



Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie

Masterarbeit



Ermittlung der Desintegration von
Hartmetallen unter Verwendung von
dampfförmigem Zink

Regina Krenn, BSc

September 2021

Danksagung

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

Zuerst gilt mein Dank Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Helmut Antrekowitsch und Herrn Priv.-Doz. Dipl.-Ing. Dr. mont Stefan Luidold für die Bereitstellung dieses interessanten Themas und die Möglichkeit, über dieses zu schreiben. Hervorheben möchte ich Frau Dipl.-Ing. Melanie Leitner für ihre wissenschaftliche Betreuung. Sie hatte immer Zeit für meine Anliegen und konnte mir stets weiterhelfen, wenn etwas unklar war. Sie hat mich während dieser Zeit sehr kompetent und freundlich betreut. Zusätzlich möchte ich mich auch bei den Mitarbeitern rund um die Ofenhalle bedanken, die immer für mich Zeit hatten, wenn Probleme mit Versuchen auftraten.

Mein Dank gilt auch der Firma Ceratizit aus Reutte sowie der Firma Tikomet aus Finnland, die die Proben zur Verfügung stellten und auch offene Fragen zum Thema beantworteten.

Zuletzt bedanke ich mich auch bei meinen Freunden, die mir immer zugehört haben und mich unterstützten und aufmunterten, wenn es mal kleine Herausforderungen gab und natürlich bei meinen Eltern, die mir das Studium ermöglichten.

Abstract

The recycling of metals represents an important factor for resource conservation and for independence from other countries. Especially for refractory metals, this is an unavoidable process, as these materials often constitute critical components and are usually mined in politically unstable countries. The zinc process comprises one possibility for recycling of hard metals. This is a direct process and currently the most commonly used one. The processing can be done via liquid and/or vapour zinc. This work deals more precisely with the vaporous variant. For this purpose, a series of experiments were carried out to provide more detailed information about the behaviour of the hard metal specimen in contact with zinc. The disintegration of the individual samples is examined and conclusions are drawn about the influencing factors. The highest yields resulted at a high temperature, long holding time, a large Zn:Co ratio, a small tungsten carbide grain size and a low Co content in the sample. This trend can also be seen in experiments with liquid zinc. Different temperature ranges result in differentiated intermetallic phases. The trend shows that the zinc content increases towards the edge of the sample.

Kurzfassung

Das Recycling von Metallen bildet einen wichtigen Faktor für eine Ressourcenschonung und für die Unabhängigkeit gegenüber anderen Ländern. Speziell für Refraktärmetalle stellt dies einen unumgänglichen Prozess dar, da diese Elemente oft nur begrenzt verfügbar sind und meist in politisch instabilen Länder abgebaut werden. Eine Möglichkeit für das Recycling von Hartmetallen besteht im Zink-Prozess. Dies ist ein direktes Verfahren und derzeit die am häufigsten eingesetzte Recyclingtechnologie. Der Aufschluss kann über flüssiges und/oder dampfförmiges Zink erfolgen, wobei sich diese Arbeit mit dem dampfförmigen Prozess befasst. Hierfür erfolgte die Durchführung der Versuchsreihe, welche nähere Informationen über das Verhalten der Hartmetallprobe im Kontakt mit Zink liefern soll. Die Desintegration der einzelnen Proben wird untersucht und Rückschlüsse auf die Einflussfaktoren gezogen. Die höchsten Ausbeuten ergeben sich bei einer hohen Temperatur, langen Haltedauer, einem großen Zn:Co-Verhältnis, einer niedrigen Wolframkarbid-Korngröße und einem geringen Co-Gehalt in der Probe. Dieser Trend lässt sich auch bei Versuchen mit flüssigem Zink erkennen. Unterschiedliche Temperaturbereiche ergeben differenzierte intermetallische Phasen. Gemäß der Auswertungen ist die Abnahme des Zink-Gehaltes in Richtung Probenrand vorherrschend.



EIDESSTÄTLICHE ERKLÄRUNG

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

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

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

Datum 14.09.2021

Unterschrift Verfasser/in
Regina Krenn

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	TECHNISCHE GRUNDLAGEN	3
2.1	Allgemeines zu Hartmetallen.....	3
2.1.1	Eigenschaften und Zusammensetzungen	4
2.1.2	Herstellung von WC-Co	7
2.1.3	Einsatzgebiete	11
2.2	Recycling von Hartmetallen.....	12
2.2.1	Direkter Prozess	14
2.2.2	Semi-direkter Prozess.....	14
2.2.3	Indirekter Prozess	15
2.3	Der Zink-Prozess	16
2.3.1	Grundlagen der Technologie.....	17
3	VERSUCHSAUFBAU	21
3.1	Wahl der Parameter	21
3.1.1	Reaktionsaggregat.....	21
3.1.2	Reaktionsgefäß.....	21
3.1.3	Aufhängung	23
3.1.4	Gasspülung.....	23
3.2	Skizze des Versuchsaufbaus	24
4	VERSUCHSREIHE	26
4.1	Probenbeschreibung.....	27
4.2	Probenpräparation	29
4.3	Durchführung der Versuche	31
4.3.1	Berechnung der Ausbeute	33
4.3.2	Temperaturverläufe.....	35
4.3.3	Bestimmung der intermetallischen Phasen	36
5	ERGEBNISSE	39
5.1	Auswertung der Ausbeute	39
5.2	Phasenzusammensetzungen und Verteilungen der Elemente	43
5.2.1	Niedrige Prozesstemperatur (520 °C)	45
5.2.2	Mittlere Prozesstemperatur (680 °C).....	46
5.2.3	Hohe Prozesstemperatur (840 °C).....	47
5.2.4	Verhalten an den Kanten der Proben.....	49
6	DISKUSSION.....	51
7	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	54
8	LITERATURVERZEICHNIS.....	56
9	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	60
10	TABELLENVERZEICHNIS	63
11	ANHANG	64

1 Einleitung

Vor beinahe 100 Jahren begann die große Entwicklungsstufe des Hartmetalls mit der Anmeldung des Patentes „Gesinterte harte Metallegierung [sic] und Verfahren zu ihrer Herstellung“ eines irischen Wissenschaftlers in Berlin. Rückblickend kann dieses Ereignis als die „Geburtsstunde“ des Hartmetalls gesehen werden. Zu Beginn lag dessen Produktionsmenge bei lediglich etwa einer t/a. Mittlerweile hat sich dieser Wert auf über 50.000 t/a erhöht. In den Anfängen der Produktion war ein Gramm Hartmetall wertvoller als ein Gramm Gold. [1, 2]

Der Bedarf an Superlegierungen, speziell auch an Hartmetallen, ist in den letzten Jahren weiter angestiegen. Die herausragenden Eigenschaften wie Hochtemperaturbeständigkeit, Biegefestigkeit und Korrosionsresistenz sind Gründe für zunehmende Produktionszahlen. Mit wachsender Nachfrage rückt das Thema Recycling verstärkt in den Fokus, das mehrere Vorteile bietet. Zum einen ist damit die Versorgungssicherheit gewährleistet und zum anderen sind es wirtschaftliche und ökologische Faktoren. Dies gilt allgemein für Metalle, jedoch vor allem für die Refraktärmetalle. Zu diesen zählen unter anderem Wolfram, Molybdän, Tantal, Niob und Rhenium. Aus politischer und sozialer Sicht hat die Verarbeitung ressourceneffizient und umweltfreundlich zu erfolgen, da viele dieser kritischen Elemente eine Toxizität aufweisen. Durch den häufigen Abbau

in politisch instabilen Ländern, die nahezu keine Umweltstandards aufweisen, tritt hier ein sehr großes Problem auf. Das Ziel sollte sein, möglichst viele Stoffe zu recyceln und weiterzuverarbeiten, um die natürlichen Ressourcen zu bewahren und eine größere Unabhängigkeit gegenüber den politisch bedenklichen Ländern zu ermöglichen. [3–5]

Die Abbildung 1 zeigt, dargestellt anhand eines Periodensystems, die unterschiedlichen Recyclingraten ausgewählter Metalle. Sehr hohe Quoten weisen zum Beispiel die Edelmetalle und Eisen auf. Im Gegensatz dazu fällt der Anteil an Recycling bei den Technologiemetallen noch geringer aus, jedoch mit einer steigenden Tendenz. Zwischen den Elementen Cobalt und Wolfram besteht ein großer Unterschied in der Menge der Rückgewinnung. Die Recyclingrate von Wolfram (>50 %) zeigt einen höheren Wert als Cobalt (25–50 %). Die Weiterentwicklung der Recyclingprozesse und der dadurch höheren erzielbaren Anteile an Sekundärrohstoffen ist ein essenzieller Teil für die Erhöhung dieser Rücklaufquoten.

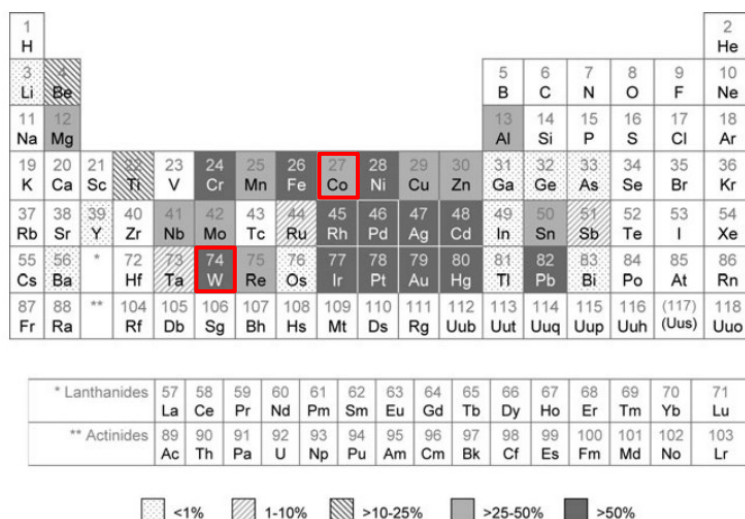


Abbildung 1: Durchschnittliche weltweite Recyclingraten einzelner Metalle nach Graedel et al. [6]

Speziell Wolfram stellt für Österreich ein sehr wichtiges Metall dar. Im Vergleich zu den großen Produktionsländern hat Österreich prozentuell, auf die Einwohner bezogen (siehe Tabelle 1), die höchste Rate an erzeugtem Wolfram. Es ist zudem möglich, die gesamte Prozesskette abzudecken – von der Primärproduktion bis hin zum Recycling. [7, 8]

Da das Recycling immer wichtiger wird, sind die Methoden zu optimieren und ökonomisch zu gestalten. Das Ziel dieser Masterarbeit besteht in der Untersuchung des Zink-Prozesses. Dieses Verfahren hat für die Industrie eine enorme Bedeutung und wird am häufigsten eingesetzt. Die weitere Unterteilung dieses Verfahrens erfolgt in: Desintegration mit flüssigem und/oder gasförmigen Zink. In den meisten Fällen findet sich jedoch eine Kombination aus beiden Aggregatzuständen wieder. [4]

In dieser Arbeit erfolgen Experimente zur Untersuchung der Reaktionsmechanismen und der Ausbeute von Hartmetall-Proben bei der Umsetzung von gasförmigen Zink. Zusätzlich wird die Analyse der entstehenden intermetallischen Phasen mit Hilfe von Punktanalysen durchgeführt.

Tabelle 1: Produktionszahlen auf Einwohner bezogen [7, 8]

Land	Tonnen [t] (2019)	Einwohner [Millionen]	t/10 ⁶ EW
China	72.200	1.433,8	50,4
Vietnam	4.816	96,5	49,9
Russland	2.433	145,9	16,7
Nordkorea	1.130	25,7	44,0
Ruanda	1.120	12,6	88,9
Bolivien	1.064	11,5	92,5
Österreich	892	9,0	99,1
Portugal	518	10,2	50,8
Brasilien	431	211,0	2,0

2 Technische Grundlagen

Die folgenden Kapitel liefern einen Überblick von Hartmetallen, mit Betrachtung der Eigenschaften und Herstellungsprozessen bis hin zum Recycling dieser Werkstoffe. Der Fokus der Unterkapitel liegt auf der Wiederverwertung dieser Hartstoffe.

2.1 Allgemeines zu Hartmetallen

Im Jahr 2018 belief sich die abgebaute Rohstoffmenge von Wolfram auf 81.386 t, bei Cobalt lag dieser Wert bei 156.483 t. Österreich befindet sich weltweit an siebter Stelle bei der Rohstoffproduktion von Wolfram. [8]

In der folgenden Abbildung 2 zeigt sich die Verteilung der hergestellten Rohstoffmengen von Wolfram und Cobalt, für die zehn meist produzierenden Länder. Bei Wolfram ist der Hauptproduzent China mit einem Anteil von 82 %, gefolgt von Vietnam (6 %) und Russland (3 %). Österreich liegt mit einem Prozent an siebter Stelle. Die Länder mit der höchsten Rate an der Gesamtabbaumenge von Cobalt-Erzen sind die Demokratische Republik Kongo (76 %) gefolgt von Kanada und Russland mit jeweils 4 %. Daraus lässt sich der enorme Abstand von China und dem Kongo zu den restlichen Ländern erkennen.

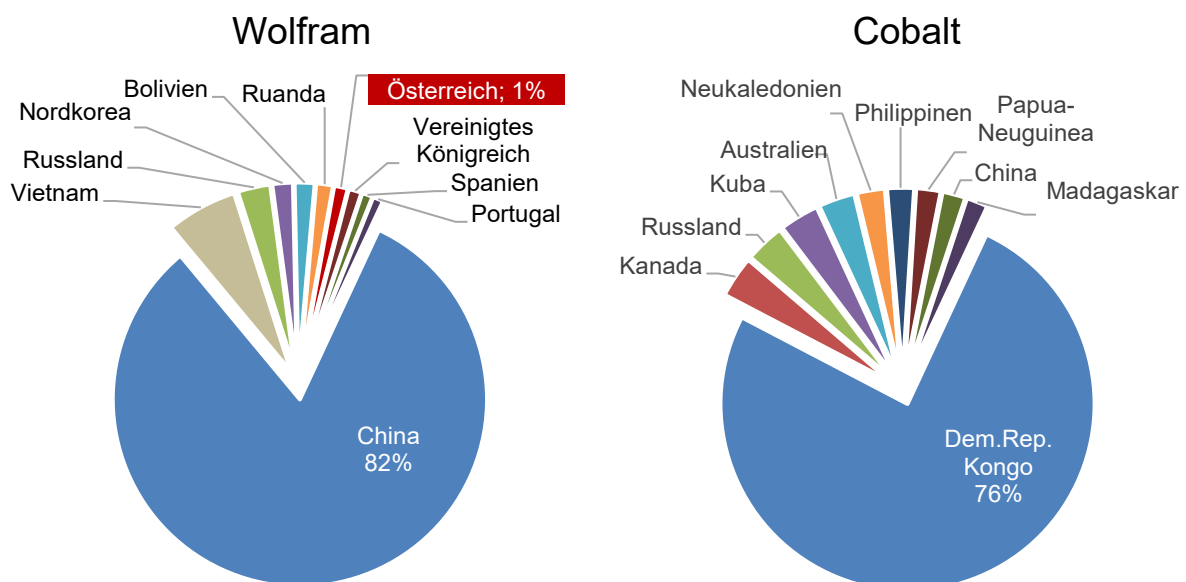


Abbildung 2: Weltweite Produktionsmengen von Wolfram und Cobalt nach World Mining Data [8]

Die Versorgungssicherheit einzelner Rohstoffe hängt von mehreren Faktoren ab. Zu diesen zählen unter anderem die Marktanteile einzelner Abbauländer sowie deren politische und soziale Situation. Ist ein Land kritisch bewertet, dann fallen die Rohstoffe in diesem als „kritische Rohstoffe“ in die Bewertung. Dies gilt meist für Seltene Erden, aber auch für Wolfram und Cobalt, dargestellt in Abbildung 3. Der Gehalt von Wolfram in der Erdkruste beträgt etwa

1,9 ppm. Im Jahr 2011 belief sich der Abbau auf 72.000 t und die geschätzten Reserven zu dieser Zeit betragen 3.000.000 t. China bildet mit einem Anteil von 80 % den Haupterzeuger von Wolfram. [9]

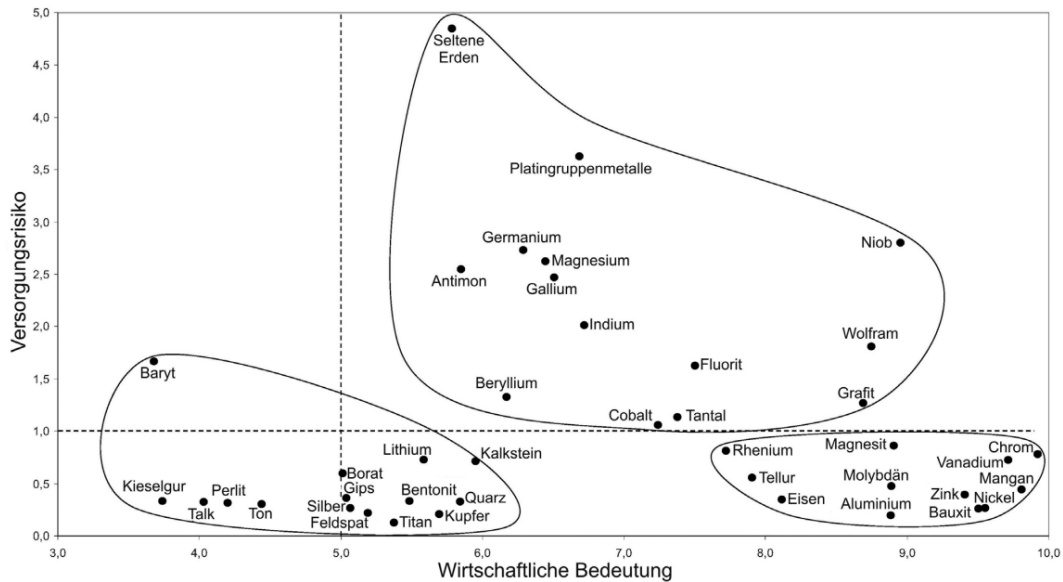


Abbildung 3: Kritische Rohstoffe anhand des möglichen Versorgungsrisikos und der wirtschaftlichen Bedeutung [10]

2.1.1 Eigenschaften und Zusammensetzungen

Hartmetalle sind zweiphasige pulvermetallurgische Werkstoffe, die aus einer Hartstoffphase und einer Metallbinderphase bestehen. Zur ersteren Kategorie zählt Wolframkarbid (WC). Dieses ist sehr spröde und hart, daher wird für die Anwendbarkeit eine zusätzliche Komponente benötigt – ein sogenannter Binder. In dieser Struktur sorgen die Karbide (WC, TiC, TaC) für Härte bzw. Verschleißfestigkeit und die Binderphasen (Co, Ni, Fe) tragen zur Zähigkeit bei. Diese einzigartige Kombination führt dazu, dass Hartmetalle bei der mechanischen Bearbeitung die Vorreiter bei Schneidwerkstoffen sind. Die Abbildung 4 zeigt den beispielhaften Aufbau von Hartmetallen. Diese bestehen aus Karbidkörnern (bei den häufigsten Hartmetallen sind diese Wolframkarbide) sowie der Binderphase zwischen den Körnern, welche sich meist aus Cobalt und Additiven zusammensetzt. [11–13]

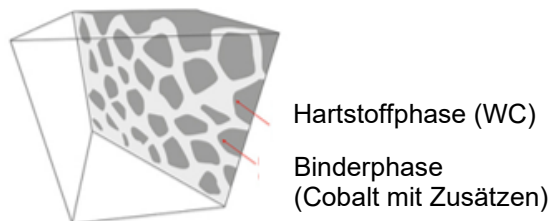


Abbildung 4: Aufbau des Hartmetalls nach Ceratizit [11]

- Wolfram-(Titan-Tantal-Niob)-Karbide

Die Weiterentwicklung an WC-Co-Verbundwerkstoffen und anderen Hartmetallen führt zu einer kontinuierlichen Verbesserung der Hochtemperatur- und Oxidationsbeständigkeit, Warmhärte und -festigkeit durch Zugabe von weiteren Karbiden wie jene von Titan, Tantal, Niob, Chrom, Vanadium und Molybdän. Die optimale Phasenzusammensetzung dieser Hartmetalle entspricht einem hexagonalen WC, kubischen Mischkristallkarbiden und einem Binder. Diese haben meist eine Zusammensetzung von 3–12 Massen-% Co, 60–85 Massen-% WC, 4–25 Massen-% TiC und bis zu 25 Massen-% TaC, welche Werkstoffgruppe heutzutage im Stahlbereich am häufigsten in Verwendung ist. [12, 14]

- Mechanische Eigenschaften

Die folgenden Parameter führen zu Änderungen der mechanischen Eigenschaften: [12]

- chemische Zusammensetzung,
- Bindemittelgehalt,
- Korngröße der Karbide sowie die
- Korngrößenverteilung.

Im Allgemeinen führt eine Verringerung der Korngröße zur Erhöhung von Härte, Druckfestigkeit. Zudem steigt auch die Biegebruchfestigkeit. Dies führt aber auch zur Senkung von Schlag- und Bruchfestigkeit sowie -zähigkeit. Ein höherer Cobalt-Gehalt ergibt eine geringere Härte, senkt den E-Modul und die Druckfestigkeit, steigert jedoch die Biegefestigkeit und Bruchzähigkeit. Zudem hat die Zusammensetzung des Binders einen Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit des Werkstoffes, während Mischkarbidphasen den Warmverschleiß beeinflussen. Die Korrosionsbeständigkeit stellt einen Faktor für das Ermüdungsverhalten von WC-Co-Hartmetallen dar. [12, 15–17]

Die Abbildung 5 zeigt die Abhängigkeit der Verschleißfestigkeit von der Zähigkeit. In der Darstellung werden gängige Hartstoffe den Hartmetallen gegenübergestellt. Es zeigt sich, dass die Zähigkeit bei Hartmetallen stark variiert, diese jedoch durchwegs akzeptable Verschleißfestigkeiten aufweisen. Zusätzlich ist das große Einsatzgebiet von Hartmetallen zu erkennen. Diese Werkstoffe besitzen im Gegensatz zu den anderen Hartstoffen, wie Diamant oder Keramik, einen sehr breiten Bereich zwischen Verschleißfestigkeit und Zähigkeit. Durch dieses Kombination an Eigenschaften lässt sich eine annähernd gleich hohe Zähigkeit wie bei den Schnellarbeitsstählen erreichen. Dies macht Hartmetalle zu einem optimalen Schneidstoff.

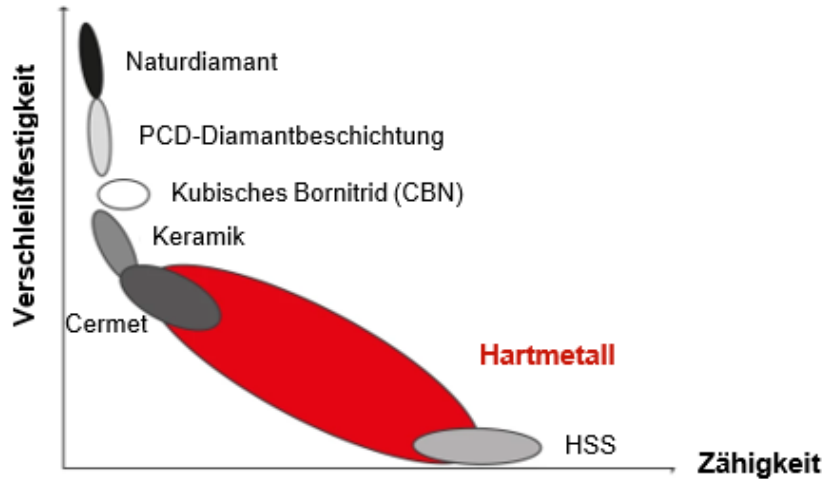


Abbildung 5: Vergleich Verschleißfestigkeit-Zähigkeit verschiedener Materialien nach Ceratizit [11]

Unterschiedliche Größen der Wolframkarbid-Körner beeinflussen die mechanischen Eigenschaften. Die Abbildung 6 zeigt die Abhängigkeit der Härte vom Co-Gehalt und der Korngröße. Ultrafeinstkorn-Sorten (0,2–0,5 µm) und Feinstkorn-Sorten (0,5–0,8 µm) ermöglichen den Einsatz in den unterschiedlichsten Gebieten, denn diese gestatten es sowohl Biegefestigkeit als auch Härte bei konstantem Bindergehalt zu verbessern. Bei Standard-Hartmetallen mit größerer Korngröße ist so eine Kombination nicht realisierbar. Die Ultrafeinstkornpulver weisen eine rundliche Struktur auf, welche sich sowohl auf das Sinterverhalten als auch auf die Verpressbarkeit positiv auswirkt. [1, 18]

Der Co-Gehalt beläuft sich auf 3–13 Massen-% bei den Schneidstoffen und beträgt maximal 30 Massen-% bei sehr verschleißfesten Bauteilen. [12]

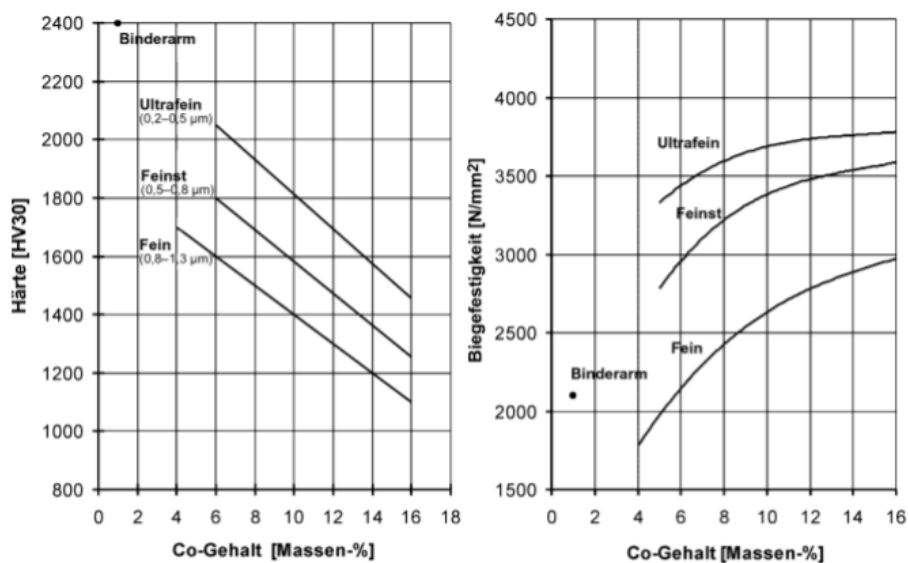


Abbildung 6: Härte und Biegefestigkeit in Abhängigkeit von dem Co-Gehalt und der Korngröße [18]

Die Abbildung 7 zeigt weitere Werkstoffeigenschaften von Hartmetallen. Mit Zunahme der Korngröße steigt die Verschleißfestigkeit, jedoch sinken Biegefestigkeit und Härte.

