

(19)



österreichisches
patentamt

(10)

AT 504 319 A1 2008-04-15

(12)

Österreichische Patentanmeldung

(21) Anmeldenummer: **A 1549/2006**

(22) Anmeldetag: **15.09.2006**

(43) Veröffentlicht am: **15.04.2008**

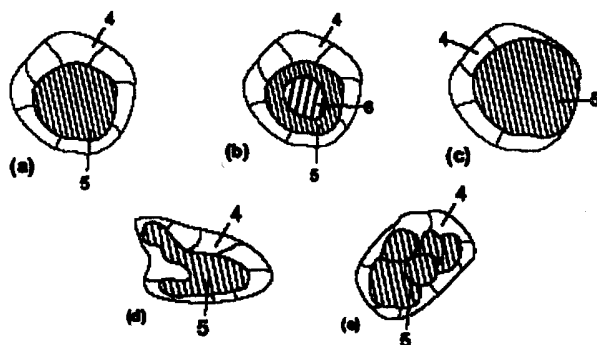
(51) Int. Cl.⁸: **C22C 1/05** (2006.01),
C22C 27/04 (2006.01),
C22C 19/00 (2006.01),
C22B 5/00 (2006.01),
C22C 29/00 (2006.01)

(73) Patentanmelder:

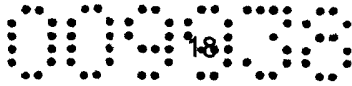
WOLFRAM BERGBAU- UND HÜTTEN-
GMBH NFG. KG
A-8543 ST. MARTIN I.S. (AT)

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON KOMPOSITPULVERN SOWIE KOMPOSITPULVER

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Kompositpulvers, wobei ein pulverförmiger Ausgangsstoff A, der zumindest Wolfram und/oder Molybdän und/oder Legierungen und/oder Verbindungen dieser Metalle umfasst, mit einem pulverförmigen Ausgangsstoff 6, der zumindest Co und/oder Fe und/oder Ni und oder Legierungen und/oder Verbindungen dieser Metalle umfasst, vermischt wird, wobei in der Mischung ein Elementverhältnis von Wolfram und/oder Molybdän zu Co und/oder Ni und/oder Fe in der Größe von 99 : 1 (A:B) bis 50 : 50 (A:B) Gew.-% eingestellt wird und das Pulvergemisch einem Reduktionsvorgang unterworfen wird, in dessen Verlauf das eingesetzte Co, Fe und/oder Ni mit einer Schicht W und/oder Mo überwachsen werden. Die so gewonnenen Kompositpulver können in einem nachfolgenden Verarbeitungsschritt teilweise carburiert, nitriert oder carbonitriert werden.



AT 504 319 A1 2008-04-15



Zusammenfassung:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Kompositpulvers, wobei ein pulverförmiger Ausgangsstoff A, der zumindest Wolfram und/oder Molybdän und/oder Legierungen und/oder Verbindungen dieser Metalle umfasst, mit einem pulverförmigen Ausgangsstoff B, der zumindest Co und/oder Fe und/oder Ni und/oder Legierungen und/oder Verbindungen dieser Metalle umfasst, vermischt wird, wobei in der Mischung ein Elementverhältnis von Wolfram und/oder Molybdän zu Co und/oder Ni und/oder Fe in der Größe von 99 : 1 (A:B) bis 50 :50 (A:B) Gew.-% eingestellt wird und das Pulvergemisch einem Reduktionsvorgang unterworfen wird, in dessen Verlauf das eingesetzte Co, Fe und/oder Ni mit einer Schicht W und/oder Mo überwachsen werden. Die so gewonnenen Kompositpulver können in einem nachfolgenden Verarbeitungsschritt teilweise carburiert, nitriert oder carbonitriert werden (Fig. 3).



Die Erfindung betrifft ein Verfahren gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruches 1 sowie ein mit diesem Verfahren hergestelltes Kompositpulver gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruches 15.

Des Weiteren betrifft die Erfindung ein Verfahren gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruches 23 sowie ein mit diesem Verfahren hergestelltes Kompositpulver gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 18.

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

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

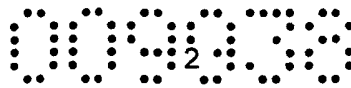
Vorteilhafte Ausführungsformen des Verfahrens sind in den Ansprüchen 2 bis 13 angeführt.

Das mit diesen erfindungsgemäßen Verfahrensschritten hergestellte Kompositpulver ist vor allem durch die Merkmale des Anspruches 15 gekennzeichnet. Es zeigt sich, dass diese Pulver gut sinterbar sind bzw. gut in Hartwerkstoffe übergeführt werden können. Die Kompositpulver umfassen metallische Kerne bzw. Kernteilchen, die durchwegs, zumindest aber zu mindestens 50% mit einer Mantelschicht aus Wolfram und/oder Molybdän oder einer Verbindung dieser Metalle, in stöchiometrischer Form oder in Form einer metallischen Phase, überwachsen sind.

Weitere vorteilhafte Merkmale eines derartigen Kompositpulvers sind den Ansprüchen 16 bis 21 zu entnehmen.

Ein Verfahren gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruches 22 ist erfindungsgemäß durch die im Kennzeichen des Anspruches 22 angeführten Merkmale charakterisiert. Das zur Durchführung dieses Verfahrens eingesetzte Kompositpulver wird besonders gut, rasch und homogen nitriert und/oder carburiert und erbringt ausgesprochen gute Materialparameter.

Die Reaktion mit den entsprechenden Elementen Kohlenstoff und/oder Stickstoff erfolgt vorteilhafterweise entsprechend den in den Ansprüchen 23 bis 26 angegebenen Merkmalen.



Mit diesem Verfahren wird ein Kompositpulver erstellt, das mit den Merkmalen des Kennzeichens des Anspruchs 28 charakterisiert ist. Dieses Pulver weist gute Sinter- bzw. Weiterverarbeitungseigenschaften auf und ist vielseitig einsetzbar.

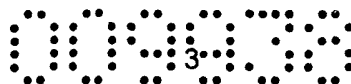
Vorteilhafte Merkmale derartiger Kompositpulver sind den Ansprüchen 29 bis 34 zu entnehmen.

Hartmetalle erfordern eine optimale Verteilung des Binders und der Hartstoffphase, insbesondere durch den Trend zu immer feineren Carbiden. Ebenso ist ein gleichmäßiges Carbid hinsichtlich Korngröße für gute mechanische Eigenschaften notwendig. Bei der konventionellen Hartmetallherstellung wird die Hartstoffphase (z.B. WC) mit dem Bindemetall (z.B.: Co) in Kugelmøhlen bzw. Attritoren mehrere Stunden lang innig vermahlen. Dabei ist die größte Schwierigkeit, die gleichmäßige Verteilung von Wolframcarbid (Hartstoff) und Cobalt (Binder) zu erreichen, was in langen Misch- bzw. Mahldauern resultiert.

Um eine gute Bindeverteilung bereits im Pulver vorzugeben, wurden verschiedene technologische Ansätze für WC-Co Kompositpulver untersucht, so dass lange Mahlprozesse für Hartmetallansätze verkürzt werden können. Dabei wird meist von Co-Wolframaten bzw. Co-W-Oxidgemengen ausgegangen, welche durch Co-Fällung, Sprühtrocknung bzw. -zersetzung oder thermische Zersetzung (Calzinierung) von Co-W-Salzen hergestellt werden. Die resultierenden Co-W Oxid-Kompositpulver liegen dabei meist im Nano-Bereich. Nach dem Nanodyne-Verfahren zur Herstellung von WC-Co Kompositpulver wird von Co-W-Lösungen ausgegangen, welche versprüht und anschließend in einer Wirbelschicht zu WC-Co Pulvern reagieren. Es entsteht dabei ein extrem feines Produkt, bestehend aus Hohlkugeln, welche bis zum WC-Co erhalten bleiben, dadurch aber schwer mahlbar sind und Schwierigkeiten beim Verpressen verursachen.

W-Co Kompositpulver werden durch einstufige Reduktion der Oxid-Kompositpulver hergestellt. Mittels Röntgendiffraktometrie konnten die entstehenden intermetallischen Phasen Co_3W und Co_7W_6 nachgewiesen werden. Im Rahmen von technischen Untersuchungen der Wolframreduktion konnte der Einbau von Verunreinigungen in das Wolfram während der Reduktion durch den Gasphasenprozess $\text{WO}_2(\text{s}) \rightarrow \text{WO}_2(\text{OH})_2(\text{g}) \rightarrow \text{W}(\text{s})$ unter anderem auch anhand von Cobalt gezeigt werden.

Eine große Anzahl technologischer Prozesse geht den Weg der Direktreduktion bzw. -carburierung von Co-W Oxid-Kompositpulvern, mit dem Ergebnis einer passablen Verteilung von WC-Co durch Beschichtung der WC-Partikel mit Cobalt bzw. innigen, nanokristallinen WC-Co Mischungen.



Die Carburierung von W-Co Mischungen bzw. Kompositpulver bietet den Vorteil einer geringen Carburierungstemperatur, da Cobalt die Carburierung katalysiert. Die Carburierung von nanokristallinen W-Co Pulvern erfolgt bereits unter 900°C.

Die vorliegende Erfindung stützt sich vorwiegend darauf, dass die Dispergierbarkeit und damit Gleichmäßigkeit der Verteilung des Cobalts und/oder Eisens und/oder Nickels, vor allem durch die Vorstoffe und Vorverteilung sowie die Mengenverhältnisse der Ausgangsstoffe gesteuert wird.

Für die vorliegende Erfindung gilt, dass Wolfram und Molybdän und/oder Verbindungen dieser Metalle als gleichwertig angesehen und gegen einander im Ausgangsstoff A ausgetauscht werden können. Gleiches gilt für die Metalle Eisen, Cobalt und Nickel sowie deren Verbindungen, die untereinander ebenfalls ausgetauscht werden können. Die mit der Erfindung erhaltenen Kompositpulver enthalten somit einen Kern aus Fe und/oder Co und/oder Ni und/oder deren Legierungen, der zumindest teilweise mit einer Mantelschicht aus Carbiden und/oder Nitriden der Metalle W und/oder Mo und/oder Verbindungen dieser Metalle umgeben sind.

Das als Zwischenprodukt erhaltene Kompositpulver, das auch selbständig für bestimmte Verwendungszwecke, z.B. für Sinterzwecke, einsetzbar ist, umfasst Teilchen mit einer Mantelschicht aus Wolfram und/oder Molybdän und/oder deren Verbindungen, die einen Kern aus Eisen und/oder Cobalt und/oder Nickel und/oder deren Legierungen und/oder deren Verbindungen zumindest teilweise umgeben.

Von Vorteil sind derartige Kompositpulver besonders dann, wenn das Metall des Kerns Cobalt ist, da durch eine Beschichtung mit Molybdän und/oder Wolfram und/oder Molybdän- und/oder Wolframcarbid das innenliegende sauerstoffempfindliche Metall vor Oxidation geschützt ist. Des weiteren kann die Korngröße der Kernteilchen und der Mantelschicht durch Variation der Mengenverhältnisse, der Teilchengröße sowie der Reaktionstemperaturen einfach gesteuert und innerhalb gewisser Grenzen mit großer Genauigkeit eingestellt werden.

