

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
4. Oktober 2007 (04.10.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/110148 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C01B 35/04 (2006.01) C04B 35/64 (2006.01)
C04B 35/58 (2006.01) C04B 35/645 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/002159

(22) Internationales Anmeldedatum:

12. März 2007 (12.03.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2006 013 729.9 24. März 2006 (24.03.2006) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): ESK CERAMICS GMBH & CO. KG [DE/DE];
Max-Schaidhauf-Strasse 25, 87437 Kempten (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): THALER, Hubert [DE/DE]; Knussertstrasse 11, 87437 Kempten (DE). SCHMALZRIED, Clemens [DE/DE]; Kirchsteige 4, 87459 Pfronten (DE). WALLMEIER, Frank [DE/DE]; Haggemüllerstrasse 1, 87439 Kempten (DE). VICTOR, Georg [DE/DE]; Bodmannstrasse 19, 87439 Kempten (DE).

(74) Anwalt: MERKLE, Gebhard; Ter Meer Steinmeister & Partner GbR, Mauerkircherstrasse 45, 81679 München (DE).

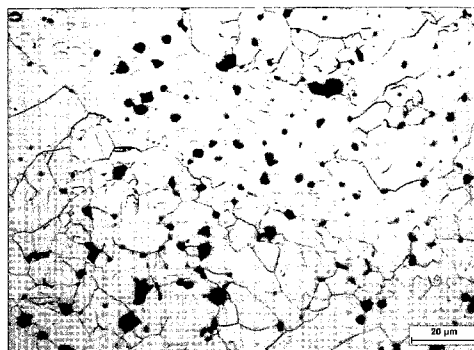
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: SINTERED MATERIAL, SINTERABLE POWDER MIXTURE, METHOD FOR PRODUCING SAID MATERIAL AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: GESINTERTER WERKSTOFF, SINTERFÄHIGE PULVERMISCHUNG, VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DES WERKSTOFFS UND DESSEN VERWENDUNG

Abbildung 7:
Gefüge des Werkstoffs aus Referenzbeispiel 2
Grain structure of material in reference example 2



(57) Abstract: The invention relates to a sintered material based on transition-metal diborides, containing: a) a main phase with between 90 and 99 wt. % of a fine-grained transition-metal diboride, or transition-metal diboride mixed crystal consisting of at least two transition-metal diborides, or mixtures of diboride mixed crystals of this type, or mixtures of diboride mixed crystals of this type and one or more transition-metal diborides, the transition metals being selected from the sub-groups IV to VI of the periodic table, b) a second phase with between 1 and 5 wt. % of a particulate boron carbide and/or silicon carbide and c) optionally as the third phase up to 5 wt. % of a non-continuous, grain boundary phase. The invention also relates to a pulverulent, sinterable mixture for producing a sintered material of this type, to a method for producing the sintered material, preferably by pressureless sintering and to the use of the sintered material as an anti-corrosion material for molten salt and metal, in particular molten material containing cryolite.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2007/110148 A1



MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF,

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen gesinterten Werkstoff auf der Basis von Übergangsmetalldiboriden, enthaltend: a) als Hauptphase 90-99 Gew.-% eines feinkörnigen Übergangsmetalldiborids oder Übergangsmetalldiborid-Mischkristalls aus mindestens zwei Übergangsmetalldiboriden oder Mischungen aus solchen Diborid-Mischkristallen oder Mischungen solcher Diborid-Mischkristalle mit einem oder mehreren Übergangsmetalldiboriden, wobei die Übergangsmetalle aus der IV. bis VI. Nebengruppe des Periodensystems ausgewählt sind, b) als Zweitphase 1 - 5 Gew. -% partikuläres Borcarbid und/ oder Siliciumcarbid und c) gegebenenfalls als Drittphase bis zu 5 Gew. -% einer nicht durchgängigen, sauerstoffhaltigen Korngrenzphase. Ferner betrifft die Erfindung eine pulverförmige sinterfähige Mischung zur Herstellung eines solchen gesinterten Werkstoffs, Verfahren zur Herstellung des Sinterwerkstoffs, vorzugsweise durch Drucklossintern, sowie die Verwendung des Sinterwerkstoffs als Korrosionsschutzmaterial für Salz- und Metallschmelzen, insbesondere kryolithhaltige Schmelzen.

1 **Gesinterter Werkstoff, sinterfähige Pulvermischung,**
Verfahren zur Herstellung des Werkstoffs und dessen Verwendung

5 **Gebiet der Erfindung**

5

Die Erfindung betrifft einen gesinterten Werkstoff auf der Basis von Übergangsmetalltriboriden, pulverförmige sinterfähige Mischungen zur Herstellung eines solchen gesinterten Werkstoffs, Verfahren zur Herstellung solcher gesinterten Werkstoffe sowie die Verwendung des gesinterten Werkstoffs als korrosionsschutzmaterial für Salz- und Metallschmelzen, insbesondere kryolithhaltigen Schmelzen, zur Herstellung von Thermoelementschutzrohren für kryolithhaltige Schmelzen, als Elektrodenschutzmaterial, Elektrodenmaterial oder Material für die Zellauskleidung in der Al-Schmelzflusselektrolyse, als auch als Elektrodenmaterial für Schleifkontakte, Schweißelektroden und Erodierstifte.

10

15

Hintergrund der Erfindung

Titandiborid besitzt eine Reihe vorteilhafter Eigenschaften, wie etwa einen hohen Schmelzpunkt von 3.225°C, eine hohe Härte von 26-32 GPa (HV), eine ausgezeichnete elektrische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur und eine gute chemische Beständigkeit.

20

Ein Hauptnachteil von Titandiborid ist seine schlechte Sinterfähigkeit. Die schlechte Sinterfähigkeit ist zum Teil auf Verunreinigungen, insbesondere Sauerstoffverunreinigungen in Form von TiO₂ zurückzuführen, die herstellungsbedingt in den üblicherweise verwendeten Titandiboridpulvern enthalten sind, welche entweder über die carbothermische Reduktion von Titanoxid und Boroxid oder durch die als Borcarbidverfahren bekannte Reduktion der Metalloxide mit Kohlenstoff und/oder Borcarbid hergestellt werden. Solche Sauerstoffverunreinigungen verstärken beim Sintervorgang das Korn- und Porenwachstum durch Erhöhung der Oberflächendiffusion.

25

30

Stand der Technik

35

Gesinterte Titandiborid-Werkstoffe können über das Heißpressverfahren hergestellt werden. Beispielsweise wurden durch axiales Heißpressen bei Sinter-

1 temperaturen oberhalb 1.800°C und einem Druck von > 20 MPa Dichten von
oberhalb 95% der theoretischen Dichte erzielt, wobei der heißgepresste
Werkstoff typischerweise eine Korngröße von mehr als 20 µm aufweist. Das
Heißpressverfahren hat jedoch den Nachteil, dass hierüber nur einfache Kör-
5 pergeometrien hergestellt werden können, während Körper bzw. Bauteile mit
komplexen Geometrien über dieses Verfahren nicht herstellbar sind.

Andererseits können Bauteile mit komplexeren Geometrien über das Drucklos-
sinterverfahren hergestellt werden. Hierbei ist es erforderlich, geeignete Sin-
10 terhilfsmittel zuzugeben, um Sinterkörper hoher Dichte zu erhalten. Mögliche
Sinteradditive sind beispielsweise Metalle, wie etwa Eisen und Eisenlegierun-
gen. Durch Zugabe von geringen Mengen an Eisen können dichte Werkstoffe
mit guten mechanischen Eigenschaften und hohen Bruchzähigkeiten von über
8 MPa m^{1/2} erhalten werden. Solche Werkstoffe sind beispielsweise in EP 433
15 856 B1 beschrieben. Diese Werkstoffe haben jedoch den Nachteil, dass sie
aufgrund der metallischen Bindephase eine schlechte Korrosionsbeständigkeit
aufweisen und insbesondere gegenüber Kryolith und kryolithhaltigen Schmel-
zen nicht beständig sind.

20 Die EP 0 073 743 B1 beschreibt gegenüber Aluminiumschmelzen korrosions-
beständige Titandiborid-Werkstoffe, zu deren Herstellung über ein Drucklos-
sinterverfahren als Verdichtungszusätze Titanhydrid und Bor eingesetzt wer-
den. Da diese Zusätze offensichtlich keine kornwachstumshemmende Effekte
ausüben, kommt es bei den angewandten Sintertemperaturen von bis 2.200°C
25 zu Riesenkornwachstum und in der Folge zu verminderter Festigkeit und
verstärkter Mikrorissbildung aufgrund von Korngrößen oberhalb der kriti-
schen Korngröße.

Es ist auf dem Fachgebiet bekannt, dass die Korngrenzen von gesinterten Ti-
30 tandiborid-Werkstoffen die Schwachstellen sind im Hinblick auf die Korrosi-
onsbeständigkeit gegenüber Kryolith aufgrund von Flüssigphaseninfiltration
entlang den Korngrenzen.

Aus der US-A-4,500,643 geht hervor, dass ein gesinterter Werkstoff aus rei-
nem, feinkörnigem Titandiborid gegenüber den Einsatzbedingungen der Al-
35 Schmelzflusselektrolyse und somit auch gegenüber Kryolith beständig ist,
dass jedoch selbst kleine Mengen an Verunreinigungen, insbesondere Oxide

1 oder Metalle, zu einer dramatischen Korngrenzkorrosion und somit zur Zer-
setzung des Bauteils führen. Der in dieser US-Patentschrift beschriebene Ti-
tandiborid-Werkstoff besitzt eine Porosität von 10 bis 45 Vol.-%, wobei die Po-
5 ren untereinander verbunden sind, so dass eine durchgehende Porosität vor-
liegt. Aufgrund der offenen Porosität ist dieser Werkstoff trotz seiner Bestän-
digkeit gegenüber Kryolith nicht geeignet zur Trennung von verschiedenen
Medien, insbesondere ist er nicht als Korrosionsschutzmaterial für Kryolith
geeignet. Der Werkstoff ist deshalb beispielsweise auch nicht geeignet zur
10 Herstellung von Thermoelementschutzrohren für die Al-Schmelzflusselektroly-
se, und auch als Anodenschutzmaterial in der Al-Schmelzflusselektrolyse ist
er nicht einsetzbar. Aufgrund der hohen Porosität ist der Werkstoff zudem
auch mechanisch nicht ausreichend belastbar.

