



(11)

EP 2 436 793 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
04.04.2012 Patentblatt 2012/14

(51) Int Cl.:
C22C 29/00 (2006.01)
C22C 29/08 (2006.01)

C22C 29/06 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **11193910.4**

(22) Anmeldetag: **02.10.2009**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL
PT RO SE SI SK SM TR**

(30) Priorität: **21.10.2008 DE 102008052559**
20.10.2008 DE 102008052104

(62) Dokumentnummer(n) der früheren Anmeldung(en)
nach Art. 76 EPÜ:
09783704.1 / 2 337 874

(71) Anmelder: **H.C. Starck GmbH**
38642 Goslar (DE)

(72) Erfinder: **Gries, Benno**
38302 Wolfenbüttel (DE)

Bemerkungen:

Diese Anmeldung ist am 16-12-2011 als
Teilanmeldung zu der unter INID-Code 62 erwähnten
Anmeldung eingereicht worden.

(54) Metallpulver

(57) Die Erfindung betrifft die Verwendung von molybdänhaltigen Binderlegierungspulvern zur Herstellung von gesinterten Hartmetallen auf Wolframcarbid-Basis, wobei das verwendete Bindelegierungspulver einen FSSS-Wert, der mit dem Gerät "Fisher Sub Siever Sizer" nach der Norm ASTM B330 gemessen wird, von 0,5 bis

3 µm aufweist, und Eisen in einer Menge von 0,1 bis 65 Gew.-%, Kobalt in einer Menge von 0,1 bis 99,9 Gew.-% sowie Nickel in einer Menge von 0,1 bis 99,9 Gew.-% umfasst, und 0,1 bis 10 Gew.-% Mo in legierter Form enthält.

Beschreibung**Gebiet der Erfindung**

5 [0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von molybdänhaltigen Binderlegierungspulvern zur Herstellung von gesinterten Hartmetallen auf Wolframcarbid-Basis. Hartmetall ist ein gesinterter Verbundwerkstoff aus Härteträgern, wie beispielsweise Carbiden, und einer durchgehenden Bindegliederung. Gesinterte Hartmetalle werden sehr vielfältig eingesetzt und dienen zur Bearbeitung praktisch aller bekannten Werkstoffe wie Holz, Metall, Stein und von Verbundwerkstoffen wie Glas/Epoxydharz, Spanplatten, Beton oder Asphalt/Beton. Dabei entstehen durch Zerspanungs-, Umform- und Reibungsvorgänge örtlich begrenzt Temperaturen bis über 1000 °C. In anderen Fällen werden Umformvorgänge metallischer Werkstücke bei hohen Temperaturen durchgeführt, wie beim Schmieden, Drahtziehen oder Walzen. In allen Fällen kann das Hartmetallwerkzeug der Oxidation, der Korrosion und einem diffusiven sowie adhäsiven Verschleiß unterliegen, und steht dabei gleichzeitig unter hoher mechanischer Spannung, die zur Deformierung des Hartmetallwerkzeugs führen kann. Unter dem Begriff "adhäsiver Verschleiß" wird jenes Phänomen verstanden, 10 das sich ergibt, wenn zwei Körper sich berühren und zumindest kurzzeitig eine verschweißte und feste Verbindung eingehen, welche durch eine äußere Krafteinwirkung wieder gelöst wird, wobei das Material des einen Körpers am anderen Körper haftet. Unter dem Begriff "diffusiver Verschleiß" wird jenes Phänomen verstanden, das sich ergibt, wenn 15 zwei Werkstoffe im Kontakt miteinander stehen und eine Komponente aus dem einen Werkstoff in den anderen Werkstoff hinein diffundiert, so dass bei dem ersten Werkstoff ein Krater entsteht.

Hintergrund des Standes der Technik

20 [0002] WO 2007/057533 (Eurotungstene Poudres) beschreibt Legierungspulver auf FeCoCu-Basis mit 15 bis 35 % Cu und 1,9 bis 8,5 % Mo zur Herstellung von Diamantwerkzeugen. Der FSSS-Wert beträgt typischerweise 3 µm. Diese Pulver sind wegen des hohen FSSS-Wertes, gemessen nach dem granulometrischen Verfahren von Fisher bzw. nach der Norm ISO 10070, und wegen des Gehalts an Cu von über 500 ppm nicht für den Einsatz im Bereich der Hartmetalle geeignet. Das Molybdän wird als wasserlösliches Ammoniumsalz dem Oxid zugesetzt, bevor dieses mit Wasserstoff zum Metallpulver reduziert wird.

25 [0003] EP 1 492 897 B1 (Umicore) beschreibt Legierungspulver auf FeCoNiMoWCuSn-Basis zur Herstellung von Diamantwerkzeugen, wobei die Summe der Gehalte an Cu und Sn im Bereich von 5 bis 45 % liegt. Beide Elemente sind jedoch für Hartmetalle schädlich, da Cu bei der Sinterung ausgeschwitzt wird, und Sn zur Porenbildung führt. Diese Legierungspulver sind daher nicht zur Herstellung von Hartmetallen geeignet.

30 [0004] EP 0 865 511 B9 (Umicore) beschreibt Legierungspulver auf FeCoNi-Basis mit einem FSSS-Wert von maximal 8 µm, welche bis zu 15 % Mo enthalten können, welches jedoch wenigstens teilweise als Oxid vorliegt. Diese Pulver enthalten weiterhin zwischen 10 und 80 % Fe, bis zu 40 % Co und bis zu 60 % Ni, und werden zur Herstellung von Diamantwerkzeugen eingesetzt. Daneben werden gleichartige Pulver, jedoch mit Co und Ni je bis zu 30% beschrieben. Nicht geeignet sind wegen des Gehaltes an Kupfer auch für Legierungspulver nach WO 98/49 361 (Umicore), EP 1 042 523 B1 (Eurotungstene Poudres) und KR 062 925.

35 [0005] EP 1 043 411 B1 beschreibt Carbid-Co-(W,Mo)-Verbundpulver, wobei die Bindegliederung durch Pyrolyse von organischen Vorläuferverbindungen hergestellt wird. Durch die eintretende Legierungsbildung von Kobalt mit Mo und/oder W wird das Auftreten der Porosität vermieden, wie sie bei Zusatz von Metallen auftritt. Das beschriebene Verfahren ist jedoch im Vergleich zur erfindungsgemäßen Verwendung von legierten Pulvern insofern nachteilig, da sich bei der Pyrolyse der organischen Vorläuferverbindungen der Kohlenstoffgehalt des Verbundpulvers ändert (Kohlenstoffauscheidung oder Abtransport durch Methanbildung), so dass der Kohlenstoffgehalt vor dem Sintern nochmals analysiert 40 und eingestellt werden muss. Es bleibt auch unklar, in welcher Form das Mo oder W nach dem Sintern vorliegen, da weder Vergleichsversuche noch Angaben zum Legierungszustand von Mo und W vor dem Sintern noch Werte zur magnetischen Sättigung vorliegen. Das beschriebene Verfahren erzeugt eine festgelegte Formulierung in Bezug auf den Gehalt und die Zusammensetzung der Carbid- und Bindegliederungsphase und ist daher in der Praxis zu inflexibel, 45 da ein unkomplizierter und schneller Wechsel der Formulierung je nach Anwendung des zu erzeugenden Hartmetalls umständlich ist.

50 [0006] Es sind ferner Legierungspulver auf FeCoMo-Basis mit einem FSSS-Wert < 8 µm und einer spezifischen Oberfläche von größer 0,5 m²/g bekannt geworden (DE 10 2006 057 004 A1), welche zur Herstellung von kohlenstofffreien Schnellarbeitsstählen über ein pulvermetallurgisches Verfahren dienen. Diese können optional bis zu 10 % oder 25 % Ni enthalten, enthalten jedoch besonders vorteilhaft kein Nickel über das Maß der unvermeidlichen Verunreinigungen 55 hinaus. Sie bestehen bevorzugt aus 20 bis 90 % Fe, bis zu 65 % Co und 3 bis 60 % Mo. Da reine FeCo-Legierungen ohne Zulegierung von Ni für Hartmetalle wegen ihrer Sprödigkeit und schlechten Korrosions- und Oxidationsfestigkeit nicht geeignet sind, wird durch diese Legierungspulver keine Lösung der Aufgabe nahegelegt. Zudem liegt der Vorf茲bereich bei hohen Mo-Gehalten, und eine Verwendung zur Herstellung von flüssigphasen-gesinterten, kohlenstoffhal-

tigen Hartmetallen mit einer Hartstoffphase als Härtträger, beispielsweise Carbiden, ist nicht beschrieben.

Aufgabe der Erfindung

5 [0007] Es ist bekannt, dass das Metall Kobalt, wenn es als alleiniges Bindemetall, insbesondere für Wolframcarbid, verwendet wird, eine Gesundheitsgefährdung mit sich bringt. Es ist daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein zusätzliches Legierungselement und dessen Bereitstellung für die Herstellung gesinterter Hartmetall-Werkstoffe zu finden, welche den Einsatz von FeNi- und FeCoNi-Bindern anstelle von Co bei hohen Arbeitstemperaturen von 400 bis 800°C ermöglicht, ohne dass die Nachteile wie Birderseen, die mangelnde Interpretierbarkeit der magnetischen Sättigung oder eines unbekannten Anteils des betreffenden Elementes in der Binderphase eintreten, wobei das betreffende Element zu einer Erhöhung der Warmhärte im Bereich 400 bis 800 °C führt. Der Gehalt des betreffenden Elementes sollte andererseits so niedrig wie möglich sein, und zur Verbesserung der Wirksamkeit so gut wie möglich verteilt sein.

