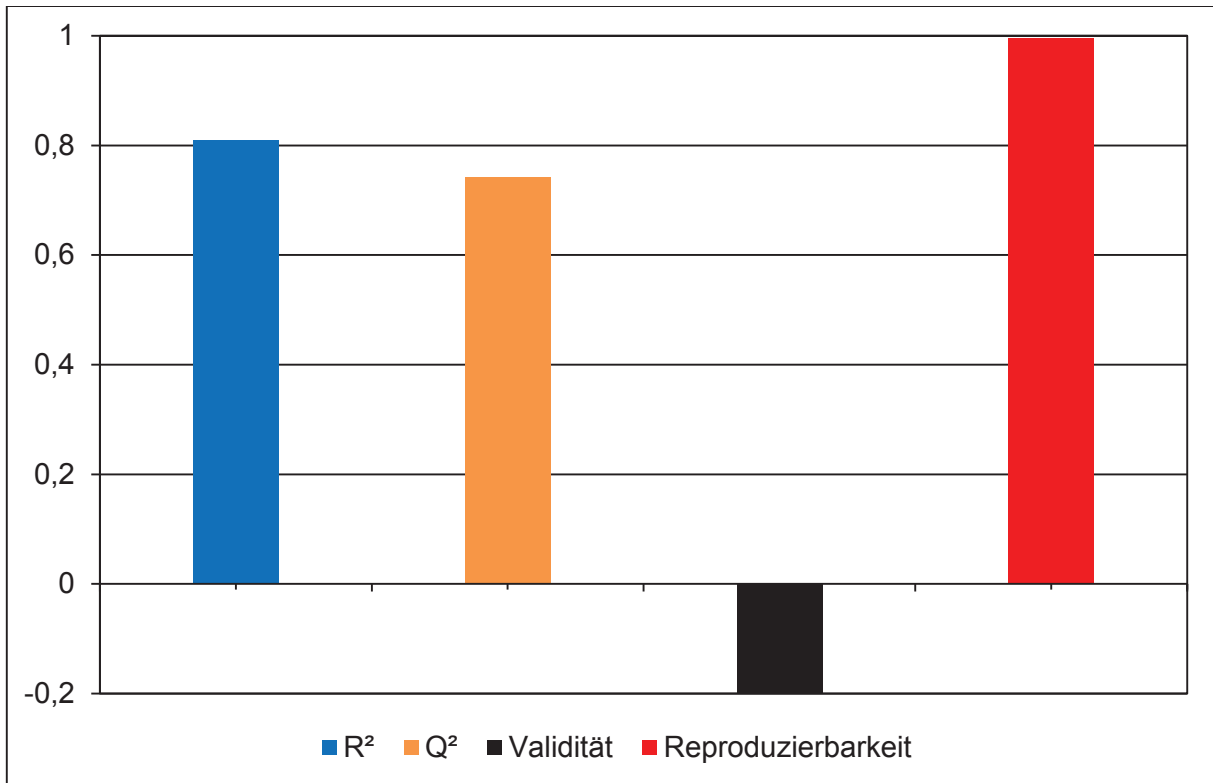


Abbildung 20: „Summary of fit-Diagramm“

6 Ergebnisse der Versuchsreihe

Auf Basis des mittels MODDE 12 angepassten mathematischen Modells zur Beschreibung der experimentell ermittelten Resultate lassen sich die gewonnenen Daten mit Microsoft Excel darstellen. Anhand der im folgenden Kapitel abgebildeten Diagramme lassen sich die Einflüsse der einzelnen Parameter und deren Wechselwirkungen im Detail veranschaulichen. Die Graphen zeigen den Effekt der einzelnen Einflussgrößen auf die Desintegration. Diese wird im untersuchten Bereich variiert, während die jeweiligen anderen Größen konstant (675 °C, 12 % Co, KG: M bzw. 2 h) bleiben.

Es ist zu beachten, dass MODDE 12 die Werte ohne Berücksichtigung der praktischen 100-%igen Obergrenze der Desintegration berechnet, wodurch sich teilweise Werte von > 100 % auf der y-Achse ergeben.

6.1 Einfluss der Temperatur auf die Desintegration

Die Abbildung 21 zeigt den Einfluss der Temperatur auf die Desintegration bei unterschiedlichen WC-Korngrößen, Co-Gehalten und Haltezeiten. Auf der Ordinate ist bei allen folgenden Graphen die Desintegration aufgetragen, während bei der Abszisse jeweils die Einflussgrößen Co-Gehalt, WC-Korngröße und die Versuchsdauer variieren.

Bei allen drei Parametern lässt sich erkennen, dass die Desintegration bei steigender Temperatur zunimmt, bei ca. 675 °C das Maximum erreicht und danach mit weiterer Erhöhung der Temperatur wieder sinkt. Somit resultiert daraus eine optimale Temperatur von 675 °C. In Abhängigkeit von der WC-Korngröße werden die höchsten Auflösungsraten bei geringer Korngröße erreicht. Die Ursache für dieses Phänomen könnte die große Anzahl an Grenzflächen zwischen WC und Bindermetall sein. Das flüssige Zink hat bei dieser Zusammensetzung eine Vielzahl an Möglichkeiten das Material aufgrund des Kapillareffektes zu infiltrieren. Das Diagramm macht darüber hinaus erkennbar, dass die Auflösungsraten der Behandlungsdauer folgen. Je länger die Behandlung der Hartmetallproben mit Zink dauert, desto höher ist die Desintegration. Bezüglich des Bindergehaltes führen mittlere Co-Gehalte zum besten Ergebnis, wobei auch hier gilt, dass die Desintegration bis 675 °C steigt und dann bei 750 °C wieder abfällt. Vermutlich führt der höhere Cobaltgehalt zur vermehrten Bildung von intermetallischen Phasen, durch welche die Diffusion länger dauert.

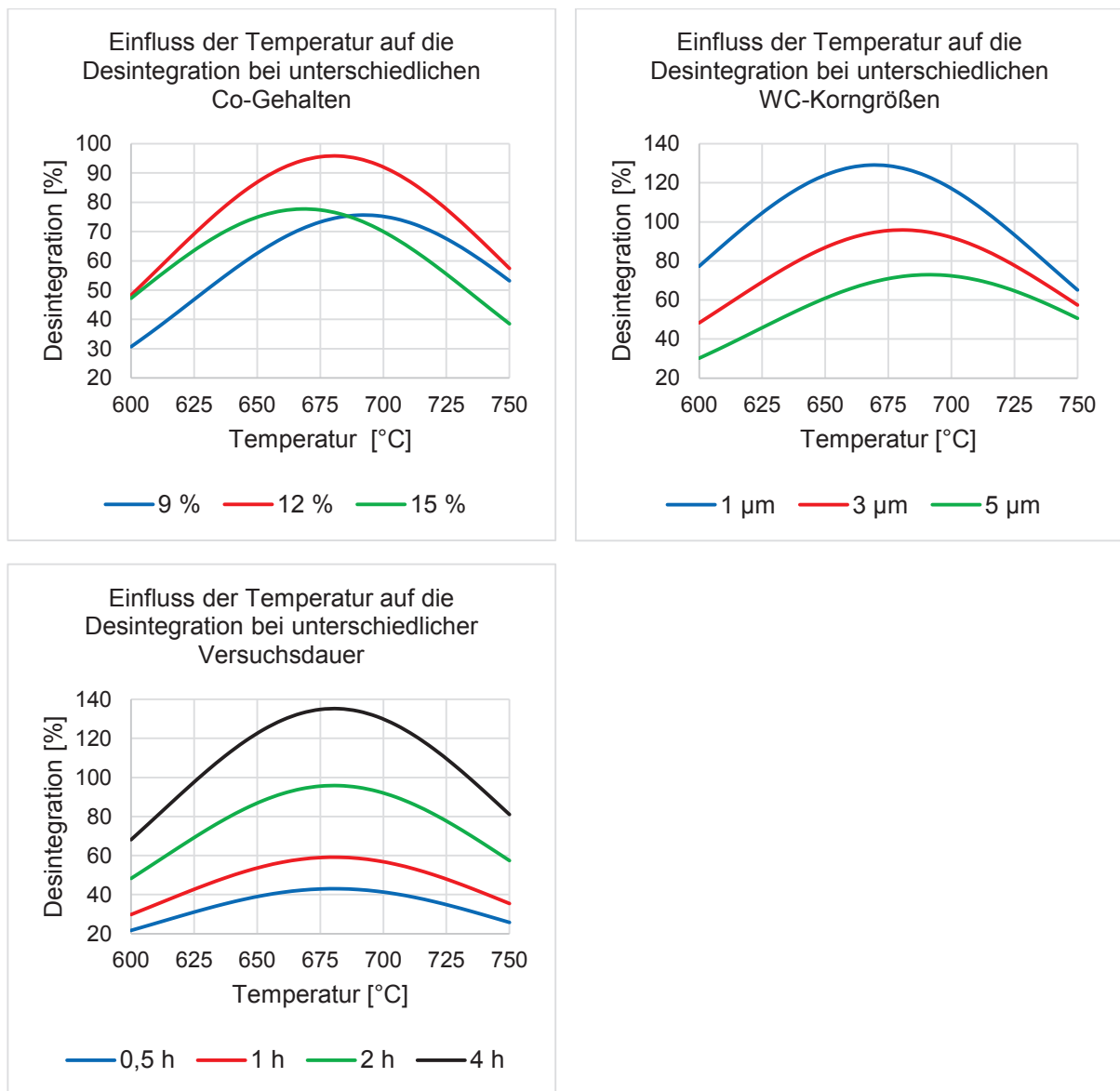


Abbildung 21: Einfluss der Temperatur auf die Desintegration

6.2 Einfluss des Co-Gehaltes auf die Desintegration

Die folgenden Diagramme der Abbildung 22 veranschaulichen den Zusammenhang zwischen dem Co-Gehalt und der Desintegration bei variierenden Temperaturen, WC-Korngrößen und Haltezeiten. Auch in diesem Fall zeigt sich der generelle Zusammenhang, dass bei allen Diagrammen die Auflösungsraten bis circa 12 % Co-Gehalt steigen und danach wieder abflachen. Daraus folgt, dass die Auflösung der HM-Proben bei diesem Bindergehalt optimal verläuft. Bei den Temperaturen bestätigt sich der Trend, dass bei einer Versuchstemperatur von 675 °C deutlich bessere Ergebnisse auftreten als bei 600 oder 750 °C. Auch hier liegt die Annahme nahe, dass die Bildung von intermetallischer Phasen unterschiedlicher Dicken bei höheren Temperaturen als Barriere gegen den direkten Zutritt der Zinkschmelze wirken und somit die Auflösung des Verbundes verringern. Die Tendenz zu höherer Desintegration bei

kleinen Korngrößen wird auch durch diesen Graphen bestätigt. So sind die Auflösungsraten bei 1 µm Korngröße fast doppelt so hoch wie bei 5 µm. Das Diagramm der Versuchsdauer zeigt, dass bei längerer Verweilzeit der HM-Probe im Zinkbad die Desintegration steigt und bestätigt ein Maximum bei ca. 12 % Co-Gehalt.

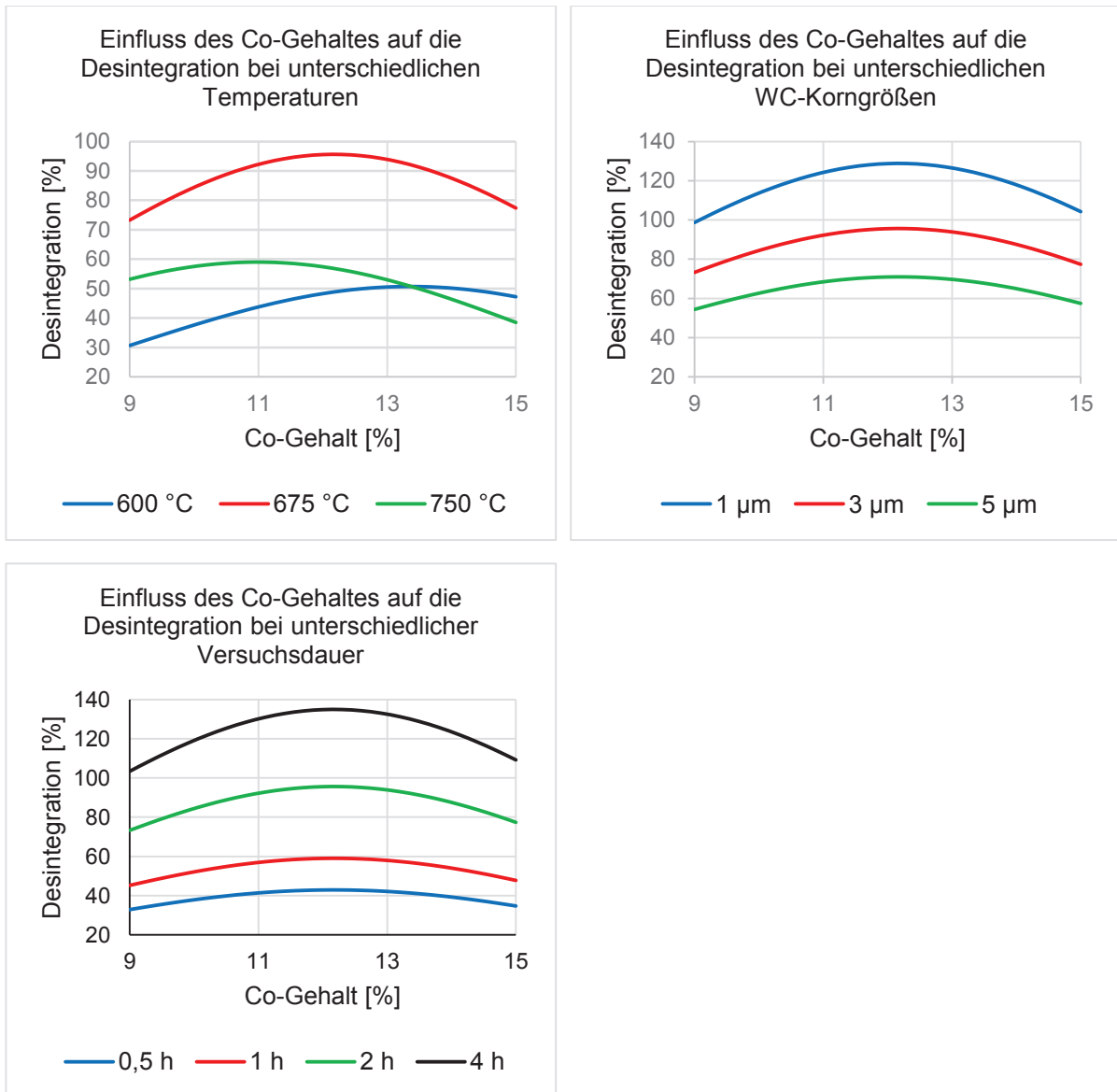


Abbildung 22: Einfluss des Co-Gehaltes auf die Desintegration

6.3 Einfluss der WC-Korngröße auf die Desintegration

Die Diagramme der Abbildung 23 zeigen den Einfluss der WC-Korngröße auf das Auflösungsverhalten von HM-Proben in Bezug auf T, Co-Gehalt und Haltezeit. Der Trend bei dieser Gegenüberstellung zeigt eine Abnahme der Desintegration bei steigender WC-Korngröße. Somit schreitet die Zersetzung der Hartmetalle bei geringer Korngröße besser voran. Wiederum zeigt sich, dass sich mittlere Temperaturen ($\sim 675\text{ °C}$) und ein mittlerer Co-Gehalt ($\sim 12\%$) positiv auf die Auflösung auswirken.

Aktuelle Forschungsarbeiten zur Korrosionsbeständigkeit von Hartmetallwerkzeugen zeigen, dass feinkörnigere WC-Zusammensetzungen weniger anfällig auf Korrosion reagieren. Weitere Untersuchungen durch magnetische Sättigungsmessungen und Röntgen-Absorptions-Spektroskopie belegen des Weiteren, dass während der Flüssigphasensinterung erhebliche Mengen an Wolfram und Kohlenstoff in die Co-Bindermatrix diffundieren, wobei die Konzentration dieser beiden Stoffe mit sinkender WC-Korngröße zunimmt. Höhere Konzentrationen an C und W ließen sich speziell an den Korngrenzen zwischen WC und Co nachweisen, weswegen eine homogene Verteilung dieser Stoffe im Bindermetal auszuschließen ist. Das gelöste W und C stabilisiert die kubisch-flächenzentrierte Kristallstruktur des Cobalts, welche eine weitaus höhere Beständigkeit aufweist als die hexagonale Form. Aufgrund des vermehrten Anteiles des resistenteren flächenzentrierten Cobalts in feinkörnigen Zusammensetzungen steigt die Korrosionsbeständigkeit. Dieses Lösungsverhalten von W und C während der Sinterung kann auch zu einer weiteren Phasenausbildung führen. Einerseits existiert die hexagonale wolfram- und kohlenstoffarme Co-Phase, während an den Korngrenzen zwischen Binder und WC eine gemischte kubisch-hexagonale Region (fcc+hcp) entsteht. Die höheren Gehalte an W und C im Cobalt bei geringeren WC-Korngrößen könnte auch für die höheren Auflösungsraten bei geringerer WC-Korngröße verantwortlich sein. [16]

