



## **DIPLOMARBEIT**

# **HERSTELLUNG SEHR FEINKÖRNIGER WOLFRAM- UND WOLFRAMCARBIDPULVER ÜBER DIE $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ -TRANSPORTREAKTION**

Ausgeführt am  
Institut für chemische Technologien und Analytik - TU Wien  
Getreidemarkt 9/164-CTA  
1060 Wien

unter Anleitung von  
Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Roland Haubner

durch  
**Markus Ostermann BSc**

Bergwerk 60  
7433 Mariasdorf

Wien, Mai 2019

## Danksagung

Bei meinem Betreuer **Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Roland Haubner** möchte ich mich für die Möglichkeit diese interessante Arbeit durchzuführen und die allseits gute Betreuung bedanken.

**Felix Eder, BSc** möchte ich für die zahlreichen Messungen aller Röntgendiffraktogramme danken.

**Projektass. Dipl.-Ing. Elisabeth Rauchenwald, BSc** danke ich für die Unterstützung bei arbeitstechnischen Problemen aller Art.

Bei **Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Johannes Bernardi** und der „Universitären Service-Einrichtung für Transmissions-Elektronenmikroskopie“ (USTEM) möchte ich mich für die Durchführung der TEM-Messungen bedanken.

**Dipl.-Ing. Karin Wieland, BSc** danke ich für die Messungen der RAMAN-Spektren.

**Ao.Univ.Prof.i.R. Dipl.-Ing. Dr.techn. Wolf-Dieter Schubert** möchte ich für seine Anregungen und aufschlussreichen Expertisen danken.

Bei **allen Kollegen am Institut für Chemische Technologien und Analytik** bedanke ich mich für das gute Arbeitsklima und ihre Mithilfe.

Der wohl größte Dank gilt **meinen Eltern** für die Ermöglichung meines Studiums durch die Unterstützung zu jeder Zeit und die große finanzielle Hilfe.

**Meiner Freundin** möchte ich für ihre permanente Unterstützung und das große Verständnis für die vielen Arbeitsstunden.

**Meinem Bruder** danke ich für seine Vorbildfunktion und Unterstützung während des Studiums.

Weiters gilt mein Dank allen **meinen Freunden und meiner Familie** für ihre Unterstützung.

## Kurzfassung

Die Herstellung zunehmend feinerer WC-Pulver als Ausgangsprodukt für leistungsfähigere Hartmetalle ist von großem technischem Interesse. Da die erzielbare Feinheit der WC-Pulver bei herkömmlichen industriellen Prozessen limitiert ist, wird versucht mit alternativen Prozessen WC-Pulver mit Korngrößen im nm-Bereich zu produzieren.

Zuerst wurde die Herstellung durch einen Gasphasenprozess untersucht. Dabei wurde durch Überleiten von feuchtem Ar über  $WO_3$  bei Temperaturen um  $1100\text{ °C}$  gasförmiges  $WO_2(OH)_2$  erzeugt und dieses danach mit einer  $CH_4/H_2$ -Mischung carburiert. Die Auswirkung der Temperatur, Feuchte, Dauer, sowie verschiedener Gasflüsse auf die Pulverzusammensetzung und die Ausbeute wurden untersucht.

Durch den Prozess konnte ein WC-Pulver mit Kristallitgrößen von 3 - 10 nm produziert werden. Den Großteil des Pulvers bildete kubisches  $WC_{1-x}$ , welches durch die kleinen Kristallitgrößen stabilisiert wurde. Anhand der TEM- und RAMAN-Messungen konnte eine dünne C-Schicht an der Oberfläche der Pulver nachgewiesen werden. Höhere Temperaturen und ein ausgeglichenes Verhältnis zwischen den Transportparametern (Ar und Feuchte) gegenüber den Carburierungsparametern ( $H_2$  und  $CH_4$ ) führten zu einer Verbesserung der Ausbeute auf bis zu 50 % und einem Carbidgehalt bis zu 95 %.

Der Prozess bietet die Möglichkeit WC-Pulver mit Kristallitgrößen im einstelligen nm-Bereich herzustellen. Aufgrund des geringen Durchsatzes erscheint ein Einsatz im Hartmetallbereich aber unrealistisch. Anwendungen in der Katalyse sollen, aufgrund der geringen Korngrößen, geprüft werden.

Alternativ wurden verschieden konzentrierte Ammoniummetawolframat (AMT)-Lösungen in flüssigen Stickstoff eingesprüht und gefriergetrocknet. Die erhaltenen AMT-Pulver wurden kalziniert und mittels  $CH_4/H_2$ -Mischungen zu WC umgesetzt.

Die durch diesen Prozess produzierten Pulver wiesen je nach Herstellungsart WC-Korngrößen von 50 – 100 nm auf. Zusätzlich konnten durch den Zusatz von Cobaltacetat in der AMT-Lösung  $\eta$ -Carbide, welche als Ausgangsstoff für plattenförmiges WC-Co-Hartmetall dienen, hergestellt werden, wobei Korngrößen von 70 – 400 nm erreicht wurden. Die problematische Abscheidung von freiem Kohlenstoff durch Methanzersetzung, welche vor allem bei den Pulvern mit Cobalt-Zusatz auftrat, konnte durch Temperaturbehandlung bei  $1000\text{ °C}$  in einer  $H_2$ -Atmosphäre unter Inkaufnahme von Kornvergrößerungen und Abnahme des  $\eta$ -Carbidanteils korrigiert werden.

Die hergestellten Pulver könnten für Hartmetallanwendungen genutzt werden. Der Prozess bietet zusätzlich die Möglichkeit der Beimischung von Cobalt zu den Ausgangslösungen zur Herstellung von  $\eta$ -Carbiden.

## Abstract

The production of nano-sized WC powders is of high technical interest to increase the properties, such as hardness, of high performance hardmetals, by using smaller grain sizes. Due to the limitation of established industrial processes to achieve grain sizes in the nanometer range, alternative processes for the production of nano-sized WC powders have to be developed.

At first, the production of nano-sized WC powders via the chemical vapour transportation (CVT) reaction of  $\text{WO}_3$  with  $\text{H}_2\text{O}$ , generating gaseous  $\text{WO}_2(\text{OH})_2$  at elevated temperatures with a subsequent carburation using  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ -gas mixtures was studied.

Therefore, humid Ar-gas was passed over  $\text{WO}_3$  powder to generate  $\text{WO}_2(\text{OH})_2$  at about 1100 °C. The generated hydroxide was brought into contact with a mixture of  $\text{CH}_4$  and  $\text{H}_2$  and reacted, forming nano-sized WC powder. The influence of the process parameters such as furnace temperature, humidity and gas flow variations on the product was studied.

Using this process, WC powders with grain sizes of 3 – 10 nm were obtained. The main phase was a cubic  $\text{WC}_{1-x}$  phase, a high temperature modification of WC, which was stabilized by the low grain sizes. Additionally, thin amorphous carbon layers were observed, covering the carbide, which was verified by TEM and RAMAN spectroscopy. Higher temperatures and balancing the transport parameters (humidity and Ar-gas flow) with the parameters inducing the carburation ( $\text{H}_2$ - and  $\text{CH}_4$ -gas flow) results in an improvement of the process yield up to 50 % and an increase of carbide phases up to 95 %.

The process provides a new approach to produce WC powders with grain sizes in the single-digit nanometer range. Due to the low conversion rate applications in hardmetal tools are unrealistic. However, an application in catalysis could be considered, owing to the small grain sizes.

Alternatively, ammonium metatungstate (AMT)-solutions with various concentrations were sprayed into liquid nitrogen and subsequently freeze-dried. The obtained AMT powders were calcined and carburized using a  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ -gas mixture.

The crystallite sizes of the produced WC powders were in the range of 50 – 100 nm depending on the manufacturing method. The addition of cobalt acetate to the AMT solution resulted in the formation of  $\eta$ -carbides, which are used to produce WC platelets in hardmetals. However, the addition of cobalt led to an increase of the grain size up to 70 – 400 nm. The deposition of free carbon due to the dissociation of methane, which was especially occurring during the carburation of the powders with addition of cobalt, could be corrected with a heat treatment at 1000 °C in a hydrogen atmosphere under the acceptance of the reduction of the  $\eta$ -carbide amount and further grain growth.

The produced WC powders could be used for hardmetal applications. Due to the addition of cobalt and the ensuing formation of  $\eta$ -carbides, the production of WC-platelet-enhanced hardmetal is possible.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1</b>	<b>WO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>-Transportverfahren und Carburierung zu WC</b> .....	<b>1</b>
<b>1.2</b>	<b>Zielsetzung der Arbeit</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Literatur</b> .....	<b>2</b>
<b>2.1</b>	<b>Metallisches Wolfram</b> .....	<b>2</b>
<b>2.2</b>	<b>Binäre Wolframoxide</b> .....	<b>2</b>
2.2.1	WO <sub>3</sub>	4
2.2.2	WO <sub>2,9</sub> (W <sub>20</sub> O <sub>58</sub> )	6
2.2.3	WO <sub>2,72</sub> (W <sub>18</sub> O <sub>49</sub> )	7
2.2.4	WO <sub>2</sub>	7
<b>2.3</b>	<b>Ammoniummetawolframat (AMT, (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub> · x H<sub>2</sub>O)</b> .....	<b>8</b>
<b>2.4</b>	<b>Wolframhydroxid WO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub></b> .....	<b>8</b>
<b>2.5</b>	<b>Wolframcarbide</b> .....	<b>10</b>
2.5.1	W <sub>2</sub> C	11
2.5.2	WC <sub>1-x</sub>	12
2.5.3	WC	13
<b>2.6</b>	<b>Herstellung von Wolfram</b> .....	<b>14</b>
2.6.1	Erzgewinnung und Aufbereitung zu WO <sub>3</sub>	14
2.6.2	Reduktion von WO <sub>3</sub> zu W	16
2.6.3	Herstellung von sehr feinem W über den WO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> -Transportprozess	18
<b>2.7</b>	<b>Herstellung von Wolframcarbid</b> .....	<b>19</b>
2.7.1	Carburierung von W-Pulver mit festem C	19
2.7.2	Direktcarburierungsprozess	20
2.7.3	Carburierung über gasförmige C-Quellen	21
<b>2.8</b>	<b>Gefriertrocknung</b> .....	<b>23</b>
<b>2.9</b>	<b>Feuchtegehalt mit steigender Wasserbadtemperatur</b> .....	<b>24</b>
<b>3</b>	<b>Apparaturen und Versuchsdurchführungen</b> .....	<b>25</b>
<b>3.1</b>	<b>Verfahren mittels WO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>-Gasphasentransport</b> .....	<b>25</b>
3.1.1	Versuchsaufbau	25
3.1.2	Versuchsdurchführung	27
<b>3.2</b>	<b>Herstellungsverfahren mit Gefriertrocknungsschritt</b> .....	<b>30</b>
3.2.1	Herstellung feiner AMT-Pulver mittels Gefriertrocknungsschritt	30
3.2.2	Zersetzung von AMT zu WO <sub>3</sub>	30
3.2.3	Umsetzung von WO <sub>3</sub> zu WC	30

3.2.4	Kombination der Zersetzung von AMT und der Umsetzung zu WC	31
3.2.5	Temperung carburierter Proben	31
<b>3.3</b>	<b>Chemikalien .....</b>	<b>33</b>
3.3.1	Herstellung über den Gasphasentransport	33
3.3.2	Herstellung über die Gefriertrocknung	34
3.3.3	Messung eines konventionellen WC-Pulvers	34
<b>3.4</b>	<b>Analytik .....</b>	<b>35</b>
3.4.1	Röntgendiffraktion (XRD)	35
3.4.2	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	35
3.4.3	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	35
3.4.4	Simultane thermische Analyse-Massenspektrometrie (STA-MS)	36
3.4.5	RAMAN-Spektroskopie	36
3.4.6	C-Elementanalyse	36
<b>4</b>	<b>Resultate.....</b>	<b>37</b>
<b>4.1</b>	<b>Herstellung von WC über den Gasphasentransport.....</b>	<b>37</b>
4.1.1	Untersuchungen des WO <sub>3</sub> -Edukts	37
4.1.2	Vorversuche zur Wolframreduktion	39
4.1.3	Ergebnisse der WC-Versuchsreihe 1: Variation der Wasserbadtemperatur	45
4.1.4	Ergebnisse der WC-Versuchsreihe 2: Variation des Methan-Durchflusses	50
4.1.5	Ergebnisse der WC-Versuchsreihe 3: Variation des Argon-Durchflusses	61
4.1.6	Ergebnisse der WC-Versuchsreihe 4: Variation des Wasserstoff-Durchflusses	69
4.1.7	Ergebnisse der WC-Versuchsreihe 5: Variation der Ofentemperatur	76
4.1.8	Ergebnisse der WC-Versuchsreihe 6: Variation der Versuchsdauer	81
4.1.9	Ergebnisse der WC-Versuchsreihe 7: Einfluss der W-Plättchen als Strömungsbrecher	85
<b>4.2</b>	<b>Herstellung von WC über einen Gefriertrocknungsschritt.....</b>	<b>88</b>
4.2.1	Charakterisierung des AMT-Edukts	88
4.2.2	WC-Pulver aus gefriergetrocknetem AMT-Pulver	90
4.2.3	WC-Pulver aus gefriergetrocknetem AMT-Pulver mit Co-Zusatz	115
<b>4.3</b>	<b>Referenzmessungen eines konventionellem WC-Pulvers .....</b>	<b>145</b>
4.3.1	RAMAN-Spektroskopie eines konventionellen WC-Pulvers	145
4.3.2	C-Elementanalyse eines konventionellen WC-Pulvers	146
<b>5</b>	<b>Diskussion .....</b>	<b>147</b>
<b>5.1</b>	<b>Herstellung von WC über den WO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>-Gasphasentransport.....</b>	<b>147</b>
5.1.1	Veränderung des Edukts	147
5.1.2	W-Vorversuche	147

5.1.3	Reaktionen bei der Herstellung von WC über den $WO_2(OH)_2$ -Gasphasentransport	148
5.1.4	Einflüsse der Versuchsparameter auf die $WO_3$ -Abdampfung und das Produkt	150
5.1.5	Morphologien der abgeschiedenen Pulver	154
<b>5.2</b>	<b>Herstellung über Gefriertrocknung.....</b>	<b>157</b>
5.2.1	Zersetzung und Carburierung von AMT-Pulvern aus verschiedenen konzentrierten AMT-Lösungen	157
5.2.2	Zersetzung und Carburierung des AMT-Pulvers mit Cobaltacetat-Zusatz	158
<b>5.3</b>	<b>Vergleich der beiden Herstellungsmethoden .....</b>	<b>161</b>
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>162</b>
<b>6.1</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>162</b>
6.1.1	Herstellung über den $WO_2(OH)_2$ -Transportprozess und Carburierung zu WC	162
6.1.2	Herstellung über den Gefriertrocknungsprozess und Umsetzung zu WC	163
<b>6.2</b>	<b>Ausblick .....</b>	<b>164</b>
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>165</b>
<b>8</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>170</b>
<b>8.1</b>	<b>XRD-Diffraktogramme der Transportversuche .....</b>	<b>171</b>
<b>8.2</b>	<b>XRD-Diffraktogramme der Gefriertrocknungsversuche .....</b>	<b>187</b>

# 1 EINLEITUNG

## 1.1 $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ -Transportverfahren und Carburierung zu WC

Die Nachfrage nach feinem und sehr feinem Wolframcarbidpulver ist in den letzten Jahren aufgrund der positiven Eigenschaften der geringeren Korngrößen auf das Hartmetallgefüge und somit auf das Werkstück gestiegen. Submikrone WC-Pulver besaßen im Jahr 2014 bereits einen Marktanteil von  $55 \pm 3$  Masse-% gegenüber den anderen WC-Sorten. [1]

Aus diesem Grund sind alternative Herstellungsmethoden für sehr feine WC-Pulver gefragt. In dieser Arbeit wird der Ansatz der Herstellung eines sehr feinen WC-Pulver über die Gasphase in einem Einschrittprozess ausgehend von Gelboxid verfolgt.

Zugrunde liegt diesem Ansatz die chemische Gasphasentransportreaktion, wobei  $\text{WO}_3$  in Verbindung mit  $\text{H}_2\text{O}$  das Hydroxid  $\text{WO}_2(\text{OH})_2$  bildet, welches in der Gasphase vorliegt. Dabei handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion, wodurch sich bei der Rückreaktion wieder festes  $\text{WO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  bildet. [2]

Die Reduktion des Oxids wird mithilfe von  $\text{H}_2$  durchgeführt. Als Kohlenstofflieferant für die Carburierung wird jedoch nicht wie großtechnisch üblich Ruß, sondern  $\text{CH}_4$  verwendet. Dadurch soll erreicht werden, dass alle Reaktanden in der Gasphase vorliegen. Mittels feuchtem Argon soll das Gelboxid zu gasförmigen  $\text{WO}_2(\text{OH})_2$  umgesetzt werden und anschließend in Kontakt mit den Reaktionsgasen  $\text{H}_2$  und  $\text{CH}_4$  gebracht werden. Erhofft wird dabei eine direkte Reduktion und Carburierung in der Gasphase, welche zu sehr feinkörnigem WC-Pulver führt.

## 1.2 Zielsetzung der Arbeit

Ziel der Arbeit ist es sehr feines Wolframcarbid zu produzieren. Dazu soll ausgehend von  $\text{WO}_3$  ein Übergang in das gasförmige Hydroxid  $\text{WO}_2(\text{OH})_2$  erzielt werden. Dieses Hydroxid soll anschließend in der Gasphase mit einer Mischung aus  $\text{H}_2$  und  $\text{CH}_4$  zu WC umgesetzt werden. Durch diese Reaktion in der Gasphase sollte sehr feinkörniges WC produziert werden. Durch die Variation der Parameter wie den Gasflüssen, der Ofentemperatur und des Feuchtegehalts im Ar sollten die Auswirkungen dieser Variationen auf den Prozess untersucht werden und die Parameter möglichst optimiert werden.

Alternativ dazu sollte sehr feines Wolframcarbid über einen Gefriertrocknungsschritt von Ammoniummetawolframat-Lösungen sowie anschließender Carburierung hergestellt werden. Im Zuge dieses Verfahrens sollte auch versucht werden ternäre Carbide als Ausgangsstoffe für plattenförmiges Wolframcarbid durch Zusatz von Cobaltacetat in den Lösungen zu produzieren.

## 2 LITERATUR

### 2.1 Metallisches Wolfram

Wolfram ist das höchstschmelzende Metall mit einem Schmelzpunkt von 3410 °C. Zusätzlich besitzt Wolfram eine sehr hohe Dichte (19,3 g/cm<sup>3</sup>), den niedrigsten Dampfdruck aller Metalle, einen hohen E-Modul, niedrige thermische Ausdehnung und hohe Wärmeleitfähigkeit. [3]

$\alpha$ -W besitzt eine kubisch raumzentrierte Struktur mit der Raumgruppe  $O_h^9 - Im3m$  mit einem Gitterparameter  $a = 3,16524 \text{ \AA}$ . [4]

Die Herstellung von metallischem Wolfram erfolgt im Allgemeinen durch die Aufbereitung und anschließende Reduktion von oxidischen Wolframerzen. Dies wird in Abschnitt 2.6 genauer behandelt.

Neben der Anwendung als Legierungselement für Stähle und als Ausgangsstoff für Hartmetalle in Form des Karbidpulvers wird Wolfram beispielsweise auch in der Beleuchtungsindustrie für Glühlampen und Elektronenröhren und in der Halbleitertechnik wegen der geringen thermischen Ausdehnung als Träger für Si-Einkristallplatten eingesetzt. Als Elektrodenwerkstoff für das Lichtbogenschweißen unter Inertgas und für das Plasmaschweißen wird ebenfalls Wolfram wegen dem hohen Schmelzpunkt verwendet. Auch in der Schalttechnik, wie zum Beispiel für Schalter mit hoher Schalthäufigkeit oder für Hochleistungsschaltgeräte, ist Wolfram ein wichtiger Werkstoff. [5]

Neben dem stabilen  $\alpha$ -W ist  $\beta$ -W eine metastabile Phase, welche sich oberhalb von 600 °C in  $\alpha$ -W umwandelt. Ursprünglich wurde es als Suboxid ( $W_3O$ ) mit einem sehr geringen Sauerstoffgehalt charakterisiert. Fremdelemente wie K, P und Al zeigen einen stabilisierenden Effekt auf die Phase.  $\beta$ -W kann bei der Reduktion von Oxiden bei niedrigen Temperaturen als Nebenprodukt zu  $\alpha$ -W entstehen (siehe Abschnitt 2.6). [4, 6, 7]

### 2.2 Binäre Wolframoxide

In Abbildung 1 ist das W-O-Phasendiagramm dargestellt. Dabei ist eine große Vielfalt an binären Wolfram-Sauerstoff-Verbindungen zu erkennen. Zusätzlich zu den stabilen stöchiometrischen Verbindungen ( $WO_3$ ,  $W_{20}O_{58}$ ,  $W_{18}O_{49}$  und  $WO_2$ ) kommt es bei den binären Verbindungen auch zu nicht-stöchiometrischen Strukturen, wie beispielsweise die „crystallographic shear“ (CS) Strukturen, welche durch Umordnung und Neuverknüpfung der  $WO_6$ -Oktaeder und einem damit verbundenen Sauerstoffverlust entstehen. [4]

In diesem Teil sollen die technisch wichtigen binären Wolfram-Sauerstoff-Verbindungen  $\text{WO}_3$ ,  $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ ,  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  und  $\text{WO}_2$  behandelt werden. In Abbildung 2 sind die Farben dieser Oxide dargestellt, wodurch diese auch makroskopisch gut voneinander unterscheidbar sind. Die nichtstöchiometrischen Wolframoxide von  $\text{WO}_{2,99}$  bis  $\text{WO}_{2,889}$  nehmen Farben von gelb über grün bis dunkelblau an. Die Farbänderung kommen durch einen leichten Sauerstoffverlust und die damit verbundene Änderung des  $\text{W}^{6+}$  Zustandes zu einem  $\text{W}^{5+}$  oder  $\text{W}^{4+}$  Zustand. [8]

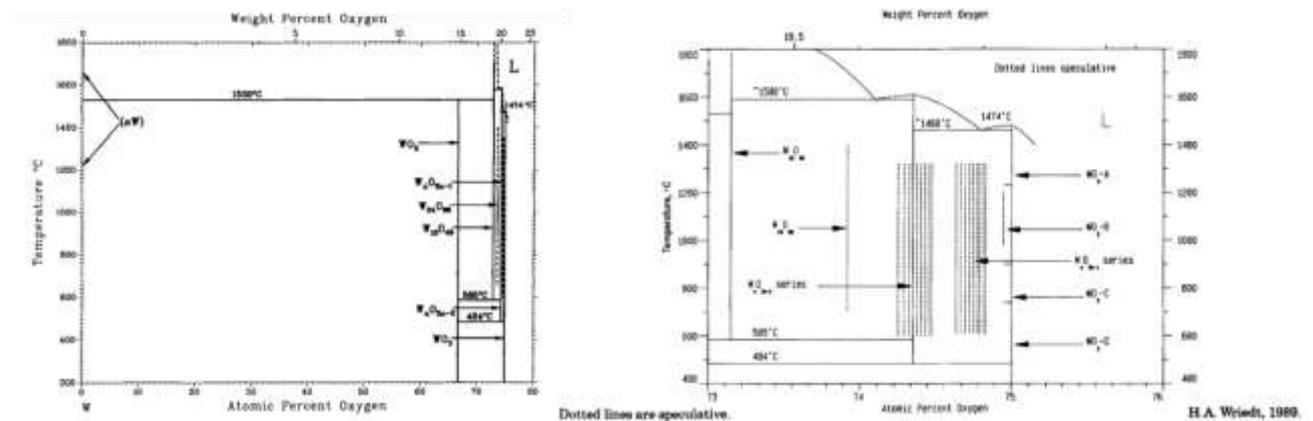


Abbildung 1: W-O-Phasendiagramm [9, S. 368–369, mit Genehmigung von Springer Nature]

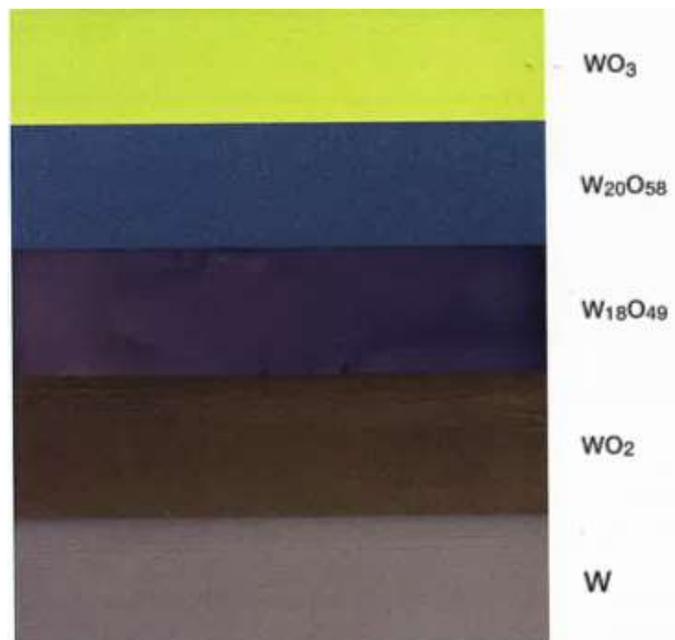


Abbildung 2: Verschiedene Farben der wichtigen Wolframoxide sowie des metallischen Wolframs [8, S. 2, mit Genehmigung der Autoren]

### 2.2.1 WO<sub>3</sub>

Wolfram(VI)-oxid wird aufgrund seiner gelben Farbe bei Raumtemperatur auch als Gelboxid bezeichnet (siehe Abbildung 2). Mehrere allotrope Strukturen des WO<sub>3</sub> sind bekannt, wobei das bei Raumtemperatur stabile  $\gamma$ -WO<sub>3</sub> die wichtigste Modifikation darstellt. Dieses besitzt eine monokline Kristallstruktur mit der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n und den Gitterparametern  $a = 7,302-7,306 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,530-7,541 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,690-7,692 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90,83-90,88^\circ$ . Die Kristallstruktur besteht idealisiert aus WO<sub>6</sub>-Oktaedern, welche eckenverknüpft sind (kubischer ReO<sub>3</sub>-Typ, siehe Abbildung 3). Durch die leichte Verschiebung von Wolfram Atomen aus dem Zentrum des Oktaeders, sowie Verunreinigungen kommt es zu einer Verzerrung des kubischen Kristallsystems. [4, 10]

Ein Sauerstoffverlust, beispielsweise unter reduzierenden Bedingungen, führt zu einer Kanten- oder Flächenverknüpfung anstatt der Eckenverknüpfung der WO<sub>6</sub>-Oktaeder. Dadurch kann durch eine Gruppe von vier kantenverknüpften WO<sub>6</sub>-Oktaedern ein Sauerstoffatom ( $\{102\}$  CS Struktur) und bei einer Gruppe von sechs kantenverknüpften WO<sub>6</sub>-Oktaedern zwei Sauerstoffatome ( $\{103\}$  CS Struktur) entfernt werden (siehe Abbildung 4). Diese anreduzierten Strukturen werden als „crystallographic shear“ (CS) Strukturen bezeichnet und decken den Bereich WO<sub>2,99</sub>-WO<sub>2,889</sub> ab. [4, 10, 11]

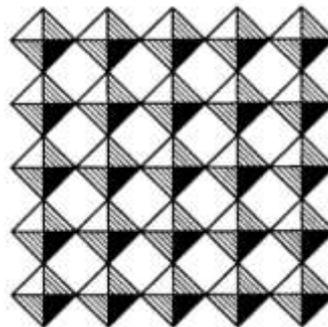


Abbildung 3: Idealisierte Struktur von WO<sub>3</sub> (kubischer ReO<sub>3</sub>-Typ)  
[10, S. 94, mit Genehmigung von Elsevier]

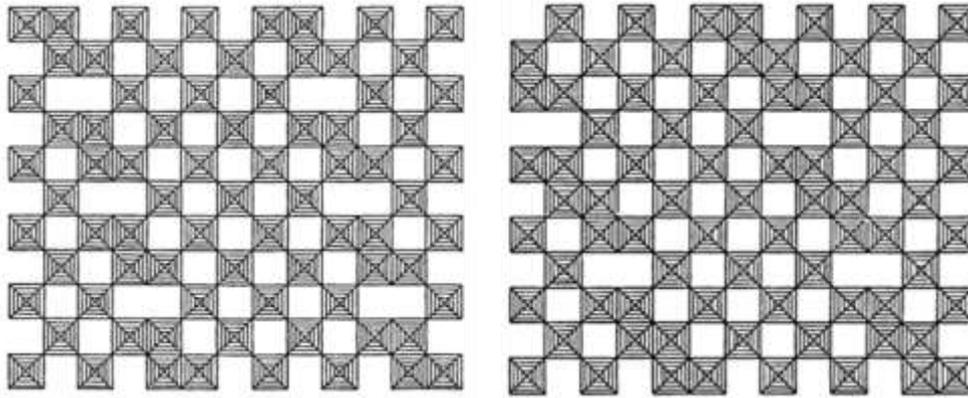


Abbildung 4: Idealisierte Strukturen einer {102} CS-Struktur mit vier kantenverknüpften Oktaedern (links) und einer {103} CS-Struktur mit sechs kantenverknüpften Oktaedern (rechts) [10, S. 98, mit Genehmigung von Elsevier]

$\text{WO}_3$  kann durch die Dehydrierung von Wolframsäure ( $\text{H}_2\text{WO}_4$ ) zwischen  $500\text{ }^\circ\text{C}$  und  $900\text{ }^\circ\text{C}$  unter Sauerstoff-Atmosphäre hergestellt werden. Auch die Kalzinierung von Ammoniumparawolframat (APT,  $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) in einer oxidierenden Atmosphäre führt zu  $\text{WO}_3$ . [4, 6, 7]

$\text{WO}_3$  weist zusätzlich eine gewisse Flüchtigkeit auf, da es polymere gasförmige Moleküle ausbildet. Es bilden sich  $(\text{WO}_3)_2$ ,  $(\text{WO}_3)_3$ ,  $(\text{WO}_3)_4$ , und auch  $\text{W}_3\text{O}_8$ , wobei das trimere  $(\text{WO}_3)_3$  die am stärksten auftretende Phase darstellt. In Abbildung 5 sind die Partialdrücke der gasförmigen Wolframoxidspezies sowie des gasförmigen  $\text{WO}_2(\text{OH})_2$  (siehe Abbildung 5) bei  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  dargestellt, wobei gezeigt wird, dass die Partialdrücke der polymeren Wolframoxidspezies signifikant geringer sind als die des Hydroxids. Das Hydroxid ist deshalb die dominierende gasförmige Spezies im W-O-H-System. [4, 6, 7, 12, 13]

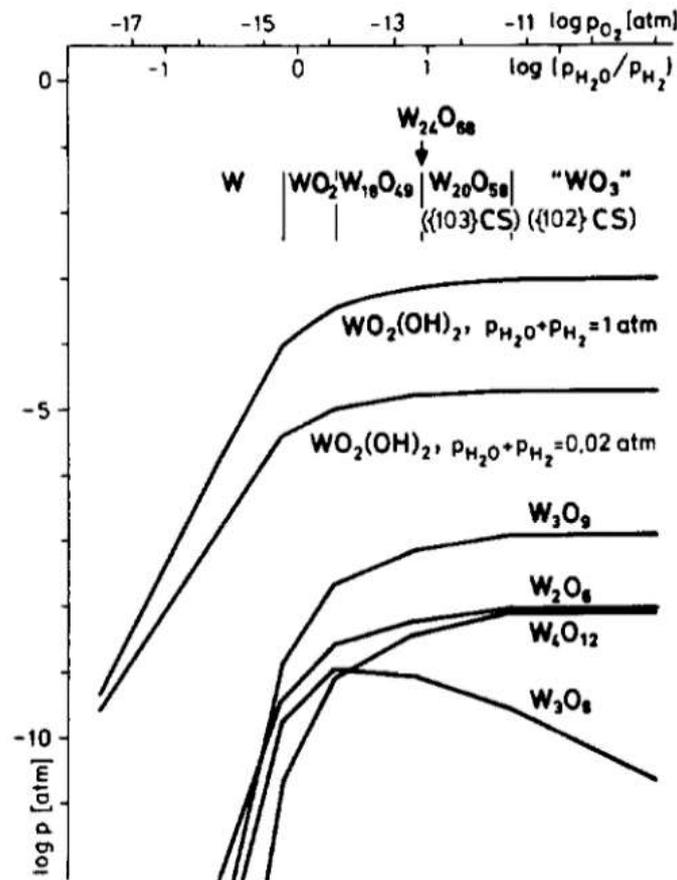


Abbildung 5: Partialdrücke der gasförmigen Wolframoxide und von  $\text{WO}_2(\text{OH})_2$  [14, S. 278, mit Genehmigung von Elsevier]

### 2.2.2 $\text{WO}_{2,9}$ ( $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ )

$\text{WO}_{2,9}$  ist ein blaues Oxid (siehe Abbildung 2), welches als Zwischenprodukt bei der Reduktion von  $\text{WO}_3$  entsteht. In Reinform wird es bei der Reaktion von  $\text{WO}_3$  mit gewissen  $\text{CO}/\text{CO}_2$  bzw.  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnissen oder durch das Erhitzen der entsprechenden Mischung an  $\text{W}$  und  $\text{WO}_3$  auf  $800\text{ }^\circ\text{C}$  und anschließendem zerkleinern und tempnern bei  $800\text{ }^\circ\text{C}$  für 24 h hergestellt. [4, 6–8]

Strukturell entspricht es idealisiert einer  $\{103\}$  CS Struktur (siehe Abbildung 4) im Vergleich zur Struktur von  $\text{WO}_3$ . Es ist Teil des technischen Blauoxids (TBO, „Tungsten Blue Oxide“), einer Mischung aus  $\text{WO}_3$  und  $\text{WO}_{2,9}$ , kann jedoch in Reinform als Katalysator eingesetzt werden. [4, 6, 7]

### 2.2.3 $\text{WO}_{2,72}$ ( $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ )

$\text{WO}_{2,72}$  ist ein violetteres Oxid (siehe Abbildung 2) und stellt, wie auch  $\text{WO}_{2,9}$ , ein Zwischenprodukt bei der Reduktion von  $\text{WO}_3$  zu W unter  $\text{H}_2$  dar. In Reinform kann es, wie auch  $\text{WO}_{2,9}$ , bei der Reaktion von  $\text{WO}_3$  mit gewissen  $\text{CO}/\text{CO}_2$  bzw.  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnissen oder der Reaktion der entsprechenden Mischung an W und  $\text{WO}_3$  hergestellt werden. [4, 8]

Strukturell ist  $\text{WO}_{2,72}$  kein Teil der CS Strukturen, da es neben den Ecken- und Kantenverknüpfungen der  $\text{WO}_6$ -Oktaeder auch zur Bildung von pentagonalen Säulenstrukturen (PC, „pentagonal column“) kommt. Die Grundeinheit einer Säule bildet eine  $\text{WO}_7$ -pentagonale Bipyramide umgeben von fünf kantenverbundenen  $\text{WO}_6$ -Oktaedern (siehe Abbildung 6 links). Die Säule wird durch Eckenverknüpfung der  $\text{WO}_7$ -Bipyramiden gebildet. Bei  $\text{WO}_{2,72}$  treten diese Säulen paarweise auf und werden durch eckenverknüpfte  $\text{WO}_6$ -Oktaeder verbunden, sodass hexagonale Tunnelstrukturen entstehen (siehe Abbildung 6 rechts). [10, 11]

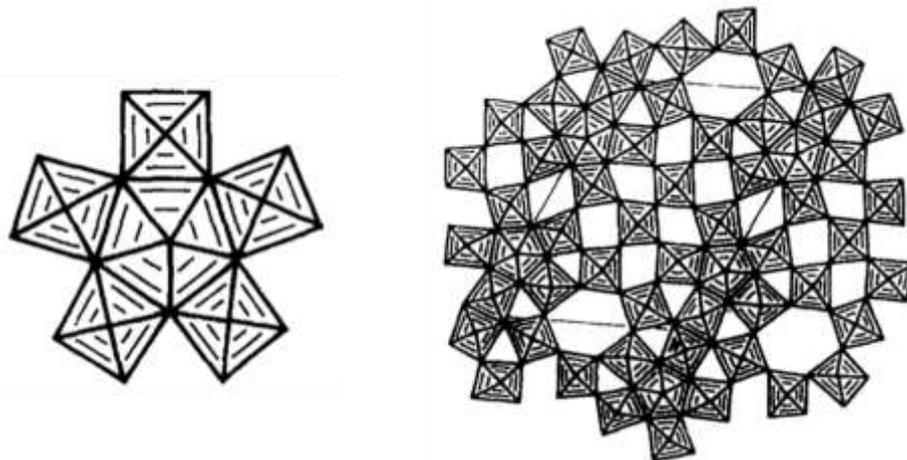


Abbildung 6: Struktur einer  $\text{WO}_7$ -pentagonalen Bipyramide mit fünf kantenverknüpften  $\text{WO}_6$ -Oktaedern (links) und idealisierte Struktur von  $\text{WO}_{2,72}$  (rechts) [10, S. 100, mit Genehmigung von Elsevier]

### 2.2.4 $\text{WO}_2$

$\text{WO}_2$  ist ein braunes bis violett-braunes Oxid (siehe Abbildung 2) und ist ebenfalls ein Zwischenprodukt der Reduktion von  $\text{WO}_3$  zu W mit  $\text{H}_2$ . Bei  $\text{WO}_2$  bildet sich eine Bandstruktur aus kantenverknüpften  $\text{WO}_6$ -Oktaedern. Die Bänder sind über die Ecken miteinander verknüpft. Es handelt sich dabei um eine verzerrte Rutil-Struktur, weshalb  $\text{WO}_2$  strukturell sehr unterschiedlich zu den höheren Wolframoxiden ist. [3, 4, 8]

### 2.3 Ammoniummetawolframat (AMT, $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ )

AMT kann durch Anrösten von Ammoniumparawolframat (APT,  $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ) und anschließender Laugung mit Wasser, aber auch durch Elektrodialyse und Ionenaustauschverfahren gewonnen werden. [4, 15]

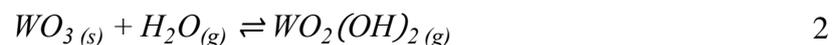
Durch die thermische Zersetzung von AMT (siehe Formel 1) zwischen 380 und 500 °C kann hexagonales  $\text{WO}_3$  hergestellt werden, welches zwischen 500 °C und 600 °C zu monoklinem  $\text{WO}_3$  umgewandelt wird. [16]



Zusätzlich zeigt AMT eine hohe Wasserlöslichkeit, beispielweise im Vergleich zu APT, weshalb alkalifreie Wolframlösungen hergestellt werden können. AMT findet Anwendungen im Korrosionsschutz, als Vorstufe für andere Wolframverbindungen und in gelöster Form bei der Katalysatorherstellung. [4]

### 2.4 Wolframhydroxid $\text{WO}_2(\text{OH})_2$

Millner und Neugebauer [17] entdeckten 1949 eine höhere Flüchtigkeit von Wolframoxiden in der Anwesenheit von Wasser. Glemser und Haessler [2] formulierten diesen Prozess als Gleichgewichtsreaktion über ein gasförmiges Wolframhydroxid laut Formel 2. Diese Reaktion entspricht der Chemical Vapor Transportation (CVT) Reaktion.



Die Assoziationszahl des Wassers wurde dabei massenspektrometrisch mit 1 bestimmt und keine höheren Hydroxide gefunden. [18] Diese Annahmen wurden durch die Untersuchungen von Meyer, Oosterom und van Oeveren [19] bestätigt.

Das  $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ , welches aus der CVT-Reaktion stammt, liegt ausschließlich in der Gasphase vor und ist deshalb nicht mit der festen Wolframsäure ( $\text{H}_2\text{WO}_4$ ) zu vergleichen. Bei niedrigeren Temperaturen unter 200 °C kommt es zum Zerfall des Hydroxids in  $\text{WO}_3$  und Wasser. [2]

Durch Untersuchungen der Gleichgewichtskonstanten im Bereich von 900-1100 °C [2] bzw. 400-850 °C [20] zeigte sich, dass die Gleichgewichtskonstante der Reaktion mit zunehmender Temperatur steigt. So ist die Gleichgewichtskonstante bei 900 °C  $K_p^{900\text{ °C}} = 4,5 \cdot 10^{-4}$ , während bei 400 °C  $K_p^{400\text{ °C}} = 1,7 \cdot 10^{-9}$  bestimmt wurde. In Abbildung 7 ist dieser Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtskonstante  $K_p$  und der Temperatur T dargestellt. [20]

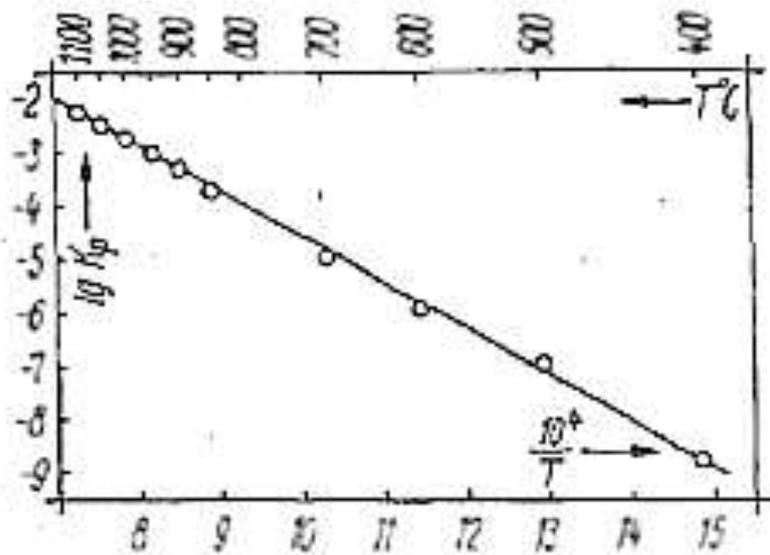
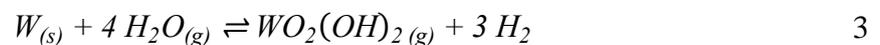


Abbildung 7: Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtskonstante  $K_p$  und der Temperatur  $T$  der CVT-Reaktion (siehe Formel 2) [20, S. 285, mit Genehmigung von John Wiley and Sons]

Belton und McCarron [21] untersuchten die Flüchtigkeit von Wolfram in einem  $H_2/H_2O$ -Gasstrom und zeigten, dass auch diese auf eine Gleichgewichtsreaktion mit  $WO_2(OH)_2$  (Formel 3) zurückzuführen ist.



Die CVT-Reaktion zum gasförmigen  $WO_2(OH)_2$  kann Korrosionserscheinungen an Kontakten, erhöhten Verbrauch von Kathoden und auch Kornvergrößerungen bei der Reduktion von  $WO_3$  zu metallischem W. [4]

Die Bedeutung des  $WO_2(OH)_2$  für den Reduktionsprozess wird unter 2.6 behandelt.

## 2.5 Wolframcarbide

Im binären W-C-System treten neben den Reinphasen W und C die drei Verbindungen  $W_2C$  ( $\beta$ ),  $WC_{1-x}$  ( $\gamma$ ) und WC ( $\delta$ ) auf. In Abbildung 8 ist das W-C-Phasendiagramm nach Kurlov und Gusev dargestellt. [22]

In diesem Teil werden die drei binären Verbindungen beschrieben, wobei vor allem WC aufgrund seiner großen technischen Bedeutung für die Hartmetallindustrie genauer behandelt wird.

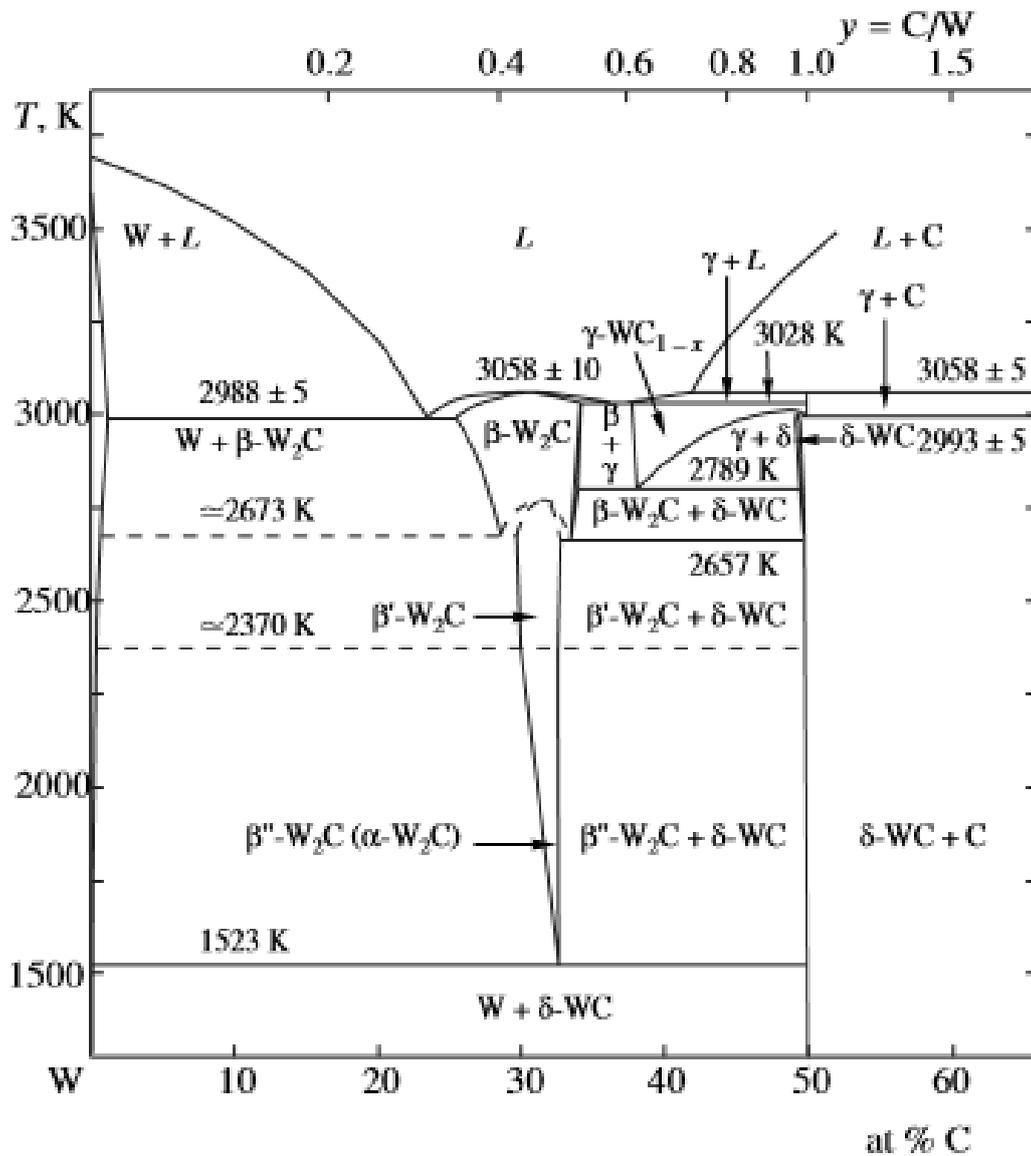


Abbildung 8: W-C-Phasendiagramm [22, S. 125, mit Genehmigung von Springer Nature]

### 2.5.1 $W_2C$

$W_2C$  zersetzt sich bei 1250 °C in W und WC und ist bei Raumtemperatur nicht stabil. Es existieren drei verschiedene  $W_2C$ -Phasen ( $\beta$ ,  $\beta'$ ,  $\beta''$ ), welche sich strukturell durch die Anordnung der C-Atome im Kristallgitter unterscheiden. Die W-Atome bilden bei allen drei Phasen eine hexagonal-dichteste Packung und die C-Atome besetzen die Hälfte der Oktaederlücken je nach Modifikation. Die Verteilung der C-Atome (ohne Berücksichtigung der W-Atome) ist in Abbildung 9 nach Kurlov und Gusev [22] dargestellt. Bei  $\beta$ - $W_2C$  ist die Verteilung der C-Atome auf die Lücken mit einer Wahrscheinlichkeit von  $\frac{1}{2}$  zufällig, bei  $\beta'$ - $W_2C$  liegt eine geordnete Verteilung der C-Atome und Lücken in jeder Ebene vor und bei  $\beta''$ - $W_2C$  gibt es eine alternative Abfolge von Ebenen mit C-Atomen und mit Lücken. [4, 22]

Hergestellt kann  $W_2C$  durch Erhitzen der entsprechenden Mengen W und C auf mindestens 1600 °C oder durch Schmelzen werden. Es tritt auch als Zwischenprodukt bei der Carburierung von Wolfram zu WC auf. (siehe Abschnitt 2.6.3) [4, 23]

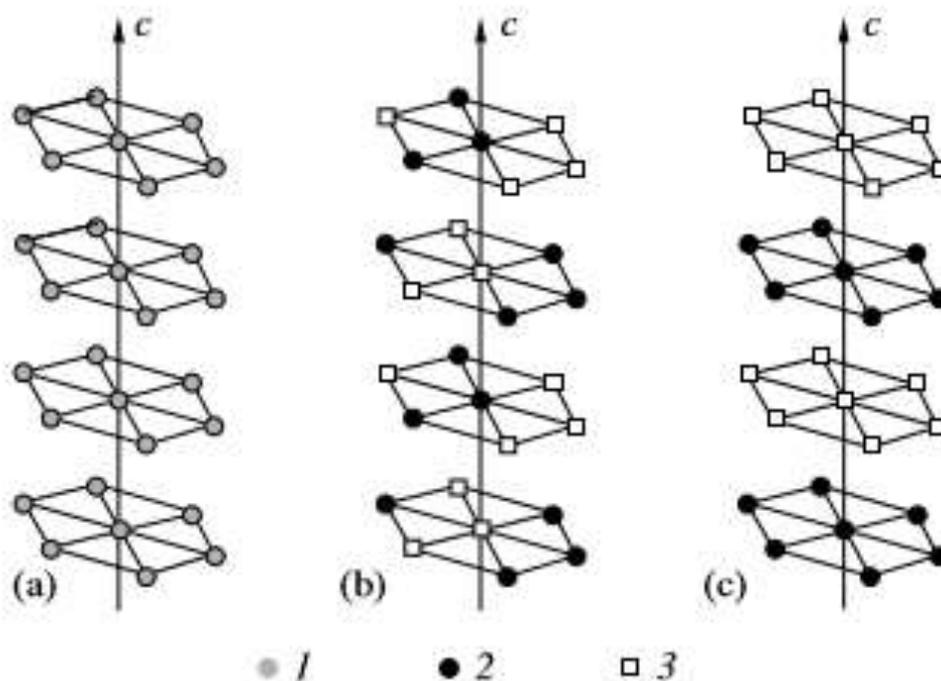


Abbildung 9: Verteilung der C-Atome auf die Oktaederlücken in den  $W_2C$ -Phasen: (a)  $\beta$ - $W_2C$  mit einer zufälligen Verteilung der C-Atome auf die Lücken, (b)  $\beta'$ - $W_2C$  mit einer geordneten Verteilung der C-Atome und Lücken in jeder Ebene, (c)  $\beta''$ - $W_2C$  mit einer alternativen Abfolge von Ebenen mit C-Atomen bzw. Lücken; (1) C-Position mit einer Wahrscheinlichkeit von  $\frac{1}{2}$  für ein C-Atom, (2) C-Atome, (3) C-Lücke; [22, S. 123, mit Genehmigung von Springer Nature]

### 2.5.2 WC<sub>1-x</sub>

WC<sub>1-x</sub> stellt eine kubische Hochtemperatur-Modifikation dar, welche nach dem Phasendiagramm von Kurlov und Gusev [22] nur im Bereich zwischen 2516-2785 °C stabil ist. Die Verbindung besitzt eine B1-Struktur (NaCl-Typ), welche typisch für nichtstöchiometrische Carbide und Nitride der Gruppe IV und V Metalle mit der Formel MX<sub>y</sub> ist. WC<sub>1-x</sub> stellt einen kubischen Polymorph zum höheren WC dar, da durch Vollbesetzung aller Leerstellen eine Zusammensetzung von  $\gamma$ -WC<sub>1,0</sub> erreicht werden kann. Nach Sara [24] treten Zusammensetzungen im Bereich zwischen WC<sub>0,59</sub> bis WC<sub>1,0</sub> auf, wobei dieser Bereich bei abnehmender Temperatur bis zum eutektoiden Punkt bei 2525 °C und einer Zusammensetzung von WC<sub>0,60</sub> zunehmend schmaler wird. Die Angaben über den Gitterparameter variieren je nach Zusammensetzung und Quelle zwischen 4,215 Å und 4,266 Å. [22, 24]

Bei den theoretischen Berechnungen nach Zavodinsky [25] für Wolframcarbide-Nanopartikel ergab sich eine höhere Stabilität des kubischen WC<sub>1-x</sub> gegenüber dem hexagonalen WC bei Partikeln mit weniger als 15 Atompaaaren. Jedoch ergaben die Berechnungen auch eine Bevorzugung des hexagonalen Kristallsystems gegenüber dem kubischen über dieser Grenze von 15 Atompaaaren. Dies führt Zavodinsky darauf zurück, dass sich der W-C-Abstand im kubischen System Richtung dem Bulkwert von 2,20 Å bewegt, während sich das trigonale System schnell auf einen Abstand von 2,04 Å einpendelt. [25]

Die Bildung von WC<sub>1-x</sub> und die Stabilität der Phase bei Raumtemperatur in nanokristallinen Systemen wurde mehrfach beobachtet. Carim et al. [26] beobachteten die Bildung von WC<sub>1-x</sub> bei der Abscheidung von W-C-Multilayer Strukturen über Sputterprozesse mit Schichtdicken zwischen 1,5 nm und 3,5 nm.

Gao et al. [27] beschreiben das Auftreten von kubischem WC<sub>1-x</sub> neben dem hexagonalen WC an den Phasengrenzen WC/WC und WC/Co bei nanostrukturierten Hartmetallen.

Abdullaeva et al. [28] zeigen die Herstellung und Charakterisierung von WC<sub>1-x</sub>-Nanopartikeln mit Partikelgrößen zwischen 5 nm und 150 nm mittels gepulstem Plasma in einer Flüssigkeit. Die Partikel sind dabei von einer Graphithülle umgeben und weisen durch die schützende Wirkung dieser Hülle eine thermische Stabilität bis zu 601 °C auf.

Pak et al. [29] konnten aus W-C-Mischungen mit einem Elektroentladungsplasmastrahl („discharge plasma jet“) kubisches WC<sub>0,86</sub> mit Partikelgrößen zwischen 10 nm und 40 nm herstellen.

Interessante Eigenschaften dieser kubischen Modifikation sind beispielsweise ihre photo- und elektrokatalytische Aktivität, sowie einem lokalen Maximum der Zustandsdichte nahe dem Fermi-Niveau und dem damit verbundenen metallischen Charakter. [25, 30, 31]

### 2.5.3 WC

Die Herstellung von WC-Pulvern erfolgt üblicherweise durch die Carburierung von Wolframpulvern oder durch den Direktcarburierungsprozess ausgehend von Wolframoxidpulvern. Diese Prozesse werden in Abschnitt 2.6.3 genauer behandelt. [1]

WC besitzt eine hexagonale Kristallstruktur mit den Gitterparameter  $a = 2,906-2,9066 \text{ \AA}$  und  $c = 2,8364-2,8374 \text{ \AA}$ . Die trigonal prismatischen Leerstellen im Metallgitter sind gänzlich gefüllt, wodurch es keine Leerstellen (mit Ausnahme durch thermische Aktivierung) im Gitter gibt und WC praktisch stöchiometrisch ist. [4]

WC ist das einzig stabile Wolframcarbide bei Raumtemperatur. Es besitzt eine große Härte (2400-2800  $\text{kg/mm}^2$  HV30 für sehr feine WC-Pulver), einen hohen E-Modul und eine gute elektrische und thermische Leitfähigkeit. In Luft und Sauerstoff wird WC-Pulver je nach Feinheit zwischen 300-500 °C oxidiert. In trockenem Sauerstoff kommt es bei der Oxidation stets zur Bildung von  $\text{WO}_3$ . Die Oxidationsraten werden durch erhöhte Feuchtigkeit gesteigert. In feuchtem Wasserstoff kommt es zu einer Decarburierung des WC-Pulvers. [4, 32, 33]

Angewendet wird WC-Pulver vor allem in Form von Hartmetallen, womit es den größten Anteil an Wolframprodukten darstellt. Zusätzlich finden sich Anwendungen im Bereich der Katalyse. [4]

Zur Verbesserung der Zähigkeit bei gleichbleibender Härte wird WC-plattenverstärktes Hartmetall eingesetzt. Das plattenförmige WC wird durch zwei Prozesse hergestellt. Einerseits kann es durch die Rekristallisation von feinkörnigem WC-Pulver durch Erhitzen über eine kritische Temperatur, wodurch es zu Auflösungs- und Abscheidungsprozessen und damit zu einer Plattenbildung kommt, hergestellt werden. Andererseits kann es über ternäre Carbide, welche anschließend durch Reaktionssintern mit Graphit umgesetzt werden, hergestellt werden. Als ternäre Carbide können beispielsweise  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ ,  $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$ ,  $\text{Ni}_2\text{W}_4\text{C}$  oder  $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$  ( $\eta$ -Carbide) verwendet werden. Die Herstellung der ternären Carbide kann durch Mahlen der entsprechenden Mengen Metallpulver mit Graphit und anschließendem Erhitzen auf 1100-1400 °C unter Vakuum erfolgen. [1, 34, 35]

## 2.6 Herstellung von Wolfram

### 2.6.1 Erzgewinnung und Aufbereitung zu $WO_3$

Für die Primärherstellung von Wolfram werden vor allem die beiden Erze Scheelit ( $CaWO_4$ ) und Wolframit ( $(Fe,Mn)WO_4$ ) verwendet. Das abgebaute Gestein wird zerkleinert und gemahlen. Die Abtrennung des Erzes von der Gangart erfolgt über gravimetrische Methoden, wie beispielsweise Wendelrutschen und das Schwimm/Sinkverfahren, und Flotation (bei Scheelit) oder magnetische Separation (für Wolframit). Um das Rohmaterial auf die anschließende Laugung vorzubereiten, kann eine Behandlung mit Salzsäure zur Entfernung von P, As und S (bei Scheelit), eine Kalzinierung zur Entfernung von Sulfaten und Arsenaten oder ein Mahlprozess durchgeführt werden. Die wolframbhaltigen Schrotte werden oxidiert, um sie in den hexavalenten und dadurch bei der Laugung löslichen Zustand zu überführen. [3, 4]

In Abbildung 10 wird vereinfacht die Verarbeitung des behandelten Rohmaterials zu Wolframoxid bzw. technischem Blauoxid (TBO) dargestellt. Bei klassischen Prozessen erfolgt die Herstellung über die Wolframsäure ( $H_2WO_4$ ), bei den modernen Prozessen, wie hier dargestellt über das Ammoniumparawolframat (APT,  $(NH_4)_{10}H_2W_{12}O_{42} \cdot x H_2O$ ). Dies bringt den Vorteil eines sauberen Produkts, einer besseren Ausbeute und einer größeren Wirtschaftlichkeit. [3, 4]

Der alkalische Aufschluss des Rohmaterials erfolgt durch Laugung mit NaOH oder mit  $Na_2CO_3$  bei erhöhten Temperaturen (100-145 °C) oder unter Druck, wodurch eine  $Na_2WO_4$ -Lösung entsteht. Zur Entfernung von Verunreinigungen werden Fällungs- und Filtrationsprozesse durchgeführt. Durch den Zusatz von  $Al_2(SO_4)_3$  bzw.  $MgSO_4$  bei einem pH-Wert von 8-11 können Silikate, Fluoride und Phosphate entfernt werden. Mo, As, Sb, Bi, Pb und Co können durch einen Überschuss an  $Na_2S$  und anschließendem ansäuern entfernt werden. Die gereinigte  $Na_2WO_4$ -Lösung wird anschließend durch Flüssig-Flüssig-Extraktion oder durch Ionenaustauscherharze behandelt, wodurch die  $Na^+$ -Ionen gegen  $NH_4^+$ -Ionen ersetzt werden. Die dabei erhaltene Lösung wird erhitzt, wodurch  $H_2O$  und  $NH_3$  abgezogen wird. Dadurch kristallisiert APT aus der Lösung aus. Durch die Bedingungen bei der Kristallisation kann die Beschaffenheit des APT-Pulvers beeinflusst werden. Zusätzlich kommt es zu einer Aufreinigung, da die Verunreinigungen in der Mutterlauge verbleiben. [3, 4]

Das hergestellte APT-Pulver kann durch teilweise thermische Zersetzung zu AMT, durch Zersetzung mit HCl in  $H_2WO_4$  und durch Kalzinierung in  $WO_3$  bzw. technisches Blauoxid (TBO) umgesetzt werden. Die Kalzinierung, analog zur thermischen Zersetzung von AMT (siehe Formel 1), wird üblicherweise bei 400-800 °C an Luft für  $WO_3$  bzw. unter Ausschluss von Luft

oder unter  $H_2$  für TBO durchgeführt. Durch die Temperatur und die Verweilzeit kann die Morphologie des entstehenden Pulvers beeinflusst werden. [3, 4]

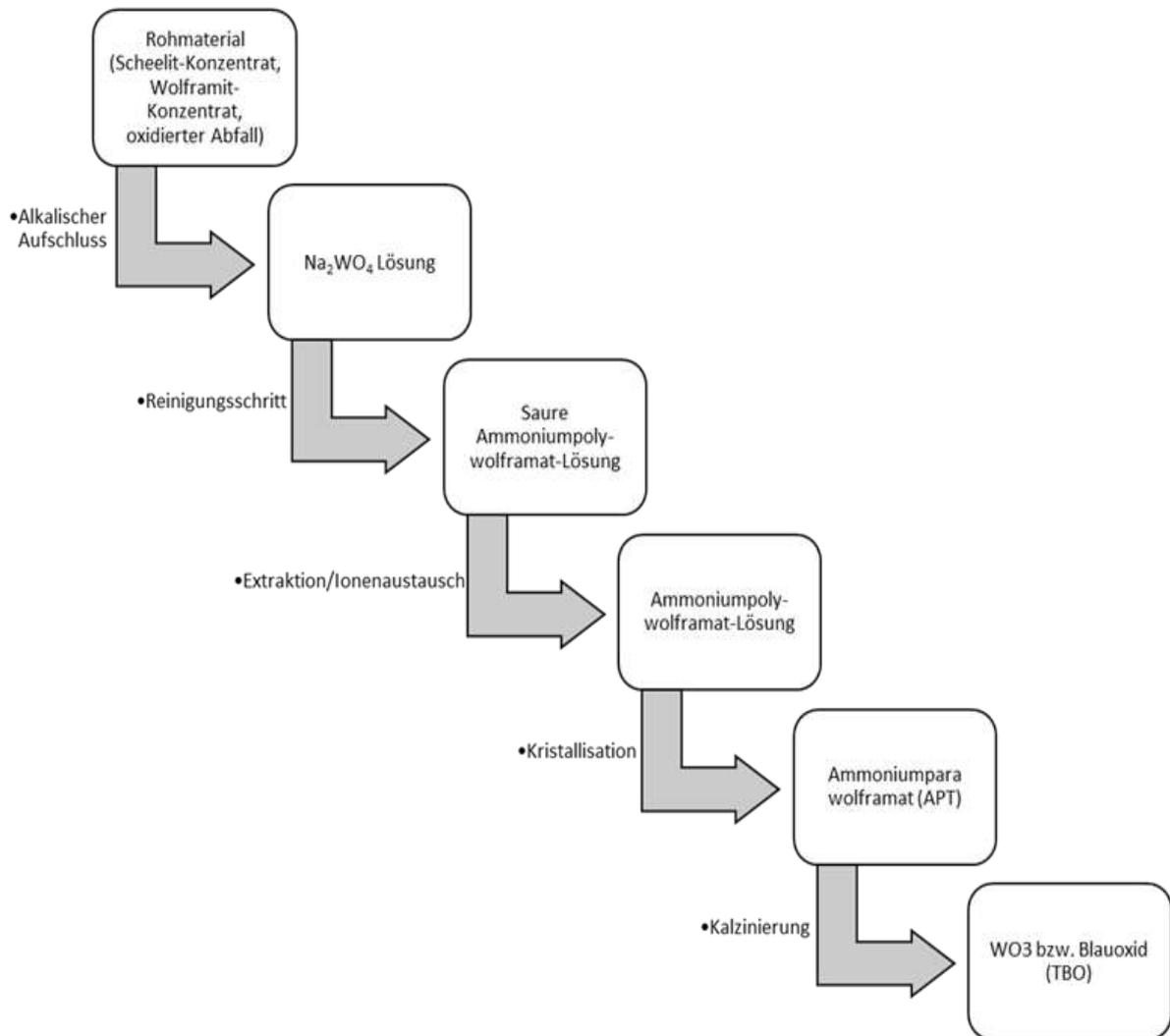


Abbildung 10: Vereinfachtes Prozessschema zur hydrometallurgischen Aufbereitung der Erzkonzentrate bis zur Umsetzung zu  $WO_3$ , nach [3, S. 505]

### 2.6.2 Reduktion von $\text{WO}_3$ zu W

Bei der Reduktion von  $\text{WO}_3$  zu  $\alpha$ -W sind zwei Mechanismen entscheidend. Einerseits kann die Reduktion durch den direkten Entzug von Sauerstoff aus dem Oxid und einer damit gleichbleibenden Morphologie oder durch den Transport von Wolfram in Form von gasförmigem  $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ , wodurch es zu einer Änderung der Morphologie kommt, von statten gehen. Der Sauerstoffentzug geschieht überwiegend bei niedrigen Temperaturen ( $< 750\text{ °C}$ ) und dem ersten Reduktionsschritt ( $\text{WO}_3$  zu  $\text{WO}_{2,9}$ ). Beim letzten Reaktionsschritt ( $\text{WO}_2$  zu W) dominiert der CVT-Prozess. Bei den anderen Umwandlungen von  $\text{WO}_{2,9}$  zu  $\text{WO}_2$  hängt der Mechanismus von den Reduktionsparametern ab. [4, 36]

Die Reduktionsschritte in Abhängigkeit von der Reduktionstemperatur nach Hellmer et al. [36] sind in Abbildung 11 zusammengefasst.

Bei niedrigen Temperaturen bis  $625\text{ °C}$  werden keine morphologischen Änderungen beobachtet. Die Reaktion läuft sehr langsam nach dem Mechanismus des Sauerstoffentzuges ab. Der bestimmende Schritt dabei ist die Umwandlung von  $\text{WO}_2$  zu  $\alpha$ -W. Als Nebenprodukt entsteht bei diesen Temperaturen  $\beta$ -W, welches sich über  $525\text{ °C}$  in  $\alpha$ -W umwandelt. Zwischen  $650\text{ °C}$  und  $725\text{ °C}$  treten bereits  $\text{WO}_{2,72}$ -Nadeln auf, welche aus  $\text{WO}_{2,9}$  durch den CVT-Prozess gebildet werden. Diese Nadeln werden zu  $\text{WO}_2$  weiterreduziert. Vor der Nadelbildung wird jedoch auch die direkte Umwandlung von  $\text{WO}_{2,9}$  zu  $\text{WO}_2$  beobachtet. [6, 7, 36, 37]

Im technisch interessanten Bereich über  $750\text{ °C}$  läuft die Reaktion ausschließlich über den in Abbildung 12 dargestellten Mechanismus ab. Im ersten Reduktionsschritt kommt es zu einer Umwandlung von  $\text{WO}_3$  zu  $\text{WO}_{2,9}$ , wobei keinerlei morphologische Änderungen zu erkennen sind. Danach bilden sich  $\text{WO}_{2,72}$ -Stengelkristalle durch die CVT-Reaktion über  $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ . Diese werden weiter je nach Bedingungen zu  $\text{WO}_2$ -Rosetten bei feuchten Bedingungen oder zu länglichen  $\text{WO}_2$ -Kristallen, welche zusammenwachsen, bei trockenen Bedingungen reduziert. Auch dieser Schritt läuft über den CVT-Prozess ab. Beim letzten Reduktionsschritt von  $\text{WO}_2$  zu W werden die  $\text{WO}_2$ -Kristalle durch einen CVT-Prozess aufgelöst und an einem W-Kristallkeim abgeschieden. Dieser Schritt ist der langsamste, da der  $\text{H}_2\text{O}$ -Partialdruck stark abfällt und somit auch der W-Transport stark abfällt. Bei der Reduktion kommt es dreimal zum Übergang des jeweiligen Suboxids in das gasförmige  $\text{WO}_2(\text{OH})_2$  und anschließend zu einer Abscheidung der nächsten niedrigeren Spezies. Aus diesem Grund ist neben der Temperatur das  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ -Verhältnis für den Prozess entscheidend. Wenn dieses Verhältnis bedingt durch eine große Diffusion von  $\text{H}_2\text{O}$  aus der Schüttung weit vom thermodynamischen Gleichgewicht entfernt ist, ist die Keimbildungswahrscheinlichkeit höher. Die Folge eines guten Abtransports von  $\text{H}_2\text{O}$  sind deshalb eine große Anzahl an Keimen und somit feineres Pulver. [6, 7, 38, 39]

Die industrielle Umsetzung der Reduktion erfolgt in Durchstoßöfen oder in Drehrohröfen. Bei Durchstoßöfen wird, je nach gewünschter Schütthöhe, eine gewisse Menge Oxidpulver in Metallboote gefüllt und mit Wasserstoff im Gleichstrom oder Gegenstrom reduziert. Der „feuchte“ Wasserstoff wird bis zum gewünschten Taupunkt getrocknet und wieder in den Ofen eingespeist. Die Ofentemperaturen liegen im Allgemeinen bei 600-1100 °C, wobei oft Temperaturgradienten verwendet werden. Durch die Reduktionsparameter können die Eigenschaften des W-Pulvers beeinflusst werden. Für feines Pulver werden niedrige Temperaturen, trockener Wasserstoff, hohe Wasserstoffdurchflüsse, ein niedriger Taupunkt, niedrige Pulverschütthöhen und hohe Porosität benötigt. [4]

550 – 650°C	$WO_3 \rightarrow WO_{2,9} \xrightarrow{\hspace{2cm}} WO_2 \rightarrow \alpha\text{-W}$ $\hspace{10cm} \searrow \hspace{1cm} \rightarrow \beta\text{-W}$
650 – 725°C	$WO_3 \rightarrow WO_{2,9} \xrightarrow{\hspace{2cm}} WO_2 \rightarrow \alpha\text{-W}$ $\hspace{10cm} \searrow \hspace{1cm} \rightarrow WO_{2,72} \xrightarrow{\hspace{1cm}} \uparrow$
725 – 1050°C	$WO_3 \rightarrow WO_{2,9} \rightarrow WO_{2,72} \rightarrow WO_2 \rightarrow \alpha\text{-W}$

Abbildung 11: Reduktionsschritte in Abhängigkeit von der Reduktionstemperatur [36, S. 43]

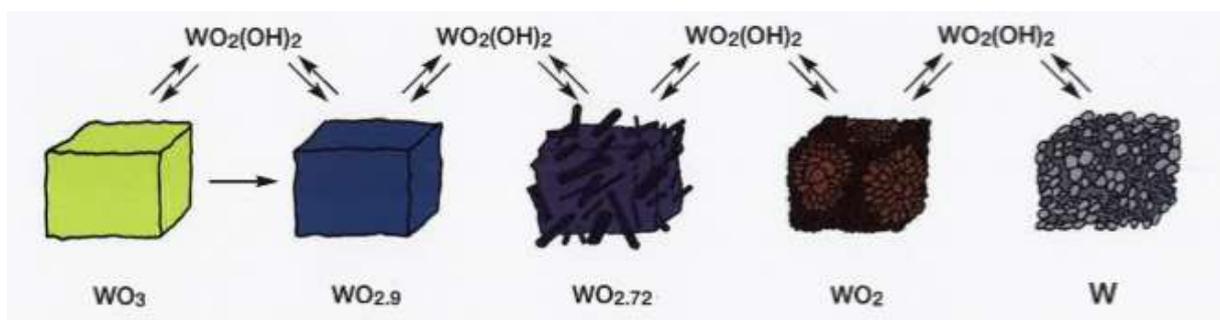


Abbildung 12: Schematischer Ablauf der Reduktion von  $WO_3$  mit Wasserstoff bei industriellen Bedingungen (1000 °C) [8, S. 3, mit Genehmigung der Autoren]

### 2.6.3 Herstellung von sehr feinem W über den $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ -Transportprozess

Dalbauer et al. [40] untersuchte die Herstellung von sehr feinem Wolframpulver. Dafür wurde, wie auch in dieser Arbeit, der  $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ -Transportprozess genutzt. Gelboxid wurde mit feuchtem Argon bei Temperaturen über 1000 °C zu gasförmigen  $\text{WO}_2(\text{OH})_2$  überführt und in einem zweiten äußeren Quarzrohr mit  $\text{H}_2$  zu W reduziert. Dabei wurden die Einflüsse verschiedener Parameter auf den Prozess untersucht. Durch Erhöhung des Ar-Durchflusses konnte sowohl die Ausbeute, als auch der Gehalt an metallischem W gesteigert werden. Eine Erhöhung der Ofentemperatur brachte ebenfalls eine Erhöhung der Ausbeute und des W-Gehaltes. Der Wasserstoffdurchfluss wirkte sich lediglich auf den W-Anteil aus, da durch die Erhöhung des  $\text{H}_2$ -Flusses die Reduktionskraft gesteigert werden konnte. Die Steigerung der Wasserbadtemperatur, und somit der Feuchte bewirkte zwar eine Erhöhung der Ausbeute durch einen stärkeren Transport, jedoch sank die Reduktionskraft und damit der W-Anteil im Pulver zunehmend. Im Allgemeinen konnte durch den Prozess metallisches W (bis zu einem Anteil von 46,2 %) produziert werden, jedoch war neben diesem auch immer  $\text{WO}_3$  und  $\text{WO}_2$  präsent. Die Kristallitgrößen der produzierten Pulver lagen im Bereich von 50-100 nm.

## 2.7 Herstellung von Wolframcarbid

### 2.7.1 Carburierung von W-Pulver mit festem C

Für die Carburierung von W-Pulver wird dieses üblicherweise mit synthetischem Ruß oder Graphit vermennt und bei 1050 - 2100 °C unter einer Wasserstoff- bzw. Wasserstoff-Gasgemisch-Atmosphäre carburiert. Durch den Wasserstoff wird der Kohlenstoff zu Methan (< 1600 °C) oder Acetylen (> 1600 °C) überführt, wodurch der Kohlenstoff über die Gasphase transportiert wird und an der Pulveroberfläche wieder dissoziiert. In Vakuum, Helium und Argon läuft die Carburierung nicht vollständig ab, da es nur zu Oberflächendiffusion kommt. [4]

Die Carburierungsreaktion ist ein Prozess mit zwei Schritten (siehe Abbildung 13). Zuerst wird durch den an dem W-Partikel haftenden Kohlenstoff eine dünne WC-Schicht gebildet. C diffundiert durch diese WC-Schicht nach innen und bildet im Partikel  $W_2C$ . Der eindiffundierte Kohlenstoff wird von außen durch Methan bzw. Acetylen zugeführt. Die  $W_2C$ -Schicht wächst radial von außen nach innen, wodurch das Partikel nach und nach zu  $W_2C$  umgesetzt wird. Die äußere WC-Schicht wächst bei diesem Prozess nicht weiter. Erst wenn das komplette W zu  $W_2C$  umgesetzt ist, beginnt die Umsetzung von  $W_2C$  zu WC von außen nach innen. Diese Umsetzung bildet den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, da die Diffusion von C durch WC wesentlich langsamer ist als durch  $W_2C$ . [23, 41, 42]

Industriell wird die Carburierung je nach gewünschter Partikelgröße bei 1300 - 1700 °C in Wasserstoff durchgeführt. Die Partikelgröße des W-Pulvers ist für den Prozess entscheidend, da sie neben der Partikelgröße des Produkts auch für die Carburierungsdauer ausschlaggebend ist. Als Kohlenstoffquelle werden hochreiner Ruß oder seltener auch Graphit eingesetzt. Durch Verunreinigungen wie Alkalimetalle, Schwefel, Magnesium oder Calcium wird die Reaktion gestört, weshalb die Reinheit der Edukte eine wichtige Rolle spielt. Um kurze Diffusionswege zu gewährleisten, werden die W-Pulver mit den gewünschten Mengen an Ruß (leicht überstöchiometrisch) vor dem Prozess gemischt bzw. vermahlen. Die Carburierung wird in Graphitschiffen im Durchstoßofen ausgeführt. Durch Zusätze an V und Cr kann das Kornwachstum gehemmt werden. Als unteres Limit wird jedoch eine Korngröße von ca. 150 nm angenommen. [4]

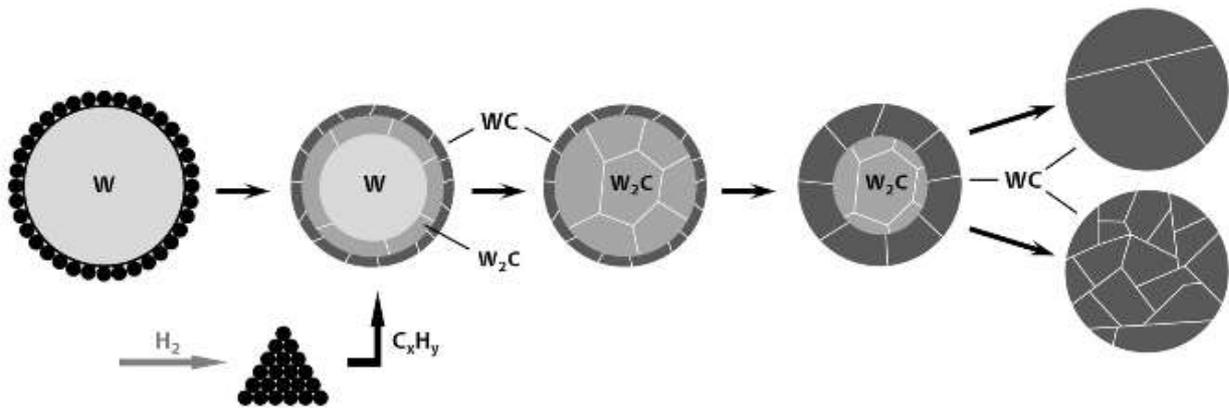
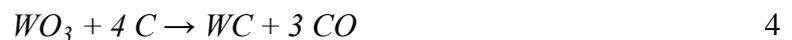


Abbildung 13: Schema der Carburierung eines W-Partikels  
[23, S. 142, mit Genehmigung von Elsevier]

### 2.7.2 Direktcarburierungsprozess

Beim Direktcarburierungsprozess besteht der Ansatz in der Reduktion und Carburierung von  $WO_3$  mit C nach der Reaktion in Formel 4.



Industriell wird der Prozess in zwei Schritten durchgeführt. Im ersten Schritt wird bei Temperaturen von 950 - 1250 °C unter  $N_2$  das Pulvergemisch aus  $WO_3$  und C umgesetzt, wodurch es zur Reduktion kommt. Im zweiten Schritt wird bei 1400 °C unter  $H_2$  zu WC carburiert. Der Vorteil dieses Verfahrens ist der Ausschluss von  $H_2O$  bei der Reduktion, wodurch es zu keinem Kornwachstum durch  $WO_2(OH)_2$  kommt. Somit ist das Verfahren vor allem für submikrone WC-Pulver interessant. Nachteilig gestaltet sich die schwierige Steuerung des Kohlenstoffverbrauchs. [4, 43]

### 2.7.3 Carburierung über gasförmige C-Quellen

Neben der Carburierung mit festem C werden auch gasförmige C-Quellen wie Mischungen aus CO/CO<sub>2</sub>, CO/H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> eingesetzt. Auf diese Weise können Carbidgepulver mit hoher Oberfläche, beispielsweise für feinkörnige Hartmetalle und Katalyseanwendungen, hergestellt werden. [4]

Leclercq et al. [44] untersuchten die Carburierung von W- bzw. WO<sub>3</sub>-Pulvern mit einem CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>-Gasgemisch. Die Carburierung verläuft über W<sub>2</sub>C und WC, wobei bei der direkten Carburierung, ausgehend von WO<sub>3</sub>, metallisches W als Zwischenprodukt vor der Carburierung erscheint. Ab 630 °C wurde W<sub>2</sub>C-Pulver produziert, ab 700 °C Mischungen aus W<sub>2</sub>C und WC, und ab 800 °C wurde nur WC erhalten. Als Nebenprodukt schied sich freier Kohlenstoff ab, wobei dieser mit steigendem CH<sub>4</sub>-Gehalt bzw. steigender Temperatur zunahm. Dieser Kohlenstoff an der Oberfläche wirkt als Oxidationsschutz, stört jedoch katalytische Anwendungen.

Löfberg et al. [45] untersuchte ebenfalls die Umsetzung von WO<sub>3</sub>-Pulvern zu WC mit CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> (1/4). Bei atmosphärischem Druck zeigen sie laut ihren XRD-Messungen einen Mechanismus, ausgehend von WO<sub>3</sub> über WO<sub>2,9</sub> zu W<sub>2</sub>C und WC. Bei niedrigen Temperaturen werden auch Teile einer hoch reduzierten Spezies, wie W<sub>3</sub>O, vermutet. WO<sub>2</sub> kommt nur als Zwischenprodukt bei niedrigeren Drücken vor. Es werden zwei Mechanismen vorgeschlagen. Beginnt die Reduktion unter 900 K, kommt es zur Bildung einer metallischen Phase an der Oberfläche, welche zur Aktivierung von Methan führt und es zur Reduktion beiträgt. Ab 900 K reagiert der Kohlenstoff mit Sauerstoff und bildet CO, wodurch ein zweiter Reduktionspeak entsteht. Beginnt die Reduktion jedoch erst ab 900 K, läuft die Diffusion schneller ab und das Teilchen wird reduziert. Die Carburierung beginnt erst bei einer durchschnittlichen Zusammensetzung unter WO<sub>1</sub>. Solange Sauerstoff vorhanden ist, bleibt die Carburierung auf W<sub>2</sub>C limitiert. Der Bereich zwischen 900-923 K stellt bei diesen Versuchen den Temperaturbereich dar, in welchem die Diffusion nicht mehr der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Zusätzlich wurde ein inhibierender Effekt von H<sub>2</sub> auf die Reaktion von CH<sub>4</sub> mit dem Pulver festgestellt.

Medeiros et al. [46] untersuchte die Carburierung von APT und TBO mit CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>. Die Carburierung erfolgte bei APT bei 850 °C und bei TBO bei 820 °C bei einer Haltedauer von jeweils 2 Stunden. Es wurde gezeigt, dass die vollständige Carburierung bei diesen Temperaturen möglich ist. Als Mechanismus wurde die Reduktion über die verschiedenen Suboxide durch H<sub>2</sub> bzw. Carburierung durch CH<sub>4</sub> vermutet. Bei APT kam es vor der Reduktion zur Zersetzung zu TBO. Bei trockenen Bedingungen und kleineren Ansätzen konnten WC-

Kristallitgrößen  $< 1 \mu\text{m}$  erreicht werden. Die aus APT erhaltenen Pulver waren bei den Versuchen im Allgemeinen etwas feiner als die aus TBO hergestellten.

Tang et al. [47] konnten durch die Umsetzung von  $\text{WCl}_6$  mit  $\text{C}_3\text{H}_8$  und  $\text{H}_2$  bei  $1100\text{-}1550 \text{ }^\circ\text{C}$  sehr feines WC-Pulver herstellen. Neben WC waren, je nach Parameter, auch W,  $\text{W}_2\text{C}$  und C zu finden. Es zeigte sich, dass durch Erhöhung der Temperatur auch der Anteil der Zwischenprodukte W und  $\text{W}_2\text{C}$  gesenkt werden konnte. Jedoch wurde mit zunehmender Temperatur sowie Propanfluss der Gehalt an freiem Kohlenstoff in den Pulvern größer. Die erhaltenen Pulver wiesen Partikelgrößen von  $0,2\text{-}0,5 \mu\text{m}$  auf, wobei Agglomeration beobachtet werden konnte. Auf den Partikeln wurde eine dünne C-Schicht vermutet. Der Anteil an überschüssigem Kohlenstoff konnte durch Tempern bei  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  unter  $\text{H}_2$  gesenkt werden, sowie Zwischenprodukte zu WC umgesetzt werden.

Kim et al. [48] untersuchten den CVC-Prozess („chemical vapor condensation“) mit  $\text{W}(\text{CO})_6$  als Edukt. Dabei wurde das Edukt bei  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  unter einem CO-Strom verdampft und in einem Heißwandreaktor bei  $500 - 1000 \text{ }^\circ\text{C}$  umgesetzt. Es kam zu einer Zersetzung des Edukts und einer anschließenden Umsetzung mit aus dem Boudouard-Gleichgewicht entstandenem C zu  $\text{WC}_{1-x}$  im Bereich von  $600 - 800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Bei  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  lag neben dem Carbid noch metallisches W vor. Die Korngröße lag je nach Reaktortemperatur zwischen  $53 \text{ nm}$  und  $28 \text{ nm}$ .