10 [0008] Die Aufgabe wird gelöst durch die Verwendung eines molybdänhaltigen Bindegliedspulvers zur Herstellung von gesinterten Hartmetallen auf Wolframcarbid-Basis, dadurch gekennzeichnet, dass

- 15 a) das verwendete Bindegliedspulver einen FSSS-Wert bestimmt nach ASTM B 330 von 0,5 bis 3 µm aufweist, und
 b) das verwendete Bindegliedspulver Eisen in einer Menge von 0,1 bis 65 Gew.-%, Kobalt in einer Menge von 0,1 bis 99,9 Gew.-% sowie Nickel in einer Menge von 0,1 bis 99,9 Gew.-% umfasst, und
 20 c) das verwendete Bindegliedspulver 0,1 bis 10 Gew.-% Mo in legierter oder vorlegierter Form enthält.

[0009] Vorteilhaft liegt das Molybdän vollständig in metallischer Form vor. Das verwendete Bindegliedspulver enthält mindestens 10 Gew.-% Nickel, bezogen auf die gesamte Bindegliederung.

[0010] Das verwendete Bindegliedspulver enthält höchstens 20 Gew.-%, insbesondere höchstens 10 Gew.-% Wolfram, bezogen auf die gesamte Bindegliederung. Mindestens ein Bestandteil der Bindegliederung liegt als eine pulverförmige Legierung mindestens eines Metalls mit Molybdän vor, und die jeweils restlichen Bestandteile der Bindegliederung liegen als Elemente bzw. Legierungen vor, die jeweils kein Molybdän enthalten, d.h. es wird eine Pulvermischung verwendet aus mindestens einem legierten oder vorlegierten molybdänhaltigen Legierungspulver einerseits mit mindestens einem legierten oder vorlegierten Legierungspulver oder Elementpulver andererseits, wobei Letzteres Molybdän nur im Bereich unvermeidbarer Verunreinigungen enthält.

[0011] Das molybdänhaltige Bindegliedspulver wird gemäß der Erfindung zur Herstellung von gesinterten Hartmetallen verwendet, wobei die Sinterung in Form einer Flüssigphasen-Sinterung erfolgt.

[0012] Das molybdänhaltige Bindegliedspulver kann gemäß der Erfindung bis zu 30 Gewichtsprozent organische Additive enthalten.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0013]

40 Figur 1 zeigt den Verlauf der Warmhärten aus Beispiel 1 mit FeCoNi-Binder (Symbol Dreieck, durchgezogene Linie kennzeichnet die "low-carbon" Variante, gestrichelte Linie die "high carbon" Variante) im Vergleich zu den Warmhärten des Hartmetalls aus Beispiel 2 mit Kobalt-Binder (Symbol auf der Spitze stehendes Quadrat).

45 Figur 2 zeigt den Verlauf der Warmhärte von Hartmetallen aus Beispiel 3 (FeCoNi-Binder, Mo als Elementpulver verwendet, Symbol Kreise, 1 % Mo = gestrichelte Linie, 3% Mo = durchgezogene Linie) im Vergleich zu dem aus Beispiel 4 (FeCoNi-Binder mit Mo legiert, Symbol liegendes Quadrat) und zu Beispiel 2 (Kobalt als BinderSymbol auf der Spitze stehendes Quadrat).

Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung

50 [0014] Diese Aufgabe wird durch Verwendung eines eisen-, kobalt- oder nickelhaltigen Bindemetallpulvers gelöst, welches Eisen in einer Menge von 0,1 bis 65 Gew.-%, Kobalt in einer Menge von 0,1 bis 99,9 Gew.-% sowie Nickel in einer Menge von 0,1 bis 99,9 Gew.-% umfasst.

[0015] Das verwendete Bindegliedspulver enthält außerdem 0,1 bis 10 Gew.-% Molybdän, bezogen auf das gesamte Bindemetallpulver, in legierter Form. In bevorzugter Weise enthält das verwendete Bindegliedspulver 0,10 Gew.-% bis 3 Gew.-% Molybdän, besonders bevorzugt 0,5 Gew.-% bis 2 Gew.-% Molybdän, ganz besonders bevorzugt 0,5 Gew.-% bis 1,7 Gew.-% Molybdän, jeweils bezogen auf das gesamte Bindemetallpulver.

[0016] Das verwendete Bindegliedspulver besitzt einen FSSS-Wert, der mit dem Gerät "Fisher Sub Siever Sizer"

nach der Norm ASTM B330 gemessen wird, von 0,5 bis 3 μm , und bevorzugt von im Bereich von 0,8 bis 2 μm , insbesondere 1 bis 2 μm .

[0017] Bevorzugt sind die Elemente Mn und Cr jeweils in Gehalten von weniger als 1 % enthalten. Vorzugsweise enthält das verwendete Bindegierungspulver das Molybdän vollständig in nicht-oxidischer Form bzw. vollständig in legierter metallischer Form.

[0018] Vorzugsweise enthält das verwendete Bindegierungspulver mindestens 20 Gew.-% Nickel, bezogen auf die gesamte Bindegierung. Vorzugsweise enthält das verwendete Bindegierungspulver höchstens 20 Gew.-% Wolfram, bevorzugt höchstens 10 Gew.-% Wolfram, bezogen auf die gesamte Bindegierung. Insbesondere ist das bevorzugte Legierungspulver praktisch frei von Wolfram, und hat einen Wolframgehalt von kleiner 1 Gewichtsprozent.

[0019] Vorzugsweise wird in dem verwendeten Bindegierungspulver mindestens ein Bestandteil der Bindegierung als eine pulvelförmige Legierung mindestens eines Metalls mit Molybdän eingesetzt, und die jeweils restlichen Bestandteile der Bindegierung werden als Elemente bzw. Legierungen eingesetzt, die jeweils kein Molybdän enthalten.

[0020] Gemäß der Erfindung erfolgt die Sinterung des Bindegierungspulvers zusammen mit den Hartstoffen als Flüssigphasen-Sinterung. Dies bedeutet, dass das Auftreten und Verschwinden einer flüssigen, metallischen Phase alleine auf die Änderung der angewandten Temperatur zurückzuführen ist, und sich die Hartstoffe in der Bindegierung umlösen und dabei ihre Partikelgröße erhöhen (Ostwald-Reifung). Dies steht im Unterschied zur Festphasensinterung, wo entweder keine Schmelze auftritt oder eine eventuelle, intermediär auftretende Schmelze durch vorübergehende, lokale Zusammensetzungsänderungen bedingt ist, sich aber eventuell vorhandene Hartstoffe, wie Diamanten, nicht in der Schmelze unter Erhöhung ihrer Partikelgröße umlösen.

Beschreibung der Erfindung

[0021] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Hartmetalle bedürfen für ihren vorgesehenen Einsatz einer ausreichenden Stabilität in Bezug auf die plastische Verformbarkeit und auf das temperaturabhängige Kriechverhalten. Das Kriechen eines Werkstoffes, beispielsweise die plastische Verformung, stellt einen wesentlichen Versagensmechanismus eines Werkstoffes dar und muss unbedingt vermieden werden. Die Mechanismen der Deformierung unterliegen den bekannten Zeitgesetzen des lastabhängigen Kriechens, wobei die Kriechrate nicht nur von der Last, sondern auch stark von der Temperatur abhängt. Zudem ändert sich - aktiviert durch die Temperatur - der jeweils vorherrschende Kriechmechanismus. Bei Hartmetallen ist bekannt, dass bei Temperaturen bis ca. 800 °C die Kriechrate hauptsächlich durch Deformation der metallischen Bindephase bestimmt wird, oberhalb von ca. 800 °C ist die Bindephase so weich, dass sie für den Kriechwiderstand praktisch bedeutungslos wird, d.h. für Temperaturen von mehr als 800 °C wird die Tragfestigkeit der Hartstoffphase bestimmt. Diese Tragfähigkeit wiederum hängt von der Partikelform und -Größenverteilung der Hartstoffphase sowie vom Anteil an warmfesten, kubischen Carbiden ab. Daher enthalten alle Hartmetallwerkstoffe, die zur Zerspanung von Stählen verwendet werden, neben WC auch Anteile an kubischen Carbiden, wie zum Beispiel TiC, TaC, NbC, VC, ZrC oder Mischcarbiden, wie TaNbC, WTiC oder WVC.

[0022] Da die temperaturabhängige Bestimmung des Kriechverhaltens bei hohen Temperaturen experimentell sehr aufwendig ist, wird ersatzweise die Bestimmung der Warmhärte herangezogen. Die Härte eines Werkstoffes ist indirekt ein Maß für seine plastische Verformbarkeit. Die zentrale Überlegung ist, dass bei der Entstehung des Härtindrucks plastische Verformungsvorgänge vorherrschen, so dass die Größe des Härtindrucks bei genügend hoher Belastung und Belastungsdauer ein Maß für die plastische Verformbarkeit des Werkstoffs bei gegebener Druckbelastung ist.

[0023] Beim Sintern von Hartmetallen auf WC-Basis mit Co als Bindegierung lösen sich bei der Flüssigphasen-Sinterung in der Bindephase sowohl Wolfram, Kohlenstoff sowie kleine Mengen an Metallen, welche kubische Carbide bilden, wie V, Ta, Ti und Nb. Dies trifft auch auf Cr zu, falls Cr-Carbid als sog. "Kornwachstumsbremse", das heißt als ein das Kornwachstum hemmendes Mittel, für das beim Sintern eintretende Gefügewachstum des WC verwendet wird.

