

(19)

österreichisches
patentamt

(10)

AT 504 302 B1 2009-07-15

(12)

Patentschrift

(21) Anmeldenummer:

A 1550/2006

(51) Int. Cl.⁸: C22C 1/04

C22C 27/04

(22) Anmeldetag:

2006-09-15

C22B 5/12

(43) Veröffentlicht am:

2009-07-15

C22B

C22C 29/00

(56) Entgegenhaltungen:

US 2003/0205108A1

US 2003/0097907A1

EP 1138420A2 US 6103392A1

EP 0774315A2 EP 0769569A1

JP 03-056609A

(73) Patentinhaber:

WOLFRAM BERGBAU- UND HÜTTEN-

GMBH NFG. KG

A-8543 ST. MARTIN I.S. (AT)

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON W-MO-KOMPOSITPULVERN UND KOMPOSITPULVER

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Mo und W enthaltenden Kompositpulvers, wobei ein pulverförmiger Ausgangsstoff A, umfassend Mo- oder W-Metallpulver,

- mit einem pulverförmigen Ausgangsstoff B, der im Fall, dass als Ausgangsstoff A Mo oder eine Mo-W-Legierung vorliegt, oxidische Verbindungen von W umfasst,
- oder mit einem pulverförmigen Ausgangsstoff B, der im Fall, dass als Ausgangsstoff A W vorliegt, oxidische Verbindungen von Mo umfasst,

vermischt wird, dass in der Mischung ein Gewichtsverhältnis (V) von Mo zu W in der Größe von 1:99 bis 99:1 eingestellt wird und dass das Pulvergemisch einem zumindest einstufigen Reduktionsvorgang unterworfen wird, in dessen Verlauf die Teilchen des(r) im Ausgangsstoff A enthaltenen Metalls oder Metalllegierung zumindest teilweise, vorzugsweise zur Gänze, mit einer Schicht des Metalls des eingesetzten Ausgangsstoffes B überwachsen werden.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruches 1 sowie ein mit diesem Verfahren hergestelltes Kompositpulver gemäß Patentanspruch 11.

Des Weiteren betrifft die Erfindung ein Verfahren gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruches 17 sowie ein mit diesem Verfahren hergestelltes Kompositpulver Anspruch 22.

Ein wesentliches Ziel der Erfindung ist die Herstellung eines Kompositpulvers in einfacher und rascher Weise, bei dem die Ausbeute an Kompositpulver möglichst groß ist. Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Kompositpulver sollen für weitere Verwendungszwecke gut geeignet sein; insbesondere sollen damit Sinterverfahren, z.B. für die Sinterung von Halbzeug, Werkzeugen und ähnlichen Gegenständen, wirtschaftlich und von den Werkstoffparametern her mit guten Resultaten durchführbar sein. Des Weiteren sollen derartige Pulver für die Herstellung von Hartmetallpulvern, insbesondere zum Ersintern von nitrierten bzw. carburierten Hartwerkstoffen gut einsetzbar sein.

Diese Ziele werden bei einem Verfahren der eingangs genannten Art mit den im Kennzeichen des Anspruches 1 angeführten Merkmalen erreicht.

Vorteilhafte Ausführungsformen des Verfahrens sind in den Ansprüchen 2 bis 10 angeführt.

Das mit diesen erfindungsgemäßen Verfahrensschritten hergestellte Kompositpulver ist vor allem durch die Merkmale des Anspruches 11 gekennzeichnet. Es zeigt sich, dass diese Pulver gut sinterbar sind bzw. gut in Hartstoffe übergeführt werden können. Die Kompositpulver umfassen metallische Kerne bzw. Kernteilchen, die durchwegs, zumindest aber zu mindestens 50 % mit einer Mantelschicht aus Wolfram oder Molybdän überwachsen sind.

Weitere vorteilhafte Merkmale eines derartigen Kompositpulvers sind den Ansprüchen 13 bis 16 zu entnehmen.

Ein Verfahren gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruches 17 ist erfindungsgemäß durch die im Kennzeichen des Anspruches 17 angeführten Merkmale charakterisiert. Das zur Durchführung dieses Verfahrens eingesetzte Kompositpulver kann besonders gut, rasch und homogen nitriert und/oder carbiert werden und erbringt ausgesprochen gute Materialparameter.

Die Reaktion mit den entsprechenden Elementen Kohlenstoff und/oder Stickstoff erfolgt vorteilhafterweise entsprechend den in den Ansprüchen 18 bis 21 angegebenen Merkmalen, die eine zielführende Verfahrensweise gewährleisten.

Mit diesem Verfahren wird ein Kompositpulver erstellt, das mit den Merkmalen des Kennzeichens des Anspruches 22 charakterisiert ist. Dieses Pulver weist gute Sinter- bzw. Weiterverarbeitungseigenschaften auf und ist vielseitig einsetzbar.

Vorteilhafte Merkmale derartiger Kompositpulver sind den Ansprüchen 23 bis 27 zu entnehmen.

Die Herstellung von Wolfram-Molybdän Werkstoffen erfolgt durch Legierung von W und Mo oder Sintern von innigen Metallpulvermischungen.

Die vorliegende Erfindung stützt sich vorwiegend darauf, dass die Dispergierbarkeit und damit Gleichmäßigkeit der Verteilung des Wolfram bzw. Molybdän, vor allem durch die Vorstoffe und Vorverteilung sowie die Mengenverhältnisse der Ausgangsstoffe gesteuert werden kann.

