

(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
19. Dezember 2024 (19.12.2024)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2024/254627 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C23C 14/06 (2006.01) C23C 14/38 (2006.01)
C23C 14/16 (2006.01) C23C 14/02 (2006.01)
C23C 14/34 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT2024/060221

(22) Internationales Anmeldedatum:
06. Juni 2024 (06.06.2024)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
GM50104/2023 15. Juni 2023 (15.06.2023) AT

(71) Anmelder: **PLANSEE SE** [AT/AT]; Metallwerk-Plansee-Str. 71, 6600 Reutte (AT).

(72) Erfinder: **LENZ, Malte**; c/o Plansee SE, Metallwerk-Plansee-Str. 71, 6600 Reutte (AT). **MARK, Michael**; c/o Plansee SE, Metallwerk-Plansee-Str. 71, 6600 Reutte (AT). **MALLAUN, Peter**; c/o Plansee SE, Metallwerk-Plansee-Str. 71, 6600 Reutte (AT). **MAYR-SCHMÖLZER, Peter**; c/o Plansee SE, Metallwerk-Plansee-Str. 71, 6600 Reutte (AT).

tra; c/o Plansee SE, Metallwerk-Plansee-Str. 71, 6600 Reutte (AT).

(74) Anwalt: **CIESLA, Dirk**; c/o Plansee Group Functions Austria GmbH, Metallwerk-Plansee-Str. 71, 6600 Reutte (AT).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,

(54) Title: COMPOSITE ELEMENT

(54) Bezeichnung: VERBUNDKÖRPER

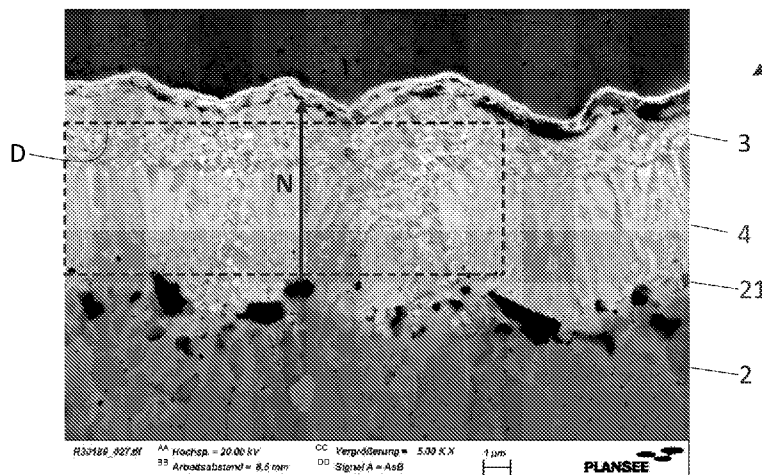


Fig. 7

AA High volt.
BB Working distance
CC Magnification
DD Signal

(57) Abstract: A composite element (1) having a main part (2) made of a molybdenum-based material, on at least portions of which a tungsten-carbide-containing coating (3) is formed, the coating (3) having a microstructure that essentially consists of microcrystalline and/or nanocrystalline tungsten carbide grains.

(57) Zusammenfassung: Verbundkörper (1) umfassend einen Grundkörper (2) aus einem molybdänbasierten Werkstoff, auf dem zumindest abschnittsweise eine Beschichtung (3) umfassend Wolframkarbid ausgebildet ist, wobei die Beschichtung (3) eine Mikrostruktur aufweist, die im Wesentlichen aus feinkristallinen und / oder nanokristallinen Körnern aus Wolframkarbid besteht.



WO 2024/254627 A1

CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*
- *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)*

VERBUNDKÖRPER

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Verbundkörper umfassend einen Grundkörper aus einem molybdänbasierten Werkstoff mit einer Beschichtung.

5

Molybdän zeigt gegen diverse Medien eine ausgezeichnete chemische Beständigkeit.

Unter Sauerstoff ist Molybdän jedoch nur bis ca. 250°C beständig.

Für die Anwendung von Molybdän in oxidierenden Gasen und Elementen wird

10 Molybdän zum Schutz vor Oxidation in der Regel beschichtet eingesetzt.

Gängig sind beispielsweise Beschichtungen auf Basis von Silizium und Bor (beispielsweise SIBOR®).

Ebenfalls limitierend für die Beständigkeit von Molybdän ist das Vorhandensein von Kohlenstoff bei hohen Temperaturen, da Molybdän über etwa 800°C mit

15 dem Kohlenstoff zu MoC und weiter zu Mo₂C reagiert. Mo₂C und Molybdän haben unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten, wodurch thermische Spannungen zu Abplatzen und einer Zerstörung der Oberfläche führen.

Daher werden für den Einsatz von Molybdän unter karburierenden

20 (aufkohlenden) Bedingungen ebenfalls Beschichtungen vorgeschlagen.

So haben beispielsweise Kardoulaki et al. das Problem der Reaktion von Molybdän in graphitischen Reaktoren beschrieben und verschiedene Nitrid-, Oxid und Karbidschichten als Lösungsansatz diskutiert. Als Schutzschichten für Molybdän werden darin TiC, ZrC, TaC, NbC, und SiC vorgeschlagen.

25 Siehe: Kardoulaki, E., Nizolek, T., Luther, E., & Swartz, M. (2021): On the Interactions of Molybdenum and Graphite, a Promising Material System for Microreactors, JOM, 73, 3499 – 3512; <https://doi.org/10.1007/s11837-021-04876-8>.

30 Nachteilig an den darin genannten Beschichtungen ist es unter anderem, dass die vorgeschlagenen chemischen Verbindungen für bestimmte Thermoprozesse unerwünscht sind.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es einen Verbundkörper mit einem Grundkörper aus einem Molybdän-basierten Werkstoff anzugeben, der unter karburierenden Bedingungen beständig ist. Insbesondere soll der

Verbundkörper zu keiner Kontamination einer Atmosphäre einer Wärmebehandlungseinrichtung führen, in der der Verbundkörper eingesetzt wird.

- 5 Die Aufgabe wird gelöst durch einen Verbundkörper mit den Merkmalen von Anspruch 1.
Ferner wird ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundkörpers beschrieben. Bevorzugte Weiterbildungen sind in den abhängigen Ansprüchen angegeben.
- 10 Indem der Verbundkörper aufweist:
einen Grundkörper aus einem molybdänbasierten Werkstoff, auf dem
zumindest abschnittsweise eine Beschichtung umfassend Wolframkarbid
ausgebildet ist, wobei die Beschichtung eine Mikrostruktur aufweist, die
im Wesentlichen aus feinkristallinen und / oder nanokristallinen Körnern
15 aus Wolframkarbid besteht,
ist ein Verbundkörper geschaffen, der insbesondere unter karburierenden
Bedingungen beständig ist.

Molybdänbasierter Werkstoff bedeutet im Zusammenhang mit dieser

- 20 Anmeldung ein Werkstoff mit wenigstens 50 at.% (Atomprozent) Molybdän.
Insbesondere ist der Gehalt an Molybdän größer als 90 at.%, weiter bevorzugt
größer 95 at.%.
Der Grundkörper kann dabei vollständig aus dem molybdänbasierten Werkstoff
bestehen.
- 25 Es kann auch vorgesehen sein, den Grundkörper als Werkstoffverbund
auszuführen. Das die Beschichtung sowie gegebenenfalls eine Zwischenlage
tragende Substrat ist in diesem Fall ein molybdänbasierter Werkstoff.

Es ist vorgesehen, dass die Beschichtung Wolframkarbid umfasst.

- 30 Insbesondere besteht die Beschichtung im Wesentlichen aus Wolframkarbid.
„Im Wesentlichen“ bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die Beschichtung
zu wenigstens 80 vol.% aus Wolframkarbid besteht, weiter bevorzugt zu
wenigstens 90 vol.% aus Wolframkarbid besteht. Unter Wolframkarbid werden

im Zusammenhang mit der vorliegenden Anmeldung insbesondere die Spezies WC und W₂C verstanden.

Insbesondere bevorzugt besteht die Beschichtung vollständig aus

5 Wolframkarbid, gegebenenfalls mit üblichen Verunreinigungen.

Das Maß an üblichen Verunreinigungen beträgt kleiner 1 at.% (Atomprozent), bevorzugt kleiner 0,1 at. %.

Die Mikrostruktur der Beschichtung besteht im Wesentlichen aus feinkristallinen
10 und / oder nanokristallinen Körnern aus Wolframkarbid.

