

(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
28. Juni 2001 (28.06.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/46484 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C22C 1/05,
B22F 9/24

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/12484

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. Dezember 2000 (11.12.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 62 015.6 22. Dezember 1999 (22.12.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): H.C. STARCK GMBH & CO. KG. [DE/DE]; Im
Schleeke 78-91, 38642 Goslar (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MENDE, Bernd
[DE/DE]; Sonnenweg 49, 38667 Bad Harzburg (DE).
GILLE, Gerhard [DE/DE]; Spitalstrasse 8, 38640 Goslar
(DE). LAMPRECHT, Ines [DE/DE]; Salinenweg 8,
38723 Rhüden (DE).

(74) Anwalt: DROPE, Rüdiger; Bayer Aktiengesellschaft,
51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen.

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.

(54) Title: POWDER MIXTURE OR COMPOSITE POWDER, A METHOD FOR PRODUCTION THEREOF AND THE USE
THEREOF IN COMPOSITE MATERIALS

(54) Bezeichnung: PULVERMISCHUNGEN BZW. VERBUNDPULVER, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND
IHRE VERWENDUNG IN VERBUNDWERKSTOFFEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of power mixtures, or composite powders, from at least one
first type of powder chosen from the group, high-melting metals, physically resistant materials, or ceramic powders and at least one
second type of powder, chosen from the group of binding metals, binding metal mixed crystals and binding metal alloys. The second
type of powder is produced, in an aqueous suspension of the first type of powder, from precursor compounds, which are in the form
of water-soluble salts, by precipitation as the oxalate, separating the mother liquor and reduction to the metal.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Pulvermischungen bzw. Verbundpulvern aus mindestens einer
ersten Pulverart aus der Gruppe der hochschmelzenden Metalle, der Hartstoffe und der keramischen Pulver und mindestens einer
zweiten Pulverart aus der Gruppe der Bindemetalle, Bindemetallmischkristalle und Bindemetalllegierungen, beschrieben, wobei
die zweite Pulverart in einer wässrigen Suspension der ersten Pulverart durch Fällung als Oxalat, Abtrennung der Mutterlauge und
Reduktion zum Metall aus Vorläuferverbindungen in Form wasserlöslicher Salze erzeugt wird.



WO 01/46484 A1

Pulvermischungen bzw. Verbundpulver, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung in Verbundwerkstoffen

5 Die vorliegende Erfindung betrifft Pulvermischungen bzw. Verbundpulver, die aus mindestens zwei Pulverarten bzw. Feststoffphasen in disperser Form bestehen und die als Vorstoffe für Teilchenverbundwerkstoffe oder als Spritzpulver für Oberflächenbeschichtungen eingesetzt werden. Hinsichtlich der Zusammensetzung enthalten diese Verbundpulver hochschmelzende Metalle (wie z. B. W und Mo) oder
10 Hartstoffe (wie z.B. WC, TiC, TiN, Ti(C,N) TaC, NbC und Mo₂C) oder keramische Pulver (wie z.B. TiB₂ und B₄C) einerseits und Bindemetalle (wie z. B. Fe, Ni, Co, Cu und Sn) oder Mischkristalle und Legierungen dieser Bindemetalle andererseits.

Die Erfindung betrifft weiterhin Verfahren zur Herstellung dieser Verbundpulver und deren Einsatz für Teilchenverbundwerkstoffe und Spritzpulver. Die wichtigsten
15 Anwendungen als Teilchenverbunde sind Hartmetalle, Cermets, Schwermetalle und Funktionswerkstoffe mit speziellen elektrischen (Kontakt- und Schaltwerkstoffe) und thermischen Eigenschaften (Heat sinks).

20 Die effektiven Eigenschaften dieser Teilchenverbunde wie z.B. Härte, Elastizitätsmodul, Bruchzähigkeit, Festigkeit und Verschleißwiderstand, aber auch elektrische und thermische Leitfähigkeit werden neben den Eigenschaften und Anteilen der Phasen vor allem durch den Dispersionsgrad, die Homogenität und die Topologie dieser Phasen so wie durch Strukturdefekte (Poren, Verunreinigungen) bestimmt. Diese
25 strukturellen Charakteristika der Teilchenverbunde werden ihrerseits durch die pulverförmigen Vorstoffe und deren pulvermetallurgische Verarbeitung (Pressen, Sintern) zu kompakten Werkstoffen bestimmt.

Gemäß dem Stand der Technik gibt es verschiedene Technologien, um derartige
30 Vorstoffe, d. h. Gemische aus mindestens zwei Pulvertypen herzustellen. Ohne Einschränkung der Allgemeinheit werden der Stand der Technik, die mit ihm verbun-

denen Nachteile und das Wesen dieser Erfindung am Beispiel der Hartmetalle und der W-Cu- und Mo-Cu-Verbunde dargestellt.

5 Hartmetalle sind Teilchenverbunde aus mindestens zwei Phasen, der WC- Hartstoffphase (97 - 70 m%) und der eutektischen Co-W-C-Bindemetallphase (3 - 30 m%), die sich durch Lösung von W und C in Co beim Flüssigphasensintern ausbildet und die WC-Teilchen bindet. Je nach Anwendung (Schneidwerkzeuge für Stähle, Stahl- und Grauguss, Nichteisenmetalle, Beton, Stein und Holz oder Verschleiß- und Kon-
10 struktionsteile) können die Hartmetalle weitere Hartstoffphasen wie die kubischen (W, Ti)- und (W, Ta/Nb)-Mischcarbide mit Anteilen von 1 bis 15 m % enthalten. Bei besonders starker korrosiver Beanspruchung der Hartmetalle wird der Co-basierte Binder ganz oder teilweise durch Ni,Cr(Fe)-Legierungen ersetzt und bei Feinstkornhartmetallen dienen Dopezusätze wie z. B. VC und Cr_3C_2 (≤ 1 m %) zur Steuerung von Kornwachstum und Gefügeausbildung.

15 Die Hartstoffteilchen (WC und Mischcarbide) sind Träger der Härte, Verschleißfestigkeit und der Hochtemperatureigenschaften, während die Bindemetalle vorrangig die Bruchzähigkeit, die Thermoschockfestigkeit und die Biegebruchfestigkeit bestimmen. Hartmetalle zeichnen sich insbesondere durch sehr günstige Kombinationen von Härte und Zähigkeit sowie Hochtemperaturstabilität und Verschleiß-/
20 Korrosionsfestigkeit aus. Dies wird dadurch erreicht, dass entweder die Hartstoffteilchen vollständig dispergiert im Bindemetall eingebunden vorliegen oder bei abnehmendem Bindemetallgehalt sich zwei einander durchdringende Phasenbereiche von Hartstoff und Binder herausbilden. Diese Strukturausbildung verläuft beim
25 Sintern parallel zur Verdichtung des Presslings. Die Verdichtung während des Sinterprozesses erfolgt zu 70 - 85 % des Dichtezuwachses im Stadium der Festphasensinterung, d. h. die WC-Körner bewegen sich unter Wirkung des viskos fließenden und benetzenden Bindemetalls in energetisch bevorzugte Lagen, siehe z. B. GILLE, SZESNY, LEITNER; Proc. 14th Int. Plansee Seminar, Vol. 2, Reutte 1997.
30 Über die gleichzeitig ablaufende Diffusion von W und C in die Co-Teilchen wird schließlich die eutektische Zusammensetzung erreicht und das Bindemetall schmilzt.

Danach laufen die restlichen 15 - 30 % der Verdichtung über weitere Teilchenumlagerungen und Porenauffüllung mit flüssigem Binder ab. Die Endphase der Verdichtung und Strukturausbildung erfolgt durch OSTWALD-Reifung, d.h. kleine Hartstoffteilchen gehen wegen des höheren Lösungsdruckes im flüssigen Binder in Lösung und scheiden sich an größeren, benachbarten Hartstoffteilchen wieder aus. Diese Umlösung führt zu einer Kornvergrößerung und bestimmt die endgültige Hartstoff-Binder-Topologie. Im Hinblick auf die hier vorliegende Erfindung ist insbesondere der Tatbestand wichtig, dass bis zu 85 % der Verdichtung und Strukturbildung im Stadium der Festphasensinterung erfolgen und dieses wiederum stark durch die Eigenschaften und die Qualität der Vorstoffe, d. h. der Verbundpulver geprägt wird.