Das aus dem Hartmetall-Kompositpulver hergestellte Hartmetall besitzt ein gleichmäßiges Gefüge, eine optimale Verteilung der eingesetzten Elemente, kein lokales Carbidwachstum und ein feines Gefüge bereits ohne Verwendung von Kornwachstumshemmern.

Von Vorteil ist des weiteren die gute Dispergierbarkeit von Eisen und/oder Cobalt und/oder Nickel und damit eine gleichmäßige Elementverteilung.

Für die Herstellung des Kompositpulvers wird vorab ein Ausgangsstoff A mit einem Ausgangsstoff B vermischt.

Der Ausgangsstoff A umfasst



Oxidische Verbindungen von Wolfram und/oder Molybdän und/oder Verbindungen dieser Metalle, insbesondere

WO_3 , $\text{WO}_{2.9}$, $\text{W}_{20}\text{O}_{50}$, $\text{WO}_{2.72}$, $\text{W}_{18}\text{O}_{47}$ oder andere W-Oxide,

H_2WO_4 ,

Ammoniumparawolframat (APW), Ammoniummetawolframat (AMW),

WO_2 ,

MoO_3 , $\text{MoO}_{2.92}$, $\text{Mo}_{13}\text{O}_{38}$, Mo_4O_{11} oder andere Mo-Oxide,

H_2MoO_4 ($\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$),

$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, Ammoniumdimolybdat ADM $((\text{NH}_4)_2 \cdot 2\text{MoO}_3)$, $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 6\text{MoO}_3$,

MoO_2 .

Der Ausgangsstoff B umfasst:

Co und/oder Fe und/oder Ni und/oder Legierungen und/oder Verbindungen dieser Metalle, insbesondere

CoO , Co_3O_4 , Co_2O_3 , CoO_2 , Co-Hydroxide ($\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, CoOOH , CoWO_4 ,

Co_7W_6 , Co_3W

FeW , Fe_2W , Fe_3W_2 , Fe_7W_6 , NiW , NiW_2 , Ni_4W , Oxide, Hydroxide und/oder Wolframate von Co und/oder Fe und/oder Ni und/oder Salze, insbesondere Acetate oder Oxalate, von Co und/oder Fe und/oder Ni,

und/oder Metall-Wolframoxidbronzen (Metall = Fe, Co, Ni)

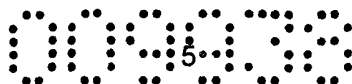
Nach einem Vermischen des Ausgangsstoffes A mit dem Ausgangsstoff B in dem vorgegebenen Verhältnis, z.B. durch Mischen in einem Taumelmischer und/oder nasse oder trockene Mahlung, z.B. in einer Kugelmühle, einem Attritor, einer Planetenkugelmühle und/oder Dispergieren und/oder Versprühen, erfolgt nach allfällig erforderlicher Trocknung der Reduktionsvorgang.

Zweckmäßigerweise ist vorgesehen, dass die Ausgangsstoffe A und B trocken oder feucht über eine Zeitdauer von 1 bis 300 h, vorzugsweise 1 bis 50 h, insbesondere homogen, vermischt werden.

Der Reduktionsvorgang erfolgt in einer Wasserstoffatmosphäre, wobei vorteilhafterweise vorgesehen sein kann, dass die Dauer des Reduktionsvorganges auf 10 min bis 100 h eingestellt wird. Der Reduktionsvorgang wird bei einer Temperatur von 200 bis 1200°C vorgenommen.

Es ist vorgesehen, dass die Teilchengröße des Ausgangsstoffes A 50 nm bis 200 μm , vorzugsweise 80 nm bis 50 μm , und die Teilchengröße des Ausgangsstoffes B 10 nm bis 50 μm , vorzugsweise 30 nm bis 5 μm , betragen.

Es ist des weiteren möglich, Nicht-Reinmetalle bzw. Verbindungen bzw. Legierungen der beiden Ausgangsstoffe A und B zu verwenden; es ist auch möglich, die



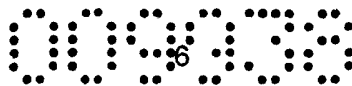
Metalle der Ausgangsstoffe bzw. der eingesetzten Verbindungen zu dotieren. Von Vorteil ist es, wenn die beim Ausgangsstoff A vorliegenden Metalle, W und/oder Mo und/oder Legierungen und/oder Verbindungen, insbesondere Metalloxide, dieser Metalle mit Cr und/oder V und/oder Mo und/oder Ta und/oder Nb in einem Ausmaß von 50 ppm bis 2 Gew.-% des(r) im Ausgangsstoff A eingesetzten Metall(e)s dotiert sind bzw. wenn die im Ausgangsstoff B vorgesehenen Metalle Co, Fe und/oder Ni und/oder Legierungen und/oder Verbindungen dieser Metalle mit Cr und/oder V und/oder Mo und/oder Ta und/oder Nb in einem Ausmaß von 50 ppm bis 20 Gew.-% des(r) im Ausgangsstoff B eingesetzten Metalle(s) dotiert sind.

Die eingesetzten Ausgangsstoffe können in unterschiedlichster Form vorliegen; von Vorteil ist es, wenn die dotierten Metalle bzw. die dotierten Metallverbindungen in Form von Reinmetallen Oxiden, Nitraten, Acetaten, Formeaten, Oxalaten, flüssigen Salzlösungen und/oder festen Pulvern bzw. festen Salzen, insbesondere in Form von Wolframaten oder Molybdaten, Wolframoxidbronzen und/oder Molybdänoxidbronzen, vorliegen.

Das Reduktionsverfahren kann in unterschiedlicher Weise geführt werden. Vorteilhafterweise sind einstufige, zweistufige oder dreistufige Reduktionsvorgänge durchführbar. Diesbezüglich sind die Merkmale der Patentansprüche 9, 10 und 11 von Vorteil.

Es ist vorgesehen, dass eine Aufheizgeschwindigkeit und/oder eine Abkühlungsgeschwindigkeit zwischen 1 bis 500 K/min eingestellt wird. Die Schütthöhe der vermischten pulverförmig vorliegenden Ausgangsstoffe muss in Abhängigkeit der Rohstoffe und deren Schütteigenschaften (insbesondere Schüttdichte, Porosität) gewählt werden.

Beim Einsatz von Wolfram und Molybdän einerseits und Eisen bzw. Cobalt bzw. Nickel andererseits erhält man intermetallische Phasen von Wolfram mit Eisen, Cobalt und/oder Nickel, wobei jedoch bei der Reduktion durch einen Gasphasentransportprozess zumindest 50 % der Kernteilchen von Wolfram und/oder Molybdän überwachsen werden. Beim Einsatz von Wolfram-hältigem Ausgangsstoff A und Co als Ausgangsstoff B erhält man ein Kompositpulver, in dem das Cobalt vorwiegend als intermetallische Phase Co_7W_6 neben Cobalt, abhängig vom eingesetzten Mengenverhältnis und von der Teilchengröße des Ausgangsstoffes B, vorliegt. Das derart entstehende Co-W-Kompositpulver besitzt eine Teilchengröße im Bereich von 50 nm bis 50 μm . Liegen im Ausgangspulver der Kernteilchen, d.h. des Ausgangsstoffes B, Agglomerate vor, so wird eine völlig optimale Dispersion der Kernkomponente auf Kristallitebene nicht mehr gegeben sein, trotzdem werden die Agglomeratbereiche als solche vom Wolfram bzw. Molybdän überwachsen.



Mit der beschriebenen Vorgangsweise erhält man ein Co-W Kompositpulver, in dem das Cobalt vorwiegend als intermetallische Phase Co_7W_6 neben Co (fcc) (abhängig von eingesetztem Mengenverhältnis und Teilchengröße) vorliegt. Beim Einsatz von W bzw. Mo im Ausgangsstoff A und Co, Fe, Ni erhält man intermetallische Phasen von W bzw. Mo mit Co, Fe und/oder Ni, welche bei der Reduktion durch einen Gasphasen-Transportprozess zu $\geq 50\%$ von Wolfram bzw. Molybdän überwachsen werden. Die entstehenden Co-W Kompositpulver besitzen eine Teilchengröße im Bereich von 50nm - 50 μm .

Der Prozess der Überwachsung funktioniert über den Gasphasentransport von $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ bzw. $\text{WO}_{3(g)}$ bzw. einer entsprechenden Mo-Verbindung. Dabei wirkt das Cobalt als Keimbildungshilfe für Wolframmetall (bzw. Mo) und bewirkt bei gut verteiltem Co (Fe, Ni) eine Umverteilung des Wolfram (Mo) und führt so zu einem sehr gleichmäßigen Kompositpulver. Die makroskopische Morphologie des Co-W Kompositpulvers entspricht der makroskopischen Morphologie des Pulvers der eingesetzten Kern-Komponente.

In Fig. 1 ist die Anlagerung des Ausgangsstoffes B als Mantelschicht auf dem Kernteilchen dargestellt. Durch die entsprechende Anlagerung ergibt sich ein Teilchen des Kompositpulvers, das in Fig. 1 rechts dargestellt ist. Mit 1 ist WO_2 , mit 2 Co (bzw. Co_7W_6), mit 3 $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ und mit 4 W bezeichnet.

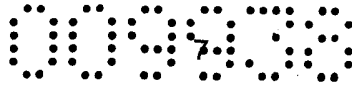
In Fig. 2 wird ein mathematisches Modell betreffend den Aufbau des Kompositpulvers erläutert.

Das mathematische Modell nimmt an, dass die Pulverpartikel in Kugelform vorliegen und ideal gleichmäßig und vollständig als Kern-Mantel-Strukturen auftreten. Ebenso basiert die Berechnung auf Co-Metall, wodurch die Bildung einer intermetallischen Phase hier vernachlässigt wird.

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

$$V_2 = \frac{4}{3} \pi R_2^3$$

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



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

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

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

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

Von Vorteil ist es somit, wenn für den mittleren Radius der Teilchen des Kompositpulvers gilt: $0,6 \cdot X < R_1 < 1,2 \cdot X$, wobei $X = R_2 \cdot \sqrt[3]{\frac{V_A}{V_B} + 1}$

wobei

R_1 mittlerer Radius der Teilchen des Kompositpulvers

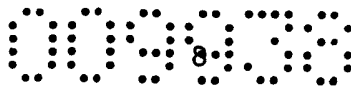
V_A Volumen der Metalle des Ausgangsstoffes A

V_B Volumen der Metalle des Ausgangsstoffes B

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

Bei der erfindungsgemäßen Vorgangsweise lässt sich durch die Wahl der Korngröße des Ausgangsstoffes B die Korngröße des resultierenden Kompositpulvers steuern, da die Dicke der Mantelschicht des resultierenden Kompositpulvers der Differenz der Radien $R_1 - R_2$ entspricht.