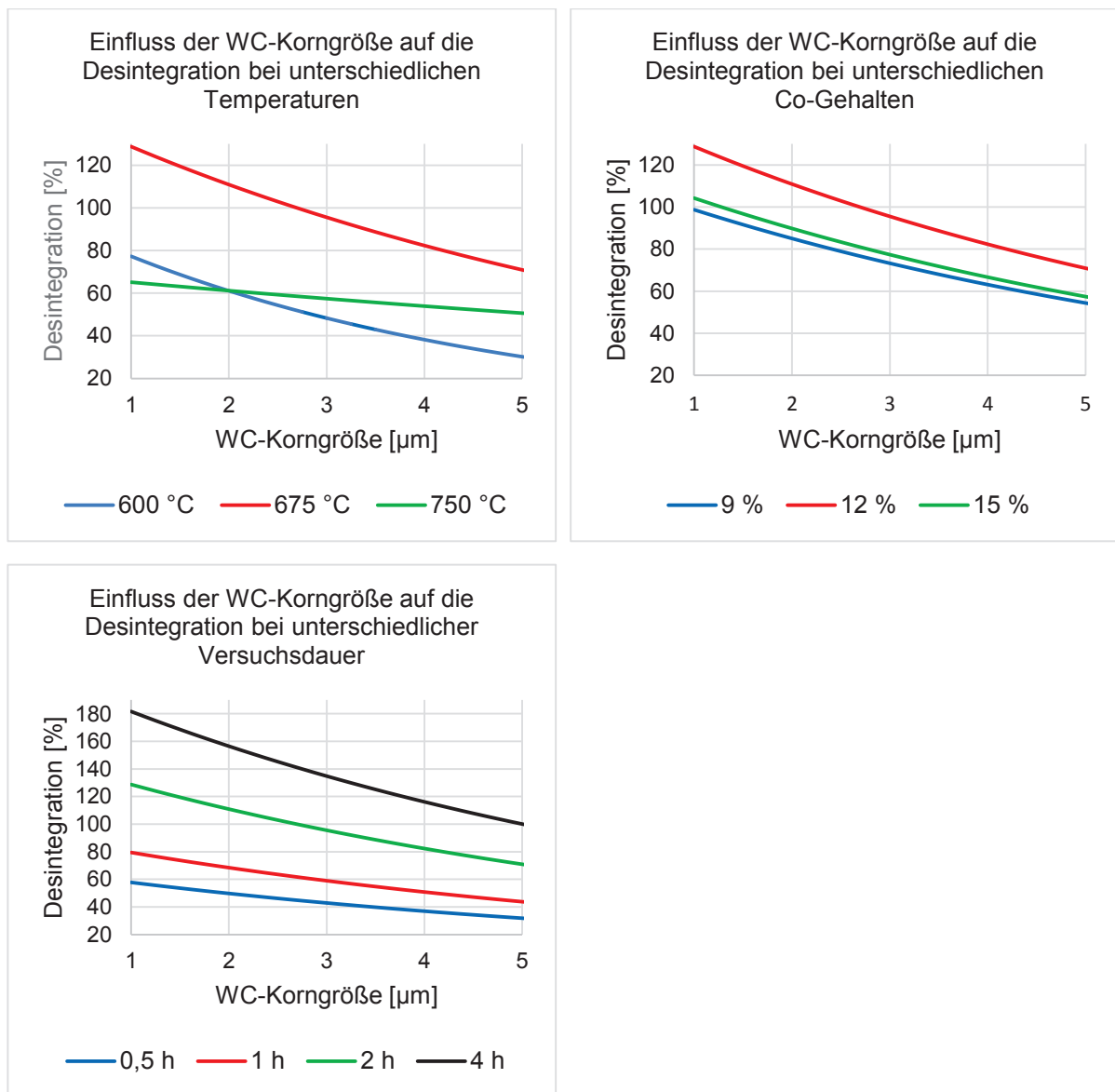


Abbildung 23: Einfluss der WC-Korngröße auf die Desintegration

6.4 Einfluss der Versuchsdauer auf die Desintegration

In weiterer Folge (Abbildung 24) ist die Desintegration über die Versuchsdauer in Abhängigkeit von Temperatur, WC-Korngröße und Co-Gehalt aufgetragen. Allgemein lässt sich feststellen, dass die Desintegration bei allen ausgewerteten Parametern mit zunehmender Dauer steigt. Ebenso wie bei den vorangegangenen Abbildungen erreicht eine Zusammensetzung bei mittleren Co-Gehalten die höchsten Auflösungsraten. Eine höhere Desintegration bei kleinerer WC-Korngröße bestätigt diese Abbildung erneut. Darüber hinaus verifizieren die Verläufe eine bessere Auflösung des Hartmetalls bei mittleren Temperaturen. Der Trend zu höherer Desintegration bei steigender Versuchsdauer lässt sich durch die längere Verweilzeit der HM-Probe im flüssigen Zink und der daraus resultierenden längeren Reaktionszeit erklären.

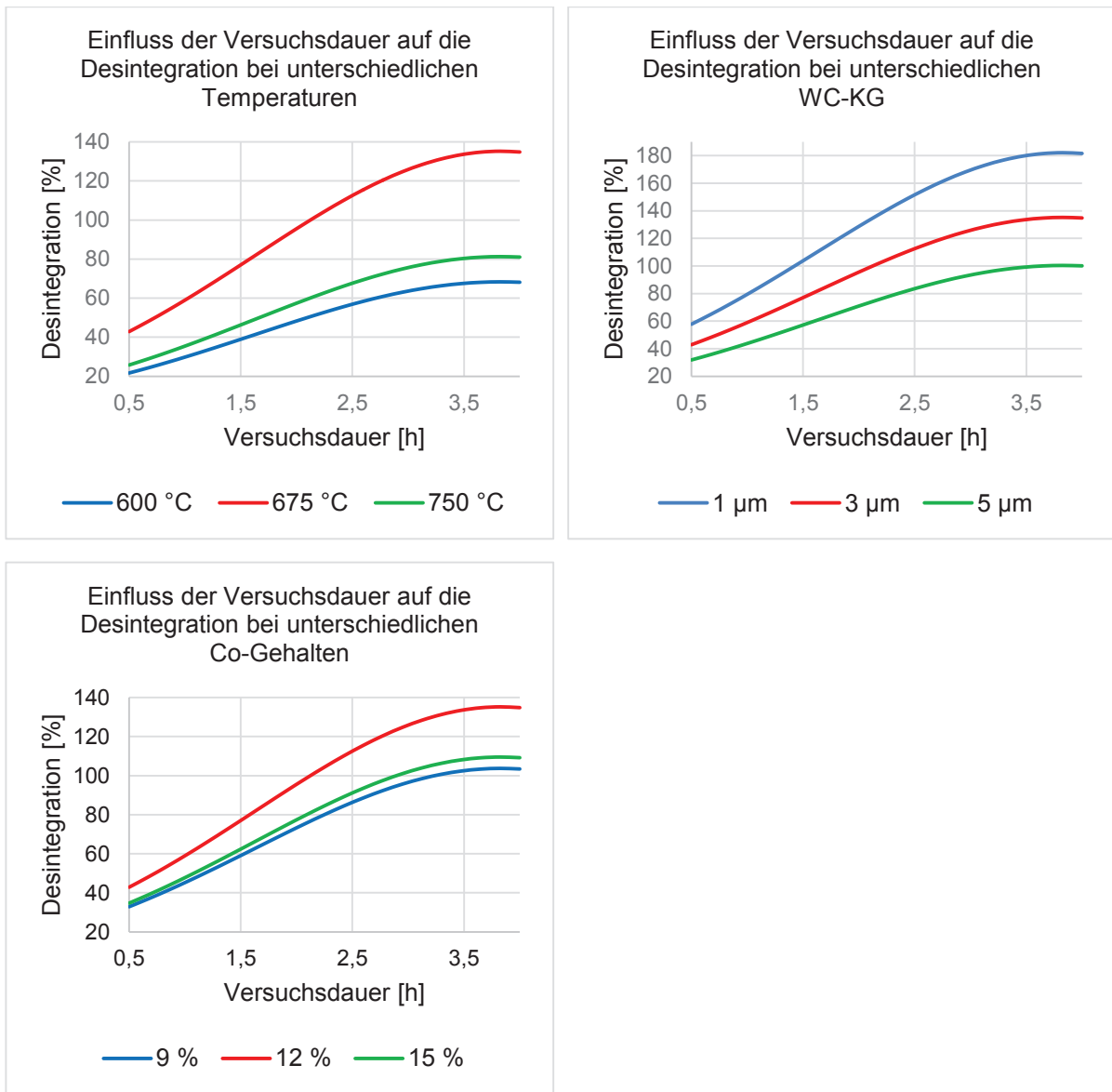


Abbildung 24: Einfluss der Versuchsdauer auf die Desintegration

6.5 Response-Contour-Diagramm für die Desintegration

Die folgende Abbildung 25 zeigt das Response-Contour-Diagramm der Desintegrationsversuche. In den Diagrammen der Kapitel 6.1-6.4 sind die Einflüsse der Parameter in Abhängigkeit anderer Einflussgrößen dargestellt. Somit sind die Auswirkungen auf die Desintegration bei Änderung einzelner Einflussgrößen erkennbar. Das Response-Contour-Diagramm ermöglicht einen Gesamtüberblick zur Desintegration. Auf der x-Achse ist der Co-Gehalt von 9–15 % aufgetragen, auf der y-Achse die WC-Korngröße von 1–5 μm bei Temperaturen von 600, 675 und 750 °C sowie Haltezeiten von 0,5, 1, 2 und 4 h. Die roten Felder kennzeichnen eine vollständige Auflösung. In den blauen Bereichen lassen sich die HM-Proben zu maximal 10 % aufschließen.

100%-ige Desintegration konnte lediglich bei einer Versuchsdauer von 2 bis 4 h erreicht werden. Dies vor allem bei mittleren Temperaturen, nahezu über den gesamten Parameterraum der WC-Korngröße und des Co-Gehaltes und bei langer Versuchsdauer. Bei niedrigeren Temperaturen und vierstündiger Versuchszeit erfolgt eine komplette Auflösung nur bei kleineren WC-Körnern und mittleren Co-Gehalten. Die Desintegration erreicht nach 4 h bei 600 und 750 °C und niedrigen Co-Gehalten annähernd dieselben Werte.

Bei den zwei Stunden zeigt sich ein ähnliches Bild. Eine komplette Desintegration ist nur bei mittleren Temperaturen und kleiner WC-Korngröße möglich. Bei 600 und 750 °C können 60–70 %, jedoch nur bei geringer Korngröße und ca. 12 % Co erzielen. Bei allen Graphen zeigt sich der Trend zu höherer Desintegration bei sinkender Korngröße. Diese Tendenz stimmt auch mit der einzelnen Parameterauswertungen des vorhergehenden Kapitels überein. Eine vollständige Auflösung des HM-Verbundes tritt bei einstündigen Versuchen nicht mehr auf. Jedoch ergibt sich weiterhin, dass sich die höchsten Desintegrationswerte bei mittleren Temperaturen, mittlerer Co-Gehalt und kleinen Korngrößen einstellen. Die Desintegration läuft bei einer Versuchsdauer von einer Stunde bei 750 °C auch über einen größeren Parameterraum (WC-Korngröße und Co-Gehalt) besser als bei 600 °C. Bei einer halben Stunde ist bei optimalen Versuchsbedingungen nur noch die halbe Probe desintegriert. In Zahlen bedeutet dies, dass nur noch Auflösungsraten < 50 % möglich sind. Die Desintegration läuft bei 600 °C um ca. 10 % besser als bei 750 °C. Optimalere Ergebnisse sind auch in diesem Fall bei mittleren Co-Gehalten und kleineren Korngrößen erreichbar.

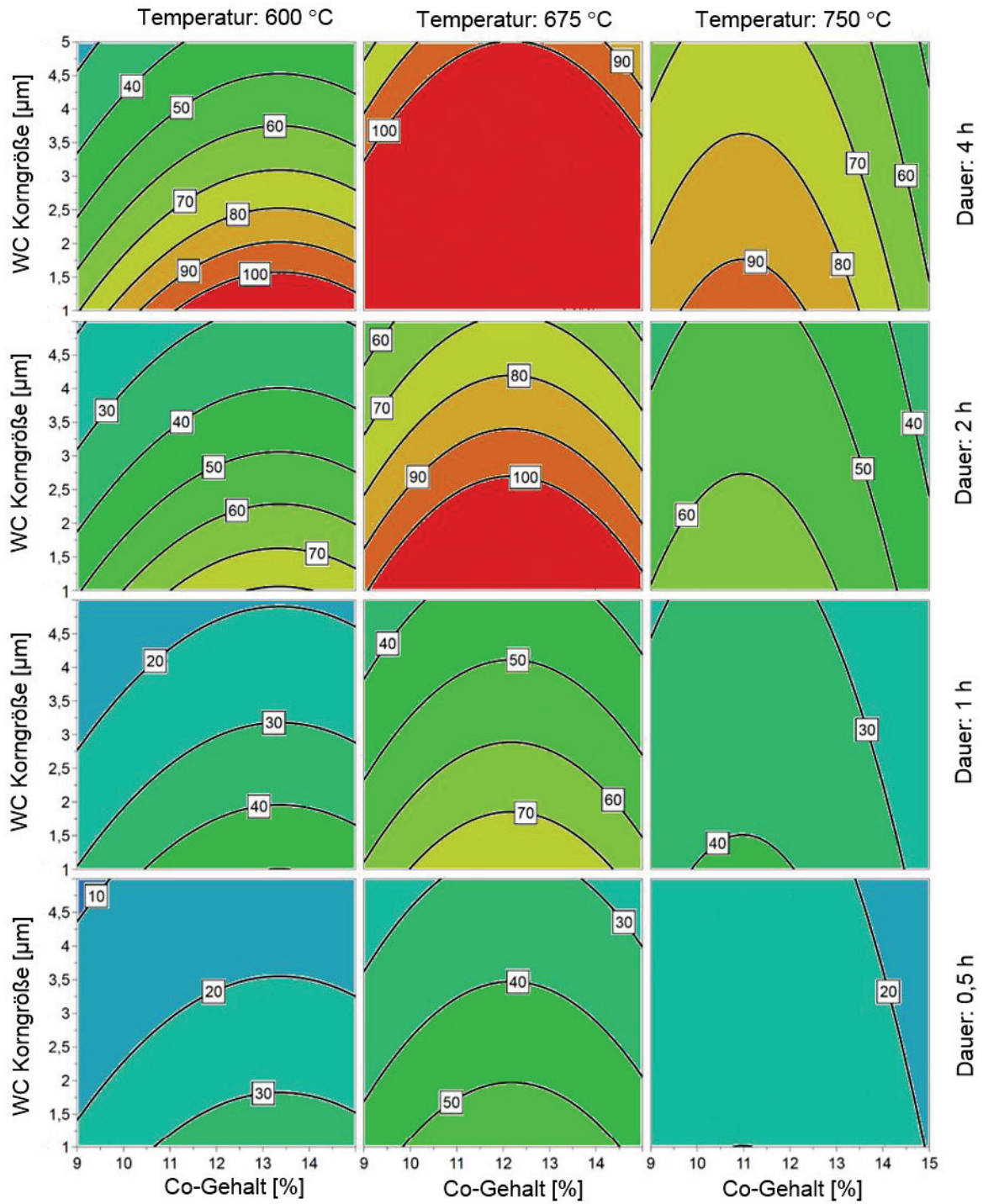


Abbildung 25: Response-Contour Diagramm für die Desintegration

7 Diskussion der Ergebnisse

Im nachstehenden Kapitel folgt eine Zusammenfassung und Interpretation der gewonnenen Ergebnisse, sowie eine Beschreibung der möglichen Ursachen für die Trends, welche aus der Auswertung der Zinkversuche abzuleiten sind. Um detaillierte Informationen über das Desintegrationsverhalten von Hartmetallen (WC-Co) im Zuge des Zinkprozesses zu generieren, wurden im Rahmen dieser Arbeit 68 HM-Proben mit unterschiedlichen Zusammensetzungen bei variierenden Haltezeiten und Temperaturen in flüssigem Zink behandelt und anschließend untersucht. Die Auswertung und Analyse der Einzelparameter und auch des Gesamtergebnisses zeigt folgende Trends:

- Steigende Desintegration bei längerer Versuchsdauer
- Höchste Auflösungsraten bei 675 °C
- Beste Desintegration bei kleinen WC-Korngrößen
- Höchste Desintegration bei mittleren Co-Gehalten

Die zunehmende Auflösungsrate bei fortschreitender Versuchsdauer lässt sich durch die längere Kontaktzeit zwischen Hartmetall und flüssigem Zink erklären. Die Abbildung 26 zeigt das Co-Zn Phasendiagramm, welches in weiterer Folge die Grundlage zum Verständnis der besseren Ergebnisse bei 675 °C liefert.

Die Darstellung beinhaltet zeigt einen vergrößerten Ausschnitt des für die Analyse relevanten Abschnitts. Zusätzlich sind die Versuchstemperaturen eingetragen. Ein möglicher Grund für das schlechtere Auflösungsverhalten oberhalb von 700 °C könnte das Auftreten der intermetallischen Phase δ anstatt von γ_1 sein, welche den Zugang der Zinkschmelze zur Reaktionsfläche stärker behindert. Prinzipiell sei hier nochmals angeführt, dass die entstehenden Phasen nicht nacheinander sondern gleichzeitig und überlappend existieren bzw. entstehen. Nach heutigem Kenntnisstand lässt sich vermutet, dass die Dicken der einzelnen Phasen einen wesentlichen Einfluss auf die Auflösungsraten haben. Die dadurch resultierenden längeren Diffusionswege wären ein mögliches Argument für schlechtere Desintegration beim Dickenwachstum gewisser Phasen. Jedoch auch die niedrigere Diffusionskinetik bei 600 °C (Versuchstemperatur) zwischen Zn und Co kann einen Grund für das schlechteres Desintegrationsverhalten darstellen.

