



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 153 150 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
27.11.2002 Patentblatt 2002/48

(21) Anmeldenummer: **00904876.0**

(22) Anmeldetag: **05.01.2000**

(51) Int Cl.7: **C22C 1/05**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP00/00043

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 00/042230 (20.07.2000 Gazette 2000/29)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON HARTMETALLMISCHUNGEN**

METHOD FOR PRODUCING HARD METAL MIXTURES

PROCEDE POUR PRODUIRE DES MELANGES DE METAUX DURS

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**

(30) Priorität: **15.01.1999 DE 19901305**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.11.2001 Patentblatt 2001/46

(73) Patentinhaber: **H.C. Starck GmbH
38642 Goslar (DE)**

(72) Erfinder:
• **GRIES, Benno
D-38302 Wolfenbüttel (DE)**

• **BREDTHAUER, Jörg
D-53123 Bonn (DE)**

(74) Vertreter: **Zobel, Manfred, Dr. et al
BAYER AG
Konzernbereich RP
Patente und Lizenzen
51368 Leverkusen (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
**WO-A-98/03691 DE-U- 29 515 434
US-A- 4 320 156**

EP 1 153 150 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Hartmetalle sind Werkstoffe aus Hartstoffen und Bindermetallen. Sie haben Bedeutung als verschleißfeste Werkstoffe und sind der spanenden und spanlosen Formgebung zugänglich.

[0002] Hartstoffe sind Carbide oder Nitride oder Carbonitride der Refraktärmetalle der IV., V. und VI. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, wobei Titancarbid (TiC), Titancarbonitrid (Ti(C,N)) und insbesondere Wolframcarbid (WC) die größte Bedeutung erlangt haben.

[0003] Als Bindermetalle wird insbesondere Kobalt eingesetzt. Allerdings werden jedoch auch Mischmetallpulver bzw. Legierungspulver aus Kobalt, Nickel und Eisen sowie gegebenenfalls weiteren Bestandteilen in untergeordneten Mengen eingesetzt.

[0004] Zur Herstellung von Hartmetallen werden Hartstoffe und Bindermetall, jeweils in Pulverform, innig vermischt, verpreßt und anschließend versintert, wobei das Bindermetall durch Bildung einer Schmelze während des Sinterns eine sehr weitgehende Verdichtung und den Aufbau eines mehrphasigen Gefüges mit günstiger Biegefestigkeit und Bruchzähigkeit ermöglichen soll. Die Wirkung des Bindermetalls ist dann optimal, wenn vollständige Benetzung der Hartstoffphase erzielt wird, wobei die von der Sintertemperatur abhängige Löslichkeit des Hartstoffs im Binder eine teilweise Umlösung und Neuordnung des Hartstoffs bewirkt, so daß eine Gefügestruktur erzielt wird, die der Rißausbreitung einen großen Widerstand entgegensetzt. Das Sinterergebnis läßt sich in Form der Restporosität darstellen. Zur Erzielung einer ausreichenden Bruchzähigkeit ist die Unterschreitung einer bestimmten Restporosität notwendige Voraussetzung.

[0005] Hartstoffe werden üblicherweise mit mittleren Teilchengrößen von 3 bis 20 µ, vorzugsweise 3 bis 10 µ nach ASTM B 330 eingesetzt. Dabei sollen sehr feinteilige Hartstoffanteile vermieden werden, da diese während des Flüssigphasensinterns zur Umkristallisation neigen (Ostwald-Reifung). Die so gewachsenen Kristallite weisen mehrdimensionale Punktdefekte auf, die für bestimmte Leistungseigenschaften des Hartmetalls, insbesondere bei der Stahlzer-spannung, im Bergbau und bei Schlagwerkzeugen nachteilig sind. Beispielsweise läßt sich Wolframcarbid bis zu einem gewissen Grad plastisch deformieren, wenn mehrdimensionale Punktdefekte bei hohen Temperaturen oberhalb 1900°C ausgeheilt werden. Die Carburierungstemperatur, bei der das Wolframcarbid gewonnen wurde ist daher wesentlich für die Leistungseigenschaften des Hartmetalls. Der bei Sintertemperatur, typischerweise zwischen 1360 und 1450°C, umgelöste Anteil der Wolframcarbidphase im Hartmetall ist im Hinblick auf diese Leistungseigenschaften dem nicht-umgelösten Anteil qualitativ unterlegen. Eine weitere Versprödung kann dadurch eintreten, daß durch Umlösung aufgewachsene WC-Anteile Bindermetalle im Gitter inkorporiert haben können.

[0006] Das Bindermetall wird regelmäßig mit kleinerer Teilchengröße eingesetzt, typischerweise etwa 1 bis 2 µ nach ASTM B 330.

[0007] Das Bindermetall wird in einer solchen Menge eingesetzt, daß es ca. 3 bis 25 Gew.-% des Hartmetalls ausmacht.

[0008] Vorteilhaft können bis zu 50 % gemahlene, recycelte sinterfähige Hartmetallpulver mitverwendet werden.

[0009] Neben der Auswahl des jeweils geeigneten Hartstoffes (Teilchengröße, Teilchengrößenverteilung, Kristallgefüge) und des Bindermetalls (Zusammensetzung, Menge, Anteil am Hartmetall) sowie der Sinterbedingungen spielt die Herstellung geeigneter Hartmetallmischungen, d.h. die Vermischung von Hartstoff und Binder vor der Versinterung eine überragende Rolle mit Bezug auf die späteren Hartmetalleigenschaften.

[0010] Wegen der elektrostatischen Abstoßungskräfte zwischen den feinen Pulverteilchen (dies bedingt immer niedrige Schüttdichten bei feineren Pulvern), der unterschiedlichen Teilchengröße und Dichte sowie der ungünstigen Mengenrelation beider Komponenten scheidet eine Trockenvermischung nach bisherigem Stand der Technik aus. Mit einer trockenen Vermahlung der beiden Komponenten würden zwar die elektrostatischen Abstoßungskräfte zwischen den Teilchen überwunden werden können, jedoch würde dies zu einer Teilchenverkleinerung insbesondere des Hartstoffs führen, bei der sehr viele Feinanteile erzeugt würden. Ferner ist der unvermeidliche Abrieb der Mahlwerkzeuge ein bisher ungelöstes Problem.

[0011] Demgemäß hat sich die Naßvermahlung im Attritor oder in einer Kugelmühle unter Verwendung einer organischen Mahlflüssigkeit und unter Einsatz von Mahlkugeln als das industriell angewandte Verfahren zur Herstellung von Hartmetallmischungen durchgesetzt. Durch den Einsatz einer Mahlflüssigkeit werden die elektrostatischen Abstoßungskräfte zusätzlich wirkungsvoll unterdrückt. Zwar gelingt es durch die nasse Mischmahlung im Attritor die Kornzerkleinerung des Hartstoffs in noch vertretbaren Grenzen zu halten, jedoch ist die Mischmahlung ein sehr aufwendiges Verfahren, das einerseits hohen Raumbedarf aufgrund des erforderlichen Volumenverhältnisses von Mahlkörpern zu Mahlgut von etwa 6:1 aufweist und andererseits Mahlzeiten von 4 bis 48 Stunden in Anspruch nimmt. Hinzu kommt das Erfordernis, im Anschluß an die Mischmahlung die Mahlkugeln von der Hartmetallmischung durch Sieben und die organische Mahlflüssigkeit durch Verdampfen abzutrennen. Ein gewisser Mahlabrieb und eine gewisse Kornzerkleinerung ist jedoch auch bei der nassen Mischmahlung in Kauf zu nehmen. Besonders betroffen sind solche WC-Pulver, die bei mindestens 1900°C carburiert wurden, enge Korngrößenverteilung ohne Feinanteil aufweisen und daher ohne Umlösevorgänge in höchstwertige Hartmetalle überführt werden sollen.