[0024] Unter dem Begriff "Flüssigphasen-Sinterung" versteht man eine Sinterung bei so hohen Temperaturen, dass die Bindegierung wenigstens teilweise schmilzt. Die flüssige Phase beim Sintern von Hartmetallen ist eine Folge der Sintertemperaturen, welche im Allgemeinen zwischen 1100 °C und 1550 °C liegen. Die schmelzflüssige Phase - im Wesentlichen das Bindemetall wie Kobalt, oder die verwendete bzw. verwendeten Bindemetall-Legierung bzw. -Legierungen- steht im Gleichgewicht mit den Hartstoffen, wobei das Prinzip des Löslichkeitsproduktes gilt. Dieses bedeutet, dass umso mehr Wolfram in der Schmelze enthalten ist, je weniger Kohlenstoff in der Schmelze gelöst ist, und umgekehrt. Der Wolframgehalt der Bindegierung wird durch das Gesamtverhältnis W : C im Hartmetall eingestellt, wobei in der Hartstoffphase immer W : C = 1 gilt, in der Bindemetallschmelze sind dann unterschiedliche Konzentrationen enthalten mit einem W : C-Verhältnis von ungleich eins. Wenn das Wolfram : Kohlenstoff-Verhältnis in der Schmelze eine kritisch niedrige Größe erreicht, scheiden sich beim Abkühlen Kohlenstoffmangel-Carbide aus, wie zum Beispiel $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$, die so genannten eta-Phasen (η -Phasen). Diese η -Phasen sind sehr hart, aber auch sehr spröde und werden daher in Hartmetallen als Qualitätsmangel bewertet.

[0025] Generell wurde gefunden, dass der erzielbare Gehalt eines bestimmten Metalls in der Bindegierung umso geringer ist, je höher die chemische Stabilität des entsprechenden Carbides ist. Die chemische Stabilität der entspre-

chenden Carbide ist bekannt und kann ausgedrückt werden in Form der freien Bildungsenthalpie der Carbide. Ordnet man diese Werte aber in der unüblichen Darstellung an, nämlich bezogen auf ein mol Metallinhalt, dann ergibt sich bei 1000 °C die Reihenfolge:



[0026] Man sieht hier, dass erwartungsgemäß Chromcarbid bei zunehmendem Kohlenstoffmangel als erstes Carbid metallisches Chrom freisetzt, welches sich in der Bindelegierung löst, jedoch überraschenderweise Molybdän bereits das nächstfolgende instabile Carbid ist, noch vor Wolfram. Daher besteht die theoretische Möglichkeit, einen Hartmetall-Binder mit größeren Gehalten an Molybdän zu legieren, ohne dass es, bedingt durch einen Mangel an Kohlenstoff in der Binderphase, zur Bildung von eta-Phasen (η -Phasen) kommt. Die vorstehende Reihe der Metallcarbide ist auch ein Maß für die Affinität des Metalls zum Kohlenstoff. Zum Beispiel konkurriert Titan mit Cr_3C_2 um den Kohlenstoff, so dass Chrom bevorzugt als Metall und Titan bevorzugt als Carbid vorliegen. Wolframcarbid muss als Härteträger im Werkstoff vorhanden sein; daher sind alle Carbide, die in vorstehender Reihe links von Wolframcarbid stehen, also weniger stabil 15 sind als Wolframcarbid in Bezug auf die Freisetzung des Metalls aus dem entsprechenden Carbid, zur Erhöhung der Warmhärte geeignet, da sie in die metallische Binderphase übergehen können, ohne dass es zur Bildung von Kohlenstoffmangel-Carbiden, den sog. η -Phasen, kommt.

[0027] Da für die Konzentrationen aller oben genannten Metalle im Binder die Regeln des Löslichkeitsproduktes gelten, welches um so größer ist je stabiler das Carbid ist, und da es im Gleichgewicht nur ein Kohlenstoffpotential 20 gibt, wird aus der Reihenfolge auch deutlich, in welcher Reihenfolge sich die im Binder gelösten Metalle bei steigendem Kohlenstoffangebot in Form von Carbiden ausscheiden, und damit dem Binder zur Erhöhung der Warmhärte nicht mehr zur Verfügung stehen.

[0028] Der Gehalt an Chrom oder Wolfram ist für die Hochtemperatur-eigenschaften der Bindelegierung sehr wichtig, da diese Elemente zu einer Erhöhung der Warmfestigkeit führen und somit zu einer Erhöhung des Deformationswiderstandes. Daher werden Hartmetallsorten, die als Werkzeuge (Schneidplatten), beispielsweise zum Drehen von Stählen, eingesetzt werden sollen, in Bezug auf den Kohlenstoffhaushalt so gesintert, dass der Wolframgehalt in der Bindelegierung, welche im allgemeinen Kobalt umfasst, maximal wird, ohne dass es zu Bildung von eta-Phasen (η -Phasen) kommt. Auch bei Werkzeugen zur bohrenden oder fräsenden Metallbearbeitung, welche Cr-Carbid enthalten, wird der Kohlenstoffgehalt so eingestellt, dass möglichst viel Cr in der Bindelegierung enthalten ist. Da die magnetische Sättigung 30 des Kobalts mit steigendem Cr- und W-Gehalt stetig abnimmt, ist eine zerstörungsfreie Prüfung des Legierungszustandes über die Messung der magnetischen Sättigung sehr einfach möglich, welches Messverfahren den industriellen Standard darstellt.

[0029] Jedoch erschwert Chrom aufgrund seines anti-ferromagnetischen Charakters die Bestimmung des Kohlenstoff-Gehaltes im Hartmetall, und damit die Bestimmung des Gehaltes an Chrom und Wolfram, weil die Eindeutigkeit der Beziehung zwischen magnetischer Sättigung einerseits und Chrom- und Wolfram-Gehalt andererseits verloren geht. Folglich kann die Abwesenheit von η -Phasen nur aufgrund der Messung der magnetischen Sättigung nicht ausgeschlossen werden.

[0030] Aufgrund der gesundheitlichen Risiken im Umgang mit der Kombination von WC mit Kobalt als Bindelegierung besteht ein Interesse an Ersatzstoffen für Kobalt, wofür Legierungspulver auf FeCoNi- oder FeNi-Basis infrage kommen. 40 Deren Eignung ist für Verschleißteile und Holz- oder Steinbearbeitungswerkzeuge zwar nachgewiesen, jedoch nicht für solche Anwendungen, die mit hohen Temperaturen verbunden sind. Ein wesentlicher Grund dafür ist die im Vergleich zu Kobalt geringere Warmfestigkeit der Hartmetalle mit Fe(Co)Ni-Binder im Temperaturbereich zwischen 400 °C und 800 °C.

[0031] Die Warmhärte der Bindelegierung kann durch Ausscheidungen oder Zulegieren von anderen Metallen erhöht 45 werden. Als Legierungselemente kommen jedoch nur solche Metalle in Frage, die keine stabilen Carbide bilden, das heißt solche Carbide, die nicht stabiler als Wolframcarbid sind, und die deshalb die Voraussetzungen für eine nennenswerte Löslichkeit in der Bindelegierung mitbringen. Würde man dem Binder beispielsweise Ta zulegieren, so würde dieses (je nach Kohlenstoffgehalt des Hartmetalls) nach dem Sintern praktisch vollständig als eta-Phase oder als TaC vorliegen und damit keine hochwarmfeste Bindelegierung eines qualitätsgerechten Hartmetalls darstellen, denn eta-Phasen sind im Hartmetall wegen ihrer Sprödigkeit nicht erwünscht, da sie die Festigkeit herabsetzen.

[0032] Prinzipiell kommen zur Erhöhung der Warmhärte insbesondere die Metalle W, Mn, Cr, Mo, Re und Ru infrage.

[0033] Die Löslichkeit des Wolframs in der Bindelegierung ist begrenzt durch das Löslichkeitsprodukt des Wolframcarbides in der Bindelegierung. An der Grenze zur Bildung von eta-Phasen sind zwei Fälle bezüglich des Wolframgehaltes 55 zu unterscheiden: a) wenn der Kohlenstoffgehalt abnimmt und Kobalt als Bindemetall verwendet wird, lösen sich bis zu 20 Gew.-% Wolfram im Kobalt-Binder; b) wenn der Kohlenstoffgehalt abnimmt und eine FeCoNi-Bindelegierung verwendet wird, löst sich wesentlich weniger Wolfram, nämlich nur bis ca. 5 Gew.-%, in der FeCoNi-Bindelegierung. Folglich ist die Löslichkeit des Wolframs in FeCoNi- und FeNi-Legierungen noch geringer als in reinem Kobalt, was mit ein Grund für die geringe Warmhärte der mit FeCoNi gebundenen Hartmetalle ist.

[0034] Mangan hat einen vergleichsweise sehr hohen Dampfdruck, es kommt daher beim Sintern von manganhaltigen Hartmetallen zu Konzentrationsgradienten und Niederschlägen von selbstentzündlichen Mn-Metall-Kondensaten. Die Konzentration von Mn in Sinterteilen ist daher nicht genau einstellbar, und vermutlich oberflächennah geringer als im Kern des Werkstücks.

[0035] Die Metalle Rhenium, Osmium und Ruthenium sind nur begrenzt verfügbar und ausgesprochen selten, sind aber prinzipiell geeignet. Rhenium wird beispielsweise in hochwarmfesten Legierungen für Flugzeugturbinen eingesetzt, um das Hochtemperaturkriechen von Bauteilen zu unterdrücken. Ruthenium und Rhenium werden in speziellen Hartmetallsorten auf Kobaltbasis bereits kommerziell in geringem Umfang eingesetzt.

[0036] Chrom ist ebenfalls geeignet und besitzt eine hohe Löslichkeit in FeNi- und FeCoNi-Legierungen, hat aber den Nachteil, dass es aufgrund seines anti-ferromagnetischen Charakters die Interpretation der magnetischen Sättigung erschwert. Dies ist deshalb nachteilig, weil Hartmetallsorten zur Metallzerspanung möglichst an der Grenze zur Bildung von eta-Phasen liegen, ohne jedoch nennenswerte Anteile derselben aufzuweisen.

