

(12) **GEBRAUCHSMUSTERSCHRIFT**

(21) Anmeldenummer: 862/99

(51) Int.Cl.⁷ : C01B 31/30

(22) Anmeldetag: 9.12.1999

(42) Beginn der Schutzdauer: 15. 9.2000

(45) Ausgabetag: 25.10.2000

(73) Gebrauchsmusterinhaber:

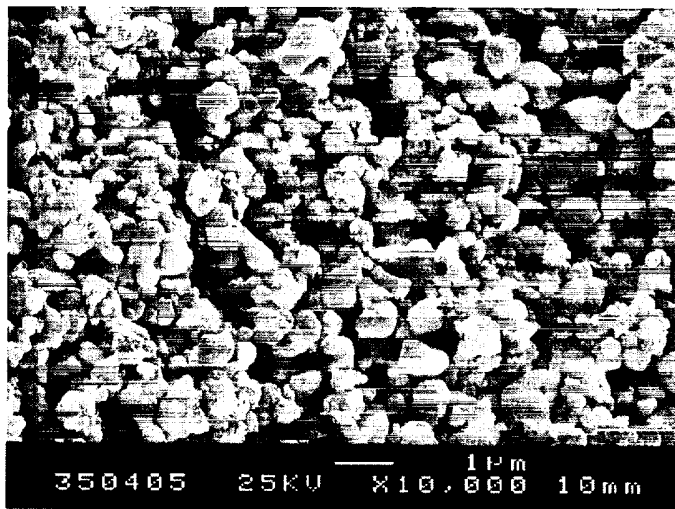
PLANSEE TIZIT AKTIENGESELLSCHAFT
A-6600 REUTTE, TIROL (AT).

(72) Erfinder:

LACKNER ANDREAS DR.
REUTTE, TIROL (AT).
FERSTL WERNER
REUTTE, TIROL (AT).
KNÜNZ GERHARD
REUTTE, TIROL (AT).

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON METALLKARBIDPULVERN IM MIKROWELLENOFEN

(57) Die Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von Metallkarbidpulvern, ausgehend von pulverförmigem Karburiergut, das ist Metall, reduzierbare Metallverbindungen und/oder Kohlenstoff. Die Temperatur und die Wärmezufuhr für die Karburierreaktion erfolgt erfindungsgemäß mittels Mikrowellentechnik.



AT 003 914 U1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Metallkarbidpulver, ausgehend von Metallpulver oder von zu Metallpulver reduzierbaren, pulverförmigen Metallverbindungen, die mit Kohlenstoffteilchen vermischt als Karburiergut in einen ggf. mit Reaktionsgasen beaufschlagten Hochtemperaturofen eingebracht und dort bei für die Karburierung üblichen Reaktionstemperaturen von 1.200°C - 1.700°C in Karbid überführt werden.

Metallkarbidpulver werden vornehmlich zur Herstellung von Hartmetallen, in geringerem Umfang auch zur Dispersionsverfestigung als Zusätze in metallischen Werkstoffen verwendet. Unter den Metallkarbiden ist das Wolframkarbid von herausragender Bedeutung. Daneben sind die Karbide der übrigen hochschmelzenden Metalle zu nennen: Molybdänkarbid, Chromkarbid, Vanadiumkarbid, Niobkarbid, Tantalkarbid, Titankarbid, Zirkonkarbid sowie Mischkarbide dieser Metalle.

Die Qualität eines Metallkarbidpulvers, insbesondere hinsichtlich Korngröße und Kornform, wird von der Qualität der zu deren Herstellung verwendeten Vorprodukte und Herstellungsverfahren maßgeblich bestimmt.

Wolframpulver zur Herstellung von Wolframkarbid wird üblicherweise durch Reduktion von Wolframoxid, Wolframsäure oder Ammoniumparawolframat (APW) gewonnen.

Die Prozessschritte der stufenweisen Reduktion von Metallverbindung zu Metallpulver und deren anschließende Karburierung werden aus den vorgenannten Qualitätsgründen gesamtheitlich gesehen, auch wenn es sich üblicherweise um zwei völlig getrennte Fertigungsschritte handelt.

In Verbindung mit den immer häufiger verwendeten Submikron- und nanokristallinen Hartmetallsorten werden vermehrt auch Verfahren angewandt, bei denen die Reduktion der Metallverbindung zu Metallpulver und die anschließende Karburierung in einem einzigen Prozessraum nach und nebeneinander ablaufen.

Der übliche Reaktionsofen zur Herstellung von Metallkarbid ist ein elektrisch widerstandsbeheizter Schutzgas- bzw. Vakuumofen. Der Ofen wird mit "Schiffchen" beschickt, die mit einer Mischung aus Metallpulver und feinen Kohlenstoff- bzw. Rußteilchen befüllt sind. Die Reaktion muss bei Unterdruck bzw. im sauerstofffreien Schutzgas erfolgen. Die übliche Karburiertemperatur für die Fertigung von Wolframkarbid liegt bei 1.300° bis 1.700°C. Ein vollständiger Karbid-Herstellprozess dauert ca. 10 Stunden, wobei das Ausgangsmaterial mit Aufheizraten von ca. 2-10°/ Minute langsam aufgeheizt wird und die echte Verweil- bzw. Haltezeit auf der für die Karburierungsreaktion gewählten Temperatur bei 2 bis 3 Stunden liegt. Die lange Prozessdauer macht die Karbidherstellung zu einem vergleichsweise teuren Fertigungsschritt in der Kette der Hartmetall-Herstellung.