„Im Wesentlichen“ bedeutet hier, dass die Mikrostruktur großteils aus feinkristallinen und / oder nanokristallinen Körnern aus Wolframkarbid besteht.

Insbesondere sind wenigstens 80%, bevorzugt wenigstens 90%, weiter bevorzugt wenigstens 95% der Mikrostruktur feinkristalline und / oder

15 nanokristalline Körnern aus Wolframkarbid.

Die Prozent-Angaben beziehen sich auf eine quantitative Gefügeanalyse.

In anderen Worten weist die Beschichtung mehrheitlich eine feinkörnige Mikrostruktur auf.

20 Insbesondere ist das Gefüge zur Gänze feinkristallin und / oder nanokristallin. Gemäß dieser Weiterbildung bestehen keine groben Wolframkarbid-Körner oder anderen Gefügebestandteile.

Dem Aspekt der Abwesenheit anderer Gefügebestandteile, wie etwa Karbide

25 anderer Metalle, Oxide etc. kommt wegen der Vermeidung von Kontaminationen durch die Beschichtung Bedeutung zu.

Als nanokristallin werden im Zusammenhang mit dieser Anmeldung Körner mit einer Korngröße bis 100 nm (Nanometer) bezeichnet.

30 Als feinkristallin wird in dieser Anmeldung ein Gefüge mit Korngrößen von 100 nm bis einigen µm verstanden, bevorzugt Korngrößen von 100 nm bis 5 µm (Mikrometer), insbesondere Korngrößen von 100 nm bis 1 µm.

Als grobe Körner werden in dieser Anmeldung Körner mit einer Korngröße von größer oder gleich 10 µm verstanden.

Es gilt also bevorzugt, dass die Beschichtung besonders feinkörnig ist. Damit ist unter anderem der Vorteil verbunden, dass auch bei geringsten Schichtstärken die Beschichtung entlang ihrer Dicke eine Vielzahl von Körnern umfasst.

5

Ein weiterer bedeutender Vorteil eines feinkörnigen Gefüges der Beschichtung ist eine hohe Härte und Festigkeit der Beschichtung. Bekanntermaßen ist eine Kornfeinung mit einer Erhöhung der Streckgrenze verbunden. Ein feines Korn führt also zu einer Erhöhung von Festigkeit und Härte.

10 Ferner weist eine Beschichtung mit feinkörnigem Gefüge eine hohe Bruchzähigkeit auf. Das feinkörnige Gefüge ist vorteilhaft hinsichtlich einer Rissausbreitung.

Diese mechanischen Eigenschaften der Beschichtung sind insbesondere beim Einsatz des Verbundkörpers bei zyklischer thermischer Beanspruchung

15 vorteilhaft.

Bevorzugt beträgt ein Porenanteil in der Beschichtung unter 10%, weiter bevorzugt liegt der Porenanteil in der Beschichtung unter 5%, weiter bevorzugt unter 3%, noch weiter bevorzugt unter 1,5%.

20 Der Porenanteil kann über quantitative metallographische Verfahren bestimmt werden. Vorgeschlagen wird eine Auswertung derart, dass an einem metallographischen Schliff einer Probe ein Flächenanteil von Poren in der Beschichtung bestimmt wird und dieser Flächenanteil zu dem betrachteten Bildausschnitt in Verhältnis gesetzt wird.

25 Ein Beispiel einer solchen Bestimmung des Porenanteils der Beschichtung wird in der Figurenbeschreibung erläutert.

Vorteile des geringen Porenanteil in der Beschichtung gemäß dieser Weiterbildung sind unter anderem:

- die Beschichtung weist eine hohe Festigkeit und Härte auf
- 30 - die Beschichtung ist besonders undurchlässig. Insbesondere bestehen keine Kanäle durch die Beschichtung zur Oberfläche des Grundkörpers. Eine Diffusion von unerwünschten Spezies durch die Beschichtung, insbesondere die Diffusion von Kohlenstoff, ist erschwert
- die Beschichtung zeigt eine homogene Wärmeausdehnung

- die Beschichtung weist eine hohe Wärmeleitfähigkeit auf
- ein Wärmetransport durch die Schicht in das Substrat erfolgt homogen.

5 Durch eine Herstellung der Beschichtung - mittelbar oder unmittelbar - über einen Gasphasenprozess, lässt sich das Merkmal einer geringen Porosität besonders gut erzielen.

Es ist bevorzugt vorgesehen, dass die Beschichtung eine Dicke zwischen 0,2 μm und 200 μm aufweist, weiter bevorzugt eine Dicke zwischen 1 μm und 10 20 μm aufweist.

Besonders bevorzugt ist die Beschichtung zwischen 3 und 10 μm stark. Vorteile einer Beschichtungsstärke in dem angegebenen Bereich, insbesondere im bevorzugten Bereich, sind unter anderem eine ausgezeichnete Schichthaftung auch bei zyklischer thermischer Beanspruchung des 15 Verbundkörpers.

Ferner begünstigt eine Dicke im angegebenen Bereich eine getreue Abbildung einer Oberflächenmorphologie des Substrats (hier: des Grundkörpers) und einer Substratgeometrie wie zum Beispiel Ausnehmungen oder Stufen. Zudem ist bei einer Dicke im bevorzugten Bereich ein besonders 20 ausgewogenes Verhältnis von Herstellungsaufwand, Schichthaftung und einer Barrierewirkung, insbesondere gegenüber einer Eindiffusion von Kohlenstoff, gegeben.

Bevorzugt ist vorgesehen, dass die Beschichtung die Oberflächenmorphologie 25 des Grundkörpers abbildet. Anders ausgedrückt ist bevorzugt vorgesehen, dass Beschichtung entlang der Oberfläche des Grundkörpers in gleicher Stärke vorliegt. Etwaige Strukturen der Oberfläche des Grundkörpers setzen sich dadurch in der Beschichtung fort und bilden sich in einer Beschichtungsoberfläche ab.

30 Bevorzugt beträgt eine Variation der Dicke der Beschichtung unter 20 %, weiter bevorzugt unter 10 %.

Bei vorbekannten Schutzschichten, wie sie beispielsweise über Pack-Zementieren, Slurry-Beschichten oder Pulver-Spritzen hergestellt werden,

ebnet die Beschichtung etwaige Strukturen an der Oberfläche des Grundkörpers ein. Damit können lokal unterschiedliche Schichtstärken bestehen.

- Indem bevorzugt die Variation der Dicke der Beschichtung gering ist, vorzugsweise unter 20 %, weiter bevorzugt unter 10 % beträgt, sind beispielsweise Diffusionswege durch die Schicht an allen Orten der Beschichtung im Wesentlichen gleich lang.

- Das Merkmal der geringen Variation der Dicke der Beschichtung ist vorteilhaft für eine Stabilität der Beschichtung im Einsatz, insbesondere bei zyklischer thermischer Beanspruchung und / oder einer Eindiffusion von Elementen in die Beschichtung, insbesondere der Eindiffusion von Kohlenstoff.

Eine geringe Variation in der Dicke der Beschichtung bedeutet auch eine gute Abbildung einer Oberflächenmorphologie des Grundkörpers.

- Das Merkmal der geringen Variation der Dicke der Beschichtung lässt sich beispielsweise über quantitative Gefügeanalyse bestimmen. Es kann an einem Probekörper quer zur Beschichtung die Dicke der Beschichtung an mehreren Positionen bestimmt werden. Randbezirke des Grundkörpers und Bereiche mit Stufen, Flanken, Radien oder ähnlichem werden ausgenommen.

- Das Merkmal einer Variation der Dicke der Beschichtung von unter 20% drückt aus, dass die Dicke der Beschichtung an den betrachteten Positionen innerhalb einer Bandbreite von $\pm 20\%$ bezüglich der für die betrachteten Positionen ermittelten durchschnittlichen Dicke der Beschichtung liegt.

- Gemäß einer Weiterbildung kann vorgesehen sein, dass zwischen der Oberfläche des Grundkörpers und der Beschichtung umfassend Wolframkarbid wenigstens eine Zwischenlage (engl.: *intermediate layer*) ausgebildet ist. Das bedeutet auch, dass die Beschichtung nicht zwingend unmittelbar auf einer Oberfläche des Grundkörpers ausgebildet ist.

30

Eine Zwischenlage kann für eine Schichthaftung der Beschichtung und / oder zur Erhöhung der Barrierewirkung gegen Eindiffusion von Kohlenstoff günstig sein.