Abbildung 3 zeigt eine schematische Darstellung der Metall-Kompositpulver, wobei mit 4 W, 5 Co₇W₆ und mit 6 Co bezeichnet wird. Die auftretenden Co-W bzw. Co-WC Kompositpulverpartikel sind schematisch dargestellt. Je nach eingesetztem Gewichtsverhältnis W:Co und Verteilung der W und Co Phasen sind ganzheitlich (a) sowie teilweise überwachsene Strukturen möglich (c), ebenso kann bei entsprechend hohem Co-Gehalt und großen Partikeln eine 2-Schichtstruktur entstehen, welche im Inneren aus einem Co-Metallkern besteht mit einem Mantel aus intermetallischer Phase, umgeben von Wolfram (b). In (d) und (e) sind mögliche Überwachsungen von nicht-



kugeligen Partikel sowie Agglomeraten veranschaulicht.

Das Cobaltpulver für die Überwachsung ist in Abbildung 4 zu sehen (Umicor ultrafine 0,9 μm). Die mittlere SEM-Korngröße des sphärischen Pulvers liegt zwischen 0,2-0,7 μm mit Agglomeraten bis zu 1,5 μm . Der Vergleich mit dem Co-W Kompositpulver zeigt, dass die makroskopische Morphologie des Ausgangspulvers (Co) erhalten bleibt, was auf eine gleichmäßige Überwachsung hindeutet (siehe auch Abbildung 5).

Abbildung 4 zeigt REM-Aufnahmen des Umicor Cobaltpulvers für die Überwachsung (links) und das Co-W Kompositpulver (rechts).

Es sind im Pulver keinerlei W-Kristalle (typisch facettiert) zu erkennen, was darauf schließen lässt, dass das gesamte W auf Cobalt aufgewachsen ist.

Abbildung 5 zeigt REM-Aufnahmen des eingesetzten Co-Pulvers (links) sowie des Co-W-Pulvers (rechts); die Abbildung zeigt die Verteilung und makroskopische Morphologie des Pulvers.

Abbildung 6 zeigt ein Röntgendiffraktogramm des Co-W-Pulvers.

Abbildungen 7 und 8 zeigen lichtmikroskopische Aufnahmen des Co-W Kompositpulvers im Cu-Schliff. Dabei ist die Verteilung von W und Co gut erkennbar. Abbildung 7 zeigt ein mit verdünnter Murakami angeätztes Pulver, die angeätzten erhabenen Phasen kennzeichnen dabei das Co_7W_6 . Es zeigt sich jedoch, abgesehen von präparativen Effekten, dass nicht alles Co bzw. Co_7W_6 vollständig überwachsen ist. Dies liegt zum Teil an dem relativ ungleichmäßigen Co-Ausgangspulver (Agglomerate, ungleichmäßige Partikelgrößenverteilung) bzw. handelt es sich bei Pulvereinbettungen um 3-dimensionale Körper, bei welchen die Sichtweise vom Anschliff abhängig ist.

Abbildung 7 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme des Co-W Kompositpulvers im Cu-Schliff: angeätzte erhabene Phasen (dunkel) = Co_7W_6

Abbildung 8: Lichtmikroskopische Aufnahme des Co-W Kompositpulvers im Cu-Schliff; hell: Co_7W_6 , dunkel: W

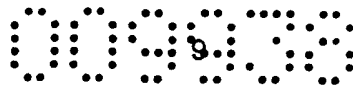
Abbildung 9: REM-Aufnahmen des Co-W Pulvers im Kupferschliff (Co_7W_6 -W)

Abbildung 10: REM-Aufnahmen des Co-W Pulvers im Kupferschliff (Co_7W_6 -W)

Die REM-Aufnahmen gemäß Abbildung 9 bis 10 mit dem 'back scattered' Detektor zeigen das Co-W Kompositpulver im Cu-Schliff. Dunkel erscheinen dabei die Bereiche der intermetallischen Phase Co_7W_6 und hell das Wolfram (schwarz = Kupfer (Einbettmittel)).

Die erhaltenen Kompositpulver zeigen in der Regel eine Dicke der Mantelschicht von 8 nm bis 15 μm .

Die Ergebnisse einer Röntgendiffraktometrie zeigen Wolfram in bcc-Form bzw. Co_7W_6 und Co in fcc-Form. Der Sauerstoffgehalt des Kompositpulvers ist < 5000 ppm. Die Korngröße des Kompositpulvers beträgt etwa 50 nm bis 50 μm bestimmt mittels Rasterelektronenmikroskopie.



Von großer Bedeutung ist es, dass trotz der Löslichkeit von Wolfram in der Kernkomponente sowie der Ausbildung von intermetallischen Phasen (z.B.: zwischen Cobalt und Wolfram) ein Kompositpulver hergestellt wird, das mit einer Mantelschicht bestimmter Dicke ummantelte Kernteilchen aufweist und die Metalle des Ausgangsstoffes A, welche nun carburiert und/oder nitriert vorliegen, von den Metallen des Ausgangsstoffes B durch eine Phasengrenze getrennt vorliegen. Gebildete Phasen zwischen Cobalt und Wolfram werden beim Nitrieren bzw. Carburieren wieder aufgelöst.

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

Um Kompositpulver zu erstellen, in deren Mantelschicht Carbide und/oder Nitride vorliegen, wird das bislang beschriebene Verfahren derart weitergeführt, dass das erhaltene bzw. bereits beschriebene Kompositpulver einer Reaktion unterzogen wird, bei der in die Mantelschicht der Teilchen des erhaltenen Kompositpulvers Kohlenstoff und/oder Stickstoff eingelagert werden. Dazu kann vorgesehen sein, dass das erhaltene Kompositpulver mit Kohlenstoff, vorzugsweise in Form von Ruß und/oder Graphit, vermischt wird und/oder in einer Atmosphäre aus H_2 und N_2 und/oder H_2/CH_4 und/oder CO und/oder CO_2 erhitzt wird, und zwar auf eine Temperatur von 800 bis 1500°C, sodass die Metalle in der Mantelschicht in die entsprechenden Verbindungen mit Kohlenstoff und/oder Stickstoff, insbesondere Nitride und/oder Carbide, umgesetzt werden, vorzugsweise in Wolframmonocarbid.

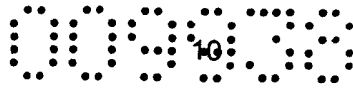
Das Vermischen des bereits vorliegenden Kompositpulvers mit Ruß bzw. Graphit kann in üblichen Misch- bzw. Mahlaggregaten erfolgen, wie z.B. Taumelmischern, Kugelmøhlen, Planetenkugelmøhlen, Attritoren bzw. Dispersern.

Nach einer entsprechenden Vermischung und insbesondere Homogenisierung des eingesetzten Kompositpulvers ist vorgesehen, dass die Carburierung und/oder Nitrierung bei einer, insbesondere konstanten, Temperatur für 10 min bis 50 h vorgenommen wird, wobei gegebenenfalls eine Aufheizrate und/oder eine Abkühlungsrate von 1 bis 500 K/min eingestellt wird. Die Atmosphäre für die Reaktion wird entsprechend der gewünschten Verbindung gewählt; entsprechend werden auch die Temperaturen eingestellt.

Das im Zuge der Reaktion erhaltene Kompositpulver umfasst Kerne bzw. Kernteilchen aus Co und/oder Fe und/oder Ni, die mit einer Mantelschicht aus W und/oder Mo überwachsen sind, welche carburiert und/oder nitriert vorliegen.

Abbildung 11 veranschaulicht schematisch ein Co-WC Kompositpulver, bestehend aus einem Co-Kern (einer Cobalt-Legierung) und einem WC-Mantel und zeigt ein Co-WC Kompositpulver, wobei mit 6 Cobalt und mit 7 Wolframcarbid bezeichnet ist.

Abbildung 12 zeigt das Röntgendiffraktogramm des Co-WC Kompositpulvers mit



den auftretenden Phasen WC und Co (fcc).

Die REM-Aufnahmen (Abbildung 13) des WC-Co Kompositpulvers zeigen, dass die Pseudomorphie zum Co-Ausgangspulver beibehalten wird.

Abbildung 14 zeigt deutlich das Co-WC Kompositpulver mit einer Kern-Mantel-Struktur (innen Cobalt außen WC).

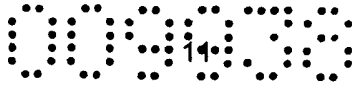
Die erfindungsgemäßen durch die Reaktion erhaltenen Kompositpulver zeigen, dass zumindest 50% der Teilchen zur Gänze mit der Carbide und/oder Nitride enthaltenden Mantelschicht überwachsen sind. Ferner liegen im Kompositpulver Co in kubisch flächenzentrierter Form und das in der Mantelschicht enthaltene WC in hexagonaler Form vor. Das Kompositpulver besitzt eine Teilchengröße von 50 nm bis 50 µm, wobei die Dicke der Mantelschicht 8 nm bis 50 µm beträgt.

Auch bei diesen Pulvern kann aufgrund des eingesetzten Ausgangskompositpulvers vorgesehen sein, dass zumindest eines der eingesetzten Metalle mit Cr und/oder V und/oder Mo und/oder Ta und /oder Nb in einem Ausmaß von 50 ppm bis 20 Gew.-% des dotierten Metalls dotiert ist.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.

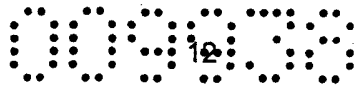
Beispiel 1:

WO₂ (0,5-2µm) wird mit Co-Metallpulver (0,5-1µm) in einem Verhältnis W:Co von 90:10 mittels Taumelmischer 40-60 min innig vermischt. Diese Mischung wird anschliessend mit Wasserstoff bei einem Temperaturprofil von 700-950 °C reduziert. Es resultiert ein Co-W Kompositpulver, in welchem Co vorwiegend als intermetallische Phase (Co₇W₆) vorliegt und zu ≥ 80 % von Wolfram überwachsen ist, die Partikelgröße liegt im Bereich von 1-2 µm mit einer W-Schichtstärke von 0,2-0,4µm. Durch Carburierung dieses Kompositpulvers mit Kohlenstoff (Ruß) entsteht ein Co-WC Kompositpulver, wobei das Cobalt zu ≥ 80 % von Wolframcarbide umgeben ist, das Kompositpulver Co-WC besitzt eine mittlere Korngröße von 1-2µm wobei die WC-Schicht 0,3-0,5µm beträgt. Das Co-WC Kompositpulver wurde anschließend 2h bzw. 24h unter Zugabe von Presshilfsmittel (Paraffin) in der Kugelmühle in Cyclohexan behandelt. Das Mahlmedium wurde danach am Rotavapor abgetrennt, das Pulver mit Hilfe eines Metallsiebes (200µm) granuliert und mit 200MPa in einer Laborpresse (250kN) verpresst zu rechteckigen Stäbchen. Die Sinterung erfolgte unter Vakuum bei 1400 °C für eine Dauer von 60 min. Die Hartmetall-Legierung zeichnet sich durch ein gleichmäßiges Gefüge (WC Anschnittsgröße ≤ 1µm) und einer Härte HV30 = 1510 aus. Abbildung 15 zeigt REM-Aufnahmen der Hartmetall-Legierung WC/9,4Co aus WC-Co Kompositpulver.