Die Prozess- bzw. Reaktionsbedingungen streuen in einzelnen lokalen Bereichen eines Ofens trotz langsamer Prozessführung weit mehr, als aus Qualitätsgründen für das Karbid wünschenswert ist.

Als Alternative zur elektrischen Widerstandsheizung und im Standardfachbuch "Hartmetalle", Kieffer-Benesovsky, 1965, Springer Verlag, bereits beschrieben, erfolgt das Karburieren in induktionsbeheizten Karburieröfen. Die Suszeptoren, in der Regel das Karburiergut umgebende Graphitbehälter, werden induktiv aufgeheizt, der Wärmeübergang zum Karburiergut erfolgt indes über Wärmeleitung und Wärmestrahlung.

Eine weitere Alternative zu den oben beschriebenen Karburieröfen ist die in Praxis selten angewendete Karburierung von Metallpulver in einem Wirbelschichtreaktor in einer Atmosphäre von kohlenstoffhaltigen Gasen. Die Heizeinrichtungen entsprechen denen für die vorgenannten Karburieröfen. Die Prozessführung zur Erzielung einer guten, gleichbleibenden Karbidqualität unter wirtschaftlichen Bedingungen ist bis heute nicht gegeben.

Im weiten Feld pulvermetallurgischer Verfahren, d. h. nicht nur im Bereich der Pulveraufbereitung, werden bis heute regelmäßig widerstandsbeheizte elektrische Öfen eingesetzt.

Gleichwohl gibt es erste Erfolge, aber auch noch viele ungelöste Probleme, bei der Verwendung der Mikrowellentechnik zur Beheizung bzw. Wärmezufuhr von Sinteröfen.

Mikrowellen sind definitionsgemäß eine elektromagnetische Strahlung mit Frequenzen im Bereich 10^9 Hz bis 10^{12} Hz. Die Strahlung wird vorzugsweise in Klystrons, Magnetrons und Gytratrons erzeugt. Für Mikrowellen-Generatoren wird auch die Maser-Technik angewandt.

Der Einsatz der Mikrowellentechnik wurde bisher vereinzelt auch im Anwendungsbereich der Pulveraufbereitung beschrieben. Entsprechende Bemühungen stehen jedoch bis heute allenfalls im Stadium einer Versuchs- und Pilotphase. Ein physikalisch bedingter Grund liegt in der noch unzureichend beherrschten Wärmeankopplung von elektrischer Mikrowellenenergie an metallische Werkstoffe. So beeinflussen die nach kürzester Anwendungszeit entstehenden Interferenzmuster der Mikrowellen den Erwärmungsvorgang des Pulvergutes im elektromagnetischen Feld in hohem Maße. Daneben ist vielfach die Wirtschaftlichkeit dieser Technik für die Serienfertigung bisher nicht gegeben.

Im Einzelnen beschreibt die US 5 131 992^A ein Verfahren zur raschen Herstellung von Wolframkarbidteilchen in einem mikrowelleninduzierten Plasmastrahl. Dabei wird ein Reaktionsraum mit Edelgas und/oder kohlenstoffhaltigen Gasen gefüllt und ein mittels Mikrowellentechnik produziertes elektrisches Feld wird zur Ionisierung des Gases und zur Herstellung eines elektrischen Plasmas verwendet, welches seinerseits die Reaktion der Pulvermischung zum gewünschten Wolframkarbid ermöglicht.

Eine weitere Anwendung der Mikrowellentechnik wird im Bereich Metallpulveraufbereitung beschrieben, und zwar im Aufsatz "Microfave decomposition, reduction and carburization of tungsten oxide compounds", J. Pfeiffer et al, in den Proceedings der Konferenz: Progress and Thermal Treatment of Materials, Bombay, India, 3. bis 6. Februar 1995.

Dort wird die Mikrowellentechnik im Labormaßstab zum Aufheizen von pulverförmigen Wolframverbindungen, wie APW und WO_3 verwendet, um deren

Reduktion und Umwandlung in Wolframpulver im Detail experimentell darstellen zu können. In dieser Arbeit ist zur Mikrowellentechnik eher kritisch negativ angeführt, dass die Energieabsorption im Pulver stark materialabhängig ist, dass der mittels dieser Technik erreichbare Temperaturanstieg im Pulver von den Parametern, eingestrahlte Mikrowellenfrequenz, elektrische Leitfähigkeit, spezifische Dichte und spezifische Wärmekapazität des Pulvermaterials stark abhängt, aber auch beeinflussbar ist.

Aufgabe vorliegender Erfindung ist es, ein Karburierungsverfahren für Metallpulver bereitzustellen, welches wirtschaftlicher ist als die vorne genannten, bisher verwendeten Verfahren, insbesondere die Karburierung einer Mischung aus Metallpulver und Kohlenstoffteilchen in Schiffchen in einem mittels elektrischer Widerstandsheizung oder über Induktionsspulen beheizten Karburierofen.