Gemäß einer Weiterbildung besteht die Zwischenlage aus Wolfram oder aus einer Wolfram-Basis-Legierung. Demnach ist vorgesehen, dass auf Oberfläche des Grundkörpers und unter der Beschichtung eine metallische Schicht aus Wolfram oder einer Wolfram-Basis-Legierung ausgebildet ist. Unter einer

5 Wolfram-Basis-Legierung wird eine Zusammensetzung mit wenigstens 50 at. % Wolfram verstanden.

Insbesondere umfasst die die Zwischenlage aus Wolfram oder aus einer Wolfram-Basis-Legierung stängelige Wolfram-Körner.

Stängelige Körner weisen eine ausgeprägte Streckung auf. Typischerweise beträgt ein Kornstreckungsverhältnis, das heißt, ein Verhältnis der Erstreckung entlang einer Längsachse zu einer Kornbreite, gemessen senkrecht zur Längsachse, größer oder gleich zwei, insbesondere größer oder gleich fünf.

10 Eine stängelige Mikrostruktur weist in einer Richtung entlang der Längsachse der stängeligen Körner eine deutlich höhere Wärmeleitfähigkeit auf als quer dazu. Dies lässt sich durch eine geringere Zahl von zu überwindenden Korngrenzen erklären. Die Ausprägung der Zwischenlage aus Wolfram in Form von stängeligen Wolfram-Körnern ist besonders vorteilhaft.

Insbesondere weisen die stängeligen Wolfram-Körner eine Vorzugsorientierung auf derart, dass eine Mehrzahl der stängeligen Wolfram-Körner im

20 Wesentlichen normal zur Oberfläche des Grundkörpers orientiert sind.

Mit „normal zur Oberfläche“ ist gemeint, dass die Körner bezüglich ihrer Längsachse (der Achse mit der größten Erstreckung des Korns) in einem Winkel von rund 90° zur Oberfläche des Grundkörpers orientiert sind, wobei Winkelabweichungen von $\pm 15^\circ$ davon miterfasst sind.

25 Bevorzugt gilt, dass wenigstens 80% der stängeligen Wolfram-Körner eine solche Vorzugsorientierung aufweisen, bezogen auf einen Gesamtflächenanteil von stängeligen Wolfram-Körnern. Die Ausprägung der Zwischenlage aus Wolfram in Form von stängeligen Wolfram-Körnern mit einer solchen Vorzugsorientierung ist besonders vorteilhaft, insbesondere hinsichtlich der

30 Wärmeleitfähigkeit.

Eine Möglichkeit der Darstellung der Zwischenlage aus Wolfram oder aus einer Wolfram-Basis-Legierung besteht in einer Abscheidung über Sputtern von einem Target entsprechender Zusammensetzung.

Alternativ umfasst die Zwischenlage eine Mischung aus Wolfram und Molybdän. Durch die Zwischenlage aus Wolfram und Molybdän ist eine zusätzliche Barriere gegen Eindiffusion von Kohlenstoff in den Grundkörper geschaffen. Durch eine Lösung von Wolfram in Molybdän wird die Diffusionskonstante von Kohlenstoff gegenüber einer Diffusion in reinem Molybdän markant reduziert.

5 Darüber hinaus kann Wolfram, wenn es durch Diffusion entlang von Korngrenzen des Molybdäns vorliegt, als Kohlenstoff-Getter wirken und eine schädliche Kohlenstoff-Eindiffusion abfangen.

10 Weiter bevorzugt beträgt eine Zusammensetzung der Zwischenlage zwischen 1 at.% Wolfram und 100 at. % Wolfram, mit gegebenenfalls Rest Molybdän und übliche Verunreinigungen.

Gemäß einer Weiterbildung ist vorgesehen, dass die Zwischenlage Körner aus einem molybdänbasierten Werkstoff enthält, an deren Korngrenzen Wolfram vorliegt. Es ist also bevorzugt vorgesehen, dass an den Korngrenzen der Körner aus einem molybdänbasierten Werkstoff angereichert ist, beispielsweise durch Eindiffusion.

15

Eine solche Zwischenlage wird bevorzugt durch eine Beschichtung mit Wolfram und eine anschließende Wärmebehandlung erzeugt, die eine Eindiffusion von Wolfram in eine oberflächliche Zone des Grundwerkstoffs bewirkt.

20

Weiter bevorzugt ist die Zwischenlage gradiert ausgebildet. Bevorzugt weist die Zwischenlage einen Gradienten bezüglich des Wolfram-Gehaltes auf derart, dass der Wolfram-Gehalt in der Zwischenlage ausgehend von der Beschichtung in Richtung Grundkörper abnimmt.

25

Ist die Zwischenlage gradiert ausgebildet, beziehen sich obige Wolfram-Gehalte in der Zwischenlage als gemittelte Zusammensetzung entlang der Stärke der Zwischenlage.

30

Beispielsweise beträgt eine Stärke der Zwischenlage zwischen 500 nm und 20 µm. Bevorzugt ist die Zwischenlage zwischen 500 nm und 8 µm stark, weiter bevorzugt zwischen 3 µm und 5 µm stark.

- Insbesondere wird vorgeschlagen, dass der Grundkörper eine Molybdänlegierung mit karbidischen Bestandteilen umfasst. Insbesondere liegen karbidische Bestandteile als Dispersoide vor. Als Dispersoide werden Teilchen bezeichnet, die in einer Matrix fein verteilt vorliegen. Dispersoide können als Teilchen zulegiert oder durch Ausscheidung erzielt werden. Insbesondere als Grundkörper geeignet ist die als TZM bekannte Molybdänlegierung mit Gehalten an Titan, Zirkonium und Kohlenstoff. Eine typische Zusammensetzung der Legierung ist 0,5 wt. % Ti, 0,08 wt. % Zr und 0,01 - 0,04 wt. % C (wt.% = Gewichtsprozent) mit Molybdän als Rest.
- 10 In der Molybdänlegierung TZM liegen insbesondere Karbide von Zirkonium und Titan vor.
- Im Vergleich zu reinem Molybdän ist TZM fester und hat eine höhere Rekristallisationstemperatur sowie eine höhere Kriechfestigkeit.
- 15 Die Anmelderin hat festgestellt, dass eine Schichthaftung der Wolframkarbid-Beschichtung auf einem Grundkörper aus einer Molybdänlegierung mit karbidischen Bestandteilen gegenüber einem Grundkörper aus reinem Molybdän weiter verbessert ist. Ohne sich auf eine wissenschaftliche Erklärung festzulegen wird vermutet, dass durch die karbidischen Spezies im Substrat (hier: der Grundkörper) die Anbindung der Wolframkarbid-Beschichtung weiter verbessert wird.
- 20 Als bevorzugte Weiterbildung ist daher vorgesehen, dass der Grundkörper aus einer Molybdänlegierung mit karbidischen Bestandteilen besteht, insbesondere aus TZM besteht.
- 25 Der erfindungsgemäße Verbundkörper eignet sich besonders für Anwendungen von Molybdän-basierten Werkstoffen in einer karburierenden (aufkohlenden) Atmosphäre.
- Bei dem erfindungsgemäßen Verbundkörper wird eine Eindiffusion von Kohlenstoff in den Grundkörper aus Molybdän oder einer Molybdänlegierung durch die Beschichtung umfassend Wolframkarbid wirksam verhindert. Die Beschichtung umfassend Wolframkarbid bildet eine wirksame Diffusionssperre gegen eine Eindiffusion von Kohlenstoff in den Grundwerkstoff Molybdän.
- 30

Die Diffusionskonstante von Kohlenstoff in Wolframkarbid ist um mehrere Zehnerpotenzen geringer als die Diffusionskonstante von Kohlenstoff in Molybdän.

- 5 Wird Molybdän ungeschützt in einer karburierenden Atmosphäre eingesetzt, so kommt es an der Oberfläche zur Bildung von Molybdän-Karbid, insbesondere Mo_2C . Die Verbindung Mo_2C weist einen größeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten (engl. *coefficient of thermal expansion*, CTE) auf als metallisches Molybdän.
- 10 Ein Unterschied der thermischen Ausdehnungskoeffizienten, insbesondere im Zusammenhang mit einer Schicht und einem Substrat, wird als „CTE-mismatch“ bezeichnet.
- Durch eine Karburierung des Grundwerkstoffs Molybdän und durch den beschriebenen CTE-mismatch kann es, neben anderen Einflussfaktoren, zu
- 15 Abplatzungen und Substanzverlust von Grundwerkstoff kommen.
- Anwendungen, in denen der CTE-mismatch besonders nachteilig zur Geltung kommt, sind Prozesse mit zyklischer thermischer Belastung wie etwa bei der Verwendung von Strukturbauteilen aus Molybdän in Ofenanlagen mit Graphit-Heizern oder beim Einsatz von Molybdän-Substraten in kohlenstoffhaltigem
- 20 Plasma wie etwa in der Diamantsynthese (Herstellung künstlicher Diamanten). Ebenfalls relevant sind Anwendungen im Reaktorbau wie etwa Wärmetauscher oder Behälter im Reaktorbau.