Ein weiterer alternativer Prozess über die Gasphase ist beispielsweise der Spray Conversion Prozess von Nanodyne Inc. Hierbei werden wässrige W/Co-Lösungen ausgehend von AMT und einem löslichen Co-Salz sprühgetrocknet und anschließend mit  $\text{CO}/\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}/\text{H}_2$  oder  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  zu einem WC/Co-Pulver umgesetzt. Dadurch können Korngrößen von  $20 - 50 \text{ nm}$  erzielt werden, sowie gewünschte WC/Co-Verhältnisse eingestellt werden. [4]

## 2.8 Gefriertrocknung

Beim Gefriertrocknen wird ein Lösungsmittel (meistens Wasser) bei niedrigen Temperaturen kristallisiert und anschließend durch Sublimation über die Gasphase entfernt. Der Trocknungsprozess läuft in zwei Stufen ab. Beim ersten Trocknungsschritt wird durch Sublimation Eis in die Gasphase überführt und zur Trockenkammer transportiert. Dies kommt durch die unterschiedlichen Dampfdrücke des Eises bei der Proben temperatur gegenüber der Temperatur der Stellfläche, welche im Allgemeinen 5-40 °C höher ist, zustande. Beim zweiten Trocknungsschritt erfolgt die Desorption von ungefrorenem Wasser an der Oberfläche, wodurch der Feuchteanteil von 5 - 20 % auf weniger als 1 % Restfeuchte reduziert werden kann. Die Vorteile dabei sind unter anderem die Möglichkeit der Kontrolle des Feuchtegehalts des Produkts, sowie die Beeinflussung der physikalischen Form. Da die entfernten Eiskristalle als Poren im Material zurückbleiben, ist es möglich hohe vernetzte Porosität, sowie Bereiche mit hoher Oberfläche zu erzeugen. Außerdem erzeugt es im Gegensatz zum konventionellen Trocknen anstatt harter Agglomerate, welche beim Kalzinieren weiter verdichten, weiche Agglomerate mit vielen feinen Poren. Nachteilig sind jedoch längere Trocknungszeiten, weniger Scale-Up Potential, sowie eine höhere Energieintensität, wodurch höhere Kosten entstehen. [49, 50]

Im keramischen Bereich kann es zur homogenen Mischung von Metallsalzen und zum Trocknen von Ausfällungen zur Vermeidung von Agglomeration, sowie zur Erzeugung von gerichteter Porosität verwendet werden. Im Metallbereich ist es wenig verbreitet und wird beispielsweise zur Herstellung von Metallschäumen eingesetzt. [49, 50]

## 2.9 Feuchtegehalt mit steigender Wasserbadtemperatur

Durch die Veränderung der Wasserbadtemperatur kann der Feuchtegehalt des durchströmenden Ar-Gases in den Transportversuchen gesteuert werden. Über den Dampfdruck des Wassers bei der jeweiligen Wasserbadtemperatur konnte der Feuchtegehalt des Ar-Gases berechnet werden.

In Abbildung 14 ist das Verhältnis des Dampfdruckes von Wasser zum Atmosphärendruck bei Temperaturen zwischen 0 °C und 100 °C dargestellt. Die Werte des Dampfdrucks über Wasser für die Berechnung der Kurve wurden aus dem „CRC Handbook of Chemistry and Physics“ [51] entnommen. Die Feuchtwerte für den für diese Arbeit relevanten Temperaturbereich (35 °C - 60 °C) sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

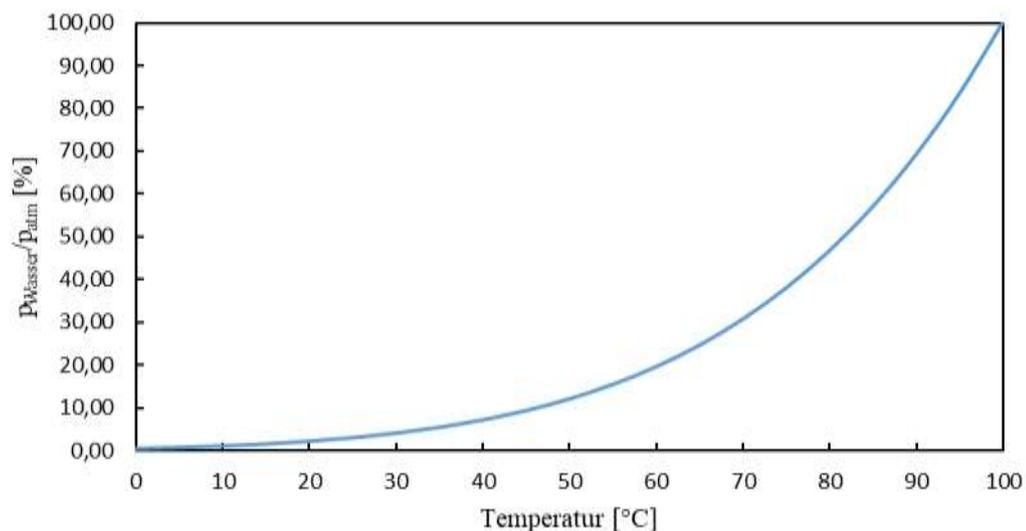


Abbildung 14: Anteil des Wasserdampfdrucks bei verschiedenen Temperaturen

Tabelle 1: Feuchteanteil im Bereich von 35 °C bis 60 °C

Wassertemperatur [°C]	Feuchte [%]
35	5,55
40	7,29
45	9,46
50	12,18
55	15,55
60	19,67

## 3 APPARATUREN UND VERSUCHSDURCHFÜHRUNGEN

### 3.1 Verfahren mittels $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ -Gasphasentransport

#### 3.1.1 Versuchsaufbau

In Abbildung 15 ist ein Schema der verwendeten Anlage zur Versuchsdurchführung über den Gasphasentransport dargestellt. Die Versorgung der Anlage mit den Gasen Argon, Wasserstoff und Methan erfolgte über die in Abschnitt 3.3.1 beschriebenen Gasflaschen. Der Durchfluss jedes dieser Gase wurde über einen eigenen Mass-Flow-Controller (MFC) geregelt. Für Argon und Wasserstoff wurden je ein „Alphagaz RDM280-KZ“ und für Methan ein „Unit Instruments UFC-1200A“ verwendet. Die Steuerung der MFCs erfolgte einerseits über einen „Alphagaz Régulateur de Débit Massique CRDM280/2113“ für die MFCs von Argon und Wasserstoff und andererseits über einen „Unit Instruments URS-40“ für den MFC von Methan. Argon konnte wahlweise direkt in das innere Ofenrohr als trockenes Argon geleitet werden oder durch die Leitung durch den mit deionisiertem Wasser gefüllten Bubbler als feuchtes Argon eingespeist werden. Die Temperatur des Bubblers und somit der Feuchtegehalt des Argons wurden mit dem Wasserbad „Grant W6“ eingestellt. Um die Kondensation von Wasser zwischen Bubbler und innerem Ofenrohr zu vermeiden, wurde die Zuleitung mithilfe einer Heizschlange „Winkler WB402/250/020“ beheizt. Durch das äußere Ofenrohr konnten trockenes Argon oder Mischungen aus Wasserstoff und Methan geleitet werden. Bei den Ofenrohren handelte es sich um Quarzglasrohre, wobei das innere Rohr zum Gasauslass gerichteten Ende ein Loch für den Gasstrom besaß. Beim Ofen „AHT Austria FROK500/95/1200“ handelte es sich um einen Rohrofen mit Kanthal-Heizstäben. Zur Temperaturkontrolle wurde ein K-Thermoelement verwendet. Die Temperatursteuerung erfolgte über den Ofenregler „Eurotherm 2404“. Der Gasauslass führte in den Abzug, wo die überschüssigen Gase (z.B. Wasserstoff) durch einen Brenner geleitet und verbrannt wurden.

In Abbildung 16 ist der Ofenaufbau schematisiert. Dieser bestand aus zwei Quarzrohren, wobei das kleinere Quarzrohr im größeren fixiert war. Die Rohre wurden durch einen Ofen (4) mit Kanthal-Heizstäben und einem K-Thermoelement beheizt. Im inneren Rohr wurden in der beheizten Zone zwei Schiffchen (3) gefüllt mit  $\text{WO}_3$ -Pulver platziert. Das innere Rohr besaß eine Zuleitung für trockenes oder feuchtes Argon (2) und am anderen Ende ein Loch (5), welches als Gasauslass zum äußeren Rohr fungierte. Das äußere Rohr besaß einen Gaseinlass für die  $\text{H}_2/\text{CH}_4$ -Mischung (1), sowie einen Gasauslass. Nach der Öffnung des inneren Rohres beginnt im

äußeren Rohr die Reaktionszone (6), da hier die Gase aufeinandertrafen. Zusätzlich ist hierbei ein Temperaturgradient vorhanden, da das äußere nicht komplett vom Rohrofen beheizt wurde.

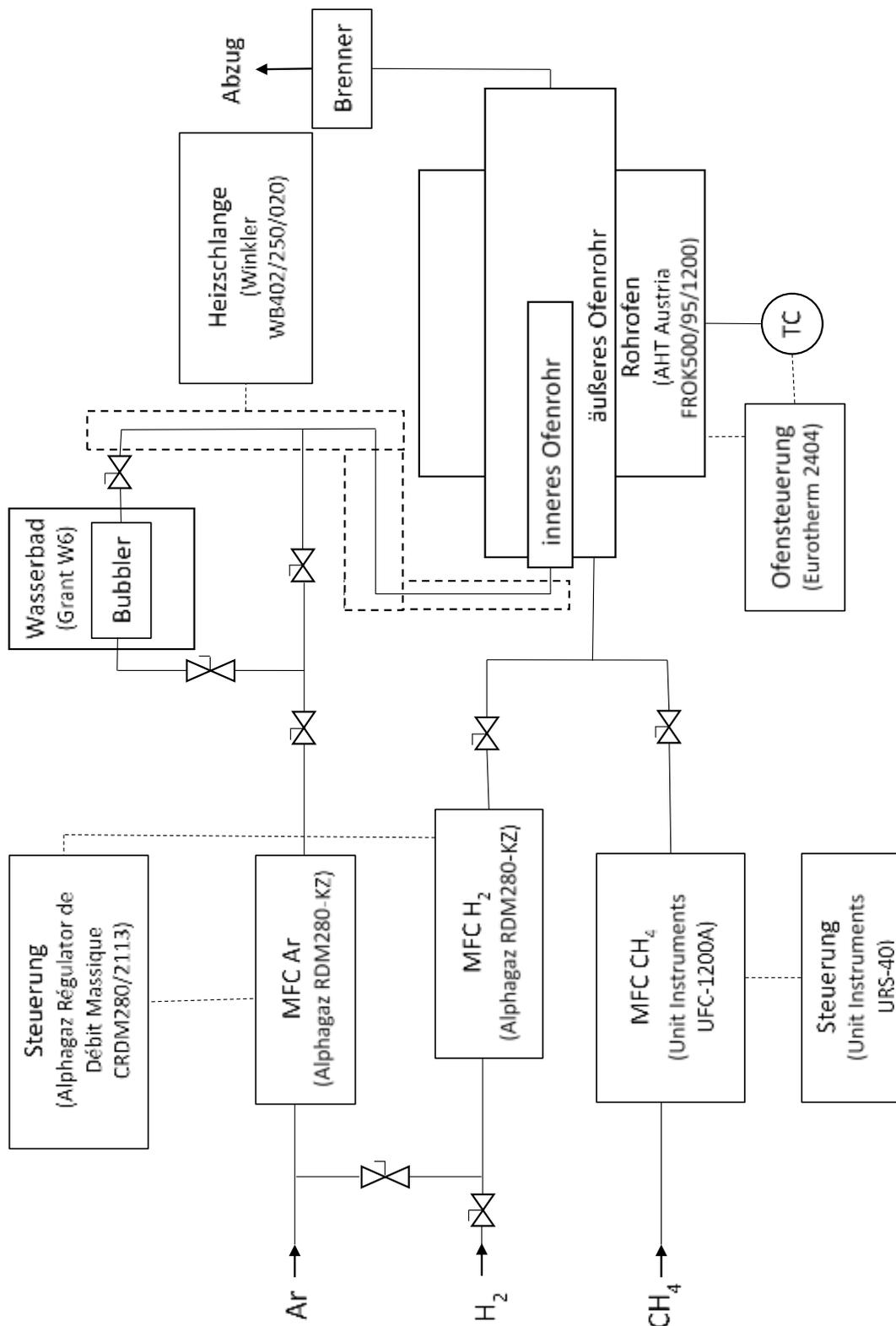


Abbildung 15: Schema der verwendeten Anlage für die Versuchsdurchführung über den  $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ -Gasphasentransport

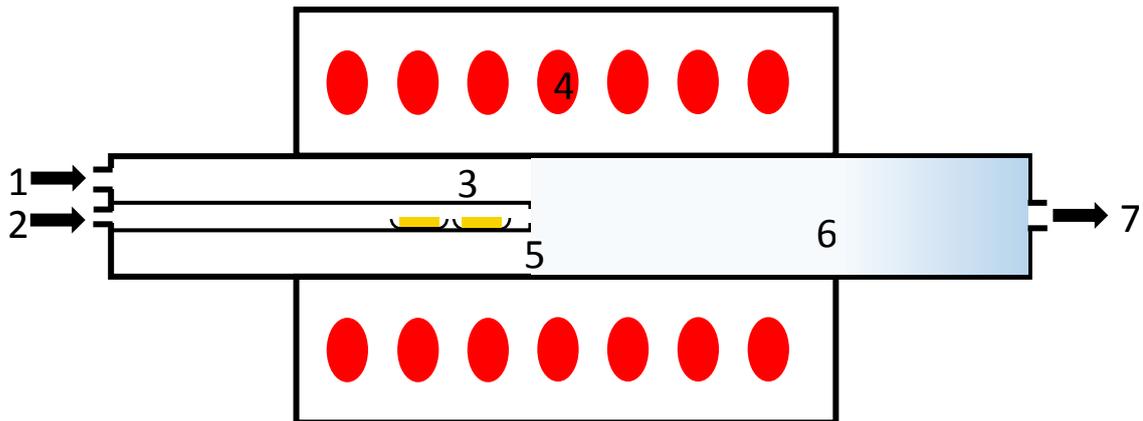


Abbildung 16: Schema des Ofenaufbaus der Apparatur: 1) Gaseinlass des äußeren Rohrs für  $\text{H}_2/\text{CH}_4$ ; 2) Gaseinlass des inneren Rohres für  $\text{Ar}/\text{H}_2\text{O}$ ; 3) Position der Schiffchen mit  $\text{WO}_3$  im inneren Rohr; 4) Rohrofen mit Kanthal-Heizstäben und K-Thermoelement; 5) Öffnung im innerem Rohr; 6) Reaktionszone; 7) Gasauslass

### 3.1.2 Versuchsdurchführung

#### 3.1.2.1 Kalibration Mass-Flow-Controller

Zur Kalibration der Mass-Flow-Controller wurde der in Abbildung 17 schematisierte Aufbau verwendet. Dabei wurde ein großer Behälter mit Wasser gefüllt (1). Darin wurde ein 500 mL Messzylinder so platziert, dass er senkrecht im Behälter positioniert und mit Wasser gefüllt war. In diesen wurde über den jeweiligen MFC mit verschiedenen Durchflussraten  $\text{Ar}$  für die MFCs für  $\text{Ar}$  und  $\text{H}_2$  bzw.  $\text{CH}_4$  für den MFC für  $\text{CH}_4$  geleitet. Es wurde die Zeit gemessen, bis sich 100 mL, 200 mL, 300 mL bzw. 400 mL Gas im Messzylinder befanden. Aus diesen Werten konnte für die verschiedenen Prozepteinstellungen der einzelnen MFCs der entsprechende Durchfluss berechnet werden. Die Werte mit  $\text{Ar}$ -Kalibration für den  $\text{H}_2$ -MFC konnten durch den Umrechnungsfaktoren 0,727 (nach [52]) auf  $\text{H}_2$  übertragen werden.

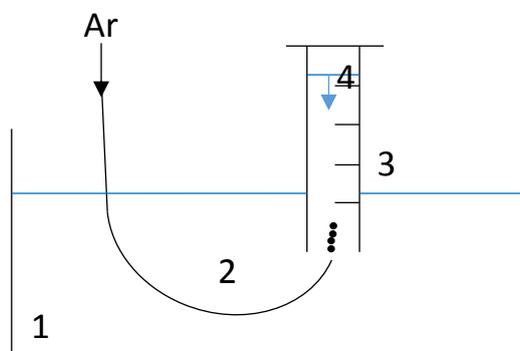


Abbildung 17: Schema des Aufbaus zur Kalibration der MFCs: 1) Behälter gefüllt mit Wasser; 2)  $\text{Ar}$ -Zuleitung von MFC; 3) 500 mL Messzylinder; 4) Wasseroberfläche, welche durch den Gasstrom nach unten wandert

### 3.1.2.2 *Versuchsablauf*

Es wurden zwischen 12,5 g und 17,5 g  $\text{WO}_3$ -Pulver auf die beiden Schiffchen aufgeteilt eingewogen und entsprechend Abbildung 16 im inneren Rohr platziert. Die eingesetzte Menge Oxid schwankte dadurch, dass das Oxid über mehrere Zyklen, ohne aufzufüllen, verwendet wurde. Zusätzlich wurden bei manchen Versuchen W-Plättchen als Strömungsbrecher am Ende des äußeren Rohres außerhalb der Heizzone eingebracht. Zu Beginn des Versuchs wurde die gesamte Anlage 10 min mit Ar gespült. Anschließend wurde der Ofen auf die Versuchstemperatur eingestellt, sowie das Wasserbad, die Heizschlange und der Brenner eingeschaltet. Das innere Rohr wurde während des Aufheizvorganges mit trockenem Ar gespült, während das äußere Rohr bis 200 °C mit Ar gespült wurde und anschließend auf die  $\text{H}_2/\text{CH}_4$ -Mischung umgeschaltet wurde. Beim Erreichen der Versuchstemperatur wurde das Argon durch den Bubbler geleitet, wodurch feuchtes Argon durch die Apparatur geleitet wurde und der eigentliche Versuch begann. Nach der jeweiligen Versuchsdauer wurde wieder trockenes Argon durch das innere Rohr geleitet und der Ofen abgekühlt. Bei 500 °C wurde auch im äußeren Rohr auf trockenes Ar umgeschaltet und unter 100 °C die Apparatur geöffnet und das Produkt gewonnen.

Tabelle 2 fasst die Parameter der durchgeführten Versuche zusammen. Die Versuche W1-W4 stellen dabei Testversuche dar.

Tabelle 2: Parameter der verschiedenen Transportversuche

Versuch	Temp. Ofen [°C]	Temp. Wasserbad [°C]	Ar [mL/min]	H <sub>2</sub> [mL/min]	CH <sub>4</sub> [mL/min]	Dauer [h]	W- Strombrecher (ja/nein)
W1	1100	50	1000	1000	0	2	nein
W2	1100	50	1000	1000	0	2	nein
W3	1100	50	1000	1000	0	2	nein
W4	1100	40	1000	1000	0	2	nein
W5	1100	40	1000	1000	0	2	ja
W6	1100	45	1000	1000	0	2	ja
W7	1100	50	1000	1000	0	2	ja
W8	1100	35	1000	1000	0	2	ja
WC1	1100	40	1000	1000	250	2	ja
WC2	1100	50	1000	1000	250	2	ja
WC3	1100	45	1000	1000	250	2	ja
WC4	1100	60	1000	1000	250	2	ja
WC5	1100	45	1000	1000	300	2	ja
WC6	1100	45	1000	1000	400	2	ja
WC7	1100	45	1000	1000	200	2	ja
WC8	1100	45	1000	1000	100	2	ja
WC9	1100	45	1000	1000	500	2	ja
WC10	1100	45	1000	1000	600	2	ja
WC11	1100	45	900	1000	300	2	ja
WC12	1100	45	800	1000	300	2	ja
WC13	1100	45	1100	1000	300	2	ja
WC14	1100	45	1200	1000	300	2	ja
WC15	1100	45	1000	900	300	2	ja
WC16	1100	45	1000	800	300	2	ja
WC17	1100	45	1000	700	300	2	ja
WC18	1100	45	1000	600	300	2	ja
WC19	1050	45	1000	1000	300	2	ja
WC20	1000	45	1000	1000	300	2	ja
WC21	1125	45	1000	1000	300	2	ja
WC22	1100	45	1000	1000	300	3	ja
WC23	1100	45	1000	1000	300	2,5	ja
WC24	1100	45	1000	1000	300	1	ja
WC25	1100	45	1000	1000	300	1,5	ja
WC26	1100	45	1000	1000	300	2	nein
WC27	1100	45	1000	500	300	2	ja
WC28	1100	45	1000	400	300	2	ja

## 3.2 Herstellungsverfahren mit Gefriertrocknungsschritt

### 3.2.1 Herstellung feiner AMT-Pulver mittels Gefriertrocknungsschritt

Zur Herstellung der feinen Pulver wurden wässrige Ammoniummetawolframat (AMT) Lösungen hergestellt. Es wurden Lösungen mit 10 m%, 25 m% und 40 m% AMT hergestellt. Es wurde eine 25 m% wässrige Kobaltacetat-Lösung hergestellt. Diese wurde mit der 25 m% AMT-Lösung im Verhältnis 21 % Kobaltacetat-Lösung zu 79 % AMT-Lösung vermischt, sodass sich im späteren Hartmetall ein Verhältnis von WC/Co von 90 m%/10 m% ergibt. Die Unterschiede zwischen den Pulvern aus verschiedenen AMT-Konzentrationen wurden später untersucht.

Eine Styroporbox wurde zur Hälfte mit flüssigem N<sub>2</sub> befüllt und mit Alufolie bis zur Höhe des Stickstoffs ausgekleidet. In diese Alufolie wurde ebenfalls flüssiger N<sub>2</sub> gefüllt. Mithilfe einer Sprühflasche wurde die jeweilige Lösung fein zerstäubt in den flüssigen N<sub>2</sub> eingesprüht. Die entstehenden Eis-Kristalle wurden in den Gefriertrockner „Christ ALPHA 1-4 LDplus“ eingebracht. Die Haupttrocknung erfolgte bei 1 mbar für 24 h und die Nachtrocknung bei 0,011 mbar für 2 h.

### 3.2.2 Zersetzung von AMT zu WO<sub>3</sub>

Die Zersetzung erfolgte im Rohofen unter einem Ar-Strom mit einer Nachverbrennung der Zersetzungsprodukte. Die jeweilige getrocknete AMT-Probe wurde in ein SiO<sub>2</sub>-Schiffchen eingewogen und in den Ofen eingebracht. Die Parameter Temperatur und Zersetzungsdauer wurden dabei variiert. Tabelle 3 fasst die Versuchsparameter der AMT-Zersetzungsversuche zusammen.

### 3.2.3 Umsetzung von WO<sub>3</sub> zu WC

Zur Umsetzung des feinen WO<sub>3</sub>-Pulvers zu WC wurden Direktcarburierungsversuche mit CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>-Gasmischungen im Rohofen durchgeführt. Dabei wurde das aus dem jeweiligen AMT-Zersetzungsversuch gewonnene Pulver in ein SiO<sub>2</sub>-Schiffchen eingewogen und im Ofen mit einer H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-Gasmischung umgesetzt. Der H<sub>2</sub>-Durchfluss wurde mit 1000 mL/min und der CH<sub>4</sub>-Durchfluss mit 300 mL/min festgesetzt. Dabei wurden die Temperatur und Dauer variiert. Die dabei verwendeten zersetzten AMT-Pulver sowie Temperatur und Dauer sind in Tabelle 4 dargestellt.

### 3.2.4 Kombination der Zersetzung von AMT und der Umsetzung zu WC

Hierbei wurde versucht die oben erwähnten Zersetzungs- und Umsetzungsschritte in einem Versuch zu kombinieren, wobei nach der Zersetzung zur Carburierungstemperatur aufgeheizt wurde. Dafür wurde das jeweilige AMT-Pulver, welches aus der Gefriertrocknung erhalten wurde, in ein SiO<sub>2</sub>-Schiffchen eingewogen und in den Rohrofen eingebracht.

Die verwendeten AMT-Pulver, Zersetzungsparameter und Schütthöhen sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Die Zersetzung wurde unter Ar durchgeführt und erst danach auf das H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-Gemisch umgeschaltet. Die Carburierung wurde stets bei 1000 °C, 1000 mL/min H<sub>2</sub>- und 300 mL/min CH<sub>4</sub>-Durchfluss für 60 min durchgeführt. Zwischen den Schritten wurde mit 20 °C/min aufgeheizt. Beim Versuch ZRCT1 wurde zusätzlich nach der Carburierung ein Temperschritt bei 1000 °C für 60 min unter H<sub>2</sub> durchgeführt.

### 3.2.5 Temperung carburierter Proben

Zur Reduktion der C-Gehalte der carburierten Proben mit Co-Zusatz wurden Temperungsversuche der jeweiligen Pulver durchgeführt. Diese wurden stets bei 1000 °C für 60 min in einem SiO<sub>2</sub>-Schiffchen im Rohrofen durchgeführt. Die jeweiligen vorhergehenden Carburierungsversuche sowie die verwendete Atmosphäre sind in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 3: Variation der Parameter der AMT-Zersetzungsversuche

Versuch	Konzentration AMT-Lösung [m%]	CoAcetat- Zusatz	Temperatur [°C]	Dauer [min]
AMT Z1	25	nein	600	60
AMT Z2	25	nein	600	30
AMT Z3	25	nein	600	45
AMT Z4	25	nein	550	60
AMT Z5	25	nein	550	30
AMT Z6	25	nein	525	60
AMT Z7	25	nein	500	60
AMT Z8	25	nein	600	45
AMT Z9	25	nein	600	45
AMTZ10	25	ja	600	45
AMTZ11	25	ja	600	60
AMTZ12	10	nein	600	60
AMTZ13	40	nein	600	45
AMTZ14	25	ja	600	60

Tabelle 4: Variation der Parameter der AMT-Carburierungsversuche

Versuch	Konzentration AMT-Lösung [m%]	CoAcetat- Zusatz	Zersetzungs- versuch	Temperatur [°C]	Dauer [min]
AMT RC1	25	nein	AMT Z8	1000	60
AMT RC2	25	nein	AMT Z8	900	60
AMT RC3	25	nein	AMT Z8	800	60
AMT RC4	25	nein	AMT Z9	700	60
AMT RC5	25	nein	AMT Z9	900	15
AMT RC6	25	ja	AMT Z10	900	60
AMT RC7	25	ja	AMT Z11	1000	60
AMT RC8	10	nein	AMT Z12	1000	60
AMT RC9	40	nein	AMT Z13	1000	60

Tabelle 5: Variation der Parameter der AMT-Kombinationsversuche

Versuch	Konzentration AMT-Lösung [m%]	CoAcetat- Zusatz	Temperatur Zersetzung [°C]	Dauer Zersetzung [min]	Schütthöhe [mm]
AMT ZRC1	25	nein	600	45	2
AMT ZRC2	25	ja	600	60	2
AMT ZRC3	10	nein	600	60	7
AMT ZRC4	25	nein	600	45	7
AMT ZRC5	40	nein	600	45	7
AMT ZRCT1	25	ja	600	60	6

Tabelle 6: Kombinierte AMT-Temperversuche

Versuch	Carburierungsversuch	Atmosphäre
AMT RC7 T1	AMT RC7	Ar
AMT RC7 T2	AMT RC7	H <sub>2</sub>
AMT ZRC2 T1	AMT ZRC2	H <sub>2</sub>
AMT ZRCT1 T1	AMT ZRCT1	H <sub>2</sub>

### 3.3 Chemikalien

#### 3.3.1 Herstellung über den Gasphasentransport

##### 3.3.1.1 $WO_3$

Als Ausgangsstoff für die Herstellung über den Gasphasentransport wurde pulverförmiges Gelboxid verwendet. Dieses hatte jedoch einen leichten Grünstich, da es bei der Lagerung zum Verlust von Sauerstoff und somit zur teilweisen Bildung von Blauoxid kommt. In Abbildung 18 ist ein Schiffchen mit dem verwendeten  $WO_3$  befüllt zu sehen. Die genauere Analyse des Edukts mittels REM und XRD sind in 4.1.1 zu finden.



Abbildung 18: Schiffchen befüllt mit  $WO_3$

##### 3.3.1.2 Argon

Das verwendete Argon stammte von der Firma „Air Liquide“ und enthielt  $\geq 99,999\%$  Argon, sowie maximale Fremdanteile von  $\leq 3,0$  ppm-mol Feuchte,  $\leq 2,0$  ppm-mol Sauerstoff und  $\leq 0,5$  ppm-mol Kohlenwasserstoffe.

##### 3.3.1.3 Wasserstoff

Der verwendete Wasserstoff wurde von der Firma „Air Liquide“ produziert. Dieser wies eine Reinheit von  $\geq 99,999\%$  auf. Zusätzlich waren die maximalen Fremdanteile mit  $\leq 3,0$  ppm-mol Feuchte,  $\leq 2,0$  ppm-mol Sauerstoff und  $\leq 0,5$  ppm-mol Kohlenwasserstoffe angegeben.

##### 3.3.1.4 Methan

Das verwendete Methan wurde von der Firma „Air Liquide“ bezogen. Dabei handelte es sich um „Methan N45“ mit einem Methangehalt  $\geq 99,995\%$ . Ein Analysezertifikat war hierbei jedoch nicht vorhanden.

### **3.3.1.5 Wasser**

Für die Befüllung und den Betrieb des Verdampfers wurde deionisiertes Wasser verwendet.

## **3.3.2 Herstellung über die Gefriertrocknung**

### **3.3.2.1 Ammoniummetawolframat (AMT)**

Als Ausgangsstoff für die Herstellung der wässrigen AMT-Lösungen wurde pulverförmiges Ammoniummetawolframat ( $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) der Firma „H.C.Starck“ verwendet. Die Bestimmung des Kristallwasseranteils, sowie der Zersetzungstemperatur wurden mithilfe einer STA-MS durchgeführt und sind in 4.2.1 zu finden.

### **3.3.2.2 Cobalt(II)acetat-Tetrahydrat**

Für die Herstellung der Co-Lösungen wurde Cobalt(II)acetat Tetrahydrat der Firma „AppliChem“ verwendet.

### **3.3.2.3 Wasser und Gase**

Für die Herstellung der Lösungen wurde deionisiertes Wasser verwendet. Für die Reduktion und Carburierung der Pulver wurden die bereits oben erwähnten Gase (3.3.1.2 - 3.3.1.4) Argon, Wasserstoff und Methan der Firma „Air Liquide“ benutzt.

## **3.3.3 Messung eines konventionellen WC-Pulvers**

Zur Bestimmung eines industriellen WC-Pulvers als Referenzprobe bei der C-Elementanalyse und der RAMAN-Spektroskopie wurde ein WC-Pulver von „Wolfram Bergbau und Hütten GmbH Nfg.KG“ (Ch.Nr. 409709FEWC) mit einer Korngröße von  $0,9 \mu\text{m}$  verwendet.

## **3.4 Analytik**

### **3.4.1 Röntgendiffraktion (XRD)**

Für die Analyse mittels Röntgenbeugung wurde ein Si-Plättchen mithilfe eines Knetmassebällchens waagrecht und mittig auf einem Probenhalter aufgebracht. Auf dieses wurde ein Teil der Probe aufgegeben und anschließend mit einer Glasplatte das Si-Plättchen bündig mit dem Probenhalter plattgedrückt. Die Probe wurde mittels Autosampler in das Pulverdiffraktometer „Pananalytical X'pert Pro Type GW3040/60“ eingebracht und bei Winkeln  $2\theta$  von  $5^\circ$  bis  $120^\circ$  bzw.  $5^\circ$  bis  $80^\circ$  gemessen. Die genauen Messbedingungen für die Messung bis  $120^\circ$  sind in Tabelle 64 im Anhang zu finden. Bei Messungen bis  $80^\circ$  wurden dieselben Bedingungen mit einem früheren Endzeitpunkt verwendet. Die Auswertung der Daten erfolgte mit den Programmen „Dataviewer“ und „HighScore Plus“ von Malvern Pananalytical Ltd, sowie „Topas“ von Bruker Corporation.

### **3.4.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)**

Zur Untersuchung der Körner mittels Rasterelektronenmikroskopie wurde ein Teil des jeweiligen Pulvers auf ein Graphitband aufgebracht und in das REM „FEI Quanta 200“ eingebracht. Die EDX-Analysen wurden mit dem „EDAX Octan Pro“ durchgeführt. Damit wurden Bilder im Sekundärelektronenmodus bei 100, 500, 2000, 5000 bzw. 10000facher Vergrößerung aufgenommen.

### **3.4.3 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)**

Die TEM-Untersuchungen wurden an der „Universitären Service-Einrichtung für Transmissions-Elektronenmikroskopie (USTEM)“ an der Technischen Universität Wien durchgeführt.

Zur Untersuchung der Produkte wurden die untersuchten Proben auf ein mit einem Kohlenstofffilm bedecktes Kupfernetz aufgebracht. Dieses Netz wurde mittels Klammern am Probenträger fixiert und in das Transmissionselektronenmikroskop „Thermo Fisher Tecnai F20“ eingebracht. Es wurden Transmissionsaufnahmen mit Vergrößerungen zwischen 15kx und 450kx aufgenommen. Zusätzlich wurden Beugungsbilder einzelner Bereiche der Proben durchgeführt. Die Auswertung der Aufnahmen und Beugungsbilder erfolgte mit „JEMS electron microscopy simulation software“ von Pierre Stadelmann, „Gatan Microscopy Suite“ von Gatan Inc. und dem „PASAD Plug-In“ von Christoph Gammer et al. [53].

#### **3.4.4 Simultane thermische Analyse-Massenspektrometrie (STA-MS)**

Zur Evaluierung des Kristallwassergehaltes und der Zersetzungstemperatur des AMT-Edukts von H.C.Starck (siehe 3.3.2.1) wurde eine STA kombiniert mit einer MS durchgeführt. Dabei wurde ein Teil des AMT-Edukts in einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegelchen eingewogen und in eine „Netzsch STA 449 C“ mit nachgeschalteter „Netzsch QMS 403 C“ eingebracht. Von Raumtemperatur wurde die Probe mit 10 K/min bis 800 °C aufgeheizt. Die Masse der Probe, sowie die Wärmedifferenz zu einem leeren Referenztiegel wurden über die Temperatur erfasst. Zusätzlich wurde eine massenspektrometrische Analyse der Zersetzungsprodukte über die Zeit durchgeführt. Es wurden die Massen 14-18 u und 28 u aufgezeichnet.

#### **3.4.5 RAMAN-Spektroskopie**

Ein Teil der Proben wurde zusätzlich mittels Raman-Spektroskopie am Gerät „WITec Alpha 300 RSA+“ mit einem „Confocal Raman Mikroskop“, holographischem Gitter (300 Ebenen/mm) und einer CCD-Kamera (Andor Technology Ltd., Belfast, UK) untersucht. Dabei wurden bei einer Wellenlänge von 532 nm, einer Leistung von 0,5 mW bzw. 1 mW und einem 20x Objektiv (Zeiss N.A. 0.4) RAMAN-Spektren der Proben aufgenommen. Die Messzeit pro Spektrum betrug 2 s, wobei 20 Einzelspektren addiert wurden. Die untersuchten Pulver wurden dabei auf einem Probenträger in das Gerät eingebracht.

#### **3.4.6 C-Elementanalyse**

Die Analyse des C-Gehalts der carburierten Proben aus den Gefriertrocknungsversuchen wurde auf einem „Leco CS230 Kohlenstoff/Schwefel-Determinator“ durchgeführt. Für die Kalibration wurde das SiC-Pulver „BAM-S003“ verwendet. Es wurde je nach C-Gehalt zwischen 2,5 mg und 30 mg des untersuchten Pulvers eingewogen, mit „Lecocel III Accelerator“ versetzt und in einem Keramiktiegel in das Messgerät eingebracht. Die Probe wurde mittels Induktion aufgeheizt und in einem Sauerstoffstrom oxidiert. Durch die Messung des CO-Gehalts des Abgases wurde auf den C-Gehalt der Probe geschlossen.

## 4 RESULTATE

### 4.1 Herstellung von WC über den Gasphasentransport

Im folgenden Abschnitt sind die Ergebnisse der Versuche via  $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ -Gasphasentransport, sowie die Charakterisierung des  $\text{WO}_3$ -Eduktpulvers zusammengefasst.

#### 4.1.1 Untersuchungen des $\text{WO}_3$ -Edukts

Das als Edukt für die Transportversuche verwendete  $\text{WO}_3$ -Pulver wurde aufgrund der Farbänderung während der Versuche mittels REM und XRD analysiert. Es zeigte sich eine Farbänderung von gelb auf grau im Verlauf des Versuchs (siehe Abbildung 20 a & d). Die REM-Aufnahmen der beiden Pulver (siehe Abbildung 20 b-c & e-f) zeigen eine Rekristallisation des Edukts. Während das Edukt vor dem Versuch sehr kantig mit Korngrößen zwischen 5-80  $\mu\text{m}$  vorliegt, liegen nach sechs Versuchen zusammenhängende Agglomerate aus  $\text{WO}_3$ -Kristallen mit Kristallgrößen zwischen 15-50  $\mu\text{m}$  vor. In den XRD-Aufnahmen (siehe Abbildung 19) ist kein wesentlicher Unterschied im Reflexmuster zu erkennen. Die Reflexe entsprechen dabei der Struktur von  $\text{WO}_3$ .

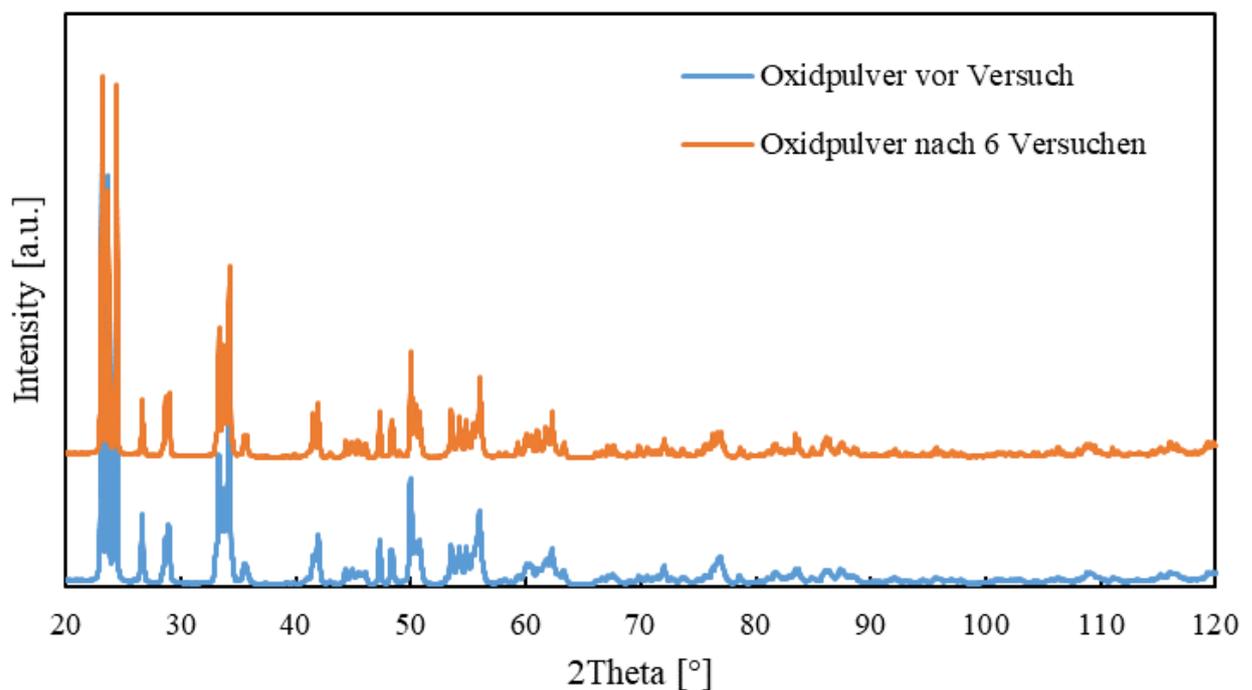


Abbildung 19: Vergleich der XRD-Analysen des  $\text{WO}_3$ -Pulvers vor dem Versuch bzw. nach sechs Versuchen

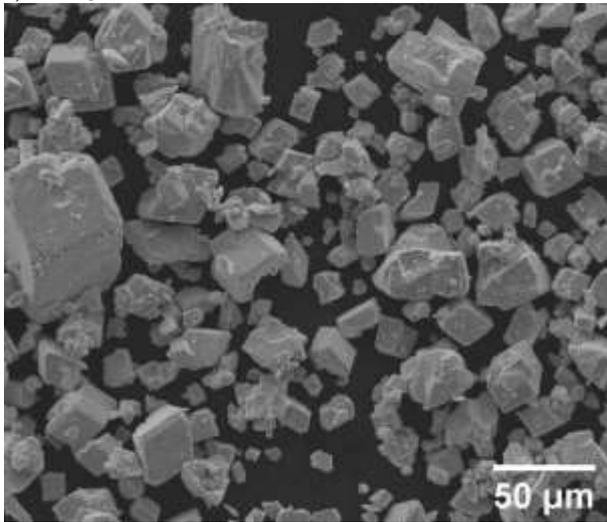
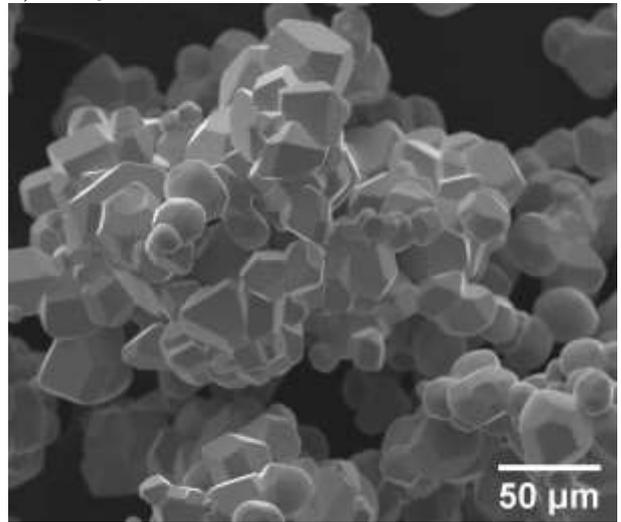
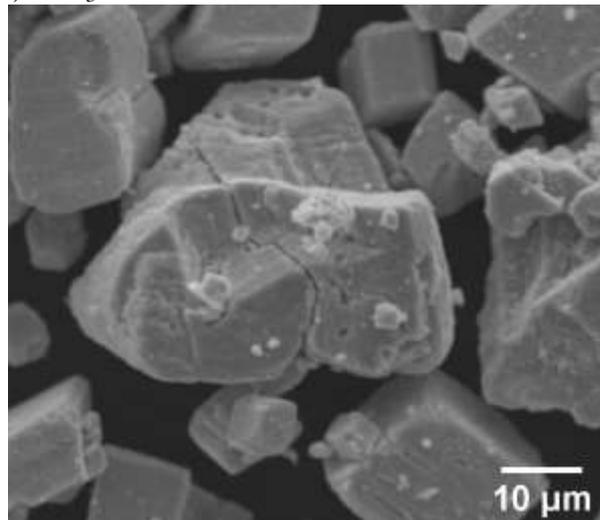
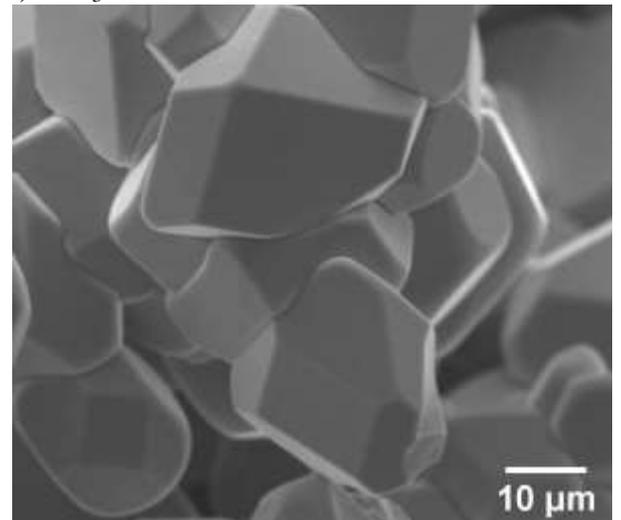
a)  $\text{WO}_3$  vor Versuchd)  $\text{WO}_3$  nach 6 Versuchenb)  $\text{WO}_3$  vor Versuche)  $\text{WO}_3$  nach 6 Versuchenc)  $\text{WO}_3$  vor Versuchf)  $\text{WO}_3$  nach 6 Versuchen

Abbildung 20: (a) Aufnahme des  $\text{WO}_3$ -Pulvers vor dem Versuch, (b-c) REM-Aufnahmen des  $\text{WO}_3$ -Pulvers vor dem Versuch, (d) Aufnahme des  $\text{WO}_3$ -Pulvers nach sechs Versuchen, (e-f) REM-Aufnahmen des  $\text{WO}_3$ -Pulvers nach sechs Versuchen

## 4.1.2 Vorversuche zur Wolframreduktion

### 4.1.2.1 Versuchparameter, $WO_3$ -Verdampfung und Ausbeute an W-Pulver

In den Vorversuchen zur Wolframreduktion (W-Vorversuche) sollten die Untersuchungen von Dalbauer [40] um Versuche bei niedrigeren Wasserbadtemperaturen von 35 °C - 50 °C und damit Feuchteanteilen von 5,55 % - 12,18 % erweitert werden. Die dabei fixierten Parameter sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Die Versuchsreihe besteht aus vier Teilversuchen, welche in Tabelle 8 gemeinsam mit den verwendeten Wasserbadtemperaturen, der abgedampften Masse an  $WO_3$ -Pulver, sowie der gewonnenen Ausbeute an Produktpulver zusammengefasst sind.

In Abbildung 21 sind die abgedampfte Masse an  $WO_3$  und die Ausbeute an W-Pulver gegen die Wasserbadtemperatur grafisch dargestellt. Dabei zeigt sich eine Steigerung der abgedampften Masse mit steigender Wasserbadtemperatur. Dies ist auf die größere Menge an  $H_2O$  im System und eine damit verbundene stärkere Bildung von  $WO_2(OH)_2$  zurückzuführen. Jedoch zeigt der Versuch bei 50 °C eine Abweichung von diesem Trend. Ebenso zeigt sich mit steigender Wasserbadtemperatur eine Zunahme der Ausbeute, wofür auch der höhere Transport verantwortlich ist. Hierbei wird der Trend jedoch vom Versuch bei 40 °C Wasserbadtemperatur unterbrochen, weshalb dieser Wert als Ausreißer betrachtet werden kann.

Tabelle 7: Fixierte Parameter der Wasserbadtemperatur-Variation (W-Vorversuche)

Ofentemperatur [°C]	1100
Ar-Durchfluss [mL/min]	1000
$H_2$ -Durchfluss [mL/min]	1000
Versuchsdauer [h]	2
W-Plättchen	mit

Tabelle 8: Zusammenfassung der Teilversuche (W-Vorversuche) der variierten Wasserbadtemperaturen (35-50 °C), der Masse an abgedampften  $WO_3$  und der gewonnenen Masse an W-Pulver

Versuch	Temperatur Wasserbad [°C]	abgedampftes $WO_3$ [g]	Ausbeute W Pulver [g]
W8	35	0,25	0,02
W5	40	0,44	0,09
W6	45	0,56	0,04
W7	50	0,32	0,06

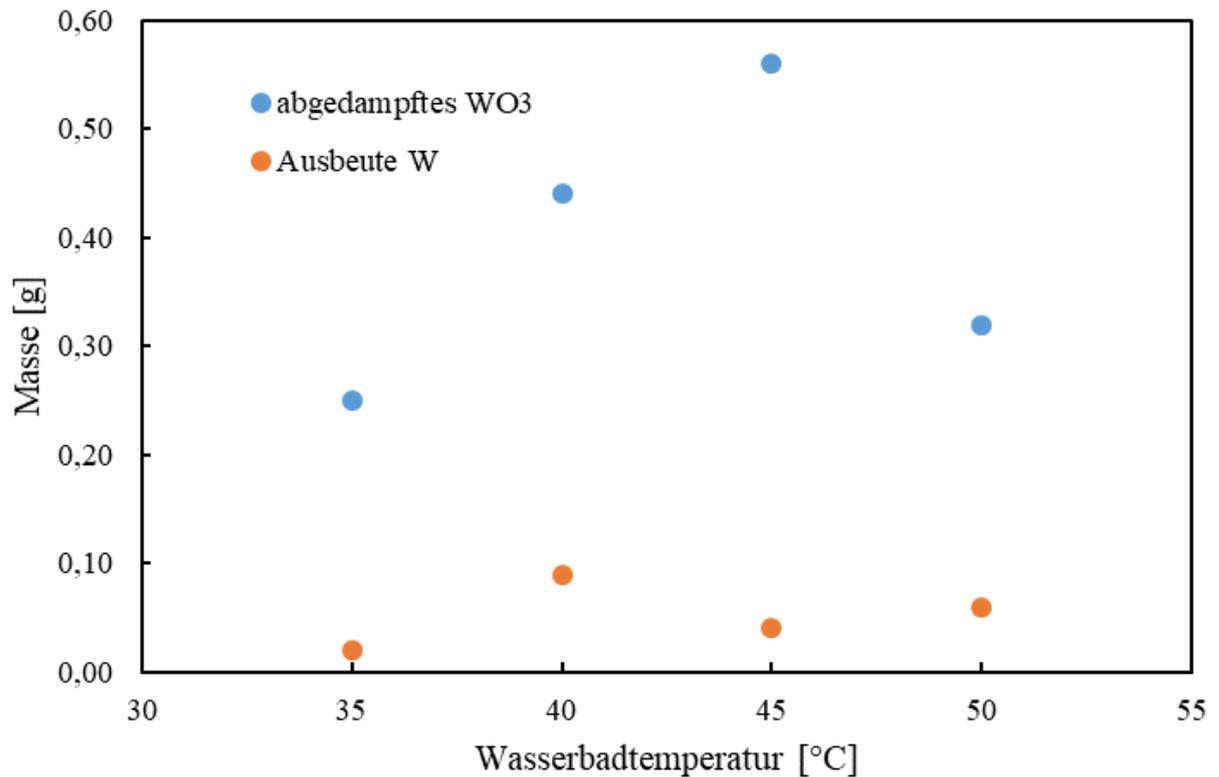


Abbildung 21: Massen an abgedampftem WO<sub>3</sub> und Ausbeute an W-Pulver in Abhängigkeit der Wasserbadtemperatur (35-50 °C)

#### 4.1.2.2 XRD-Analyse der erhaltenen W-Pulver

In Abbildung 22 sind die Diffraktogramme der W-Vorversuche nach steigender Wasserbadtemperatur dargestellt. Die genauen Diffraktogramme jeder Probe sind unter 8.1 im Anhang (Abbildung 104 & Abbildung 105) zu sehen. Die Reflexe von WO<sub>3</sub> und W zeigen sich in allen Proben. Die Reflexe von WO<sub>2</sub> sind nur in der Probe bei 40 °C Wasserbadtemperatur stark und auch bei 45 °C bzw. 50 °C schwach zu erkennen. Bei 35 °C Wasserbadtemperatur sind diese nicht vorhanden. Durch die Rietveld-Analyse (siehe Tabelle 9) konnten die Anteile der einzelnen Phasen in den Pulvern errechnet werden. Diese Anteile sind in Abbildung 23 grafisch dargestellt. Dabei zeigt sich, dass mit steigender Wasserbadtemperatur der Anteil an W abnimmt und der Anteil an oxidischen Phasen gleichermaßen zunimmt. WO<sub>2</sub> ist zu größeren Teilen einzig bei 40 °C Wasserbadtemperatur zu erkennen. Der höchste Anteil an W wird bei einer Wasserbadtemperatur von 35 °C mit einem Anteil von 70 % erreicht.

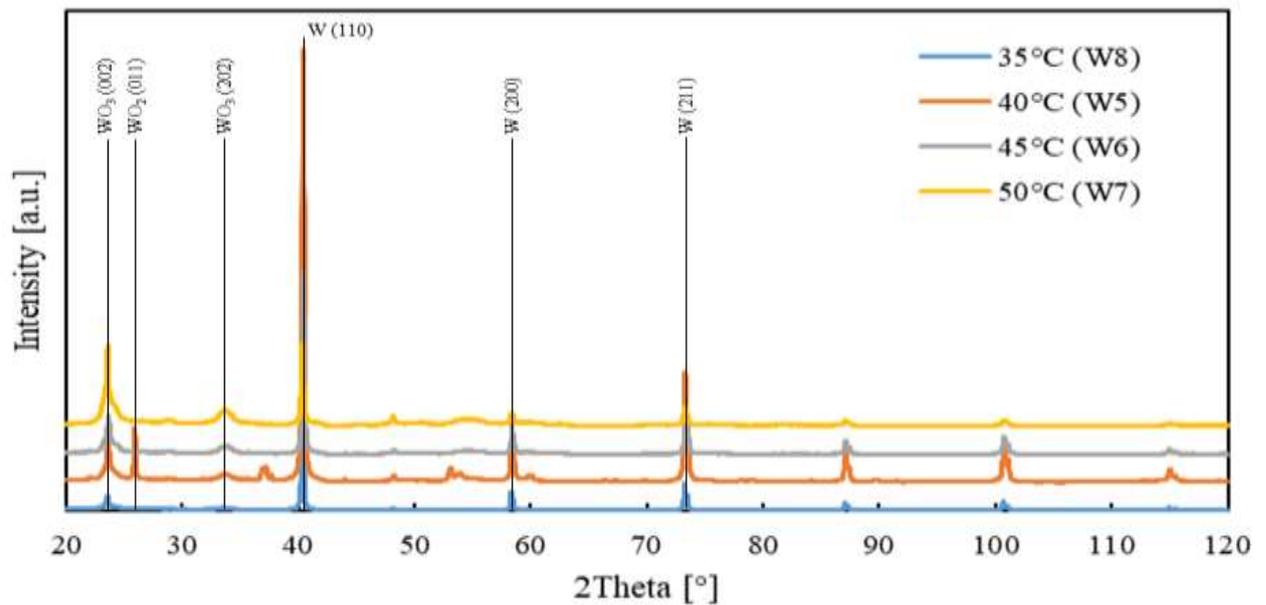


Abbildung 22: Vergleich der XRD-Diffraktogramme der Wasserbadtemperatur-Variation (35-50 °C, W-Vorversuche)

Tabelle 9: Ergebnisse der Rietveld-Analysen der W-Vorversuche mit variierten Wasserbadtemperaturen (35-50 °C)

Versuch	Wasserbadtemperatur [°C]	W-Anteil [%]	$WO_2$ -Anteil [%]	$WO_3$ -Anteil [%]
W8	35	70,0	-	30,0
W5	40	63,2	9,9	26,9
W6	45	48,3	0,5	51,3
W7	50	19,1	0,7	80,2

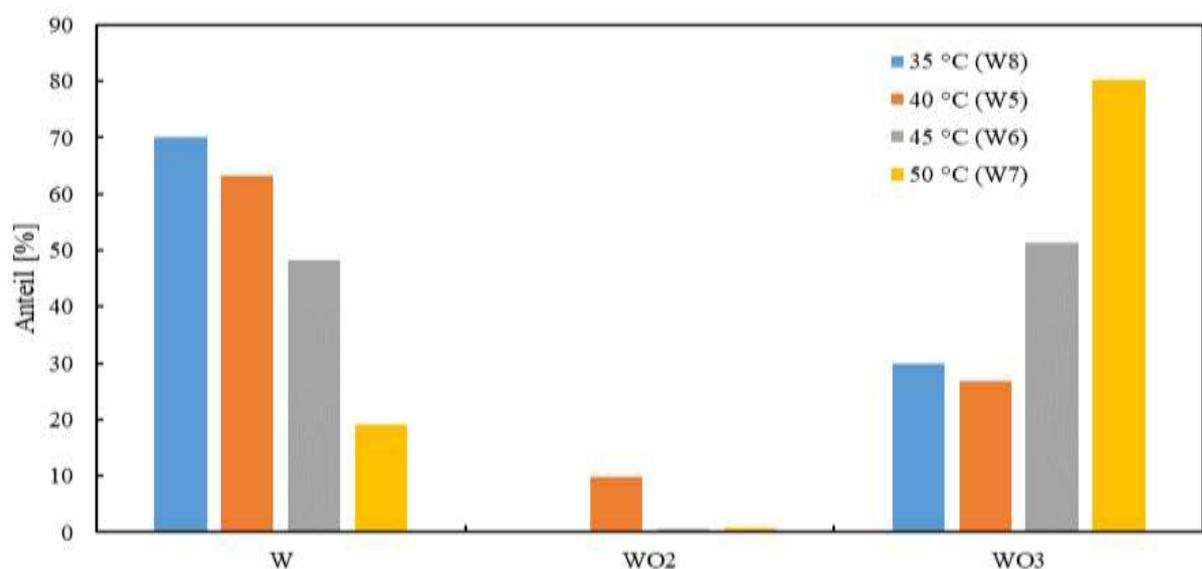


Abbildung 23: Vergleich der Anteile (nach der Rietveld-Analyse) der verschiedenen Phasen in den Pulvern der W-Vorversuche mit variierten Wasserbadtemperaturen (35-50 °C)

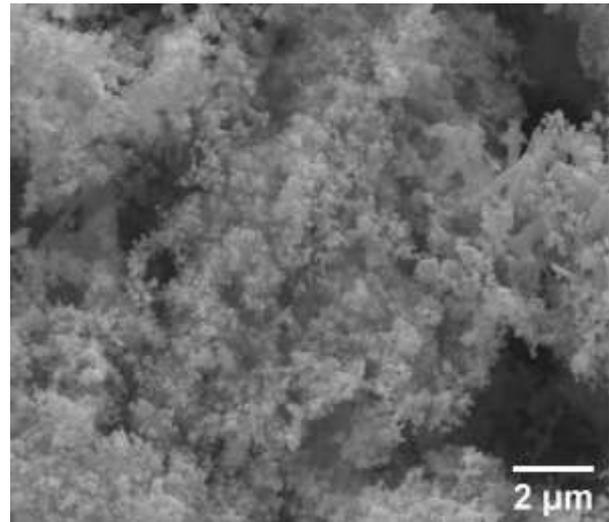
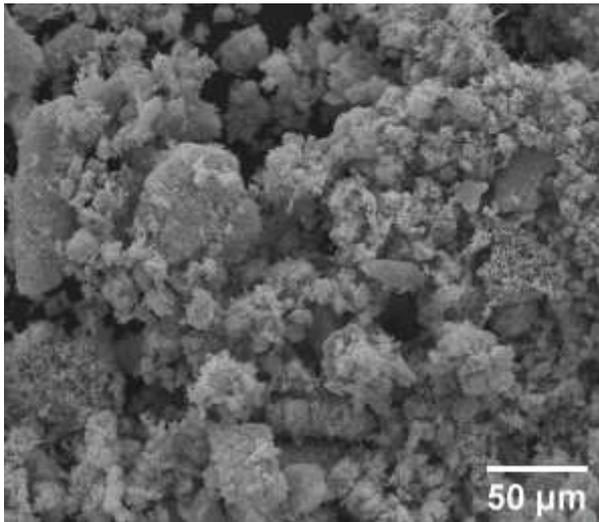
#### **4.1.2.3 REM-Aufnahmen der erhaltenen W-Pulver**

In Abbildung 24 sind die REM-Aufnahmen der Versuche bei Wasserbadtemperaturen von 40 °C, 45 °C und 50 °C zusammengefasst. Morphologisch wirken die Proben ähnlich. Es sind Agglomerate mit Größen von 10-70 µm zu erkennen. Die Korngrößen der Pulver liegen im Bereich von 100-200 nm und sind aufgrund dieser kleinen Korngröße im REM nur schwer auflösbar. Bei einer Wasserbadtemperatur von 40 °C (siehe Abbildung 24 a) sind neben den Körnern längliche Kristalle mit einer Länge von ca. 1,5 µm zu erkennen. Bei einer Wasserbadtemperatur von 50 °C (siehe Abbildung 24 c) wirkt das Pulver stärker agglomeriert.

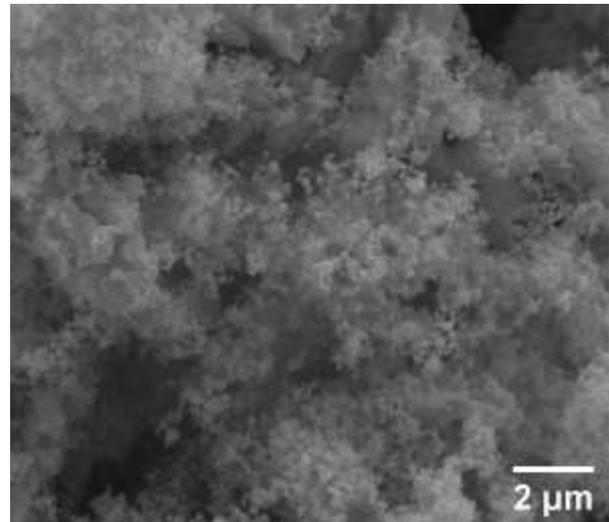
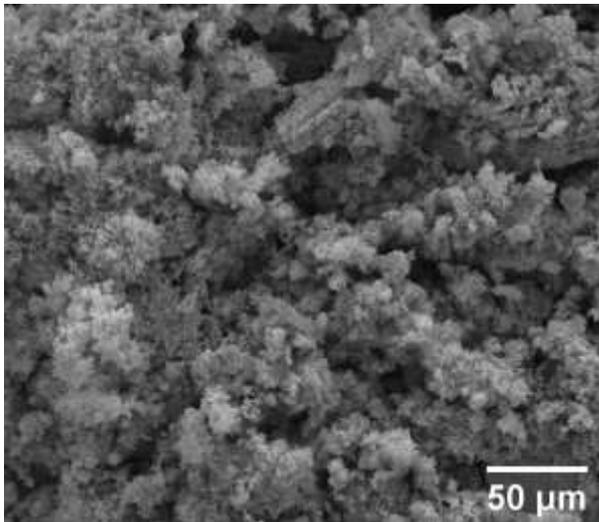
#### **4.1.2.4 TEM-Aufnahmen der erhaltenen W-Pulver**

In Abbildung 25 a-d sind die TEM-Aufnahmen des bei einer Wasserbadtemperatur von 35 °C hergestellten Pulvers dargestellt. Dabei sind zwei verschiedenen Kristallmorphologien erkennbar. Einerseits sind Körner mit Größen zwischen 8 – 20 nm (siehe Abbildung 25 b) und andererseits längliche, stäbchenförmige Kristalle mit einer Größe im Bereich von 150-200 nm (siehe Abbildung 25 c) zu sehen. Auf den länglichen Kristallen sind zusätzlich die Netzebenen (siehe Abbildung 25 d) erkennbar. Der Netzebenenabstand beträgt dabei 3,65 – 3,88 Å und entspricht somit dem Netzebenenabstand der {200} bzw. {002} Orientierung von WO<sub>3</sub> [54]. Abbildung 25 e stellt das Beugungsbild, aufgenommen im Bereich vorwiegend mit Körnern, dar. Dies entspricht dem Beugungsmuster von WO<sub>3</sub>. Abbildung 25 f stellt das Beugungsbild aufgenommen im Bereich, in dem vorwiegend stäbchenförmige Kristalle vorliegen, dar. Hierbei zeigt sich ebenfalls das Beugungsmuster von WO<sub>3</sub>, jedoch sind auch die Reflexe von metallischem W zu erkennen. Das metallische W liegt deshalb vor allem in den stäbchenförmigen Kristallen vor.

a) Wasserbadtemperatur 40 °C (W5)



b) Wasserbadtemperatur 45 °C (W6)



c) Wasserbadtemperatur 50 °C (W7)

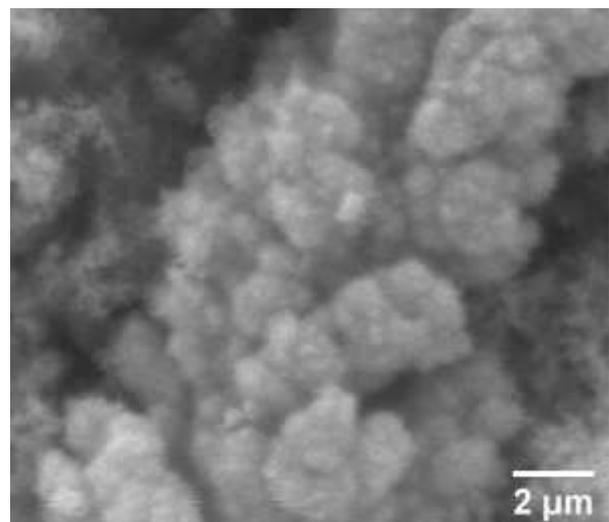
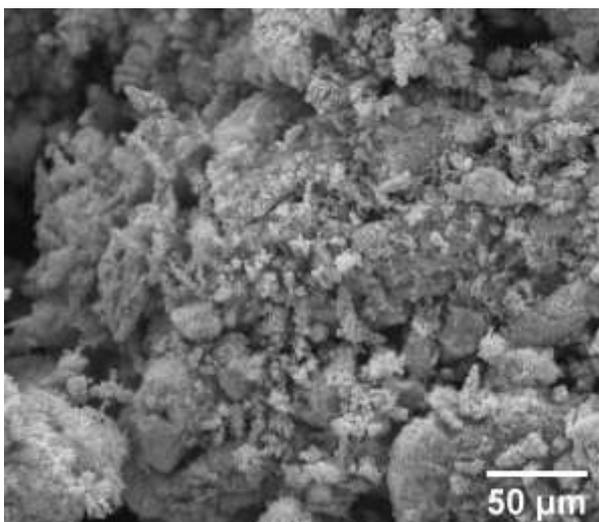
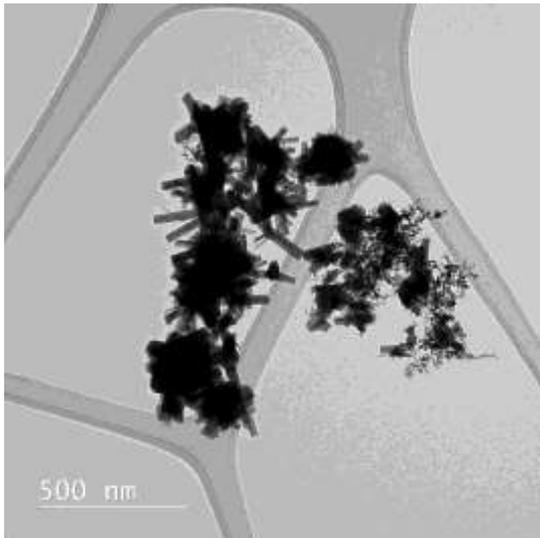
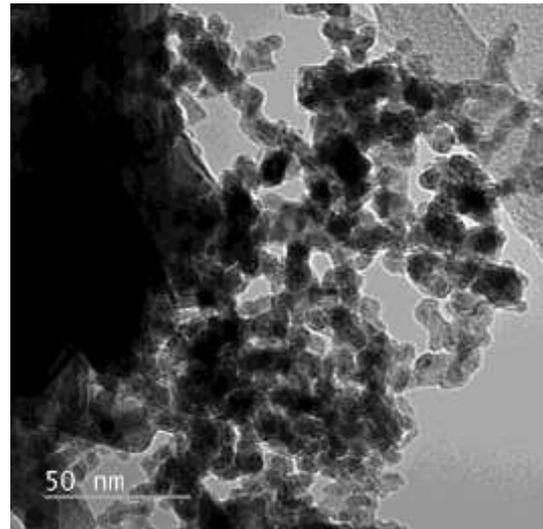


Abbildung 24: Aufnahmen der Pulver hergestellt bei einer Wasserbadtemperatur von (a) 40 °C (W5), (b) 45 °C (W6) und (c) 50 °C (W7)

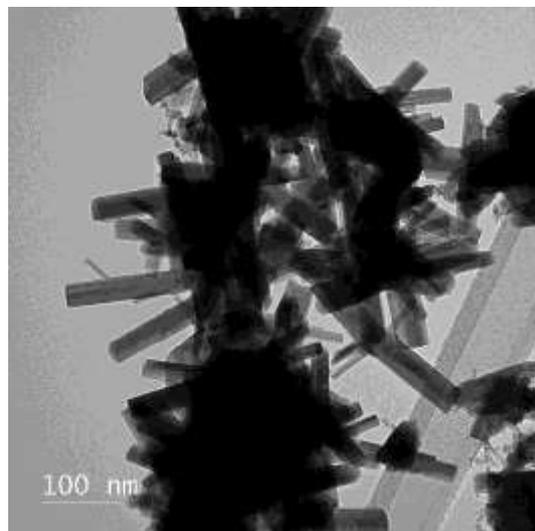
a)



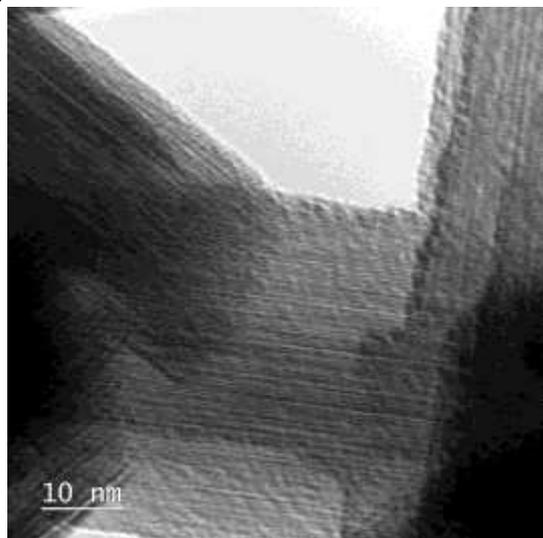
b)



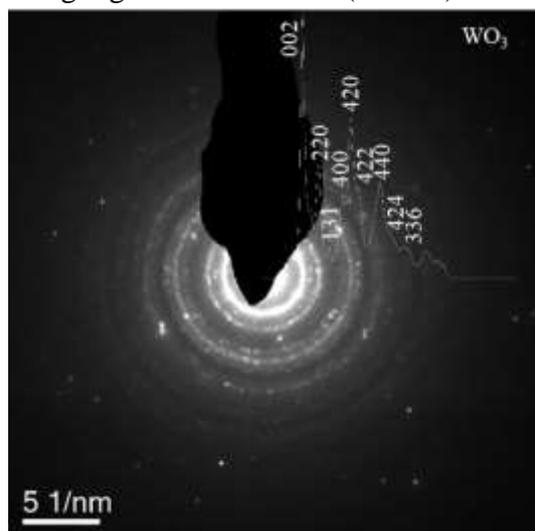
c)



d)



e) Beugungsbild der Körner (siehe b)



f) Beugungsbild der Stäbchen (siehe c)

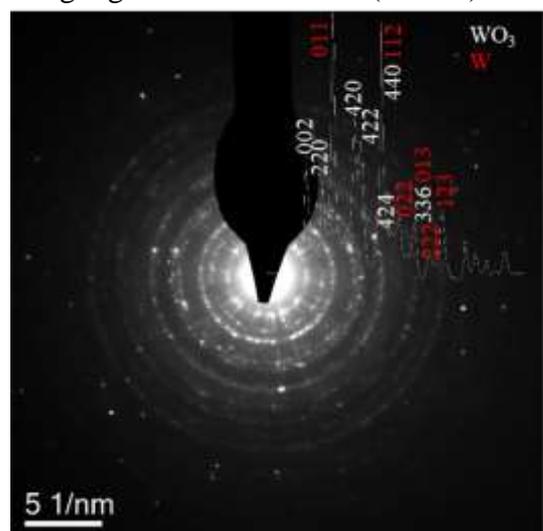


Abbildung 25: Probe W8 (35 °C Wasserbadtemperatur): (a-d) TEM-Aufnahmen, Elektronenbeugungsbild der (e) Körner dargestellt in (b) und (f) Stäbchen dargestellt in (c)

### 4.1.3 Ergebnisse der WC-Versuchsreihe 1: Variation der Wasserbadtemperatur

#### 4.1.3.1 Versuchparameter, $WO_3$ -Verdampfung und Ausbeute an WC-Pulver (WC-Reihe 1)

Bei WC-Versuchsreihe 1 wurde die Temperatur des Wasserbads und somit die Feuchte des durchströmenden Argons variiert. Die anderen Parameter wurden dabei nach Tabelle 10 festgehalten. In Tabelle 11 sind die vier Teilversuche (WC1-WC4) sowie die jeweilig verwendete Wasserbadtemperatur (40 °C - 60 °C) zusammengefasst. Die Feuchte wurde daher im Bereich von 7,29 % - 19,67 % variiert. Zusätzlich sind die abgedampfte Masse an  $WO_3$ -Pulver aus den Schiffchen und die gewonnene Masse an WC-Pulver für jeden Versuch zusammengefasst bzw. in Abbildung 26 grafisch dargestellt. Dabei ist zu sehen, dass mit steigender Wasserbadtemperatur die Masse an abgedampftem  $WO_3$  und somit der Transport, sowie simultan auch die Masse an gewonnenem WC-Pulver am Ende des Versuchs zunehmen. Dies ist mit einer stärkeren Bildung von  $WO_2(OH)_2$  aufgrund des höheren  $H_2O$ -Anteils zu begründen.

Tabelle 10: Fixierte Parameter der Wasserbadtemperatur-Variation (WC-Versuchsreihe 1)

Ofentemperatur [°C]	1100
Ar-Durchfluss [mL/min]	1000
$H_2$ -Durchfluss [mL/min]	1000
$CH_4$ -Durchfluss [mL/min]	250
Versuchsdauer [h]	2
W-Plättchen	mit

Tabelle 11: Zusammenfassung der Teilversuche (WC-Versuchsreihe 1) der variierten Wasserbadtemperaturen (40-60 °C), mit der Masse an abgedampften  $WO_3$  und der gewonnenen Masse an WC-Pulver

Versuch	Wasserbadtemperatur [°C]	Abgedampftes $WO_3$ [g]	Ausbeute WC-Pulver [g]
WC1	40	0,16	0,01
WC3	45	0,26	0,03
WC2	50	0,37	0,05
WC4	60	0,49	0,15

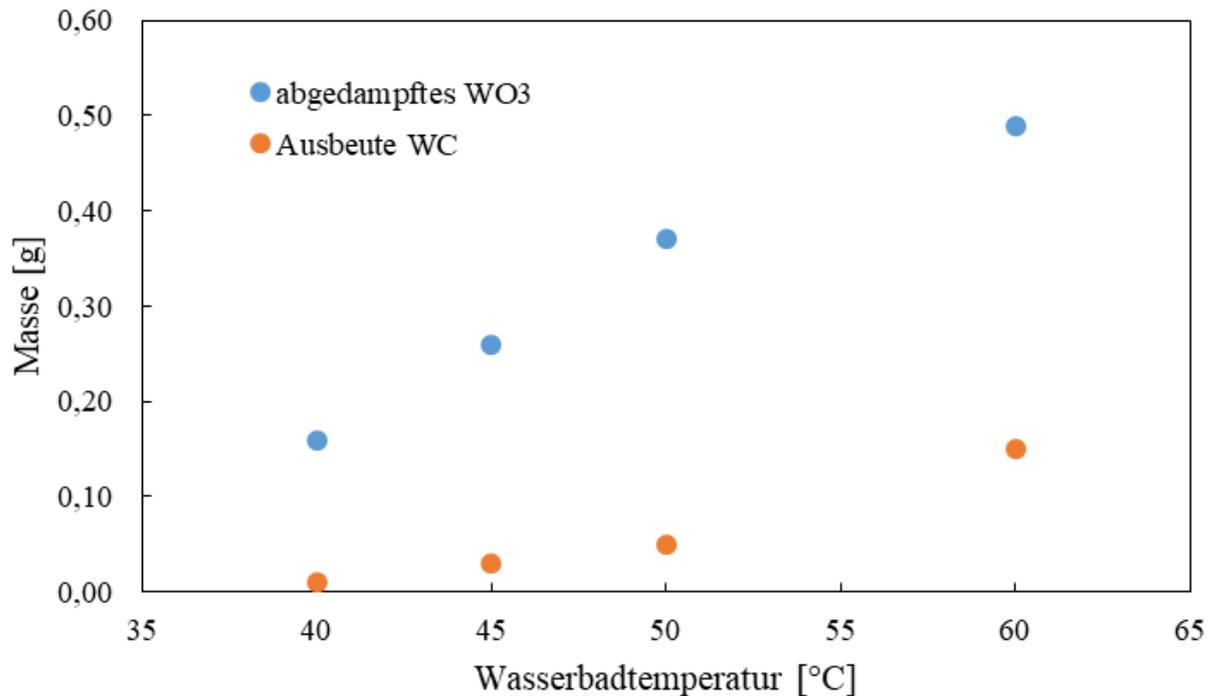


Abbildung 26: Massen an abgedampftem WO<sub>3</sub> und Ausbeute an WC-Pulver in Abhängigkeit der Wasserbadtemperatur (40-60 °C)

#### 4.1.3.2 XRD-Analyse der WC-Versuchsreihe 1

In Abbildung 27 sind die Diffraktogramme der WC-Versuchsreihe 1 nach steigender Wasserbadtemperatur übereinander gestellt. Dabei sind bei allen Diffraktogrammen Reflexe von WO<sub>3</sub> (vor allem {002} und {202}) mit zunehmender Intensität hin zu höheren Wasserbadtemperaturen zu sehen. Auch die Reflexe von WO<sub>2</sub> und W sind bei allen Diffraktogrammen sichtbar. Hexagonales WC und W<sub>2</sub>C sind nur bei den Versuchen von 40 °C - 50 °C Wasserbadtemperatur zu erkennen. Bei der niedrigsten Wasserbadtemperatur von 40 °C ist zusätzlich noch kubisches WC<sub>1-x</sub> enthalten. Die einzelnen Diffraktogramme sind im Anhang unter 8.1 (Abbildung 106 und Abbildung 107) zu finden.

Durch eine Rietveldanalyse der Diffraktogramme konnten die Anteile der einzelnen Phasen berechnet werden (siehe Tabelle 12). Die Anteile sind in Abbildung 28 dargestellt. Dabei zeigt sich, dass mit steigender Feuchte der Anteil an oxidischen Phasen zunimmt. Carbidphasen sind nur bei den Versuchen bei 40 °C und 45 °C Wasserbadtemperatur in größeren Teilen zu finden. Vor allem die Probe bei 40 °C Wasserbadtemperatur zeigt sich mit einem gesamten Anteil von 82 % bereits ein hoher Anteil an Carbidphasen. In allen Proben ist zusätzlich ein Anteil von 10 - 24 % an metallischem W enthalten. Dieser Anteil wird mit sinkender Wasserbadtemperatur

größer, bis es zur Carbidbildung kommt, wodurch der Anteil an metallischem W wiederum abnimmt.

In Tabelle 13 sind die errechneten Kristallitgrößen der einzelnen Phasen nach der Scherrer-Methode zusammengefasst. Dabei zeigt sich, dass die errechneten Kristallitgrößen für die Carbidphasen um ca. 10 nm liegen, während sich die Kristallitgrößen für metallisches W und die Oxidphasen im Bereich zwischen 70 - 140 nm bewegen.

#### 4.1.3.3 TEM-Aufnahmen der WC-Versuchsreihe 1

In Abbildung 25 sind die TEM-Aufnahmen mit den jeweiligen Elektronenbeugungsbildern der bei einer Wasserbadtemperatur von 40 °C hergestellten Probe (WC1) zusammengefasst. Dabei kommen drei morphologisch unterschiedliche Kristalle in der Probe vor. Die stäbchenförmigen Kristalle (siehe Abbildung 25 a) besitzen eine Größe von 25 – 80 nm und bestehen laut Beugungsbild aus  $WO_3$ . Die Körner (siehe Abbildung 25 b) mit einer Größe von 5 – 20 nm liegen als kubisches  $WC_{1-x}$  vor. Abbildung 25 c zeigt eine Stelle bei der, neben den oben genannten stäbchenförmigen und körnigen Kristalliten, auch blockförmige Körner mit einer Größe von 45 – 80 nm auftreten. Im Beugungsbild dieser Stelle sind neben  $WO_3$  und  $WC_{1-x}$  auch die Reflexe von metallischem W und WC zu erkennen.