Aufgabe des bereitzustellenden Verfahrens ist es weiterhin, die Qualität von danach erzeugten Karbidpulvern auf hohem Niveau zu vereinheitlichen und ggf. gegenüber dem bekannten Stand der Technik zu verbessern.

Diese Aufgabe zur Herstellung von Metallkarbidpulvern wird durch das erfindungsgemäße Verfahren gelöst, wie es im kennzeichnenden Teil von Anspruch 1 dargestellt ist.

Bevorzugte Ausgestaltungen des Verfahrens sind in den Unteransprüchen beschrieben.

Ungeachtet der Tatsache, dass die Mikrowellentechnik als Alternative zur üblichen elektrischen Widerstandsheizung von Hochtemperaturöfen zwischenzeitlich bei der Sinterung von keramischen und metallischen Werkstoffen zumindest im Experimentalbereich einen festen Platz eingenommen hat, so lässt sich aus der dazu vorliegenden Literatur kein unmittelbarer Hinweis für die Brauchbarkeit der Mikrowellentechnologie für Prozesse ableiten, die mit chemischen Reaktionen, d.h. mit Stoffumwandlungen verbunden sind, z.B. für das Karburieren von Metallpulvern. Die Mikrowellentechnik als Energiegenerator erlaubt die Einflussnahme auf eine Vielzahl von frei wählbaren Prozessparametern, so dass ihr ein weites Anwendungsfeld grundsätzlich offen steht. Doch der Fachmann konnte nicht voraussehen und es stellt sich im Besitz vorliegender Erfindung als ein unerwarteter Vorteil dar, dass der Karburierungsprozess von üblichem Karburierungsgut dann unerwartet hohe Wirtschaftlichkeit und ein hohes Qualitätsniveau für das danach gefertigte Metallkarbid ergibt, wenn ein Mikrowellengenerator einer für industrielle Anwendung üblichen Mikrowellenfrequenz von z.B. 2,45 GHz und eine Prozessführung gemäß vorliegender Erfindung für die nötige Energieeinbringung zur Anwendung kommen.

Überraschend war insbesondere, dass es über die Energieeinstrahlung mittels Mikrowellen im zu karburierenden Gut zu einer äußerst vorteilhaften, d.h. frühzeitigen und gleichmäßigen Karbid-Keimbildung kommt. Das aber hat eine sehr homogene Karbid-Ausbringung für alle Volumenbereiche des eingebrachten Karburiergutes zur Folge. Die Qualität des Karbidpulvers ist einheitlich gut.

Im Falle von W-Pulver oder W-haltigem Ausgangsmaterial lässt sich bei wirtschaftlicher Prozessführung eine hohe WC-Ausbeute erzielen. Das während einer Karburierungsreaktion zunächst gebildete W_2C muss daher nicht wie bei einzelnen bekannten Karburierverfahren in zusätzlichen Verfahrensschritten nachträglich mit hohem Aufwand in WC überführt werden.

Die Mikrowellentechnik als Energiegenerator für das Karburieren von Metallpulver ist, gemessen am Stand der Technik, ein sehr wirtschaftliches Verfahren, da sie, bezogen auf ein Standardvolumen an Karburiergut, zumindest vergleichbar gute Karbidqualität während deutlich kürzerer Prozesszyklen erlaubt.

Ein weiterer, völlig überraschender Vorteil vorliegender Erfindung ist die Erkenntnis, dass die metallhaltige Komponente des Karburiergutes einer vorgewählten mittleren Korngröße, gemessen als "Fisher Sub sieve Size", in ein Karbid von verkleinerter mittlerer Korngröße und sehr geringer Korngrößen-Schwankungsbreite überführbar ist. Das trifft insbesondere auch für Körnung im Submikron-Bereich zu, wo die Karbid-Fertigungskosten mit jedem Zehntel Mikrometer Kornverkleinerung stark in die Höhe gehen.

Der Aufbau eines Hochtemperaturofens zum Karburieren gemäß vorliegender Erfindung unterscheidet sich, abgesehen von der Energie- bzw. Wärmeeinbringung, nicht von bekannten Karburierungsöfen. Alternativ sind sogenannte Durchstoßöfen für einen kontinuierlichen Betrieb möglich. Der gut wärmeisolierte Ofenraum ist in der Regel als Vakuumofen mit entsprechenden Dichtungen, Schleusen und Pumpeinrichtungen ausgestattet. Zur Einstellung bestimmter

Unterdruckatmosphären (Schutzgas, H₂ und/oder kohlenwasserstoffhaltige Gase) sind vorbekannte Gaszuführungseinrichtungen anwendbar. Das zu karburierende Gut wird üblicherweise in keramischen Behältern, sogenannten Schiffchen, in den Karburierungsofen eingebracht. Als mikrowellentransparentes Material hat sich Al₂O₃-Keramik besonders bewährt.

Nach dem Stand der Technik werden bisher in Karburieröfen Karburiertemperaturen zwischen 1300°C und 1700°C eingestellt, und zwar abhängig von der Materialqualität und Zusammensetzung des Vormaterials, dem Ofenaufbau und insbesondere der gewünschten Homogenität und Korngröße des zu erzeugenden Karbides.