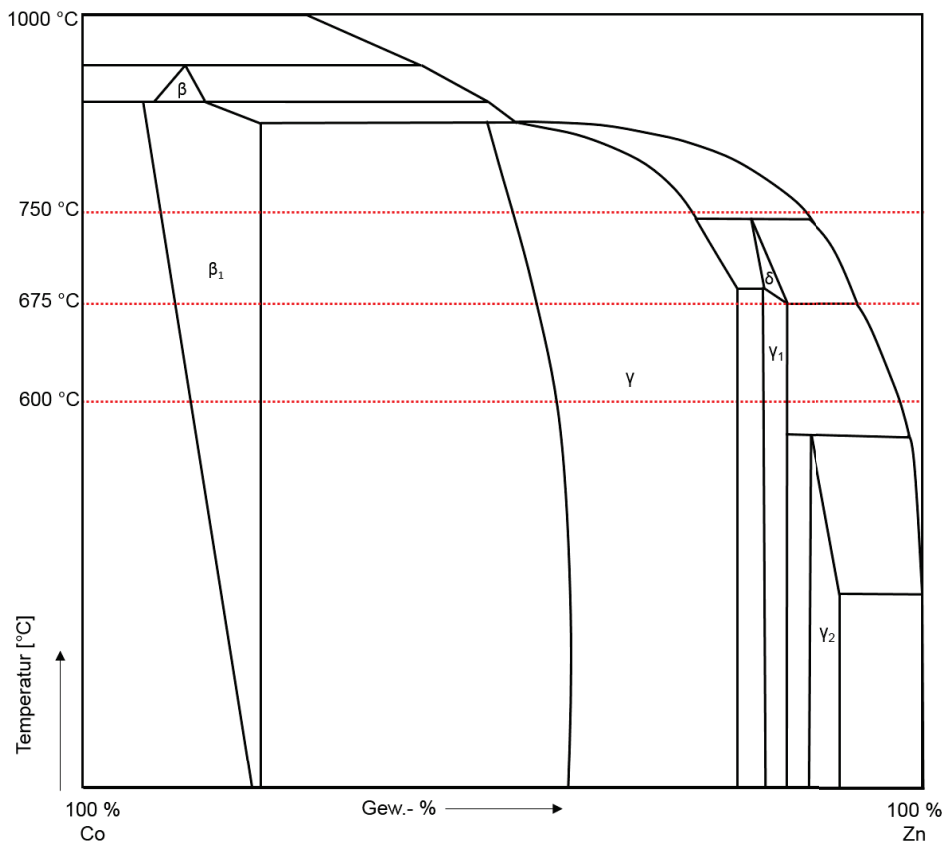


Abbildung 26: Co-Zn-Phasendiagramm mit den durchgeführten Versuchstemperaturen

Zur Visualisierung der Übergangszonen mit den entstehenden intermetallischen Phasen erfolgte eine Analyse aller Hartmetallproben mittels eines vollmotorischen Auflichtmikroskops der Firma Zeiss mit der dazugehörigen Vermessungssoftware Zeiss Axio Imager-M1M. Das Ziel war die Aufnahme der Übergangszone zwischen dem intaktem Hartmetall und dem desintegrierten Teil der Probe. Wichtig sei hier zu erwähnen, dass es sich dabei nur um eine optische Analyse handelt. Die chemische Zusammensetzung und Zuweisung der entstehenden Phasen wäre jedoch mit einer zusätzlichen energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) möglich. Dies würde jedoch aber den Rahmen dieser Masterarbeit überschreiten. Somit konnte im Zuge dieser Forschungsaktivität zwar die Existenz der einzelnen Phasen optisch nachgewiesen, die chemische Zusammensetzung aber nur anhand des Phasendiagramms Co-Zn in Abbildung 26 zugeordnet werden. Die weiterführende Analyse der resultierenden intermetallischen Phase und der Übergangszone stellt Gegenstand nachfolgender Forschungsaktivitäten dar.

Die folgende Abbildung 27 zeigt Aufnahmen einer Hartmetallprobe (750 °C, 15 % Co, KG: G und 2 h) in unterschiedlichen Vergrößerungen. Um alle Phasen und Bereiche anschaulich darstellen zu können, wurde eine nicht zu 100 % desintegrierte Probe gewählt, wodurch sich der Übergang vom intaktem Hartmetall zum desintegrierten Teil veranschaulichen lässt. Die jeweilige Vergrößerung ist am oberen Bildrand ersichtlich. Im unteren Bereich der Aufnahme

sind jeweils die unreaktierte Hartmetallprobe und die intermetallischen Phasen mit nach oben abnehmenden Co-Gehalt ersichtlich. Das letzte Bild zeigt deutlich den Abtransport der aus dem Matrixverbund gelösten WC-Partikel durch die resultierenden Zn-Co-Phasen.

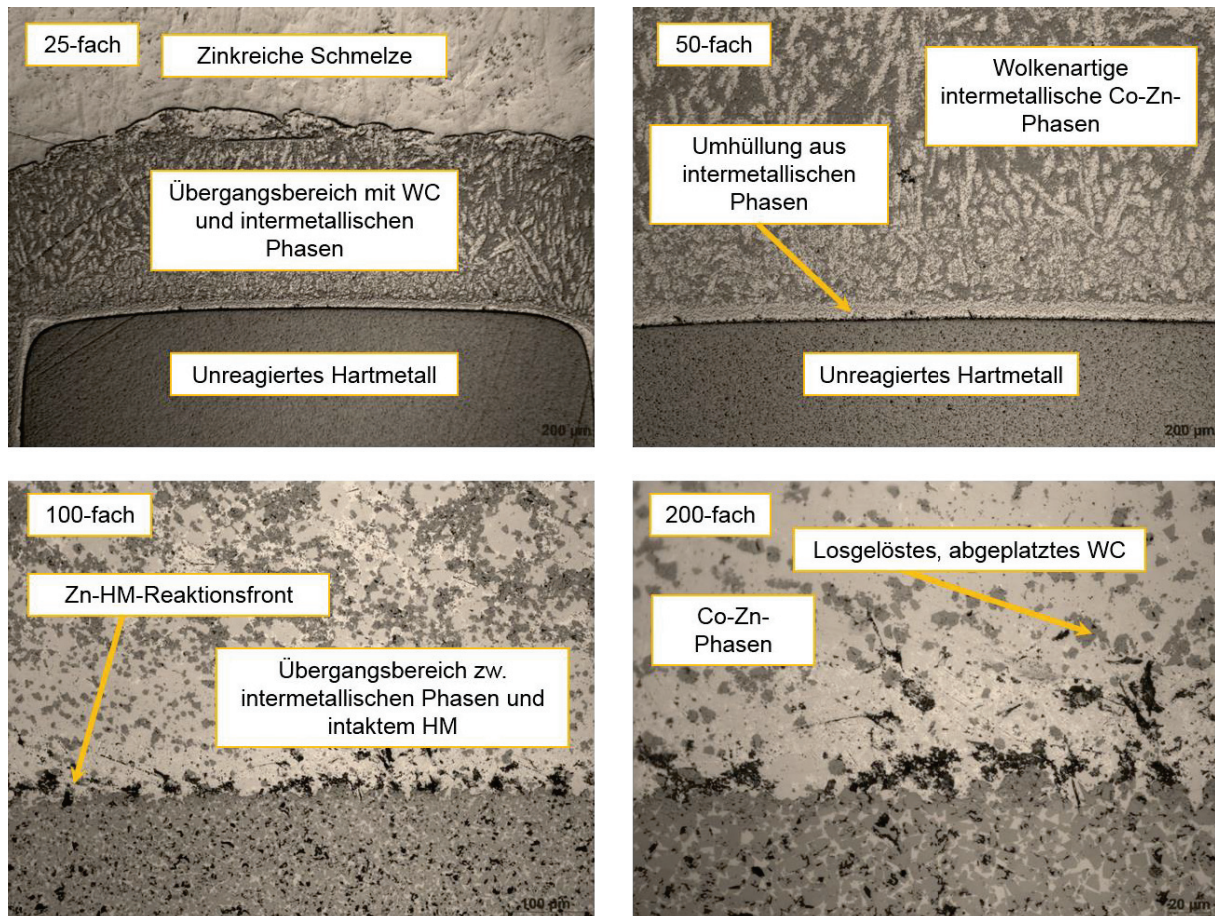


Abbildung 27: Überblick der unterschiedlichen Bereiche einer desintegrierten HM-Probe

Neben der temperaturabhängigen Existenz, der Dicke und der chemischen Zusammensetzung der Phase ist jedoch auch das Abplatzen der WC-Strukturen ein entscheidender Faktor für die Auflösungsrate. Dünnere Schichten rund um die HM-Probe fördern zwar die Diffusion des flüssigen Zinkes, behindern aber gleichzeitig den Abtransport der aus dem Verbund gelösten WC-Strukturen. Eine ideale Schichtdicke, welche zu einem optimalen Reaktionsfortschritt führt, ließ sich bisher nicht bestimmen. Im untersuchten Fall erschien die Zusammensetzung mit mittleren Co-Gehalten (12 %) ideal für die Abfuhr des WC von der Reaktionsfläche zu sein.

Die nachfolgende Abbildung 28 soll die Übergangszonen zwischen den einzelnen Phasen näher beschreiben. Dazu wurden die Übergangszonen der Probe (675 °C, 9 % Co, KG: M und 1 h) mit den Punkten (1, 2, 3) gekennzeichnet und diese Bereiche mit höherer Vergrößerung aufgenommen. Das Bild 1 zeigt den Übergang zwischen der Hartmetallprobe und der WC-reichen Schicht. Das folgende Bild 2 stellt eine weitere Aufnahme der Übergangszone dar.

Deutlich zu erkennen sind das gelöste WC (grau) und unterschiedliche intermetallische Phasen. Die schwarzen Punkte kennzeichnen Poren, welche während der metallographischen Präparation entstehen. Das letzte Bild 3 beinhaltet den Übergang zwischen der erstarrten Zinkschmelze und der Übergangszone.

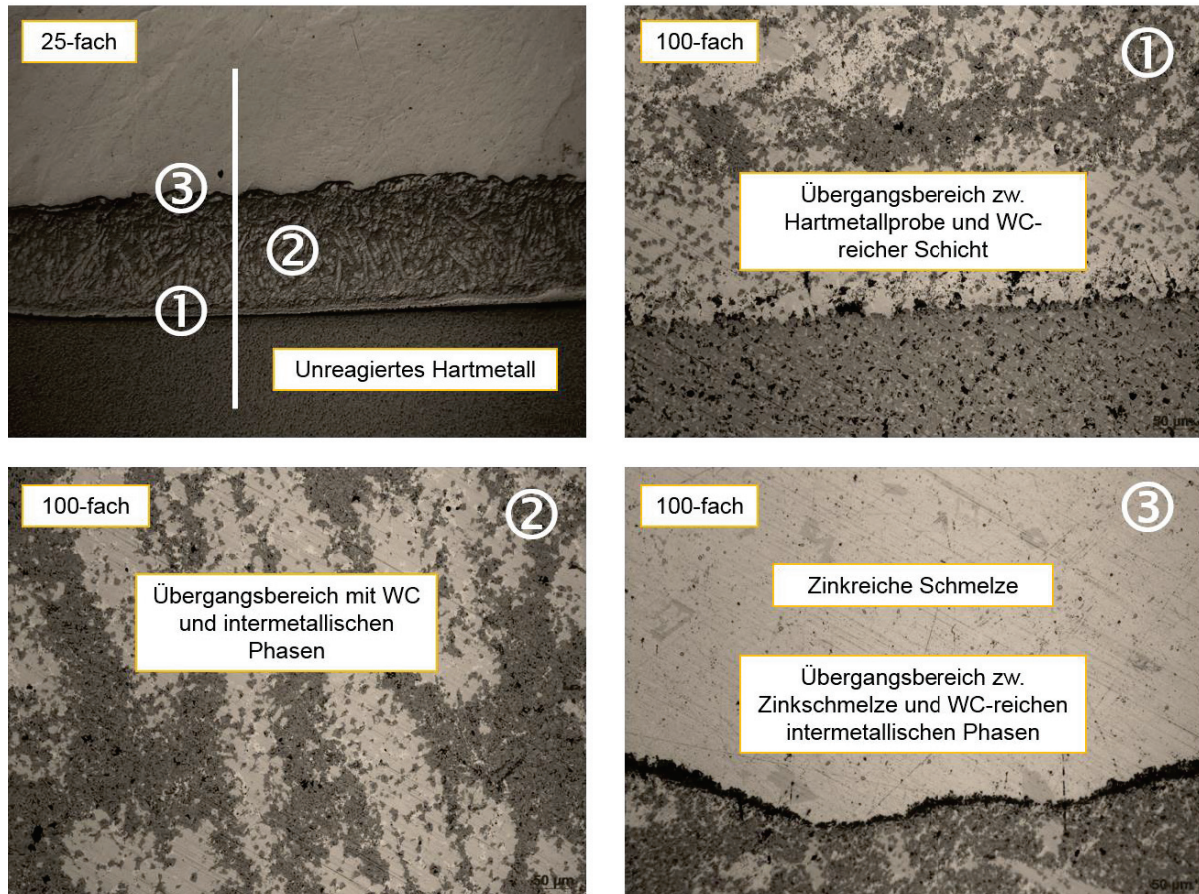


Abbildung 28: Übersicht der Übergangszonen der Probe mit 675 °C, 9 % Co, KG: M und 1h

Die Abbildungen 27 und 28 stehen repräsentativ für die optische Auswertung aller 68 Proben mit dem Auflichtmikroskop. Dem Anhang dieser Arbeit sind jeweils ein Übersichtsbild (50-fache Vergrößerung) sowie eine detaillierte Aufnahme (100-fache Vergrößerung) des Bereiches zwischen der HM-Probe und der entstehenden Übergangszone zu entnehmen. Die genaue Probenbezeichnung sowie die prozentuelle Desintegration erlauben einen Überblick aller wichtiger Daten der gesamten Versuchsreihe hinsichtlich der analytischen aber auch optischen Auswertung.

Der Trend von höheren Desintegrationsraten bei kleineren WC-Korngrößen könnte mit der Löslichkeit des Wolfram und des Kohlenstoffes im Cobalt erklärt werden. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass sich Co und C während des Flüssigphasensinterns im Bindermetall mit sinkender WC-Korngröße deutlich besser lösen. Die Verteilung erfolgt jedoch nicht homogen sondern es treten Konzentrationsspitzen an den Korngrenzen zwischen WC und Co auf. W und C verstärken die beständigere kubisch-flächenzentrierte Co-Kristallstruktur,

welche zu deutlich besseren Korrosionseigenschaften führt. Dieser Lösungsvorgang führt auch zur Bildung eines Zweiphasengebietes im Grenzbereich zwischen WC und Co-Binder. Die Abbildung 27 zeigt die hexagonale Co-Phase, sowie die durch Lösung des W und C entstehende flächenzentrierte-hexagonale Mischphase. [16]

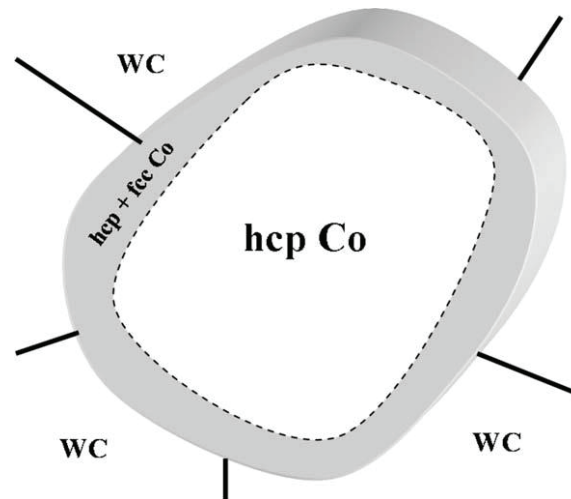


Abbildung 29: Mischphasenmodell des Bindermetalls nach Kellner [16]

Eventuell beeinflussen diese beständigere zweite Mischphase und die Auflösung des Wolframs und Kohlenstoffes während der Sinterung neben dem Korrosionsverhalten auch das Desintegrationsverhalten im Zuge des Zinkprozesses. Auch das Verhältnis zwischen Korngröße und Reaktionsoberfläche spielt bei der Auflösung des Hartmetallverbundes eine entscheidende Rolle. Ein sicherer Beweis des Zusammenhangs zwischen dem Lösungsverhalten der HM-Inhaltsstoffe und den daraus resultierenden Phasen im Zusammenhang mit der Desintegration kann nur durch eine genaue chemische Analyse gegeben werden. Um diese Thesen bestätigen zu können, muss eine weitreichendere Analyse aller Messergebnisse erfolgen. Neben einer quantitativen Analyse der Schichtdicke der einzelnen Phasen bedarf es auch einer chemischen Analyse hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, um Aufschluss über die Abläufe während der 1. Stufe des Zinkprozesses geben zu können. Kritisch zu betrachten ist auch das Ausgangsmaterial der Hartmetallproben, da keine HM-Proben mit mittlerer Korngröße zur Verfügung standen. Die Tabelle 1 zeigt deutlich, dass zwischen kleinster und größter Korngrößen aufgrund der Untersuchungen von reinen WC-Co-Hartmetallen ohne Kornwachstumshemmer keine Proben mittlerer Korngröße herstellbar waren. Die erzielten Ergebnisse bei einer Korngröße von 3 μm stammen daher aus der Prognose von dem statistischen Modell aus der Auswertungssoftware. Die Ofenführung bzw. das Begießen der HM-Proben und in weiterer Folge das Einbringen der Tiegel könnten ebenfalls zu Abweichungen und Ungenauigkeiten führen. Trotz dem Einsatz von Inertgas in den Ofenräumen und der Berücksichtigung des Temperaturabfalls kann eine Verunreinigung der Zinkschmelze und eine Oxidation des Probenmaterials nicht ausgeschlossen werden.

Der bisherige Kenntnisstand der Auflösungsraten und Phasenbildung im Zuge des Wolframrecycling stammt aus der industriellen Erfahrung. Somit stellt diese Arbeit eine Basis für weitere Untersuchungen in diesem Bereich dar. Insbesondere die chemische Zusammensetzung und die Dicken der einzelnen Phase, sowie deren Wirkung als natürliche Barriere gegenüber der Diffusion von Co-Zn, wenn letztere einen kritischen Wert überschreitet, stellen Inhalte für weiterführende Forschungsschritte dar.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Durch die hohe wirtschaftliche Relevanz von Wolfram ist dieses Refraktärmetall in die Gruppe der kritischen Rohstoffe einzuordnen. Das vergleichsweise hohe Verhältnis von österreichischen Importen zur weltweiten W-Produktion unterstreicht zudem dessen Relevanz für Österreichs Ökonomie. Die bedeutendste Endanwendung von Wolfram stellt die Sparte der Hartmetalle dar. [17]

Bei dieser Masterarbeit wurden Versuche im Rahmen des Recycling von Hartmetallschrott auf Basis von Wolframkarbid mit Cobaltbinder (WC-Co) durchgeführt. Neben dem Downcycling von Hartmetallen und den meist aufwändigen und teuren indirekten und semidirekten Verfahren kommt auch der industriell etablierte, direkte Zinkprozess zum Einsatz. Die direkten Technologien zum Recycling von WC-Verbundmaterialien sind dadurch gekennzeichnet, dass das Wolframkarbid sowie der Binder intakt gehalten und somit die Hartmetall-Stücke in Pulver gleicher Zusammensetzung zerlegt werden. Bei diesem Verfahren wird zunächst das chargierte Hartmetall mit flüssigem Zink mit einem HM:Zn-Verhältnis von 1:1,13 aufgeschlossen. Der Prozess beruht darauf, dass das flüssige Zink mit dem festen Cobaltbinder intermetallische Phasen bildet. Durch das höhere Volumen dieser Verbindungen im Vergleich zu Co folgen eine Aufblähung und ein Zerfall des Hartmetallverbundes in der ersten Stufe des Prozesses.

