

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 839 920 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
06.05.1998 Patentblatt 1998/19

(51) Int. Cl.⁶: **C22C 1/05**

(21) Anmeldenummer: **97203354.2**

(22) Anmeldetag: **29.10.1997**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV RO SI

(30) Priorität: **04.11.1996 AT 1912/96**

(71) Anmelder:
**PLANSEE Aktiengesellschaft
6600 Reutte, Tirol (AT)**

(72) Erfinder:
• **Kneringer, Günter, Dr.
6600 Reutte (AT)**
• **Köck, Wolfgang, Dr.
6600 Reutte (AT)**
• **Resch, Joachim, Dr.
6600 Reutte (AT)**

(74) Vertreter:
**Lohnert, Wolfgang, Dr.
Plansee Aktiengesellschaft
6600 Reutte (AT)**

(54) Verfahren zur Herstellung von Pulvervormaterial für feinkörniges Hartmetall

(57) Die Herstellung von Pulveransätzen für die Hartmetall-Fertigung schließt die Reduktion von Metalloxiden zu Metallpulver und die anschließende Karburierung zu Metallkarbid mit ein. Bisher verwendete Verfahren sind sehr kostenintensiv, meist wegen sehr langer Reaktionszeiten bei hohen Temperaturen. Nach dem vorliegenden, besonders wirtschaftlichen Verfahren laufen die genannten Reaktionen im Bereich von Sekunden und darunter in einem bauseitig eher einfach ausgestalteten Hochtemperatur-Zyklon als Reaktionskammer ab. Das zu reagierende Gut wird mit Reaktions- und/oder Trägergas kontinuierlich als feste Pulverphase in die Kammer eingebracht und durchläuft diese zur Reaktion auf vorbestimmten Bahnen, ohne dabei den festen Phasenzustand zu verlassen.

EP 0 839 920 A2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Pulver-Preßansätzen für feinkörniges Hartmetall auf Metallkarbidbasis, das von Metalloxidpulver oder von reduzierbaren festen Metallverbindungen ausgeht und die Verfahrensstufen

- Reduktion des Oxids oder der Metallverbindung zu Metall
- Karburierung des Metalls
- mechanisch-chemisches Pulverkornaufbereitungs- und/oder Mischverfahren mit einschließt.

Die für eine Hartmetallsorte erzielbare Qualität hängt ganz wesentlich von der Beschaffenheit der Ausgangspulver ab, die verpreßt und durch Sintern zu einem Hartmetall-Formkörper verarbeitet werden. Dabei ist die chemischmetallurgische Zusammensetzung ebenso bedeutsam wie die Pulvermorphologie, Pulverstruktur und demzufolge die Pulveraufbereitung vor dem Verpressen und Sintern.

In den vergangenen Jahren konzentrierten sich die Anstrengungen zur Herstellung verbesserter Hartmetall-Qualitäten vor allem auf die Erzielung von Feinkörnigkeit und Homogenität der Hartstoffe im Hartmetall.

Die metallischen Komponenten in der Karbid-Hartstoffphase des Hartmetalls sind vor allem Wolfram oder Titan, daneben in Form von kornstabilisierenden Mischkarbiden kleine Mengen der hochschmelzenden Metalle Tantal, Niob, Molybdän, Vanadium und Chrom.

In der langen Verfahrensreihe der Erzaufbereitung dieser Metalle sind die Verarbeitungsschritte, beginnend mit der Reduktion pulverförmiger Metalloxide bzw. vergleichbare Verbindungen wie Ammoniummetallat und Metallsäure, bis hin zur Metallkarbid-Gewinnung wesentlich für die spätere Qualität von Hartmetallsorten, insbesondere hinsichtlich deren Gefügestruktur.

Metalloxide oder dem Fachmann geläufige, vergleichbare Verbindungen werden in einer oder mehreren Prozeßstufen zum reinen Metall reduziert und anschließend wird das Metall, üblicherweise in einem getrennten Prozeßschritt, in Metallkarbid überführt. Vereinzelt werden Reduzierung und Karburierung auch in einem gemeinsamen, fortlaufenden Prozeß durchgeführt.