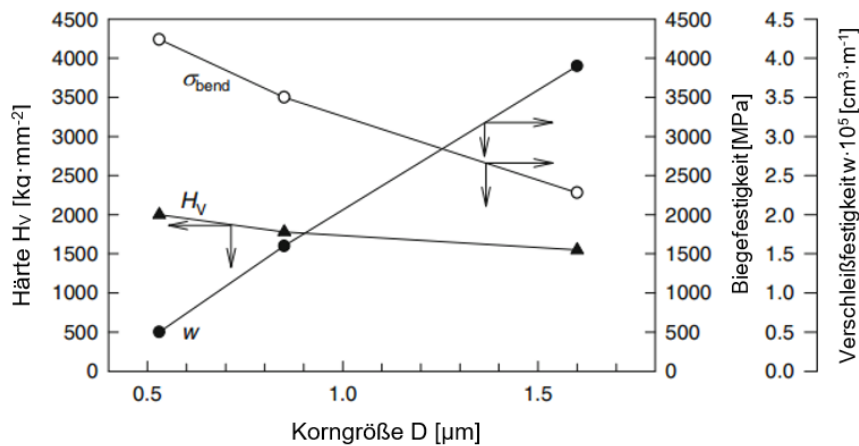


Abbildung 7: Biegefestigkeit, Verschleißfestigkeit und Härte in Abhängigkeit von der Korngröße einer WC-Phase mit 6 Massen-% Co nach Kurlov et al. [13]

Durch verschiedene Kombinationen von Binder- und Hartstoffphase sind sehr gute Materialeigenschaften ableitbar und die Einsatzmöglichkeiten vielfältig. Ein großer Nachteil von Hartmetallen ist jedoch die Anwendung in korrosiver Umgebung. Die Hauptbestandteile Wolframkarbid und Cobalt unterscheiden sich stark in deren Korrosionsverhalten. Cobalt weist eine Passivität in alkalischen Lösungen auf, wohingegen Wolfram sich dort leicht auflöst. Gegenläufig zeigt sich dieses Verhalten in sauren Verhältnissen. Dementsprechend bestimmen Phase und korrosives Medium Limitierungen bei der Korrosionsresistenz. Durch die Verwendung von zusätzlichen Legierungszusätzen (z. B. Ni oder Cr_3C_2) lässt sich die Korrosionsbeständigkeit von Hartmetallen erhöhen. [19]

2.1.2 Herstellung von WC-Co

Die Herstellung von Hartmetall (WC-Co) bedingt diverse Prozessstufen. Diese beinhalten die Erzaufbereitung, den hydro- oder pyrometallurgischen Weg sowie die Pulvermetallurgie. [20]

- Erzaufbereitung

In den Wolframerzen befinden sich nur sehr geringe Anteile (Zehntel Prozente) an Wolframoxid (WO_3). Für den Weltmarkt sind jedoch Konzentrate mit 65–75 % WO_3 nötig. Entsprechend groß ist die benötigte Menge an Einsatzmaterial in der Aufbereitung. Um einen ökonomischen Prozess zu ermöglichen, befinden sich deren Anlagen nahe der Lagerstätte. Die Abbildung 8 zeigt die Aufbereitung der Erze. Zur Verfügung stehen zwei unterschiedliche Erzarten: Scheelit und Wolframit. Ersteres muss zusätzlich nach den mechanischen Zerkleinerungsprozessen eine Flotation und Röstung durchlaufen. Das entstandene

Konzentrat (CaWO_4 bei Scheelit-Erzen und $(\text{Fe,Mn})\text{WO}_4$ bei Wolframit-Erzen) wird weiterverarbeitet. [12]

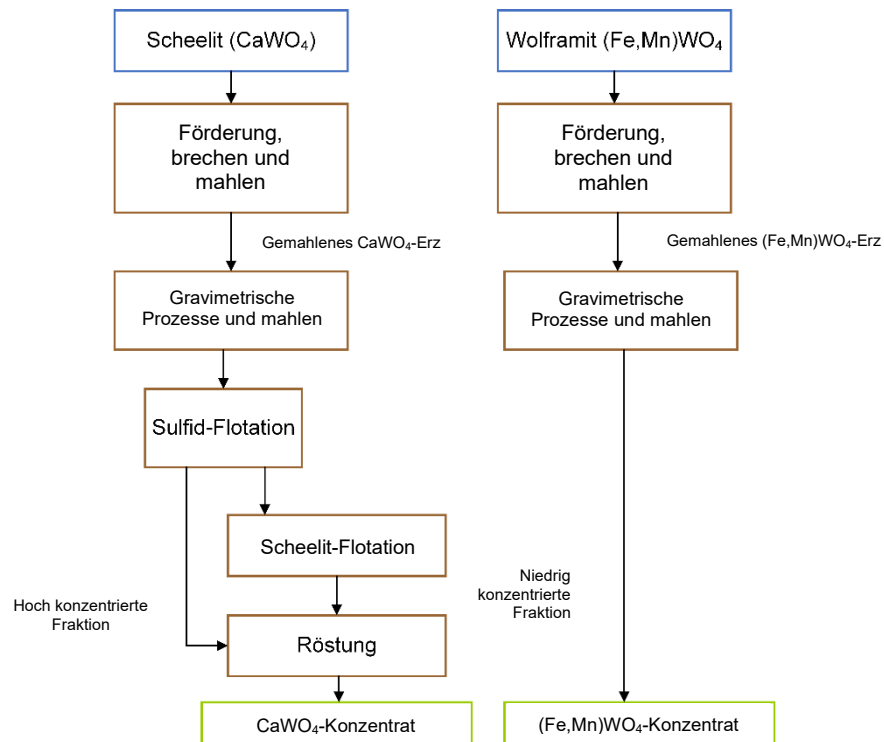


Abbildung 8: Der Weg des Erzes zum Konzentrat nach Furberg et al. [20]

- Hydrometallurgie: Verarbeitung von Wolframkonzentrat zu APW

In diesem Prozess findet die Herstellung von Ammoniumparawolframat (APW) aus dem Konzentrat statt, wobei zuerst ein alkalischer Aufschluss zur Gewinnung einer Natriumwolframatlösung geschieht. Nach einer Filtration und einer Silizium- und Molybdänfällung erfolgt die Anwendung einer Solventextraktion. Die daraus entstehende Ammonium-Isopolywolframat-Lösung durchläuft eine Kristallisation. Durch diese Prozessstufen (dargestellt in Abbildung 9) entsteht ein hochreines APW, das zur Weiterverarbeitung in der Pulvermetallurgie einsetzbar ist. [12]

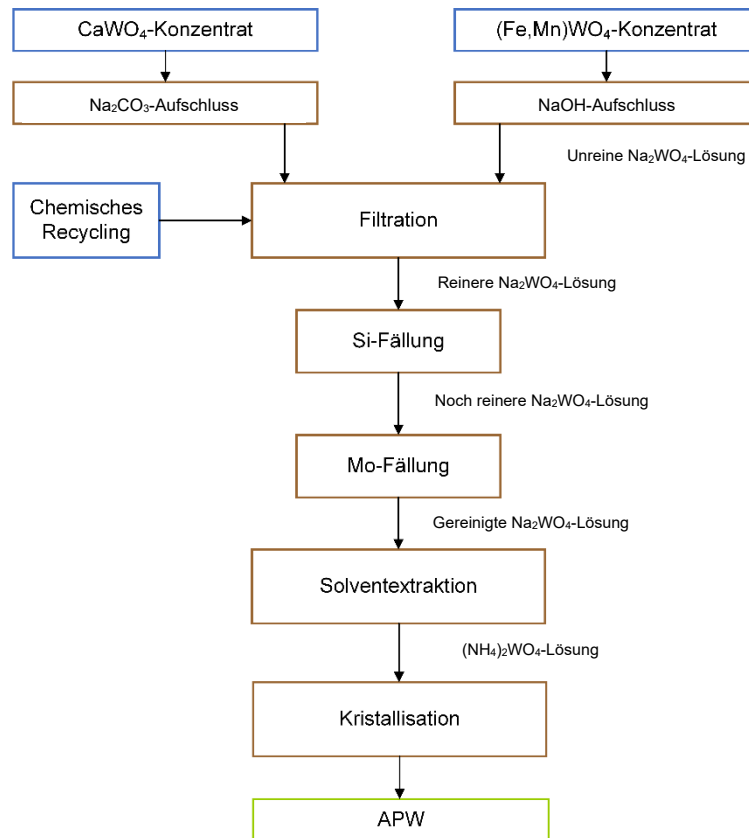


Abbildung 9: Vom Konzentrat zum Ammoniumparawolframat nach Furberg et al. [20]

- Pyrometallurgie: Umwandlung von APW zu W bzw. WC

Die Herstellung des Wolframpulvers erfolgt nach der Kalzinierung des APWs durch die Wasserstoffreduktion von hochreinen Wolframoxiden mit anschließender direkter Karburierung. Die einzelnen Schritte sind in Abbildung 10 dargestellt. Der Wasserstoff dient sowohl als Reduktionsmittel, als auch zum Abtransport des Wassers. Es sind Korngrößen von 0,1–10 μm möglich und in Fällen von dotierten Oxiden sogar bis zu 100 μm . Der Energiebedarf für die Herstellung von einem Kilogramm Hartmetallpulver beträgt etwa 11,5 MJ. [12, 21]

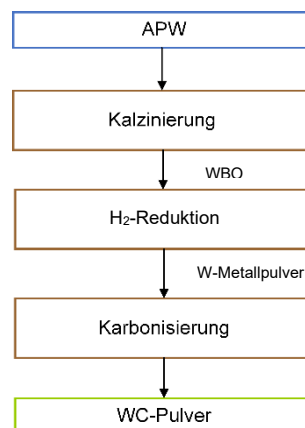


Abbildung 10: Pyrometallurgischer Prozess zur Gewinnung von WC-Pulver nach Furberg et al. [20]

- Pulvermetallurgie

Der häufigste Produktionsprozess für die Generierung eines Hartmetalls besteht in der pulvermetallurgischen Herstellung. Wolfram ist eines der ersten erzeugten Werkstoffe mittels Pulvermetallurgie. Grundsätzlich finden zwei Schritte statt: Pressen und Sintern. Der Pressvorgang erfolgt entweder mit starren Werkzeugen oder in flexiblen Formen mittels isostatischem Pressen. Bei diesem Vorgang lässt sich auch das vom Zn-Recycling gewonnene Pulver zusätzlich als Einsatzstoff gebrauchen. Durch die nachfolgende Sinterung werden die notwendigen physikalischen und mechanischen Eigenschaften eingestellt, um eine Festigkeit zu generieren, welche die anschließende thermomechanische Verarbeitung benötigt. Der Temperaturbereich liegt bei 1300–1400 °C. Ein wichtiger Prozess, der sich in den letzten Jahren etablierte, ist das sogenannte „Heiß-isostatische Pressen“ (HIP). Der aufgebrachte Druck bewegt sich in einem Bereich von 3–10 MPa. Ein wesentlicher Vorteil dieses Verfahrens liegt in der Beseitigung der Restporosität. [12, 19, 22]

Die Sinterung erfolgt im Allgemeinen in drei Schritten: [12]

- Bildung von Hälsen zwischen den einzelnen Partikeln, wodurch die Kontaktfläche zwischen den Partikeln vergrößert wird,
- mit wachsender Halsbildung verlieren die Poren ihre ursprüngliche Form, die Porenkanäle brechen und Kornwachstum tritt gleichzeitig mit Schrumpfung auf sowie
- die letzte Stufe, in der die Porensegmente weiter in diskrete, isolierte Poren mit annähernd sphärischer Symmetrie aufbrechen. Die Sinterdichte erreicht 92–98 %.

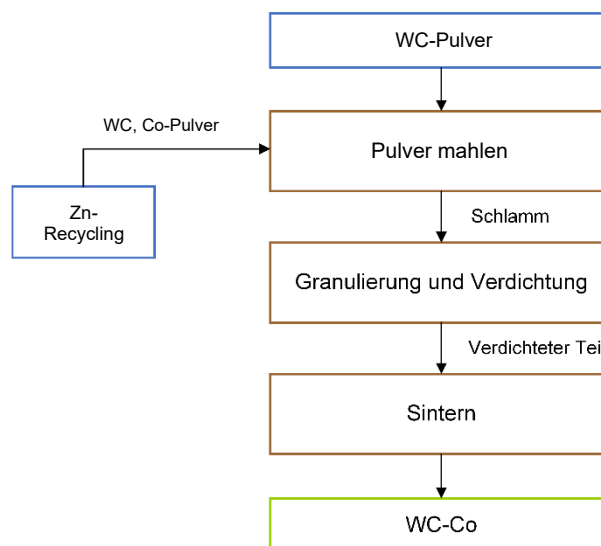


Abbildung 11: Pulvermetallurgische Weg vom Pulver zum Hartmetall [20]

2.1.3 Einsatzgebiete

Wie bereits angeführt, ermöglichen unterschiedliche Kombinationen von Binder- und Hartstoffphase in der Struktur des Hartmetalls ein breites Anwendungsgebiet. Hohe Verschleißfestigkeit und die Hochtemperaturbeständigkeit sind Merkmale für diese Werkstoffgruppe. Dank dieser Eigenschaften sind Hartmetalle hervorragend als Schneidstoff einsetzbar. Durch die hervorragende Warmhärte, die diese Materialien aufweisen, sind sehr hohe Arbeitstemperaturen möglich. In den letzten Jahren hat zudem die Anwendung in Konstruktionsbereichen zugenommen. Die Abbildung 12 zeigt sechs unterschiedliche Schneidstoffe, die weltweit in Verwendung sind. Daraus lässt sich ablesen, dass knapp 57 % der eingesetzten Schneidwerkzeuge aus Hartmetall gefertigt sind. Die nächstfolgende Werkstoffgruppe bilden Werkzeugstähle. An dritter Stelle liegen die Keramiken. Das härteste Material (vgl. Tabelle 2) stellt der Diamant dar. Dieser liegt am letzten Rang, da der Grundpreis für den handelsüblichen Einsatz meist zu hoch ist. [23, 24]

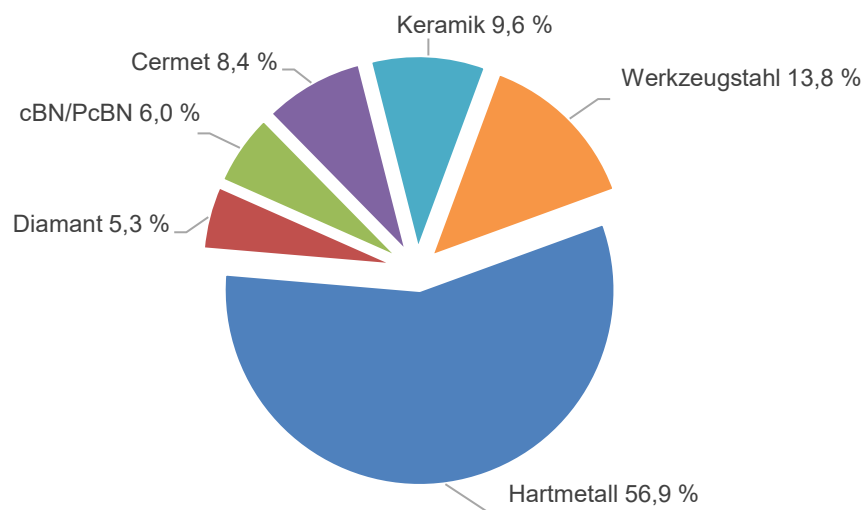


Abbildung 12: Weltmarkt der Schneidstoffe [1]

Die häufige Nutzung von Hartmetallen in der Industrie liegt an den vielfältigen Eigenschaften, die sie auszeichnen: [12]

- die Verfügbarkeit an qualitativ hochwertigen Rohstoffen wie WC, Co, TaC und TiC,
- der hohe Fertigungsstandard mit möglicher Automation,
- hohe Festigkeit und Stabilität, die bis zu einem Faktor 3 des Stahles betragen können,
- sowie eine sehr gute Wärmeleitfähigkeit mit gleichzeitiger niedriger thermischer Ausdehnung, welche sie zu einem ideal beschichtbaren Material machen,
- die hervorragende Einstellbarkeit von Eigenschaften durch Adaptierung von Pulver und/oder Sintertechnologie,

- die Wandelbarkeit im Werkzeugdesign und
- des Weiteren die Möglichkeit des Recyclings des Werkstoffes.

Die folgende Tabelle 2 zeigt Eigenschaften unterschiedlicher Schneidstoffe. Der Vergleich von Härte, Temperaturbeständigkeit, Druck- und Biegefestigkeit sowie des E-Moduls ist hier ersichtlich. Daraus lassen sich die herausragenden Eigenschaften des Hartmetalls ablesen – hohe Härte bei gleichzeitig guter Biegefestigkeit. Diese Kombination lässt sich bei keinem anderen Schneidstoff erzielen. Zudem weist Hartmetall eine hervorragende Temperaturbeständigkeit auf. Dies stellt einen zusätzlichen Vorteil von Hartmetallen gegenüber dem direkten Konkurrenzprodukt Schnellarbeitsstahl dar. [25]

Tabelle 2: Vergleich von Schneidstoffen [25]

	Vickers- härte	Temperatur- beständigkeit [°C]	Druck- festigkeit [MPa]	Biege- festigkeit [MPa]	E-Modul [GPa]
Kaltarbeitsstahl	700–900	200–300	2000–3000	1800–2500	210
Schnellarbeitsstahl	750–900	600	3000–3500	2500–3500	260
Hartmetall	1300–1700	1100	4500–5700	1500–2400	450–600
Schneidkeramik	1600–2600	1300–1800	2500–4500	200–700	300–400
Bornitrid	4500	1500	3500–4000	300–600	680
Diamant	7000	600	2800–3000	300	950

2.2 Recycling von Hartmetallen

Die Metalle weisen eine stark schwankende Weiterverwertungsquote auf. Bei den Massenmetallen wie Eisen, Aluminium und Kupfer ist der Anteil an Recycling im Gegensatz zu den Technologiemetallen sehr hoch. Dies zeigt auch die Abbildung 1 in Kapitel 1 anhand der Darstellung der Metalle im Periodensystem. Die Recyclingraten stellen den Anteil an hergestellten Produkten aus Sekundärrohstoffen wie Schrotte, Rückstände und weitere Resterzeugnisse dar. Die Erzeugnisse aus Primärmaterialien sind hier nicht angeführt. Die dunkel hinterlegten Felder weisen die höchsten Recyclingraten auf, gefolgt von den grauen Bereichen. Wolfram und Cobalt sind zusätzlich farblich eingerahmt, um die Wichtigkeit in dieser Arbeit zu verstärken. Die Rückführungsquote ist bei Co um mindestens das Doppelte höher als bei W, da die Einsatzgebiete von Cobalt breiter gefächert sind und somit die Beschaffung des Recyclingmaterials von mehreren Branchen erfolgen kann, wie z. B. die Batterieindustrie. [10]

Die allgemeine Preissteigerung bei Wolframkarbid bzw. von Hartmetallen führt zu einer höheren Bereitschaft zum Recycling. 2005 betrug die Recyclingrate in Europa nur 20–50 %. Sie hat sich jedoch in den darauffolgenden 10 Jahren auf über 50 % gesteigert. Speziell das Recycling von kritischen Metallen hat ressourcenschonend, umweltfreundlich und vorsichtig

zu erfolgen, speziell da der Abbau dieser Stoffe auch in politisch instabilen Ländern erfolgt. Mit einer ausgeprägten Recyclingquote lassen sich die Abhängigkeit von den Rohstoffen aus diesen Gebieten minimieren und Ressourcen schonen. Grundsätzlich stehen zwei Arten der Aufbereitung von Hartmetallen zur Verfügung: Downcycling und Recycling. Ersteres beschäftigt sich mit der Herstellung von Ferrowolfram-Legierungen. Das Recycling beinhaltet die Rückführung von Stoffen zur Herstellung neuer zumindest gleichwertiger Produkte. [3, 26, 27]

Da Wolframerze nur sehr wenig Wolframoxid enthalten, aber den Ausgangsstoff für die Primärproduktion bilden, stellt das Recycling im Gegensatz zur Erzroute einen sehr ökonomischen Prozess dar. Zur Veranschaulichung: der Anteil an Wolfram im Schrott ist mindestens um das 15-fache höher als in einem typischen Erz. In Tabelle 3 sind Beispiele von auftretenden Schrotten angeführt und der durchschnittliche Wolframanteil dazu angegeben. Grundsätzlich erfolgt eine Unterteilung in Hart- und Weichschrott. Zu den Hartschrotten zählen sämtliche im Einsatz befindliche Werkzeuge (z.B. Schneidstoffe in der Industrie) als auch fehlerhafte Sinterteile. Diese Art von Schrott bildet den externen Stoffkreislauf – das eigentliche Recycling. Die hohe Sortenvielfalt bildet eine Herausforderung, um eine möglichst hohe Reinheit zu erzielen. Die Gruppe der Weichschrotte umfasst sämtliche Partikel und Reststoffe, die bei der Produktion anfallen. Sie stellen den internen Stoffkreislauf dar. [4, 12, 28]

Tabelle 3: Auftretende Wolframschrotte [7, 12]

Schrottart	% W	Gruppe
Hochreines W	≥ 99	
Oxid dispergierte W-Legierungen (ThO ₂ , ZrO ₂ , CeO ₂ , La ₂ O ₃)	96–98	Hartschrott (Massivteile)
Hartmetall-Bauteile (mit Co, Ta)	60–97	
Schwermetall-W-Legierungen	92–94	
Wolfram-Kupfer	60–90	
Reines W-Pulver	98–≥99	
W-Schleifschlamm	30–60	Weichschrott (Feine Partikel, Pulver, Staub, Schlämme)
W-Schneidschlamm	70–80	
Hartmetall-Pulver	60–95	
Hartmetall-Schleifschlamm	15–60	
Schwermetall-Pulver	92–97	
Schwermetall-Späne	92–97	
W-Cu Pulver und Grünlinge	50–90	
Kehricht	40–60	

Heutzutage liegen die Recyclingraten von Hartmetallen in einem Bereich von 50–70 %. Die Wendeschneidplatten bilden die Ausnahme mit einer Quote von bis zu 90 %. Bei Chemikalienschrotten, dazu zählen Farbpigmente und Schmierstoffe, erweist sich das Recycling als sehr schwierig, da hier der Wolframgehalt im ppm-Bereich liegt. [4, 28]

Die Recyclingverfahren werden in direkte, semidirekte und indirekte Prozesse unterteilt. Zur indirekten Technologie gehört das chemisch-hydrometallurgische Recycling, das zusammen mit dem pyrometallurgischen Verfahren und dem Zn-Prozess für die Industrie von großer Bedeutung sind. Beim semi-direkten Prozess erfolgt die Lösung des Binders, während die Hartphase übrig bleibt. Zu den direkten Verfahren zählen unter anderem der Zn-Prozess und die Coldstream-Technik. Bei Wendeschneidplatten ist die Abtrennung von den aufgetragenen Beschichtungsstoffen (z.B. Al, V, Ti) nur durch das chemische Recycling möglich. [4, 28, 29]

2.2.1 Direkter Prozess

Die direkten Verfahren stellen im Gegensatz zu den indirekten keine chemischen Prozesse dar, sondern physikalisch-mechanische Methoden. Zu diesen zählen unter anderem der Zink-Prozess, das Coldstream-Verfahren oder die Bloating/Crushing-Methode, wobei der Zn-Prozess am häufigsten Verwendung findet (Marktanteil von ungefähr 38 %). In den letzten Jahren erfreute sich dieses Verfahren in der Industrie größter Beliebtheit. Mittlerweile stammen 10 % der WC-Co-Pulver europaweit aus diesem Rückführungsprozess. Im Abschnitt 2.3 wird der Zinkprozess näher beschrieben. [4, 26, 28]

2.2.2 Semi-direkter Prozess

Die semi-direkten Prozesse haben für die Industrie noch keine weitreichende Bedeutung. Dabei handelt es sich um chemische Löseverfahren, welche selektiv die Bindemittel lösen und ein WC-Skelett übrig lassen. Meist finden diese Anwendung bei den Hartschrotten. Das Prinzip hinter diesen Verfahren besteht im Laugen des Bindemittels durch Zugabe von organischen oder mineralischen Säuren sowie von Additiven (wirken als Oxidationsreagenz oder Basenpuffer) – dargestellt in Abbildung 13. Des Weiteren lassen sich auch elektrochemische Methoden einsetzen. Deren Geschwindigkeit wird unter anderem durch die Größe der Karbidphasen und durch den Bindemittelgehalt bestimmt. [26, 28]

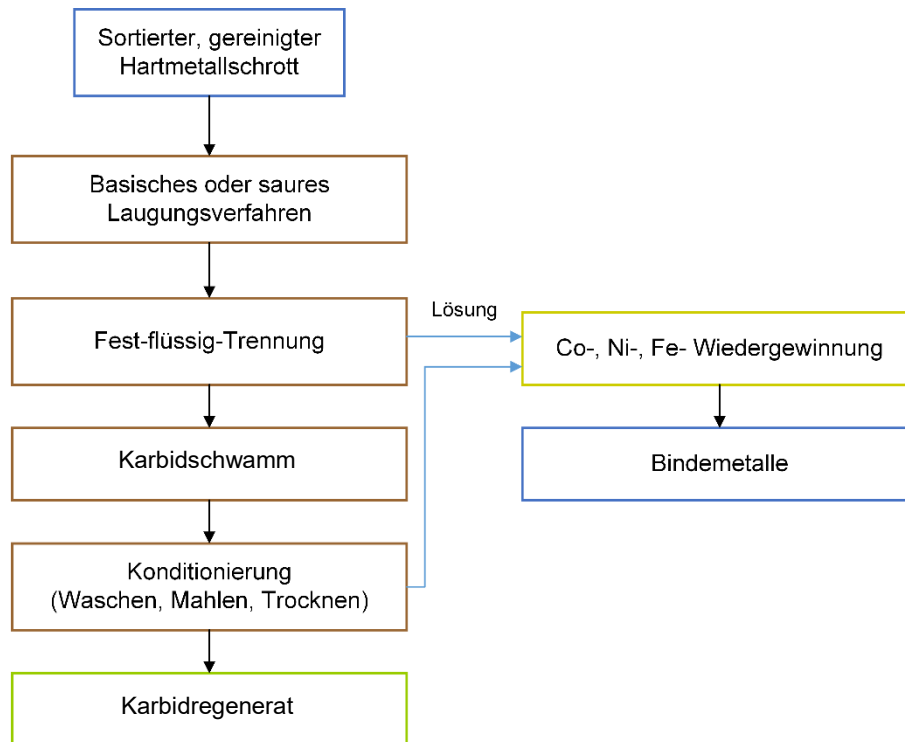


Abbildung 13: Verfahrensweg eines semi-direkten Prozesses nach Angerer et al. [26]

2.2.3 Indirekter Prozess

Bei diesem Verfahren – es zählt zum chemisch-hydrometallurgischen Recycling – erfolgt eine komplette Aufspaltung der metallischen Komponenten des Schrottes. Dieses findet vermehrt Anwendung bei sehr unreinen Schrottarten. Endprodukte sind Chemikalien, WC-Pulver oder Wolfram-Metallpulver. Dieser stellt einen alkalischen Prozess dar, welcher über eine Na_2WO_4 -Rohlauge sowie APW zu hochreinem Wolframpulver führt. Der Unterschied zum Primärprozess liegt in den verschiedenen Filtrerrückständen. Hier finden sich wertvollere Metalle wie Co, Ta, Ni, Cu und Ag wieder. Der Weg zur Rohlauge erfolgt bei Hartschrotten über einen alkalischen Schmelzaufschluss. Der Weichschrott durchläuft eine Röstung im Ofen und anschließend einen Aufschluss mit Natronlauge in einem Autoklaven. Nach Abfiltrieren der Rückstände erfolgt die Weiterverarbeitung der Rohlauge zu Metallpulver. Die Abbildung 14 stellt diesen Prozess schematisch dar. Ein Nachteil an diesem Verfahren liegt im hohen Energieverbrauch sowie der enormen Menge an notwendigen Chemikalien. [4, 28]

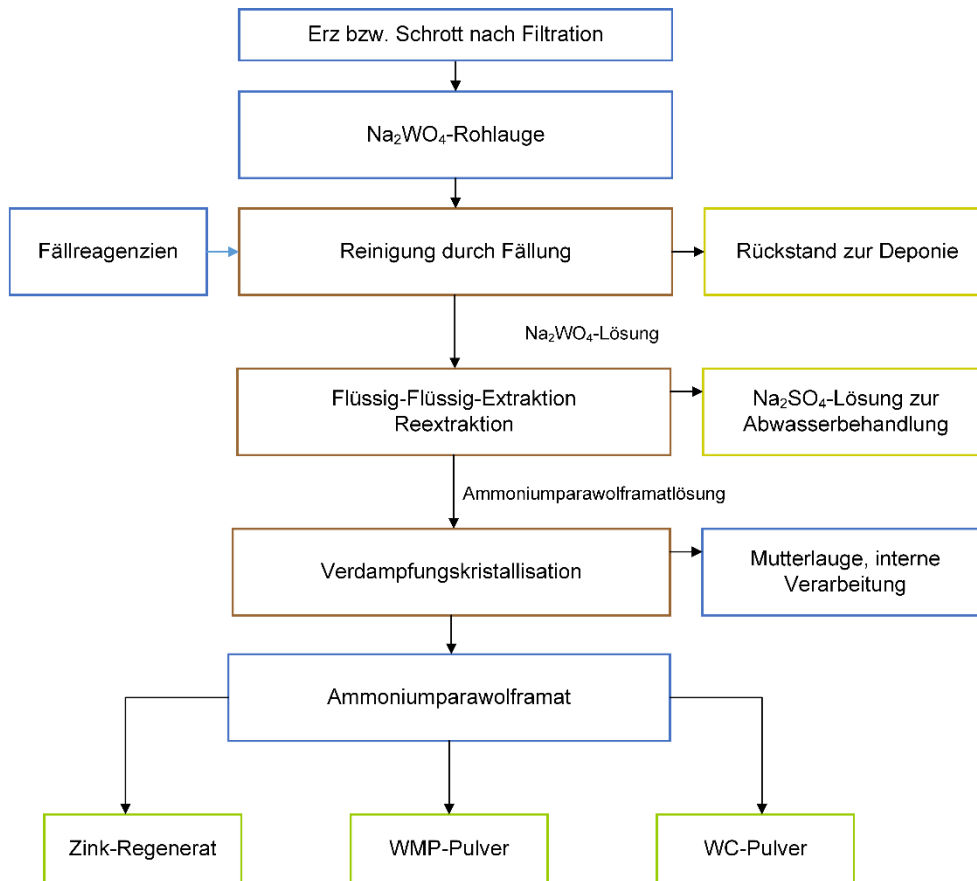


Abbildung 14: Weg von der Rohlauge zu den Wolfram Produkten nach Gille et al. [4]

2.3 Der Zink-Prozess

Dieser direkte Recyclingprozess erfolgt durch die Verarbeitung von möglichst sortenreinem Schrott unter Verwendung von flüssigem und/oder gasförmigem Zink, das mit der Co-Binderphase reagiert, da die Prozesse bei 900–1000 °C ablaufen und somit eine Mischung von beiden Zuständen wahrscheinlich ist. Der Einsatzstoff soll keine Beschichtungen aufweisen. Diese könnten zu Verunreinigungen führen und somit die Qualität der Endprodukte mindern. Bei diesem Recyclingprozess ist keine Raffination möglich. Durch die Reaktion entstehen intermetallische Co-Zn-Phasen. Bei diesen Verbindungen führt dies zu einer Volumszunahme – die Probe bläht sich auf und reißt. Bei Temperaturerhöhung verdampft Zink. Durch Rückführung mittels Vakuumdestillation kann dieses anschließend für weitere Aufschlüsse verwendet werden. Der übrig gebliebene poröse Schwamm durchläuft eine Brechung mit anschließender Mahlung. Des Weiteren erfolgt die Zugabe von neuwertigem Wolframkarbid- und Cobaltpulver. Die Abbildung 15 listet den Prozess im Fließdiagramm strukturiert auf. [4, 7, 20]

