

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-503764

(P2010-503764A)

(43) 公表日 平成22年2月4日(2010.2.4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B 2 2 F 9/22 (2006.01)</b>	B 2 2 F 9/22	H 4 K O 1 7
<b>B 2 2 F 1/00 (2006.01)</b>	B 2 2 F 1/00	P 4 K O 1 8

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2009-527644 (P2009-527644)	(71) 出願人	506360918
(86) (22) 出願日	平成19年8月24日 (2007. 8. 24)		ヴォルフラム ベルクハウ- ウント ヒ
(85) 翻訳文提出日	平成21年5月18日 (2009. 5. 18)		ュッテン-ゲゼルシャフト ミット ベシ
(86) 国際出願番号	PCT/AT2007/000407		ュレンクテル ハフツング ナッハフォル
(87) 国際公開番号	W02008/031121		ガー コマンディートゲゼルシャフト
(87) 国際公開日	平成20年3月20日 (2008. 3. 20)		Wolfram Bergbau- un
(31) 優先権主張番号	A1550/2006		d Huett en-GmbH Nfg.
(32) 優先日	平成18年9月15日 (2006. 9. 15)		KG
(33) 優先権主張国	オーストリア (AT)		オーストリア国 ザンクト マーティン
		(74) 代理人	100061815
			弁理士 矢野 敏雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 W-Mo複合体粉末の製造方法及び複合体粉末

## (57) 【要約】

本発明は、Mo及びWを含有する複合体粉末の製造方法に関し、その際にMo又はW金属粉末を含む粉末状の出発物質Aを：出発物質AとしてMo又はMo-W合金が存在する場合に、Wの酸化化合物を含む粉末状の出発物質Bと；又は出発物質AとしてWが存在する場合に、Moの酸化化合物を含む粉末状の出発物質Bと、混合し、前記混合物中でMo対Wの質量比(V)を1：99～99：1の大きさに調節し、かつ粉末混合物を、少なくとも一段階の還元過程にかけ、その過程で、出発物質A中に含まれる金属又は金属合金の粒子は少なくとも部分的に、好ましくは完全に、使用される出発物質Bの金属の層と共に重複成長される。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

M o 及び W を含有している複合体粉末を製造するにあたり、  
M o 又は W 金属粉末又はこれら双方の金属の合金粉末を含む粉末状の出発物質 A を、  
・ 出発物質 A として M o 又は M o - W 合金が存在する場合に、次の物質の少なくとも 1 つ

：  
W の酸化物化合物、特に  $W O_3$ 、 $W O_{2.9}$ 、 $W_{20} O_{50}$ 、 $W O_{2.72}$ 、 $W_{18} C_{47}$  又は他の酸化 W  
、 $H_2 W O_4$ 、  
パラタングステン酸アンモニウム ( A P W )、メタタングステン酸アンモニウム ( A M W )、  
 $W O_2$ 、

を含む粉末状の出発物質 B と、

・ 又は出発物質 A として W 又は W - M o 合金が存在する場合に、次の物質の少なくとも 1 つ：

M o の酸化物化合物、特に、 $M o O_3$ 、 $M o O_{2.92}$ 、 $M o_{13} O_{38}$ 、 $M o_4 O_{11}$  又は他の酸化 M o、

$H_2 M o O_4$  (  $M o O_3 \cdot H_2 O$  )、

(  $N H_4$  )<sub>2</sub>  $M o O_4$ 、二モリブデン酸アンモニウム A D M ( (  $N H_4$  )<sub>2</sub> · 2  $M o O_3$  )、(  $N H_4$  )<sub>2</sub>  $O \cdot 6 M o O_3$ 、

$M o O_2$ 、

を含む粉末状の出発物質 B と、

特に均質に、混合することによる複合体粉末の製造方法であって、

前記混合物中で、M o 対 W の質量比 ( V ) を 1 : 99 ~ 99 : 1、好ましくは 1 : 20 ~ 20 : 1 の大きさに調節し、かつ

前記粉末混合物を少なくとも一段階の還元過程にかけ、その過程で出発物質 A 中に含まれている金属又は金属合金の粒子が少なくとも部分的に、好ましくは完全に、使用される出発物質 B の金属の層と共に重複成長されることを特徴とする、M o 及び W を含有している複合体粉末を製造する方法。