- Bei dem erfindungsgemäßen Verbundkörper wird dieser nachteilige Effekt
- 25 verhindert oder zumindest deutlich vermindert.

- Ein weiterer Vorteil der Beschichtung liegt darin, dass ein Dampfdruck an einer solcherart beschichteten Oberfläche gegenüber einem unbeschichteten Grundkörper deutlich reduziert ist. Somit führt der Verbundkörper potenziell zu
- 30 weniger Eintrag von unerwünschten Spezies in einen Prozessraum als ein unbeschichteter Grundkörper. Dies ist besonders merkbar bei Anwendungen des erfindungsgemäßen Verbundkörpers bei Anwendungen im Niederdruck oder Vakuum.

Schutz wird auch begehrt für eine Verwendung eines zuvor beschriebenen Verbundkörpers als Komponente in einem Hochtemperaturofen. Darunter fallen insbesondere Strahlungsabschirmungen sowie Halterungen und Chargier-Einrichtungen. Schutz wird auch begehrt für eine Verwendung eines zuvor beschriebenen Verbundkörpers als Substrat bei der Herstellung synthetischer Diamanten. Weiters relevant sind Anwendungen des Verbundkörpers als Komponenten in chemischen Reaktoren.

Schutz wird begehrt für ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundkörpers.

In dem Verfahren ist vorgesehen, dass auf einen Grundkörper aus einem molybdänbasierten Werkstoff, beispielsweise Molybdän oder einer Molybdän-Legierung, zumindest abschnittsweise eine Beschichtung umfassend Wolframkarbid ausgebildet wird.

Das Verfahren umfasst die Schritte:

Bereitstellen eines Grundkörpers aus einem molybdänbasierten Werkstoff,
a) Beschichten einer Oberfläche des Grundkörpers mit metallischen Wolfram, um an der Oberfläche einen metallischen Film aus Wolfram auszubilden und anschließendes zumindest teilweises Karburieren des metallischen Films zu Wolframkarbid

oder

b) Beschichten einer Oberfläche des Grundkörpers durch Abscheiden von Wolframkarbid mittels Sputtern von einem Wolframkarbid-Target oder durch reaktives Sputtern von einem Wolfram-haltigen Target in einer karburierenden Atmosphäre.

In beiden Verfahrensvarianten erfolgt ein Schichtauftrag über einen Gasphasenprozess, wodurch sich die zuvor erläuterten Vorteile der Beschichtung ergeben. Die Ausbildung der Beschichtung aus Wolframkarbid kann dabei mittelbar, gemäß der ersten Alternative, oder unmittelbar, gemäß der zweiten Verfahrensalternative erfolgen.

Vorstellbar wäre es auch, die zwei Verfahrensvarianten zu kombinieren.

In einer Weiterbildung des Verfahrens kann an einer Oberfläche des Grundkörpers, auf welcher nachfolgend die Beschichtung aus Wolframkarbid

ausgebildet wird, eine Zwischenlage (engl. *intermediate layer*) ausgebildet werden.

Die Zwischenlage kann als Lage von Wolfram ausgebildet werden.

Eine Zwischenlage aus Wolfram ist beispielsweise erhältlich, indem in der

- 5 Verfahrensvariante der mittelbaren Herstellung der Beschichtung aus Wolframkarbid der zuvor abgeschiedene metallische Film aus Wolfram nicht vollständig durch-karburisiert wird. Die Parameter dazu lassen sich vom Fachmann über Versuche ermitteln.

- 10 Die Zwischenlage ist insbesondere aus Molybdän mit Wolfram ausgebildet.

Durch eine Zwischenlage aus Wolfram und Molybdän ist eine zusätzliche Barriere gegen Eindiffusion von Kohlenstoff in den Grundkörper geschaffen.

Bezüglich der Herstellung der Zwischenlage aus Molybdän mit Wolfram ist bevorzugt vorgesehen, metallisches Wolfram auf dem Grundkörper

- 15 abzuscheiden, beispielsweise durch Sputtern von einem Wolfram-Target.

Anschließend wird der solcherart beschichtete Grundkörper einer

Wärmebehandlung unterzogen derart, dass Wolfram in den molybdänbasierten Grundkörper eindiffundiert.

- 20 Im Folgenden wird das Verfahren zur Herstellung des Verbundkörpers näher erläutert.

Herstellungsbeispiel 1:

Molybdän und TZM-Ronden der Abmessungen $\varnothing$ 10 mm x 5 mm wurden

zunächst mittels Sputtern von einem Wolfram-Target mit einem rund 5 μ m

- 25 dicken metallischen Film aus Wolfram beschichtet.

Die Proben wurden anschließend in einem Rohr-Ofen (Hersteller: Reetz GmbH)

unter karburierender Atmosphäre wärmebehandelt. Als karburierendes

Gasgemisch wurde Ar/CH₄ (Argon/Methan) der Zusammensetzung Argon

99 vol.% + Methan 1 vol.% mit einem Durchfluss von 10 L/h eingesetzt. Es

- 30 wurde mit einer Rampe von 15 K/min auf 1000 °C und mit 10 K/min auf die entsprechende Versuchstemperatur aufgeheizt. Die Abkühlung erfolgte unter dem gleichen Gasgemisch.

Bei einer Haltezeit von 15 Stunden bei 1300°C wurde eine vollständige

Karburierung des Wolfram in Wolframkarbid beobachtet.

Die Phasenanalyse über XRD (X-ray diffraction, Röntgenbeugung) ergab das Vorliegen von hexagonalem WC. Bei geringeren Haltezeiten wurde neben WC auch W_2C nachgewiesen.

Herstellungsbeispiel 2:

- 5 Gemäß einer alternativen Herstellungsrouten wurden Probekörper aus TZM über Sputtern von einem WC-Target beschichtet. Die Proben wurden vor der Beschichtung sandgestrahlt. Um die unterschiedlichen Sputterraten von Wolfram und Kohlenstoff zu kompensieren, wurde das Target mit Graphit in einem Verhältnis WC/C (Wolframkarbid zu Kohlenstoff) von 85/15 mol.% (Mol-
- 10 Prozent) dotiert. Dadurch konnte Wolframkarbid der Stöchiometrie WC in der Beschichtung erzielt werden.

- Bei einer Beschichtungsdauer von 20 Minuten wurde eine Beschichtung aus kubischem WC einer Schichtstärke von 4,5 μm erzeugt. Die Beschichtung wies ein nanokristallines Gefüge auf. Die Schichthaftung war exzellent, es waren
- 15 keine Poren nachweisbar.

Die Herstellung der Beschichtung aus oder zumindest umfassend Wolframkarbid durch einen Gasphasenprozess, mittelbar oder unmittelbar, ist mit wesentlichen strukturellen Eigenschaften und Vorteilen verbunden.

20

Indem die Beschichtung - mittelbar oder unmittelbar - über einen Gasphasenprozess hergestellt ist, weist die Beschichtung eine besonders geringe Porosität auf.

Ferner ist eine ausgezeichnete Schichthaftung gegeben.

- 25 Indem die Körner der Beschichtung in einem Gasphasenprozess auf der Oberfläche des Grundkörpers aufwachsen, besteht zwischen Grundkörper und Beschichtung eine chemische Bindung und damit ein innigerer Zusammenhalt als bei einer rein mechanischen Verhakung wie etwa bei einem Pulverauftrag. Insbesondere kann auch, zumindest teilweise, eine epitaktische Verbindung
- 30 zwischen Körnern des Grundkörpers und Körnern der Beschichtung bestehen.

Ein weiteres Merkmal, dass sich durch die Abscheidung der Beschichtung über eine Gasphase einstellen lässt, ist die Ausprägung einer Mikrostruktur mit zumindest anteilig stängeligen Körnern.