Nach dem Aufschluss ist es nötig, das Zink aus dem Recyclingprodukt zu entfernen, da es beim Sintern von den Hartmetallpulvern zu Verunreinigungen im Endprodukt führt. Ein weiterer möglicher Weg neben der Vakuumdestillation besteht hierzu in der Entfernung von Zink und

Cobalt durch eine Behandlung mit einer Salzsäurelösung. Der Rückstand nach einer Waschung beläuft sich auf <0,01 % an Zink und Cobalt. [30, 31]

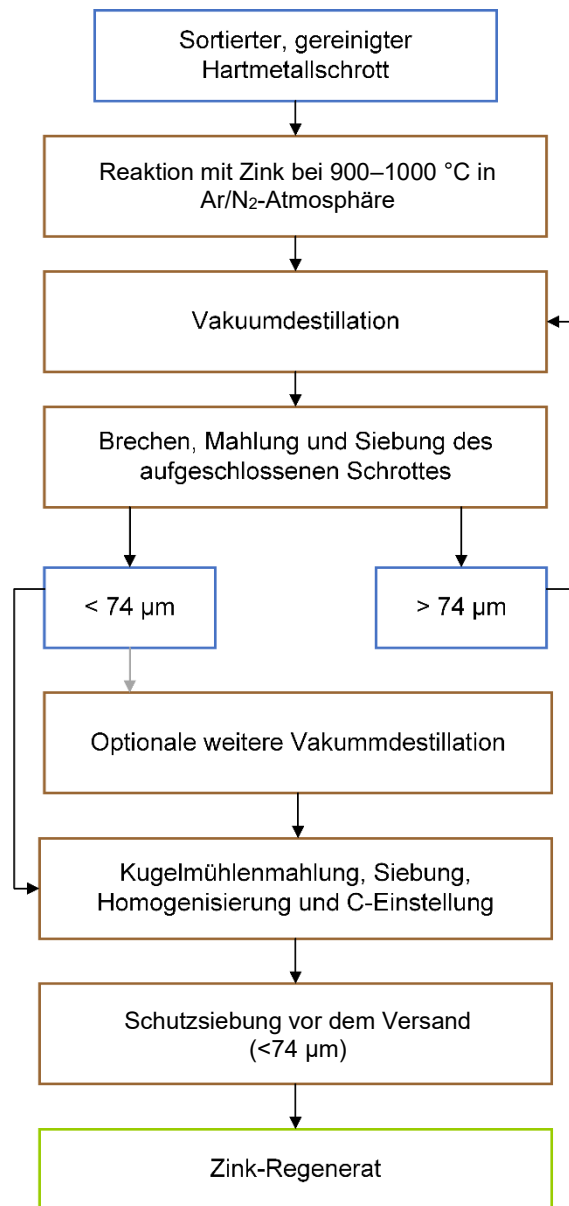


Abbildung 15: Verfahrensschema des Zink-Prozesses nach Ebner et al. [28]

2.3.1 Grundlagen der Technologie

Lösen sich zwei Metalle durch direkten Kontakt, findet Diffusion im Bereich der Kontaktfläche statt. Die Geschwindigkeit der Diffusion ist abhängig von der Temperatur. [32–35]

Des Weiteren ist die Adsorption von Zink-Atomen aus der Flüssig- oder Dampfphase wichtig für die Umsetzung. Die Definition der Adsorption nach Bathen et al. [36] ist die Anlagerung eines Moleküls aus einer gasförmigen oder flüssigen Phase an einen Feststoff. In diesem Fall besteht der Adsorbens aus der Hartmetallprobe und das Adsorptiv aus dem dampfförmigen Zink. [36]

Die unterschiedlichen Aggregatzustände der fluiden Phase haben einen Einfluss auf den Reaktionsprozess. Bei der Gasphasenadsorption finden zwei Vorgänge gleichzeitig statt: Adsorption und Kondensation. Gegenüber der Kondensation weisen Adsorptionsvorgänge zumeist sehr geringe Enthalpien (Wärmetönungen) auf, daher sind weitere meist annähernd isotherme Prozesse, Gasphasenprozesse jedoch nicht. Ein weiterer Unterschied besteht in der höheren Diffusionskonstante von gasförmigen Substanzen. Bei der Druckabhängigkeit verhalten sich die Stoffe sehr unterschiedlich. Bei den dampfförmigen Prozessen spielt diese eine große Rolle, während sie sich bei den flüssigen im Allgemeinen vernachlässigen lässt. [36]

Durch die Behandlung des Hartmetalls mit flüssigem oder dampfförmigem Zink entstehen unterschiedliche intermetallische Phasen zwischen der Co-Binderphase und dem beigefügten Zink. Diese Verbindungen weisen ein höheres Volumen als die Co-Phase auf, welches (wie auch schon in 2.3 erwähnt) eine Aufblähung der Hartmetallstücke nach sich zieht. [28, 37]

Der Aufschluss von wolframhaltigen Cobalt mit Zink führt zu intermetallischen Co-Zn-Phasen, die auch im Phasendiagramm in Abbildung 16 eingezeichnet sind. Durch Variation von Temperatur, Versuchsdauer und des Wolframanteiles entstehen unterschiedliche intermetallische Phasen, bei denen auch die Schichtdicke veränderlich ist. Eine niedrige Temperatur führt zu einer geringeren Schichtdicke, wohingegen diese mit steigendem W-Gehalt zunimmt. Bei genauerer Betrachtung der Elementverteilung erkennt man die Diffusion von Wolfram von der Matrix durch die Co-Zn-Phasen. Es bilden sich angereicherte Gebilde und unterschiedliche Phasen mit verschiedenen Zusammensetzungen. Daraus lässt sich ableiten, dass Zn und die damit verbundenen intermetallischen Phasen keine Löslichkeit für Wolfram aufweisen. [3]

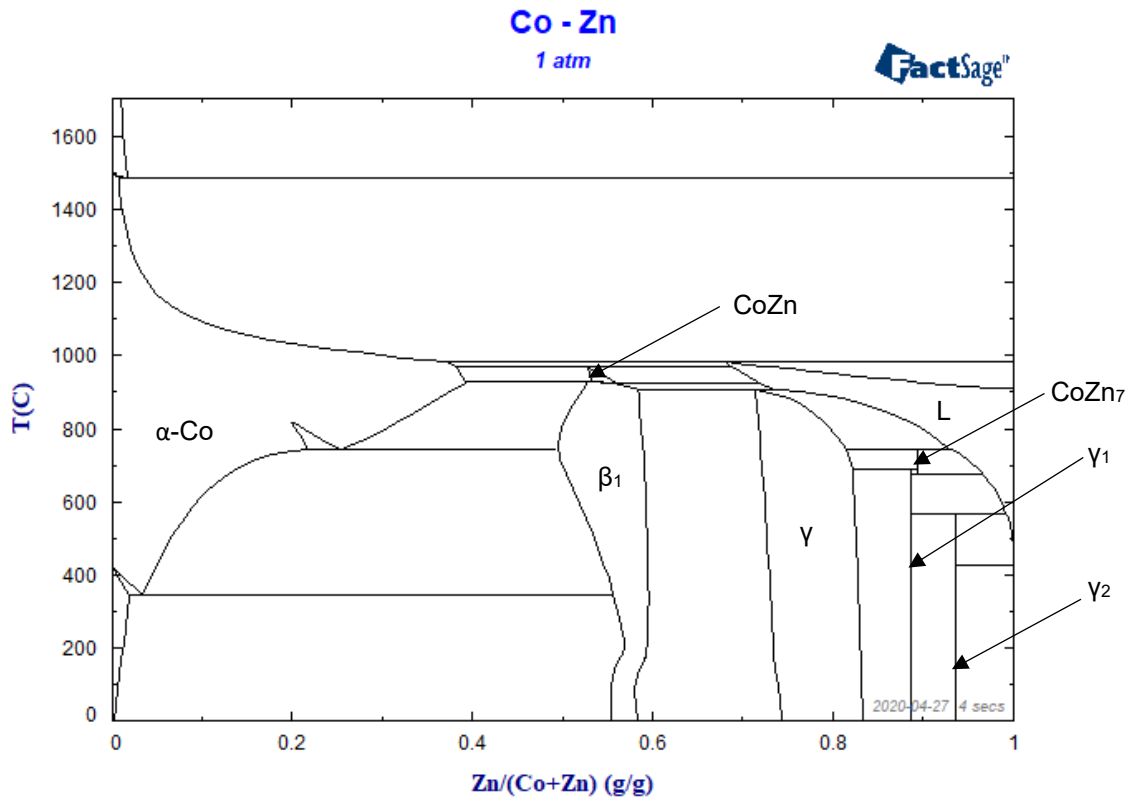


Abbildung 16: Phasendiagramm Co-Zn bei Umgebungsdruck, berechnet mit FactSage 7.2

Neben dem klassischen Zinkprozess (flüssiges Zink) kann die Aufschließung auch mit gasförmigem Zink erfolgen. Die dabei auftretende Diffusion verläuft entlang der Phasengrenzen zwischen Wolframkarbid und Cobalt aber nur zu einem sehr geringen Anteil entlang der Versetzungen im Bindemetall. Die Aktivierungsenergie verhält sich proportional zum Co-Gehalt. [38]

Die Aufnahme des Zinks der festen Hartmetallprobe hängt von mehreren Faktoren ab: [38]

- der Benetzung,
- Diffusionsfähigkeit von Zink im Mischkristall,
- Menge an Wolframkarbid in der Matrix,
- Zinkmenge,
- Temperaturdifferenz zwischen dem gasförmigen Zink und der Probe im Reaktionsgefäß sowie
- der Schmelz- sowie Verdampfungswärme von Zn.

Die Abhängigkeit der Desintegration mit Zink von der Prozesstemperatur- und -dauer ist in Abbildung 17 grafisch dargestellt. Der Parameter X_2 beschreibt die Temperatur und X_1 gibt die Dauer wieder, Y zeigt die Ausbeute. Daraus ist die Zunahme der Ausbeute mit steigender Temperatur und Dauer zu erkennen.

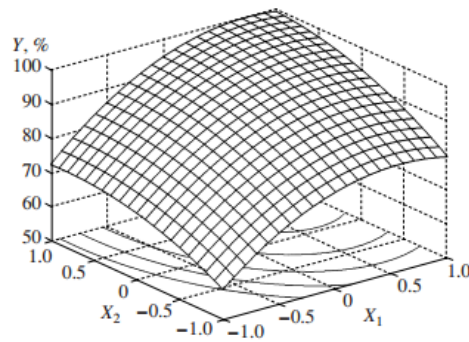


Abbildung 17: Abhängigkeit der Desintegration von gasförmigem Zink mit der Temperatur (X_2) und der Dauer (X_1) [38]

Die Abbildung 18 stellt die intermetallischen Phasen im ternären Diagramm von Cobalt-Zink-Kohlenstoff dar. In der Tabelle zeigen sich die unterschiedlichen Anteile der Komponenten an den einzelnen Phasen. Daraus lässt sich erkennen, dass der Großteil der Phasen nur aus Cobalt und Zink bestehen. Die Beteiligung von Kohlenstoff ist sehr gering. [26]

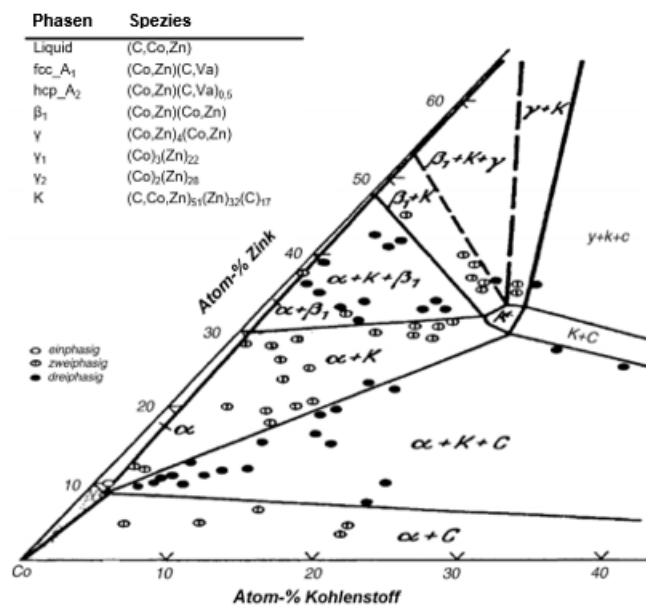


Abbildung 18: Ecke des Dreiphasendiagramms Co-Zn-C bei 850 °C nach Hämäläinen et al. [39]

3 Versuchsaufbau

Für eine statistisch aussagekräftige Untersuchung des Verhaltens einer Hartmetallprobe durch die Reaktion mit dampfförmigen Zink hat die Durchführung einer Versuchsreihe zu erfolgen. Hierfür ist es notwendig, den dafür benötigten Versuchsaufbau zu definieren und die unterschiedlichen Parameter einzustellen.

3.1 Wahl der Parameter

Definierte Vorversuche dienen der Einstellung und Optimierung steuerbarer Größen, um bestmögliche Adaptierungen vornehmen zu können. Die Erläuterung der Auswahl und Auslegung einzelner Komponenten erfolgt in den nächsten Abschnitten.

3.1.1 Reaktionsaggregat

Zu Beginn standen zwei unterschiedliche Öfen zur Auswahl – ein Widerstands- und ein Induktionsofen. Durch die Messung der Temperatur über die Zeit an beiden Aggregaten war es möglich, diese miteinander zu vergleichen. Nach mehreren Versuchen fiel die Wahl auf den Induktionstiegelofen (siehe Abbildung 19), da dieser folgende Vorteile bietet:

- verkürzte Aufheizdauer,
- einfache Steuerung und Temperaturregelung, sowie
- eine gleichmäßige Wärmeübertragung auf das Reaktionsglas.



Abbildung 19: Induktionstiegelofen: Indutherm MU 700 [40]

3.1.2 Reaktionsgefäß

Das Reaktionsglas (siehe Abbildung 20) bestand aus reinem Siliziumoxid mit einem Innendurchmesser von 50 mm und einer Wandstärke von 1,5 mm auf einer Länge von 300 mm. Die Temperaturbeständigkeit beläuft sich auf bis zu 1200 °C [41].

Es reagierte nicht mit dem auftretenden Zinkdampf und war dadurch ideal als Reaktionsgefäß verwendbar. Ein weiterer Vorteil besteht in der Sichtdurchlässigkeit eines Glases. Dadurch war es möglich, den Beginn der Verdampfung des Zinkes zu sehen. Für die Wärmeübertragung war zusätzlich ein Grafitiegel im Einsatz, in dem sich das Glas befand und im Ofen an der dafür vorgesehenen Stelle platziert wurde.



Abbildung 20: Reaktionsglas für den Aufschluss mit gasförmigem Zink

Des Weiteren erfolgte die Erprobung unterschiedlicher Temperaturen und Drücke. Die ersten Versuchen fanden mit einem angelegten Vakuum statt, welches sich schnell als problematisch herausstellte. Die dafür benötigte Pumpe zog das dampfförmige Zink zu schnell ab und somit blieb keine Zeit für die Reaktion mit der Hartmetallprobe. Aus diesem Grund fiel die Wahl auf atmosphärische Umgebung im Reaktionsgefäß, dafür musste ständig mit Gas gespült werden – die nähere Beschreibung erfolgt im Kapitel 3.1.4. Der nächste Schritt bestand in der Wahl des Behälters für das feste Zink. Dafür fanden Tests mit Grafit- und Stahlriegel statt (siehe Abbildung 21). Ersterer hatte durch seine Porosität zu viel Sauerstoff ins System eingebracht, der mit dem dampfförmigen Zink sofort zu Zinkoxid reagierte. Somit blieb kein gasförmiges Zink für die Reaktion übrig. Die große Masse des Stahlriegels und die unterschiedliche Wärmeübertragung auf das Glas zeigten die Probleme mit diesem Reservoir auf. Zusätzlich kann auch eine Reaktion zwischen Zink und Stahl ablaufen, welche die Ergebnisse verfälschen würde.



Abbildung 21: Darstellung der unterschiedlichen Tiegel
links: Grafitiegel; rechts: Stahlriegel

3.1.3 Aufhängung

Anschließend folgte die Auswahl der Anbringung der Probe im Reaktionsglas und die Abdichtung des Prozesses. Die Anforderungen der Platzierung der Probe beliefen sich auf eine möglichst große Reaktionsfläche und eine einfache Modifizierung zur Einstellung unterschiedlicher Probentemperaturen sowie Variation der Versuchsbedingungen. Die Wahl fiel auf einen Thermoelementdraht, der direkt an der Probenoberfläche durch Punktschweißen befestigt wurde und dabei gleichzeitig die Temperatur des Hartmetalls misst. Weiters ermöglichte dies durch die Länge der Aufhängung die Temperatur einzustellen. Darunter ist zu verstehen, dass durch die unterschiedliche vertikale Position der Probe im Reaktionsglas verschiedene Temperaturbereiche genutzt werden. In tieferen Lagen tritt eine höhere Temperatur auf als weiter oben, entfernter vom Grafittegel. Der Draht führt durch eine Bohrung in einem Edelstahldeckel, der gleichzeitig zur Abdichtung des Glases dient. Da sehr hohe Temperaturen im Reaktionsraum herrschen (bis 840 °C an der Probe) kam als Schutzmechanismus eine gebaute „Schaukel“ als Probenauffangbereich zum Einsatz. Diese sollte den funktionierenden Versuchsaufbau gewährleisten, falls die Punktschweißung nicht ausreichend wäre.

Zusätzlich befindet sich im Deckel ein Überdruckventil, das den aufsteigenden Zinkdampf und den Gasfluss steuert. Dies Ventil ist sehr einfach ausgeführt. Ein Schlauch wird am Deckel befestigt und in ein Flüssigkeitsbecken gegeben. Fließt ein Gas durch die Leitung lässt sich dies durch aufsteigende Blasen in der Flüssigkeit erkennen. Gleichzeitig verhindert die Flüssigkeit das Rückfließen von Sauerstoff in das Probengefäß.

3.1.4 Gasspülung

Die Vermeidung von Sauerstoff im Reaktionsgefäß benötigte einen stetigen Gasfluss. Dies erfolgt durch eine Spülung mit Argon, das eine höhere Dichte als Sauerstoff aufweist. [42] Somit bestand die Atmosphäre im Reaktionsglas aus Argon ohne Sauerstoff. Die Auslegung des Volumenstrom soll folgende Kriterien erfüllen:

- ausreichende Menge, um den Sauerstoff aus den Reaktionsraum zu verdrängen,
 - geringstmögliche Menge, um die Probe durch den Gasfluss nicht zu kühlen und das gasförmige Zink nicht aus den Probenraum zu spülen.
-
- Berechnung des Gasvolumenstroms

Die abgelesene Gasmenge des verwendeten Schwebekörper-Durchflussmessers beträgt etwa 30 l/h Ammoniak. Hierzu muss eine Umrechnung auf Argon erfolgen. Dies findet nach den Gleichungen (1) und (2) statt und die dafür benötigten Größen sind in Tabelle 4 angegeben. Der Massenstrom ergibt sich aus dem Volumenstrom multipliziert mit der Dichte

des Gases. Da dieser konstant bleibt, folgt über die Dichte die Rückrechnung auf die Durchflussmenge von Argon mit den Gleichungen (3)–(5).

Tabelle 4: Daten für die Umrechnung der Spülgase [42]

Spülgas	Dichte [kg/Nm ³]
Argon	1,78
Ammoniak	0,77

$$\dot{m}_G = \dot{V}_G \cdot \rho_G \quad (1)$$

$$\dot{m}_G = \text{konst.} \quad (2)$$

\dot{m}_G Massedurchfluss eines Gases [kg/h]

\dot{V}_G Volumendurchfluss eines Gases [l/h]

ρ_G Dichtes des Gases [kg/m³]

$$\dot{m}_{\text{NH}_3} = \dot{V}_{\text{NH}_3} \cdot \rho_{\text{NH}_3} = 30 \cdot 0,77 = 23,1 \text{ kg/h} \quad (3)$$

$$\dot{m}_{\text{NH}_3} = \dot{m}_{\text{Ar}} = 23,1 \text{ kg/h} \quad (4)$$

$$\dot{V}_{\text{Ar}} = \frac{\dot{m}_{\text{Ar}}}{\rho_{\text{Ar}}} = \frac{23,1}{1,78} = 12,98 \text{ l/h} \quad (5)$$

3.2 Skizze des Versuchsaufbaus

Durch die unterschiedlichen Vorversuche und den daraus entstandenen Optimierungen ergibt sich ein einfacher und funktionierender Versuchsaufbau. Die Abbildung 22 skizziert diesen grafisch und zeigt die darin enthaltenden Objekte. Die Spülung mit Argon erfolgt durch eine Gasleitung, die über den Deckel direkt in das Reaktionsgefäß führt. Die Probe ist an einem Thermoelementdraht angeschweißt und höhenverstellbar. Durch die Variation der Höhenlage sind die vorgegebenen Temperaturbereiche einstellbar. Das feste Zink am Glasboden verdampft und das gebildete Gas reagiert mit der hängenden Probe. Ein Überdruckventil vermeidet einen zu hohen Dampfdruck und das Vorhandensein von Sauerstoff im Gefäß während der Reaktion. Ein Grafittiegel sorgt für die Wärmeübertragung vom Induktionsofen auf das Reaktionsgefäß. Die Messung einzelner Temperaturen ist wichtig für die Steuerung und Auswertung der Versuche. Die Wahl fiel auf folgende Punkte zur Temperaturmessung: An der Probe, im flüssigen und später dampfförmigen Zink und an der Glasaußenseite, die auch

die Ofentemperatur angibt. Somit lässt sich der Prozess steuern. Bei jedem einzelnen Versuch beläuft sich die Temperatur des Ofens auf 1000 °C. Durch die unterschiedliche Höhenlage der Probe ändert sich deren Oberflächentemperatur.

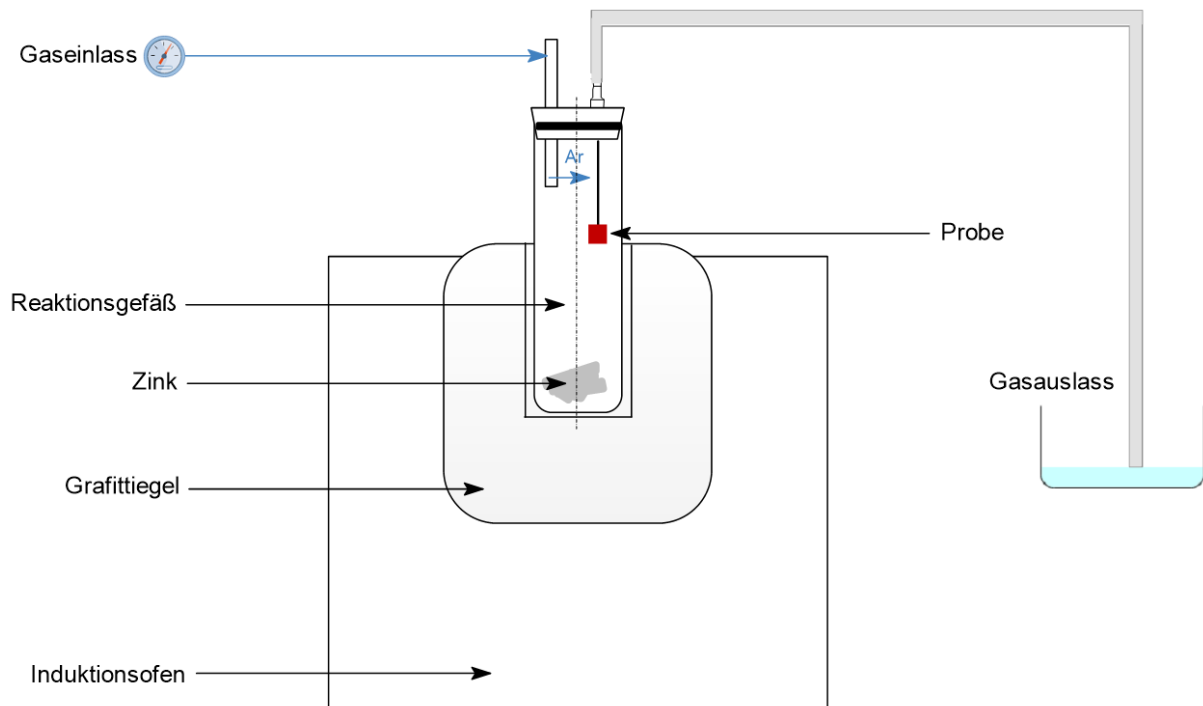


Abbildung 22: Schematische Skizze des Versuchsaufbaus

Durch die Fertigstellung des Versuchsaufbaus war es möglich, für die verschiedenen Einflussgrößen jeweils drei Werte auszuwählen. Die dazugehörigen Daten finden sich in Tabelle 5 wieder. Die Versuche finden bei drei unterschiedlichen Temperaturen und Haltedauern statt.

Tabelle 5: Finale Festlegung der Einflussgrößen

Temperatur [°C]	Dauer [min]	Zn:Co [-]	Co-Gehalt [Massen-%]	WC [µm]
520	30	5,208	9	1
680	75	9,375	12	3
840	120	13,542	15	5

4 Versuchsreihe

Die Bestimmung der Ausbeute und die anschließende Analyse der Proben mit Hilfe des Auflicht- sowie Rasterelektronenmikroskops benötigt die Durchführung einer Versuchsreihe. Hierfür erfolgt ein Aufschluss einer Hartmetallprobe mit dampfförmigen Zink unter Argon-Atmosphäre. Der detaillierte Aufbau dieser Versuche ist in Kapitel 3 näher erläutert.

Der Versuchsplan umfasst 29 Experimente, die sich in:

- Temperatur,
- Dauer,
- Co-Gehalt,
- Zn:Co-Verhältnis sowie
- der WC-Korngröße unterscheiden.

Das Ziel der Versuchsreihe beinhaltet den Rückschluss auf die Einflussstärke der einzelnen Faktoren. Die Auswertung der zuvor berechneten Ausbeuten erfolgt mit einem Statistikprogramm (Modde 12). Des Weiteren findet die Bestimmung des Verhaltens von Zink in diesem Reaktionsprozess statt.

Die Auswahl der zu differenzierenden Parameter führt zur Erstellung des Versuchsplanes. Das Statistikprogramm „Modde 12“ liefert die Reihenfolge und Anzahl der benötigten Experimente, damit statistisch aussagekräftige Ergebnisse erzielt werden. In Abbildung 23 ist die Anordnung der Versuche zu sehen. Die blauen Kreise stellen die tatsächlich durchgeführten Tests dar. In der Mitte des Parameterraumes befinden sich die Zentrumsversuche (rote Bereiche), die die Reproduzierbarkeit wiedergeben sollen. Sie finden unter identen Bedingungen statt. Auf den Achsen sind die Faktoren Temperatur, Co-Gehalt und Korngröße aufgetragen.

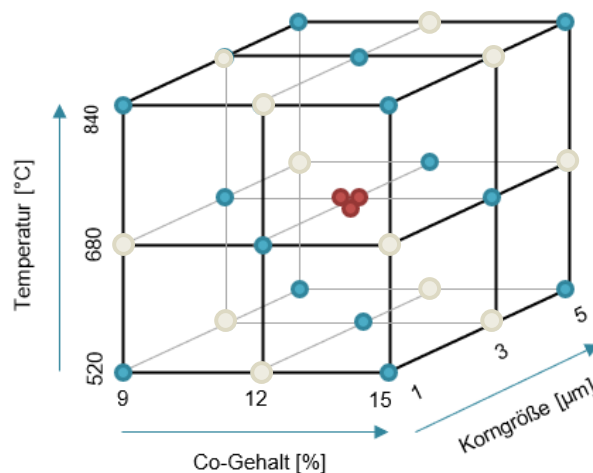


Abbildung 23: Grafische Darstellung der gewählten Parameterkombinationen in den Experimenten

Durch die Variation der fünf Einflussgrößen entstehen resultierend 29 Experimente. In der folgenden Tabelle 6 sind die einzelnen Daten der Versuchsreihe mit den jeweiligen Parametern eingetragen. Die verwendeten Proben sowie die Vorbereitungsschritte für die Durchführung dieser Untersuchungen ist in den nächsten Absätzen näher erläutert.