Entsprechend unterschiedlich lang sind die Karburierzeiten. Sie liegen aber stets im Bereich mehrerer Stunden.

Mikrowellenaggregate bzw. Generatoren mit 2,45 GHz Mikrowellenfrequenz ist für industrielle Anwendungen ein üblicher Standard. Das vorliegende Verfahren ist indes nicht auf Mikrowellen dieser Frequenz beschränkt. Es umfasst alle derzeit bekannten Techniken zur Herstellung von Mikrowellenstrahlung. Eine Kurzeinführung in die Grundlagen der Mikrowellentechnologie und zum Verhalten von pulvermetallurgischen Produkten im Mikrowellenfeld ist im Fachaufsatz "Einsatz von Mikrowellen zum Sintern pulvermetallurgischer Produkte" M. Willert - Porada et.al., in der Zeitschrift Metall, 50. Jahrgang (11/96) zusammengefasst.

Die Füllhöhe eines verpressten oder unverpressten pulverförmigen Karburiergutes bestimmt das Umsatzvolumen pro Zeiteinheit, bzw. die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens in modernen Karburieröfen wesentlich. Nach dem Stand der Technik werden heute üblicherweise Füllhöhen von bis zu 100 mm genutzt, um die Qualitätsunterschiede des erzeugten Karbides an verschiedenen Orten innerhalb des Schiffchens in vertretbarem Umfang zu halten.

Aufgrund der unerwartet günstigen Energieeinkopplung in das zu karburierende Gut, lassen sich gemäß vorliegender Erfindung noch größere Füllhöhen bis zu 250 mm ohne Nachteil auf die Karbidqualität nutzen.

Da die Mikrowelleneinstrahlung im Ofen bevorzugt in einer oder zwei parallelen Richtungen erfolgt, sollte anstelle von Füllhöhe besser von der Ausdehnung des Pulvervolumens in Einstrahlrichtung gesprochen werden.

Mittels Mikrowellentechnik lässt sich somit im Vergleich mit bekannten Verfahren ein größeres Volumen an Karburiergut in einer Charge verarbeiten, was die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens erhöht.

Die Erfindung ist nicht auf eine Auswahl limitierter Metallkarbide beschränkt.

Die Herstellung von Metallkarbid auf pulvermetallurgischem Wege erfolgt vorzugsweise zum Zweck der Hartmetallfertigung und konzentriert sich entsprechend auf die in verschiedenen Hartmetallsorten verwendeten Karbide, Karbidgemische und/oder Mischkarbide.

Eine herausragende Bedeutung für die Hartmetallherstellung hat die Karburierung von Wolframmetall zu WC über die chemische Reaktionsfolge $W \rightarrow W_2C \rightarrow WC$.

Es wurde bereits einleitend erwähnt, dass in den letzten Jahren Verfahren entwickelt wurden, bei denen, bezogen auf das reagierende Gut, die Reaktionsschritte des Reduzierens und Karburierens zwar jeweils zeitlich nacheinander, beide Reaktionen jedoch in einem Arbeitsgang gleichzeitig und nebeneinander in ein und demselben Reaktionsraum bzw. Hochtemperaturofen erfolgen. Diese vorbeschriebenen Verfahren lassen sich auch bei vorliegender Erfindung anwenden.

Die Qualität des nach einem bestimmten Verfahren hergestellten Karbids bemisst sich nach der Qualität des daraus gefertigten Hartmetalls mit den Fertigungsschritten Vermischen/Mahlen des Karbids mit Bindermaterial, Pulvergranulieren, Verpressen/Formgebung und Sintern.

Hartmetallsorten, hergestellt unter Verwendung des erfindungsgemäß gefertigten Karbids ergeben, gemessen am Stand der Technik, überdurchschnittliche Hartmetallqualitäten.

Das erfinderische Verfahren wird durch die nachfolgenden Beispiele näher beschrieben.

Beispiel 1

Eine Standardqualität von Wolfram-Metallpulver der mittleren Korngröße $0,8 \mu\text{m}$ (Fisher Sub sieve Size) wurde mit Standardruß der Marke "Thermax" in einem Lödige-Mischaggregat auf übliche Art und Weise vermischt und danach alternativ, zum einen nach dem Verfahren gemäß vorliegender Erfindung, zum anderen nach einem Standardverfahren bzw. in einem Standardofen karburiert.

Für das Verfahren gemäß vorliegender Erfindung stand ein Labormikrowellenofen zur Verfügung mit einem 2,45 GHz Multimode-Mikrowellensystem von 6 kW Leistung. Das Mikrowellenaggregat war mit üblichen "Tuning-Platten" ausgestattet. Das zu karburierende Gut wurde in einem Aluminiumoxidzylinder in den wärmeisolierten Mikrowellenofen eingebracht. Die Temperatur des zu karburierenden Gutes wurde mittels eines unmittelbar über diesem angebrachten Pyrometers gemessen. Der Mikrowellen-Hochtemperaturofen besaß übliche Pumpeinrichtungen zur Erzeugung eines Atmosphären-Unterdrucks und übliche Einrichtungen zur Steuerung einer vorbestimmten Gasatmosphäre im Reaktionsraum.