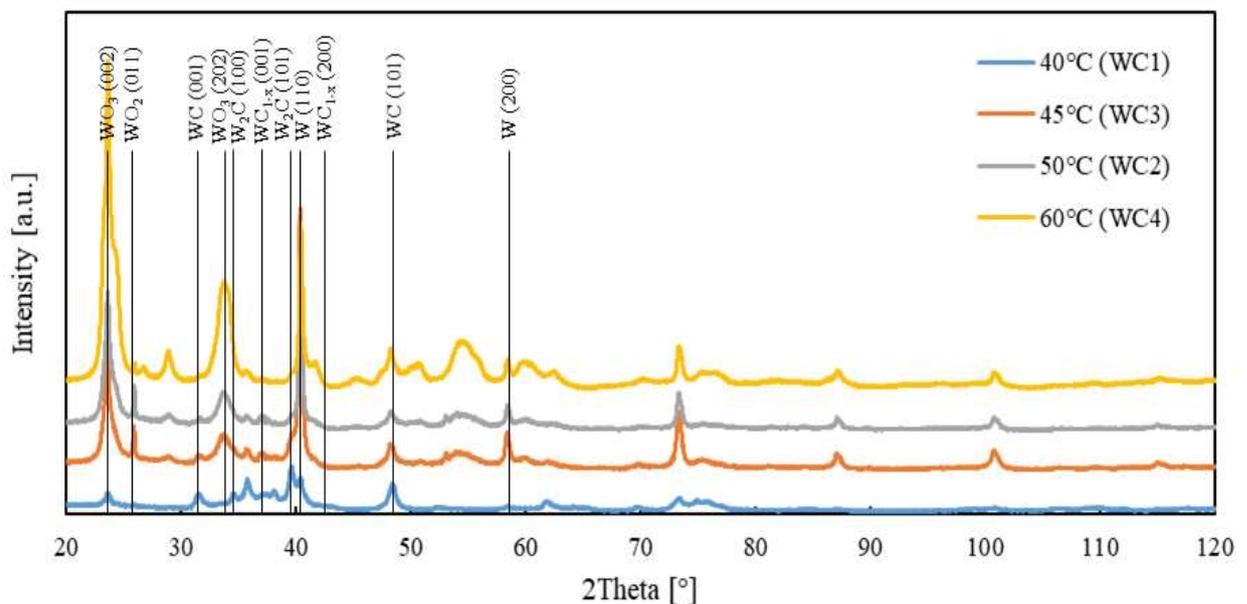


Abbildung 27: Vergleich der XRD-Diffraktogramme der Wasserbadtemperatur-Variation (40-60 °C, WC-Versuchsreihe 1)

Tabelle 12: Ergebnisse der Rietveld-Analysen der Wasserbadtemperatur-Variation (40-60 °C, WC-Versuchsreihe 1)

Versuch	Wasserbad- temperatur [°C]	hex-WC- Anteil [%]	cub-WC- Anteil [%]	W <sub>2</sub> C- Anteil [%]	W-Anteil [%]	WO <sub>2</sub> - Anteil [%]	WO <sub>3</sub> - Anteil [%]
WC1	40	33,6	16,3	32,1	13,7	0,7	3,6
WC3	45	10,8	-	1,7	24,0	25,2	38,2
WC2	50	1,1	-	1,0	21,7	9,1	67,1
WC4	60	-	-	-	10,0	0,2	89,8

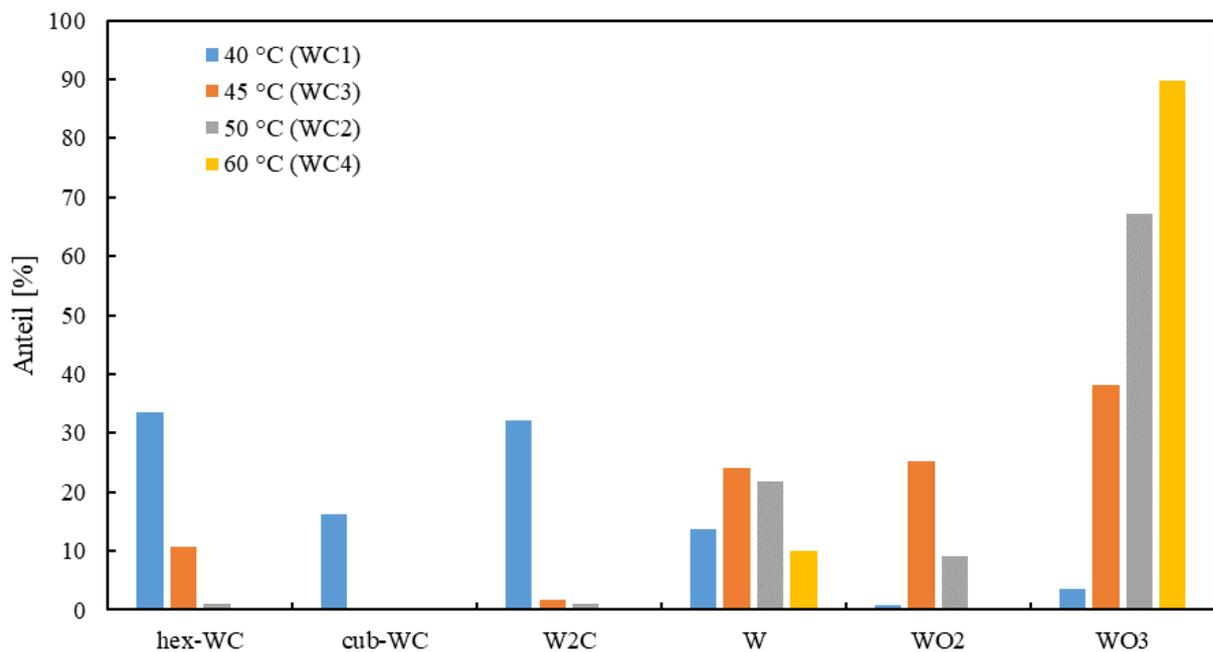
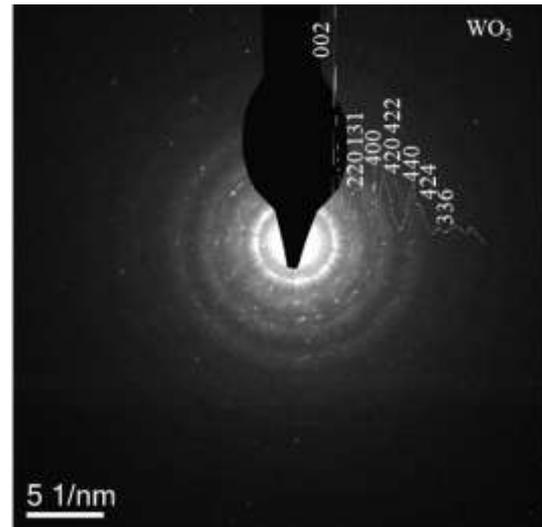
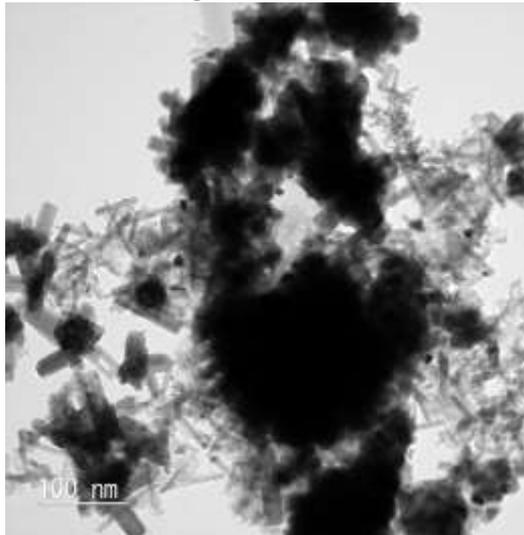
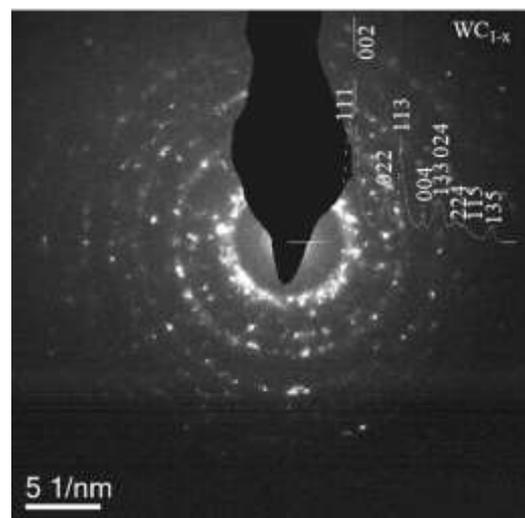
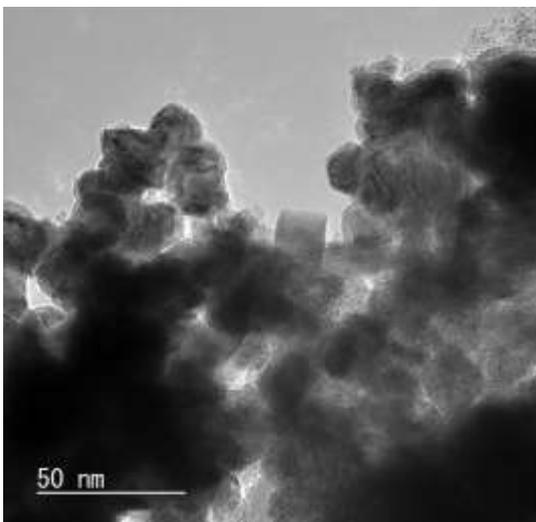


Abbildung 28: Vergleich der Anteile (nach der Rietveld-Analyse) der verschiedenen Phasen in den Pulvern der Wasserbadtemperatur-Variation (40-60 °C, WC-Versuchsreihe 1)

Tabelle 13: Kristallitgrößen der einzelnen Phasen ausgewählter Versuche (40-50 °C) der Wasserbad-Variation (WC-Versuchsreihe 1) nach der Scherrer-Methode

Versuch (Wasserbad- temperatur)	hex-WC- Kristallitgröße [nm]	cub-WC- Kristallitgröße [nm]	W <sub>2</sub> C- Kristallitgröße [nm]	W- Kristallitgröße [nm]	WO <sub>3</sub> - Kristallitgröße [nm]
WC1 (40 °C)	n. a.	-	9,6 ± 0,2	n. a.	n. a.
WC3 (45 °C)	12,0 ± 0,5	-	8,7 ± 0,5	136,6 ± 18,3	n. a.
WC2 (50 °C)	-	-	-	73,0 ± 7,0	107,5 ± 23,1

a) Stäbchenförmige Kristalle aus  $\text{WO}_3$ b) Körnige Kristalle aus  $\text{WC}_{1-x}$ 

c) gemischte Stelle mit allen drei morphologisch unterschiedlichen Kristallen

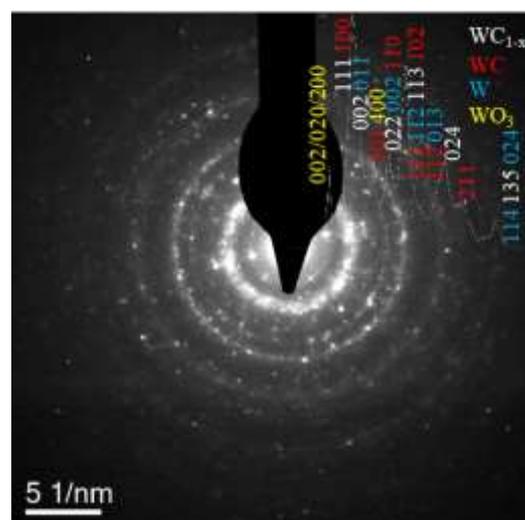
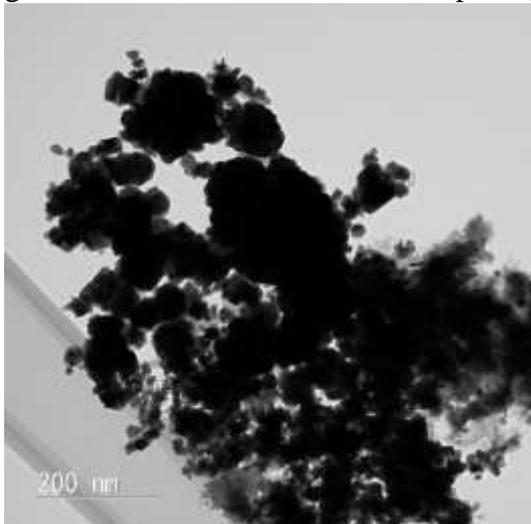


Abbildung 29: Probe WC1 (40 °C Wasserbadtemperatur): TEM-Aufnahme und Elektronenbeugungsbild der (a) Stäbchen, (b) Körner, (c) gemischten Stelle

#### 4.1.4 Ergebnisse der WC-Versuchsreihe 2: Variation des Methan-Durchflusses

##### 4.1.4.1 Versuchsparameter, $WO_3$ -Verdampfung und Ausbeute an WC-Pulver (WC-Reihe 2)

In WC-Versuchsreihe 2 wurde der Methan-Durchfluss zwischen 100 mL/min und 600 mL/min variiert. Die anderen Parameter wurden dabei laut Tabelle 14 unverändert belassen. Tabelle 15 fasst die sieben Teilversuche mit den jeweiligen Methan-Durchflüssen, sowie dem Masseverlust an  $WO_3$  und der Masse an gewonnenem WC-Pulver zusammen. Abbildung 30 stellt diese Massen gegen den Methan-Durchfluss grafisch dar. Dabei ist kein Einfluss des Methan-Durchflusses auf den  $WO_3$ -Transport zu erkennen, da die Masse an abgedampftem  $WO_3$  über die Versuchsreihe im Bereich von 0,24 – 0,27 g bleibt. Einzig beim Versuch bei 600 mL/min Methan-Durchfluss sind ein Abfall des Transports und damit eine geringere Abdampfung zu erkennen. Die Masse an gewonnenem Pulver nimmt im Allgemeinen mit steigendem Methan-Durchfluss zu. Abweichungen von diesem Trend sind bei 100 mL/min bzw. 500 mL/min zu erkennen. Bei 600 mL/min Durchfluss übersteigt die Masse an gewonnenem Pulver die Masse an abgedampftem  $WO_3$ . Dies kommt durch die Zersetzung des  $CH_4$  zu elementarem C zustande.

Tabelle 14: Fixierte Parameter der  $CH_4$ -Durchfluss-Variation (WC-Versuchsreihe 2)

Ofentemperatur [°C]	1100
Wasserbadtemperatur [°C]	45
Ar-Durchfluss [mL/min]	1000
$H_2$ -Durchfluss [mL/min]	1000
Versuchsdauer [h]	2
W-Plättchen	mit

Tabelle 15: Zusammenfassung der Teilversuche (WC-Versuchsreihe 2) der variierten  $CH_4$ -Durchflüssen (100 mL/min-600 mL/min), mit der Masse an abgedampften  $WO_3$  und der gewonnenen Masse an WC-Pulver

Versuch	Durchfluss $CH_4$ [mL/min]	abgedampftes $WO_3$ [g]	Ausbeute WC Pulver [g]
WC8	100	0,25	0,03
WC7	200	0,26	0,01
WC3	250	0,26	0,03
WC5	300	0,24	0,04
WC6	400	0,27	0,08
WC9	500	0,24	0,06
WC10	600	0,21	0,24

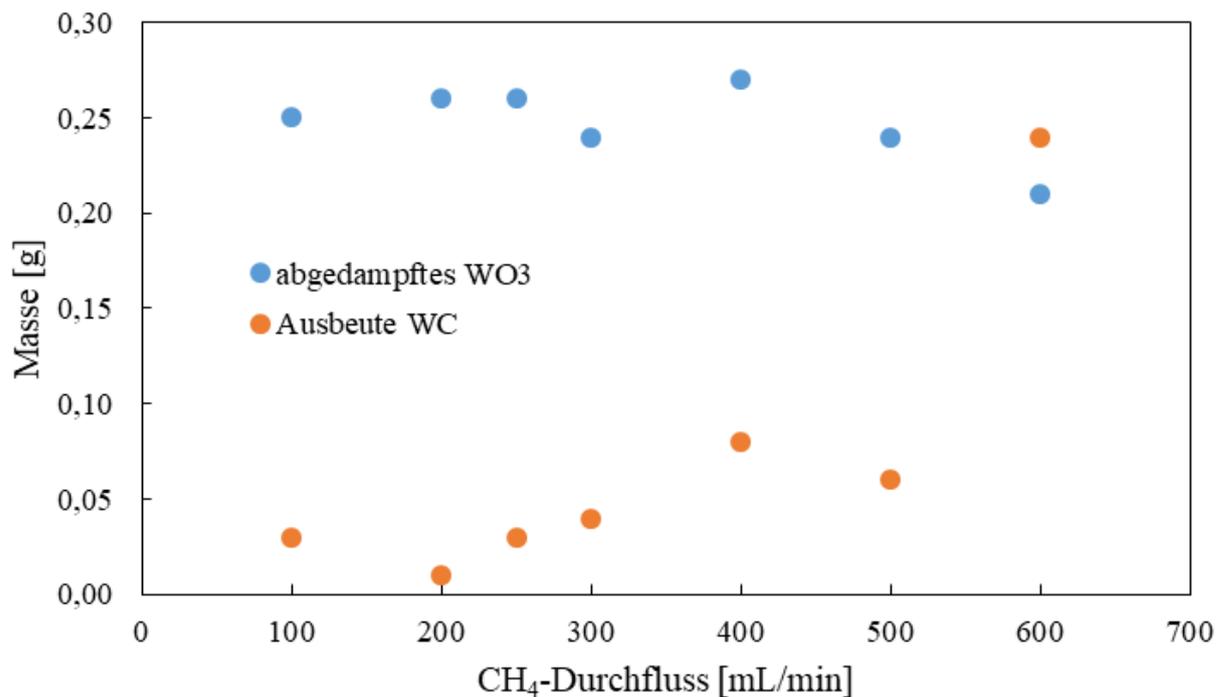


Abbildung 30: Massen an abgedampftem WO<sub>3</sub> und Ausbeute an WC-Pulver in Abhängigkeit des CH<sub>4</sub>-Durchflusses (100 mL/min-600 mL/min)

#### 4.1.4.2 XRD-Analyse der WC-Versuchsreihe 2

In Abbildung 31 sind die Diffraktogramme der einzelnen Pulver aus der Methanvariation nach steigendem Methandurchfluss dargestellt. Die genauen Diffraktogramme jeder Probe sind unter 8.1 im Anhang (Abbildung 107 - Abbildung 110) zu sehen. Dabei ist zu erkennen, dass die Reflexe der Oxidphasen im Bereich von 300 - 400 mL/min CH<sub>4</sub>-Durchfluss nicht auftreten. Metallisches W ist im Bereich von 100 - 250 mL/min CH<sub>4</sub>-Fluss enthalten. Kubisches WC<sub>1-x</sub> kommt nur zwischen 300 mL/min - 500 mL/min CH<sub>4</sub>-Durchfluss vor, während die beiden hexagonalen Carbidphasen W<sub>2</sub>C und WC über den gesamten Variationsbereich enthalten sind. Ab 500 mL/min CH<sub>4</sub>-Durchfluss sind die Reflexe von Graphit im Diffraktogramm zu finden. Durch die in Tabelle 16 dargestellten Ergebnisse der Rietveld-Analysen der einzelnen Teilversuche konnte die Zusammensetzung in Abhängigkeit des CH<sub>4</sub>-Durchflusses abgeschätzt werden. Abbildung 32 stellt diese errechneten Anteile grafisch dar. Dabei ist zu sehen, dass bis zu einem CH<sub>4</sub>-Durchfluss von 250 mL/min der Anteil an Oxidphasen bzw. metallischem W im Pulver bei 85 – 90 % liegt. Zwischen 300 mL/min - 500 mL/min CH<sub>4</sub>-Durchfluss kommt es zur stärkeren Bildung von Carbiden. Hierbei wird vor allem bei einem CH<sub>4</sub>-Durchfluss von 400 mL/min der Anteil an kubischem WC<sub>1-x</sub> von 51,0 % und der gesamte Anteil an

Carbidphasen von 98,6 % erreicht. Ab 500 mL/min  $\text{CH}_4$ -Durchfluss kommt es zum Auftreten von Graphit, wobei dieser bei 500 mL/min mit 26,0 % neben den Carbiden und bei 600 mL/min mit 91,4 % als dominierende Phase auftritt. Zusätzlich zeigt sich, dass neben dem Auftreten von Graphit auch ein ca. 5 % Anteil an  $\text{WO}_3$  in den Proben enthalten ist. Durch die Scherrer-Methode konnten die Kristallitgrößen der einzelnen Phasen der Versuche bei 250 – 400 mL/min  $\text{CH}_4$ -Durchfluss berechnet werden (siehe Tabelle 17). Die Kristallitgrößen der Carbidphasen bewegen sich dabei im Bereich um ca. 10 nm. Einzige Ausnahme bildet die Probe WC5, wobei für das hexagonale WC eine Kristallitgrößen nahe 100 nm berechnet wurde. Dieser Wert ist jedoch durch die teilweise Überlagerung der Reflexe ungenau. Auch die W-Kristallitgröße ist durch die Reflexüberlagerung nicht genau bestimmbar. Einzig bei der Probe WC3 konnte ein Wert, welcher jedoch ebenfalls ungenau ist, berechnet werden. Hierbei zeigt sich eine Kristallitgröße über 100 nm, und somit deutlich über den Kristallitgrößen der Carbidphasen.

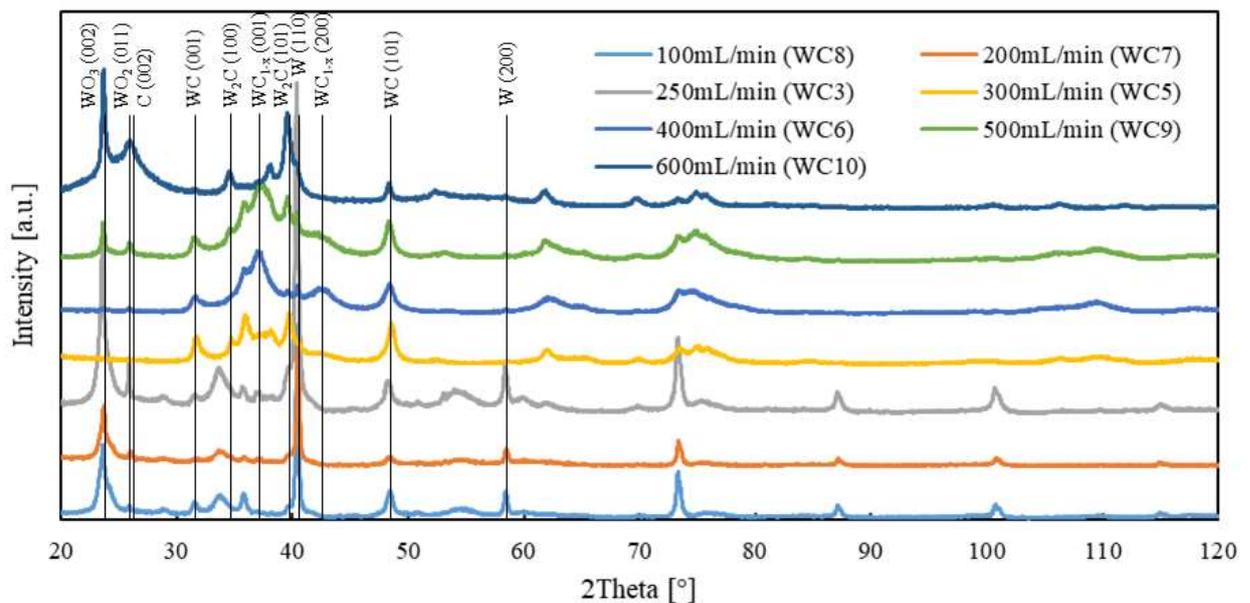


Abbildung 31: Vergleich der XRD-Diffraktogramme der  $\text{CH}_4$ -Durchfluss-Variation (100 mL/min-600 mL/min, WC-Versuchsreihe 2)

Tabelle 16: Ergebnisse der Rietveld-Analysen der CH<sub>4</sub>-Durchfluss-Variation (100 mL/min-600 mL/min, WC-Versuchsreihe 2)

Versuch	CH <sub>4</sub> -Durchfluss [mL/min]	hex-WC-Anteil [%]	cub-WC-Anteil [%]	W <sub>2</sub> C-Anteil [%]	W-Anteil [%]	WO <sub>2</sub> -Anteil [%]	WO <sub>3</sub> -Anteil [%]	C-Anteil [%]
WC8	100	13,7	-	1,0	28,3	1,3	55,7	-
WC7	200	1,5	-	10,7	26,1	1,3	60,4	-
WC3	250	10,8	-	1,7	24,0	25,2	38,2	-
WC5	300	35,8	33,0	29,2	2,0	-	-	-
WC6	400	26,9	51,0	20,7	0,8	0,4	0,1	-
WC9	500	13,4	22,5	32,8	0,3	-	5,1	26,0
WC10	600	-	-	3,4	0,1	-	5,0	91,4

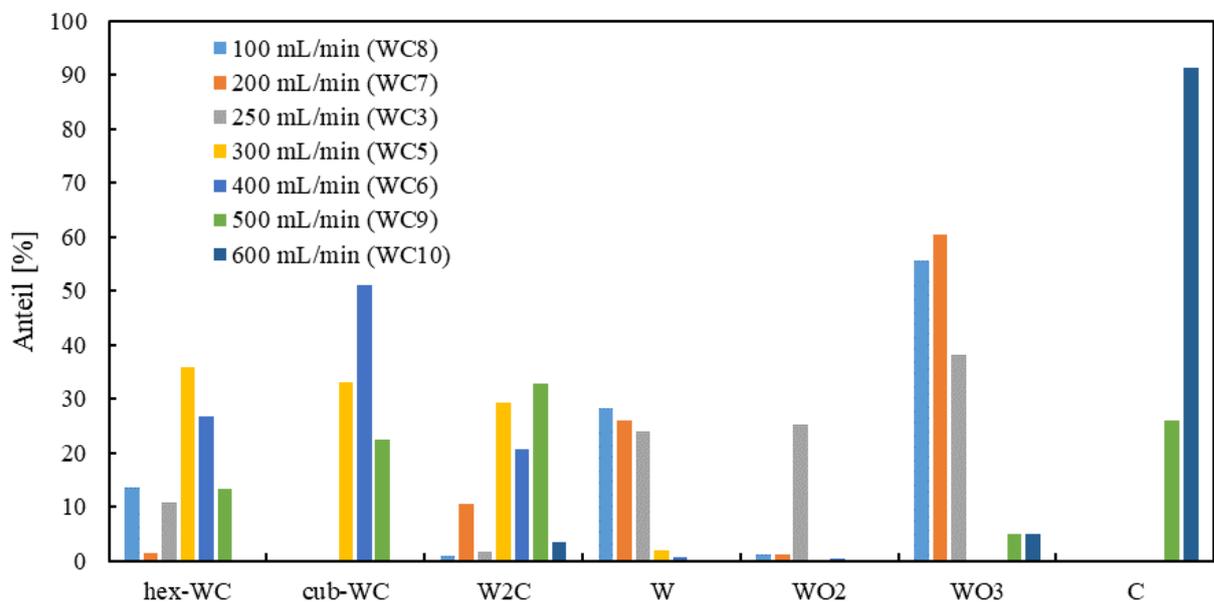


Abbildung 32: Vergleich der Anteile (nach der Rietveld-Analyse) der verschiedenen Phasen in den Pulvern der CH<sub>4</sub>-Durchfluss-Variation (100 mL/min-600 mL/min, WC-Versuchsreihe 2)

Tabelle 17: Kristallitgrößen der einzelnen Phasen ausgewählter Versuche der CH<sub>4</sub>-Durchfluss-Variation (100 mL/min-600 mL/min, WC-Versuchsreihe 2) nach der Scherrer-Methode

Versuch (CH <sub>4</sub> -Durchfluss)	hex-WC-Kristallitgröße [nm]	cub-WC-Kristallitgröße [nm]	W <sub>2</sub> C-Kristallitgröße [nm]	W-Kristallitgröße [nm]	WO <sub>3</sub> -Kristallitgröße [nm]
WC3 (250 mL/min)	12,0 ± 0,5	-	8,7 ± 0,5	136,6 ± 18,3	n. a.
WC5 (300 mL/min)	93,1 ± 17,4	3,6 ± 0,2	9,3 ± 0,2	n. a.	-
WC6 (400 mL/min)	n. a.	5,8 ± 0,3	2,0 ± 0,1	n. a.	-

#### 4.1.4.3 REM-Aufnahmen der WC-Versuchsreihe 2

In Abbildung 33 und Abbildung 34 sind REM-Aufnahmen der Versuche bei 100, 250, 400 und 500 mL/min CH<sub>4</sub>-Durchfluss dargestellt. Morphologisch sind die Pulver sehr ähnlich. Es zeigen sich bei allen Proben Agglomerate zwischen 10 – 70 µm. Die einzelnen Kristallite sind jedoch schwer auflösbar. Die Größe der Kristallite kann auf den unteren dreistelligen nm-Bereich abgeschätzt werden.

#### 4.1.4.4 TEM-Aufnahmen der WC-Versuchsreihe 2

Abbildung 35 zeigt die TEM-Aufnahmen und ein Elektronenbeugungsbild der bei einem Methan-Durchfluss von 100 mL/min hergestellten Probe. Aus einem gemeinsamen Zentrum wachsen stäbchenförmige Kristalle mit einer Größe von 30 – 135 nm. Auf den stäbchenförmigen Kristallen (siehe Abbildung 35 d) wurde ein Netzebenenabstand von 3,17 Å, welcher näherungsweise dem {100} Abstand von W entspricht [4], auf dem kleineren, dunkleren Stäbchen. Auf dem größeren, helleren Stäbchen wurde ein Abstand von 3,66 Å, welcher dem {200} Abstand des WO<sub>3</sub> entspricht [54], bestimmt. In Abbildung 35 e wurde ein Netzebenenabstand von wiederum ca. 3,5 Å im dunkleren Bereich und von 2,85 Å, was dem {001} Abstand von hexagonalem WC entspricht, im helleren Bereich errechnet. Das Elektronenbeugungsbild, aufgenommen über den gesamten Bereich (siehe Abbildung 35 f), wird vom Beugungsmuster von WO<sub>3</sub> dominiert.

Abbildung 36 fasst die TEM-Aufnahmen und das Elektronenbeugungsbild der bei einem Methan-Durchfluss von 250 mL/min hergestellten Probe (WC3) zusammen. Auch hier zeigen sich stäbchenförmige Kristalle, welche durch ein gemeinsames Zentrum verbunden sind. Diese Kristalle besitzen eine Größe von 25 – 115 nm, wobei im Bereich von 45 – 60 nm besonders viele Kristalle vorliegen. Neben den Stäbchen sind auch körnige Kristallite mit einer Größe von 2 – 6 nm (siehe Abbildung 36 d & e) zu erkennen.

In Abbildung 37 sind die TEM-Aufnahmen und Elektronenbeugungsbilder der Probe, hergestellt bei 400 mL/min Methan-Durchfluss, dargestellt. Die Korngrößen liegen dabei im einstelligen nm-Bereich. Zusätzlich sind die Körner von einer dünnen Schicht umgeben. Das Beugungsbild (siehe Abbildung 37 f) stimmt mit dem Beugungsmuster von kubischem WC<sub>1-x</sub> überein. Die Ringe sind jedoch leicht verbreitert, weshalb auch amorphe Anteile angenommen werden können. Zwischen den Ringen des kubischen WC<sub>1-x</sub> sind Satellite zu erkennen. Diese passen auf das Beugungsmuster von hexagonalem WC.

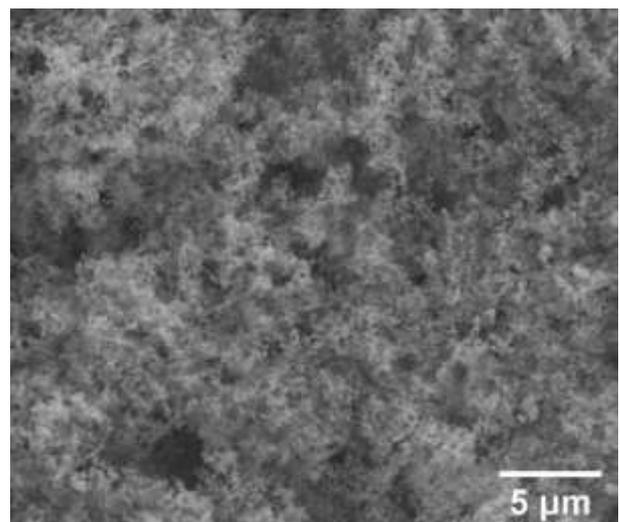
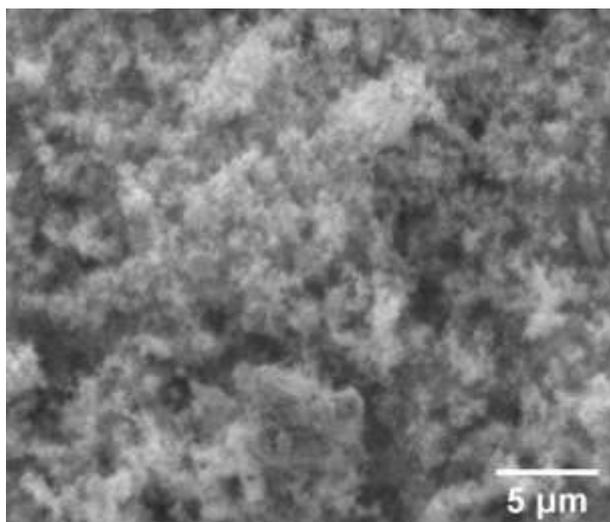
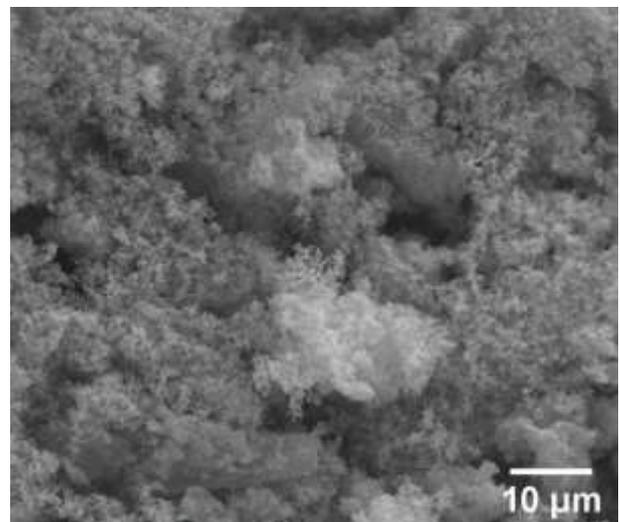
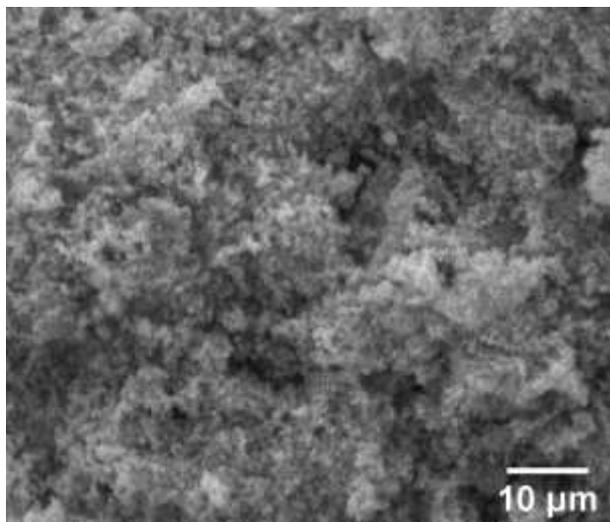
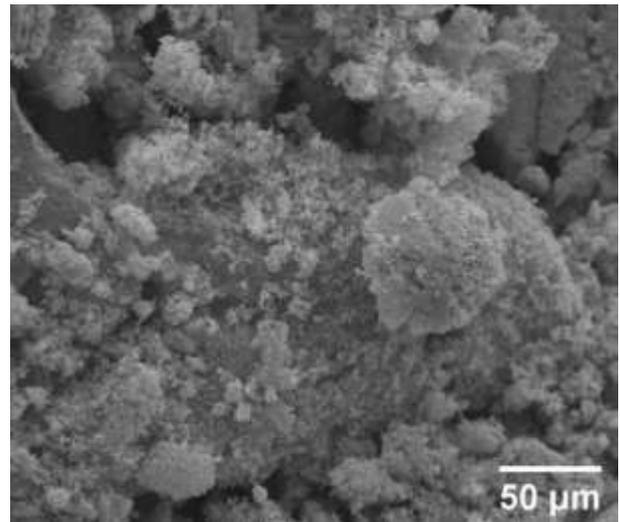
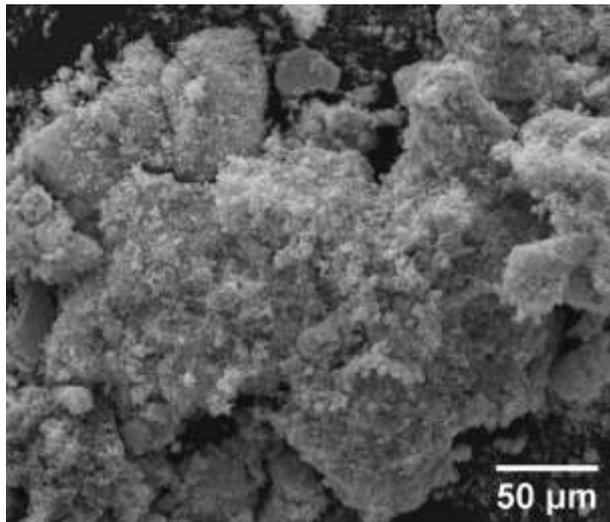
a) 100 mL/min CH<sub>4</sub> (WC8)b) 250 mL/min CH<sub>4</sub> (WC3)

Abbildung 33: Aufnahmen der Pulver hergestellt bei einem CH<sub>4</sub>-Durchfluss von  
(a) 100 mL/min (WC8) und (b) 250 mL/min (WC3)

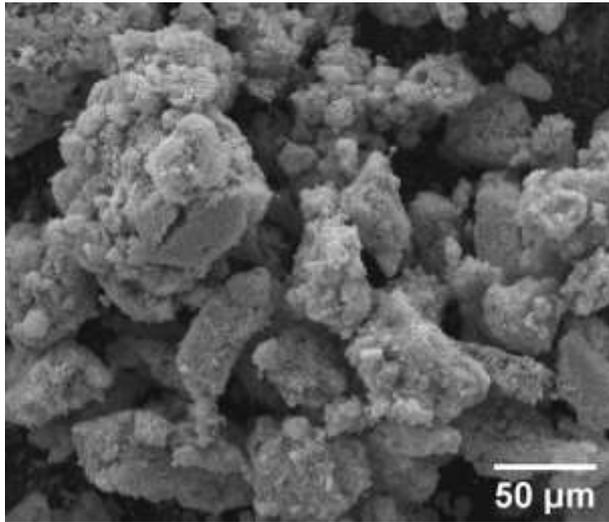
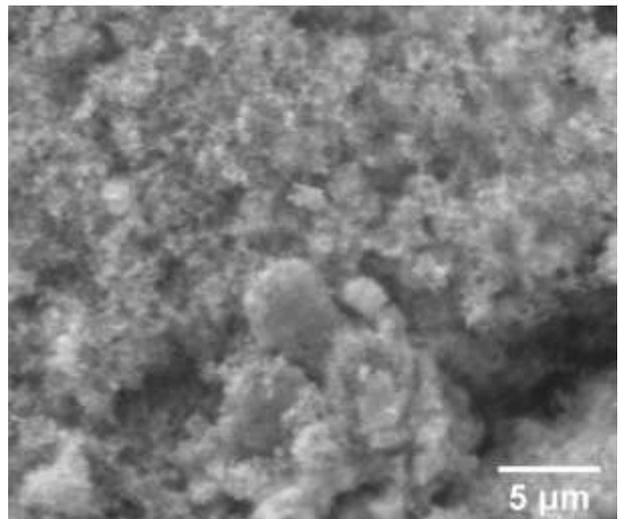
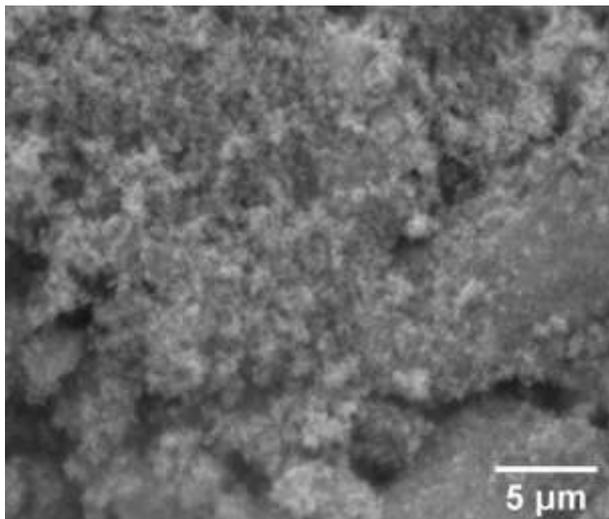
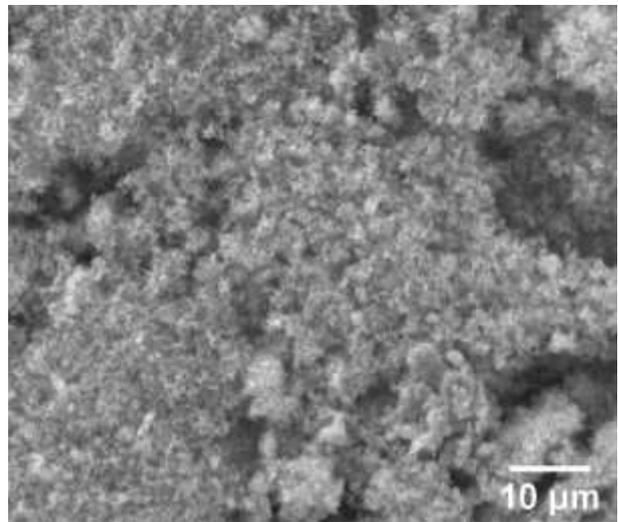
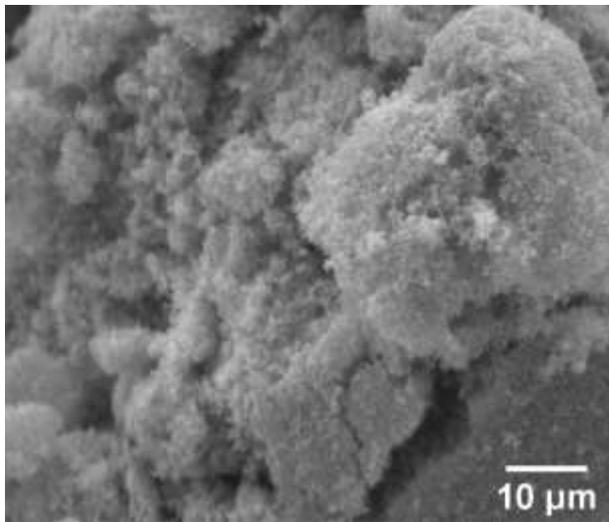
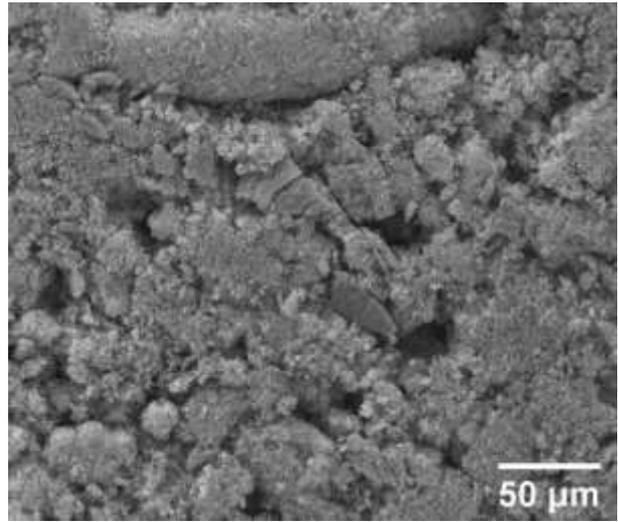
a) 400 mL/min CH<sub>4</sub> (WC6)b) 500 mL/min CH<sub>4</sub> (WC9)

Abbildung 34: Aufnahmen der Pulver hergestellt bei einem CH<sub>4</sub>-Durchfluss von (a) 400 mL/min (WC6) und (b) 500 mL/min (WC9)

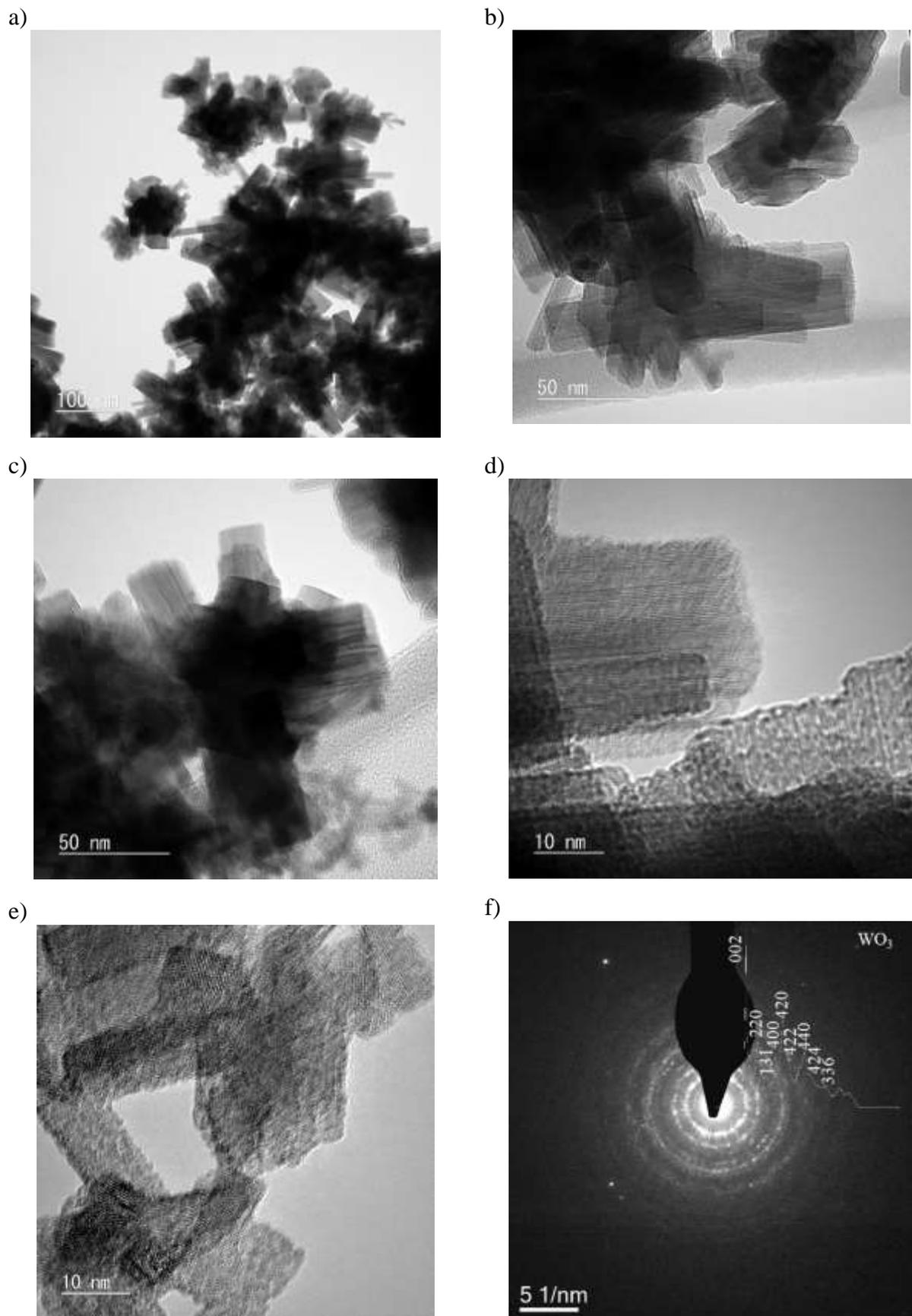


Abbildung 35: Probe WC 8 (100 mL/min  $CH_4$ -Durchfluss):  
(a-e) TEM-Aufnahmen und (f) Elektronenbeugungsbild des Bereichs dargestellt in (a)

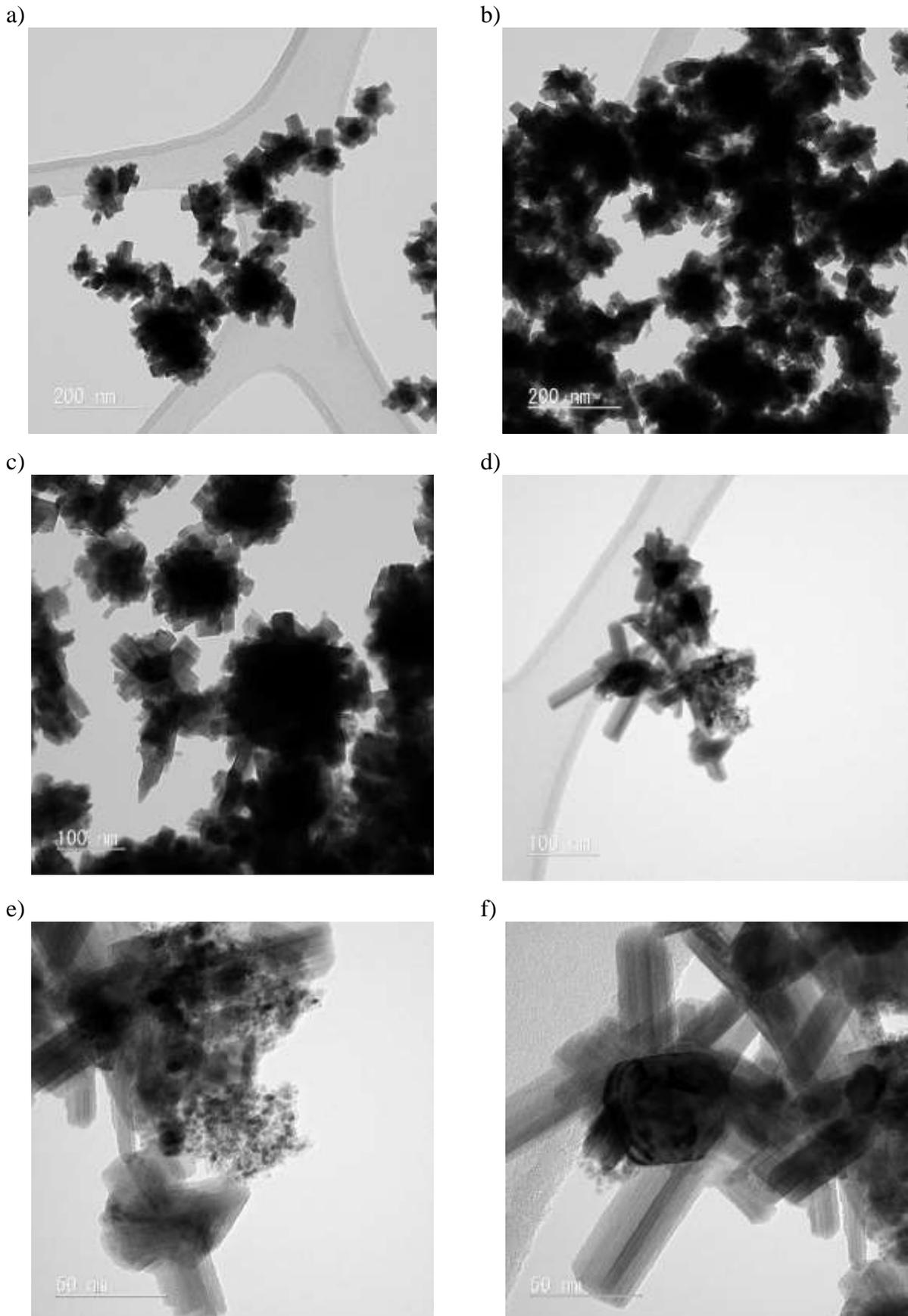


Abbildung 36: Probe WC 3 (250 mL/min CH<sub>4</sub>-Durchfluss):  
(a-f) TEM-Aufnahmen der stäbchenförmigen Kristalle und kleinerer Körner

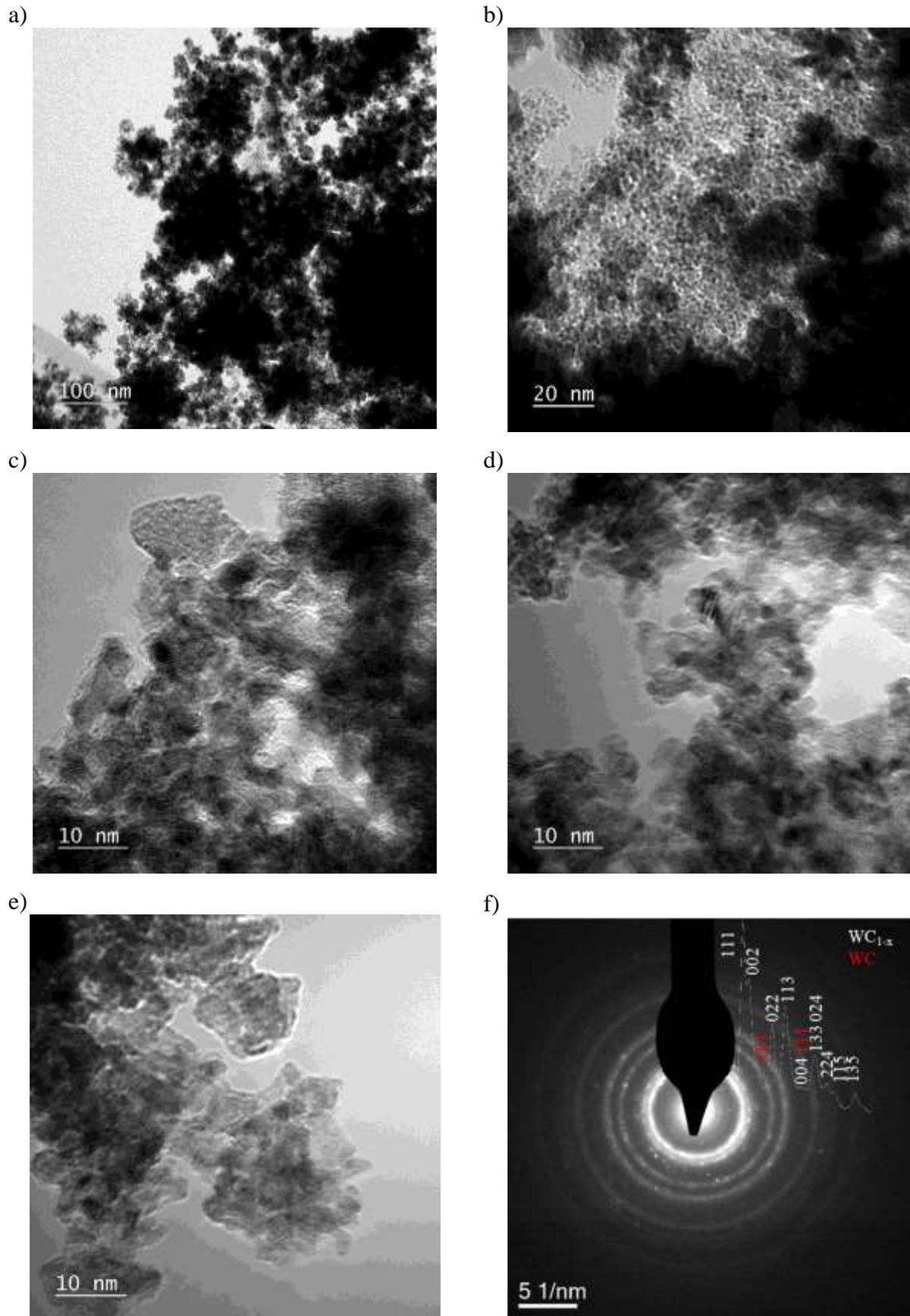


Abbildung 37: Probe WC 6 (400 mL/min  $\text{CH}_4$ -Durchfluss):  
(a-e) TEM-Aufnahmen und (f) Elektronenbeugungsbild über einen Überblicksbereich

#### 4.1.4.5 RAMAN-Spektroskopie der WC-Versuchsreihe 2

In Abbildung 38 sind die RAMAN-Spektren, aufgenommen an verschiedenen Stellen auf der Probe WC6 (400 mL/min CH<sub>4</sub>-Durchfluss), dargestellt. Die Banden bis 820 cm<sup>-1</sup> entsprechen dem Peakmuster von WC. Bei ca. 1360 cm<sup>-1</sup> und ca. 1610 cm<sup>-1</sup> sind die D- und die G-Bande des Kohlenstoffs zu sehen. Die breite und gleich hohe Bandenstruktur dieser beiden Banden ähnelt der Struktur von mikrokristallinem Graphit (nach [55]) bzw. der Struktur von Aktivkohle (nach [56]). Dies spricht für einen amorphen bzw. mikrokristallinen C-Anteil im Pulver.

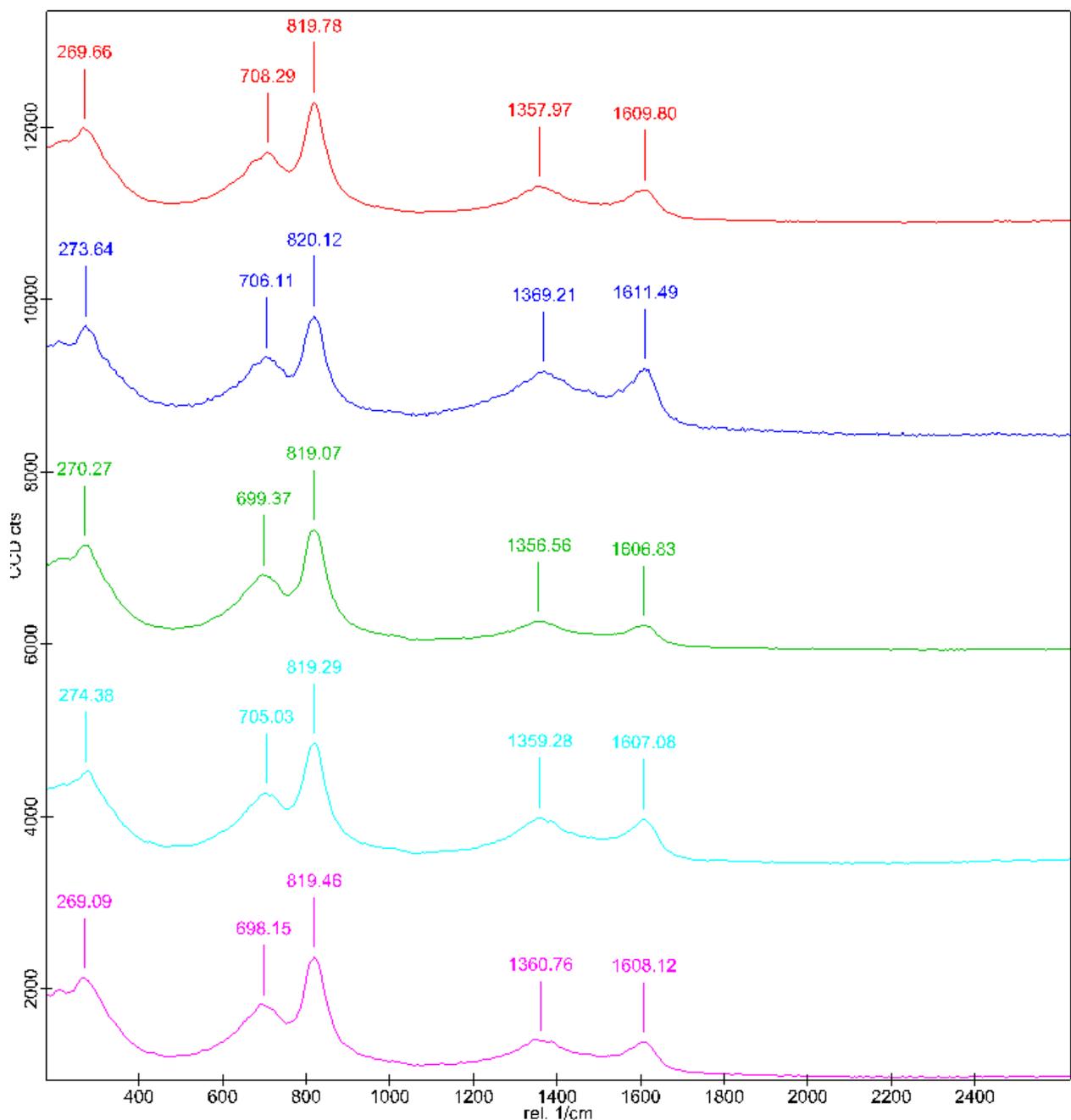


Abbildung 38: RAMAN-Spektren der Probe WC 6 (400 mL/min CH<sub>4</sub>-Durchfluss)

#### 4.1.5 Ergebnisse der WC-Versuchsreihe 3: Variation des Argon-Durchflusses

##### 4.1.5.1 Versuchparameter, $WO_3$ -Verdampfung und Ausbeute an WC-Pulver (WC-Reihe 3)

WC-Versuchsreihe 3 besteht aus fünf Teilversuchen und stellt die Variation des Ar-Durchflusses zwischen 800 mL/min und 1200 mL/min dar. Die anderen Parameter wurden dabei nach Tabelle 18 konstant gehalten. Tabelle 19 fasst die einzelnen Teilversuche mit den jeweiligen Ar-Durchflüssen, sowie den Massen an abgedampftem  $WO_3$  und an gewonnenem WC-Pulver, zusammen. In Abbildung 39 sind diese Massen gegen den Ar-Durchfluss grafisch dargestellt. Es zeigt sich, dass es tendenziell mit höherem Ar-Durchfluss zu einem stärkeren Abtransport von  $WO_3$  und auch einer höheren Ausbeute an WC-Pulver kommt. Die Masse an abgedampftem  $WO_3$  schwankt über die Versuchsreihe stark, bewegt sich jedoch mit Ausnahme von Versuch WC11 im Bereich von 0,20 – 0,25 g.

Tabelle 18: Fixierte Parameter der Ar-Durchfluss-Variation (WC-Versuchsreihe 3)

Ofentemperatur [°C]	1100
Wasserbadtemperatur [°C]	45
H <sub>2</sub> -Durchfluss [mL/min]	1000
CH <sub>4</sub> -Durchfluss [mL/min]	300
Versuchsdauer [h]	2
W-Plättchen	mit

Tabelle 19: Zusammenfassung der Teilversuche (WC-Versuchsreihe 3) der variierten Ar-Durchflüsse (800-1200 mL/min), mit der Masse an abgedampften  $WO_3$  und der gewonnenen Masse an WC-Pulver

Versuch	Durchfluss Ar [mL/min]	abgedampftes $WO_3$ [g]	Ausbeute WC Pulver [g]
WC12	800	0,20	0,03
WC11	900	0,16	0,03
WC5	1000	0,24	0,04
WC13	1100	0,22	0,05
WC14	1200	0,25	0,05

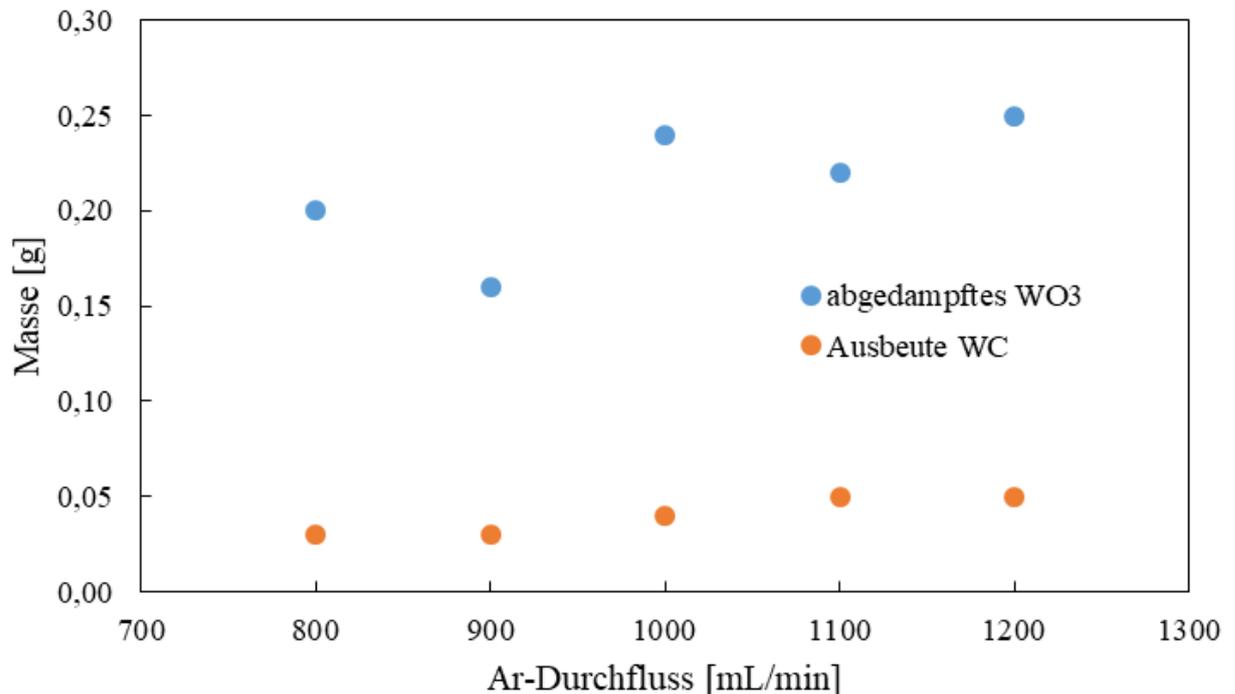


Abbildung 39: Massen an abgedampftem WO<sub>3</sub> und Ausbeute an WC-Pulver in Abhängigkeit des Ar-Durchflusses (800-1200 mL/min)

#### 4.1.5.2 XRD-Analyse der WC-Versuchsreihe 3

Die genauen Diffraktogramme der einzelnen Versuche sind im Anhang unter 8.1 zu finden. Der Vergleich der Diffraktogramme der Ar-Durchflussvariation, geordnet nach steigendem Ar-Durchfluss (siehe Abbildung 40), zeigt, dass ab 1100 mL/min die Reflexe der Oxidphasen WO<sub>3</sub> und WO<sub>2</sub> auftreten, sowie die Reflexe von metallischem W intensiver sind. Kubisches WC<sub>1-x</sub> liegt im Gegensatz zu den hexagonalen Carbiden WC und W<sub>2</sub>C in diesen Proben nicht vor. Bis 1000 mL/min sind alle Carbidphasen und metallisches W zu erkennen.

Durch die Rietveld-Analyse der einzelnen Diffraktogramme konnten die Anteile der einzelnen Phasen in den Pulvern berechnet werden (siehe Tabelle 20). Abbildung 41 stellt die Anteile der einzelnen Phasen in den verschiedenen Pulvern der Ar-Durchflussvariation grafisch dar. Bis 1000 mL/min ist wenig Unterschied in der Zusammensetzung der Pulver zu erkennen. Es kommt lediglich zu einem geringen Abfall des Carbidgehalts und simultan zu einem leichten Anstieg des W-Gehalts mit steigendem Ar-Durchfluss. Ab 1100 mL/min Ar-Durchfluss kommt es zunehmend zu einem größeren Anteil an oxidischen Resten bzw. einem Anteil von ca. 31,5 % metallischem W. Der Carbidgehalt geht gleichermaßen mit steigendem Oxidanteil zurück und beschränkt sich ausschließlich auf die hexagonalen Phasen WC und W<sub>2</sub>C. Die Kubische Phase ist in diesen Pulvern nicht enthalten. Die Bestimmung der Kristallitgrößen der Teilversuche bei

800 – 1000 mL/min Ar-Durchfluss nach der Scherrer Methode (siehe Tabelle 21) ergibt Kristallitgrößen um 10 nm bei allen Pulvern. Einzige Ausnahmen bilden die Werte von hexagonalem WC der Probe WC5 und W der Probe WC11. Diese Werte sind jedoch durch Überlagerungen mit anderen Phasen ungenau.

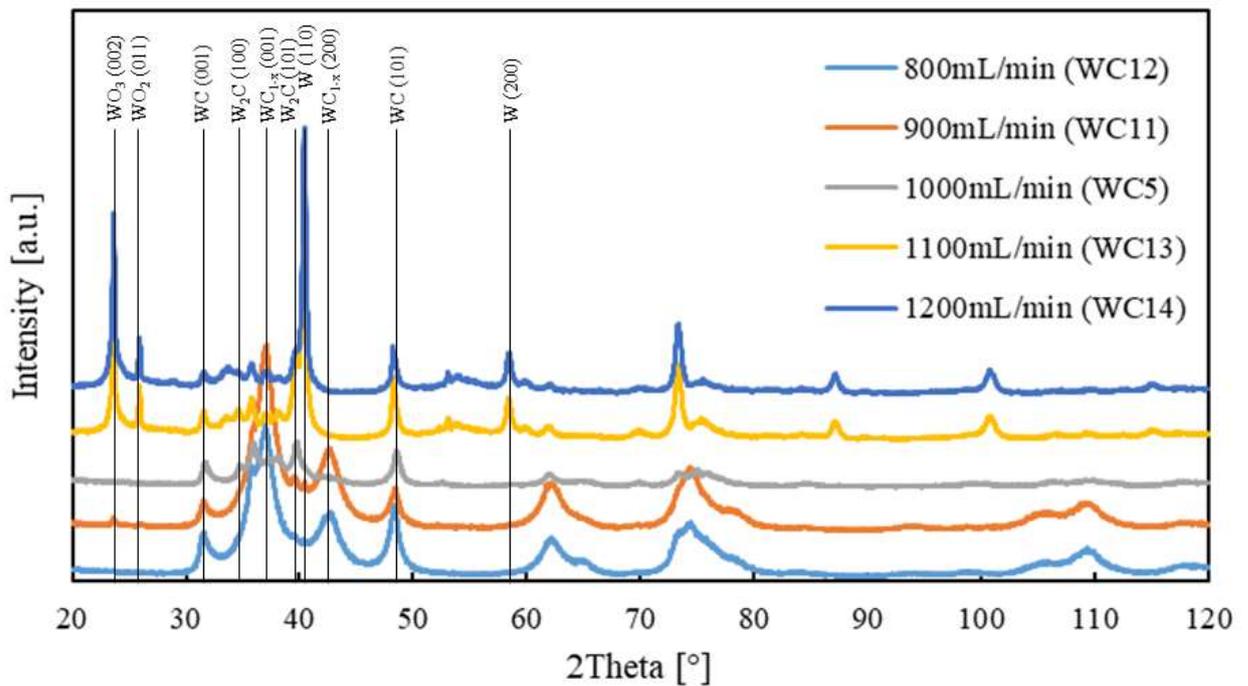


Abbildung 40: Vergleich der XRD-Diffraktogramme der Ar-Durchfluss-Variation (800-1200 mL/min, WC-Versuchsreihe 3)

Tabelle 20: Ergebnisse der Rietveld-Analysen der Ar-Durchfluss-Variation (800-1200 mL/min, WC-Versuchsreihe 3)

Versuch	Ar-Durchfluss [mL/min]	hex-WC-Anteil [%]	cub-WC-Anteil [%]	W <sub>2</sub> C-Anteil [%]	W-Anteil [%]	WO <sub>2</sub> -Anteil [%]	WO <sub>3</sub> -Anteil [%]
WC12	800	26,1	46,6	27,2	0,2	-	-
WC11	900	14,8	54,4	30,5	0,2	-	0,1
WC5	1000	35,8	33,0	29,2	2,0	-	-
WC13	1100	16,2	-	22,0	31,5	8,5	21,7
WC14	1200	13,6	-	10,9	31,3	10,1	34,0

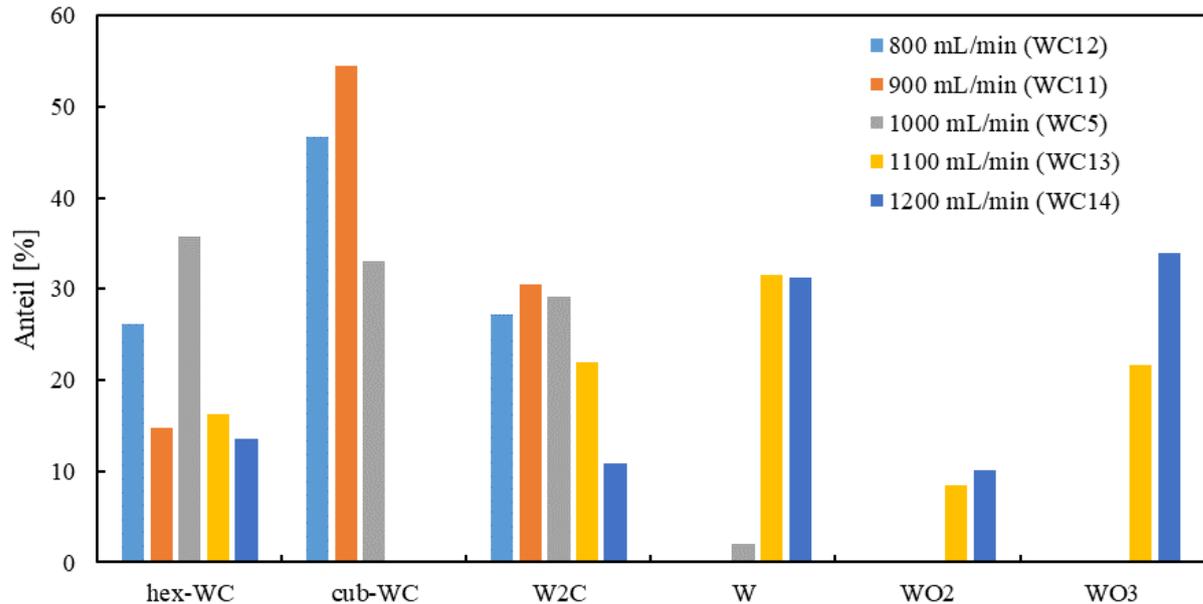


Abbildung 41: Vergleich der Anteile (nach der Rietveld-Analyse) der verschiedenen Phasen in den Pulvern der Ar-Durchfluss-Variation (800-1200 mL/min, WC-Versuchsreihe 3)

Tabelle 21: Kristallitgrößen der einzelnen Phasen ausgewählter Versuche der Ar-Durchfluss-Variation (800-1200 mL/min, WC-Versuchsreihe 3) nach der Scherrer-Methode

Versuch (Ar-Durchfluss)	hex-WC- Kristallitgröße [nm]	cub-WC- Kristallitgröße [nm]	W <sub>2</sub> C- Kristallitgröße [nm]	W- Kristallitgröße [nm]	WO <sub>3</sub> - Kristallitgröße [nm]
WC12 (800 mL/min)	15,7 ± 0,6	5,4 ± 0,1	1,1 ± 0,1	-	-
WC11 (900 mL/min)	11,6 ± 0,4	10,5 ± 0,5	1,7 ± 0,1	42,4 ± 18,4	-
WC5 (1000 mL/min)	93,1 ± 17,4	3,6 ± 0,2	9,3 ± 0,2	n. a.	-

#### 4.1.5.3 TEM-Aufnahmen der WC-Versuchsreihe 3

Abbildung 42 zeigt TEM-Aufnahmen und das Elektronenbeugungsbild des Pulvers hergestellt bei 800 mL/min Ar-Durchfluss (WC12). Die Körner sind agglomeriert, wodurch Bereiche nicht durchstrahlt werden können und dunkel erscheinen. Die Korngröße liegt im einstelligen nm-Bereich um ca. 5 nm und die Körner sind von einer dünnen, hell erscheinenden Schicht umgeben (siehe Abbildung 42 b – d). In den dunkleren Bereichen (siehe Abbildung 42 d & e) erscheinen vereinzelt Netzebenen mit einem Abstand von 3,2 – 3,3 Å, womit dieser Wert näherungsweise dem {002} Abstand des Graphits entspricht [57]. In den helleren Bereichen wird ein Netzebenenabstand von ca. 2,37 Å und somit ungefähr der {111} Abstand von WC<sub>1-x</sub> [24] errechnet. Das Elektronenbeugungsbild (siehe Abbildung 42 f) wurde über ein Agglomerat aus Körnern aufgenommen und zeigt das Beugungsmuster von WC<sub>1-x</sub>.

In Abbildung 43 sind die TEM-Aufnahmen und das Elektronenbeugungsbild der bei einem Ar-Durchfluss von 1100 mL/min hergestellten Probe (WC13) zusammengefasst. Es sind stäbchenförmige Kristalle mit einer Größe von 20 – 70 nm zu erkennen. Die Stäbchen sind durch gemeinsame Zentren agglomeriert. Die Messung des Netzebenenabstandes ergab einen Wert von 3,64 Å, welcher näherungsweise dem {200} Abstand von WO<sub>3</sub> entspricht. [54] Das über einen Überblicksbereich aufgenommene Elektronenbeugungsbild (siehe Abbildung 43 f) wird vom Beugungsmuster von WO<sub>3</sub> dominiert.

#### 4.1.5.4 RAMAN-Spektroskopie der WC-Versuchsreihe 3

In Abbildung 44 sind die RAMAN-Spektren aufgenommen an verschiedenen Stellen auf der Probe WC12 (800 mL/min Ar-Durchfluss) dargestellt. Bis 820 cm<sup>-1</sup> sind die Banden von WC zu erkennen. Die D- und die G-Bande des Kohlenstoffs sind bei ca. 1360 cm<sup>-1</sup> und ca. 1610 cm<sup>-1</sup> zu sehen. Die unterschiedliche Intensität dieser Banden lassen auf unterschiedlich große C-Anteile an den verschiedenen Messpunkten schließen. Diese Struktur der C-Banden ähnelt der Struktur von mikrokristallinem Graphit (nach [55]) bzw. der Struktur von Aktivkohle (nach [56]). Dies spricht für einen amorphen bzw. mikrokristallinen, aber ungleichmäßig verteiltem C-Anteil im Pulver.

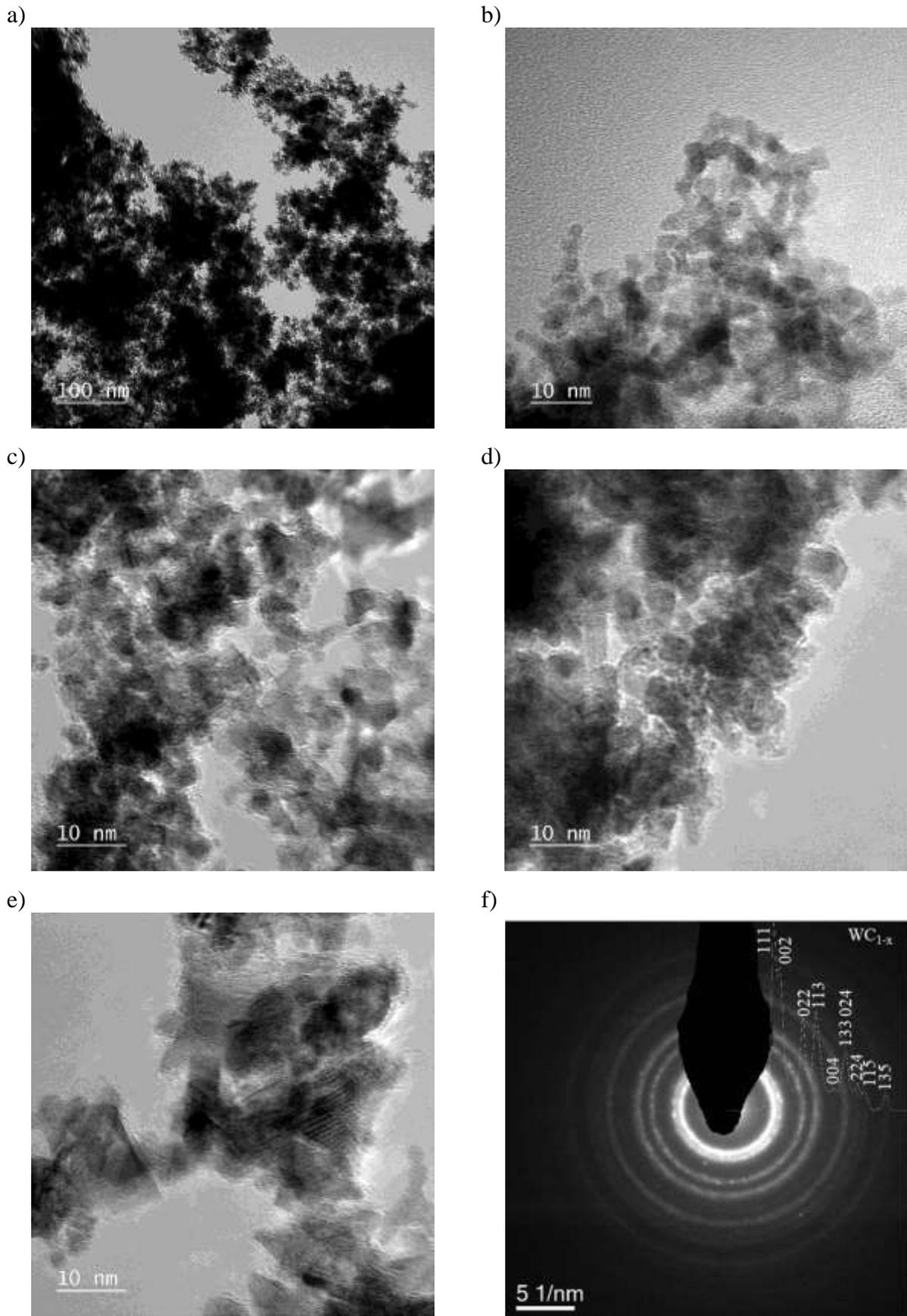


Abbildung 42: Probe WC12 (800 mL Ar-Durchfluss):  
(a-e) TEM-Aufnahmen und (f) Elektronenbeugungsbild eines Agglomerates

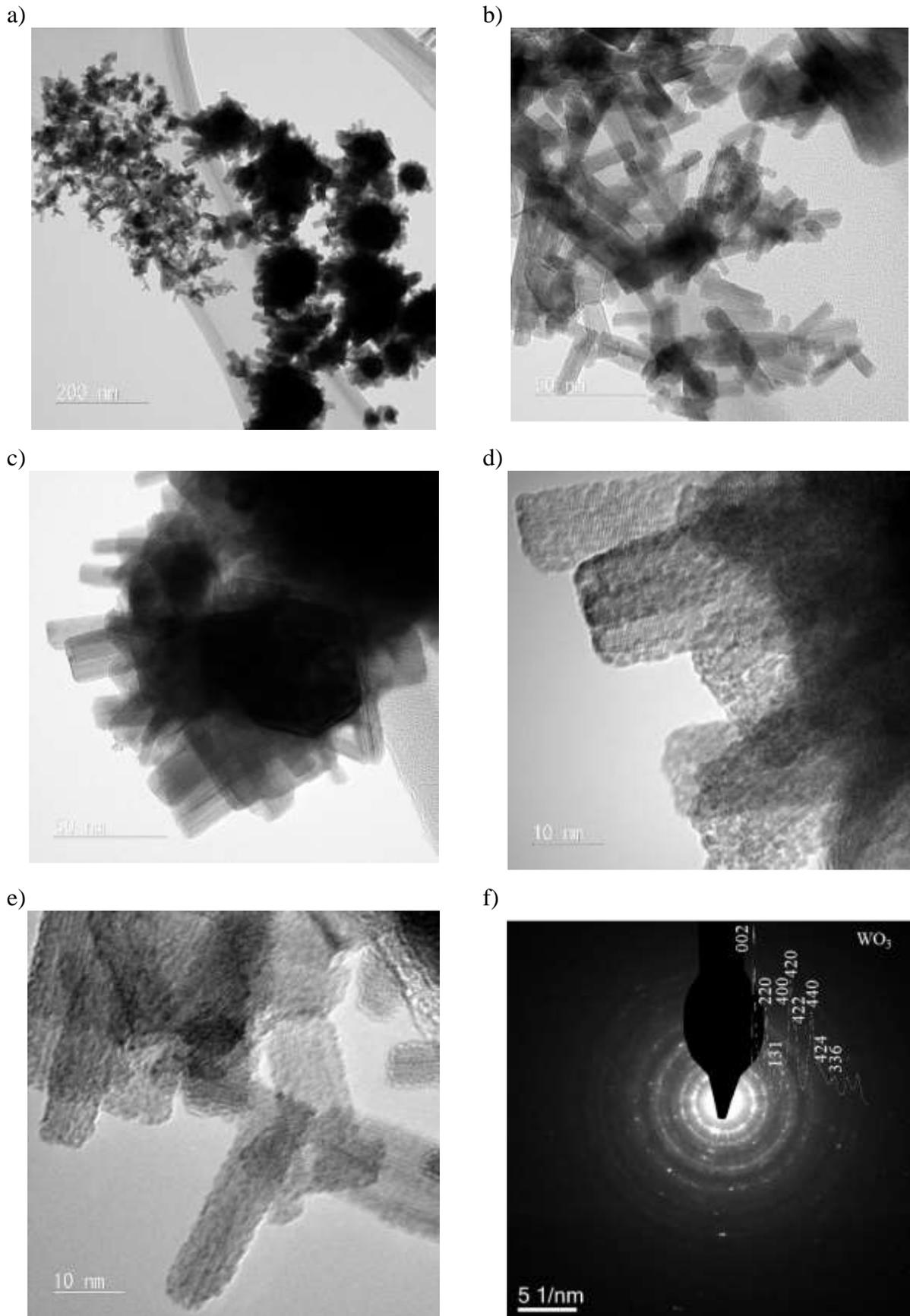


Abbildung 43: Probe WC13 (1100 mL Ar-Durchfluss):  
(a-e) TEM-Aufnahmen und (f) Elektronenbeugungsbild eines Agglomerates

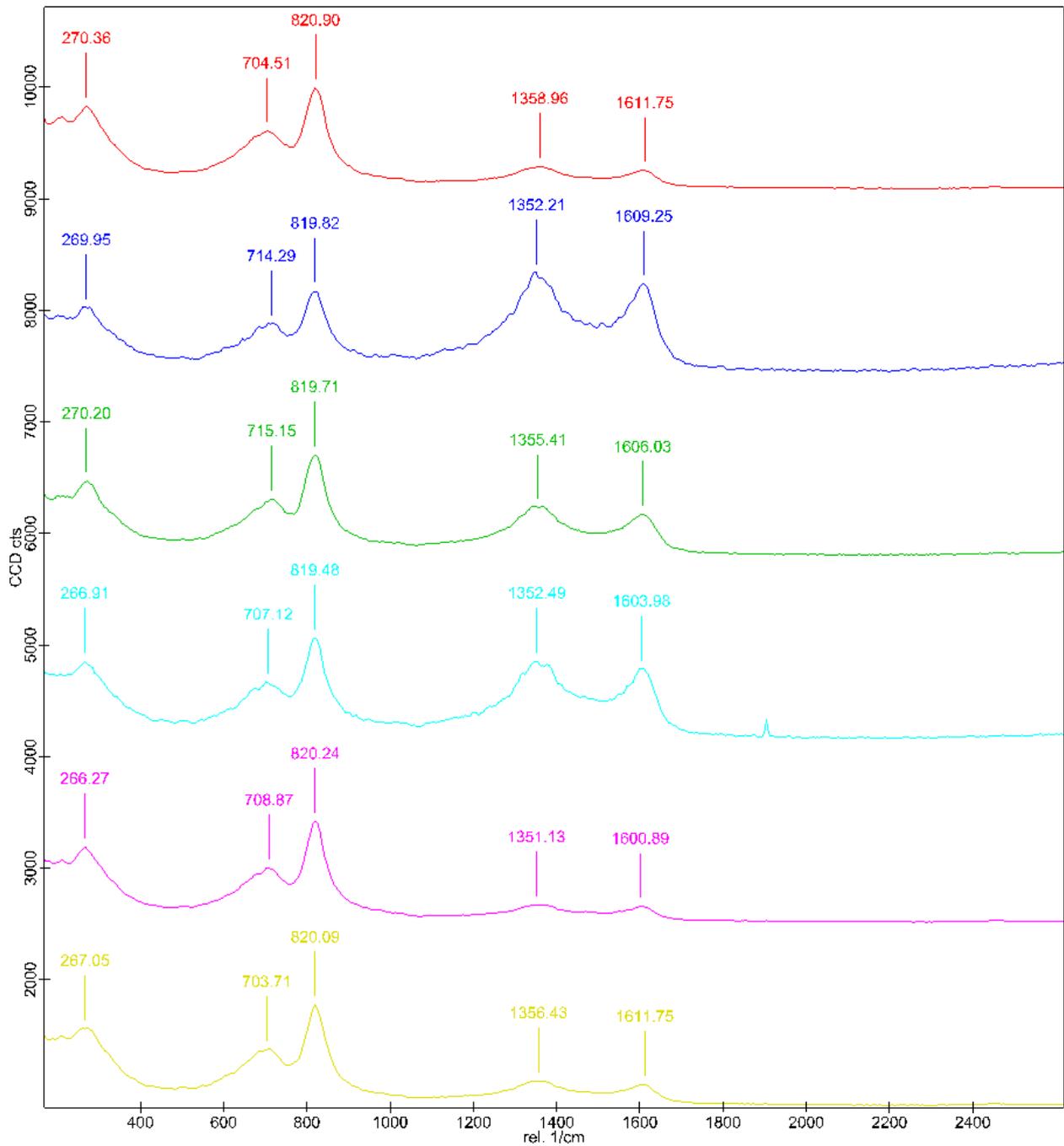


Abbildung 44: RAMAN-Spektren der Probe WC12 (800 mL Ar-Durchfluss)

#### 4.1.6 Ergebnisse der WC-Versuchsreihe 4: Variation des Wasserstoff-Durchflusses

##### 4.1.6.1 Versuchparameter, $WO_3$ -Verdampfung und Ausbeute an WC-Pulver (WC-Reihe 4)

WC-Versuchsreihe 4 entspricht der Variation des Wasserstoff-Durchflusses zwischen 400 mL/min und 1000 mL/min. Die anderen Parameter wurden nach Tabelle 22 konstant gehalten. Die Versuchsreihe besteht aus sieben Teilversuchen, welche mit dem jeweiligen  $H_2$ -Durchfluss, der abgedampften Masse an  $WO_3$  und der Ausbeute an WC-Pulver in Tabelle 23 zusammengeführt sind. Eine grafische Darstellung der abgedampften Masse an  $WO_3$  und der gewonnenen Ausbeute an WC-Pulver gegen den  $H_2$ -Durchfluss (siehe Abbildung 45) zeigt, dass der  $H_2$ -Durchfluss keinen Einfluss auf die Bildung von  $WO_2(OH)_2$  und somit auf den Transport hat. Die Ausbeute steigt tendenziell mit fallendem  $H_2$ -Durchfluss von 600 – 1000 mL/min. Bei 500 mL/min sinkt die Ausbeute und steigt bei 400 mL/min annähernd wieder auf denselben Wert wie bei 600 mL/min. Diese Trends könnten einerseits an einem besseren Verhältnis von  $H_2/CH_4$  für die Carburierung und andererseits an einer stärkeren Zersetzung von  $CH_4$  durch den geringeren  $H_2$ -Anteil und somit mehr C-Rückständen im Pulver liegen.