Der Stand der Technik der Hartmetallherstellung ist beispielsweise in SCHEDLER, Hartmetall für den Praktiker, Düsseldorf 1988 dargestellt. Gemäß der Hartmetallzusammensetzung werden die separat hergestellten Hartstoff- und Bindemetallpulver zunächst eingewogen, gemischt und vermahlen. Die WC-Ausgangspulver liegen je nach Hartmetallsorte mit ihren Korngrößen im Bereich von 0,5 ... 50 µm, sind meistens leicht agglomeriert und müssen ausreichende chemische Reinheit besitzen. Durch die Variation der WC-Korngrößen und der Bindemetallgehalte zwischen 3 und 30 m % können wichtige Eigenschaften wie Härte, Zähigkeit und Verschleißwiderstand in starkem Maße variiert und dem speziellen Einsatz angepasst werden.

Bei der heute durchgängig angewandten Nassmahlung werden die verschiedenen Pulverbestandteile in ein feinstdisperses Gemenge überführt. Als Mahlflüssigkeit dienen organische Flüssigkeiten wie z. B. Hexan, Heptan, Benzin, Tetralin, Alkohol oder Aceton. Mahlflüssigkeit und -medium (Hartmetallkugeln) ermöglichen zwar eine hochdisperse Verteilung der Pulverteilchen, mit steigender Feinheit und Dispersität setzt jedoch trotz der organischen Mahlflüssigkeit verstärkt eine Feuchtigkeits- und Gasaufnahme sowie eine Oxidation der Pulver ein. Nach der Mahlung wird das Pulvergemisch über Absieben von den Mahlkugeln und über Verdampfen von der Mahlflüssigkeit getrennt, getrocknet und gegebenenfalls granuliert. Die Mahlung

erfolgt vorwiegend in Attritoren und Kugelmühlen, manchmal auch in Schwingmühlen. Die gegenwärtig dominierende und großtechnisch seit ca. 20 Jahren angewandte Form der Trocknung ist die Sprühtrocknung unter Inertgas, mit gleichzeitiger Granulierung der Verbundpulver. Die getrockneten und gegebenenfalls granulierten Mischungen werden gepresst, stranggepresst oder über Spritzguss (MIM) zu Formteilen verarbeitet und anschließend gesintert. Dem eigentlichen Verdichtungsprozess sind das Entwachsen, d. h. das Austreiben von Presshilfsmitteln sowie das Vorsintern zur Desoxidation und Vorverdichtung vorgeschaltet. Die Sinterung erfolgt entweder unter Vakuum oder Inertgasdrücken bis zu 100 bar bei Temperaturen zwischen 1350 und 1500 °C.

Dieser oben skizzierte, großtechnisch dominierende Standardprozess der Hartmetallherstellung hat hinsichtlich der Mischungsfertigung (Verbundpulverherstellung) durch Nassmahlung folgende Nachteile:

- Der Prozess ist zeit-, energie- und kostenintensiv. Typischerweise liegen die Mahldauern in Attritoren bei 8 - 15 h, in Kugelmühlen bei 50 - 120 h und wegen der organischen Mahlflüssigkeiten ist exgeschützte Anlagentechnik notwendig. Die Anlagentechnik ist außerdem sehr platzaufwendig, da in einem Mahlgefäß nur ca. 20 % des Volumens durch die Pulvermischung, der Rest durch Leerraum, Mahlkugeln und -flüssigkeit beansprucht werden.
- Der Verschleiß der teuren Mahlkugeln (Hartmetall) und der Mahlgefäße (V2A-Stahl) verursacht hohe Kosten und Verunreinigungen der Mischung.
- Die Feuchtigkeits- und Gasaufnahme führt zur Oxidation der Pulver, behindert das Sinterverhalten und kann zur Porosität und damit zur Verschlechterung von Eigenschaften, insbesondere der Festigkeit, führen. Dem muss durch entsprechend aufwendige Maßnahmen beim Vorsintern und Sintern entgegengewirkt werden, z. B. durch Desoxidation mit H₂ und ausreichende Entgasung vor dem Dichtsintern.

- 5 • Die Duktilität der Bindemetalle kann beim Mahlen dazu führen, dass die Pulver nicht nur deagglomert oder feiner dispergiert werden, sondern im Gegenteil zu flachen Scheiben (flakes) oder anderweitig ungünstigen Formen plastisch verformt und ausgeschmiedet werden. Dies tritt insbesondere bei den plastisch gut verformbaren Bindemetallen mit kfz-Struktur auf und kann im gesinterten Hartmetall zur inhomogenen Binderverteilung und zu festigkeitsmindernden Poren führen.
- 10 • Die Nassmahlung kann bestenfalls eine vollständige Deagglomeration, ein teilweises Aufbrechen von Primärteilchen und eine homogene, feinstdisperse Verteilung der Pulverkomponenten bewirken. Es ist jedoch nicht möglich, eine spezielle, für die weitere Verarbeitung vorteilhafte Phasentopologie wie beispielsweise die Beschichtung der Hartstoffteilchen mit Bindemetall (composite sphere) zu erreichen.
- 15

Entsprechend diesen Nachteilen der Nassmahlung unter organischen Mahlflüssigkeiten, die gegenwärtig nahezu hundertprozentig angewandt wird, wurden verschiedene Vorschläge unterbreitet und Technologien entwickelt, um diese Nachteile zu beseitigen.

20

So wird in der GB-A 346 473 vorgeschlagen, die Hartstoffpartikel elektrolytisch mit einem Überzug des Bindemetalls zu beschichten, um die aufwendige Mahlung mit all ihren Nachteilen zu umgehen. Dieses Verfahren ist jedoch wegen des umständlichen

25 Handlings nicht für den industriellen Maßstab geeignet und besitzt darüber hinaus den Nachteil, dass nur ein Metall, aber nicht mehrere homogen gemischt auf die Hartstoffpartikel aufgebracht werden können, da unterschiedliche Metalle im allgemeinen unterschiedliche elektrochemische Abscheidungspotentiale besitzen.

30 In der WO 95/26843 (EP-A 752 922, US-A 5 529 804) wird ein Verfahren beschrieben, bei dem Hartstoffpartikel in Polyolen mit reduzierenden Eigenschaften, wie z.B.

- Ethylenglykol, unter Zusatz von löslichen Cobalt- oder Nickelsalzen dispergiert werden. Bei Siedehitze des Lösungsmittels und 5stündiger Reduktionszeit wird Cobalt oder Nickel auf den Hartstoffpartikeln abgeschieden. Das resultierende Verbundpulver ergibt tatsächlich ohne kostenintensive Mahlung nach Abtrennung des Feststoffes, Waschen, Trocknen, Pressen und Sintern dichte Gefügestrukturen in der Hartmetallegerung. Die beigefügten REM-Fotos lassen aber erkennen, dass relativ grobe Hartstoffpartikel mit Durchmessern um 3 - 5 μm zur Beschichtung mit jeweils einem Bindemetall eingesetzt wurden.
- 10 Weiterhin müssen bei diesem Verfahren zur Erzielung wirtschaftlich vertretbarer Ausbeuten an Bindemetallen zwischen 5 - 40 Mole Reduktionsmittel pro Mol Metallkomponente aufgewendet werden und die während der Reduktion entstehenden flüchtigen Verbindungen (Alkanale, Alkanone, Alkansäuren) müssen abdestilliert werden. Über die Entsorgung dieser unerwünschten Nebenprodukte und den
- 15 Verbleib der großen Menge überschüssigen Reduktionsmittels, das auch Nebenprodukte enthält, werden keine Angaben gemacht. Die erforderliche lange Reduktionszeit schränkt die Durchsatzkapazität des Verfahrens ein. Diese Bedingungen führen zwangsläufig zu hohen Verfahrenskosten.
- 20 Nach WO 97/11805 wird das Verfahren der Reduktion mit Polyolen nach WO 95/26843 modifiziert, um den enormen Überschuss an Reduktionsmitteln zu verringern und die Wirtschaftlichkeit zu verbessern. Die Reduktionsreaktion in flüssiger Phase wird nach Verbrauch einer stöchiometrischen Menge Polyol, bezogen auf den Metalleinsatz, abgebrochen, um die Bildung unerwünschter Nebenprodukte zu unter-
- 25 drücken und das überschüssige Polyol rezirkulieren zu können. Das Hartstoff-Metall-Zwischenprodukt wird filtriert und nachfolgend auf trockenem Weg unter Wasserstoff bei 550 °C und sehr langer Reduktionszeit von ca. 24 h zum fertigen Verbundpulver reduziert. In einer alternativen Ausführungsform wird in einer wässrigen Co-
- 30 oder Ni-haltigen Lösung der Hartstoff suspendiert und durch Zufügen von Ammoniak oder einem Hydroxid eine Metallverbindung auf der Oberfläche der Hartstoffpartikel niedergeschlagen. Nach Abtrennung der Lösung wird dieses Zwischenpro-

dukt bei erhöhter Temperatur unter Wasserstoff reduziert. Die verringerte Einsatzmenge an Polyolen als Lösungs- und Reduktionsmittel und das Unterdrücken von Nebenreaktionen muss durch eine deutliche längere Nachreduktion des Zwischenproduktes unter Wasserstoff und bei erhöhter Temperatur kompensiert werden.