Die Füllhöhe des zu karburierenden Gutes im Schiffchen betrug ca. 40 mm. Das Versuchsmaterial wurde mit einer Aufheizrate von $37^{\circ}\text{C} / \text{min.}$ auf eine Karburieretemperatur von 1.450°C aufgeheizt und dort bei 20 Minuten Verweilzeit karburiert. Im Ofen herrschte während der eigentlichen Karburierzeit geringer Unterdruck. Die Ofen-Atmosphäre selbst bestand aus 95 % H_2 -Gas und 5 % CH_4 -Gas.

Das so gewonnene Karbidpulver zeichnete sich durch große Homogenität bei einer mittleren Korngröße von ca. $0,6 \mu\text{m}$ aus. Figur 1 zeigt eine REM-Aufnahme des so gewonnenen Karbidpulvers in 10^4 -facher Vergrößerung. Eine XRD-Aufnahme ergab für die stoffliche Zusammensetzung des Endproduktes $> 96 \% \text{WC}$. Der Kohlenstoffgehalt "C-total" betrug 6,00 Gew.%, der Anteil an freiem Kohlenstoff $< 0,2 \text{ Gew.}\%$.

Der wirtschaftliche Vorteil des Herstellverfahrens zeigte sich zum einen in der vergleichsweise kurzen Fertigungszeit, zum anderen aber auch in dem überraschenden Ergebnis, dass Metallpulver der mittleren Teilchengröße $0,8 \mu\text{m}$ in ein Karbidpulver kleinerer mittlerer Korngröße ($0,6 \mu\text{m}$) überführt wurden.

Das Wolframkarbid wurde nach üblichen Verfahren mit einem Binder, bestehend aus 6 % Kobalt und 0,20 % VC, vermischt und zu Hartmetall weiterverarbeitet.

Das so erzeugte Hartmetall zeigte folgende, vorteilhafte physikalische Eigenschaften

- Härte HV 30 (daN / mm²): 1.890
- Magnetische Sättigung in ($10^{-7}\text{T} / \text{m}^3 / \text{kg}$): 105
- Koerzitivkraft HC (Oe): 377

In einer Gefügebeurteilung wurde keine Etaphasenbildung festgestellt.

Die WC-Korngröße lag im Mittel bei ca. $0,6 \mu\text{m}$ und bei maximal $1 \mu\text{m}$., d.h. es fand während des Sintervorganges keine nennenswerte Kornvergrößerung statt.

Der gesamte Karburierungszyklus betrug 60 Minuten.

Für das Vergleichsverfahren wurde ein produktionsmäßig eingesetzter Karburierungs-ofen nach dem Stand der Technik verwendet, der elektrisch widerstandsbeheizt ist. Die Aufheizrate für das Karburiergut betrug $5^\circ\text{C} / \text{min}$., die Verweilzeit auf Karburiertemperatur betrug 2,5 Stunden, woraus sich eine Gesamtfertigungsdauer von 10,3 Stunden ergab. Die Schütthöhe für das zu karburierende Gut lag bei 100 mm.

Die nach beiden Verfahren gewonnenen Karbide zeigten vergleichbar gute Material-Eigenschaften, mit der wichtigen Einschränkung zum Nachteil des Vergleichsverfahrens, dass die mittlere WC-Korngröße dort $0,8 \mu\text{m}$ und maximal $4,0 \mu\text{m}$ betrug und die Korngrößenverteilung somit weit weniger homogen war. Die Fertigungszeit 10 Stunden für das Vergleichsverfahren gegenüber 1 Stunde für das erfinderische Verfahren bedarf keines Kommentars.

Eine unter den vorgenannten Bedingungen gefertigte Hartmetallprobe ergab hinsichtlich der weiter vorn genannten Hartmetall-Eigenschaften keine wesentlichen Unterschiede. Das vergleichsweise gröbere Karbidkorn hat den üblichen Einfluss auf die Hartmetall-Eigenschaften.

Beispiel 2

Im Unterschied zu Beispiel 1 wurde für den erfindungsgemäßen Karburierungsprozess nicht von Wolfram-Metallpulver, sondern von technischem Wolfram-Blauoxid (WBO) einer mittleren Korngröße von $40 \mu\text{m}$ ausgegangen. Metallpulver und "Thermax" Standardrußqualität (1,5-fache stoechiometrische Menge) wurde 4 Stunden lang in einer Kugelmühle gemischt, um eine möglichst gute Verteilung/Vermischung zu gewährleisten. Die so erzeugte Mischung wurde in einem Mikrowellenkarburierofen entsprechend Beispiel 1 bei einer Aufheizrate von $45^\circ\text{C} / \text{min.}$ auf 1.450°C aufgeheizt und während einer Karburierzeit von 75 Minuten in Karbid überführt.

Die Gasatmosphäre während der Karburierzeit bei leichtem Unterdruck bestand aus 5 % CH₄, 95 Vol. % H₂ für die ersten 15 Minuten Karburierzeit und 100 % H₂ für die restlichen 60 Minuten Karburierzeit. Die Füllhöhe des Karburiergutes im Schiffchen betrug ca. 40 mm. Die Dauer des gesamten Karburierzyklus betrug 110 Minuten.