Aufgabe der Erfindung

15 Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, einen Sinterwerkstoff zur
Verfügung zu stellen, der nicht nur gute mechanische Eigenschaften aufweist,
sondern auch gegenüber Salz- und Metallschmelzen, insbesondere kryo-
lithhaltigen Schmelzen korrosionsbeständig ist. Weiterhin soll der Werkstoff
20 eine geschlossene Porosität aufweisen, um als Korrosionsschutz wirksam zu
sein. Ferner soll ein solcher Sinterwerkstoff durch ein einfaches und kosten-
günstiges Verfahren herstellbar sein, das auch die Fertigung von Formkör-
pern mit komplexen Geometrien erlaubt.

Zusammenfassung der Erfindung

25 Die vorstehende Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch einen gesinter-
ten Werkstoff auf der Basis von Übergangsmetall diboriden gemäß Anspruch 1,
eine pulverförmige sinterfähige Mischung zur Herstellung eines solchen gesin-
30 terten Werkstoffs gemäß Anspruch 9, Verfahren zur Herstellung eines solchen
gesinterten Werkstoffs gemäß den Ansprüchen 17 und 18, sowie die Verwen-
dung des gesinterten Werkstoffs gemäß den Ansprüchen 24-27. Vorteilhafte
bzw. besonders zweckmäßige Ausgestaltungen des Anmeldungsgegenstandes
sind in den Unteransprüchen angegeben.

35 Gegenstand der Erfindung ist somit ein gesinterter Werkstoff auf der Basis
von Übergangsmetall diboriden, enthaltend

- 1 a) als Hauptphase 90-99 Gew.-% eines feinkörnigen Übergangsmetalldiborids oder Übergangsmetalldiborid-Mischkristalls aus mindestens zwei Übergangsmetalldiboriden oder Mischungen aus solchen Diborid-Mischkristallen oder Mischungen solcher Diborid-Mischkristalle mit einem oder mehreren
5 Übergangsmetalldiboriden, wobei die Übergangsmetalle aus der IV. bis VI. Nebengruppe des Periodensystems ausgewählt sind,
b) als Zweitphase 1-5 Gew.-% partikuläres Borcarbid und/oder Siliciumcarbid und
c) gegebenenfalls als Drittphase bis zu 5 Gew.-% einer nicht durchgängigen, sauerstoffhaltigen Korngrenzphase.
10

Gegenstand der Erfindung ist ferner eine pulverförmige sinterfähige Mischung zur Herstellung eines gesinterten Werkstoffs auf der Basis von Übergangsmetalldiboriden, enthaltend

- 15 1) 0,05-2 Gew.-% Al und/oder Si als metallisches Al und/oder Si und/oder eine diesem Gehalt entsprechende Menge einer Al- und/oder Si-Verbindung,
2) optional mindestens eine Komponente, gewählt aus Carbiden und Boriden von Übergangsmetallen der IV. bis VI. Nebengruppe des Periodensystems,
20 3) 0,5-12 Gew.-% Bor,
4) 0-5 Gew.-% Borcarbid und/oder Siliciumcarbid,
5) 0-5 Gew.-% Kohlenstoff und/oder einer Kohlenstoffverbindung jeweils bezogen auf den Gehalt an elementarem Kohlenstoff, und
6) als Rest mindestens ein Übergangsmetalldiborid der IV. bis VI. Nebengruppe des Periodensystems, das von dem Übergangsmetallborid der obigen
25 Komponente 2) verschieden ist.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung eines solchen gesinterten Werkstoffs durch Heißpressen oder Heißisostatpressen
30 oder Gasdrucksintern oder Spark-Plasma-Sintern einer wie oben beschriebenen pulverförmigen Mischung, gegebenenfalls unter Zusatz von organischen Binde- und Presshilfsmitteln.

Gegenstand der Erfindung ist ebenso ein Verfahren zur Herstellung eines wie
35 oben beschriebenen gesinterten Werkstoffs durch Drucklossintern, umfassend die Schritte:

- 1 a) Vermischen einer wie oben beschriebenen pulverförmigen Mischung, gegebenenfalls unter Zusatz von organischen Binde- und Presshilfsmitteln in Wasser und/oder organischen Lösemitteln zur Herstellung einer homogenen Pulversuspension,
- 5 b) Herstellen eines Pulvergranulats aus der Pulversuspension,
c) Verpressen des Pulvergranulats zu Grünkörpern hoher Dichte, und
d) Drucklossintern der erhaltenen Grünkörper im Vakuum oder unter Schutzgas bei einer Temperatur von 1.800 - 2.200°C.

10 Der erfindungsgemäße gesinterte Werkstoff eignet sich als Korrosionsschutzmaterial für Salz- und Metallschmelzen, insbesondere kryolithhaltige Schmelzen.

Gegenstand der Erfindung ist daher insbesondere auch die Verwendung des
15 gesinterten Werkstoffs zur Herstellung von Thermoelementschutzrohren für kryolithhaltige Schmelzen.

Der erfindungsgemäße gesinterte Werkstoff eignet sich ebenfalls als Elektrodenschutzmaterial, Elektrodenmaterial oder Material für die Zellenauskleidung in der Al-Schmelzflusselektrolyse sowie als Elektrodenmaterial für
20 Schleifkontakte, Schweißelektroden und Erodierstifte.

Gemäß der Erfindung hat sich somit gezeigt, dass die oben genannte Aufgabe gelöst wird durch Bereitstellung eines gesinterten, dichten Werkstoffs auf der
25 Basis von Übergangsmetall diboriden, dessen Matrix (Hauptphase) aus einem feinkörnigen Übergangsmetall diborid oder Übergangsmetall diborid-Mischkristall oder Kombinationen davon besteht. Als Zweitphase enthält der Werkstoff partikuläres Borcarbid und/oder Siliciumcarbid, das als Kornwachstumshemmer wirkt. Gegebenenfalls kann der Werkstoff als Drittphase eine sauerstoffhaltige, nicht durchgängige Korngrenzphase enthalten. Die Mischkristallbildung der Hauptphase hat einen zusätzlichen kornwachstumshemmenden Effekt, so dass ein Sinterwerkstoff mit guten mechanischen Eigenschaften erhalten wird. Restgehalte an Verunreinigungen, wie beispielsweise sauerstoffhaltige Verunreinigungen, können in partikulärer Form zwischen den Korngrenzen oder an den Tripelpunkten der Korngrenzen vorliegen. Der erfindungsgemäße Sinterwerkstoff weist eine überraschend ausgezeichnete Korro-
35

1 sionsbeständigkeit gegenüber Salz- und Metallschmelzen einschließlich kryolithhaltigen Schmelzen auf.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

5

Wie oben erwähnt, besteht das Gefüge des erfindungsgemäßen Werkstoffs aus der feinkörnig vorliegenden Hauptphase aus einem Übergangsmetalldiborid oder Übergangsmetalldiborid-Mischkristall aus mindestens zwei Übergangsmetalldiboriden oder Mischungen aus solchen Diborid-Mischkristallen oder
10 Mischungen solcher Diborid-Mischkristalle mit einem oder mehreren Übergangsmetalldiboriden. Als Zweitphase liegt in einem geringen Anteil partikuläres Borcarbid und/oder Siliciumcarbid vor, das sich überwiegend an den Korngrenzen befindet. Das Borcarbid und/oder Siliciumcarbid wirkt zusätzlich partikelverstärkend. Weiterhin kann an den Tripelpunkten des Werkstoffs
15 eine sauerstoffhaltige Drittphase in einem geringen Anteil vorliegen. Hierbei ist es wichtig, dass die sauerstoffhaltige Phase keinen durchgehenden Korngrenzfilm ausbildet. Gegebenenfalls können im Werkstoff auch noch geringe Mengen an partikulär vorliegendem Kohlenstoff und/oder partikulär vorliegendem Bor enthalten sein. Ferner können bei Verwendung von Al oder Si
20 bzw. deren Verbindungen als Sinterhilfsmittel geringe Gehalte dieser Elemente in der Hauptphase vorliegen. Falls die sauerstoffhaltige Drittphase vorhanden ist, beträgt deren Anteil vorzugsweise bis zu 2,5 Gew.-%.

Die Hauptphase weist vorzugsweise eine mittlere Korngröße von weniger als
25 $20\ \mu\text{m}$, weiter vorzugsweise weniger als $10\ \mu\text{m}$ auf. Das Borcarbid und/oder Siliciumcarbid der Zweitphase besitzt vorzugsweise eine mittlere Partikelgröße von weniger als $20\ \mu\text{m}$, weiter vorzugsweise weniger als $5\ \mu\text{m}$. Die Bestimmung der mittleren Korngröße der Hauptphase und der mittleren Partikelgröße des Borcarbids und/oder Siliciumcarbids erfolgt nach dem Linienschnittverfahren ("linear intercept length"-Methode) am geätzten Schliff.
30

Die Übergangsmetalle der IV. bis VI. Nebengruppe sind vorzugsweise ausgewählt aus Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo und W.

35 Bei der Hauptphase handelt es sich vorzugsweise um feinkörniges TiB_2 und/oder ZrB_2 und/oder einen Mischkristall aus $(\text{Ti,W})\text{B}_2$ und/oder $(\text{Zr,W})\text{B}_2$ und/oder $(\text{Ti,Zr})\text{B}_2$, weiter vorzugsweise um einen Mischkristall aus $(\text{Ti,W})\text{B}_2$ und/

1 oder (Zr,W)B₂, einschließlich den ternären Diboriden (Ti,Zr,W)B₂. Insbesondere bevorzugt handelt es sich um den Mischkristall (Ti,W)B₂ oder um den Mischkristall (Zr,W)B₂. Der Anteil an WB₂ in der Hauptphase beträgt vorzugsweise nicht mehr als 7 Gew.-%.