[0012] Nach einem sehr alten Vorschlag (GB-Patent 346 473) sollen die Probleme der Mischung von Hartstoffen und Bindermetall dadurch gelöst werden, daß die Hartstoffe mit dem Bindermetall elektrolytisch beschichtet werden. Dieses Verfahren hat sich jedoch nicht durchsetzen können. Nach neueren Vorschlägen (US-A 5 505 902 und US-A 5 529 804) wird das Bindermetall, insbesondere Kobalt chemisch auf die Hartstoffteilchen aufgebracht. Dabei werden organische Flüssigphasen eingesetzt, die nicht ohne Einfluß auf den Kohlenstoffhaushalt des Hartmetalls bleiben dürfen.

[0013] In US-A-4 320 156 wird ein Mischgut zur Herstellung von Hartmetallkörpern durch ein wirbelndes trockenes Fluid fluidisiert und vermischt.

[0014] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Hartmetallmischungen anzugeben, das die Nachteile des Standes der Technik vermeidet, insbesondere technisch weniger aufwendig ist und darüber hinaus aufgrund der Homogenität der Mischung und der Vermeidung von Kornzerkleinerungen des Hartstoffs nach dem Versintern Hartmetalle mit hervorragenden Leistungseigenschaften durch Minimierung des umgelösten Anteils der WC-Phase ergibt.

[0015] Die Aufgabe wird vom Verfahren nach Anspruch 1 gelöst.

[0016] Es wurde gefunden, daß die Aufgabe dadurch gelöst wird, daß die Vermischung im Nahbereich der Mischungsbestandteile durch Erzeugung hoher scherender Aufprallgeschwindigkeit der Pulverteilchen und im Fernbereich durch Umwälzung des Mischgutes durchgeführt wird.

[0017] Auf diese Weise gelingt die trockene Vermischung von Hartstoff- und Bindermetallpulvern ohne Einsatz von Mahlkörpern oder flüssigen Mahlhilfsmitteln oder flüssigen Suspendermedien im wesentlichen ohne Kornzerkleinerung.

[0018] Unter "Vermischung im Nahbereich" wird erfindungsgemäß die Vermischung einer Teilmenge des Mischgutes in sich verstanden, wogegen die Fernbereichsvermischung die Vermischung der Hauptmenge des Mischungsbatches in sich, d.h. der Teilmengen untereinander, bezeichnet.

[0019] Das erfindungsgemäße Verfahren besteht also darin, daß einerseits bei der Nahbereichsvermischung unter hohem Eintrag von Mischenergie (bezogen auf die von dem Mischorgan erfaßte Pulvermenge) zur Überwindung der elektrostatischen Abstoßungskräfte der Pulverteilchen untereinander und andererseits bei der Fernbereichsvermischung bei niedrigem Energieeintrag zur Homogenisierung der Pulvermischung vermischt wird.

[0020] Erfindungsgemäß bevorzugt werden für Nahbereichs- und Fernbereichsvermischung unterschiedliche Mischaggregate eingesetzt.

[0021] Die Hauptmenge des Mischgutes befindet sich im Bereich der Fernbereichsvermischung durch Umwälzung des Mischungsbettes. Geeignet sind beispielsweise ein Drehrohr, ein Pflugscharmischer, ein Schaufelmischer oder ein Kegelschneckenmischer.

[0022] Eine Teilmenge des Mischungsgutes befindet sich im Bereich der Nahbereichsvermischung, einem hohe gegenseitige Aufprallgeschwindigkeiten erzeugenden Mischaggregat. Für die Nahbereichsvermischung geeignete Aggregate sind insbesondere schnell rotierende Mischorgane. Erfindungsgemäß bevorzugt sind solche mit Umfangsgeschwindigkeiten von 8 bis 25 m/s, insbesondere bevorzugt 12 bis 18 m/s. Vorzugsweise ist das Mischgut zumindest im Bereich der Nahbereichsvermischung in der Gas-Atmosphäre des Mischbehälters fluidisiert, wobei das Gas durch das Mischorgan stark verwirbelt wird und die Pulverteilchen aufgrund der in den Wirbeln herrschenden Schergeschwindigkeiten aufeinanderprallen. Ein geeignetes Mischorgan ist beispielsweise ein mit wandgängigen Rührblättern versehenes schnell laufendes Rührorgan, wobei zwischen Behälterwand und Rührblatt ein Spalt verbleibt, dessen Breite mindestens das 50-fache des Teilchendurchmessers beträgt. Bevorzugt beträgt die Spaltbreite das 100 bis 500-fache der Teilchengröße.

[0023] Für die Nahbereichsvermischung ferner geeignete Aggregate sind beispielsweise aus den US-A 3 348 779, US-A 4 747 550, der EP-A 200 003, der EP-A 474 102, der EP-A 645 179 sowie der DE-U 29 515 434 unter der Bezeichnung Mikrowirbelmühle bekannt. Derartige Mühlen bestehen aus einem Stator in Form eines zylindrischen Gehäuses, in dem axial ein Rotor angeordnet ist, der eine oder mehrere auf einer gemeinsamen antreibbaren Achse übereinander angeordnete Kreisscheiben aufweist, wobei die Kreisscheiben auf ihrem Umfang eine Vielzahl von im wesentlichen radial und parallel zur Rotorachse angeordnete Mahlplatten aufweisen, die die Kreisscheiben überragen, wobei ein Spalt zwischen Stator und Mahlplatten verbleibt, der "Scherspalt". Wird der Rotor zu hoher Umdrehungsgeschwindigkeit angetrieben, typischerweise 1000 bis 5000 U/Min., erfahren die in der Mikrowirbelmühle befindlichen gasdispertierten Teilchen aufgrund der dem Gas aufgeprägten Schergeschwindigkeit zwischen Rotor und Stator hohe Beschleunigungskräfte, so daß die Teilchen unter Überwindung der elektrostatischen Abstoßungskräfte aufeinanderprallen. Bei dem Aufprall der Teilchen findet ein Ladungsaustausch bzw. eine dielektrische Umladung statt, so daß die Abstoßungskräfte der Teilchen untereinander nach dem Aufprall aufgehoben bleiben.

[0024] Erfindungsgemäß bevorzugt soll der Scherspalt zwischen Rotor und Stator eine lichte Weite aufweisen, die mindestens dem 50-fachen mittleren Durchmesser der Teilchengröße mit dem größeren mittleren Durchmesser, d.h. der Hartstoffteilchen, entspricht. Bevorzugt ist ein Scherspalt mit einer lichten Weite, die dem 100- bis 500-fachen mittleren Durchmesser der Hartstoffteilchen entspricht. Typischerweise kann demgemäß der Scherspalt eine lichte

Weite von 0,5 bis 5 mm, vorzugsweise 1 bis 3 mm aufweisen.

[0025] Vorzugsweise soll die Schergeschwindigkeit im Scherspalt, ausgedrückt als das Verhältnis von Umfangsgeschwindigkeit des Rotors und Spaltbreite mindestens 800/s, besonders bevorzugt 1000 bis 20.000/s betragen.

[0026] Die Verweilzeit bei der Nahbereichsvermischung wird so gewählt, daß die Temperatur der Pulvermischung beim Durchgang durch die Nahbereichsvermischung nicht über 300°C ansteigt. Im Falle, daß in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre, insbesondere Luft, vermischt wird, sind niedrigere Temperaturen bevorzugt um eine Oxidation der Pulverteilchen sicher zu vermeiden. Im Falle, daß die Vermischung in Schutzgasatmosphäre, beispielsweise Argon, erfolgt, sind gegebenenfalls Temperaturen bis 500° zulässig. Typischerweise liegt die Verweilzeit bei der Nahbereichsvermischung im Sekundenbereich.

[0027] Die Gesamt-Mischdauer beträgt vorzugsweise 30 bis 90 Minuten, insbesondere bevorzugt mehr als 40 Minuten, und weiter bevorzugt weniger als 1 Stunde.