Beispiel 2:

WO_2 (0,5-2 μm) wird mit Ni-Metallpulver (2-5 μm , geringer Anteil 5-8 μm) in einem Verhältnis W:Ni von 80:20 mittels Taumelmischer 60 min innig vermischt. Diese Mischung wird anschließend mit Wasserstoff bei Temperaturen von 700-950 °C reduziert. Es resultiert ein Ni-W Compositpulver, in welchem Ni vorwiegend als intermetallische Phase vorliegt und zu $\geq 80\%$ von Wolfram überwachsen ist, die Partikelgröße liegt im Bereich von 5-7 μm mit einer W-Schichtstärke von ca. 0,8 μm . Abbildung 16 zeigt eine REM-Aufnahme des Ni-W Kompositpulvers (80W-20Ni).



Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines Kompositpulvers, wobei ein pulverförmiger Ausgangsstoff A, der zumindest einen der folgenden Stoffe umfasst:

Oxidische Verbindungen von Wolfram und/oder Molybdän und/oder Verbindungen dieser Metalle, insbesondere

WO_3 , $\text{WO}_{2.9}$, $\text{W}_{20}\text{O}_{50}$, $\text{WO}_{2.72}$, $\text{W}_{18}\text{O}_{47}$ oder andere W-Oxide,

H_2WO_4 ,

Ammoniumparawolframat (APW), Ammoniummetawolframat (AMW),

WO_2 ,

MoO_3 , $\text{MoO}_{2.92}$, $\text{Mo}_{13}\text{O}_{38}$, Mo_4O_{11} oder andere Mo-Oxide,

H_2MoO_4 ($\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$),

$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, Ammoniumdimolybdat ADM $((\text{NH}_4)_2 \cdot 2\text{MoO}_3)$, $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 6\text{MoO}_3$,

MoO_2 ,

mit einem pulverförmigen Ausgangsstoff B, der zumindest einen der folgenden Stoffe umfasst:

Co und/oder Fe und/oder Ni und/oder Legierungen und/oder Verbindungen dieser Metalle, insbesondere

CoO , Co_3O_4 , Co_2O_3 , CoO_2 , Co-Hydroxide ($\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, CoOOH , CoWO_4 ,

Co_7W_6 , Co_3W

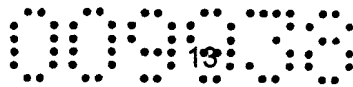
FeW , Fe_2W , Fe_3W_2 , Fe_7W_6 , NiW , NiW_2 , Ni_4W , Oxide, Hydroxide und/oder Wolframate von Co und/oder Fe und/oder Ni und/oder Salze, insbesondere Acetate oder Oxalate, von Co und/oder Fe und/oder Ni,

und/oder Metall-Wolframoxidbronzen ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$)

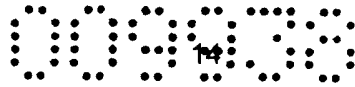
insbesondere homogen, vermischt wird,

dass in der Mischung ein Elementverhältnis des im Ausgangsstoff A enthaltenen Wolframs und/oder Molybdäns zu dem im Ausgangsstoff B enthaltenen Co und/oder Ni und/oder Fe im Verhältnis von 99:1 bis 50:50 (A : B) vorzugsweise 99:1 bis 70:30 (A : B) eingestellt wird

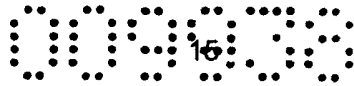
und dass das Pulvergemisch einem zumindest einstufigen Reduktionsvorgang unterworfen wird und in dessen Verlauf die im Ausgangsstoff B enthaltenen Metalle, nämlich Co und/oder Fe und/oder Ni, und/oder, insbesondere stöchiometrische, Verbindungen und/oder intermetallischen Phasen dieser Metalle zumindest teilweise mit einer Schicht der Metalle des Ausgangsstoffes A, nämlich W und/oder Mo, und/oder, insbesondere stöchiometrische, Verbindungen und/oder intermetallische Phasen dieser Metalle, überwachsen werden.



2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Reduktionsvorgang in einer Wasserstoffatmosphäre oder in einer Atmosphäre aus Mischungen aus einem reduzierenden Gas (v.a. Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Methan) und zumindest einem Inertgas erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Dauer des Reduktionsvorganges auf 10 min bis 100 h eingestellt wird und/oder dass der Reduktionsvorgang bei einer Temperatur von 200 bis 1200°C vorgenommen wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilchengröße des Ausgangsstoffes A 50 nm bis 200 µm, vorzugsweise 80 nm bis 50 µm, und die Teilchengröße des Ausgangsstoffes B 10 nm bis 50 µm, vorzugsweise 30 nm bis 5 µm, betragen.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die beim Ausgangsstoff A vorliegenden Metalle, W und/oder Mo und/oder Legierungen und/oder Verbindungen, insbesondere Metalloxide, dieser Metalle mit Cr und/oder V und/oder Mo und/oder Ta und/oder Nb in einem Ausmaß von 50 ppm bis 20 Gew.-% (im Pulver) des(r) im Ausgangsstoff A eingesetzten Metalle(s) dotiert sind.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die in den Stoffen des Ausgangsstoffes B vorgesehenen Metalle Co, Fe und/oder Ni und/oder Legierungen und/oder Verbindungen dieser Metalle mit Cr und/oder V und/oder Mo und/oder Ta und /oder Nb in einem Ausmaß von 50 ppm bis 20 Gew.-% (im Pulver) des(r) im Ausgangsstoff B eingesetzten Metalle(s) dotiert sind.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die dotierten Metalle bzw. die dotierten Metallverbindungen in Form von Reinmetallen, Oxiden, Nitraten, Acetaten, Formeaten, Oxalaten, flüssigen Salzlösungen und/oder festen Pulvern bzw. festen Salzen, insbesondere in Form von Wolframaten und/oder Molybdaten, Wolframoxidbronzen und/oder Molybdänoxidbronzen, vorliegen.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Ausgangsstoffe A und B trocken oder feucht über eine Zeitdauer von 1 bis 300 h, vorzugsweise 1 bis 50 h, insbesondere homogen, vermischt werden.



9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass bei einem einstufigen Reduktionsvorgang eine, insbesondere konstante, Temperatur von 500 bis 1200°C, vorzugsweise 650 bis 1050°C, bei einer Verweilzeit von 10 min bis 100 h, eingestellt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass bei einem zweistufigen Reduktionsvorgang mit einem Temperaturprofil für die erste Reduktionsstufe eine, insbesondere konstante, Temperatur zwischen 200 und 700°C für eine Verweilzeit von 10 min bis 100 h eingestellt wird, und dass in der zweiten Reduktionsstufe eine, insbesondere konstante, Temperatur zwischen 600 und 1200°C für eine Verweilzeit von 10 min bis 100 h eingestellt wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass bei einem dreistufigen Reduktionsvorgang in der ersten Reduktionsstufe eine, insbesondere konstante, Temperatur von 200 bis 500°C für eine Verweilzeit von 10 min bis 100 h eingestellt wird, dass in der zweiten Reduktionsstufe eine, insbesondere konstante, Temperatur von 450 bis 700°C für eine Verweilzeit von 10 min bis 100 h eingestellt wird und dass in der dritten Reduktionsstufe eine, insbesondere konstante, Temperatur zwischen 650 bis 1200°C für eine Verweilzeit von 10 min bis 100 h eingestellt wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass eine Aufheizgeschwindigkeit und/oder eine Abkühlungsgeschwindigkeit zwischen 1 bis 500 K/min eingestellt wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass während des Reduktionsvorgangs eine Schütthöhe der vermischten, pulverförmig vorliegenden Ausgangsstoffe von maximal 100 mm nicht überschritten wird.
14. Kompositpulver, hergestellt nach einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 13.
15. Kompositpulver, insbesondere hergestellt nach einem Verfahren der Ansprüche 1 bis 13, umfassend Kernteilchen aus Co, Fe und/oder Ni und/oder deren Verbindungen, insbesondere stöchiometrische Verbindungen und/oder intermetallische Phasen, welche zumindest teilweise mit einer Mantelschicht aus W und/oder Mo und/oder Verbindungen



dieser Metalle, insbesondere stöchiometrischen Verbindungen und/oder intermetallischen Phasen, überwachsen sind.

16. Kompositpulver nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest 50 % der Teilchen des Kompositpulvers zur Gänze mit der Mantelschicht überwachsen sind.

17. Kompositpulver nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilchen des Kompositpulvers eine Größe von 50 nm bis 50 µm besitzen.

18. Kompositpulver nach einem der Ansprüche 14 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass für den mittleren Radius R1 der Teilchen des Kompositpulvers gilt

$$0,6 X < R_1 < 1,2 X$$

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

wobei V_A dem Volumen der Metalle des Ausgangsstoffes A,

V_B dem Volumen der Metalle des Ausgangsstoffes B und

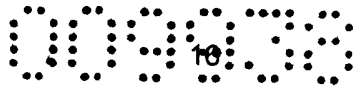
R_2 dem mittleren Radius der Teilchen des Ausgangsstoffes B bzw. der Kernteilchen entspricht.

19. Kompositpulver nach einem der Ansprüche 14 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass in einem mit W und Co gebildeten Kompositpulver Co als Kernteilchen oder im Übergangsbereich vom Kernteilchen zur Mantelschicht eine intermetallische Phase von Co mit W, insbesondere in der Form Co_7W_6 , vorliegt.

20. Kompositpulver nach einem der Ansprüche 14 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der Mantelschicht 8 nm bis 50 µm beträgt.

21. Kompositpulver nach einem der Ansprüche 14 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass im metallischen Kompositpulver Wolfram in kubisch raumzentrierter Form und Cobalt in kubisch flächenzentrierter Form bzw. als intermetallische Phase (z.B.: Co_7W_6) vorliegt.

22. Verfahren zur Herstellung eines mit C und/oder N dotierten bzw. diese Elemente enthaltenden Kompositpulvers, bei dem die Carbide und/oder Nitride in einer ein Kernteilchen umschließenden Mantelschicht enthalten sind, dadurch gekennzeichnet, dass anschließend an die Verfahrensschritte gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13 das



auf diese Weise erhaltene Kompositpulver einer Reaktion unterzogen wird, bei der in die Mantelschicht der Teilchen des erhaltenen Kompositpulvers C und/oder N eingelagert werden.

23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass das erhaltene Kompositpulver mit Kohlenstoff, vorzugsweise in Form von Ruß und/oder Graphit, vermischt wird und/oder das erhaltene Kompositpulver einer Atmosphäre aus H_2 und H_2/CH_4 und/oder CO und/oder CO_2 und/oder N_2 ausgesetzt wird und dass bei einer Temperatur von 800 bis $1500^\circ C$ die Metalle in der Mantelschicht in die entsprechenden Verbindungen mit Kohlenstoff und/oder Stickstoff, insbesondere in Carbide und/oder Nitride und/oder Carbonitride, umgesetzt werden.