5

Die erfindungsgemäße pulverförmige, sinterfähige Mischung zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Sinterwerkstoffs enthält folgende Komponenten:

1) 0,05-2 Gew.-%, vorzugsweise 0,2-0,6 Gew.-%, Al und/oder Si als metallisches Al und/oder Si und/oder eine diesem Gehalt entsprechende Menge einer Al- und/oder Si-Verbindung. Vorzugsweise werden Al oder sauerstoffhaltige Al-Verbindungen, insbesondere Al₂O₃ oder Böhmit, eingesetzt.

2) optional, vorzugsweise $\geq 0,25$ Gew.-% mindestens einer Komponente, gewählt aus Carbiden und Boriden von Übergangsmetallen der IV. bis VI. Nebengruppe des Periodensystems, vorzugsweise Wolframcarbid. Gegebenenfalls können als Komponente 2) auch Übergangsmetalle der IV. bis VI. Nebengruppe selbst und Oxide solcher Übergangsmetalle eingesetzt werden. Im Falle der Verwendung von Übergangsmetallcarbiden kann deren Anteil bis zu 15 Gew.-% betragen.

3) 0,5-12 Gew.-%, vorzugsweise 1-5 Gew.-% Bor in elementarer Form,

4) 0-5 Gew.-% Borcarbid und/oder Siliciumcarbid,

25

5) 0-5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1-1 Gew.-% Kohlenstoff und/oder eine Kohlenstoffverbindung als organischer Kohlenstoffträger, jeweils bezogen auf den Gehalt an elementarem Kohlenstoff. Der zugesetzte Kohlenstoff dient zur Reduktion der in den Ausgangsmaterialien als Verunreinigungen enthaltenen Oxide oder von bei der Sinterung entstehenden Oxiden. Beispiele für geeignete Kohlenstoffverbindungen sind dispergierter Ruß, Phenolharze und Zucker.

6) Als Rest mindestens ein Übergangsmetall diborid der IV. bis VI. Nebengruppe des Periodensystems, das von dem Übergangsmetallborid der obigen Komponente 2) verschieden ist. Wie bereits oben erwähnt, sind die Übergangsmetalle ausgewählt aus Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo und W. Das Über-

35

1 gangsmetalldiborid der Komponente 6) ist vorzugsweise TiB_2 und/oder ZrB_2 ,
weiter vorzugsweise TiB_2 .

Vorzugsweise werden die obigen Komponenten der pulverförmigen Mischung
5 in möglichst hoher Reinheit und mit kleiner Teilchengröße eingesetzt. Bei-
spielsweise besitzt das Übergangsmetalldiborid der Komponente 6) vorzugs-
weise eine mittlere Teilchengröße von maximal $4 \mu m$, weiter vorzugsweise ma-
ximal $2 \mu m$.

10 Die Herstellung des erfindungsgemäßen gesinterten Werkstoffs kann in an
sich bekannter Weise durch Heißpressen, Heißisostatpressen, Gasdrucksin-
tern oder Spark-Plasma-Sintern einer wie oben beschriebenen pulverförmigen
Mischung, gegebenenfalls unter Zusatz von organischen Binde- und Press-
hilfsmitteln erfolgen. Hierbei können übliche organische Bindemittel wie Poly-
15 vinylalkohol (PVA), wasserlösliche Harze und Polyacrylsäuren sowie übliche
Presshilfsmittel wie Fettsäuren und Wachse eingesetzt werden.

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Sinterwerkstoffs werden mindestens
ein Übergangsmetalldiborid der IV. bis VI. Nebengruppe mit den anderen pul-
20 verförmigen Komponenten und gegebenenfalls organischen Binde- und Press-
hilfsmitteln in Wasser und/oder organischen Lösungsmitteln zu einer homo-
genen Pulversuspension verarbeitet. Die homogene Pulversuspension wird
dann in ein Pulvergranulat überführt, vorzugsweise durch Sprühtrocknung.
Dieses Pulvergranulat kann dann durch Heißpressen oder Heißisostatpressen
25 oder Gasdrucksintern zu einem Sinterwerkstoff weiter verarbeitet werden.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Herstellung des erfin-
dungsgemäßen Sinterwerkstoffs durch Drucklossintern. Hierbei wird ein wie
oben erhaltenes Pulvergranulat zu Grünkörpern hoher Dichte verpresst. Hier-
30 zu können alle üblichen Formgebungsverfahren, wie axiales Pressen oder kal-
tisostatisches Pressen, aber auch Strangpressen, Spritzgießen, Schlickergie-
ßen und Druckschlickergießen eingesetzt werden. Die erhaltenen Grünkörper
werden dann im Vakuum oder unter Schutzgas bei einer Temperatur von
 $1.800 - 2.200^\circ C$, vorzugsweise $1.900 - 2.100^\circ C$, weiter vorzugsweise etwa
35 $2.000^\circ C$, durch Drucklossintern in einen gesinterten Werkstoff überführt.

1 Vorzugsweise werden die Grünkörper vor dem Drucklossintern in inerter Atmosphäre bei Temperaturen unterhalb der Sintertemperatur ausgeheizt, um die organischen Binde- oder Presshilfsmittel zu entfernen.

5 Die durch Drucklossintern erhaltenen Werkstoffe besitzen eine Dichte von mindestens etwa 94% der theoretischen Dichte, vorzugsweise eine Dichte von mindestens 97% der theoretischen Dichte. Durch solche Dichtewerte wird gewährleistet, dass eine Porosität, soweit vorhanden, als geschlossene Porosität vorliegt. Wahlweise kann der gesinterte Werkstoff durch Heiisostatpressen
10 nachverdichtet werden, um die Dichte zu erhöhen, und um die geschlossene Porosität zu verringern.

Die aus Carbiden von Übergangsmetallen der IV. bis VI. Nebengruppe des Periodensystems ausgewählte Komponente der pulverförmigen Ausgangsmischung reagiert während des Sinterprozesses mit dem zugesetzten Bor zu
15 Übergangsmetallborid und Borcarbid. Das gebildete Übergangsmetallborid und/oder das zugesetzte Übergangsmetallborid der oben erwähnten Komponente 2) kann einen Mischkristall bilden mit dem eingesetzten Übergangsmetalldiborid der Komponente 6), wie etwa Titandiborid. Diese Borid-Mischkristallbildung wirkt kornwachstumshemmend. Das Borcarbid, sowohl das zuge-
20 setzte als auch das beispielsweise aus Wolframcarbid und Bor gebildete, wirkt ebenfalls kornwachstumshemmend. Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Sinterwerkstoffe ist es wichtig, dass die in der Pulvermischung enthaltenen Sauerstoffverunreinigungen möglichst vollständig abreagieren, um die
25 Bildung durchgehender, sauerstoffhaltiger Korngrenzfilme zu verhindern. Dies erfolgt durch Reduktion mit Bor und dem zugesetzten Kohlenstoff und/oder Kohlenstoffverbindungen, aber auch durch Abdampfen im Vakuum. Vorzugsweise können bei höheren Temperaturen flüchtige Oxide im Temperaturbereich zwischen 1.600 und 1.700°C entfernt werden.

30

Die Mengen des zugesetzten Bors und des eingesetzten Kohlenstoffs und/oder der Kohlenstoffverbindungen in der Ausgangsmischung werden dabei so berechnet, dass die nachfolgend aufgeführten Reduktionsreaktionen (1) bis (3) vollständig ablaufen:

35

- 1 (1) $WC + 6 B \rightarrow WB_2 + B_4C$
(2) $TiO_2 + 4 B \rightarrow TiB_2 + 2 BO(g)$
(3) $2 B_2O_3 + 7C \rightarrow B_4C + 6 CO$

- 5 Bei der obigen Reduktionsreaktion (1) wurde repräsentativ WC als Vertreter der oben erwähnten Komponente 2) gewählt.

Das Al und/oder Si bzw. deren Verbindungen wirken als Sinterhilfsmittel, wobei das ausgebildete Mikrogefüge auf einen Flüssigphasensinterprozess hinweist.

10

Der erfindungsgemäße kryolithbeständige und dichte, feinkörnige Werkstoff eignet sich für Verschleißanwendungen. Der erfindungsgemäße Sinterwerkstoff eignet sich ferner ausgezeichnet als Korrosionsschutzmaterial für Salz- und Metallschmelzen, wie Al- und Cu-Schmelzen, insbesondere kryolithhaltige Schmelzen. Spezielle Anwendungen des erfindungsgemäßen Sinterwerkstoffs sind Thermoelementschutzrohre für kryolithhaltige Schmelzen, Elektrodenmaterialien, Elektrodenmaterialien oder Materialien für die Zellauskleidung in der Al-Schmelzflusselektrolyse, als auch Elektrodenmaterialien für Schleifkontakte, Schweißelektroden und Erodierstifte.