Zusammengefasst bestehen unter anderem folgende Merkmale und damit verbundene Vorteile der über eine Gasphase erzeugten Beschichtung:

- 5 – Geringe Porosität: hohe Festigkeit, hohe Dichtheit, gute Barrierewirkung gegenüber Diffusion
- Feinkörnigkeit: hohe Festigkeit und Zähigkeit
- Konturtreue: kein Einebnen einer Oberflächenstruktur des Substrats
- Schichthaftung: innige chemische / metallurgische Anbindung im Gegensatz zu Sinter- oder Spritzschichten
- 10 – Mikrostruktur: homogenes Gefüge, geringe Variation von Korngrößen, gegebenenfalls Vorzugsorientierung der Körner.

Der Fachmann kann eine über eine Gasphase erzeugte Beschichtung ohne weiteres von Sinter- oder Spritzschichten unterscheiden.

15

Weitere Vorteile und Zweckmäßigkeiten der Erfindung ergeben sich anhand der nachfolgenden Beschreibung von Ausführungsbeispielen unter Bezugnahme auf die beigelegten Figuren.

20 Von den Figuren zeigen:

- Fig. 1: einen Verbundkörper in einem ersten Ausführungsbeispiel
- Fig. 2: einen Schritt bei der Herstellung eines Verbundkörpers
- Fig. 3 einen nächsten Schritt bei der Herstellung eines Verbundkörpers
- Fig. 4 einen weiteren Schritt bei der Herstellung eines Verbundkörpers
- 25 Fig. 5 eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Zwischenstufe in der Herstellung eines Verbundkörpers
- Fig. 6 eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Verbundkörpers
- Fig. 7 eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (Bruchbild) eines
- 30 Verbundkörpers mit Zwischenlage
- Fig. 8 schematisch den Aufbau eines Verbundkörpers mit Zwischenlage
- Fig. 9 eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (Bruchbild) eines Verbundkörpers in einem weiteren Ausführungsbeispiel

Figur 1 zeigt schematisch einen Verbundkörper 1 in einem ersten Ausführungsbeispiel. Der Verbundkörper 1 umfasst einen Grundkörper 2 aus einem molybdänbasierten Werkstoff, auf dessen Oberfläche zumindest abschnittsweise eine Beschichtung 3 auf Basis von Wolframkarbid ausgebildet ist. Die Größenverhältnisse sind aus Gründen der Anschaulichkeit nicht maßstabsgetreu wiedergegeben. In Realität ist die Beschichtung 3 im Verhältnis zu einer Stärke des Grundkörpers 2 in der Regel deutlich dünner ausgebildet.

Figur 2 zeigt schematisch einen ersten Schritt bei der Herstellung eines Verbundkörpers 1 nach einer ersten Verfahrensvariante. Dabei wird über Zerstäubung eines Targets 5 metallisches Wolfram auf eine Oberfläche 21 des Grundkörpers 2 abgeschieden. Alternativ zur Kathodenzerstäubung könnte eine Abscheidung von Wolfram auch über CVD (*chemical vapour deposition*) erfolgen. Bei der Variante über CVD wird ein gasförmiger, in der Regel organischer, Vorläufer-Stoff (*precursor*) über ein Substrat geleitet. Für eine Abscheidung von Wolfram wird beispielsweise Wolfram-Hexafluorid (WF_6) als *precursor* eingesetzt.

Nach der Anlagerung des *precursors* werden die für den Transport des metallischen Elements (hier: Wolfram) eingesetzten Hilfsmittel desorbiert, wodurch ein metallischer Film aus Wolfram auf der Oberfläche 21 des Grundkörpers 2 verbleibt.

Über den in Figur 2 illustrierten Verfahrensschritt ist der in Figur 3 ersichtliche Grundkörper 2 mit einem metallischen Film 51 aus Wolfram erhältlich.

Figur 4 illustriert einen folgenden Verfahrensschritt, in welchem der metallische Film 51 aus Wolfram mit Kohlenstoff („C“) karburiert wird. Ein Herstellungsbeispiel zur Umsetzung des metallischen Films 51 aus Wolfram in Wolframkarbid ist in der Beschreibung angegeben.

Durch die Karburierung des metallischen Wolfram zu Wolframkarbid wird ein Verbundkörper 1 gemäß Figur 1 erhalten.

Der metallische Film 51 aus Wolfram dient demnach als Vorläuferschicht der Beschichtung 3.

Alternativ lässt sich der Verbundkörper 1 erhalten, indem auf einen Grundkörper 2 direkt eine Beschichtung 3 auf Basis von Wolframkarbid ausgebildet wird. Dies kann beispielsweise durch Kathodenzerstäubung (Sputtern) von einem Target auf Basis von Wolframkarbid geschehen.

5

Optional können Bearbeitungsschritte zur Glättung und / oder Reinigung des Verbundkörpers 1 erfolgen.

Beispielsweise kann es dienlich sein, eine sanfte Strahlung oder ein Schleifen der Beschichtung 3 vorzunehmen. Bevorzugt wird als Strahlgut Wolframkarbid eingesetzt, um eine Verunreinigung der Beschichtung 3 zu vermeiden.

10

Figur 5 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Grundkörpers 2 aus einem molybdänbasierten Werkstoff, vorliegenden Ausführungsbeispiel aus TZM, mit einem metallischen Film 51 aus Wolfram, wie es der Situation in Figur 3 entspricht. Der Film 51 aus Wolfram wurde über Kathodenzerstäubung abgeschieden.

15

Als Probenpräparation wurde die mit Wolfram beschichtete Probe gebrochen. Es wird vorliegend also ein Bruchbild gezeigt.

Eine Schichtstärke t_w des metallischen Films 51 aus Wolfram betrug in diesem Beispiel rund 5 μm .

20

Deutlich erkennbar sind die stängeligen Körner aus Wolfram, die eine Vorzugsorientierung gegenüber der Oberfläche 21 des Grundkörpers 2 aufweisen. Die stängeligen Wolfram-Körner sind im Wesentlichen senkrecht zur Oberfläche 21 orientiert. In anderen Worten verlaufen Längsachsen der

25

stängeligen Wolfram-Körner im Wesentlichen parallel zu einer Oberflächennormale N der Oberfläche 21 des Grundkörpers 2.

Eine Erstreckung der stängeligen Wolfram-Körner parallel zur Oberflächennormale N ist im vorliegenden Beispiel derart, dass wenigstens ein bis zwei Körner entlang der Schichtstärke t_w ausgebildet sind.

30

Eine Kornbreite der stängeligen Wolfram-Körner normal zu ihrer Längsachse betrug im vorliegenden Beispiel rund 200 nm.

Im vorliegenden Beispiel weisen die stängeligen Wolfram-Körner typischerweise Kornlängen auf, die einer halben Schichtstärke des metallischen Films 51 aus Wolfram entsprechen.

Ein Kornstreckungsverhältnis der stängeligen Wolfram-Körner beträgt demnach rund 12,5 aus dem Verhältnis der halben Schichtstärke ($2,5\text{ }\mu\text{m}$) durch eine Kornbreite ($0,20\text{ }\mu\text{m}$).

- 5 Man erkennt weiters, dass der metallischen Film 51 aus Wolfram eine Morphologie des Grundkörpers 2 abbildet. Strukturen an der Oberfläche 21 des Grundkörpers 2 setzen sich im metallischen Film 51 aus Wolfram fort. Die Schichtstärke t_w des metallischen Films 51 aus Wolfram ist im Wesentlichen konstant entlang der Oberfläche 21 des Grundkörpers 2.
- 10 Der metallische Film 51 aus Wolfram weist eine ausgezeichnete Schichthaftung zum Grundkörper 2 auf.

- Figur 6 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Verbundkörpers 1 mit einem Grundkörper 2, hier aus TZM, mit einer
- 15 Beschichtung 3 aus Wolframkarbid. Vorliegend ist ein Bruchbild gezeigt. Die Beschichtung 3 in diesem Ausführungsbeispiel wurde durch eine Karburierung einer metallischen Vorläuferschicht aus Wolfram erhalten.

- Der Verbundkörper 1 weist in diesem Ausführungsbeispiel eine Zwischenlage 4
- 20 aus metallischem Wolfram auf, welche zwischen der Oberfläche 21 des Grundkörpers 2 und der Beschichtung 3 aus Wolframkarbid vorliegt. Eine Dicke t der Beschichtung 3 betrug in dem Beispiel etwa $2\text{ }\mu\text{m}$, eine Dicke t_{zw} der Zwischenlage 4 betrug rund $3\text{ }\mu\text{m}$.

- Durch eine Variation der Karburierungsbedingungen lässt sich das Verhältnis
- 25 der Stärken der Zwischenlage 4 und der Beschichtung 3 aus Wolframkarbid auf ein gewünschtes Maß anpassen.