Tabelle 22: Fixierte Parameter der  $H_2$ -Durchfluss-Variation (WC-Versuchsreihe 4)

Ofentemperatur [°C]	1100
Wasserbadtemperatur [°C]	45
Ar-Durchfluss [mL/min]	1000
$CH_4$ -Durchfluss [mL/min]	300
Versuchsdauer [h]	2
W-Plättchen	mit

Tabelle 23: Zusammenfassung der Teilversuche (WC-Versuchsreihe 4) der variierten  $H_2$ -Durchflüsse (400-1000 mL/min), mit der Masse an abgedampften  $WO_3$  und der gewonnenen Masse an WC-Pulver

Versuch	Durchfluss $H_2$ [mL/min]	abgedampftes $WO_3$ [g]	Ausbeute WC Pulver [g]
WC28	400	0,21	0,07
WC27	500	0,25	0,05
WC18	600	0,25	0,08
WC17	700	0,23	0,08
WC16	800	0,24	0,06
WC15	900	0,24	0,05
WC5	1000	0,24	0,04

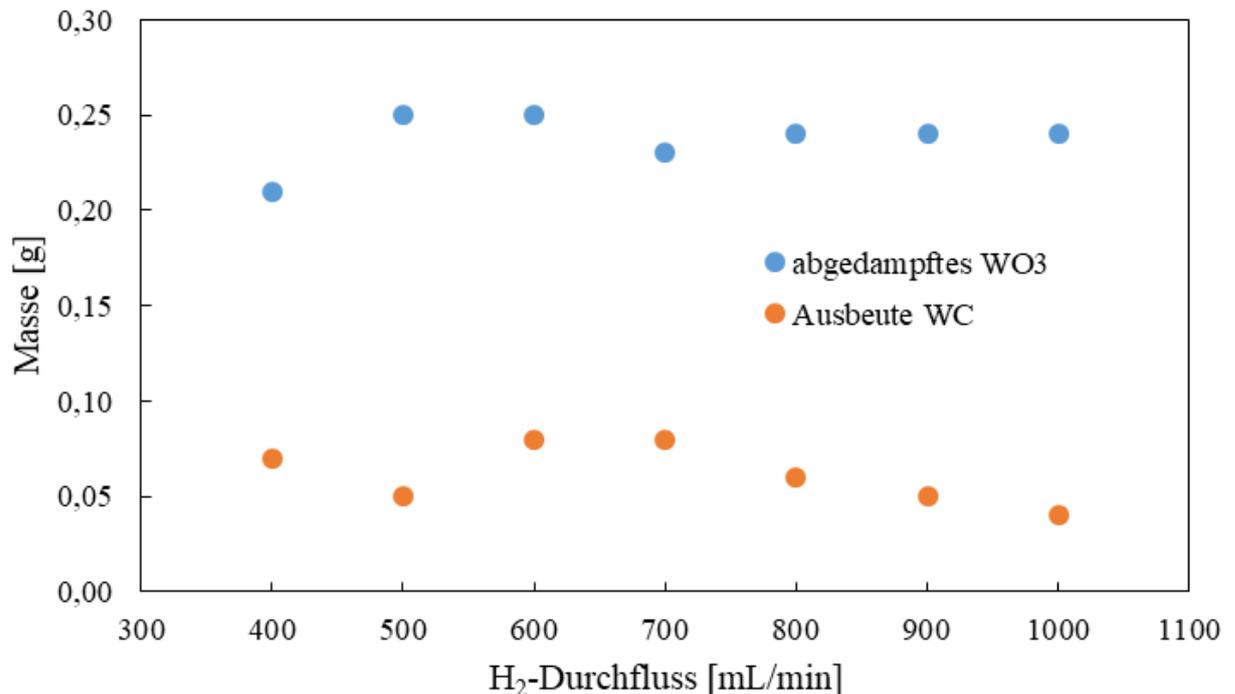


Abbildung 45: Massen an abgedampftem WO<sub>3</sub> und Ausbeute an WC-Pulver in Abhängigkeit des H<sub>2</sub>-Durchflusses (400-1000 mL/min)

#### 4.1.6.2 XRD-Analyse der WC-Versuchsreihe 4

Der Vergleich der Diffraktogramme nach steigendem H<sub>2</sub>-Durchfluss (siehe Abbildung 46) zeigt, dass einzig bei 900 mL/min oxidische Reste und größere W-Reflexe zu sehen sind. Reflexe von Graphit, jedoch nicht von kubischem WC<sub>1-x</sub> sind einzig bei 400 mL/min erkennbar. Bei allen anderen Teilversuchen sind die Reflexe der drei Carbidphasen WC, WC<sub>1-x</sub> und W<sub>2</sub>C vorhanden. Die genauen Diffraktogramme aller Teilversuche sind im Anhang unter 8.1 zu finden. In Tabelle 24 sind die Ergebnisse der Rietveld-Analysen der Teilversuche der H<sub>2</sub>-Durchflussvariation zusammengefasst und in Abbildung 47 grafisch dargestellt. Der Anteil an hexagonalem WC nimmt mit fallendem H<sub>2</sub>-Durchfluss zunehmend ab. Bei 700 mL/min H<sub>2</sub>-Durchfluss wird mit 55,6 % der größte Anteil an kubischem WC<sub>1-x</sub> gefunden. Dieser Anteil fällt zunehmend mit Abweichung von diesem H<sub>2</sub>-Durchfluss. Der W<sub>2</sub>C-Gehalt liegt im Bereich zwischen 600 – 1000 mL/min H<sub>2</sub>-Durchfluss zwischen 26 und 33 %. Bei 500 mL/min H<sub>2</sub>-Durchfluss bildet W<sub>2</sub>C mit 51,1 % die Hauptphase. Bei dem geringsten untersuchten H<sub>2</sub>-Durchfluss (400 mL/min) stellt Graphit mit 86,1 % den Hauptanteil dar. Hierbei kommt es zur starken Zersetzung von CH<sub>4</sub>, wodurch die Carburierung verschlechtert wird.

Mit Ausnahme der Werte der hexagonalen WC-Phase bei Versuch WC5 und der metallischen W-Phase bei Versuch WC18 befinden sich alle berechneten Kristallitgrößen nach der Scherrer-

Methode (siehe Tabelle 25) im Bereich zwischen 0,9 -11,1 nm und somit im bzw. nahe dem einstelligen nm-Bereich. Die Werte für die hexagonale WC-Phase bei Versuch WC5 und die metallische W-Phase bei Versuch WC18 stellen Ausreißer dar, da hier die Abweichungen wesentlich höher sind als bei den anderen Werten. Der Grund für diese Abweichungen bzw. die Unbestimmbarkeit der anderen Phasen sind Überlagerungen der Reflexe.

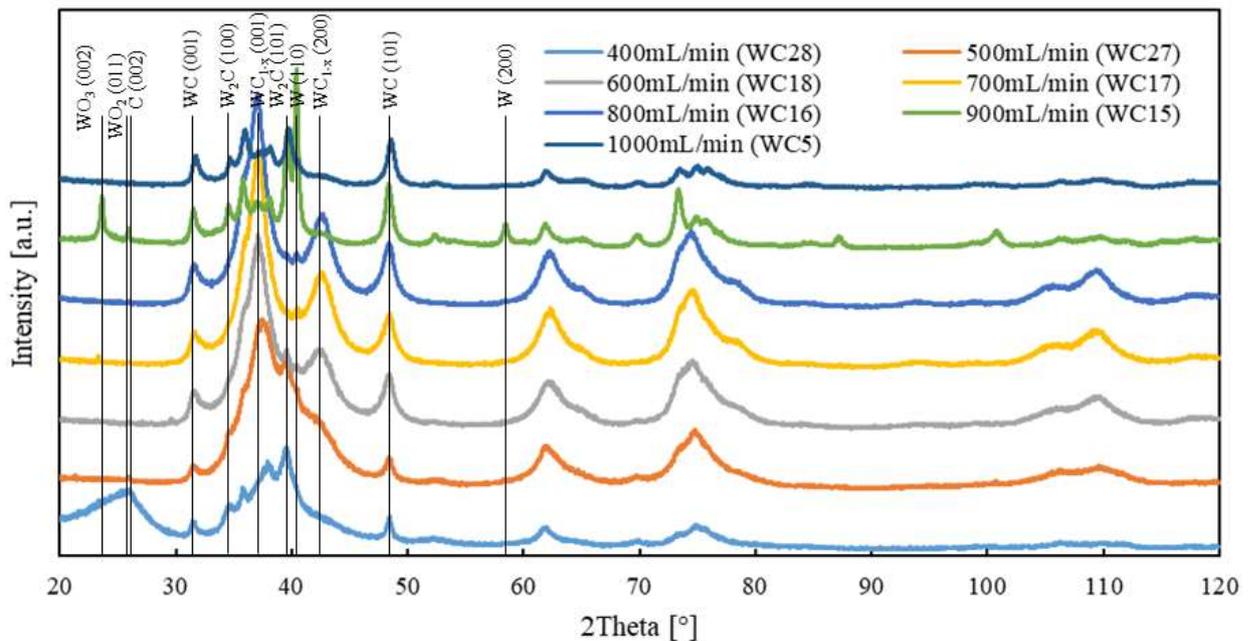


Abbildung 46: Vergleich der XRD-Diffraktogramme der H<sub>2</sub>-Durchfluss-Variation (400-1000 mL/min, WC-Versuchsreihe 4)

Tabelle 24: Ergebnisse der Rietveld-Analysen der H<sub>2</sub>-Durchfluss-Variation (400-1000 mL/min, WC-Versuchsreihe 4)

Versuch	H <sub>2</sub> -Durchfluss [mL/min]	hex-WC-Anteil [%]	cub-WC-Anteil [%]	W <sub>2</sub> C-Anteil [%]	W-Anteil [%]	WO <sub>2</sub> -Anteil [%]	WO <sub>3</sub> -Anteil [%]	C-Anteil [%]
WC28	400	0,8	-	13,0	-	-	-	86,1
WC27	500	6,0	42,5	51,1	0,3	-	-	-
WC18	600	17,6	49,2	32,8	0,4	-	-	-
WC17	700	17,9	55,6	26,0	0,5	-	-	-
WC16	800	20,8	49,5	29,4	0,3	-	-	-
WC15	900	29,4	21,3	28,6	17,2	1,0	2,5	-
WC5	1000	35,8	33,0	29,2	2,0	-	-	-

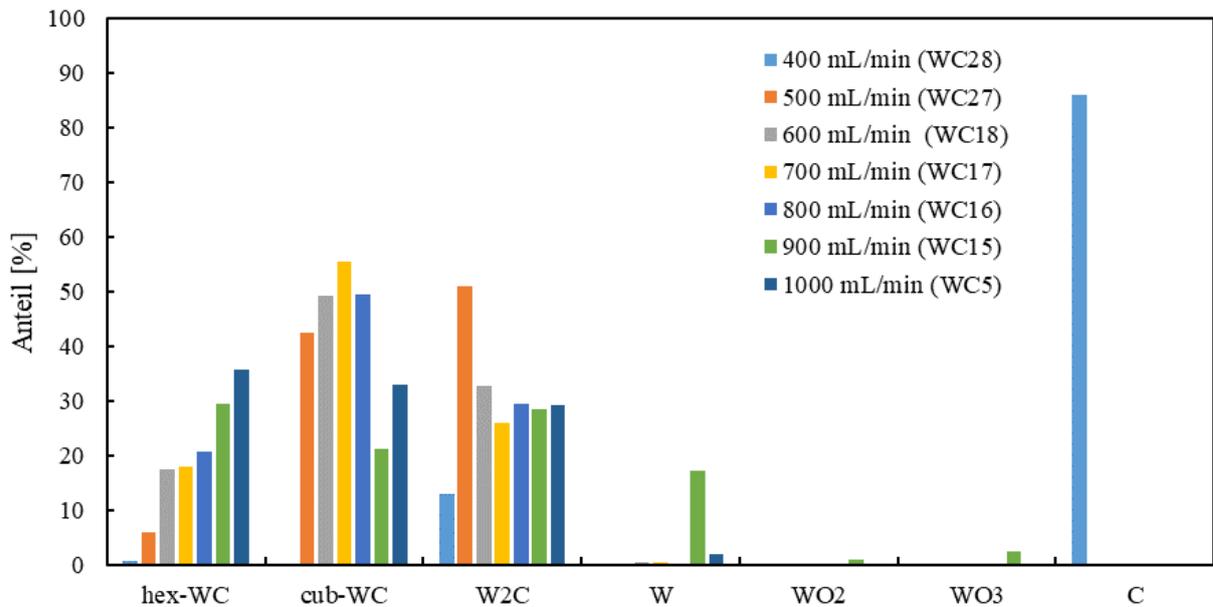


Abbildung 47: Vergleich der Anteile (nach der Rietveld-Analyse) der verschiedenen Phasen in den Pulvern der H<sub>2</sub>-Durchfluss-Variation (400-1000 mL/min, WC-Versuchsreihe 4)

Tabelle 25: Kristallitgrößen der einzelnen Phasen ausgewählter Versuche der H<sub>2</sub>-Durchfluss-Variation (400-1000 mL/min, WC-Versuchsreihe 4) nach der Scherrer-Methode

Versuch (H <sub>2</sub> -Durchfluss)	hex-WC- Kristallitgröße [nm]	cub-WC- Kristallitgröße [nm]	W <sub>2</sub> C- Kristallitgröße [nm]	W- Kristallitgröße [nm]	WO <sub>3</sub> - Kristallitgröße [nm]
WC18 (600 mL/min)	8,0 ± 0,2	7,4 ± 0,2	1,7 ± 0,1	20,9 ± 43,0	-
WC17 (700 mL/min)	6,6 ± 0,1	7,2 ± 0,2	1,4 ± 0,1	n. a.	-
WC16 (800 mL/min)	n. a.	11,1 ± 0,3	0,9 ± 0,1	n. a.	-
WC5 (1000 mL/min)	93,1 ± 17,4	3,6 ± 0,2	9,3 ± 0,2	n. a.	-

#### **4.1.6.3 TEM-Aufnahmen der WC-Versuchsreihe 4**

Abbildung 48 zeigt TEM-Aufnahmen und das Elektronenbeugungsbild der Probe WC17, welche bei einem H<sub>2</sub>-Durchfluss von 700 mL/min hergestellt wurde. Die dunklen Bereiche entstehen durch agglomerierte Körner, welche nicht durchstrahlt werden. Die Körner sind leicht oval und weisen eine Korngröße im Bereich von ca. 3 – 7 nm auf. Umgeben sind die Körner von einer dünnen, hell erscheinenden Schicht.

Das Elektronenbeugungsmuster (siehe Abbildung 48 f) stimmt mit dem Beugungsmuster von WC<sub>1-x</sub> überein. Die leicht verbreiterten Ringe stellen ein Indiz für einen amorphen Anteil dar.

#### **4.1.6.4 RAMAN-Spektroskopie der WC-Versuchsreihe 4**

An drei verschiedenen Stellen der Probe WC17, welche bei einem H<sub>2</sub>-Durchfluss von 700 mL/min hergestellt wurde, wurden je ein RAMAN-Spektrum gemessen (siehe Abbildung 49). Dabei sind bis 820 cm<sup>-1</sup> die Banden aus der WC-Struktur sichtbar. Die Banden bei ca. 1360 cm<sup>-1</sup> und 1610 cm<sup>-1</sup> entsprechen der D- und G-Bande des Kohlenstoffs. Diese Banden sind annähernd gleich intensiv und verbreitert, wodurch dies der Struktur von mikrokristallinem Graphit (nach [55]) bzw. der Struktur von Aktivkohle (nach [56]) entspricht.

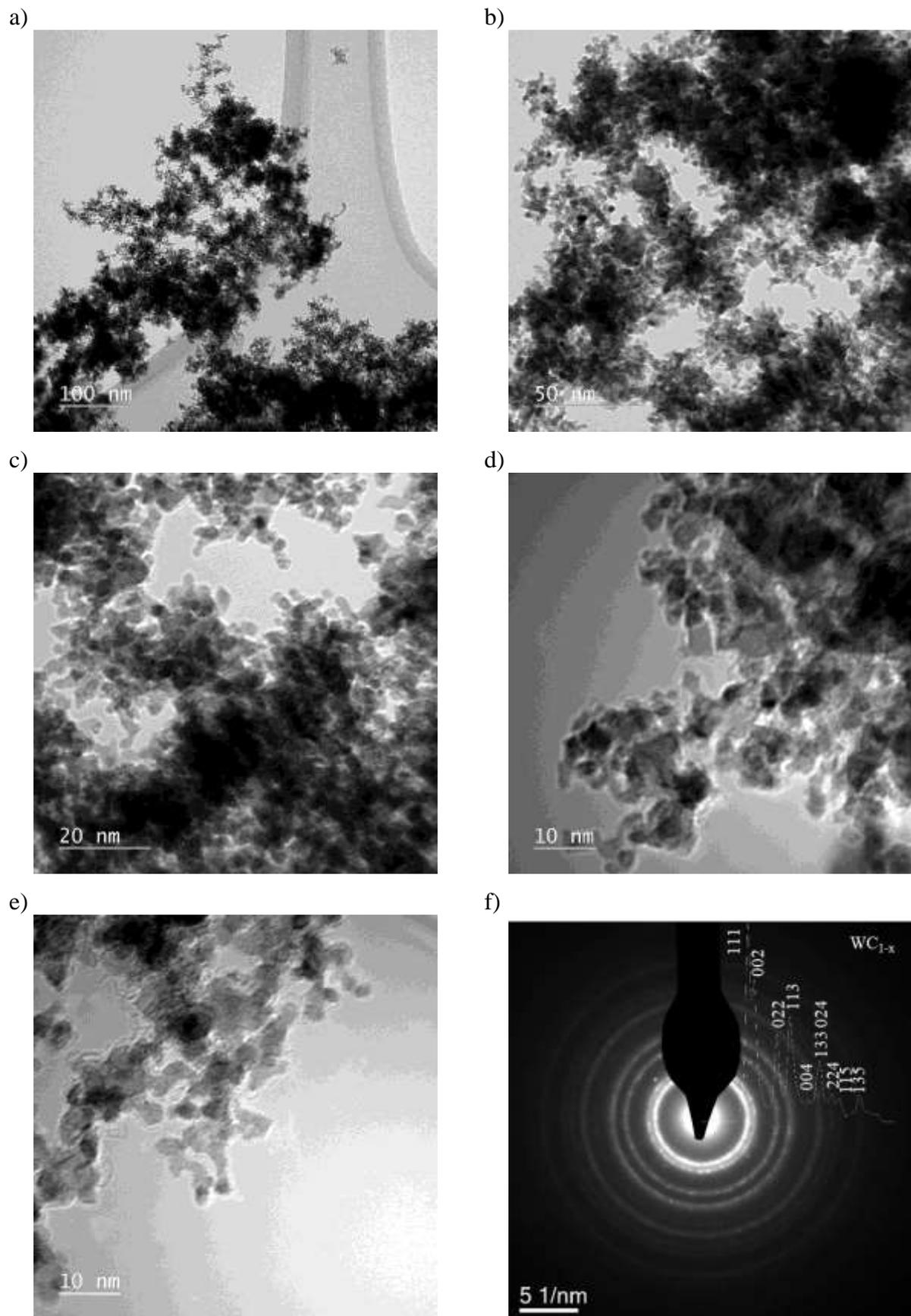


Abbildung 48: Probe WC 17 (700 mL/min H<sub>2</sub>-Durchfluss):  
(a-e) TEM-Aufnahmen und (f) Elektronenbeugungsbild mehrerer Agglomerate

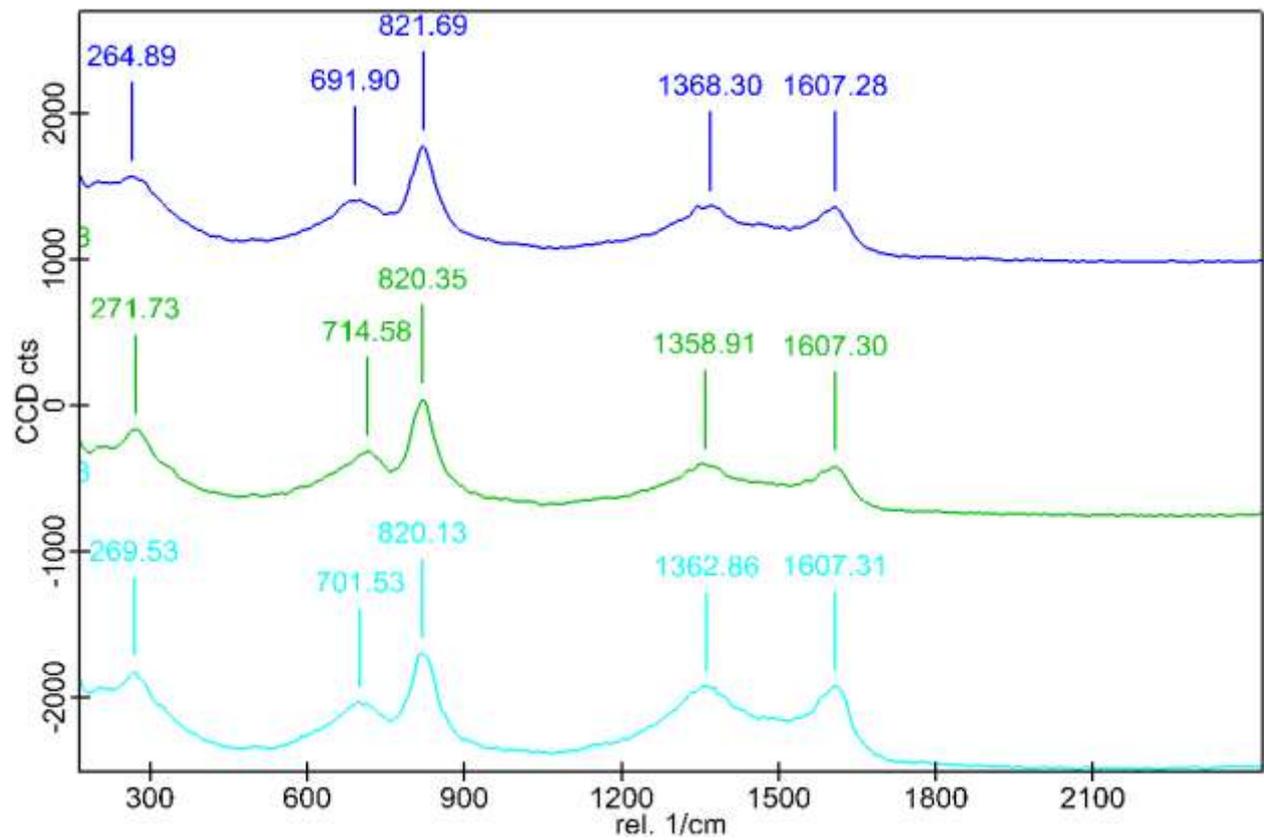


Abbildung 49: RAMAN-Spektren der Probe WC 17 (700 mL/min  $\text{H}_2$ -Durchfluss)

#### 4.1.7 Ergebnisse der WC-Versuchsreihe 5: Variation der Ofentemperatur

##### 4.1.7.1 Versuchparameter, $WO_3$ -Verdampfung und Ausbeute an WC-Pulver (WC-Reihe 5)

In der WC-Versuchsreihe 5 wurde die Ofentemperatur zwischen 1000 °C und 1125 °C variiert. Die Einstellung der anderen Versuchparameter kann Tabelle 26 entnommen werden. Die Versuchsreihe besteht aus vier Teilversuchen, welche mit den entsprechenden Ofentemperaturen und der jeweiligen Masse an abgedampftem  $WO_3$  und gewonnenem WC-Pulver, in Tabelle 27 zusammengefasst sind. Abbildung 50 stellt diese Massen gegen die Ofentemperatur grafisch dar. Mit steigender Ofentemperatur steigt die Masse an abgedampftem  $WO_3$ . Dies liegt an der zunehmenden Verschiebung der CVT-Reaktion (siehe Formel 2) auf die Seite des  $WO_2(OH)_2$  mit zunehmender Temperatur. Dies resultiert in einer stärkeren Hydroxid-Bildung und somit in einem höheren Transport. Durch den steigenden Transport nimmt mit zunehmender Ofentemperatur beim Prozess auch die Ausbeute an WC-Pulver zu. Beispielsweise bewirkt eine Erhöhung von 1100 °C auf 1125 °C eine Erhöhung der Pulverausbeute von 0,04 g auf 0,13 g.

Tabelle 26: Fixierte Parameter der Ofentemperaturvariation (WC-Versuchsreihe 5)

Wasserbadtemperatur [°C]	45
Ar-Durchfluss [mL/min]	1000
H <sub>2</sub> -Durchfluss [mL/min]	1000
CH <sub>4</sub> -Durchfluss [mL/min]	300
Versuchsdauer [h]	2
W-Plättchen	mit

Tabelle 27: Zusammenfassung der Teilversuche (WC-Versuchsreihe 5) der variierten Ofentemperatur (1000-1125 °C), mit der Masse an abgedampften  $WO_3$  und der gewonnenen Masse an WC-Pulver

Versuch	Ofentemperatur [°C]	abgedampftes $WO_3$ [g]	Ausbeute WC Pulver [g]
WC20	1000	0,08	< 0,01
WC19	1050	0,13	0,02
WC5	1100	0,24	0,04
WC21	1125	0,34	0,13

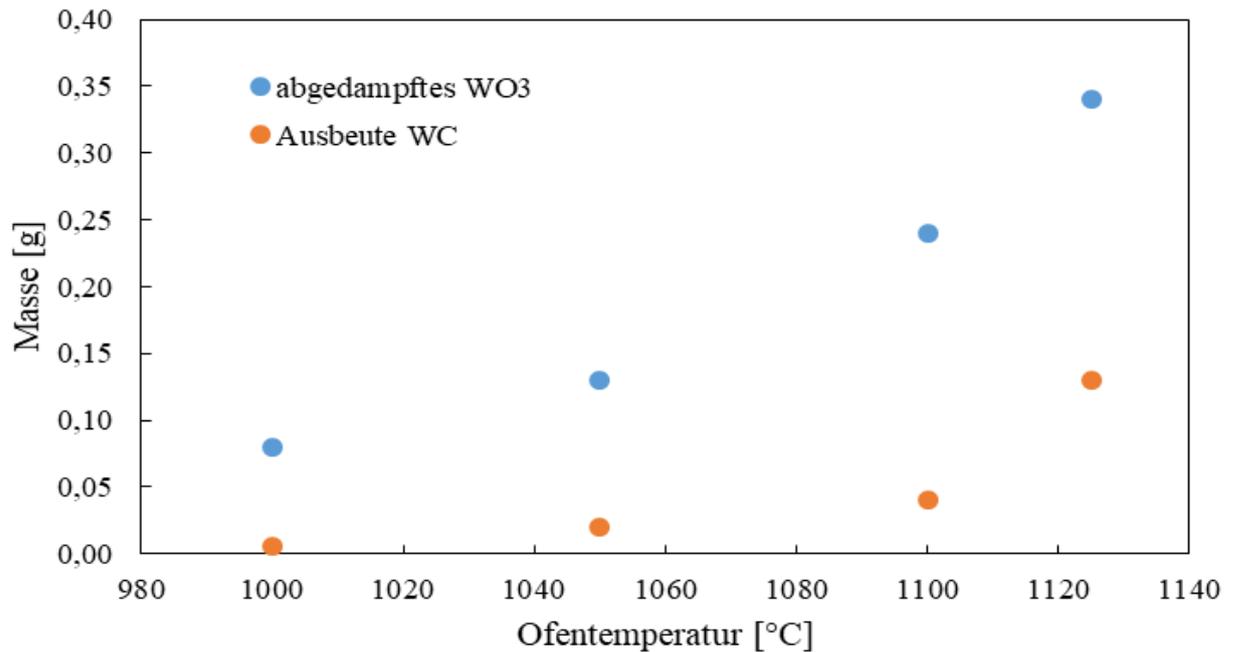


Abbildung 50: Massen an abgedampftem WO<sub>3</sub> und Ausbeute an WC-Pulver in Abhängigkeit der Ofentemperatur (1000-1125 °C)

#### 4.1.7.2 XRD-Analyse der WC-Versuchsreihe 5

In Abbildung 51 sind die Diffraktogramme der einzelnen Versuche der Ofentemperaturvariation geordnet nach steigender Temperatur dargestellt. Die genauen Diffraktogramme der einzelnen Versuche sind im Anhang unter 8.1 zu finden. Bis 1050 °C sind einzig die Reflexe der Oxidphasen und von metallischem W zu erkennen. Carbidgephasen sind nicht enthalten. Bei 1100 °C sind keine oxydischen Reste, jedoch neben kubischem WC<sub>1-x</sub> und hexagonalem WC sind auch die Reflexe von W<sub>2</sub>C und W zu finden. Bei 1125 °C sind nur die Reflexe von kubischem WC<sub>1-x</sub> und hexagonalem WC sichtbar, wodurch hier eine quasi vollständige Carburierung angenommen werden kann.

In Tabelle 28 sind die Ergebnisse der Berechnung der einzelnen Phasenanteile aller Teilversuche der Ofentemperaturvariation nach der Rietveld-Analyse zusammengefasst (Abbildung 52). Bis 1050 °C zeigt sich ein oxydischer Anteil von ca. 90 %, wobei durch die Erhöhung von 1000 °C auf 1050 °C der Anteil an W zumindest um 5 % steigt. Bei 1100 °C liegen die Anteile der Carbidgephasen WC, WC<sub>1-x</sub> und W<sub>2</sub>C alle bei ca. 30 % und sind daher in etwa zu gleichen Teilen enthalten. Hexagonales WC ist dabei am stärksten vertreten. Als Nebenphase tritt mit einem Anteil von 2 % metallisches W auf. Bei 1125 °C bildet kubisches WC<sub>1-x</sub> mit einem Anteil von 85,4 % die Hauptphase. Als Nebenphase liegt einzig hexagonales WC vor.

Durch die Scherrer-Methode konnten die Kristallitgrößen der einzelnen Phasen für die Versuche bei 1100 °C und 1125 °C (siehe Tabelle 29) abgeschätzt werden. Es zeigt sich, dass sich die

Kristallitgrößen von  $W_2C$  und  $WC_{1-x}$  im Bereich von 1 - 12 nm bewegen. Für das hexagonale WC im Versuch WC5 (1100 °C Ofentemperatur) wurde eine Kristallitgröße von 93,1 nm errechnet. Diese ist deutlich größer als die Werte der Subcarbide. Jedoch sind die Werte durch Reflexüberschneidungen ungenau. Für das hexagonale WC bei 1125 °C bzw. das metallische W bei 1100 °C konnten aufgrund der Überschneidungen keine plausiblen Werte errechnet werden.

#### 4.1.7.3 TEM-Aufnahmen der WC-Versuchsreihe 5

Abbildung 53 fasst die TEM-Aufnahmen und das Elektronenbeugungsbild der bei 1125 °C hergestellten Probe (WC21) zusammen. Das Pulver besteht aus agglomerierten Körnern mit einer Korngröße von ca. 5 nm. Die Netzebenenabstände in den dunkleren Bereichen (siehe Abbildung 53 c) liegen bei 2,83 Å, 2,47 -2,50 Å und 1,91 Å. Diese Werte entsprechen näherungsweise den {001}, {100} bzw. {101} Abständen des hexagonalen WC [58]. In den helleren Bereichen (siehe Abbildung 53 d & e) werden Netzebenenabstände von 2,1 – 2,2 Å gemessen, welche dem {200} Abstand von  $WC_{1-x}$  nahekommen [24].

In Abbildung 53 f ist das Elektronenbeugungsbild aufgenommen über einem Bereich mit einem Durchmesser von 100 nm dargestellt. Das Elektronenbeugungsmuster entspricht dem Beugungsmuster von kubischem  $WC_{1-x}$ . Die leicht verbreiterten Ringe könnten durch einen amorphen Anteil zustande kommen.

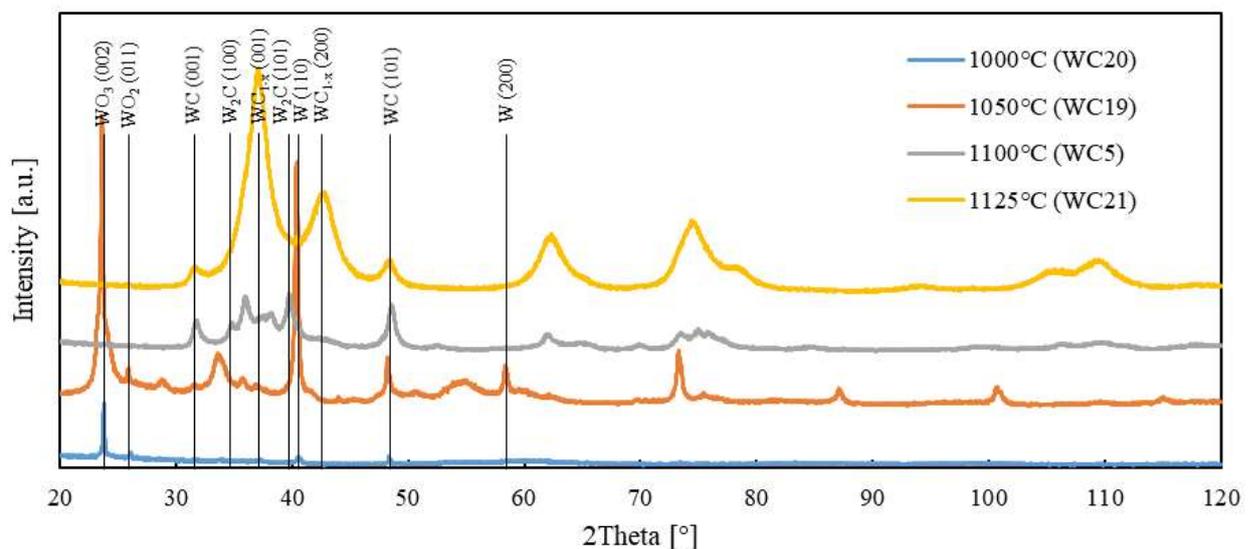


Abbildung 51: Vergleich der XRD-Diffraktogramme der Ofentemperaturvariation (1000-1125 °C, WC-Versuchsreihe 5)

Tabelle 28: Ergebnisse der Rietveld-Analysen der Ofentemperaturvariation (1000-1125 °C, WC-Versuchsreihe 5)

Versuch	Ofen- temperatur [°C]	hex-WC- Anteil [%]	cub-WC- Anteil [%]	W <sub>2</sub> C- Anteil [%]	W- Anteil [%]	WO <sub>2</sub> - Anteil [%]	WO <sub>3</sub> - Anteil [%]
WC20	1000	-	-	-	7,0	47,9	45,2
WC19	1050	-	-	-	12,3	30,0	57,7
WC5	1100	35,8	33,0	29,2	2,0	-	-
WC21	1125	14,6	85,4	-	-	-	-

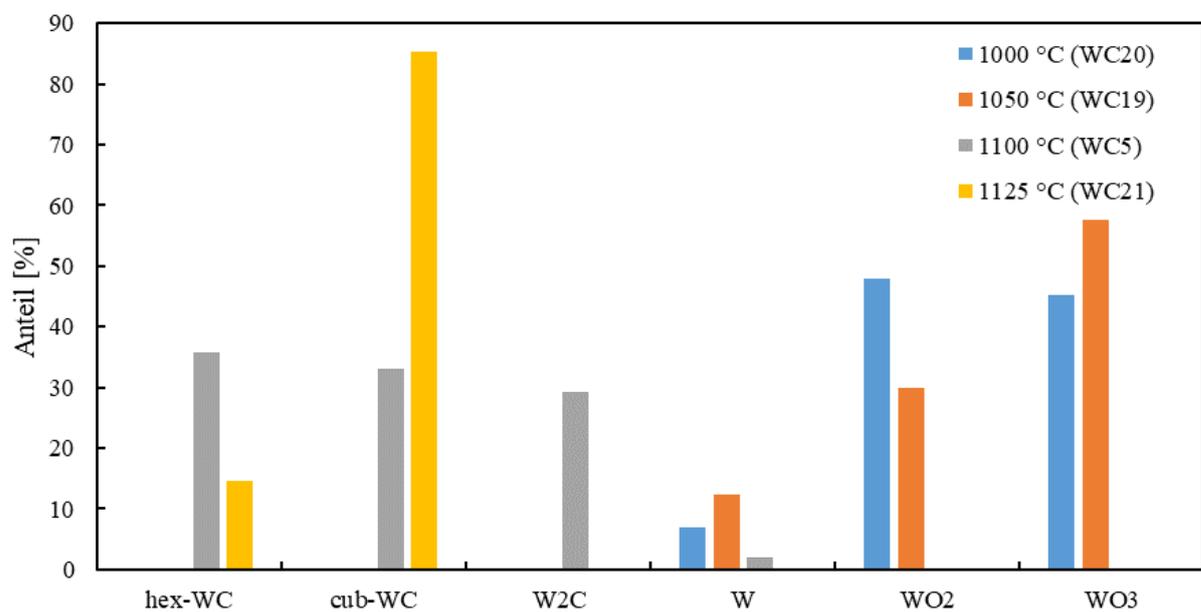


Abbildung 52: Vergleich der Anteile (nach der Rietveld-Analyse) der verschiedenen Phasen in den Pulvern der Ofentemperaturvariation (1000-1125 °C, WC-Versuchsreihe 5)

Tabelle 29: Kristallitgrößen der einzelnen Phasen ausgewählter Versuche der Ofentemperaturvariation (1000-1125 °C, WC-Versuchsreihe 5) nach der Scherrer-Methode

Versuch (Ofentemperatur)	hex-WC- Kristallitgröße [nm]	cub-WC- Kristallitgröße [nm]	W <sub>2</sub> C- Kristallitgröße [nm]	W- Kristallitgröße [nm]
WC5 (1100 °C)	93,1 ± 17,4	3,6 ± 0,2	9,3 ± 0,2	n. a.
WC21 (1125 °C)	n. a.	11,2 ± 0,3	1,4 ± 0,1	-

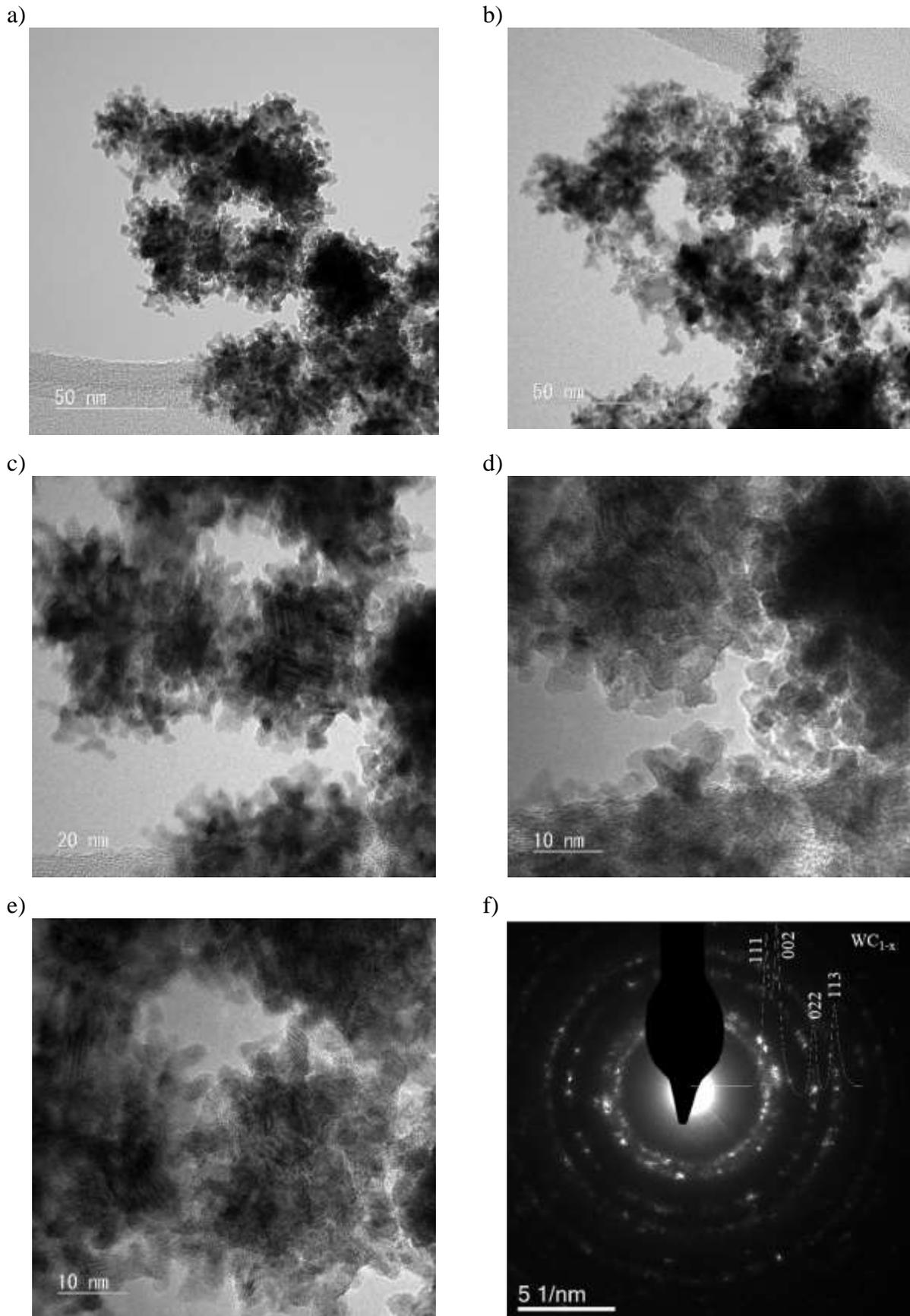


Abbildung 53: Probe WC<sub>21</sub> (1125 °C Ofentemperatur):  
(a-e) TEM-Aufnahmen und (f) Elektronenbeugungsbild mehrerer Agglomerate

#### 4.1.8 Ergebnisse der WC-Versuchsreihe 6: Variation der Versuchsdauer

##### 4.1.8.1 Versuchparameter, $WO_3$ -Verdampfung und Ausbeute an WC-Pulver (WC-Reihe 6)

Bei WC-Versuchsreihe 6 wurde die Versuchsdauer zwischen 1 h und 3 h variiert. Die anderen Parameter wurden nach Tabelle 30 beibehalten. Die fünf Teilversuche mit den jeweiligen Versuchsdauern, der Masse an abgedampften  $WO_3$ -Pulver und gewonnenem WC-Pulver sind in Tabelle 31 dargestellt. Diese beiden Massen sind in Abbildung 54 gegen die Versuchsdauer aufgetragen. Es zeigt sich bei beiden Datenreihen eine stetige Zunahme der Masse mit der Versuchsdauer. Beide Datenreihen wurden jeweils durch eine lineare Regression angenähert. Dadurch ergibt sich eine Abdampftrate von 0,118 g/h und eine Abscheidungsrate des Produkts von 0,048 g/h.

Tabelle 30: Fixierte Parameter der Versuchsdauervariation (WC-Versuchsreihe 6)

Ofentemperatur [°C]	1100
Wasserbadtemperatur [°C]	45
Ar-Durchfluss [mL/min]	1000
H <sub>2</sub> -Durchfluss [mL/min]	1000
CH <sub>4</sub> -Durchfluss [mL/min]	300
W-Plättchen	mit

Tabelle 31: Zusammenfassung der Teilversuche (WC-Versuchsreihe 6) der variierten Versuchsdauer (1-3 h), mit der Masse an abgedampften  $WO_3$  und der gewonnenen Masse an WC-Pulver

Versuch	Versuchsdauer [h]	abgedampftes $WO_3$ [g]	Ausbeute WC Pulver [g]
WC24	1	0,14	0,02
WC25	1,5	0,18	0,03
WC5	2	0,24	0,04
WC23	2,5	0,31	0,09
WC22	3	0,37	0,11

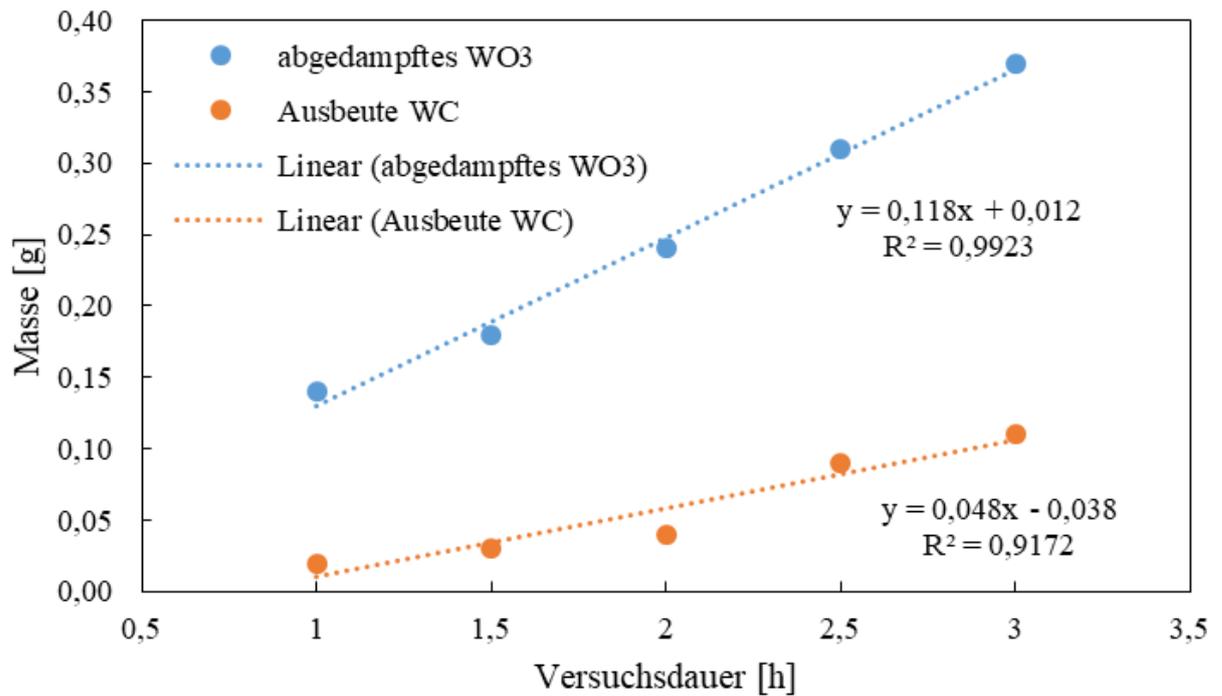


Abbildung 54: Massen an abgedampftem  $\text{WO}_3$  und Ausbeute an WC-Pulver in Abhängigkeit der Versuchsdauer und lineare Regressionen der jeweiligen Datenreihen (1-3 h)

#### 4.1.8.2 XRD-Analyse der WC-Versuchsreihe 6

Der Vergleich der Diffraktogramme der Pulver geordnet nach zunehmender Versuchsdauer (siehe Abbildung 55) zeigt, dass alle Diffraktogramme sehr ähnlich wirken. Es sind die Reflexe von metallischem W, sowie der drei Carbidphasen WC,  $WC_{1-x}$  und  $W_2C$  bei allen Pulvern zu erkennen. Die genauen Diffraktogramme aller Teilversuche sind im Anhang unter 8.1 zu finden. Die Rietveld-Analysen der einzelnen Versuche (siehe Tabelle 32) zeigen, dass sich eine Zusammensetzung von ca. 35 % hexagonalem WC, ca. 30 % kubischem  $WC_{1-x}$ , ca. 27 %  $W_2C$  und ca. 8 % metallischem W für alle Pulver der WC-Versuchsreihe 6 ergibt. Die Anteile der einzelnen Phasen bei den verschiedenen Teilversuchen sind in Abbildung 56 grafisch dargestellt. Dabei zeigt sich tendenziell bei höheren Versuchsdauern ein leichter Anstieg der Anteile der beiden höheren Carbide WC und  $WC_{1-x}$  gegenüber  $W_2C$  und W. Dieser Anstieg ist vor allem bei den Versuchen zwischen 1 h und 2 h zu sehen. Ab 2 h pendelt sich der Gesamtgehalt an WC und  $WC_{1-x}$  auf ca. 70 % ein.

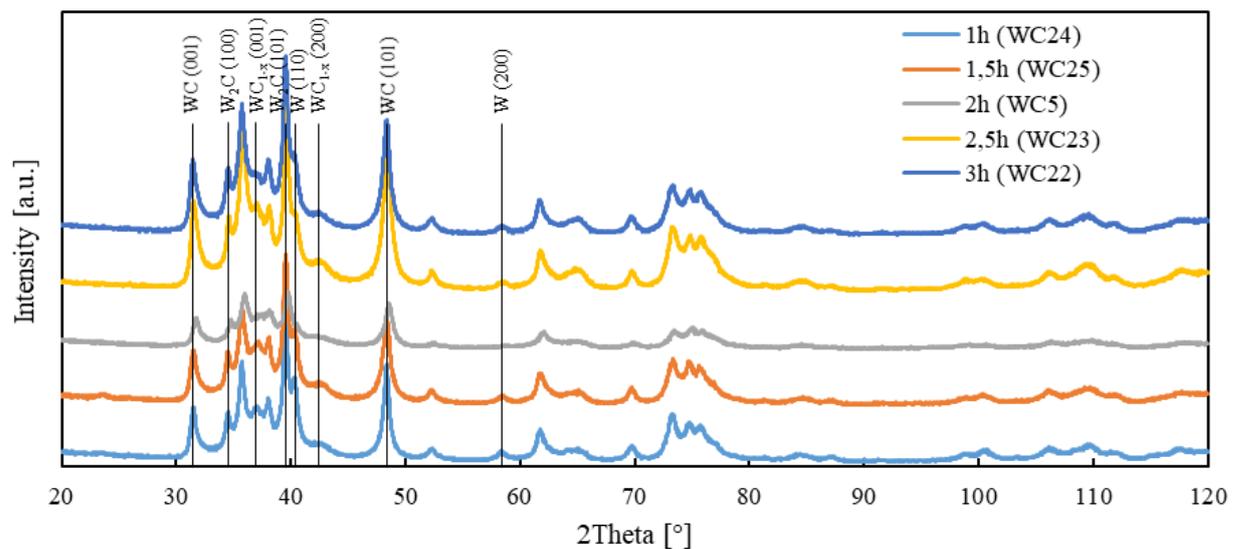


Abbildung 55: Vergleich der XRD-Diffraktogramme der Versuchsdauervariation (1-3 h, WC-Versuchsreihe 6)

Tabelle 32: Ergebnisse der Rietveld-Analysen der Versuchsdauervariation (1-3 h, WC-Versuchsreihe 6)

Versuch	Versuchsdauer [h]	hex-WC- Anteil [%]	cub-WC- Anteil [%]	W <sub>2</sub> C- Anteil [%]	W-Anteil [%]
WC24	1	34,3	25,4	29,6	10,8
WC25	1,5	36,5	27,8	26,8	8,9
WC5	2	35,8	33	29,2	2
WC23	2,5	42,3	30,8	21	5,9
WC22	3	38,4	29,5	25,1	7

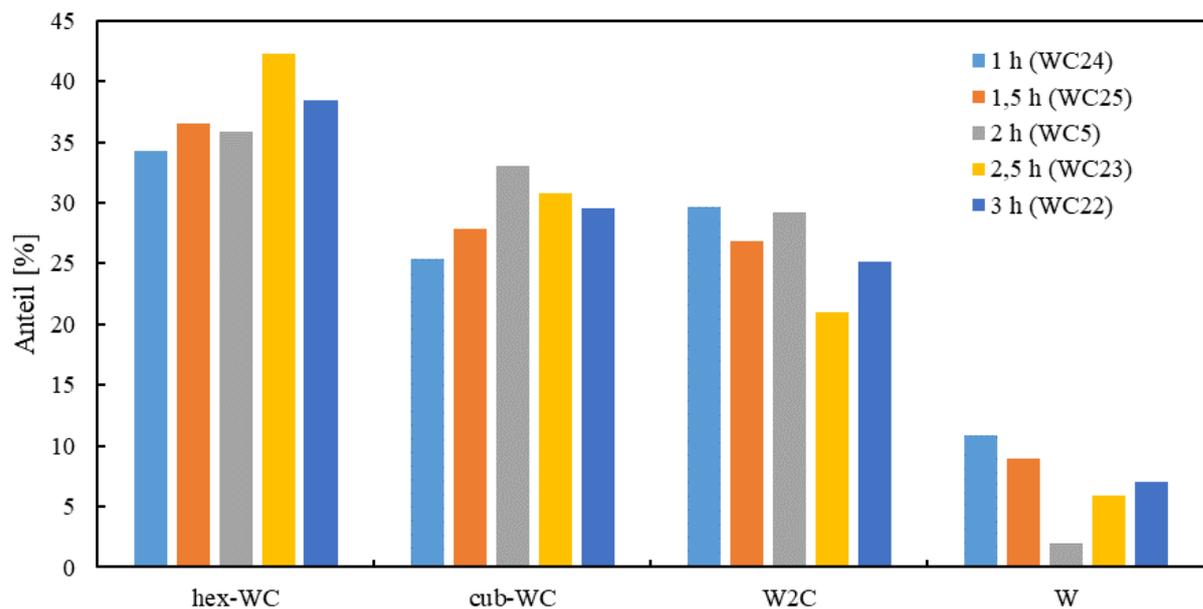


Abbildung 56: Vergleich der Anteile (nach der Rietveld-Analyse) der verschiedenen Phasen in den Pulvern der Versuchsdauervariation (1-3 h, WC-Versuchsreihe 6)

Tabelle 33: Kristallitgrößen der einzelnen Phasen ausgewählter Versuche der Versuchsdauervariation (1-3 h, Versuchsreihe 6) nach der Scherrer-Methode

Versuch (Versuchsdauer)	hex-WC- Kristallitgröße [nm]	cub-WC- Kristallitgröße [nm]	W <sub>2</sub> C- Kristallitgröße [nm]	W- Kristallitgröße [nm]	WO <sub>3</sub> - Kristallitgröße [nm]
WC5 (2 h)	93,1 ± 17,4	3,6 ± 0,2	9,3 ± 0,2	n. a.	-
WC22 (3 h)	n. a.	3,2 ± 0,1	12,2 ± 0,3	n. a.	-

#### 4.1.9 Ergebnisse der WC-Versuchsreihe 7: Einfluss der W-Plättchen als Strömungsbrecher

##### 4.1.9.1 Versuchparameter, $WO_3$ -Verdampfung und Ausbeute an WC-Pulver (WC-Reihe 7)

In der WC-Versuchsreihe 7 wurden zwei Teilversuche mit den in Tabelle 34 angeführten Parametern durchgeführt. Der Versuch wurde dabei einmal mit den W-Plättchen als Strömungsbrecher am Ofenausgang und ein zweites Mal ohne diese Plättchen durchgeführt, um deren Einfluss auf die Abscheidung zu eruieren. Tabelle 35 zeigt dabei die Teilversuche mit oder ohne den W-Plättchen, sowie die jeweilige Masse an abgedampftem  $WO_3$  und gewonnenem WC-Pulver. Diese Werte sind in Abbildung 57 grafisch dargestellt. Es zeigt sich kein Einfluss der Strömungsbrecher auf den Transport, da die abgedampfte Masse an  $WO_3$  konstant bleibt. Durch den Einsatz der W-Plättchen kann jedoch eine Erhöhung der Ausbeute an Pulver erzielt werden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass durch die W-Plättchen der Gasstrom am Ausströmen gehindert wird und so längere Verweilzeiten im Ofenbereich erreicht werden. Zusätzlich bewirken die Strömungsbrecher eine bessere Durchmischung der Gase.

Tabelle 34: Fixierte Parameter der Variation des Einsatzes von Strömungsbrechern (WC-Versuchsreihe 7)

Ofentemperatur [°C]	1100
Wasserbadtemperatur [°C]	45
Ar-Durchfluss [mL/min]	1000
H <sub>2</sub> -Durchfluss [mL/min]	1000
CH <sub>4</sub> -Durchfluss [mL/min]	300
Versuchsdauer [h]	2

Tabelle 35: Zusammenfassung der Teilversuche (WC-Versuchsreihe 7) der Variation des Einsatzes von Strömungsbrechern (mit/ohne), der Masse an abgedampften  $WO_3$  und der gewonnenen Masse an WC-Pulver

Versuch	W-Plättchen (mit/ohne)	abgedampftes $WO_3$ [g]	Ausbeute WC Pulver [g]
WC26	ohne	0,24	0,03
WC5	mit	0,24	0,04

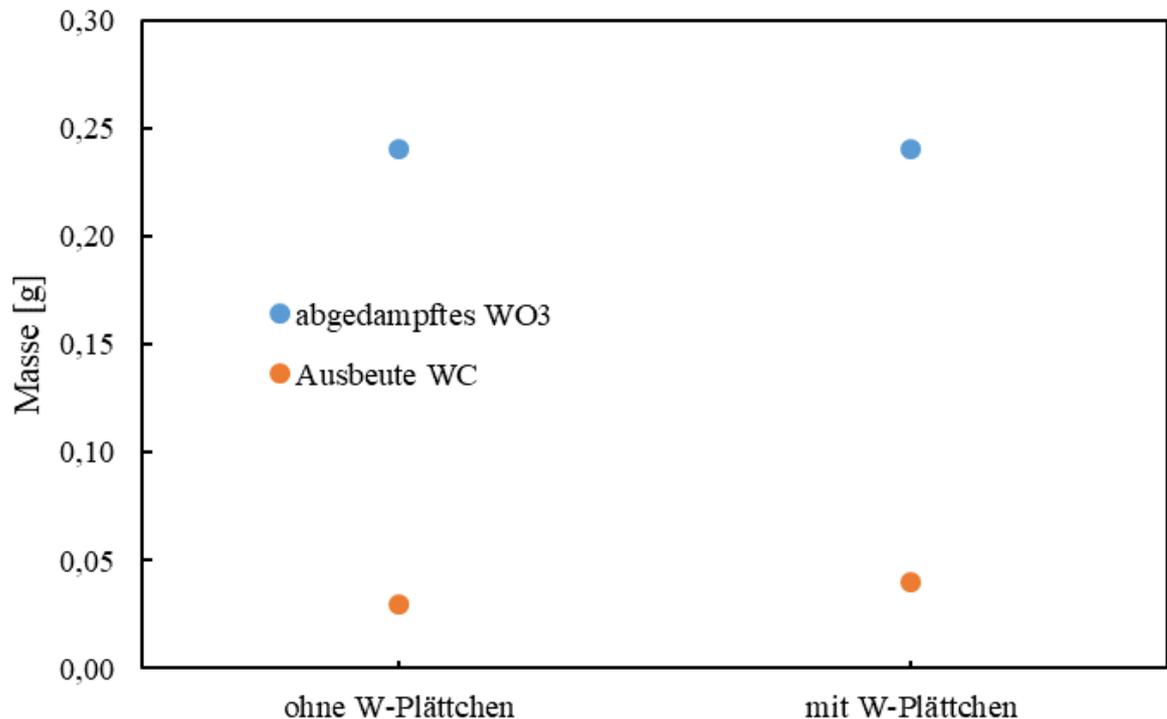


Abbildung 57: Massen an abgedampftem  $\text{WO}_3$  und Ausbeute an WC-Pulver in Abhängigkeit des Einsatzes von Strömungsbrechern (mit/ohne)

#### 4.1.9.2 XRD-Analyse der WC-Versuchsreihe 7

In Abbildung 58 sind die Diffraktogramme der Pulver aus den Versuchen mit und ohne W-Plättchen dargestellt. Die Reflexe der Phasen WC,  $\text{WC}_{1-x}$ ,  $\text{W}_2\text{C}$  und W sind bei beiden Diffraktogrammen zu sehen. Allgemein erscheinen die beiden Diffraktogramme sehr ähnlich.

Durch eine Rietveld-Analyse (siehe Tabelle 36) konnte die Zusammensetzung der hergestellten Pulver berechnet werden. Die dabei errechneten Werte für die einzelnen Phasen sind in Abbildung 59 grafisch dargestellt. Es zeigt sich, dass der Carbidgehalt bei der Verwendung der W-Plättchen etwas höher ist und simultan der W-Anteil geringer ist. Diese vollständigere Carburierung kann aufgrund der besseren Durchmischung der Gase durch die Strömungsbrecher und auch die längere Verweilzeit im ofennahen Bereich und damit bei höheren Temperaturen zustande kommen.

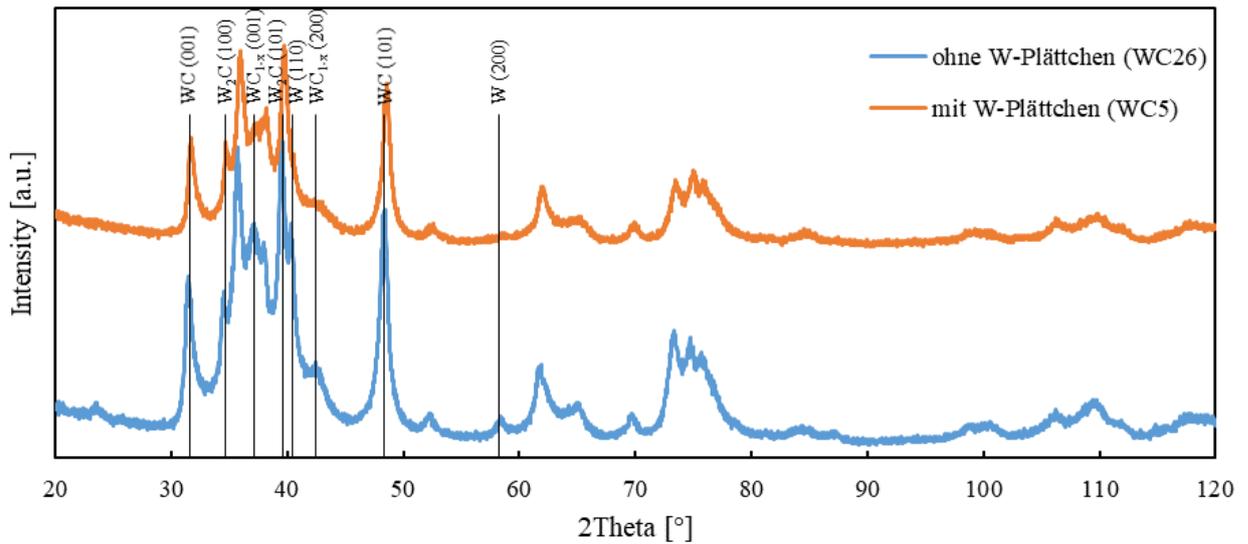


Abbildung 58: Vergleich der XRD-Diffraktogramme der Variation der W-Plättchen (mit/ohne, WC-Versuchsreihe 7)

Tabelle 36: Ergebnisse der Rietveld-Analysen der Variation der W-Plättchen (mit/ohne, WC-Versuchsreihe 7)

Versuch	W-Plättchen	hex-WC-Anteil [%]	cub-WC-Anteil [%]	W <sub>2</sub> C-Anteil [%]	W-Anteil [%]
WC26	ohne	35,9	30,4	25,1	8,7
WC5	mit	35,8	33,0	29,2	2,0

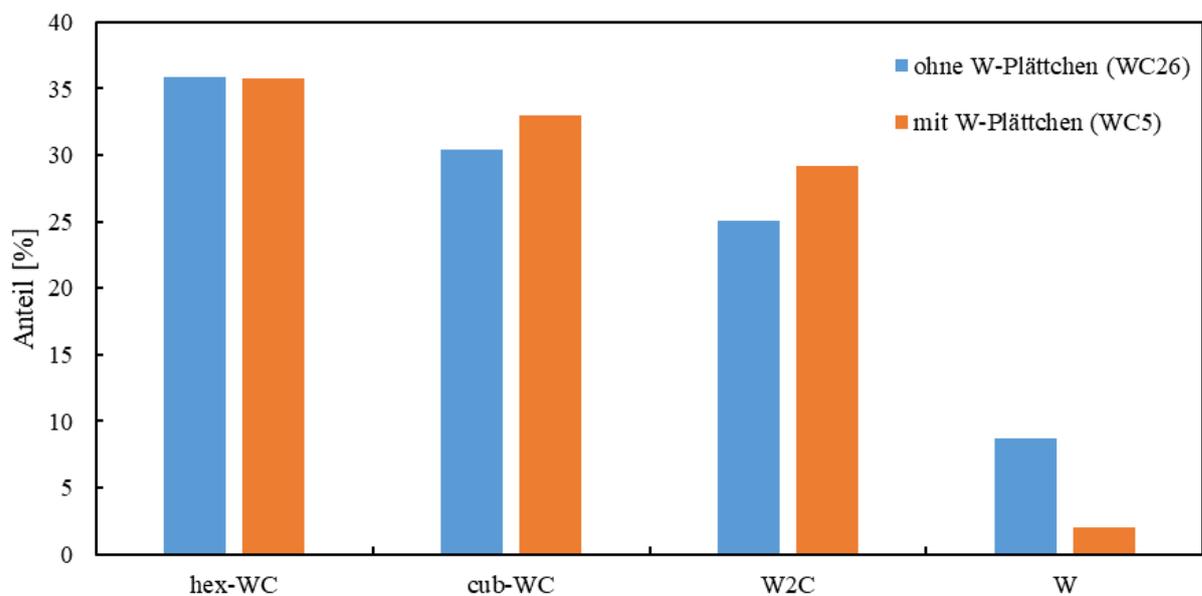


Abbildung 59: Vergleich der Anteile (nach der Rietveld-Analyse) der verschiedenen Phasen in den Pulvern der Variation der W-Plättchen (mit/ohne, WC-Versuchsreihe 7)

## 4.2 Herstellung von WC über einen Gefriertrocknungsschritt

Im folgenden Abschnitt sind die Ergebnisse der Versuche über einen Gefriertrocknungsschritt und die Charakterisierung des AMT-Edukts zusammengefasst.

### 4.2.1 Charakterisierung des AMT-Edukts

#### 4.2.1.1 STA-MS des AMT-Edukts

Zur Bestimmung des Kristallwasseranteils und damit der genau benötigten Einwaage, sowie der Zersetzungstemperatur von AMT wurde das von der Firma H.C. Starck produzierte AMT-Pulver mittels einer simultanen thermischen Analyse (STA) mit nachgeschalteter Massenspektroskopie (MS) analysiert. In Abbildung 60 sind die Ergebnisse dieser Messung zusammengefasst. Die Abgabe von Kristallwasser beginnt bei 120 °C mit der Abgabe von drei Wassermolekülen. Dies entspricht einem Masseverlust von 1,8 %, welcher in der TG-Kurve sichtbar ist. Bei 170 °C, nach Abschluss der Abgabe der ersten drei Wassermoleküle, wird ein weiteres Wassermolekül abgegeben, sodass der gesamte Masseverlust 2,4 % beträgt. Dies ist auch in der MS zu sehen, da hier vor allem die Masse 18 u detektiert wird. Das verwendete AMT-Pulver entspricht daher einem Tetrahydrat.

Die Zersetzung des AMT beginnt mit einem endothermen Schritt bei 280 °C unter der Abgabe von  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . In einer zweiten exothermen Stufe der Zersetzung ab 400 °C wird der restliche Anteil an  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  abgegeben. Die Zersetzung ist bei dieser Heizrate bei 550 °C abgeschlossen. Der Masseverlust bei der gesamten Zersetzung beträgt 5,9 %, welcher der Zersetzung von AMT zu  $\text{WO}_3$  entspricht. Die Masse 17 u entspricht  $\text{NH}_3$  bzw. Fragmenten von  $\text{H}_2\text{O}$ . 18 u entspricht  $\text{H}_2\text{O}$ . Die anderen Massen stellen Fragmente der beiden Verbindungen dar.

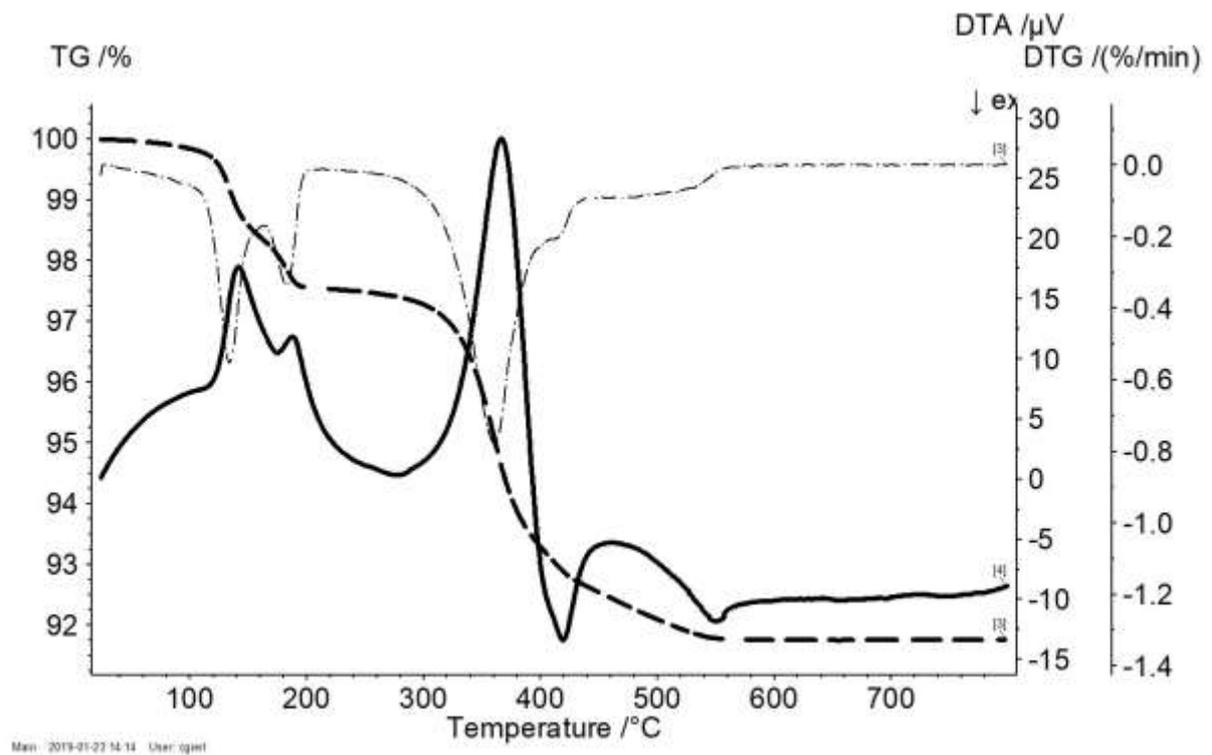
#### 4.2.1.2 XRD-Analyse des AMT-Edukts

In Abbildung 61 a ist das Diffraktogramm des AMT-Pulvers von H.C. Starck zu sehen. Dieses wurde mit dem Diffraktogramm eines AMT Trihydrat verglichen. Die Reflexpositionen sind ähnlich doch stimmen nicht genau überein, weshalb auch dies für ein Tetrahydrat, für welches keine XRD-Karte verfügbar war, spricht.

#### 4.2.1.3 REM-Aufnahmen des AMT-Edukts

Abbildung 61 b und c zeigen REM-Aufnahmen des AMT Pulvers von H.C. Starck. Die Körner besitzen Korngrößen im einstelligen  $\mu\text{m}$ -Bereich und sind teilweise agglomeriert. Morphologisch erscheinen die Körner kantig.

a)



b)

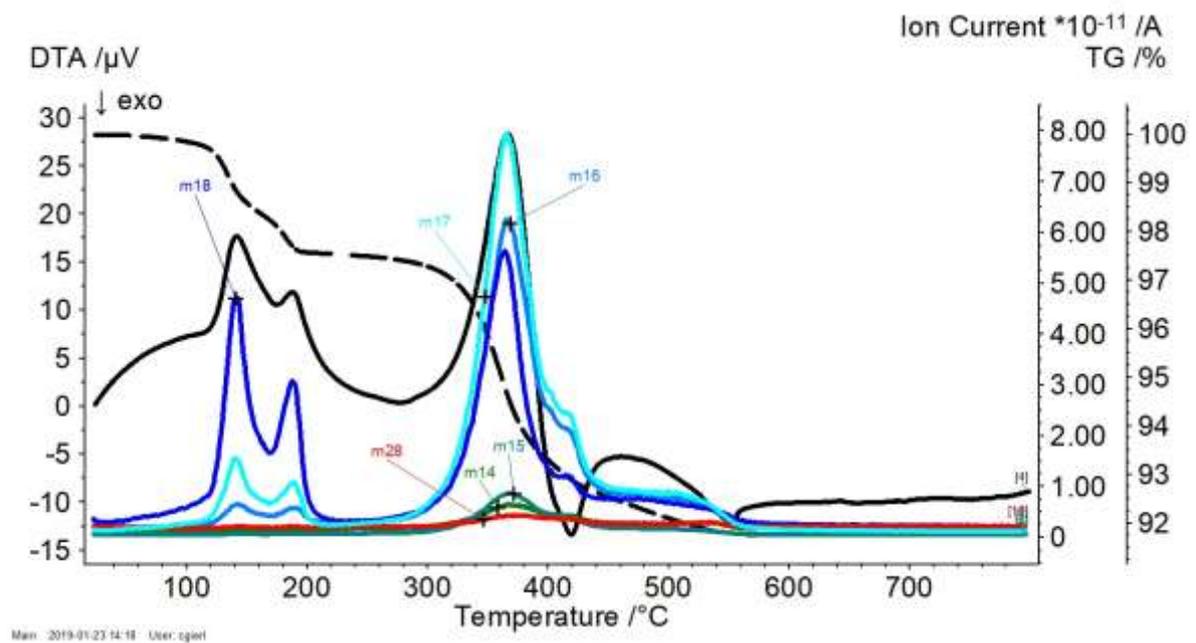
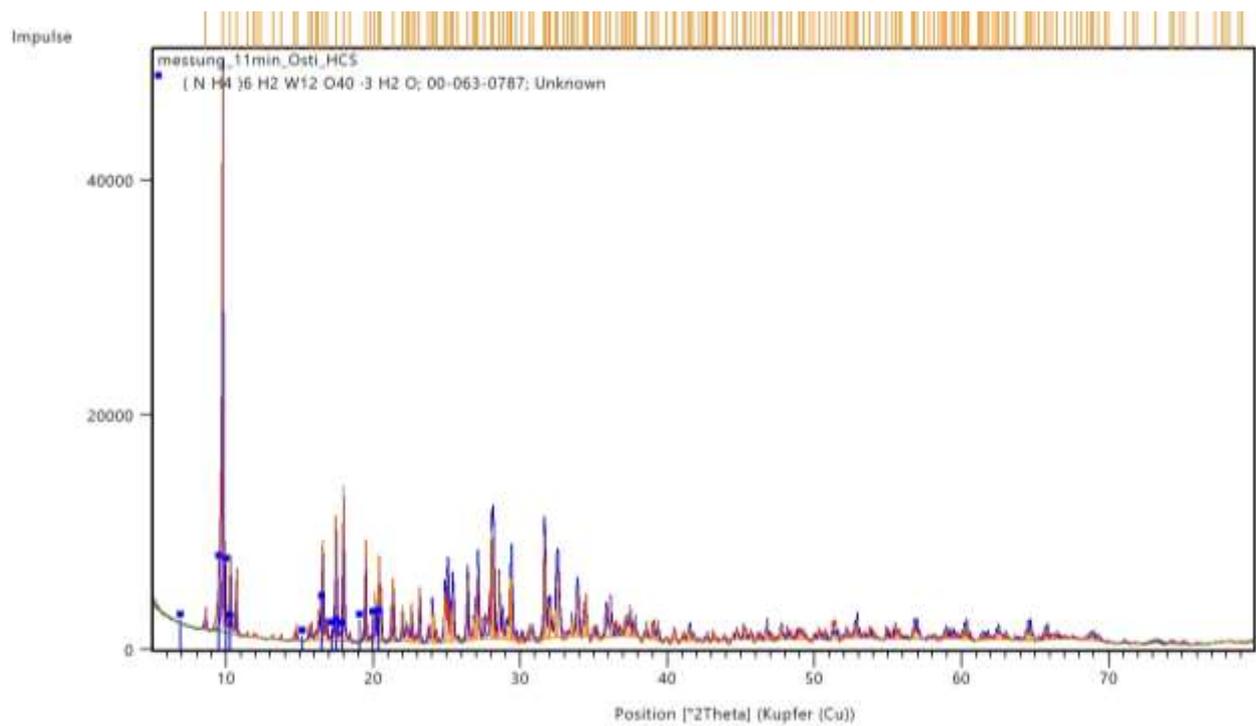
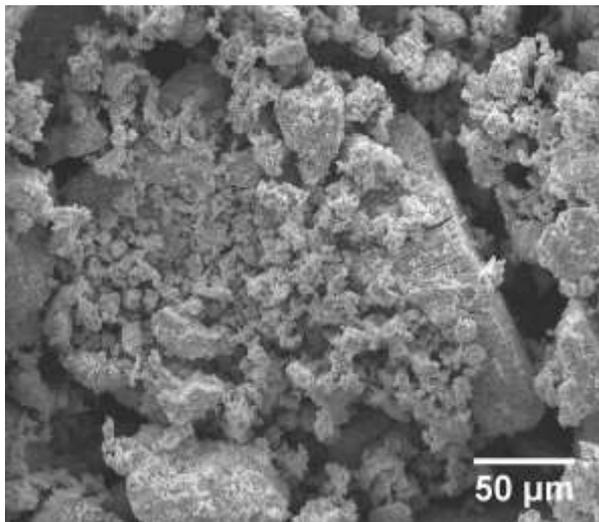


Abbildung 60: AMT-Eduktpulver von H.C.Starck: (a) Ergebnisse der STA-Messung, (b) Ergebnisse der STA-Messung kombiniert mit den Ergebnissen der MS-Analyse

a)



b)



c)

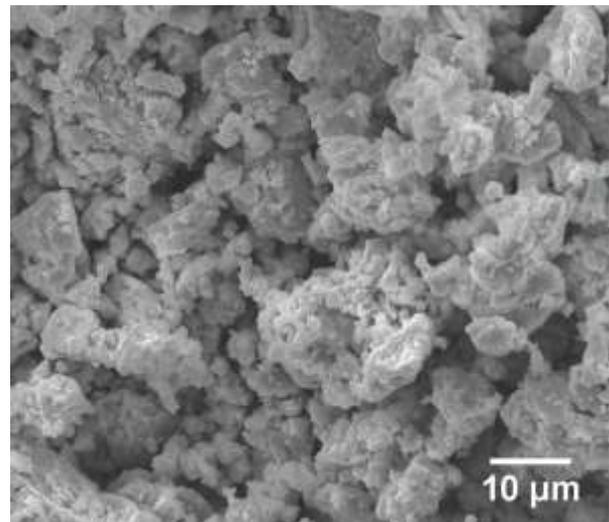


Abbildung 61: AMT-Eduktpulver von H.C.Starck: (a) XRD-Analyse, (b-c) REM-Aufnahmen

## 4.2.2 WC-Pulver aus gefriergetrocknetem AMT-Pulver

### 4.2.2.1 AMT-Pulver nach der Gefriertrocknung

In Abbildung 62 ist das Diffraktogramm des Pulvers, hergestellt aus der 25 m% AMT-Lösung, nach dem Gefriertrocknen dargestellt. Die dabei gemessene Struktur entspricht der Struktur von dehydratisiertem AMT. Aufgrund der verbreiterten bzw. bei größeren Winkeln

zusammenfallenden Reflexe kann auf ein nanokristallines bzw. teilweise amorphes Pulver geschlossen werden.

In Abbildung 63 sind die REM-Aufnahmen der gefriergetrockneten Pulver aus den AMT-Lösungen mit 10 m%, 25 m% bzw. 40 m% AMT-Konzentration dargestellt. Die Pulver enthalten Pseudomorphe zu den in den flüssigen Stickstoff eingesprützten Tropfen. Diese besitzen eine Größe von 10 – 110  $\mu\text{m}$  Durchmesser. Die Oberfläche dieser AMT-Kugeln ist eine lamellenartige Struktur. Diese entsteht durch die Entfernung der Eiskristalle und dem Zurückbleiben des AMT beim Gefrietrocknen. Diese Struktur wird mit zunehmender Konzentration dichter und somit auch formstabiler. Dies ist daran zu erkennen, dass bei niedrigeren Konzentrationen in der Ausgangslösung weniger zerbrochene Kugeln im Pulver gefunden wurden. Die einzelnen Körner, welche in den Lamellenstrukturen agglomeriert sind, weisen eine Größe von 0,1 – 2  $\mu\text{m}$  auf. Die verschiedenen Konzentrationen zeigen hierbei wenig Unterschied.