## 【請求項 2】

還元過程が、水素雰囲気中で又は還元ガス ( 水素、一酸化炭素、メタン ) と少なくとも 1 つの不活性ガスとの混合物からなる雰囲気中で行われる、請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 3】

還元過程の期間を 10 min ~ 100 h に調節する、及び / 又は  
還元過程を 400 ~ 1200 の温度で行う、請求項 1 又は 2 記載の方法。

## 【請求項 4】

出発物質 A の粒度が 0.1 ~ 500  $\mu m$  であり、かつ出発物質 B の粒度が 0.1 ~ 50  $\mu m$  である、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の方法。

## 【請求項 5】

出発物質 A 及び / 又は出発物質 B が、出発物質 A もしくは B 中で使用される金属 ( 類 ) の 50 ppm ~ 20 質量 % の範囲内の C r 及び / 又は V 及び / 又は M o 及び / 又は T a 及び / 又は N b でドーブされている、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の方法。

## 【請求項 6】

出発物質 A 及び B を、1 ~ 300 h、好ましくは 1 ~ 50 h の期間にわたって、特に均質に、乾式又は湿式で混合する、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の方法。

## 【請求項 7】

一段階の還元過程の場合に、10 min ~ 100 h の滞留時間で、500 ~ 1200、好ましくは 700 ~ 1200 の、特に一定の、温度に調節する、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載の方法。

## 【請求項 8】

二段階の還元過程の場合に、第一の還元段階については 10 min ~ 100 h の滞留時間にわたり 400 ~ 700 の、特に一定の、温度に調節し、かつ

10

20

30

40

50

第二の還元段階において、10 min ~ 100 hの滞留時間にわたり650 ~ 1200 の、特に一定の、温度に調節する、請求項1から7までのいずれか1項記載の方法。

【請求項9】

加熱速度及び/又は冷却速度を1 ~ 500 K/minに調節する、請求項1から8までのいずれか1項記載の方法。

【請求項10】

還元過程の間に、混合され、粉末状で存在している出発物質のかさの高さが最大100 mmを超えない、請求項1から9までのいずれか1項記載の方法。

【請求項11】

請求項1から9までのいずれか1項記載の方法により製造された、複合体粉末。 10

【請求項12】

請求項1から10までのいずれか1項記載の方法により特に製造された、Mo又はW又はMo-W合金からなるコア粒子を含む複合体粉末であって、コア粒子が少なくとも部分的に、その都度他の金属、すなわちW又はMoからなる被覆層と共に、もしくはMo-W合金からなるコア粒子の場合にMo又はWと共に少なくとも部分的に、有利には完全に、重複成長されていることを特徴とする、複合体粉末。

【請求項13】

複合体粉末の粒子の少なくとも50%が被覆層と共に重複成長されている、請求項11又は12記載の複合体粉末。

【請求項14】 20

複合体粉末の粒子が50 nm ~ 50 μmの大きさを有する、請求項11から13までのいずれか1項記載の複合体粉末。

【請求項15】

複合体粉末の粒子の平均半径 $R_1$ について、  
 $0.6X < R_1 < 1.2X$   
 が当てはまり、  
 ここで

【数1】

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

30

ここで、 $V_A$ は、出発物質Aの金属又は金属合金の体積に、  
 $V_B$ は、出発物質Bの金属の体積に、及び  
 $R_2$ は、出発物質Aの粒子もしくはコア粒子の平均半径に  
 相当する、請求項11から14までのいずれか1項記載の複合体粉末。

【請求項16】

被覆層の厚さが8 nm ~ 15 μmである、請求項11から15までのいずれか1項記載の複合体粉末。

【請求項17】

複合体粉末中でW及びMoが体心立方晶形で存在する、請求項11から16までのいずれか1項記載の複合体粉末。 40

【請求項18】

炭化物及び/又は窒化物が少なくとも、コア粒子を少なくとも部分的に包囲する被覆層中に含まれていることによって、C及び/又はNでドーブされるもしくはこれらの元素を含有している複合体粉末を製造する方法であって、  
 請求項1から10までのいずれか1項記載の方法の工程に引き続き、このようにして得られた複合体粉末を挿入反応、特に浸炭及び/又は窒化にかけて、その際、得られた複合体粉末の粒子の被覆層中及び場合によりまたコア粒子中へC及び/又はNを挿入することを特徴とする、複合体粉末の製造方法。