- Eine Gesamtstärke ($t + t_{zw}$) der Beschichtung 3 und der Zwischenlage 4 weist eine geringe Variation auf. Eine Variation von unter 20% wird angestrebt.
- 30 Die Variation der Gesamtstärke ($t + t_{zw}$) der Beschichtung 3 und der Zwischenlage 4 lag im vorliegenden Beispiel, wie auch besonders bevorzugt, unter 10%.

Dazu wurde unter dem Rasterelektronenmikroskop die Gesamtstärke ($t + t_{zw}$) an zehn verschiedenen Orten gemessen, wobei die Orte wenigstens eine

Gesamtstärke voneinander entfernt lagen und der betrachtete Ausschnitt innerhalb 5000 μm lag. Es wurde eine mittlere Gesamtstärke aus den zehn Messungen ermittelt.

5 Eine Abweichung der individuellen Dicken zur mittleren Schichtdicke lag unter 10%.

Man erkennt stängelige Körner aus Wolfram in der Zwischenlage 4.

Die zu Wolframkarbid karburierte Zone, welche der Beschichtung 3 entspricht, weist feinkristalline Körner aus Wolframkarbid auf.

10

Figur 7 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des gleichen Ausführungsbeispiels wie in Figur 6 dargestellt, vorliegend erfolgte die Aufnahme an einem geätzten Schliff.

15 Gut erkennbar sind die stängeligen Körnern aus Wolfram in der Zwischenlage 4. Die stängeligen Wolfram-Körner sind im Wesentlichen senkrecht zur Oberfläche 21 orientiert. In anderen Worten verlaufen Längsachsen der stängeligen Wolfram-Körner im Wesentlichen parallel zu einer

20 Oberflächennormale N der Oberfläche 21 des Grundkörpers 2. Die Wendung „im Wesentlichen senkrecht“ umfasst auch Winkelabweichungen von $\leq 15^\circ$ dem Betrage nach.

Es entspricht einer bevorzugten Weiterbildung, dass stängelige Wolfram-Körner eine Vorzugsorientierung als im Wesentlichen normal zur Oberfläche 21 des Grundkörpers 2 aufweisen, wobei Winkelabweichungen von $\leq 15^\circ$ davon miterfasst sind.

25 Die Mikrostruktur des karburierten Bereiches, sprich der Beschichtung 3, umfasst feinkristalline Körner aus Wolframkarbid.

Durch einen strichlierten Kasten ist ein Bildausschnitt „D“ hervorgehoben, an dem über quantitative Gefügeanalyse ein Porenanteil gemessen wurde.

30 Der Fachmann kann Poren in der Mikrostruktur erkennen und diese in einem geeigneten Bildbearbeitungsprogramm markieren. Das Bildbearbeitungsprogramm kann die markierten Porenflächen aufaddieren. Der in Figur 7 gezeigte Ausschnitt könnte gegebenenfalls zum Vergleich herangezogen werden.

Die Gesamtfläche des gewählten Bildausschnitts betrug rund $82 \mu\text{m}^2$. Eine Gesamtfläche von Poren im gewählten Bildausschnitt betrug $0,75 \mu\text{m}^2$.

Der Porenanteil ergibt sich aus dem Verhältnis von der Gesamtfläche von Poren durch die Gesamtfläche des gewählten Bildausschnitts und wurde im
5 vorliegenden Beispiel zu 0,92 % bestimmt. Das heißt, der Porenanteil in der Beschichtung 3 und der Zwischenlage 4 betrug unter 1 %.

Bevorzugt ist vorgesehen, dass der Porenanteil in der Beschichtung 3 unter 10% beträgt. Weiter bevorzugt liegt der Porenanteil in der Beschichtung 3 unter 5%, weiter bevorzugt unter 3%, noch weiter bevorzugt unter 1,5%.

10 Die dunklen Bereiche an der Oberfläche 21 sind keine Poren, sondern Rückstände von Strahlgut.

Figur 8 zeigt schematisch den Aufbau eines Verbundkörpers 1 mit einer Beschichtung 3 aus Wolframkarbid. Der Verbundkörper 1 weist eine
15 Zwischenlage 4 aus metallischem Wolfram auf, welche zwischen der Oberfläche 21 des Grundkörpers 2 und der Beschichtung 3 aus Wolframkarbid vorliegt.

Figur 9 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines
20 Verbundkörpers 1 mit einem Grundkörper 2, hier aus TZM, mit einer Beschichtung 3 aus Wolframkarbid. Die Aufnahme zeigt ein Bruchbild. In dem vorliegenden Ausführungsbeispiel ist die Beschichtung 3 aus Wolframkarbid unmittelbar durch Sputtern mit einem Wolframkarbid-Target aufgebracht worden. Die Dicke t der Beschichtung liegt im dem
25 Ausführungsbeispiel bei rund $4 \mu\text{m}$ und weist eine besonders geringe Variation der Dicke auf. Gut erkennbar ist, dass die Beschichtung 3 Oberflächenkonturen des Substrats (hier: des Grundkörpers) abbildet.

Die Mikrostruktur der Beschichtung 3 ist extrem fein und besteht aus nanokristallinen Körnern aus Wolframkarbid. Eine Korngröße beträgt in dem
30 Ausführungsbeispiel wenige Nanometer und kann mit dem eingesetzten Rasterelektronenmikroskop unter dem gewählten Kontrastmodus nicht aufgelöst werden. Im vorliegenden Ausführungsbeispiel ist die Beschichtung durchgängig nanokristallin.

Die solcherart ausgebildete Beschichtung 3 weist eine ausgezeichnete Schichthaftung auf dem Substrat, dem Grundkörper 2, auf.

Die Beschichtung ist wegen der Feinkörnigkeit hochfest und gleichzeitig zäh.

Ferner ist die Beschichtung faktisch porenfrei. Es konnten keinerlei Poren

5 detektiert werden. Eine solche porenfreie Schicht ist – wie bereits eingangs beschrieben – besonders vorteilhaft unter anderem hinsichtlich Festigkeit und Dichtigkeit.

Abweichend vom vorliegenden Ausführungsbeispiel, kann auch für die Variante der aus einem WC-Target abgeschiedenen Beschichtung zusätzliche eine

10 Zwischenlage ausgebildet sein.

Ansprüche

1. Verbundkörper (1) umfassend einen Grundkörper (2) aus einem molybdänbasierten Werkstoff, auf dem zumindest abschnittsweise eine Beschichtung (3) umfassend Wolframkarbid ausgebildet ist, wobei die Beschichtung (3) eine Mikrostruktur aufweist, die im Wesentlichen aus feinkristallinen und / oder nanokristallinen Körnern aus Wolframkarbid besteht.
2. Verbundkörper (1) nach Anspruch 1, wobei ein Porenanteil in der Beschichtung (3) unter 10% beträgt.
3. Verbundkörper (1) nach einem der vorangegangenen Ansprüche, wobei eine Variation einer Dicke (t) der Beschichtung (3) unter 20 % beträgt.
4. Verbundkörper (1) nach einem der vorangegangenen Ansprüche, wobei zwischen einer Oberfläche (21) des Grundkörpers (2) und der Beschichtung (3) wenigstens eine Zwischenlage (4) ausgebildet ist.
5. Verbundkörper (1) nach Anspruch 4, wobei die Zwischenlage (4) aus Wolfram oder aus einer Wolfram-Basis-Legierung besteht.
6. Verbundkörper (1) nach Anspruch 4 oder 5, wobei die Zwischenlage (4) Molybdän und Wolfram umfasst.
7. Verbundkörper (1) nach einem der Ansprüche 4 bis 6, wobei die Zwischenlage (4) Körner aus einem molybdänbasierten Werkstoff enthält, an deren Korngrenzen Wolfram vorliegt.
8. Verbundkörper (1) nach einem der vorangegangenen Ansprüche, wobei der Grundkörper (2) eine Molybdänlegierung mit karbidischen Bestandteilen umfasst.