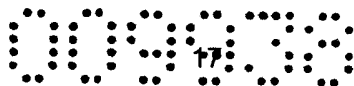
24. Verfahren nach einem der Ansprüche 22 oder 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Carburierung und/oder Nitrierung bei einer, insbesondere konstanten, Temperatur für 10 min bis 50 h vorgenommen wird.

25. Verfahren nach einem der Ansprüche 22 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass eine Aufheizrate und gegebenenfalls eine Abkühlungsrate von 2 bis 500 K/min eingestellt wird.

26. Verfahren nach einem der Ansprüche 22 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Carburierung und/oder Nitrierung eine Pulverschütthöhe von 200 mm nicht überschritten wird.

27. Kompositpulver, insbesondere hergestellt nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 22 bis 26, insbesondere unter Einsatz eines Ausgangs-Kompositpulvers nach einem der Ansprüche 14 bis 21.

28. Kompositpulver, insbesondere hergestellt nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 22 bis 26, umfassend Kernteilchen aus Co und/oder Fe und/oder Ni und/oder Verbindungen dieser Metalle, welche Kernteilchen mit einer Mantelschicht aus W und/oder Mo und/oder Verbindungen dieser Metalle zumindest teilweise überwachsen enthält, in welcher Mantelschicht N und/oder C eingelagert oder in Form von Carbiden und/oder Nitriden und/oder Carbonitride enthalten sind.



29. Kompositpulver nach Anspruch 27 oder 28, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest 50% der Teilchen zur Gänze mit der Carbide und/oder Nitride enthaltenden Mantelschicht überwachsen sind.

30. Kompositpulver nach einem der Ansprüche 27 bis 29, dadurch gekennzeichnet, dass im Kompositpulver Kobalt in kubisch flächenzentrierter Form mit gelösten Anteilen von C und W und das in der Mantelschicht enthaltene WC in hexagonaler Form vorliegt.

31. Kompositpulver nach einem der Ansprüche 27 bis 30, dadurch gekennzeichnet, dass für den mittleren Radius R_1 der Teilchen des Kompositpulvers gilt

$$0,6 X < R_1 < 1,2 X$$

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

wobei V_A dem Volumen der Metalle des Ausgangsstoffes A,

V_B dem Volumen der Metalle des Ausgangsstoffes B und

R_2 dem mittleren Radius der Teilchen des Ausgangsstoffes B bzw. der Kernteilchen entspricht.

32. Kompositpulver nach einem der Ansprüche 27 bis 31, dadurch gekennzeichnet, dass das Kompositpulver eine Teilchengröße von 50 nm bis 50 μm besitzt.

33. Kompositpulver nach einem der Ansprüche 27 bis 32, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der Mantelschicht 8 nm bis 50 μm beträgt.

34. Kompositpulver nach einem der Ansprüche 27 bis 33, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest eines der im Kompositpulver enthaltenen Metalle oder eine der Metallverbindungen mit Cr und/oder V und/oder Mo und/oder Ta und/oder Nb in einem Ausmaß von 50 ppm bis 2 Gew.-% des eingesetzten Metalls bezogen auf das Kompositpulver dotiert ist.