5

Gemäß US-A 5 759 230 werden ebenfalls Alkohole benutzt, um darin gelöste Metallverbindungen zum Metall- oder Legierungspulver zu reduzieren oder auf einem im Lösungsmittel dispergiertem Substrat als Metallfilm niederzuschlagen. Als Substrate werden unter anderem Glaspulver, Teflon, Graphit, Aluminiumpulver und Fasern eingesetzt.

10

Ein weiteres Verfahren beschreibt WO 95/26245 (US-A 5 505 902). Metallsalze der Eisengruppe, z.B. Co-acetat, werden in einem polaren Lösungsmittel, z.B. Methanol, gelöst und ein Komplexbildner, wie z.B. Triethanolamin, zugesetzt. Wahlweise kann ein Kohlenstoff-Träger, wie z.B. Zucker, zugesetzt werden. In dieser Lösung wird der gut deagglomerierte Hartstoff dispergiert und durch nachfolgendes Verdampfen des Lösungsmittels mit einer metallhaltigen organischen Schicht umhüllt. In der folgenden thermischen Verfahrensstufe wird zwischen 400-1100°C unter Stickstoff und/oder Wasserstoff die organische Hülle der Hartstoffpartikel ausgebrannt und danach in einem letzten Schritt bei ca. 700°C, vorzugsweise unter Wasserstoff, und mit Glühzeiten von 120-180 min. zum Verbundpulver reduziert. Statt Wasserstoff können auch andere reduzierende Gase oder Gasgemische eingesetzt werden. Nach Angabe können mit dem auf diese Weise entstandenen Verbundpulver unter üblichen Bedingungen Sinterkörper mit porenfreier Gefügestruktur erhalten werden. Die Nachteile dieses Verfahrens sind vergleichsweise hohe Lösungsmittelverluste, entsprechende sicherheitstechnische Vorkehrungen und zweifache thermische Behandlung, verfahrenstechnische Probleme durch das Handling mit hochviskosen Mischungen beim Verdampfen des Lösungsmittels und aufwendige Reinigung/Entsorgung der Zersetzungsprodukte beim Ausbrennen der organischen Hülle im ersten thermischen Verfahrensschritt.

15

20

25

30

Die US-A 5 352 269 beschreibt den Spray Conversion Process (NANODYNE Inc.). Gemäß diesem Prozess werden zunächst wässrige Lösungen, die z. B. W und Co in geeigneten Konzentrationen und Anteilen enthalten und beispielsweise aus Ammoniummetawolframat und Kobaltchlorid hergestellt werden, sprühgetrocknet. In den
5 dabei gebildeten, amorphen Precursorpulvern sind die Metalle W und Co auf atomarer Ebene gemischt. Bei einer nachfolgenden carbothermischen Reduktion und Carburierung unter H_2/CH_4 -, H_2/CO - und CO/CO_2 -Gasatmosphären entstehen feinstkristalline WC-Teilchen mit Kornabmessungen von 20 - 50 nm, die jedoch stark agglomeriert und mit Kobaltbereichen durchsetzt bzw. gebunden sind und als
10 hohlkugelförmige Aggregate Durchmesser von ca. 70 μm aufweisen. Obwohl die WC- und Co-Teilchen bei diesem Spray Conversion Prozess nicht mehr separat hergestellt werden und am Ende dieses Prozesses bereits als Mischung vorliegen, ist dennoch eine Mahlung notwendig, um die Homogenität der Phasenverteilung und vor allem das Press- und Schrumpfungsverhalten zu verbessern. Der entscheidende
15 Nachteil dieser Verbundpulver liegt jedoch darin, dass die prozesstechnisch bedingte, niedrige Carburierungstemperatur (≤ 1000 °C) zu stark gestörten WC-Kristallgittern und dies wiederum zu starkem Kornwachstum beim Sintern führt. Eine Anhebung der Carburierungstemperatur zur Ausbildung eines perfekteren Kristallgitters ist wegen der Anwesenheit des Bindemetalls nicht möglich, da sonst
20 bereits ein Sinterprozess zwischen dem WC und Co einsetzen würde.

Ein analoges Vorgehen wie bei den zuletzt beschriebenen Patenten für Hartmetallverbundpulver wird in den US-A 5 439 638, 5 468 457 und 5 470 549 für W-Cu-
25 Verbundpulver und den daraus hergestellten Verbundwerkstoffen dargestellt. Diese W-Cu-Verbunde mit 5 - 30 m % Cu finden Einsatz bei elektrischen Kontakten und Schaltern sowie bei Heat sinks und werden bislang vorwiegend über das Tränken von porösen W-Sinterskelettkörpern mit flüssigem Cu hergestellt. Die zitierten Patente sollen die Schwierigkeiten, die derzeit noch mit dem rein pulvermetallurgischen Verfahren verbunden sind, abbauen und dieser Technologie zum Durchbruch verhelfen,
30 indem verbesserte W-Cu-Verbundpulver eingesetzt werden.

In der US-A 5 439 638 werden wegen des besseren Misch- und Mahlverhaltens zunächst W- und Cu-Oxidpulver miteinander vermahlen und anschließend mit H₂ zu Metallgemischen reduziert. Um eine noch bessere Vermischung der Metallkomponenten W und Cu zu erreichen, werden gemäß den US-A 5 468 457 und 5 470 549
5 zunächst Komplexoxide wie z. B. das Kupferwolframat (Cu WO₄) durch Glühen erzeugt. Bei der nachfolgenden Reduktion mit H₂ wird die im Oxid auf atomarer Ebene vorliegende Mischung von W und Cu genutzt, um hochdisperse W- und Cu-Bereiche bzw. -teilchen im Metallgemisch zu erreichen (W und Cu sind ineinander
faktisch nicht löslich). Obwohl die Feinheit und Dispersität der Pulver und der daraus
10 hergestellten W-Cu-Verbunde nach diesem Verfahren deutlich besser als bei dem Tränkverfahren sind, wird dies mit einem relativ aufwendigen und teuren Verfahren, d.h. mit Wolframatsynthese, Reduktion und pulvermetallurgischer Weiterverarbeitung, erreicht. Außerdem müssen teure Ausgangsstoffe wie z.B. das Ammoniummetawolframat eingesetzt werden.

15 All diese alternativen Verfahren vermeiden zwar die aufwendige Nassmahlung, sie haben aber immer noch die Nachteile, dass sie im technischen Maßstab entweder nicht realisierbar sind und/oder einen unverhältnismäßig großen Einsatz an Reduktionsmitteln erfordern, eine große Zahl und Menge unerwünschter Nebenprodukte
20 erzeugen und lange Verfahrenszeiten benötigen. Die Nebenprodukte führen zu Entsorgungsproblemen und -kosten. Die langen Verfahrenszeiten verteuern das Produkt. Spezielle Topologien wie die Beschichtung der Hartstoffteilchen mit Bindemetallen lassen sich zwar gemäß GB-A 346 473 erreichen, eine großtechnische Umsetzung ist jedoch aus Verfahrens- und Kostengründen nie erfolgt.

25 Es wurde nun gefunden, dass Verbundpulver mit sehr guter Homogenität, Dispersität und gegebenenfalls auch spezieller Topologie der Komponenten/Phasen dadurch hergestellt werden können, dass die erwünschten Bindemetallpulver (-phasen) in vorgelegte Suspensionen, die bereits die anderen Komponenten des Verbundpulvers wie
30 hochschmelzende Metall- oder Hartstoff- oder keramische Pulver enthalten, als Oxalat gefällt werden.

Nach der Mischfällung liegt eine Mehrkomponentensuspension mit mindestens zwei unterschiedlichen Feststoffphasen, z.B. den vorab suspendierten WC-Teilchen und den gefällten Co-, Fe-, Ni-, Cu-, Sn-Bindemetallen, vor. Dieses Reaktionsprodukt wird gewaschen und getrocknet, thermisch unter reduzierender Atmosphäre behandelt und kann dann, gegebenenfalls nach Agglomeration, ohne weitere aufwendige Mahlung gepresst und gesintert werden. Die so hergestellten Sinterprodukte sind hinsichtlich Porosität, Gefügeausbildung und den mechanisch-physikalischen Eigenschaften den konventionell hergestellten Produkten mindestens gleichwertig oder überlegen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Pulvermischungen bzw. Verbundpulvern aus mindestens einer ersten Pulverart aus der Gruppe der hochschmelzenden Metalle, der Hartstoffe und der keramischen Pulver und mindestens einer zweiten Pulverart aus der Gruppe der Bindemetalle, Bindemetallemischkristalle und Bindemetalllegierungen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die zweite Pulverart aus Vorläuferverbindungen in Form wässriger Salze in einer wässrigen Suspension der ersten Pulverart durch Fällung als Oxalat, Abtrennung der Mutterlauge und Reduktion zum Metall erzeugt wird.