9. Verbundkörper (1) nach einem der vorangegangenen Ansprüche, wobei der Verbundkörper (1) als Komponente eines Hochtemperaturofens ausgebildet ist.
- 5 10. Verbundkörper (1) nach einem der vorangegangenen Ansprüche, wobei der Verbundkörper (1) als Substrat bei der Herstellung synthetischer Diamanten ausgebildet ist.
- 10 11. Verwendung eines Verbundkörpers (1) nach einem der vorangegangenen Ansprüche als Substrat bei der Herstellung synthetischer Diamanten.
12. Verfahren zur Herstellung eines Verbundkörpers (1) umfassend einen Grundkörper (2) aus einem molybdänbasierten Werkstoff, das Verfahren umfassend die Schritte eines Bereitstellens des Grundkörpers (2) und
15 Ausbilden einer Beschichtung (3) umfassend Wolframkarbid auf einer Oberfläche (21) des Grundkörpers durch:
- Gasphasenabscheiden eines Films umfassend metallisches Wolfram an der Oberfläche (21) des Grundkörpers und anschließendes zumindest teilweises Karburieren des
20 metallischen Films zu Wolframkarbid,
 - oder
 - Gasphasenabscheiden der Beschichtung (3) umfassend Wolframkarbid mittels Sputtern von einem Wolframkarbid-Target oder durch reaktives Sputtern von einem Wolfram-haltigen Target
25 in einer karburierenden Atmosphäre.