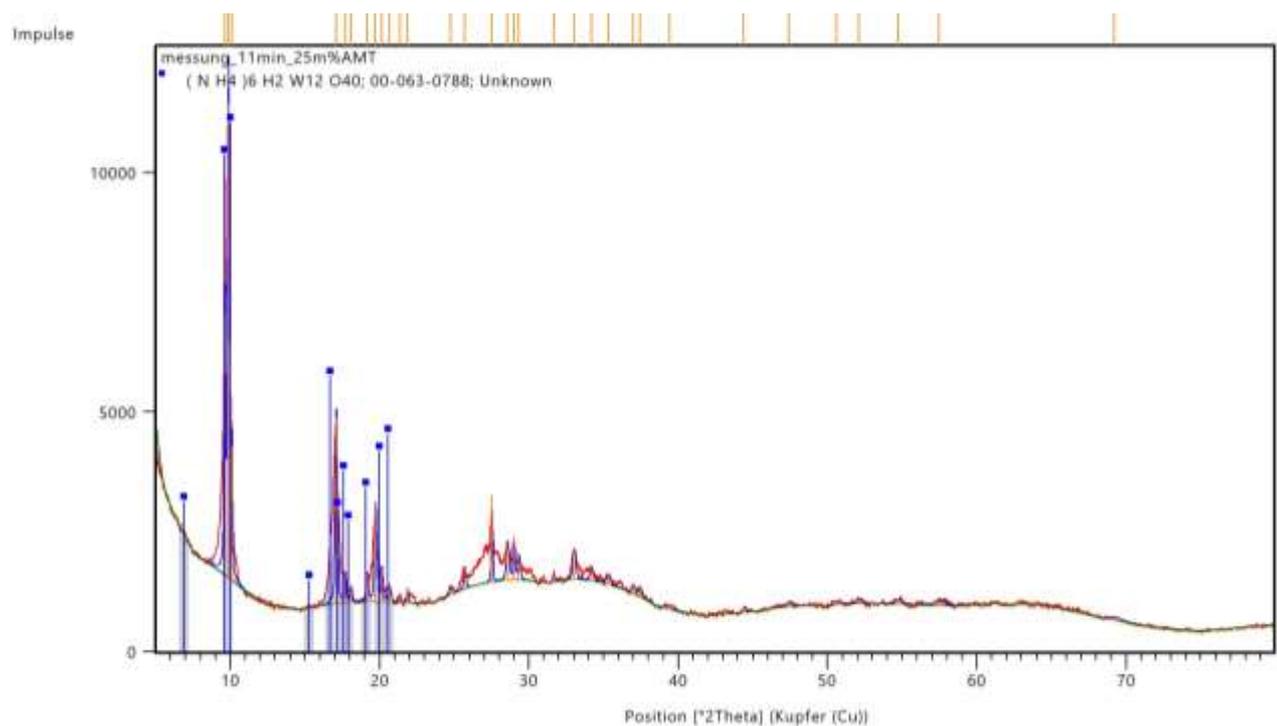
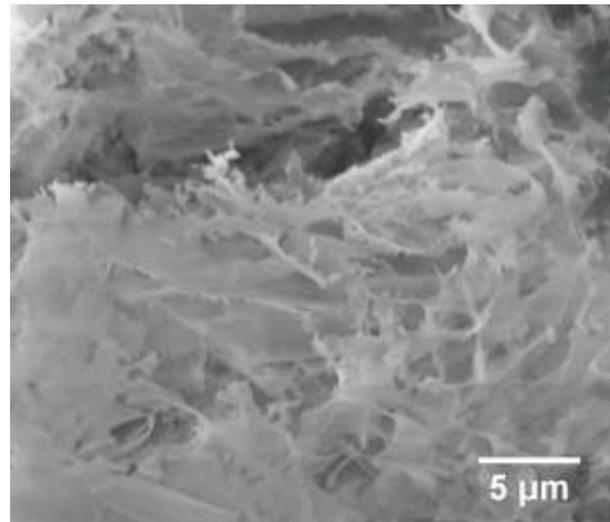
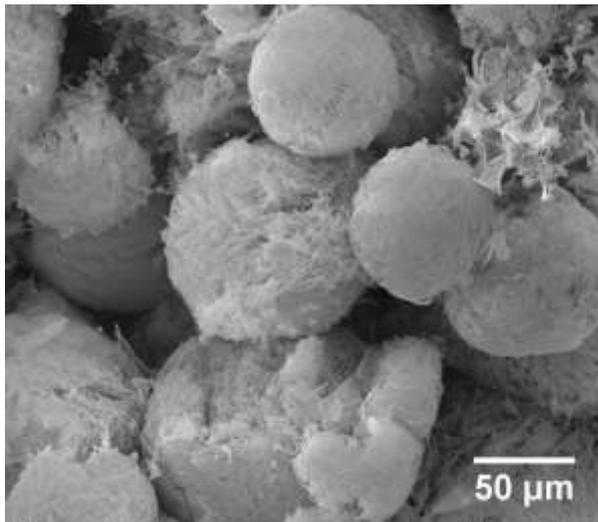
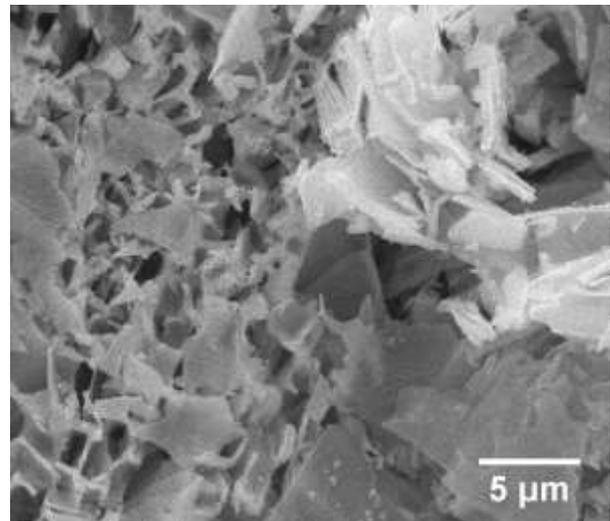
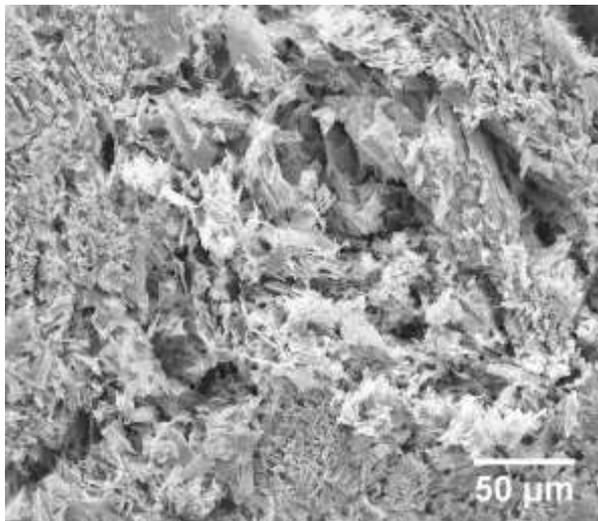


Abbildung 62: XRD-Analyse des getrockneten AMT-Pulvers aus der 25 m% AMT-Lösung

a) getrocknetes Pulver aus der 10 m% AMT-Lösung



b) getrocknetes Pulver aus der 25 m% AMT-Lösung



c) getrocknetes Pulver aus der 40 m% AMT-Lösung

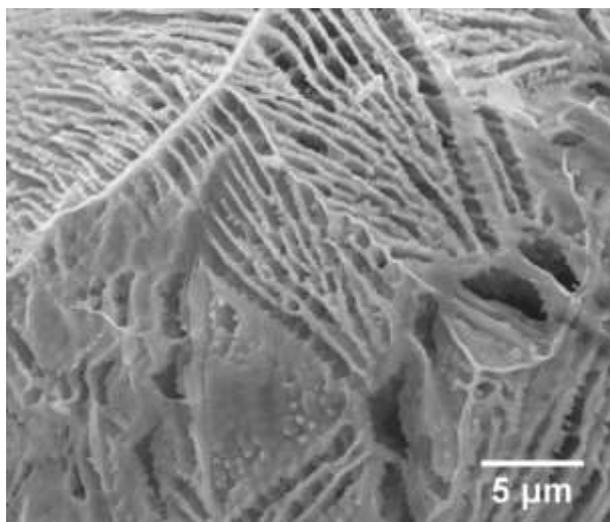
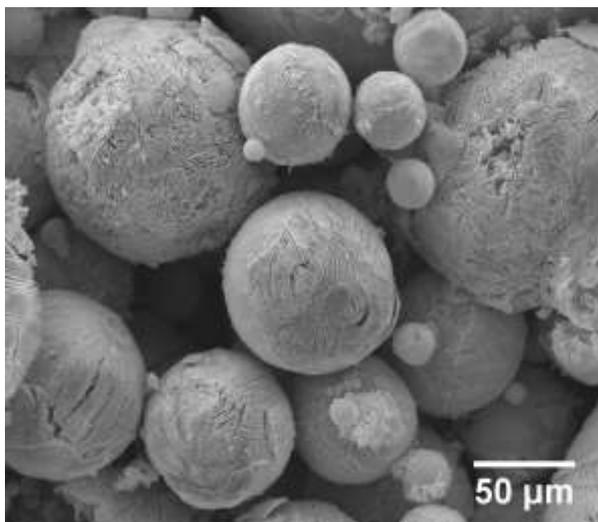


Abbildung 63: Aufnahmen der getrockneten AMT-Pulver aus der (a-b) 10 m% AMT-Lösung, (c-d) 25 m% AMT-Lösung, (e-f) 40 m% AMT-Lösung

#### 4.2.2.2 Zersetzung der AMT-Pulver

##### 4.2.2.2.1 Versuchsparameter und Masseänderung (AMT-Zersetzung)

In Tabelle 37 sind die verschiedenen Zersetzungsversuche mit den jeweiligen Zersetzungstemperaturen und -dauern, sowie den Masseänderungen während der Zersetzung, zusammengefasst. Diese Versuche wurden mit dem Pulver ausgehend von der 25 m% AMT-Lösung durchgeführt. Abbildung 64 zeigt die jeweiligen Masseänderungen bei den einzelnen Versuchen, sowie die theoretischen Verluste bei der Zersetzung von dehydratisiertem AMT bzw. AMT Trihydrat zu  $WO_{2,9}$ . Die Zersetzung zu  $WO_{2,9}$  wurde angenommen, da das Zersetzungsprodukt tiefblau gefärbt ist. Die Verluste bewegen sich bei allen Versuchen im Bereich zwischen dem theoretischen Verlust der Zersetzung von dehydratisiertem AMT (6,54 %) und von AMT Trihydrat (8,22 m%) zu  $WO_{2,9}$ . Dies kann einerseits durch die Aufnahme von Wasser der Pulver trotz der Lagerung im Vakuumexsikkator erklärt werden. Andererseits kann durch eine entstehende Mischung aus  $WO_3$  und  $WO_{2,9}$ , wie sie im technischen Blauoxid vorkommt, eine Abweichung entstehen, wodurch der theoretische Verlust ausgehend vom Trihydrat im Bereich zwischen 7,58 % - 8,22 % liegt. Die erhaltenen Abweichungen zwischen den Versuchen sind auf Wägefehler zurückzuführen.

In Tabelle 38 sind die Zersetzungsversuche, ausgehend von den Pulvern aus verschiedenen konzentrierten AMT-Lösungen mit den dabei erzielten Masseverlusten, zusammengefasst und in Abbildung 65 grafisch dargestellt. Dabei zeigt sich, dass die Masseverluste, wie bereits bei den verschiedenen Zersetzungsversuchen ausgehend von der 25 m% AMT-Lösung, zwischen den theoretischen Verlusten der Zersetzung von dehydratisiertem AMT-Pulver bzw. dem Trihydrat liegen. Die Unterschiede sind auch hier durch Wägefehler und nicht durch einen unterschiedlichen Wassergehalt zu erklären.

Tabelle 37: Masseänderungen bei den verschiedenen Zersetzungsbedingungen des getrockneten AMT-Pulvers aus der 25 m%-AMT-Lösung

Versuch	Zersetzungs- temperatur [°C]	Zersetzungs- dauer [min]	Masseänderung [%]
AMT Z1	600	60	-7,55
AMT Z2	600	30	-7,14
AMT Z3	600	45	-7,84
AMT Z4	550	60	-7,84
AMT Z5	550	30	-7,84
AMT Z6	525	60	-7,84
AMT Z7	500	60	-7,55
AMT Z8	600	45	-7,41

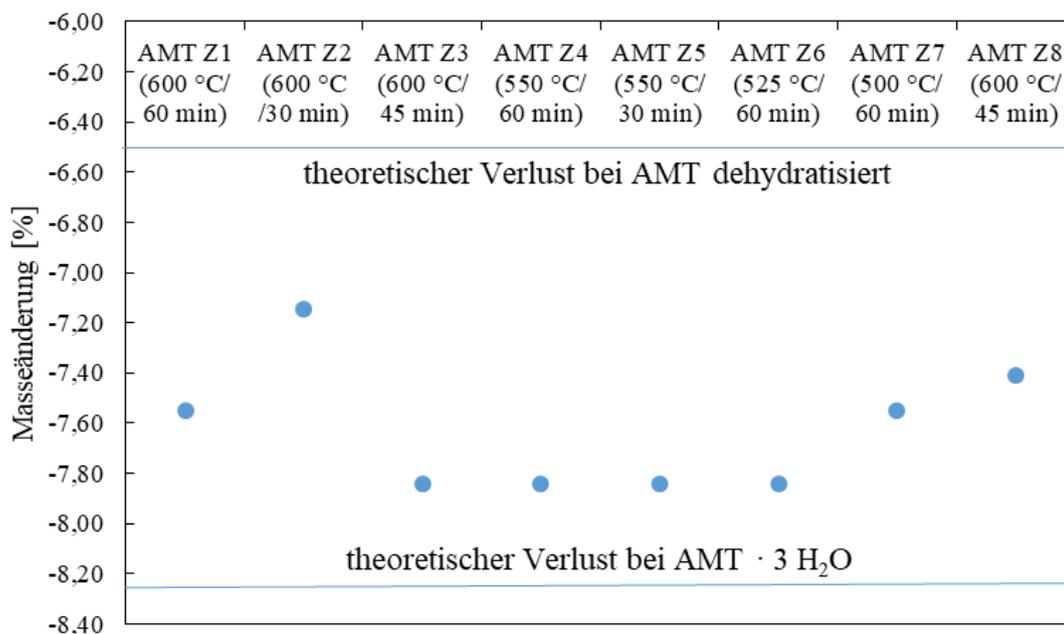


Abbildung 64: Masseänderung während der verschiedenen Zersetzungsbedingungen des getrockneten AMT-Pulvers aus der 25 m%-AMT-Lösung mit den theoretischen Verlusten ausgehend von dehydratisiertem AMT (-6,54 m%) bzw. AMT Trihydrat (-8,22 m%)

Tabelle 38: Masseänderungen bei den verschiedenen Zersetzungsversuchen mit getrockneten AMT-Pulvern aus verschiedenen konzentrierten AMT-Lösungen

Versuch	Konzentration der AMT-Lösung [m%]	Zersetzungstemperatur [°C]	Zersetzungsdauer [min]	Masseänderung [%]
AMT Z12	10	600	60	-7,69
AMT Z8	25	600	45	-7,41
AMT Z13	40	600	45	-7,27

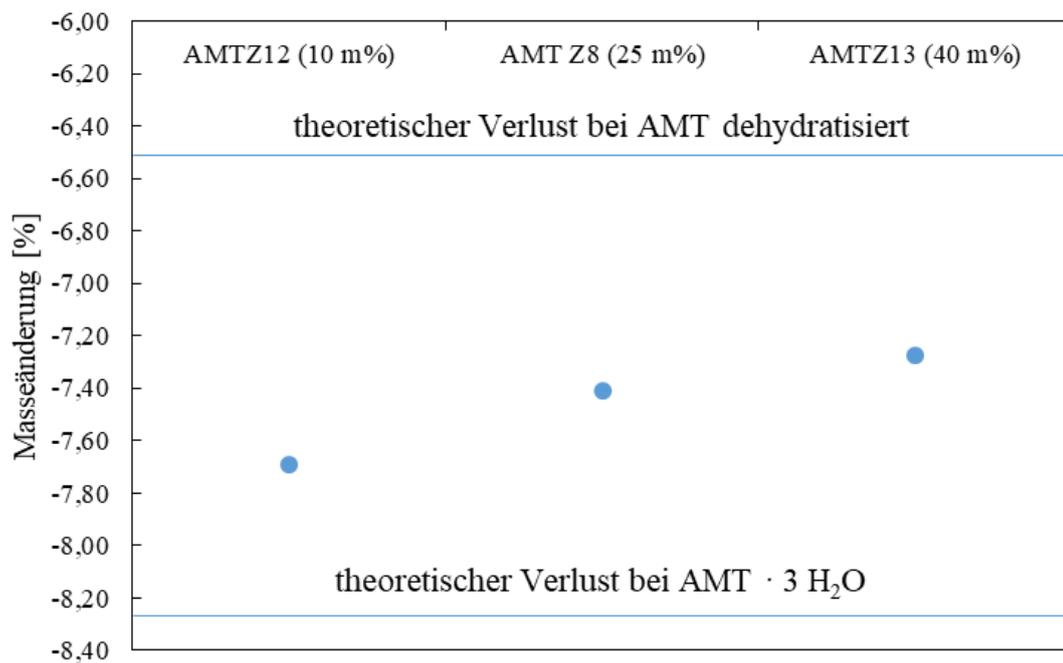


Abbildung 65: Masseänderung der verschiedenen Zersetzungsversuche mit getrockneten AMT-Pulvern aus verschiedenen konzentrierten AMT-Lösungen mit den theoretischen Verlusten ausgehend von dehydratisiertem AMT (-6,54 m%) bzw. AMT Trihydrat (-8,22 m%) zu WO<sub>2,9</sub>

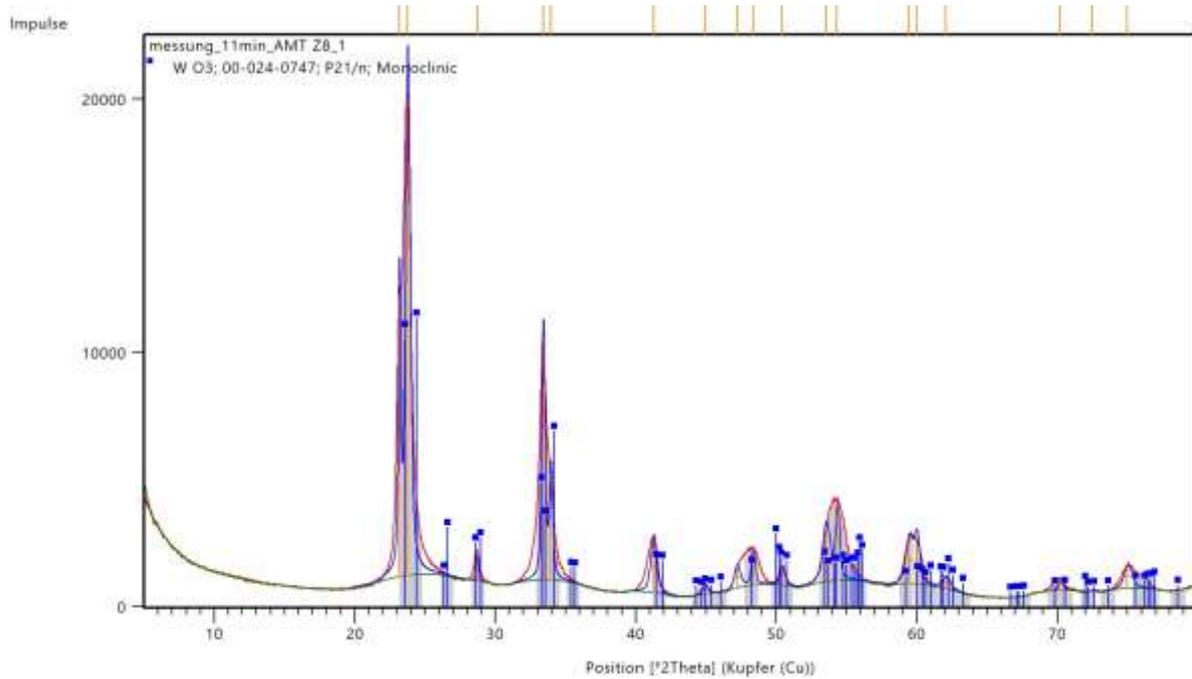
#### 4.2.2.2 XRD-Analyse (AMT-Zersetzung)

Abbildung 66 zeigt die XRD-Analysen der Pulver aus den Zersetzungsversuchen AMT Z8 (600 °C, 45 min, 25 m% AMT) und AMT Z7 (500 °C, 60 min, 25 m% AMT). Es zeigt sich, dass die Zersetzung zu  $WO_{3-x}$  bei 600 °C vollständig ist, während bei 500 °C ein geringer Rest an Ammoniumwolframbronze ( $(NH_4)_{0,75}W_3O_9$ ) vorliegt und somit keine vollständige Zersetzung erzielt wurde. Im Anhang unter 8.2 sind in Abbildung 120 und Abbildung 121 die Diffraktogramme der Zersetzungsversuche AMT Z4 (550 °C, 60 min, 25 m%), AMT Z6 (525 °C, 60 min, 25 m%), AMT Z12 (600 °C, 60 min, 10 m%) und AMT Z13 (600 °C, 45 min, 40 m%) dargestellt. Es zeigt sich, dass alle Versuche über 550 °C zu einer vollständigen Zersetzung von AMT zu  $WO_{3-x}$  führen. Bei 525 °C (AMT Z6) liegen wie bereits bei 500 °C Reste an Ammoniumwolframbronze und dadurch keine vollständige Zersetzung vor. Es werden daher Temperaturen über 525 °C benötigt, um eine vollständige Zersetzung des AMT-Pulvers innerhalb von einer Stunde zu gewährleisten.

#### 4.2.2.3 REM-Aufnahmen (AMT-Zersetzung)

In Abbildung 67 sind die REM-Aufnahmen der Zersetzungsversuche AMT Z8 (600 °C, 45 min, 25 m% AMT) und AMT Z7 (500 °C, 60 min, 25 m% AMT) und in Abbildung 68 die Aufnahmen der Versuche AMT Z12 (600 °C, 60 min, 10 m%) und AMT Z13 (600 °C, 45 min, 40 m%) dargestellt. Die Pulver sind morphologisch sehr ähnlich. Sie bestehen aus Kugeln pseudomorph zu den in den flüssigen Stickstoff eingesprühten Tropfen mit einer Größe zwischen 25 – 190  $\mu m$ . Die Kugeln sind aus lamellenartigen Strukturen aufgebaut, wobei bei höheren Konzentration der verwendeten AMT-Ausgangslösungen etwas dichtere Lamellen entstehen. Die Zersetzungstemperatur hat keinen Einfluss auf die Morphologie des Pulvers, da zwischen dem bei 500 °C zersetzten Pulver und dem bei 600 °C zersetzten Pulver kein Unterschied zu erkennen ist.

a) Zersetzung bei 600 °C für 45 min des AMT-Pulvers aus der 25 m% AMT-Lösung (AMT Z8)



b) Zersetzung bei 500 °C für 60 min des AMT-Pulvers aus der 25 m% AMT-Lösung (AMT Z7)

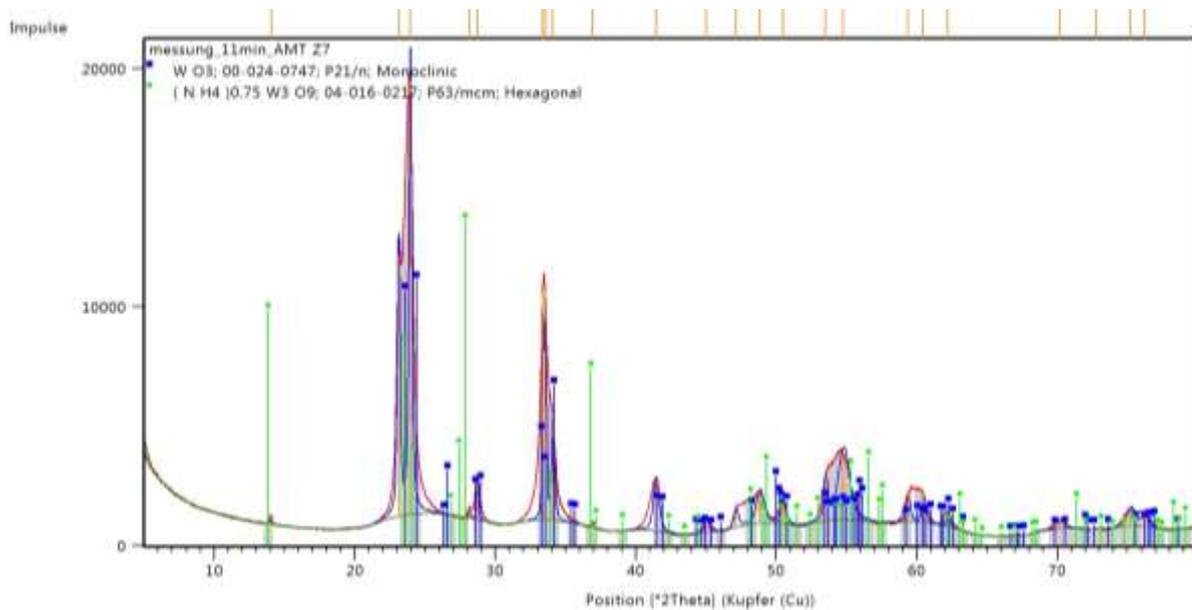
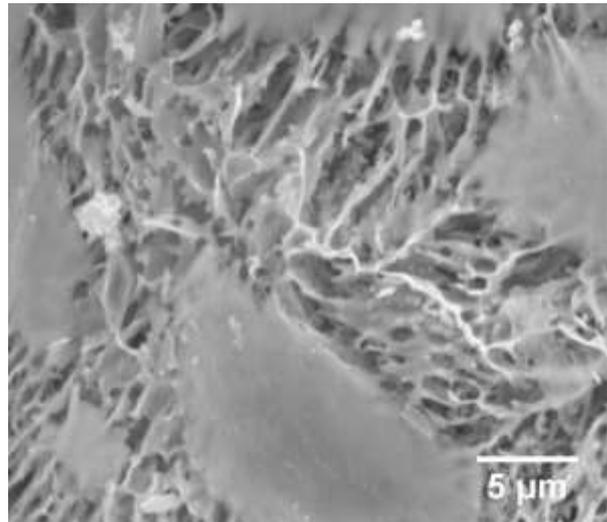
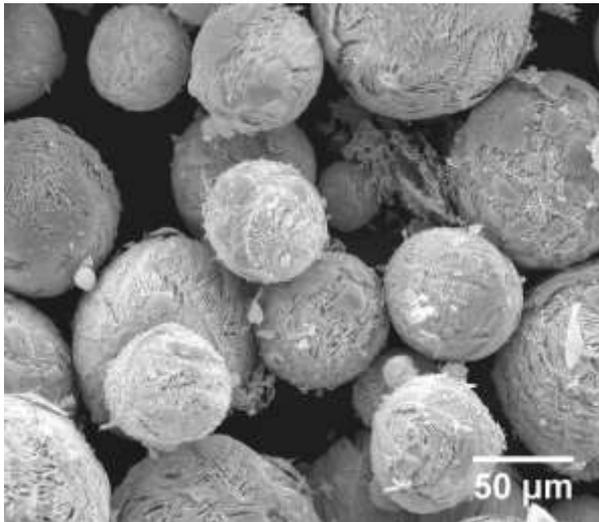


Abbildung 66: XRD-Analyse der Zersetzung des getrockneten AMT-Pulvers aus 25 m% AMT Lösung bei (a) 600 °C für 45 min (AMT Z8), (b) 500 °C für 60 min (AMT Z7)

a) Zersetzung bei 500 °C für 60 min des AMT-Pulvers aus der 25 m% AMT-Lösung  
(AMT Z7)



b) Zersetzung bei 600 °C für 45 min des AMT-Pulvers aus der 25 m% AMT-Lösung  
(AMT Z8)

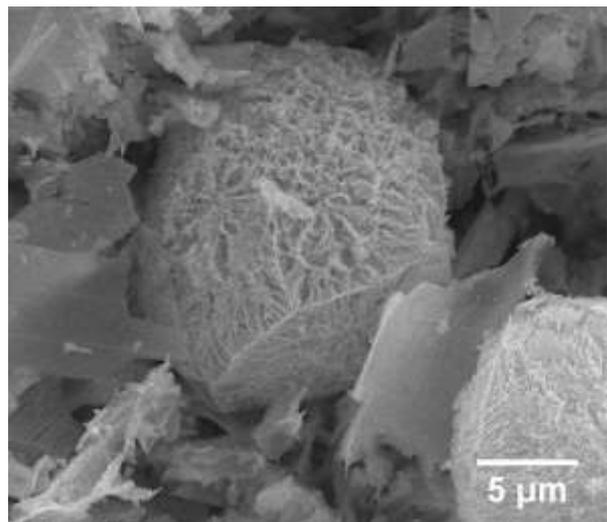
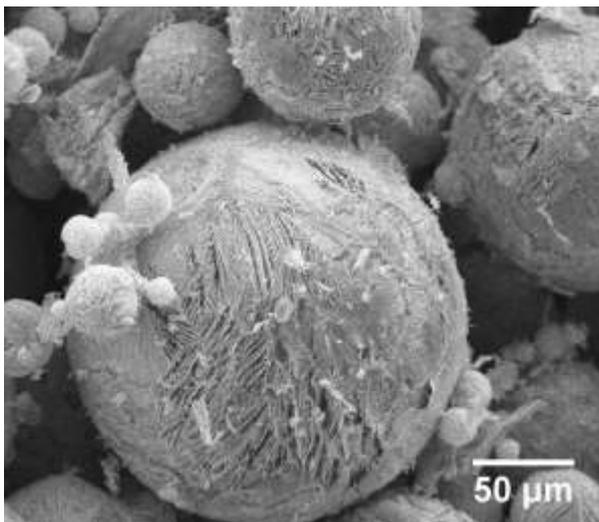
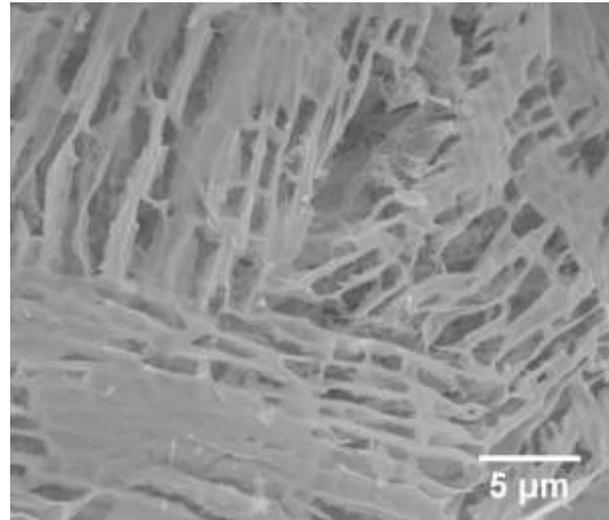
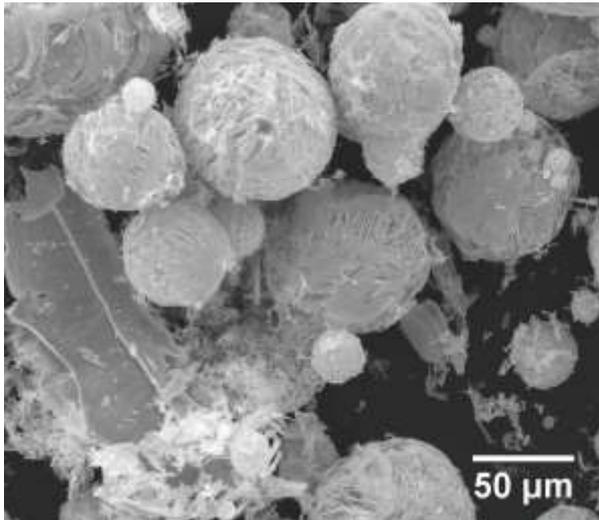


Abbildung 67: Aufnahmen der Zersetzung des getrockneten AMT-Pulvers aus 25 m% AMT Lösung bei (a) 600 °C für 45 min (AMT Z8), (b) 500 °C für 60 min (AMT Z7)

a) Zersetzung bei 600 °C für 60 min des Pulvers aus der 10 m% AMT-Lösung (AMT Z12)



b) Zersetzung bei 600 °C für 45 min des Pulvers aus der 40 m% AMT-Lösung (AMT Z13)

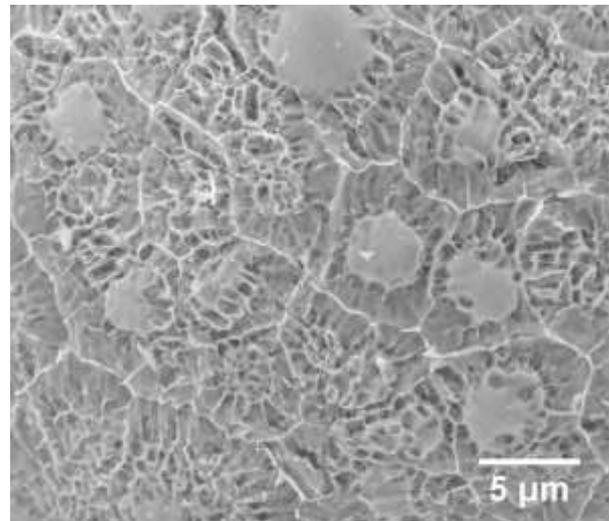
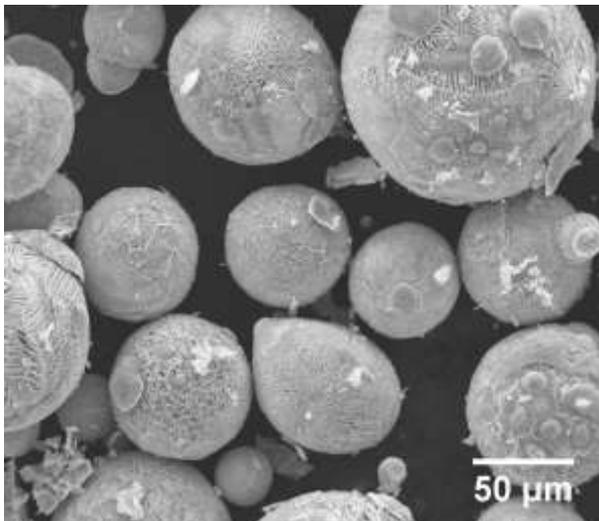


Abbildung 68: Aufnahmen der Zersetzung des getrockneten AMT-Pulvers aus  
(a) 10 m% AMT Lösung bei 600 °C für 60 min (AMT Z12),  
(b) 40 m% AMT Lösung bei 600 °C für 45 min (AMT Z13)

### 4.2.2.3 Carburierung der zersetzten AMT-Pulver

#### 4.2.2.3.1 Versuchsparameter und Masseänderung (Carburierung der zersetzten AMT-Pulver)

In Tabelle 39 sind die Carburierungstemperatur und –dauer der verschiedenen Carburierungsversuche aus dem Pulver hergestellt aus der 25 m% AMT-Lösung, und die dabei gemessenen Masseänderungen zusammengefasst. Diese Masseänderungen bei den einzelnen Versuchen und die theoretische Masseänderung beim Umsatz von  $WO_{2,9}$  zu WC sind in Abbildung 69 grafisch dargestellt. Mit abnehmender Versuchstemperatur zeigt sich ein zunehmender Masseverlust während des Versuchs. Dieser Unterschied ist auf eine teilweise Umsetzung zu  $W_2C$  und damit eine unvollständige Carburierung zurückzuführen. Der theoretische Masseverlust bei der Umsetzung (-14,94 %) wird jedoch bei keinem Versuch erreicht.

In Tabelle 40 sind die verschiedenen Carburierungsversuche bei 1000 °C für 60 min mit den Pulvern hergestellt aus der 10 m%, 25 m% bzw. 40 m% AMT-Ausgangslösung und die Masseänderungen während der Versuche zusammengefasst und in Abbildung 70 grafisch dargestellt. Es zeigt sich, dass bei keinem der drei Versuche die theoretische Masseänderung erreicht wird. Diesem theoretischen Wert am nächsten kommt der Versuch ausgehend von der 40 m% AMT-Ausgangslösung. Die beiden Versuche, ausgehend von den geringer konzentrierten Lösungen, sind mit Masseverlusten von ca. 7 % bzw. 8 % deutlich vom theoretischen Wert entfernt. Die Abweichung von der Theorie kann durch eine Abscheidung von C im WC-Pulver begründet werden.

#### 4.2.2.3.2 C-Elementanalyse (Carburierung der zersetzten AMT-Pulver)

Die Ergebnisse der C-Elementanalyse der carburierten Pulver hergestellt aus den zersetzten AMT-Pulvern aus verschiedenen konzentrierten AMT-Lösungen sind in Tabelle 41 zu sehen. Bei allen Pulvern handelt es sich um überstöchiometrische Pulver, da der C-Gehalt von reinem WC (6,13 m%) überschritten wird. Es kommt daher bei allen Carburierungsversuchen zur Abscheidung von C aus der Gasphase. Bei den gemessenen C-Gehalten ist keine Abhängigkeit von der Konzentration der AMT-Lösung, aus der die Pulver hergestellt wurden, zu erkennen. Den geringsten C-Gehalt weist das WC-Pulver ausgehend von der 40 m% AMT-Lösung mit 12,20 m%, und somit 5,89 m% über dem stöchiometrischen Wert, auf.

Tabelle 39: Masseänderungen bei verschiedenen Carburierungsbedingungen der zersetzten AMT-Pulver aus der 25 m% AMT-Lösung

Versuch	Carburierungs- temperatur [°C]	Carburierungs- dauer [min]	Masseänderung [%]
AMT RC1	1000	60	-7,14
AMT RC2	900	60	-11,54
AMT RC3	800	60	-14,29
AMT RC4	700	60	-14,29
AMT RC5	900	15	-14,29

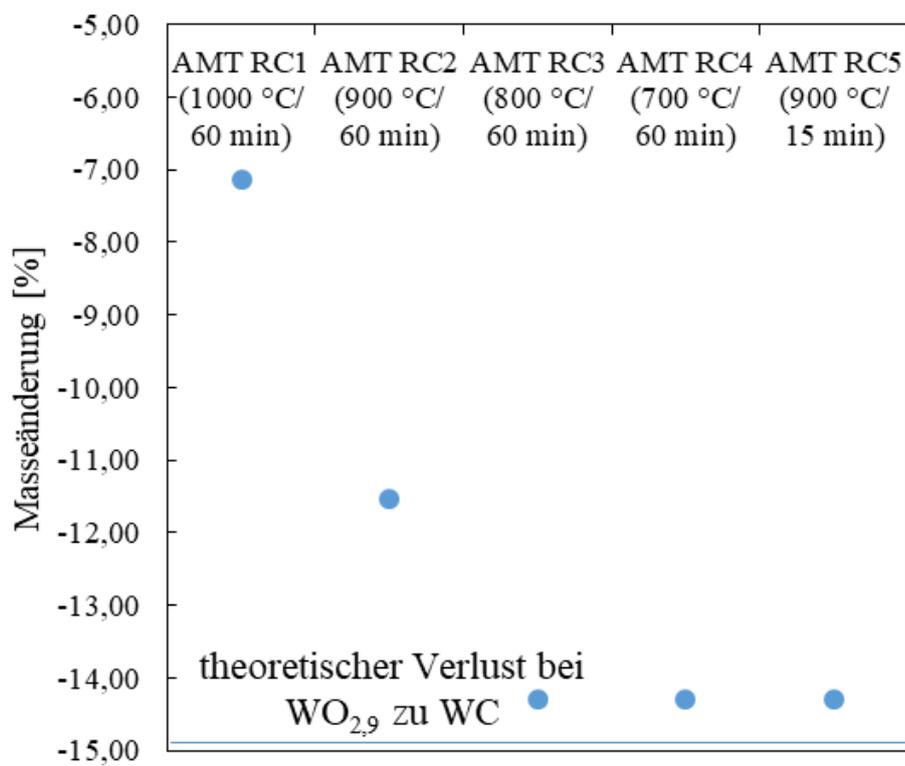


Abbildung 69: Masseänderungen bei verschiedenen Carburierungsbedingungen der zersetzten AMT-Pulver aus der 25 m% AMT-Lösung mit dem theoretischen Verlust ausgehend von der Umsetzung von  $WO_{2,9}$  zu WC (-14,94 m%)

Tabelle 40: Masseänderung bei der Carburierung der zersetzten AMT-Pulver aus verschiedenen konzentrierten AMT-Lösungen

Versuch	Konzentration der AMT-Lösung [%]	Carburierungstemperatur [°C]	Carburierungsdauer [min]	Masseänderung [%]
AMT RC8	10	1000	60	-8,00
AMT RC1	25	1000	60	-7,14
AMT RC9	40	1000	60	-12,12

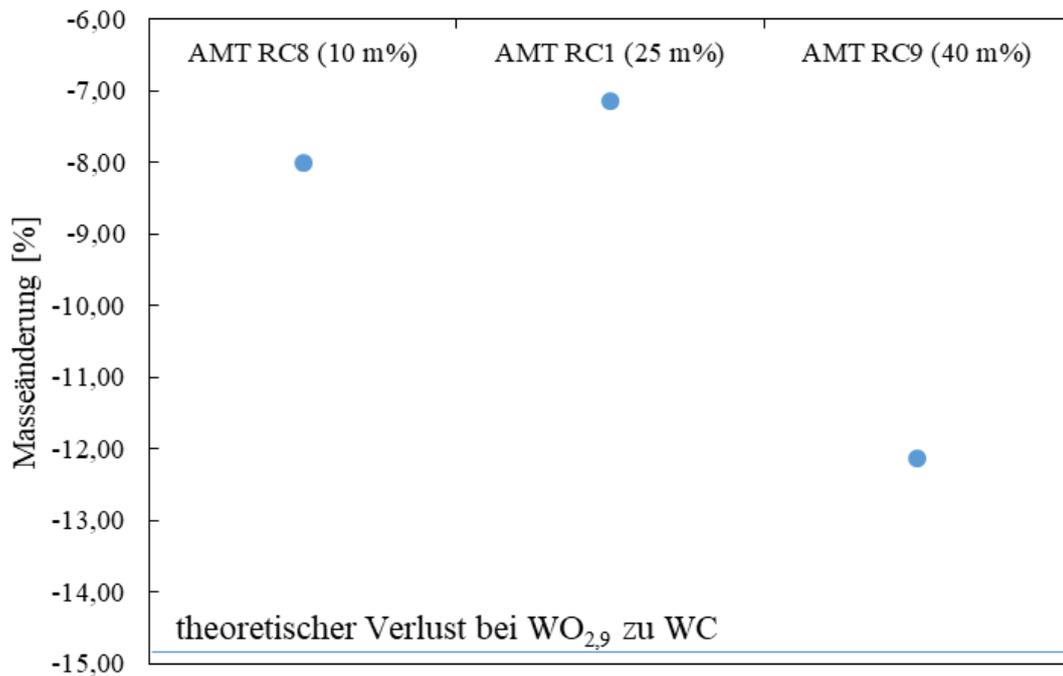
Abbildung 70: Masseänderung bei der Carburierung der zersetzten AMT-Pulver aus verschiedenen konzentrierten AMT-Lösungen mit dem theoretischen Verlust ausgehend von der Umsetzung von WO<sub>2,9</sub> zu WC (-14,94 m%)

Tabelle 41: Ergebnisse der C-Elementanalyse der zersetzten und carburierten AMT-Pulver aus verschiedenen konzentrierten AMT-Lösungen

Versuch	Konzentration der AMT-Lösung [%]	C-Gehalt [m%]
AMT RC8	10	13,03 ± 0,51
AMT RC1	25	14,48 ± 0,39
AMT RC9	40	12,20 ± 0,24

#### 4.2.2.3.3 XRD-Analyse (Carburierung der zersetzten AMT-Pulver)

Abbildung 71 zeigt die beiden Diffraktogramme der carburierten Proben bei 1000 °C (AMT RC1) bzw. 900 °C (AMT RC2) für 60 min ausgehend vom zersetzten Pulver aus der 25 m% AMT-Lösung. Bei 1000 °C sind einzig Reflexe von WC zu sehen. Im Gegensatz dazu sind bei 900 °C neben den WC-Reflexen auch  $W_2C$ -Reflexe erkennbar. Es liegt eine unvollständige Carburierung vor. Die  $W_2C$ -Reflexe sind analog zu Abbildung 71 b auch in den Diffraktogrammen der Versuche bei 800 °C für 60 min (AMT RC3), 700 °C für 60 min (AMT RC4) und 900 °C für 15 min (AMT RC5) neben den WC-Reflexen vorhanden. Durch die in Tabelle 42 zusammengefasste Rietveld-Analyse aller Teilversuche (AMT RC1 – 5) können die WC- und  $W_2C$ -Anteile in den hergestellten Pulvern berechnet werden. Diese Werte für die beiden Phasen bei den Teilversuchen sind in Abbildung 72 grafisch dargestellt. Bei 900 °C liegt eine annähernd vollständige Carburierung nach 60 min vor, da der  $W_2C$ -Anteil bei 1,59 % liegt. Dieser  $W_2C$ -Anteil steigt stetig mit abnehmender Carburierungstemperatur auf 85,99 % bei 700 °C. Bei einer Carburierung bei 900 °C für 15 min beträgt der WC-Anteil bereits 82,13 % im Gegensatz zum Anteil von 98,41 % bei derselben Temperatur nach 60 min.

Die Diffraktogramme der Carburierungsversuche, ausgehend von Pulvern aus verschiedenen konzentrierten AMT-Lösungen, weisen ausschließlich WC-Reflexe auf, weshalb nur das Diffraktogramm der Probe ausgehend vom Pulver aus der 25 m% AMT-Lösung (siehe Abbildung 71 a) dargestellt ist.

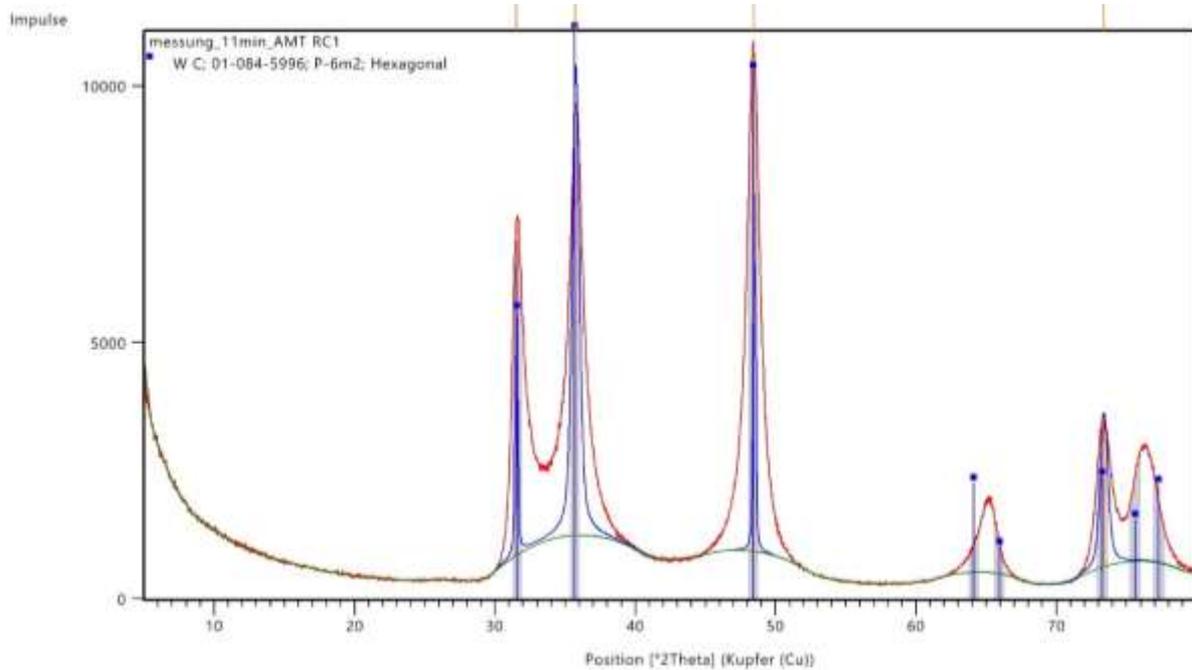
Mittels der Scherrer-Methode können aus den Diffraktogrammen der carburierten Pulver ausgehend von den Pulvern aus der 10 m% (AMT RC8), 25 m% (AMT RC1) und der 40 m% (AMT RC9) AMT-Lösung die Kristallitgrößen des WC errechnet werden (siehe Tabelle 43). Die Kristallitgrößen liegen im Bereich zwischen 50 - 60 nm, wobei die Kristallitgröße mit zunehmender Konzentration der AMT-Ausgangslösung leicht ansteigt.

#### 4.2.2.3.4 REM-Aufnahmen (Carburierung der zersetzten AMT-Pulver)

Die REM-Aufnahmen der bei 1000 °C für 60 min carburierten Pulver ausgehend von Pulvern aus verschiedenen Konzentrationen der AMT-Lösung sind in Abbildung 73 zu sehen. Diese zeigen, dass mit steigender Konzentration der AMT-Ausgangslösung vermehrt Kugeln pseudomorph zu den in den flüssigen  $N_2$  eingesprützten Tropfen mit einer Größe von 20 – 80  $\mu m$  zu sehen sind. An den meisten Stellen sind die kugelförmigen Strukturen zerstört und es verbleiben lamellenartige und kantige Agglomerate von Körnern. Die Größe der einzelnen

Kristallite kann aufgrund der unzureichenden Auflösung des REM und der starken Agglomeration nicht bestimmt werden.

a) Carburierung bei 1000 °C für 60 min des Pulvers aus der 25 m% AMT-Lösung (AMT RC1)



b) Carburierung bei 900 °C für 60 min des Pulvers aus der 25 m% AMT-Lösung (AMT RC2)

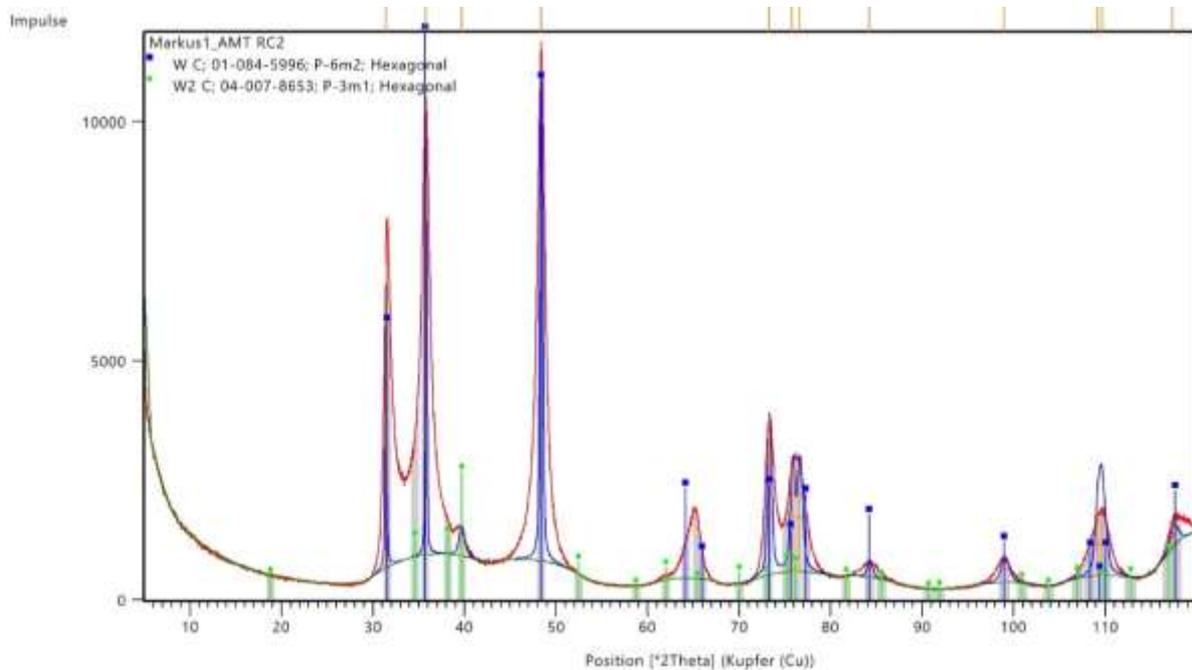


Abbildung 71: XRD-Analysen der zersetzten und carburierten AMT-Proben aus der 25 m% AMT-Lösung bei (a) 1000 °C für 60 min (AMT RC1), (b) 900 °C für 60 min (AMT RC2)

Tabelle 42: Zusammensetzungen (Rietveld-Analyse) der zersetzten und carburierten AMT-Pulver aus der 25 m% AMT-Lösung bei verschiedenen Carburierungstemperaturen und –dauern

Versuch	Carburierungstemperatur [°C]	Carburierungsdauer [min]	WC-Anteil [%]	W <sub>2</sub> C-Anteil [%]
AMT RC1	1000	60	100,00	-
AMT RC2	900	60	98,41	1,59
AMT RC3	800	60	53,75	46,25
AMT RC4	700	60	14,01	85,99
AMT RC5	900	15	82,13	17,87

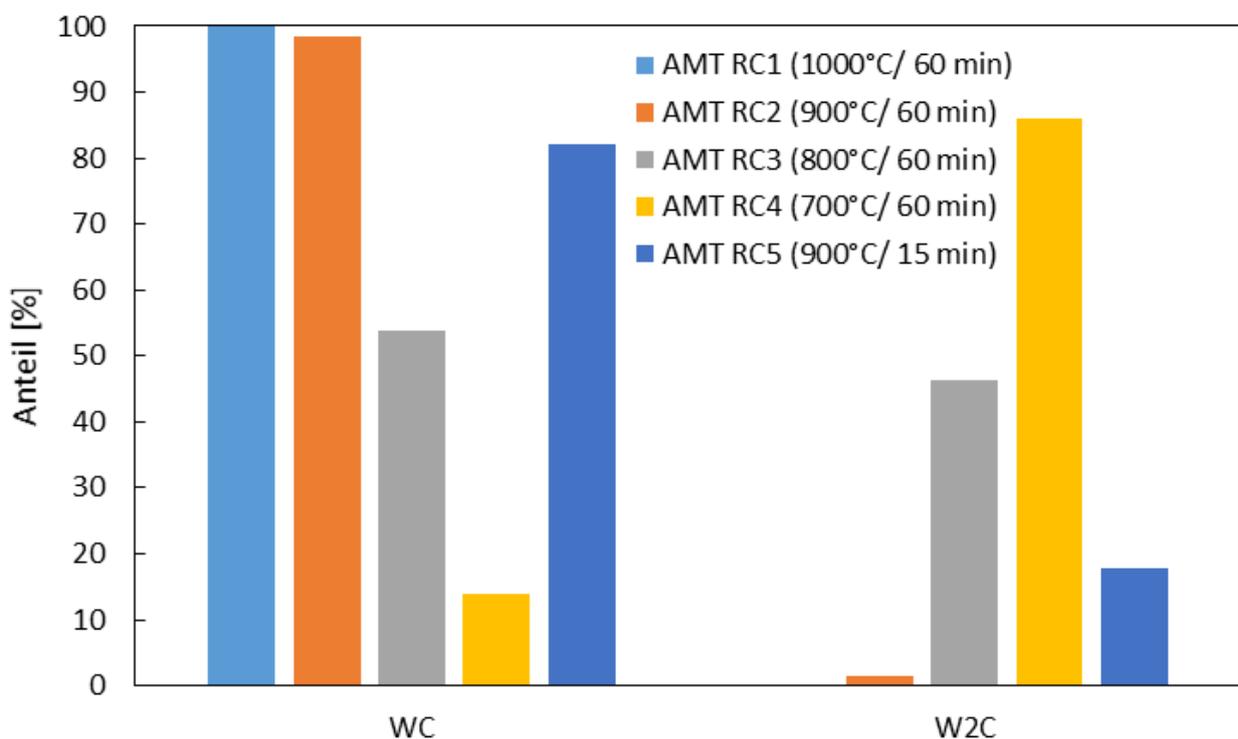
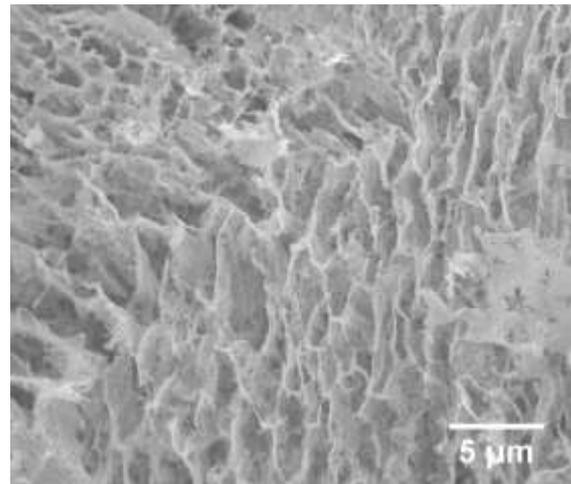
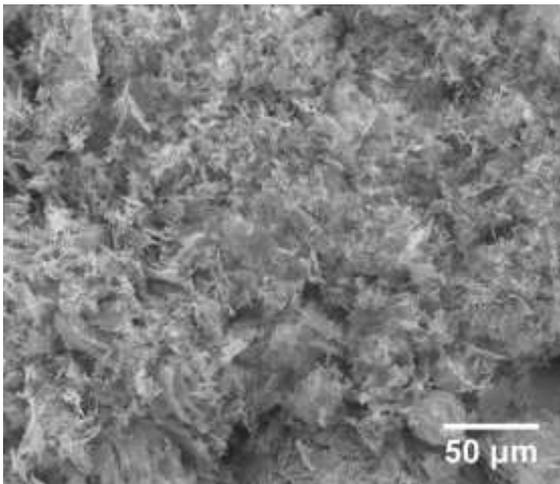


Abbildung 72: Zusammensetzungen (Rietveld-Analyse) der zersetzten und carburierten AMT-Pulver aus der 25 m% AMT-Lösung bei verschiedenen Carburierungstemperaturen und –dauern

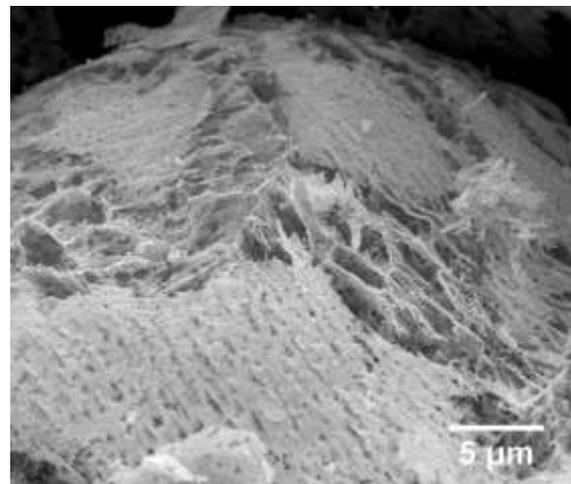
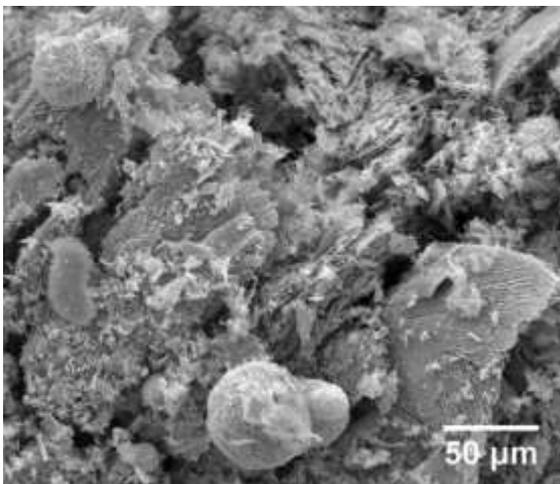
Tabelle 43: Kristallitgröße (Scherrer-Methode) der zersetzten und carburierten AMT-Pulver aus verschiedenen konzentrierten AMT-Lösungen

Versuch	Konzentration der AMT-Lösung [%]	Kristallitgröße des WC-Pulvers [nm]
AMT RC8	10	51,8 ± 9,0
AMT RC1	25	54,0 ± 9,1
AMT RC9	40	57,2 ± 8,2

a) Carburierung bei 1000 °C für 60 min des Pulvers aus der 10 m% AMT-Lösung (AMT RC8)



b) Carburierung bei 1000 °C für 60 min des Pulvers aus der 25 m% AMT-Lösung (AMT RC1)



c) Carburierung bei 1000 °C für 60 min des Pulvers aus der 40 m% AMT-Lösung (AMT RC9)

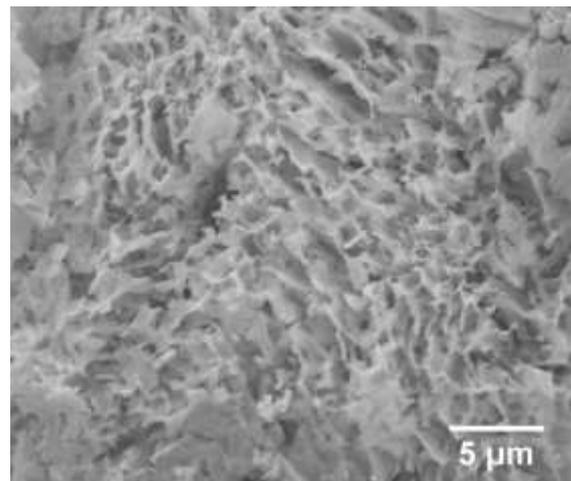
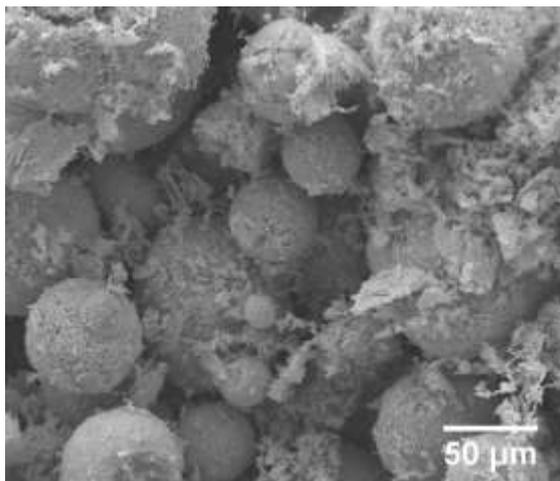


Abbildung 73: Aufnahmen der zersetzten und carburierten AMT-Proben aus der  
(a) 10 m% AMT Lösung (AMT RC8), (b) 25 m% AMT Lösung (AMT RC1),  
(c) 10 m% AMT Lösung (AMT RC9)

#### 4.2.2.3.5 RAMAN-Spektroskopie (Carburierung der zersetzten AMT-Pulver)

Abbildung 74 zeigt RAMAN-Spektren der bei 1000 °C für 60 min carburierten Probe (Pulver aus der 25 m% AMT-Lösung) (verschiedene Messstellen). Die Banden bis 810  $\text{cm}^{-1}$  entsprechen den Banden von WC. Bei ca. 1340  $\text{cm}^{-1}$  und 1580  $\text{cm}^{-1}$  erscheinen die D- und G-Bande des Kohlenstoffs. Aufgrund der annähernd gleichen Intensität und der Breite der Banden entsprechen diese der Struktur von mikrokristallinem Graphit (nach [55]) bzw. der Struktur von Aktivkohle (nach [56]). Es liegt eine C-Abscheidung im WC-Pulver vor. Da beim letzten Spektrum nur die C-Banden vorliegen, sind auch einzelne C-Partikel im Pulver vorhanden.

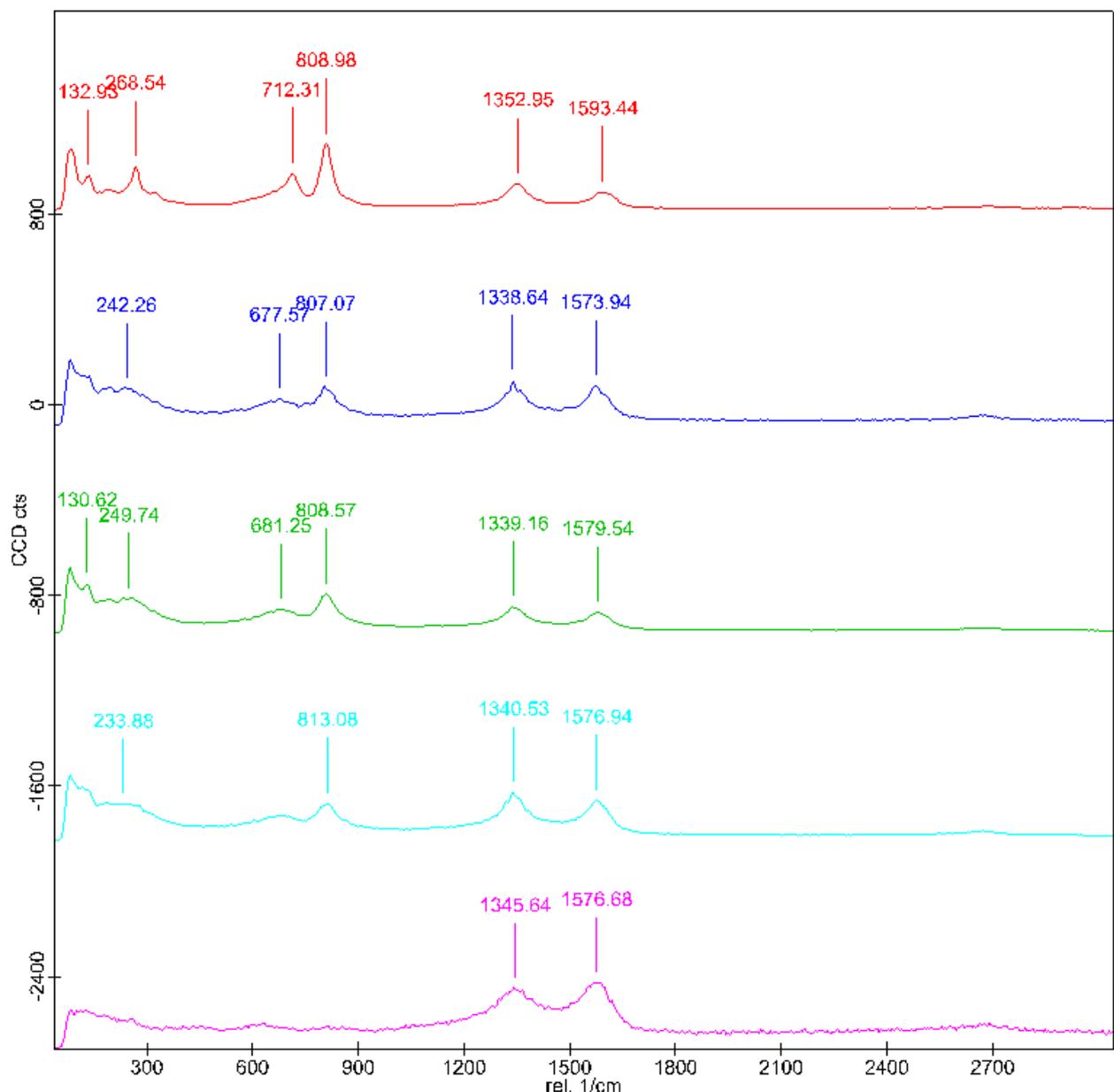


Abbildung 74: RAMAN-Spektren der bei 1000 °C für 60 min carburierten Probe aus der 25 m% AMT-Lösung (AMT RC1)

#### **4.2.2.4 Kombination aus AMT-Zersetzung und anschließender Carburierung**

##### *4.2.2.4.1 Versuchsparameter und Masseänderung (AMT-Kombinationsversuche)*

Tabelle 44 zeigt die verschiedenen AMT-Kombinationsversuche aus Zersetzung und Carburierung mit der jeweiligen Konzentration der ursprünglichen AMT-Lösung zur Pulverherstellung, der verwendeten Pulverschütthöhe und Masseänderung, während des gesamten Prozesses.

In Abbildung 75 sind diese Masseänderungen für die einzelnen Versuche mit den theoretischen Änderungen bei der Umsetzung von dehydratisiertem AMT (- 20,51 %) bzw. AMT Trihydrat (- 21,93 %) zu WC dargestellt. Die Verluste der Versuche liegen nahe am theoretischen Wert ausgehend vom Trihydrat. Es zeigt sich, dass bei einer konstanten Pulverschütthöhe von 7 mm mit zunehmender Konzentration der zur Pulverherstellung verwendeten AMT-Lösung der Masseverlust etwas geringer wird. Dies kann durch unterschiedliche Wassergehalte der AMT-Ausgangspulver nach dem Gefriertrocknen oder durch Wägefehler erklärt werden. Auch eine Abscheidung von C im WC-Pulver führt zu einer Abweichung vom theoretischen Wert.

##### *4.2.2.4.2 C-Elementanalyse (AMT-Kombinationsversuche)*

Tabelle 45 fasst die Ergebnisse der C-Elementanalyse der AMT-Kombinationsversuche mit der jeweiligen Konzentration der AMT-Ausgangslösung zur Pulverherstellung und der verwendeten Pulverschütthöhe zusammen. Die C-Gehalte der Pulver liegen über der stöchiometrischen Zusammensetzung von WC (6,13 m%). Durch eine abnehmende Pulverschütthöhe von 7 mm auf 2 mm erhöht sich der C-Gehalt des Pulvers um 1,21 m%. Dies bedeutet, dass es in Relation auf die Pulvergesamtmenge zu einer stärkeren C-Abscheidung aus der Methanzersetzung kommt. Bei zunehmender Konzentration der AMT-Ausgangslösung zeigt sich ein geringerer C-Gehalt. Es kommt daher zu einer geringeren C-Abscheidung bei höheren Konzentrationen der Ausgangslösung. Mit einem C-Gehalt von 6,70 m% ist das Pulver aus dem Kombinationsversuch AMT ZRC 5 ausgehend vom Pulver aus der 40 m% AMT-Lösung nahe der stöchiometrischen Zusammensetzung.

Tabelle 44: Masseänderung bei den Kombinationsversuchen der AMT-Pulver ausgehend von verschiedenen konzentrierten AMT-Lösungen, sowie bei verschiedenen Pulverschütthöhen

Versuch	Konzentration der AMT-Lösung [%]	Pulverschütthöhe [mm]	Masseänderung [%]
AMT ZRC1	25	2	-21,82
AMT ZRC3	10	7	-21,82
AMT ZRC4	25	7	-21,56
AMT ZRC5	40	7	-21,53

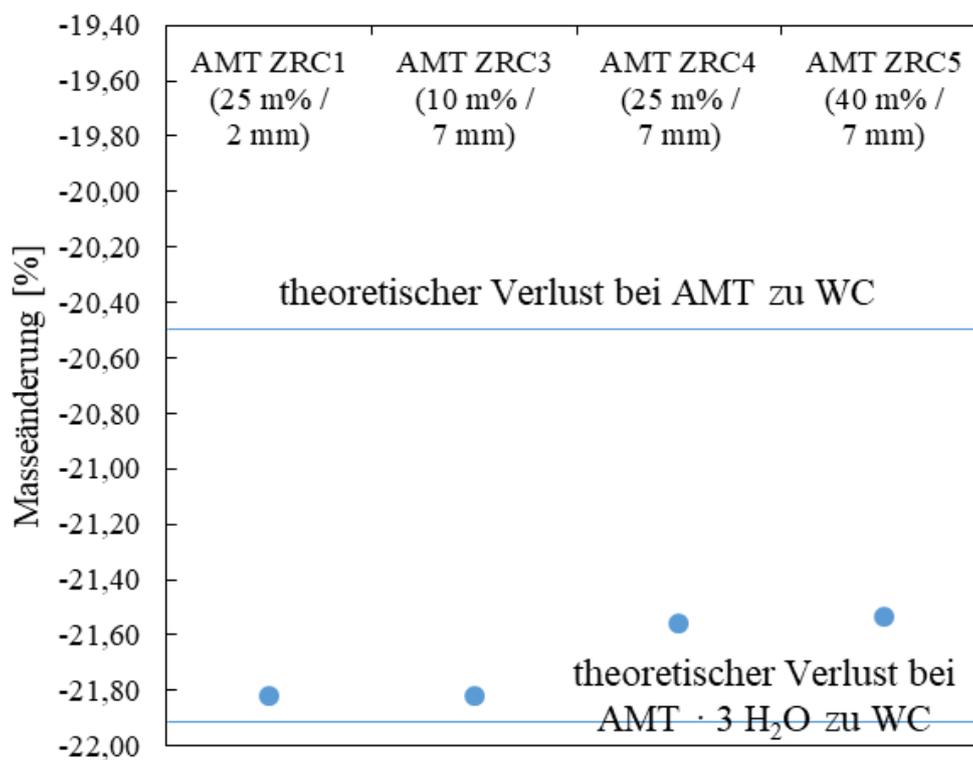


Abbildung 75: Masseänderung bei den Kombinationsversuchen der AMT-Pulver ausgehend von verschiedenen konzentrierten AMT-Lösungen, sowie bei verschiedenen Pulverschütthöhen mit den theoretischen Verlusten ausgehend von dehydratisiertem AMT (-20,51 m%) bzw. AMT Trihydrat (-21,93 m%) zu WC

Tabelle 45: Ergebnisse der C-Elementanalyse der AMT-Kombinationsproben ausgehend von verschiedenen konzentrierten AMT-Lösungen, sowie bei verschiedenen Pulverschütthöhen

Versuch	Konzentration der AMT-Lösung [%]	Pulverschütthöhe [mm]	C-Gehalt [m%]
AMT ZRC1	25	2	8,52 ± 0,15
AMT ZRC3	10	7	8,05 ± 0,19
AMT ZRC4	25	7	7,31 ± 0,12
AMT ZRC5	40	7	6,70 ± 0,11

#### 4.2.2.4.3 XRD-Analyse (AMT-Kombinationsversuche)

In Abbildung 76 ist beispielhaft, aufgrund der Ähnlichkeit der Diffraktogramme aller AMT-Kombinationsversuche, das Diffraktogramm des Versuchs AMT ZRC1 (25 m%, 2 mm Schütthöhe) dargestellt. Es sind einzig die Reflexe von WC zu erkennen, weshalb eine vollständige Zersetzung und Carburierung bestätigt wird.

Tabelle 46 zeigt die nach der Scherrer-Methode berechneten Kristallitgrößen der WC-Pulver aus den AMT-Kombinationsversuchen. Bei einer Verringerung der Pulverschütthöhe von 7 mm auf 2 mm kann die Kristallitgröße bei gleichbleibender Konzentration der AMT-Ausgangslösung um ca. 6,1 nm reduziert werden. Es kommt zu einer geringfügigen Reduktion der Kristallitgröße mit abnehmender Pulverschütthöhe. Mit Zunahme der Konzentration der zur Pulverherstellung verwendeten AMT-Ausgangslösung wird eine Abnahme der Kristallitgröße errechnet. Das Pulver aus der 10 m% AMT-Lösung weist eine Kristallitgröße von 105,2 nm auf, während bei einer Ausgangskonzentration von 40 m% eine Kristallitgröße von 81,4 nm erreicht wird.

#### 4.2.2.4.4 REM-Aufnahmen (AMT-Kombinationsversuche)

Abbildung 77 und Abbildung 78 zeigen die REM-Aufnahmen der AMT-Kombinationsversuche aus Zersetzung und Carburierung ausgehend von verschiedenen konzentrierten AMT-Ausgangslösungen und Pulverschütthöhen. Morphologisch sind die Pulver ähnlich und bestehen aus fein vernetzten WC-Körnern. Bei verschiedener Pulverschütthöhe jedoch gleichbleibender Konzentration der AMT-Ausgangslösung sind keinerlei signifikante Unterschiede zwischen den beiden Pulvern sichtbar (siehe Abbildung 77). Mit steigender Konzentration der zur Pulverherstellung verwendeten AMT-Lösung wirkt das Pulver stärker agglomeriert. Bis 25 m% weisen die Agglomerate eine Größe von bis zu ca. 0,6 µm auf, während diese bei 40 m% bis zu 1,5 µm Größe aufweisen.

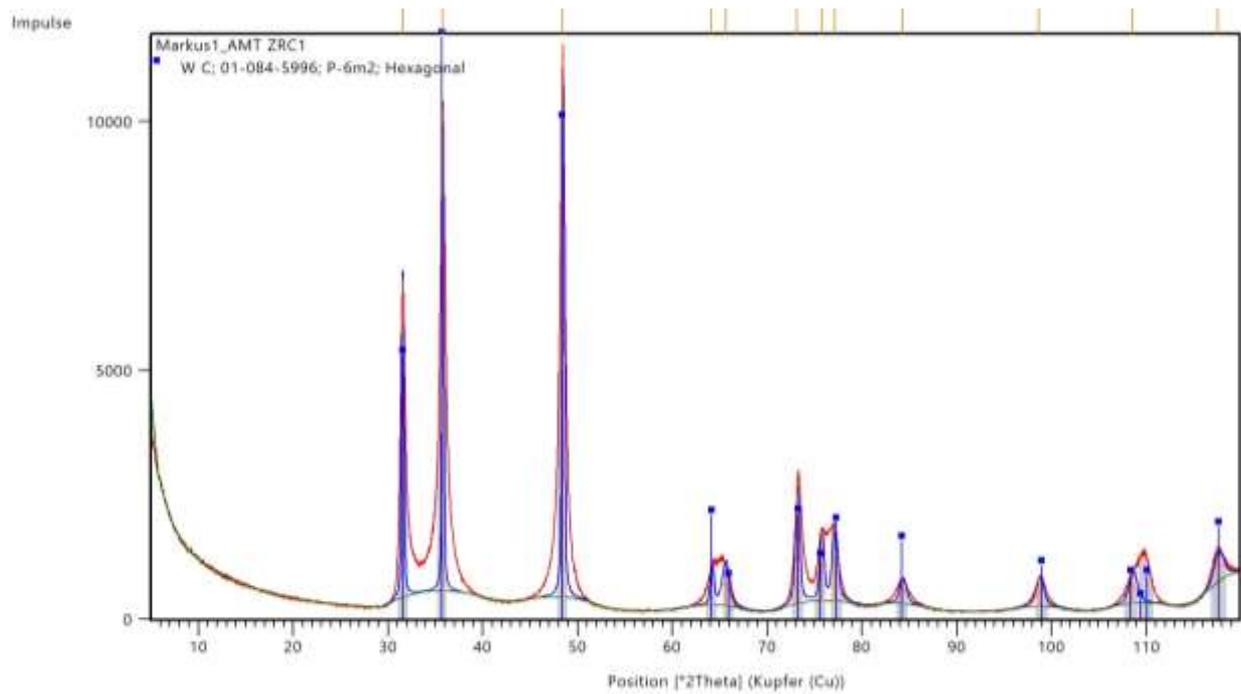
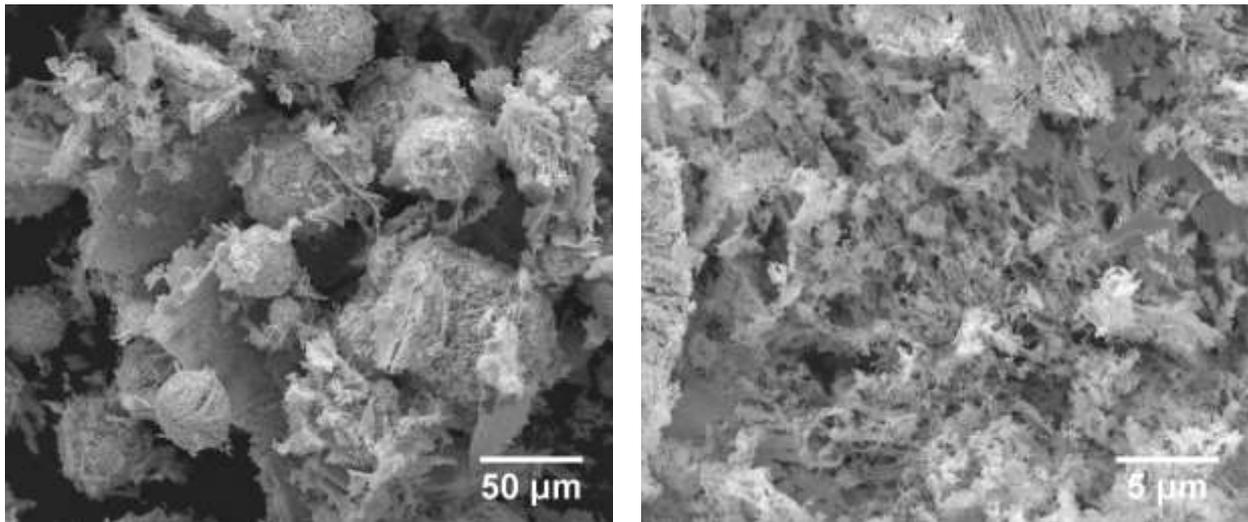


Abbildung 76: XRD-Spektrum der AMT-Kombinationsprobe aus der 25 m% AMT-Lösung bei einer Pulverschütthöhe von 2 mm (AMT ZRC1)

Tabelle 46: Kristallitgröße der AMT-Kombinationsproben ausgehend von verschiedenen konzentrierten AMT-Lösungen, sowie bei verschiedenen Pulverschütthöhen, nach der Scherrer-Methode

Versuch	Konzentration der AMT-Lösung [%]	Pulverschütthöhe [mm]	Kristallitgröße des WC-Pulvers [nm]
AMT ZRC1	25	2	$91,5 \pm 12,5$
AMT ZRC3	10	7	$105,2 \pm 7,7$
AMT ZRC4	25	7	$97,6 \pm 9,6$
AMT ZRC5	40	7	$81,4 \pm 5,1$

a) Kombinationsprobe aus 25 m% AMT-Lösung bei 2 mm Pulverschütthöhe (AMT ZRC1)



b) Kombinationsprobe aus 25 m% AMT-Lösung bei 7 mm Pulverschütthöhe (AMT ZRC4)

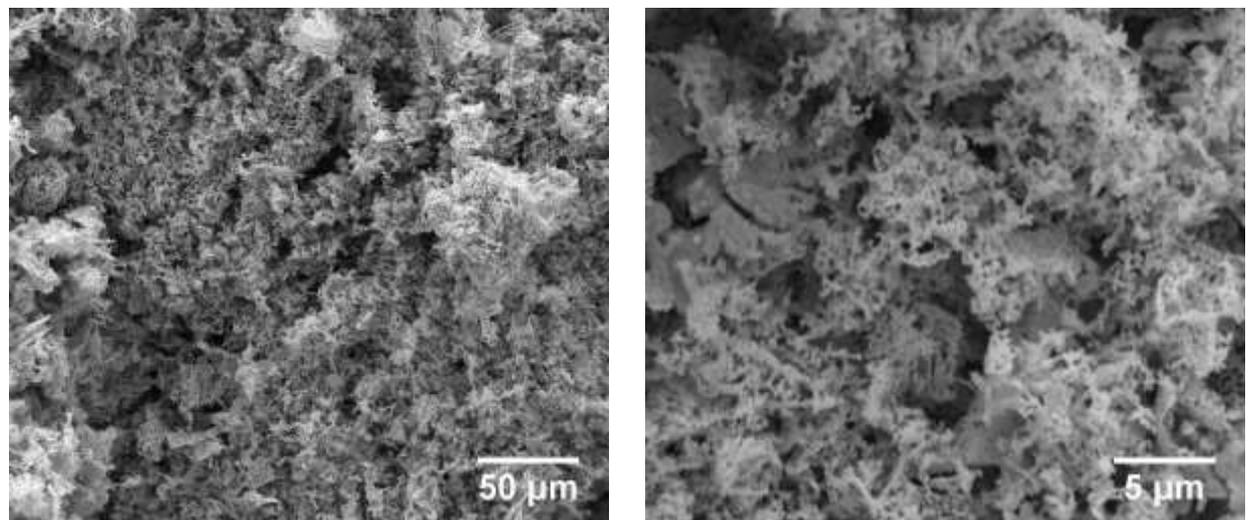
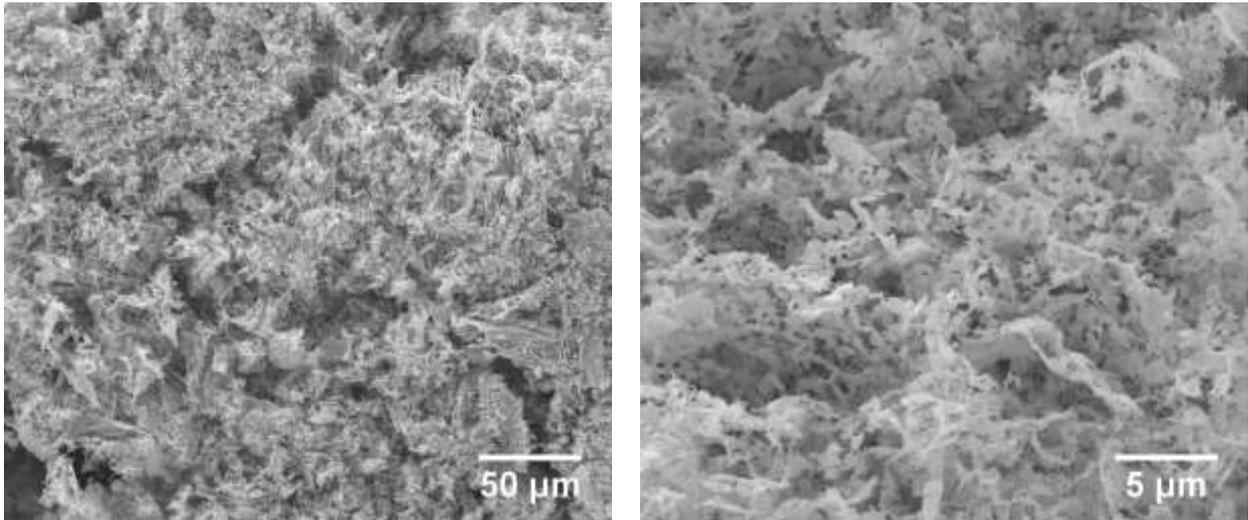


Abbildung 77: Aufnahmen der AMT-Kombinationsproben aus  
(a) 25 m% AMT-Lösung bei 2 mm Pulverschütthöhe (AMT ZRC1),  
(b) 25 m% AMT-Lösung bei 7 mm Pulverschütthöhe (AMT ZRC4)

a) Kombinationsprobe aus 10 m% AMT-Lösung bei 7 mm Pulverschütthöhe (AMT ZRC3)



b) Kombinationsprobe aus 40 m% AMT-Lösung bei 7 mm Pulverschütthöhe (AMT ZRC5)

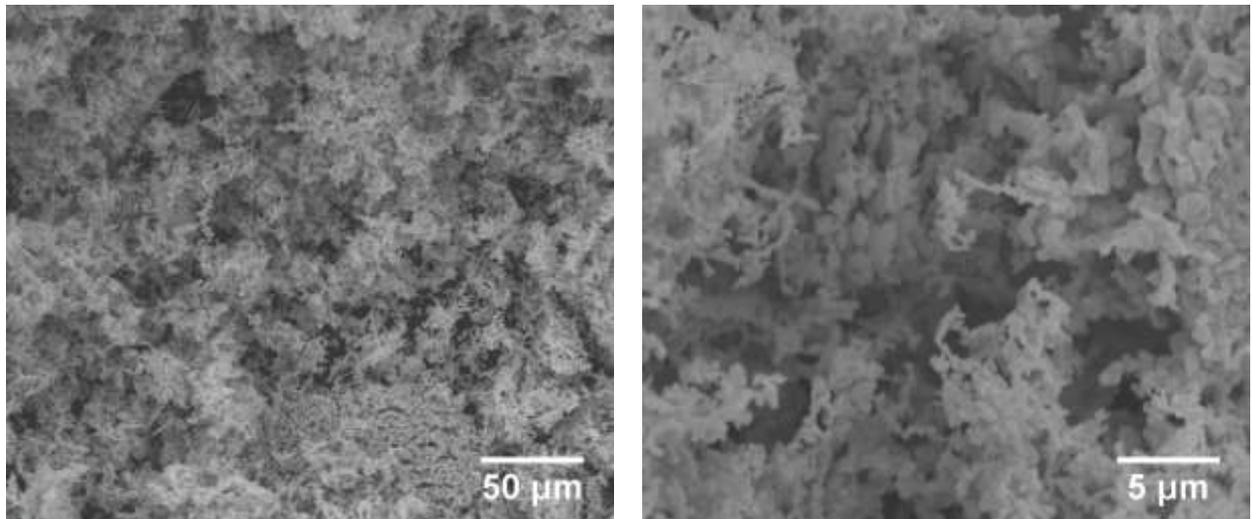


Abbildung 78: Aufnahmen der AMT-Kombinationsproben aus  
(a) 10 m% AMT-Lösung bei 7 mm Pulverschütthöhe (AMT ZRC3),  
(b) 40 m% AMT-Lösung bei 7 mm Pulverschütthöhe (AMT ZRC5)

#### 4.2.2.4.5 RAMAN-Spektroskopie (AMT-Kombinationsversuche)

In Abbildung 79 sind zwei RAMAN-Spektren, welche an verschiedenen Stellen der Probe AMT ZRC5 (40 m%, 7 mm Pulverschütthöhe) aufgenommen wurden, zu sehen. Da oftmals kein Signal generiert werden konnte, wurden nur zwei Spektren bestimmt. Die Banden bis  $810\text{ cm}^{-1}$  entsprechen den Banden von WC. Bei  $1340\text{ cm}^{-1}$  und  $1580\text{ cm}^{-1}$  sind nur ansatzweise kleine Banden, welche der D- und G-Bande des Kohlenstoffs entsprechen, zu erkennen. Dies bedeutet, dass in dieser Probe nur wenig Kohlenstoff aus der Methanzerersetzung zu finden ist.