Als hochschmelzende Metalle sind Metalle mit Schmelzpunkten oberhalb von 2000°C wie Molybdän, Wolfram, Tantal, Niob und/oder Rhenium geeignet. Technische Bedeutung haben insbesondere Molybdän und Wolfram erlangt. Als Hartstoffe sind insbesondere Wolframcarbid, Titancarbid, Titanitrid, Titancarbonitrid, Tantalcarbid, Niobcarbid, Molybdän-carbid und/oder deren Mischmetallcarbide und/oder Mischmetallcarbonitride geeignet, gegebenenfalls unter Zusatz von Vanadiumcarbid und Chromcarbid. Als keramische Pulver kommen insbesondere TiB_2 oder B_4C in Frage. Ferner können Pulver und Mischungen aus hochschmelzenden Metallen, Hartstoffen und/ oder keramischen Pulvern eingesetzt werden.

Die erste Pulverart kann insbesondere in Form von feinteiligen Pulvern mit mittleren Teilchendurchmessern im Nanometerbereich bis zu mehr als 10 μm eingesetzt werden. Als Bindemetalle sind insbesondere Cobalt, Nickel, Eisen, Kupfer und Zinn sowie deren Legierungen geeignet.

5

Erfindungsgemäß werden die Bindemetalle als Vorläuferverbindungen in Form ihrer wasserlöslichen Salze und deren Mischungen in wässriger Lösung eingesetzt. Geeignete Salze sind Chloride, Sulfate, Nitrate oder auch Komplexsalze. Aufgrund der leichten Verfügbarkeit sind im allgemeinen Chloride und Sulfate bevorzugt.

10

Für die Fällung als Oxalat geeignet sind Oxalsäure oder wasserlösliche Oxalate wie Ammoniumoxalat oder Natriumoxalat. Die Oxalsäurekomponente kann als wässrige Lösung oder Suspension eingesetzt werden.

15

Erfindungsgemäß kann die erste Pulverart in der wässrigen Lösung der Vorläuferverbindung der zweiten Pulverart suspendiert werden und eine wässrige Lösung oder Suspension der Oxalsäurekomponente zugegeben werden. Ferner ist es möglich, die Oxalsäurekomponente in Pulverform in die Suspension, die die erste Pulverart enthält, einzurühren.

20

Erfindungsgemäß kann aber auch die erste Pulverart in der wässrigen Lösung oder Suspension der Oxalsäurekomponente suspendiert werden und die wässrige Lösung der Vorläuferverbindung für die zweite Pulverart zugegeben werden. Vorzugsweise erfolgt die Vermischung der beiden Suspensionen bzw. der Suspension mit der

25

Lösung unter kräftigem Rühren.

Die Fällung kann kontinuierlich durch gleichzeitige, kontinuierliche Einleitung in einen Durchflußreaktor unter kontinuierlichem Abzug des Fällungsproduktes erfolgen. Sie kann ferner diskontinuierlich durch Vorlage der die erste Pulverart enthaltenden Suspension und Einleiten des zweiten Fällungspartners erfolgen. Dabei kann

30

es zur Gewährleistung einer über das Fällungsreaktorvolumen gleichmäßigen Fällung

zweckmäßig sein, die Oxalatkomponente in Form eines festen Pulvers in die Suspension aus erster Pulverart und Lösung der Vorläuferverbindung für die zweite Pulverart einzurühren, so dass die Oxalatkomponente gleichmäßig verteilt werden kann, bevor die Fällung durch deren Auflösung erfolgt. Ferner lässt sich über die Depotwirkung des Einsatzes einer festen Oxalatkomponente die Teilchengröße für das Fällungsprodukt steuern.

Bevorzugt wird die Oxalsäurekomponente in 1,02 bis 1,2-facher stöchiometrischer Menge, bezogen auf die Vorläuferverbindung für die zweite Pulverart eingesetzt.

Die Konzentration der Oxalsäurekomponente in der Fällungssuspension, bezogen auf den Beginn der Fällung, kann 0,05 bis 1,05 mol/l, besonders bevorzugt mehr als 0,6, insbesondere bevorzugt mehr als 0,8 mol/l betragen.

Nach beendeter Fällung wird die Feststoffmischung aus Präzipitat und erster Pulverart von der Mutterlauge abgetrennt. Dies kann durch Filtration, Zentrifugieren oder Dekantieren erfolgen.

Vorzugsweise erfolgt anschließend eine Waschung mit entionisiertem Wasser zur Entfernung anhaftender Mutterlauge, insbesondere der Anionen der Vorläuferverbindung.

Nach einem gegebenenfalls getrennten Trocknungsschritt wird die Feststoffmischung aus erster Pulverart und Präzipitat unter einer reduzierenden Gasatmosphäre bei Temperaturen von vorzugsweise 350 bis 650°C, behandelt. Bevorzugt wird als reduzierendes Gas Wasserstoff oder ein Wasserstoff-/Inertgas-Gemisch, weiter bevorzugt ein Stickstoff-Wasserstoffgemisch eingesetzt. Dabei wird das Oxalat vollständig in gasförmige, zum Teil die Reduktion fördernde Komponenten (H_2O , CO_2 , CO) zerlegt und die zweite Pulverart durch Reduktion zum Metall erzeugt.

Die Oxalatzersetzung und Reduktion kann im bewegten oder statischen Bett, beispielsweise in Rohröfen oder Drehrohröfen oder Durchschuböfen kontinuierlich oder diskontinuierlich und unter strömenden, reduzierenden Gasen durchgeführt werden. Geeignet sind ferner beliebige für die Durchführung von Feststoff-Gasreaktionen geeignete Reaktoren, wie beispielsweise Wirbelschichtöfen.

In den erfindungsgemäß erhältlichen Pulvermischungen bzw. Verbundpulvern liegen die Pulver der ersten und zweiten Art teilweise als getrennte ("Pulvermischung"), teilweise als aneinander haftende ("Verbundpulver") Komponenten in äußerst gleichmäßiger Verteilung im wesentlichen ohne Ausbildung von Agglomeraten vor. Sie können ohne jede weitere Behandlung weiterverarbeitet werden. Insbesondere sind die Pulver geeignet für die Herstellung von Hartmetallen, Cermets, Schwermetallen, metallgebundenen Diamantwerkzeugen oder elektrotechnischen Funktionswerkstoffen durch Sintern, gegebenenfalls unter Einsatz organischer Bindemittel zur Herstellung sinterfähiger Grünkörper. Sie sind weiter geeignet zur Oberflächenbeschichtung von Teilen und Werkzeugen beispielsweise durch thermisches oder Plasma-Spritzen oder zur Verarbeitung durch Strangpressen oder Metal Injection Molding (MIM).

Die Erfindung wird ohne Beschränkung der Allgemeinheit durch die nachfolgenden Beispiele erläutert:

Beispiele

Beispiel 1

5 5,02 kg Wolframcarbid (Sorte WC DS 80, Lieferant H.C.Starck) wurden in 5 l Lösung dispergiert, die durch Auflösen von 2,167 kg $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in entionisiertem Wasser hergestellt wurde. Unter ständigem Rühren wurde bei Raumtemperatur über eine Zeit von 20 min eine Lösung von 1,361 kg Oxalsäuredihydrat in 13 l entionisiertem Wasser zugegeben und weitere 60 min zur Vervollständigung der Fällung nachgerührt. Das Präzipitat wurde über eine Nutsche filtriert, mit entionisiertem Wasser gewaschen, bis im ablaufenden Filtrat kein Chlorid mehr nachweisbar war, und nachfolgend sprühgetrocknet. Das sprühgetrocknete Pulver wurde anschließend im Rohofen bei 500°C unter Wasserstoff 90 min reduziert und an diesem Verbundpulver die chemische Zusammensetzung und die physikalischen Eigenschaften gemessen: Co 9,51 %; C total 5,52 %; C frei 0,04 % (nach DIN ISO 3908); O 0,263 %; FSSS 0,76 μm (ASTM B 330); Kornverteilung mit Laserbeugungsmethode $d_{10}=1,01\mu\text{m}$, $d_{50}=1,83\mu\text{m}$, $d_{90}=3,08\mu\text{m}$ (ASTM B 822). Eine REM-Analyse (Fig. 1) mit energiedispersiver Auswertung (Fig. 2) zeigt eine gleichmäßige Verteilung des Cobalts zwischen den Wolframcarbidkörnern.