Tabelle 6: Parameter für die Versuchsreihe, festgesetzt aus den Vorversuchen

Versuch	Temperatur [°C]	Dauer [min]	Zn:Co [-]	Co-Anteil [Massen-%]	WC [µm]
N1	520	30	5,208	9	5
N2	840	30	5,208	9	1
N3	520	120	5,208	9	1
N4	840	120	5,208	9	5
N5	520	30	13,542	9	1
N6	840	30	13,542	9	5
N7	520	120	13,542	9	5
N8	840	120	13,542	9	1
N9	520	30	5,208	15	1
N10	840	30	5,208	15	5
N11	520	120	5,208	15	5
N12	840	120	5,208	15	1
N13	520	30	13,542	15	5
N14	840	30	13,542	15	1
N15	520	120	13,542	15	1
N16	840	120	13,542	15	5
N17	520	75	9,375	12	3
N18	840	75	9,375	12	3
N19	680	30	9,375	12	3
N20	680	120	9,375	12	3
N21	680	75	5,208	12	3
N22	680	75	13,542	12	3
N23	680	75	9,375	9	3
N24	680	75	9,375	15	3
N25	680	75	9,375	12	1
N26	680	75	9,375	12	5
N27	680	75	9,375	12	3
N28	680	75	9,375	12	3
N29	680	75	9,375	12	3

4.1 Probenbeschreibung

Zur Verfügung stehen neun Hartmetallproben, die sich im Co-Gehalt und der Wolframkarbid-Korngröße unterscheiden. Zur Vereinfachung erfolgt die Unterteilung in Fein (F), Mittel (M) und

Grob (C). Die Abbildung 24 zeigt diese Proben, die Abmessungen sind annähernd ident und die Geometrie annähernd würfelförmig mit einer mittleren Kantenlänge von ungefähr 12 mm. Der Cobalt-Gehalt variiert zwischen 9, 12 und 15 Massen-% und die dazugehörige Korngröße des Wolframkarbids liegt bei einer feinen Probe bei ungefähr 1 μm , bei der mittleren Größe bei 3 μm und eine Korngröße von 5 μm weisen die größten Hartmetallproben auf.

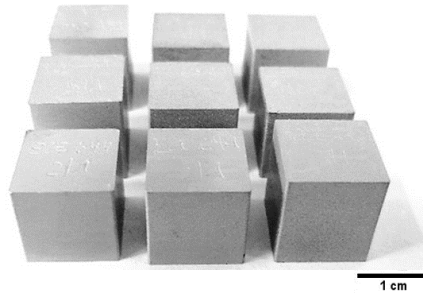


Abbildung 24: Ausgangszustand der Proben

Die einzelnen Lichtmikroskop-Aufnahmen der jeweiligen Matrixstruktur sind in Tabelle 7 dargestellt. Die Korngröße nimmt zeilenartig von oben nach unten hin ab. Dies lässt sich auch eindeutig an den Bildern erkennen. Die angegebene Probenbezeichnung (ECE xxx) ist eine vorgegebene Nummer der Herstellfirma.

Tabelle 7: Matrixaufnahmen der verwendeten Proben, aufgenommen im LIM1

	9 % Co	12 % Co	15 % Co
C	<p>ECE 646</p>	<p>ECE 650</p>	<p>ECE 653</p>
M	<p>ECE 739</p>	<p>ECE 740</p>	<p>ECE 741</p>
F	<p>ECE 644</p>	<p>ECE 649</p>	<p>ECE 652</p>

4.2 Probenpräparation

Für die Durchführung der Experimente sind zunächst die einzelnen Komponenten vorzubereiten. Der dazu gehörige Versuchsaufbau ist im vorigen Kapitel 3 näher beschrieben und in Abbildung 22 skizziert. Die Vorbereitung umfasst mehrere Schritte:

- Berechnung und Verwiegung der Zinkmasse,
 - Vermessung der Proben sowie
 - die Erstellung der Aufhängung.
- Berechnung der Einwaage von Zink

Zur Ermittlung der einzuwiegenden Zinkmenge dient die Masse der Hartmetallprobe als Referenz. Mit der Gleichung (6) lässt sich die Masse des Zinkes bestimmen. Hierzu ist das Zn:Co-Verhältnis des Experimentes (laut Versuchsplan) mit dem jeweiligen dazugehörigen Co-Gehalt und der Masse der HM-Probe zu multiplizieren.

$$m_{\text{Zn}} = m_{\text{HM}} \cdot (\text{Zn} : \text{Co}) \cdot \frac{\text{Co-Anteil}}{100 \%} \quad (6)$$

Beispielhaft für den Versuch N1 führt die Gleichung (7) die benötigte Zinkmasse an.

$$m_{\text{Zn}} = 35,533 \cdot 5,208 \cdot \frac{9}{100} = 16,655 \text{ g} \quad (7)$$

m_{Zn} Masse an einzuwiegenden Zink [g]
 m_{HM} Masse der Hartmetall-Probe [g]
 Zn:Co Verhältnis aus Zink zu Cobalt [-]
 Co-Anteil Anteil an Cobalt in der Hartmetallprobe [Massen-%]

Die Tabelle 12 im Anhang zeigt die Reihenfolge der Versuche mit den berechneten und eingewogenen Werten. Die Differenz beschreibt den prozentuellen Unterschied der Ist-Masse bezogen auf die Soll-Masse und gibt somit den Einwiegefehler wieder (Gleichung (8)–(9)).

$$\text{Differenz}_x = \frac{(\text{Ist-Masse} - \text{Soll-Masse})}{\text{Soll-Masse}} \cdot 100 \% \quad (8)$$

$$\text{Differenz}_{\text{N1}} = \frac{(16,658 - 16,655)}{16,655} \cdot 100 \% = 0,02 \% \quad (9)$$

Differenz_x Prozentuelle Abweichung der eingewogenen zur berechneten Masse [%]
 Ist-Masse Tatsächlich eingewogene Masse [g]
 Soll-Masse Berechnete Masse, entspricht m_{Zn} [g]

- Vermessung der Probe

Die Abbildung 25 skizziert zur Veranschaulichung der Messmethode die Aufhängung der Probe mit den dazugehörigen Abmessungen. Als Länge ist die Seitenlänge der Probe an der Unterseite definiert und die Höhe beschreibt das Maß der Seitenkante rechtwinkling darauf.

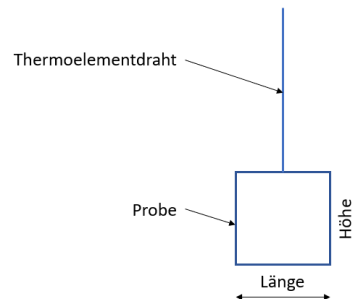


Abbildung 25: Skizze zur Veranschaulichung der Abmessungen der Probe

- Aufhängung der Probe

Die Aufhängung erfolgt mit Hilfe eines Thermoelementdrahts. Die inerten Eigenschaften dieses Drahtes ermöglichen es, dass keine Reaktion zwischen der Aufhängung und dem Zink stattfindet. Die Befestigung des Drahtes an der Probe findet durch eine stoffschlüssige Verbindung statt. Der Draht wird mittels Punktschweißung an der Probe befestigt. Wie zuvor in Kapitel 3 erwähnt, hat dies den zusätzlichen Vorteil in der Messung der Temperatur direkt an der Probenoberfläche.

4.3 Durchführung der Versuche

Der Ablauf der Versuche beginnt bei Vorbereitung der Komponenten, gefolgt vom eigentlichen Reaktionsprozess und endet mit der Probenbearbeitung, zu der Schneiden, Schleifen und Polieren zählen. Die Einstellung der einzelnen Parameter ist für die korrekte Durchführung der Versuche wichtig. Zu diesen zählen auch die kontinuierliche Gasspülung, die konstante Temperatur und die Messung der Versuchsdauer. Sind alle Faktoren gegeben, können die Experimente stattfinden.

Im Zuge der Versuchsdurchführung zeigten sich unterschiedliche Beobachtungen der einzelnen Durchgänge. Diese sind im folgenden Abschnitt näher beschrieben.

- Beobachtungen während der Versuche

Der Verdampfungspunkt von reinem Zink beträgt bei Umgebungsdruck 907 °C . Es ließ sich jedoch beobachten, dass das Zink schon bei etwa 700 °C leicht zu verdampfen beginnt, da Zink unterhalb des Siedepunktes einen signifikanten Partialdruck aufweist, welcher mit der Temperatur kontinuierlich steigt und bei 907 °C eine Atmosphäre erreicht [43]. Dies macht sich bemerkbar, indem das Glas gräulich beschlägt. Bei fortschreitender Dauer befindet sich immer mehr gasförmiges Zink im Glasinneren und somit ist nach einer gewissen Zeit (ungefähr 30 min) das Glas gänzlich beschlagen.

Der auftretende Zinkdampf und der damit verbundene steigende Dampfdruck wird auch eindeutig erkennbar. Da es nicht möglich war den Reaktionsraum gasdicht zu gestalten, tritt über den Deckel teilweise Zn-Dampf aus, wodurch es zu einem Verlust von Zink kommt. Dies ermöglichte außerdem auch den Eintritt von Sauerstoff, weshalb mit Argon-Gas gespült werden musste. Da der Volumenstrom steigt, wenn das Zink verdampft, ist es nötig, die Argon-Durchflussmenge im Laufe der Versuchsdauer immer wieder anzupassen. Der Gasauslass erfolgt über eine Leitung in ein Wasserbecken. Durch einfache Beobachtung der Bläschenstärke in diesem erfolgt die Kontrolle und Einstellung der Spülleistung.

Die weitere Durchführung der Versuchsreihe beschäftigt sich mit der Nachbehandlung der Proben und der Auswertung. Der Versuchsaufbau (vgl. mit Abbildung 22 in Abschnitt 3.2) liefert unterschiedliche Ausbeuten in Abhängigkeit von den Einflussgrößen. Durch die Veränderung der Lage der Probe können verschiedene Temperaturbereiche zur Anwendung kommen. Bei hoher Ausbeute bläht sich die Probe während des Aufschlusses auf und nimmt an Masse durch das adsorbierte Zink zu. Die Ecken reißen auf und das Volumen der Probe expandiert. In Abbildung 26 ist eine Probe nach der Durchführung dargestellt. Die aufgerissenen Kanten und die Volumszunahme sind eindeutig erkennbar.

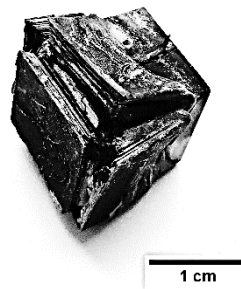


Abbildung 26: Beispielhafte Probe nach der Desintegration – Versuch N8

Die reagierten Proben durchlaufen mehrere Bearbeitungsschritte:

- Warmeinbetten unter Druck,
- Schneiden mit einer Diamantscheibe auf einer Trennmaschine,
- Schleifen,
- Polieren sowie
- Ätzen.

Die Abbildung 27 stellt eine geschliffene und polierte Probe dar. Es ist mit freiem Auge eine Veränderung zur Ursprungsform identifizierbar. Für die Bestimmung der genauen Geometrieänderung erfolgt die Begutachtung mit einem Auflichtmikroskop.

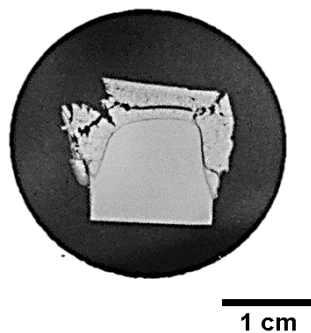


Abbildung 27: Geschliffene und polierte Warmeinbettprobe – Versuch N8

Eine Aufnahme der polierten sowie geätzten Probe liefert die Möglichkeit zur Untersuchung der Ausbeute. Die Abbildung 28 beinhaltet beispielhaft für einen Versuch das Übersichtsbild. Erstellt man (wie auf der rechten Seite eingezeichnet) entlang der unreaktierten Fläche eine Kontur, lässt sich deren Größe und daraus mit Hilfe von den Gleichungen (10)–(13) die Ausbeute ermitteln. Die Übersichtsbilder aller Proben finden sich im Anhang.

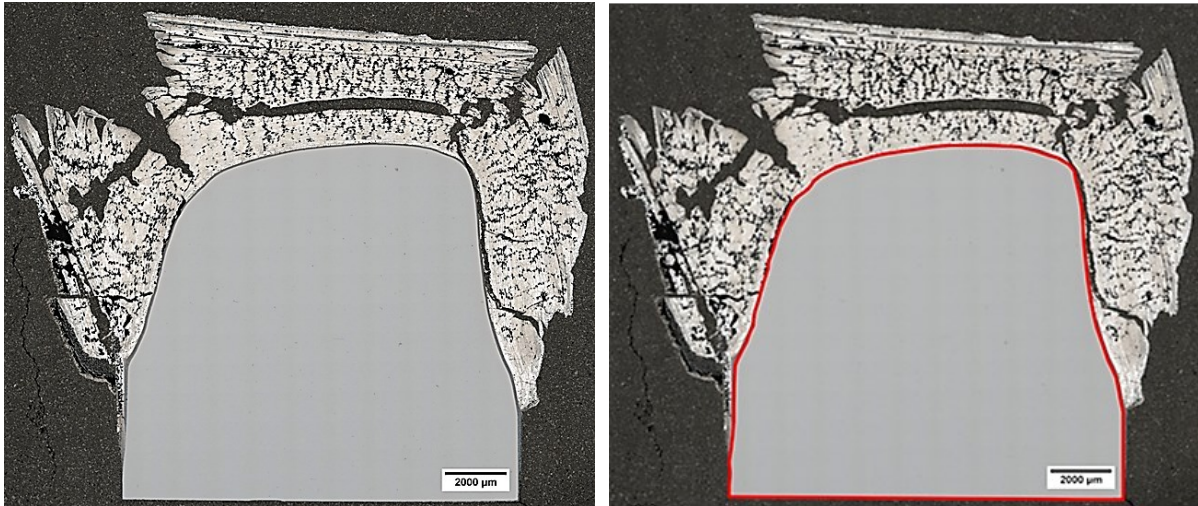


Abbildung 28: Auflichtmikroskopaufnahmen der Probe N8 nach der Reaktion
links: Fläche der unbeeinflussten Probe; rechts: Kontur der unbeeinflussten Probenfläche

4.3.1 Berechnung der Ausbeute

Die Auswertung der Ausbeute erfolgt über das Verhältnis der unbeeinflussten Probenfläche vor und nach der Reaktion. Erstere wird mit der Formel (10) berechnet. Die dazu gehörigen Längen und Höhen sind in Tabelle 8 angeführt. Zur Veranschaulichung zeigt Abbildung 25 die Abmessungen der Probe.

$$A_{\text{unreagiert}} = \text{Länge} \cdot \text{Höhe} \quad (10)$$

$$\text{Ausbeute}_x = \left(1 - \frac{A_{\text{nachher}}}{A_{\text{vorher}}} \right) \cdot 100 \% \quad (11)$$

Länge Länge der quaderförmigen Probe [mm]

Höhe Höhe der quaderförmigen Probe [mm]

Ausbeute_x Ergebnis der Flächenverhältnisse [%]

A_{nachher} Fläche der unbeeinflussten Probe nach der Reaktion [mm²]

A_{vorher} Fläche der unbeeinflussten Probe vor der Reaktion [mm²]

Die Berechnung der Ausbeute erfolgt beispielhaft für die Probe N8 mit Gleichung (13). Die unbeeinflusste Fläche nach der Reaktion lässt sich durch die gezeichnete Kontur (wie in Abbildung 28 dargestellt) ablesen und ist für alle Proben in Tabelle 8 eingetragen.

$$A_{\text{unreagiert}_{N8}} = 12,89 \cdot 12,83 = 165,38 \text{ mm}^2 \quad (12)$$

$$\text{Ausbeute}_{N8} = \left(1 - \frac{124,89}{165,38} \right) \cdot 100 \% = 24,48 \% \quad (13)$$

Tabelle 8: Abmessungen der Proben

Versuch	Länge [mm]	Höhe [mm]	Unbeeinflusste Fläche	
			Vorher [mm ²]	Nachher [mm ²]
N1	13,17	13,91	183,47	183,36
N2	12,93	13,13	169,77	156,22
N3	12,90	12,80	165,12	156,44
N4	13,27	14,21	188,57	176,78
N5	12,93	13,14	169,90	163,33
N6	13,14	14,78	172,79	169,92
N7	13,22	14,07	186,00	184,47
N8	12,89	12,83	165,38	124,89
N9	12,91	14,50	187,20	179,96
N10	13,25	13,10	173,58	147,71
N11	13,29	13,19	175,30	172,52
N12	12,91	14,77	190,68	158,57
N13	13,03	13,11	170,82	156,27
N14	13,02	13,74	178,89	150,55
N15	12,92	15,08	194,83	151,13
N16	13,28	13,38	177,69	148,03
N17	8,11	10,30	83,53	81,59
N18	13,16	13,03	171,47	149,09
N19	13,06	12,81	167,30	151,27
N20	13,21	13,38	176,75	138,59
N21	13,09	12,93	169,25	159,12
N22	13,17	13,06	172,00	142,85
N23	13,33	14,45	192,62	172,76
N24	13,08	12,64	165,33	133,10
N25	13,14	13,03	171,21	136,19
N26	13,30	13,61	181,01	148,08
N27	13,03	12,77	166,39	128,95
N28	13,12	13,06	171,34	145,83
N29	13,14	13,09	172,00	141,06

In der folgenden Tabelle 9 ist die ermittelte Ausbeute eingetragen. Der Bereich liegt zwischen 0,06 und 24,48 %. Die Daten der Tabelle lassen erkennen, dass die größte Ausbeute bei der höchsten Proben temperatur und hohem Zinkeinsatz zustande kommt. Die genaue Auswertung der einzelnen Versuche erfolgt in den nachfolgenden Kapiteln.

Tabelle 9: Versuchsplan mit ermittelter Ausbeute

Versuch	Temperatur [°C]	Dauer [min]	Zn:Co [-]	Co-Anteil [Massen-%]	WC [µm]	Ausbeute [%]
N1	520	30	5,208	9	5	0,06
N2	840	30	5,208	9	1	7,98
N3	520	120	5,208	9	1	5,26
N4	840	120	5,208	9	5	6,25
N5	520	30	13,542	9	1	3,87
N6	840	30	13,542	9	5	1,66
N7	520	120	13,542	9	5	0,83
N8	840	120	13,542	9	1	24,48
N9	520	30	5,208	15	1	3,87
N10	840	30	5,208	15	5	14,90
N11	520	120	5,208	15	5	1,58
N12	840	120	5,208	15	1	16,84
N13	520	30	13,542	15	5	8,52
N14	840	30	13,542	15	1	15,84
N15	520	120	13,542	15	1	22,43
N16	840	120	13,542	15	5	16,69
N17	520	75	9,375	12	3	2,33
N18	840	75	9,375	12	3	13,06
N19	680	30	9,375	12	3	9,58
N20	680	120	9,375	12	3	21,59
N21	680	75	5,208	12	3	5,99
N22	680	75	13,542	12	3	16,95
N23	680	75	9,375	9	3	10,31
N24	680	75	9,375	15	3	19,49
N25	680	75	9,375	12	1	20,46
N26	680	75	9,375	12	5	18,19
N27	680	75	9,375	12	3	22,50
N28	680	75	9,375	12	3	14,89
N29	680	75	9,375	12	3	17,99

4.3.2 Temperaturverläufe

Die gemessenen Temperaturen der einzelnen Versuche garantieren reproduzierbare Ergebnisse. In der folgenden Abbildung 29 sind beispielhaft drei Versuche und die dazugehörigen Messpunkte dargestellt. Im linken oberen Diagramm a) ist das Experiment mit der geringsten Temperatur und der kürzesten Haltedauer abgebildet. Es folgen mittlere Temperatur und Haltedauer für b), sowie die höchste Temperatur und längste Dauer in der Darstellung c). Es lässt sich erkennen, dass die Proben­temperatur (grüne Linie) beim niedrigsten Sollwert relativ konstant bleibt. Zum Vergleich dazu fällt sie bei hoher Temperatur

stark ab. Die Ofentemperatur schwankt bei allen Versuchen gleichbleibend um den Wert von 1000 °C. Die Messwerte des Zinkes sinken konstant, sind jedoch mit Vorbehalt zu betrachten, da diese Messung nur ungenaue Werte angibt, weil das Thermoelement zuerst ins flüssige Zink eintaucht, welches dann verdampft. Die strichlierte Linie gibt den Sollwert der Proben temperatur wieder.

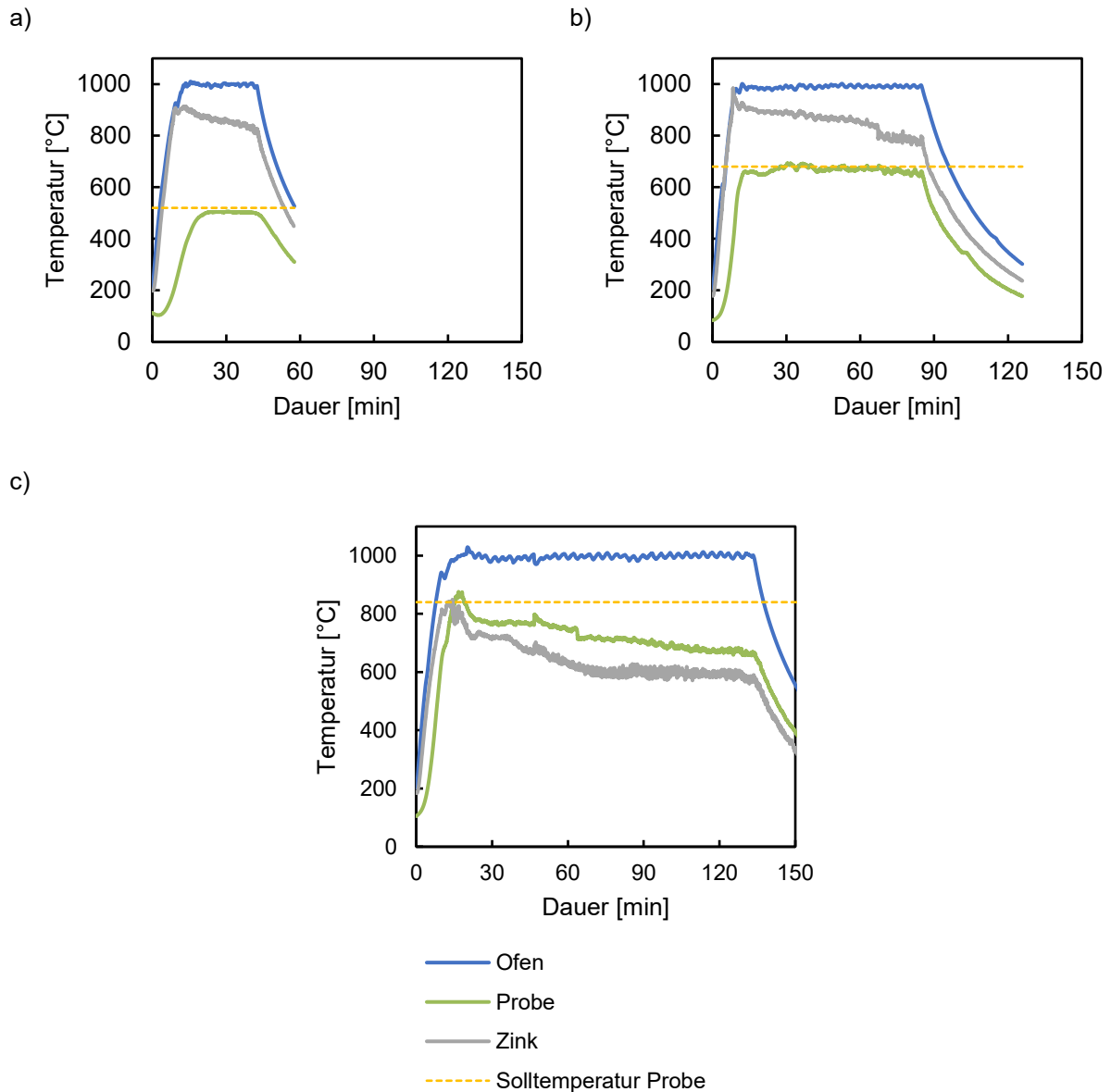


Abbildung 29: Temperaturverläufe der Versuchsreihe: a) Solltemperatur der Probe bei 520 °C und einer Haltedauer von 30 min b) Solltemperatur der Probe bei 680 °C und einer Haltedauer von 75 min c) Solltemperatur der Probe bei 840 °C und einer Haltedauer von 120 min

4.3.3 Bestimmung der intermetallischen Phasen

Für die Auswertung der Versuchsreihe sind die Verteilung und Zusammensetzungen der intermetallischen Phasen zu erfassen. Die dazu benötigte Analyse erfolgt mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops. Die Ermittlung der Verteilung der Elemente und deren Gehalte

in den jeweiligen Phasen lässt sich über Konzentrationsprofile und Spektren durchführen. Die Verteilung ermöglicht es zusätzlich eine Aussage über die Löslichkeit der Stoffe in der Struktur zu treffen. Mit Hilfe des Phasendiagrammes kann anhand der Konzentrationen von Zink und Cobalt sowie der Temperatur und des Druckes die intermetallische Phase bestimmt werden. Je nach Temperatur haben die einzelnen Verbindungen eine unterschiedliche Zusammensetzung. Durch die spektrale Messung (EDX) ist es möglich, die Änderungen der Phasenzusammensetzungen in einem Bereich von der unbeeinflussten Probe bis zum Probenrand zu messen. Diese gibt die Änderung der Gehalte von Cobalt und Zink in dem vorliegenden Betrachtungsbereich wieder sowie die genaue Verteilung der Elemente innerhalb eines Gebietes und somit kann auf die vorherrschenden intermetallischen Phasen rückgeschlossen werden. In Abbildung 30

Abbildung 30 ist beispielhaft eine Aufnahme mit dem Rasterelektronenmikroskop dargestellt, das die angewandte Messmethode und Analyse zeigt. Durch einzelne Punktmessungen lassen sich die Zusammensetzungen der Phasen eindeutig mit der EDX-Analyse bestimmen. Die plattenartigen Gebilde (siehe Abbildung 30) stellen unterschiedliche intermetallische Phasen dar. Die leicht gepunktete Fläche zwischen diesen zeigt die Ausbildung der Flüssig-Phase (L). Mit weiteren Messungen wird auf die gesamte Zusammensetzung der Probe rückgeschlossen und dadurch auf die Phasenänderungen eingegangen. Somit sind die einzelnen Phasen von dem unreaktierten Kern der Probe bis hin zum Probenrand bestimmbar. Die genaue Analyse dieser Bereiche erfolgt in den Kapiteln 5.2.1–5.2.3.

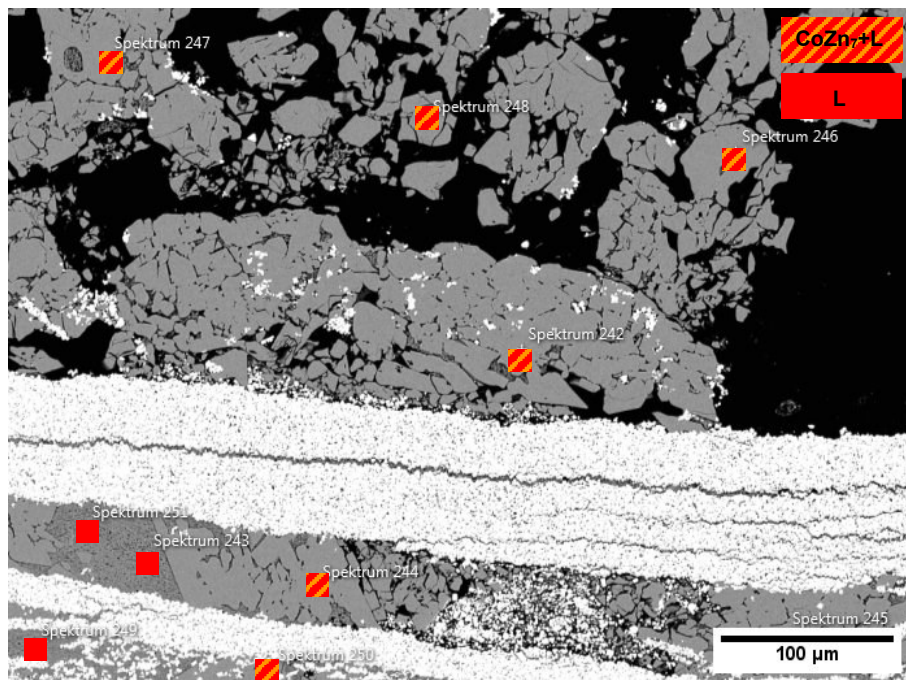


Abbildung 30: Intermetallische Phasen einer Probe bei mittlerer Temperatur (680 °C) und mittlerer Haltedauer (75 min) sowie einem Zn:Co-Verhältnis von 9,375 mit Phasenzusammensetzung – Versuch N25

Für die Verifizierung der räumlichen Anordnung der jeweiligen Phasen und der Löslichkeit der einzelnen Elemente in den unterschiedlichen Phasen erfolgt eine Analyse der Elementverteilung durch das Rasterelektronenmikroskop. Diese Auswertungsmethode gibt die Lage der einzelnen Komponenten an. Die Abbildung 31 stellt eine beispielhafte Verteilung dar, wobei sich links oben das Ausgangsbild befindet. Grün zeigt sich die Lage des Wolframs. Blaue Farbe stellt das Zink dar und in Rot ist die Cobalt-Anordnung zu erkennen. In der unbeeinflussten Probe (obere Bildhälfte) zeigen sich nur Wolfram und Cobalt. Die intermetallischen Phasen bestehen aus Zink und Cobalt, wobei sich darin Wolfram nicht löst. Es ist für die Auswertung wichtig zu wissen, dass keine Löslichkeit von Wolfram vorliegt und dass kein Wolfram in die Co-Zn-Phasen diffundiert. Zudem weist diese Analyse auf die regelmäßige Verteilung des Cobalts in der Probenmatrix hin.