[0037] Molybdän in Form von zugesetztem Molybdäncarbid (Mo_2C , 5 Gew.-% als Zusatz zu Hartmetallen mit 10 % Binder auf Fe-Basis) führt nachgewiesenermaßen (Dissertation von Prakash) ebenfalls zu einer Erhöhung der Warmhärtung in FeCoNi-Legierungen. Da jedoch ein unbekannter Teil des Mo carbidisch vorliegt, kommt es zu einer Mischcarbidbildung zwischen WC und der in ihr gelösten Kryptomodifikation MoC, was zu einer ungewollten und unkontrollierbaren Reduzierung der Eigenhärte des Hartstoffs führt. Die Mischcarbid-Bildung im Falle von Molybdän kann durch die folgende Reaktionsgleichung beschrieben werden:

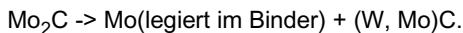


[0038] Die Löslichkeit von Molybdän ist in Fe- und Ni-haltigen Legierungen höher als die von Wolfram. Die Wirksamkeitskurve von Mo auf die Erhöhung der Kriechbeständigkeit von reinem Eisen bei 427°C ist sehr viel steiler als die von Cr (Trans. Amer. Inst. Min. Eng. 162, (1945), 84) wobei ab 0,5% Chrom nur noch eine sehr langsame Zunahme beobachtet wird. Bereits 1 % Mo führt zu einem Kriechwiderstand von 38 kpsi (262 MPa), während Cr bei 1 % nur 16 kpsi (110 MPa) erreicht und selbst bei 4 % Chrom 18 kpsi (124 MPa) nicht überschritten werden. Ohne Plateau verläuft Warmhärte-Temperatur-Kurve des Mn, jedoch mit einer wesentlich geringeren Steigung. Mo ist also das bevorzugte Element der Wahl, um die Warmhärte insbesondere von eisenhaltigen Bindern in gesinterten Hartmetallen zu erhöhen. L. Prakash fand, dass bereits wenige Prozent Molybdän genügen, um einen signifikanten Effekt in der Warmhärte an Fe-haltigen Hartmetallen zu erzielen (Dissertation Leo J. Prakash, Universität Karlsruhe 1979, Fakultät für Maschinenbau, KfK 2984). Es bleibt jedoch unklar, welcher Anteil des Mo sich tatsächlich im Binder befindet, da Mo_2C verwendet wurde.

[0039] Die Metalle, welche zur einer Erhöhung der Warmhärte des Binders führen sollen, müssen im Binder vorliegen und nicht im Hartstoff, damit sie unterhalb von 800 °C zu einer Erhöhung der Warmhärte des Hartmetalls führen können. Es müssen daher Vorkehrungen getroffen werden, dass die Metalle auch tatsächlich in der Bindemetalllegierung vorliegen, und nicht im Hartstoff. Im Falle des W und des Cr ist es industrieller Standard, Carbide, Metalle oder Nitride einzusetzen und durch Rezeptur und Maßnahmen beim Sintern den Kohlenstoffgehalt des Hartmetalls so einzustellen, dass sich das Hartmetall am Rande des Existenzgebietes zur eta-Phase (η -Phase) befindet, und sich der maximal mögliche Anteil an W und Cr im Binder befindet. Cr wird daher im Allgemeinen als Cr-Carbid zugegeben, welches beim Sintern etwa nach folgender Gleichung disproportioniert:



[0040] Damit wird nur ein Bruchteil, nämlich 1/3, des eingesetzten Cr im Binder wirksam. Ähnlich sind die Verhältnisse beim Mo_2C :



[0041] Bei der Verwendung von Mo-Carbid sind daher nur maximal etwa 50 % in der Bindelegierung wirksam; daher wird statt Mo_2C elementares Mo-Metallpulver verwendet. Selbst bei der Verwendung von feinstdispergiertem Mo-Metallpulver kommt es jedoch nach dem Sintern zu Bereichen, die ausschließlich aus Bindelegierungsphase bestehen, und keinen Hartstoff enthalten. Dieses Verhalten ist darauf zurückzuführen, dass Agglomerate des Mo-Metallpulvers aufgrund des hohen Elastizitätsmoduls von Molybdän bei der Mischnahme schlecht zerkleinert werden, und dass die erhaltenen umgeformten Agglomerate sich beim Flüssigphasen-Sintern in der geschmolzenen Bindelegierung lösen, welche wiederum die durch Auflösung der Mo-Partikel im schmelzflüssigen Binder entstandenen Poren ausfüllt. Es kommt zur Bildung der so genannten "Bindeseen", welcher Begriff einen bestimmten Bereich der Bindelegierung bezeichnet, der in Bezug auf die Dimension größer ist als die Partikeldurchmesser der Hartstoffphase, ohne jedoch Wolframcarbid- oder Hartstoff-Partikel zu enthalten.

[0042] Diese sind für die Festigkeit wie für die lokale Verschleißbeständigkeit nachteilig und nicht akzeptabel. Aufgrund der begrenzten Diffusionszeit, entsprechend der Zeit innerhalb welcher beim Sintern schmelzflüssige Binderphase vorliegt, ist unklar, ob eine vollständige Auflösung des Mo-Metallpulvers und eine homogene Legierung des Mo in der Bindelegierung überhaupt erreicht wird.

5 **[0043]** Falls der schmelzflüssige Binder die entstandenen Sekundärporen während des Sinterns nicht ausfüllt, sind diese im Sinterkörper sichtbar, so wie in EP 1 043 411 B1, Spalte1, Zeilen 29/30, beschrieben. Diese sogenannten Sekundärporen setzen die Festigkeit herab.

10 **[0044]** Erfindungsgemäß werden für die Herstellung von gesinterten Hartmetallwerkstoffen eisen-, kobalt- oder nikkelhaltige Bindemetallpulver verwendet, welche Eisen in einer Menge von 0,1 bis 65 Gew.-%, Kobalt in einer Menge von 0,1 bis 99,9 Gew.-% sowie Nickel in einer Menge von 0,1 bis 99,9 Gew.-% umfassen. Die Prozentangaben bedeuten Gewichtsprozent und beziehen sich grundsätzlich auf das Bindelegierungspulver, falls nicht anders angegeben.

15 **[0045]** Das verwendete Bindelegierungspulver enthält 0,1 bis 10 Gew.-% Molybdän, bezogen auf das gesamte Bindemetallpulver, in legierter Form. In bevorzugter Weise enthält das verwendete Bindemetallpulver 0,10 Gew.-% bis 3 Gew.-% Molybdän, besonders bevorzugt 0,5 Gew.-% bis 2 Gew.-% Molybdän, ganz besonders bevorzugt 0,5 Gew.-% bis 1,5 Gew.-% Molybdän, jeweils bezogen auf das gesamte Bindemetallpulver. Ein zu hoher Molybdän-Gehalt führt zur übermäßigen Verfestigung des Binderpulvers, so dass die Presskräfte bei der Herstellung des Hartmetalls und die resultierende Sinterschrumpfung zu hoch werden, ein zu geringer Gehalt führt zu einer unzureichenden Erhöhung der Warmhärte.

20 **[0046]** Bevorzugte Hartstoffe sind Carbide, insbesondere Wolframcarbid, WC. Bevorzugte Binder sind Legierungen aus Eisen, Kobalt und Nickel, insbesondere die Kombinationen Eisen und Nickel, Eisen und Kobalt, Kobalt und Nickel, sowie Eisen, Kobalt und Nickel. Ebenso kann Kobalt alleine als Binder verwendet werden.

25 **[0047]** Die mit Molybdän legierten Bindemetallpulver zeichnen sich infolge ihrer physikalischen Beschaffenheit durch ein gutes Verteilungsverhalten bei der Mischmahlung mit Carbiden zur Herstellung von Hartmetallpulvern aus. Die FSSS-Werte (gemessen mit dem Gerät "Fisher Sub Siever Sizer" nach der Norm ASTM B330) liegen daher im Bereich von 0,5 bis 3 µm, bevorzugt im Bereich von 1,0 bis 2 µm. Noch feinere Pulver sind selbstentzündlich; gröbere Pulver haben kein ausreichendes Verteilungsverhalten mehr und führen wieder zu so genannten "Bindeseen". Die Größenverteilung der Agglomerate liegt im Bereich von 0,5 bis 10 µm mit der gleichen Begründung. Die spezifische Oberfläche liegt aus den gleichen Gründen bevorzugt zwischen 2,5 und 0,5 m²/g. Der Sauerstoffgehalt liegt bevorzugt unter 1,5%.

30 **[0048]** Bevorzugte Gehalte für Kobalt in der Bindelegierung sind bis zu 60 Gew.-%. Der bevorzugte Gehalt für Nickel in der Bindelegierung liegt im Bereich von 10 bis 80 Gew.-%, oder bei 20 bis 60 Gew.-% oder bei 30 bis 75 Gew.-%.

35 **[0049]** Es können auch nachträglich zugegebene organische Additive zugesetzt werden. Zur Bestimmung der vorgenannten Parameter müssen diese ggf. wieder entfernt werden, was beispielsweise durch Auswaschen mit einem geeigneten Lösemittel geschieht. Die organischen Additive umfassen Wachse, Mittel zur Passivierung und Inhibierung, Korrosionsschutz, Presshilfsmittel. Als Beispiel kommen Paraffinwachs und Polyethylenglykole in Betracht. Durch die organischen Additive soll auch eine Alterung der Pulver verhindert werden, die eine Erhöhung des Sauerstoffgehaltes mit sich bringt. Die Additive können in einer Menge von 30 Gew.-%, bezogen auf die Summe von Bindelegierungspulver und Additiv, enthalten sein.