Zur Metalloxid-Reduktion in einer Feststoff-Gas-Reaktion werden Metalloxide auf Trägerschiffchen in vergleichsweise dünnen Lagen kontinuierlich durch einen Reduktionsofen geführt. Ebenso geläufig ist die Reduktion im Drehrohröfen und in der Wirbelschicht.

Übliche Verfahren zur Karbidbildung sind das innige Vermischen von Metallpulver, z.B. Wolframmetallpulver, mit Kohlenstoff (Rußpartikeln) und anschließende Reaktion in einem Karburierungsöfen.

Bei der kommerziellen Fertigung spielt neben der Pulverqualität auch die Wirtschaftlichkeit der Fertigung eine wichtige Rolle. Sie wird bestimmt vom Preis der

Vorrichtung entsprechend der Komplexität des Verfahrens, von der verbrauchten Menge an Energie und Reaktionsgas je Reaktionseinheit und vor allem von Faktor Fertigungszeit.

Die Reaktions- bzw. Durchlaufzeiten der Pulver in den jeweils angeführten Vorrichtungen liegen ausnahmslos im Bereich von Stunden, günstigstenfalls bei 1 bis 2 Stunden, ungünstigstenfalls bei 15 bis 20 Stunden Reaktionszeit.

Zur Gesamtfertigung gehören neben den chemischen Verfahrensschritten Reduktion und Karburierung Verfahrensschritte wie Mahl- und Mischvorgänge, die in der Regel wiederum viele Stunden beanspruchen. Daneben sind Pulveraufbereitungsverfahren, wie z.B. das Granulieren der Pulver mittels Sprühtrocknung, in der Hartmetall-Industrie weitgehend unverzichtbar.

In Verbindung mit der Forderung nach Submikron- und Nanophasenpulver für Hartmetall-Pulveransätze wurden neue Verfahren entwickelt, bei denen die übliche Reduktion und Karburierung, einschließlich besonderer Pulvervorbereitungs- und -aufbereitungsverfahren, gleichzeitig oder in einer zwingenden Schrittfolge nacheinander ablaufen.

Stellvertretend für derartige Prozesse und dazu verwendete Vorrichtungen seien genannt die WO 91/07244 mit dem Titel "Sprühumwandlungsprozeß für die Herstellung von Nanophasen-Verbundpulver" und die WO 95/04703 mit dem Titel "Verfahren zur Herstellung von Submikrometer-Karbiden, Submikrometer-Mischkristallkarbiden und daraus entstehende Materialien", wobei in dieser Patentschrift auf die US 5 110 565 verwiesen ist, in der ein Reaktor beschrieben ist, wie er zur Durchführung des Verfahrens gemäß WO-Anmeldung verwendet wurde.

Nachteilig bei diesen Verfahren sind die hohen Fertigungs- und Vorrichtungskosten. In Summe sind die Reaktionszeiten bei den unverzichtbar durchzuführenden Verfahrensschritten trotz einzelner Verkürzungen gegenüber dem bis dahin bekannten Stand der Technik immer noch in der Größenordnung von einer bis mehrere Stunden und damit ein wesentlicher Kostenfaktor. Diese Verfahren sind somit in Summe unwirtschaftlich, insbesondere was den Gewinn an Pulverfeinkörnigkeit gegenüber weiter vorne beschriebenen Standardverfahren anbetrifft.

Aufgabe vorliegender Erfindung ist es daher, ein im Vergleich zum Stand der Technik wirtschaftlicheres Verfahren zur Herstellung von preßfähigen Pulvermischungen für die Hartmetall-Fertigung bereitzustellen, welches die Fertigung qualitativ hochwertiger, insbesondere feinkörniger Hartmetall-Sorten erlaubt.

Die Aufgabe vorliegender Erfindung besteht weiters in der Auswahl einer zur Durchführung des Verfahrens geeigneten Vorrichtung, wobei derartige Vorrichtungen zwar für die chemische Umsetzung verschiedener organischer und anorganischer Werkstoffe bekannt sind, für die Herstellung von Hartmetall-Pulveransätzen zur Erzielung homogener, feinkörniger Hartmetall-Sorten

bisher aber nicht genutzt wurden.

Die vorgenannte Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren nach Anspruch 1 gelöst.

Der Begriff "Hartmetall" in Anspruch 1 schließt auch unter dem Namen Cermet gebräuchliche Werkstoffe mit ein, welche neben Karbiden auch wesentliche Anteile an Nitriden oder Karbonitriden in der Hartstoff-Phase enthalten.