【請求項19】

50

得られた複合体粉末を、炭素、特にカーボンブラック及び/又はグラファイトと混合し、及び/又は得られた複合体粉末を、 $H_2$ 及び/及び $N_2$ 及び/又は $H_2/CH_4$ 及び/又は $CO$ 及び/又は $CO_2$ 及び/又は $N_2$ からなる雰囲気暴露し、かつ $800 \sim 2200$ の温度で被覆層中の金属及び場合によりまたコア粒子の金属又は金属合金を、炭素及び/又は窒素との相応する化合物へ、特に炭化物及び/又は窒化物へ変換し、及び/又は挿入反応にかける、請求項18記載の方法。

【請求項20】

浸炭及び/又は窒化を、 $800 \sim 2200$ の、特に一定の、温度で $10 \text{ min} \sim 50 \text{ h}$ にわたって行う、請求項18又は19のいずれか1項記載の方法。

【請求項21】

加熱速度及び場合により冷却速度を $2 \sim 500 \text{ K/min}$ に調節する、請求項18から20までのいずれか1項記載の方法。

【請求項22】

浸炭及び/又は窒化の際に、 $200 \text{ mm}$ の粉末のかさの高さを超えない、請求項18から21までのいずれか1項記載の方法。

【請求項23】

請求項11から17までのいずれか1項記載の出発複合体粉末を特に使用して、請求項18から22までのいずれか1項記載の方法により特に製造された、複合体粉末。

【請求項24】

請求項18から22までのいずれか1項記載の方法により特に製造された、 $Mo$ 又は $W$ 又は $Mo-W$ 合金からなるコア粒子を含む複合体粉末であって、コア粒子が少なくとも部分的に、その都度他の金属、すなわち $W$ 又は $Mo$ からなる被覆層と共に、もしくは $Mo-W$ 合金からなるコア粒子の場合に $Mo$ 又は $W$ と共に少なくとも部分的に重複成長されており、これらの被覆層中で $C$ 及び/又は $N$ が挿入される及び/又は特に炭化物、窒化物の形で含まれており、その際に場合によりコア粒子中にも $C$ 及び/又は $N$ が挿入される又は特に炭化物及び/又は窒化物の形で含まれていることを特徴とする、複合体粉末。

【請求項25】

粒子の少なくとも $50\%$ が、炭化物及び/又は窒化物を含有している被覆層と共に重複成長されている、請求項23又は24記載の複合体粉末。

【請求項26】

被覆層中に含まれている $WC$ が六方晶形で又は被覆層中に含まれている $Mo_2C$ が六方晶形で存在する、請求項23から25までのいずれか1項記載の複合体粉末。

【請求項27】

複合体粉末の粒子の平均半径 $R_1$ について、

$$0.6X < R_1 < 1.2X$$

が当てはまり、

ここで

【数2】

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

ここで、 $V_A$ は、出発物質Aの金属又は金属合金の体積に、

$V_B$ は、出発物質Bの金属の体積に、及び

$R_2$ は、出発物質Bの粒子もしくはコア粒子の平均半径に

相当する、請求項23から26までのいずれか1項記載の複合体粉末。

【請求項28】

複合体粉末が $50 \text{ nm} \sim 50 \text{ }\mu\text{m}$ の粒度を有する、請求項23から27までのいずれか1項記載の複合体粉末。

【請求項29】

被覆層の厚さが 8 nm ~ 50 μm である、請求項 23 から 28 までのいずれか 1 項記載の複合体粉末。

【請求項 30】

複合体粉末中に含まれている Mo 及び / 又は W の炭化物の少なくとも 1 つが、それぞれの金属の 50 ppm ~ 20 質量% の範囲内の Cr 及び / 又は V 及び / 又は Mo 及び / 又は Ta 及び / 又は Nb でドーブされている、請求項 23 から 29 までのいずれか 1 項記載の複合体粉末。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特許請求項 1 の上位概念に記載の方法並びにこの方法を用いて製造され、特許請求項 11 の上位概念に記載の複合体粉末に関する。