Die mit der Erfindung erhaltenen Kompositpulver enthalten somit einen Kern aus W oder Mo oder einer W-Mo-Legierung, der zumindest teilweise mit einer Mantelschicht aus Mo oder W bzw. einer Mantelschicht aus Mo oder W enthaltenden Carbide und/oder Nitride der Metalle Mo und/oder W umgeben ist. Auch der Kern kann carbiert und/oder nitriert sein.

Das als Zwischenprodukt erhaltene Kompositpulver, das auch selbständig für bestimmte Verwendungszwecke, z.B. für Sinterzwecke, einsetzbar ist, umfasst Teilchen mit einer Mantelschicht aus Wolfram oder Molybdän, die einen Kern aus Mo oder W oder einer Mo-W-Legierung zumindest teilweise, vorteilhafterweise zur Gänze, umgeben.

- 5 Des weiteren kann die Korngröße der Kernteilchen und der Mantelschicht durch Variation der Mengenverhältnisse, der Teilchengröße sowie der Reaktionstemperaturen einfach gesteuert und innerhalb gewisser Grenzen mit großer Genauigkeit eingestellt werden.
- 10 Erfindungsgemäß wird somit ein Kompositpulver erstellt, das Kernteilchen aus W oder Mo oder aus einer Mo-W-Legierung und eine Mantelschicht aus W oder Mo umfasst, wobei in einer weiteren Ausführung die Mantelschicht und gegebenenfalls auch das jeweilige Kernteilchen in Form von Carbiden und/oder Nitriden vorliegen bzw. diese enthalten können.
- 15 Nach einem Vermischen des Metallpulvers des Ausgangsstoffes A mit dem Ausgangsstoff B in dem vorgegebenen Verhältnis, z.B. durch Mischen in einem Taumelmischer und/oder nasse oder trockene Mahlung, z.B. in einer Kugelmühle, einem Attritor, einer Planetenkugelmühle und/oder Dispergieren und/oder Versprühen, erfolgt nach allfällig erforderlicher Trocknung der Reduktionsvorgang.
- 20 Zweckmäßigerweise ist vorgesehen, dass die Ausgangsstoffe A und B trocken oder feucht über eine Zeitdauer von 1 bis 300 h, vorzugsweise 1 bis 50 h, insbesondere homogen, vermischt werden.
- 25 Der Reduktionsvorgang erfolgt in einer Wasserstoffatmosphäre, wobei vorteilhafterweise vorgesehen sein kann, dass die Dauer des Reduktionsvorganges auf 10 min bis 100 h eingestellt wird. Der Reduktionsvorgang wird bei einer Temperatur von 400 bis 1200 °C vorgenommen.
- 30 Es ist vorgesehen, dass die Teilchengröße des Ausgangsstoffs A und B 0,1 µm bis 50 µm betragen.
- 35 Es ist des weiteren möglich, die Metalle der Ausgangsstoffe bzw. der eingesetzten Verbindungen zu dotieren. Von Vorteil ist es, wenn die beim Ausgangsstoff A bzw. B vorliegenden Metalle bzw. Metalllegierungen mit Cr und/oder V und/oder Mo und/oder Ta und/oder Nb in einem Ausmaß von 50 ppm bis 20 Gew.-% des(r) im Ausgangsstoff A bzw. im Ausgangsstoff B vorgesehenen Metalls(e) zu dotieren. Es versteht sich, dass im Fall, dass ein Ausgangsstoff Mo enthält, eine Dotierung mit Mo entfällt.
- 40 Das Reduktionsverfahren kann in unterschiedlicher Weise geführt werden. Vorteilhafterweise sind einstufige oder zweistufige Reduktionsvorgänge durchführbar. Diesbezüglich sind die Merkmale der Patentansprüche 7 und 8 von Vorteil.
- 45 Es ist vorgesehen, dass eine Aufheizgeschwindigkeit und/oder eine Abkühlungsgeschwindigkeit zwischen 1 bis 500 K/min eingestellt wird. Die Schütthöhe der vermischten pulverförmig vorliegenden Ausgangsstoffe wird in Abhängigkeit der Rohstoffe und deren Schütteneigenschaften (insbesondere Schüttdichte, Porosität) gewählt.
- 50 Der Prozess der Überwachsung von Mo funktioniert über den Gasphasentransport, z.B. von $WO_2(OH)_2$ bzw. $WO_3(g)$. Dabei wirkt das Mo als Keimbildungshilfe für Wolfram und führt zu einem sehr gleichmäßigen Kompositpulver. Die makroskopische Morphologie des W-Mo Kompositpulvers entspricht der makroskopischen Morphologie des Pulvers der eingesetzten Kernkomponente.
- 55 In Abbildung 1 ist die Anlagerung des Ausgangsstoffes B als Mantelschicht auf dem Kernteilchen dargestellt. Durch die entsprechende Anlagerung ergibt sich ein Teilchen des Komposit-

pulvers, das in Fig. 1 rechts dargestellt ist. Mit 1 ist WO_2 (bzw. MoO_2) mit 2 W (bzw. Mo), mit 3 $WO_2(OH)_2$ (bzw. eine flüchtige Mo-Verbindung) mit 4 W (bzw. Mo) bezeichnet.

In Abbildung 2 wird ein mathematisches Modell betreffend den Aufbau des Kompositpulvers dargestellt.

Das mathematische Modell nimmt an, dass die Pulverpartikel in Kugelform vorliegen und ideal gleichmäßig und vollständig als Kern-Mantel-Strukturen auftreten. Ebenso basiert die Berechnung auf Mo-Metall.