40 **[0050]** Das Mo-haltige Binderpulver kann Fe, Ni und Co enthalten. Da die Sinterfähigkeit und die Warmhärte mit zunehmendem Fe-Gehalt abnehmen, beträgt der Eisengehalt weniger als 65 %, bevorzugt weniger als 60 %. Der Rest zu 100 % ist Mo sowie Co und/oder Ni. In bevorzugter Weise werden solche Legierungen im System FeCoNi als Bindelegierungen gewählt, welche im gesinterten Hartmetall stabil austenitisch sind, wie beispielsweise FeCoNi 30/40/30 oder 40/20/40 oder 20/60/20 oder 25/25/50, aber auch FeNi 50/50 oder 30/70 oder 20/80, oder CoNi in den Raten 50/50, 70/30 oder 30/70. Es können aber auch Elementpulver wie Co oder Ni, legiert mit bis zu 10 % Mo verwendet werden, die somit zu Legierungspulvern werden.

45 **[0051]** Die molybdähnlichen Legierungs-Pulver werden bevorzugt nach folgendem Verfahren (DE 10 2006 057 004 A1) hergestellt: ein MoO₂ welches zur Reduktion der Agglomeratgrößenverteilung zerkleinert wurde, dient als Molybdän-Quelle. Dieses MoO₂ wird in eine Oxalsäure-Suspension gegeben, wie sie nach EP 1 079 950 B1 zur Herstellung von FeNi- oder FeCoNi-Mischoxalaten verwendet wird, welche anschließend oxidierend geglüht werden, und mit Wasserstoff zu Legierungspulvern reduziert werden. Die so erhaltenen Legierungspulver sind nach der Reduktion mit Wasserstoff vollständig reduziert, d.h. es ist mittels Röntgenbeugung kein MoO₂ mehr nachweisbar. Es wird ggf. noch in der Agglomeratgröße mittels Deagglomeration reduziert, um die Verteilung bei der Mischmahlung mit den Carbiden zu verbessern. Die Agglomerate bestehen aus Primärpartikeln, die miteinander agglomeriert sind. Die Agglomeratgröße und deren Verteilung können mittels Laserbeugung und Sedimentation bestimmt werden.

50 **[0052]** Anstelle von MoO₂ können auch andere feinkörnige Mo-Verbindungen eingesetzt werden, welche sich in Oxalsäure nicht lösen, beispielsweise Sulfide oder Carbide. Diese werden bei der Calcination des gefällten Oxalates an Luft zu Oxiden aufoxidiert. Während der Calcination bilden sich Molybdänoxide wie MoO₃, die aufgrund ihres hohen Dampfdrucks sehr schnell Mischoxide mit dem Fe(Co)Ni-Mischoxid bilden und dabei gute Transporteigenschaften zeigen, so dass bei der nachfolgenden Reduktion mit Wasserstoff ein FeCoNi-Legierungspulver bildet, welches mit einem geringen

Teil an Mo homogen legiert ist.

[0053] Es sind aber auch andere bekannte Verfahren geeignet, beispielsweise anstelle von Oxalsäure eine Fällung mit deren Ammoniumsalzen, mit Na- oder K-Hydroxid, mit Ameisen- und Maleinsäuresäure. In allen Fällen wird vorzugsweise MoO₂ verwendet, welches möglichst Phasen-rein sein soll, und Mo oder MoO₃ oder Mo₄O₁₁ nur in Spuren enthalten soll. MoO₂ wird deshalb eingesetzt, weil es im Gegensatz zu MoO₃ weder in Säuren noch in Alkali löslich ist, und daher nach dem Gesamtprozess komplett im Legierungs-metallpulver verbleibt. MoO₃ würde sich im zur Fällung des Fe(Co)Ni-Inhaltes verwendeten Alkali oder in komplexierenden organischen Säuren lösen; elementares Mo wäre zu grob und würde bei der folgenden Calcination nicht vollständig zu MoO₃ oxidieren und somit bei Reduktion mit Wasserstoff nicht ausreichend legieren. Ein feines MoO₂ mit einer hohen spezifischen Oberfläche oxidiert bei der Calcination des Fe(Co)Ni-Oxalates an Luft vollständig zu MoO₃ (welches einen hohen Dampfdruck hat) und bildet über die Gasphase Molybdate und Mischoxide mit diesen Metalloxiden, wodurch eine sehr gleichmäßige Verteilung des Molybäns erreicht wird, welche bei der nachfolgenden Reduktion mit Wasserstoff erhalten bleibt.

[0054] Es ist bereits die Verwendung von erfindungsgemäßen Pulvern bekannt, welche legiertes Mo enthalten, und zwar zur Herstellung von Sinterteilen mittels Festphasensinterung, wie in der Diamantwerkzeug-Industrie, aber nicht für die Hartmetallindustrie unter zwischenzeitlicher Bildung einer schmelzflüssigen Phase beim Sintern.

[0055] Besonders bevorzugt sind jedoch solche mit Mo legierte FeCoNi-Pulver, welche das Mo in vollständig metallischer Form enthalten. In diesen Pulvern lassen sich mittels Röntgenbeugung keine Mo-Oxide mehr nachweisen, demzufolge muss der vorhandene Sauerstoff ganz überwiegen auf der Oberfläche des Pulvers vorhanden sein. Ganz besonders geeignet sind dabei erfindungsgemäß solche Pulver, deren FSSS-Wert im Bereich von 0,5 bis 3 µm liegt, weil damit die Verteilung bei der Mischmahlung besser wird. In diesem Fall enthalten sie möglichst keine weiteren, oxidisch vorliegenden Metalle.

[0056] Da Mo-Oxid mit Kohlenstoff bei der Hartmetallsinterung unter Bildung von CO regiert, somit zu einem lokalen Kohlenstoffdefizit und damit zu lokalen eta-Phasen führen kann, sind die im obigen Absatz beschriebenen Legierungspulver dann zur Hartmetallherstellung geeignet, wenn bei der Hartmetallsinterung Vorkehrungen getroffen werden, dass der überwiegend in Form von Kohlenmonoxid freiwerdende Sauerstoff aus dem Sinterling entweichen kann. Diese Pulver sind zur erfindungsgemäßen Verwendung geeignet, wenn sie die erfindungsgemäß bevorzugten physikalischen Eigenschaften aufweisen, jedoch die beschriebenen Elemente Mn, Cr, V, Al und Ti in mindestens teilweise oxidischer Form nur soweit enthalten, wie es aus Sicht von Gefügefehlern (Poren und Binderseen) des Hartmetalls zulässig ist.

[0057] Erfindungsgemäß können die mit Mo legierten Pulver auf FeCoNi- oder FeNi-Basis zusätzlich mit bis zu 20 % Wolfram legiert sein, um beispielsweise den Eintritt der Sinterschrumpfung zu höheren Temperaturen zu verschieben oder die Bildung von Ausscheidungen zu provozieren, welche die Binderphase verstärken, was jedoch nur mit sehr groben Wolframcarbiden gelingt.

[0058] Erfindungsgemäß können die verwendeten Legierungspulver einen breiten Bereich im Zusammensetzungsräum FeCoNi einnehmen. Im Bereich hoher Fe-Gehalte (90 bis 60 %) sind solche Bindeliegierungssysteme zu finden, welche nach dem Sintern Anteile an martensitischer Phase aufweisen und daher bei Raumtemperatur eine hohe Härte und Verschleißbeständigkeit aufweisen. Beispiele sind FeNi 90/10, 82/18, 85/15, FeCoNi 72/10/18, 70/15/15 und 65/25/10. Die vorgenannten Legierungen zeichnen sich im gesinterten Hartmetall jedoch durch sehr niedrige Warmhärten aus. Im Bereich zwischen etwa 80 und 25 % Fe findet sich der Bereich der nach dem Sintern austenitischen Bindeliegierungen, die sich zwar durch eine niedrigere Eigenhärte, aber durch hohe Ermüdfestigkeit und Fähigkeit zur begrenzten plastischen Deformation auszeichnen. Beispiele sind FeNi 80/20, 75/25, FeCoNi 60/20/20, 40/20/40, 25/25/50, 30/40/30, 20/60/20. In den meisten Fällen ist die Warmhärte der Hartmetalle zwischen 400 und 600°C denen mit reinem Co als Binder unterlegen, sofern nicht mit Mo oder anderen Legierungselementen zusätzlich legiert wird. Obwohl das besonders bevorzugte Ziel der erfindungsgemäßen Verwendung die Herstellung von Hartmetallen mit besserer Warmhärte ist, ist sie durchaus auch zur Herstellung von Hartmetallen mit anderen Zielsetzungen geeignet, z.B. Hartmetall mit molybdän-haltigen korrosionsfesten Bindeliegierungssystemen, die heute unter Verwendung von elementarem oder carbidischem Molybdän hergestellt werden, wie beispielsweise in EP 0 028 620 B2 beschrieben, oder auch Meißeleinsätze für Bohrkronen, wie in US 5,305,840 beschrieben.

[0059] Die nach dem Sintern des Hartmetall vorliegende Bindeliegierung kann erfindungsgemäß auch so erhalten werden, dass mehrere verschiedene Legierungspulver sowie gegebenenfalls Elementarpulver eingesetzt werden, wie in WO 2008/034 903 beschrieben, verwendet werden, wobei mindestens eines dieser Pulver mit Molybdän legiert ist. Die Vorteile eines solchen Vorgehens liegen in der Verpressbarkeit und der Beherrschung des Sinterschwunds.