[0028] Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Pulvermischung zwischen Nahbereichs- und Fernbereichsvermischung rezirkuliert, d.h. Teilmengen der Pulvermischung werden als kontinuierlicher Teilstrom der Fernbereichsvermischung entnommen, der Nahbereichsvermischung zugeführt und wieder in die Fernbereichsvermischung eingeleitet.

[0029] Vorzugsweise wird die Umlaufgeschwindigkeit der Pulvermischung durch die Nahbereichsvermischung so gewählt, daß während der Gesamtmischzeit im Mittel mindestens 5 Durchgänge, besonders bevorzugt mindestens 10 Durchgänge jedes Pulverteilchens durch die Nahbereichsvermischung gewährleistet ist.

[0030] Bei kontinuierlicher Durchführung des Verfahrens können die beiden Pulverkomponenten bzw. eine Rohmischung der Pulverkomponenten kontinuierlich an einem Ende des Umwälzmischaggregates eingespeist werden und an dem anderen Ende kontinuierlich homogen vermishtes Pulver ausgeschleust werden.

[0031] Eine alternative kontinuierliche Durchführung des Verfahrens besteht darin, in einem ersten Umwälzmischaggregat eine Rohmischung der Pulverkomponenten herzustellen, die Rohmischung kontinuierlich aus dem ersten Umwälzmischaggregat zu entnehmen, in die Mikrowirbelmühle einzuschleusen, und anschließend einem zweiten Umwälzmischaggregat zuzuführen, wobei es zweckmäßig sein kann, im Anschluß an das zweite Umwälzmischaggregat eine weitere Nahbereichsvermischung in einer Mikrowirbelmühle und anschließend eine weitere Fernbereichsvermischung in einem Umwälzmischaggregat durchzuführen.

[0032] Nach einer weiter bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das Mischgut sowohl in der Nahbereichs- als auch in der Fernbereichsvermischung fluidisiert. Ein geeignetes Verfahren hierzu weist beispielsweise einen boden- und wandgängigen Rotor mit Scherspalt zur Behälterwand auf, wobei die radialen Rotorblätter gegen die Senkrechte angestellt sind, so daß das fluidisierte Mahlgut in dem Behälter peripher nach oben gefördert wird und zentral nach unten gefördert wird. Vorzugsweise beträgt der Anstellwinkel weniger als 25°, insbesondere bevorzugt 10 bis 20°. Diese Zirkulation des Mischgutes zur Fernbereichsvermischung kann durch einen gegensinnig angestellten coaxialen Rotor mit einem nur auf den halben Behälterquerschnitt begrenzten Durchmesser intensiviert werden. Es wurde gefunden, daß in einem derartigen Aggregat noch hervorragende Hartmetallmischungen erzielt werden, wenn der Behälter bis zu 7 Vol-% mit Mischgut (Gewicht des Mischgutes dividiert durch die Dichte des Pulvermaterials) gefüllt wird.

[0033] Vorteilhaft können die für die Weiterverarbeitung der Pulvermischungen von der Hartmetallindustrie eingesetzten Zusatzstoffe wie organische Haftvermittler, Oxidationsverhinderer, Granulatstabilisatoren und/oder Preßhilfsmittel, z.B. auf Paraffinoder Polyethylenglykol-Basis gemeinsam mit dem Hartstoff- und Binderpulver vermischt und homogen verteilt werden. Die Preßhilfsmittel schmelzen aufgrund der während des Mischvorgangs erzeugten Wärme auf, so daß eine gleichmäßige Oberflächenbelegung bewirkt wird. Falls die so erzeugten Mischungen noch keine ausreichende Fließfähigkeit oder Preßfähigkeit aufweisen, kann ein Granulationsschritt nachgeschaltet werden.

[0034] Die erfindungsgemäßen Hartmetallmischungen und deren Granulate sind zur Herstellung von Hartmetallformkörpern durch Axialpressen, isostatisches Pressen, Extrusion oder Spritzgießen und Sintern geeignet.

[0035] Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Figuren näher erläutert:

Fig. 1 zeigt schematisch eine erste Ausführungsform der Erfindung

Fig. 2 zeigt schematisch eine zweite Ausführungsform der Erfindung

Fig. 3 zeigt schematisch eine dritte Ausführungsform der Erfindung

Fig. 4 zeigt den prinzipiellen Aufbau einer Mikrowirbelmühle als Schnittbild

Fig. 5 zeigt eine erfindungsgemäß geeignete Mischvorrichtung als Schnittbild

Fig. 6. zeigt eine weitere erfindungsgemäß geeignete Mischvorrichtung.

- Fig. 7 zeigt die REM-Aufnahme des in Beispiel 1 eingesetzten Wolframcarbidpulvers
- Fig. 8 zeigt die REM-Aufnahme einer Wolframcarbid-/Kobalt-Pulvermischung
- 5 Fig. 9 zeigt die REM-Aufnahme des in Beispiel 2 eingesetzten Wolframcarbid
- Fig. 10 zeigt die REM-Aufnahme einer Wolframcarbid-/Kobalt-Pulvermischung gemäß Beispiel 2
- Fig. 11 zeigt das Schlifffbild eines gemäß Beispiel 2 hergestellten Hartmetalls
- 10 Fig. 12, 13 und 14 zeigen entsprechende Aufnahmen mit Bezug auf Beispiel 3.

[0036] Fig. 1 zeigt schematisch eine Fernbereichsmischeinrichtung A in die die beiden Pulver P1 und P2 kontinuierlich oder diskontinuierlich eingeleitet werden. Aus dem Fernbereichsmischaggregat A wird ständig ein Teilstrom der Pulvermischung in das Nahbereichsmischaggregat B überführt und in das Fernbereichsmischaggregat A zurückgeführt. Aus dem Fernbereichsmischaggregat A wird schließlich die fertige Pulvermischung PM kontinuierlich oder diskontinuierlich entnommen.

[0037] Fig. 2 zeigt eine insbesondere für die kontinuierliche Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignete prinzipielle Anordnung. Die Pulver P1 und P2 werden in ein erstes Fernbereichsmischaggregat, insbesondere beispielsweise ein Drehrohr eingeführt. Sie gelangen aus dem Drehrohr in eine erste Mikrowirbelmühle B1 und werden anschließend in ein zweites Fernbereichsmischaggregat A2 überführt. Gegebenenfalls kann eine weitere Nahbereichsmischung B2 und eine nicht dargestellte Fernbereichsmischung A3 angeschlossen werden.

[0038] Fig. 3 zeigt eine Anordnung, die insbesondere für die diskontinuierliche Batch-Vermischung geeignet ist. Die Mikrowirbelmühle B als Nahbereichsmischorgan ist innerhalb des Fernbereichsmischorgans A angeordnet.

[0039] Fig. 4 zeigt den Aufbau einer Mikrowirbelmühle 1. Diese besteht aus einem zylindrischen Gehäuse 2, dessen Innenwandung den Stator bildet. Die Innenwand des zylindrischen Gehäuses 2 kann mit abriebfestem Material belegt sein. Innerhalb des zylindrischen Gehäuses 2 ist eine zur Rotation antreibbare Achse vorgesehen, auf der Achse 3 sind eine oder mehrere, insbesondere 2 bis 5, mit der Achse antreibbare Kreisscheiben 4.1, 4.2 und 4.3 vorgesehen, die auf ihrem Umfang je eine Vielzahl von radial und parallel zur Achse 3 angeordnete Mahlplatten 5.1, 5.2 und 5.3 aufweisen. Die Außenkanten der Mahlplatten 5.1, 5.2 und 5.3 bilden gemeinsam mit der Innenwand des zylindrischen Gehäuses 2 den Scherspalt 6 aus. Wird die Mikrowirbelmühle innerhalb eines Fernbereichsmischorgans unterhalb des Füllniveaus angeordnet, weist die Mikrowirbelmühle ferner vorzugsweise eine konische Abdeckung 7 auf, die mit Öffnungen 8 versehen ist, durch die das rieselfähige Pulver gut in das zylindrische Gehäuse 2 einrieselt. Eine zusätzliche, mit der Achse 3 versehene Kreisscheibe 9 kann als Verteilerplatte vorgesehen sein.