Wien, am 15. September 2006

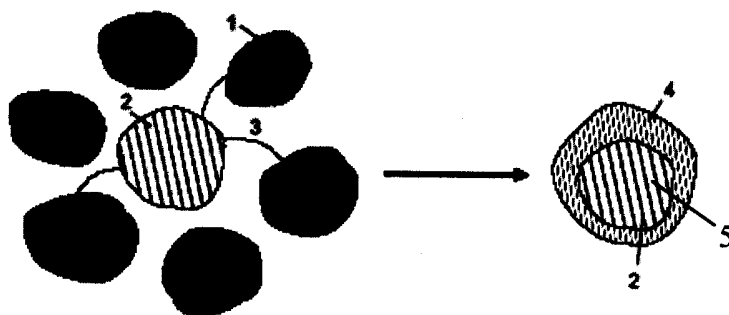


Fig. 1

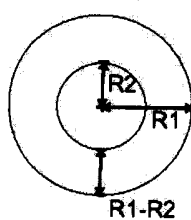


Fig. 2

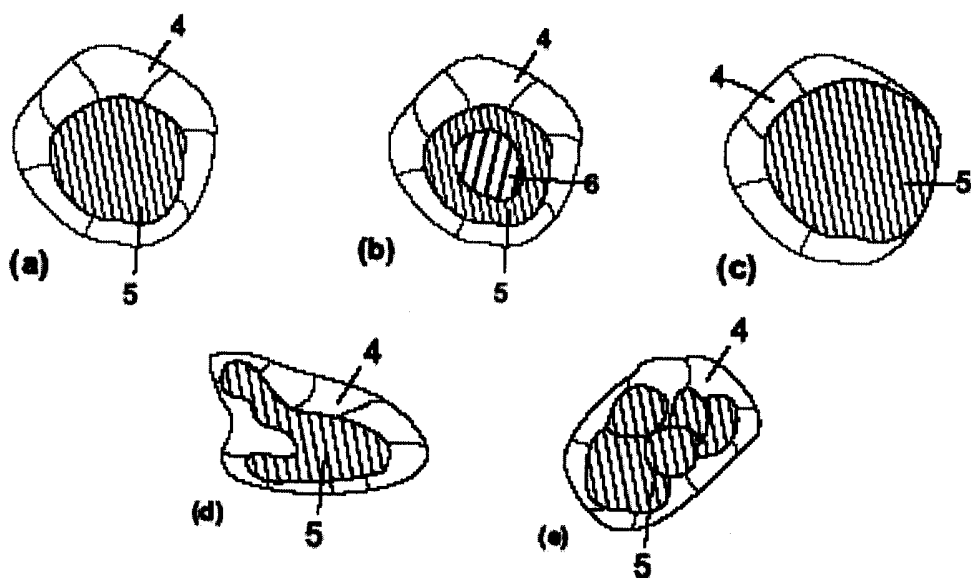


Fig. 3



Fig. 4

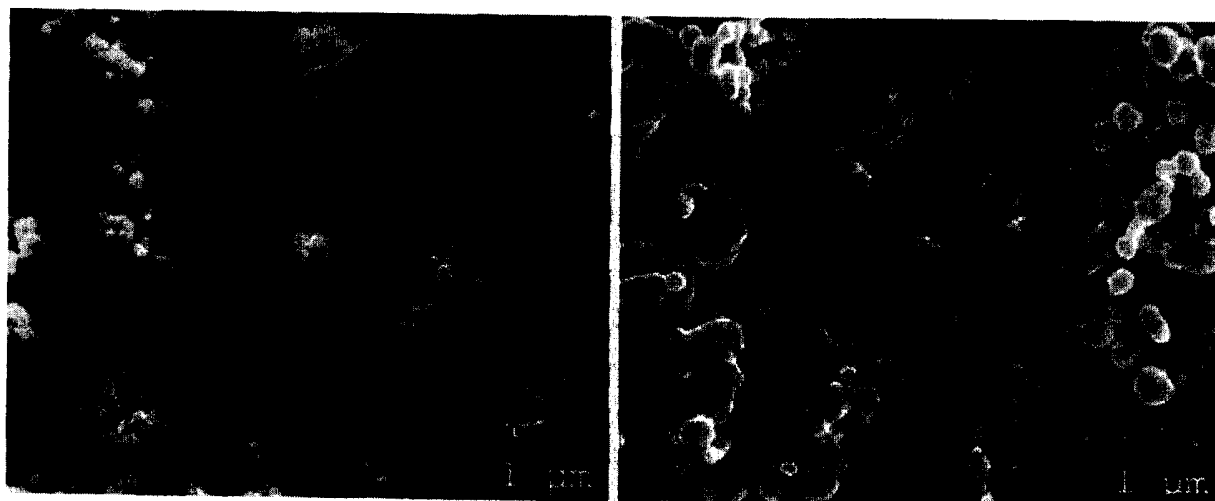


Fig. 5

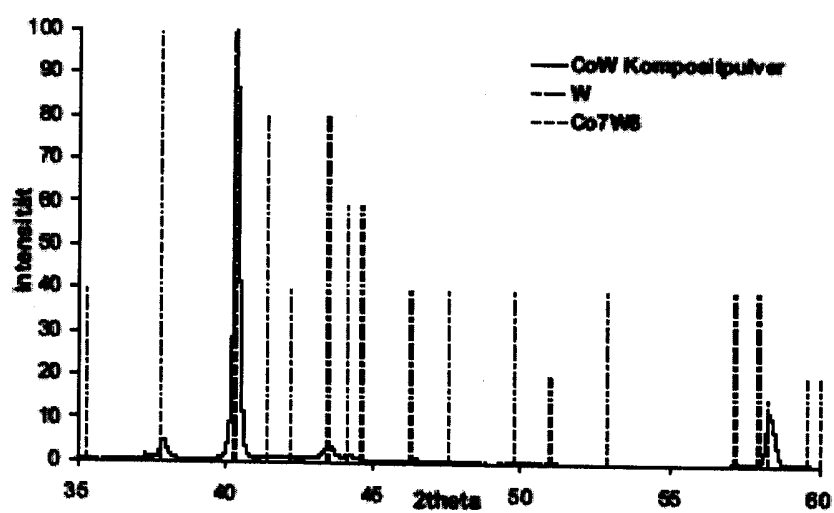


Fig. 6

009938

14

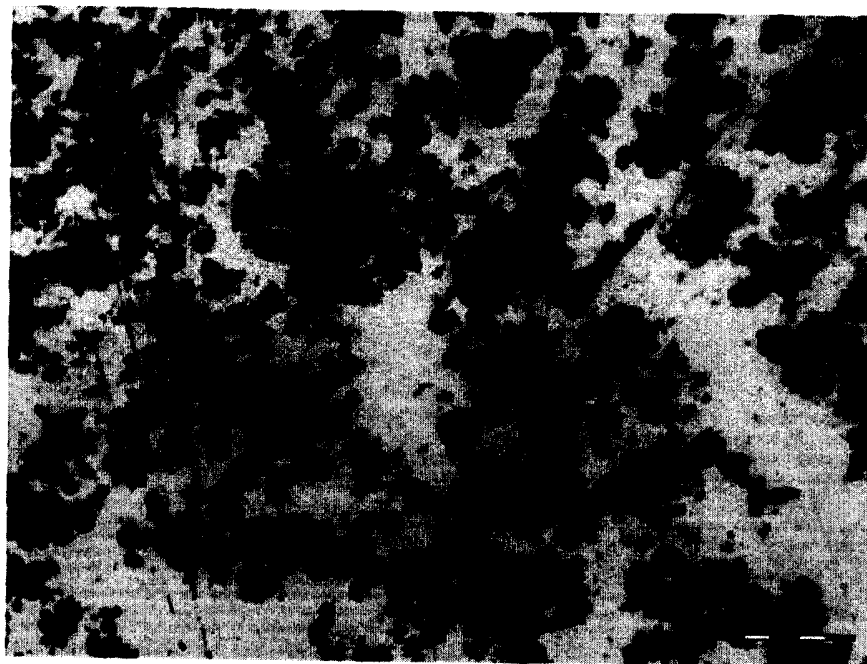


Fig. 7

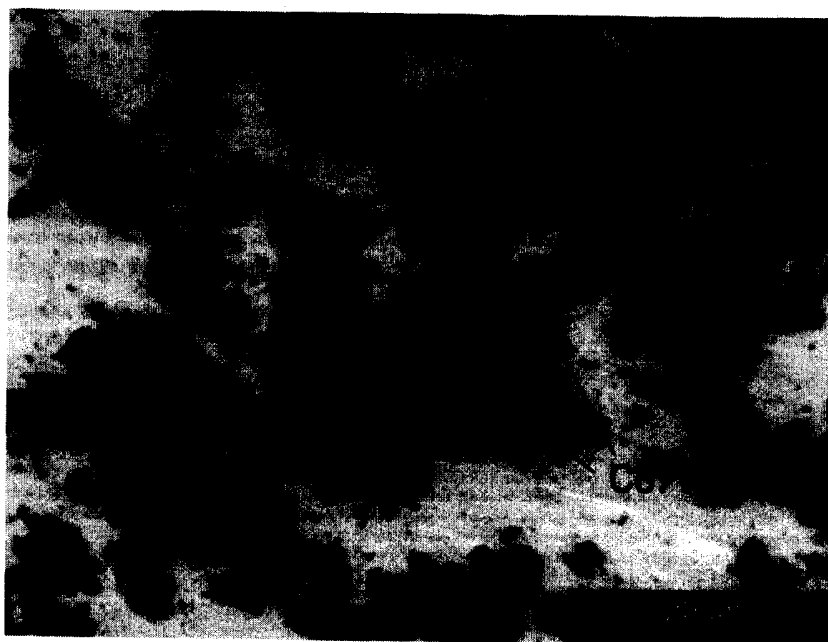


Fig. 8

009938

24

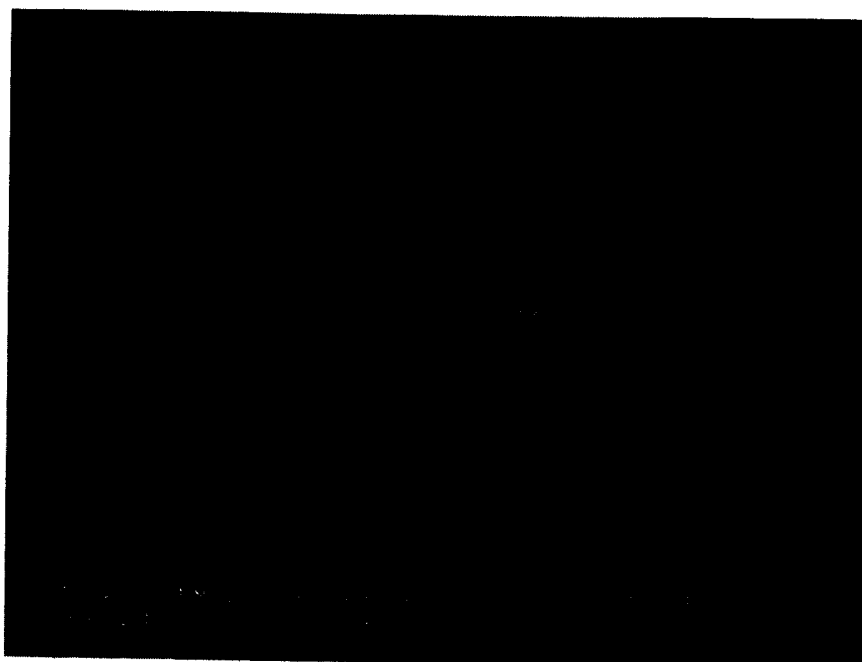


Fig. 9

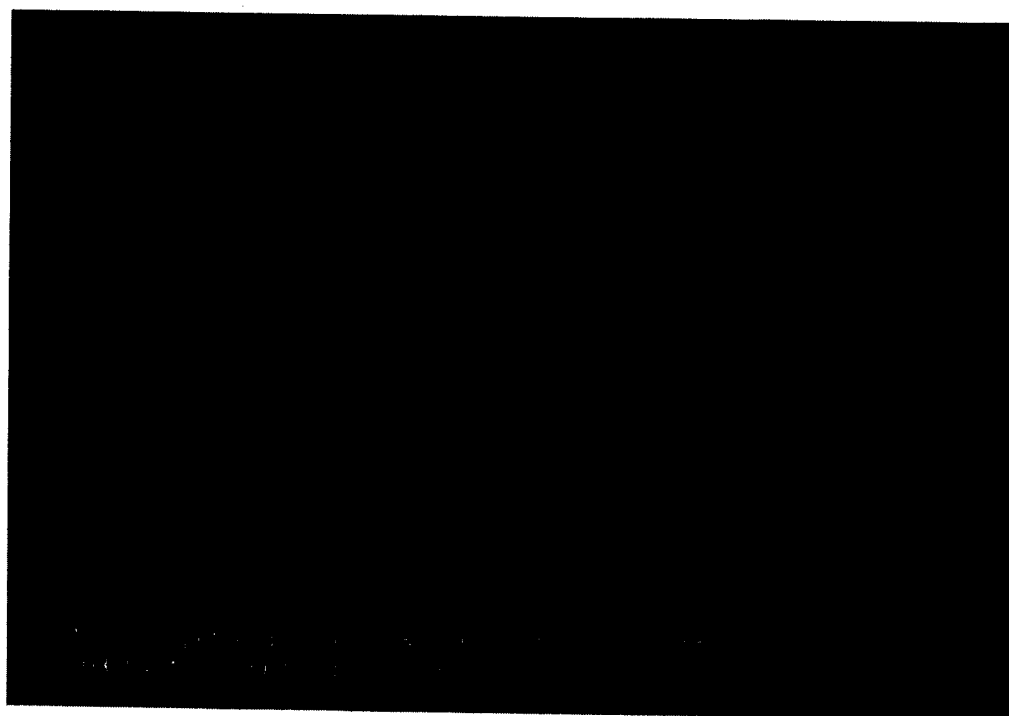


Fig. 10

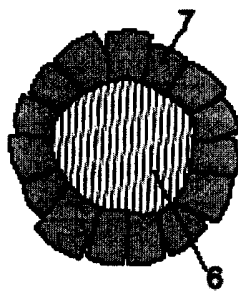


Fig. 11

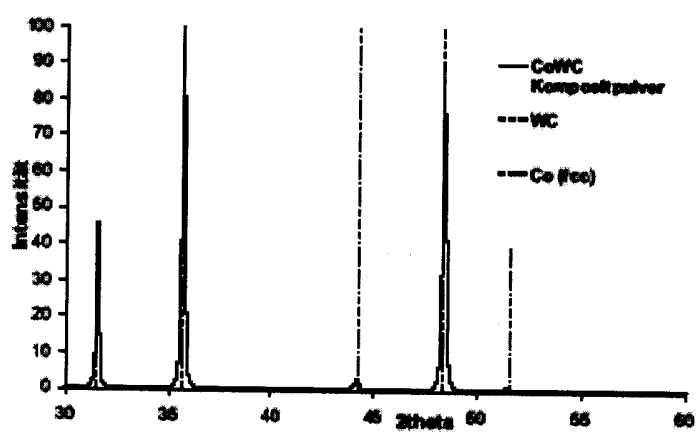


Fig. 12

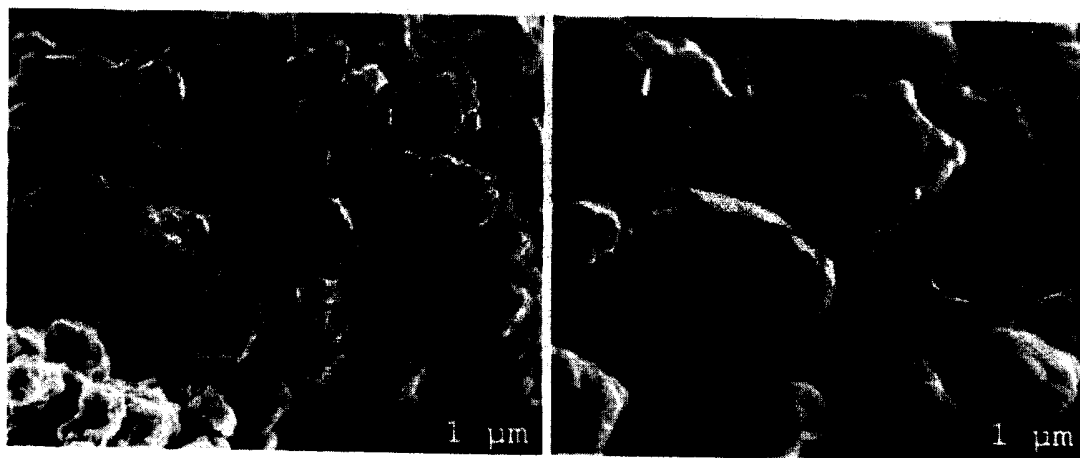


Fig. 13



Fig. 14

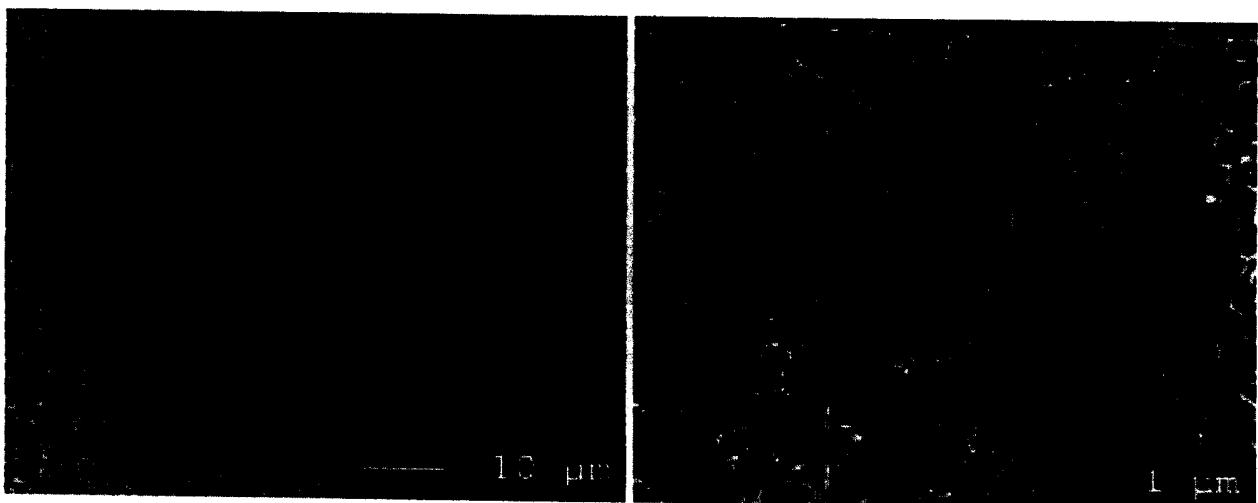


Fig. 15

000000

24

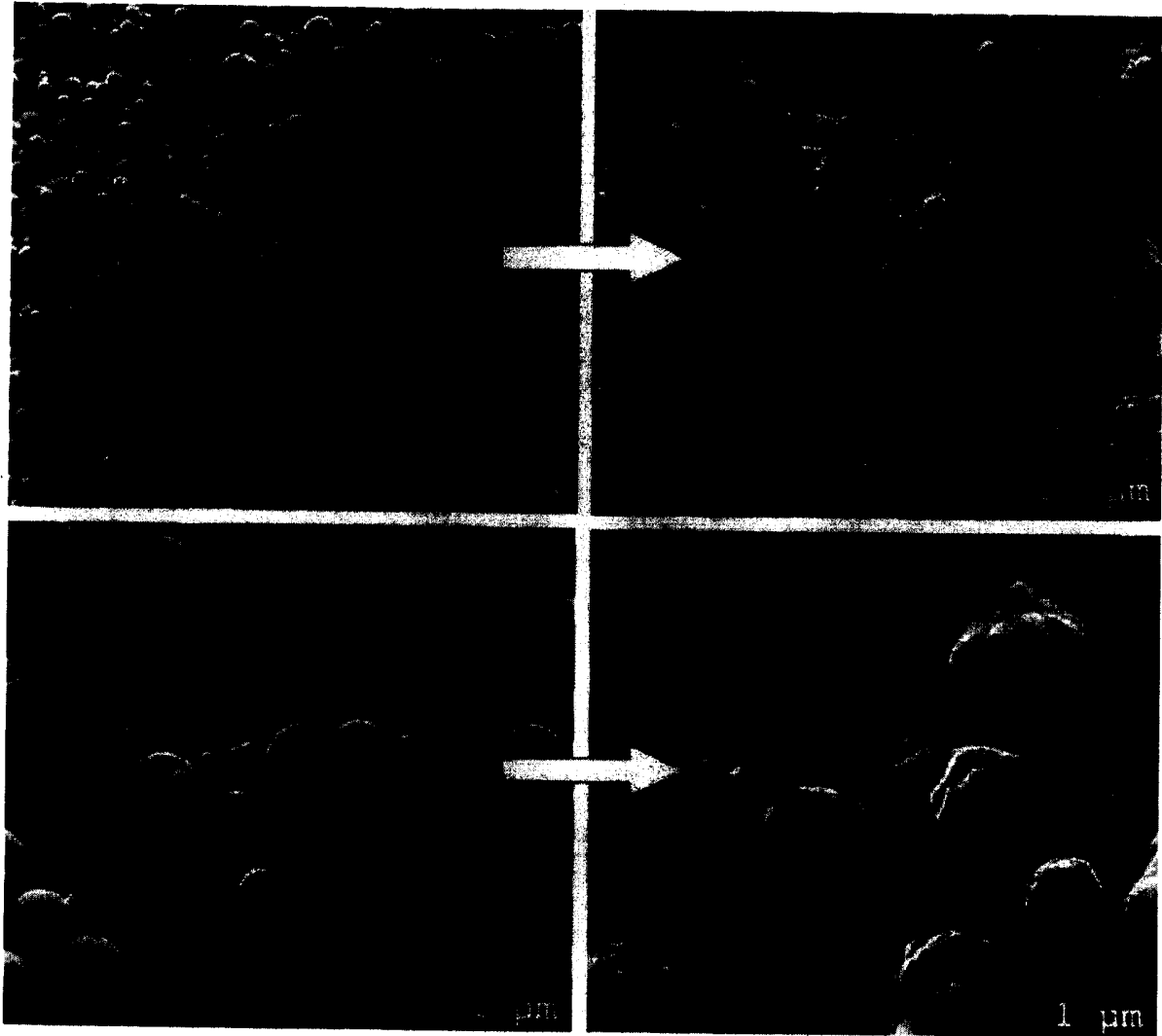


Fig. 16

re: **Österreichische Patentanmeldung A 1549/2006**
Wolfram Bergbau- und Hütten-GmbH Nfg. KG

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines Kompositpulvers, wobei ein pulverförmiger Ausgangsstoff A, der zumindest einen der folgenden Stoffe umfasst:

Oxidische Verbindungen von Wolfram und/oder Molybdän und/oder andere Verbindungen und/oder Legierungen dieser Metalle, insbesondere

WO_3 , $\text{WO}_{2.9}$, $\text{W}_{20}\text{O}_{50}$, $\text{WO}_{2.72}$, $\text{W}_{18}\text{O}_{47}$ oder andere W-Oxide,

H_2WO_4 ,

Ammoniumparawolframat (APW), Ammoniummetawolframat (AMW),

WO_2 ,

MoO_3 , $\text{MoO}_{2.92}$, $\text{Mo}_{13}\text{O}_{38}$, Mo_4O_{11} oder andere Mo-Oxide,

H_2MoO_4 ($\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$),

$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, Ammoniumdimolybdat ADM $((\text{NH}_4)_2 \cdot 2\text{MoO}_3)$, $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 6\text{MoO}_3$,

MoO_2 ,

mit einem pulverförmigen Ausgangsstoff B, der zumindest einen der folgenden Stoffe umfasst:

Co und/oder Fe und/oder Ni und/oder Legierungen und/oder Verbindungen dieser Metalle, insbesondere

CoO , Co_3O_4 , Co_2O_3 , CoO_2 , Co-Hydroxide, $\text{Co}(\text{OH})_2$, CoOOH , CoWO_4 ,

Co_7W_6 , Co_3W

FeW , Fe_2W , Fe_3W_2 , Fe_7W_6 , NiW , NiW_2 , Ni_4W , Oxide, Hydroxide und/oder Wolframate von Co und/oder Fe und/oder Ni und/oder Salze, insbesondere Acetate oder Oxalate, von Co und/oder Fe und/oder Ni,

und/oder Metall-Wolframoxidbronzen ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$)

insbesondere homogen, vermischt wird,

dass in der Mischung ein Elementverhältnis des im Ausgangsstoff A enthaltenen Wolframs und/oder Molybdäns zu dem im Ausgangsstoff B enthaltenen Co und/oder Ni und/oder Fe im Verhältnis von 99:1 bis 50:50 (A : B) vorzugsweise 99:1 bis 70:30 (A : B) eingestellt wird

und dass das Pulvergemisch einem zumindest einstufigen Reduktionsvorgang unterworfen wird und in dessen Verlauf die im Ausgangsstoff B enthaltenen Metalle, nämlich Co und/oder Fe und/oder Ni, und/oder, insbesondere stöchiometrische, Verbindungen und/oder intermetallischen Phasen dieser Metalle zumindest teilweise mit einer Schicht der Metalle des Ausgangsstoffes A, nämlich W und/oder Mo, und/oder,

NACHGEREICHT