[0060] Das nach dem Sintern und gegebenenfalls der schleifenden oder elektro-erodierenden Endbearbeitung vorliegende Hartmetallteil hat eine definierte Werkzeuggeometrie. Diese kann besonders bevorzugt länglich sein (z.B. herausgeschliffen aus einem gesinterten Rundstab), besonders bevorzugt aber auch plattenförmig zur drehenden oder fräsenden Bearbeitung von Werkstoffen wie Metallen, Steinen und Verbundwerkstoffen. In allen Fällen können die Hartmetallwerkzeuge bevorzugt eine oder mehrere Beschichtungen aus den Klassen der Nitride, Boride, Oxide oder der superharten Schichten haben (z.B. Diamant, kubisches Bornitrid). Diese können durch PVD oder CVD-Verfahren oder deren Kombinationen oder Variationen aufgebracht sein und nach dem Aufbringen in ihrem Eigenspannungszu-

stand noch verändert sein. Es kann sich in bevorzugter Weise aber auch um Hartmetallteile weiterer und beliebiger Geometrie und Anwendung handeln, wie Schmiedewerkzeuge, Umformwerkzeuge, Senker, Bauteile, Messer, Schälplatten, Walzen, Stanzwerkzeuge, pentagonale Bohrerspitzen zum Einlöten, Bergbaumeißel, Fräswerkzeuge zur fräsenden Bearbeitung von Beton und Asphalt, Gleitringdichtungen sowie jede weitere beliebige Geometrie und Anwendung.

5 Muster

10 [0061]

1. Verwendung eines molybdänhaltigen Bindegierungspulvers zur Herstellung von flüssigphasen-gesinterten Hartmetallen auf Wolframcarbid-Basis, dadurch gekennzeichnet, dass
 - a) das verwendete Bindegierungspulver einen FSSS-Wert von 0,5 bis 3 µm, bestimmt nach ASTM B 330, aufweist, und
 - b) das verwendete Bindegierungspulver Eisen in einer Menge von weniger als 60 Gew.-%, und Kobalt in einer Menge von bis zu 60 Gew.-% und Nickel in einer Menge von 20 bis 60 Gew.-% umfasst, und
 - c) das verwendete Bindegierungspulver 0,1 bis 10 Gew.-% Mo in legierter oder vorlegierter Form enthält.
2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei das Molybdän vollständig in metallischer Form vorliegt.
3. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 2, wobei das verwendete Bindegierungspulver mindestens 10 Gew.-% Nickel, bezogen auf die gesamte Bindegierung, enthält.
- 25 4. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, wobei das verwendete Bindegierungspulver höchstens 20 Gew.-% Wolfram, bezogen auf die gesamte Bindegierung, enthält.
5. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei mindestens ein Bestandteil der Bindegierung als eine pulvelförmige Legierung mindestens eines Metalls mit Molybdän eingesetzt wird, und die jeweils restlichen Bestandteile der Bindegierung als Elemente bzw. Legierungen eingesetzt werden, die jeweils kein Molybdän enthalten.
- 30 6. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 zur Herstellung von gesinterten Hartmetallen, wobei die Sinterung in Form einer Flüssigphasen-Sinterung erfolgt.
- 35 7. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 dadurch gekennzeichnet, dass es bis zu 30 Gewichtsprozent eines oder mehrerer organischer Additive enthält.
8. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, wobei das verwendete Bindegierungspulver höchstens 10 Gew.-% Wolfram, bezogen auf die gesamte Bindegierung, enthält.
- 40 9. Vorlegiertes Pulver enthaltend 0,1 bis 65 Gew.-% Eisen, 0,1 bis 60 Gew.-% Cobalt, 10 bis 80 Gew.-% Nickel und 0,1 bis 20 Gew.-% Molybdän in metallischer Form, wobei der FSSS-Wert nach ASTM B 330 bei maximal 3 µm liegt und die übrigen Bestandteile des Pulvers unvermeidbare Verunreinigungen sind.
- 45 10. Vorlegiertes Pulver nach Anspruch 9, welches zusätzlich bis zu 10 Gew.-% Wolfram in legierter oder vorlegierter Form enthält.
11. Vorlegiertes Pulver nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 10 dadurch gekennzeichnet, dass es 0,1 bis 20 Gew.-% Molybdän enthält.
- 50 12. Vorlegiertes Pulver nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 11 dadurch gekennzeichnet, dass es 0,1 bis 65 Gew.-% Eisen und 10 bis 60 Gew.-% Nickel enthält.

55 [0062] Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel, nicht erfindungsgemäß)

- 5 [0063] 462,5 g Wolframcarbid 0,6 µm wurden mit 37,5 g eines FeCoNi-Legierungspulvers 40/20/40 (Ampersint® MAP A 6050; Hersteller: H.C. Starck, Deutschland) in einer Kugelmühle mit 0,57 Litern 94%igen Ethanol für 14 h bei 63 UpM mischgemahlen. Dabei wurden 5 kg Hartmetallkugeln verwendet. Das verwendete FeCoNi-Pulver hatte folgende Eigenschaften: Fe 38,8 %, Co 20,22 %, Ni 40,38 %, O 0,71 %, spezifische Oberfläche 1,63 m²/g, FSSS-Wert 0,90. Es wurden 2 Ansätze mit unterschiedlichen Kohlenstoffgehalten ("high carbon" bzw. "low carbon") hergestellt, so dass nach dem Sintern unterschiedliche Kohlenstoffgehalte resultieren. Die Ergebnisse sind in der untenstehenden Tabelle dargestellt.
- 10 [0064] Aus der erhaltenen Suspension wurde im Vakuum das Ethanol durch Destillation abgetrennt, und das erhaltene Hartmetallpulver axial bei 150 MPa gepresst und bei 1450°C für 45 min im Vakuum gesintert. Die plattenförmigen Hartmetallstücke wurden geschliffen, poliert und auf ihre Eigenschaften untersucht. Beide Chargen zeigten als Sinterlinge weder eta-Phasen noch Kohlenstoffausscheidungen, jedoch kleinere Binderseen. Es wurde in beiden Fällen die Raumtemperaturhärte als auch die Warmhärte bei ausgewählten Temperaturen bis 800°C unter Schutzgas gemessen. Fig. 1 zeigt die Ergebnisse: beide Chargen zeigen einen starken Abfall der Warmhärte im Bereich um 600°C. Somit ist diese Bindegliederung zur Herstellung von Hartmetallwerkzeugen zur Metallzerspanung (Drehen) bei stärkerer Beanspruchung im Vergleich zu reinem Kobalt klar unterlegen, da aufgrund der niedrigen Warmhärte, insbesondere bei 600°C, eine plastische Deformation der Schneidkante infolge der Schnittkräfte zu erwarten ist.

| Kohlenstoff | "low carbon" | "high carbon" |
|--|--------------|---------------|
| Härte (HV 30) (kg/mm ²) | 1582 | 1585 |
| Magnetische Sättigung (G.cm ³ /g) | 137 | 140 |
| Porosität (ISO 4505) | <A02<B02C00 | A02B00C00 |
| Risszähigkeit (MPa.m ^{1/2}) | 9,5 | 8,2 |
| Dichte (g/cm ³) | 14,69 | 14,65 |

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel, WC-Co, nicht erfindungsgemäß)

- 25 [0065] Analog zu Beispiel 1 wurde ein WC-Co mit gleichem Volumenanteil wie in Beispiel 1 an Bindefase hergestellt. Da Co eine höhere Dichte hat als das FeCoNi 40/20/40, lag der Gewichtsanteil des Kobalts bei 8 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Hartmetall. Nach dem Pressen und Sintern bei 1420 °C für 45 min im Vakuum resultierte ein einwandfreies Hartmetall mit einer magnetischen Sättigung von 133 G.cm³/g, entsprechend 82 % der theoretischen magnetischen Sättigung. Die Raumtemperaturhärte (HV30 1597 kg/mm²) und die Warmhärte wurden bestimmt und in Fig. 1 eingetragen. Man erkennt, dass Co von 350 bis zu 800 °C, oberhalb dessen das Carbidskelett die Warmhärte maßgeblich bestimmt, dem FeCoNi-Binder überlegen ist. Der K₁C-Wert (Risszähigkeit, bestimmt aus den Rißlängen an den Ecken der Härteeindrücke, berechnet nach der Formel von Shetty) des Hartmetalls bei Raumtemperatur lag bei 10,1 MPa·m^{1/2}. Damit hat der Kobaltbinder bei Raumtemperatur zusätzlich eine bessere Härte/K₁C-Relation als die Binder aus Beispiel 1..