Für die Analyse des Desintegrationsverhaltens wurden WC-Co Proben mit unterschiedlicher Zusammensetzung bei variierenden Haltezeiten und Temperaturen mit Zink untersucht. Als Ausgangsstoff dienten gesinterte Hartmetallproben mit unterschiedlichen Co-Gehalten und Korngrößen. Unter Anwendung des Statistikprogramm Umetrics MODDE 12 ließ sich ein Versuchsplan für die Zinkbehandlungsexperimente erarbeiten. Die obere und untere Grenze der veränderbaren Parameter (Haltezeit, Temperatur, Korngröße und Cobaltgehalt) ließen sich dabei im Vorfeld festlegen. Somit ergaben sich 68 Zinkbehandlungsversuche aus 17 Experimenten zu je vier Haltezeiten. Nach den praktischen Versuchen und der Vermessung der Proben folgte eine statistische Auswertung mittels MODDE 12. Dabei ließen sich mit den gewonnenen Daten Diagramme in Microsoft Excel darstellen. Diese sollen den Einfluss aller Parameter auf die Desintegration veranschaulichen. Die Auswertung und Analyse der Einzelparameter und auch des Gesamtergebnisses zeigten folgende Trends:

- Steigende Desintegration bei längerer Versuchsdauer
- Höchste Auflösungsraten bei 675 °C
- Bessere Desintegration bei geringer WC-Korngröße
- Höhere Desintegration bei mittleren Co-Gehalten

Um diese Trends zu bestätigen und ihre möglichen Ursachen zu evaluieren sind weiterführende detaillierte Forschungsarbeiten hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung der

entstehenden Phasen notwendig, um ein vertiefendes und detaillierteres Verständnis zu erhalten. Diese Arbeit dient als Ausgangsbasis für weitere Schritte um Aussagen zur Auswirkung verschiedenster Einflussgrößen auf die Desintegration von Hartmetallen während der ersten Stufe des Zinkprozesses treffen zu können. Die Resultate dieser Arbeit sollen einen wesentlichen Beitrag zur gezielten Prozessoptimierung liefern und so das Recycling von WC-Verbunden verbessern und effizienter gestalten, denn das Recycling von Wolframkarbid am Ende des Produktlebenszyklus schafft einen wertvollen Beitrag zur Rohstoffsicherung und Ressourceneffizienz. [17]

9 Literaturverzeichnis

- [1] Böhlke W.: Hartmetall - Ein moderner Hochleistungswerkstoff. Mat.-wiss. u. Werkstofftechnik, Weinheim (2002).
- [2] Angerer T., S. Luidold und H. Antrekowitsch: Technologien zum Recycling von Hartmetallschrotten (Teil1). World of Metallurgy - Erzmetall, 64 (2011), 5–14.
- [3] Luidold S.: Herausforderung beim Recycling wolframhaltiger Schrotte. Internet: http://www.vivis.de/phocadownload/Download/2017_rur/2017_RuR_155-164_Luidold.pdf (Zugriff: 27.05.2018).
- [4] Schedler W.: Hartmetall für den Praktiker: Aufbau, Herstellung, Eigenschaften und industrielle Anwendung einer modernen Werkstoffgruppe. (VDI-Buch). Springer (1988).
- [5] Kieffer R. und F. Benesovsky: Hartmetalle. Springer Vienna, Vienna, s.l. (1965).
- [6] Lassner E. und W. D. Schubert: Tungsten. Springer US, Boston, MA, s.l. (1999).
- [7] Schatt W.; B. Kieback und K. P. Winters (Hg.): Pulvermetallurgie. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (2007).
- [8] Kieback B.: Einführung in die Pulvermetallurgie: Verfahren und Produkte, 11–23.
- [9] Martens H. und D. Goldmann: Recyclingtechnik. Springer Vieweg, Wiesbaden (2016).
- [10] Ekrem A.: CUTTING-TOOL RECYCLING PROCESS WITH THE ZINC-MELT METHOD FOR OBTAINING THERMAL-SPRAY FEEDSTOCK POWDER (WC-Co). Materials and technology (2013), 115–118.
- [11] Ebner T.: Phase formation in Co(Ru)-Zn diffusion couples. RC11/1, Reutte, 19th Plansee Seminar (2017).
- [12] Lay S., S. Thibault und A. Lackner: Location of VC in VC, Cr₃C₂ codoped WC-Co cermets by HREM and EELS. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 20 (2002), 61–69.
- [13] Weissensteiner, C. M. et al.: Zinc-reclaim of refractory materials: mechanisms and limitations. RC 1, Reutte, 19th Plansee Seminar (2017).
- [14] Dybkov V. I.: Solid State Reaction Kinetics, Kyiv (2013).
- [15] Sartorius Stedim Data Analytics: User Guide to MODDE (2017).
- [16] Kellner F.J.J., Hildebrand. H. und S. Virtanen: Effect of WC grain size on the corrosion behavior of WC–Co based hardmetals in alkaline solutions. Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials (2009), 806–812.

- [17] Ebner T. et. al.: Ausgangsbedingungen und Verfahren für das Recycling von Wolframkarbid-Verbundwerkstoffen. Österreichische Wasser- und Abfallwirtschaft (2017).

10 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Produktion von Wolframoxiden nach Schubert (1999) [6]	3
Abbildung 2: Schematische Darstellung des Zinkprozesses nach Ekrem (2013) [10]	10
Abbildung 3: Ablauf des Zinkprozesses nach Angerer (2011) [2].....	11
Abbildung 4: Binäres Phasendiagramm Co-Zn [13]	12
Abbildung 5: Phasenanalyse (links) und Diffusionsmodell (rechts) nach Ebner (2017) [11].	14
Abbildung 6: Formänderung von WC-Co Proben bei Temp-Erhöhung [13].....	15
Abbildung 7: Reaktionsfront von HM-Proben nach Zinkbehandlung [13]	17
Abbildung 8: Flussdiagramm der Versuchsdurchführung.....	18
Abbildung 9: Mikrostruktur des Ausgangsmaterials	20
Abbildung 10: Ausgangsmaterial für die Versuchsreihe	20
Abbildung 11: Darstellung des Parameterraums und der einzelnen Experimente	21
Abbildung 12: Tiegel mit Graphitabdeckung und Zinkschmelze unter Argonspülung	23
Abbildung 13: Übergießen der Probe mit Zn und Einbringen der Tiegel in den Halteofen ...	23
Abbildung 14: Abkühlen der Probe an der Luft ohne und mit Schutzkäfig	24
Abbildung 15: Beispiel zweier ausgekühlter Proben und alle Stadien der Vorbereitung.....	24
Abbildung 16: Bearbeitungsschritte der Proben.....	25
Abbildung 17: Präparierte Proben mit fortschreitender Auflösung	26
Abbildung 18: Stereomikroskop Discovery V.12 und der Vermessungsvorgang der Probe .	27
Abbildung 19: Aufnahmen der Proben mit Stereomikroskop.....	28
Abbildung 20: „Summary of fit-Diagramm“	31
Abbildung 21: Einfluss der Temperatur auf die Desintegration	33
Abbildung 22: Einfluss des Co-Gehaltes auf die Desintegration	34
Abbildung 23: Einfluss der WC-Korngröße auf die Desintegration	36
Abbildung 24: Einfluss der Versuchsdauer auf die Desintegration	37
Abbildung 25: Response-Contour Diagramm für die Desintegration	39
Abbildung 26: Co-Zn Phasendiagramm mit den durchgeführten Versuchstemperaturen	41
Abbildung 27: Überblick der unterschiedlichen Bereiche von desintegrierten HM+Probe	42
Abbildung 28: Übersicht der Übergangszonen der Probe 675 °C, 9% KG: M, 1h	43
Abbildung 29: Mischphasenmodell des Bindermetalls nach Kellner [16].....	44

11 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zusammensetzung des Ausgangsmaterials.....	19
Tabelle 2: Versuchsplan der einzelnen Experimente für 0,5, 1, 2 bzw. 4 h	22
Tabelle 3: Auflistung der Schleifstufen.....	26
Tabelle 4: Rohdaten der HM-Proben	53
Tabelle 5: Rohdaten der HM-Proben (Fortsetzung Tabelle 4).....	54
Tabelle 6: Auswertung der Zinkversuche.....	55
Tabelle 7: Auswertung der Zinkversuche (Fortsetzung von Tabelle 6).....	56
Tabelle 8: Auswertung der Zinkversuche (Fortsetzung Tabelle 7)	57

12 Anhang

Die nachfolgende Tabelle 4 veranschaulicht die gewonnenen Daten der unbehandelten HM-Proben. Die Probebezeichnungen sind Sortenbezeichnungen der Ceratizit Austria GmbH. Die Länge, Breite und das Gewicht wurden analytisch mit dem Messschieber und einer Feinwaage bestimmt.

In der Tabelle 5 sind die Ergebnisse nach der Behandlung mit Zink ersichtlich. Die ersten fünf Spalten ergeben sich aus dem in Kapitel 5.2 erstellten Versuchsplans. Die Spalten 6-10 sind die aus der Tabelle 4 gewonnenen Rohdaten. Mit der Rückrechnung des Gewicht der HM-Probe und dem Gesamtgewicht der Probe ergibt sich das Zinkgewicht und das Verhältnis zwischen Co:Zn. Das Ergebnis der Desintegration des verbliebenen Restmaterials erfolgt über Prozentrechnung der ursprünglichen Probenfläche und der vermessenen Endfläche nach der Zinkbehandlung anhand von Glg 1.

Im Anschluss daran sind jeweils ein Übergangsbild (50-fach Vergrößerung) sowie ein detailliertes Bild (100-fach Vergrößerung) der Übergangsphase zwischen der HM-Probe und der innersten intermetallischen Phase zu entnehmen.

Tabelle 4: Rohdaten der HM-Proben

Lfd Nr.	Proben- bezeichnung	Probenwürfel Länge	Probenwürfel Breite	Fläche Probenwürfel	Gewicht Würfel
[-]	[-]	[mm]	[mm]	[mm ²]	[g]
1	ECE 643/1/1-1	12,06	12,05	145,32	25,07
2	ECE 643/1/1-9	12,06	12,07	145,56	25,54
3	ECE 651/1/1-5	12,11	12,09	146,41	23,81
4	ECE 651/1/1-10	12,10	12,09	146,29	23,01
5	ECE 646/1/1-6	13,16	13,18	173,45	30,51
6	ECE 646/1/1-8	13,16	13,18	173,45	29,83
7	ECE 653/1/1-3	12,92	12,90	166,67	26,40
8	ECE 653/1/1-8	12,98	12,96	168,22	31,36
9	ECE 649/1/1-14	12,93	12,93	167,18	32,86
10	ECE 649/1/1-15	12,81	12,83	164,35	31,67
11	ECE 644/1/1-2	12,78	12,77	163,20	29,63
12	ECE 652/1/1-6	12,89	12,87	165,89	31,68
13	ECE 647/1/1-10	12,09	12,10	146,29	24,88
14	ECE 650/1/1-8	13,08	13,09	171,22	32,52
15	ECE 649/1/1-8	12,82	12,77	163,71	30,81
16	ECE 649/1/1-6	12,83	12,82	164,48	31,33
17	ECE 649/1/1-5	12,86	12,87	165,51	32,30
18	ECE 643/1/1-8	12,06	12,05	145,32	24,91
19	ECE 643/1/1-3	12,06	12,07	145,56	25,20
20	ECE 651/1/1-6	12,14	12,11	147,02	25,75
21	ECE 651/1/1-1	12,21	12,13	148,11	25,71
22	ECE 646/1/1-4	13,20	13,21	174,37	32,38
23	ECE 646/1/1-5	13,16	13,16	173,19	29,24
24	ECE 653/1/1-1	12,98	12,98	168,48	28,57
25	ECE 653/1/1-5	12,97	12,98	168,35	29,23
26	ECE 649/1/1-16	12,97	12,94	167,83	32,54
27	ECE 649/1/1-21	12,90	12,92	166,67	32,81
28	ECE 644/1/1-3	12,74	12,72	162,05	30,50
29	ECE 652/1/1-2	12,67	12,68	160,66	28,97
30	ECE 647/1/1-5	12,12	12,10	146,65	24,42
31	ECE 650/1/1-3	13,07	13,07	170,82	30,91
32	ECE 649/1/1-22	12,75	12,78	162,95	29,85
33	ECE 649/1/1-10	12,76	12,75	162,69	30,77
34	ECE 649/1/1-12	12,79	12,84	164,22	31,66
35	ECE 643/1/1-4	12,05	12,07	145,44	25,31
36	ECE 643/1/1-6	12,06	12,05	145,32	25,75
37	ECE 651/1/1-4	12,08	12,08	145,93	23,70
38	ECE 651/1/1-2	12,08	12,09	146,05	24,32
39	ECE 646/1/1-7	13,16	13,16	173,19	29,85
40	ECE 646/1/1-1	13,14	13,17	173,05	30,79

Tabelle 5: Rohdaten der HM-Proben (Fortsetzung Tabelle 4)

Lfd Nr.	Proben- bezeichnung	Probenwürfel Länge	Probenwürfel Breite	Fläche Probenwürfel	Gewicht Würfel
[-]	[-]	[mm]	[mm]	[mm²]	[g]
41	ECE 653/1/1-4	12,98	12,96	168,22	28,00
42	ECE 653/1/1-6	12,97	12,96	168,09	28,27
43	ECE 649/1/1-20	12,75	12,79	163,07	31,04
44	ECE 649/1/1-17	12,73	12,75	162,31	30,72
45	ECE 644/1/1-5	12,90	12,91	166,54	33,41
46	ECE 652/1/1-5	12,75	12,69	161,80	29,85
47	ECE 647/1/1-8	12,08	12,10	146,17	25,04
48	ECE 650/1/1-2	13,07	13,07	170,82	30,26
49	ECE 649/1/1-9	12,84	12,84	164,87	32,00
50	ECE 649/1/1-11	12,74	12,72	162,05	30,66
51	ECE 649/1/1-3	12,82	12,86	164,87	30,85
52	ECE 643/1/1-5	12,12	12,07	146,29	24,56
53	ECE 643/1/1-11	12,07	12,05	145,44	24,86
54	ECE 651/1/1-9	12,11	12,14	147,02	25,82
55	ECE 651/1/1-8	12,11	12,09	146,41	23,98
56	ECE 646/1/1-3	13,18	13,19	173,84	33,70
57	ECE 646/1/1-2	13,16	13,18	173,45	31,40
58	ECE 653/1/1-7	12,74	12,76	162,56	29,97
59	ECE 653/1/1-2	13,03	13,02	169,65	29,17
60	ECE 649/1/1-1	12,80	12,79	163,71	29,50
61	ECE 649/1/1-18	12,77	12,78	163,20	31,40
62	ECE 644/1/1-6	12,81	12,79	163,84	30,26
63	ECE 652/1/1-3	12,80	12,76	163,33	30,69
64	ECE 647/1/1-11	12,08	12,09	146,05	22,80
65	ECE 650/1/1-7	13,03	13,08	170,43	29,60
66	ECE 649/1/1-7	12,92	12,87	166,28	32,70
67	ECE 649/1/1-13	12,72	12,72	161,80	30,84
68	ECE 649/1/1-4	12,76	12,78	163,07	31,37

Tabelle 6. Auswertung der Zinkversuche

Nr.	T	Co	KG	Haltezeit	Probenbez.	Würfel Länge	Würfel Breite	Fläche Würfel	Gew. Würfel	Ges. Gew. Probe	Gew. Zn	Gew. Co	Co:Zn	Fläche gem.	DI
[-]	[°C]	[%]	[-]	[h]	[-]	[mm]	[mm]	[mm ²]	[g]	[g]	[g]	[g]	[%]	[mm ²]	[%]
1	600	9	F	0,5	ECE 643/1/1-1	12,06	12,05	145,32	25,07	854,60	829,53	2,26	1:367	126,99	12,62
2	750	9	F	0,5	ECE 643/1/1-9	12,06	12,07	145,56	25,54	909,68	884,14	2,30	1:384	107,48	26,16
3	600	15	F	0,5	ECE 651/1/1-5	12,11	12,09	146,41	23,81	918,25	894,44	3,57	1:250	129,09	11,83
4	750	15	F	0,5	ECE 651/1/1-10	12,10	12,09	146,29	23,01	913,08	890,07	3,45	1:257	119,38	18,39
5	600	9	G	0,5	ECE 646/1/1-6	13,16	13,18	173,45	30,51	927,15	896,64	2,75	1:326	160,88	7,25
6	750	9	G	0,5	ECE 646/1/1-8	13,16	13,18	173,45	29,83	921,75	891,92	2,68	1:332	133,31	23,14
7	600	15	G	0,5	ECE 653/1/1-3	12,92	12,90	166,67	26,40	907,80	881,40	3,96	1:222	152,63	8,42
8	750	15	G	0,5	ECE 653/1/1-8	12,98	12,96	168,22	31,36	904,60	873,24	4,70	1:185	140,98	16,19
9	600	12	M	0,5	ECE 649/1/1-14	12,93	12,93	167,18	32,86	948,80	915,94	3,94	1:232	114,51	31,51
10	750	12	M	0,5	ECE 649/1/1-15	12,81	12,83	164,35	31,67	912,25	880,58	3,80	1:231	123,46	24,88
11	675	9	M	0,5	ECE 644/1/1-2	12,78	12,77	163,20	29,63	782,85	753,22	2,67	1:282	90,14	44,77
12	675	15	M	0,5	ECE 652/1/1-6	12,89	12,87	165,89	31,68	929,83	898,15	4,75	1:189	93,80	43,46
13	675	12	F	0,5	ECE 647/1/1-10	12,09	12,10	146,29	24,88	870,50	845,62	2,99	1:283	0,00	100,00
14	675	12	G	0,5	ECE 650/1/1-8	13,08	13,09	171,22	32,52	922,35	889,83	3,90	1:228	141,39	17,42
15	675	12	M	0,5/1	ECE 649/1/1-8	12,82	12,77	163,71	30,81	924,50	893,69	3,70	1:241	17,60	89,25
16	675	12	M	0,5/2	ECE 649/1/1-6	12,83	12,82	164,48	31,33	880,05	848,72	3,76	1:225	36,18	78,00
17	675	12	M	0,5/3	ECE 649/1/1-5	12,86	12,87	165,51	32,30	908,70	876,40	3,88	1:226	8,90	94,62
18	600	9	F	1	ECE 643/1/1-8	12,06	12,05	145,32	24,91	933,80	908,89	2,24	1:405	102,12	29,73
19	750	9	F	1	ECE 643/1/1-3	12,06	12,07	145,56	25,20	862,10	836,90	2,27	1:369	87,99	39,55
20	600	15	F	1	ECE 651/1/1-6	12,14	12,11	147,02	25,75	927,15	901,40	3,86	1:233	71,27	51,52
21	750	15	F	1	ECE 651/1/1-1	12,21	12,13	148,11	25,71	849,80	824,09	3,86	1:213	101,65	31,37
22	600	9	G	1	ECE 646/1/1-4	13,20	13,21	174,37	32,38	902,75	870,37	2,91	1:298	154,86	11,19