20 Mit diesem Pulver wurde ohne jede sonstige Behandlung ein Hartmetalltest nach folgender Verfahrensweise ausgeführt: Herstellen eines Grünkörpers mit einem Pressdruck von 150 MPa, Aufheizen des Grünkörpers im Vakuum mit einer Rate von 20 K/min auf 1100°C, 60 min Halten bei dieser Temperatur, weiteres Aufheizen mit einer Rate von 20 K/min auf 1400°C, 45 min Halten bei dieser Temperatur, Abkühlung auf 1100°C, 60 min Halten bei dieser Temperatur und dann Abkühlung auf Raumtemperatur. Am Sinterkörper wurden folgende Eigenschaften gemessen: Dichte 14,58 g/cm^3 ; Koerzitivkraft 19,9 kA/m bzw. 250 Oe; Härte HV_{30} 1580 kg/mm^2 bzw. HRA 91,7; magnetische Sättigung 169,2 Gcm^3/g bzw. 16,9 $\mu\text{Tm}^3/\text{kg}$; Porosität A00 B00 C00 nach ASTM B 276 (unter dem Lichtmikroskop bei 200facher Vergrößerung

30

keine sichtbare Porosität) bei einwandfreier, mikrodisperser Gefügestruktur. Die lineare Schrumpfung des Sinterkörpers wurde mit 19,06 % gemessen.

Beispiel 2

5

In einer Suspension von 465,4g Oxalsäuredihydrat in 1,6 l entionisiertem Wasser wurden in einer alternativen Ausführungsform 2000 g Wolframcarbid der Sorte DS 80 (Lieferant H.C.Starck) und 1 g Ruß über 60 min homogen dispergiert. Dann wurden 2 l Co-Lösung mit 893,4 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ schnell hinzugefügt und weitere 10 min zur Vervollständigung der Fällung gerührt. Nach Filtration und Waschung des Präzipitates mit entionisiertem Wasser (bis im Ablauf kein Chlorid mehr nachweisbar war) wurde die Mischung sprühgetrocknet und nachfolgend im Rohofen 90 min bei 420°C in einer Atmosphäre aus 4 Vol.-% Wasserstoff und 96 Vol.-% Stickstoff reduziert. Das resultierende Verbundpulver enthielt 8,24 % Co, 5,63 % Kohlenstoff gesamt, 0,06 % Kohlenstoff frei (nach DIN ISO 3908), 0,395 % Sauerstoff und 0,0175 % Stickstoff. Die physikalischen Eigenschaften wurden mit FSSS 0,7 µm, Korngrößenverteilung mit Laserbeugungsmethode $d_{10}=0,87$ µm, $d_{50}=1,77$ µm und $d_{90}=3,32$ µm gemessen. Die REM-Aufnahmen zeigen in SEI-Mode ein gut deagglomeriertes Gemisch (Fig. 3) und bei energiedispersiver Auswertung eine sehr gleichmäßige Verteilung des Cobalts im Verbundpulver (Fig. 4). Mit diesem Pulver wurde unter analogen Bedingungen wie im Beispiel 1 ein Hartmetalltest ausgeführt und am resultierenden Sinterkörper folgende Eigenschaften gemessen: Dichte $14,71 \text{ g/cm}^3$, Koerzitivkraft 19,1 kA/m bzw. 240 Oe, Härte HV30 1626 kg/mm^2 bzw. HRA 92,0, magnetische Sättigung $157,8 \text{ G cm}^3/\text{g}$ bzw. $15,8 \text{ µTm}^3/\text{kg}$, eine geringe Porosität A00 B02 C00 und eine homogene, mikrodisperse Gefügestruktur.

10

15

20

25

Beispiel 3

357,7 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 266,04 g $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 180,3 $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurden mit entionisiertem Wasser zu 2 l Mischsalzlösung aufgelöst und darin 2 kg Wolframcarbid der Sorte DS 80 (Lieferant H.C.Starck) und 1 g Ruß über 60 min dispergiert. Als

30

Fällungsmittel wurden 5 l Oxalsäurelösung mit 480,2 g $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zugesetzt und nachfolgend weitere 10 min zur Vervollständigung der Fällung gerührt. Dann wurde filtriert, der Niederschlag mit entionisiertem Wasser frei von Anionen gewaschen und nachfolgend im Rohofen 90 min bei 500°C in einer Atmosphäre aus 5 96 Vol.-% Stickstoff und 4 Vol.-% Wasserstoff reduziert. Das entstandene Verbundpulver enthielt neben der Hauptkomponente Wolframcarbid 3,60 % Co, 2,50 % Ni, 2,56 % Fe, 5,53 % Kohlenstoff gesamt, 0,07 % Kohlenstoff frei, 0,596 % Sauerstoff und 0,0176 % Stickstoff. Die Korngröße wurde mit FSSS 0,7 µm gemessen und die Korngrößenverteilung mit dem Laserbeugungsverfahren mit $d_{10}=1,69$ µm, 10 $d_{50}=3,22$ µm und $d_{90}=5,59$ µm. Die REM-Analyse zeigt ein gut deagglomeriertes Verbundpulver (Fig. 5) mit gleichmäßiger Verteilung des Fe, Co und Ni (Fig. 6-8).

Beispiel 4

15 In 2 l Lösung mit 300,4 g $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und 443,4 g $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurden 2 kg Wolframcarbid der Sorte DS 80 und 1 g Ruß unter kräftigem Rühren über 60 min dispergiert. Zur Fällung des Fe und Ni wurden 489,3 g $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, in 1,7 l entionisiertem Wasser aufgelöst, zugegeben und weitere 10 min zur Komplettierung der Fällung gerührt. Das Präzipitat wurde filtriert, mit entionisiertem Wasser frei von 20 Anionen gewaschen und sprühgetrocknet. Dieses Vorläuferpulver wurde nachfolgend im Rohofen 90 min bei 500°C in einem Gemisch aus 96 Vol.-% Stickstoff und 4 Vol.-% Wasserstoff reduziert. Das resultierende Verbundpulver zeigte folgende chemische Zusammensetzung: 4,46 % Ni, 4,26 % Fe, 5,52 % Kohlenstoff gesamt, 0,08 % Kohlenstoff frei, 0,653 % Sauerstoff, 0,0196 % Stickstoff, Rest Wolfram. Die 25 Korngröße wurde mit FSSS 0,74 µm und die Korngrößenverteilung mit Laserbeugungsverfahren mit $d_{10}=1,92$ µm, $d_{50}=3,55$ µm und $d_{90}=6,10$ µm bestimmt. Die REM-Analyse zeigt ein gut deagglomeriertes Pulver (Fig. 9) mit gleichmäßiger Fe- und Ni-Verteilung (Fig. 10 und 11).