Das erfindungsgemäße Verfahren erfordert die Verwendung einer unter dem Begriff "Zyklon" geläufigen Reaktionskammer.

Zyklone sind dadurch charakterisiert, daß sie in der Regel achs- bzw. rotationssymmetrische Kammerwände besitzen. Das zu reagierende Gut in Form von festen Teilchen wird unmittelbar beim Einlaß in die Reaktionskammer mit Träger- und/oder Reaktionsgas innig vermischt und verwirbelt und als Gemisch in einer von der Kammerlängsachse abweichenden Richtung kontinuierlich eingeblasen. Die derart eingebrachten Stoffe bewegen sich unter der Wirkung von Gravitation und Fliehkräften entsprechend der in der Kammer herrschenden Gasströmungsverhältnisse auf im wesentlichen vorbestimmten Flugbahnen, das heißt also nicht in einer statistischen Bewegung, wie beispielsweise in einem Wirbelschichtofen. Der Gas- und Teilchenstrom wird durch die Kammerwandungen, einschließlich dort eventuell angebrachter Leitelemente vorgegeben.

Es kommt zu hohen Strömungsgeschwindigkeiten tangential zu diesen Kammerwänden. In der Reaktionskammer treten hohe Relativgeschwindigkeiten zwischen festen und gasförmigen Stoffen auf. Hohe Geschwindigkeitsgradienten zwischen einzelnen Stoffen bedeuten hohe Turbulenzintensitäten und bewirken hohe Wärme- und Stoffaustauschzahlen für die einzelnen Reaktanten an der angestrebten chemischen Reaktion.

Die Aufenthaltsdauer des Reaktionsgutes in der Kammer ist vorrichtungs- und prozeßbedingt klein. Die Aufenthalts- bzw. Reaktionszeiten liegen je nach Anlagenausgestaltung zwischen Zehntelsekunden und etwa einer Minute.

Derartige Zyklon-Reaktoren finden bereits Verwendung bei der Pyrolyse von Sägespänen: J. Lede et al, "Flash Pyrolysis of Wood in a Cyclone Reactor", Chem. Eng. Proc. 20 (1986), Seiten 309-317; J. Cousins et al, "Gasification of Sawdust in an air blown cyclone Gasifier", Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 24 (1985), Seiten 1281-1287; bei der Schlackenverbrennung sowie der Verbrennung von Schlammrückständen, T. Murakami et al, "Characteristics of Melting Process for Sewage Sludge", Wat. Sci. Tech. 23 (1991), Seiten 2019-2028. Die Prozesse finden schließlich auch für exotherme metallurgische Prozesse, z.B. für das Erschmelzen von kupfer-, blei- und zinkhaltigen Kupferkonzentrat anwendung, wie vorbeschrieben in der DE 33 41 154 und im Fachaufsatz "Das Schwebeschmelzen und andere leistungssensitive Prozesse", A. Lange, Erzmetall 13 (1960), Seiten 151-159.

Allen bisher in Zyklonen durchgeführten Prozessen, insbesondere auch metallurgischen Prozessen, ist jedoch gemeinsam, daß das zu reagierende Gut als Feststoffpartikel in den Zyklon eingebracht wird, daß die Feststoffpartikel zur Durchführung der gewünschten Reaktion jedoch in die flüssige oder meist gasförmige Phase überführt werden und daß die am Ende gewünschten Reaktionsstoffe, insbesondere auch reduzierte Metalle, den Zyklon gasförmig oder schmelzflüssig verlassen.

Chemische Reaktionen laufen in aller Regel in der schmelzflüssigen oder gasförmigen Phase aber schneller ab als in der festen Phase und kommen damit den kurzen Verweilzeiten und Reaktionszeiten im Zyklon entgegen bzw. erschienen dem Fachmann unverzichtbar.

Erfahrungswerte aus Zyklonreaktionen unter Beibehaltung der festen Phase für mindestens einen Reaktanten lagen daher nicht vor. Die technisch und kommerziell zufriedenstellende Durchführung eines so gesteuerten Zyklonverfahrens war daher weder vorgegeben noch nahegelegt.