Tabelle 7: Auswertung der Zinkversuche (Fortsetzung von Tabelle 6)

Nr.	T	Co	KG	Haltezeit	Probenbez.	Würfel Länge	Würfel Breite	Fläche Würfel	Gew. Würfel	Ges. Gew. Probe	Gew. Zn	Gew. Co	Co:Zn	Fläche gem.	DI
[-]	[°C]	[%]	[-]	[h]	[-]	[mm]	[mm]	[mm ²]	[g]	[g]	[g]	[g]	[%]	[mm ²]	[%]
23	750	9	G	1	ECE 646/1/1-5	13,16	13,16	173,19	29,24	973,75	944,51	2,63	1:358	122,02	29,54
24	600	15	G	1	ECE 653/1/1-1	12,98	12,98	168,48	28,57	869,50	840,93	4,29	1:196	144,28	14,36
25	750	15	G	1	ECE 653/1/1-5	12,97	12,98	168,35	29,23	886,35	857,12	4,38	1:195	127,38	24,34
26	600	12	M	1	ECE 649/1/1-16	12,97	12,94	167,83	32,54	932,70	900,16	3,90	1:230	16,69	90,06
27	750	12	M	1	ECE 649/1/1-21	12,90	12,92	166,67	32,81	905,20	872,39	3,94	1:221	112,03	32,78
28	675	9	M	1	ECE 644/1/1-3	12,74	12,72	162,05	30,50	869,35	838,85	2,75	1:305	1,96	98,79
29	675	15	M	1	ECE 652/1/1-2	12,67	12,68	160,66	28,97	800,15	771,18	4,35	1:177	0,00	100,00
30	675	12	F	1	ECE 647/1/1-5	12,12	12,10	146,65	24,42	827,25	802,83	2,93	1:273	77,10	47,43
31	675	12	G	1	ECE 650/1/1-3	13,07	13,07	170,82	30,91	876,10	845,19	3,71	1:227	130,11	23,83
32	675	12	M	1/1	ECE 649/1/1-22	12,75	12,78	162,95	29,85	927,85	898,00	3,58	1:250	6,97	95,72
33	675	12	M	1/2	ECE 649/1/1-10	12,76	12,75	162,69	30,77	937,30	906,53	3,69	1:245	0,00	100,00
34	675	12	M	1/3	ECE 649/1/1-12	12,79	12,84	164,22	31,66	837,45	805,79	3,80	1:212	0,00	100,00
35	600	9	F	2	ECE 643/1/1-4	12,05	12,07	145,44	25,31	919,65	894,34	2,28	1:392	85,45	41,25
36	750	9	F	2	ECE 643/1/1-6	12,06	12,05	145,32	25,75	861,25	835,50	2,32	1:360	65,08	55,22
37	600	15	F	2	ECE 651/1/1-4	12,08	12,08	145,93	23,70	851,10	827,40	3,56	1:232	0,00	100,00
38	750	15	F	2	ECE 651/1/1-2	12,08	12,09	146,05	24,32	839,55	815,23	3,65	1:223	93,70	35,84
39	600	9	G	2	ECE 646/1/1-7	13,16	13,16	173,19	29,85	957,45	927,60	2,69	1:345	142,77	17,56
40	750	9	G	2	ECE 646/1/1-1	13,14	13,17	173,05	30,79	908,30	877,51	2,77	1:316	91,22	47,29
41	600	15	G	2	ECE 653/1/1-4	12,98	12,96	168,22	28,00	855,20	827,20	4,20	1:196	126,63	24,72
42	750	15	G	2	ECE 653/1/1-6	12,97	12,96	168,09	28,27	926,00	897,73	4,24	1:211	110,28	34,39
43	600	12	M	2	ECE 649/1/1-20	12,75	12,79	163,07	31,04	887,45	856,41	3,72	1:229	37,41	77,06
44	750	12	M	2	ECE 649/1/1-17	12,73	12,75	162,31	30,72	886,25	855,53	3,69	1:232	49,74	69,35
45	675	9	M	2	ECE 644/1/1-5	12,90	12,91	166,54	33,41	946,55	913,14	3,01	1:303	25,28	84,82

Tabelle 8: Auswertung der Zinkversuche (Fortsetzung Tabelle 7)

Nr.	T	Co	KG	Haltezeit	Probenbez.	Würfel Länge	Würfel Breite	Fläche Würfel	Gew. Würfel	Ges. Gew. Probe	Gew. Zn	Gew. Co	Co:Zn	Fläche gem.	DI
[-]	[°C]	[%]	[-]	[h]	[-]	[mm]	[mm]	[mm ²]	[g]	[g]	[g]	[g]	[%]	[mm ²]	[%]
46	675	15	M	2	ECE 652/1/1-5	12,75	12,69	161,80	29,85	942,40	912,55	4,48	1:203	0,00	100,00
47	675	12	F	2	ECE 647/1/1-8	12,08	12,10	146,17	25,04	908,15	883,11	3,00	1:293	0,00	100,00
48	675	12	G	2	ECE 650/1/1-2	13,07	13,07	170,82	30,26	914,80	884,54	3,63	1:243	0,00	100,00
49	675	12	M	2/1	ECE 649/1/1-9	12,84	12,84	164,87	32,00	879,20	847,20	3,84	1:220	0,00	100,00
50	675	12	M	2/2	ECE 649/1/1-11	12,74	12,72	162,05	30,66	868,25	837,59	3,68	1:227	0,00	100,00
51	675	12	M	2/3	ECE 649/1/1-3	12,82	12,86	164,87	30,85	847,60	816,75	3,70	1:220	0,00	100,00
52	600	9	F	4	ECE 643/1/1-5	12,12	12,07	146,29	24,56	934,75	910,19	2,21	1:411	0,00	100,00
53	750	9	F	4	ECE 643/1/1-11	12,07	12,05	145,44	24,86	932,25	907,39	2,24	1:405	18,10	87,56
54	600	15	F	4	ECE 651/1/1-9	12,11	12,14	147,02	25,82	846,40	820,58	3,87	1:211	14,57	90,09
55	750	15	F	4	ECE 651/1/1-8	12,11	12,09	146,41	23,98	889,80	865,82	3,60	1:240	73,83	49,57
56	600	9	G	4	ECE 646/1/1-3	13,18	13,19	173,84	33,70	854,65	820,95	3,03	1:270	121,26	30,25
57	750	9	G	4	ECE 646/1/1-2	13,16	13,18	173,45	31,40	905,15	873,75	2,83	1:309	61,24	64,69
58	600	15	G	4	ECE 653/1/1-7	12,74	12,76	162,56	29,97	867,15	837,18	4,50	1:186	0,00	100,00
59	750	15	G	4	ECE 653/1/1-2	13,03	13,02	169,65	29,17	788,75	759,58	4,38	1:173	88,22	48,00
60	600	12	M	4	ECE 649/1/1-1	12,80	12,79	163,71	29,50	950,25	920,75	3,54	1:260	0,00	100,00
61	750	12	M	4	ECE 649/1/1-18	12,77	12,78	163,20	31,40	851,55	820,15	3,77	1:217	0,00	100,00
62	675	9	M	4	ECE 644/1/1-6	12,81	12,79	163,84	30,26	878,70	848,44	2,72	1:311	0,00	100,00
63	675	15	M	4	ECE 652/1/1-3	12,80	12,76	163,33	30,69	874,45	843,76	4,60	1:183	119,96	26,55
64	675	12	F	4	ECE 647/1/1-11	12,08	12,09	146,05	22,80	897,16	874,36	2,74	1:319	0,00	100,00
65	675	12	G	4	ECE 650/1/1-7	13,03	13,08	170,43	29,60	817,20	787,60	3,55	1:221	0,00	100,00
66	675	12	M	4/1	ECE 649/1/1-7	12,92	12,87	166,28	32,70	874,75	842,05	3,92	1:214	0,00	100,00
67	675	12	M	4/2	ECE 649/1/1-13	12,72	12,72	161,80	30,84	892,25	861,41	3,70	1:232	0,00	100,00
68	675	12	M	4/3	ECE 649/1/1-4	12,76	12,78	163,07	31,37	837,00	805,63	3,76	1:214	0,00	100,00

DI: 12,62 %

1



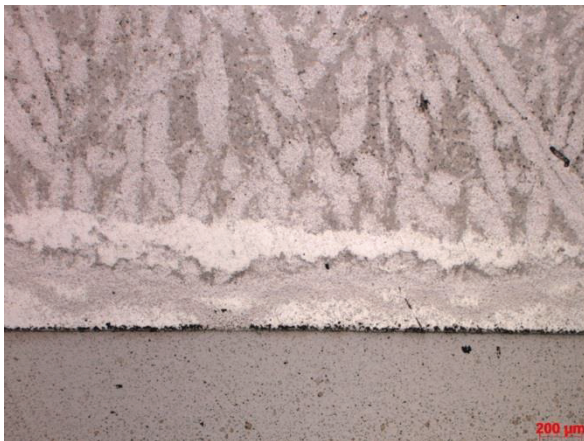
600 °C, 9 % Co, KG: F, 0,5 h – 50-fach



600 °C, 9 % Co, KG: F, 0,5 h – 100fach

DI: 26,16 %

2



750 °C, 9 % Co, KG: F, 0,5 h – 50-fach



750 °C, 9 % Co, KG: F, 0,5 h – 100-fach

DI: 11,83 %

3



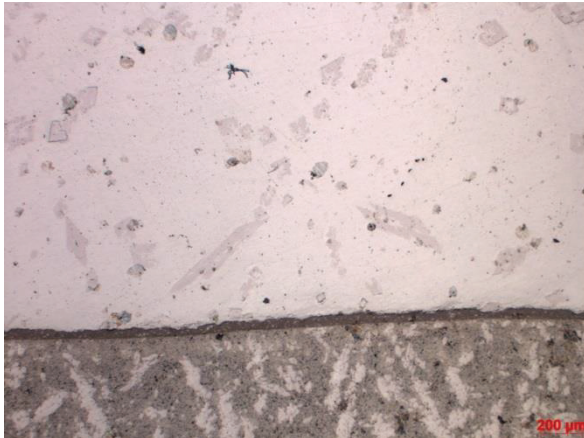
600 °C, 15 % Co, KG: F, 0,5 h – 50-fach



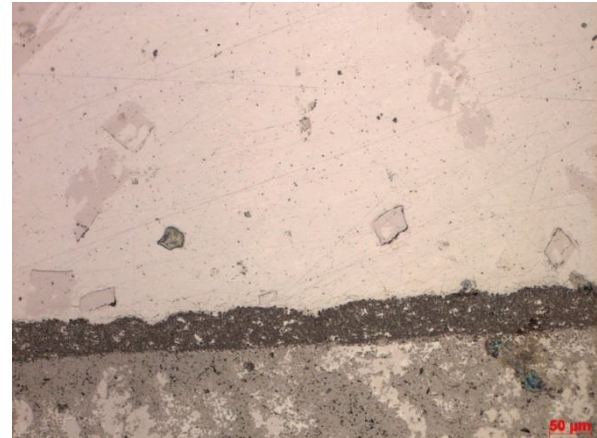
600 °C, 15 % Co, KG: F, 0,5 h – 100-fach

DI: 18,39 %

4



750 °C, 15 % Co, KG: F, 0,5 h – 50-fach



750 °C, 15 % Co, KG: F, 0,5 h – 100-fach

DI: 7,25 %

5



600 °C, 9 % Co, KG: G, 0,5 h – 50-fach



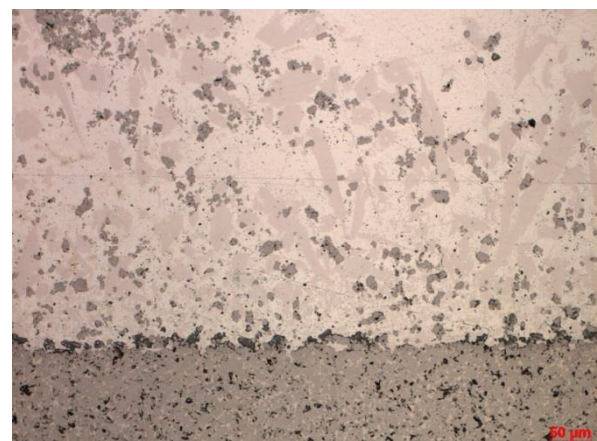
600 °C, 9 % Co, KG: G, 0,5 h – 100-fach

DI: 23,14 %

6



750 °C, 9 % Co, KG: G, 0,5 h – 50-fach



750 °C, 9 % Co, KG: G, 0,5 h – 100-fach

DI: 8,42 %

7



600 °C, 15 % Co, KG: G, 0,5 h – 50-fach



600 °C, 15 % Co, KG: G, 0,5 h – 100-fach

DI: 16,19 %

8



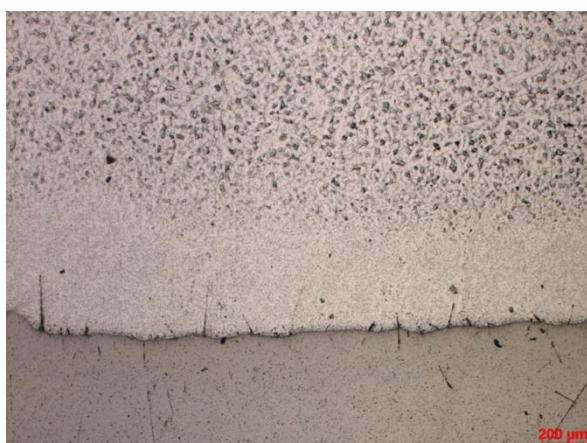
750 °C, 15 % Co, KG: G, 0,5 h – 50-fach



750 °C, 15 % Co, KG: G, 0,5 h – 100-fach

DI: 31,51 %

9



600 °C, 12 % Co, KG: M, 0,5 h – 50-fach



600 °C, 12 % Co, KG: M, 0,5 h – 100-fach

DI: 24,88 %

10



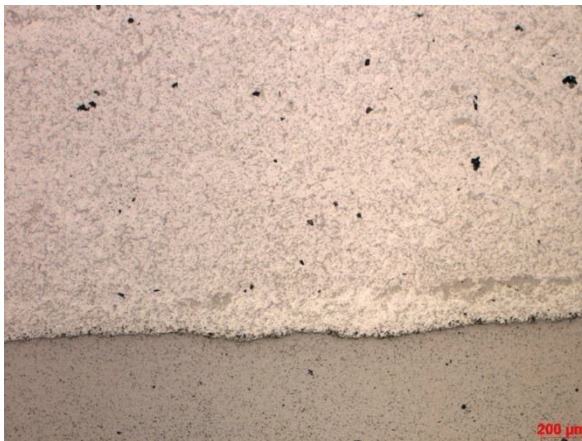
750 °C, 12 % Co, KG: M, 0,5 h – 50-fach



750 °C, 12 % Co, KG: M, 0,5 h – 100-fach

DI: 44,77 %

11



750 °C, 12 % Co, KG: M, 0,5 h – 50-fach



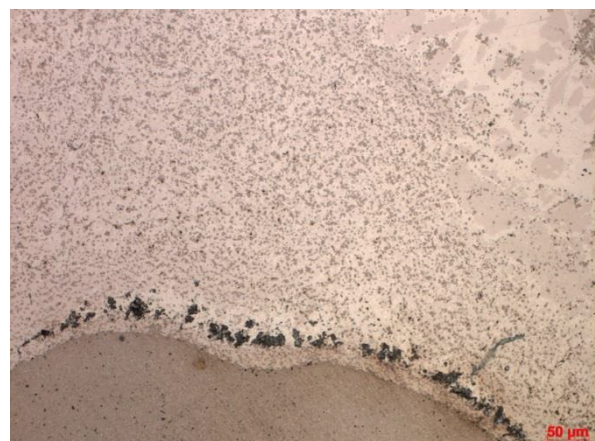
750 °C, 12 % Co, KG: M, 0,5 h – 100-fach

DI: 43,46 %

12



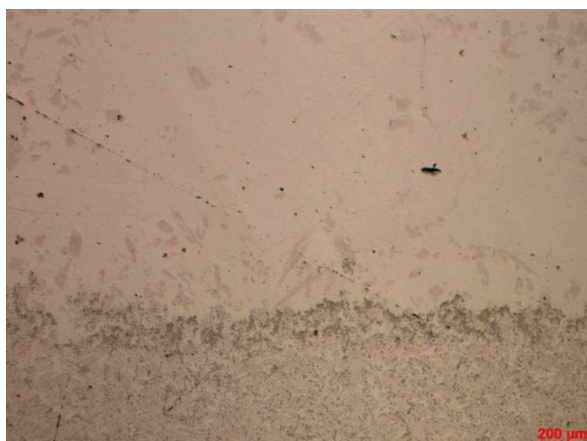
675 °C, 15 % Co, KG: M, 0,5 h – 50-fach



675 °C, 15 % Co, KG: M, 0,5 h – 100-fach

DI: 100,00 %

13



675 °C, 12 % Co, KG: F, 0,5 h – 50-fach



675 °C, 12 % Co, KG: F, 0,5 h – 100-fach

DI: 17,42 %

14



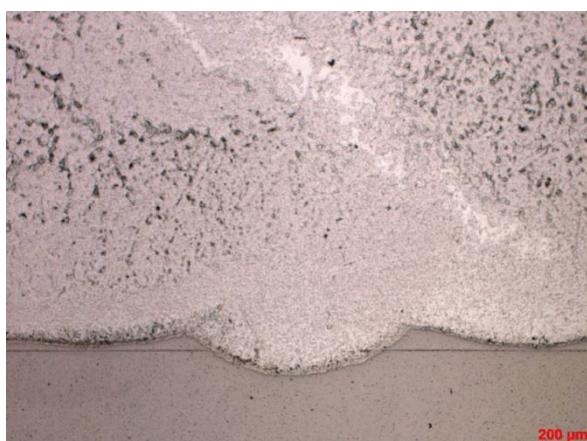
675 °C, 12 % Co, KG: G, 0,5 h – 50-fach



675 °C, 12 % Co, KG: G, 0,5 h – 100-fach

DI: 89,25 %

15



675 °C, 12 % Co, KG: M, 0,5 h – 50-fach



675 °C, 12 % Co, KG: M, 0,5 h – 100-fach

DI: 78,00 %

16



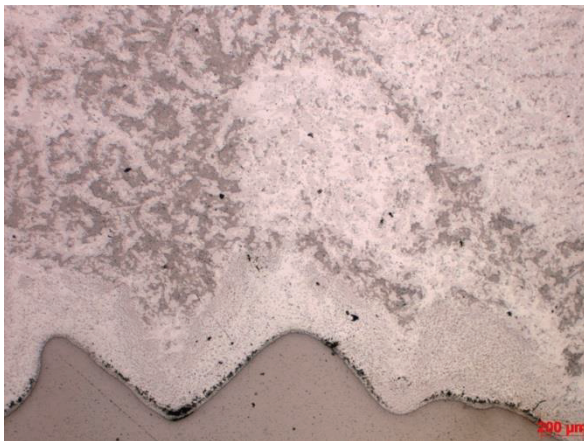
675 °C, 12 % Co, KG: M, 0,5 h – 50-fach



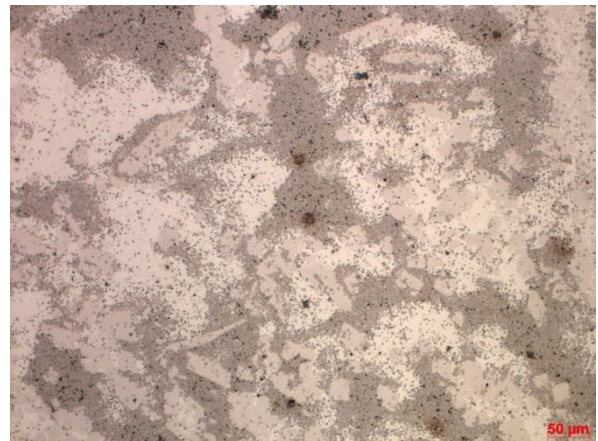
675 °C, 12 % Co, KG: M, 0,5 h – 100-fach