Beispiel 5

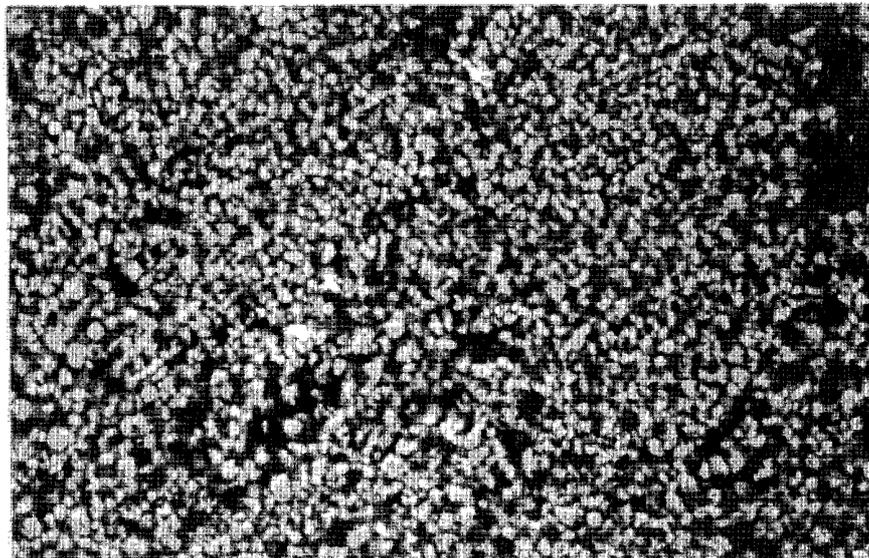
In eine Suspension von 872 g Oxalsäuredihydrat in 3,05 l entionisiertem Wasser wurden 1,6 kg Wolframmetallpulver (Sorte HC 100, Lieferant H.C.Starck) eingetragen und über 15 min Rührdauer homogen dispergiert. Dazu wurde eine Lösung von 1,592 kg $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in 6 l entionisiertem Wasser gegeben und die entstehende Fällsuspension weitere 30 min zur Komplettierung der Fällung und Homogenisierung der Suspension gerührt. Das Präzipitat wurde nachfolgend filtriert, mit entionisiertem Wasser frei von Anionen gewaschen, dann sprühgetrocknet und im Rohofen bei 500°C 120 min unter Wasserstoff reduziert. Das resultierende Verbundpulver enthielt 80,78 % W und 18,86 % Cu neben einem Restsauerstoffgehalt von 0,37 %. Die Korngröße, gemessen mit dem FSSS-Verfahren, wurde mit 1,12 μm bestimmt und die Korngrößenverteilung unter Anwendung des Laserbeugungsverfahrens mit $d_{10}=1,64 \mu\text{m}$, $d_{50}=5,31 \mu\text{m}$, $d_{90}=12,68 \mu\text{m}$. Die REM-Analyse zeigt ein sehr feinkörniges Pulver (Fig. 12) und bei energiedispersiver Auswertung eine gleichmäßige Verteilung des Kupfers in der Wolframpulver-Matrix (Fig. 13).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Pulvermischungen bzw. Verbundpulvern aus mindestens einer ersten Pulverart aus der Gruppe der hochschmelzenden Metalle, der Hartstoffe und der keramischen Pulver und mindestens einer zweiten Pulverart aus der Gruppe der Bindemetalle, Bindemetallmischkristalle und Bindemetalllegierungen, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Pulverart in einer wässrigen Suspension der ersten Pulverart durch Fällung als Oxalat, Abtrennung der Mutterlauge und Reduktion zum Metall aus Vorläuferverbindungen in Form wasserlöslicher Salze erzeugt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als erste Pulverart hochschmelzende Metalle wie Mo und/oder W und/oder carbidische oder nitridische Hartstoffe wie WC, TiC, TiN, Ti (C,N), TaC, NbC und Mo₂C und/oder deren Mischmetallcarbide und/oder keramische Pulver wie TiB₂ oder B₄C eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Pulverart in wässriger Suspension, die den oder die Vorläufer der zweiten Pulverart in Form gelöster Salze enthält, vorgelegt wird und in die Suspension Oxalat- und/oder Oxalsäurelösung gegeben wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Pulverart in Oxalat- und/oder Oxalsäurelösung suspendiert wird, und der oder die Vorläufer der zweiten Pulverart in Form einer Lösung ihrer wasserlöslichen Salze zu der Suspension gegeben wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Vorläuferverbindungen wasserlösliche Verbindungen von Co, Ni, Fe, Cu und/oder Sn eingesetzt werden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxalsäurekomponente in 1- bis 2-fach, vorzugsweise 1,02 bis 1,2-fach, stöchiometrischer Menge, bezogen auf die Vorläuferverbindungen für die zweite Pulverart eingesetzt wird.
- 5
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Fällungssuspension eine Konzentration von 0,05 bis 1,05 mol/l Oxalsäurekomponente enthält.
- 10
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Fällung unter starkem Rühren durchgeführt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung bzw. der Verbund aus erster Pulverart und Präzipitat vor der Reduktion agglomeriert wird.
- 15
10. Pulvermischungen bzw. Verbundpulver, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 9.
- 20
11. Verwendung der Pulvermischungen bzw. Verbundpulver nach Anspruch 10 zur Herstellung von Hartmetallen, Cermets, Schwermetallen, metallgebundenen Diamantwerkzeugen und Verbundwerkstoffen mit speziellen elektrischen und/oder thermischen Eigenschaften sowie zur Oberflächenbeschichtung.