[0040] Fig. 5 zeigt eine erfindungsgemäß einsetzbare Vorrichtung, wie sie schematisch in Fig. 3 dargestellt ist. Diese besteht aus einer Mischtrommel 10, die über die Achse 11 zur Rotation mit geringer Rotationsgeschwindigkeit, beispielsweise 1 bis 2 Umdrehungen pro Minute, antreibbar ist. Die Trommel ist durch die nicht mitrotierende Abdeckkappe 12 verschlossen. Innerhalb der Trommel 10 befindet sich die Mikrowirbelmühle 1, wie in Fig. 4 dargestellt. Innerhalb der Trommel 10 können ferner Leitbleche 13 angeordnet sein. Das Füllniveau der Trommel 10 ist durch die strichlierte Linie 14 angedeutet. Das erfindungsgemäße Verfahren besteht nun darin, daß die Pulvermischung kontinuierlich durch die Öffnungen 8 in die Mikrowirbelmühle 1 eintritt, wo die Nahbereichsmischung stattfindet, und durch den unten offenen Zylinder in die Fernbereichsmischung zurückgeführt wird.

[0041] Fig. 6 zeigt eine erfindungsgemäß einsetzbare Vorrichtung, in der das Mischgut sowohl bei der Nahbereichsmischung als auch bei der Fernbereichsmischung fluidisiert ist. In dem Behälter 10 befindet sich auf einer antreibbaren Achse 3 ein boden- und wandgängiger Rotor mit 4 Rotorblättern 5a, 5b, 5c und 5d, die zur Behälterwand den Scherspalt 6 bilden. Die Rotorblätter sind um den Winkel $\alpha=23^\circ$ gegen die zur Rotorachse senkrechte Ebene angestellt. Oberhalb des Rotors 5 ist ein gegensinnig angestellter Rotor 20 auf der Achse 3 vorgesehen, dessen Durchmesser etwa dem halben Behälterdurchmesser entspricht.

[0042] Bei Rotation der Achse 3 in Richtung des Pfeiles 21 wird das Mischgut fluidisiert und zusätzlich zur Rotation um die Achse 3 wie durch Pfeil 22 umgewälzt. Eine Teilmenge des fluidisierten Mischgutes gelangt in den Scherspalt 6, wo die hohe Schergeschwindigkeit des Fluids eine starke Teilchenbeschleunigung bewirken.

[0043] Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert:

Beispiel 1

[0044] Es werden 13,6 kg eines Kobaltpulvers mit einer mittleren Korngröße von $1,55 \mu\text{m}$ (FSSS, ASTM B 330) und 122,4 kg eines leicht agglomerierten Wolframcarbidpulvers einer mittleren Korngröße von $3 \mu\text{m}$ (FSSS, ASTM B 330) in ein prinzipiell in Fig. 5 dargestelltes Mischaggregat eingefüllt. Fig. 7 zeigt eine REM-Aufnahme des Wolframcarbid-

pulvers vor der Vermischung.

[0045] Nach 20, 30 und 40 Minuten Mischzeit werden jeweils Proben der Pulvermischung entnommen. Fig. 8 zeigt eine REM-Aufnahme der nach 40 Minuten Mischzeit erhaltenen Pulvermischung. Der Sauerstoffgehalt vor der Vermischung beträgt 0,068 Gew.-%, nach der Mischung 0,172 Gew.-%.

[0046] Die Proben werden durch Pressen und nachfolgendes Sintern bei 1380°C über 45 Minuten zu Hartmetall-Testkörpern verarbeitet.

[0047] Zum Vergleich wird eine entsprechende Pulvermischung in einer Kugelmühle 20 Stunden mit Hexan gemahlen. Aus der Vergleichs-Pulvermischung wird in gleicher Weise ein Hartmetall-Testkörper hergestellt.

[0048] An den Hartmetall-Testkörpern werden die Dichte in g/cm³, die magnetische Koerzitivkraft H_c in kA/m, die magnetische Sättigung in $\mu\text{Tm}^3/\text{kg}$ (jeweils mit Foerster Koerzinat 1.096), die Härte nach Vickers bei 30 kg Last in kg/mm² sowie die A-Porosität nach ISO 4505 gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Beispiel 2

[0049] 11,9 kg eines Kobaltmetallpulvers mit einer mittleren Korngröße von 1,5 μm und 122,4 kg eines leicht agglomerierten Wolframcarbidpulvers mit einer mittleren Korngröße von 6 μm (FSSS, ASTM B 330) werden wie in Beispiel 1 vermischt. Der Sauerstoffgehalt vor der Vermischung beträgt 0,058 Gew.-%, nach 40 Minuten Mischzeit 0,109 Gew.-%.

[0050] Ferner wird eine Vergleichsmischung (Beispiel 2f) in einer Kugelmühle wie in Beispiel 1 hergestellt.

[0051] Fig. 9 zeigt eine REM-Aufnahme des Ausgangs-Wolframcarbidpulvers. Fig. 10 zeigt die Pulvermischung nach 30 Minuten Mischzeit.

[0052] Hartmetallproben werden wie in Beispiel 1 hergestellt. Die erhaltenen Testwerte sind in Tabelle 1 dargestellt.

[0053] Fig. 11 zeigt die Schliffaufnahme eines Hartmetalls nach Beispiel 2d).

Beispiel 3

[0054] 13 kg eines Kobaltmetallpulvers mit einer mittleren Korngröße von 1,55 μm , 117 kg eines weniger agglomerierten Wolframcarbidpulvers (Fig. 12) werden wie in Beispiel 1 vermischt. Fig. 13 zeigt eine REM-Aufnahme der erhaltenen Pulvermischung. Der Sauerstoffgehalt vor der Vermischung beträgt 0,065 Gew.-%, nach der Vermischung 0,088 Gew.-%.

[0055] Fig. 14 zeigt ein Schliffbild des wie in Beispiel 1 hergestellten Hartmetalls. Die Hartmetall-Testergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

Bsp.	Mischzeit (min)	Dichte (g/cm ³)	H_c (kA/m)	$4\pi\sigma$ ($\mu\text{Tm}^3/\text{kg}$)	HV ₃₀ (kg/mm ²)	A-Porosität ISO 4505
1a	20	14,47	9,4	18,8	1226	Besser A02
1b	30	14,52	9,2	18,1	1274	Besser A02
1c	40	14,58	9,4	18,7	1311	Besser A02
1d	1200 (Vgl.)	14,52	10,4	18,4	1345	Besser A02
2a	10	14,56	6,7	18,8	1198	Besser A02
2b	15	14,56	6,7	18,7	1203	Besser A02
2c	20	14,51	6,4	17,8	1190	Besser A02
2d	30	14,55	6,5	18,1	1203	Besser A02
2e	40	14,59	6,5	18,5	1203	Besser A02
2f	1200 (Vgl.)	14,55	7,3	18,0	1261	Besser A02
3	40	14,51	6,9	18,6	1203	Besser A02

Beispiel 4

[0056] 2,6 kg Kobaltmetallpulver 1 µm FSSS nach ASTM B 330, 23,26 kg WC 0,6 µm FSSS (nach ASTM B 330), und 0,143 kg Cr₃C₂ 1,6 µm nach ASTM B 330 sowie 375 g Paraffinwachs mit Schmelzpunkt 54°C werden in einem Mischer (gemäß Fig. 6) bei 1000 U/min. solange gemischt, bis eine Temperatur von 80°C erreicht ist. Die so erhaltene Hartmetallmischung wird mit 1,5 t/cm² zu Probekörpern gepreßt. Diese werden in einem Sinter-Ofen zunächst entwachst und dann bei 1380°C für 45 min. bei einem Druck von 25 bar gesintert. Das erhaltene Hartmetall hat eine Dichte von 14,45 g/cm³, eine Koerzitivkraft von 20,7 kA/m, eine magnetische Sättigung von 15,14 µT m³/kg, eine Vickershärte von HV = 1603 kg/mm² und eine Restporosität besser A02 B00 C00. Das Hartmetall weist ein gutes Gefüge und eine gute Binderverteilung auf.