10

$$V_1 = \left(\frac{4}{3} \pi R_1^3 - \frac{4}{3} \pi R_2^3 \right) \quad (\text{Mantelvolumen } V1)$$

15

$$V_2 = \frac{4}{3} \pi R_2^3 \quad (\text{Kernvolumen } V2)$$

20

Setzt man nun die Volumina der eingesetzten Stoffe W und Mo ins Verhältnis, so erhält man eine logische Radianbeziehung, mit der sich anhand der Kenntnis des Radius der Kern-Komponente bzw. des Kernteilchens und des W:Mo beziehungsweise WC:Mo Mengenverhältnisses die Schichtdicke des Mantels sowie die Partikelgröße des Kompositpulverteilchens abschätzen lässt:

25

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{\left(\frac{4}{3} \pi R_1^3 - \frac{4}{3} \pi R_2^3 \right)}{\frac{4}{3} \pi R_2^3} = \frac{V_B}{V_A}$$

30

$$\frac{(R_1^3 - R_2^3)}{R_2^3} = \frac{V_B}{V_A}$$

35

$$\frac{R_1^3}{R_2^3} - 1 = \frac{V_B}{V_A}$$

40

$$R_1 = R_2 \cdot \sqrt[3]{\frac{V_B}{V_A} + 1}$$

Von Vorteil ist es somit, wenn für den mittleren Radius der Teilchen des Kompositpulvers gilt:

$$45 \quad 0,6 \cdot X < R_1 < 1,2 \cdot X, \text{ wobei } X = \sqrt[3]{\frac{V_B}{V_A} + 1} \cdot R_2$$

wobei

R_1 mittlerer Radius der Teilchen des Kompositpulvers

V_A Volumen des Metalls des Ausgangsstoffes A (Kern)

V_B Volumen des Metalls des Ausgangsstoffes B (Mantel)

R_2 mittlerer Radius der Teilchen des Ausgangsstoffes A bzw. der Kernteilchen sind.

Bei der erfindungsgemäßen Vorgangsweise lässt sich durch die Wahl der Korngröße des Ausgangsstoffes A (=Kernkomponente) die Korngröße des resultierenden Kompositpulvers steuern,

55

da die Dicke der Mantelschicht des resultierenden Kompositpulvers der Differenz der Radien $R_1 - R_2$ entspricht.

5 Abb. 3 zeigt eine schematische Darstellung der Metall-Kompositpulver, wobei mit 1 W bzw. Mo und mit 2 Mo bzw. W bezeichnet wird. Die auftretenden Mo-W bzw. W-Mo Kompositpulverpartikel sind schematisch dargestellt. Je nach eingesetztem Gewichtsverhältnis W:Mo und Verteilung der W und Mo Phasen sind ganzheitlich (a) sowie teilweise (b) überwachsene Strukturen möglich. In (c) und (d) sind mögliche Überwachsungen von nicht-kugeligen Partikel sowie Agglomeraten veranschaulicht.

10 Abb. 4 und 5 zeigen die Röntgendiffraktogramme von W-Mo (Abb. 4) bzw. Mo-W (Abb. 5) mit den Phasen W (bcc) und Mo (bcc).

15 Abb. 6 zeigt REM-Aufnahmen von Mo-W Pulver; rechts ist ein EDS-Spektrum des Kompositpulvers dargestellt, links ist ein Wolframkristall mit einem nicht ganz überwachsenen Molybdän-Kern zu sehen. Rechts dargestellt das entsprechende Spektrum der EDS-Analyse. Anhand dieser REM-Aufnahme erkennt man, dass Wolfram epitaktisch auf dem Molybdän aufwächst, was durch die sehr ähnlichen Gitterparameter (beide kubisch innenzentriert) möglich ist.

20 Abb. 7 zeigt elektronenmikroskopische Aufnahmen des Mo-W; links: Mo-W (ungeätzt); rechts: Mo-W (geätzt).

25 Abb. 8 zeigt REM-Aufnahmen von Mo-W Kompositpulver (geätzt). In den Kupferschliffen der MoW-Pulver der Abb. 7 und 8 ist deutlich die Kern-Mantel-Struktur zu erkennen. Die Schichtdicke an Wolfram um das Molybdän erscheint weitgehend einheitlich. Die umgekehrte Überwachung von Wolfram mit Molybdän zeigt vergleichbare Ergebnisse (Abb. 9) mit deutlicher Kern-Mantelstruktur. Abb. 9 zeigt Aufnahmen des W-Mo Kompositpulvers, und zwar oben: REM und unten: Lichtmikroskop.

30 Die erhaltenen Kompositpulver zeigen in der Regel eine Dicke der Mantelschicht von 12 nm bis 15 µm, die vom Verhältnis der Ausgangsstoffe und der Größe der Ausgangsteilchen abhängt.

35 Die Ergebnisse einer Röntgendiffraktometrie zeigen Wolfram und Mo in bcc-Form. Der Sauerstoffgehalt des Kompositpulvers ist < 5000 ppm. Die Teilchengröße des Kompositpulvers beträgt etwa 50 nm bis 50 µm bestimmt mittels Rasterelektronenmikroskopie.

40 Zu bemerken ist des weiteren, dass die eingesetzten Ausgangsstoffe bzw. Verbindungen einen hohen Reinheitsgrad besitzen sollen bzw. Verunreinigungen lediglich in einem in der Sintertechnik üblichen Ausmaß vorliegen sollen.