insbesondere stöchiometrische, Verbindungen und/oder intermetallische Phasen dieser Metalle, überwachsen werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Reduktionsvorgang in einer Wasserstoffatmosphäre oder in einer Atmosphäre aus Mischungen aus einem reduzierenden Gas (v.a. Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Methan) und zumindest einem Inertgas erfolgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Dauer des Reduktionsvorganges auf 10 min bis 100 h eingestellt wird und/oder dass der Reduktionsvorgang bei einer Temperatur von 200 bis 1200°C vorgenommen wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilchengröße des Ausgangsstoffes A 50 nm bis 200 µm, vorzugsweise 80 nm bis 50 µm, und die Teilchengröße des Ausgangsstoffes B 10 nm bis 50 µm, vorzugsweise 30 nm bis 5 µm, betragen.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die beim Ausgangsstoff A vorliegenden Metalle, W und/oder Mo und/oder Legierungen und/oder Verbindungen, insbesondere Metalloxide, dieser Metalle mit Cr und/oder V und/oder Mo und/oder Ta und/oder Nb in einem Ausmaß von 50 ppm bis 20 Gew.-% (im Pulver) des(r) im Ausgangsstoff A eingesetzten Metalle(s) dotiert sind.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die in den Stoffen des Ausgangsstoffes B vorgesehenen Metalle Co, Fe und/oder Ni und/oder Legierungen und/oder Verbindungen dieser Metalle mit Cr und/oder V und/oder Mo und/oder Ta und /oder Nb in einem Ausmaß von 50 ppm bis 20 Gew.-% (im Pulver) des(r) im Ausgangsstoff B eingesetzten Metalle(s) dotiert sind.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die dotierten Metalle bzw. die dotierten Metallverbindungen in Form von Reinmetallen, Oxiden, Nitraten, Acetaten, Formeaten, Oxalaten, flüssigen Salzlösungen und/oder festen Pulvern bzw. festen Salzen, insbesondere in Form von Wolframaten und/oder Molybdaten, Wolframoxidbronzen und/oder Molybdänoxidbronzen, vorliegen.

NACHGEREICHT

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Ausgangsstoffe A und B trocken oder feucht über eine Zeitdauer von 1 bis 300 h, vorzugsweise 1 bis 50 h, insbesondere homogen, vermischt werden.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass bei einem einstufigen Reduktionsvorgang eine, insbesondere konstante, Temperatur von 500 bis 1200°C, vorzugsweise 650 bis 1050°C, bei einer Verweilzeit von 10 min bis 100 h, eingestellt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass bei einem zweistufigen Reduktionsvorgang mit einem Temperaturprofil für die erste Reduktionsstufe eine, insbesondere konstante, Temperatur zwischen 200 und 700°C für eine Verweilzeit von 10 min bis 100 h eingestellt wird, und dass in der zweiten Reduktionsstufe eine, insbesondere konstante, Temperatur zwischen 600 und 1200°C für eine Verweilzeit von 10 min bis 100 h eingestellt wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass bei einem dreistufigen Reduktionsvorgang in der ersten Reduktionsstufe eine, insbesondere konstante, Temperatur von 200 bis 500°C für eine Verweilzeit von 10 min bis 100 h eingestellt wird, dass in der zweiten Reduktionsstufe eine, insbesondere konstante, Temperatur von 450 bis 700°C für eine Verweilzeit von 10 min bis 100 h eingestellt wird und dass in der dritten Reduktionsstufe eine, insbesondere konstante, Temperatur zwischen 650 bis 1200°C für eine Verweilzeit von 10 min bis 100 h eingestellt wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass eine Aufheizgeschwindigkeit und/oder eine Abkühlungsgeschwindigkeit zwischen 1 bis 500 K/min eingestellt wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass während des Reduktionsvorgangs eine Schütthöhe der vermischten, pulverförmig vorliegenden Ausgangsstoffe von maximal 100 mm nicht überschritten wird.
14. Kompositpulver, hergestellt nach einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 13.