Beispiel 5

[0057] 2,57 kg Kobaltmetallpulver 1 µm FSSS nach ASTM B 330; 26 kg WC 6 µm FSSS nach ASTM B 330 werden wie in Beispiel 4 solange gemischt, bis eine Temperatur von 80°C erreicht war. Die so erhaltene Hartmetallmischung wird mit 1,5 t/cm² zu Probekörpern gepreßt und anschließend bei 1400°C für 45 min. im Vakuum gesintert. Das erhaltene Hartmetall hat eine Dichte von 14,65 g/cm³, eine Koerzitivkraft von 5,5 kA/m, eine magnetische Sättigung von 17,11 µTm³/kg, eine Vickershärte von HV₃₀ = 1181 kg/mm³ und eine Restporosität von A00 B00 C00. Das Hartmetall weist ein gutes Gefüge und eine gute Binderverteilung auf.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer homogenen Mischung eines aus Hartstoff und Bindermetalpulvern bestehenden Mischgutes ohne Einsatz von Mahlkörpern und flüssigen Mahlhilfsmitteln und Suspendiermedien, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Teilmenge des Mischgutes in sich unter Erzeugung hoher scherender Aufprallgeschwindigkeit der Pulverteilchen in einem mit Rotor- und Statorelementen ausgerüsteten Behälter mit Scherspalt zwischen den Elementen gemischt wird und die Hauptmenge des Mischungsgutes durch Umwälzung des Mischgutes vermischt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Teilmenge des Mischgutes bei der Vermischung in sich fluidisiert ist und die hohe Aufprallgeschwindigkeit durch Verwirbelung des Fluids erzeugt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Scherspalt eine lichte Weite aufweist, die mindestens dem 50-fachen mittleren Durchmesser der Teilchensorte mit dem größeren mittleren Durchmesser entspricht.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verhältnis aus Relativgeschwindigkeit von Rotor und Stator zu Scherspaltweite mindestens 800/s beträgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Rotor eine Umfangsgeschwindigkeit von 12 bis 20 m/s aufweist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Vermischung der Hauptmenge des Mischgutes in einem gerührten Behälter mit langsam drehenden Rührelementen erfolgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Mischgut sowohl bei der Vermischung der Teilmenge in sich, als auch bei der Vermischung der Hauptmenge des Mischungsgutes fluidisiert ist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Gesamtmischzeit weniger als 1 h dauert.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Mischgut zusätzlich Presshilfsmittel enthält.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Pulvermischung granuliert wird.

Claims

1. Process for producing a homogenous mixture of a mix comprising hard material powder and binder metal powder without use of milling media and liquid milling auxiliaries and suspension media, **characterized in that** a partial amount of the mix is mixed within itself with generation of high shearing impingement velocity of the powder particles in a vessel equipped with rotor and stator elements and having a shear gap between the elements and the main amount of the mix is mixed by circulation of the mix.
2. Process according to Claim 1, **characterized in that** the partial amount of the mix is fluidized in itself during mixing and the high impingement velocity is generated by swirling of the fluid.
3. Process according to Claim 1, **characterized in that** the shear gap has a width which corresponds to at least 50 times the mean diameter of the type of particles having the greatest mean diameter.
4. Process according to Claim 1, **characterized in that** the ratio of relative velocity of rotor and stator to shear gap width is at least 800/s.
5. Process according to any of Claims 1 to 4, **characterized in that** the rotor has a circumferential velocity of from 12 to 20 m/s.
6. Process according to any of Claims 1 to 5, **characterized in that** the mixing of the main amount of the mix is carried out in a stirred vessel having slowly rotating stirring elements.
7. Process according to any of Claims 1 to 6, **characterized in that** the mix is fluidized both during mixing of the partial amount in itself and during mixing of the main amount of the mix.
8. Process according to any of Claims 1 to 7, **characterized in that** the total mixing time is less than 1 hour.
9. Process according to any of Claims 1 to 8, **characterized in that** the mix additionally contains pressing aids.
10. Process according to any of Claims 1 to 9, **characterized in that** the powder mixture is granulated.

Revendications

1. Procédé pour produire un mélange homogène d'une matière à mélanger constituée par une substance dure en poudre et par un liant métallique en poudre, sans utiliser ni corps de broyage ni auxiliaires de broyage liquides ni agents de suspension, **caractérisé en ce qu'une** quantité partielle de la matière à mélanger est mélangée en elle-même en générant une vitesse d'impact élevée avec effet de cisaillement des particules en poudre dans un récipient équipé d'éléments de rotor et de stator et présentant un intervalle de cisaillement entre les éléments, **et en ce que** la quantité principale de la matière à mélanger est mélangée par brassage de la matière à mélanger.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la quantité partielle de la matière à mélanger est fluidisée en elle-même lors du mélange, **et en ce que** la vitesse d'impact élevée est générée par tourbillonnement du fluide.
3. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'intervalle de cisaillement présente une largeur intérieure qui est d'au moins 50 fois le diamètre moyen du type de particules présentant le plus grand diamètre moyen.
4. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le rapport entre la vitesse relative du rotor et du stator et la largeur de l'intervalle de cisaillement est d'au moins 800/s.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** le rotor présente une vitesse périphérique de 12 à 20 m/s.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** le mélange de la quantité principale de la matière à mélanger s'effectue dans un récipient agité comportant des éléments d'agitation en rotation lente.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** la matière à mélanger est fluidisée aussi

EP 1 153 150 B1

bien lors du mélange de la quantité partielle en elle-même que lors du mélange de la quantité principale de la matière à mélanger.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** la durée de mélange totale est inférieure à 1 h.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** la matière à mélanger contient en supplément des auxiliaires de pressage.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** le mélange de poudre est mis en granulés.