DI: 94,62 %

17



675 °C, 12 % Co, KG: M, 0,5 h – 50-fach



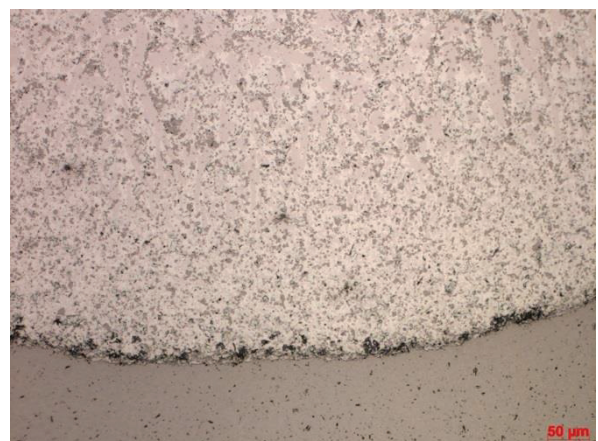
675 °C, 12 % Co, KG: M, 0,5 h – 100-fach

DI: 29,73 %

18



600 °C, 9 % Co, KG: F, 1 h – 50-fach



600 °C, 9 % Co, KG: F, 1 h – 100-fach

DI: 39,55 %

19



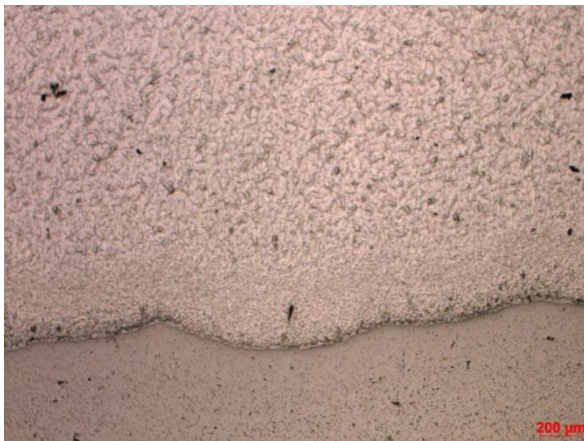
750 °C, 9 % Co, KG: F, 1 h – 50-fach



750 °C, 9 % Co, KG: F, 1 h – 50-fach

DI: 51,52 %

20



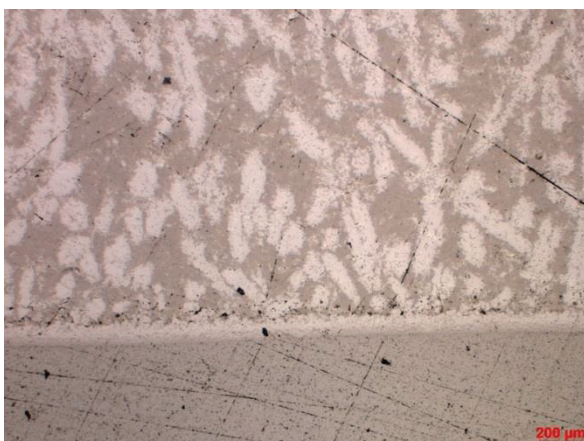
600 °C, 15 % Co, KG: F, 1 h – 50-fach



600 °C, 15 % Co, KG: F, 1 h – 100-fach

DI: 31,37 %

21



750 °C, 15 % Co, KG: F, 1 h – 50-fach



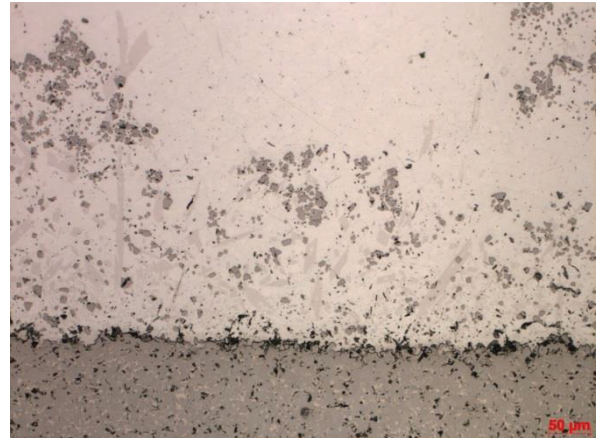
750 °C, 15 % Co, KG: F, 1 h – 100-fach

DI: 11,19 %

22



600 °C, 9 % Co, KG: G, 1 h – 50-fach



600 °C, 9 % Co, KG: G, 1 h – 100-fach

DI: 29,54 %

23



750 °C, 9 % Co, KG: G, 1 h – 50-fach



750 °C, 9 % Co, KG: G, 1 h – 100-fach

DI: 14,36 %

24



600 °C, 15 % Co, KG: G, 1 h – 50-fach



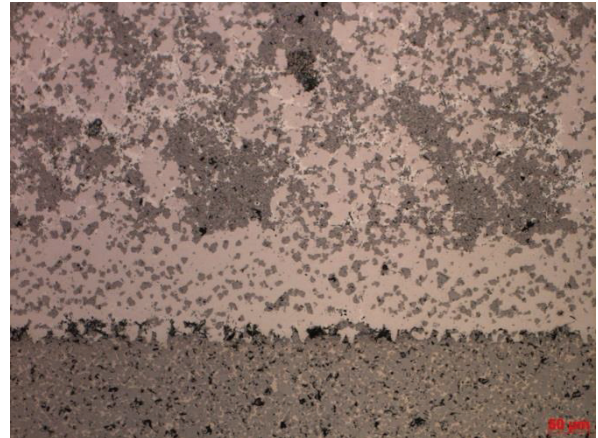
600 °C, 15 % Co, KG: G, 1 h – 100-fach

DI: 24,34 %

25



750 °C, 15 % Co, KG: G, 1 h – 50-fach



750 °C, 15 % Co, KG: G, 1 h – 100-fach

DI: 90,06 %

26



600 °C, 12 % Co, KG: M, 1 h – 50-fach



600 °C, 12 % Co, KG: M, 1 h – 100-fach

DI: 32,78 %

27



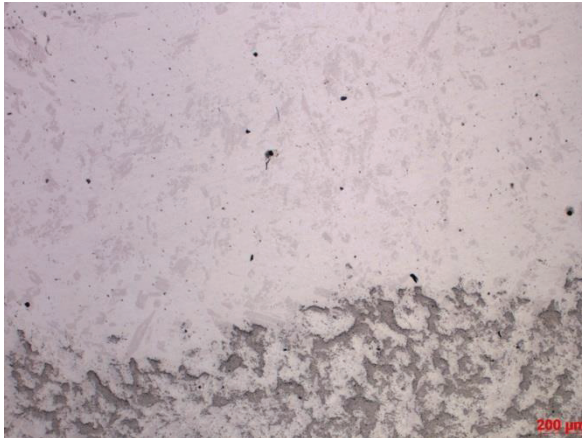
750 °C, 12 % Co, KG: M, 1 h – 50-fach



750 °C, 12 % Co, M, 1 h – 100-fach

DI: 98,79 %

28



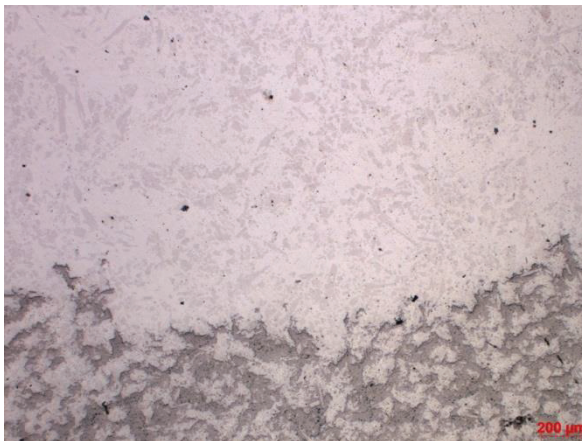
675 °C, 9 % Co, KG: M, 1 h – 50-fach



675 °C, 9 % Co, KG: M, 1 h – 100-fach

DI: 100,00 %

29



675 °C, 15 % Co, KG: M, 1 h – 50-fach



675 °C, 15 % Co, KG: M, 1 h – 100-fach

DI: 47,43 %

30



675 °C, 12 % Co, KG: F, 1 h – 50-fach



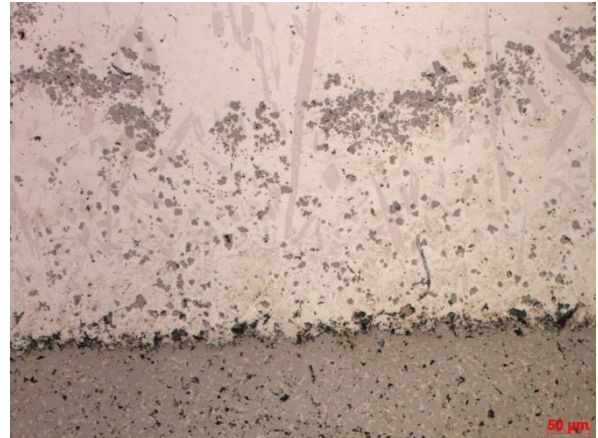
675 °C, 12 % Co, KG: F, 1 h – 100-fach

DI: 23,83 %

31



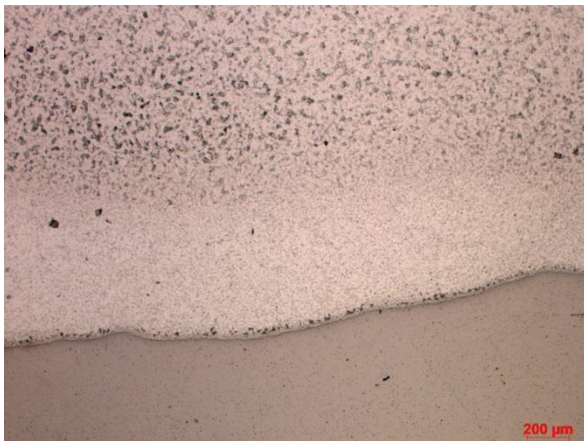
675 °C, 12 % Co, KG: G, 1 h – 50-fach



675 °C, 12 % Co, KG: G, 1 h – 100-fach

DI: 95,72 %

32



675 °C, 12 % Co, KG: G, 1 h – 50-fach



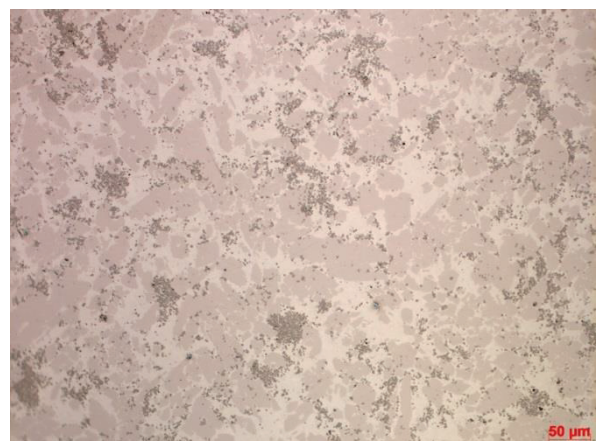
675 °C, 12 % Co, KG: G, 1 h – 100-fach

DI:100,00 %

33



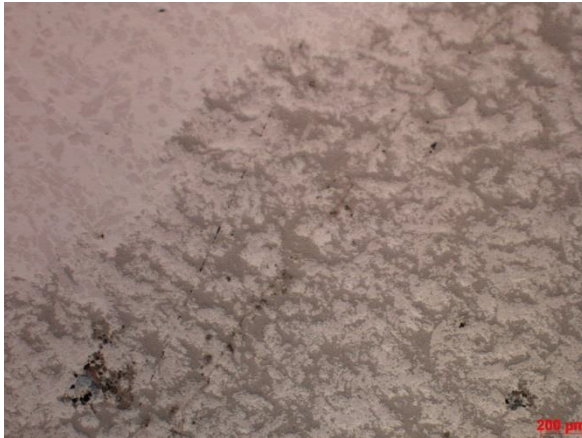
675 °C, 12 % Co, KG: G, 1 h – 50-fach



675 °C, 12 % Co, KG: G, 1h – 100-fach

DI: 100,00 %

34



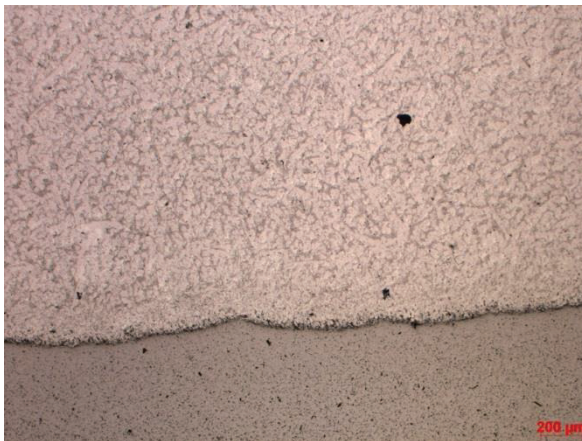
675 °C, 12 % Co, KG: G, 1 h – 50-fach



675 °C, 12 % Co, KG: G, 1 h – 100-fach

DI: 41,25 %

35



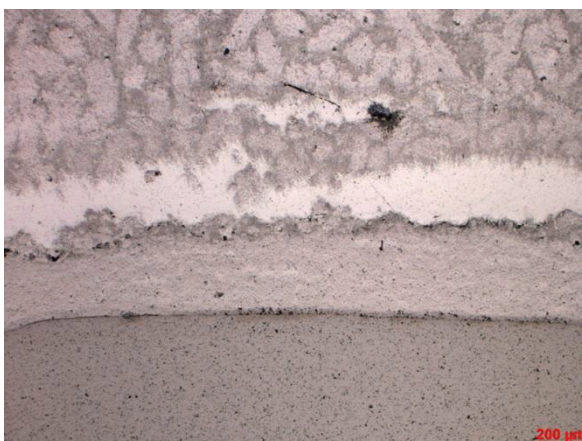
600 °C, 9 % Co, KG: F, 2 h – 50-fach



600 °C, 9 % Co, KG: F, 2 h – 100-fach

DI: 55,22 %

36



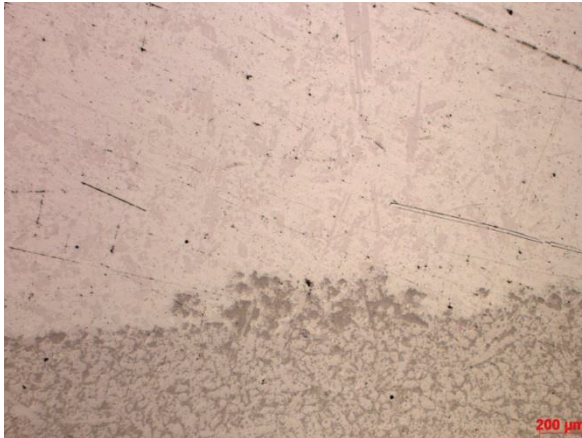