Das fertige Karbid wies einen WC-Anteil von >98 Gew.% WC, 6,05 Gew.% C_{total} und <0,1 Gew.% freier Kohlenstoff auf.

Das Karbidpulver besaß eine sehr enge Korngrößenverteilung bei einer mittleren Korngröße von etwa 0,4 µm, wie in Fig. 2 bei 10.000facher Vergrößerung als Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme dargestellt.

Das aus diesem Karbid nach üblichem Verfahren hergestellte WC-Hartmetall mit einem Binderanteil von 6 Gew.% Kobalt und 0,25 Gew.% VC wies die nachfolgenden vergleichsweise guten Hartmetalleigenschaften auf:

Härte HV 30 = 1910 (daN/mm²)

Magnetische Sättigung: (10⁻⁷ Tm³/kg) 103

Koerzitivkraft HC (Oe) 399

Die mittlere WC-Korngröße lag bei <0,5 µm. Das größte WC-Korn zeigte einen Wert von 3 µm.

Die HM-Legierung war "etaphasen"-frei.

A n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von Metallkarbidpulver , ausgehend von Metallpulver, oder von zu Metallpulver reduzierbaren, pulverförmigen Metallverbindungen, die mit Kohlenstoffteilchen vermischt als Karburiergut in einen ggf. mit Reaktionsgasen beaufschlagten Hochtemperaturofen eingebracht und dort bei für die Karburierung üblichen Reaktionstemperaturen von 1.200° - 1.700°C in Karbid überführt werden,
dadurch gekennzeichnet,
dass die für die Stoffreaktionen erforderliche Ofentemperatur und Wärmezufuhr mittels eines Mikrowellen-Aggregates derart aufgebracht wird,
dass das Karburiergut mit einer Aufheizrate von 10° bis 60°C / min. kontinuierlich auf Karburiertemperatur gebracht wird und die Karburiertemperatur im Ofen so eingestellt wird, dass die Verweilzeit des Karburiergutes auf Karburiertemperatur 15 bis 120 min beträgt.
2. Verfahren zur Herstellung von Metallkarbidpulver nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass pulverförmige Metallverbindungen in einem ungeteilten Ofenraum und in einem Arbeitsgang während einer Verweilzeit von 40 - 100 min. in Karbid überführt werden.
3. Verfahren zur Herstellung von Metallkarbidpulver nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ausgehend von Metallpulver und Kohlenstoffteilchen als Karburiergut die Verweilzeit 15 - 40 min. beträgt.

4. Verfahren zur Herstellung von Metallkarbidpulver nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Karburier-Reaktion unter Schutzgasatmosphäre und/oder bei Unterdruck in Anwesenheit kohlenwasserstoffhaltiger Gase erfolgt.
5. Verfahren zur Herstellung von Metallkarbidpulver nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das pulverförmige Karburiergut vor der Karburier-Reaktion durch Pulverrütteln oder Pressen verdichtet wird.
6. Verfahren zur Herstellung von Metallkarbidpulver nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufheizrate 40° bis 60°C / min. beträgt.
7. Verfahren zur Herstellung von Metallkarbidpulver nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass Karbidmischungen und/oder Mischkarbide hergestellt werden.
8. Verfahren zur Herstellung von Metallkarbidpulver nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass Wolframkarbid (WC) mit W_2C -Anteilen < 2 Gew. % hergestellt wird.
9. Verfahren zur Herstellung von Metallkarbidpulver nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die metallhaltigen Pulverteilchen im Karburiergut von mittlerer Korngröße $< 1 \mu\text{m}$ bei der Reaktion zu Karbidpulver verkleinert werden.
10. Verfahren zur Herstellung von Metallkarbidpulver nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Karburiergut in einem Behälter aus Al_2O_3 als mikrowellentransparentes Material in den Ofen eingebracht wird.