【0002】

さらに、本発明は、特許請求項 18 の上位概念に記載の方法並びにこの方法を用いて製造され、請求項 24 の上位概念に記載の複合体粉末に関する。

【0003】

本発明の本質的な目的は、複合体粉末を単純かつ迅速な方法で、できるだけ大きい複合体粉末の収率で、製造することである。本発明による方法を用いて得られる複合体粉末は、さらなる使用目的のために好適であるべきである；特に、それを用いて、例えば半製品、金型及び類似の対象物を焼結するための焼結法が、経済的にかつ原料パラメーターから見て、良好な結果を伴って実施可能であるべきである。さらに、この種の粉末は、超硬合金粉末の製造のため、特に窒化もしくは浸炭された硬質材料の焼結のために、良好に使用可能であるべきである。

【0004】

これらの目的は、請求項 1 の特徴部に挙げられた特徴を有する冒頭に挙げた種類の方法の場合に、達成される。

【0005】

本方法の有利な実施態様は、請求項 2 ~ 10 に挙げられている。

【0006】

本発明によるこれらの方法の工程を用いて製造される複合体粉末は、とりわけ、請求項 11 の特徴により特徴付けられている。これらの粉末が、良好に焼結可能であるか、もしくは良好に硬質物質へ変換されることができることが明らかになる。複合体粉末は、金属コアもしくはコア粒子を含み、これらは例外なく、しかし少なくとも、少なくとも 50% がタングステン又はモリブデンからなる被覆層と共に重複成長されている。

【0007】

この種の複合体粉末のさらなる有利な特徴は、請求項 12 ~ 17 から得ることができる。

【0008】

特許請求項 18 の上位概念に記載の方法は、本発明によれば、請求項 18 の特徴部に挙げられた特徴により特徴付けられている。この方法を実施するために使用される複合体粉末は、特に良好に、迅速にかつ均質に窒化及び / 又は浸炭されることができ、かつ際立って良好な材料パラメーターを示す。

【0009】

相応する元素である炭素及び / 又は窒素との前記反応は有利には、請求項 19 ~ 22 に示された特徴に相応して行われ、これらは目的へ導く手順を保証する。

【0010】

この方法を用いて、請求項 23 の特徴部の特徴を用いて特徴付けられている複合体粉末が製造される。この粉末は、良好な焼結特性もしくは加工特性を有し、かつ多方面にわたり使用可能である。

【0011】

10

20

30

40

50

この種の複合体粉末の有利な特徴は、請求項 24 ~ 30 から得ることができる。

【0012】

タングステン - モリブデン原料の製造は、W 及び Mo の合金又は均質な金属粉末混合物の焼結により行われる。

【0013】

本発明は、タングステンもしくはモリブデンの分散性、ひいては分布の均一性が、とりわけ先駆物質及び予備分布 (Vorverteilung) 並びに出発物質の量比により制御されることができると共に主に裏付けられる。

【0014】

本発明を用いて得られる複合体粉末は、それゆえ、W 又は Mo 又は W - Mo 合金からなるコアを含有し、このコアは少なくとも部分的に、Mo 又は W からなる被覆層もしくは Mo 又は W を含有する炭化物及び / 又は金属 Mo 及び / 又は W の窒化物からなる被覆層で包囲されている。また前記コアは、浸炭及び / 又は窒化されていてよい。

10

【0015】

中間生成物として得られる複合体粉末は、特定の使用目的のために、例えば焼結目的のためにも、独立して使用可能であって、この複合体粉末は、タングステン又はモリブデンからなる被覆層を有する粒子を含み、これらは、Mo 又は W 又は Mo - W 合金からなるコアを少なくとも部分的に、有利には完全に、包囲する。

【0016】

さらに、前記コア粒子及び被覆層の粒度が、量比、粒度並びに反応温度の変更により単純に制御されることができ、かつ特定範囲内で大きな精度で調節されることができ。

20

【0017】

本発明によれば、それゆえ、W 又は Mo からなるか又は Mo - W 合金からなるコア粒子と W 又は Mo からなる被覆層とを含む複合体粉末が製造され、その際にさらなる実施において、被覆層及び場合によりまたそれぞれのコア粒子は、炭化物及び / 又は窒化物の形で存在していてよく、もしくはこれらを含有していてよい。