750 °C, 9 % Co, KG: F, 2 h – 50-fach



750 °C, 9 % Co, KG: F, 2 h – 100-fach

DI: 100,00 %

37



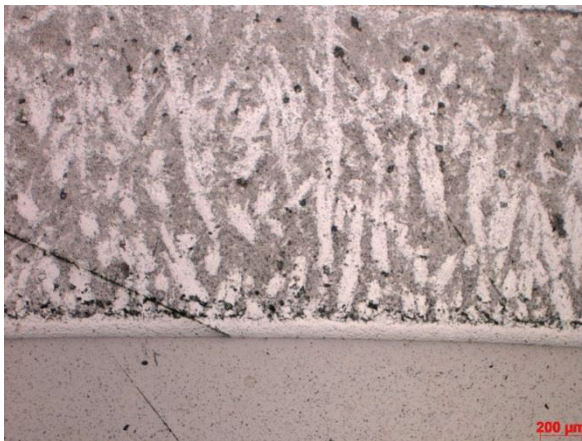
600 °C, 15 % Co, KG: F, 2 h – 50-fach



600 °C, 15 % Co, KG: F, 2 h – 100-fach

DI: 35,84 %

38



750 °C, 15 % Co, KG: F, 2 h – 50-fach



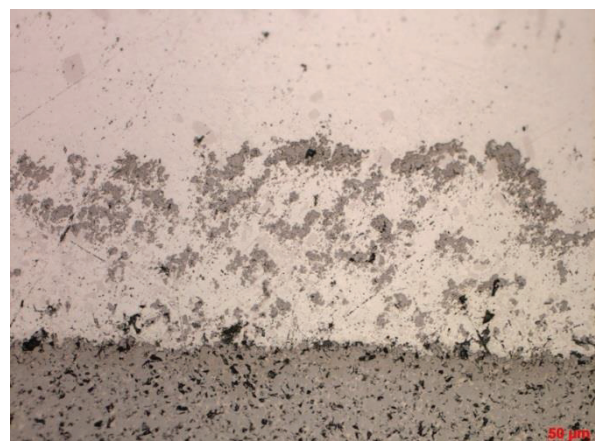
750 °C, 15 % Co, KG: F, 2 h – 100-fach

DI: 17,56 %

39



600 °C, 9 % Co, KG: G, 2 h – 50-fach



600 °C, 9 % Co, KG: G, 2 h – 100-fach

DI: 47,29 %

40



750 °C, 9 % Co, KG: G, 2 h – 50-fach



600 °C, 9 % Co, KG: G, 2 h – 100-fach

DI: 24,72 %

41



600 °C, 15 % Co, KG: G, 2 h – 50-fach



600 °C, 15 % Co, KG: G, 2 h – 100-fach

DI: 34,39 %

42



750 °C, 15 % Co, KG: G, 2 h – 50-fach



750 °C, 15 % Co, KG: G, 2 h – 100-fach

DI: 77,06 %

43



600 °C, 12 % Co, KG: M, 2 h – 50-fach



600 °C, 12 % Co, KG: M, 2 h – 100-fach

DI: 69,35 %

44



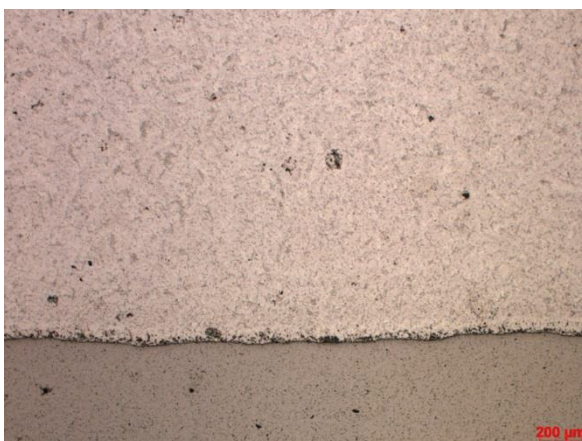
750 °C, 12 % Co, KG: M, 2 h – 50-fach



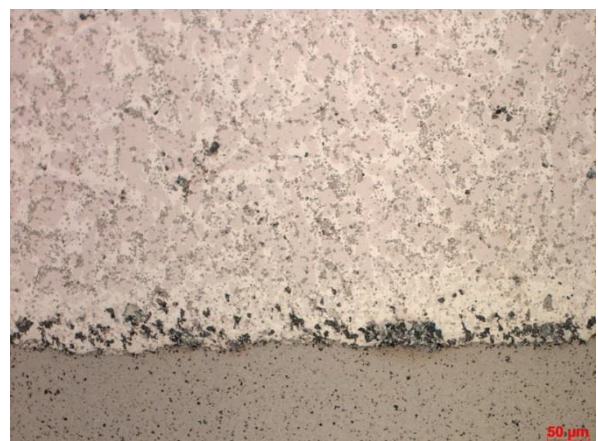
750 °C, 12 % Co, KG: M, 2 h – 100-fach

DI: 84,82 %

45



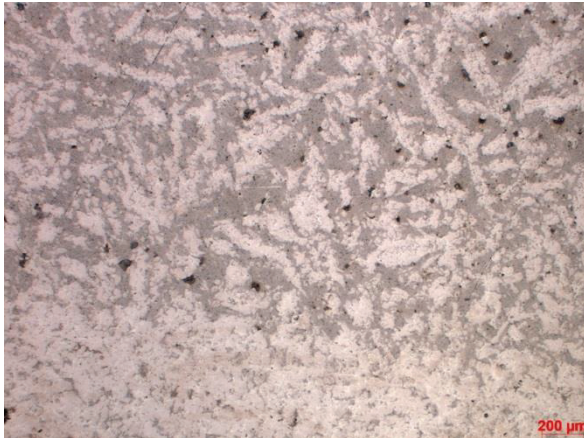
675 °C, 9 % Co, KG: M, 2 h – 50-fach



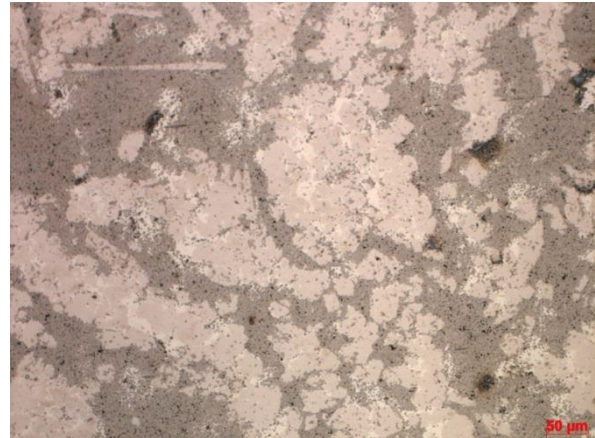
675 °C, 9 % Co, KG: M, 2 h – 100-fach

DI: 100,00 %

46



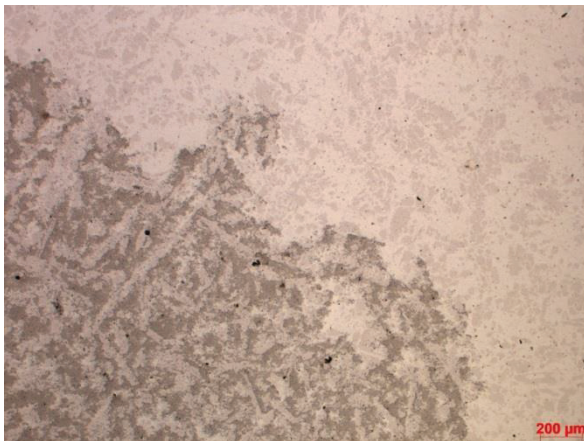
675 °C, 15 % Co, KG: M, 2 h – 50-fach



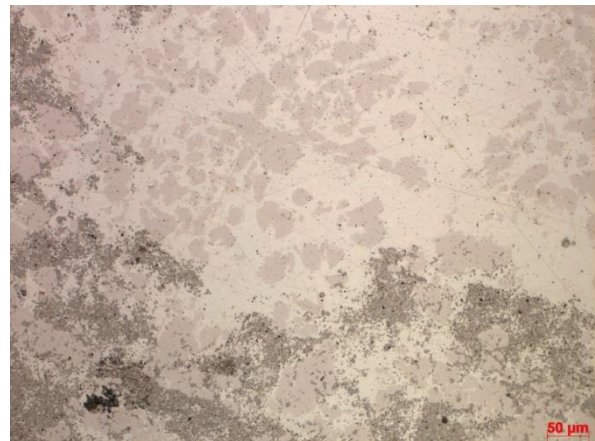
675 °C, 15 % Co, KG: M, 2 h – 100-fach

DI: 100,00 %

47



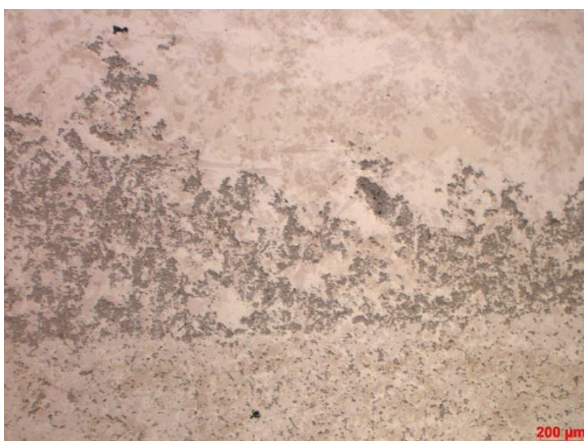
675 °C, 12 % Co, KG: F, 2 h – 50-fach



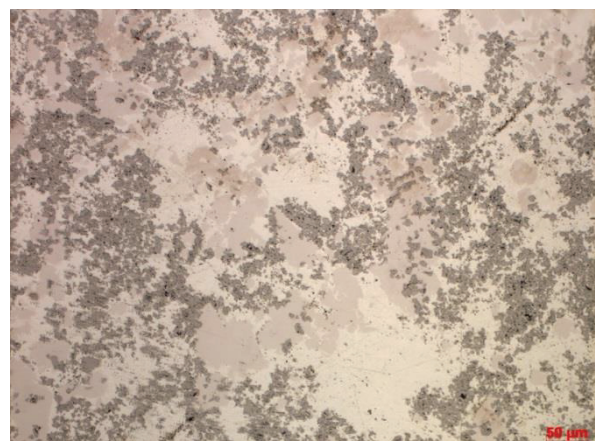
675 °C, 12 % Co, KG: F, 2 h – 100-fach

DI: 100,00 %

48



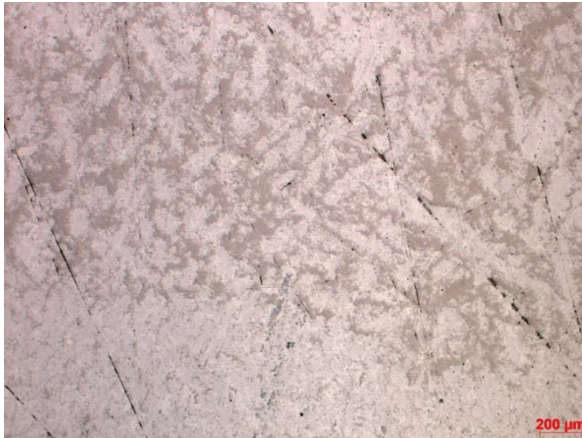
675 °C, 12 % Co, KG: G, 2 h – 50-fach



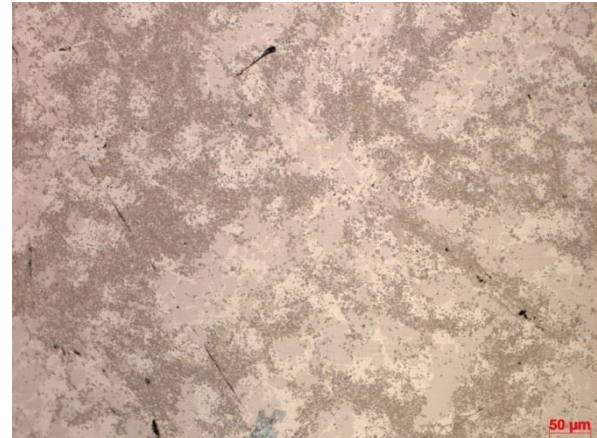
675 °C, 12 % Co, KG: G, 2 h – 100-fach

DI: 100,00 %

49



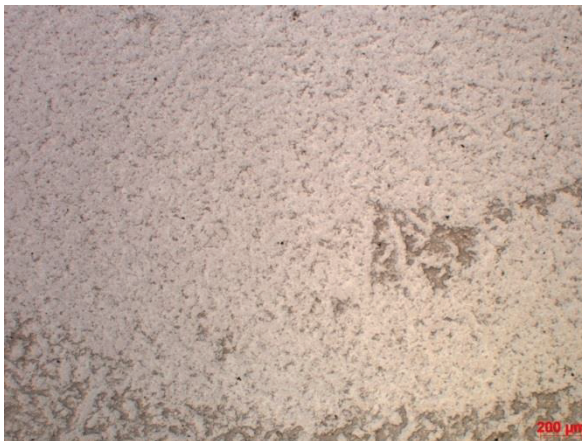
675 °C, 12 % Co, KG: M, 2 h – 50-fach



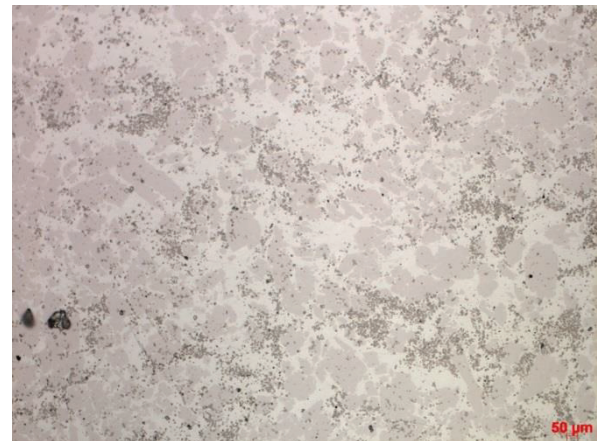
675 °C, 12 % Co, KG: M, 2 h – 100-fach

DI: 100,00 %

50



675 °C, 12 % Co, KG: M, 2 h – 50-fach



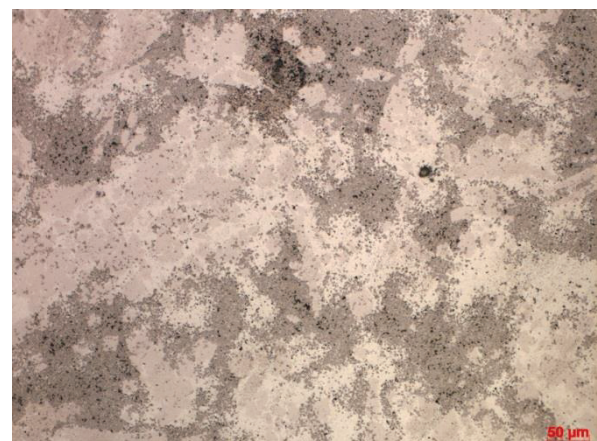
675 °C, 12 % Co, KG: M, 2 h – 100-fach

DI: 100,00 %

51



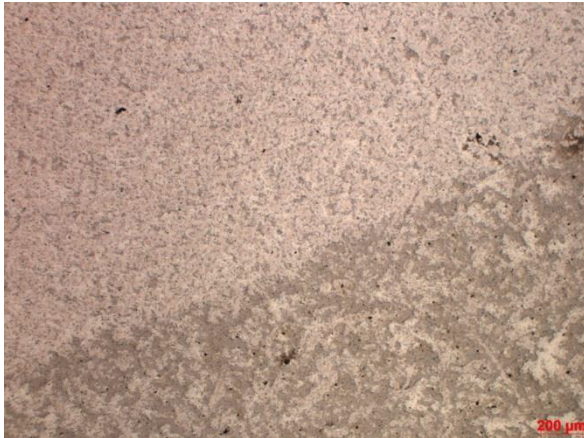
675 °C, 12 % Co, KG: M, 2 h – 50-fach



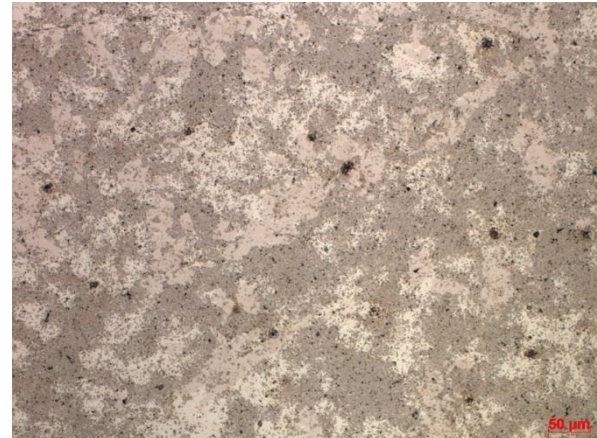
675 °C, 12 % Co, KG: M, 2 h – 100-fach

DI: 100,00 %

52



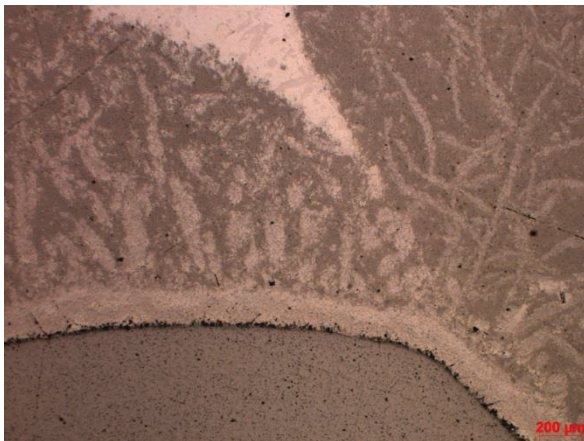
600 °C, 9 % Co, KG: F, 4 h – 50-fach



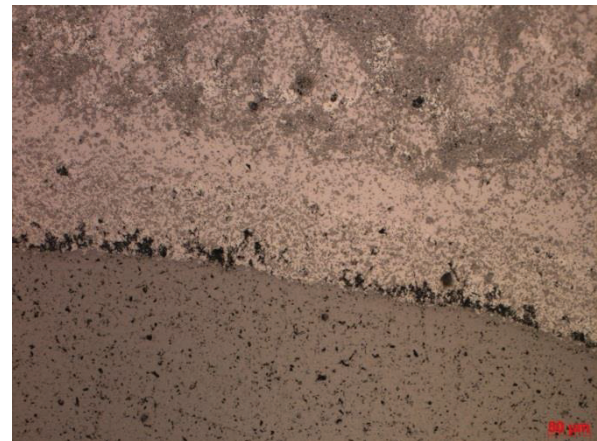
600 °C, 9 % Co, KG: F, 4 h – 100-fach