Anders als bei chemischen Reaktionen im Zyklon nach dem Stand der Technik muß die Reduktion und/oder Karburierung entsprechender fester Teilchen unter Beibehaltung der festen Phase erfolgen. Verflüssigung und/oder Verflüchtigung der festen Teilchen und anschließende Sublimierung würden bei der Zyklon-Reaktion zu Endprodukten (Pulvern) führen, die aufgrund ihrer strukturellen Pulverbeschaffenheit nicht zur Weiterverarbeitung zu Hartmetall heute üblicher Qualität geeignet sind.

Ein wesentlicher Vorteil des gegenständlichen Verfahrens gegenüber den bekannten Verfahren zur Erzeugung von Submikron- oder Nanophasenpulver für Pulver-Preßansätze zur Herstellung von Hartmetall liegt darin, daß Vormaterialpulver (zu reduzierende Metallverbindungen) verwendet werden können, wie sie ohne besondere Zusatzbehandlung aus der Ersaufbereitung bereitgestellt werden und nach Anwendung dieses Verfahrens zu Hartmetall sehr gleichmäßiger und feinkörniger Struktur verarbeitbar sind.

Die aus nach dem gegenständlichen Verfahren sehr wirtschaftlich gefertigten Pulveransätze lassen Hartmetall-Qualitäten erreichen, die denjenigen entsprechen oder jenen sogar überlegen sind, die nach den weiter vorne beschriebenen Verfahren, Herstellung von Nanophasen-Verbundpulver, Herstellung von Submikrometer-Karbiden, erreicht werden.

Die Reaktionszeiten bei den chemischen Verfahrensschritten Reduktion und Karburierung gemäß vorliegender Erfindung bis zur vollständigen Reaktion für mindestens 90 % Volumenanteil des zu reagierenden Gutes in der festen Phase liegen aber wesentlich unter denen der bekannten Verfahren. Dadurch ist eine wesentlich höhere Wirtschaftlichkeit des gegenständlichen Verfahrens gegenüber dem bekannten Stand der Technik gegeben. Die Kostenvorteile des gegenständlichen Verfahrens vergrößern sich noch aufgrund einer

vergleichsweise bautechnisch einfachen Ausgestaltung von Zyklon-Reaktionskammern, sowie wegen vergleichsweise günstigerer Energie- und Gas-Verbrauchsdaten.

Metalloxide, bzw. für die Reduktion zu Metallpulver alternativ erhältliche Standardverbindungen, werden üblicherweise in Teilchengrößen zwischen etwa 2 und 30 µm bereitgestellt und ergeben nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Metallpulver mit zur Ausgangspulvergröße etwa vergleichbarer Teilchengröße, allerdings bei einem signifikanten Anteil an agglomerierten Pulvern.

Agglomerierte Pulver sind grundsätzlich keine gute Ausgangsbasis für die Fertigung von höchst feinkörnigem Hartmetall. Es war indes völlig überraschend, daß die durch chemische Reduktion nach vorliegender Erfindung hergestellten Metallpulver durchgehend eine extrem hohe, schwammartige Mikroporosität im Bereich von 0,1 µm aufweisen. Damit besitzt aber das Metallpulver für die weitere Verarbeitung zu Karbid und Hartmetall eine Qualität, wie es bisher allenfalls annähernd von dem als vorbekannt genannten Nanophasen-Verfahren her bekannt war. Das Metallpulver läßt sich in einer Zyklon-Reaktion in seinem gesamten Volumen vollständig karburieren und führt zu einer bisher nicht erreichten, feinkörnigen Hartmetall-Qualität.

Nach einer bevorzugten Ausführung des chemischen Verfahrensschrittes im Zyklon beträgt die Durchlaufzeit des zu reagierenden Gutes in der festen Phase 0,2 bis 10 s, und zwar bei für mindestens 90 Vol.% der festen Phase vollständiger chemischer Überführung in den vorbestimmten Reaktionszustand.