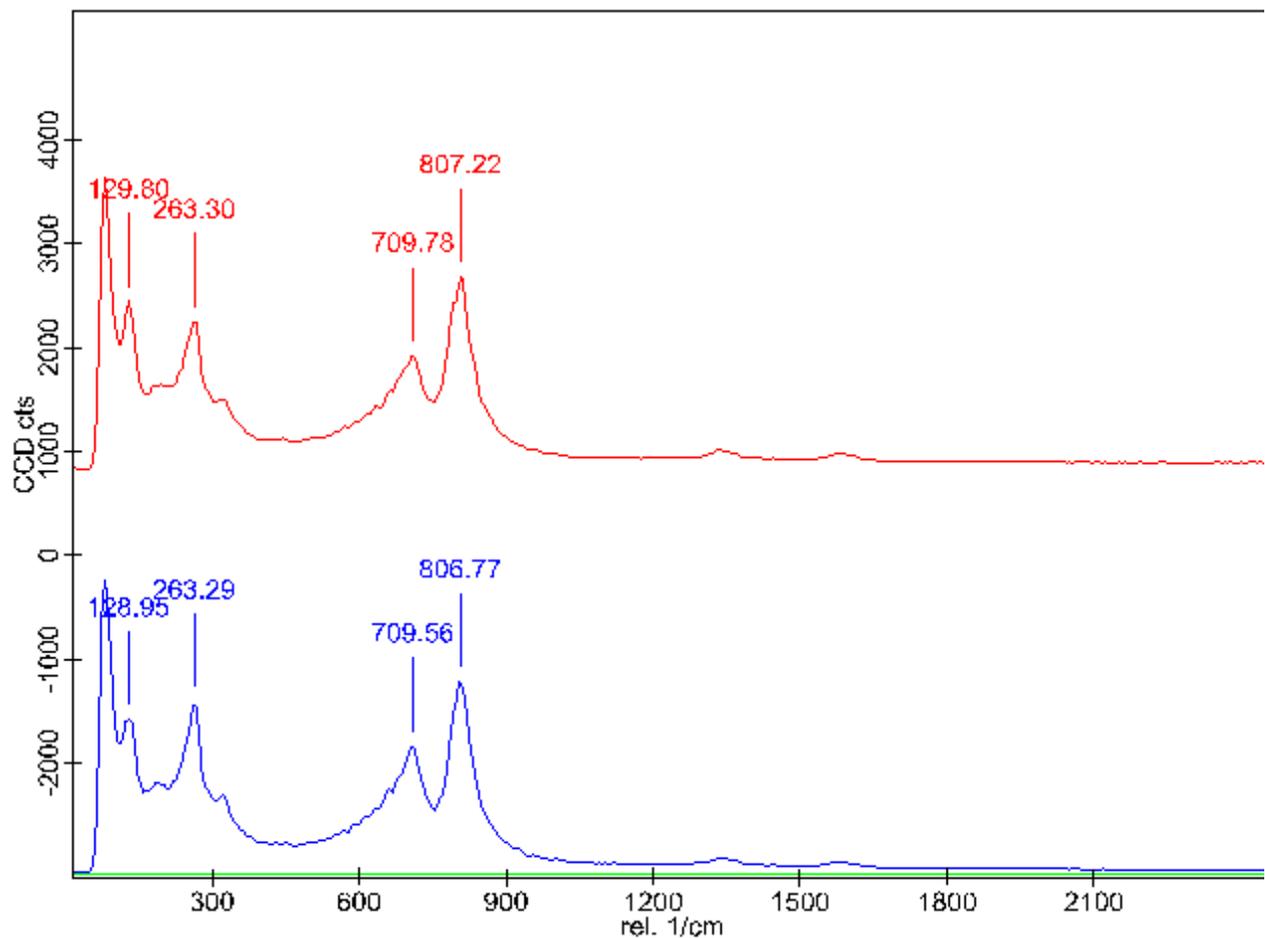


Abbildung 79: RAMAN-Spektren der AMT-Kombinationsprobe aus 40 m% AMT-Lösung bei 7 mm Pulverschütthöhe (AMT ZRC5)

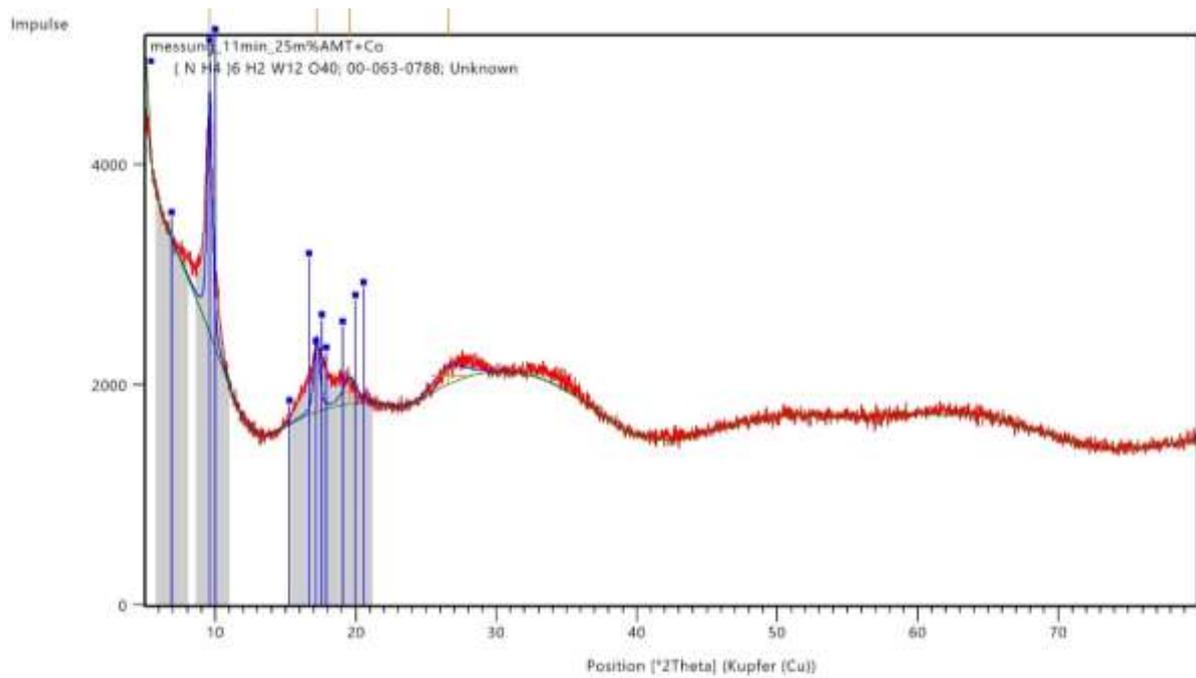
### **4.2.3 WC-Pulver aus gefriergetrocknetem AMT-Pulver mit Co-Zusatz**

#### ***4.2.3.1 AMT/CoAcetat-Pulver nach der Gefrier Trocknung***

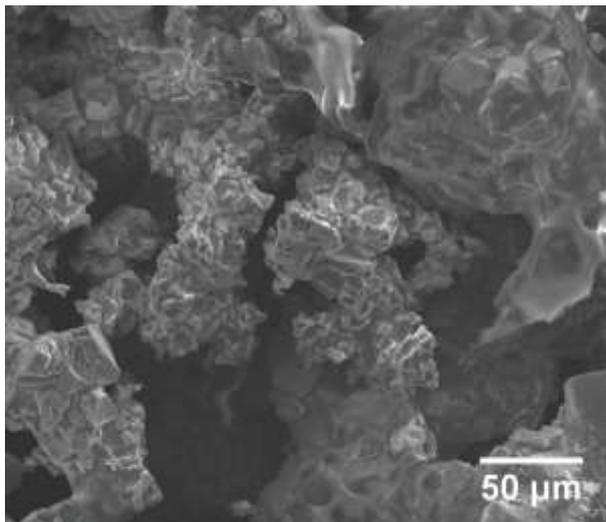
Abbildung 80 a zeigt das Diffraktogramm des AMT-Pulvers mit Co-Zusatz nach dem Gefrier Trocknen. Die Reflexe von dehydratisiertem AMT sind zu erkennen. Jedoch sind die Reflexe stark verbreitert. Dies ist ein Indiz für eine mikrokristalline bzw. amorphe Phase. Da keine kristalline Struktur, welche Co enthält, gefunden wurde, liegt dieses in einer amorphen Phase vor.

Abbildung 80 b & c zeigt die REM-Aufnahmen des AMT-Pulvers mit Co-Zusatz nach dem Gefrier Trocknen. Das Pulver liegt als Agglomerat mit einer Grundmasse mit kristallinen Aufwüchsen vor. Diese Aufwüchse weisen eine Größe von 5 – 25  $\mu\text{m}$  auf.

a)



b)



c)

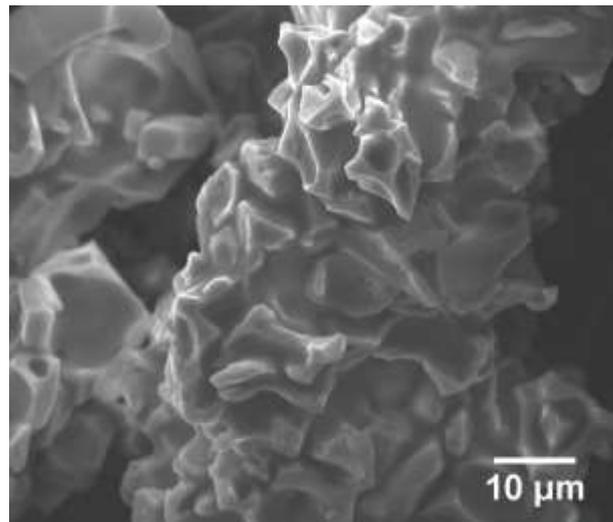


Abbildung 80: getrocknetes AMT/CoAcetat-Pulvers aus der 25 m% AMT-Lösung mit CoAcetat-Zusatz: (a) XRD-Analyse, (b-c) REM-Aufnahmen

### 4.2.3.2 Zersetzung des AMT/CoAcetat-Pulver

#### 4.2.3.2.1 Versuchsparameter und Masseänderung (Zersetzung des AMT/CoAcetat-Pulvers)

Tabelle 47 fasst die Zersetzungsversuche des AMT-Pulvers mit Co-Zusatz mit den jeweiligen Zersetzungstemperaturen und -dauern und dem Masseverlust während dem Versuch zusammen. Diese Masseänderung und die theoretischen Änderungen bei der Zersetzung von dehydratisiertem AMT mit Zusatz an dehydratisiertem Cobaltacetat (-17,30 m%), von AMT Trihydrat mit Zusatz an dehydratisiertem Cobaltacetat (-18,55 m%) bzw. von dehydratisiertem AMT mit Zusatz an Cobaltacetat Tetrahydrat (-23,83 m%) sind in Abbildung 81 dargestellt. Bei einer Zersetzungsdauer von 45 min ergibt sich ein geringerer Masseverlust als bei einer Dauer von 60 min, weshalb eine unvollständige Zersetzung nach 45 min angenommen werden kann. Die Verluste nach 60 min Zersetzungsdauer liegen bei ca. 19 % und damit unter dem theoretischen Verlust ausgehend von AMT Trihydrat mit dehydratisiertem Cobaltacetat. Das Pulver nimmt nach dem Gefriertrocknen trotz der Lagerung im Vakuumexsikkator Feuchtigkeit aus der Umgebung auf. Die Abweichung vom theoretischen Wert kommt dadurch zustande, dass dehydratisiertes Cobaltacetat für die Berechnung angenommen wird. In der Realität zieht auch dieses Feuchtigkeit aus der Umgebung, wodurch ein gewisser Wasseranteil im Pulver vorhanden ist.

#### 4.2.3.2.2 XRD-Analyse (Zersetzung des AMT/CoAcetat-Pulvers)

In Abbildung 82 sind die Diffraktogramme der AMT/Co-Zersetzungsversuche bei 600 °C für 45 min und für 60 min dargestellt. Es zeigen sich bei beiden Pulvern die Reflexe von Wolframoxid ( $\text{WO}_3$ ), Cobaltwolframat ( $\text{CoWO}_4$ ) und der Ammoniumwolframbronze ( $(\text{NH}_4)_{0,33-x}\text{WO}_3$ ). Die Zersetzung ist daher in beiden Fällen nicht vollständig, wobei die Intensität der Reflexe der Ammoniumwolframbronze mit Zunahme der Zersetzungsdauer von 45 min auf 60 min abnimmt. Aufgrund der schwachen Intensität nach 60 min Zersetzungsdauer wurde eine spätere Zersetzung dieser Ammoniumphase bei der Carburierung und den damit verbundenen höheren Temperaturen angenommen.

#### 4.2.3.2.3 REM-Aufnahmen (Zersetzung des AMT/CoAcetat-Pulvers)

Abbildung 83 zeigt die REM-Aufnahmen der AMT/Co-Zersetzungsversuche bei 600 °C für 45 min und 60 min der AMT-Pulver mit Co-Zusatz. Morphologisch gleichen sich die Proben, weshalb kein Unterschied für die Pulvermorphologie durch eine verschiedene Zersetzungsdauer zu erkennen ist. Die Pulver sind agglomeriert, wobei kristalline Aufwüchse mit einer Größe von 5 -15  $\mu\text{m}$  von einer Grundmasse verbunden werden.

Tabelle 47: Masseänderung der Zersetzungsversuche mit unterschiedlicher Zersetzungsdauer des AMT/CoAcetat-Pulvers aus der 25 m% AMT-Lösung mit Co-Zusatz

Versuch	Zersetzungstemperatur [°C]	Zersetzungsdauer [min]	Masseänderung [%]
AMT Z10	600	45	-17,57
AMT Z11	600	60	-19,18
AMT Z14	600	60	-18,92

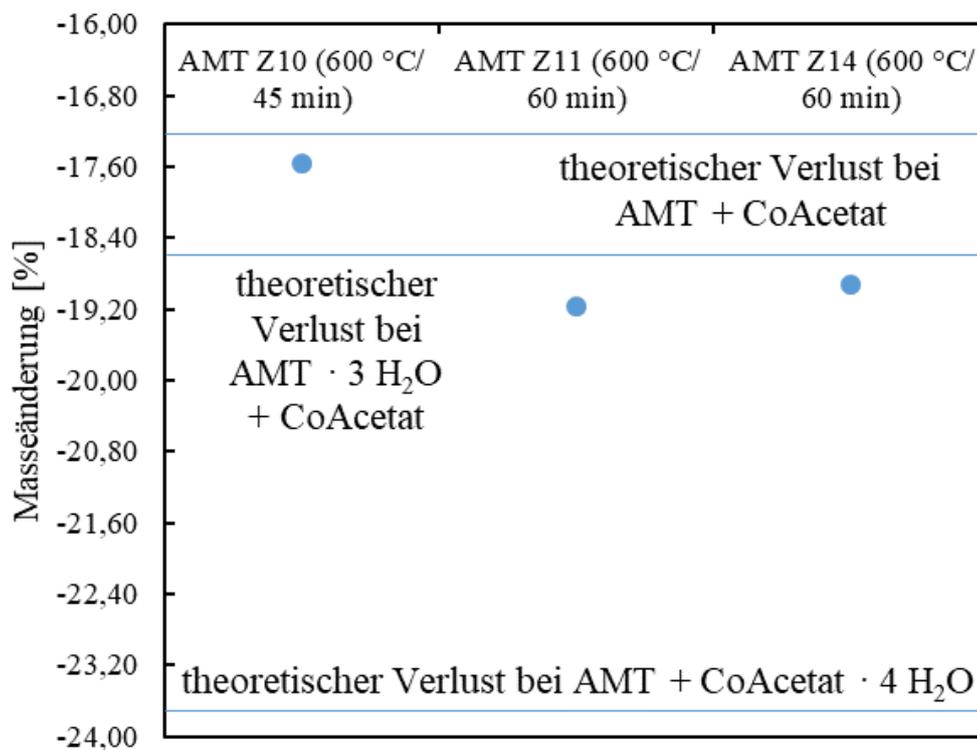
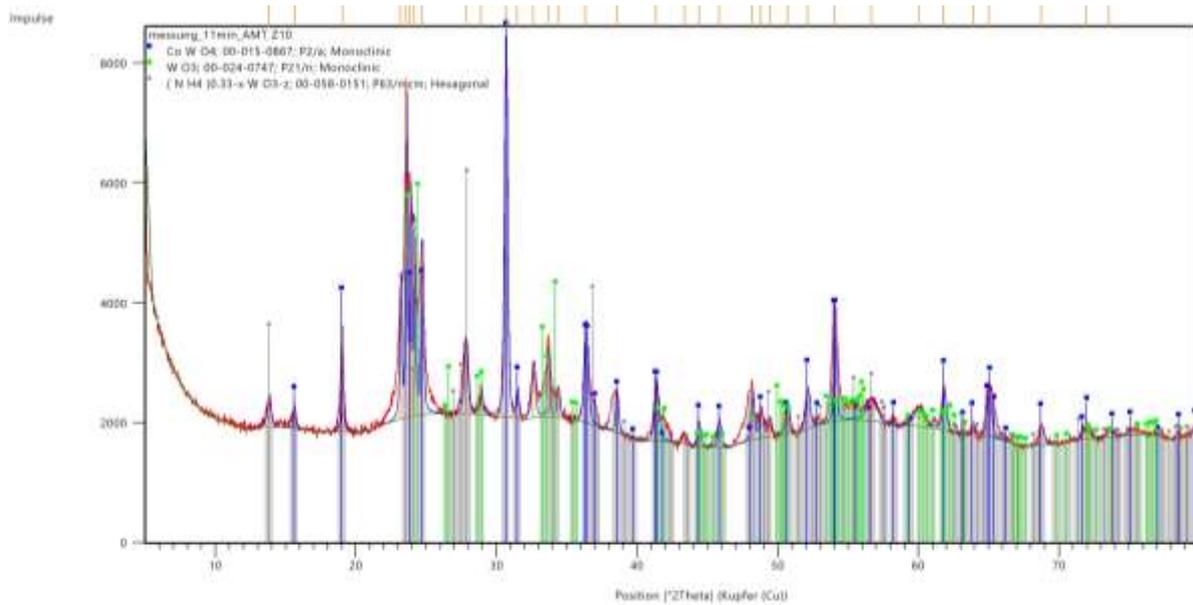


Abbildung 81: Masseänderung der Zersetzungsversuche mit unterschiedlicher Zersetzungsdauer des AMT/CoAcetat-Pulvers aus der 25 m% AMT-Lösung mit Co-Zusatz mit den theoretischen Verlusten ausgehend von der Zersetzung von AMT und CoAcetat (-17,30 m%), AMT Trihydrat und CoAcetat (-18,55 m%) bzw. AMT und CoAcetat Tetrahydrat (-23,83 m%)

a) Zersetzung bei 600 °C für 45 min (AMT Z10)



b) Zersetzung bei 600 °C für 60 min (AMT Z11)

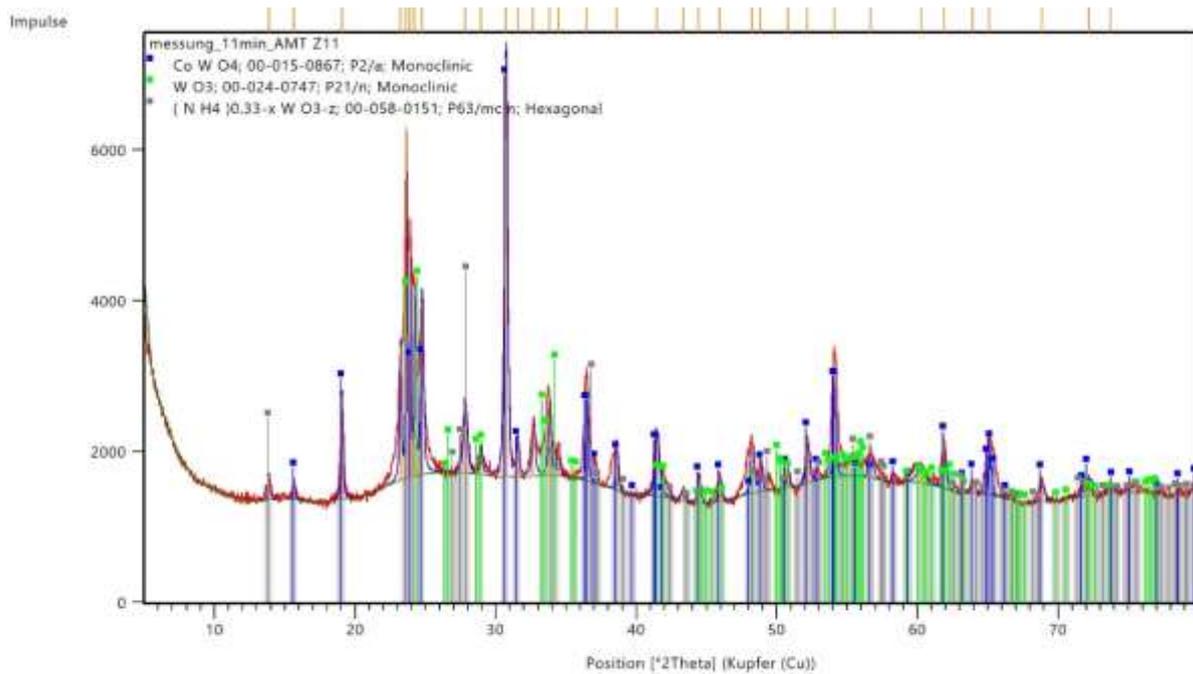
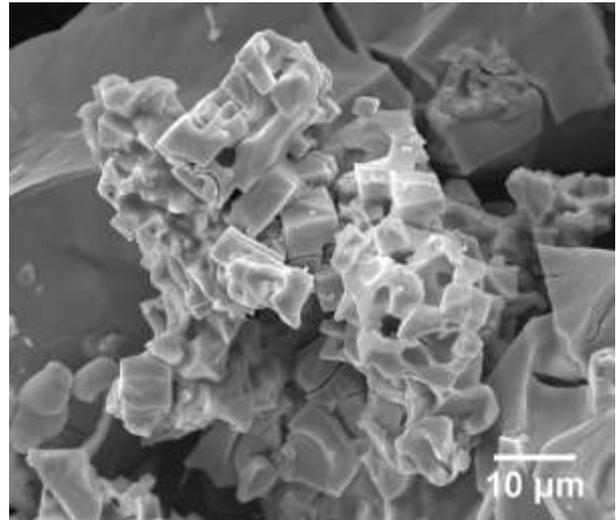
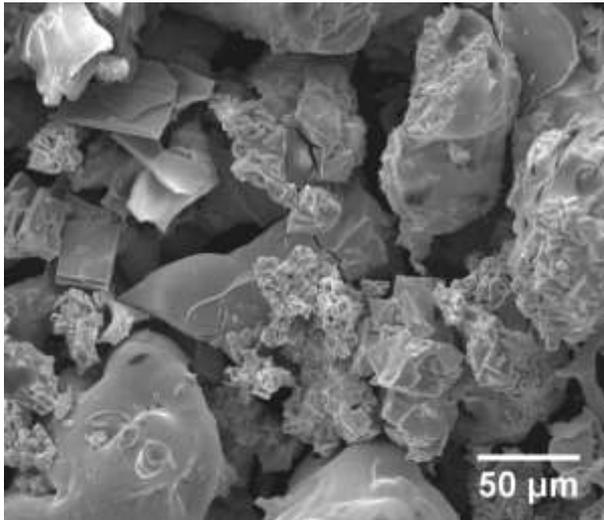


Abbildung 82: XRD-Diffraktogramme des AMT/CoAcetat-Pulvers aus der 25 m% AMT-Lösung mit Co-Zusatz zersetzt bei 600 °C für (a) 45 min, (b) 60 min

a) Zersetzung bei 600 °C für 45 min (AMT Z10)



b) Zersetzung bei 600 °C für 60 min (AMT Z11)

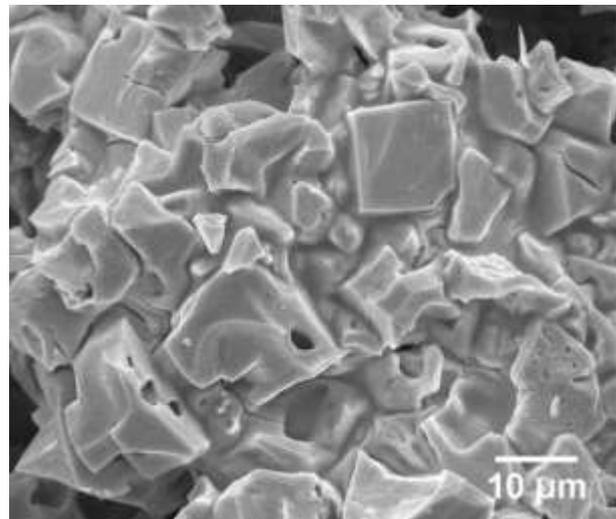
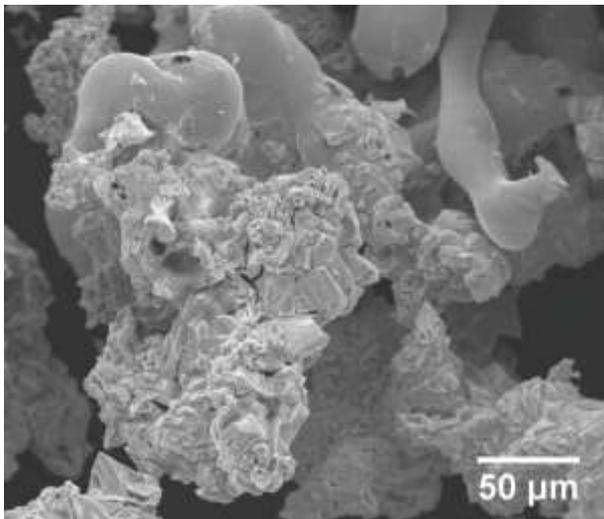


Abbildung 83: Aufnahmen des AMT/CoAcetat-Pulvers aus der 25 m% AMT-Lösung mit Co-Zusatz zersetzt bei 600 °C für (a) 45 min, (b) 60 min

### 4.2.3.3 Carburierung des zersetzten AMT/CoAcetat-Pulvers

#### 4.2.3.3.1 Versuchsparameter und Masseänderung (Carburierung des zersetzten AMT/CoAcetat-Pulvers)

Tabelle 48 zeigt die Carburierungsversuche der zersetzten AMT-Pulver mit Co-Zusatz bei 900 °C und 1000 °C für 60 min mit den jeweiligen Masseänderungen während der Versuche. Diese Masseänderungen sind gemeinsam mit den theoretischen Änderungen der Umsetzung des zersetzten Pulvers zu WC und Co (-15,62 %) in Abbildung 84 dargestellt. Anstatt einer Masseabnahme kommt es bei beiden Versuchen zu einer Massezunahme, wobei diese bei 1000 °C mit 21,21 % deutlich höher ist als bei 900 °C (9,30 %). Diese Erhöhung der Masse kann durch die Zersetzung von Methan und die damit verbundene Abscheidung von C erklärt werden.

#### 4.2.3.3.2 C-Elementanalyse (Carburierung des zersetzten AMT/CoAcetat-Pulvers)

Tabelle 49 zeigt die C-Gehalte der zersetzten und carburierten AMT/Co-Pulver mit den jeweiligen Carburierungs-temperaturen und -dauern. Es zeigt sich, dass die C-Gehalte weit über dem stöchiometrischen Wert von WC (6,13 m%) liegen. Dies liegt an einer starken C-Abscheidung aus der Methanzersetzung.

#### 4.2.3.3.3 XRD-Analyse (Carburierung des zersetzten AMT/CoAcetat-Pulvers)

In Abbildung 85 sind die Diffraktogramme der Carburierungsversuche der zersetzten AMT-Pulver mit Co-Zusatz bei 900 °C bzw. 1000 °C für 60 min dargestellt. Bei beiden Versuchen sind die Reflexe von WC,  $W_2C$ , Graphit und  $Co_3W_3C$  erkennbar. Die Carburierung ist aufgrund der Anwesenheit von  $W_2C$  nicht vollständig. Jedoch kommt es auch zu einer Abscheidung von Graphit, welches im Diffraktogramm sichtbar ist. Die erwünschten Phasen WC und  $\eta$ -Carbid ( $Co_3W_3C$ ), als Ausgangsstoff für plattenförmiges WC-Hartmetall, konnten hergestellt werden.

Durch eine Rietveld-Analyse konnten die Anteile der jeweiligen Phasen bei den Versuchen errechnet werden (siehe Tabelle 50). Die Anteile der einzelnen Phasen bei den verschiedenen Carburierungstemperaturen sind in Abbildung 86 grafisch dargestellt. Bei beiden Versuchen wird ein hoher Graphitgehalt von ca. 38 % bestimmt. Der Gehalt an  $W_2C$  sinkt mit steigender Carburierungstemperatur um 0,9 %, weshalb eine vollständigere Carburierung bei höheren Temperaturen erreicht wird. Der Anteil an den erwünschten Phasen WC und  $Co_3W_3C$  liegt bei beiden Proben bei ca. 57 %.

Die Kristallitgrößen der einzelnen Phasen errechnet nach der Scherrer-Methode sind in Tabelle 51 zusammengefasst. Die Kristallitgröße der WC-Phase liegt bei 69,4 nm, während die

$\eta$ -Carbidphase etwas kleiner mit 50,2 nm bzw. 36,0 nm vorliegen. Die Kristallitgröße der Graphitphase ist wiederum deutlich kleiner mit ca. 11,5 nm.

#### 4.2.3.3.4 REM-Aufnahmen (Carburierung des zersetzten AMT/CoAcetat-Pulvers)

Abbildung 87 zeigt REM-Aufnahmen des zersetzten und bei 1000 °C für 60 min carburierten AMT/Co-Pulvers. Das Pulver liegt agglomeriert vor, wobei die Größe der einzelnen Agglomerate 5 – 45  $\mu\text{m}$  beträgt. Zwischen den feineren Agglomeraten ist auch ein größeres, kristallförmiges Agglomerat zu sehen. Die Größe der einzelnen Körner liegt bei ca. 70 – 150 nm.

#### 4.2.3.3.5 RAMAN-Spektroskopie (Carburierung des zersetzten AMT/CoAcetat-Pulvers)

Abbildung 88 zeigt die RAMAN-Spektren aufgenommen an verschiedenen Stellen auf dem bei 1000 °C für 60 min carburierten Pulver mit Co-Zusatz. Die Banden bis 880  $\text{cm}^{-1}$  entsprechen den Carbidphasen. Die Banden bei 1345  $\text{cm}^{-1}$  und 1580  $\text{cm}^{-1}$  entsprechen der D- und der G-Bande des Kohlenstoffs. Die Bande bei 2690  $\text{cm}^{-1}$  stellt die G'-Bande des Kohlenstoffs dar. Die Struktur der Banden entspricht der von Graphit.

Tabelle 48: Masseänderung bei verschiedenen Carburierungstemperaturen der zersetzten AMT/CoAcetat-Pulver aus der 25 m% AMT-Lösung mit Co-Zusatz

Versuch	Carburierungs- temperatur [°C]	Carburierungs- dauer [min]	Masseänderung [%]
AMT RC6	900	60	9,30
AMT RC7	1000	60	21,21

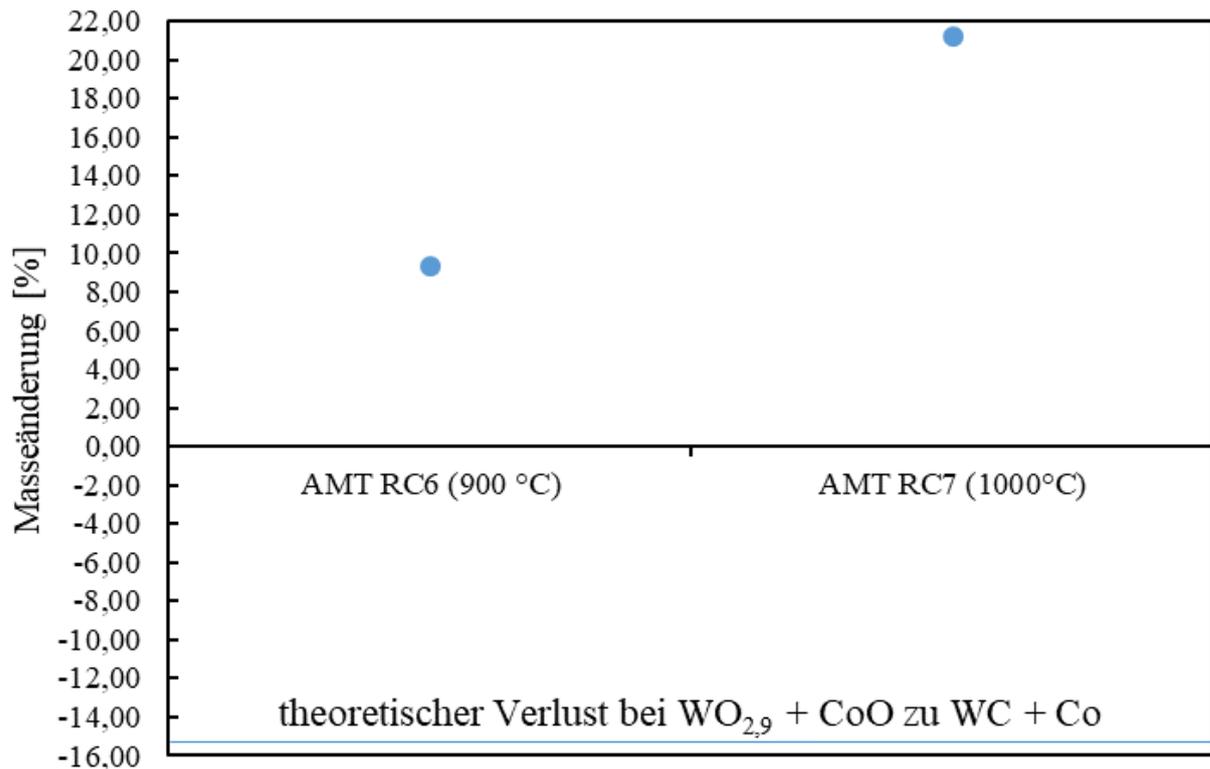
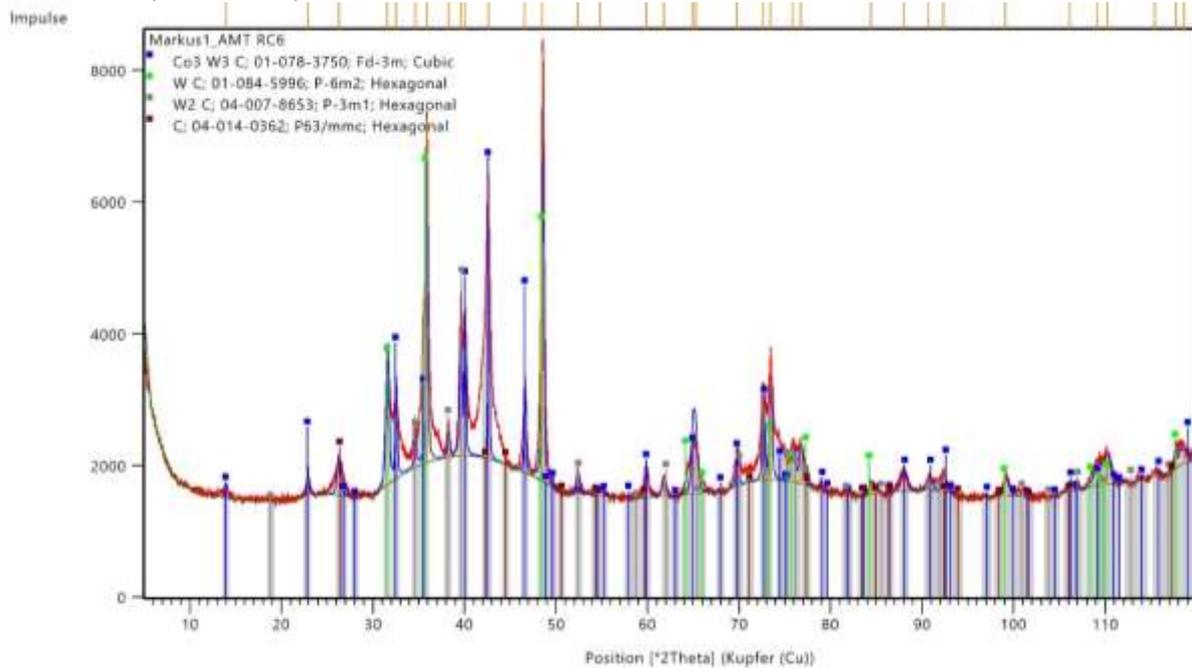


Abbildung 84: Masseänderung bei verschiedenen Carburierungstemperaturen der zersetzten AMT/CoAcetat-Pulver aus der 25 m% AMT-Lösung mit Co-Zusatz mit dem theoretischen Verlust bei der Carburierung des  $WO_{2,9}$ -Pulvers mit Co-Zusatz (-15,62 m%)

Tabelle 49: Ergebnisse der C-Elementanalyse der bei verschiedenen Temperaturen zersetzten und carburierten AMT/CoAcetat-Pulver aus der 25 m% AMT-Lösung mit Co-Zusatz

Versuch	Carburierungs- temperatur [°C]	Carburierungs- dauer [min]	C-Gehalt [m%]
AMT RC6	900	60	30,43 ± 0,50
AMT RC7	1000	60	38,34 ± 2,61

a) Carburierung bei 900 °C für 60 min des Pulvers aus der 25 m% AMT-Lösung mit Co-Zusatz (AMT RC6)



b) Carburierung bei 1000 °C für 60 min des Pulvers aus der 25 m% AMT-Lösung mit Co-Zusatz (AMT RC7)

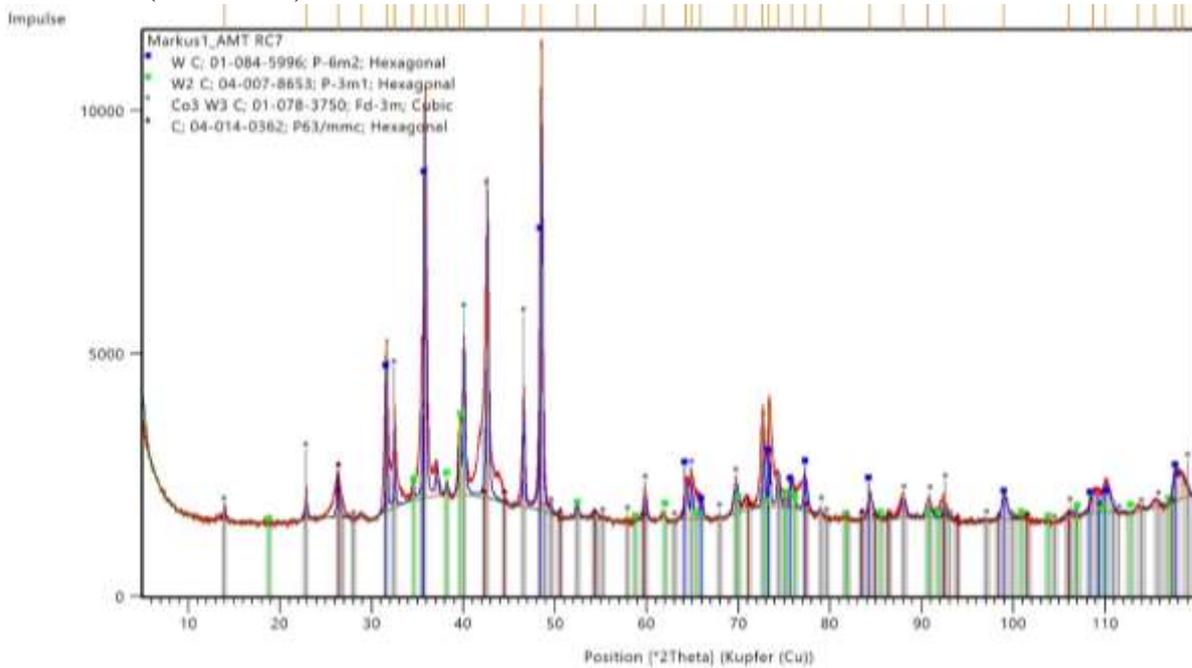


Abbildung 85: XRD-Analysen der zersetzten und carburierten AMT/CoAcetat-Pulver aus der 25 m% AMT-Lösung mit Co-Zusatz bei (a) 900 °C für 60 min (AMT RC6), (b) 1000 °C für 60 min (AMT RC7)

Tabelle 50: Zusammensetzungen (Rietveld-Analyse) der zersetzten und carburierten AMT/CoAcetat-Pulver aus der 25 m% AMT-Lösung mit Co-Zusatz bei verschiedenen Carburiertemperaturen

Versuch	Carburierungstemperatur [°C]	WC-Anteil [%]	W <sub>2</sub> C-Anteil [%]	Graphit-Anteil [%]	η-Carbid (M <sub>6</sub> C)-Anteil [%]
AMT RC6	900	15,4	5,4	37,2	42,0
AMT RC7	1000	19,1	4,5	38,4	38,0

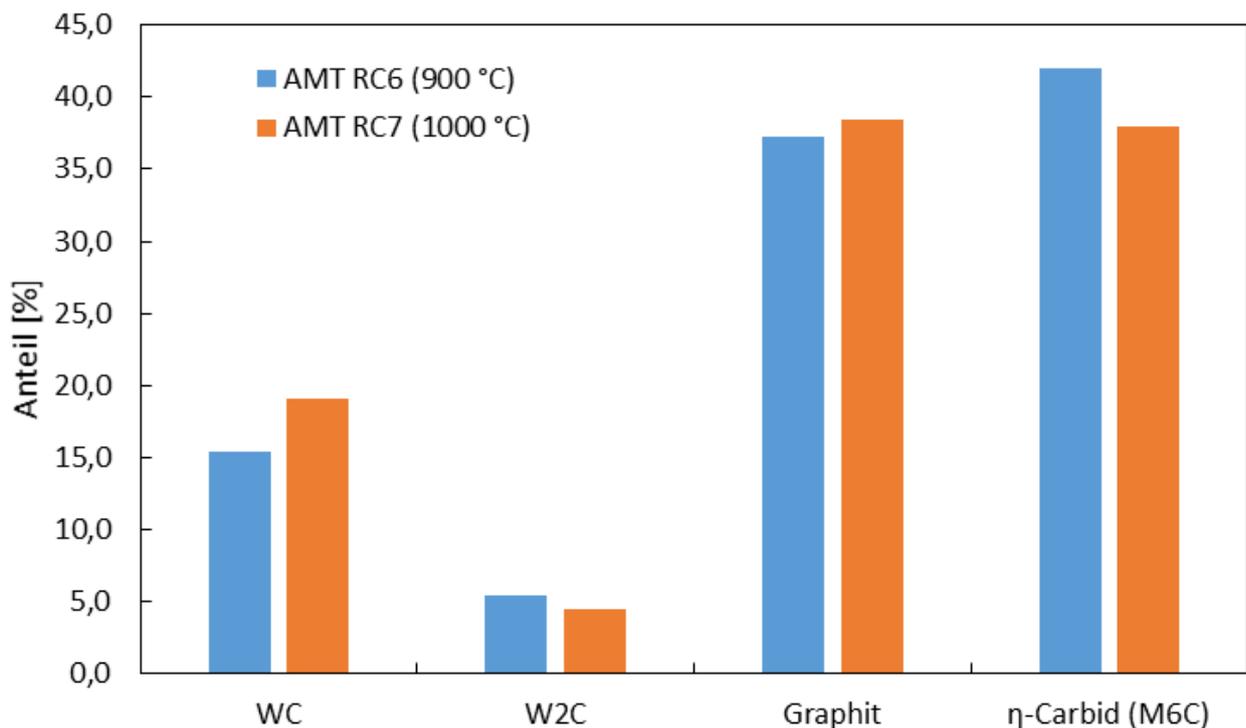


Abbildung 86: Zusammensetzungen (Rietveld-Analyse) der zersetzten und carburierten AMT/CoAcetat-Pulver aus der 25 m% AMT-Lösung mit Co-Zusatz bei verschiedenen Carburiertemperaturen

Tabelle 51: Kristallitgröße (Scherrer-Methode) der bei verschiedenen Temperaturen zersetzten und carburierten AMT/CoAcetat-Pulver aus der 25 m% AMT-Lösung mit Co-Zusatz

Versuch	Carburierungstemperatur [°C]	WC-Kristallitgröße [nm]	W <sub>2</sub> C-Kristallitgröße [nm]	Co <sub>3</sub> W <sub>3</sub> C-Kristallitgröße [nm]	C-Kristallitgröße [nm]
AMT RC6	900	n. a.	0,8 ± 0,2	50,2 ± 9,7	11,8 ± 1,7
AMT RC7	1000	69,4 ± 2,3	0,8 ± 0,1	36,0 ± 2,2	11,3 ± 0,8

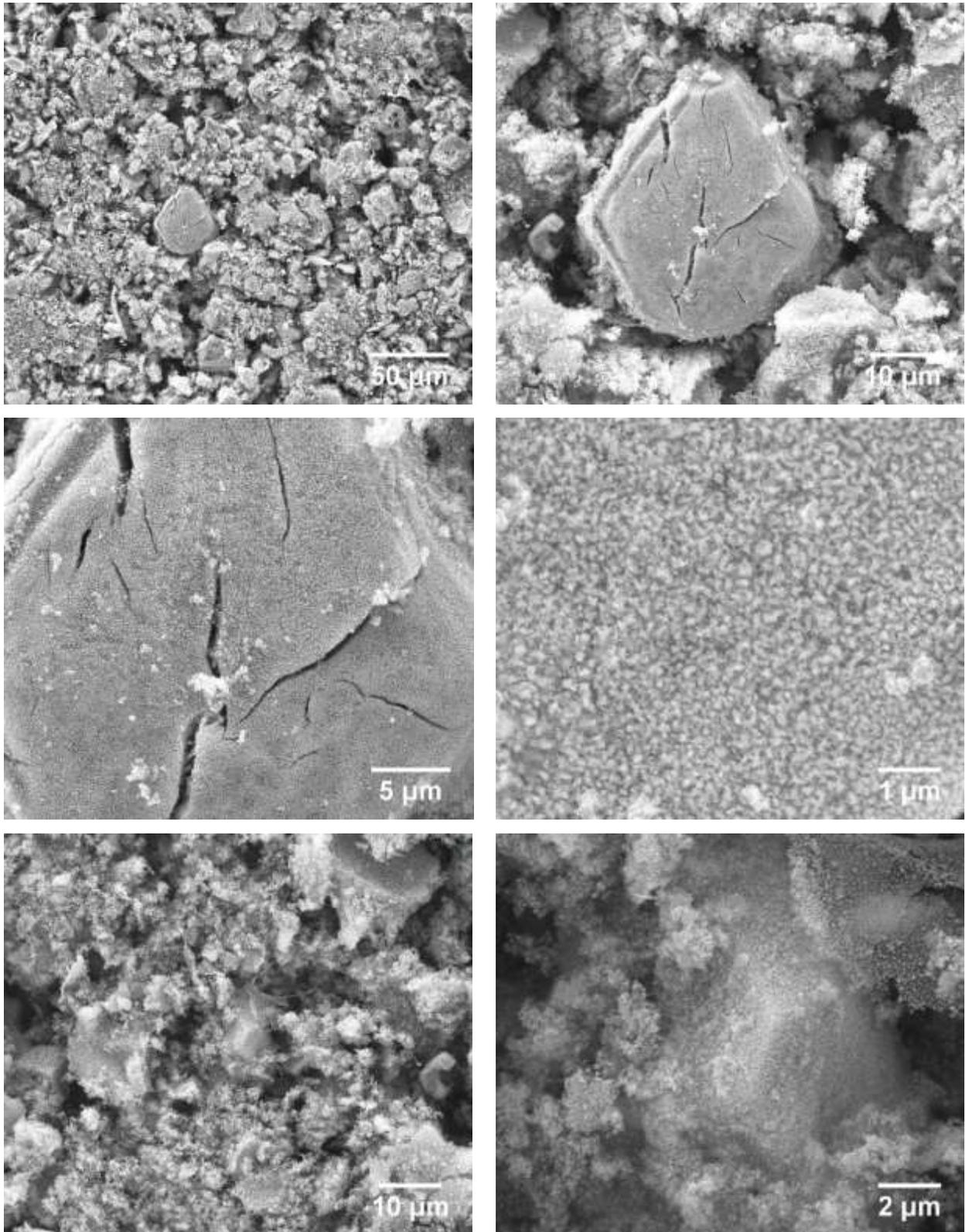


Abbildung 87: Aufnahmen der bei 1000 °C für 60 min carburierten AMT/CoAcetat-Probe aus der 25 m% AMT-Lösung mit Co-Zusatz (AMT RC7)

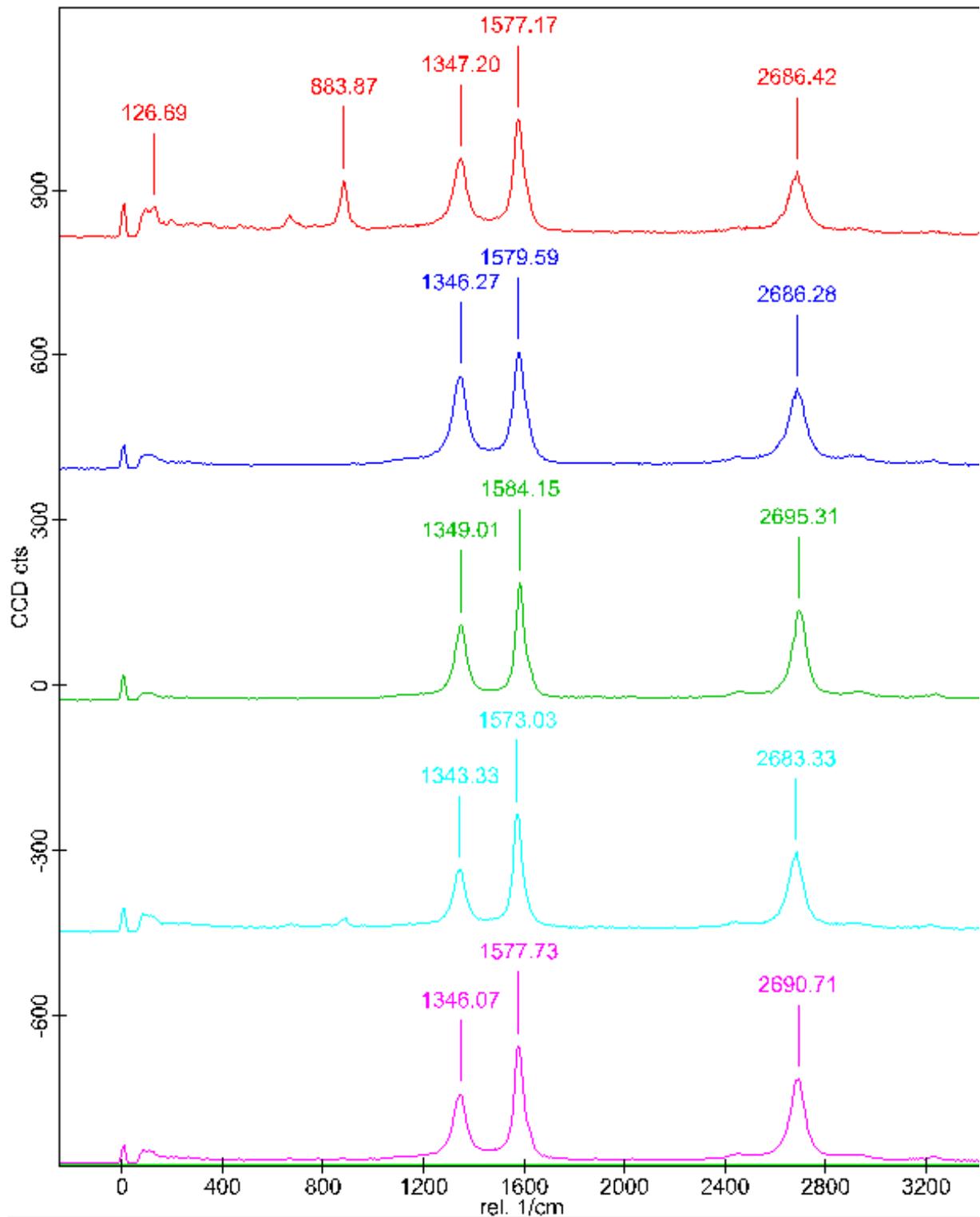


Abbildung 88: RAMAN-Spektren der bei 1000 °C für 60 min carburierten AMT/CoAcetat-Probe aus der 25 m% AMT-Lösung mit Co-Zusatz (AMT RC7)

#### **4.2.3.4 Kombination aus Zersetzung, Carburierung und Temperung des AMT/CoAcetat-Pulvers**

##### *4.2.3.4.1 Versuchsparemeter und Masseänderung (AMT/CoAcetat-Kombinationsversuche)*

In Tabelle 52 sind die beiden AMT/Co-Kombinationsversuche aus Zersetzung und Carburierung ohne Tempersschritt bzw. mit einem Tempersschritt (1000 °C, 60 min, H<sub>2</sub>) mit den jeweiligen Masseänderungen zusammengefasst. Abbildung 89 zeigt die Masseänderungen bei den Versuchen und die theoretischen Masseänderungen ausgehend von dehydratisiertem AMT mit Zusatz an Cobaltacetat (-30,22 %) bzw. dehydratisiertem AMT mit Zusatz an Cobaltacetat Tetrahydrat (-35,73 %). Es zeigt sich, dass ohne Tempersschritt ein viel geringerer Masseverlust (-2,67 %) erreicht wird als mit Tempersschritt (-25,08 %). Diese Abweichungen vom theoretischen Wert können durch die Abscheidung von C im Pulver aus der Methanzersetzung bzw. einer unvollständigen Umsetzung erklärt werden. Durch den Tempersschritt wird ein großer Teil des abgeschiedenen C entfernt, weshalb die Masseänderung deutlich näher am theoretischen Wert liegt.

##### *4.2.3.4.2 C-Elementanalyse (AMT/CoAcetat-Kombinationsversuche)*

Tabelle 53 zeigt die gemessenen C-Gehalte der Pulver aus den beiden AMT/Co-Kombinationsversuchen aus Zersetzung und Carburierung ohne Tempersschritt bzw. mit einem Tempersschritt (1000 °C, 60 min, H<sub>2</sub>). Beim Versuch mit Tempersschritt wird eine deutliche Reduktion des C-Gehalts gegenüber dem Versuch ohne Tempersschritt beobachtet. Jedoch sind beide Pulver weit über der stöchiometrischen Zusammensetzung von WC (6,31 m%). Der Tempersschritt reduziert den C-Anteil im Pulver, jedoch liegt nach diesem immer noch freier Kohlenstoff im Pulver vor.

##### *4.2.3.4.3 XRD-Analyse (AMT/CoAcetat-Kombinationsversuche)*

Abbildung 90 stellt die Diffraktogramme der Pulver aus den beiden AMT/Co-Kombinationsversuchen aus Zersetzung und Carburierung ohne Tempersschritt bzw. mit einem Tempersschritt (1000 °C, 60 min, H<sub>2</sub>) dar. Der Versuch ohne Tempersschritt enthält die Phasen WC, W<sub>2</sub>C, Graphit und Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C. Im Pulver aus dem Versuch mit Tempersschritt ist hingegen neben WC, Graphit und Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C, metallisches Co enthalten.

Bei beiden Versuchen wurde zur Bestimmung der Anteile der einzelnen Phasen eine Rietveld-Analyse (siehe Tabelle 54) durchgeführt. Die Ergebnisse der Analyse für die einzelnen Phasen sind in Abbildung 91 grafisch dargestellt. Beim Versuch ohne Tempersschritt liegt neben einem

hohen Graphit-Gehalt von 28,7 % auch ein geringer Anteil an  $W_2C$  (0,6 %) vor, weshalb die Carburierung als nicht gänzlich vollständig zu sehen ist. Der Graphit-Anteil wird durch den Tempersschritt deutlich auf 2,9 % reduziert. Auch der Anteil an  $\eta$ -Carbid wird deutlich herabgesetzt. Dieses wird während dem Tempersschritt zu metallischem Co und WC, welches mit einem Anteil von 79,2 % die Hauptphase bildet, umgesetzt.

In Tabelle 55 sind die errechneten Kristallitgrößen der einzelnen Phasen der AMT/Co-Kombinationsversuche nach der Scherrer-Methode zusammengefasst. Beim Versuch mit Tempersschritt zeigt die WC-Phase eine Größe von 59,0 nm und die metallische Co-Phase eine Größe von 37,2 nm. Die Kristallitgröße der WC-Phase ist beim Versuch ohne Tempersschritt mit 142,6 nm deutlich höher. Die  $W_2C$ -Phase und die Graphit-Phase sind mit ca. 15 nm deutlich kleiner als die WC-Phase. Auch die  $\eta$ -Carbidphase ist mit einer Kristallitgröße von 80,9 nm kleiner als die WC-Phase.

#### 4.2.3.4.4 REM-Aufnahmen (AMT/CoAcetat-Kombinationsversuche)

In Abbildung 92 sind Aufnahmen der Pulver aus den beiden AMT/Co-Kombinationsversuchen aus Zersetzung und Carburierung ohne Tempersschritt bzw. mit einem Tempersschritt (1000 °C, 60 min,  $H_2$ ) veranschaulicht. Die beiden Pulver sind morphologisch sehr ähnlich. Beide Pulver bestehen aus einer zusammenhängenden Agglomeratstruktur mit Aufwüchsen, welche eine Größe von 5 – 25  $\mu m$  aufweisen. Die einzelnen Körner besitzen eine Größe von 200 – 400 nm.

#### 4.2.3.4.5 RAMAN-Spektroskopie (AMT/CoAcetat-Kombinationsversuche)

Abbildung 93 zeigt RAMAN-Spektren aufgenommen an verschiedenen Stellen der AMT/Co-Kombinationsprobe mit Tempersschritt (1000 °C, 60 min,  $H_2$ ). Die Banden bis  $810\text{ cm}^{-1}$  entsprechen den Banden von WC und sind nur beim ersten Spektrum zu erkennen. Hierbei wurde ein WC-Korn getroffen. Bei den anderen Spektren sind ausschließlich Banden des Kohlenstoffs zu sehen. Wichtig hierbei sind die D-Bande bei  $1345\text{ cm}^{-1}$ , die G-Bande bei  $1585\text{ cm}^{-1}$  und die  $G'$ -Bande bei  $2695\text{ cm}^{-1}$ . Diese zeigen, dass sich in der Probe auch nach diesem Tempersschritt noch große Teile an Graphit befinden.

Tabelle 52: Masseänderungen der Kombinationsversuche aus der 25 m% AMT-Lösung mit Co-Zusatz ohne Tempersschritt (AMT ZRC2) bzw. mit Tempersschritt unter H<sub>2</sub> bei 1000 °C für 60 min (AMT ZRCT1)

Versuch	Temperschnitt-Temperatur [°C]	Temperschnitt-Dauer [min]	Temperschnitt-Atmosphäre	Masseänderung [%]
AMT ZRC2	-	-	-	-2,67
AMT ZRCT1	1000	60	H <sub>2</sub>	-25,08

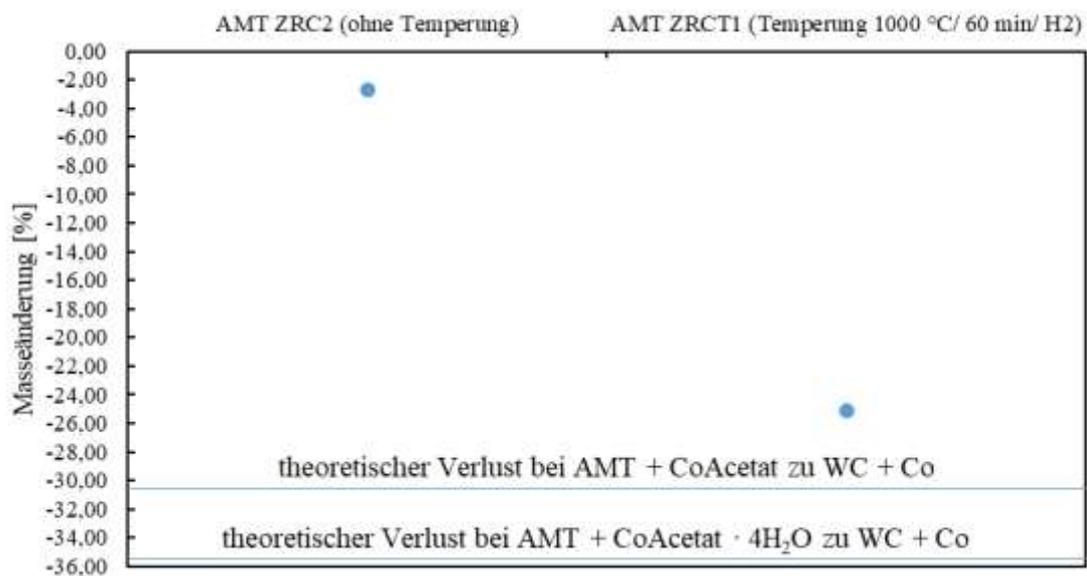
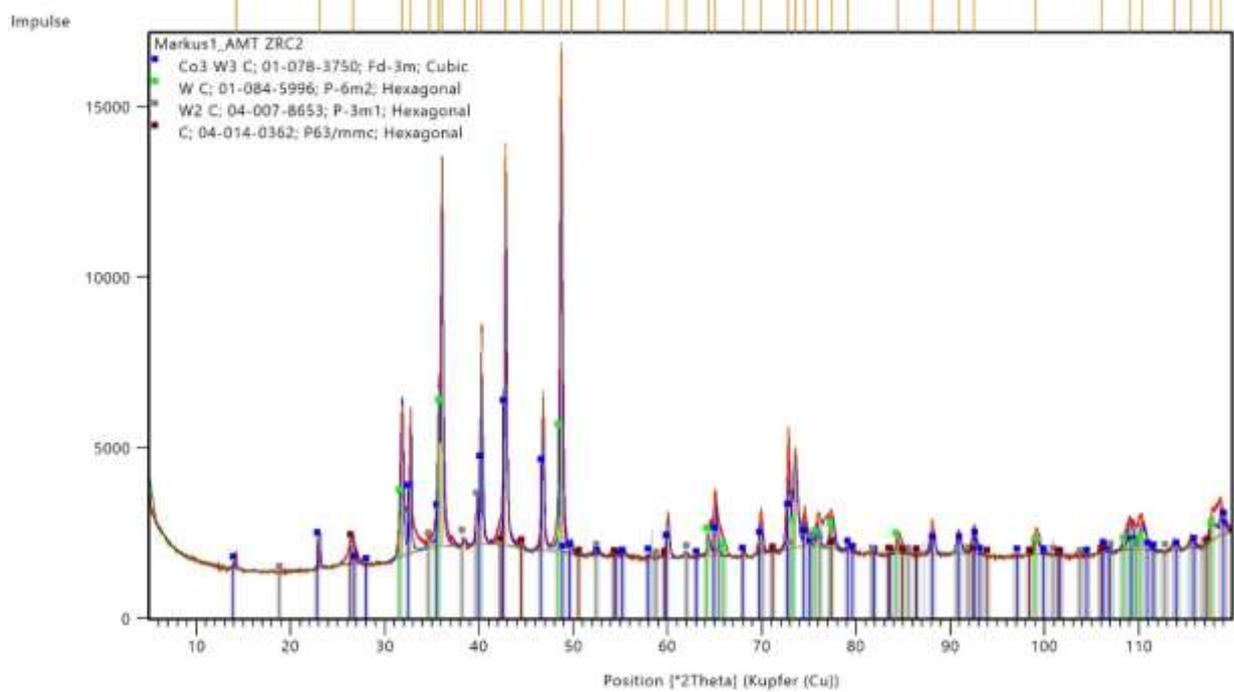


Abbildung 89: Masseänderungen der AMT/CoAcetat-Kombinationsversuche aus der 25 m% AMT-Lösung mit Co-Zusatz ohne Tempersschritt (AMT ZRC2) bzw. mit Tempersschritt unter H<sub>2</sub> bei 1000 °C für 60 min (AMT ZRCT1) mit den theoretischen Verlusten ausgehend von der Zersetzung und Carburierung von AMT und CoAcetat (-30,22 m%) bzw. AMT und CoAcetat Tetrahydrat (-35,73 m%)

Tabelle 53: C-Elementanalyse der AMT/CoAcetat-Kombinationsversuche aus der 25 m% AMT-Lösung mit Co-Zusatz ohne Tempersschritt (AMT ZRC2) bzw. mit Tempersschritt unter H<sub>2</sub> bei 1000 °C für 60 min (AMT ZRCT1)

Versuch	Temperschnitt-Temperatur [°C]	Temperschnitt-Dauer [min]	Temperschnitt-Atmosphäre	C-Gehalt [m%]
AMT ZRC2	-	-	-	36,12 ± 0,97
AMT ZRCT1	1000	60	H <sub>2</sub>	14,58 ± 0,13

a) Kombinationsversuch des Pulvers aus der 25 m% AMT-Lösung mit Co-Zusatz ohne Tempersschritt (AMT ZRC2)



b) Kombinationsversuch des Pulvers aus der 25 m% AMT-Lösung mit Co-Zusatz und Tempersschritt unter H<sub>2</sub> bei 1000 °C für 60 min (AMT ZRCT1)

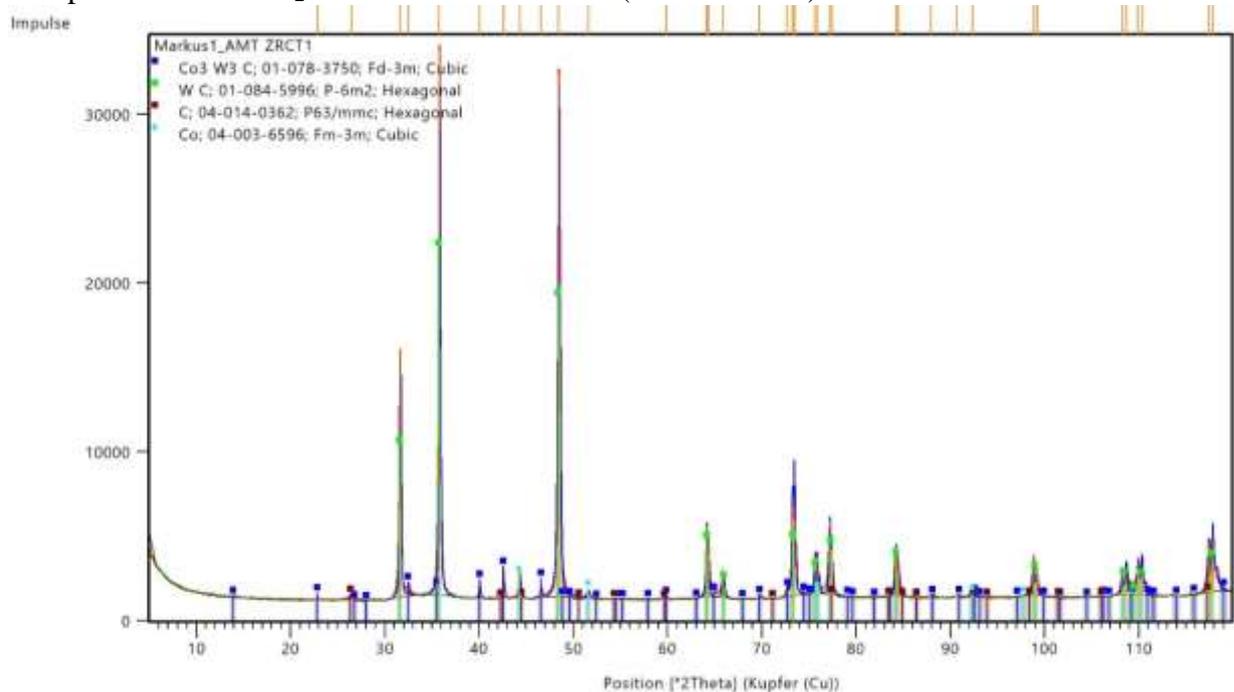


Abbildung 90: XRD-Analysen der AMT/CoAcetat-Kombinationsversuche aus der 25 m% AMT-Lösung mit Co-Zusatz (a) ohne Tempersschritt (AMT ZRC2), (b) mit Tempersschritt unter H<sub>2</sub> bei 1000 °C für 60 min (AMT ZRCT1)

Tabelle 54: Zusammensetzungen (Rietveld-Analyse) der AMT/CoAcetat-Kombinationsproben aus der 25 m% AMT-Lösung mit Co-Zusatz ohne Tempersschritt (AMT ZRC2) bzw. mit Tempersschritt unter H<sub>2</sub> bei 1000 °C für 60 min (AMT ZRCT1)

Versuch (Tempersschritt)	WC-Anteil [%]	W <sub>2</sub> C-Anteil [%]	Graphit- Anteil [%]	η-Carbid (M <sub>6</sub> C) -Anteil [%]	Co-Anteil [%]
AMT ZRC2 (ohne Tempersschritt)	27,2	0,6	28,7	43,5	-
AMT ZRCT1 (mit Tempersschritt)	79,2	-	2,9	8,0	9,8

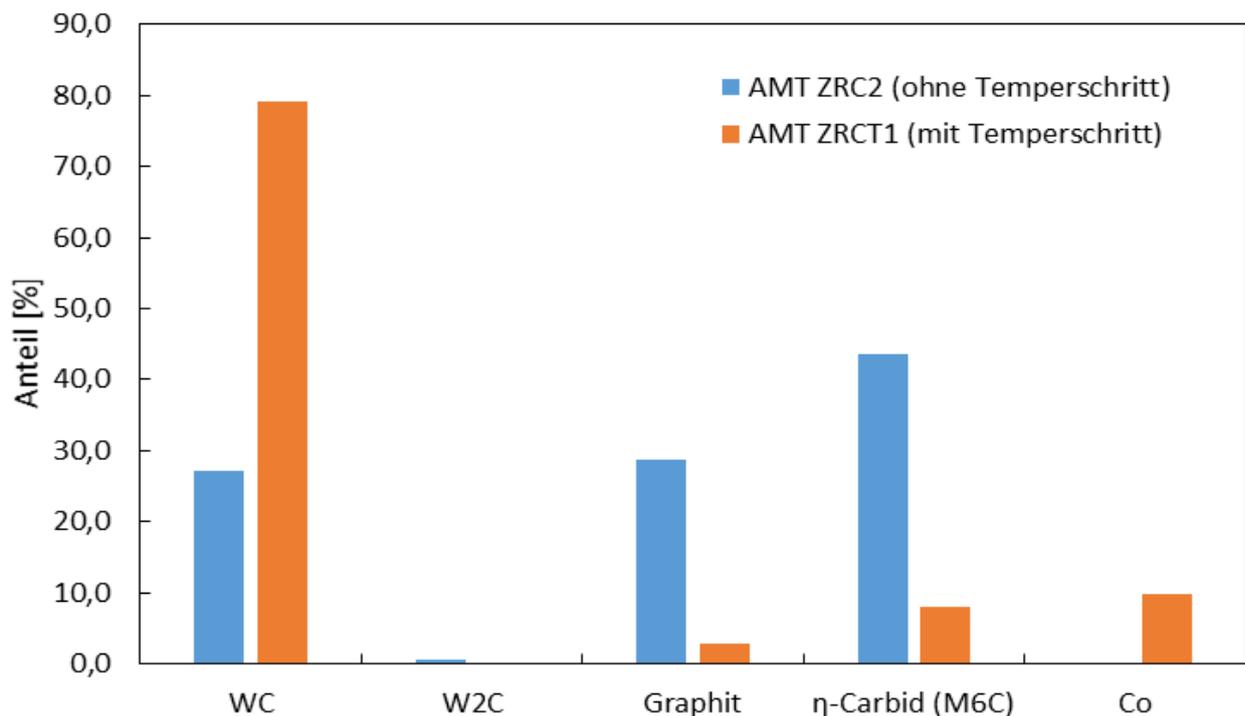
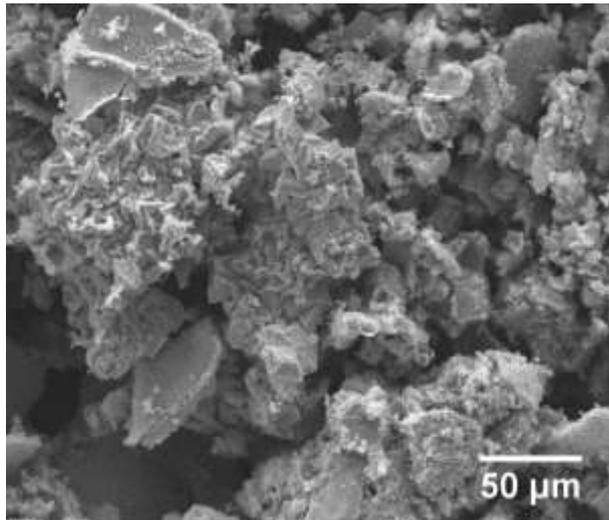


Abbildung 91: Zusammensetzungen (Rietveld-Analyse) der AMT/CoAcetat-Kombinationsproben aus der 25 m% AMT-Lösung mit Co-Zusatz ohne Tempersschritt (AMT ZRC2) bzw. mit Tempersschritt unter H<sub>2</sub> bei 1000 °C für 60 min (AMT ZRCT1)

Tabelle 55: Kristallitgrößen (Scherrer-Methode) der einzelnen Phasen der AMT/CoAcetat-Kombinationsversuche aus der 25 m% AMT-Lösung mit Co-Zusatz ohne Tempersschritt (AMT ZRC2) bzw. mit Tempersschritt unter H<sub>2</sub> bei 1000 °C für 60 min (AMT ZRCT1)

Versuch (Tempersschritt)	WC- Kristallitgröße [nm]	W <sub>2</sub> C- Kristallitgröße [nm]	Co <sub>3</sub> W <sub>3</sub> C- Kristallitgröße [nm]	C- Kristallitgröße [nm]	Co- Kristallitgröße [nm]
AMT ZRC2 (ohne Tempersschritt)	142,6 ± 18,8	15,8 ± 1,6	80,9 ± 5,7	14,8 ± 1,9	-
AMT ZRCT1 (mit Tempersschritt)	59,0 ± 0,8	-	n. a.	n. a.	37,2 ± 2,4

a) ohne Temperschnitt (AMT ZRC2)



b) mit Temperschnitt (AMT ZRCT1)

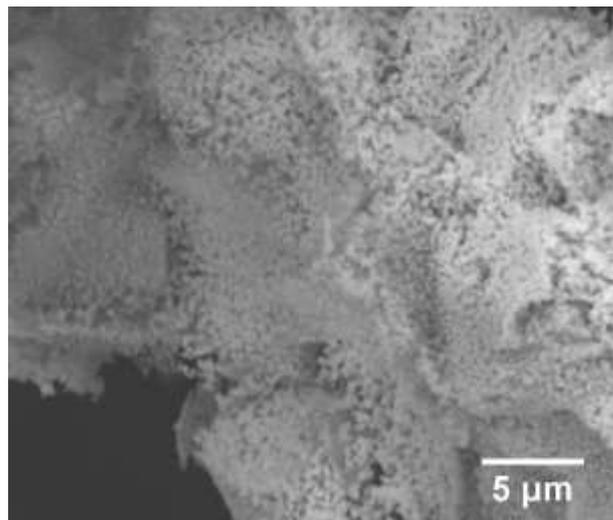
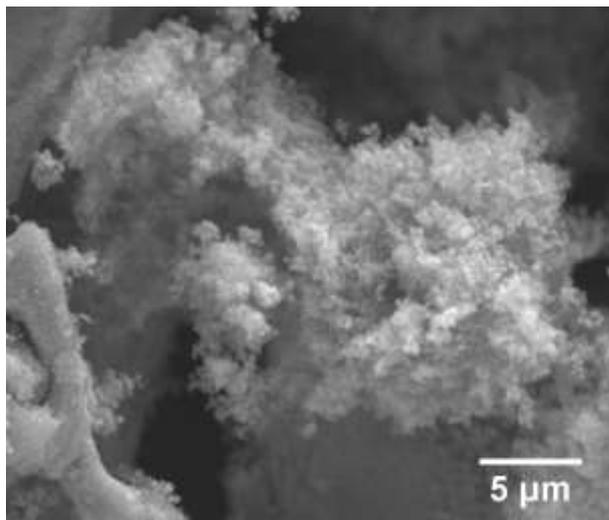
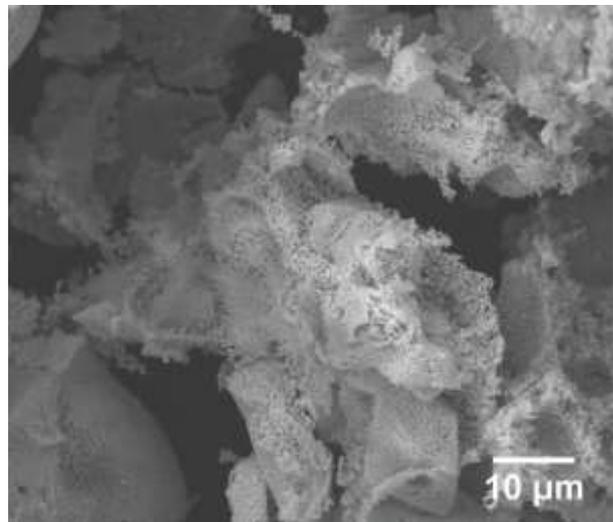
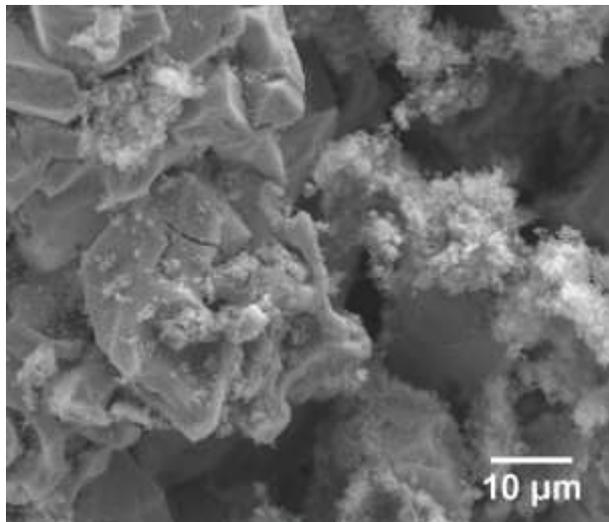
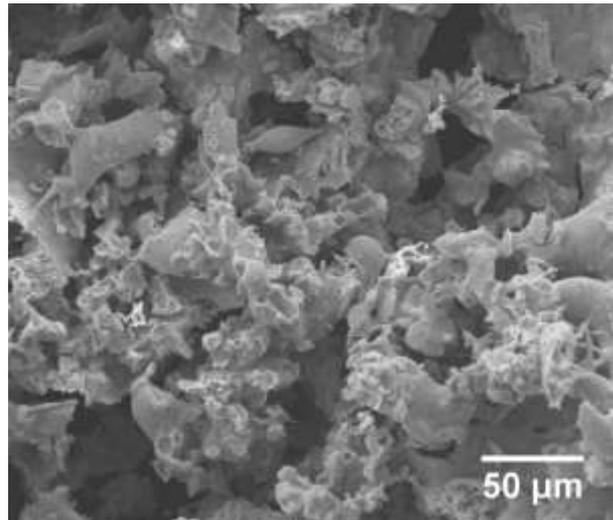


Abbildung 92: Aufnahmen der AMT/CoAcetat-Kombinationsversuche aus der 25 m% AMT-Lösung mit Co-Zusatz (a) ohne Temperschnitt (AMT ZRC2), (b) mit Temperschnitt unter  $H_2$  bei  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  für 60 min (AMT ZRCT1)

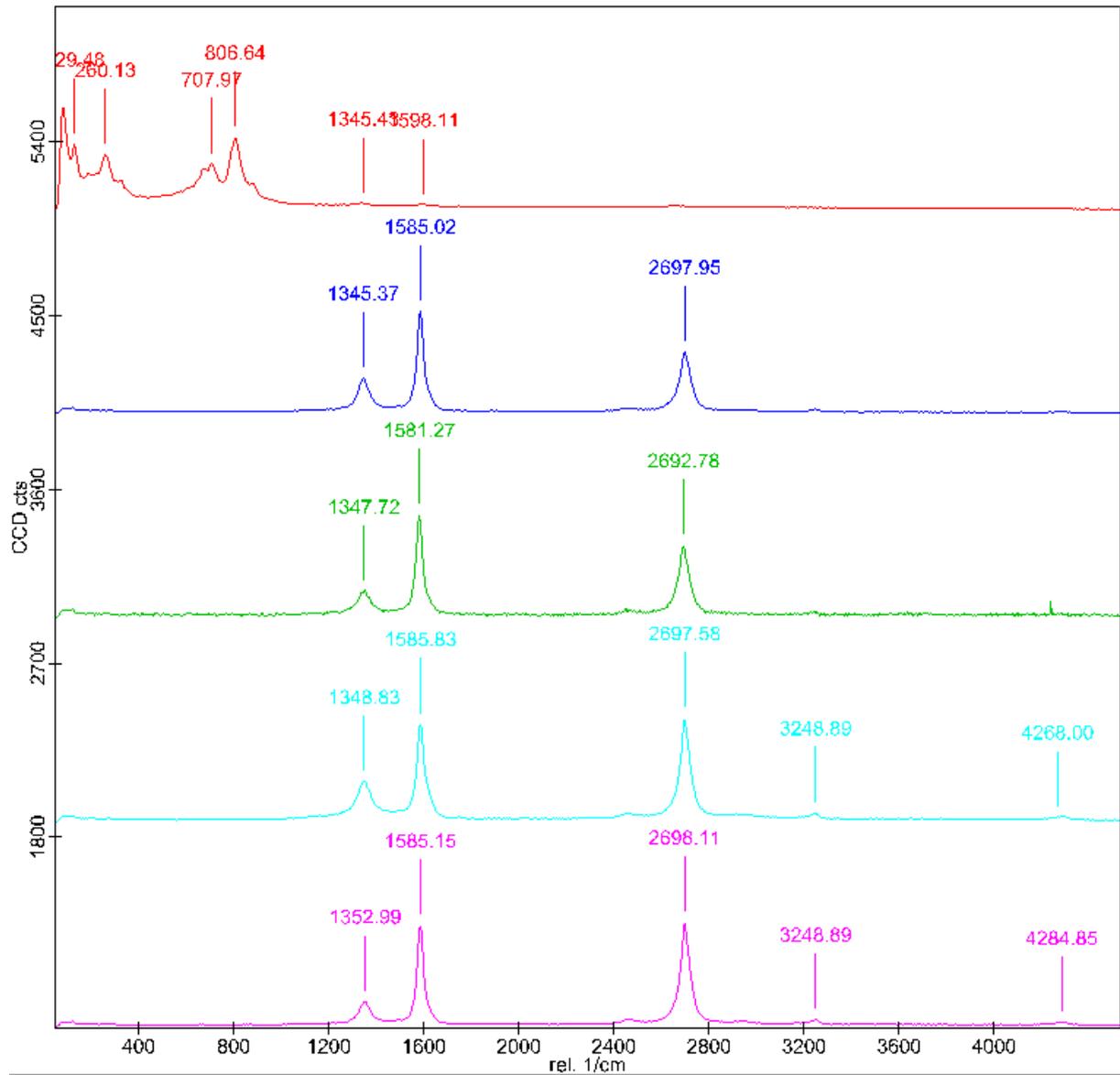


Abbildung 93: RAMAN-Spektren des AMT/CoAcetat-Kombinationsversuchs aus der 25 m% AMT-Lösung mit Co-Zusatz mit Tempersschritt unter  $\text{H}_2$  bei 1000 °C für 60 min (AMT ZRCT1)

#### **4.2.3.5 Temperung carburierter WC/Co-Pulver**

##### *4.2.3.5.1 Versuchsparameter und Masseänderung (Temperung WC/Co-Pulver)*

In Tabelle 56 sind die Proben aus den verschiedenen Temperversuchen bei 1000 °C für 60 min unter Ar bzw. H<sub>2</sub> mit dem jeweiligen vorhergehenden Carburierungsversuchen, den beim Temperschnitt erzielten Masseverlust und der über den gesamten Umsetzungsprozess, ausgehend vom gefriergetrockneten Pulver, erzielten Masseverlust zusammengefasst. Dabei zeigt sich, dass bei der Temperung unter Ar keine Masseänderung beobachtet wird, während bei der Temperung unter H<sub>2</sub> Masseänderungen bis ca. 30 % beobachtet werden. Die Masseänderungen für den gesamten Prozess, bestehend aus Zersetzung, Carburierung und Temperung, sind für die unter H<sub>2</sub> getemperten Proben in Abbildung 94 dargestellt. Zusätzlich sind die die theoretischen Verlusten, ausgehend von dehydratisiertem AMT mit Zusatz an Cobaltacetat (-30,22 m%) bzw. dehydratisiertem AMT mit Zusatz an Cobaltacetat Tetrahydrat (-35,73 m%), zu sehen. Die erzielten Masseänderungen liegen im Bereich zwischen diesen beiden theoretischen Werten. Es kann angenommen werden, dass diese Abweichung durch die Aufnahme von Wasser des gefriergetrockneten Pulvers aus der Umgebungsluft bewirkt wird. Etwaige Reste aus der Methanzersetzung, welche nicht durch den Temperschnitt entfernt wurden, könnten die Masseänderung zusätzlich beeinflussen.