Fig. 1

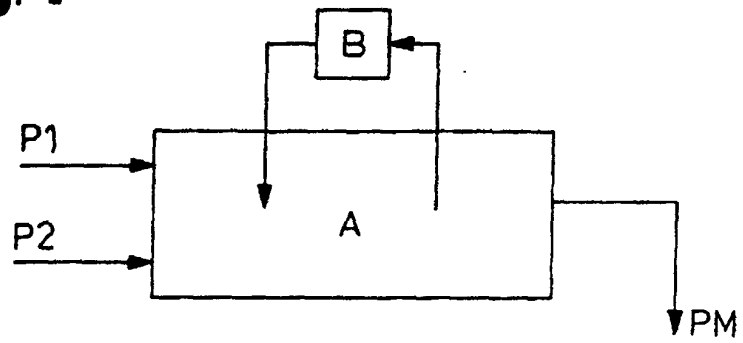


Fig. 2

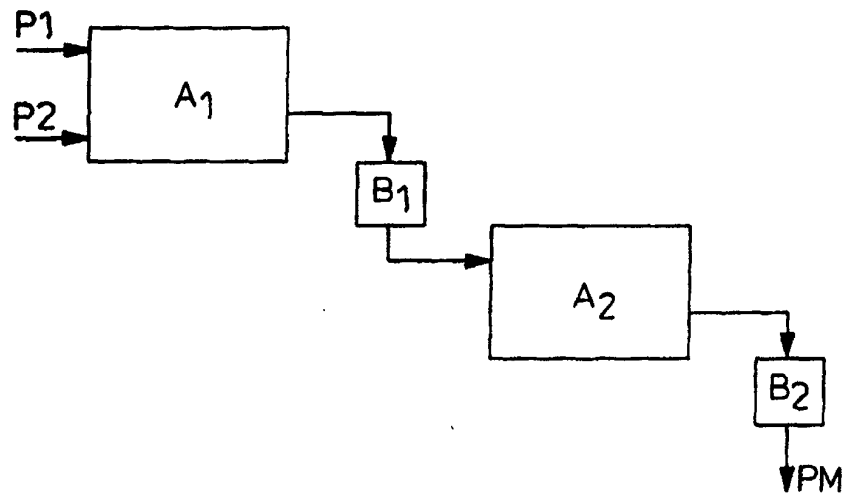


Fig. 3

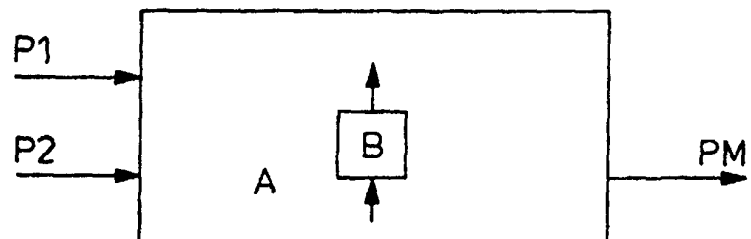


Fig. 4

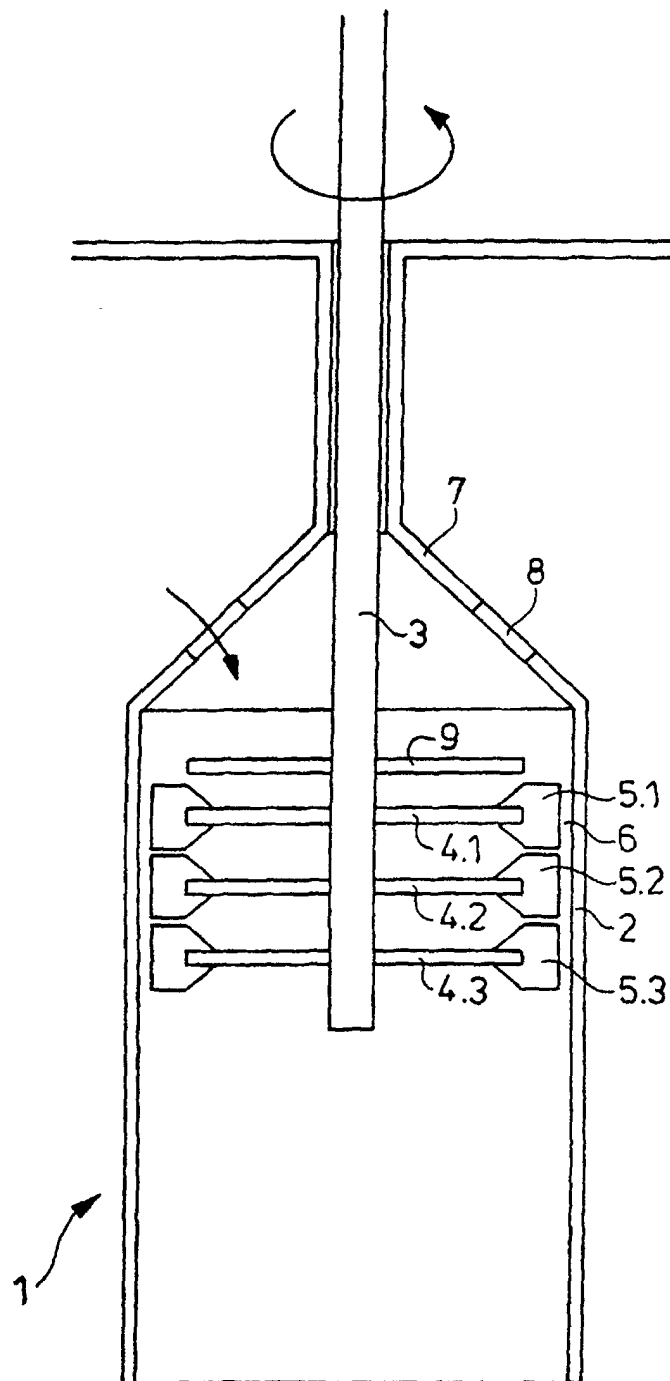


Fig. 5

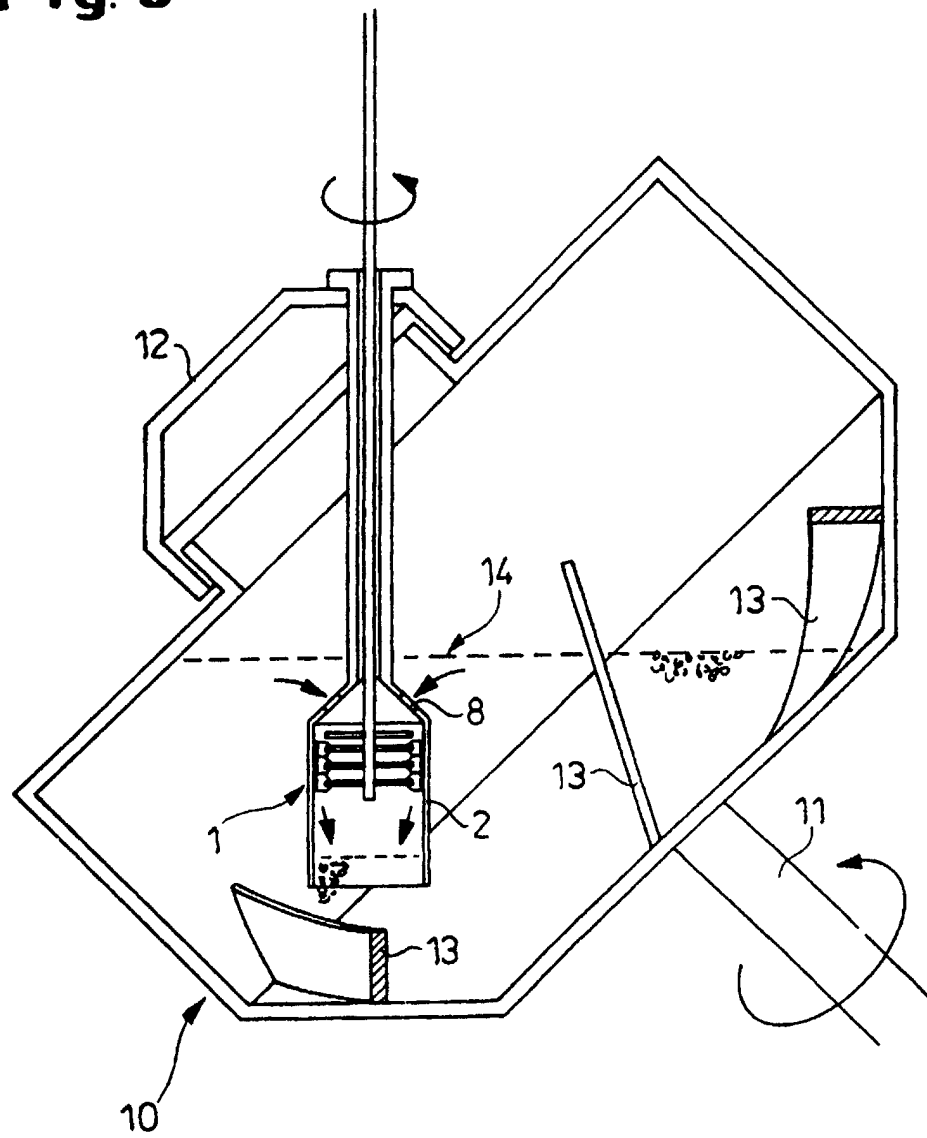
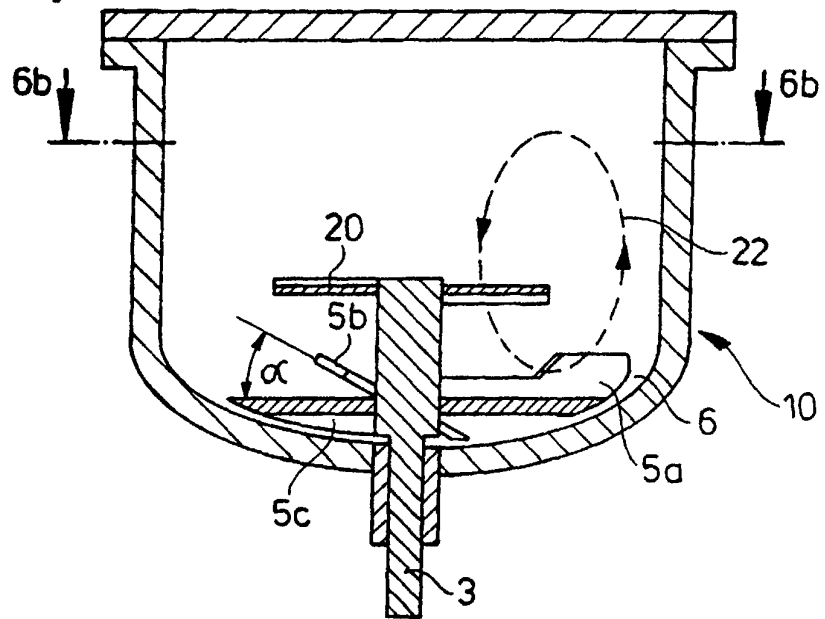