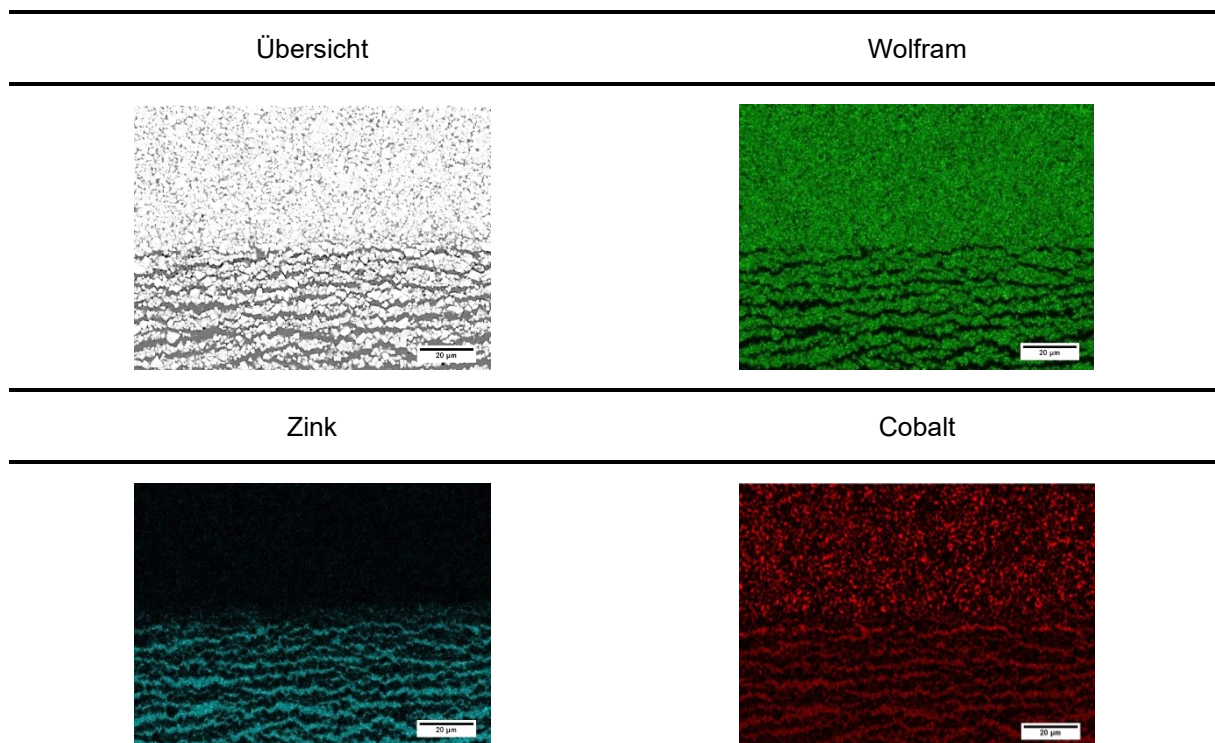


Abbildung 31: Beispielhafte Elementverteilung von Wolfram, Zink und Cobalt bei Versuch N8

Des Weiteren kann durch die aufgenommenen Punkt- und Flächenspektren die Verteilung der Elemente quantifiziert werden. Die erhaltenen Massen-% der Elemente ermöglichen über eine Excel-Berechnung (der ein Phasendiagramm zugrunde liegt) die Zuordnung der jeweiligen intermetallischen Phasen.

5 Ergebnisse

Die Auswertung und Interpretation der in Kapitel 4.3.1 berechneten Ausbeuten und in der Tabelle 9 dazu eingetragenen Daten findet nachfolgend statt, beginnend mit der Analyse unter Verwendung des Statistikprogrammes „Modde 12“. Daraus lassen sich die Einflüsse der verwendeten Parameter auf die Ausbeute nachvollziehen. Des Weiteren schließt die grafische Darstellung und Untersuchung der Auflichtmikroskop (LIMI)-Aufnahmen sowie der Rasterelektronenmikroskop (REM)-Bilder an.

5.1 Auswertung der Ausbeute

Die Analyse des Aufschlusses der Probe und die dadurch erzielte Ausbeute findet im folgenden Kapitel statt. Die veränderlichen Größen der Versuchsreihe sind:

- WC-Korngröße,
- Zeit,
- Temperatur,
- Co-Gehalt sowie
- Zn:Co-Verhältnis.

Die Übersicht der dazu erstellten Diagramme und die dazugehörigen Daten sind im Anhang in Abbildung 45 zu finden. Die Reproduzierbarkeit liegt bei 97,5 %. In den folgenden drei Abbildungen 32–34 sind die Bereiche der höchsten Ausbeuten für das jeweilige Zn:Co-Verhältnis dargestellt. Es wird nur jener Ausschnitt der Diagramme angegeben, bei dem die höchste Ausbeute auftritt. Der gesamte Bereich ist im Anhang in Abbildung 46 gezeigt. Aus der ersten Grafik lässt sich ablesen, dass bei niedrigerem Zn-Einsatz die beste Ausbeute bei hoher Temperatur (840 °C), langer Haltedauer (120 min), geringem Co-Gehalt (9 %) und einer niedrigen Korngröße des Wolframkarbids entsteht, dies entspricht dem roten Bereich, wobei hier die Ausbeute bei etwa 25 % liegt.

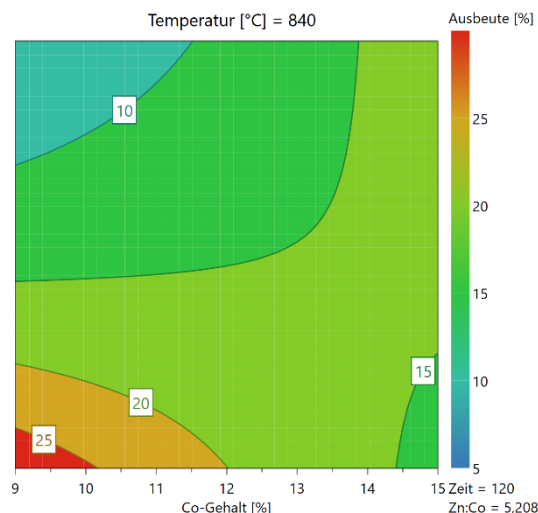


Abbildung 32: Ausschnitt des Konturdiagrammes für ein Zn:Co-Verhältnis von 5,208 und einer Haltedauer von 120 min bei 840 °C

Für ein mittleres Zn:Co-Verhältnis resultiert aus einer Kombination von mittlerer Temperatur (680 °C), langer Dauer sowie auch einer kleinen Korngröße bei geringem Co-Gehalt die höchste Ausbeute. Unter diesen Bedingungen sind theoretisch hochgerechnete Werte von bis zu 40 % möglich.

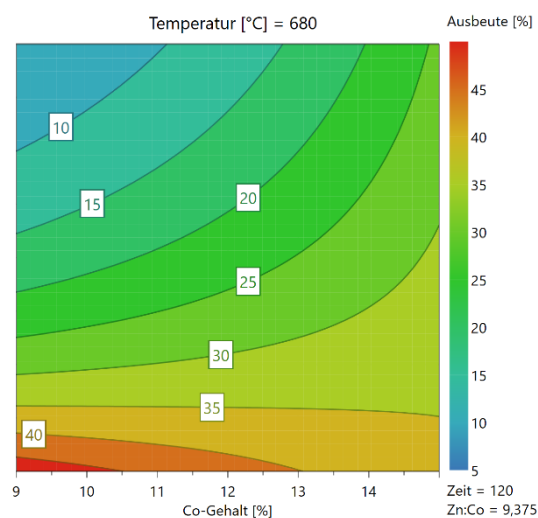


Abbildung 33: Ausschnitt des Konturdiagrammes für ein Zn:Co-Verhältnis von 9,375 und einer Haltedauer von 120 min bei 680 °C

Beim höchstmöglichen Zn-Einsatz entsteht die maximale Ausbeute auch bei kleinster Korngröße des WC, längster Haltedauer sowie mittlerer Temperatur, gekennzeichnet durch den kleinen roten Bereich in der linken unteren Ecke des Diagrammes in der Mitte. Bei diesen Parametern lässt sich die höchstmöglich statistisch erfasste Ausbeute von 45 % theoretisch generieren.

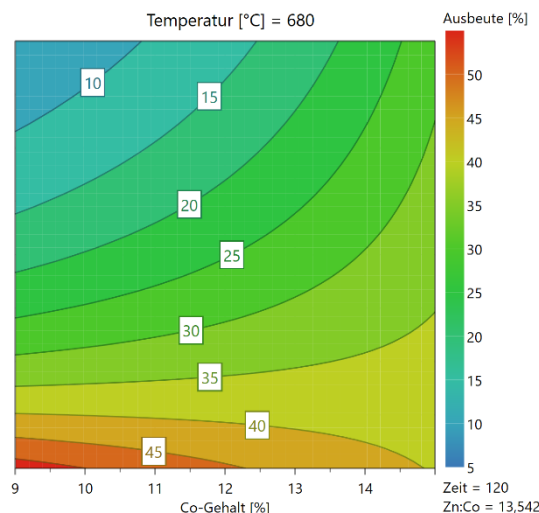


Abbildung 34: Ausschnitt des Konturdiagrammes für ein Zn:Co-Verhältnis von 13,542 und einer Haltedauer von 120 min bei 680 °C

Für die genaue Bestimmung des Einflusses der einzelnen Faktoren (siehe Aufzählung unter 5.1) liefern die Abbildungen 35 und 36 nähere Informationen. Diese zeigen die Wirkung der jeweiligen Parameter auf die durch den Reaktionsprozess erhaltene Ausbeute. In den einzelnen Diagrammen der beiden Grafiken wird jeweils ein Parameter variiert, während die anderen konstant auf einem Referenzwert gehalten werden. Dieser als „Setpoint“ bezeichnete Punkt liegt in der ersten Darstellung (Abbildung 35) beim jeweiligen Mittelwert des betreffenden Parameters und in der zweiten bei dem Wert für die maximale Ausbeute. Der weiße Bereich stellt das Konfidenzintervall dar und die Kurve gibt die Wirkung der Parameter auf die Ausbeute wieder. Bei Vergleichen der beiden Abbildungen ist erkennbar, dass diese bei allen Faktoren die gleiche Tendenz aufweist, mit Ausnahme des Co-Gehalts. Die Ausbeute sinkt mit steigender Korngröße, sie erhöht sich mit anhaltender Dauer nahezu linear. Bei der Temperatur kommt es im Bereich zwischen 700–740 °C zu einem Maximum, dieses tritt auch bei einem Zn:Co-Verhältnis von ungefähr einem Faktor von 12 auf.

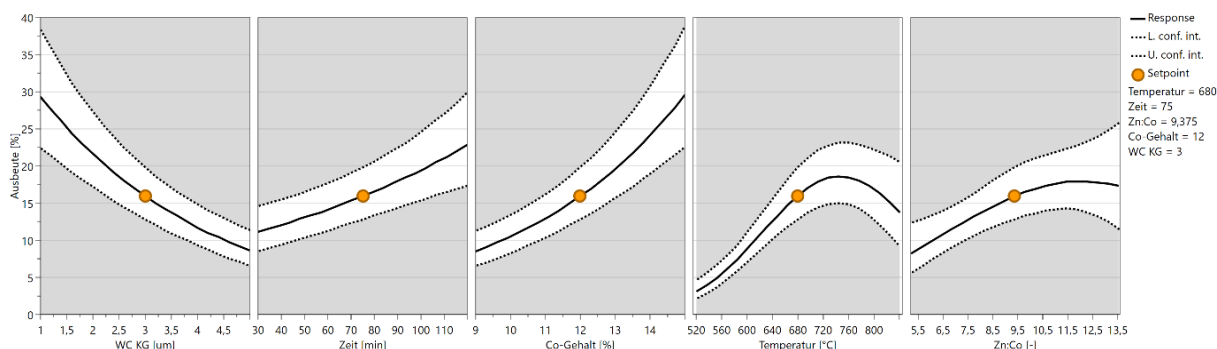


Abbildung 35: Einfluss der Parameter auf die Ausbeute ausgehend von einem Referenzpunkt mit mittleren Einstellungen der Faktoren, berechnet mit Modde 12

Wechselwirkungen der einzelnen Parameter untereinander erklären, warum in den beiden Abbildungen 35 und 36 ein unterschiedlicher Trend für den Co-Gehalt vorliegt, weil sich dadurch die Wirkungen der jeweiligen Faktoren durch Änderungen bei den Werten für andere verschieben.

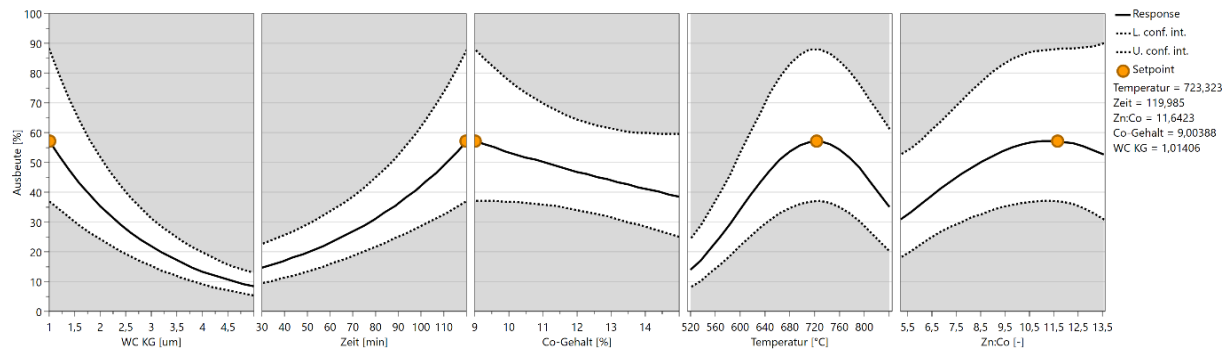


Abbildung 36: Einfluss der Parameter auf die Ausbeute ausgehend von dem Referenzpunkt mit der maximal erzielbaren Ausbeute, berechnet mit Modde 12

5.2 Phasenzusammensetzungen und Verteilungen der Elemente

Lichtmikroskop-Aufnahmen schaffen einen Überblicks von allen Proben und deren Reaktionsverhalten. Die Reaktionsfläche ist bei diesen Bildern eindeutig erkennbar, sowie auch einzelne Phasen und Schichtbildungen. Für die Bestimmung der Phasenzusammensetzungen sind die Proben mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops zu untersuchen. Anhand des berechneten Co-Zn-Phasendiagrammes (siehe Abbildung 37) lassen sich die Stabilitätsbereiche der einzelnen Phasen bestimmen. Die eingezeichneten farbigen Flächen im Diagramm zeigen jene Bereiche, in denen im Gleichgewicht nur jeweils eine einzige Phase stabil ist. Auf der Abszisse sind die Elemente Co und Zn aufgetragen.

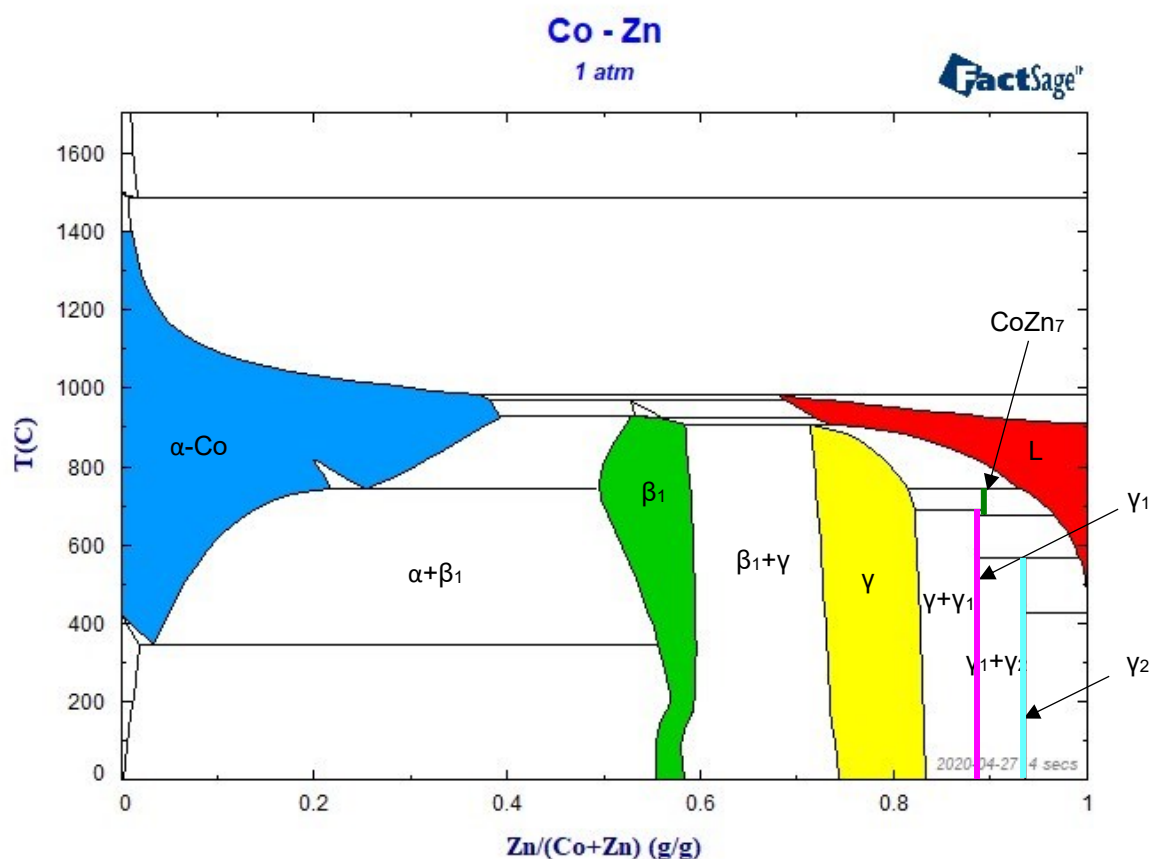


Abbildung 37: Phasendiagramm Co-Zn mit unterschiedlichen intermetallischen Phasen, berechnet mit FactSage 7.2

Bei den drei gewählten Temperaturen (520, 680 und 840 °C) können unterschiedliche Verbindungen existieren. Die Phasen, welche bei der Auswertung der einzelnen Versuche auftreten, sind in Tabelle 10 eingetragen. Diese zeigt die theoretisch möglich vorkommenden Phasen anhand des Zweistoffsystems im Vergleich zu den gemessenen Phasen in den Proben. Die jeweils beobachteten Schichten können sowohl aus einer einzelnen Verbindung

oder aus zwei sich im Gleichgewicht befindlichen Phasen bestehen. Der geringe Unterschied im Zink-Gehalt der CoZn_7 - und der γ_1 -Phase hat für die EDX-Analyse Bedeutung, da bei der Analyse eine eindeutige Unterscheidung dieser beiden Phasen möglicherweise schwer durchführbar ist. L beschreibt den Flüssig-Anteil, die eine Mischung aus Zink und Anteilen von Cobalt darstellt.

Tabelle 10: Auftretende Phasen im System Co-Zn, eingeteilt in Temperaturzonen

Temperaturzone [°C]	Anhand des Phasendiagrammes theoretisch mögliche Phasen	Aus den Versuchen gemessene Phasen
520	α -Co	
	β_1	γ_1
	γ	γ_2
	γ_1	β_1
	γ_2	L
	L	
680	α -Co	
	β_1	γ
	γ	γ_1
	γ_1	CoZn_7
	CoZn_7	L
	L	
840	α -Co	α -Co
	β_1	β_1
	γ	γ
	L	L

Die folgenden Abbildungen 38 und 39 zeigen Ausschnitte der reagierten Proben an der linken Ecke. Bei der ersten Darstellung lassen sich der Schichtaufbau und das Infiltrieren des Zinkes erkennen. Die Ecken brechen auf und das Zink wandert in Richtung Matrix. Zusätzlich sind die unterschiedlichen Schichten und Phasen ersichtlich. Gebiete, die weiß erscheinen bestehen aus Zn mit etwas gelöstem Cobalt. Die Wolframkarbide sind als graue bzw. dunkelgraue Bereiche zu sehen. Die Regelmäßigkeit der Aufspaltung und das Aufplatzen der Ecken treten in dieser Abbildung eindeutig hervor. Zwischen den Karbidkörnern befinden sich immer wieder intermetallische Co-Zn-Phasen, die sich in ihrer Konzentration ändern. Die Bestimmung der genauen Zusammensetzung der einzelnen Verbindungen erfolgt mit dem Rasterelektronenmikroskop.

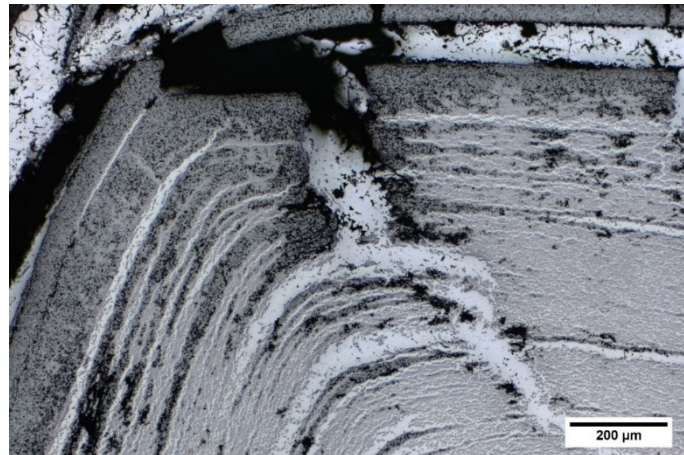


Abbildung 38: Schichtaufbau an der Ecke – Versuch N14

Die Abbildung 39 zeigt die Schichten in einer höheren Vergrößerung. Die einzelnen Bereiche mit den zwischenliegenden intermetallischen Phasen sind hier besser erkennbar. Auffällig ist zudem die Regelmäßigkeit der einzelnen Lagen.

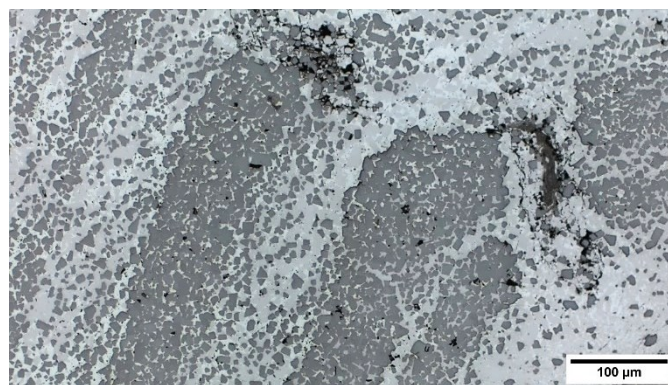


Abbildung 39: Schichtaufbau der Phasen – Versuch N13

5.2.1 Niedrige Prozesstemperatur (520 °C)

Die einzelnen Versuche bei niedriger Prozesstemperatur führen zu unterschiedlichen Ergebnissen. Zum Teil reagierten diese Proben aufgrund der geringen Temperatur lediglich in geringem Ausmaß mit der Zinkphase. Eine längere Versuchsdauer ermöglicht das Reaktionsvermögen zu vergrößern und dadurch eine höhere Ausbeute und somit einen größeren Anteil an reagierter Probe zu generieren. Die dominierenden Phasen dieser Versuche sind die γ_1 - sowie die γ_2 -Phase. Zwischen diesen stellt sich immer wieder die Flüssig-Phase (L) ein. Das Aussehen dieser Gebilde erscheint plattenförmig. Zusätzlich findet sich im Bereich des Flüssig-Anteils häufig reines Zink. Am Probenrand ist mehr Zink und bei der vorherrschenden Phase nur mehr geringe Gehalte an Cobalt vorhanden.

Die Abbildung 40 zeigt, beispielhaft für alle durchgeführten Versuche mit einer Proben temperatur von 520 °C, die unterschiedliche Ausprägung der Phasen von der

unbeeinflussten Zone bis hin zum Probenrand. Die weiteren Analysen dieser Untersuchungen bei niedriger Prozesstemperatur sind im Anhang in Tabelle 22 angeführt. Direkt nach der unbeeinflussten Probe stellt sich die γ_2 - neben der Flüssig-Phase ein, der Zink-Gehalt liegt in diesem Bereich zwischen 94 und 99 %. An das Zwei-Phasen-Gebiet schließt der Flüssig-Anteil an, wobei der Zn-Gehalt hier bei 100 % liegt. Der Rand der reagierten Probe zeigt wiederum das Vorhandensein der gleichen Phasen wie direkt an der unbeeinflussten Probe. Zusätzlich ist die Aufspaltung der Wolframkarbid-Körner durch das Eintreten des Zinkes in Form von dunkeln Partikeln in dieser Aufnahme erkennbar.

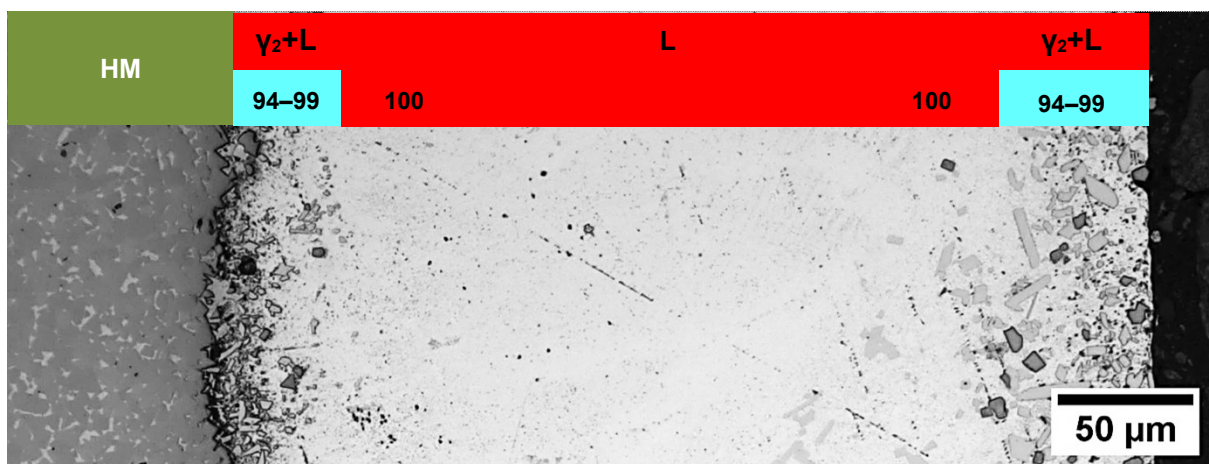


Abbildung 40: Änderung der Phasen vom unbeeinflussten Probeninneren bis zum Rand bei niedriger Temperatur (520 °C), langer Haltedauer (120 min) und einem großen Zn:Co-Verhältnis (13,542), die Zahlen in den Balken geben den Zn-Gehalt an – Versuch N7

5.2.2 Mittlere Prozesstemperatur (680 °C)

Die nächste Gruppe der Versuchsproben wurde während der Reaktion auf 680 °C, der mittleren der drei gewählten Temperaturen, untersucht. Die Kombination der einfachen Versuchsdurchführung (z. B. keine Probleme mit der Aufhängung) mit der annehmbar erzeugten Ausbeute führt bei diesen Proben zu sehr guten Ergebnissen. Am häufigsten liegt unter diesen Bedingungen die CoZn_7 -Phase vor. Die Abbildung 41 stellt eine Probe mit mittlerer Temperatur dar. Der signifikanteste Unterschied zu jenen bei niedriger Prozesstemperatur (Abbildung 40) liegt in der stärkeren Verteilung der Wolframkarbid-Körner. Deren Aufspaltung ist am Rand der reagierten Probe gering. Die WC-Körner liegen im unbeeinflussten Hartmetall bereits eng aneinander. Die Bildung einzelner Körner intermetallischer Phasen führt zur möglichen Ausprägung lamellarer Strukturen, wodurch wechselweise WC-Korn-arme und -reiche Schichten entstehen können.

Zudem zeigt sich das gleichzeitige Auftreten der γ - mit der γ_1 -Phase direkt an der Kante der unbeeinflussten Probe, der Gehalt an Zn liegt in diesem Bereich bei 83–88 %. Durch die unterschiedlichen Schichten kommen vermutlich mehrere Phasen vor. Es stellt sich bei allen

Proben dieser Temperatur die CoZn_7 - neben der Flüssig-Phase ein. Da die CoZn_7 -Phase im Zweistoffsystem sehr nahe neben der γ_1 -Phase liegt, besteht auch die Möglichkeit, dass die γ_1 -Phase hier vorliegen kann. Die Unterscheidung dieser beiden Phasen ist mittels EDX-Messung aufgrund ähnlicher Zusammensetzung schwierig darstellbar. Der Trend der Zunahme des Zn-Gehaltes in Richtung Probenrand tritt auch bei diesen Proben auf. Der Zn-Gehalt im Bereich der Koexistenz der CoZn_7 - und der L-Phase ändert sich nur sehr gering von 92,4 auf 93,8 %. Großflächige weiße Bereiche ohne Co-Zn-Phasen stellen sich nicht ein. Am Probenrand erfolgt die vermehrte Bildung von schwarzen Löchern, die auf ein Verdampfen des Zinkes an dieser Stelle deuten.