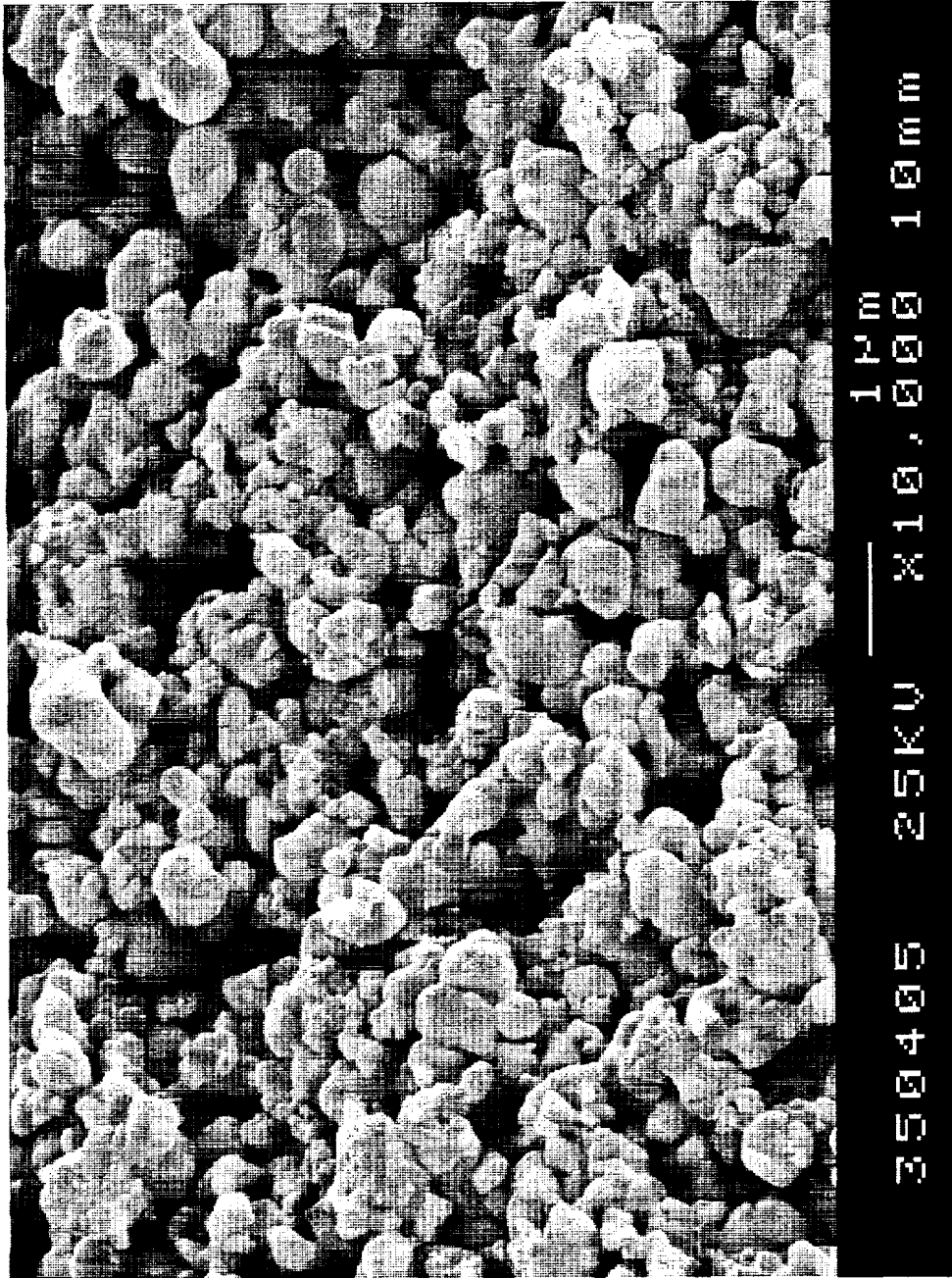


Fig.1

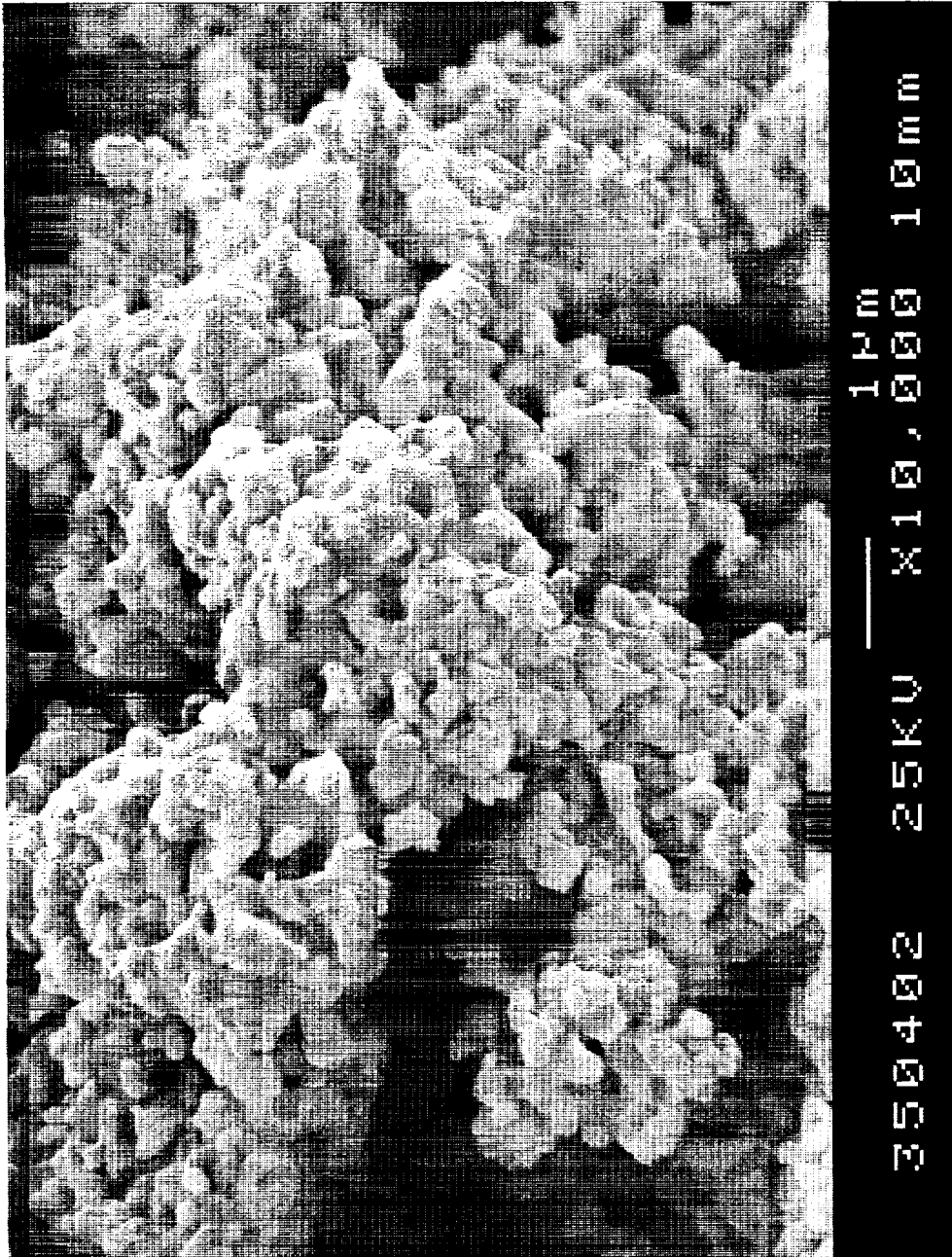


Fig.2



ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT

AT 003 914 U1

A-1014 Wien, Kohlmarkt 8-10, Postfach 95
TEL. +43/(0)1/53424; FAX +43/(0)1/53424-535; TELEX 136847 OEPA A
Postscheckkonto Nr. 5.160.000; UID-Nr. ATU38266407; DVR: 0078018

RECHERCHENBERICHT

zu 5 GM 862/99

Ihr Zeichen:

Klassifikation des Antragsgegenstandes gemäß IPC⁷ : C 01 B 31/30

Recherchierter Prüfstoff (Klassifikation): C 01 B 31/30 -/32 -/34 -/36

Konsultierte Online-Datenbank: Questel WPI

Die nachstehend genannten Druckschriften können in der Bibliothek des Österreichischen Patentamtes während der Öffnungszeiten (Montag bis Freitag von 8 - 12 Uhr 30, Dienstag 8 bis 15 Uhr) unentgeltlich eingesehen werden. Bei der von der Hochschülerschaft TU Wien Wirtschaftsbetriebe GmbH im Patentamt betriebenen Kopierstelle können schriftlich (auch per Fax. Nr. 01 / 533 05 54) oder telefonisch (Tel. Nr. 01 / 534 24 - 153) **Kopien** der ermittelten Veröffentlichungen bestellt werden.

Auf Anfrage gibt das Patentamt Teilrechtsfähigkeit (TRF) gegen Entgelt zu den im Recherchenbericht genannten Patentdokumenten allfällige veröffentlichte „Patentfamilien“ (denselben Gegenstand betreffende Patentveröffentlichungen in anderen Ländern, die über eine gemeinsame Prioritätsanmeldung zusammenhängen) bekannt. Diesbezügliche Auskünfte erhalten Sie unter der Telefonnummer 01 / 534 24 - 725.

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung (Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur (soweit erforderlich))	Betreffend Anspruch