Fig. 6

a)



b)

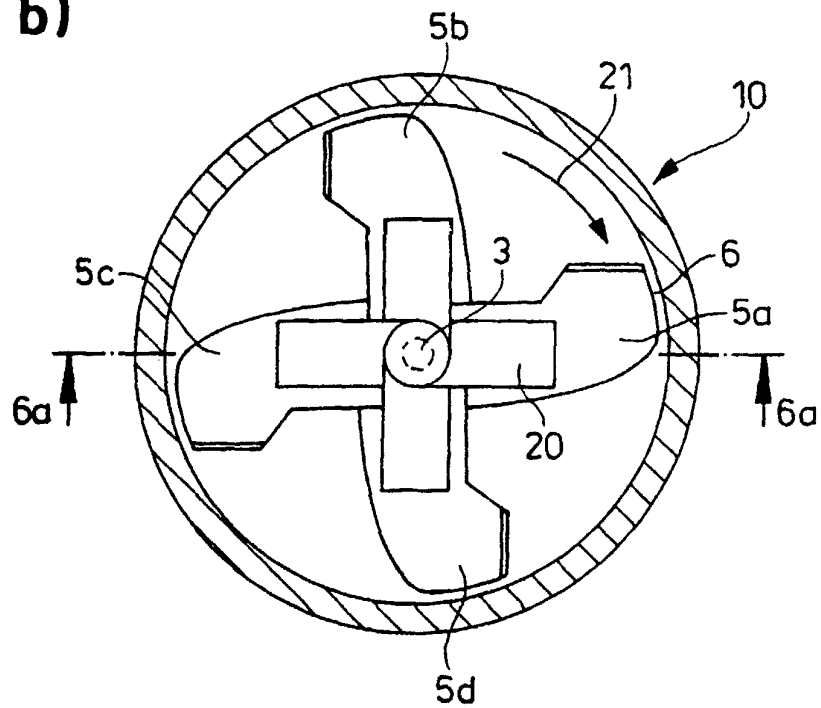


Fig. 7

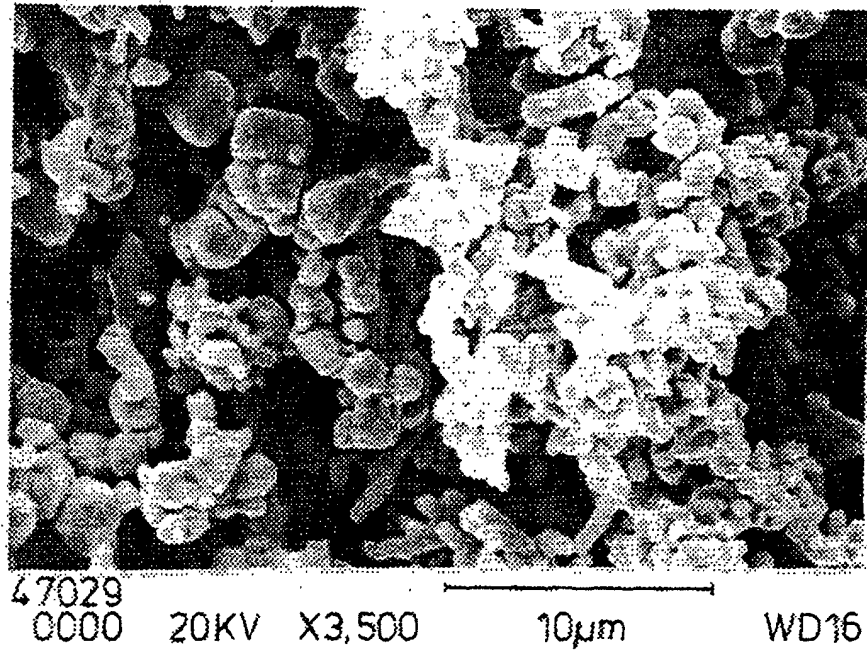


Fig. 8

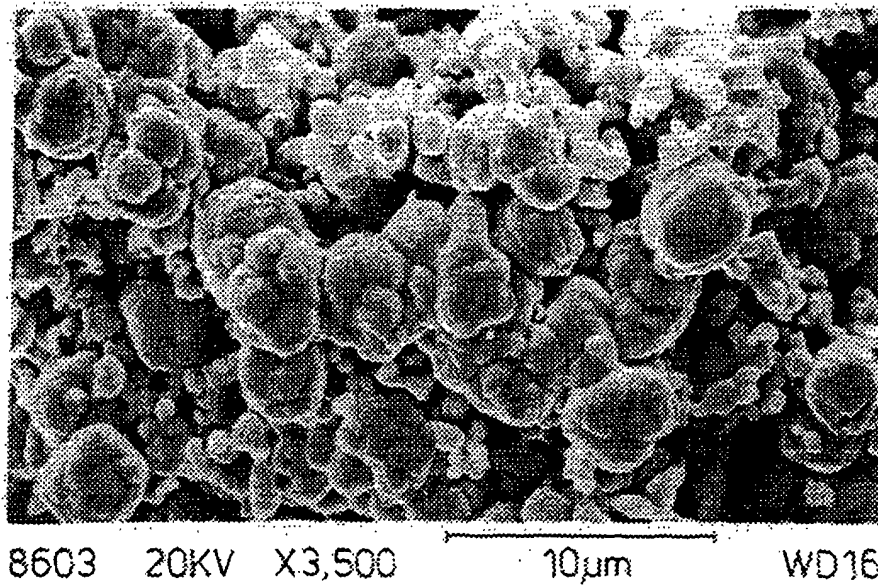


Fig. 9

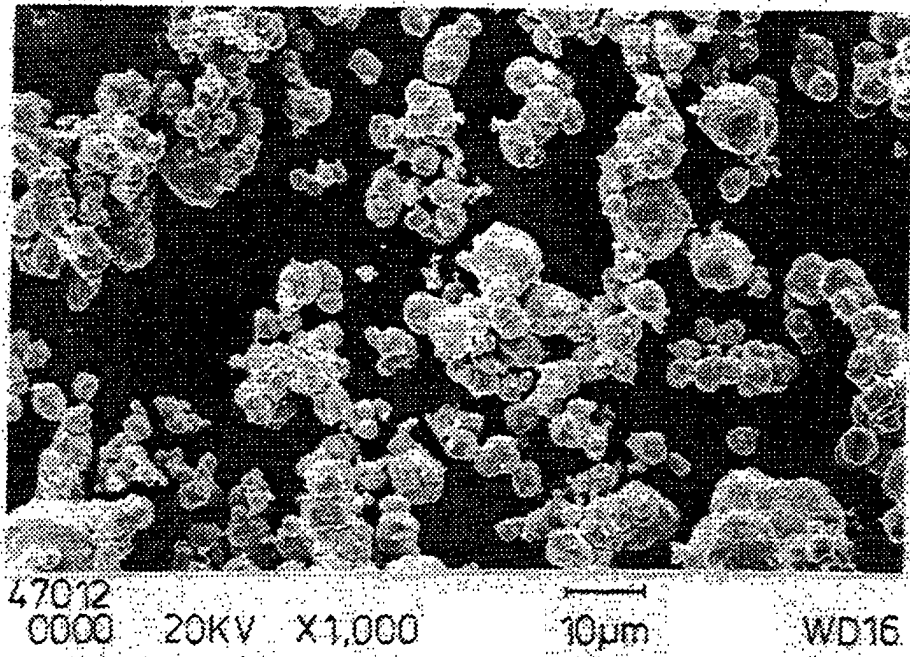