【0018】

所定の比の出発物質 A の金属粉末と出発物質 B とを、例えば、タンブルミキサー中での混合及び / 又は例えばボールミル、アトライタ、遊星ボールミル及び / 又は分散機中での湿式又は乾式の粉碎及び / 又は噴霧により、混合した後に、場合により必要な乾燥後に、還元過程が行われる。

30

【0019】

好都合には、出発物質 A 及び B が、1 ~ 300 h、好ましくは 1 ~ 50 h の期間にわたって、特に均質に、乾式又は湿式で混合されることが考慮に入れられる。

【0020】

還元過程は水素雰囲気中で行われ、その際に有利には、還元過程の期間が 10 min ~ 100 h に調節されることが考慮に入れられることができる。還元過程は、400 ~ 1200 の温度で行われる。

【0021】

出発物質 A 及び B の粒度が 0.1  $\mu\text{m}$  ~ 50  $\mu\text{m}$  であることが考慮に入れられる。

40

【0022】

さらに、前記出発物質もしくは使用される化合物に金属をドーブすることが可能である。出発物質 A もしくは B の場合に存在している金属もしくは金属合金を、出発物質 A 中もしくは出発物質 B 中で用意される金属 (類) の 50 ppm ~ 20 質量 % の範囲内の Cr 及び / 又は V 及び / 又は Mo 及び / 又は Ta 及び / 又は Nb でドーブする場合が有利である。出発物質が Mo を含有する場合には、Mo でのドーブを割愛することが理解される。

【0023】

前記還元法は、多様な方法で行われることができる。有利には、一段階の還元過程又は二段階の還元過程が実施可能である。これに関して、特許請求項 7 及び 8 の特徴が有利である。

50

## 【 0 0 2 4 】

加熱速度及び / 又は冷却速度が 1 ~ 5 0 0 K/min に調節されることが考慮に入れられる。混合され、粉末状で存在している出発物質のかさの高さ (Schuetthoehe) は、前記原料及びそれらのかさ特性 ( 特にかさ密度、多孔度 ) に応じて選択される。

## 【 0 0 2 5 】

M o の重複成長のプロセスは、例えば  $W O_2 ( O H )_2$  もしくは  $W O_3 ( g )$  の、気相輸送を介して機能する。その際に M o はタングステンのための成核助剤として作用し、かつ極めて均一な複合体粉末をもたらす。前記 W - M o 複合体粉末の巨視的なモルホロジーは、使用されるコア成分の粉末の巨視的なモルホロジーに相当する。

## 【 0 0 2 6 】

図 1 には、コア粒子上への被覆層としての出発物質 B の堆積が示されている。相応する堆積により、図 1 では右側に示されている複合体粉末の粒子が得られる。  $W O_2$  ( もしくは  $M o O_2$  ) は 1 で、W ( もしくは M o ) は 2 で、  $W O_2 ( O H )_2$  ( もしくは揮発性 M o 化合物 ) は 3 で W ( もしくは M o ) は 4 で示されている。

10

## 【 0 0 2 7 】

図 2 では、複合体粉末の形成に関する数理モデルが示される。

## 【 0 0 2 8 】

前記数理モデルは、球形の粉末粒子が存在し、かつ理想的に均一にかつ完全にコア - 被覆構造として生じると想定する。同じように、前記計算は M o 金属に基づいている。

## 【 0 0 2 9 】

## 【 数 1 】

$$V_1 = \left( \frac{4}{3} \pi R_1^3 - \frac{4}{3} \pi R_2^3 \right) \quad (\text{被覆体積 } V_1)$$

$$V_2 = \frac{4}{3} \pi R_2^3 \quad (\text{コア体積 } V_2)$$

## 【 0 0 3 0 】

使用される物質 W 及び M o の体積が目下比例している場合には、論理的な半径関係性が得られ、これを用いて、コア成分もしくはコア粒子の半径及び W : M o もしくは W C : M o 量比の知識に基づいて、被覆の層厚並びに複合体粉末粒子の粒度は算定されることができ :