15
20

Kurze Beschreibung der beigefügten Zeichnungen

Abbildung 1 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme des Gefüges des in Beispiel 1 erhaltenen Werkstoffs;

25

Abbildung 2 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme des Gefüges aus Abbildung 1 nach dem Kryolithtest;

30 **Abbildung 3** zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme des Gefüges des in Beispiel 2 erhaltenen Sinterwerkstoffs;

Abbildung 4 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme des Gefüges aus Abbildung 3 nach dem Kryolithtest;

35

Abbildung 5 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme des Gefüges des in Referenzbeispiel 1 erhaltenen Sinterwerkstoffs;

1 **Abbildung 6** zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme des Gefüges aus Abbildung 5 nach dem Kryolithtest;

5 **Abbildung 7** zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme des Gefüges des in Referenzbeispiel 2 erhaltenen Sinterwerkstoffs;

Abbildung 8 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme des Gefüges aus Abbildung 7 nach dem Kryolithtest;

10 **Abbildung 9** zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme des Gefüges des in Referenzbeispiel 3 erhaltenen Sinterwerkstoffs;

Abbildung 10 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme des Gefüges aus Abbildung 9 nach dem Kryolithtest;

15

Abbildung 11 zeigt eine TEM-Hellfeldaufnahme eines repräsentativen Bereichs des Gefüges aus Abbildung 1; und

20 **Abbildung 12** zeigt eine TEM-Hellfeldaufnahme (links) senkrecht zur Korngrenze des Gefüges aus Abbildung 11 sowie das dazugehörige eindimensionale Spektumbild (rechts) entlang der im linken Bild gezeigten weißen Linie.

Die nachfolgenden Beispiele und Referenzbeispiele erläutern die Erfindung. Zur Beurteilung der Kryolithbeständigkeit wurde folgender Test ausgeführt.

25

Kryolithtest

Die Probe wird zusammen mit einer den Werkstoff vollständig bedeckenden Menge reinen Kryoliths in einem geschlossenen Kohlenstofftiegel aufgeheizt und 24 Stunden bei 1.000°C gehalten. Anschließend wird die Grenzfläche mikroskopisch beurteilt.

Beispiel 1:

35 450 g TiB₂-Pulver (d₅₀= 2 μm; 1,7 Gew.-% Sauerstoff, 0,15 Gew.-% Kohlenstoff, 0,077 Gew.-% Eisen), 30 g Wolframcarbid (d₅₀ < 1 μm), 10 g Bor amorph (Reinheit 96,4%, d₅₀ < 1 μm), 8 g B₄C (d₅₀ = 0,7 μm) und 2 g

1 Aluminiumoxid (Böhmit als Ausgangsstoff) werden zusammen mit 10 g Poly-
vinylalkohol mit einer mittleren Molmasse von 1.500 als Binder, 20 g Stearin-
säure als Presshilfsmittel sowie 20 g handelsüblichem Zucker in wässriger
5 Lösung dispergiert und sprühgranuliert. Das Sprühgranulat wird mit 1.200
bar kaltisostatisch zu Grünkörpern verpresst. Die Grünkörper werden mit
einer Aufheizrate von 10 K/min unter Vakuum auf 2.020°C aufgeheizt und 45
Minuten bei Sinteremperatur gehalten. Die Abkühlung erfolgt mit
abgeschalteter Heizleistung unter Ar.

10 Die Dichte der erhaltenen Sinterkörper beträgt 98% der theoretischen Dichte.

Eine lichtmikroskopische Aufnahme des Gefüges zeigt Abbildung 1.

Das resultierende Gefüge besteht aus einer (Ti,W)B₂-Mischkristallmatrix,
15 partikulärem B₄C und partikulär vorliegendem Bor (s. TEM-Aufnahmen in Ab-
bildung 11).

Die durchgeführten TEM-Untersuchungen an dieser Probe zeigen, dass die
Korngrenzen frei sind von Sauerstoff und sonstigen Verunreinigungen. Im
20 (Ti,W)B₂-Mischkristall sind außerdem geringe Gehalte von Aluminium
enthalten.

Das an dem gesamten Ausschnitt von Abbildung 11 aufgenommene EDX-
Spektrum weist nur die Elemente Ti, W, B und Al auf. Es wird kein Sauerstoff
25 gefunden.

Mit der hochauflösenden „Spectrum Imaging“-Methode wurden im TEM auch
die Korngrenzen untersucht. Der Linescan über die Korngrenze als Funktion
der Elektronenverlustenergie (Abbildung 12) zeigt weder ein Sauerstoffsignal
30 (532 eV) an der Korngrenze noch eine Verschiebung des Ti-Signals (456 eV),
welche bei einer Ti-haltigen Sekundärphase auftreten würde.

Anschließend wird eine Probe der Abmessung 10 x 10 x 10 mm³ einem
Kryolithtest unterzogen und dazu für 24h bei 1.000°C einer Kryolithschmelze
35 ausgesetzt. Die anschließende Gefügeuntersuchung der Probe zeigt, dass die
Korngrenzen stabil sind gegenüber dem Kryolithangriff (s. Abbildung 2).

1 Beispiel 2:

450 g TiB_2 -Pulver ($d_{50} = 2 \mu m$; 1,7 Gew.-% Sauerstoff, 0,15 Gew.-% Kohlenstoff, 0,077 Gew.-% Eisen), 30 g Wolframcarbid ($d_{50} < 1 \mu m$), 10 g Bor
5 amorph (Reinheit 96,4%, $d_{50} < 1 \mu m$), 8 g B_4C ($d_{50} = 0,7 \mu m$) und 2 g Aluminiumoxid (Böhmit als Ausgangsstoff) werden zusammen mit 10 g Polyvinylalkohol mit einer mittleren Molmasse von 1.500 als Binder und 20 g Stearinsäure als Presshilfsmittel in wässriger Lösung dispergiert und sprühgranuliert. Das Sprühgranulat wird mit 1.200 bar kaltisostatisch zu
10 Grünkörpern verpresst. Die Grünkörper werden mit einer Aufheizrate von 10 K/min im Vakuum auf 1.650°C aufgeheizt, die Haltezeit bei 1.650°C beträgt 45 min, anschließend wird mit 10 K/min auf 2.020°C aufgeheizt und 45 min bei Sintertemperatur gehalten. Die Abkühlung erfolgt mit abgeschalteter Heizleistung unter Ar.

15

Die Dichte der erhaltenen Sinterkörper beträgt 97,8% der theoretischen Dichte.

Eine lichtmikroskopische Aufnahme des Gefüges zeigt Abbildung 3.

20

Das resultierende Gefüge besteht aus einer $(Ti,W)B_2$ -Mischkristallmatrix, partikulärem B_4C und partikulär vorliegendem Bor.

Oxidische Verunreinigungen in der Korngrenze werden durch Abdampfung
25 und die Reduktion der Oxide während des zusätzlichen Temperschnitts bei 1.650°C beseitigt.

30

Referenzbeispiel 1:

450 g TiB_2 -Pulver ($d_{50} = 2 \mu m$; 1,7 Gew.-% Sauerstoff, 0,15 Gew.-% Kohlenstoff, 0,077 Gew.-% Eisen), 30 g Wolframcarbid ($d_{50} < 1 \mu m$), 10 g Bor
35 amorph (Reinheit 96,4%, $d_{50} < 1 \mu m$), 8 g B_4C ($d_{50} = 0,7 \mu m$) und 2 g Aluminiumoxid (Böhmit als Ausgangsstoff) werden zusammen mit 10 g Polyvinylalkohol mit einer mittleren Molmasse von 1.500 als Binder und 20 g Stearinsäure als Presshilfsmittel in wässriger Lösung dispergiert und sprühgranuliert. Das Sprühgranulat wird mit 1.200 bar kaltisostatisch zu Grünkörpern verpresst. Die Grünkörper werden mit einer Aufheizrate von 10 K/min im Vakuum auf 1.650°C aufgeheizt, die Haltezeit bei 1.650°C beträgt 45 min, anschließend wird mit 10 K/min auf 2.020°C aufgeheizt und 45 min bei Sintertemperatur gehalten. Die Abkühlung erfolgt mit abgeschalteter Heizleistung unter Ar.

1 säure als Presshilfsmittel in wässriger Lösung dispergiert und
sprühgranuliert. Das Sprühgranulat wird mit 1.200 bar kaltisostatisch zu
Grünkörpern verpresst. Die Grünkörper werden mit einer Aufheizrate von 10
K/min unter Vakuum auf 2.020°C aufgeheizt und 45 min bei
5 Sintertemperatur gehalten. Die Abkühlung erfolgt mit abgeschalteter
Heizleistung unter Ar.

Die Dichte der erhaltenen Sinterkörper beträgt 97,9% der theoretischen
Dichte.

10

Eine lichtmikroskopische Aufnahme des Gefüges zeigt Abbildung 5

Das resultierende Gefüge besteht aus einer (Ti,W)B₂-Mischkristallmatrix,
partikulärem B₄C, einer partikulär vorliegenden Ti-Al-B-O-Phase und einem
15 durchgängigen amorphen sauerstoffhaltigen Korngrenzenfilm. Auf Grund der
Ausbildung eines durchgängigen ca. 2 nm dicken sauerstoffhaltigen
Korngrenzenfilms weist der Werkstoff eine Korngrenzenpenetration von
Kryolithschmelze bei 1.000°C auf. Es kommt aufgrund der Korngrenzenkorrosi-
on zu einer massiven Werkstoffdisintegration (Abbildung 6)

20

Referenzbeispiel 2:

450 g TiB₂-Pulver (d₅₀ = 2 μm; 1,7 Gew.-% Sauerstoff, 0,15 Gew.-%
Kohlenstoff, 0,077 Gew.-% Eisen), 30 g Wolframcarbid (d₅₀ < 1 μm), 15 g Bor
25 amorph (Reinheit 96,4%, d₅₀ < 1 μm), 10 g B₄C (d₅₀ = 0,7 μm) und 2 g Alu-
miniumoxid (Böhmit als Ausgangsstoff) werden zusammen mit 10 g Polyvinyl-
alkohol mit einer mittleren Molmasse von 1.500 als Binder und 20 g Stearin-
säure als Presshilfsmittel in wässriger Lösung dispergiert und
sprühgranuliert. Das Sprühgranulat wird mit 1.200 bar kaltisostatisch zu
30 Grünkörpern verpresst. Die Grünkörper werden mit 10 K/min unter Vakuum
auf 2.020°C aufgeheizt und 45 min bei Sintertemperatur gehalten. Die
Abkühlung erfolgt mit abgeschalteter Heizleistung unter Ar.