Fig. 10

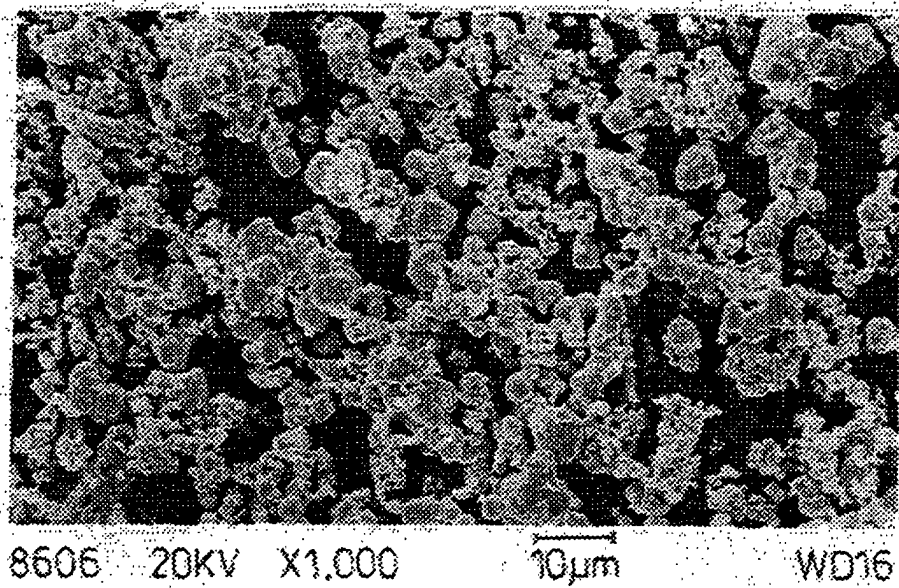


Fig. 11

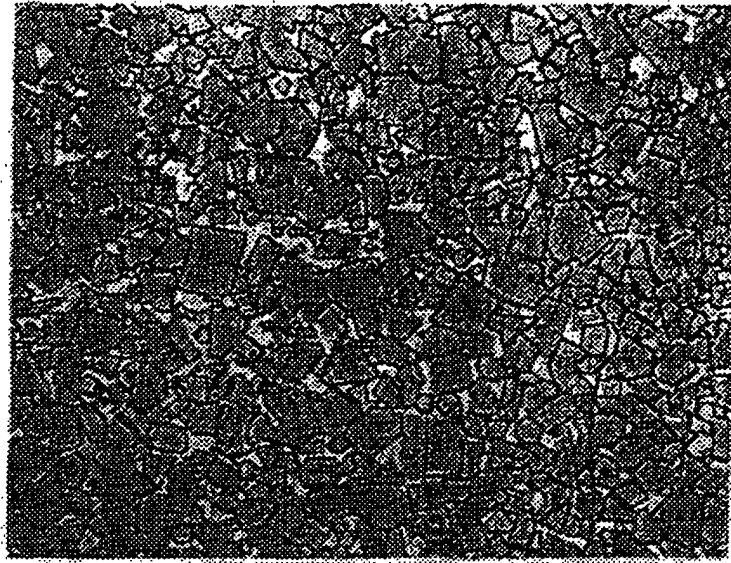


Fig. 14

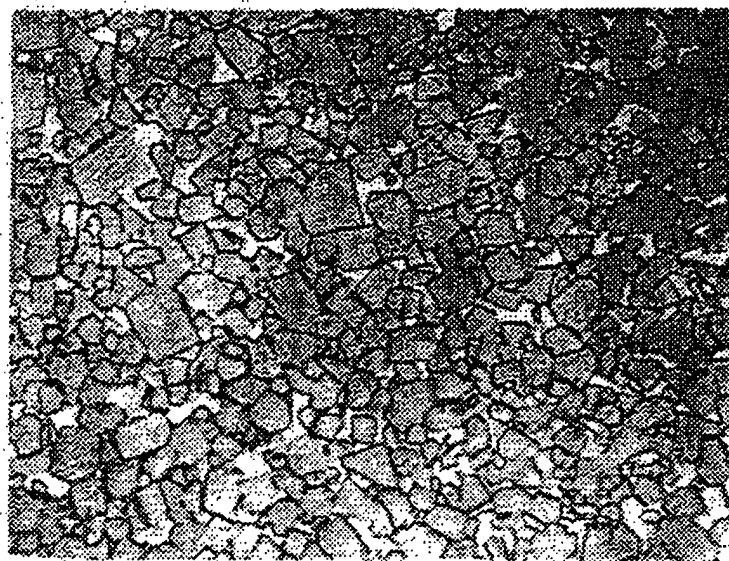


Fig. 12

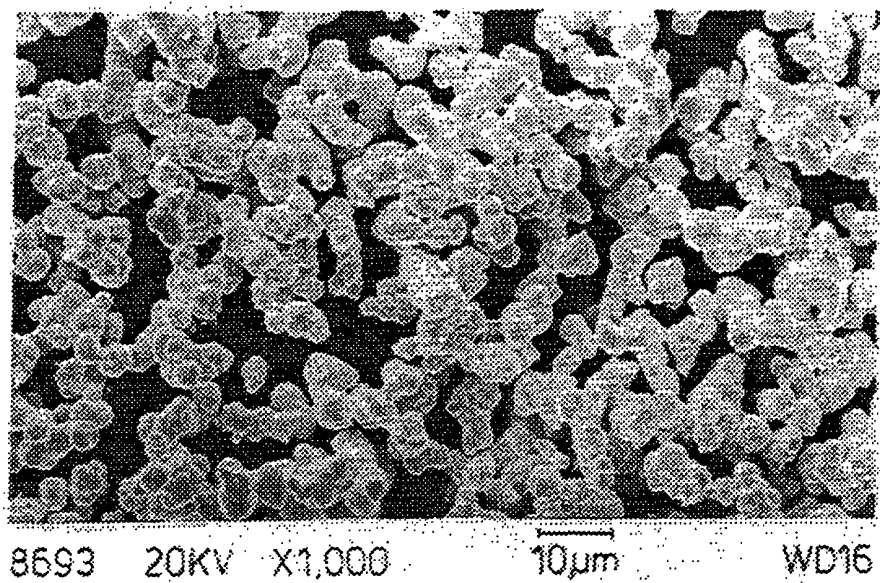


Fig. 13