Zur Erhöhung des Volumenanteils mit vollständiger chemischer Reaktion wird der einzelne chemische Verfahrensschritt im Zyklon wahlweise mindestens in einem weiteren Durchlauf wiederholt.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführung des Verfahrens werden dem Metalloxidpulver oder der pulverförmigen Metallverbindung als dem zu reduzierenden Gut vor dem Verfahrensschritt Reduktion metallische Zusatzwerkstoffe beigegeben, insbesondere die in Hartmetall als Bindemetall verwendeten Metalle Co und/oder Ni. Dies geschieht durch Zugabe metallischer Pulver, oder aber durch vorherige Herstellung einer festen Lösung, das heißt durch Einbringen der Zusatzwerkstoffe in die feste Phase des zu reduzierenden Gutes.

Gemäß einzelner bevorzugter Ausführungen ergeben sich die folgenden Varianten für das mehrere Teilschritte umfassende erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Pulver-Preßansätzen für die Weiterverarbeitung zu feinkörnigem Hartmetall.

Eine erste Verfahrensvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht in der Reduktion von Metalloxid oder von vergleichbaren Metallverbindungen zu Metallpulver im Zyklon nach dem Zyklonverfahren; bei hohen Reinheitsansprüchen an das zu erzeugende Metallpulver auch in einer Wiederholung dieses Reduk-

tionsschrittes.

Anschließend wird das so erhaltene Metallpulver in einer in der Hartmetallfertigung häufig verwendeten Kugelmühle mit Kohlenstoffpartikeln innigst vermischt. Dabei werden Agglomerate des schwammartigen Metallpulvers zerkleinert. Vorzugsweise werden bei diesem Misch- und Mahlprozeß pulverförmige Zusatzmetalle (zur Bildung von Mischkarbiden als Kornwachstums-Inhibitoren im Hartmetall) beigegeben. Die Pulvermischung wird weiter nach üblichen Verfahren im Karburierungssofen zu Metallkarbid umgewandelt, nach üblichen Standardverfahren mit dem Bindemetall (Kobalt- und/oder Nickelpulver) vermischt und wahlweise über Attritormahlen und Sprühtrocknen in einen preßfertigen Pulveransatz überführt. Der so erhaltene Pulverpreßansatz läßt sich mittels üblicher Preß- und Sinterverfahren zu sehr feinkörnigem Hartmetall mit sehr hoher Phasenhomogenität verarbeiten.

Nach einer zweiten Variante werden die Metalloxide, wie oben, im Zyklon zu Metallpulver reduziert. Im Unterschied zum oben beschriebenen Verfahren wird das so erhaltene Metallpulver ebenfalls nach dem erfindungswesentlichen Zyklon-Verfahren im Zyklon zu Metallkarbid weiterverarbeitet, und zwar gemäß zweier Untervarianten,

entweder im Anschluß an vorheriges externes Vermischen mit Kohlenstoffpartikeln (wie oben) durch gleichzeitiges Einblasen dieser Mischung zusammen mit Trägergas und eventuell mit Reaktionsgas in die Reaktionskammer, oder nach einer zweiten Untervariante über direktes Einblasen des Metallpulvers gemeinsam mit gasförmigen Kohlenstoffverbindungen, insbesondere Kohlenwasserstoffgasen und/oder CO in den Zyklonreaktor. Auch diese Variante wird durch übliche Mahl-, Misch- und Granulierungsprozesse ergänzt, wobei Mahl- und Granulierungsvorgänge nicht zwingend erfolgen müssen.

Gemäß einer dritten bevorzugten Variante des Verfahrens werden die Metalloxide gemeinsam mit einem Reduktionsgas und einem Kohlenstoff enthaltenden Gas in die Zyklon-Reaktionskammer eingelassen, bzw. eingeblasen und es erfolgt während eines einzigen Gesamtdurchlaufes in einem ersten Teil eines räumlich einheitlichen Gesamtreaktors zunächst die Reduktion des Oxides zu Metallpulver und unmittelbar anschließend in einem zweiten Kammerteil die Aufkohlung des reduzierten Metallpulvers zu Metallkarbid.

Wie für die erste Variante ausgeführt, können auch beim Karburierungsprozeß im Zyklon neben dem Grundmetall, z.B. Wolfram und/oder Titan, Zusatzmetalle für die Mischkarbidbildung, wie Niob, Tantal, Vanadium und Chrom, beigegeben und gleichzeitig mit dem Hauptmetall zu Karbiden umgewandelt werden. Für die begleitenden Misch-, Mahl- und Granulierungsvorgänge, sowie deren zwingende oder wahlweise Anwendung, gilt ebenfalls das Obengesagte.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher beschrieben.