Die Dichte der erhaltenen Sinterkörper beträgt 96,9% der theoretischen
35 Dichte.

Eine lichtmikroskopische Aufnahme des Gefüges zeigt Abbildung 7

1 Gegenüber den Beispielen 1 und 2 ist eine Korrosion über die Korngrenze bei Kontakt mit Kryolithschmelze zu erkennen (Abbildung 8), es kommt zu Korngrenzenausscheidungen, die nicht kryolithstabil sind.

5 Beispiel 3:

Herstellung eines Thermoelementschutzrohres:

Das Sprühgranulat aus Beispiel 1 (Schüttdichte $1,12 \text{ g/cm}^3$, Restfeuchte 10 0,4%, $d_{50} = 51 \text{ }\mu\text{m}$) wird kaltisostatisch zu einem einseitig geschlossenen Hohlrohr mit den Abmessungen 764 mm Länge und 31,5 mm Durchmesser verpresst. Der Sinterzyklus ist derselbe wie in Beispiel 1. Die Längsschwindung beträgt 16,9%, die Querschwindung 20,6%. Die Sinterdichte beträgt 98% der theoretischen Dichte. Das gesinterte Rohr wird 15 bei 2.000°C mit 1.950 bar heißisostatisch nachverdichtet. Die Dichte nach dem Nachverdichten beträgt 99,3% der theoretischen Dichte.

Referenzbeispiel 3: (Ausgangsmischung ohne Al-Verbindung als Sinterhilfsmittel)

20

450 g TiB_2 -Pulver ($d_{50} = 2 \text{ }\mu\text{m}$; 1,7 Gew.-% O, 0,15 Gew.-% C, 0,077 Gew.-% Fe), 30 g WC ($d_{50} < 1 \text{ }\mu\text{m}$), und 20 g B amorph (Reinheit 96,4%, $d_{50} < 1 \text{ }\mu\text{m}$) werden zusammen mit 10 g Polyvinylalkohol mit einer mittleren Molmasse von 1.500 als Binder und 20 g Stearinsäure als Presshilfsmittel in wässriger 25 Lösung dispergiert und sprühgranuliert. Das Sprühgranulat wird mit 1.200 bar kaltisostatisch zu Grünkörpern verpresst. Die Grünkörper werden mit 10 K/min im Vakuum auf 2.170°C aufgeheizt und 45 min bei Sintertemperatur gehalten. Die Abkühlung erfolgt mit abgeschalteter Heizleistung unter Ar. Der Sinterkörper wird anschließend mit 1.950 bar Ar-Druck eine Stunde bei 30 2.000°C nachverdichtet. Die Dichte beträgt 97,9% der theoretischen Dichte.

Eine lichtmikroskopische Aufnahme des Gefüges zeigt Abbildung 9.

Das resultierende Gefüge besteht aus einer (Ti,W) B_2 -Mischkristallmatrix und 35 partikulärem Borcarbid, das zum Teil in der Korngrenze und zum Teil im Mischkristallkorn liegt. Der mittlere Korndurchmesser beträgt ca. $100 \text{ }\mu\text{m}$.

1 Zur Verdichtung wurde hier eine höhere Sintertemperatur benötigt. Es resultiert ein grobkörniges Gefüge.

Auch dieser Werkstoff wurde einem Kryolithtest unterzogen. Gegenüber den
5 Beispielen 1 und 2 ist eine Korrosion über die Korngrenze bei Kontakt mit Kryolithschmelze zu erkennen (Abbildung 10). Der Werkstoff ist nicht kryolithbeständig.

10

15

20

25

30

35

1

Patentansprüche

1. Gesinterter Werkstoff auf der Basis von Übergangsmetalldiboriden, enthaltend
 - 5 a) als Hauptphase 90-99 Gew.-% eines feinkörnigen Übergangsmetalldiborids oder Übergangsmetalldiborid-Mischkristalls aus mindestens zwei Übergangsmetalldiboriden oder Mischungen aus solchen Diborid-Mischkristallen oder Mischungen solcher Diborid-Mischkristalle mit einem oder mehreren
10 Übergangsmetalldiboriden, wobei die Übergangsmetalle aus der IV. bis VI. Nebengruppe des Periodensystems ausgewählt sind,
 - b) als Zweitphase 1-5 Gew.-% partikuläres Borcarbid und/oder Siliciumcarbid und
 - c) gegebenenfalls als Drittphase bis zu 5 Gew.-% einer nicht durchgängigen, sauerstoffhaltigen Korngrenzphase.
- 15 2. Werkstoff nach Anspruch 1, wobei die Hauptphase a) eine mittlere Korngröße von weniger als 20 μm , vorzugsweise weniger als 10 μm aufweist.
3. Werkstoff nach Anspruch 1 und/oder 2, wobei das Borcarbid und/oder
20 Siliciumcarbid der Zweitphase b) eine mittlere Partikelgröße von weniger als 20 μm , vorzugsweise weniger als 5 μm aufweist.
4. Werkstoff nach mindestens einem der Ansprüche 1-3, wobei der Anteil der Zweitphase b) 1-4 Gew.-% beträgt.
- 25 5. Werkstoff nach mindestens einem der Ansprüche 1-4, wobei die Drittphase c) in einem Anteil von bis zu 2,5 Gew.-% vorliegt.
6. Werkstoff nach mindestens einem der Ansprüche 1-5, wobei die Übergangsmetalle der IV. bis VI. Nebengruppe ausgewählt sind aus Ti, Zr, Hf, V,
30 Nb, Ta, Cr, Mo und W.
7. Werkstoff nach mindestens einem der Ansprüche 1-6, wobei es sich bei der Hauptphase a) um feinkörniges TiB_2 und/oder ZrB_2 und/oder einen
35 Mischkristall aus $(\text{Ti,W})\text{B}_2$ und/oder $(\text{Zr,W})\text{B}_2$ und/oder $(\text{Ti,Zr})\text{B}_2$, vorzugsweise um einen Mischkristall aus $(\text{Ti,W})\text{B}_2$ und/oder $(\text{Zr,W})\text{B}_2$, weiter vorzugsweise

1 se um den Mischkristall (Ti,W)B₂ oder um den Mischkristall (Zr,W)B₂, handelt.

8. Werkstoff nach mindestens einem der Ansprüche 1-7, wobei der Anteil
5 an WB₂ in der Hauptphase a) \leq 7 Gew.-% beträgt.

9. Pulverförmige sinterfähige Mischung zur Herstellung eines gesinterten Werkstoffs auf der Basis von Übergangsmetall diboriden, enthaltend

1) 0,05-2 Gew.-% Al und/oder Si als metallisches Al und/oder Si und/oder
10 eine diesem Gehalt entsprechende Menge einer Al- und/oder Si-Verbindung,

2) optional mindestens eine Komponente, gewählt aus Carbiden und Boriden von Übergangsmetallen der IV. bis VI. Nebengruppe des Periodensystems,

3) 0,5-12 Gew.-% Bor,

15 4) 0-5 Gew.-% Borcarbid und/oder Siliciumcarbid,

5) 0-5 Gew.-% Kohlenstoff und/oder einer Kohlenstoffverbindung, jeweils bezogen auf den Gehalt an elementarem Kohlenstoff, und

6) als Rest mindestens ein Übergangsmetall diborid der IV. bis VI. Nebengruppe des Periodensystems, das von dem Übergangsmetallborid der obigen
20 Komponente 2) verschieden ist.

10. Mischung nach Anspruch 9, wobei der Anteil der Komponente 1) 0,2-0,6 Gew.-% beträgt.

25 11. Mischung nach Anspruch 9 und/oder 10, wobei der Anteil der Komponente 2) \geq 0,25 Gew.-% beträgt.

12. Mischung nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 11, wobei das Übergangsmetall diborid der Komponente 6) eine mittlere Teilchengröße von
30 \leq 4 μ m, vorzugsweise \leq 2 μ m aufweist.

13. Mischung nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 12, wobei die Übergangsmetalle der IV. bis VI. Nebengruppe ausgewählt sind aus Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo und W.

35

14. Mischung nach mindestens einem der Ansprüche 9-13, wobei die Komponente 2) Wolframcarbid ist.

- 1 15. Mischung nach mindestens einem der Ansprüche 9-14, wobei das Übergangsmetall diborid der Komponente 6) TiB_2 und/oder ZrB_2 ist.
- 5 16. Mischung nach mindestens einem der Ansprüche 9-15, wobei der Anteil der Komponente 5) 0,1-1 Gew.-% beträgt.
- 10 17. Verfahren zur Herstellung eines gesinterten Werkstoffs nach mindestens einem der Ansprüche 1-8 durch Heißpressen oder Heißisostatpressen oder Gasdrucksintern oder Spark-Plasma-Sintern einer pulverförmigen Mischung nach mindestens einem der Ansprüche 9-16, gegebenenfalls unter Zusatz von organischen Binde- und Presshilfsmitteln.
- 15 18. Verfahren zur Herstellung eines gesinterten Werkstoffs nach mindestens einem der Ansprüche 1-8 durch Drucklossintern, umfassend die Schritte:
- 20 a) Vermischen einer pulverförmigen Mischung nach mindestens einem der Ansprüche 9-16, gegebenenfalls unter Zusatz von organischen Binde- und Presshilfsmitteln in Wasser und/oder organischen Lösemitteln zur Herstellung einer homogenen Pulversuspension,
- b) Herstellen eines Pulvergranulats aus der Pulversuspension,
- c) Verpressen des Pulvergranulats zu Grünkörpern hoher Dichte, und
- d) Drucklossintern der erhaltenen Grünkörper im Vakuum oder unter Schutzgas bei einer Temperatur von 1.800 - 2.200°C.
- 25 19. Verfahren nach Anspruch 18, wobei die Herstellung des Pulvergranulats in Schritt b) durch Sprühtrocknung erfolgt.
- 30 20. Verfahren nach Anspruch 18 und/oder 19, wobei die Herstellung der Grünkörper in Schritt c) durch axiales Pressen, kaltisostatisches Pressen, Strangpressen, Spritzgießen, Schlickergießen oder Druckschlickergießen erfolgt.
- 35 21. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 18-20, wobei die in Schritt c) erhaltenen Grünkörper vor dem Drucklossintern in inerter Atmosphäre bei Temperaturen unterhalb der Sintertemperatur ausgeheizt werden.