45 Um Kompositpulver zu erstellen, in deren Mantelschicht Carbide und/oder Nitride vorliegen, wird das bislang beschriebene Verfahren derart weitergeführt, dass das erhaltene bzw. bereits beschriebene Kompositpulver einer Reaktion unterzogen wird, bei der in die Mantelschicht der Teilchen und gegebenenfalls auch in die Kernteilchen des erhaltenen Kompositpulvers Kohlenstoff und/oder Stickstoff eingelagert werden. Dazu kann vorgesehen sein, dass das erhaltene Kompositpulver mit Kohlenstoff, vorzugsweise in Form von Ruß und/oder Graphit, vermischt wird und/oder in einer Atmosphäre aus H₂ und N₂ und/oder H₂/CH₄ und/oder CO und/oder CO₂ erhitzt wird, und zwar auf eine Temperatur von 800 bis 2200 °C, sodass die Metalle in der Mantelschicht und gegebenenfalls auch in den Kernteilchen in die entsprechenden Verbindungen mit Kohlenstoff und/oder Stickstoff, insbesondere Nitride und/oder Carbide, umgesetzt werden, vorzugsweise in Wolframmono- und/oder Molybdändicarbid, und/oder entsprechende Einlagerungsreaktionen ablaufen.

55 Das Vermischen des bereits vorliegenden Kompositpulvers mit Ruß bzw. Graphit kann in üblichen Misch- bzw. Mahlaggregaten erfolgen, wie z.B. Taumelmischern, Kugelmühlen, Planeten-

kugelmühlen, Attritoren bzw. Dispersern.

Nach einer entsprechenden Vermischung und insbesondere Homogenisierung des eingesetzten Kompositpulvers ist vorgesehen, dass die Carburierung und/oder Nitrierung bei einer, insbesondere konstanten, Temperatur für 10 min bis 50 h vorgenommen wird, wobei gegebenenfalls eine Aufheizrate und/oder eine Abkühlungsrate von 2 bis 500 K/min eingestellt wird. Die Atmosphäre für die Reaktion wird entsprechend der gewünschten Verbindung gewählt; entsprechend werden auch die Temperaturen eingestellt.

Das im Zuge der Reaktion erhaltene Kompositpulver umfasst Kerne bzw. Kernteilchen aus W oder Mo bzw. einer Mo-W-Legierung, die mit einer Mantelschicht aus Mo oder W überwachsen sind, wobei die Kern- und gegebenenfalls die Mantelschicht carburiert und/oder nitriert vorliegen. Bei entsprechender Verfahrensführung können somit auch die Kernteilchen C- und/oder N-Einlagerungen bzw. Carbide und/oder Nitride enthalten.

Abbildung 10 veranschaulicht schematisch ein Mo_2C -WC / WC- Mo_2C Compositpulver, bestehend aus einem Mo_2C bzw. WC-Kern und einem WC bzw. Mo_2C -Mantel, wobei mit 3 Mo_2C bzw. WC und mit 4 WC bzw. Mo_2C bezeichnet ist.

Abbildung 11 zeigt das Röntgendiffraktogramm des Mo_2C -WC Kompositpulvers mit den auftretenden Phasen WC und Mo_2C .

Abb. 12 zeigt REM-Aufnahmen eines Kompositpulvers mit 90WC/10 Mo_2C (unter Cu-Schliff, geätzt).

Die erfindungsgemäßen durch die Reaktion erhaltenen Kompositpulver zeigen, dass zumindest 50 % der Teilchen zur Gänze mit der Carbide und/oder Nitride enthaltenden Mantelschicht überwachsen sind. Das Kompositpulver besitzt eine Teilchengröße von 50 nm bis 15 μm , wobei die Dicke der Mantelschicht 8 nm bis 50 μm beträgt.

Auch bei diesen Pulvern kann aufgrund des eingesetzten Ausgangs-Kompositpulvers vorgesehen sein, dass zumindest eines der eingesetzten Metalle mit Cr und/oder V und/oder Mo und/oder Ta und/oder Mo und/oder Nb in einem Ausmaß von 50 ppm bis 2 Gew.-% des jeweils dotierten Metalls dotiert ist.

Beispiel 1:

WO_2 (0,5 - 2 μm) wird mit Mo-Metallpulver (3 - 4 μm) in einem Verhältnis W : Mo von 90 : 10 (w%) mittels Taumelmischer 40 - 60 min innig gemischt. Diese Mischung wird anschließend mit Wasserstoff bei Temperaturen von 800 - 950 °C reduziert. Es resultiert ein Mo-W Compositpulver mit einer deutlichen Kern-Mantelstruktur, in der die Molybdän-Teilchen zu > 90 % von Wolfram überwachsen wird. Die Partikelgröße liegt im Bereich von 5 - 7 μm mit einer W-Schichtstärke von 1 - 2 μm .

Durch Carburierung dieses Compositpulvers mit Kohlenstoff (Russ) entsteht ein Mo_2C -WC Compositpulver, wobei das Molybdändicarbid zu > 90 % von Wolframmonocarbid umgeben ist und eine deutliche Kern-Mantelstruktur aufweist.

Beispiel 2:

MoO_2 (0,5 - 2 μm) wird mit W-Metallpulver (2 - 4 μm) in einem Verhältnis Mo : W 1 : 1 (w%) mittels Taumelmischer 40 - 60 min innig gemischt. Diese Mischung wird anschließend mit Wasserstoff bei Temperaturen von 900 - 1000 °C reduziert. Es resultiert ein W-Mo Compositpulver mit einer deutlichen Kern-Mantelstruktur, in der die Wolframteilchen zu > 90 % von Molybdän überwachsen sind. Die Partikelgröße liegt im Bereich von 3 - 5 μm mit einer Mo-Schichtdicke

von etwa 0, 5 μm .