BEISPIEL 1:

Zur Durchführung des Reduktionsverfahrens wird als Vorrichtung ein Zyklon mit den Merkmalen vorliegender Erfindung und entsprechend der Darstellung in Figur 1 eingesetzt. Die in Figur 1 dargestellte Gesamtanlage setzt sich zusammen aus einer als Zyklon ausgestalteten Reaktionskammer aus Stahl, welcher eine zweite als Fallrohr ausgestaltete Reaktionskammer zur chemischen Nachbehandlung des reagierten Gutes nachgeschaltet ist, wobei diese Nachbehandlung und die zugehörige Reaktionskammer nicht Teil der Erfindung sind.

Es handelt sich dabei um eine im Vergleich mit Anlagen für industrielle Fertigung verkleinerte Pilotanlage, was die Durchsatzmenge an zu reduzierendem Gut pro Zeiteinheit anbelangt.

In der ersten Stufe wird erfindungsgemäß pulverförmiges W_4O_{11} über eine Einspeisevorrichtung (1) gemeinsam mit Reaktions- und/oder Trägergas in den Kopfteil einer zur Fallrichtung etwa rotationssymmetrischen Reaktionskammer (2) eingeblasen. Die Gasmenge wird mittels eines Flußmeters (7) dosiert. Die Reaktionskammer wird mittels einer elektrischen Heizeinrichtung (6) auf Reaktionstemperatur von 1100°C gebracht. Das pulverförmige Reaktionsprodukt verläßt die Kammer am unteren Ende, fällt in einen Vorratsraum mit Förderschnecke (3) und wird über diese in die zweite Reaktionskammer (4) mit Heizeinrichtung (6) eingeleitet. Das Abgas (8), Reaktions- und/oder Trägergas sowie H_2O -Dampf als Reaktions-Endprodukt, verlassen die erste Kammer an ihrem Kopfteil.

In der zweiten Prozeßstufe treten sowohl das reagierte Gut, das ist hochreines Wolframpulver, als auch die Abgase, am unteren Ende der senkrecht ausgerichteten rohrförmigen Kammer aus. Das Wolframpulver wird in einem Behälter (5) gesammelt.

Die Temperaturregelung des gesamten zweistufigen Prozesses erfolgt mittels eines Thermoelementes (9) am Abgasauslaß der ersten Reaktionskammer.

Bei einer kontinuierlich zugegebenen Pulverdurchsatzmenge von $1000\text{ g } W_4O_{11}$ (Wolframoxid blau) pro Stunde wird eine Gasmenge von $4000\text{ l } H_2$ -Gas eingesetzt, das heißt ein großer Gasüberschuß bezogen auf die stöchiometrischen Reaktionsmengen. Wolframoxid als zu reduzierendes Gut und H_2 als Träger- bzw. Reduktionsgas werden dem Zyklon getrennt zugeführt. Das Träger- bzw. Reduktionsgas wird am oberen Ende mit hoher Strömungsgeschwindigkeit vorzugsweise horizontal in die Kammer eingeleitet. Das pulverförmige zu reduzierende Gut wird so an die Gaseinlaßdüse herangeführt, daß es beim Eintritt in die Kammer vom Gasstrahl mitgerissen, mit diesem intensiv verwirbelt und vermischt wird und die Kammer entsprechend der Führung des Gasstromes auf vorbestimmten Flugbahnen durchläuft. Das zu Wolframpulver reduzierte Gut verläßt die Reduktionskammer nach 1 - 2 s Durchlaufzeit und besitzt beim Austritt einen Restsauerstoff-Gehalt von

$10.500\text{ }\mu\text{g/g}$. Das austretende Wolframpulver hat eine dem eingelassenen Pulver vergleichbare Korngröße von größenordnungsmäßig $20\text{ }\mu\text{m}$ Durchmesser, wobei jedoch die einzelnen Pulverteilchen, bzw. -körner in ihrem gesamten Volumen durchgehend eine große Porigkeit aufweisen. Die räumliche Ausdehnung der Substruktur im Wolframpartikel liegt bei $0,1\text{ }\mu\text{m}$.