DI: 87,56 %

53



750 °C, 9 % Co, KG: F, 4 h – 50-fach



750 °C, 9 % Co, KG: F, 4 h – 100-fach

DI: 90,09 %

54



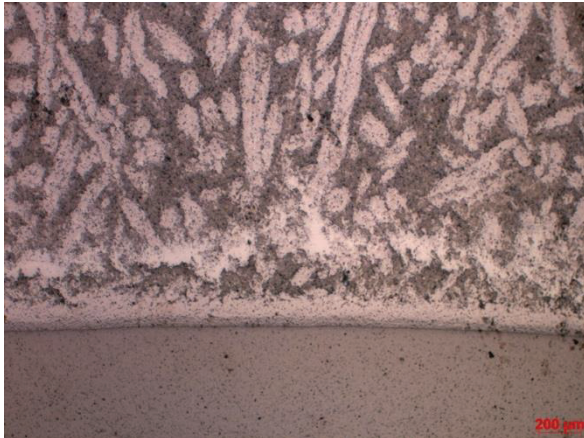
600 °C, 15 % Co, KG: F, 4 h – 50-fach



600 °C, 15 % Co, KG: F, 4 h – 100-fach

DI: 49,57 %

55



750 °C, 15 % Co, KG: F, 4 h – 50-fach



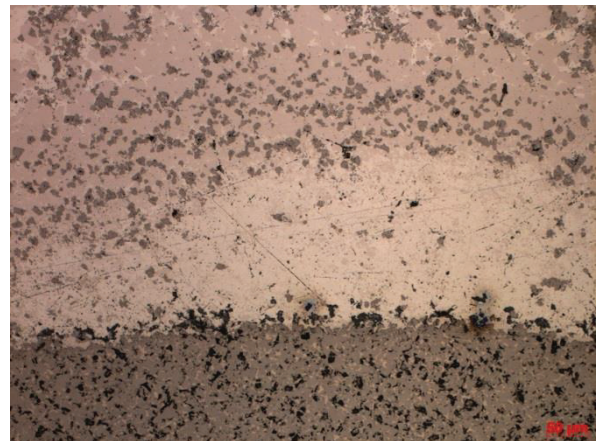
750 °C, 15 % Co, KG: F, 4 h – 100-fach

DI: 30,25 %

56



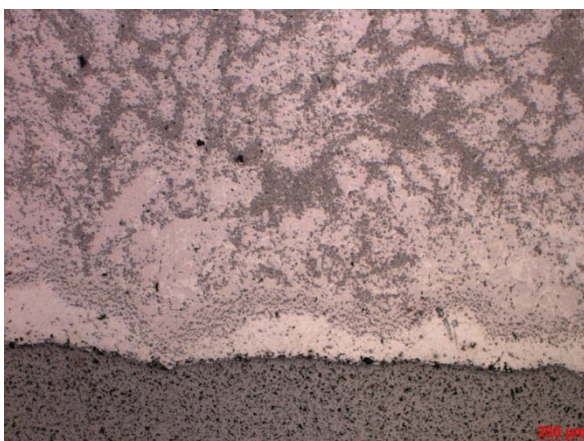
600 °C, 9 % Co, KG: G, 4 h – 50-fach



600 °C, 9 % Co, KG: G, 4 h – 100-fach

DI: 64,69 %

57



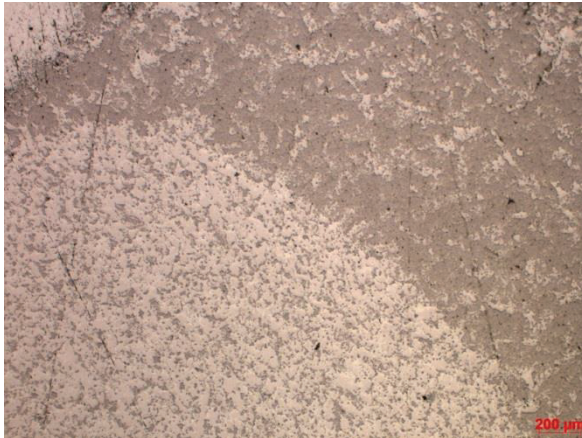
750 °C, 9 % Co, KG: G, 4 h – 50-fach



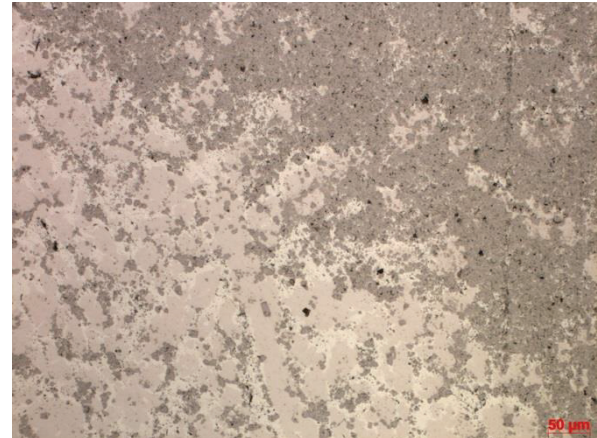
750 °C, 9 % Co, KG: G, 4 h – 100-fach

DI: 100,00 %

58



600 °C, 15 % Co, KG: G, 4 h – 50-fach



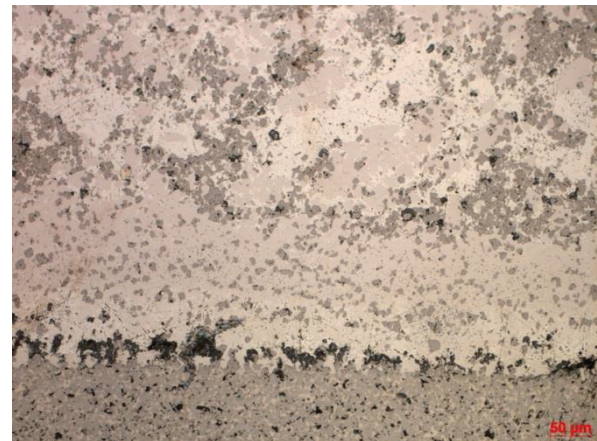
600 °C, 15 % Co, KG: G, 4 h – 100-fach

DI: 48,00 %

59



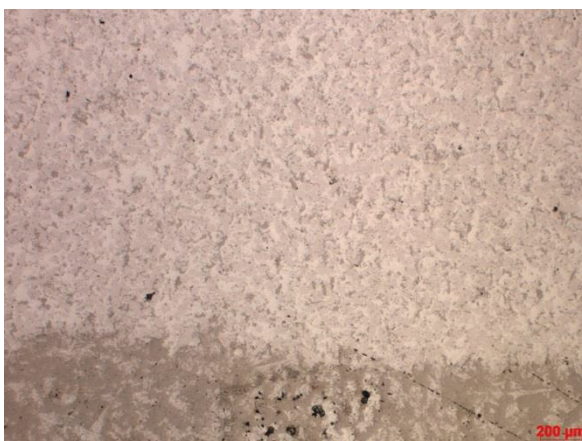
750 °C, 15 % Co, KG: G, 4 h – 50-fach



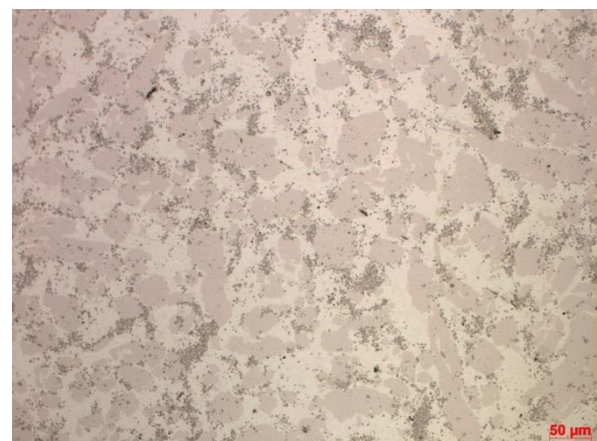
750 °C, 15 % Co, KG: G, 4 h – 100-fach

DI: 100,00 %

60



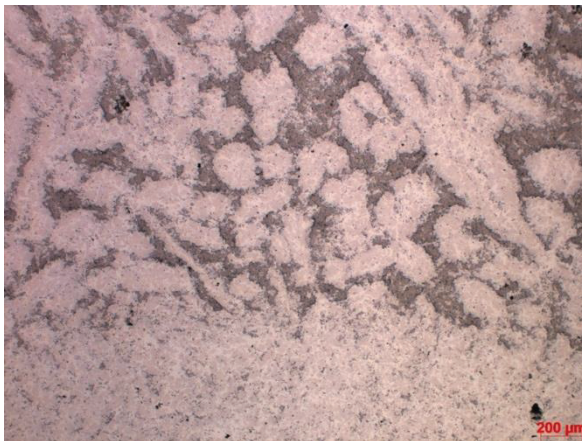
600 °C, 12 % Co, KG: M, 4 h – 50-fach



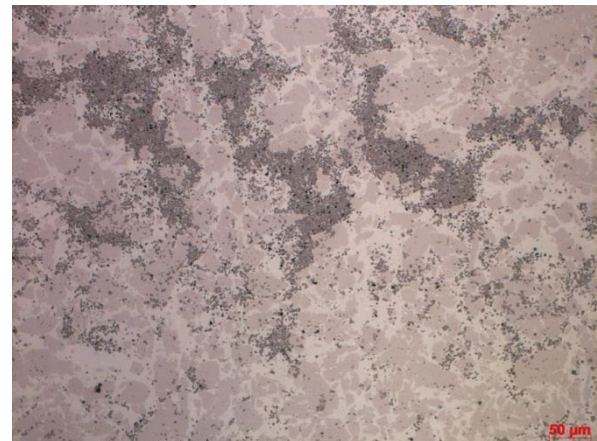
600 °C, 12 % Co, KG: M, 4 h – 100-fach

DI: 100,00 %

61



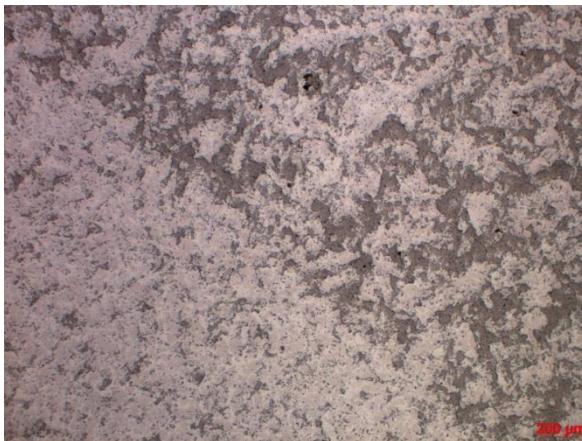
750 °C, 12 % Co, KG: M, 4 h – 50-fach



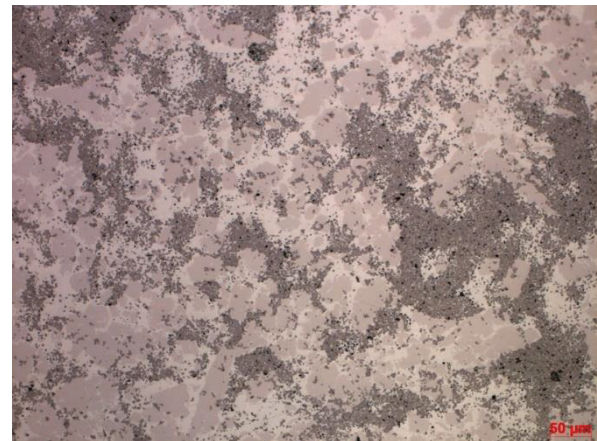
750 °C, 12 % Co, KG: M, 4 h – 100-fach

DI: 100,00 %

62



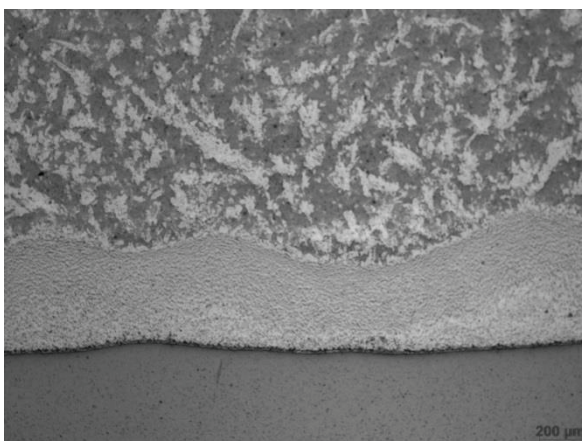
675 °C, 9 % Co, KG: M, 4 h – 50-fach



675 °C, 9 % Co, KG: M, 4 h – 100-fach

DI: 26,55 %

63



675 °C, 15 % Co, KG: M, 4 h – 50-fach



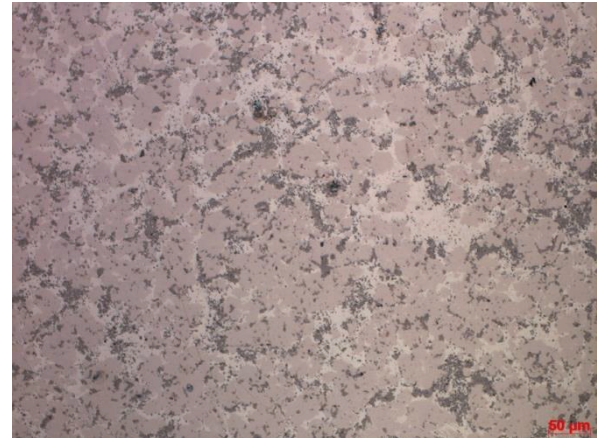
675 °C, 15 % Co, KG: M, 4 h – 100-fach

DI: 100,00 %

64



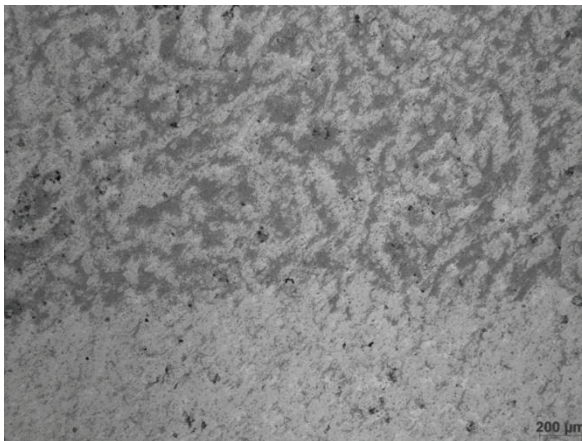
675 °C, 12 % Co, KG: F, 4 h – 50-fach



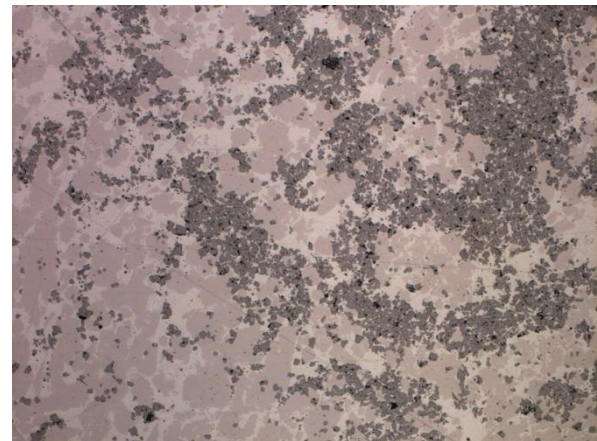
675 °C, 12 % Co, KG: F, 4 h – 100-fach

DI: 100,00 %

65



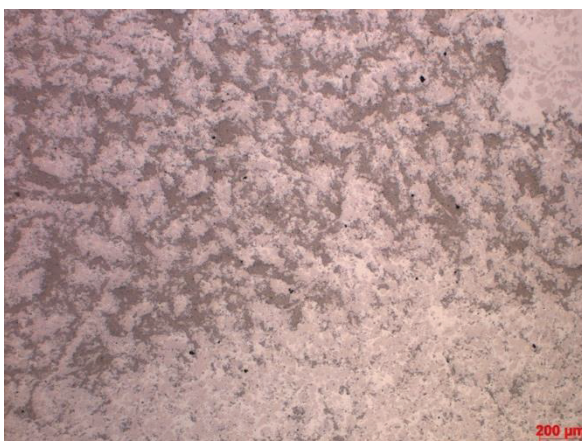
675 °C, 12 % Co, KG: G, 4 h – 50-fach



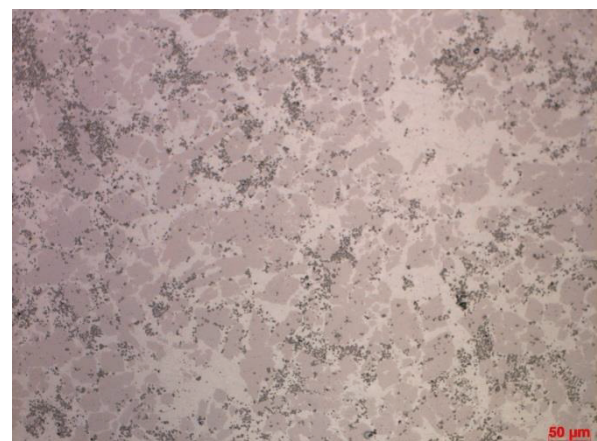
675 °C, 12 % Co, KG: G, 4 h – 100-fach

DI: 100,00 %

66



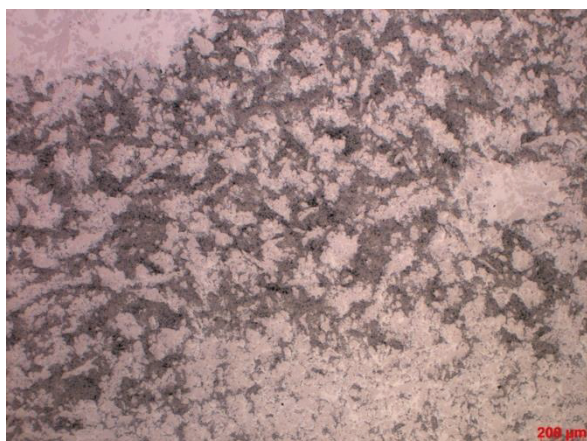
675 °C, 12 % Co, KG: M, 4 h – 50-fach



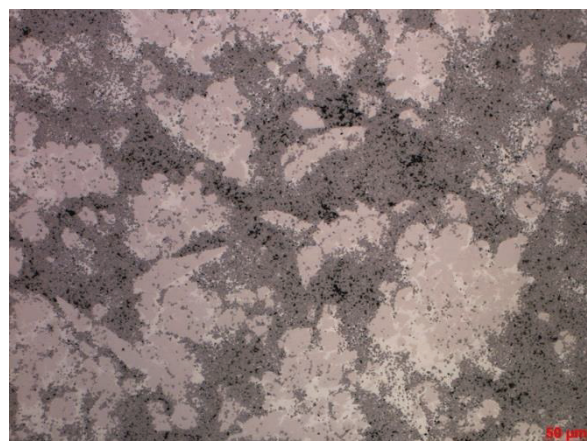
675 °C, 12 % Co, KG: M, 4 h – 100-fach

DI: 100,00 %

67



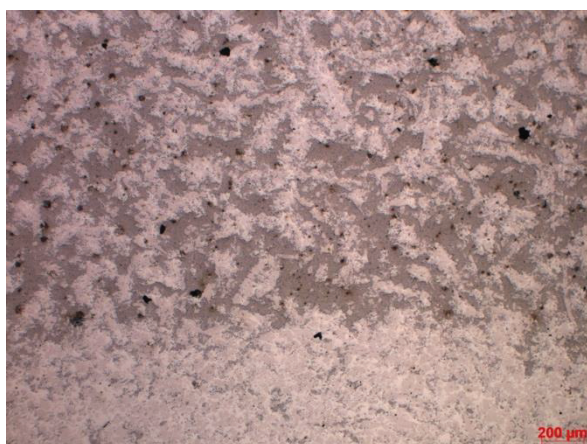
675 °C, 12 % Co, KG: M, 4 h – 50-fach



675 °C, 12 % Co, KG: M, 4 h – 100-fach

DI: 100,00 %

68



675 °C, 12 % Co, KG: M, 4 h – 50-fach



675 °C, 12 % Co, KG: M, 4 h – 100-fach