Aus den vorliegenden Ausführungen zeigt es sich, dass Mo und W einander gleichwertig bzw. weitestgehend austauschbar sind, da die Reaktionskinetik vergleichbar ist.

- 5 Lediglich die eingesetzten Strukturen der W-Oxide und der Mo-Oxide unterscheiden sich.

10 Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines Mo und W enthaltenden Kompositpulvers, wobei ein pulverförmiger Ausgangsstoff A, umfassend Mo- oder W-Metallpulver oder ein Legierungspulver dieser beiden Metalle,
 - mit einem pulverförmigen Ausgangsstoff B, der im Fall, dass als Ausgangsstoff A Mo oder eine Mo-W-Legierung vorliegt, zumindest einen der folgenden Stoffe umfasst: oxidische Verbindungen von W, insbesondere WO_3 , $\text{WO}_{2.9}$, $\text{W}_{20}\text{O}_{50}$, $\text{WO}_{2.72}$, $\text{W}_{18}\text{O}_{47}$ oder andere W-Oxide, H_2WO_4 , Ammoniumparawolframat (APW), Ammoniummetawolframat (AMW), WO_2 ,
 - oder mit einem pulverförmigen Ausgangsstoff B, der im Fall, dass als Ausgangsstoff A W oder eine W-Mo-Legierung vorliegt, zumindest einen der folgenden Stoffe umfasst: oxidische Verbindungen von Mo, insbesondere, MoO_3 , $\text{MoO}_{2.92}$, $\text{Mo}_{13}\text{O}_{38}$, Mo_4O_{11} oder andere Mo-Oxide, H_2MoO_4 ($\text{MoO}_3 \text{ H}_2\text{O}$), $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, Ammoniumdimolybdat ADM ($(\text{NH}_4)_2 \cdot 2\text{MoO}_3$), $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 6\text{MoO}_3$, MoO_2 , insbesondere homogen, vermischt wird, dass in der Mischung ein Gewichtsverhältnis (V) von Mo zu W in der Größe von 1:99 bis 99:1, vorzugsweise von 1:20 bis 20:1, eingestellt wird und dass das Pulvergemisch einem zumindest einstufigen Reduktionsvorgang unterworfen wird, in dessen Verlauf die Teilchen des(r) im Ausgangsstoff A enthaltenen Metalls oder Metalllegierung zumindest teilweise, vorzugsweise zur Gänze, mit einer Schicht des Metalls des eingesetzten Ausgangsstoffes B überwachsen werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, *dadurch gekennzeichnet*, dass der Reduktionsvorgang in einer Wasserstoffatmosphäre oder in einer Atmosphäre aus Mischungen aus einem Reduktionsgas (Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Methan) und zumindest einem Inertgas erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, *dadurch gekennzeichnet*, dass die Dauer des Reduktionsvorganges auf 10 min bis 100 h eingestellt wird und/oder dass der Reduktionsvorgang bei einer Temperatur von 400 bis 1200 °C vorgenommen wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, *dadurch gekennzeichnet*, dass die Teilchengröße des Ausgangsstoffes A 0,1 bis 500 μm und die Teilchengröße des Ausgangsstoffes B 0,1 bis 50 μm betragen.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, *dadurch gekennzeichnet*, dass der Ausgangsstoff A und/oder der Ausgangsstoff B mit Cr und/oder V und/oder Mo und/oder Ta und/oder Nb in einem Ausmaß von 50 ppm bis 20 Gew.-% des(r) im Ausgangsstoff A bzw. B eingesetzten Metalle(s) dotiert sind.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, *dadurch gekennzeichnet*, dass die Ausgangsstoffe A und B trocken oder feucht über eine Zeitdauer von 1 bis 300 h, vorzugsweise 1 bis 50 h, insbesondere homogen, vermischt werden.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, *dadurch gekennzeichnet*, dass bei einem einstufigen Reduktionsvorgang eine, insbesondere konstante, Temperatur von 500 bis

1200 °C, vorzugsweise 700 bis 1200 °C, bei einer Verweilzeit von 10 min bis 100 h, eingestellt wird.

- 5 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, *dadurch gekennzeichnet*, dass bei einem zweistufigen Reduktionsvorgang für die erste Reduktionsstufe eine, insbesondere konstante, Temperatur zwischen 400 und 700 °C für eine Verweilzeit von 10 min bis 100 h eingestellt wird, und
10 dass in der zweiten Reduktionsstufe eine, insbesondere konstante, Temperatur zwischen 650 und 1200 °C für eine Verweilzeit von 10 min bis 100 h eingestellt wird.

15 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, *dadurch gekennzeichnet*, dass eine Aufheizgeschwindigkeit und/oder eine Abkühlungsgeschwindigkeit zwischen 1 bis 500 K/min eingestellt wird.

20 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, *dadurch gekennzeichnet*, dass während des Reduktionsvorgangs eine Schütthöhe der vermischten, pulverförmig vorliegenden Ausgangsstoffe von maximal 100 mm nicht überschritten wird.

25 11. Kompositpulver, insbesondere hergestellt nach einem Verfahren der Ansprüche 1 bis 10, umfassend Kernteilchen aus Mo oder W oder einer Mo-W-Legierung, welche Kernteilchen zumindest teilweise mit einer Mantelschicht aus dem jeweils anderen Metall, d.h. W oder Mo, bzw. bei einem Kernteilchen aus einer Mo-W-Legierung mit Mo oder W zumindest teilweise, vorteilhafterweise zur Gänze, überwachsen sind.

30 12. Kompositpulver nach Anspruch 11, *dadurch gekennzeichnet*, dass zumindest 50 % der Teilchen des Kompositpulvers mit der Mantelschicht überwachsen sind.