##### *4.2.3.5.2 C-Elementanalyse (Temperung WC/Co-Pulver)*

Tabelle 57 fasst die gemessenen C-Gehalte der verschiedenen getemperten Proben mit den jeweiligen vorhergehenden Carburierungsversuchen und der Temperatmosphäre zusammen. Mit 37,50 m% C-Gehalt zeigt die unter Ar getemperte Probe einen deutlich erhöhten C-Gehalt und somit große Rückstände aus der Methanzersetzung. Im Gegensatz dazu liegen die C-Gehalte der unter H<sub>2</sub> getemperten Pulver zwischen 3,79 m% und 5,26 m% und somit unter der stöchiometrischen Zusammensetzung von WC (6,13 m%). Diese unterstöchiometrischen Zusammensetzungen sind aufgrund der erwünschten Bildung von  $\eta$ -Carbiden im angestrebten Bereich.

Tabelle 56: Masseänderung während dem Temperschnitt der carburierten AMT/CoAcetat-Proben aus der 25 m% AMT-Lösung mit Co-Zusatz bei 1000 °C für 60 min unter Ar bzw. H<sub>2</sub>, sowie die Masseänderung ausgehend vom Zersetzungsversuch bis nach dem Temperschnitt

Tempern	Vorhergehender Carburierungsversuch	Temperatmosphäre	Masseänderung beim Temperprozess [%]	Masseänderung über den gesamten Prozess [%]
AMT RC7 T1	AMT RC7	Ar	0,00	-2,03
AMT RC7 T2	AMT RC7	H <sub>2</sub>	-30,00	-31,42
AMT ZRC2 T1	AMT ZRC2	H <sub>2</sub>	-30,43	-32,29
AMT ZRCT1 T1	AMT ZRCT1	H <sub>2</sub>	-10,32	-32,82

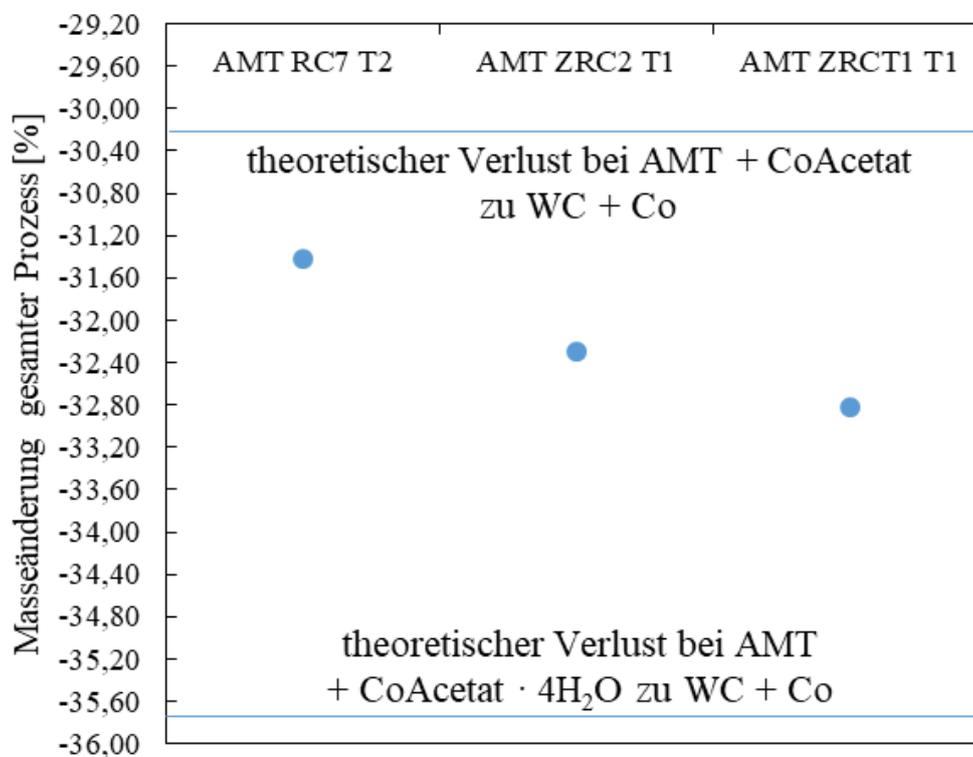


Abbildung 94: Masseänderung der AMT/CoAcetat-Proben aus der 25 m% AMT-Lösung mit Co-Zusatz ausgehend vom Zersetzungsversuch bis nach dem Temperschnitt bei 1000 °C für 60 min unter H<sub>2</sub> mit den theoretischen Verlusten ausgehend von der Zersetzung und Carburierung von AMT und CoAcetat (-30,22 m%) bzw. AMT und CoAcetat Tetrahydrat (-35,73 m%)

Tabelle 57: C-Gehalte der AMT/CoAcetat-Pulver nach dem Temperschnitt der carburierten Proben aus der 25 m% AMT-Lösung mit Co-Zusatz bei 1000 °C für 60 min unter Ar bzw. H<sub>2</sub>

Versuch	Vorhergehender Carburierungsversuch	Temperatmosphäre	C-Gehalt [m%]
AMT RC7 T1	AMT RC7	Ar	37,50 ± 0,82
AMT RC7 T2	AMT RC7	H <sub>2</sub>	3,79 ± 0,37
AMT ZRC2 T1	AMT ZRC2	H <sub>2</sub>	4,85 ± 0,38
AMT ZRCT1 T1	AMT ZRCT1	H <sub>2</sub>	5,26 ± 0,11

#### 4.2.3.5.3 XRD-Analyse (Temperung WC/Co-Pulver)

In Abbildung 95 und Abbildung 96 sind die Diffraktogramme der Pulver aus den verschiedenen Temperversuchen unter Ar bzw. H<sub>2</sub> zu sehen. Bei der unter Ar getemperten Probe sind Reflexe von Graphit zu erkennen, weshalb hier keine Entfernung des überschüssigen Kohlenstoffs erzielt wurde. In den unter H<sub>2</sub> getemperten Proben sind jedoch keine Reflexe von Graphit sichtbar. Diese weisen alle die Reflexe von WC und der  $\eta$ -Carbide (Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C bzw. Co<sub>2</sub>W<sub>4</sub>C) auf. Zusätzlich sind bei den Versuchen AMT ZRC2 T1 und AMT ZRCT1 T1 die metallische Phase WCo<sub>3</sub> und bei AMT ZRCT1 T1 zusätzlich noch metallisches Co zu erkennen.

Die Anteile der einzelnen Phasen bei den verschiedenen Temperversuchen wurden mittels Rietveld-Analyse errechnet (siehe Tabelle 58). Diese errechneten Anteile sind in Abbildung 97 grafisch dargestellt. Bei der unter Ar getemperten Probe zeigen sich ein hoher Graphit-Anteil von 37,5 % aus der Methanzerersetzung und ein geringer Anteil an W<sub>2</sub>C von 0,4 %, wodurch die Carburierung nicht vollständig ist. Die unter H<sub>2</sub> getemperten Pulver zeigen verschiedene Anteile an WC bzw.  $\eta$ -Carbiden. Während bei AMT RC7 T2 37,2 % WC und 62,8 %  $\eta$ -Carbide enthalten sind, ist der Anteil an WC bei den anderen beiden Versuchen mit 72,0 % bzw. 90,4 % deutlich höher bzw. der Anteil an  $\eta$ -Carbiden niedriger. Einher mit der Erhöhung des WC-Anteils geht das Vorkommen der metallischen Phasen WCo<sub>3</sub> bzw. Co. Es kommt bei diesen Versuchen zu einer Zersetzung der  $\eta$ -Carbide in eine metallische Phase und WC während des Temperschnittes.

Tabelle 59 zeigt die Kristallitgrößen der unter H<sub>2</sub> getemperten Proben, die nach der Scherrer-Methode errechnet wurden. Die Kristallitgrößen der WC-Phase liegt bei 247,3 nm bei AMT ZRC2 T1, während sie bei den anderen beiden Versuchen bei ca. 450 nm liegt. Bei AMT RC7 T2 wurde für die  $\eta$ -Carbidphasen eine deutlich geringere Kristallitgröße von 132,1 nm bzw. 87,8 nm errechnet.

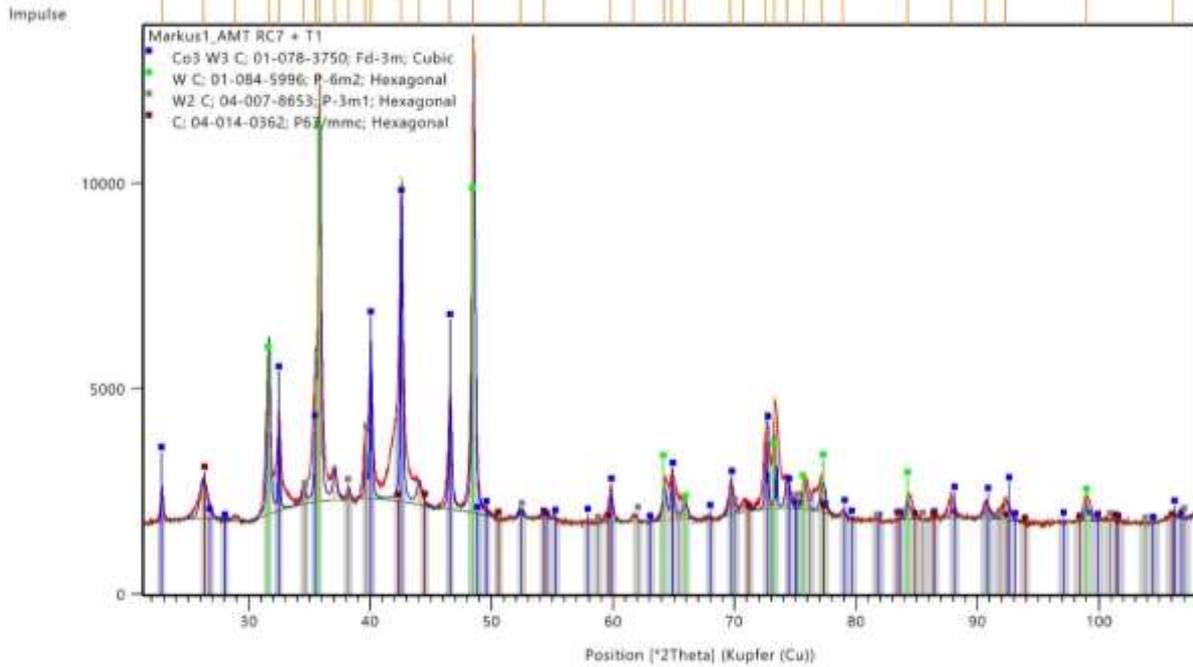
#### 4.2.3.5.4 REM-Aufnahmen (Temperung WC/Co-Pulver)

In Abbildung 98 und Abbildung 99 sind die Aufnahmen der Pulver aus den verschiedenen Temperversuchen unter Ar bzw. H<sub>2</sub> zu sehen. Die Grundmorphologie ist bei allen Proben identisch. Es zeigt sich eine agglomerierte Grundmasse mit Aufwüchsen in der Größe von 5 – 25 µm. Bei der unter Ar getemperten Probe (siehe Abbildung 98 a) sind bei stärkerer Vergrößerung feine Partikel auf dem Pulver verteilt. Bei diesen handelt es sich um die graphitischen Abscheidungen aus der Methanersetzung während der Carburierung. Bei den unter H<sub>2</sub> getemperten Pulvern sind diese Abscheidungen wenig bis gar nicht zu sehen. Die Körner liegen in einem fein verzweigten Netzwerk vor und besitzen eine Größe von 200 – 500 nm.

#### 4.2.3.5.5 RAMAN-Spektroskopie (Temperung WC/Co-Pulver)

Abbildung 100 zeigt die RAMAN-Spektren aufgenommen an verschiedenen Stellen der Probe AMT RC7 T2 nach dem Temperschnitt (1000 °C, 60 min, H<sub>2</sub>). Die bis 880 cm<sup>-1</sup> auftretenden Banden stammen aus dem WC-Co System. In der Probe sind keine Kohlenstoff-Banden sichtbar. Durch den Temperschnitt unter H<sub>2</sub> wurde der gesamte, während der Carburierung durch Methanersetzung entstandene Graphit aus dem Pulver entfernt.

a) Probe AMT RC7 nach Temperschnitt bei 1000 °C für 60 min unter Ar (AMT RC7 T1)



b) Probe AMT RC7 nach Temperschnitt bei 1000 °C für 60 min unter H<sub>2</sub> (AMT RC7 T2)

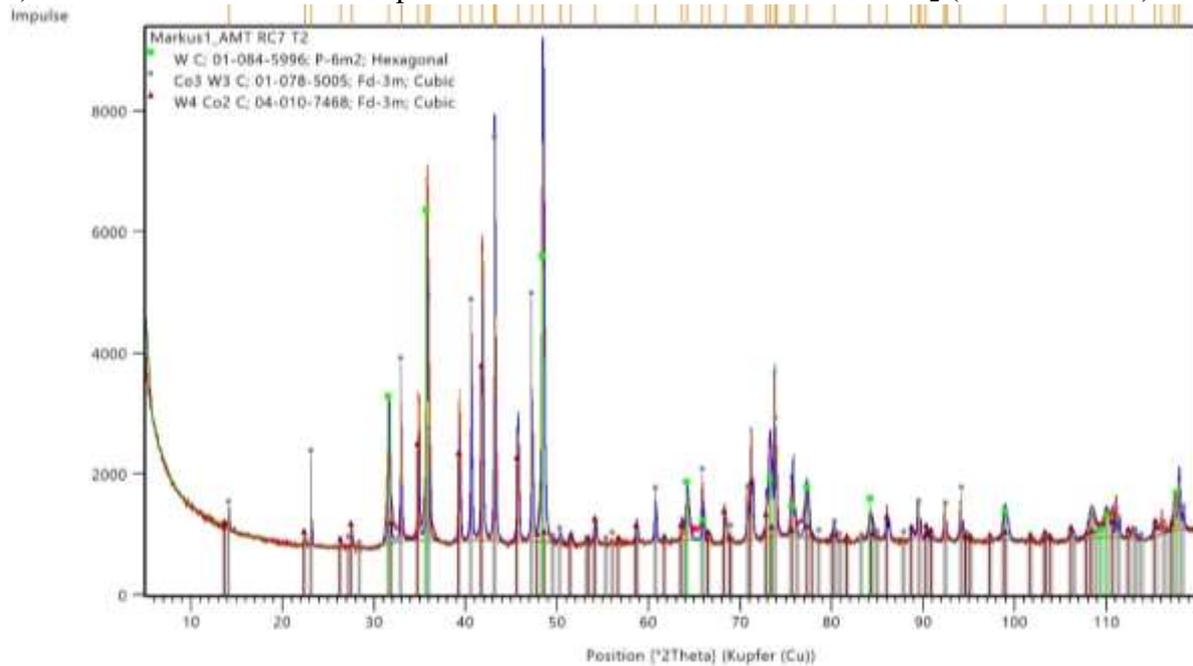
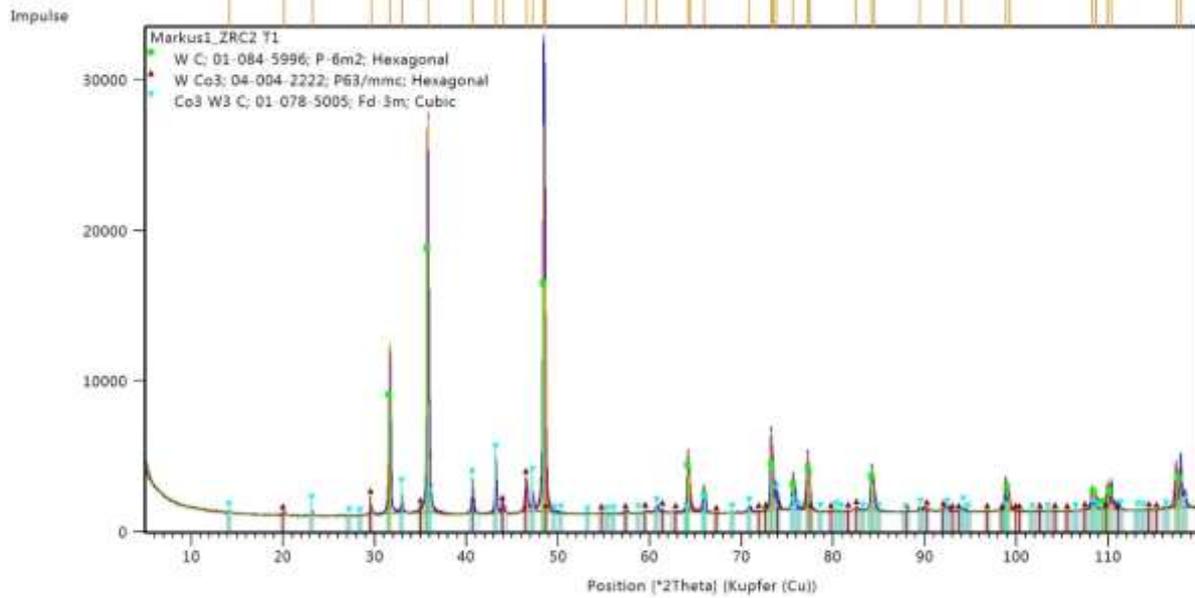


Abbildung 95: XRD-Analyse der AMT/CoAcetat-Proben nach dem Temperschnitt der Carburierungsprobe AMT RC7 (aus der 25 m% AMT-Lösung mit Co-Zusatz) bei 1000 °C für 60 min unter (a) Ar (AMT RC7 T1), (b) H<sub>2</sub> (AMT RC7 T2)

a) Probe AMT ZRC2 nach Tempersschritt bei 1000 °C für 60 min unter H<sub>2</sub> (AMT ZRC2 T1)



b) Probe AMT ZRCT1 nach Tempersschritt bei 1000 °C für 60 min unter H<sub>2</sub> (AMT ZRCT1 T1)

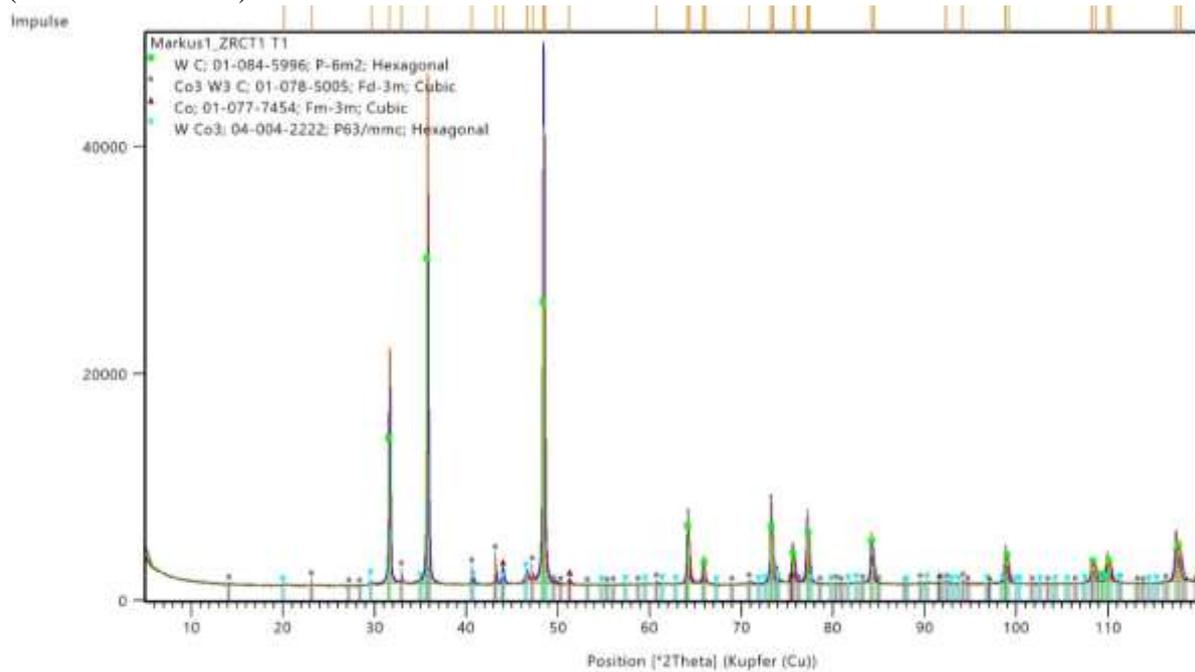


Abbildung 96: XRD-Analyse der AMT/CoAcetat-Proben nach dem Tempersschritt bei 1000 °C für 60 min unter H<sub>2</sub> ausgehend von (a) der Kombinationsprobe AMT ZRC2 (AMT ZRC T1), (b) der Kombinationsprobe AMT ZRCT1 (AMT ZRCT1 T1)

Tabelle 58: Zusammensetzungen (Rietveld-Analyse) der AMT/CoAcetat-Pulver nach dem Temperschritt der carburierten Proben aus der 25 m% AMT-Lösung mit Co-Zusatz bei 1000 °C für 60 min unter Ar bzw. H<sub>2</sub>

Versuch (Temperatmosphäre)	WC- Anteil [%]	W <sub>2</sub> C- Anteil [%]	Graphit- Anteil [%]	η-Carbid (M <sub>6</sub> C) -Anteil [%]	WCo <sub>3</sub> - Anteil [%]	Co-Anteil [%]
AMT RC7 T1 (Ar)	22,8	0,4	37,5	39,3	-	-
AMT RC7 T2 (H <sub>2</sub> )	37,2	-	-	62,8	-	-
AMT ZRC2 T1 (H <sub>2</sub> )	72,0	-	-	14,8	13,2	-
AMT ZRCT1 T1 (H <sub>2</sub> )	90,4	-	-	4,8	3,4	1,4

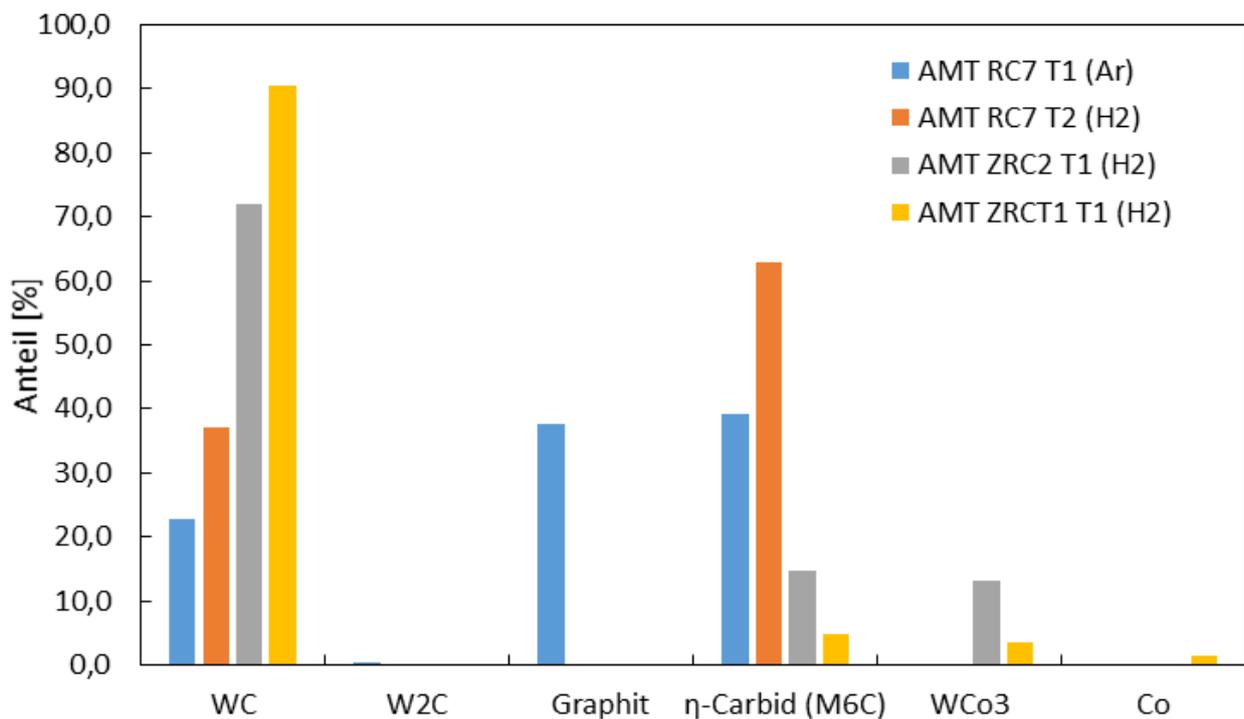
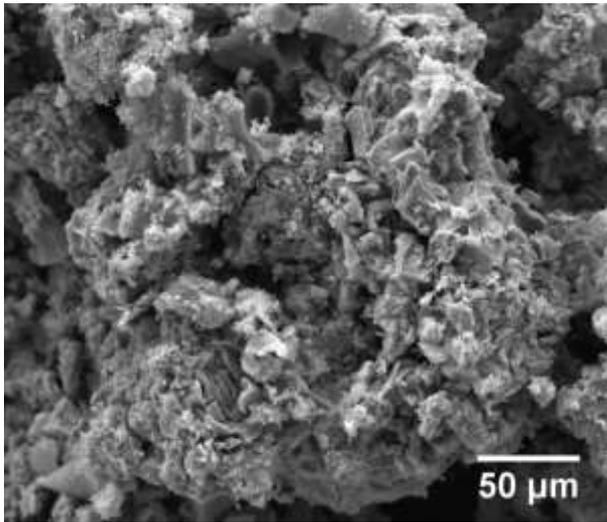


Abbildung 97: Zusammensetzungen (Rietveld-Analyse) der AMT/CoAcetat-Pulver nach dem Temperschritt der carburierten Proben aus der 25 m% AMT-Lösung mit Co-Zusatz bei 1000 °C für 60 min unter Ar bzw. H<sub>2</sub>

Tabelle 59: Kristallitgrößen (Scherrer-Methode) der einzelnen Phasen der AMT/CoAcetat-Proben nach dem Temperschritt (1000 °C, 60 min, H<sub>2</sub>) der carburierten Proben aus der 25 m% AMT-Lösung mit Co-Zusatz

Versuch	WC- Kristallitgröße [nm]	WCo <sub>3</sub> - Kristallitgröße [nm]	Co <sub>2</sub> W <sub>4</sub> C-Kristallitgröße [nm]	Co <sub>3</sub> W <sub>3</sub> C- Kristallitgröße [nm]
AMT RC7 T2	460,9 ± 143,1	-	132,1 ± 11,6	87,8 ± 2,1
AMT ZRC2 T1	247,3 ± 18,7	n. a.	-	n. a.
AMT ZRCT1 T1	450,7 ± 44,8	25,0 ± 5,0	-	n. a.

a) AMT RC7, 1000 °C, 60 min, Ar  
(AMT RC7 T1)



b) AMT RC7, 1000 °C, 60 min, H<sub>2</sub>  
(AMT RC7 T2)

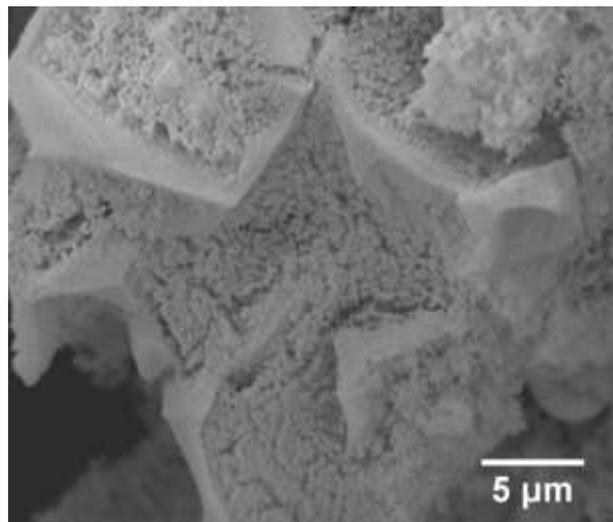
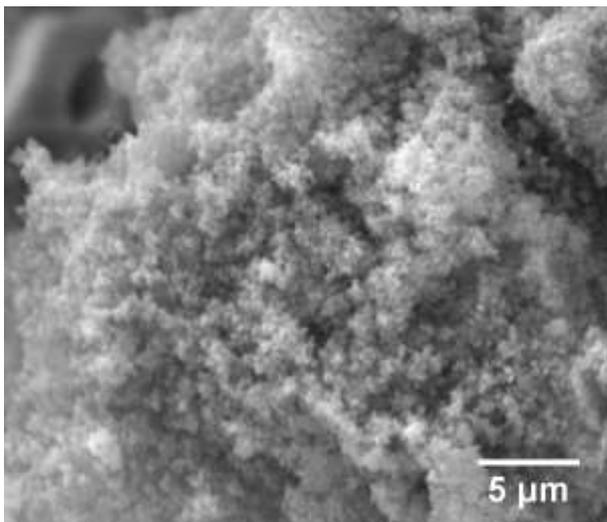
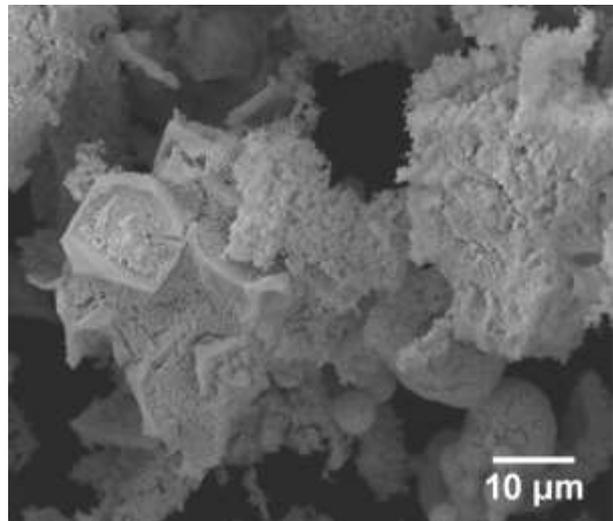
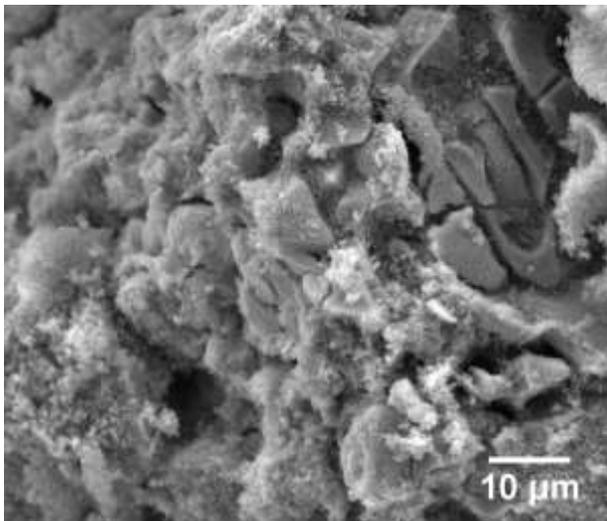
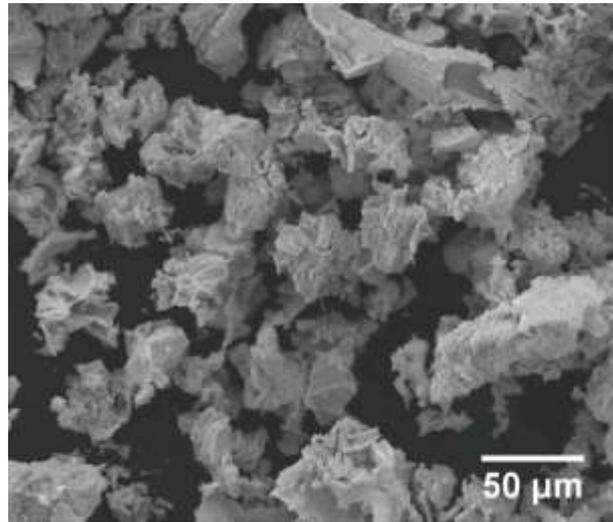
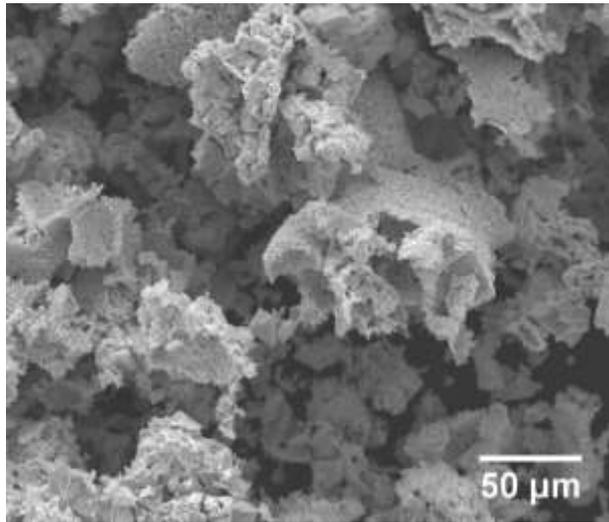


Abbildung 98: Aufnahmen der Proben nach dem Temperschnitt der AMT/CoAcetat-Carburierungsprobe AMT RC7 (aus der 25 m% AMT-Lösung mit Co-Zusatz) bei 1000 °C für 60 min unter (a) Ar (AMT RC7 T1), (b) H<sub>2</sub> (AMT RC7 T2)

a) AMT ZRC2, 1000 °C, 60 min, H<sub>2</sub>  
(AMT ZRC2 T1)



b) AMT ZRCT1, 1000 °C, 60 min, H<sub>2</sub>  
(AMT ZRCT1 T1)

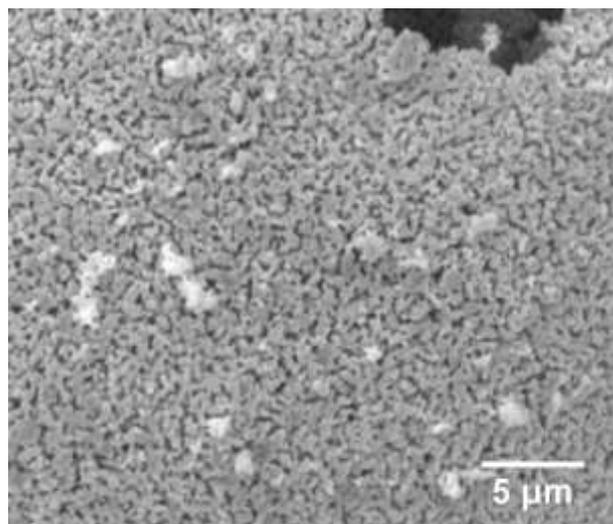
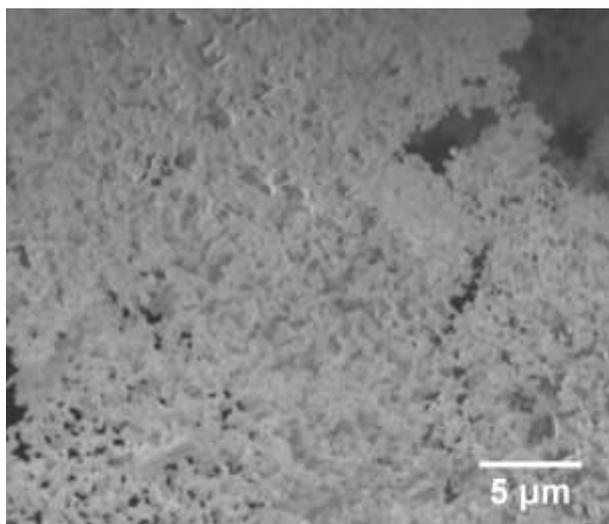
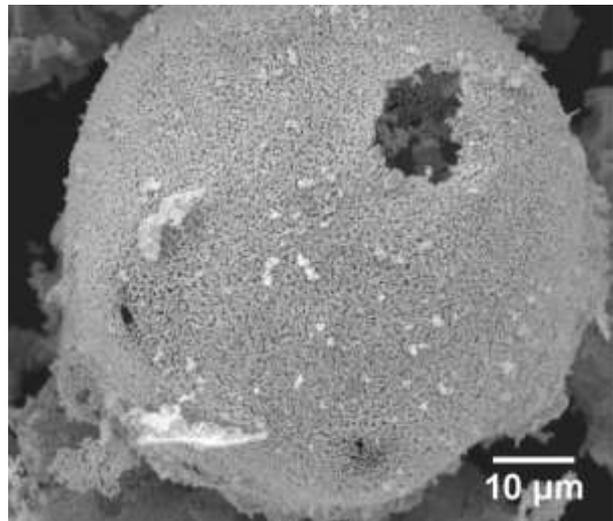
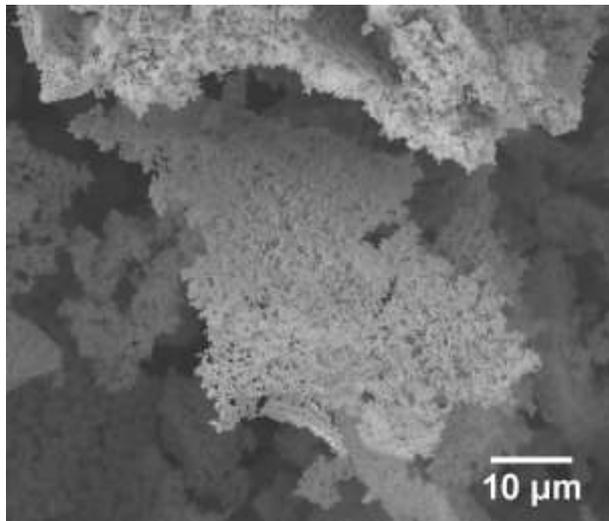
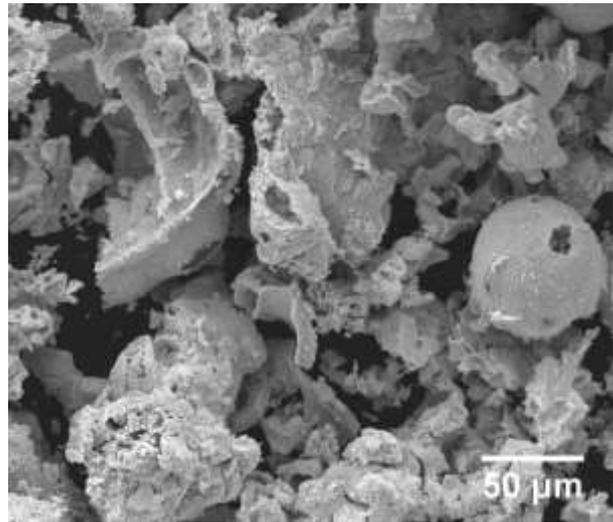


Abbildung 99: Aufnahmen der AMT/CoAcetat-Proben nach dem Temperschnitt bei 1000 °C für 60 min unter H<sub>2</sub> ausgehend von (a) der Kombinationsprobe AMT ZRC2 (AMT ZRC T1), (b) der Kombinationsprobe AMT ZRCT1 (AMT ZRCT1 T1)

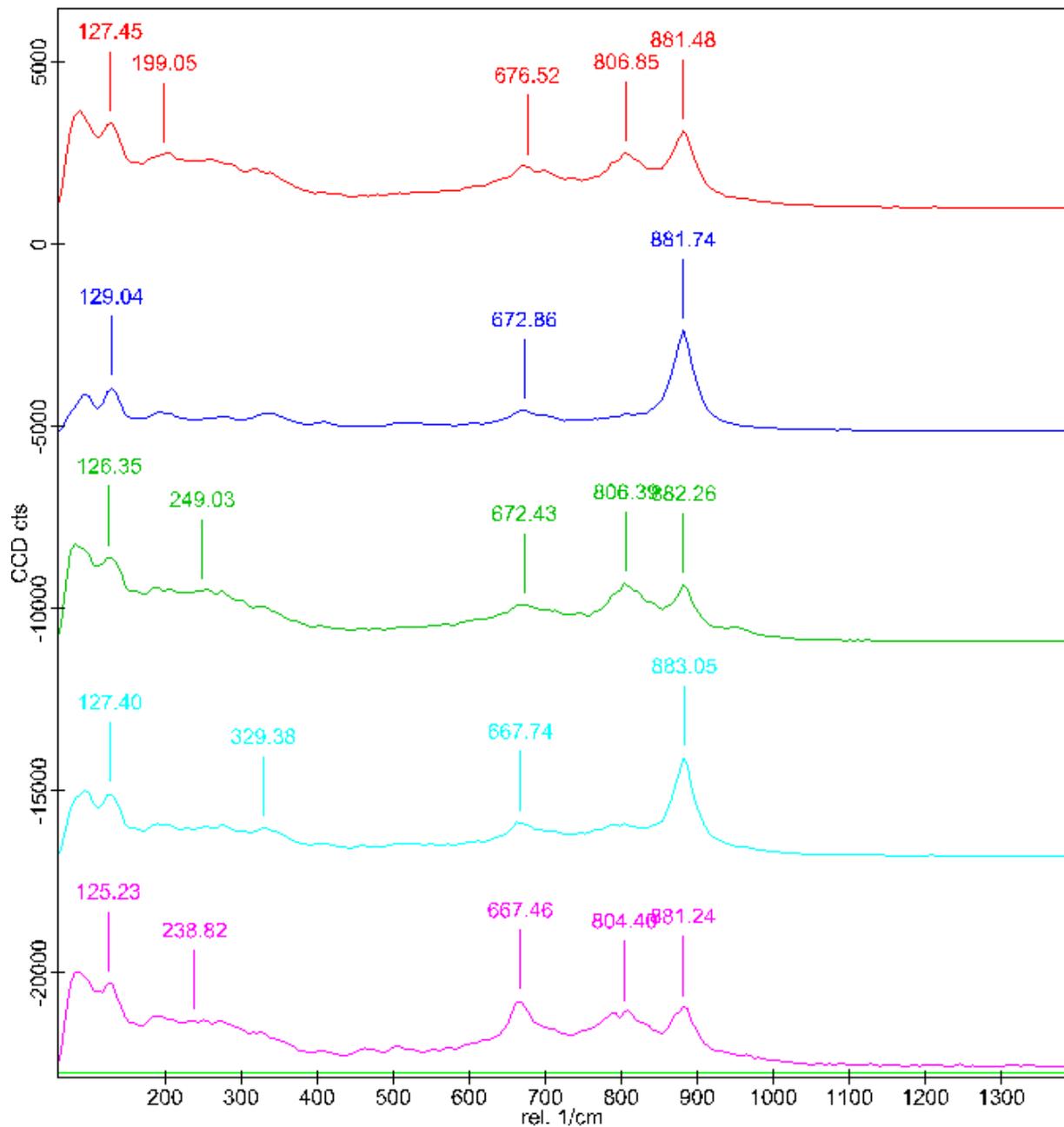


Abbildung 100: RAMAN-Spektren der AMT/CoAcetat-Probe (AMT RC7 T2) nach dem Temperschnitt der carburierten Probe AMT RC7 (aus der 25 m% AMT-Lösung mit Co-Zusatz) bei 1000 °C für 60 min unter H<sub>2</sub>

### 4.3 Referenzmessungen eines konventionellem WC-Pulvers

#### 4.3.1 RAMAN-Spektroskopie eines konventionellen WC-Pulvers

In Abbildung 101 sind die RAMAN-Spektren aufgenommen an verschiedenen Stellen eines konventionellen WC-Pulver der Firma Wolfram (siehe 3.3.3) dargestellt. Dadurch ist zu sehen, dass beim W-C-System bis  $810\text{ cm}^{-1}$  vier Banden auftreten. Diese sind bei  $125 - 130\text{ cm}^{-1}$ ,  $255 - 265\text{ cm}^{-1}$ ,  $690 - 710\text{ cm}^{-1}$  und  $805-810\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen.

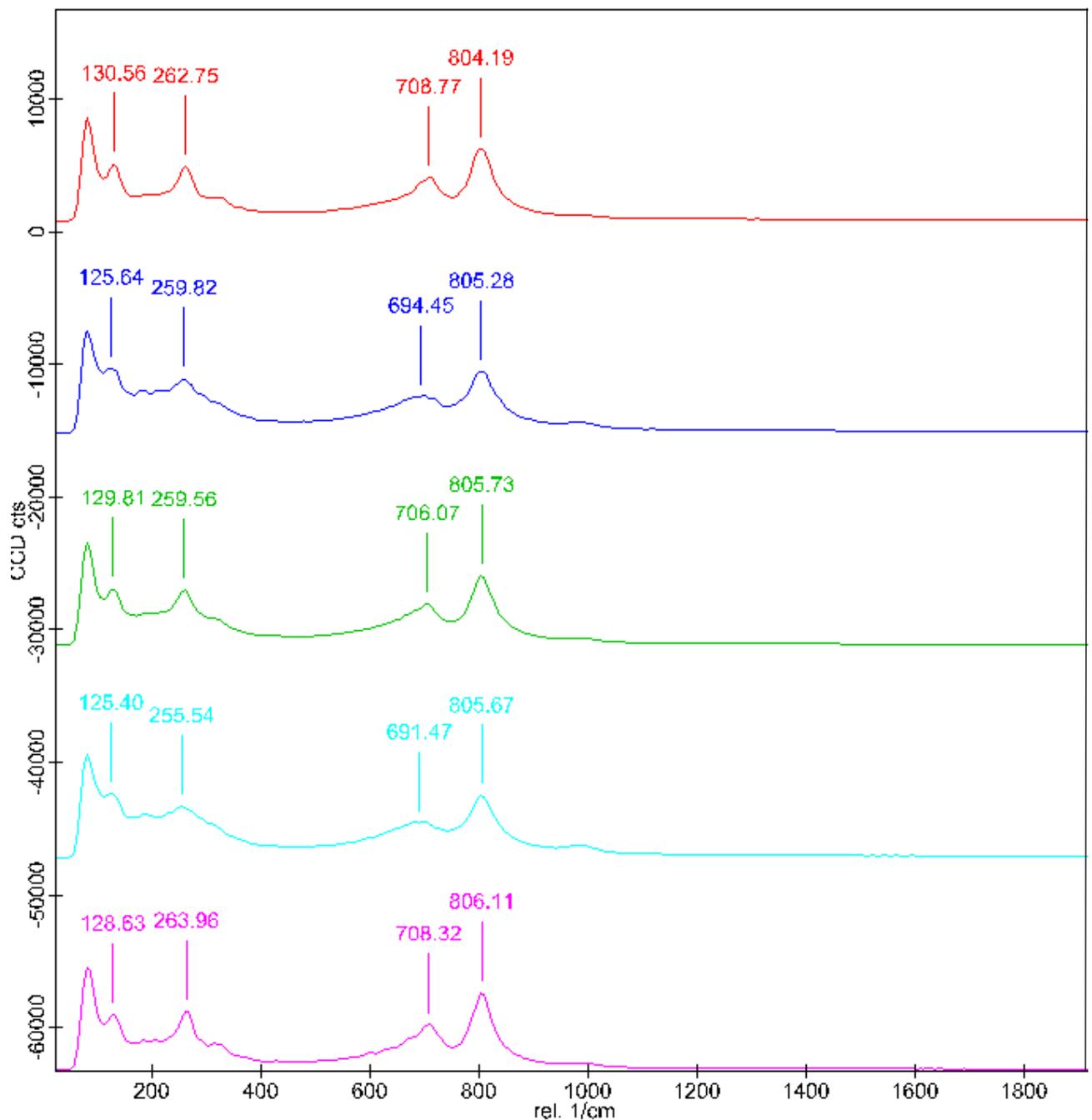


Abbildung 101: RAMAN-Spektren eines konventionellen WC-Pulvers

### 4.3.2 C-Elementanalyse eines konventionellen WC-Pulvers

Tabelle 60 zeigt den gemessenen C-Gehalt eines konventionellen WC-Pulvers der Firma Wolfram. Dieser liegt mit 6,50 m% etwas über dem stöchiometrischen Wert von WC (6,13 m%).

Tabelle 60: gemessener C-Gehalt eines konventionellen WC-Pulvers

Versuch	C-Gehalt [m%]
Konventionelles WC-Pulver	6,50 ± 0,08

## 5 DISKUSSION

### 5.1 Herstellung von WC über den $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ -Gasphasentransport

In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse der Pulverherstellung über den  $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ -Gasphasentransport, sowie die Veränderung des Edukts während des Prozesses diskutiert.

#### 5.1.1 Veränderung des Edukts

Die Veränderung des  $\text{WO}_3$ -Eduktpulvers (siehe 4.1.1) von einem kantigen, APW pseudomorphen, gelben Pulver mit einer Korngröße von 5 – 80  $\mu\text{m}$  zu einem grauen Pulver, bestehend aus zusammenhängenden Kristallen mit einer Größe von 15 - 50  $\mu\text{m}$ , ist auf einen Übergang in das gasförmige  $\text{WO}_2(\text{OH})_2$  und einer Wiederabscheidung nach einem kurzen Diffusionsweg zu erklären. Die Farbänderung kommt dabei durch einen leichten Sauerstoffverlust von  $\text{WO}_3$  zu  $\text{WO}_{2,99}$  –  $\text{WO}_{2,97}$  zustande, weshalb kein Unterschied im Diffraktogramm zu erkennen ist. Dies entspricht einer „crystallographic shear“ Struktur (siehe 2.2.1), wodurch sich die nominelle Oxidationszahl einiger Wolframionen ändert und dadurch die Farbänderung bewirkt wird. Diese Veränderung des Edukts und eine damit verbundene Abnahme der Eduktoberfläche zeigten jedoch im Verlauf der Versuche keine Auswirkungen auf den Transportprozess. Daher nimmt die Oberfläche des Edukts als Einflussfaktor auf den Transport im Gegensatz zur Gleichgewichtskonstante der CVT-Reaktion (siehe Formel 5) nur eine untergeordnete Rolle ein.

#### 5.1.2 W-Vorversuche

Die W-Vorversuche (siehe 4.1.2) zeigten ähnliche Ergebnisse wie die Versuche von Dalbauer [40] (siehe 2.6.3). Eine zunehmende Wasserbadtemperatur führt durch den größeren Anteil an  $\text{H}_2\text{O}$  im Ar-Gasstrom zu einer stärkeren Bildung an  $\text{WO}_2(\text{OH})_2$  und infolgedessen zu einem stärkeren Transport. Diese Zunahme geht jedoch einher mit einer Abnahme des W-Gehalts im Produkt, da die Reduktionskraft nicht ausreicht um den höheren Transport zu kompensieren. Die Reduktionskraft ist abhängig vom  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnis (siehe Formel 6), da ein höherer  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt das Gleichgewicht zunehmend auf die Seite des  $\text{WO}_2(\text{OH})_2$  verschiebt. Bei einer Wasserbadtemperatur von 35 °C wurden deshalb zwar Einbußen bei der Ausbeute in Kauf genommen, jedoch konnte ein Pulver mit einem W-Anteil von 70 % hergestellt werden. In den TEM-Aufnahmen dieses Pulvers (siehe Abbildung 25) sind zwei morphologisch unterschiedliche Kristallarten zu erkennen. In den kleineren Körnern dominiert das

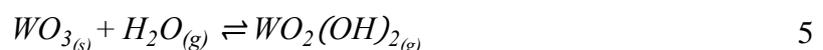
Beugungsmuster von  $WO_3$ , weshalb diese Körner unreduziert aus dem Ofenbereich austreten und sich abscheiden. Die stäbchenförmigen Kristalle sind durch gemeinsame Zentren miteinander verbunden. Es scheint ein Nukleus aus der Gasphase zu entstehen, von dem aus Stäbchen aufwachsen. Dies könnte durch die Abscheidung von  $WO_3$  auf diesem Kern in verschiedene Richtungen oder im Verlauf des Reduktionsprozesses über die Bildung von  $WO_{2,72}$ -Nadeln durch den CVT-Prozess stattfinden. Diese beiden Mechanismen der Bildung der morphologisch unterschiedlichen Kristalle sind auf eine fehlende Reduktionskraft und auf den Temperaturgradienten am Ofenausgang zurückzuführen.

### 5.1.3 Reaktionen bei der Herstellung von WC über den $WO_2(OH)_2$ -Gasphasentransport

In diesem Teil sind die möglichen Reaktionen zur Bildung und Umsetzung von  $WO_2(OH)_2$  dargestellt. Die Reduktion und Carburierung von gebildeten  $WO_3$ - bzw. W-Partikeln wird ebenfalls diskutiert. Auch die Nebenreaktionen zur Bildung von freiem Kohlenstoff sind zu sehen.

#### 5.1.3.1 Bildung von $WO_2(OH)_2$ über die CVT-Reaktion

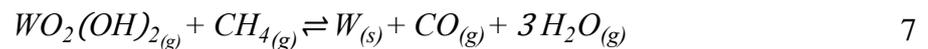
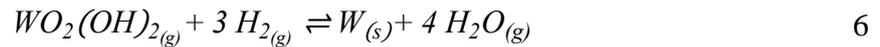
In Formel 5 ist die CVT-Reaktion von  $WO_3$  mit  $H_2O$  zu gasförmigem  $WO_2(OH)_2$  dargestellt. Durch eine höhere Temperatur und eine größere Konzentration an Wasser wird das Gleichgewicht der CVT-Reaktion auf die Seite des  $WO_2(OH)_2$  verschoben, wodurch ein größerer Transport zustande kommt. Bei niedrigeren Temperaturen, wie beim Austreten aus dem Ofenbereich, kann es zu einer Rückreaktion zu  $WO_3$  kommen.



#### 5.1.3.2 Umsetzung von $WO_2(OH)_2$ zu W bzw. WC

In den Formeln 6 - 8 sind mögliche Umsetzungsreaktionen von  $WO_2(OH)_2$  zu W bzw. WC dargestellt. Einerseits kann durch eine Reduktion mit  $H_2$  eine metallische W-Phase gebildet werden, wobei Wasser als Nebenprodukt entsteht (siehe Formel 6). Andererseits kann auch  $CH_4$  als Reduktionsmittel wirken, wodurch aus dem  $WO_2(OH)_2$  metallisches W, Kohlenmonoxid und Wasser (siehe Formel 7) gebildet werden. Wirkt  $CH_4$  carburierend auf  $WO_2(OH)_2$ , kommt es zur erwünschten Bildung von WC mit den Nebenprodukten Kohlenmonoxid, Wasser und Wasserstoff (siehe Formel 8). Auch eine Kombination einer Reduktion durch Wasserstoff und

einer anschließenden Carburierung durch Methan, sowie die Bildung von unvollständig carburierten Phasen ( $W_2C$  und  $WC_{1-x}$ ) erscheint möglich. Bei allen Umsetzungsreaktionen wird Wasser als Nebenprodukt gebildet. Dies bedeutet, dass eine Feuchtezunahme im System das Gleichgewicht auf die Seite des  $WO_2(OH)_2$  verschiebt und der Reduktion bzw. Carburierung entgegenwirkt.



Da es sich bei allen Reaktionen um Gleichgewichte handelt, ist die Reduktionskraft von den Verhältnissen  $H_2O/H_2$ ,  $CH_4/CO$  und auch  $H_2O/CH_4/H_2/CO$  abhängig. Da auch noch die Temperatur die Gleichgewichte beeinflusst, sind die Zusammenhänge schwierig zu beschreiben.

### 5.1.3.3 Reduktion bzw. Carburierung abgeschiedener Partikel

Bei ausreichend hohen Temperaturen im Abscheidungsbereich der Pulver können zusätzlich die aus der Gasphase gebildeten Partikel reduziert bzw. carburiert werden. Dabei ist beispielhaft in Formel 9 die Reduktion von abgeschiedenem  $WO_3$  mit Wasserstoff zu metallischem W und in Formel 10 die Carburierung von metallischem W mit Methan zu WC veranschaulicht.



Für die Reduktion wird nach Hellmer et al. [36] eine Temperatur von mindestens 550 °C und für die Carburierung nach Leclercq et al. [44] eine Temperatur von mindestens 630 °C benötigt. Die Pulver entstehen direkt in der Mischzone von  $WO_2(OH)_2$  mit dem Reaktivgas (außen). Temperatur und Konzentrationsverhältnisse bestimmen die Abscheidungskinetik, ob zuerst W oder gleich WC entsteht. In weiterer Folge reagieren die gebildeten Pulver weiter, wobei die Temperatur bis zur Ablagerung an den Strömungsbrechern absinkt. Dies kann zu Rückreaktionen oder C-Abscheidung führen.

### 5.1.3.4 Abscheidung von freiem Kohlenstoff

Formel 11 zeigt das Boudouard-Gleichgewicht. Diesem zufolge könnte aus dem gebildeten CO fester C und CO<sub>2</sub> entstehen. Im Ofenbereich ist das Gleichgewicht bei einer Temperatur von über 1000 °C gänzlich auf der Seite des CO. Beim Verlassen des Ofenbereichs kommt es zu einer Abkühlung, wodurch das Gleichgewicht zunehmend auf die Seite von C und CO<sub>2</sub> verschoben wird und eine Abscheidung von freiem Kohlenstoff im Pulver möglich wäre.

Durch die Dissoziationsreaktion von Methan (siehe Formel 12) könnte es ebenfalls zur Abscheidung von freiem Kohlenstoff in der Apparatur kommen. Wolframcarbidphasen wirken zusätzlich katalytisch auf die Dissoziation, da Methan an der Oberfläche der Carbidgephase aktiviert wird. Dieser aktivierende Effekt wird beispielsweise von Claridge et al. [59] beschrieben. Dadurch ist eine Abscheidung von freiem Kohlenstoff im Ofenbereich und an der Oberfläche der Carbidgepartikel möglich.



## 5.1.4 Einflüsse der Versuchsparameter auf die WO<sub>3</sub>-Abdampfung und das Produkt

### 5.1.4.1 Einfluss der Versuchsparameter auf die Abdampfung von WO<sub>3</sub>

Die Variation der verschiedenen Versuchsparameter zeigen die Einflüsse der Prozessparameter auf den Gasphasentransport, die Ausbeute an Pulver und die Pulverzusammensetzung. Der Gasphasentransport wird vor allem durch die Temperatur des Ofens und des Wasserbads (H<sub>2</sub>O-Konzentration) sowie den Ar-Durchfluss beeinflusst, da eine Erhöhung der Temperatur das Gleichgewicht der CVT-Reaktion auf die Seite des WO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> (siehe Formel 5) verschieben. Der Einfluss der H<sub>2</sub>O-Konzentration auf die abgedampfte Masse an WO<sub>3</sub> ist stärker als der des Ar-Durchflusses. Da ein höherer H<sub>2</sub>O-Anteil im System den Umsetzungsreaktionen (siehe Formel 6 - 8) entgegenwirkt, muss für eine vollständige Carburierung ein Kompromiss zwischen dem größtmöglichen WO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>-Transport und der vollständigen Carburierung durch eine ausreichende Carburierungskraft für die transportierte Masse gefunden werden. Über die Wasserbadtemperatur kann eine Grobeinstellung und über den Ar-Durchfluss eine Feineinstellung der Prozessfeuchte erfolgen.

#### ***5.1.4.2 Einfluss der Versuchsparameter auf die Ausbeute an WC und die Pulverzusammensetzung***

Die Zusammensetzung des Pulvers wird neben der Ofentemperatur und der transportierten Masse durch das Verhältnis zwischen  $\text{CH}_4$  und  $\text{H}_2$  im äußeren Quarzrohr bestimmt. Die Versuchsdauer spielt bei den untersuchten Versuchsdauern von 1 – 3 h für die Probenzusammensetzung nur eine mindere Rolle. Es zeigt sich, dass eine höhere Temperatur und ein niedrigerer  $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ -Transport einen höheren Carbidgehalt im Pulver bewirken. Eine höhere Temperatur begünstigt die Carburierung aufgrund einer höheren Reaktivität der gasförmigen Reaktanden und einer schnelleren C-Diffusion. Die in Formel 12 dargestellte Methanersetzung wird auch durch eine höhere Temperatur gefördert, wodurch ein Teil des Ausbeutezuwachses auf die Methanersetzung bzw. C-Abscheidung zurückzuführen ist.

Bei einem niedrigeren  $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ -Transport und somit auch niedrigerem  $\text{H}_2\text{O}$ -Anteil steigt die Carburierungskraft, da weniger Oxid umgesetzt werden muss und das Gleichgewicht der Umsetzungsreaktion (siehe Formel 6 - 8) zunehmend auf die Produktseite verschoben wird.

Bei einem gleichbleibenden Wasserstoffdurchfluss zeigt sich bei einem zu geringen Methandurchfluss eine zu geringe Carburierungskraft. Infolgedessen sind oxidische Anteile im Produkt enthalten.

Bei einem zu hohen Methandurchfluss kommt es wiederum zur Methanersetzung nach Formel 12 und zur Abscheidung von amorphem Kohlenstoff bzw. Graphit. Diese Abscheidungen an freiem Kohlenstoffpulver sind in den RAMAN-Spektren als Banden bei  $1360\text{ cm}^{-1}$  (D-Bande des Kohlenstoffs) und  $1610\text{ cm}^{-1}$  (G-Bande des Kohlenstoffs) sichtbar. Die Breite und Bandenstruktur dieser beiden Banden ähnelt der Struktur von mikrokristallinem Graphit (nach [55]) bzw. der Struktur von Aktivkohle (nach [56]).

Da eine Steigerung des  $\text{W}_2\text{C}$ -Anteils gegenüber dem WC-Anteil bei steigendem Methan-Durchfluss ab 400 mL/min zu beobachten ist, nimmt die Carburierung durch die starke Zersetzung des Methans ab. Deshalb kann angenommen werden, dass die Carburierung in der Gasphase stattfindet. Ein  $\text{CH}_4$ -Durchfluss von 300 – 400 mL/min erweist sich mit einem  $\text{H}_2$ -Durchfluss von 1000 mL/min als günstigste Bedingung für die Carburierung zu WC.

Durch abnehmenden  $\text{H}_2$ -Durchfluss wird das Gleichgewicht der Methanersetzung ebenfalls mehr auf die Seite des festen Kohlenstoffs verschoben, wodurch es zu mehr Abscheidung von Kohlenstoff im Produkt kommt.

Mit abnehmendem Wasserstoffgehalt bei gleichbleibendem  $\text{CH}_4$ -Anteil zeigt sich ein größerer Anteil an  $\text{WC}_{1-x}$  bzw.  $\text{W}_2\text{C}$  im Gegensatz zum vollständig carburierten, hexagonalen WC. Es

kann also, aufgrund der stärkeren Methanzeretzung, zu wenig Methan für eine vollständige Carburierung zur Verfügung gestellt werden.

Die Versuchsdauer hat ebenfalls einen leichten Einfluss auf die Pulverzusammensetzung. Dies ist durch die Carburierung unvollständig carburierter Phasen durch die Eindiffusion von abgeschiedenen C zu begründen. Dieser Einfluss ist jedoch im Vergleich zu den anderen Parametern viel geringer, da die benötigte Temperatur von mindestens 630 °C nur im vorderen, ofennahen Abscheidungsbereich erreicht wird.

Durch die Strömungsbrecher kann eine bessere Abscheidung, und somit eine Erhöhung der Ausbeute erzielt werden. Dies ist auf turbulente Strömungen an den Strömungsbrechern und einem längeren Verbleib des Gasgemisches im Ofenbereich zurückzuführen. Dadurch kommt es auch zu einem etwas höheren Carbidgehalt im Produkt. Eine Carburierung der Strömungsbrecher konnte durch die Messung der Massenkonstanz der Strömungsbrecher vor und nach den Versuchen ausgeschlossen werden.

#### ***5.1.4.3 Diskrepanz zwischen der abgedampften und abgeschiedenen Masse***

Bei der Variation der Versuchsdauer (siehe 4.1.8) kann die bei allen Versuchen beobachtete Diskrepanz zwischen der abgedampften Masse an  $\text{WO}_3$  und der gewonnenen Masse an WC-Pulver durch eine lineare Regression berechnet werden. Hierbei zeigt sich eine Abdampftrate von 0,118 g/h, jedoch nur eine Abscheidungsrate von 0,048 g/h. Dies entspricht 40,68 % der abgedampften Masse. Unter der Annahme einer vollständigen Umsetzung zu WC wäre das theoretische Optimum eine Abscheidung von 84,47 % der abgedampften Masse an  $\text{WO}_3$ . Diese Unterschiede sind durch eine unerwünschte Abscheidung im Ofenbereich nahe des Auslassloches des inneren Rohres, welche nicht gewinnbar war, und durch Verluste bei der Pulvergewinnung an den Strömungsbrechern erklärbar. Eine Erhöhung der Ausbeute könnte daher durch die Verbesserung der Pulvergewinnung und den Einsatz besserer Strömungsbrecher, wie beispielsweise eine Kombination aus Platten (zur Rückhaltung des Gasstroms) und Gittern (als Abscheidungsort für das Pulver), erzielt werden.

#### ***5.1.4.4 Einfluss der Versuchsparameter auf die Kristallitgröße***

In Tabelle 61 sind die berechneten Kristallitgrößen der einzelnen Phasen bei den verschiedenen Versuchen nach der Scherrer-Methode zusammengefasst. Es zeigt sich dabei, dass die Carbidgephasen im Gegensatz zum metallischen W und  $\text{WO}_3$  deutlich kleinere Kristallitgrößen aufweisen. In Abbildung 102 stellt diese Werte grafisch dar. Die Carbidgephasen liegen alle im

Bereich um ca. 10 nm. Eine Ausnahme bildet die berechnete Größe der WC-Phase des Versuches WC5. Da hierbei kein signifikanter Unterschied zwischen den einzelnen Carbidphasen zu erkennen ist, ist der Einfluss der Versuchsparameter auf die Kristallitgröße der Carbidphasen vernachlässigbar. Durch Überlagerungen einzelner Reflexe in den Röntgendiffraktogrammen zeigen sich jedoch Ungenauigkeiten und keine bestimmbar Werte bei den Kristallitgrößen mittels der Scherrer-Methode.

Die TEM-Aufnahmen zeigen bei einem Auftreten der feinen Carbidkörner (siehe z.B. Abbildung 37), dass diese Körner keine signifikanten morphologischen Unterschiede aufgrund der verschiedenen Versuchsparameter aufweisen.

Tabelle 61: Kristallitgrößen der einzelnen Phasen bei den verschiedenen Versuchen nach der Scherrer-Methode aus den XRD-Analysen

Versuch	hex-WC- Kristallitgröße [nm]	cub-WC- Kristallitgröße [nm]	W <sub>2</sub> C- Kristallitgröße [nm]	W- Kristallitgröße [nm]	WO <sub>3</sub> - Kristallitgröße [nm]
WC1	n. a.	-	9,6 ± 0,2	n. a.	n. a.
WC2	-	-	-	73,0 ± 7,0	107,5 ± 23,1
WC3	12,0 ± 0,5	-	8,7 ± 0,5	136,6 ± 18,3	n. a.
WC5	93,1 ± 17,4	3,6 ± 0,2	9,3 ± 0,2	n. a.	-
WC6	n. a.	5,8 ± 0,3	2,0 ± 0,1	n. a.	-
WC11	11,6 ± 0,4	10,5 ± 0,5	1,7 ± 0,1	42,4 ± 18,4	-
WC12	15,7 ± 0,6	5,4 ± 0,1	1,1 ± 0,1	-	-
WC16	n. a.	11,1 ± 0,3	0,9 ± 0,1	n. a.	-
WC17	6,6 ± 0,1	7,2 ± 0,2	1,4 ± 0,1	n. a.	-
WC18	8,0 ± 0,2	7,4 ± 0,2	1,7 ± 0,1	20,9 ± 43,0	-
WC21	n. a.	11,2 ± 0,3	1,4 ± 0,1	-	-
WC22	n. a.	3,2 ± 0,1	12,2 ± 0,3	n. a.	-

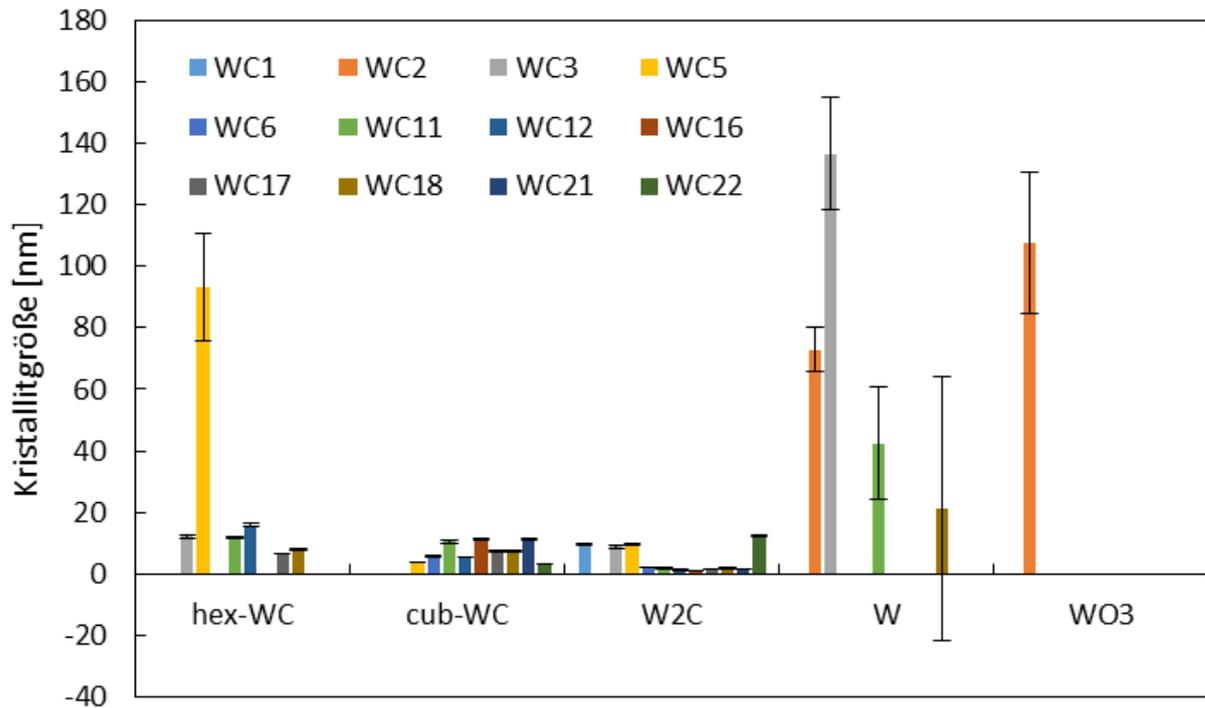


Abbildung 102: Darstellung der Kristallitgrößen der einzelnen Phasen bei den verschiedenen Versuchen nach der Scherrer-Methode

### 5.1.5 Morphologien der abgeschiedenen Pulver

In den TEM-Aufnahmen der verschiedenen Proben aus dem Gasphasentransport sind drei morphologisch unterschiedliche Kristallite zu erkennen: Stäbchenförmige Kristalle mit Größen zwischen 25 – 135 nm, kleinere Körner mit Größen von 3 – 20 nm und größere Brocken mit Größen von 45 – 80 nm.

#### 5.1.5.1 Stäbchenförmige Kristalle mit 25 – 135 nm

Die stäbchenförmigen Kristalle bestehen, den Elektronenbeugungsbildern zufolge, hauptsächlich aus  $WO_3$ . Diese Stäbchen liegen größtenteils agglomeriert vor, wobei die Agglomerate aus einem Zentrum bestehen, aus welchem die Stäbchen in alle Raumrichtungen herausragen (siehe z.B. Abbildung 35). Die Bildung dieser Strukturen könnte durch die Bildung eines Nukleus aus der Gasphase und die anschließende Abscheidung von  $WO_3$  an diesem erklärt werden. Auch eine Bildung von nadelförmigem  $WO_{2,72}$  beim Reduktionsprozess, welches anschließend oxidiert wird, ist möglich. Die stäbchenförmigen Strukturen werden zum Teil reduziert bzw. carburiert, verbleiben jedoch meist als oxidische Reste im Pulver. Diese Strukturen kommen daher vermehrt bei höheren Transporten und Versuchen mit einer geringeren Carburierungskraft vor.

### 5.1.5.2 *Carbidkörner mit 3 – 20 nm*

Die kleineren Körner mit einer Größe von 3 – 20 nm entstehen konträr zu den stäbchenförmigen Kristallen bei Versuchen mit höherer Carburierungskraft bzw. weniger Transport. Durch Elektronenbeugung konnte gezeigt werden, dass in diesen Körnern kubisches  $WC_{1-x}$  als Hauptbestandteil und hexagonales WC als Nebenbestandteil vorliegt. Die kubische  $WC_{1-x}$ -Phase stellt eigentlich eine Hochtemperaturmodifikation im W-C-System (siehe Abbildung 8) dar. Die Stabilität dieser Phase gegenüber der hexagonalen WC-Phase durch Korngrößen unter 40 nm wurde jedoch bereits von anderen Autoren [25, 28, 29] gezeigt.

Die Mindesttemperatur für die Carburierung von W bzw.  $WO_3$  mittels  $CH_4/H_2$ -Mischungen liegt nach Leclerq et al. [44] und Löfberg et al. [45] bei 630 °C. In der Variation der Ofentemperatur (WC-Versuchsreihe 5, siehe 4.1.7) treten jedoch erst ab einer Ofentemperatur von 1100 °C Carbidphasen im Produkt auf. Diese Temperatur stellt daher in unserer Versuchsanordnung die Mindesttemperatur dar, über der der Prozess betrieben werden muss. Das Gleichgewicht zur Bildung von WC aus  $WO_2(OH)_2$  (siehe Formel 8) wird ausreichend auf die Seite des Carbids verschoben. Weiters werden durch die höhere Temperatur in der Abscheidungszone Rückreaktionen vermindert. Eine weitere Erhöhung der Ofentemperatur auf 1125 °C zeigte daher zusätzlich positive Effekte, da das Gleichgewicht noch stärker auf die Produktseite verschoben wurde.

Die Entstehung der nanokristallinen, körnigen  $WC_{1-x}$ -Phase mit einer Größe von 3 – 20 nm erfolgt vermutlich durch eine Carburierung in der Gasphase (siehe Formel 8) direkt in der Mischzone. Dies ist im Einklang mit dem Auftreten der  $WC_{1-x}$ -Phase bei Versuchen mit geringeren  $H_2O$ -Gehalten, da dies die Carburierung fördert.

Das gebildete Carbidkorn in der Größe von ca. 3 – 7 nm wird nach der Bildung durch eine amorphe C-Schicht umgeben. Dies ist damit zu begründen, dass WC bzw.  $WC_{1-x}$  das im Reaktionsgas enthaltene Methan aktivieren und die Zersetzung katalysiert. Eine solche Aktivierung des Methans an der Oberfläche von WC wird beispielsweise von Claridge et al. [59] beschrieben. Die Umhüllung von  $WC_{1-x}$ -Partikeln durch eine Graphitschicht wurde ebenfalls von Abdullaeva et al. [28] bzw. eine Abscheidung von freiem Kohlenstoff bei der Carburierung mit einer  $CH_4/H_2$ -Mischung von Leclerq et al. [44] beobachtet.

In den RAMAN-Spektren konnte bei den untersuchten Pulvern das Auftreten der D- und G-Bande ( $1360\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1610\text{ cm}^{-1}$ ) des Kohlenstoffs gezeigt werden. Die breite und gleich hohe Bandenstruktur dieser beiden Banden ähnelt der Struktur von mikrokristallinem Graphit (nach [55]) bzw. der Struktur von Aktivkohle (nach [56]). Dies spricht für einen amorphen bzw. mikrokristallinen C-Anteil im Pulver. Durch die Abwesenheit der Graphitreflexe im

Röntgendiffraktogramm wird eine amorphe Struktur des Kohlenstoffs angenommen. Die amorphe C-Schicht verhindert eine weitere Anlagerung von Wolframphasen und somit ein Kornwachstum, weshalb die Carbidphasen im Gegensatz zu den oxidischen Phasen geringere Kristallitgrößen aufweisen. Diese kleineren Kristallitgrößen sind sowohl in den TEM-Aufnahmen als auch in den errechneten Kristallitgrößen nach der Scherrer-Methode (siehe Abbildung 102) sichtbar.

#### **5.1.5.3 Vergleich zwischen den Carbidkörnern und den stäbchenförmigen Kristallen**

Ein gemeinsames Auftreten der beiden oben beschriebenen Kristallmorphologien (die feinen Körner aus  $WC_{1-x}$  und die stäbchenförmigen Kristalle hauptsächlich aus  $WO_3$ ) ist nur in Probe WC3 (siehe Abbildung 36 d & e) zu erkennen. Hierbei liegen wenige feine WC-Körner neben den Gebilden aus stäbchenförmigen Oxidkristallen vor. Im Röntgendiffraktogramm ist jedoch kein  $WC_{1-x}$  zu erkennen, weshalb es sich hier um hexagonale Carbidphasen oder  $WO_3$ -Körner, ähnlich zu denen aus den W-Vorversuchen, handelt. Kubisches  $WC_{1-x}$  wurde nicht bei einem Anteil an oxidischen Resten über 5 % festgestellt. Dass kubisches  $WC_{1-x}$  und Oxidkristalle selten gemeinsam auftreten, liegt vermutlich an verschiedenen Bildungsmechanismen. Reicht die Carburierungskraft, ausgehend von  $H_2O$ -Anteil,  $CH_4/H_2$ -Verhältnis und Temperatur, aus, kommt es zu einer Carburierung in der Gasphase und zur Ausbildung der feinen Carbidkörner. Ist die Carburierungskraft unzureichend, scheidet sich das  $WO_2(OH)_2$  an Kristallisationskeimen in Form von den oben beschriebenen stäbchenförmigen Kristallen als  $WO_3$  ab. Es kann nach der Abscheidung an den Strömungsbrechern noch zu einer teilweisen Reduktion bzw. Carburierung dieser Kristalle kommen.

Durch einen zu hohen  $CH_4$ -Gehalt im Reaktionsgas kann auch eine Abnahme der Carburierungskraft durch die zunehmende Methanzerersetzung und einer dadurch bewirkten Verarmung der Gasphase an  $CH_4$  beobachtet werden.

#### **5.1.5.4 Carbidbrocken mit 45 – 80 nm**

Die dritte beobachtete Kristallmorphologie stellen Blöcke mit einer Größe 45 – 80 nm dar. Diese sind jedoch nur in den TEM-Aufnahmen der Probe WC1 (siehe Abbildung 29) zu erkennen. Da sich das Elektronenbeugungsbild der Stelle mit den Blöcken gegenüber den anderen Stellen durch die zusätzliche Anwesenheit der Reflexe von metallischem W und hexagonalem WC unterscheidet, handelt es sich hierbei vermutlich um reduzierte und carburierte Phasen aus zuvor abgeschiedenem  $WO_3$ .

## 5.2 Herstellung über Gefriertrocknung

In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse der Pulverherstellung über einen Gefriertrocknungsschritt und der weiteren Umsetzung der AMT-Pulver ohne Zusatz bzw. mit Cobaltacetat-Zusatz zu WC diskutiert.

### 5.2.1 Zersetzung und Carburierung von AMT-Pulvern aus verschiedenen konzentrierten AMT-Lösungen

Nach dem Gefriertrocknen entsprechen die AMT-Agglomerate morphologisch den in flüssigen Stickstoff eingesprühten Tropfen. Bei diesen Tropfen werden beim Gefriertrocknungsprozess die Eiskristalle über Sublimation entfernt, wodurch nur das AMT-Gerüst verbleibt. Mit steigender Konzentration der eingesprühten AMT-Lösung bildet sich auch ein dichteres AMT-Netzwerk. Diese Morphologie bleibt weitestgehend über den gesamten Prozess erhalten. Bei niedrigerer konzentrierten AMT-Lösungen und damit einer weniger dichten Struktur der Kugeln kommt es teilweise zu einer Zerstörung dieser Morphologie. Eine lamellenartige Grundstruktur bleibt jedoch erhalten.

Es zeigt sich bei den getrockneten Pulvern im XRD die Struktur von dehydratisiertem AMT. Jedoch ist bei den Zersetzungsversuchen zu erkennen, dass die AMT-Pulver während der Lagerung Wasser aus der Luft aufnehmen, wodurch die Masseverluste nicht den theoretischen Masseverlusten entsprechen. Zusätzlich verfälschen die Zusammensetzung des Zersetzungsprodukts im Bereich von  $WO_3$  bis  $WO_{2,9}$  und Wägefehler die gemessenen Verluste. Der Masseverlust bei geringer konzentrierten AMT-Ausgangslösungen ist höher, weshalb eine höhere Aufnahme an Wasser aus der Luft vermutet werden kann. Dies könnte an einer größeren Pulveroberfläche und somit einer geringeren Korngröße liegen.

Zur vollständigen Umsetzung des durch Zersetzung hergestellten  $WO_{3-x}$  innerhalb einer Stunde ist eine Carburierungstemperatur von 1000 °C nötig. Dabei kommt es auch zu einer Abscheidung von freiem Kohlenstoffpulver aus der Gasphase. Die errechneten Kristallitgrößen nach der Scherrer-Methode zeigen eine geringere Größe der WC-Phase ausgehend von einer niedrigeren Konzentration der AMT-Ausgangslösung. Der Gehalt an freiem Kohlenstoff ist bei den zersetzten und carburierten Pulvern, ausgehend von einer weniger konzentrierten AMT-Lösung, höher, da eine größere Oberfläche zur Abscheidung vorliegt.

Bei den AMT-Kombinationsversuchen (Einschrittprozess aus Zersetzung und Carburierung) zeigt sich ein umgekehrtes Bild. Hierbei sinkt die Kristallitgröße der WC-Phase mit steigender Konzentration der zur Pulverherstellung verwendeten AMT-Lösung. Dies könnte an einer unzureichenden Abdiffusion des bei der Zersetzung entstehenden  $\text{H}_2\text{O}$  liegen. Das verbleibende  $\text{H}_2\text{O}$  bewirkt beim weiteren Aufheizen zur Carburierungstemperatur Kornvergrößerungen über kurze Transportprozesse mittels der CVT-Reaktion (siehe Formel 2).

Allgemein weisen die Pulver aus den AMT-Kombinationsversuchen (Einschrittprozess aus Zersetzung und Carburierung) deutlich größere Kristallitgrößen (ca. 90 nm) auf als die Pulver, bei denen die Zersetzung und die Carburierung getrennt voneinander durchgeführt wurden (ca. 55 nm). Jedoch ist bei den AMT-Kombinationsversuchen der C-Gehalt deutlich geringer als bei den einzeln zersetzten und carburierten Proben, da durch die kleinere Oberfläche eine geringere C-Abscheidung auf dem Pulver vorliegt.

Diese Unterschiede im C-Gehalt sind neben der C-Elementanalyse auch in den RAMAN-Spektren der schrittweise zersetzten und carburierten Probe AMT RC1 (siehe Abbildung 74) und der Kombinationsprobe AMT ZRC5 (siehe Abbildung 79) zu erkennen. Die D- und G-Bande des Kohlenstoffs ( $1360\text{ cm}^{-1}$  und  $1610\text{ cm}^{-1}$ ) sind in den RAMAN-Spektren der Probe AMT RC1 deutlich intensiver als bei der Probe AMT ZRC5. Die Banden bis  $820\text{ cm}^{-1}$  wurden als Banden des W-C-Systems durch die Referenzmessung eines konventionellem WC-Pulver (siehe Abbildung 101) identifiziert.

### 5.2.2 Zersetzung und Carburierung des AMT-Pulvers mit Cobaltacetat-Zusatz

Im Gegensatz zum Pulver ohne Zusatz bilden sich beim Pulver mit Zusatz an Cobaltacetat keine pseudomorphen Kugeln zu den eingesprühten Tropfen, sondern eine Grundmasse mit kristallförmigen Aufwüchsen aus. Dies kommt durch Beeinflussung der Kristallisation des AMT durch das Cobaltacetat zustande. Die Pulver bleiben über den gesamten Zersetzungs- und Carburierungsprozess pseudomorph zu dem gefriergetrockneten Ausgangspulver. Im Inneren der Aufwüchse bildet sich ein ähnliches Netzwerk, wie bei den AMT-Kugeln der Pulver ohne Co-Zusatz. Dies ist beispielsweise in Abbildung 98 b zu erkennen.

Die gestörte Kristallisation durch den Co-Zusatz zeigt sich auch im Röntgendiffraktogramm des gefriergetrockneten Pulvers (siehe Abbildung 80 a), da hier keine kristalline Phase mit Co-Anteil sichtbar ist. Erst im Verlauf der Zersetzung kommt es zur Ausbildung einer kristallinen  $\text{CoWO}_4$ -Phase (siehe Abbildung 82).

Bei der Carburierung der Pulver mit Co-Zusatz kommt es zu einer starken Abscheidung von C aus der Gasphase, wodurch C-Gehalte von bis zu 38 m% erhalten wurden. Im Gegensatz dazu befindet sich der C-Anteil bei den Pulvern ohne Co-Zusatz bei höchstens 14,5 m%. Die stärkere C-Abscheidung liegt an den katalytischen Eigenschaften des Cobalts auf die Methanzerersetzung, welche dem Vorgang der CVD-basierten Herstellung von Carbon Nanotubes über Cobalt-Partikel [60] ähnlich ist.