20

30

【数 2】

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{\left(\frac{4}{3}\pi R_1^3 - \frac{4}{3}\pi R_2^3\right)}{\frac{4}{2}\pi R_2^3} = \frac{V_B}{V_A}$$

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

10

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

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

20

【0031】

それゆえ、複合体粉末の粒子の平均半径については  $0.6 \cdot X < R_1 < 1.2$   
 $X$  が当てはまる場合に有利であり、ここで、

【数 3】

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

ここで

$R_1$  ..... 複合体粉末の粒子の平均半径  
 $V_A$  ..... 出発物質 A (コア) の金属の体積  
 $V_B$  ..... 出発物質 B (被覆) の金属の体積  
 $R_2$  ..... 出発物質 A の粒子もしくはコア粒子の平均半径である。

30

【0032】

本発明による手順の場合に、出発物質 A (= コア成分) の粒度の選択により、生じる複合体粉末の粒度は制御されることができ、それというのも、生じる複合体粉末の被覆層の厚さは、半径  $R_1 - R_2$  の差に相当するからである。

【0033】

図 3 は、金属複合体粉末の略示図を示し、ここで、W もしくは Mo は 1 で、Mo もしくは W は 2 で示されている。生じる Mo - W もしくは W - Mo 複合体粉末粒子は略示的に示されている。W : Mo の使用される質量比及び W 及び Mo 相の分布に応じて、全体的に (a) 並びに部分的に (b) 重複成長される構造が可能である。(c) 及び (d) には、非球状粒子並びにアグロメレートの考えられる重複成長が説明されている。

40

【0034】

図 4 及び 5 は、相 W (bcc) 及び Mo (bcc) を有する W - Mo (図 4) もしくは Mo - W (図 5) の X 線回折図形を示す。

【0035】

図 6 は、Mo - W 粉末の SEM 写真を示す；右側に、複合体粉末の EDS スペクトルが示されており、左側に、完全に重複成長されていないモリブデンコアを有するタンゲステン結晶を見ることができる。右側に、EDS 分析の相応するスペクトルを示す。この SE

50

M写真に基づいて、タングステンが、エピタキシャルにモリブデン上に成長することが識別され、このことは、極めて類似した格子パラメーター（双方とも体心立方）により可能である。

【0036】

図7は、前記Mo-Wの電子顕微鏡写真を示す；左側：Mo-W（エッチングされていない）；右側：Mo-W（エッチングされた）。

【0037】

図8は、Mo-W複合体粉末のSEM写真を示す（エッチングされた）。図7及び8のMoW粉末の銅カット面(Kopferschliffen)中で、明らかにコア-被覆構造が識別されることができ、モリブデンの周りのタングステンの層厚は、大体において均一に見える。モリブデンと共にタングステンの逆の重複成長は、匹敵しうる結果（図9）を示し、その際に明らかなコア-被覆構造を有する。図9は、前記W-Mo複合体粉末の写真を示す、しかも上部：SEM及び下部：光学顕微鏡。

【0038】

得られた複合体粉末は、通例、12nm~15µmの被覆層の厚さを示し、これは出発物質と出発粒子の大きさとの比に依存する。

【0039】

X線回折法の結果は、bcc形のタングステン及びMoを示す。前記複合体粉末の酸素含量は、5000ppm未満（<5000ppm）である。前記複合体粉末の粒度は、走査電子顕微鏡を用いて測定される、約50nm~50µmである。

【0040】

さらに、使用される出発物質もしくは化合物が、高純度を有するべきであるか、もしくは不純物が焼結技術において常用の範囲内で単に存在すべきであることに注目すべきである。

【0041】

被覆層中に炭化物及び/又は窒化物が存在する複合体粉末を製造するために、これまで記載された方法は、得られたもしくは既に記載された複合体粉末が、反応にかけられて、その際に得られた複合体粉末の粒子の被覆層中へ及び場合によりコア粒子中へも炭素及び/又は窒素が挿入される(eingelagert)ようにして、さらに行われる。そのためには、得られた複合体粉末が、炭素と、好ましくはカーボンブラック及び/又はグラファイトの形で、混合される及び/又はH<sub>2</sub>及びN<sub>2</sub>及び/又はH<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>及び/又はCO及び/又はCO<sub>2</sub>からなる雰囲気中で、しかも800~2200の温度に加熱され、その結果、被覆層中及び場合によりまたコア粒子中の金属が、炭素及び/又は窒素との相応する化合物、特に窒化物及び/又は炭化物へ、好ましくは一炭化タングステン及び/又は二炭化モリブデンへ変換される及び/又は相応する挿入反応が進行することが考慮に入れられることができる。