35 13. Kompositpulver nach Anspruch 11 oder 12, *dadurch gekennzeichnet*, dass die Teilchen des Kompositpulvers eine Größe von 50 nm bis 50 µm besitzen.

40 14. Kompositpulver nach einem der Ansprüche 11 bis 13, *dadurch gekennzeichnet*, dass für den mittleren Radius R₁ der Teilchen des Kompositpulvers gilt
0,6 X < R₁ < 1,2X
wobei
$$X = R_2 \cdot \sqrt[3]{\frac{V_B}{V_A} + 1}$$

wobei V_A dem Volumen des Metalls oder der Metalllegierung des Ausgangsstoffes A, V_B dem Volumen des Metalls des Ausgangsstoffes B und R₂ dem mittleren Radius der Teilchen des Ausgangsstoffes A bzw. der Kernteilchen entspricht.

45 15. Kompositpulver nach einem der Ansprüche 11 bis 14, *dadurch gekennzeichnet*, dass die Dicke der Mantelschicht 8 nm bis 15 µm beträgt.

50 16. Kompositpulver nach einem der Ansprüche 11 bis 15, *dadurch gekennzeichnet*, dass im Kompositpulver W und Mo in kubisch raumzentrierter Form vorliegen.

55 17. Verfahren zur Herstellung eines mit C und/oder N dotierten bzw. diese Elemente enthaltenden Kompositpulvers, bei dem die Carbide und/oder Nitride zumindest in einer ein Kernteilchen zumindest teilweise umschließenden Mantelschicht enthalten sind, *dadurch gekennzeichnet*, dass anschließend an die Verfahrensschritte gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 das auf diese Weise erhaltene Kompositpulver einer Einlagerungsreaktion, insbesondere Carburierung und/oder Nitrierung, unterzogen wird, bei der in die Mantelschicht der Teilchen des erhaltenen Kompositpulvers und gegebenenfalls auch in die Kernteilchen C und/oder N eingelagert werden.

18. Verfahren nach Anspruch 17, *dadurch gekennzeichnet*, dass das erhaltene Kompositpulver mit Kohlenstoff, insbesondere Ruß und/oder Graphit vermischt wird und/oder das erhaltene Kompositpulver einer Atmosphäre aus H₂ und/und N₂ und/oder H₂/CH₄ und/oder CO und/oder CO₂ und/oder N₂ ausgesetzt wird und dass bei einer Temperatur von 800 bis 2200 °C das Metall in der Mantelschicht und gegebenenfalls auch das Metall oder die Metalllegierung des Kernteilchens in die entsprechenden Verbindungen mit Kohlenstoff und/oder Stickstoff, insbesondere in Carbide und/oder Nitride, umgesetzt und/oder der Einlagerungsreaktion unterzogen werden.
19. Verfahren nach Anspruch 17 oder 18, *dadurch gekennzeichnet*, dass die Carburierung und/oder Nitrierung bei einer, insbesondere konstanten, Temperatur von 800 bis 2200 °C für 10 min bis 50 h vorgenommen wird.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 19, *dadurch gekennzeichnet*, dass eine Aufheizrate und gegebenenfalls eine Abkühlungsrate von 2 bis 500 K/min eingestellt wird.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 20, *dadurch gekennzeichnet*, dass bei der Carburierung und/oder Nitrierung eine Pulverschütt Höhe von 200 mm nicht überschritten wird.
22. Kompositpulver, insbesondere hergestellt nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 21, umfassend Kernteilchen aus Mo oder W oder einer Mo-W-Legierung, welche Kernteilchen zumindest teilweise mit einer Mantelschicht aus dem jeweils anderen Metall, d.h. W oder Mo, bzw. bei Kernteilchen aus einer Mo-W-Legierung mit Mo oder W zumindest teilweise überwachsen sind, in welcher Mantelschicht C und/oder N eingelagert und/oder insbesondere in Form von Carbiden, Nitriden enthalten sind, wobei gegebenenfalls auch in den Kernteilchen C und/oder N eingelagert oder insbesondere in Form von Carbiden und/oder Nitriden enthalten sind.
23. Kompositpulver nach Anspruch 22, *dadurch gekennzeichnet*, dass zumindest 50 % der Teilchen mit der Carbide und/oder Nitride enthaltenden Mantelschicht überwachsen sind.
24. Kompositpulver nach Anspruch 22 oder 23, *dadurch gekennzeichnet*, dass das in der Mantelschicht enthaltene WC in hexagonaler Form oder das in der Mantelschicht enthaltene Mo₂C in hexagonaler Form vorliegt.
25. Kompositpulver nach einem der Ansprüche 22 bis 24, *dadurch gekennzeichnet*, dass für den mittleren Radius R_i der Teilchen des Kompositpulvers gilt
0,6 X < R_i < 1,2 X
- wobei
$$X = R_2 \cdot \sqrt[3]{\frac{V_B}{V_A}} + 1$$
- wobei V_A dem Volumen des Metalls oder der Metalllegierung des Ausgangsstoffes A
V_B dem Volumen des Metalls des Ausgangsstoffes B und
R₂ dem mittleren Radius der Teilchen des Ausgangsstoffes B bzw. der Kernteilchen entspricht.
26. Kompositpulver nach einem der Ansprüche 22 bis 25, *dadurch gekennzeichnet*, dass das Kompositpulver eine Teilchengröße von 50 nm bis 50 µm besitzt.
27. Kompositpulver nach einem der Ansprüche 22 bis 26, *dadurch gekennzeichnet*, dass zumindest eines der im Kompositpulver enthaltenen Carbide von Mo und/oder W mit Cr und/oder V und/oder Mo und/oder Ta und/oder Nb in einem Ausmaß von 50 ppm bis 20 Gew.-% des jeweiligen Metalls dotiert ist.