Für die Herstellung hochreiner Wolframpulver mit sehr niedrigem Sauerstoff-Restgehalt wird der Reduktionsprozeß im Zyklon einmal wiederholt.

Das so gewonnene Wolframpulver wird nach üblichen Verfahren in Karbid umgewandelt. Dazu wird das Wolframpulver zunächst mit einem für Wolframkarbid, WC stöchiometrischen Anteil an feinen Rußteilchen in der Kugelmühle intensiv vermischt. Dabei werden einzelne Agglomerate des Wolframpulvers zerkleinert. Der so gewonnene Ansatz wird in einem Graphitofen mit Induktionsheizung unter H_2 -Atmosphäre bei 1300°C während 3 Stunden karburiert. Es entsteht reines Wolframkarbid mit einem Kohlenstoffgehalt von $6,12\text{ }\%$ sowie einem Restsauerstoffgehalt von $1200\text{ }\mu\text{g/g}$.

Das Karbid wird mit Bindermetal und üblichen Mengen an Mischkarbiden (Niobkarbid, Tantalkarbid) vermischt und wahlweise über Attritormahlung und Sprühtrocknung zu rieselfähigem Granulat verarbeitet.

Aus derartigen Pulveransätzen mittels Pressen und Sintern nach üblichen Verfahren hergestellte Hartmetallproben besitzen außergewöhnlich große Feinkörnigkeit bei sehr homogener Hartmetallstruktur.

BEISPIEL 2:

Die verwendete Vorrichtung entspricht derjenigen von Beispiel 1, ohne daß dem Zyklon ein Fallrohr nachgeschaltet ist.

Wolframoxid, blau, wird entsprechend der in Beispiel 1 genannten Verfahrensbedingungen im Zyklon zu Wolframpulver reduziert.

Abweichend von Beispiel 1 wird das Wolframpulver anschließend ebenfalls in einem mit Graphit ausgekleideten Zyklonreaktor mit Hilfe von kohlenstoffhaltigen Gasen plus Trägergas (CH_4/H_2 -Gemisch) zu Wolframkarbid weiterverarbeitet. Die Karburierung erfolgt einstufig bei einer Zyklon-Temperatur von 1100°C .

Für einen Wolframpulver-Durchsatz von 1000 g/h wird ein Gasdurchsatz von 6000 l/h einreguliert. Die Methankonzentration im CH_4/H_2 -Gemisch beträgt $1,1\text{ Vol.}\%$. Das entspricht einer C-Aktivität von $0,8\text{ g/mol}$ bei 1100°C . Das eingeblasene Wolframpulver verläßt den Zyklon nach 4 s als Mischung aus W_2C und WC, jedoch ohne Anteile an freiem Kohlenstoff. Der Kohlenstoff-Gehalt im Karbid beträgt $4,5\text{ Gew.}\%$, der Restsauerstoff-Gehalt $2390\text{ }\mu\text{g/g}$. Dabei ist ein unverzichtbarer, entscheidender Vorteil, daß Reaktionsgas durch die Mikroporosität des Ausgangspulvers unmittelbar an den Ort der Reaktion gelangt und dadurch die Reduktionsgeschwindigkeit hoch ist.

Das so erhaltene Gemisch W_2C / WC wird in einem

zweiten Durchlauf durch den Zyklonreaktor unter etwa gleichen Bedingungen wie oben zu reinem Wolframkarbid WC (C-Gehalt = 6,12 %) umgewandelt.

Entsprechend Beispiel 1 werden preßfertige Pulveransätze durch Vermischen des WC mit Bindermaterial und kleinen Anteilen an Mischkarbiden bei wahlweiser Granulierung mittels Sprühtrocknung fertiggestellt.

Das aus diesen Pulveransätzen gewonnene Hartmetall entspricht in seiner feinkörnigen Struktur und Homogenität demjenigen nach Beispiel 1.

BEISPIEL 3:

Ausgestaltung der Zyklon-Vorrichtung und Reduktionsverfahren des Wolframoxids zu Wolframpulver in zwei aufeinanderfolgenden Durchläufen entsprechen denjenigen von Beispiel 1.