【0042】

既に存在している複合体粉末と、カーボンブラックもしくはグラファイトとの混合は、例えばタンブルミキサー、ボールミル、遊星ボールミル、アトライタもしくは分散機のような、常用の混合装置もしくは粉砕装置中で行われることができる。

【0043】

使用される複合体粉末の相応する混合及び特に均質化の後に、浸炭及び/又は窒化が、特に一定の、温度で10min~50hにわたって行われ、その際に場合により加熱速度及び/又は冷却速度は2~500K/minに調節されることが考慮に入れられる。前記反応のための雰囲気は、所望の化合物に相応して選択され；相応して温度も調節される。

【0044】

前記反応の過程で得られる複合体粉末は、W又はMoもしくはMo-W合金からなるコアもしくはコア粒子を含み、これらはMo又はWからなる被覆層と共に重複成長されており、その際にコア層及び場合により被覆層は浸炭及び/又は窒化されて存在する。相応する方法実施の場合に、それゆえ、コア粒子はまた、C-挿入物及び/又はN-挿入物もし

10

20

30

40

50

くは炭化物及び／又は窒化物を含有してよい。

【0045】

図10は、 $\text{Mo}_2\text{C}$ もしくはWCコア及びWCもしくは $\text{Mo}_2\text{C}$ 被覆からなる $\text{Mo}_2\text{C}$ -WC/WC- $\text{Mo}_2\text{C}$ 複合体粉末を略示的に説明し、ここで、 $\text{Mo}_2\text{C}$ もしくはWCは3で及びWCもしくは $\text{Mo}_2\text{C}$ は4で示されている。

【0046】

図11は、生じた相WC及び $\text{Mo}_2\text{C}$ を有する $\text{Mo}_2$ -WC複合体粉末のX線回折図形を示す。

【0047】

図12は、90WC/10 $\text{Mo}_2\text{C}$ を有する複合体粉末のSEM写真を示す(Cuカット面下、エッチングされた)。

10

【0048】

前記反応により得られた本発明による複合体粉末は、前記粒子の少なくとも50%が完全に、炭化物及び／又は窒化物を含有している被覆層と共に重複成長されていることを示す。前記複合体粉末は、50nm~15 $\mu\text{m}$ の粒度を有し、その際に被覆層の厚さは8nm~50 $\mu\text{m}$ である。

【0049】

これらの粉末の場合にも、使用される出発複合体粉末に基づいて、使用される金属の少なくとも1つが、それぞれドーブされる金属の50ppm~2質量%の範囲内のCr及び／又はV及び／又はMo及び／又はTa及び／又はMo及び／又はNbでドーブされていることが考慮に入れられることができる。

20

【0050】

例1:

$\text{WO}_2$ (0.5~2 $\mu\text{m}$ )を、Mo金属粉末(3~4 $\mu\text{m}$ )と、90:10(質量%)のW:Moの比でタンブルミキサーを用いて40~60min、均質に混合する。この混合物を、引き続き、水素を用いて800~950の温度で還元する。明らかなコア-被覆構造を有するMo-W複合体粉末が生じ、前記粉末中でモリブデン粒子は>90%がタングステンにより重複成長される。粒度は5~7 $\mu\text{m}$ の範囲内であり、その際に1~2 $\mu\text{m}$ のW層厚を有する。

【0051】

炭素(カーボンブラック)でのこの複合体粉末の浸炭により、 $\text{Mo}_2\text{C}$ -WC複合体粉末が生じ、その際に二炭化モリブデンは>90%が一炭化タングステンにより包囲されており、かつ明らかなコア-被覆構造を有する。

30

【0052】

例2:

$\text{MoO}_2$ (0.5~2 $\mu\text{m}$ )を、W金属粉末(2~4 $\mu\text{m}$ )と、1:1(質量%)のMo:Wの比でタンブルミキサーを用いて40~60min、均質に混合する。この混合物を、引き続き、水素を用いて900~1000の温度で還元する。明らかなコア-被覆構造を有するW-Mo複合体粉末が生じ、前記粉末中でタングステン粒子は>90%がモリブデンにより重複成長されている。粒度は3~5 $\mu\text{m}$ の範囲内であり、その際に約0.5 $\mu\text{m}$ のMo層厚を有する。

40

【0053】

当該実施から、Mo及びWは互いに等価にもしくは大体において交換可能であることが明らかになる、それというのも反応速度論は匹敵しうからである。

【0054】

単に、酸化W及び酸化Moの使用される構造が相違するに過ぎない。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/AT2007/000407

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B22F1/02 B22F9/22		
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) B22F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 885 653 A (WALDENSTROEM MATS [SE] ET AL) 23 March 1999 (1999-03-23) claims	1-30
A	US 5 956 560 A (DORFMAN LEONID P [US] ET AL) 21 September 1999 (1999-09-21) abstract	1
A	ZOU ZHIQIANG ET AL: "Amine tungstates and their application for tungsten powder production" INTERNATIONAL JOURNAL OF REFRACTORY METALS AND HARD MATERIALS, ELSEVIER PUBLISHERS, BARKING, GB, vol. 9, no. 3, September 1990 (1990-09), pages 143-145, XP009092316 ISSN: 0263-4368	1
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:		
*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *Z* document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search  30 November 2007		Date of mailing of the international search report  06/12/2007
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  ALVAZZI DELFRATE, M

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No  
PCT/AT2007/000407

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5885653	A	23-03-1999	NONE	
US 5956560	A	21-09-1999	NONE	

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/AT2007/000407

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> INV. B22F1/02 B22F9/22		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
<b>B. RESEARCHIERTE GEBIETE</b>		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) B22F		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 885 653 A (WALDENSTROEM MATS [SE] ET AL) 23. März 1999 (1999-03-23) Ansprüche	1-30
A	US 5 956 560 A (DORFMAN LEONID P [US] ET AL) 21. September 1999 (1999-09-21) Zusammenfassung	1
A	ZOU ZHIQIANG ET AL: "Amine tungstates and their application for tungsten powder production" INTERNATIONAL JOURNAL OF REFRACTORY METALS AND HARD MATERIALS, ELSEVIER PUBLISHERS, BARKING, GB, Bd. 9, Nr. 3, September 1990 (1990-09), Seiten 143-145, XP009092316 ISSN: 0263-4368	1
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche 30. November 2007		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 06/12/2007
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5918 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter ALVAZZI DELFRATE, M

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen  
PCT/AT2007/000407

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5885653	A	23-03-1999	KEINE
US 5956560	A	21-09-1999	KEINE

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100094798

弁理士 山崎 利臣

(74)代理人 100099483

弁理士 久野 琢也

(74)代理人 100110593

弁理士 杉本 博司

(74)代理人 100112793

弁理士 高橋 佳大

(74)代理人 100128679

弁理士 星 公弘

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100114890

弁理士 アイゼル・フェリックス＝ラインハルト

(72)発明者 アンドレアス ボック

オーストリア国 ザンクト ペーター イー・エス・フライドルフ 3 1

(72)発明者 アネグレット ビヒェル

オーストリア国 ライプニッツ カーエル・ヘルベルト・シュミット・シュトラッセ 3 / 5

(72)発明者 アンドレアス シェーン

オーストリア国 グラインシュテッテン グラインシュテッテン 2 6 7

(72)発明者 ブルクハルト ツァイラー

オーストリア国 ザンクト マルティン イー・エス・ズルプ 1 4 1

(72)発明者 ヴォルフ・ディーター シューベルト

オーストリア国 ウィーン エルントガッセ 3 0

Fターム(参考) 4K017 AA04 AA06 BA04 BB17 BB18 CA07 DA06 EA01 EA02 EA04

EH01 EH03 FA01 FB04 FB06

4K018 AA20 AC03 AD03 BA09 BB04 BC01 BD10