Hiezu 5 Blatt Zeichnungen

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Blatt: 1

Int. Cl.⁸: C22C 1/04
C22C 27/04
C22B 5/12
C22B
C22C 29/00

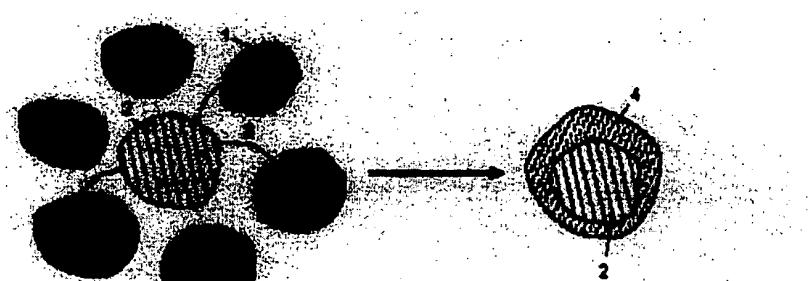


Fig. 1

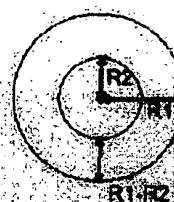


Fig. 2



Fig. 3



Blatt: 2

österreichisches
patentamt

AT 504 302 B1 2009-07-15

Int. Cl.⁸: C22C 1/04
C22C 27/04
C22B 5/12
C22B
C22C 29/00

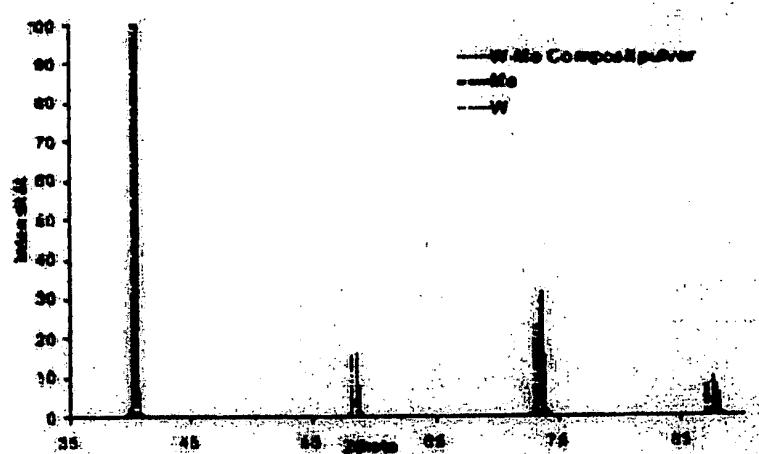


Fig. 4

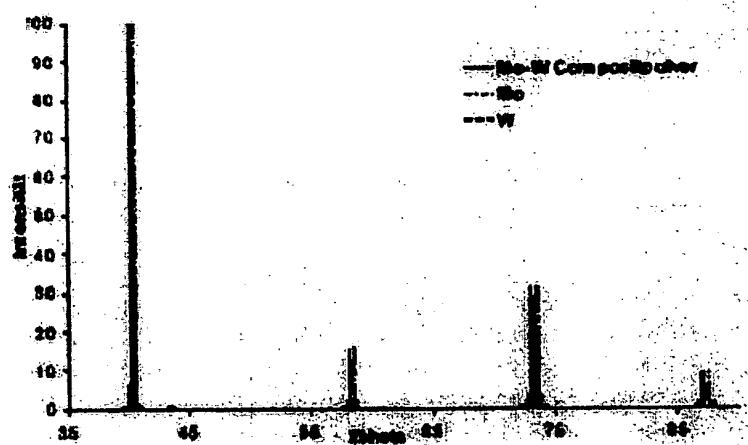


Fig. 5



Blatt: 3