NACHGEREICHT

15. Kompositpulver, insbesondere hergestellt nach einem Verfahren der Ansprüche 1 bis 13, umfassend Kernteilchen aus Co, Fe und/oder Ni und/oder deren Verbindungen, insbesondere stöchiometrische Verbindungen und/oder intermetallische Phasen, welche zumindest teilweise mit einer Mantelschicht aus W und/oder Mo und/oder Verbindungen dieser Metalle, insbesondere stöchiometrischen Verbindungen und/oder intermetallischen Phasen, überwachsen sind.

16. Kompositpulver nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest 50 % der Teilchen des Kompositpulvers zur Gänze mit der Mantelschicht überwachsen sind.

17. Kompositpulver nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilchen des Kompositpulvers eine Größe von 50 nm bis 50 µm besitzen.

18. Kompositpulver nach einem der Ansprüche 14 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass für den mittleren Radius R1 der Teilchen des Kompositpulvers gilt

$$0,6 \cdot X < R_1 < 1,2 \cdot X$$

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

wobei V_A dem Volumen der Metalle des Ausgangsstoffes A,

V_B dem Volumen der Metalle des Ausgangsstoffes B und

R_2 dem mittleren Radius der Teilchen des Ausgangsstoffes B bzw. der Kernteilchen entspricht.

19. Kompositpulver nach einem der Ansprüche 14 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass in einem mit W und Co gebildeten Kompositpulver Co als Kernteilchen oder im Übergangsbereich vom Kernteilchen zur Mantelschicht eine intermetallische Phase von Co mit W, insbesondere in der Form Co_7W_6 , vorliegt.

20. Kompositpulver nach einem der Ansprüche 14 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der Mantelschicht 8 nm bis 50 µm beträgt.

21. Kompositpulver nach einem der Ansprüche 14 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass im metallischen Kompositpulver Wolfram in kubisch raumzentrierter Form und Cobalt in kubisch flächenzentrierter Form bzw. als intermetallische Phase (z.B.: Co_7W_6) vorliegt.

NACHGEREICHT

22. Verfahren zur Herstellung eines mit C und/oder N dotierten bzw. diese Elemente enthaltenden Kompositpulvers, bei dem die Carbide und/oder Nitride in einer ein Kernteilchen umschließenden Mantelschicht enthalten sind, dadurch gekennzeichnet, dass anschließend an die Verfahrensschritte gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13 das auf diese Weise erhaltene Kompositpulver einer Reaktion unterzogen wird, bei der in die Mantelschicht der Teilchen des erhaltenen Kompositpulvers C und/oder N eingelagert werden.

23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass das erhaltene Kompositpulver mit Kohlenstoff, vorzugsweise in Form von Ruß und/oder Graphit, vermischt wird und/oder das erhaltene Kompositpulver einer Atmosphäre aus H_2 und H_2/CH_4 und/oder CO und/oder CO_2 und/oder N_2 ausgesetzt wird und dass bei einer Temperatur von 800 bis 1500°C die Metalle in der Mantelschicht in die entsprechenden Verbindungen mit Kohlenstoff und/oder Stickstoff, insbesondere in Carbide und/oder Nitride und/oder Carbonitride, umgesetzt werden.

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 22 oder 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Carburierung und/oder Nitrierung bei einer, insbesondere konstanten, Temperatur für 10 min bis 50 h vorgenommen wird.

25. Verfahren nach einem der Ansprüche 22 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass eine Aufheizrate und gegebenenfalls eine Abkühlungsrate von 2 bis 500 K/min eingestellt wird.

26. Verfahren nach einem der Ansprüche 22 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Carburierung und/oder Nitrierung eine Pulverschütthöhe von 200 mm nicht überschritten wird.

27. Kompositpulver, insbesondere hergestellt nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 22 bis 26, insbesondere unter Einsatz eines Ausgangs-Kompositpulvers nach einem der Ansprüche 14 bis 21.

28. Kompositpulver, insbesondere hergestellt nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 22 bis 26, umfassend Kernteilchen aus Co und/oder Fe und/oder Ni und/oder Verbindungen dieser Metalle, welche Kernteilchen mit einer Mantelschicht aus W und/oder Mo und/oder Verbindungen dieser Metalle zumindest teilweise überwachsen

enthält, in welcher Mantelschicht N und/oder C eingelagert oder in Form von Carbiden und/oder Nitriden und/oder Carbonitride enthalten sind.

29. Kompositpulver nach Anspruch 27 oder 28, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest 50% der Teilchen zur Gänze mit der Carbide und/oder Nitride enthaltenden Mantelschicht überwachsen sind.

30. Kompositpulver nach einem der Ansprüche 27 bis 29, dadurch gekennzeichnet, dass im Kompositpulver Kobalt in kubisch flächenzentrierter Form mit gelösten Anteilen von C und W und das in der Mantelschicht enthaltene WC in hexagonaler Form vorliegt.

31. Kompositpulver nach einem der Ansprüche 27 bis 30, dadurch gekennzeichnet, dass für den mittleren Radius R_1 der Teilchen des Kompositpulvers gilt
 $0,6 X < R_1 < 1,2 X$

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

wobei V_A dem Volumen der Metalle des Ausgangsstoffes A,

V_B dem Volumen der Metalle des Ausgangsstoffes B und

R_2 dem mittleren Radius der Teilchen des Ausgangsstoffes B bzw. der Kernteilchen entspricht.

32. Kompositpulver nach einem der Ansprüche 27 bis 31, dadurch gekennzeichnet, dass das Kompositpulver eine Teilchengröße von 50 nm bis 50 µm besitzt.

33. Kompositpulver nach einem der Ansprüche 27 bis 32, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der Mantelschicht 8 nm bis 50 µm beträgt.

34. Kompositpulver nach einem der Ansprüche 27 bis 33, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest eines der im Kompositpulver enthaltenen Metalle oder eine der Metallverbindungen mit Cr und/oder V und/oder Mo und/oder Ta und/oder Nb in einem Ausmaß von 50 ppm bis 2 Gew.-% des eingesetzten Metalls bezogen auf das Kompositpulver dotiert ist.

Wien, am 25. Juni 2007

NACHGEREICHT

Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß IPC ⁸ : C22C 1/05 (2006.01); C22C 27/04 (2006.01); C22C 19/00 (2006.01); C22B 5/00 (2006.01); C22C 29/00 (2006.01)		
Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß ECLA: C22C 1/05 , C22C 27/04 , C22C 19/00 , C22B 5/00 , C22C 29/00		
Recherchierter Prüfstoff (Klassifikation): C22C , C22B		
Konsultierte Online-Datenbank: WPI , EPODOC , X-FULL		
Dieser Recherchenbericht wurde zu den am 15. September 2006 eingereichten Ansprüchen 1-34 erstellt.		
Kategorie ⁷⁾	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
A	WO 2006/069614 A2 (UMICORE) 6. Juli 2006 (06.07.2006) <i>Abstract; Beschreibung, Seite 3, Zeilen 17 - 23; Ansprüche 1 - 8</i> --	5,6,14-17,34
A	US 2003/0205108 A1 (LEE Seong et al.) 6. November 2003 (06.11.2003) <i>Abstract; Hintergrund, Seite 1, [0002]; Zusammenfassung, Seite 1, [0009], [0012]; Ansprüche 1, 2, 5</i> --	1,2
A	US 2003/0124016 A1 (KIM Byoung Kee) 3. Juli 2003 (03.07.2003) <i>Abstract; Hintergrund, Seite 1, [0002]; Zusammenfassung, Seite 1, [0006] - [0011]; Ansprüche 1, 4, 5, 7</i> --	1,2
A	US 2003/0097907 A1 (CARROLL Daniel F. et al.) 29. Mai 2003 (29.05.2003) <i>Abstract; Hintergrund, Seite 1, [0001], [0005]; Beschreibung, Seiten 2 - 3, [0034], [0035], [0044]; Ansprüche 1 - 3, 8, 9, 24</i> --	1,2
A	EP 1696042 A2 (HONDA GIKEN KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 12. Dezember 2001 (12.12.2001) <i>Abstract; Offenbarung, Seite 2, [0008]; Bevorzugte Ausführungsform, Seiten 3 - 5, [0015] - [0048]; Ansprüche 1 - 4</i> --	1,5,6,22,28,34
Datum der Beendigung der Recherche: 26. Februar 2007		☒ Fortsetzung siehe Folgeblatt Prüfer(in): Dr. AIGNER
⁷⁾ Kategorien der angeführten Dokumente: X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung : der Anmel- gegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden. Y Veröffentlichung von Bedeutung : der Anmel- gegenstand kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist. A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert. P Dokument, das von Bedeutung ist (Kategorien X oder Y), jedoch nach dem Prioritätstag der Anmeldung veröffentlicht wurde. E Dokument, das von besonderer Bedeutung ist (Kategorie X), aus dem ein älteres Recht hervorgehen könnte (früheres Anmeldedatum, jedoch nachveröffentlicht, Schutz ist in Österreich möglich, würde Neuheit in Frage stellen). & Veröffentlichung, die Mitglied der selben Patentfamilie ist.		

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
A	US 6293989 B1 (KIM Byoung KEE et al.) 25. September 2001 (25.09.2001) <i>Abstract; Zusammenfassung, Spalte 2, Zeilen 19 - 67, Spalte 3, Zeilen 1 - 13; Detaillierte Beschreibung, Spalte 3, Zeilen 46 - 49, Spalte 4, Zeilen 25 - 32; Ansprüche 1, 2</i>	1-3,7,22,23
A	-- EP 1138420 A2 (OSRAM SYLVANIA INC.) 29. März 2001 (29.03.2001) <i>Abstract; Zusammenfassung, Seiten 2 - 3, [0006] - [0012]; Bevorzugte Ausführungsformen, Seite 7, [0044] - [0046], Ansprüche 1, 18</i>	1,2
A	-- EP 0834589 A1 (NANODYNE INCORPORATED) 18. September 1997 (18.09.1997) <i>Abstract; Beschreibung, Spalte 2, Zeilen 24 - 58, Spalte 3, Zeilen 1 - 13, Spalte 4, Zeilen 5 - 49; Ansprüche 1 - 3, 7</i>	1,2,5,6,34
A	-- EP 0769568 A1 (OSRAM SYLVANIA INC.) 2. Oktober 1996 (02.10.1996) <i>Abstract; Beschreibung, Seite 3, Zeilen 7 - 11; Detaillierte Beschreibung, Seite 3, Zeilen 46 - 54; Ansprüche 1, 2, 4 - 7</i>	1,5,6,34
A	-- DE 4414135 A1 (KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO) 29. Juni 1995 (29.06.1995) <i>Abstract; Beschreibung, Seite 3, Zeilen 17 - 68, Seite 4, Zeilen 1 - 36; Ansprüche 1 - 4</i>	1,2,5,6,23,34
A	-- US 5338330 A (POLIZZOTTI Richard S. et al.) 16. August 1994 (16.08.1994) <i>Abstract; Zusammenfassung, Spalte 3, Zeilen 34 - 68, Spalte 4, Zeilen 1 - 13; Ansprüche 1 - 10</i>	1,2
A	-- JP 03-056609 (AWAMURA KINZOKU KOGYO KK) 12. März 1991 (12.03.1991) <i>Abstract</i>	1,2