- 1 22. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 18-21, wobei das Drucklossintern in Schritt d) bei einer Temperatur im Bereich von 1.900-2.100°C, vorzugsweise etwa 2.000°C durchgeführt wird.
- 5 23. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 18-22, wobei der drucklos gesinterte Werkstoff durch Heißisostatpressen nachverdichtet wird.
24. Verwendung des gesinterten Werkstoffs nach mindestens einem der Ansprüche 1-8 als Korrosionsschutzmaterial für Salz- und Metallschmelzen, insbesondere kryolithhaltige Schmelzen.
- 10 25. Verwendung des gesinterten Werkstoffs nach mindestens einem der Ansprüche 1-8 zur Herstellung von Thermoelementschutzrohren, insbesondere für kryolithhaltige Schmelzen.
- 15 26. Verwendung des gesinterten Werkstoffs nach mindestens einem der Ansprüche 1-8 als Elektrodenschutzmaterial, Elektrodenmaterial oder Material für die Zellauskleidung in der Al-Schmelzflusselektrolyse.
- 20 27. Verwendung des gesinterten Werkstoffs nach mindestens einem der Ansprüche 1-8 als Elektrodenmaterial für Schleifkontakte, Schweißelektroden und Erodierstifte.

25

30

35

ESK Ceramics GmbH & Co. KG Case: ES 10601 PCT

Abbildung 1:

Gefüge des Werkstoffes aus Beispiel 1, $(\text{Ti,W})\text{B}_2$ -Mischkristall (hell), partikuläres B4C (dunkel)

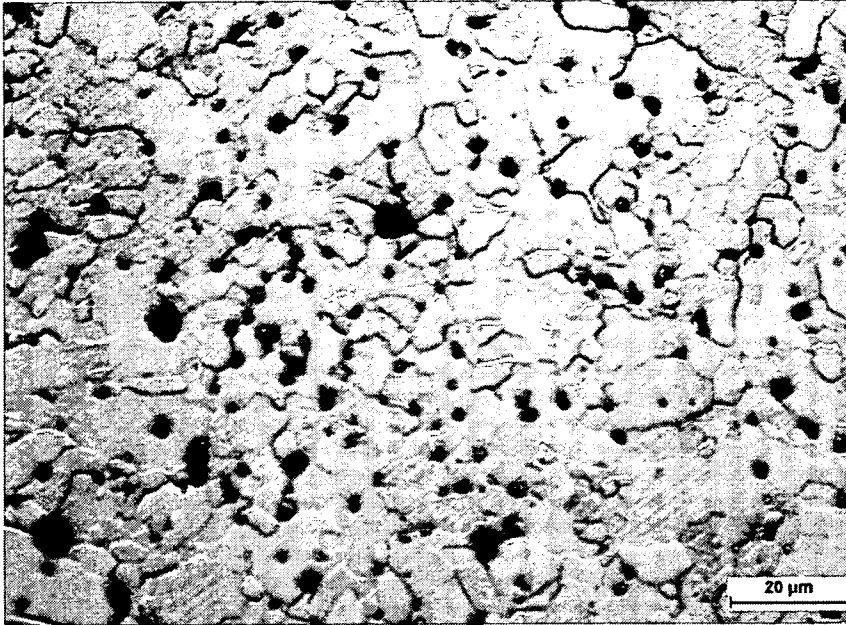
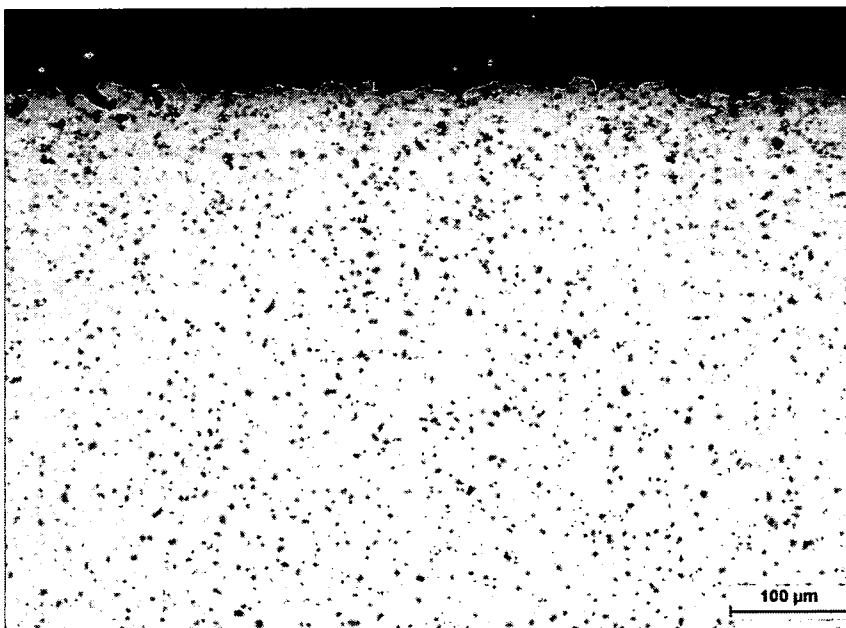


Abbildung 2:

Oberfläche des Werkstoffes aus Beispiel 1 nach Kryolithtest



ESK Ceramics GmbH & Co. KG Case: ES 10601 PCT

Abbildung 3:
Gefüge des Werkstoffs aus Beispiel 2

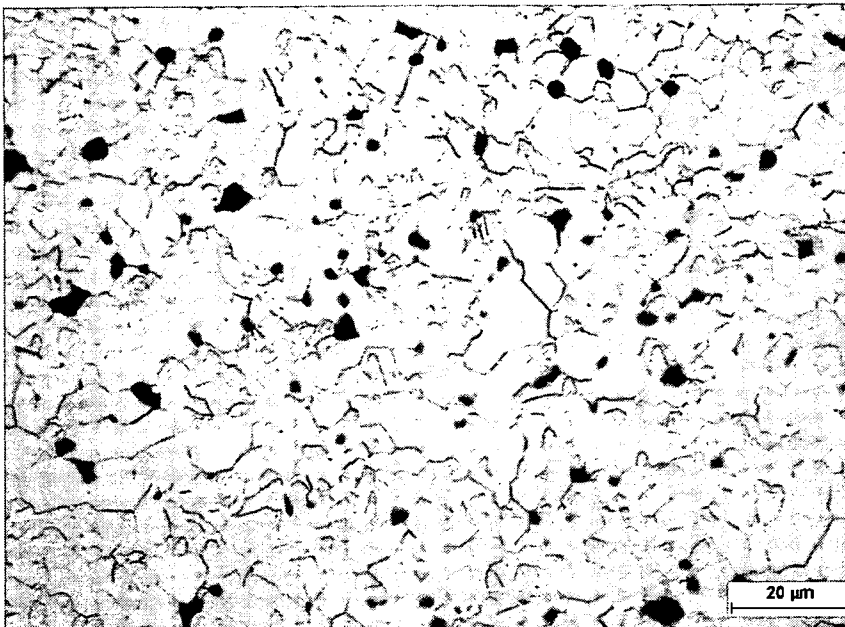
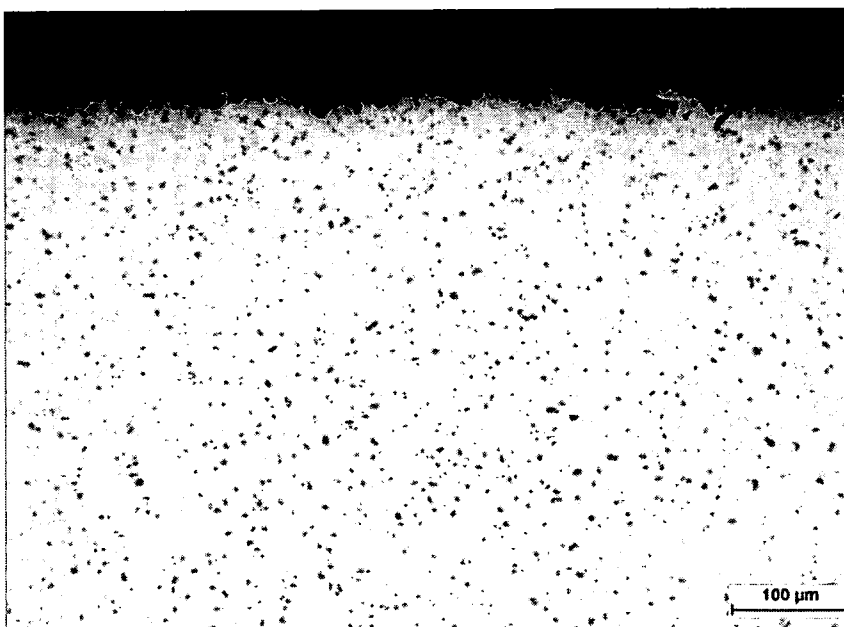