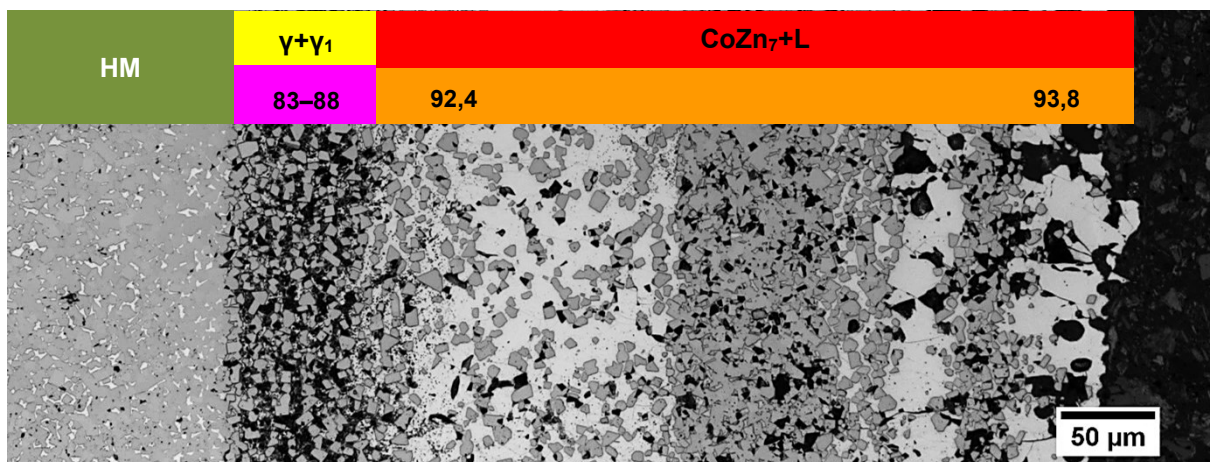


Abbildung 41: Änderung der Phasen vom unbeeinflussten Probeninneren bis zum Rand bei mittlerer Temperatur (680 °C), langer Haltedauer (120 min) und einem mittleren Zn:Co-Verhältnis (9,375), die Zahlen in den Balken geben den Zn-Gehalt an – Versuch N20

5.2.3 Hohe Prozesstemperatur (840 °C)

Die letzte Gruppe der Proben stellen die Versuche bei einer Temperatur von 840 °C dar. In Abschnitt 5.1 erfolgte die Auswertung der Ausbeute. Bei der höchsten Temperatur werden die größten Aufschlussraten bei den unterschiedlichen Experimenten erreicht, jedoch liegen durch diese auch die schwierigsten Bedingungen für die Versuchsführung vor (z. B. Probleme mit der Aufhängung). Dies lässt sich durch die damit bewirkte hohe Reaktivität nicht nur hinsichtlich des Hartmetalls, sondern auch der Lötstelle erklären. Die hohe Temperatur führt zu einer sehr guten Reaktion, jedoch auch zu einem bedeutenden Dampfdruck des Zinkes – Löcher können entstehen, wie durch die schwarzen Bereiche erkennbar ist (Abbildung 42). Im Vergleich zu Abbildung 41 verdampfte viel mehr Zink. Die Abbildung 42 zeigt zusätzlich die Verteilung der unterschiedlichen Phasen. Direkt an die unbeeinflusste Probe folgt die γ -Phase. Deren Zn-Gehalt liegt zwischen 76 und 86 %. Die Zunahme des Zink-Gehaltes zeigt das Vorhandensein der Flüssig-Phase in Richtung Probenrand. Die Änderung des Zink-Gehaltes in der gebildeten Schicht von der unbeeinflussten Probe bis hin zum Rand ist bei den

Versuchen mit hoher Temperatur am größten. Dies bestätigen auch die Daten in den Balken. Die Änderung des Zn-Gehaltes beläuft sich auf 9,8 %.

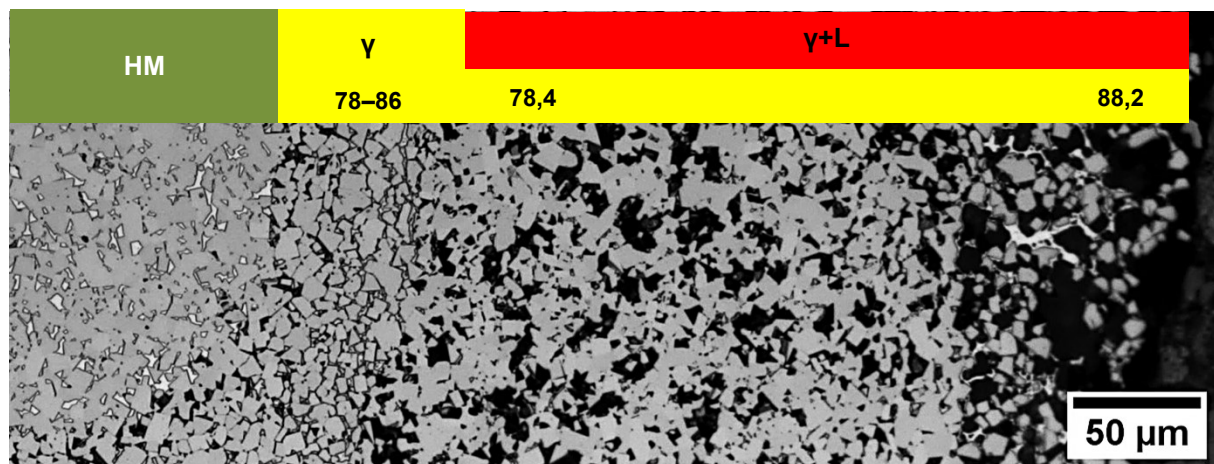


Abbildung 42: Änderung der Phasen vom unbeeinflussten Probeninneren bis zum Rand bei hoher Temperatur (840 °C), langer Haltedauer und einem niedrigen Zn:Co-Verhältnis (5,208), die Zahlen in den Balken geben den Zn-Gehalt an – Versuch N4

Die vorherrschenden Phasen bei diesem Temperaturbereich sind die γ - und die Flüssig-Phase. Je näher der Blick in Richtung Probenrand führt, desto weiter verteilt sind die Karbide. Vereinzelt treten bei diesen Proben unterschiedliche Phasen wie β_1 und γ auf. Die Außenseite ist, wie bei den anderen Temperaturbereichen auch, geprägt von der Flüssig-Phase (L). Ein weiterer Aspekt dieser Proben besteht in der eindeutigen Erkennung des Infiltrierens des Zink von außen nach innen. Zur Veranschaulichung dieses Phänomens dient Abbildung 43. Der obere Bereich der Aufnahme liegt nahe am Probenrand und der untere knapp vor der unbeeinflussten Zone des Hartmetalls. Durch die Bestimmung der Konzentrationen der Elemente mit Hilfe von EDX-Analysen lässt sich die Änderung der Verteilung erkennen. Im inneren Bereich tritt die γ -Phase auf in Kombination mit der L-Phase auf. Letztere besitzt einen höheren Gehalt an Cobalt als die Flüssig-Phase (L) nahe des Randes. Die Infiltrierung zeigt sich besonders gut und oft genau an den Ecken der Proben. Durch das Aufreißen der Probe muss das Zink nicht mehr durch die äußeren Probenbereiche diffundieren, sondern kann direkt in Gasform zum reagierten Kern vordringen. Von außen tritt das Zink ein und von innen wird Cobalt nachgeliefert, somit bildet sich ein Gradient aus. Dieser führt dazu, dass der Aufschluss schneller und mit höherer Ausbeute erfolgt.

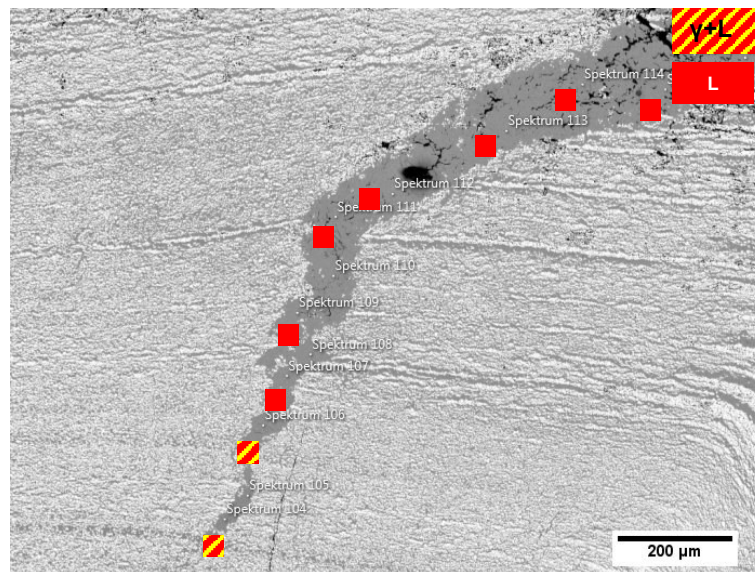
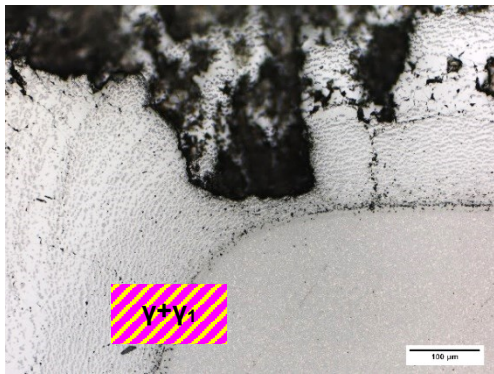


Abbildung 43: Infiltrierung des Zinkes vom Rand in Richtung unreaktiertem Kern – Versuch N14

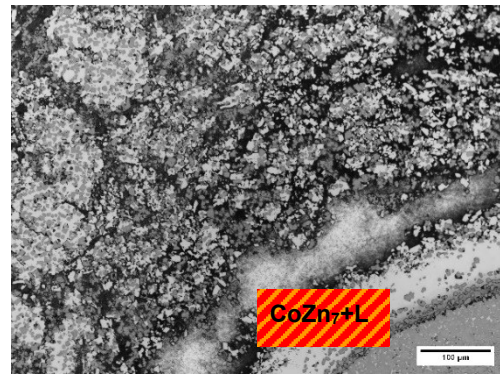
5.2.4 Verhalten an den Kanten der Proben

Im Rahmen der Auswertung der einzelnen Versuche traten Bereiche entlang der Proben hervor, die, je nach Prozesstemperatur, aus anderen Co-Zn-Phasen bestehen. Die Aufnahmen der Abbildung 44 zeigen die unterschiedlichen Ausprägungen dieser Zone. Bei niedriger Temperatur (520 °C) stellt sich die γ - neben der γ_1 -Phase ein. Durch die Erhöhung der Temperatur auf 680 °C erscheint die CoZn_7 -Phase mit gleichzeitigem Auftreten der L-Phase. Bei noch höherer Temperatur bleibt nur der Flüssig-Anteil (L) stabil. Die Bestimmung der intermetallischen Phasen in diesem Bereich kann durch eine EDX-Analyse mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops erfolgen. Die Stärke der Schicht steigt bei höherer Temperatur. In der ersten Aufnahme lässt sich die Randschicht nur sehr schwach erkennen, in dieser liegen die Wolframkarbid-Körner nahezu gleichmäßig vor. Bei der nächsten Aufnahme (b) ist die Schicht stärker ausgeprägt und der Anteil der Körner nimmt ab. Es sind nur vereinzelt Karbide zwischen der intermetallischen Phase vorhanden. Die Randzone der höchsten Temperatur grenzt sich klar von den anderen Bereichen ab und enthält viele Karbidkörner. Die Verdrängung der Wolframteile in Richtung Probenoberfläche kann hier sehr deutlich erkannt werden.

a)



b)



c)

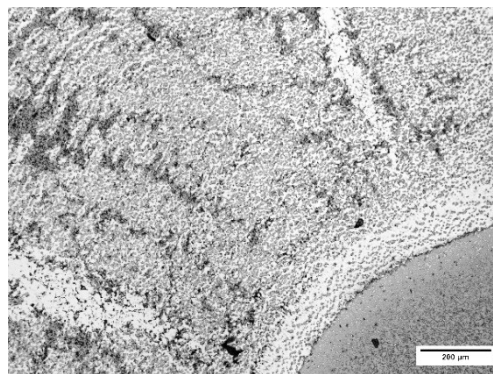


Abbildung 44: LIMI-Aufnahmen von den Probenkanten entlang der unbeeinflussten Zone
a) Probe bei 520 °C; b) Probe bei 680 °C; c) Probe bei 840 °C

6 Diskussion

Während der Versuchsdurchführung und auch bei der Auswertung entstanden kleinere Probleme, die neue Lösungswege erforderten. Zu Beginn zeigte sich, dass eine ständige Spülung eines inerten Gases nötig ist, um den Sauerstoff aus dem Reaktionsraum zu verdrängen. Durch dieses Vorgehen war es möglich, eine Reaktion zwischen Sauerstoff und Zink zu vermeiden, die zu Zinkoxid geführt hätte. Die Folge davon wäre kein dampfförmiges Zink zu generieren, das mit der Hartmetall-Probe reagieren könnte. Mit Hilfe der konstanten Spülung von Argon in den Reaktionsraum konnte genug gasförmiges Zink für die Desintegration erzeugt werden.

Bei den niedrigen und mittleren Temperaturen (entspricht 520 °C bzw. 680 °C an der Probenoberfläche) verliefen die Versuche ohne Komplikationen. Durch die hohe Probertemperatur von 840 °C kam die Aufhängung an ihre Grenzen. Der Draht riss und die Kontaktierung war nicht mehr aufrecht. Somit folgte der Einsatz einer Sicherung der Probe mittels einer Schaukel aus Thermoelementdraht, welche die Probe in der Höhenlage behält, selbst wenn die Punktschweißung bricht. Zusätzlich erfolgte die Punktschweißung an mehreren Stellen, um eine höhere Sicherheit zu generieren. Der Nachteil dabei besteht in der höheren Menge an Draht im System, welche zu möglichen Verunreinigungen in der Probe führen kann. Der zuerst in Verwendung gewesene Kanthal-Draht als Aufhängung führte zur Kontamination der Probe mit Cr, Al, Fe und Ni, da dies die Bestandteile des Drahtinneren sind. Durch die Verwendung eines Thermoelements Typ K (NiCr-Ni) kommen keine Verunreinigungen in die Probe. Dieses bleibt auch bis 1300 °C beständig und inert in diesem Versuchsaufbau. [44, 45]

Bei der Auswertung mit dem Rasterelektronenmikroskop dieser Versuche fanden sich geringe Anteile der Bestandteile dieses Drahtes in der reagierten Probe. Dies betrifft folgende Untersuchungen, die in Tabelle 11 zusammengefasst sind:

Tabelle 11: Fremdstoffe in den Proben aufgrund der Aufhängung

Fremdstoff mit ungefährem Anteil in Massen-%	Versuchsnummer
Mangan [1,9 %]	N7
Nickel [1,5 %]	N4, N7, N15
Eisen [1–3 %]	N10, N19, N27
Aluminium [2 %]	N6, N7, N10, N16
Silizium [1,6 %]	N1, N6, N7, N17, N19, N24, N26

Spuren von Nickel, Eisen und Aluminium sind durch die Zusammensetzung des Kanthal-Drahtes zu erklären. Diese Stoffe treten im Bereich der Befestigung des Drahtes auf. Die Anteile des Silizium können vom Thermoelement in die Probe gelangen oder auch vom

Reaktionsglas. Nicht gänzlich ausschließen lässt sich aber auch, dass ein Großteil dieser Ergebnisse durch Messfehler entstehen. Diese Elemente können sich bei der Auswertung im REM mittels EDX mit anderen überlagern und dadurch mitgemessen werden.

Zusätzlich führt die Höhe der Probe im Reaktionsgefäß zu variablen Temperaturen an der Oberfläche des Testmaterials. Dies bewirkt, dass nur eine geringe Änderung der Lage der Probe im Glas zu abweichenden Messwerten der Temperatur führt.

Die Auswertung der Ausbeute erfolgt über die Flächenverhältnisse der unbeeinflussten Probe vor und nach der Reaktion. Aus einem mit dem Lichtmikroskop aufgenommenen Übersichtsbild lässt sich durch die Kontur die Größe der unbeeinflussten Fläche bestimmen. Die Messung der unreaktierten Fläche fand vor Versuchsbeginn mit Hilfe eines Messschiebers statt. Diese Methode ermöglicht es, dass kleine Messfehler entstehen, die das Ergebnis der Ausbeute aber nur geringfügig beeinflussen.

Die Höhe der Ausbeute resultiert aus der Wirkung der Einflussgrößen. Demnach führt eine hohe Temperatur in Kombination mit langer Haltedauer, geringer Korngröße, großem Zn:Co-Verhältnis und einem niedrigen Co-Gehalt zur höchstmöglichen Ausbeute. Daraus lässt sich schließen, dass die Diffusion entlang der Korngrenzen zwischen den WC-Körnern und der metallischen Matrix bei einer höheren Anzahl dieser besser funktioniert und somit die Desintegration effizienter erscheint. Durch den vermehrten Zn-Einsatz liegt mehr vom Edukt vorrätig, wodurch sich die Reaktion verstärkt. Da die Ausbeute bei niedrigem Co-Gehalt höher ausfällt, lässt sich vermuten, dass hier der geringere Zn-Bedarf gegenüber anderen Faktoren überwiegt. Die längere Haltedauer führt dazu, dass die Reaktion länger ablaufen kann. Bei zu kurzer Zeit kann das Zink nicht vollständig verdampfen und mit der Probe reagieren. Dies zeigt sich vor allem bei Versuchen in Kombination von hohem Zn-Einsatz und kurzer Haltedauer. Der optimale Temperaturbereich liegt bei ungefähr 700–740 °C. Bei hohen Temperaturen reagiert das Zink nur kurz an der Probe, bevor es wieder in den Reaktionsraum des Glases verdampft. Eine Reaktion des Zinkes mit dem Cobalt aus der Hartmetall-Probe ist trotzdem möglich.

Zudem konnte eine Aussage über die Wirkung der Parameter in Bezug auf die Massenzunahme der Proben nach der Versuchsdurchführung getroffen werden. Die Messung der Masse der Probe erfolgte vor dem Experiment und nach der Desintegration. Jedoch konnte kein Trend oder Zusammenhang der aufgenommenen Zinkmenge der Probe auf die erzeugte Ausbeute daraus abgelesen werden. Es besteht die Vermutung, dass bei hohen Temperaturen eine erhebliche Menge an Zink nicht an der Probe kondensieren kann, sondern sich im Reaktionsraum anlagert oder entweicht und daher die Massen dieser Proben nach der Reaktion geringer ausfällt als bei kälteren Temperaturen. Eindeutige Zuweisungen waren mit dieser Methode der Massendifferenz nicht realisierbar. Die Verteilung der eingesetzten

Zinkmenge zeigt, dass im Durchschnitt etwa 59 % im Reaktionsglas verbleiben, 9,5 % an der Probe haften und die restlichen 31,5 % durch Gasleitung und Deckel austreten.

Eine weitere Analyse lieferte die unterschiedliche Ausprägung der Schichten im Bereich zwischen der unbeeinflussten Probe und dem Probenrand. Die Unterteilung der Auswertung folgte in die drei bekannten Temperaturbereiche: niedrig (520 °C), mittel (680 °C) und hoch (840 °C). Durch EDX-Punktmessungen lässt sich die Zusammensetzung der Co-Zn-Phasen bestimmen. Unterschiedliche Prozesstypen führten zu einer verschiedenartigen Ausbreitung der reagierten Schichten. Bei niedriger Temperatur stellen sich vor allem die γ_1 -, γ_2 - sowie die Flüssig-Phase ein. Die Aufspaltung der Wolframkarbide war gering. Die Morphologie der gebildeten Phasen erscheinen plattenförmig und in den mikroskopischen Aufnahmen eindeutig erkennbar. Zwischen diesen Platten stellt sich die Flüssig-Phase ein, die optisch durch weiße Bereiche erkennbar ist. Zudem finden sich vermehrt Anteile reines Zinkes in dieser Schicht.

Bei Erhöhung der Prozesstemperatur findet sich im Gebiet zwischen unreaktiertem Kern und Probenrand die CoZn_7 -Phase in Kombination mit der Flüssig-Phase. Die Messung der CoZn_7 -Phase mit dem Rasterelektronenmikroskop kann teilweise nicht eindeutig bestimmbar erfolgen. Der Grund liegt in der Nähe zur γ_1 -Phase, da die Zusammensetzung dieser beiden Phasen sehr ähnlich ist (siehe Phasendiagramm). Das Auftreten von der γ - und der γ_1 -Phase im Übergangsbereich zwischen der unbeeinflussten Probe und der Reaktionsschicht liefert Unterschiede im Zn-Gehalt. In weiterer Folge zeigt sich im Randbereich dieser Proben vermehrt die Verdampfung des Zinkes anhand erkennbarer schwarzer Löcher an dieser Stelle. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur finden sich diese schwarzen Bereiche vermehrt in den Aufnahmen der Proben. Die Verdampfung des Zinkes tritt nach der Reaktion mit dem Cobalt auf. Die am häufigsten vorliegenden Phasen in diesem Temperaturbereich sind die γ - und Flüssig-Phase. Die Änderung des Zink-Gehaltes vom unbeeinflussten Probeninneren bis hin zum Probenrand ist hierbei höher als bei den Versuchen mit niedrigeren Temperaturen. Aufgrund der hohen Temperaturen entstehen an den Proben Risse, die es dem dampfförmigen Zink erleichtern mit dem Cobalt aus der Probenmatrix zu reagieren. Dies lässt auch auf die höhere Differenz der Zn-Gehalte in dieser Schicht rückschließen.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Recycling stellt für alle Materialien einen wichtigen Prozess für eine ökonomisch und ökologische Gestaltung der Herstellung von Werkstoffen dar. Neben der Primärroute erfährt die Sekundärerzeugung immer mehr an Wichtigkeit. Vor allem für Technologiemetalle hat letztere eine enorme Bedeutung, wie dadurch die Unabhängigkeit und eine gewisse Versorgungssicherheit gegenüber kritischen Ländern gewährleistet wird. Zu den Refraktärmetallen zählen unter anderem Wolfram, Molybdän, Tantal, Niob und Rhenium. Wolfram ist für Österreich ein sehr wichtiger Werkstoff, da hier die gesamte Erzeugungsrouten vom Abbau bis zur Weiterverarbeitung zu Fertigprodukten im eigenen Land existiert. Die Recyclingrate von Wolfram ist derzeit auf einem hohen Wert (im Vergleich zu Aluminium), sollte in den nächsten Jahren aber noch weiter steigen.

Für eine effiziente Rückführung sind die bereits vorhandenen Prozesse zu optimieren und möglicherweise neue zu gestalten. Der Zink-Prozess bildet das häufigste derzeit eingesetzte Verfahren in der Industrie, wobei es zwei Möglichkeiten gibt, die Reaktion kann mit flüssigem und/oder dampfförmigen Zink erfolgen. Da Temperaturen von 900–1000 °C im Aggregat herrschen, stellt meist eine Kombination beider Aggregatzustände die wahrscheinlichste Variante dar. Der Vorteil bei dampfförmigen liegt in der Kontaktierung der gesamten Probenfläche und der höheren Temperaturen.

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung der Desintegration der Hartmetallprobe mit dampfförmigen Zink. Dafür erfolgte die Durchführung einer Versuchsreihe, um die Ausbeuten bei verschiedenen Prozessparametern zu bestimmen. Die zu Verfügung gestellten Proben unterschieden sich in der Wolframkarbid-Korngröße und im Cobalt-Gehalt. Für die Erstellung der Versuchsreihe erfolgte die Festlegung der variierenden Einflussgrößen, wie Temperatur, Dauer, Zn:Co-Verhältnis, Co-Gehalt sowie die WC-Korngröße. Die höchste Ausbeute ließ sich bei hoher Temperatur, langer Haltedauer, größtes Zn:Co-Verhältnis sowie einem geringem Co-Gehalt mit der kleinstmöglichen Korngröße generieren. Der nächste Schritt bestand in der Untersuchung der entstehenden intermetallischen Co-Zn-Phasen. Je nach Temperatur bildeten sich unterschiedliche Phasen und somit Zusammensetzungen. Die Auswertung von deren Verteilung und Lage erfolgte mit dem Rasterelektronenmikroskop. Es ließ sich der Trend, dass der Zinkgehalt in der reagierten Probe in Richtung unbeeinflusstem Hartmetall-Kern abnimmt, ableiten. Das Zink dringt vom Rand und speziell an den Ecken in Richtung Probenmitte vor. Im Außenbereich ergeben sich die höchsten Zinkgehalte, mit dem häufigsten Vorkommen als Flüssig-Phase. Die Karbid-Körner brechen auf und es entstehen regelmäßige Schichten mit wechselweise wenigen oder vielen in den intermetallischen Phasen eingelagerten WC-Partikeln. Ein Aufbrechen der Ecken und Aufblähen der Probe ist eindeutig erkennbar und zeigt sich auch in den Mikroskop-Aufnahmen wieder. Die Differenz des Zink-

Gehaltes vom Rand der unbeeinflussten Zone bis zum Probenrand hängt von der Prozesstemperatur ab. Steigende Temperaturen führen zu einem höheren Unterschied. Zudem vergrößert sich der Anteil an der Flüssig-Phase und die Menge des reinen Zinkes bei Erhöhung der Temperatur.

Im Laufe der Versuchsdurchführung traten mehrere kleine Probleme auf. Die Einstellbarkeit der Gasspülung mit konstanter Messung und Adaptierung der Durchflussmenge könnte weiter optimiert werden. Zusätzlich stellt die verwendete Probenaufhängung einen Risikofaktor in der sicheren Befestigung der Probe bei hohen Temperaturen dar. Eine mögliche Optimierung wäre zum Beispiel die Beschichtung der Hartmetall-Probe vor der Punktschweißung, um eine besser haftende Oberfläche zu erhalten. Zusätzlich besteht die Möglichkeit die Drahtlänge zuvor genau für die optimale Position der Lage der Probe im Reaktionsgefäß zu bestimmen, um konstante Temperaturen ohne große Schwankungen zu erzeugen. Eine weitere Verbesserungsmöglichkeit wäre die Abdichtung zwischen Glas und Deckel zu erhöhen, damit weniger Zink über die Dichtung austreten kann. Als möglichen Vergleich zu dieser Versuchsreihe können Proben mit anderen Geometrien und Zusammensetzungen verwendet werden, um möglicherweise die Diffusion und Adsorption zu ändern und dadurch veränderliche Ausbeuten zu erzeugen.

8 Literaturverzeichnis

- [1] Hans Kolaska: Hartmetall - gestern, heute und morgen. Vortrag, 2. FPM-Fortbildungsseminar: Pulvermetallurgie der Hartmetalle - Vom Rohstoff bis zur Anwendung, Hagen (03.05.2007).
- [2] Schröler Karl: DE420689 – Gesinterte harte Metalllegierung und Verfahren zu ihrer Herstellung (Anmeldung: 30.03.1923).
- [3] Koerbler N. et al.: Layer Growth in Co(W)-Zn Systems at Hard Metal Recycling. JOM, 72 (2020), 847–853.
- [4] G. Gille und A. Meier: Recycling und Rohstoffe. TK-Verl., Neuruppin (2012).
- [5] Henry E. Hilliard: US4,718,939 – Recycling superalloy scrap by vapor phase zinc embrittlement (Anmeldung: 24.12.1986).
- [6] Graedel T. E. et al.: What Do We Know About Metal Recycling Rates? Journal of Industrial Ecology, 15 (2011), 355–366.
- [7] Stefan Luidold: Herausforderung beim Recycling wolframhaltiger Schrotte. In: Thomé-Kozmiensky, K. J., Thiel, S., Thomé-Kozmiensky, E., Goldmann, D. (Hg.): Recycling und Rohstoffe. Nietwerder: TK-Vlg, 155–164.
- [8] Reichl/Schatz/Masopust - BMLRT: World Mining Data 2021. Internet: <https://www.world-mining-data.info/> (Zugriff: 21.08.2021).
- [9] Melcher F. und H. Wilken: Die Verfügbarkeit von Hochtechnologie-Rohstoffen. Chemie in unserer Zeit, 47 (2013), 32–49.
- [10] Stefan Luidold und Helmut Antrekowitsch: Gewinnung von Technologiemetallen aus alternativen Rohstoffquellen. Berg und Hüttenmännische Monatshefte, 157 (2018), 32–37.
- [11] CERATIZIT | Hartmetall. Internet: <https://www.ceratizit.com/int/de/company/passion-for-cemented-carbide-/cemented-carbide.html> (Zugriff: 29.03.2021).
- [12] Lassner E. und W.-D. Schubert: Tungsten. Kluwer Academic, New York (1999).
- [13] Kurlov A. S. und A. I. Gusev: Tungsten Carbides. Springer International Publishing, Cham, s.l. (2013).
- [14] Kieffer R. und F. Benesovsky: Hartmetalle. Springer Vienna, Vienna (1965).
- [15] Dr. R. Babist: Moderne Pulvermetallurgie- und Prozesstechniken für innovative Zerspanungsprodukte. Vortrag, Ceratizit.