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel, nicht erfindungsgemäß)

- 30 [0066] Das Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurde in einem ersten Ansatz 1 Gew.-%, in einem zweiten 3 Gew.-% Mo-Metallpulver zugegeben. (Diese Gehalte beziehen sich auf den Mo-Gehalt der Bindegliederungsphase). Das deagglomerierte Molybdän-Metallpulver wies folgende Eigenschaften auf: FSSS-Wert 1,09, O-Gehalt: 0,36 Gew.-%. Die Kornverteilung ist durch folgende Parameter bestimmt: D₅₀ 3,2 µm, D₉₀ 6,4 µm. Der Kohlenstoffgehalt wurde so gewählt, dass nach den Erfahrungen aus Beispiel 1 im gesinterten Hartmetall weder eta-Phasen noch Kohlenstoffausscheidungen zu erwarten sind. Für die Mo-Zugabe wurde kein zusätzlicher Kohlenstoff einkalkuliert, damit das Molybdän möglichst vollständig in metallischer Form in der Bindegliederung vorliegt. Daher betragen die Kohlenstoffgehalte der Rezeptur 5,94 bzw. 5,94 % (3 Gew.-% Mo, bezogen auf den Binder). Die Ergebnisse nach Sintern bei 1420 °C sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben. Die Warmhärten wurden wie zuvor bestimmt und sind in Figur 2 durch Kreise dargestellt:

| | | |
|--|--------------------------------------|---|
| Mo-Zusatz im Binder | 1% | 3% |
| Härte (HV30) | 1635 | 1652 |
| Magnetische Sättigung (G·cm ³ /g) | 137,5 | 136,2 |
| Porosität (ISO 4505) | <A02<B02C04 | <A02<B02C00 |
| Risszähigkeit (MPa·m ^{1/2}) | 9,2 | 9,0 |
| Gefüge | Viele und teilweise große Binderseen | Sehr viele und teilweise große Binderseen |

[0068] Überraschenderweise traten eta-Phasen weder bei 1 noch bei 3 Gew.-% Molybdän auf, sondern im Gegenteil bei 1 Gew.-% Molybdän sogar eine Kohlenstoffporosität. Es erhöht sich überraschenderweise die Härte, ohne dass der K₁C-Wert im Vergleich zu Beispiel 1 reduziert wird, so dass bei Raumtemperatur eine Eigenschaftskombination erhalten wird, welche derjenigen des Co-gebundenen Hartmetalls gleichkommt und derjenigen der rein FeCoNi-gebundenen Hartmetalle klar überlegen ist. Überraschenderweise sind 1 Gew.-% Molybdän im Binder bereits ausreichend; mit 3 Gew.-% Molybdän wird keine starke Änderung des K₁C und der Härte gegenüber 1% Mo mehr beobachtet. Der Effekt des im Binder legierten Molybdäns besteht also nicht nur in einer Erhöhung der Eigenhärte des Binders, sondern auch in einer gleichzeitigen Erhöhung der Rissfestigkeit. Insofern ist das Verhalten anders als bei legiertem W: auch hier wird zwar eine Zunahme der Eigenhärte des Binders gefunden, jedoch eine gleichzeitige Abnahme des K₁C-Wertes, dies sowohl in Co-basierten Hartmetallen als auch in solchen auf FeCoNi-Basis, siehe Beispiel 1.

[0069] Allerdings treten sehr viele Binderseen auf, was ein Beleg für die Auflösung von Mo im Binder ist, welcher im Gegenzug das entstehende Porenvolumen füllt. Diese Binderseen sind jedoch in einem Hartmetall nicht akzeptabel. Der Vergleich der Warmhärten mit denjenigen aus Beispiel 2 zeigt Figur 2. Die Warmhärten bei allen Temperaturen bis 800 °C sind überraschenderweise noch niedriger als diejenigen aus Beispiel 1.

Beispiel 4 (erfindungsgemäß)

[0070] Das Beispiel 1 wurde wiederholt, indem die gemäß dem in DE 10 2006 057 004 A1 beschriebenen Verfahren hergestellte, mit 1,5 Gew.-% Mo legierte FeCoNi-Bindegierung verwendet wurde. Das Pulver wurde anschließend deagglomeriert. Die analysierten Eigenschaften dieses Pulvers waren: Fe 38,23 Gew.-%, Co 19,96 Gew.-%, Ni 39,10 Gew.-%, Mo 1,55 Gew.-%, O 0,8565 Gew.-%, FSSS-Wert: 1,21, spezifische Oberfläche 2,17 m²/g, D₅₀ 3,46 µm, D₉₀ 5,84 µm. Es ließ sich mittels Röntgenbeugung auch bei Langzeitbelichtung kein MoO₂ bei dessen charakteristischen Beugungswinkeln mehr nachweisen. Es wurden 37,5 g dieses Pulvers mit 462,5 g WC zur Herstellung eines Hartmetalls verwendet. Die Hartmetallmischung hatte einen Kohlenstoffgehalt von 5,92 Gew.-%, was durch Zugabe von 1,14 g Ruß eingestellt wurde. Die Presslinge wurden sowohl in einem offenen als auch in einem geschlossenen Tiegel gesintert. Diese Variation hat Auswirkungen auf den Kohlenstoffgehalt des Hartmetalls nach dem Sintern. Die Eigenschaften des bei 1420 °C gesinterten Hartmetalls waren wie folgt:

| Sinterung | Offener Tiegel | Geschlossener Tiegel |
|--|------------------------|----------------------|
| Härte (HV30) | 1661 | 1626 |
| Magnetische Sättigung (G·cm ³ /g) | 128,8 | 134,2 |
| Porosität (ISO 4505) | A02 bis A04, <B02, C00 | A02,<B02, C00 |
| Risszähigkeit (MPa·m ^{1/2}) | 13,6 | 7,9 |
| Gefüge | Kleine Binderseen | Kleine Binderseen |

[0071] Das Hartmetall aus der offenen Sinterung liegt am kohlenstoffarmen Ende des Zweiphasengebietes, da es sich im Vergleich zum Beispiel 1 durch eine sehr niedrige magnetische Sättigung auszeichnet. Eta-Phasen waren jedoch nicht nachzuweisen. Durch die maximal mögliche Konzentration an Mo im Binder wird eine enorme Verfestigung der Bindegierung erreicht, was sich durch gleichzeitigen Anstieg der Härte und der Risszähigkeit ausdrückt. Das Hartmetall aus der geschlossenen Sinterung befindet sich in Bezug auf den Kohlenstoffgehalt auch im 2-Phasengebiet, enthält jedoch mehr Kohlenstoff, was an der hohen magnetischen Sättigung zu erkennen ist. Da durch das höhere Kohlenstoffangebot offenbar mehr Mo als Carbid vorliegt und daher nicht im Binder vorhanden ist, sinkt die Risszähigkeit - welche durch den Binder maßgeblich bestimmt wird - sehr stark ab auf das Niveau der "high carbon" Variante aus Beispiel 1.

Dieses Beispiel bestätigt die in der Beschreibung gemachten theoretischen Überlegungen.

[0072] Es wurden weitere Presslinge hergestellt und bei 1420°C im Vakuum gesintert, jedoch erfolgte gegen Ende der Sinterung bei Endtemperatur eine Beaufschlagung mit Argon mit 40 bar Druck. Es wurde unter Druck abgekühlt. Es wurden Hartmetallstücke mit einer Härte von 1643 HV30 erhalten, einem Risswiderstand von 8,2 MPa·m^{1/2} sowie einer magnetischen Sättigung von 123 G·cm³/g. An den Hartmetallstücken wurde an einer anderen Härteprüfmaschine sowohl die Raumtemperatur- als auch die Warmhärte als Funktion der Temperatur bestimmt. Die Auswertung der Bestimmung der Raumtemperatur- und Warmhärte zeigt die Figur 2, dargestellt durch Quadrate, zum Vergleich ist die Kurven aus Beispielen 2 und 3 eingetragen: der Abfall der Warmhärte bei 600°C gegenüber einem Kobalt-gebundenen Hartmetall ist für die Hartmetalle aus Beispiel 4 gegenüber denen aus Beispiel 2 deutlich reduziert. Die Warmhärte liegt jetzt über der des Hartmetalls, hergestellt aus den nicht mit Mo legierten Bindegierungspulvern (Beispiel 3). (Bedingt durch die andere Härteprüfmaschine, kommt es zu einer Diskrepanz in der Raumtemperaturhärte).

[0073] Man erkennt, dass durch die erfundungsgemäße Verwendung eines mit Molybdän (vor)legierten Binderpulvers ein einwandfreies Hartmetall ohne Bindeseen und mit einem Warmhärteverlauf praktisch wie mit einem Kobaltbinder hergestellt werden kann. Insbesondere ist der Abfall der Warmhärte um 600°C praktisch eliminiert. Zusätzlich ergibt sich bei entsprechender Einstellung des Kohlenstoffhaushaltes im Vergleich zu Beispiel 1 eine enorme Verbesserung sowohl der Raumtemperatur-Festigkeit als auch eine Steigerung der Härte gegenüber Beispiel 1, was für Anwendungen bei oder nahe Raumtemperatur ebenfalls Vorteile bietet. Zudem ist gegenüber Beispiel 1 eine Verbesserung der Korrosionsfestigkeit zu erwarten, denn der korrosive Angriff an Hartmetalle erfolgt im Allgemeinen über die Binderphase.

[0074] Das Prinzip der Verbesserung der Eigenschaften von Hartmetallen durch legiertes Molybdän im Binder ist nicht nur auf den beschriebenen Binder FeCoNi 40/20/40 anwendbar, sondern auch auf reines Kobalt als auch reines Ni als Hartmetallbinder, auf CoNi- und FeNi-Legierungen wie auf weitere FeCoNi-Legierungen.

Patentansprüche

1. Vorlegiertes Pulver enthaltend 0,1 bis 65 Gew.-% Eisen, 0,1 bis 60 Gew.-% Cobalt, 20 bis 80 Gew.-% Nickel und 0,1 bis 20 Gew.-% Molybdän in metallischer Form, wobei der FSSS-Wert nach ASTM B 330 bei maximal 3 µm liegt und die übrigen Bestandteile des Pulvers unvermeidbare Verunreinigungen sind.
2. Vorlegiertes Pulver nach Anspruch 9, welches zusätzlich bis zu 10 Gew.-% Wolfram in legierter oder vorlegierter Form enthält.
3. Vorlegiertes Pulver nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 10 **dadurch gekennzeichnet, dass** es 0,1 bis 20 Gew.-% Molybdän enthält.
4. Vorlegiertes Pulver nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 11 **dadurch gekennzeichnet, dass** es 0,1 bis 65 Gew.-% Eisen und 20 bis 60 Gew.-% Nickel enthält.