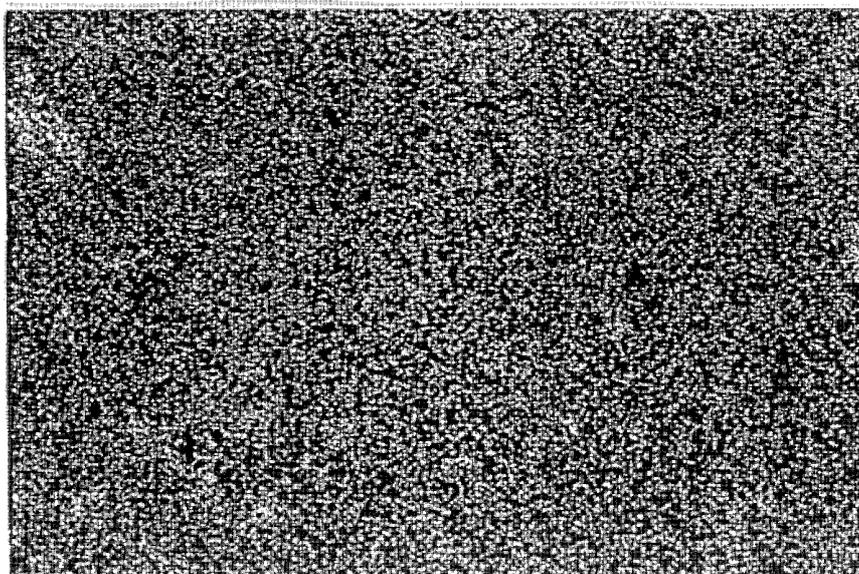
Fig. 1



REM SEI

47749
0000 20KV X2,000 10µm WD15

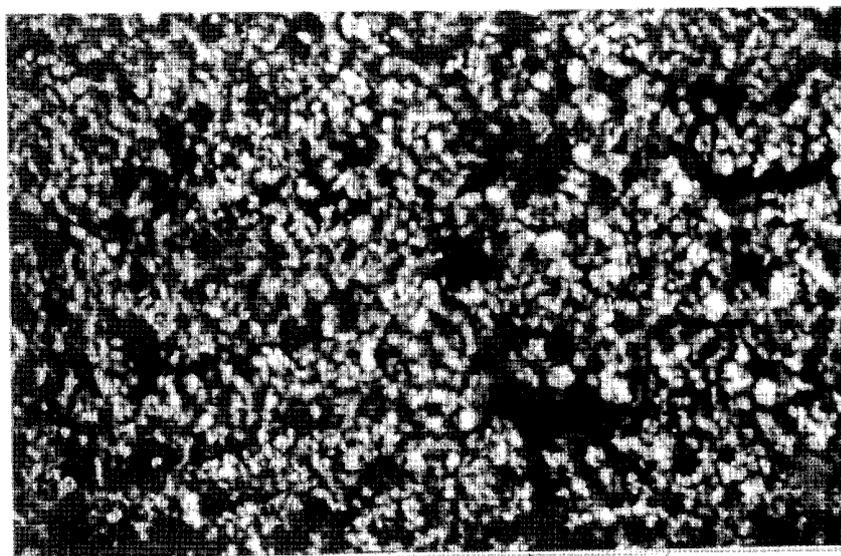
Fig. 2



REM EDX
Co-Kα-
Verteilung

47748
0000 20KV X2,000 10µm WD15

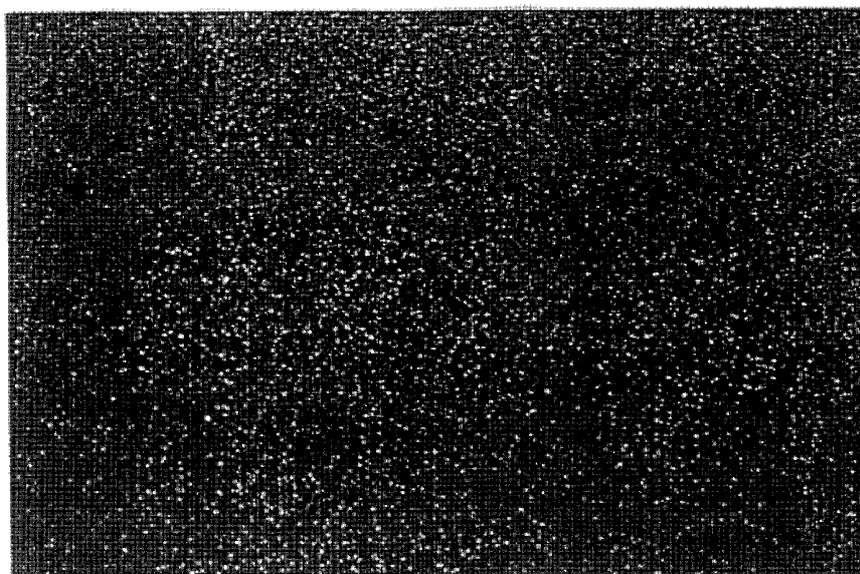
Fig. 3



REM SEI

25KV X2000 48206 10.0U HCST

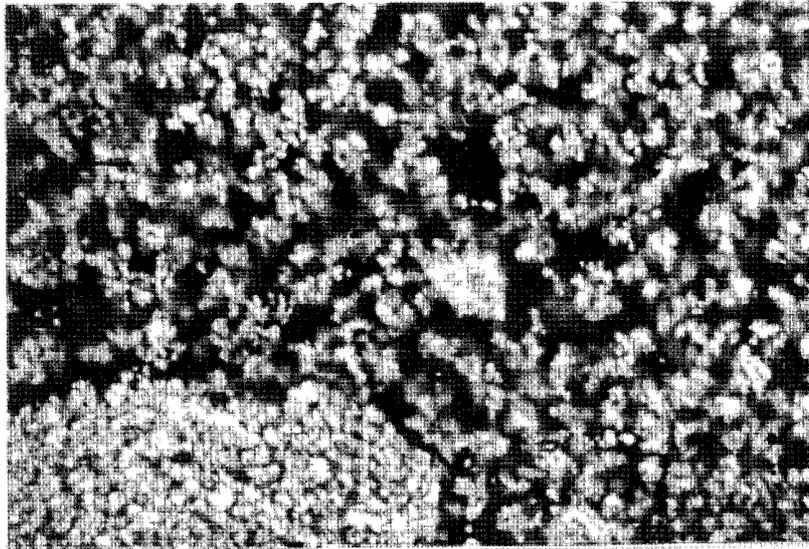
Fig. 4



REM EDX
Co-K α -
Verteilung

25KV X2000 48207 10.0U HCST

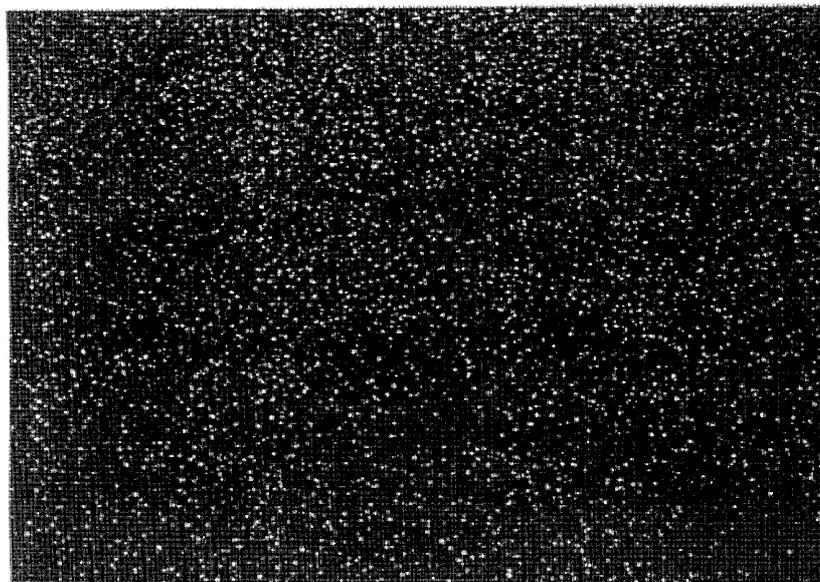
Fig. 5



REM SEI

25KV X2000 48200 10.0U HCST

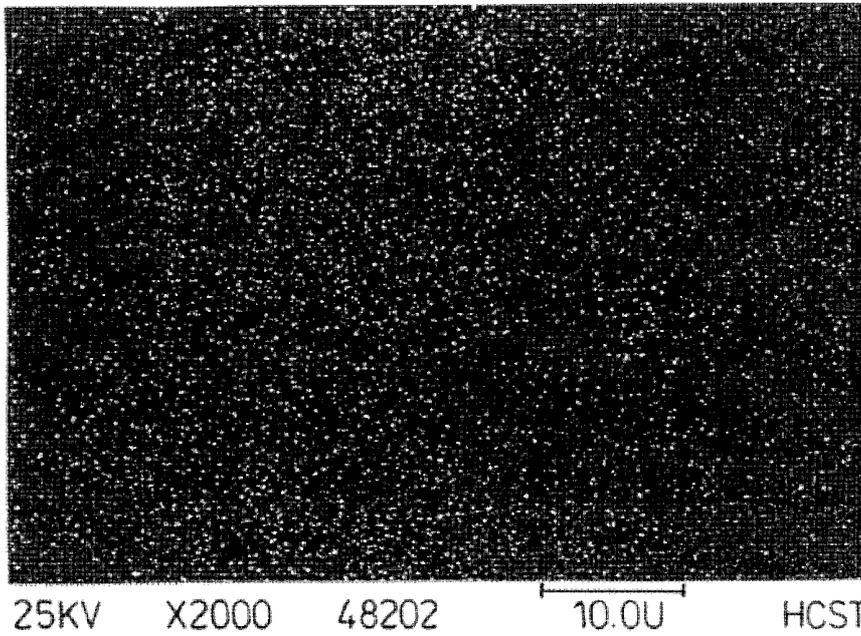
Fig. 6



REM EDX
Fe-Verteilung

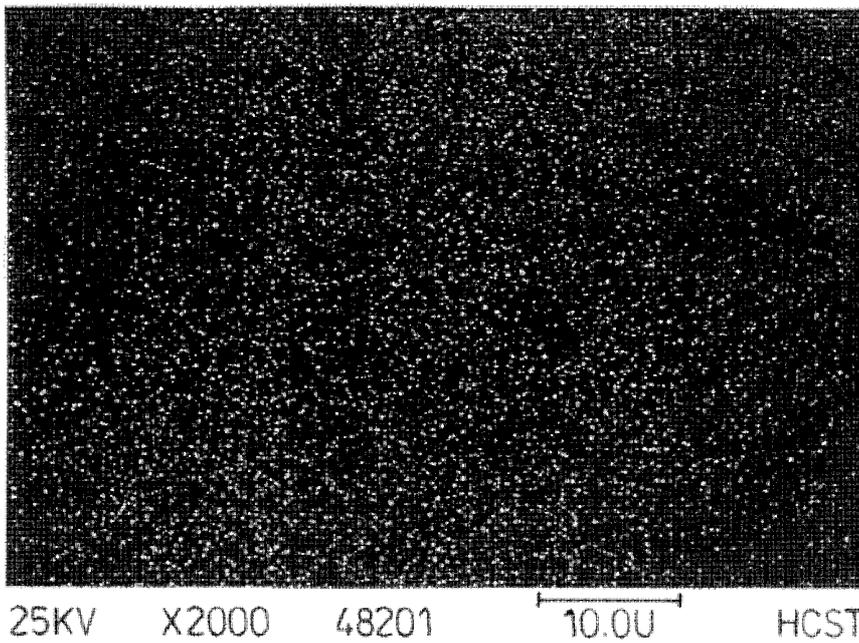
25KV X2000 48203 10.0U HCST

Fig. 7



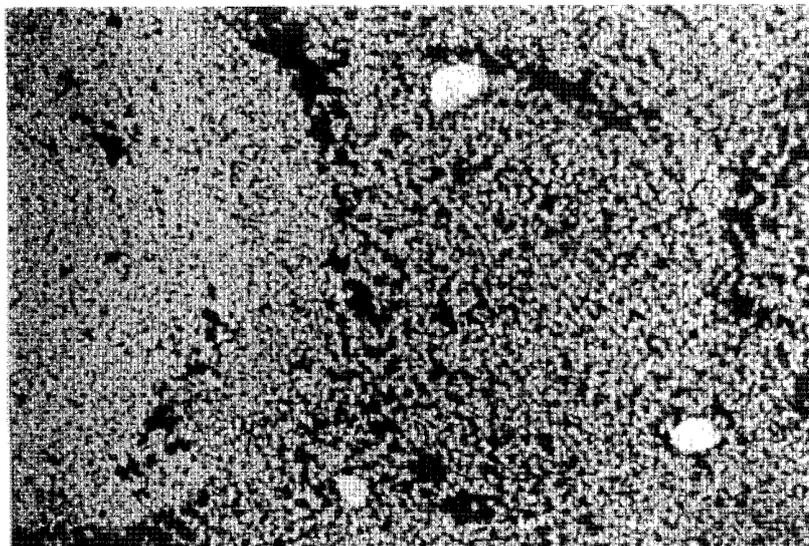
REM EDX
Co-Verteilung

Fig. 8



REM EDX
Ni-Verteilung

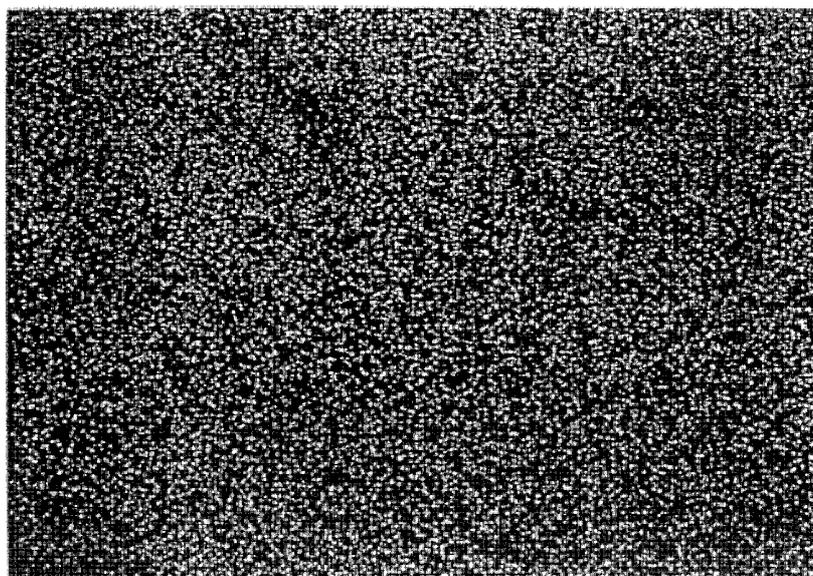
Fig. 9



REM SEI

25KV X300 48177 100.0U HCST

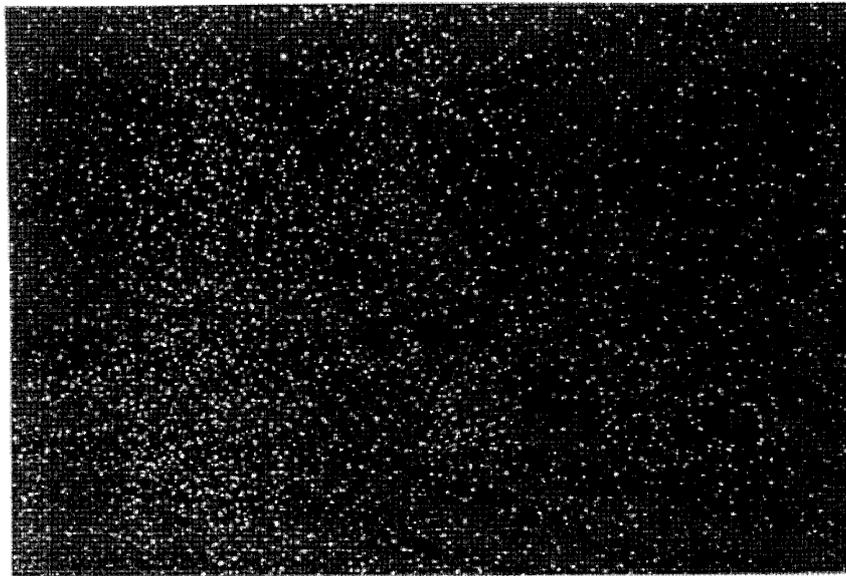
Fig. 10



REM EDX
Fe-Verteilung

25KV X300 48178 100.0U HCST

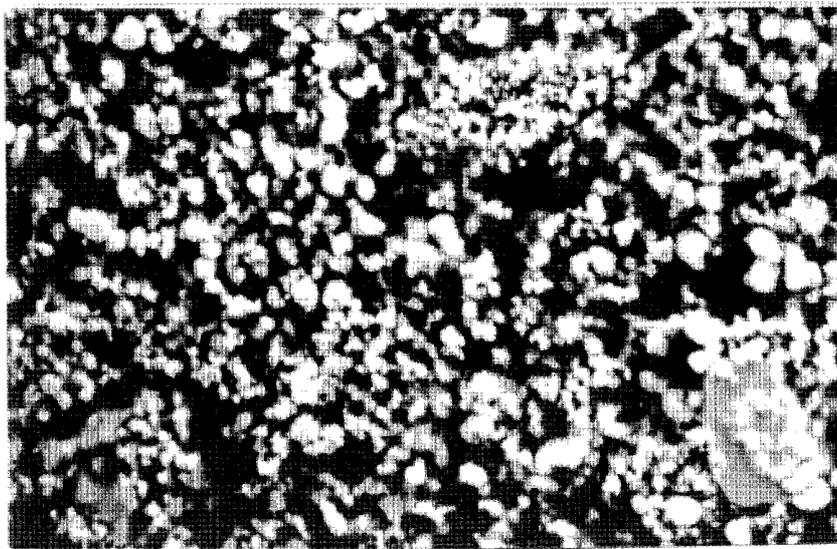
Fig. 11



REM EDX
Ni-Verteilung

25KV X300 48179 100.0U HCST

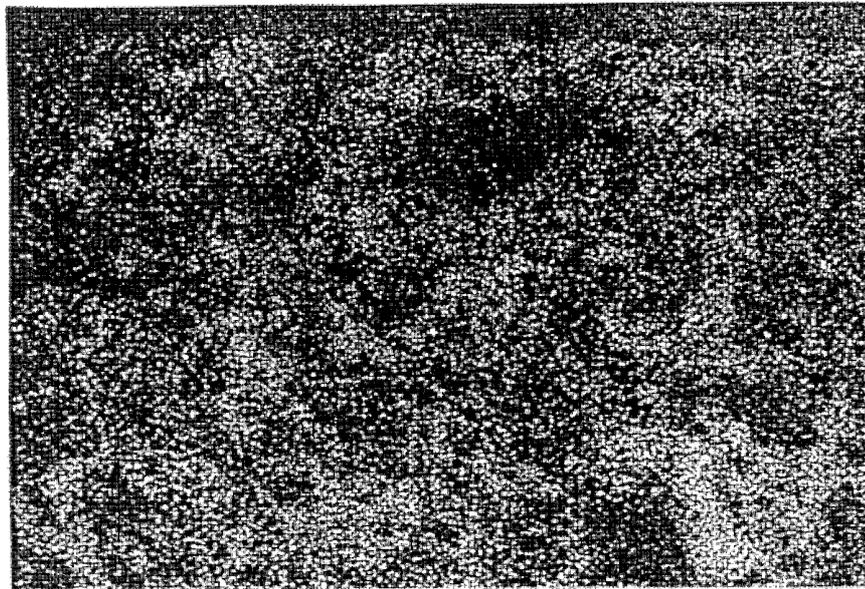
Fig. 12



REM SEI

25KV X2000 48311 10.0U HCST

Fig. 13



REM EDX
Cu-Verteilung

25KV X2000 48310 10.00 HCST

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In. tional Application No

PCT/EP 00/12484

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C22C1/05 B22F9/24

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)
 IPC 7 C22C B22F

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, PAJ, CHEM ABS Data, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 248 328 A (HE CONGXUN ET AL) 28 September 1993 (1993-09-28) column 3, line 38 -column 4, line 60; claim 1; examples 10-13	1-11
X	US 3 923 496 A (PALL DAVID B) 2 December 1975 (1975-12-02) example 2	1, 10, 11
X	EP 0 846 658 A (NANODYNE INC) 10 June 1998 (1998-06-10) abstract; example 2	10, 11
A	GB 383 327 A (DEUTSCHE EDELSTAHLWERKE) 17 November 1932 (1932-11-17) page 2, line 54 -page 2, line 6	1, 10, 11