-
- [16] S. Kursawe et al.: On the influence of binder content and binder composition on the mechanical properties of hardmetals. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 19 (2001), 335–340.
- [17] Kellner F.J.J., H. Hildebrand und S. Virtanen: Effect of WC grain size on the corrosion behavior of WC–Co based hardmetals in alkaline solutions. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 27 (2009), 806–812.
- [18] Dreyer K., D. Kassel und G. Schaaf: Feinst- und Ultrafeinkornhartmetalle: Tendenzen und Anwendungen. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 32 (2001), 238–248.
- [19] Bose A. et al.: Traditional and additive manufacturing of a new Tungsten heavy alloy alternative. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 73 (2018), 22–28.
- [20] Furberg A., R. Arvidsson und S. Molander: Environmental life cycle assessment of cemented carbide (WC-Co) production. *Journal of Cleaner Production*, 209 (2019), 1126–1138.
- [21] Karpuschewski B. et al.: Energiebedarf bei der Herstellung von Hartmetall-Wendeschneidplatten. *ZWF Zeitschrift für wirtschaftlichen Fabrikbetrieb*, 106 (2011), 602–605.
- [22] Fang Z. Z., M. C. Koopman und H. Wang: 1.04 - Cemented Tungsten Carbide Hardmetal-An Introduction. In: Nebel, C. E., Mari, D., LLanes, L., Sarin, V. K. (Hg.): *Comprehensive hard materials. Volume 1-3: Hardmetals, ceramics, super hard materials*. Amsterdam, Waltham, Heidelberg: Elsevier, 123–137.
- [23] Boehlerit GmbH und Co. KG: Hartmetall. Internet: https://www.boehlerit.com/fileadmin/user_upload/PDF/Hartmetall_Carbide.pdf (Zugriff: 02.04.2021).
- [24] Haake H. und A. Rottler: *Hartmetalle in der Werkstatt*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (1955).
- [25] Gobrecht J. (Hg.): *Werkstofftechnik - Metalle*. Oldenbourg, München (2009).
- [26] Angerer T. und A. H. Luidold S.: Technologien zum Recycling von Hartmetallschrotten (Teil 1). *World of Metallurgy - Erzmetall*, 64 (2011), 6–15.
- [27] Freemantle C. S. und N. Sacks: Recycling of cemented tungsten carbide mining tool scrap. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 115 (2015), 1207–1213.

- [28] Ebner T. et al.: Ausgangsbedingungen und Verfahren für das Recycling von Wolframcarbidgebundwerkstoffen. *Österreichische Wasser- und Abfallwirtschaft*, 69 (2017), 482–494.
- [29] Kücher G. et al.: First evaluation of semidirect recycling methods for the reclamation of cemented carbides based on a literature survey. *Matéria (Rio de Janeiro)*, 23 (2018)
- [30] Pee J.-H. et al.: Extraction Factor Of Tungsten Sources From Tungsten Scraps By Zinc Decomposition Process. *Archives of Metallurgy and Materials*, 60 (2015), 1311–1314.
- [31] Venkateswaran S. et al.: W-scrap recycling by the melt bath technique. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 14 (1996), 263–270.
- [32] Sivaiah B. und S.P. Gupta: Diffusion induced grain boundary migration in the Cu–Zn system. *Materials Characterization*, 59 (2008), 1141–1151.
- [33] Den Broeder F.J.A.: Interface reaction and a special form of grain boundary diffusion in the Cr–W system. *Acta Metallurgica*, 20 (1972), 319–332.
- [34] Goukon N., T. Ikeda und M. Kajihara: Characteristic features of diffusion induced grain boundary migration for $\Sigma 9$ [110] asymmetric tilt boundaries in the Cu(Zn) system. *Acta Materialia*, 48 (2000), 1551–1562.
- [35] Chongmo L. und M. Hillert: A metallographic study of diffusion-induced grain boundary migration in the Fe–Zn system. *Acta Metallurgica*, 29 (1981), 1949–1960.
- [36] Bathen D. und M. Breitbach: *Adsorptionstechnik*. Springer, Berlin, Heidelberg (2001).
- [37] Budurov S., P. Kovatchev und Z. Kamenova: Chemical Diffusion of Zinc Into Cobalt. *International Journal of Materials Research*, 64 (1973), 377–378.
- [38] Alkatsev M. I., N. V. Svistunov und I. G. Trotsenko: Regeneration of the WC–Co hard alloy with the use of gaseous zinc. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 49 (2008), 156–159.
- [39] Hämäläinen M. und I. Isomäki: Thermodynamic evaluation of the C–Co–Zn system. *Journal of Alloys and Compounds*, 392 (2005), 220–224.
- [40] Indutherm MU Series Melting Machines. Internet: <https://www.romanoff.com/mu-200-230v-3-5kw-3x400v-6kw-2-3-kg-au-melter.html> (Zugriff: 26.04.2021).
- [41] Heraeus: Base Materials. Internet: www.base-materials.heraeus-quarzglas.com (Zugriff: 06.06.2021).
- [42] Westfalen AG: *Echte Werte: Technische Gase in Zahlen, Daten und Fakten*. Internet: <http://www.westfalen->

- austria.at/fileadmin/user_uploads/Westfalen_AG/Technische_Gase/Allgemein/Prospekte_Technische_Gase/Echte_Werte_Zahlen.pdf (Zugriff: 21.08.2021).
- [43] Hegemann K.-R. und R. Guder: Stahl-Recycling. In: Hegemann, K.-R., Guder, R. (Hg.): Stahlerzeugung. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 97–106.
- [44] Kanthal AB: Kanthal_Handbuch. Internet:
https://people.phys.ethz.ch/~andreoli/%C3%BCK_2/Zusatz/Kanthal_Handbuch.pdf
(Zugriff: 14.06.2021).
- [45] TMH GmbH: Thermoelement Typ K. Internet: <https://www.world-mining-data.info/wmd/downloads/PDF/WMD2021.pdf> (Zugriff: 14.06.2021).

9 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Durchschnittliche weltweite Recyclingraten einzelner Metalle nach Graedel et al. [6].....	2
Abbildung 2:	Weltweite Produktionsmengen von Wolfram und Cobalt nach World Mining Data [8]	3
Abbildung 3:	Kritische Rohstoffe anhand des möglichen Versorgungsrisikos und der wirtschaftlichen Bedeutung [10].....	4
Abbildung 4:	Aufbau des Hartmetalls nach Ceratizit [11].....	4
Abbildung 5:	Vergleich Verschleißfestigkeit-Zähigkeit verschiedener Materialien nach Ceratizit [11].....	6
Abbildung 6:	Härte und Biegefestigkeit in Abhängigkeit von dem Co-Gehalt und der Korngröße [18]	6
Abbildung 7:	Biegefestigkeit, Verschleißfestigkeit und Härte in Abhängigkeit von der Korngröße einer WC-Phase mit 6 Massen-% Co nach Kurlov et al. [13]	7
Abbildung 8:	Der Weg des Erzes zum Konzentrat nach Furberg et al. [20]	8
Abbildung 9:	Vom Konzentrat zum Ammoniumparawolframat nach Furberg et al. [20]	9
Abbildung 10:	Pyrometallurgischer Prozess zur Gewinnung von WC-Pulver nach Furberg et al. [20].....	9
Abbildung 11:	Pulvermetallurgische Weg vom Pulver zum Hartmetall [20].....	10
Abbildung 12:	Weltmarkt der Schneidstoffe [1].....	11
Abbildung 13:	Verfahrensweg eines semi-direkten Prozesses nach Angerer et al. [26]	15
Abbildung 14:	Weg von der Rohlauge zu den Wolfram Produkten nach Gille et al. [4].....	16
Abbildung 15:	Verfahrensschema des Zink-Prozesses nach Ebner et al. [28].....	17
Abbildung 16:	Phasendiagramm Co-Zn bei Umgebungsdruck, berechnet mit FactSage 7.2.....	19
Abbildung 17:	Abhängigkeit der Desintegration von gasförmigem Zink mit der Temperatur (X_2) und der Dauer (X_1) [38]	20
Abbildung 18:	Ecke des Dreiphasendiagramms Co-Zn-C bei 850 °C nach Hämäläinen et al. [39]	20
Abbildung 19:	Induktionstiegelofen: Indutherm MU 700 [40]	21
Abbildung 20:	Reaktionsglas für den Aufschluss mit gasförmigem Zink	22
Abbildung 21:	Darstellung der unterschiedlichen Tiegel links: Grafittiegel; rechts: Stahltiegel	22
Abbildung 22:	Schematische Skizze des Versuchsaufbaus	25
Abbildung 23:	Grafische Darstellung der gewählten Parameterkombinationen in den Experimenten	26

Abbildung 24:	Ausgangszustand der Proben	28
Abbildung 25:	Skizze zur Veranschaulichung der Abmessungen der Probe.....	30
Abbildung 26:	Beispielhafte Probe nach der Desintegration – Versuch N8.....	32
Abbildung 27:	Geschliffene und polierte Warmeinbettprobe – Versuch N8	32
Abbildung 28:	Auflichtmikroskopaufnahmen der Probe N8 nach der Reaktion links: Fläche der unbeeinflussten Probe; rechts: Kontur der unbeeinflussten Probenfläche	33
Abbildung 29:	Temperaturverläufe der Versuchsreihe: a) Solltemperatur der Probe bei 520 °C und einer Haltedauer von 30 min b) Solltemperatur der Probe bei 680 °C und einer Haltedauer von 75 min c) Solltemperatur der Probe bei 840 °C und einer Haltedauer von 120 min	36
Abbildung 30:	Intermetallische Phasen einer Probe bei mittlerer Temperatur (680 °C) und mittlerer Haltedauer (75 min) sowie einem Zn:Co-Verhältnis von 9,375 mit Phasenzusammensetzung – N25	37
Abbildung 31:	Beispielhafte Elementverteilung von Wolfram, Zink und Cobalt.....	38
Abbildung 32:	Ausschnitt des Konturdiagrammes für ein Zn:Co-Verhältnis von 5,208 und einer Haltedauer von 120 min bei 840 °C	40
Abbildung 33:	Ausschnitt des Konturdiagrammes für ein Zn:Co-Verhältnis von 9,375 und einer Haltedauer von 120 min bei 680 °C	40
Abbildung 34:	Ausschnitt des Konturdiagrammes für ein Zn:Co-Verhältnis von 13,542 und einer Haltedauer von 120 min bei 680 °C	41
Abbildung 35:	Einfluss der Parameter auf die Ausbeute ausgehend von einem Referenzpunkt mit mittleren Einstellungen der Faktoren, berechnet mit Modde 12	41
Abbildung 36:	Einfluss der Parameter auf die Ausbeute ausgehend von dem Referenzpunkt mit der maximal erzielbaren Ausbeute, berechnet mit Modde 12	42
Abbildung 37:	Phasendiagramm Co-Zn mit unterschiedlichen intermetallischen Phasen, berechnet mit FactSage 7.2.....	43
Abbildung 38:	Schichtaufbau an der Ecke – Versuch N14	45
Abbildung 39:	Schichtaufbau der Phasen – Versuch N13	45
Abbildung 40:	Änderung der Phasen vom unbeeinflussten Probeninneren bis zum Rand bei niedriger Temperatur (520 °C), langer Haltedauer (120 min) und einem großen Zn:Co-Verhältnis (13,542), die Zahlen in den Balken geben den Zn-Gehalt an – Versuch N7	46
Abbildung 41:	Änderung der Phasen vom unbeeinflussten Probeninneren bis zum Rand bei mittlerer Temperatur (680 °C), langer Haltedauer (120 min) und	

	einem mittleren Zn:Co-Verhältnis (9,375), die Zahlen in den Balken geben den Zn-Gehalt an – Versuch N20	47
Abbildung 42:	Änderung der Phasen vom unbeeinflussten Probeninneren bis zum Rand bei hoher Temperatur (840 °C), langer Haltedauer und einem niedrigen Zn:Co-Verhältnis (5,208), die Zahlen in den Balken geben den Zn-Gehalt an – Versuch N4	48
Abbildung 43:	Infiltrierung des Zinkes vom Rand in Richtung unreaktiertem Kern – Versuch N14	49
Abbildung 44:	LIMI-Aufnahmen von den Probenkanten entlang der unbeeinflussten Zone a) Probe bei 520 °C; b) Probe bei 680 °C; c) Probe bei 840 °C	50
Abbildung 45:	Übersicht der statistischen Auswertung	73
Abbildung 46:	Vollständiges Konturdiagramm bei einem Zn:Co-Verhältnis von 5,208.....	74
Abbildung 47:	Vollständiges Konturdiagramm bei einem Zn:Co-Verhältnis von 9,375.....	75
Abbildung 48:	Vollständiges Konturdiagramm bei einem Zn:Co-Verhältnis von 13,542.....	76

10 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Produktionszahlen auf Einwohner bezogen [7, 8]	2
Tabelle 2:	Vergleich von Schneidstoffen [25]	12
Tabelle 3:	Auftretende Wolframschrotte [7, 12]	13
Tabelle 4:	Daten für die Umrechnung der Spülgase [42]	24
Tabelle 5:	Finale Festlegung der Einflussgrößen	25
Tabelle 6:	Parameter für die Versuchsreihe, festgesetzt aus den Vorversuchen	27
Tabelle 7:	Matrixaufnahmen der verwendeten Proben, aufgenommen im LIM1	28
Tabelle 8:	Abmessungen der Proben	34
Tabelle 9:	Versuchsplan mit ermittelter Ausbeute	35
Tabelle 10:	Auftretende Phasen im System Co-Zn, eingeteilt in Temperaturzonen	44
Tabelle 11:	Fremdstoffe in den Proben aufgrund der Aufhängung	51
Tabelle 12:	Zinkmassen der Versuchsreihe	64
Tabelle 13:	Übersichtsbilder KG 1 µm und 30 min Dauer	65
Tabelle 14:	Übersichtsbilder KG 1 µm und 75 min Dauer	66
Tabelle 15:	Übersichtsbilder KG 1 µm und 120 min Dauer	66
Tabelle 16:	Übersichtsbilder KG 3 µm und 30 min Dauer	67
Tabelle 17:	Übersichtsbilder KG 3 µm und 75 min Dauer	68
Tabelle 18:	Übersichtsbilder KG 3 µm und 120 min Dauer	70
Tabelle 19:	Übersichtsbilder KG 5 µm und 30 min Dauer	71
Tabelle 20:	Übersichtsbilder KG 5 µm und 75 min Dauer	72
Tabelle 21:	Übersichtsbilder KG 5 µm und 120 min Dauer	72
Tabelle 22:	Änderung der Phasen vom unbeeinflussten Probeninneren bis zum Probenrand aller Versuche	77

11 Anhang

Im folgenden Anhang befinden sich Zusatzinformation und sämtliche erzeugte Mikroskop-Aufnahmen und Diagramme, die für die Auswertung von hoher Wichtigkeit sind, jedoch den Rahmen der eigentlichen Arbeit übersteigen würde.

Tabelle 12: Zinkmassen der Versuchsreihe

Masse Hartmetall-Probe [g]	Einwaage Zink		Differenz [%]
	Soll-Masse [g]	Ist-Masse [g]	
35,533	16,655	16,658	0,02
31,848	14,928	14,958	0,20
30,666	14,374	14,408	0,24
36,200	16,968	17,066	0,58
31,697	38,632	38,692	0,85
36,806	44,858	44,925	0,15
35,714	43,528	43,495	-0,07
30,997	37,779	37,704	-0,20
33,601	26,249	26,31	0,23
32,086	25,066	24,98	-0,34
32,301	25,234	25,306	0,29
34,270	26,772	26,735	-0,14
32,189	65,386	65,443	0,09
32,544	66,107	66,106	0,00
34,986	71,067	70,934	-0,19
32,786	66,598	66,834	0,35
7,627	8,580	8,639	0,68
31,803	35,778	35,599	-0,50
30,818	34,670	34,644	-0,08
32,655	36,737	36,639	-0,27
31,248	19,529	19,429	-0,51
31,875	51,798	51,634	-0,32
37,399	31,555	31,458	-0,31
29,926	42,083	42,262	0,42
31,455	35,387	35,262	-0,35
34,162	38,432	38,59	0,41
30,779	34,626	34,692	0,19
32,000	36,000	35,505	-1,39
31,670	35,628	35,306	-0,91

- Übersichtsbilder

In den folgenden Tabellen 13–21 befinden sich die unterschiedlichen Übersichtsbilder, die mit dem Lichtmikroskop aufgenommen wurden. Zusätzlich ist jeweils die linke Ecke des einzelnen Versuches mitabgebildet.

Tabelle 13: Übersichtsbilder KG 1 μm und 30 min Dauer

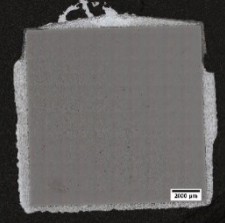
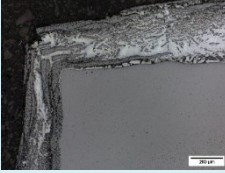
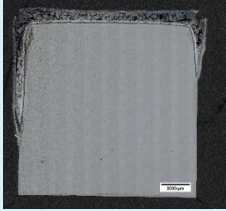

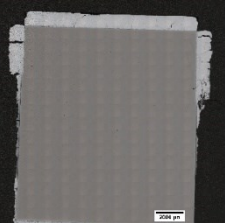

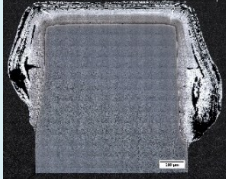
KG 1 μm	Dauer 30 min	Temperatur			
	Co-Gehalt	520 °C		680 °C	840 °C
KG 1 μm	9 %				
	12 %				
	15 %				

Tabelle 14: Übersichtsbilder KG 1 µm und 75 min Dauer

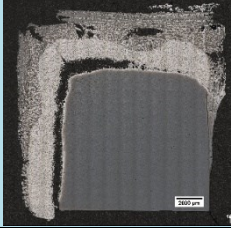
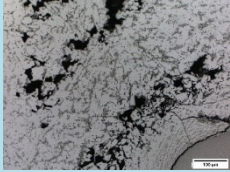
KG 1 µm	Dauer 75 min	Temperatur		
	Co-Gehalt	520 °C	680 °C	840 °C
	9 %			
	12 %			
15 %				

Tabelle 15: Übersichtsbilder KG 1 µm und 120 min Dauer

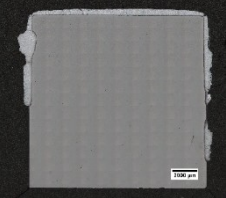



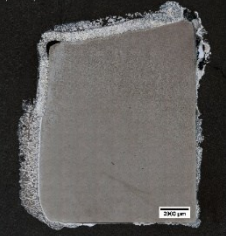
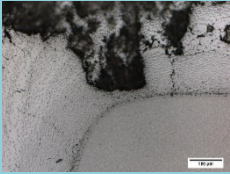

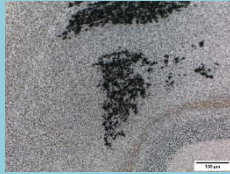
KG 1 µm	Dauer 120 min	Temperatur				
	Co-Gehalt	520 °C		680 °C	840 °C	
	9 %					
	12 %					
15 %						

Tabelle 16: Übersichtsbilder KG 3 µm und 30 min Dauer

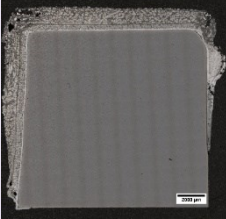
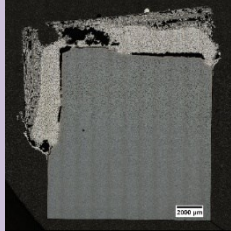
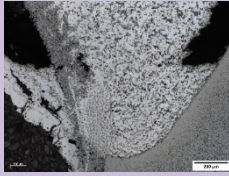
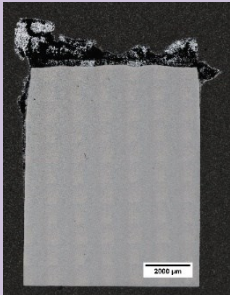
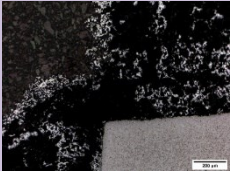
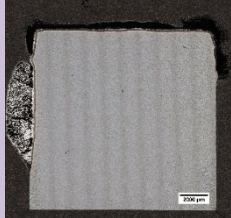
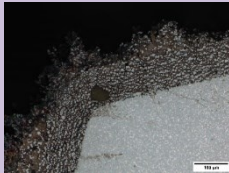
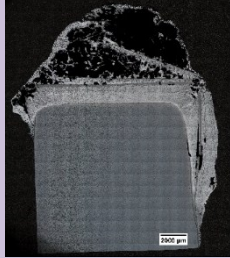
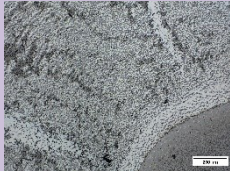
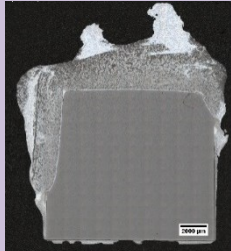
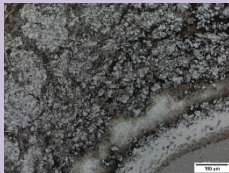
	Dauer 30 min	Temperatur		
	Co-Gehalt	520 °C	680 °C	840 °C
KG 3 µm	9 %			
	12 %			
	15 %			

Tabelle 17: Übersichtsbilder KG 3 µm und 75 min Dauer

	Dauer 75 min	Temperatur					
	Co-Gehalt	520 °C		680 °C		840 °C	
KG 3 µm	9 %						
	12 %			5,208 			
				13,542 			

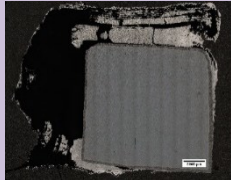
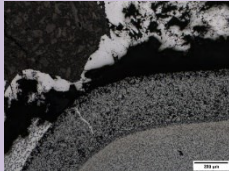
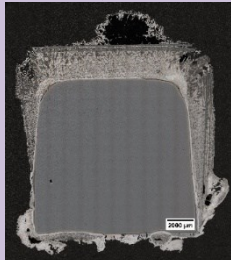
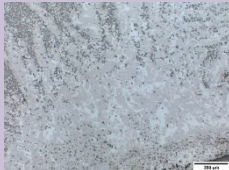
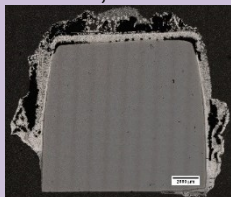
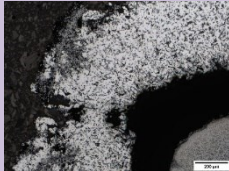
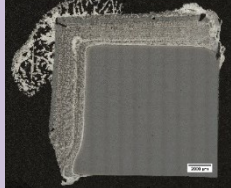

				9,375 			
				9,375 			
				9,375 			
	15 %						

Tabelle 18: Übersichtsbilder KG 3 μm und 120 min Dauer

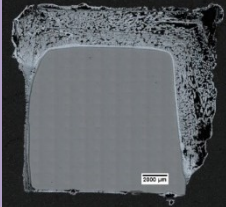
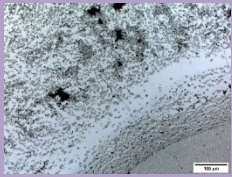
	Dauer 120 min	Temperatur		
		520 °C	680 °C	840 °C
KG 3 μm	Co-Gehalt 9 %			
	12 %			
	15 %			

Tabelle 19: Übersichtsbilder KG 5 µm und 30 min Dauer

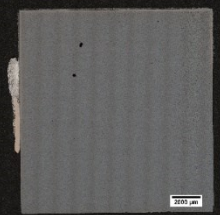
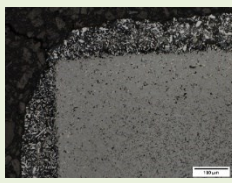
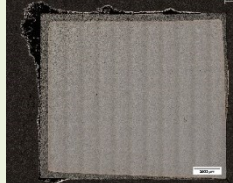
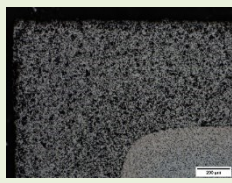
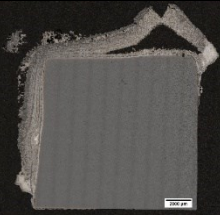
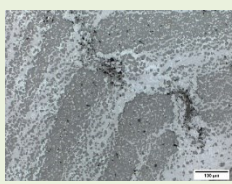
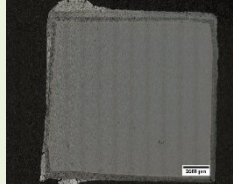
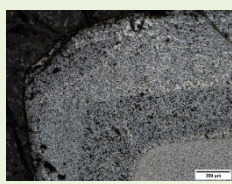
KG 5 µm	Dauer 30 min	Temperatur					
	Co-Gehalt	520 °C		680 °C	840 °C		
	9 %						
12 %							
15 %							

Tabelle 20: Übersichtsbilder KG 5 µm und 75 min Dauer

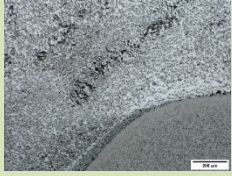
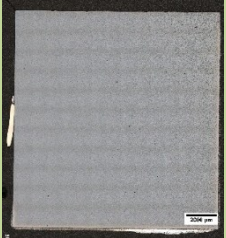
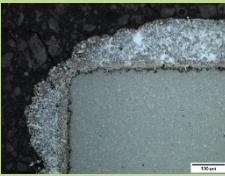
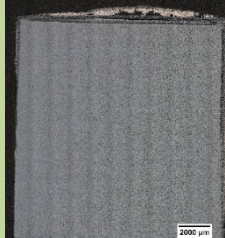
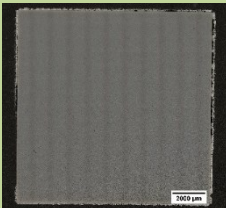
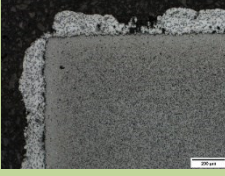
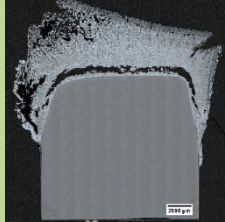

KG 5 µm	Dauer 75 min	Temperatur		
	Co-Gehalt	520 °C	680 °C	840 °C
	9 %			
	12 %			
	15 %			

Tabelle 21: Übersichtsbilder KG 5 µm und 120 min Dauer

KG 5 µm	Dauer 120 min	Temperatur				
	Co-Gehalt	520 °C		680 °C	840 °C	
		9 %				
	12 %					
	15 %					

- Modde-Grafiken

Die folgende Abbildung 45 zeigt eine Übersicht von der Qualität der statistischen Auswertung. Die Abbildungen 46–48 beinhalten die vollständigen Konturdiagramme der einzelnen Parameter.