40

45

50

55

Hot Hardness of Hardmetals from WC 0,6 µm

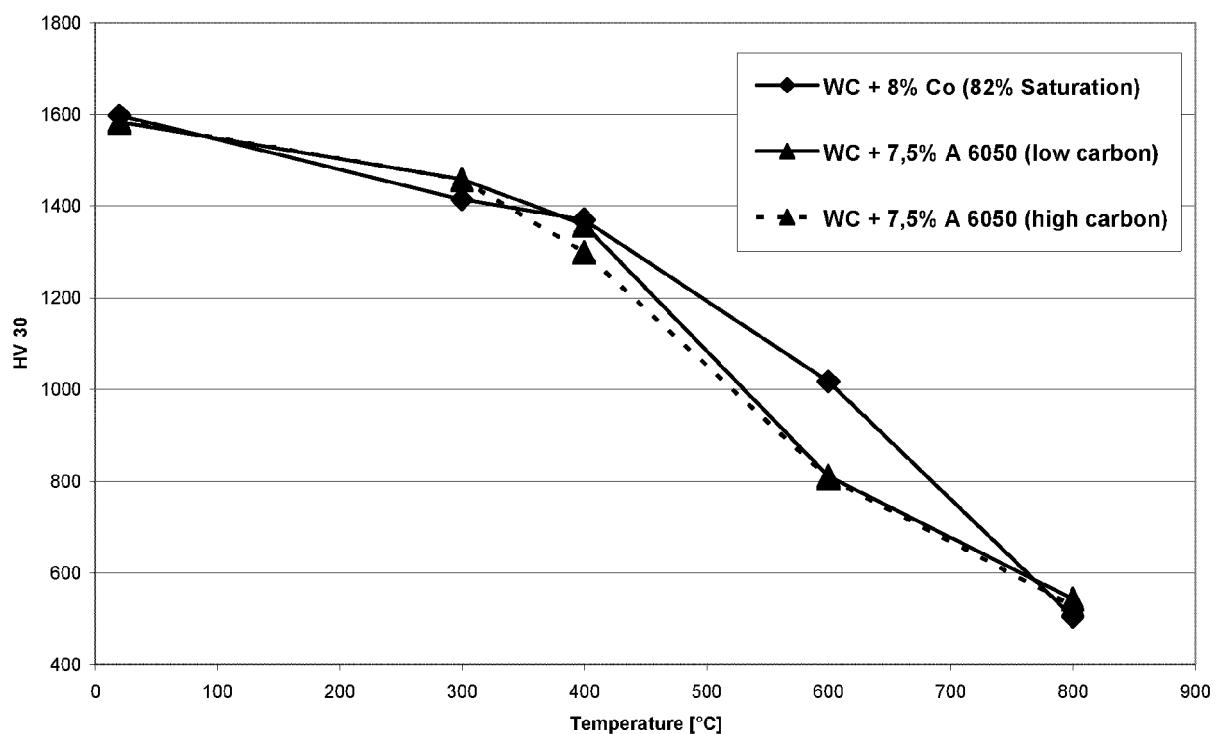


Fig.1: Warmhärteverlauf zu Beispiel 1 und 2

Hot Hardness of Hardmetals from WC 0,6 µm

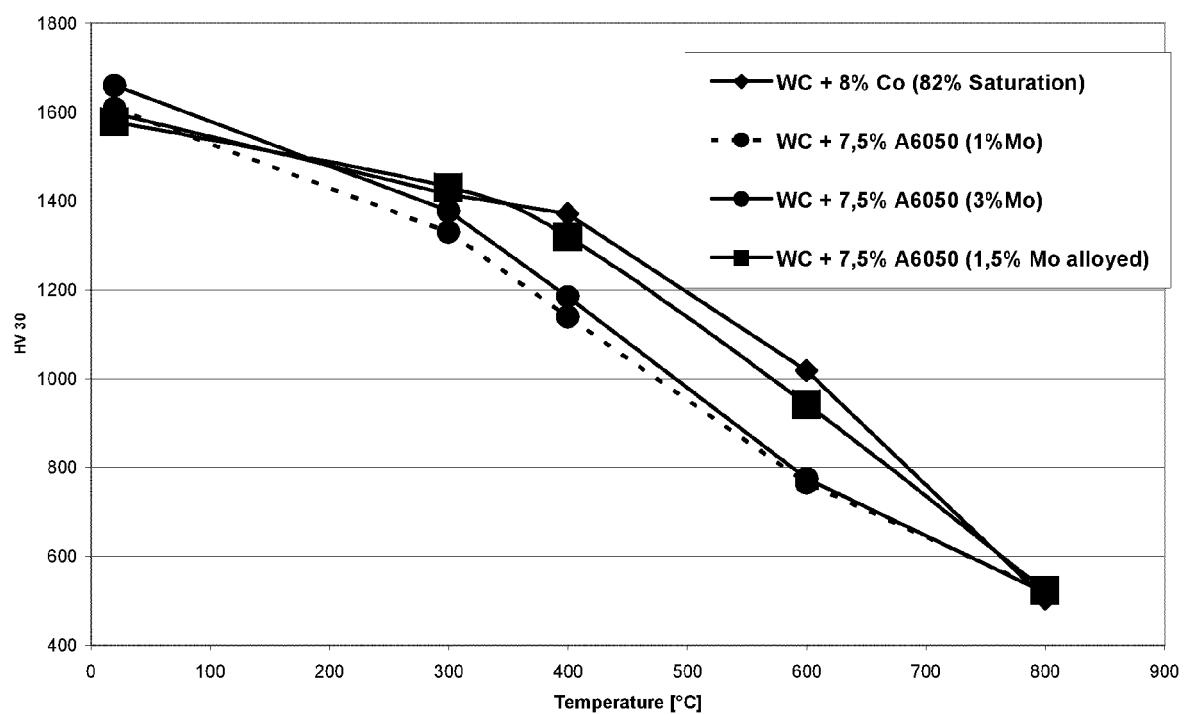


Fig.2: Warmhärteverlauf zu den Beispielen 1 bis 4



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 11 19 3910

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC) |
|--|--|---|---|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | |
| X | WO 2008/065136 A2 (STARCK H C GMBH [DE]; MENDE BERND [DE]; GILLE GERHARD [DE]; LAMPRECHT) 5. Juni 2008 (2008-06-05) * Ansprüche 1-7 * | 1-4 | INV. C22C29/00 C22C29/06 C22C29/08 |
| A | ----- WO 99/59755 A1 (STARCK H C GMBH CO KG [DE]; MENDE BERND [DE]; GILLE GERHARD [DE]; GRIE) 25. November 1999 (1999-11-25) * Beispiele 1-7; Tabellen 1-4 * | 1-4 | |
| A | ----- JP 4 009441 A (KOBE STEEL LTD) 14. Januar 1992 (1992-01-14) * Tabelle 1 * | 1-4 | |
| A | ----- US 3 846 126 A (ROGERS H ET AL) 5. November 1974 (1974-11-05) * Beispiel 2 * | 1-4 | |
| | ----- | | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) |
| | | | C22C |
| 2 | Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | |
| | Recherchenort | Abschlußdatum der Recherche | Prüfer |
| | München | 24. Februar 2012 | Liu, Yonghe |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE | | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelddatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | |
| X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur | | | |

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 11 19 3910

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

24-02-2012

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|----|-------------------------------|---|--|
| WO 2008065136 | A2 | 05-06-2008 | DE 102006057004 A1 EP 2097549 A2 JP 2010511782 A RU 2009125183 A US 2010061879 A1 WO 2008065136 A2 ZA 200903076 A | 05-06-2008 09-09-2009 15-04-2010 10-01-2011 11-03-2010 05-06-2008 28-07-2010 |
| W0 9959755 | A1 | 25-11-1999 | AT 246976 T AU 4039399 A CA 2332889 A1 CN 1301205 A DE 19822663 A1 EP 1079950 A1 JP 4257690 B2 JP 2002515543 A JP 2009001908 A US 6554885 B1 WO 9959755 A1 | 15-08-2003 06-12-1999 25-11-1999 27-06-2001 02-12-1999 07-03-2001 22-04-2009 28-05-2002 08-01-2009 29-04-2003 25-11-1999 |
| JP 4009441 | A | 14-01-1992 | KEINE | |
| US 3846126 | A | 05-11-1974 | AR 199602 A1 AU 6446274 A BE 809726 A1 CA 1031603 A1 CH 587091 A5 CS 216185 B2 DD 112725 A5 DE 2365046 A1 ES 422274 A1 FR 2213826 A1 GB 1457661 A HU 168185 B IN 140276 A1 IT 1009104 B JP 1166039 C JP 1257208 C JP 50046507 A JP 57029501 A JP 57056523 B JP 59033654 B LU 69150 A1 NL 7400498 A PL 88512 B1 SE 401110 B | 13-09-1974 17-07-1975 02-05-1974 23-05-1978 29-04-1977 29-10-1982 05-05-1975 18-07-1974 01-07-1976 09-08-1974 08-12-1976 28-03-1976 09-10-1976 10-12-1976 08-09-1983 29-03-1985 25-04-1975 17-02-1982 30-11-1982 17-08-1984 08-04-1974 17-07-1974 30-09-1976 24-04-1978 |

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 11 19 3910

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

24-02-2012

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| | US | 3846126 A | 05-11-1974 |
| | ZA | 7309585 A | 27-11-1974 |

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 2007057533 A [0002]
- EP 1492897 B1 [0003]
- EP 0865511 B9 [0004]
- WO 9849361 A [0004]
- EP 1042523 B1 [0004]
- KR 062925 [0004]
- EP 1043411 B1 [0005] [0043]
- DE 102006057004 A1 [0006] [0051] [0070]
- EP 1079950 B1 [0051]
- EP 0028620 B2 [0058]
- US 5305840 A [0058]
- WO 2008034903 A [0059]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- *Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng.*, 1945, vol. 162, 84 [0038]
- LEO J. PRAKASH. *Dissertation*, 1979 [0038]