Abbildung 4:
Oberfläche des Werkstoffes aus Beispiel 2 nach Kryolithtest



ESK Ceramics GmbH & Co. KG Case: ES 10601 PCT

Abbildung 5:
Gefüge des Werkstoffs aus Referenzbeispiel 1

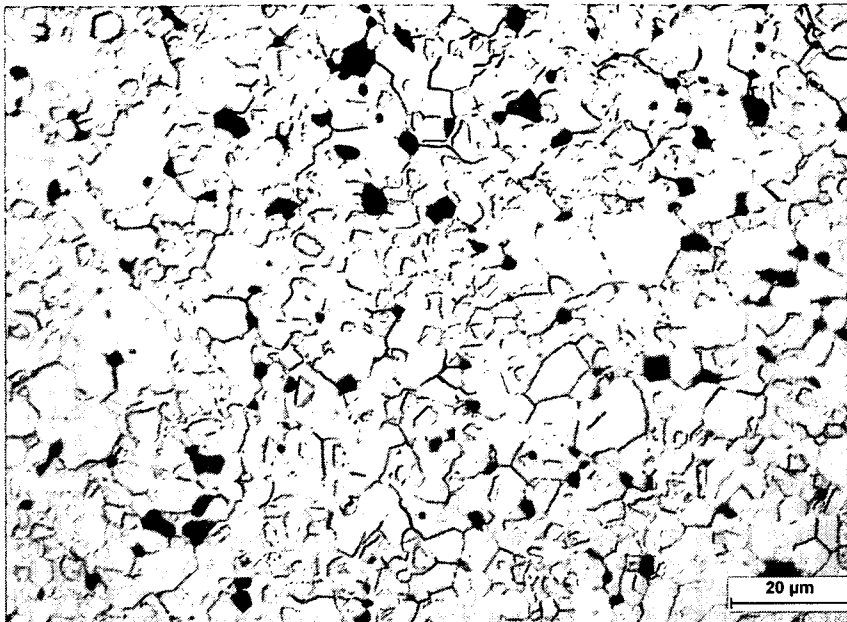
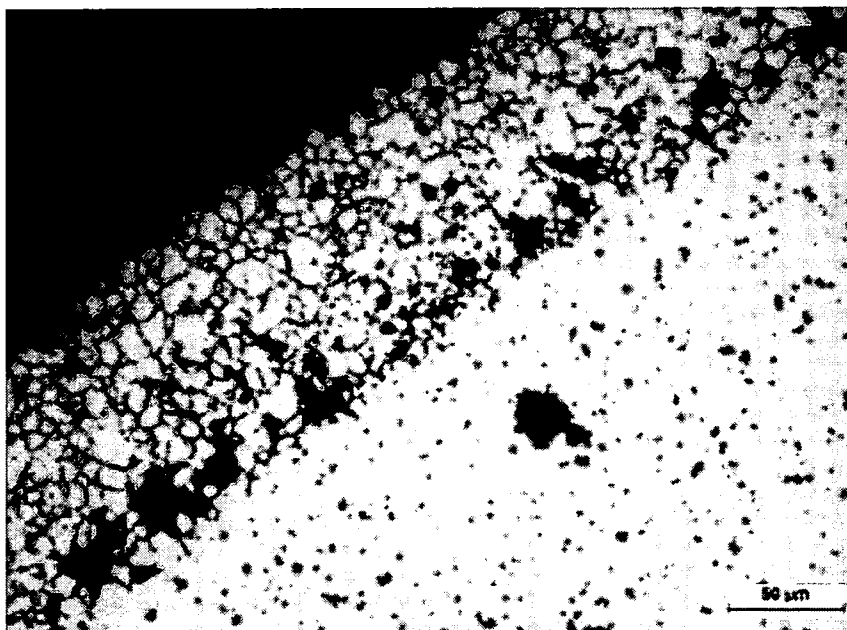


Abbildung 6:
Oberfläche des Werkstoffs aus Referenzbeispiel 1 nach Kryolithtest



4/7

ESK Ceramics GmbH & Co. KG Case: ES 10601 PCT

Abbildung 7:
Gefüge des Werkstoffs aus Referenzbeispiel 2

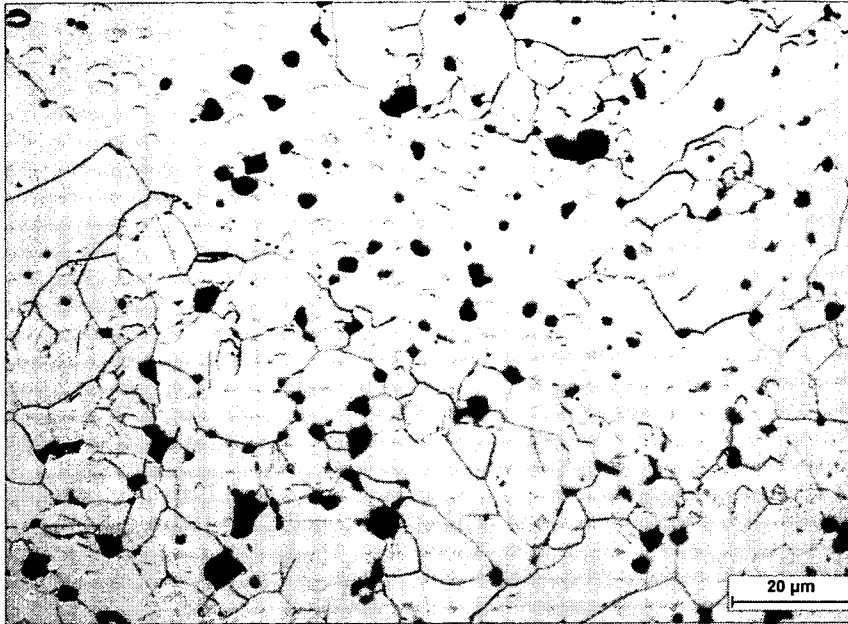
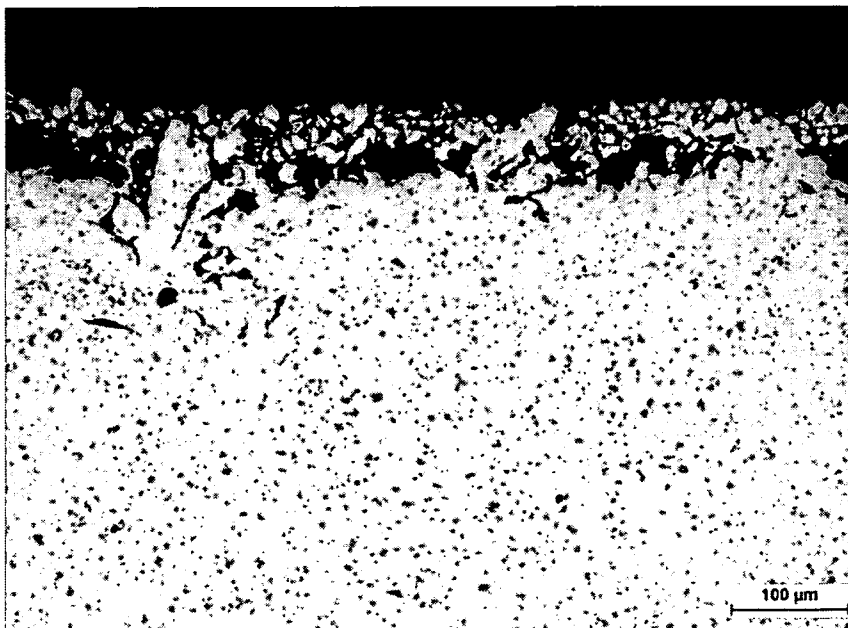


Abbildung 8:
Oberfläche des Werkstoffs aus Referenzbeispiel 2 nach Kryolithtest



ESK Ceramics GmbH & Co. KG Case: ES 10601 PCT

Abbildung 9:
Gefüge des Werkstoffs aus Referenzbeispiel 3

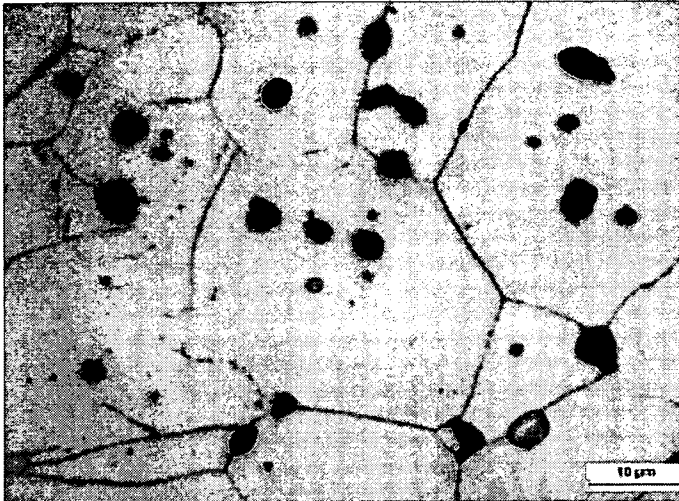
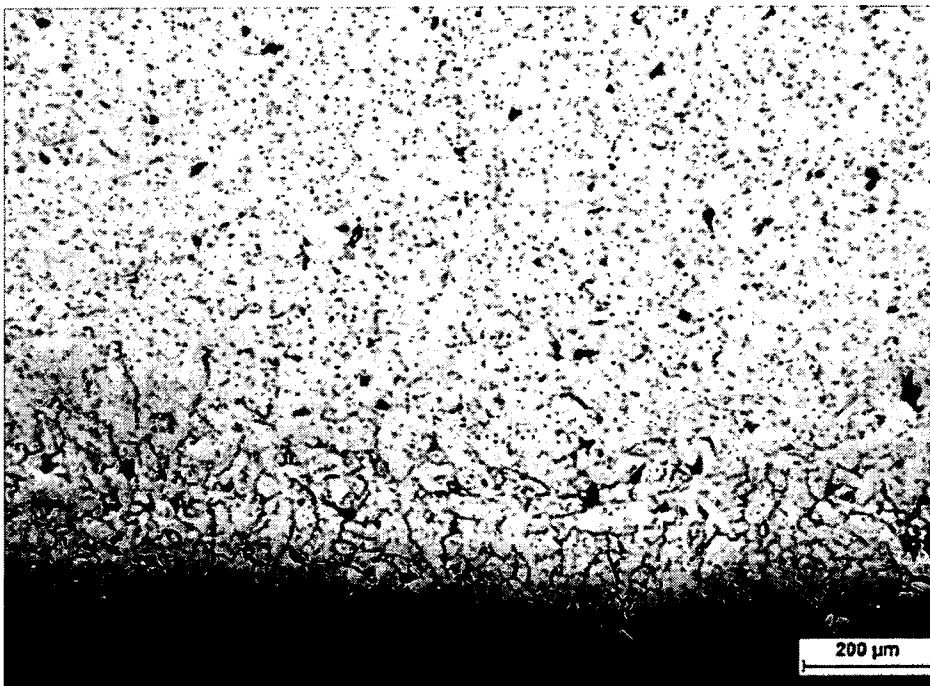