Die anschließende Karburierung erfolgt wiederum im Zyklonreaktor, jedoch im Unterschied zu Beispiel 2 unter Verwendung von CO als Karburierungs- und Trägergas. Das aus dem Zyklonreaktor gewonnene Wolframpulver wird dazu bei einer Durchsatzmenge von 1000 g/h mit einer Gasmenge von 6000 l/h (CO-Gas) kontinuierlich in die Kammer eingebracht und bei 1000°C Kammertemperatur in einem einstufigen Prozeß zu W_2C und WC (C-Gehalt 4,2 Gew.%) und einem Restsauerstoff-Gehalt von 3240 µg/g reagiert. Die Röntgendiffraktometer-Untersuchung ergibt, daß neben W_2C geringe Mengen WC, aber kein freier Kohlenstoff im so erhaltenen Endprodukt vorhanden ist. Die Durchlaufzeit für die zu karburierenden Teilchen im Zyklonreaktor beträgt 1 - 2 s.

Das so gewonnene W_2C -WC-Pulvergemisch wird in einem zweiten Verfahrensschritt im Zyklon unter etwa den gleichen Versuchsbedingungen wie für die erste Karburierungsstufe zu reinem Wolframkarbid WC bei nur sehr kleinem Sauerstoffrest-Gehalt und ohne nachweisbare Reste an freiem Kohlenstoff weiterreagiert. Die Fertigstellung der Pulversätze über Mischen und wahlweises Granulieren erfolgt wie in den Beispielen 1 und 2.

Ein aus diesen Pulveransätzen nach üblichen Verfahren hergestelltes Hartmetall weist hohe Feinkörnigkeit und hohe Materialhomogenität auf.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Pulver-Preßansätzen für feinkörniges Hartmetall auf Metallkarbidbasis, ausgehend vom Metalloxidpulver oder von reduzierbaren pulverförmigen Metallverbindungen und einschließend die Verfahrensschritte

- Reduktion des Metalloxids oder der Metallverbindung zu Metall
- Karburierung des Metalls
- mechanisch-chemisches Pulveraufbereitungs-

und/oder Mischverfahren

dadurch gekennzeichnet,

daß zumindest in einer der beiden chemischen Verfahrensschritte Reduktion und Karburierung eine Zyklon-Vorrichtung und das Zyklon-Verfahren angewandt werden, welche die Summe folgender Merkmale aufweisen

- die Vorrichtung ist eine temperierbare, zumindest abschnittsweise um eine Vorrichtungslängsachse in etwa rotationssymmetrisch ausgestaltete Reaktionskammer mit Ein- und mit Auslaßöffnungen für sowohl das zu reduzierende und/oder zu karburierende pulverförmige Gut, als auch für mit dem Gut reagierende Stoffe und für Trägergas
- das kontinuierlich eingebrachte pulverförmige Gut durchläuft die Reaktionskammer unter Beibehaltung des festen Phasenzustandes mit zumindest abschnittsweise zur Kammerwand tangentialen, hohen Pulvergeschwindigkeiten auf vorbestimmten Flugbahnen
- die Flugbahnen werden über Flugrichtung und Geschwindigkeit des pulverförmigen Gutes beim Einlaß, sowie mittels der Strömungsparameter von Träger- und/oder Reaktionsgas am Einlaß gesteuert
- das pulverförmige Gut verläßt die Vorrichtung mindestens mit einem Volumenanteil von 90 % chemisch reagiert im Mittel 0,1 - 60 s nach seinem Einlaß.

2. Verfahren zur Herstellung von Pulver-Preßansätzen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das pulverförmige Gut während 0,2 - 10 s Durchlaufzeit in den vorbestimmten Reaktionszustand überführt wird.

3. Verfahren zur Herstellung von Pulver-Preßansätzen nach Anspruch 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der Vorrichtung hohe Relativgeschwindigkeiten zwischen festen und gasförmigen Stoffen auftreten.

4. Verfahren zur Herstellung von Pulver-Preßansätzen nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest einer der beiden Verfahrensschritte Reduktion und Karburierung mindestens einmal wiederholt wird.

5. Verfahren zur Herstellung von Pulver-Preßansätzen nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß dem Metalloxidpulver oder der pulverförmigen Metallverbindung vor der Reduktion metallische Zusatzwerkstoffe in Form von separatem Pulver oder durch vorherige Bildung einer festen Lösung im zu reduzierenden Gut beigegeben werden.

FIGUR 1