X	WO 96/34 513 (WILLERT-PORADA et al.) 31. Oktober 1996 (31.10.96) Ansprüche, Seite 9, letzter Absatz - Seite 10	1
A	JP 55 076028 A (NIMU-N) 7. Juni 1980 (07.06.80) (abstract) WPI, London, UK: Derwent Publications Ltd., Questel, Orbit, Paris/France. DW 198030, Accession No. 1980-52286C.	1

Fortsetzung siehe Folgeblatt

Kategorien der angeführten Dokumente (dient in Anlehnung an die Kategorien bei EP- bzw. PCT-Recherchenberichten nur zur raschen Einordnung des ermittelten Stands der Technik, stellt keine Beurteilung der Erfindungseigenschaft dar):

„A“ Veröffentlichung, die den **allgemeinen Stand der Technik** definiert.

„Y“ Veröffentlichung von **Bedeutung**; die Erfindung kann nicht als neu (bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend) betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese **Verbindung für den Fachmann naheliegend** ist.

„X“ Veröffentlichung von **besonderer Bedeutung**; die Erfindung kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu (bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend) angesehen werden.

„P“ zwischenveröffentlichtes Dokument von besonderer Bedeutung (**älteres Recht**)

„&“ Veröffentlichung, die Mitglied derselben **Patentfamilie** ist.

Ländercodes:

AT = Österreich; AU = Australien; CA = Kanada; CH = Schweiz; DD = ehem. DDR; DE = Deutschland;
EP = Europäisches Patentamt; FR = Frankreich; GB = Vereinigtes Königreich (UK); JP = Japan;
RU = Russische Föderation; SU = ehem. Sowjetunion; US = Vereinigte Staaten von Amerika (USA);
WO = Veröffentlichung gem. PCT (WIPO/OMPI); weitere siehe WIPO-Appl. Codes

Datum der Beendigung der Recherche: 29. Mai 2000 Prüfer: Dipl. Ing. Pamminger