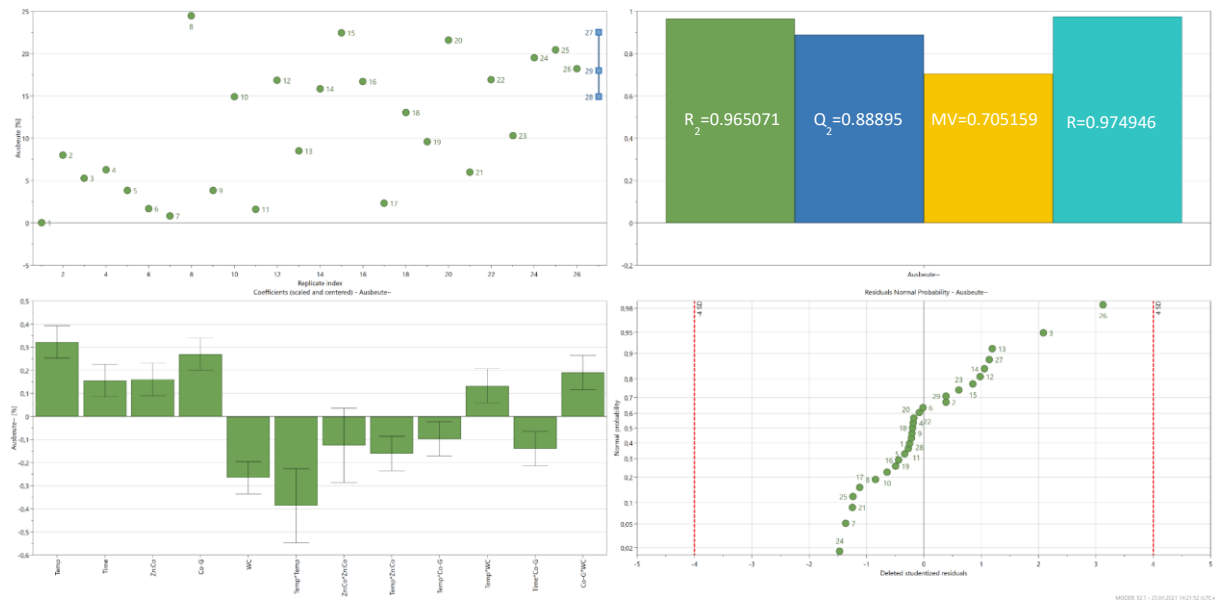


Abbildung 45: Übersicht der statistischen Auswertung

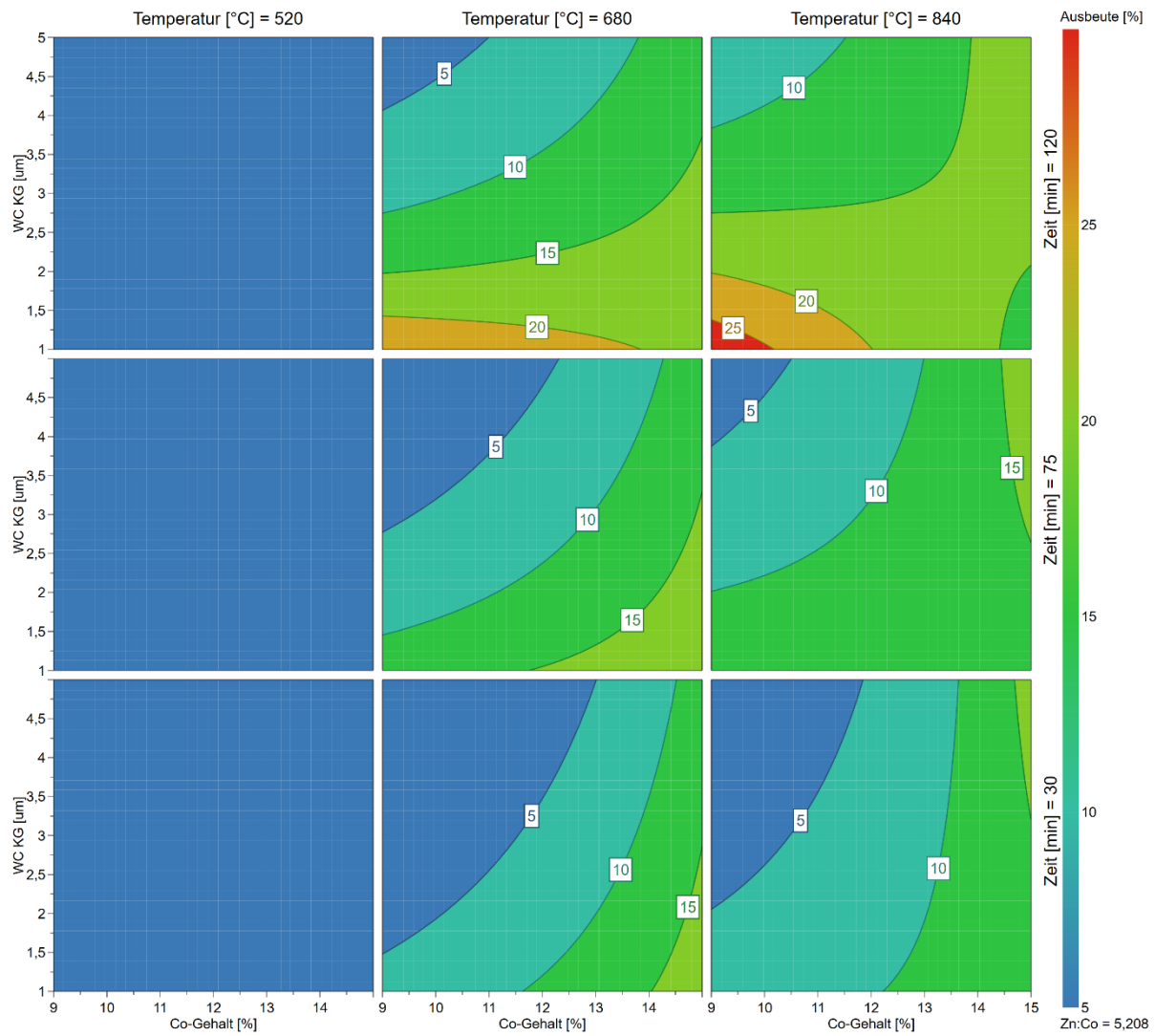


Abbildung 46: Vollständiges Konturdiagramm bei einem Zn:Co-Verhältnis von 5,208

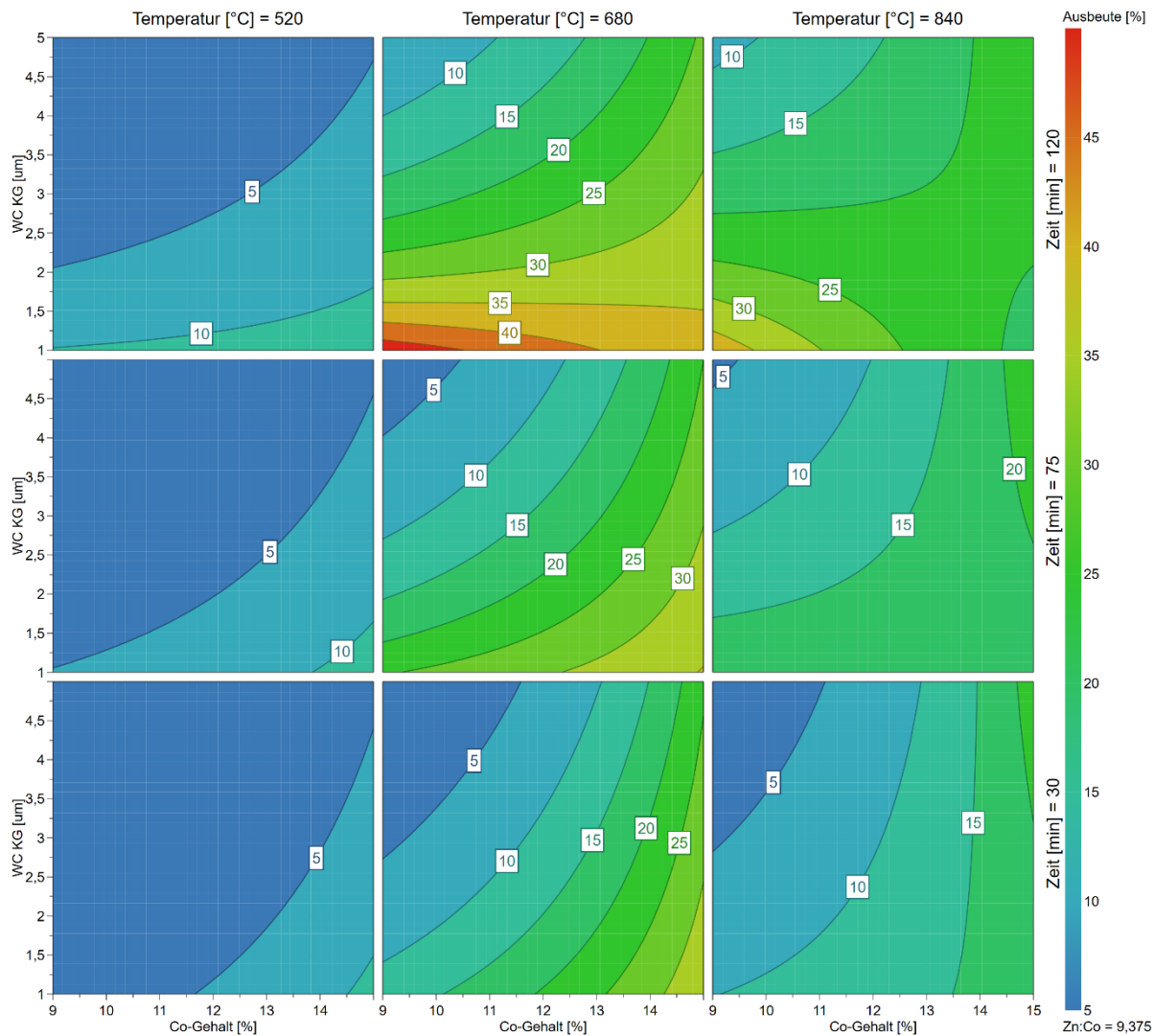


Abbildung 47: Vollständiges Konturdiagramm bei einem Zn:Co-Verhältnis von 9,375

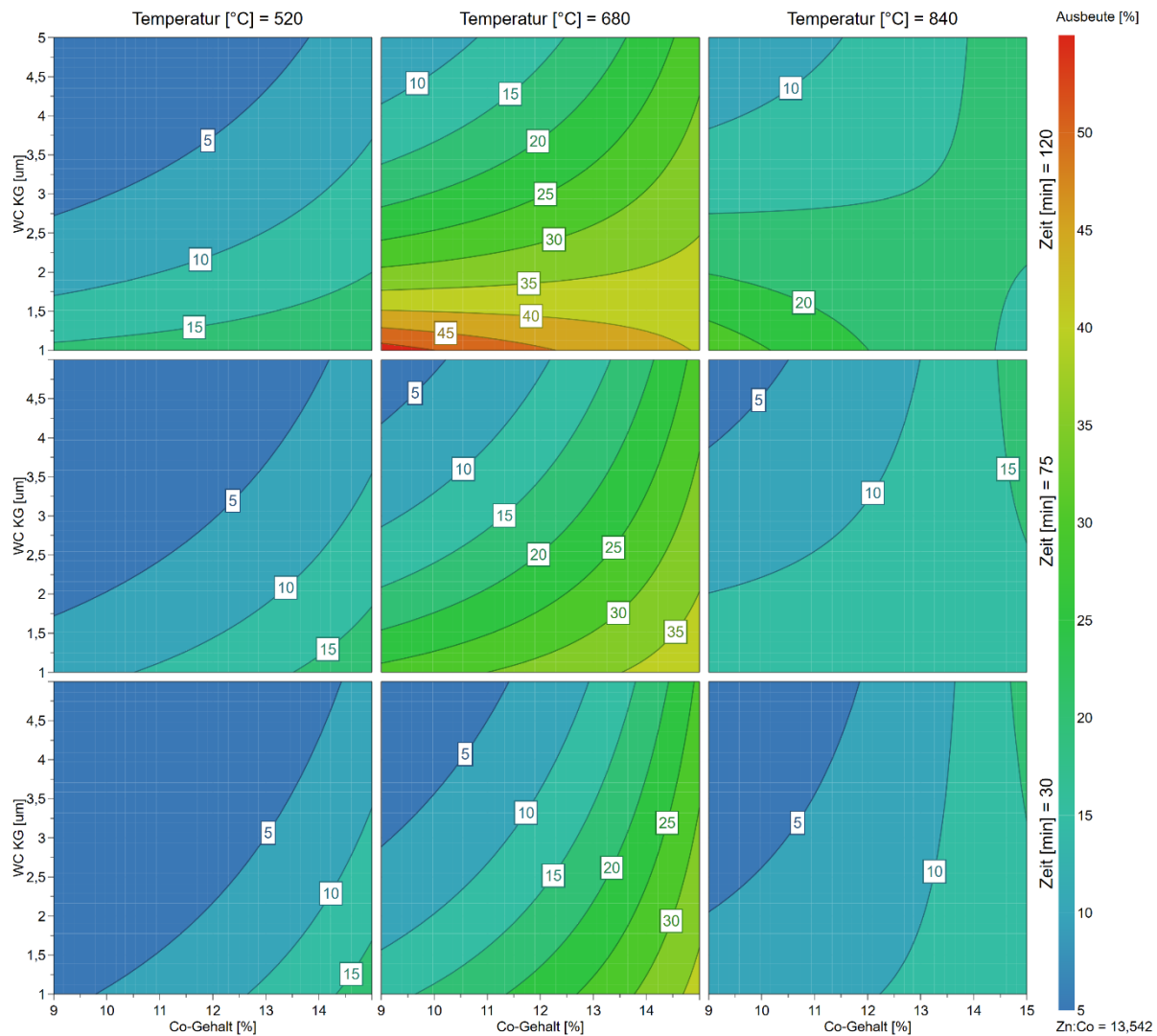
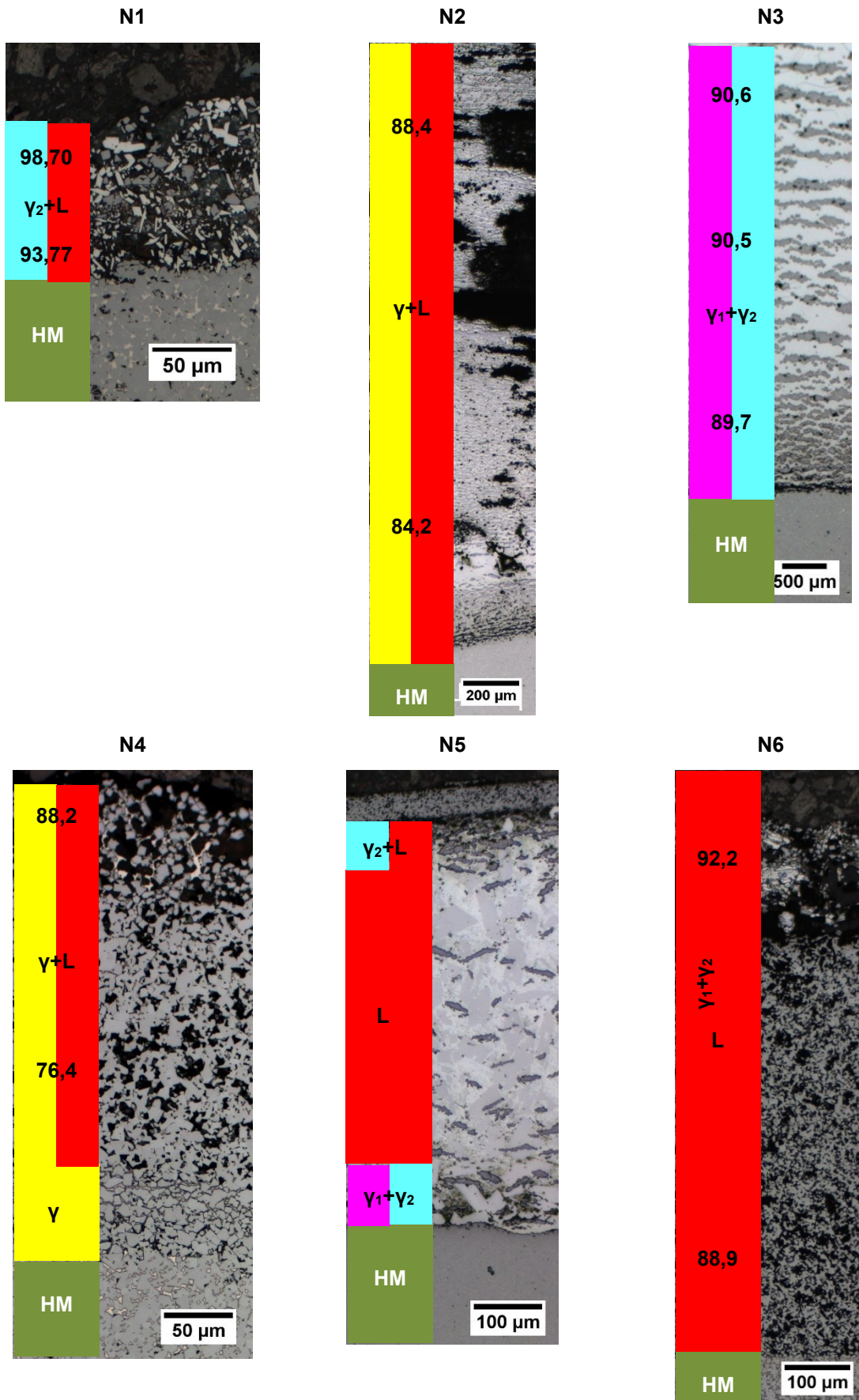
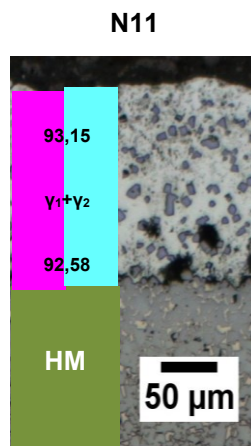
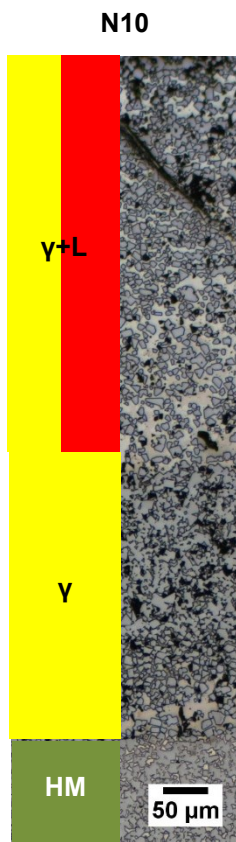
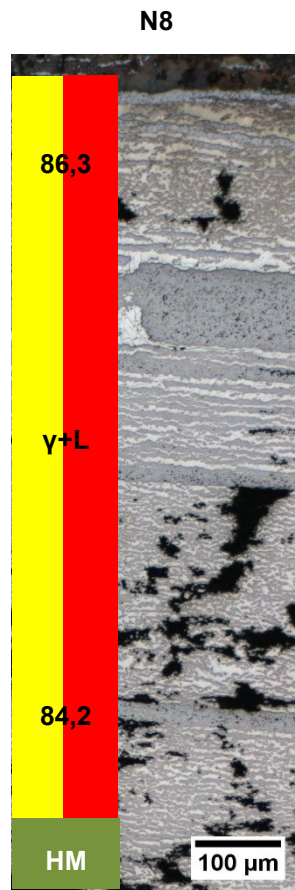
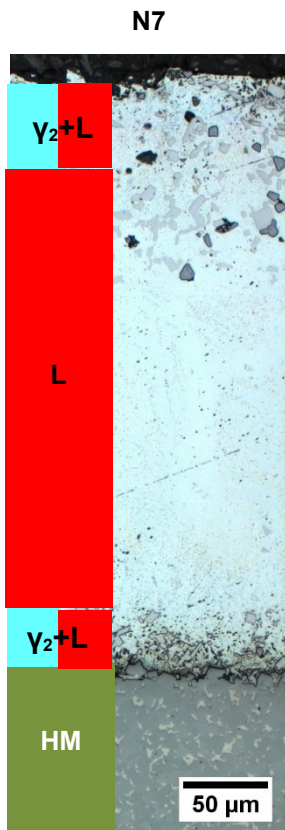
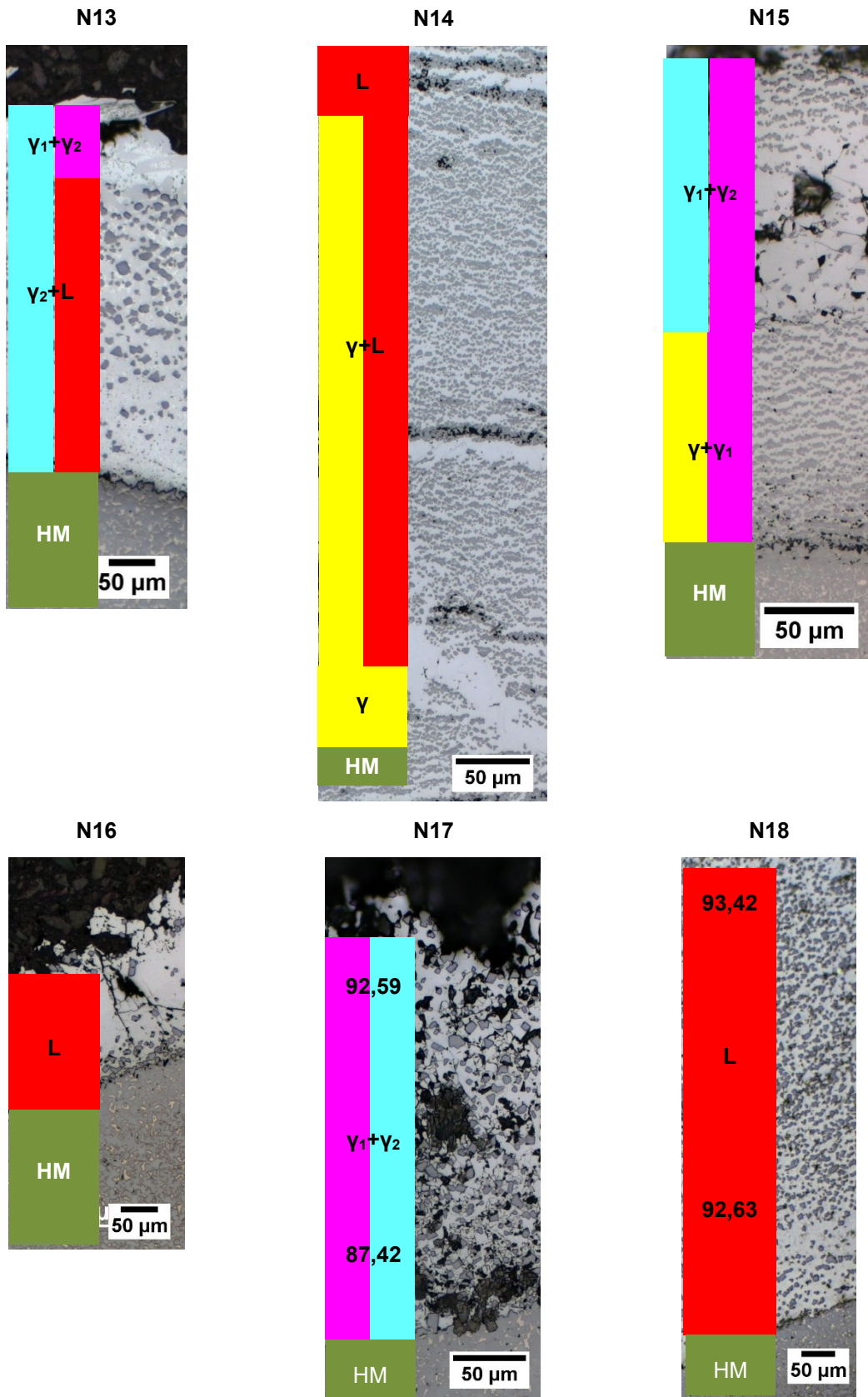


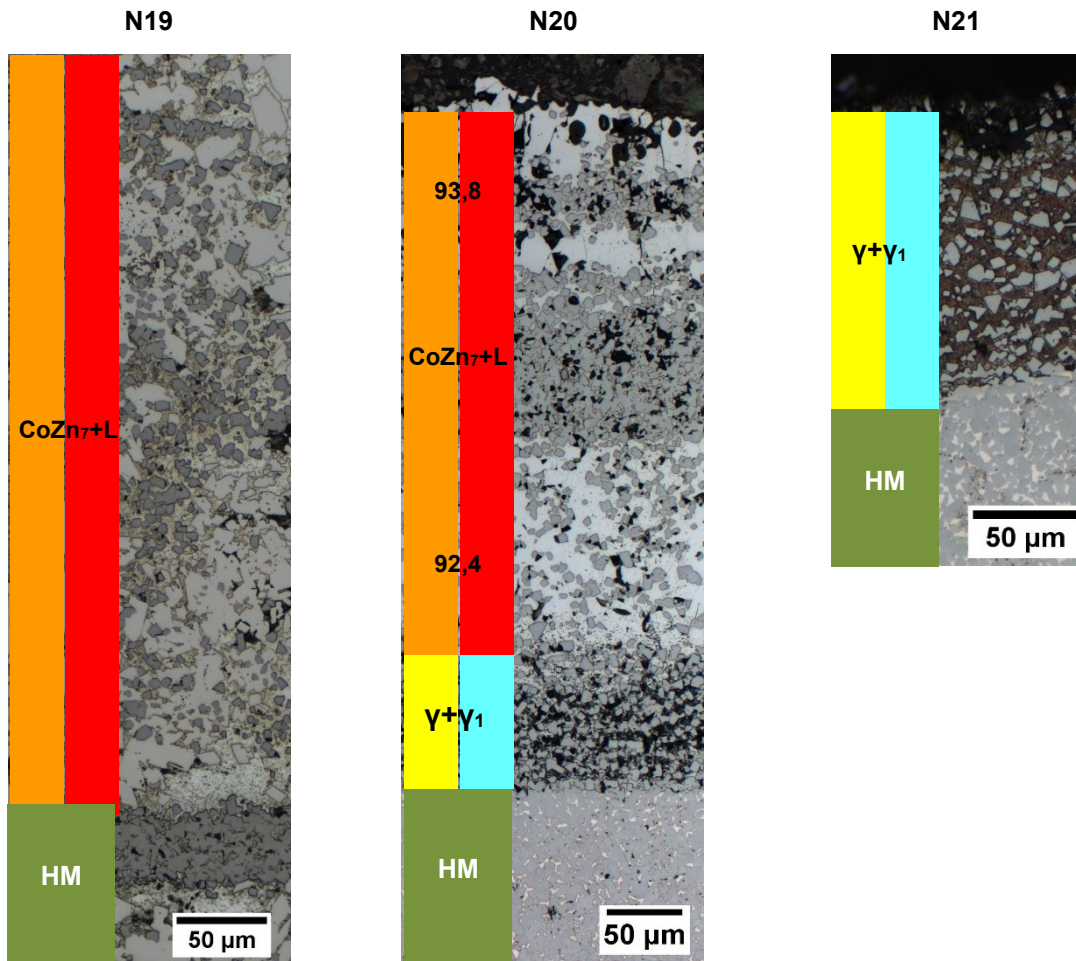
Abbildung 48: Vollständiges Konturdiagramm bei einem Zn:Co-Verhältnis von 13,542

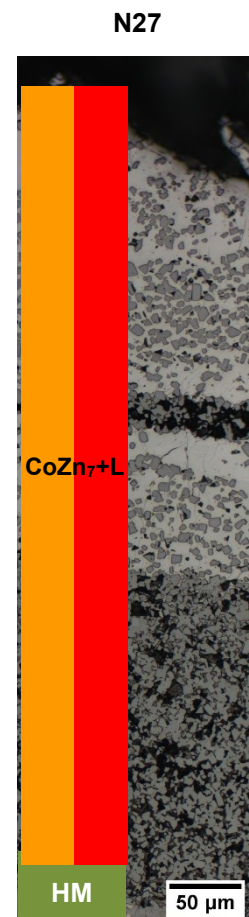
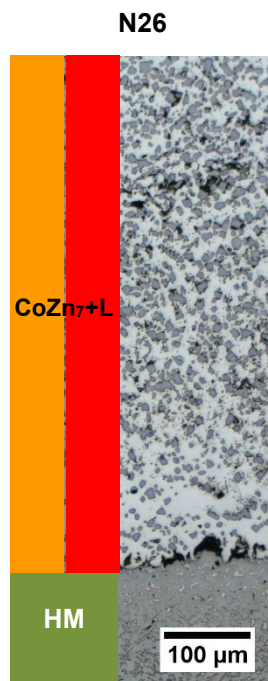
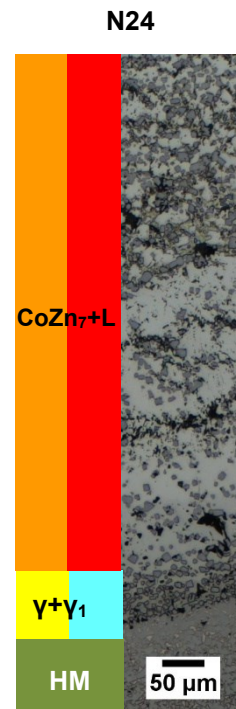
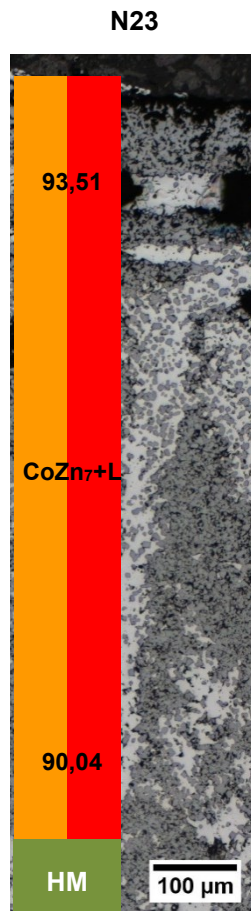
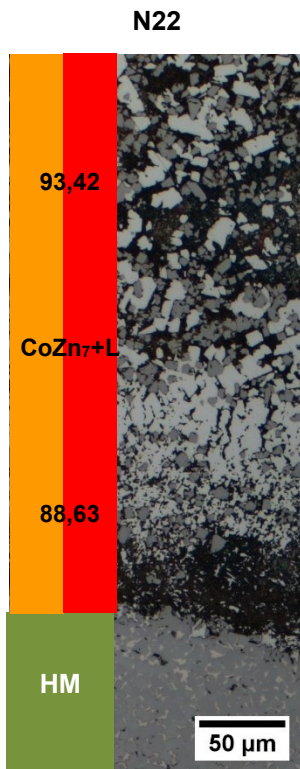
Tabelle 22: Änderung der Phasen vom unbeeinflussten Probeninneren bis zum Probenrand aller Versuche



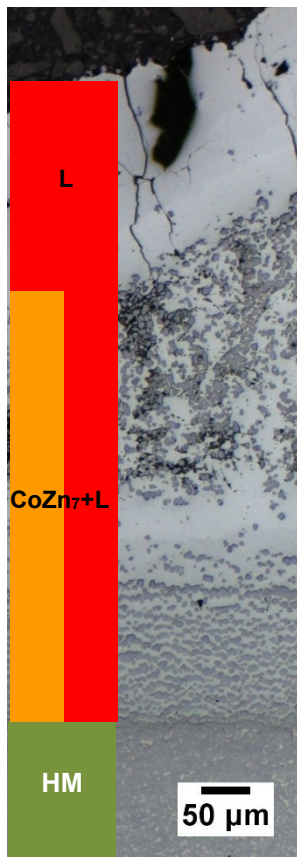








N28



N29