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in 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

26 April 2001

Date of mailing of the international search report

21/05/2001

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

Alvazzi Delfrate, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/12484

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5248328	A	28-09-1993	CN 1058234 A	29-01-1992
US 3923496	A	02-12-1975	NONE	
EP 0846658	A	10-06-1998	CA 2221432 A JP 10259057 A	05-06-1998 29-09-1998
GB 383327	A	17-11-1932	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In nationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/12484

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C22C1/05 B22F9/24

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C22C B22F

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, PAJ, CHEM ABS Data, INSPEC, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 248 328 A (HE CONGXUN ET AL) 28. September 1993 (1993-09-28) Spalte 3, Zeile 38 -Spalte 4, Zeile 60; Anspruch 1; Beispiele 10-13 ---	1-11
X	US 3 923 496 A (PALL DAVID B) 2. Dezember 1975 (1975-12-02) Beispiel 2 ---	1,10,11
X	EP 0 846 658 A (NANODYNE INC) 10. Juni 1998 (1998-06-10) Zusammenfassung; Beispiel 2 ---	10,11
A	GB 383 327 A (DEUTSCHE EDELSTAHLWERKE) 17. November 1932 (1932-11-17) Seite 2, Zeile 54 -Seite 2, Zeile 6 -----	1,10,11

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

26. April 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

21/05/2001

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

Alvazzi Delfrate, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/12484

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5248328 A	28-09-1993	CN 1058234 A	29-01-1992
US 3923496 A	02-12-1975	KEINE	
EP 0846658 A	10-06-1998	CA 2221432 A JP 10259057 A	05-06-1998 29-09-1998
GB 383327 A	17-11-1932	KEINE	