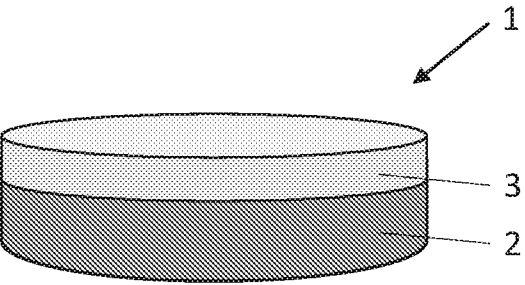


Fig. 1

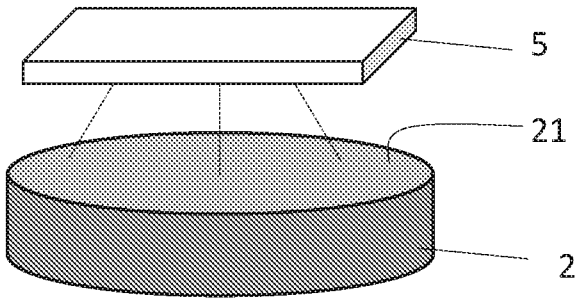


Fig. 2

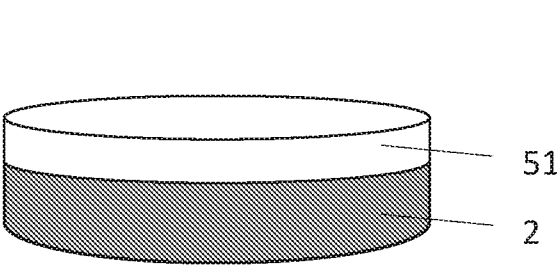


Fig. 3

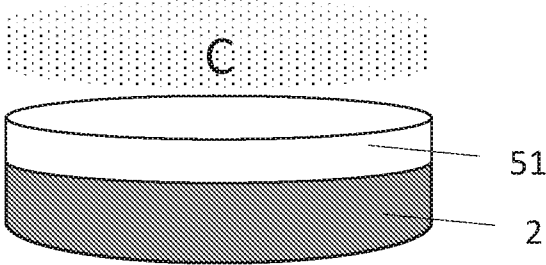


Fig. 4

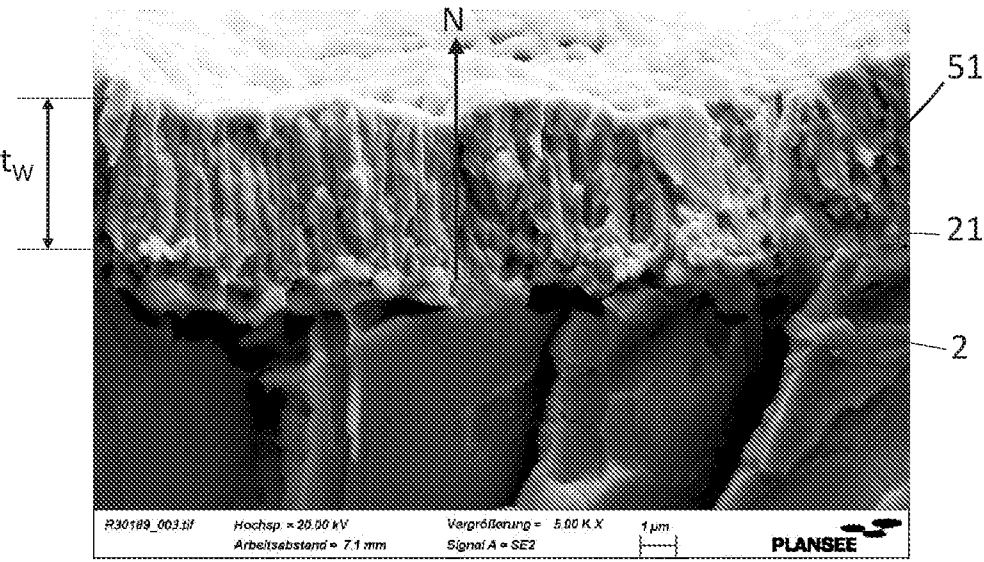


Fig. 5

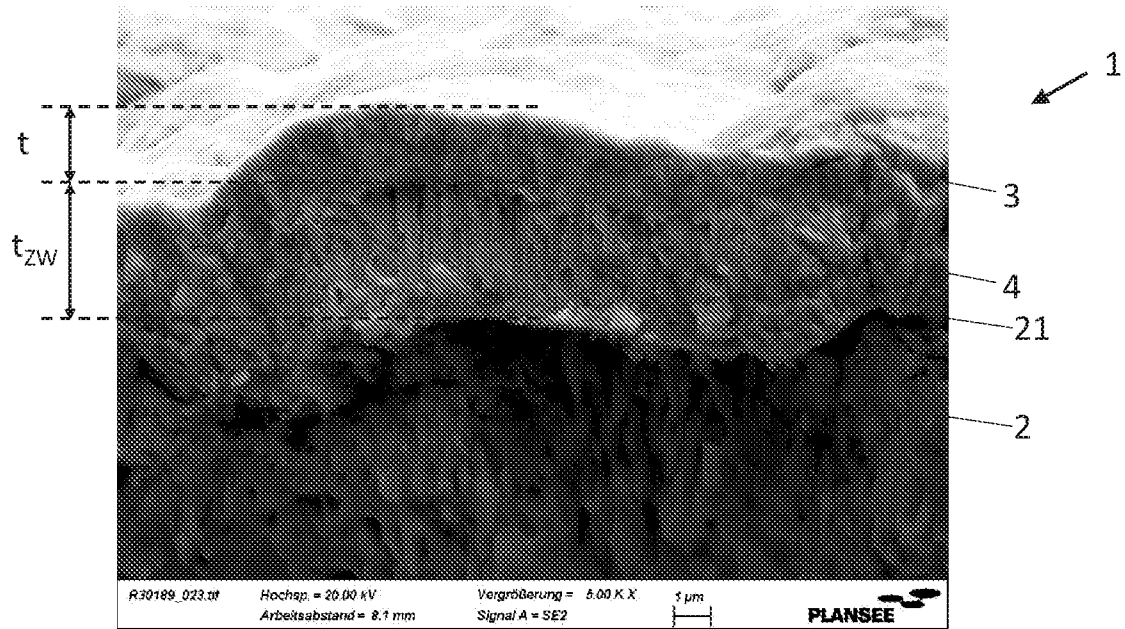


Fig. 6

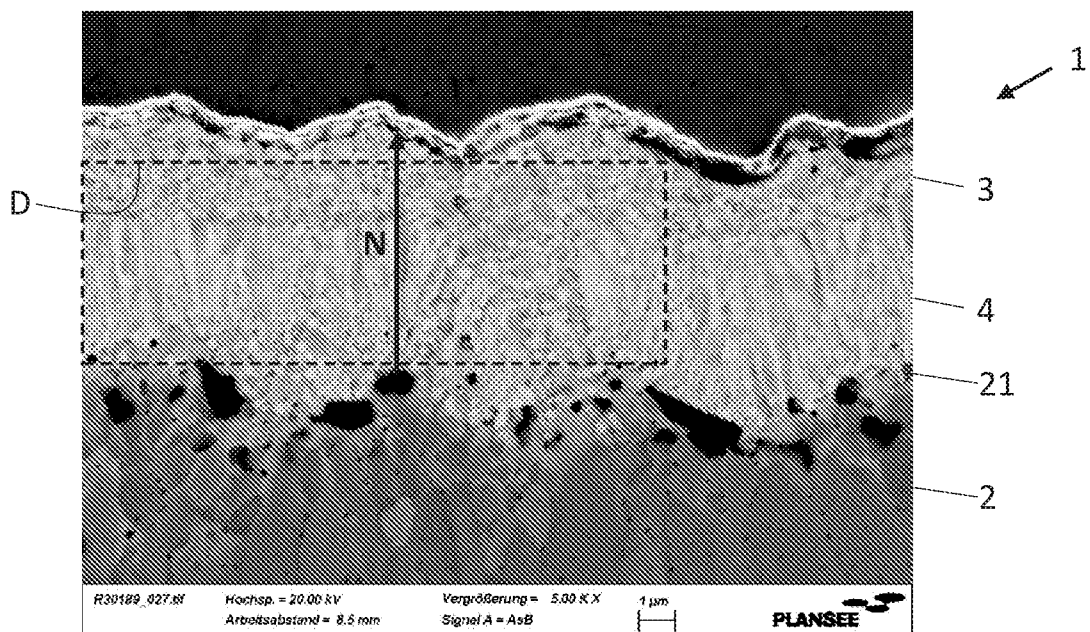


Fig. 7

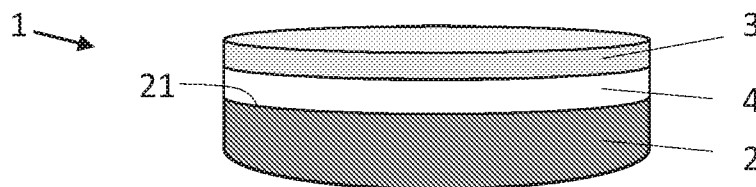


Fig. 8

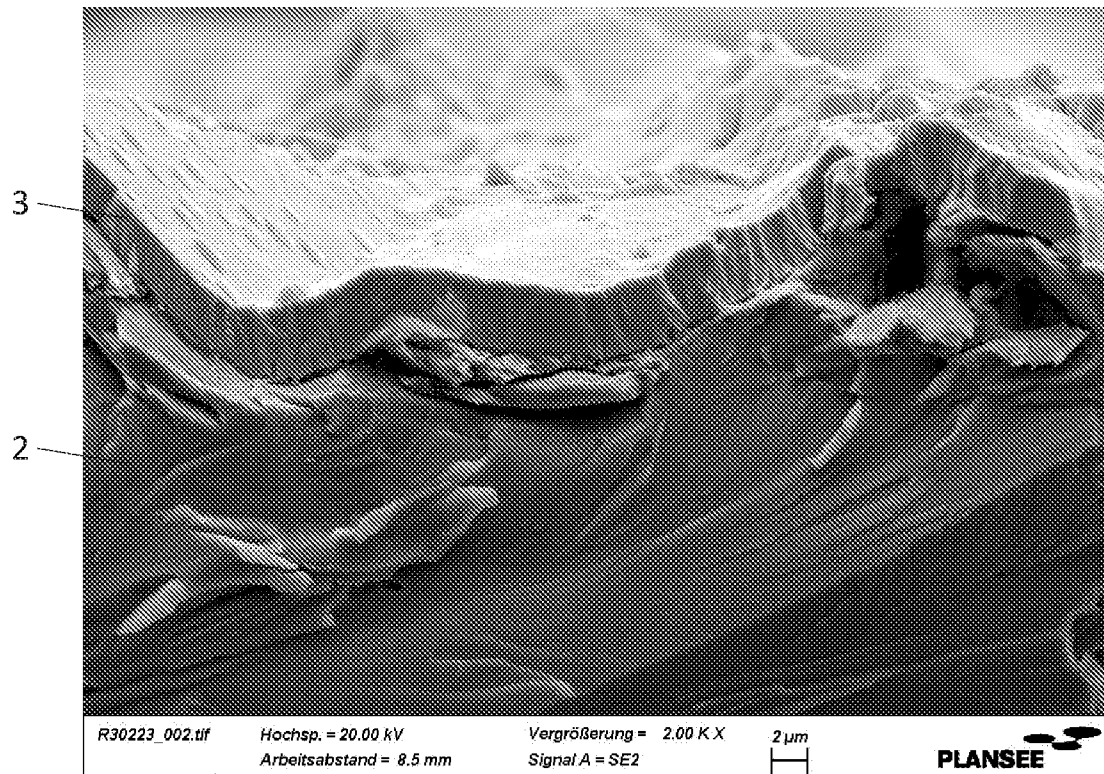


Fig. 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/AT2024/060221

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C23C 14/06**(2006.01)i; **C23C 14/16**(2006.01)i; **C23C 14/34**(2006.01)i; **C23C 14/58**(2006.01)i; **C23C 14/02**(2006.01)i

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)

C23C; G09D; G06F

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5277987 A (GARG DIWAKAR [US] ET AL) 11 January 1994 (1994-01-11)	1-5, 9-12
Y	claims 1, 4, 10	6-8, 12
Y	CN 110541150 A (SHENYANG SCIENTISTS FRIEND VACUUM TECH CO LTD) 06 December 2019 (2019-12-06) paragraph [0053]	6-8, 12
A	DE 4038190 A1 (GEN ELECTRIC [US]) 13 June 1991 (1991-06-13) page 3, line 25 - line 26	10, 11
A	Plansee /. "PDS - PRODUKTDATENBLATT" 11 July 2022 (2022-07-11), Retrieved from the Internet: https://www.plansee.com/download/?DOKNR=PSE-030-PD S-018&DOKAR=QM1&DOKTL=000 XP093208182 "Use: ... oven construction"; paragraph [0001]	9



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 application or patent 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

01 October 2024

Date of mailing of the international search report

09 October 2024

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands (Kingdom of the)

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Schuhmacher, Jörg

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/AT2024/060221

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	5277987	A	11 January 1994	NONE			
CN	110541150	A	06 December 2019	NONE			
DE	4038190	A1	13 June 1991	AU	634601	B2	25 February 1993
				BE	1004218	A3	13 October 1992
				BR	9006262	A	24 September 1991
				CN	1052340	A	19 June 1991
				DE	4038190	A1	13 June 1991
				FR	2655639	A1	14 June 1991
				GB	2239011	A	19 June 1991
				IE	904441	A1	19 June 1991
				JP	H0671549	B2	14 September 1994
				JP	H04108532	A	09 April 1992
				KR	910012348	A	07 August 1991
				NL	9002600	A	01 July 1991
				US	5419276	A	30 May 1995

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES					
INV.	C23C14/06	C23C14/16	C23C14/34	C23C14/58	C23C14/02
ADD.					
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC					
B. RECHERCHIERTE GEBIETE					
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)					
C23C G09D G06F					
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					
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN					
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile				Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 277 987 A (GARG DIWAKAR [US] ET AL)				1-5,9-12
Y	11. Januar 1994 (1994-01-11)				
Y	Ansprüche 1,4,10				6-8,12
Y	CN 110 541 150 A (SHENYANG SCIENTISTS FRIEND VACUUM TECH CO LTD) 6. Dezember 2019 (2019-12-06) Absatz [0053]				6-8,12
A	DE 40 38 190 A1 (GEN ELECTRIC [US]) 13. Juni 1991 (1991-06-13) Seite 3, Zeile 25 - Zeile 26				10,11
	- / - -				
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie					
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :			"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		
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist			"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung:: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden		
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist			"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung:: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend 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)			"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
"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					
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche			Absendedatum des internationalen Recherchenberichts		
1. Oktober 2024			09/10/2024		
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016			Bevollmächtigter Bediensteter Schuhmacher, Jörg		

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	Plansee /: "PDS - PRODUKTDATENBLATT", , 11. Juli 2022 (2022-07-11), XP093208182, Gefunden im Internet: URL:https://www.plansee.com/download/?DOKN R=PSE-030-PDS-018&DOKAR=QM1&DOKTL=000 "Verwendung:....Ofenbau"; Absatz [0001] -----	9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT2024/060221

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5277987	A	11-01-1994	KEINE
CN 110541150	A	06-12-2019	KEINE
DE 4038190	A1	13-06-1991	AU 634601 B2 25-02-1993
		BE 1004218 A3 13-10-1992	
		BR 9006262 A 24-09-1991	
		CN 1052340 A 19-06-1991	
		DE 4038190 A1 13-06-1991	
		FR 2655639 A1 14-06-1991	
		GB 2239011 A 19-06-1991	
		IE 904441 A1 19-06-1991	
		JP H0671549 B2 14-09-1994	
		JP H04108532 A 09-04-1992	
		KR 910012348 A 07-08-1991	
		NL 9002600 A 01-07-1991	
		US 5419276 A 30-05-1995	