Abbildung 10:
Oberfläche des Werkstoffs aus Referenzbeispiel 3 nach Kryolithtest



ESK Ceramics GmbH & Co. KG Case: ES 10601 PCT

Abbildung 11:

TEM-Hellfeldaufnahme eines repräsentativen Bereichs des Werkstoffs aus Beispiel 1

Spektrum 01 (gesamte Fläche): Ti, W, B, Al

Spektren 02 und 03: B

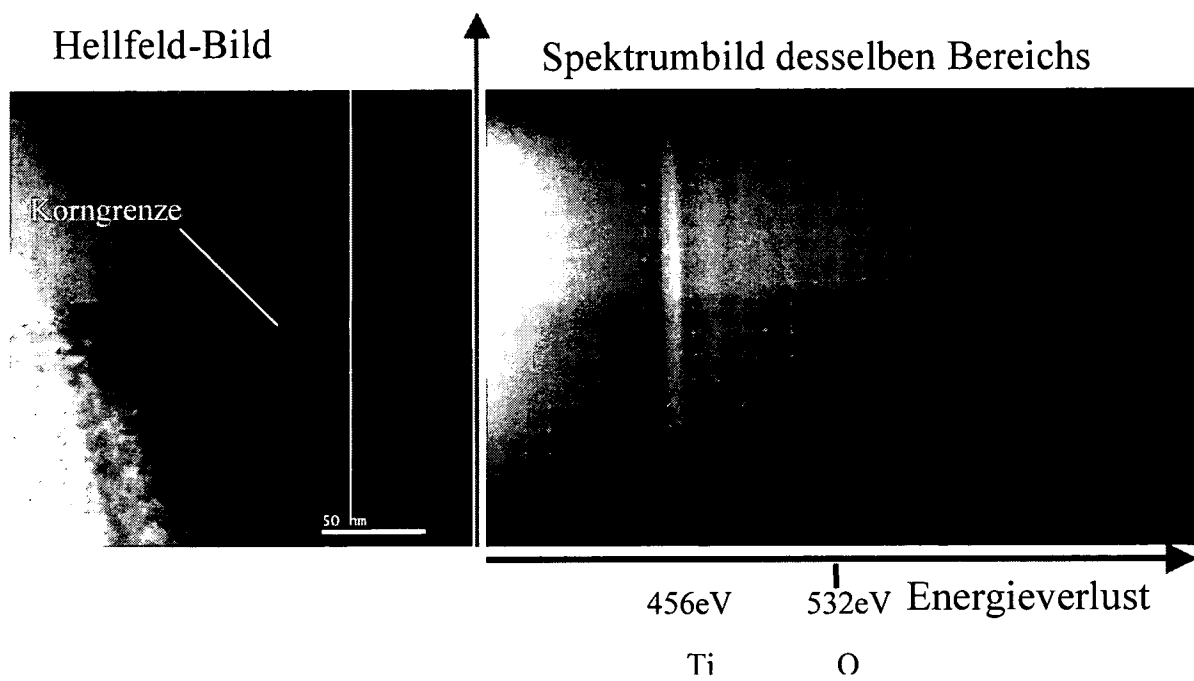
Spektrum 04 (Hauptphase): Ti, W, B, Al



ESK Ceramics GmbH & Co. KG Case: ES 10601 PCT

Abbildung 12:

Zu Beispiel 1: TEM-Hellfeld-Bild (links) und dazugehöriges eindimensionales Spektrumbild senkrecht zur Korngrenze (rechts, Linescan entlang der im linken Bild eingezeichneten weißen Linie, jeweils für die auf der Achse „Energieverlust“ angegebenen Energien). Bei 532 eV (Sauerstoff-Kante) taucht kein Signal an der Korngrenze auf.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/002159A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C01B35/04 C04B35/58 C04B35/64 C04B35/645

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C04B C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Week 199227 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1992-221924 XP002435164 & JP 04 144968 A (KOBÉ STEEL LTD) 19 May 1992 (1992-05-19) abstract	1,5-7
X	----- DE 14 71 080 A1 (CARBORUNDUM CO) 27 February 1969 (1969-02-27) Seite 12, letzter Absatz; Seite 13; claims 1-5; example V	1,5-7, 24-27
A	----- GB 2 140 823 A (KENNECOTT CORP) 5 December 1984 (1984-12-05) Seite 3, Z. 57-59; claim 6; examples I,X,XI; table A ----- -/--	1,9,18, 24-26

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 May 2007

Date of mailing of the international search report

11/06/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

VATHILAKIS, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/002159

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Week 199250 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1992-409856 XP002435165 & JP 04 305061 A (JAPAN METALS & CHEM CO LTD) 28 October 1992 (1992-10-28) abstract	18
A	----- ZHANG G J ET AL: "Preparation and Microstructure of TiB ₂ --TiC--SiC Platelet-Reinforced Ceramics by Reactive Hot-Pressing" JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, ESSEX, GB, vol. 16, no. 10, 1996, pages 1145-1148, XP004047422 ISSN: 0955-2219 the whole document	1-23
A	----- KONIGSHOFER ET AL: "Solid-state properties of hot-pressed TiB ₂ ceramics" INTERNATIONAL JOURNAL OF REFRACTORY METALS AND HARD MATERIALS, ELSEVIER PUBLISHERS, BARKING, GB, vol. 23, no. 4-6, July 2005 (2005-07), pages 350-357, XP005037001 ISSN: 0263-4368 the whole document	1-27
A	----- SRIVATSAN ET AL: "Influence of TiB ₂ content on microstructure and hardness of TiB ₂ -B ₄ C composite" POWDER TECHNOLOGY, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 159, no. 3, 23 November 2005 (2005-11-23), pages 161-167, XP005117891 ISSN: 0032-5910 the whole document -----	1-27

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/002159

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 4144968	A	19-05-1992	NONE	
DE 1471080	A1	27-02-1969	GB 1066549 A US 3325300 A	26-04-1967 13-06-1967
GB 2140823	A	05-12-1984	CA 1152112 A1 CH 649275 A5 DE 3123974 A1 FR 2484998 A1 GB 2078256 A JP 1622730 C JP 57027975 A JP 63013955 B NO 812121 A NO 830822 A US 4327186 A	16-08-1983 15-05-1985 04-02-1982 24-12-1981 06-01-1982 25-10-1991 15-02-1982 28-03-1988 28-12-1981 28-12-1981 27-04-1982
JP 4305061	A	28-10-1992	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2007/002159

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C01B35/04 C04B35/58 C04B35/64 C04B35/645

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C04B C01B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, INSPEC

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Week 199227 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1992-221924 XP002435164 & JP 04 144968 A (KOBÉ STEEL LTD) 19. Mai 1992 (1992-05-19) Zusammenfassung	1,5-7
X	DE 14 71 080 A1 (CARBORUNDUM CO) 27. Februar 1969 (1969-02-27) Seite 12, letzter Absatz; Seite 13; Ansprüche 1-5; Beispiel V	1,5-7, 24-27
A	GB 2 140 823 A (KENNECOTT CORP) 5. Dezember 1984 (1984-12-05) Seite 3, Z. 57-59; Anspruch 6; Beispiele I,X,XI; Tabelle A	1,9,18, 24-26
	----- -/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 - *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 - *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 - *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 - *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
 - *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
 - *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
 - *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
 - *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
25. Mai 2007	11/06/2007
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter VATHILAKIS, S

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE WPI Week 199250 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1992-409856 XP002435165 & JP 04 305061 A (JAPAN METALS & CHEM CO LTD) 28. Oktober 1992 (1992-10-28) Zusammenfassung -----	18
A	ZHANG G J ET AL: "Preparation and Microstructure of TiB ₂ --TiC--SiC Platelet-Reinforced Ceramics by Reactive Hot-Pressing" JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, ESSEX, GB, Bd. 16, Nr. 10, 1996, Seiten 1145-1148, XP004047422 ISSN: 0955-2219 das ganze Dokument -----	1-23
A	KONIGSHOFER ET AL: "Solid-state properties of hot-pressed TiB ₂ ceramics" INTERNATIONAL JOURNAL OF REFRACTORY METALS AND HARD MATERIALS, ELSEVIER PUBLISHERS, BARKING, GB, Bd. 23, Nr. 4-6, Juli 2005 (2005-07), Seiten 350-357, XP005037001 ISSN: 0263-4368 das ganze Dokument -----	1-27
A	SRIVATSAN ET AL: "Influence of TiB ₂ content on microstructure and hardness of TiB ₂ -B ₄ C composite" POWDER TECHNOLOGY, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, Bd. 159, Nr. 3, 23. November 2005 (2005-11-23), Seiten 161-167, XP005117891 ISSN: 0032-5910 das ganze Dokument -----	1-27

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/002159

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 4144968	A	19-05-1992 KEINE	
DE 1471080	A1	27-02-1969 GB 1066549 A US 3325300 A	26-04-1967 13-06-1967
GB 2140823	A	05-12-1984 CA 1152112 A1 CH 649275 A5 DE 3123974 A1 FR 2484998 A1 GB 2078256 A JP 1622730 C JP 57027975 A JP 63013955 B NO 812121 A NO 830822 A US 4327186 A	16-08-1983 15-05-1985 04-02-1982 24-12-1981 06-01-1982 25-10-1991 15-02-1982 28-03-1988 28-12-1981 28-12-1981 27-04-1982
JP 4305061	A	28-10-1992 KEINE	