Int. Cl.⁸: C22C 1/04
C22C 27/04
C22B 5/12
C22B
C22C 29/00

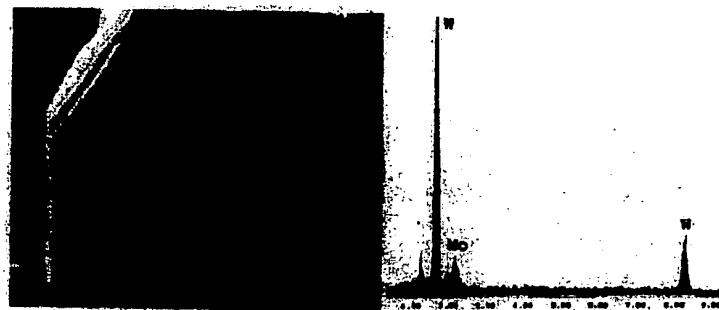


Fig. 6

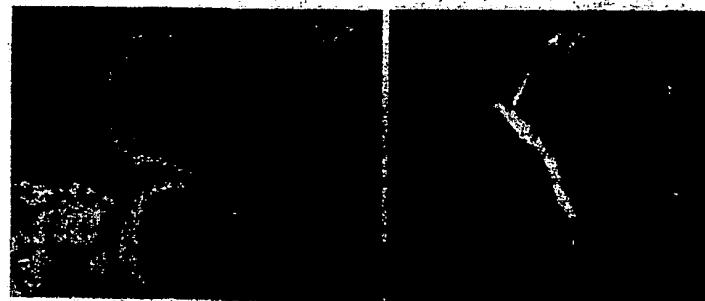


Fig. 7



Fig. 8



österreichisches
patentamt

AT 504 302 B1 2009-07-15

Blatt: 4

Int. Cl.⁸: C22C 1/04
C22C 27/04
C22B 5/12
C22B
C22C 29/00

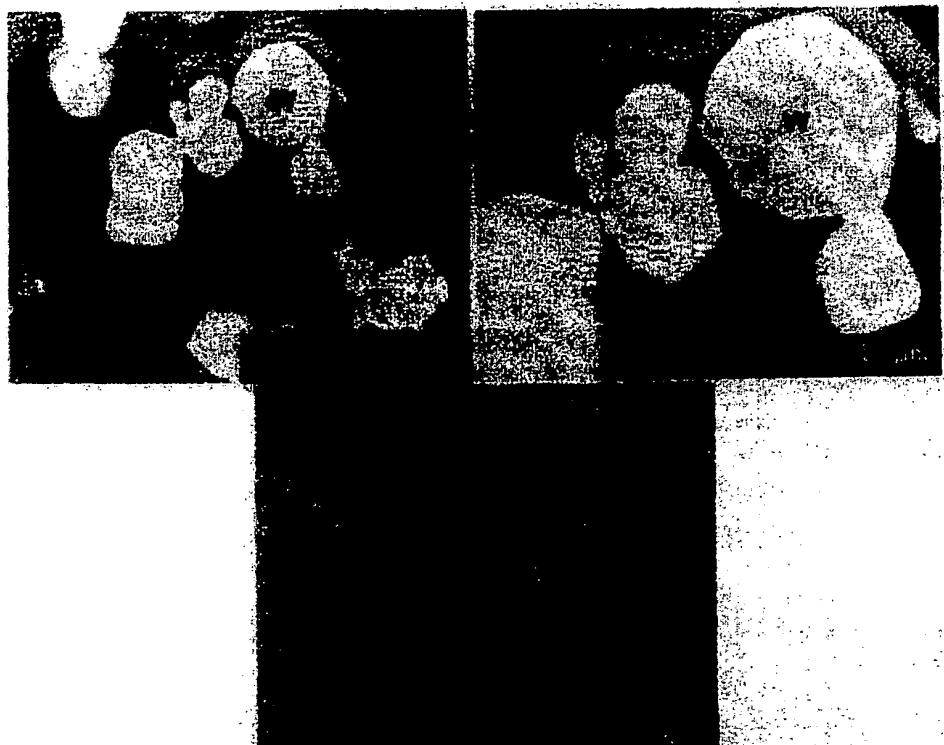


Fig. 9



Fig. 10

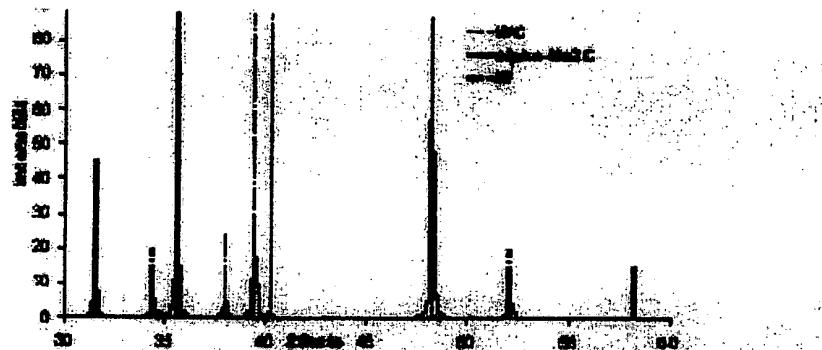


Fig. 11

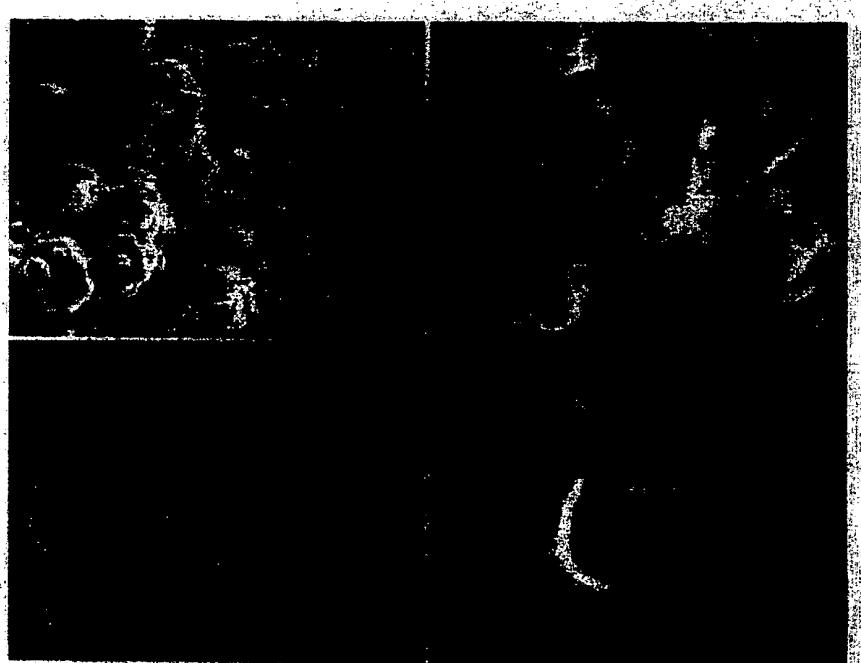


Abbildung 12: REM-Aufnahme des WCC-MaC unter Cu-Schicht

Fig. 12