Zur Reduktion dieser C-Anteile wurde unter  $H_2$  bei  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  getempert. Ein solcher Temperprozess unter  $H_2$  zur Reduktion des C-Gehalts wurde ebenfalls von Tang et al. [47] an über CVD abgeschiedenen WC-Pulvern durchgeführt. Die C-Anteile vor und nach dem Temperprozess der jeweiligen Probe sind in Tabelle 62 zusammengefasst und in Abbildung 103 grafisch dargestellt. Es zeigt sich eine drastische Reduktion des C-Anteils der Pulver durch den Temperprozess. Der freie Kohlenstoff wird in Form von gasförmigen Kohlenwasserstoffen aus dem Pulver entfernt. Nach diesem Prozess befinden sich die Werte im unterstöchiometrischen Bereich ( $< 6,13\text{ m}\%$ ). Dies ist der erwünschte Bereich, da die Probe durch den Co-Zusatz und die damit verbundene Ausbildung von  $\eta$ -Carbiden und metallischen Co-Phasen nicht vollständig carburiert vorliegt.

Die Vollständigkeit der Reaktion kann neben der Messung des C-Gehalts auch durch RAMAN-Spektroskopie überprüft werden. Die RAMAN-Spektren der unvollständig getemperten Proben AMT RC7 (siehe Abbildung 88) und AMT ZRCT1 (siehe Abbildung 93) weisen die D- ( $1340 - 1345\text{ cm}^{-1}$ ), G- ( $1580 - 1585\text{ cm}^{-1}$ ) und G'-Bande ( $2690 - 1345\text{ cm}^{-1}$ ) des Kohlenstoffs auf, während diese bei der vollständig getemperten Probe AMT RC7 T2 (siehe Abbildung 100) nicht vorhanden sind.

Es kommt während der Temperprozesse zu einer Umsetzung der  $\eta$ -Carbidphasen zu WC und Co bzw.  $WCo_3$ . Dies ist bei den Proben AMT ZRCT1 und AMT ZRCT1 T1 am besten ersichtlich. Aufgrund der unzureichenden Temperung wurde die Probe AMT ZRCT1 ein zweites Mal getempert, wodurch sich der Anteil der  $\eta$ -Carbidphasen weiter verringert. Während des Temperprozesses reagiert der vorhandene C zum Teil mit dem Pulver, wodurch eine Carburierung unvollständig carburierten Phasen ( $W_2C$  und  $\eta$ -Carbide) bewirkt wird.

Analog zu den Versuchen ohne Co-Zusatz weisen die Pulver aus den Kombinationsversuchen ( $200 - 400\text{ nm}$ ) eine deutlich größere Korngröße auf, als die gesondert zersetzten und carburierten Proben ( $70 - 150\text{ nm}$ ). Auch hier kann eine Kornvergrößerung, verursacht durch unvollständig entfernte Feuchte aus der Zersetzung, welche beim Aufheizen zur Carburierung

zur Vergrößerung über den Gasphasentransport führt, vermutet werden. Auch bei den Temperversuchen kommt es neuerlich zu einer Kornvergrößerung. Im Vergleich zu den Pulvern ohne Zusatz, weisen die Pulver mit Co-Zusatz etwas größere Korngrößen auf.

Tabelle 62: C-Gehalte der carburierten Proben aus der 25 m% AMT-Lösung mit Co-Zusatz vor und nach dem Temperschnitt bei 1000 °C für 60 min unter H<sub>2</sub>

Versuch	C-Gehalt [m%]
AMT RC7	38,34 ± 2,61
AMT RC7 T2	3,79 ± 0,37
AMT ZRC2	36,12 ± 0,97
AMT ZRC2 T1	4,85 ± 0,38
AMT ZRCT1	14,58 ± 0,13
AMT ZRCT1 T1	5,26 ± 0,11

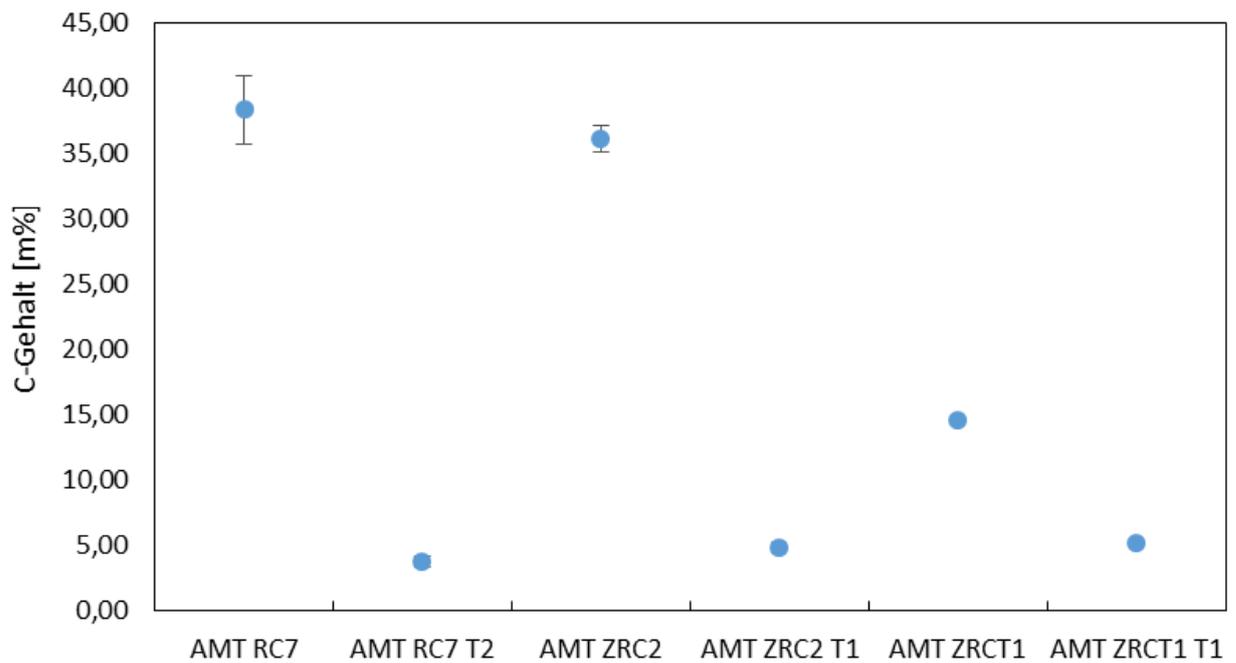


Abbildung 103: C-Gehalte der carburierten Proben aus der 25 m% AMT-Lösung mit Co-Zusatz vor und nach dem Temperschnitt bei 1000 °C für 60 min unter H<sub>2</sub>

### 5.3 Vergleich der beiden Herstellungsmethoden

Die beiden Prozesse zur Herstellung feinkörniger Wolframcarbidgepulver einerseits über die CVT-Reaktion und andererseits über einen Gefriertrocknungsschritt sind sehr unterschiedlich.

Aus dem Gasphasenprozess kann WC-Pulver mit Korngrößen um ca. 10 nm hergestellt werden, während über den Gefriertrocknungsprozess nur Korngrößen im unteren dreistelligen bis oberen zweistelligen nm-Bereich erreicht werden konnten.

Zusätzlich wurde über den Gasphasentransportprozess eine Mischung aus kubischem  $WC_{1-x}$  und hexagonalem WC produziert. Beim Prozess über einen Gefriertrocknungsschritt konnte ausschließlich das hexagonale WC hergestellt werden. Das kubische  $WC_{1-x}$  lag hier nicht vor.

Die Prozesssteuerung ist aufgrund einer geringeren Anzahl an Parametern beim Herstellungsverfahren über den Gefriertrocknungsschritt deutlich einfacher, jedoch beinhaltet der Prozess mehrere Einzelschritte. Diese waren durch den Einsatz von flüssigem Stickstoff und einem Gefriertrockner gerätetechnisch aufwändiger.

Über den Gefriertrocknungsprozess konnten auch größere Durchsätze erreicht werden. Zusätzlich bot sich die Möglichkeit des Zusatzes an Cobalt zur Ausbildung von  $\eta$ -Carbiden für plattenförmiges WC.

## 6 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

### 6.1 Zusammenfassung

#### 6.1.1 Herstellung über den $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ -Transportprozess und Carburierung zu WC

Über den Herstellungsprozess mittels  $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ -Gasphasentransport (siehe Formel 2) und anschließender Umsetzung mit einer  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ -Mischung konnte WC Pulver im einstelligen nm-Bereich hergestellt werden. Die vorherrschende Carbidgephase bildete dabei aufgrund der geringen Korngröße die kubische  $\text{WC}_{1-x}$ -Phase. Aber auch die beiden hexagonalen Carbidgephasen WC und  $\text{W}_2\text{C}$  waren in den Pulvern enthalten. Die  $\text{WC}_{1-x}$ -Körner sind von einer dünnen C-Schicht überzogen, welche mittels TEM- und RAMAN-Untersuchungen nachgewiesen werden konnte.

Bei einer ausreichenden Carburierungskraft kommt es zur Carburierung, wobei keine oxidischen Reste im Pulver vorhanden sind, während bei einer zu geringen Carburierungskraft nur geringe Anteile an Carbidgephase vorliegen. Hierbei liegt das Wolframoxid bzw. anreduzierte und carburierete Spezies als stäbchenförmige Kristalle mit einer Größe von 25 – 135 nm vor.

Aus diesem Grund ist eine Balance zwischen den Transportparametern (v.a. Feuchte bzw. Wasserbadtemperatur, Ar-Durchfluss, Temperatur) und den Carburierungsparametern ( $\text{H}_2/\text{CH}_4$ -Verhältnis und -Durchfluss, Temperatur) nötig. Die Parameter des Versuchs mit einer möglichst vollständigen Carburierung und der größtmöglichen Ausbeute (WC21) sind in Tabelle 63 zu sehen. Jedoch lag die erzielte Ausbeute bei allen Versuchen unter 50 % der theoretischen Ausbeute.

Tabelle 63: Parameter des Herstellungsversuchs über den Transportprozess (WC21) mit der besten Ausbeute bei möglichst vollständiger Carburierung

Ofentemperatur [°C]	1125
Wasserbadtemperatur [°C]	45
Ar-Durchfluss [mL/min]	1000
$\text{H}_2$ -Durchfluss [mL/min]	1000
$\text{CH}_4$ -Durchfluss [mL/min]	300
Versuchsdauer [h]	2
W-Plättchen als Strömungsbrecher	ja

### 6.1.2 Herstellung über den Gefriertrocknungsprozess und Umsetzung zu WC

Durch den Herstellungsprozess von WC-Pulver über das Einsprühen einer AMT-Lösung in flüssigen Stickstoff, einem Gefriertrocknungsschritt und einer anschließenden Umsetzung des AMT-Pulvers zu WC konnte Pulver mit einer Kristallitgröße von 50 – 100 nm produziert werden. Die Pulveragglomerate weisen über den gesamten Prozess pseudomorphe Strukturen zu den eingesprühten Tropfen auf, wodurch dieser Schritt entscheidend für die Morphologie des Produkts ist. Die Zersetzungs- und Carburierungstemperatur zeigten nur wenig Einfluss auf die Morphologie, jedoch war eine Temperatur von mindestens 550 °C für die Zersetzung und 1000 °C für die Carburierung bei einer gleichbleibenden Reaktionszeit von einer Stunde nötig. Durch eine in separaten Prozessen durchgeführte Zersetzung und Carburierung wurden wesentlich feinere Pulver erhalten als bei der Kombination der beiden Schritte in einem hintereinandergeschalteten Prozess. Problematisch erwies sich die Zersetzung des zur Carburierung verwendeten Methans, wodurch überstöchiometrische C-Gehalte (> 6,13 m%) erreicht wurden. Dieser Anteil an freiem Kohlenstoff wurde mittels C-Elementanalyse und RAMAN-Spektroskopie nachgewiesen.

Durch den Zusatz an Cobaltacetat in der AMT-Ausgangslösung konnten neben WC auch  $\eta$ -Carbide, als Ausgangsstoffe für plattenförmiges WC, hergestellt werden. Die Korngrößen bewegten sich je nach Herstellungsart über separate Zersetzung und Carburierung oder Kombination der beiden in einem Prozess im Bereich von 70 – 400 nm. Diese sind somit größer als bei den Pulvern ohne Co-Zusatz. Durch den katalytischen Effekt des Cobalt auf die Methanzersetzung wurden hohe Gehalte an freiem Kohlenstoff in den Pulvern gemessen. Die C-Gehalte konnten durch Temperaturbehandlungen bei 1000 °C unter H<sub>2</sub> auf den erwünschten unterstöchiometrischen Bereich (< 6,13 m%) reduziert werden. Dabei mussten jedoch Kornvergrößerungen und die Umsetzung von  $\eta$ -Carbiden zu WC und Co bzw. WC<sub>3</sub> in Kauf genommen werden.

## 6.2 Ausblick

Zur Verbesserung der Herstellung über den  $WO_2(OH)_2$ -Transportprozess kann der Einsatz anderer Strömungsbrecher und die Verwendung höherer Ofentemperaturen untersucht werden. Analog zu den Temperversuchen beim Gefriertrocknungsprozess kann auch hier durch eine Temperaturbehandlung unter  $H_2$  eine Entfernung der C-Schicht auf der Kornoberfläche angestrebt werden. Da durch den geringen Durchsatz eine Anwendung im Hartmetallbereich unrealistisch erscheint, kann eine Anwendung im Bereich der Katalyse untersucht werden. Der Einsatz von WC als alternatives Katalysatormaterial wurde beispielsweise bereits von Kim et al. [30] und Claridge et al. [59] demonstriert.

Zur Verbesserung des Herstellungsprozesses über einen Gefriertrocknungsschritt kann eine Verbesserung des Einsprühens in den flüssigen Stickstoff in Bezug auf Gleichmäßigkeit und kleinerer Tropfengröße, vorgenommen werden. Dafür würden sich beispielsweise eine Druckluftspritzpistole oder Ultraschalltechniken, wie von Oetjen et al. [49] beschrieben, anbieten. Zusätzlich kann eine Parameteroptimierung, hinsichtlich der Verringerung der Abscheidung von Kohlenstoff und der Verwendung von kürzeren Reaktionszeiten und niedrigeren Temperaturen, eine Produktverbesserung bewirken. Außerdem kann alternativ eine Carburierung mit festem Kohlenstoff untersucht werden. Die Auswirkungen der verschiedenen Konzentrationen der Ausgangslösung auf das Pulver mit Cobaltzusatz können ebenfalls betrachtet werden. Es kann versucht werden aus dem erzeugten Pulver Hartmetall mit plattenförmigem WC herzustellen, um die Möglichkeit einer Anwendung im Hartmetallbereich zu ermitteln.

## 7 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W.-D. Schubert, **Feinst- und Ultrafeinkornhartmetalle — vom Pulver zum Werkzeug**, *Keramische Zeitschrift* 67 (2015) 365–376.
- [2] O. Glemser, R.V. Haeseler, **Gasförmige Hydroxide. IV. Über gasförmige Hydroxide des Molybdäns und Wolframs**, *Z. Anorg. Allg. Chem. (Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie)* 316 (1962) 168–181.
- [3] E. Lassner, W.-D. Schubert, E. Lüderitz, H.U. Wolf, **Tungsten, Tungsten Alloys, and Tungsten Compounds**, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2000, p. 1161.
- [4] Lassner Erik, Schubert Wolf-Dieter, **Tungsten: Properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds**, Kluwer Academic, New York, 1999.
- [5] Benesovsky Friedrich, Swars Kurt, **Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie Teil: System-Nr.54, Wolfram W/Ergänzungsband A1: Metall, Technologie**, 8. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1979.
- [6] R. Haubner, W.-D. Schubert, E. Lassner, M. Schreiner, B. Lux, **Mechanical of Technical Reduction of Tungsten: Part 1 Literature Review**, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* (1983) 108-115.
- [7] R. Haubner, W.-D. Schubert, E. Lassner, M. Schreiner, B. Lux, **Mechanical of Technical Reduction of Tungsten: Part 2 Hydrogen Reduction of Tungsten Blue Oxide to Tungsten Powder**, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* (1983) 156-163.
- [8] M. Weil, W.-D. Schubert, **The Beautiful Colours of Tungsten Oxides**, *Tungsten* (2013) 1–12.
- [9] H.A. Wriedt, **The O-W (oxygen-tungsten) system**, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 10 (1989) 368–384.
- [10] R.J.D. Tilley, **The Crystal Chemistry of the Higher Tungsten Oxides**, in: *The Chemistry of Non-Sag Tungsten*, Elsevier, 1995, pp. 93–109.
- [11] Sundberg Margareta, **Crystallographic shear in reduced tungsten trioxide**, Stockholm, 1981 ;
- [12] J. Berkowitz, W.A. Chupka, M.G. Inghram, **Polymeric Gaseous Species in the Sublimation of Tungsten Trioxide**, *The Journal of Chemical Physics* 27 (1957) 85–86.
- [13] P.E. Blackburn, M. Hoch, H.L. Johnston, **The Vaporization of Molybdenum and Tungsten Oxides**, *J. Phys. Chem.* 62 (1958) 769–773.

- [14] W. Sahle, S. Berglund, **The morphology of slightly reduced tungsten trioxide equilibrated with CO-CO<sub>2</sub> gaseous buffers with and without water addition**, Journal of the Less Common Metals 79 (1981) 271–280.
- [15] Müller Wolfgang, Lohse Michael, **Verfahren zur Herstellung von Ammoniummetawolframat C01G 41/00**, 1987, <http://www.patent-de.com/19890629/DE3743267A1.html>, (26 Februar 2019).
- [16] D. Hunyadi, I. Sajó, I.M. Szilágyi, **Structure and thermal decomposition of ammonium metatungstate**, J Therm Anal Calorim 116 (2014) 329–337.
- [17] T. Millner, J. NEUGEBAUER, **Volatility of the Oxides of Tungsten and Molybdenum in the Presence of Water Vapour**, Nature 163 (1949) 601–602.
- [18] O. Glemser, H.G. Wendlandt, **Gaseous Hydroxides**, in: H.J. Emeléus, A.G. Sharpe (Eds.), Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry Volume 5, Elsevier, 1963, pp. 215–258.
- [19] G. Meyer, J.F. Oosterom, W.J. van Oeveren, **The vapour pressure of tungsten trioxide in gas mixtures containing water vapour**, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 78 (1959) 417–423.
- [20] O. Glemser, H. Ackermann, **Gasförmige Hydroxide. VI. Ergänzende Untersuchungen über gasförmiges WO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>**, Z. Anorg. Allg. Chem. (Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie) 325 (1963) 281–286.
- [21] G.R. Belton, R.L. McCarron, **The Volatilization of Tungsten in the Presence of Water Vapor**, J. Phys. Chem. 68 (1964) 1852–1856.
- [22] A.S. Kurlov, A.I. Gusev, **Tungsten carbides and W-C phase diagram**, Inorg Mater 42 (2006) 121–127.
- [23] G. Mühlbauer, G. Kremser, A. Bock, J. Weidow, W.-D. Schubert, **Transition of W<sub>2</sub>C to WC during carburization of tungsten metal powder**, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 72 (2018) 141–148.
- [24] R.V. SARA, **Phase Equilibria in the System Tungsten-Carbon**, J American Ceramic Society 48 (1965) 251–257.
- [25] V.G. Zavodinsky, **Small tungsten carbide nanoparticles: Simulation of structure, energetics, and tensile strength**, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 28 (2010) 446–450.
- [26] A.H. Carim, A.F. de Jong, P. Houdy, **Crystallization of β-WC<sub>1-x</sub> in W-C multilayers**, Thin Solid Films 176 (1989) L177–L182.
- [27] Y. Gao, X. Song, X. Liu, C. Wei, H. Wang, G. Guo, **On the formation of WC<sub>1-x</sub> in nanocrystalline cemented carbides**, Scripta Materialia 68 (2013) 108–110.

- [28] Z. Abdullaeva, E. Omurzak, C. Iwamoto, H. Okudera, M. Koinuma, S. Takebe, S. Sulaimankulova, T. Mashimo, **High temperature stable WC<sub>1-x</sub>@C and TiC@C core-shell nanoparticles by pulsed plasma in liquid**, RSC Adv 3 (2013) 513–519.
- [29] A. Pak, A. Sivkov, I. Shanenkov, I. Rahmatullin, K. Shatrova, **Synthesis of ultrafine cubic tungsten carbide in a discharge plasma jet**, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 48 (2015) 51–55.
- [30] J. Kim, J.-H. Jang, Y.-H. Lee, Y.-U. Kwon, **Enhancement of electrocatalytic activity of platinum for hydrogen oxidation reaction by sonochemically synthesized WC<sub>1-x</sub> nanoparticles**, Journal of Power Sources 193 (2009) 441–446.
- [31] D.V. Suetin, I.R. Shein, A.L. Ivanovskii, **Structural, electronic properties and stability of tungsten mono- and semi-carbides: A first principles investigation**, Journal of Physics and Chemistry of Solids 70 (2009) 64–71.
- [32] A.E. Newkirk, **The Oxidation of Tungsten Carbide**, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955) 4521–4522.
- [33] A. Warren, A. Nylund, I. Olefjord, **Oxidation of tungsten and tungsten carbide in dry and humid atmospheres**, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 14 (1996) 345–353.
- [34] A. Schön, W.-D. Schubert, B. Lux, **WC platelet-containing hardmetals**, Proceedings of the 15th International Plansee Seminar 4 (2001).
- [35] Schiesser Roman, **Investigation on the formation of WC platelets out of substoichiometric Co-W-C precursors**. Diplomarbeit, Wien, 2001.
- [36] H. Hellmer, W.-D. Schubert, E. Lassner, B. Lux, **Kinetik der Wolframreduktion**, 11th International Plansee Seminar '85 (1985) 43–86.
- [37] Z. Zhiqiang, W. Enxi, T. Aichun, Q. Chungliang, **Formation of tungsten blue oxide and its hydrogen reduction**, 11th International Plansee Seminar '85 (1985).
- [38] R. Haubner, W.-D. Schubert, H. Hellmer, E. Lassner, B. Lux, **Die Wolframreduktion**, 11th International Plansee Seminar '85 (1985) 161–179.
- [39] D.S. Venables, M.E. Brown, **Reduction of tungsten oxides with hydrogen and with hydrogen and carbon**, Thermochemica Acta 285 (1996) 361–382.
- [40] Dalbauer Valentin, **Herstellung von sehr feinem und sehr grobem Wolframmetallpulver**. Diplomarbeit, Wien, 2015.
- [41] Schön A., **Untersuchungen zur Herstellung grober Wolframkarbidpulver und deren Charakterisierung**. Diplomarbeit, Wien, 1998.

- [42] H. Natter, R. Hempelmann, A. Lackner, G. Knueenz (Eds.), **In situ high temperature x-ray diffraction study on tungsten carbide formation**, 2001.
- [43] S. Luidold, H. Antrekowitsch, **Direct carburation of tungsten blue oxide in a fluidized bed reactor**, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 26 (2008) 324–328.
- [44] G. Leclercq, M. Kamal, J.M. Giraudon, P. Devassine, L. Feigenbaum, L. Leclercq, A. Frennet, J.M. Bastin, A. Löfberg, S. Decker, M. Dufour, **Study of the Preparation of Bulk Powder Tungsten Carbides by Temperature Programmed Reaction with CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub> Mixtures**, Journal of Catalysis 158 (1996) 142–169.
- [45] A. Löfberg, A. Frennet, G. Leclercq, L. Leclercq, J.M. Giraudon, **Mechanism of WO<sub>3</sub> Reduction and Carburization in CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> Mixtures Leading to Bulk Tungsten Carbide Powder Catalysts**, Journal of Catalysis 189 (2000) 170–183.
- [46] F.F.P. Medeiros, S.A. de Oliveira, C.P. de Souza, A.G.P. Da Silva, U.U. Gomes, J.F. de Souza, **Synthesis of tungsten carbide through gas–solid reaction at low temperatures**, Materials Science and Engineering: A 315 (2001) 58–62.
- [47] X. Tang, R. Haubner, B. Lux, B. Kieffer, **Preparation of Ultrafine CVD WC Powders Deposited from WCl<sub>6</sub> Gas Mixtures**, J. Phys. IV France 05 (1995) C5-1013-C5-1020.
- [48] J.C. Kim, B.K. Kim, **Synthesis of nanosized tungsten carbide powder by the chemical vapor condensation process**, Scripta Materialia 50 (2004) 969–972.
- [49] Oetjen Georg-Wilhelm, Haseley Peter, **Freeze-Drying**, Wiley-VCH, Hoboken, 2008.
- [50] Zhang Haifei, **Ice templating and freeze-drying for porous materials and their applications**, Wiley-VCH, Weinheim, 2018.
- [51] D.R. Lide (Ed.), **CRC handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data**, 85. Auflage, CRC Press, Boca Raton, 2004.
- [52] MKS Instruments, **Gas Correction Factors for Thermal-based Mass Flow Controllers**, <https://www.mksinst.com/docs/ur/MFCGasCorrection.aspx>, (20 November 2018).
- [53] C. Gammer, C. Mangler, C. Rentenberger, H.P. Karnthaler, **Quantitative local profile analysis of nanomaterials by electron diffraction**, Scripta Materialia 63 (2010) 312–315.
- [54] R. Diehl, G. Brandt, E. Salje, **The crystal structure of triclinic WO<sub>3</sub>**, Acta Crystallogr B Struct Sci 34 (1978) 1105–1111.
- [55] M.A. Tamor, W.C. Vassell, **Raman “fingerprinting” of amorphous carbon films**, Journal of Applied Physics 76 (1994) 3823–3830.
- [56] F. Tuinstra, J.L. Koenig, **Raman Spectrum of Graphite**, The Journal of Chemical Physics 53 (1970) 1126–1130.

- [57] O. Hassel, H. Mark, **Über die Kristallstruktur des Graphits**, Z. Physik 25 (1924) 317–337.
- [58] Bind, McCarthy, G., **ICDD Grant-in-Aid**, University Park, PA, USA, 1973.
- [59] J.B. Claridge, A.P.E. York, A.J. Brungs, C. Marquez-Alvarez, J. Sloan, S.C. Tsang, M.L.H. Green, **New Catalysts for the Conversion of Methane to Synthesis Gas: Molybdenum and Tungsten Carbide**, Journal of Catalysis 180 (1998) 85–100.
- [60] Moller Björn P., **Herstellung, Charakterisierung und Weiterverarbeitung von Carbon Nanotube Dispersionen**. Dissertation, Universität Stuttgart, Stuttgart, 2013.

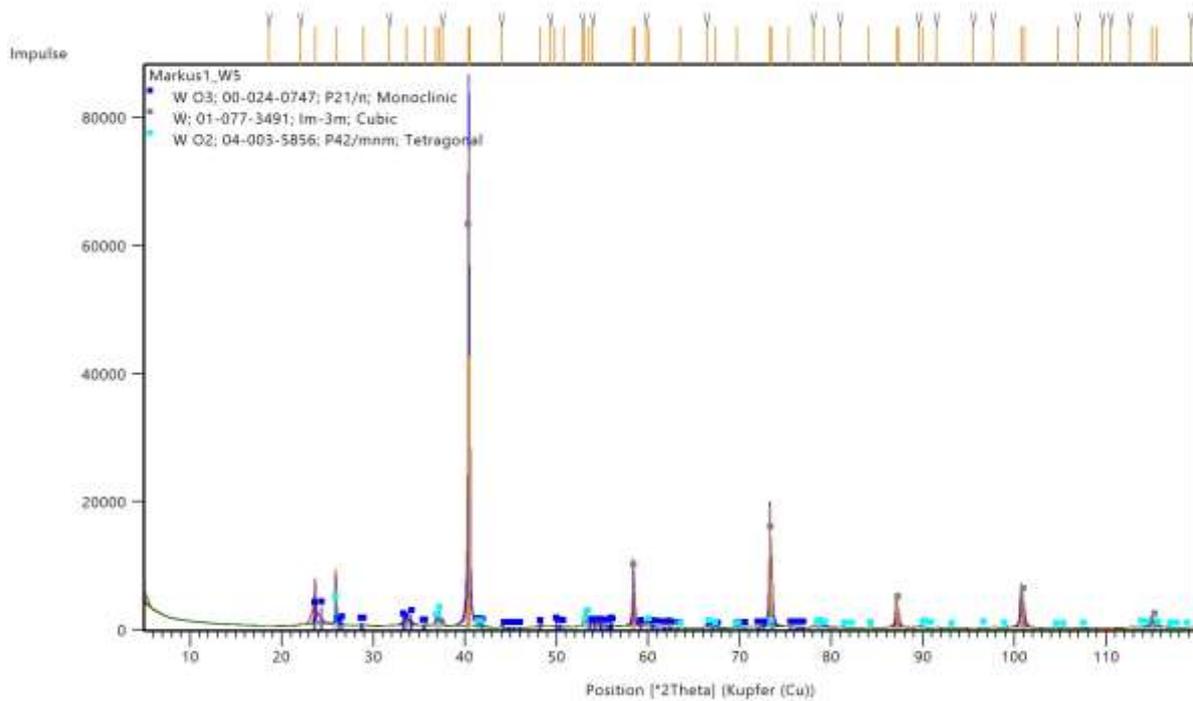
## 8 ANHANG

Tabelle 64: Messbedingungen bei der Messung der Pulverdiffraktogramme bis 2Theta 120°

Startwinkel [°]	4,993
Endwinkel [°]	120,000
Abstand zwischen den einzelnen Messschritten [°]	0,0200535
Zeit pro Messschritt [s]	24,765
Scangeschwindigkeit [1/s]	0,102839
Anzahl der Counts [counts]	10000
Anzahl der Messschritte [1]	5735
Dauer einer gesamten Messung [min:s]	19:08

## 8.1 XRD-Diffraktogramme der Transportversuche

a) W5



b) W6

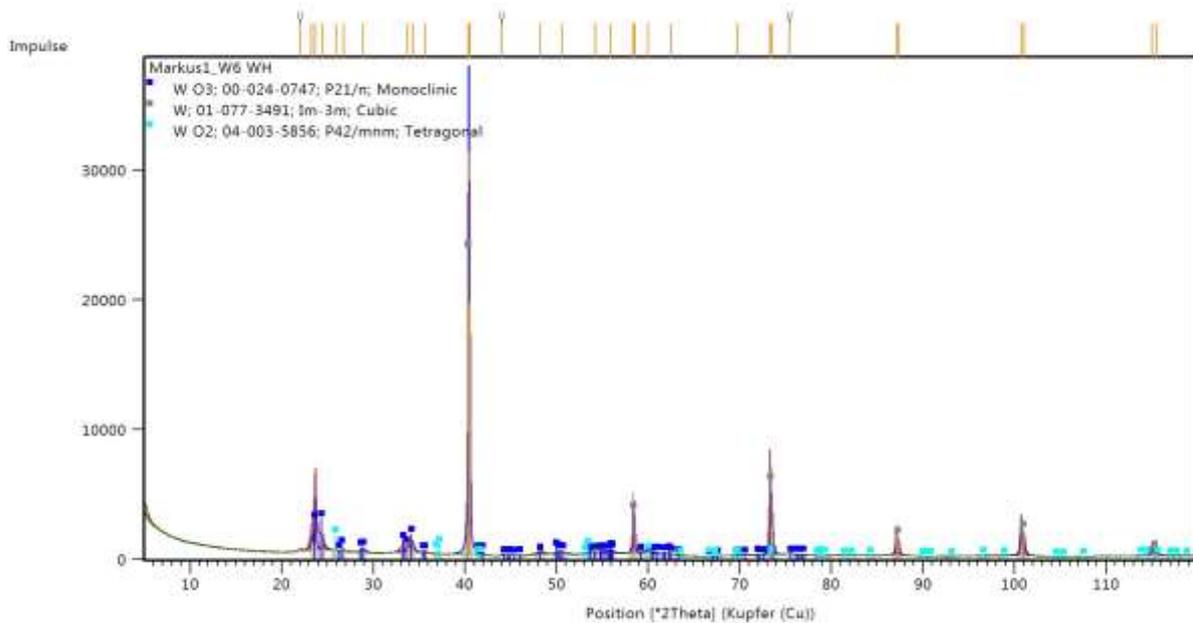
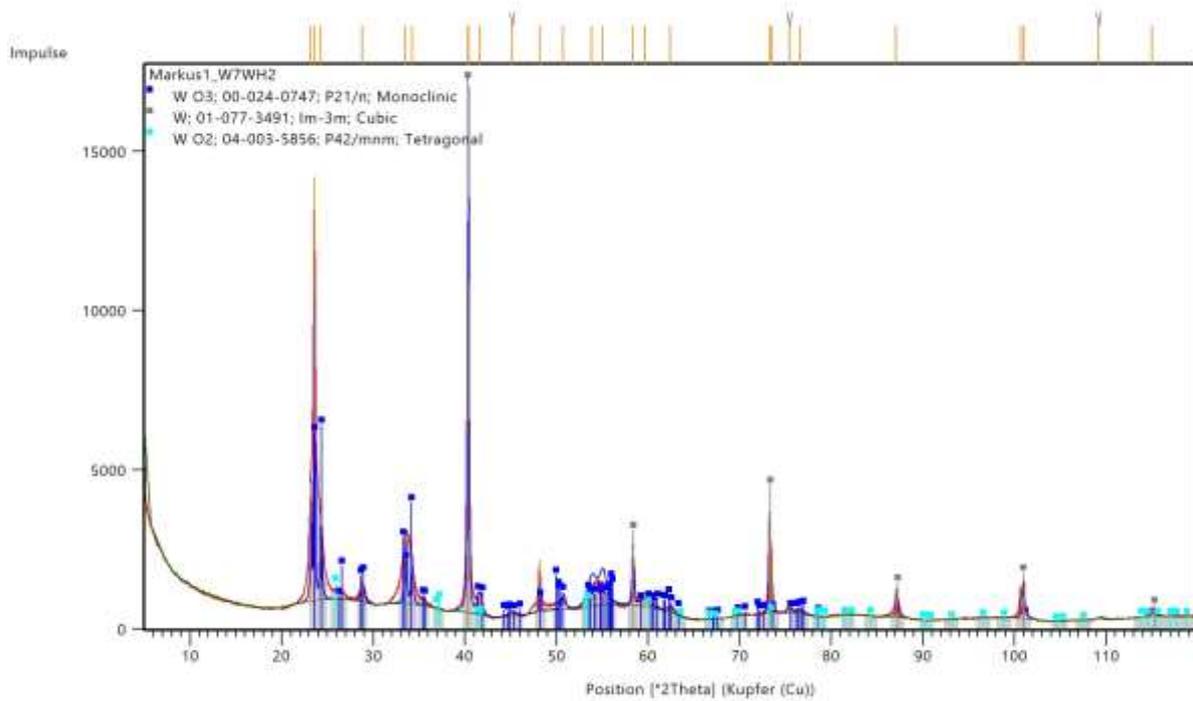


Abbildung 104: XRD-Diffraktogramme der Transportproben (a) W5 und (b) W6

a) W7



b) W8

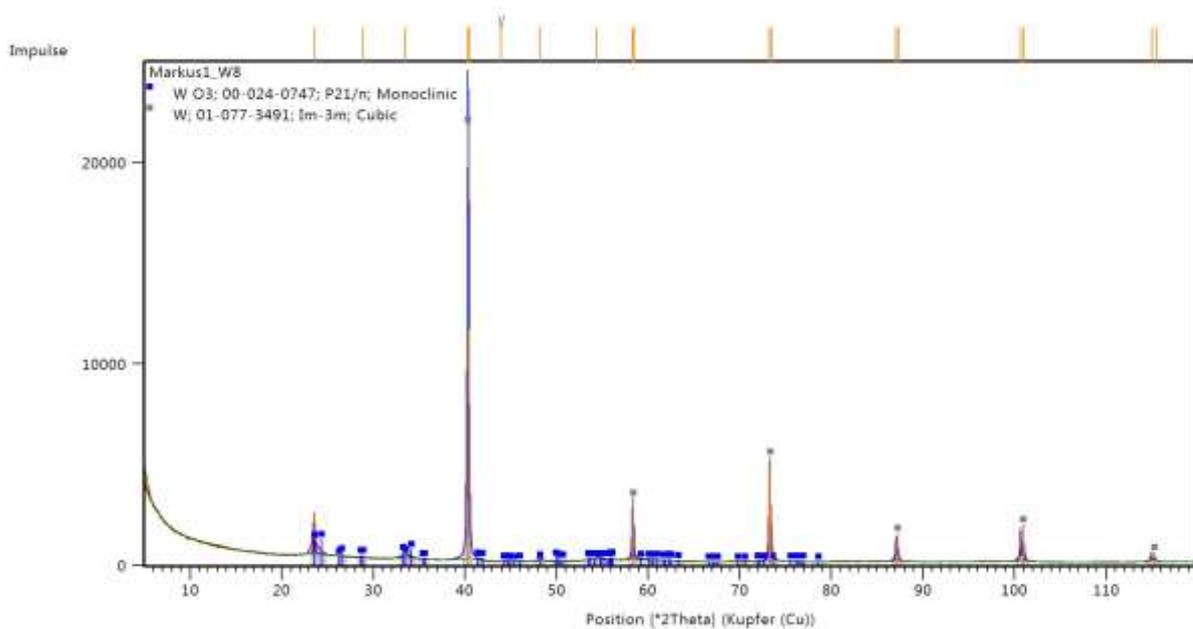
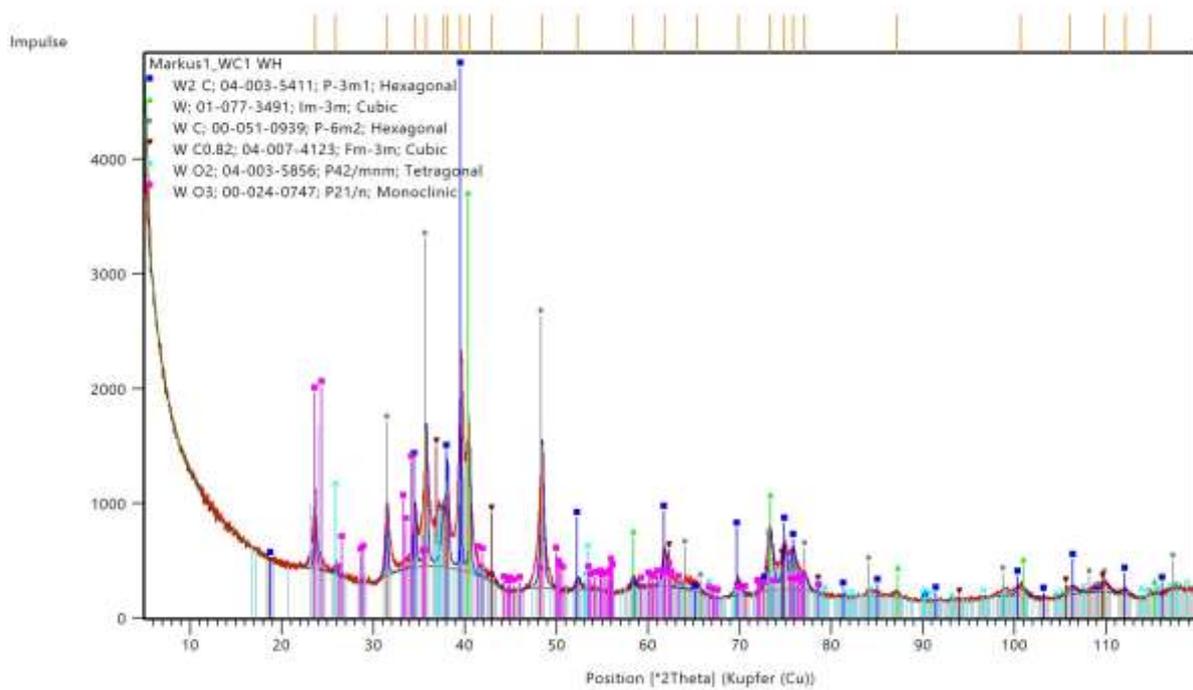


Abbildung 105: XRD-Diffraktogramme der Transportproben (a) W7 und (b) W8

## a) WC1



## b) WC2

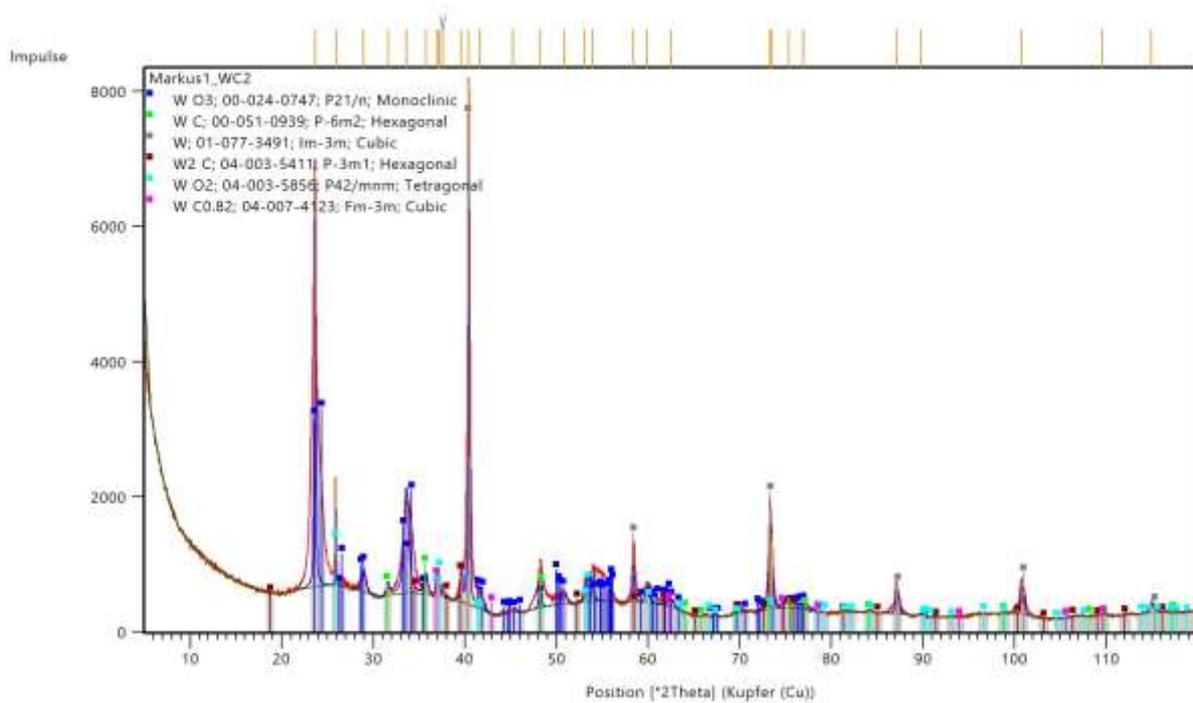
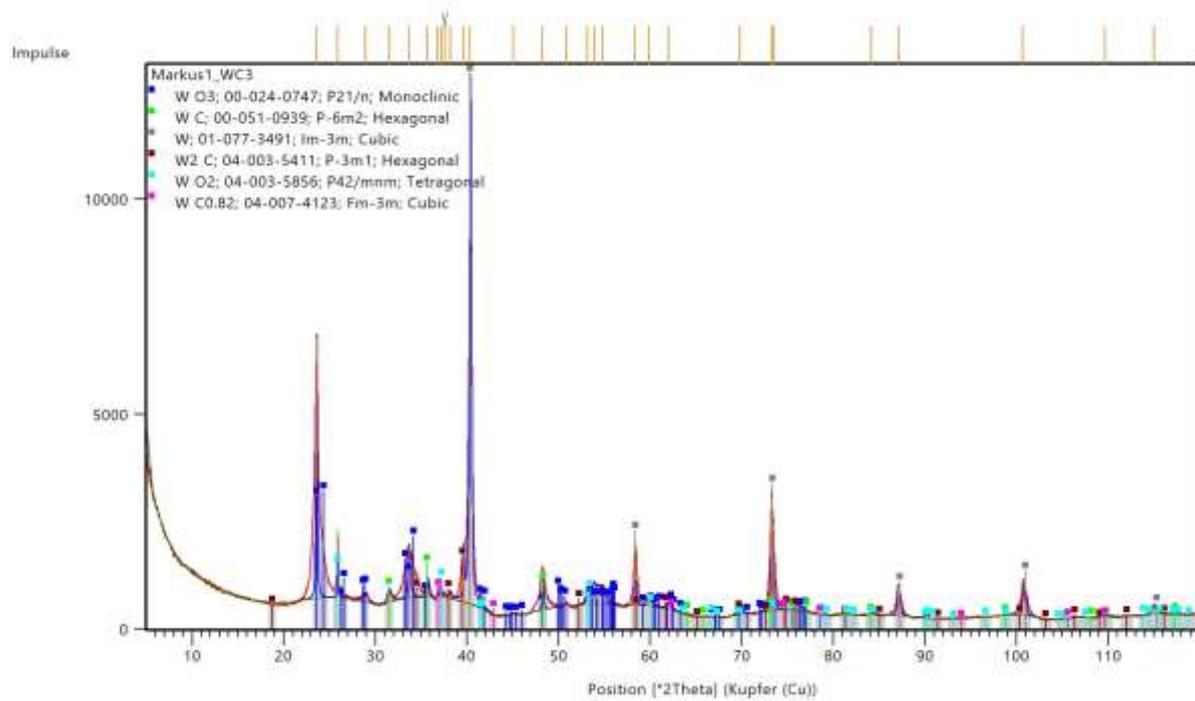


Abbildung 106: XRD-Diffraktogramme der Transportproben (a) WC1 und (b) WC2

## a) WC3



## b) WC4

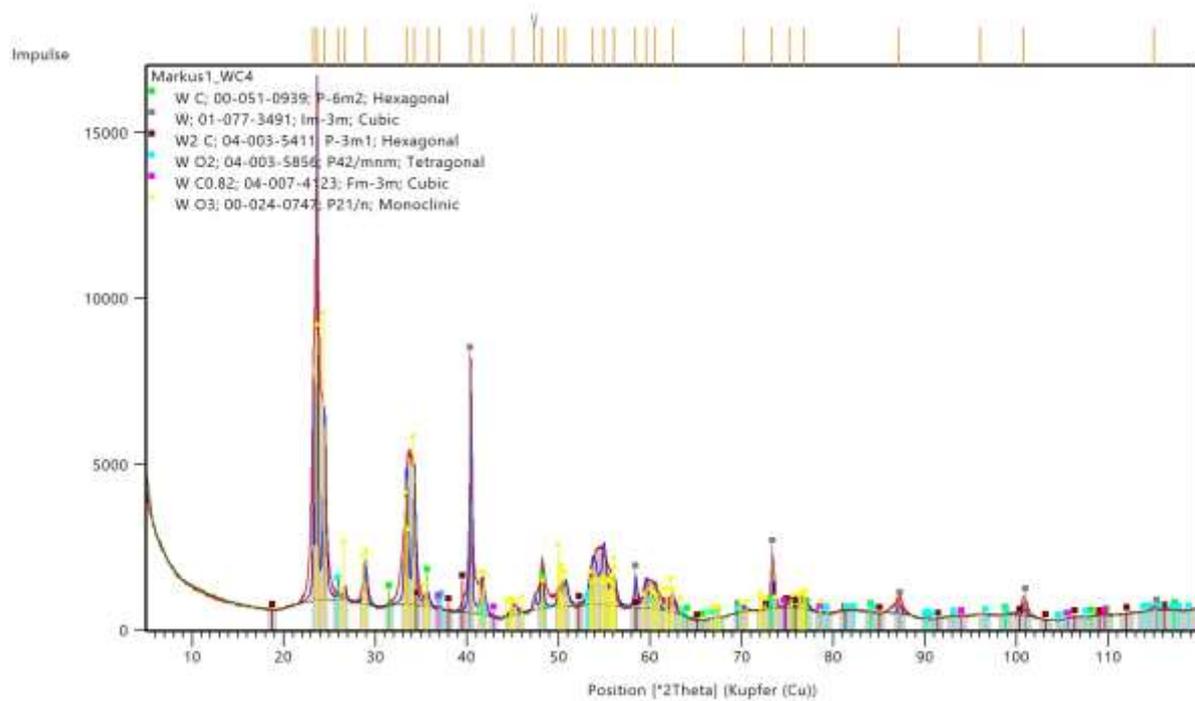
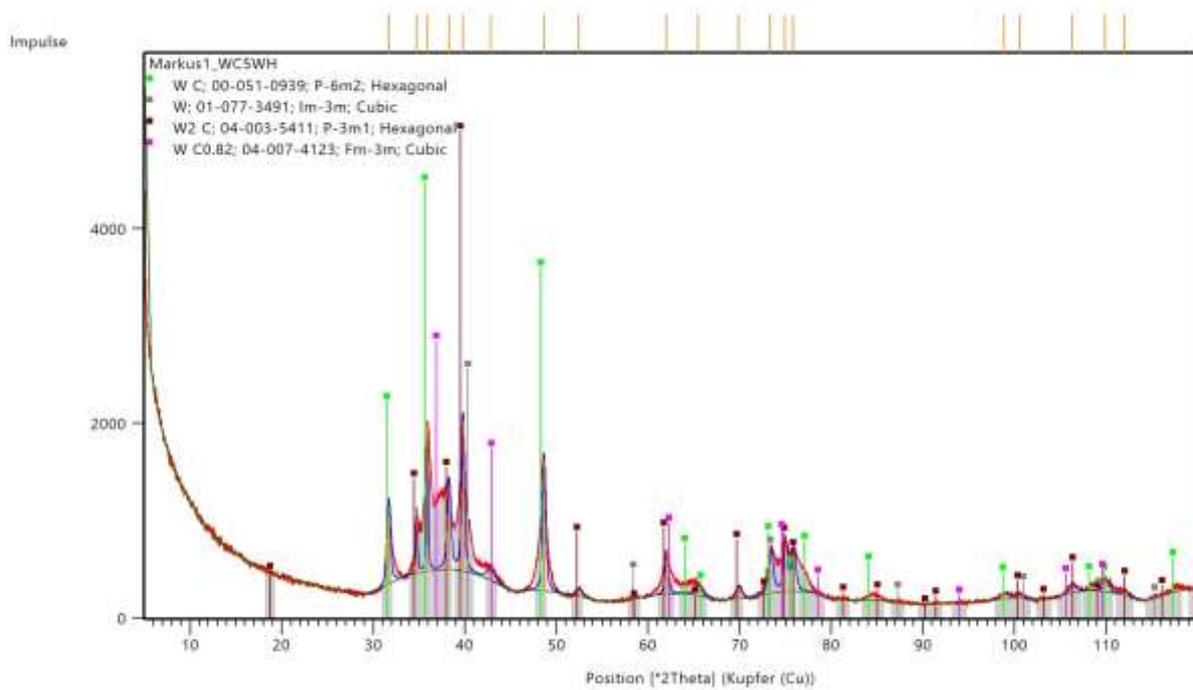


Abbildung 107: XRD-Diffraktogramme der Transportproben (a) WC3 und (b) WC4

a) WC5



b) WC6

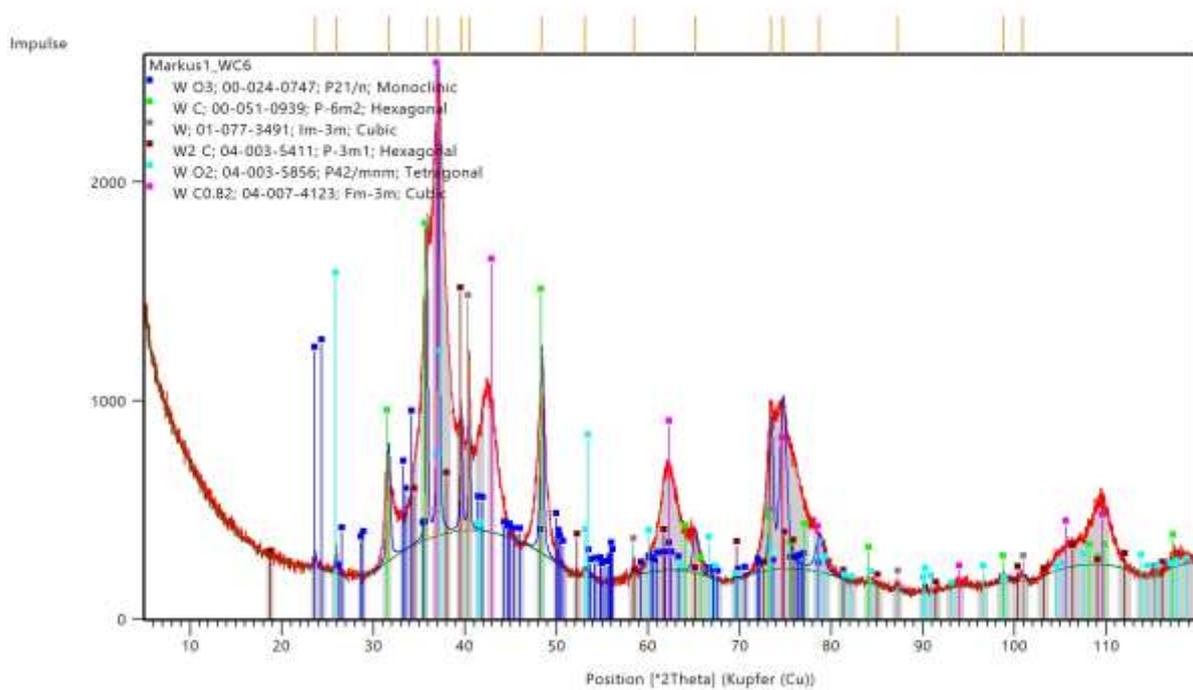
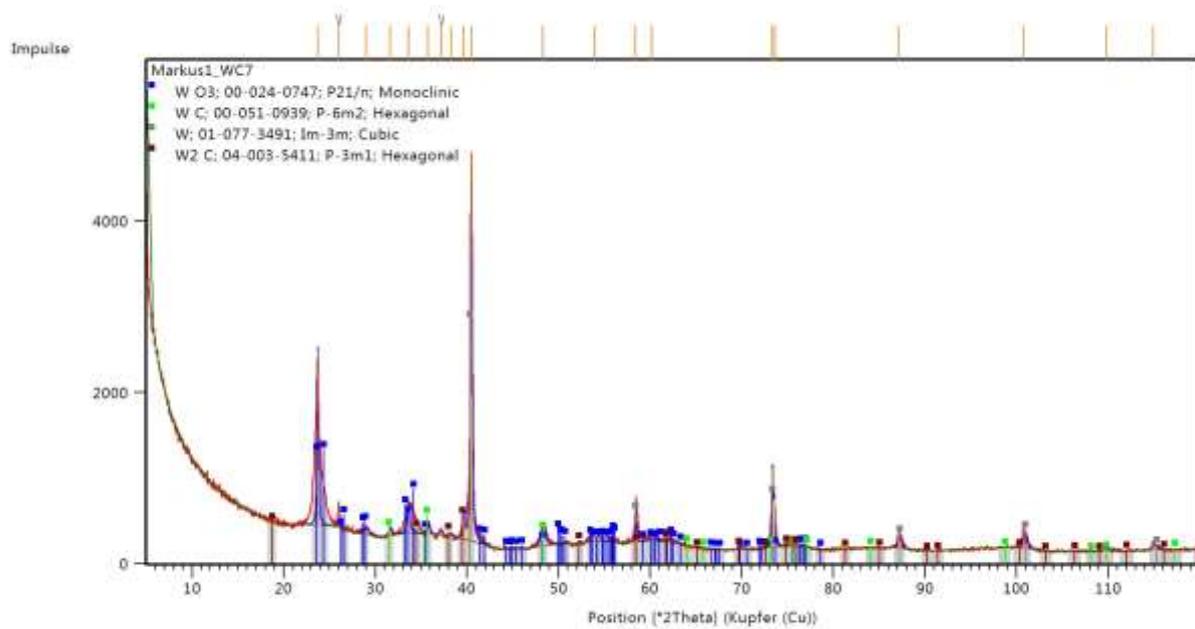


Abbildung 108: XRD-Diffraktogramme der Transportproben (a) WC5 und (b) WC6

## a) WC7



## b) WC8

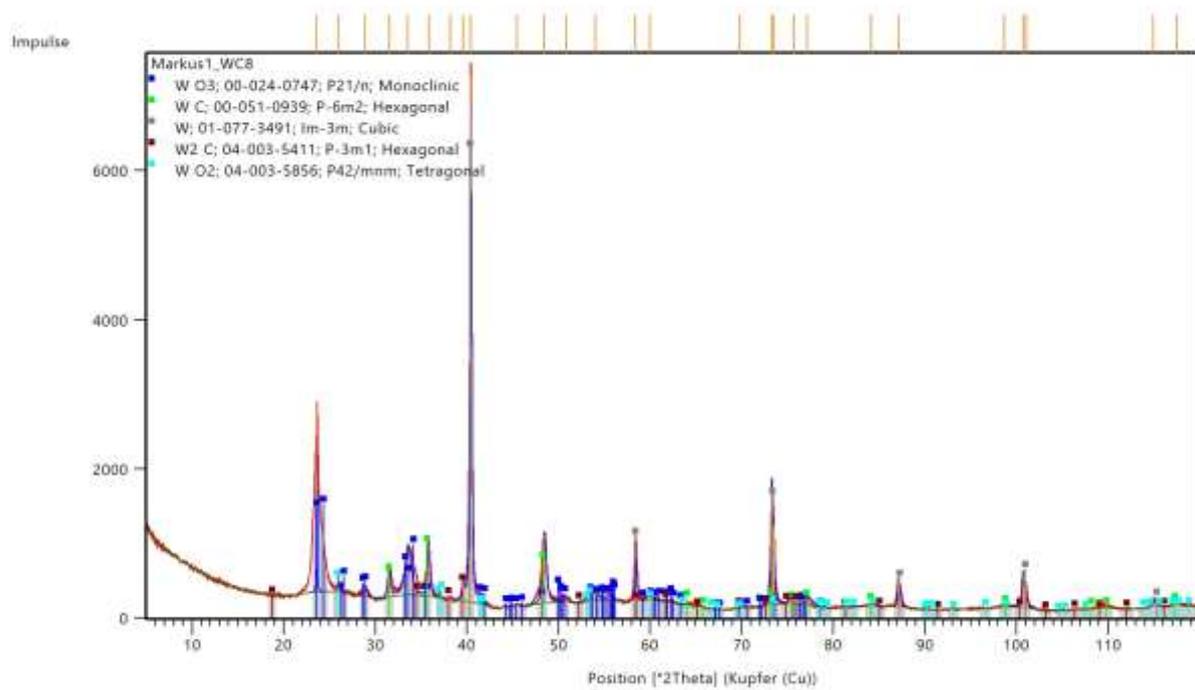
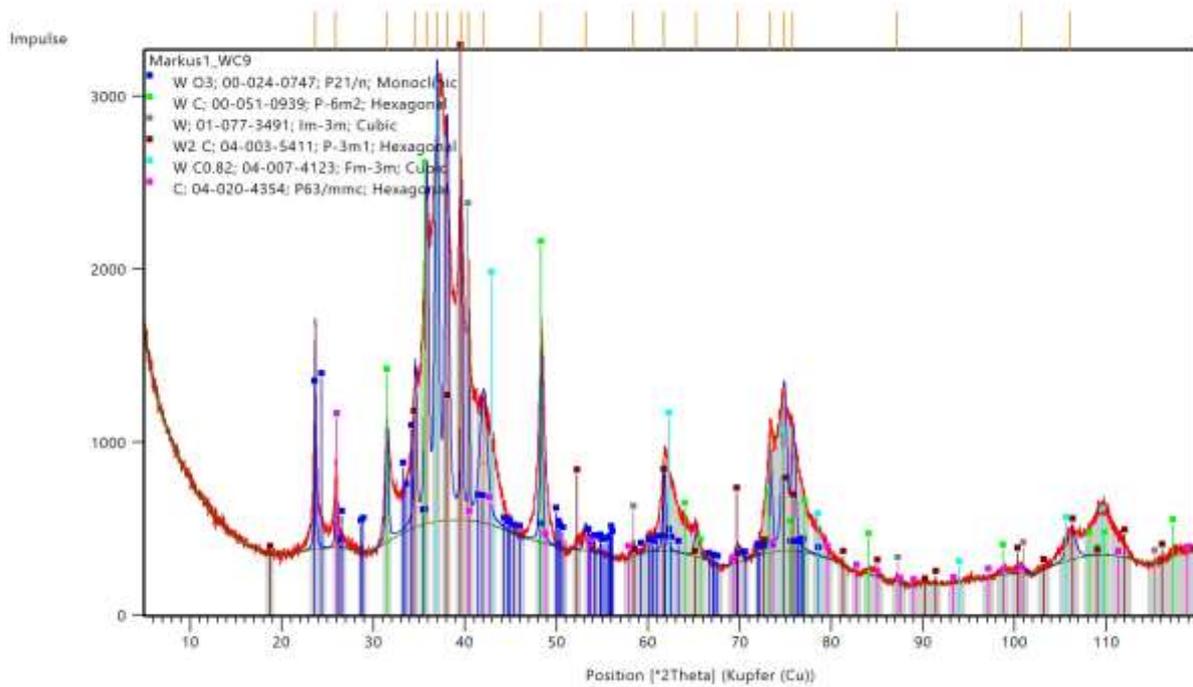


Abbildung 109: XRD-Diffraktogramme der Transportproben (a) WC7 und (b) WC8

## a) WC9



## b) WC10

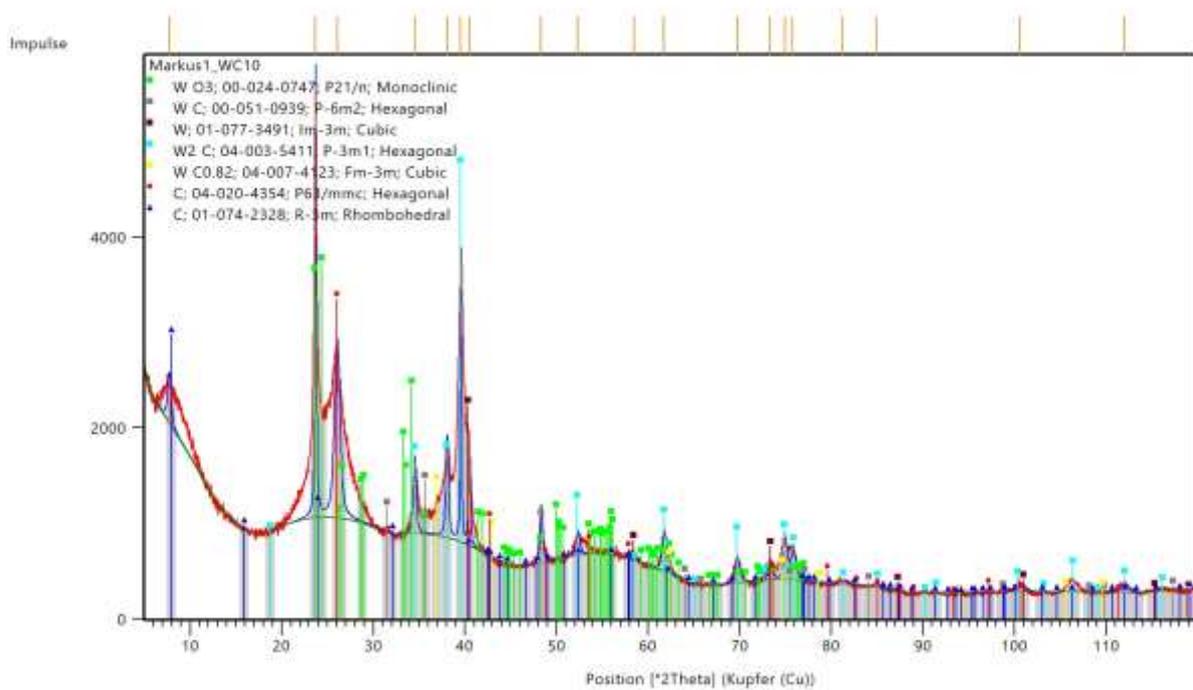
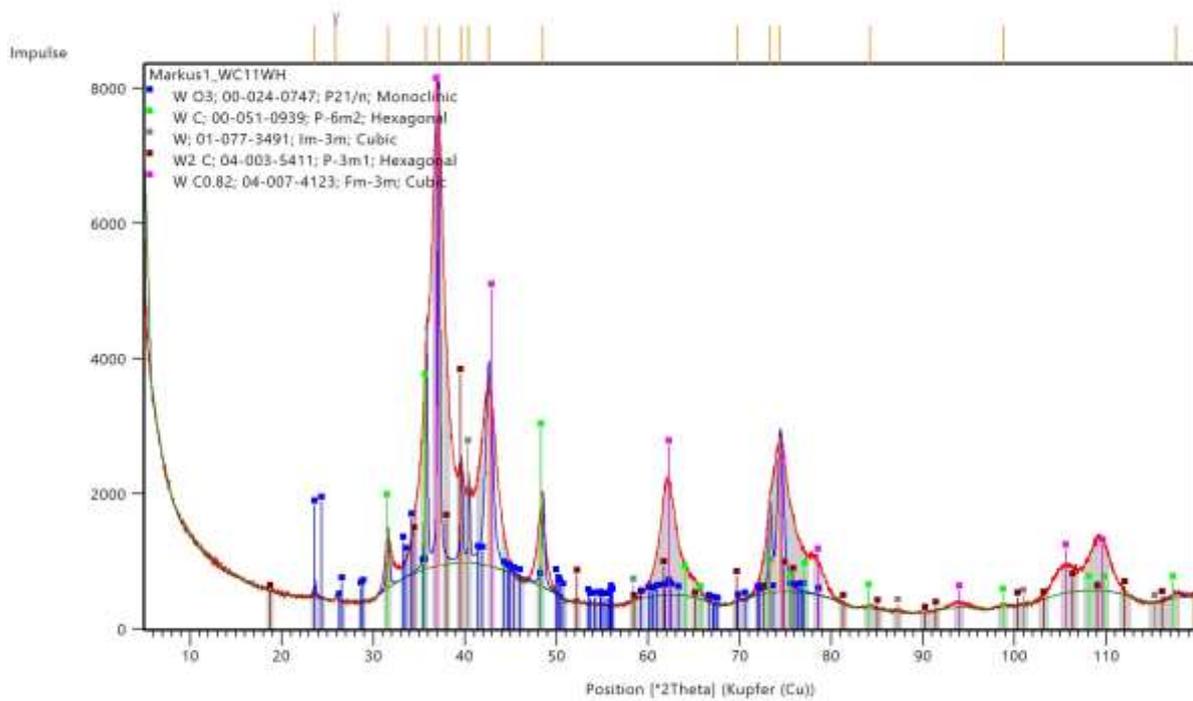


Abbildung 110: XRD-Diffraktogramme der Transportproben (a) WC9 und (b) WC10

## a) WC11



## b) WC12

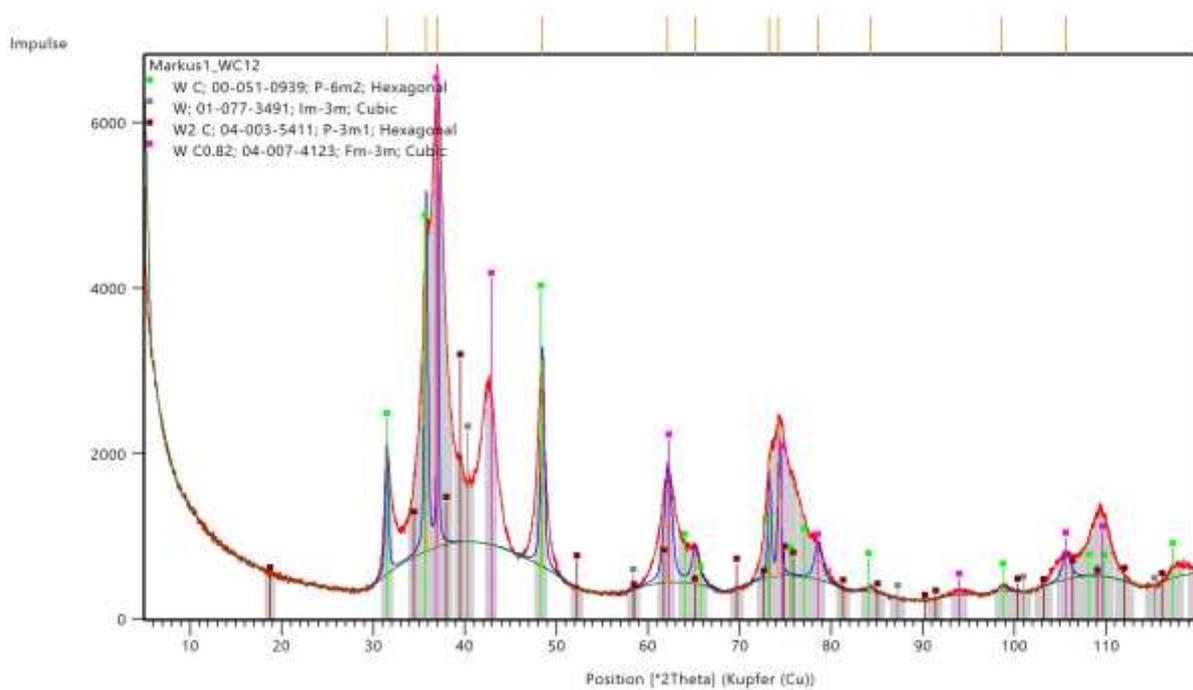
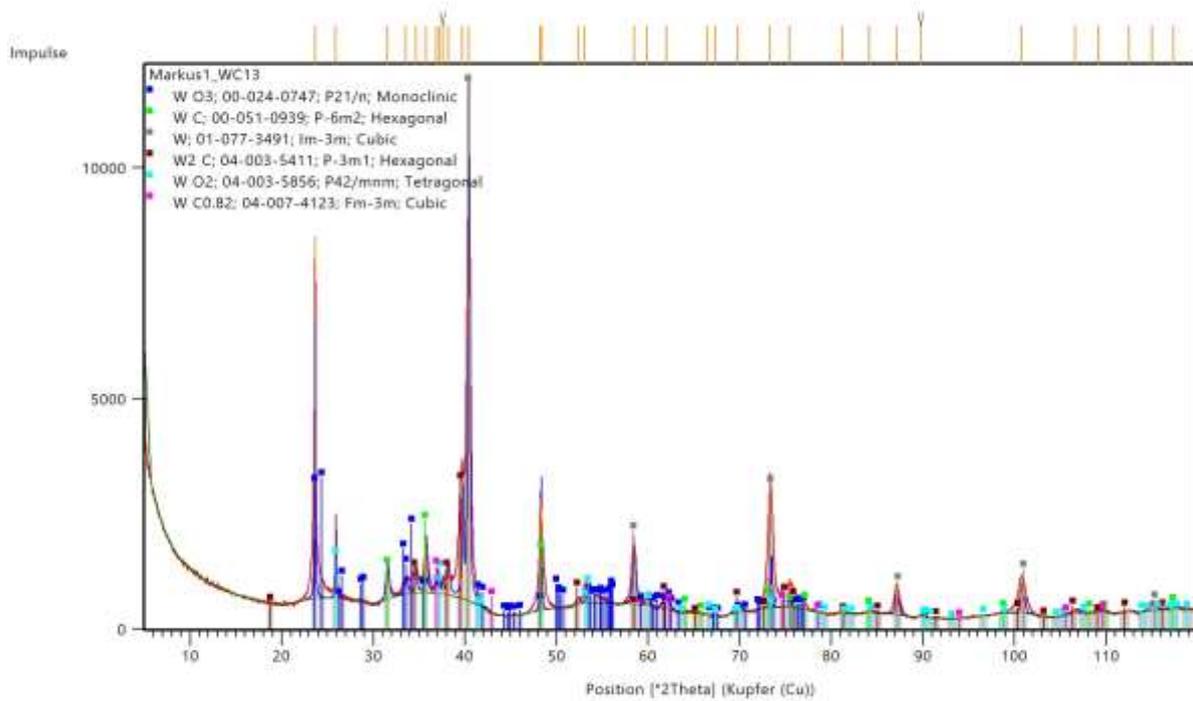


Abbildung 111: XRD-Diffraktogramme der Transportproben (a) WC11 und (b) WC12

## a) WC13



## b) WC14

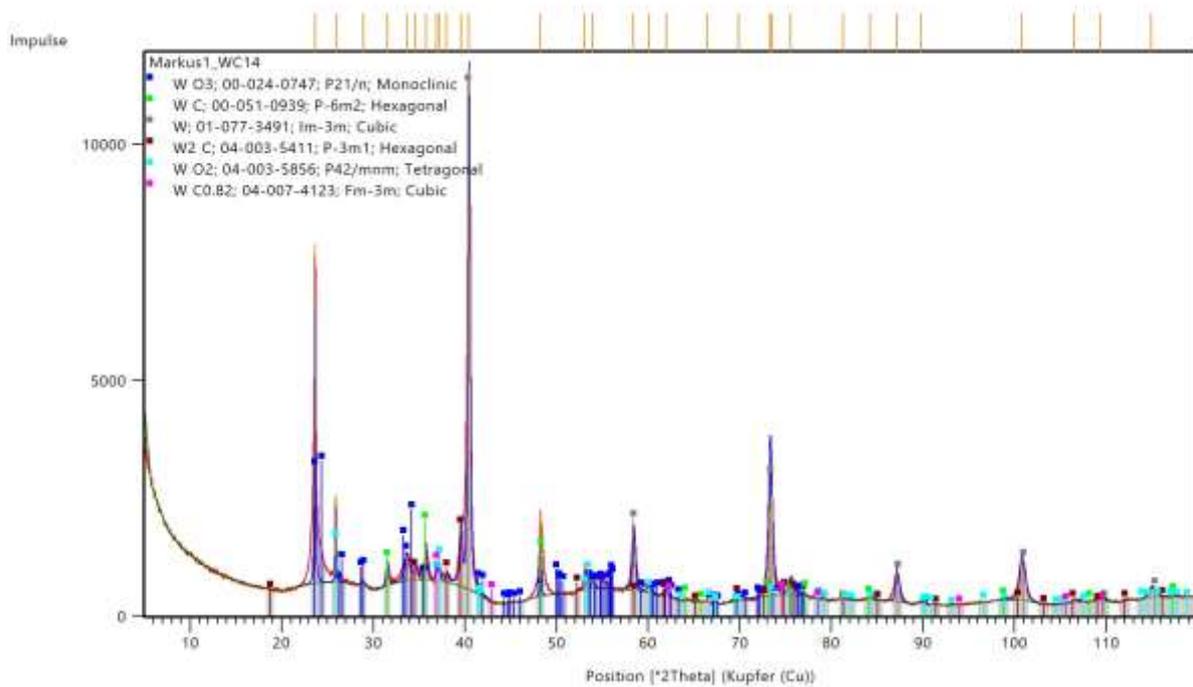
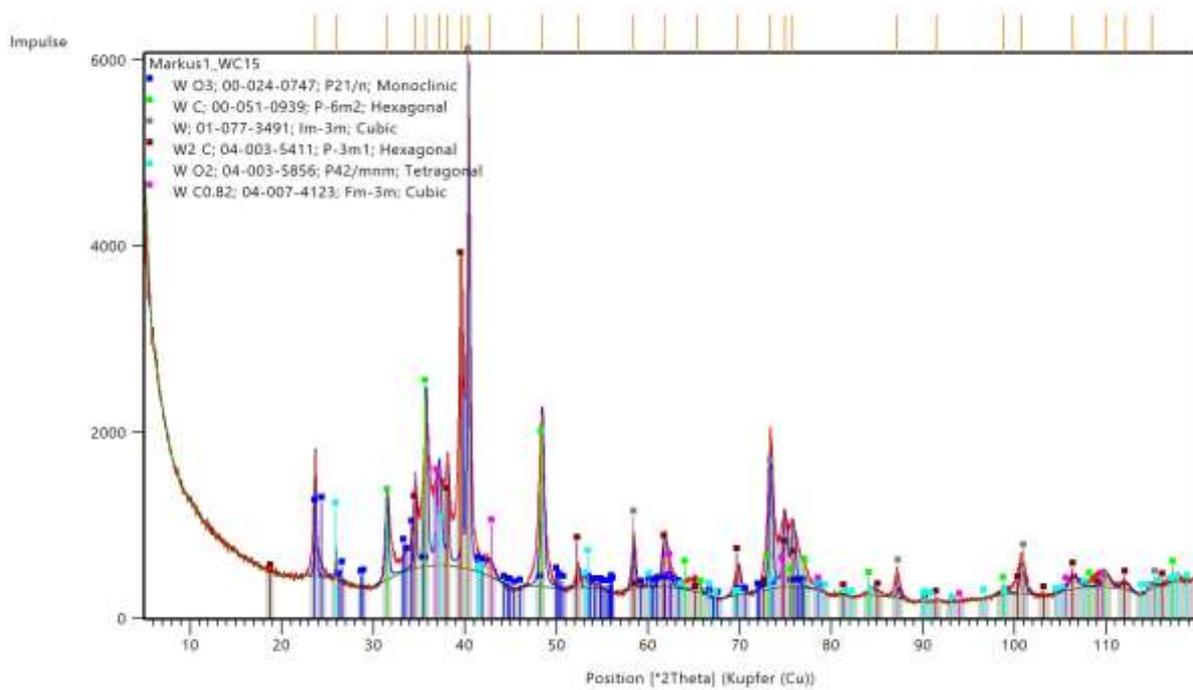


Abbildung 112: XRD-Diffraktogramme der Transportproben (a) WC13 und (b) WC14

## a) WC15



## b) WC16

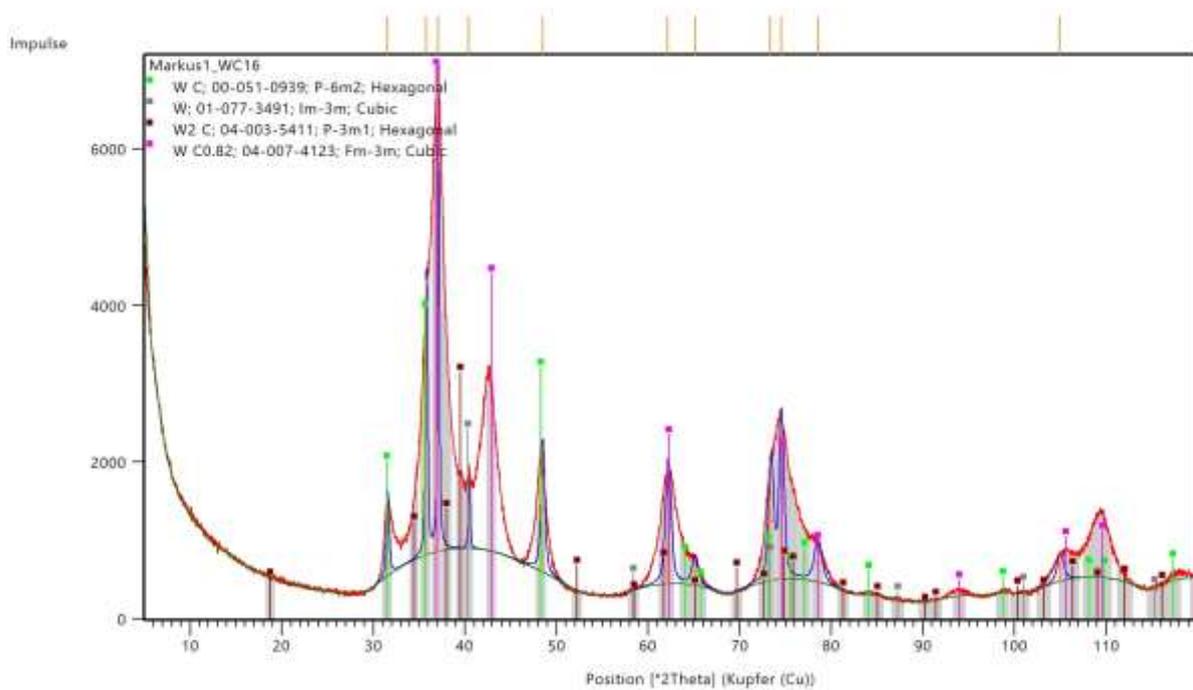
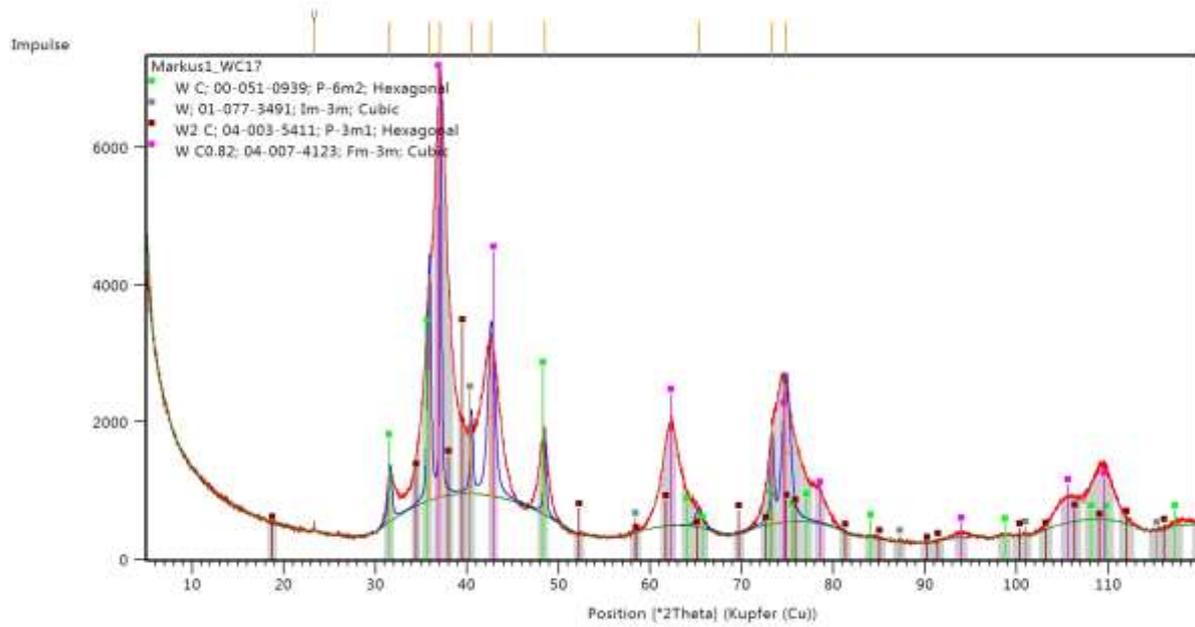


Abbildung 113: XRD-Diffraktogramme der Transportproben (a) WC15 und (b) WC16

## a) WC17



## b) WC18

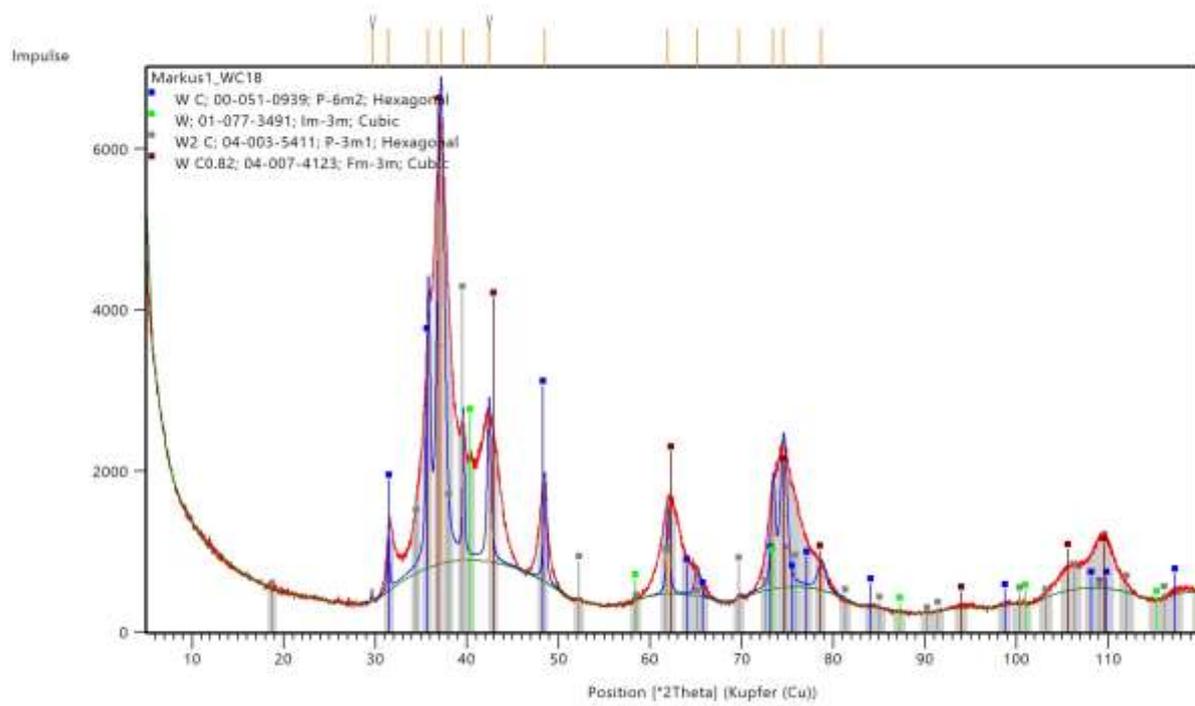
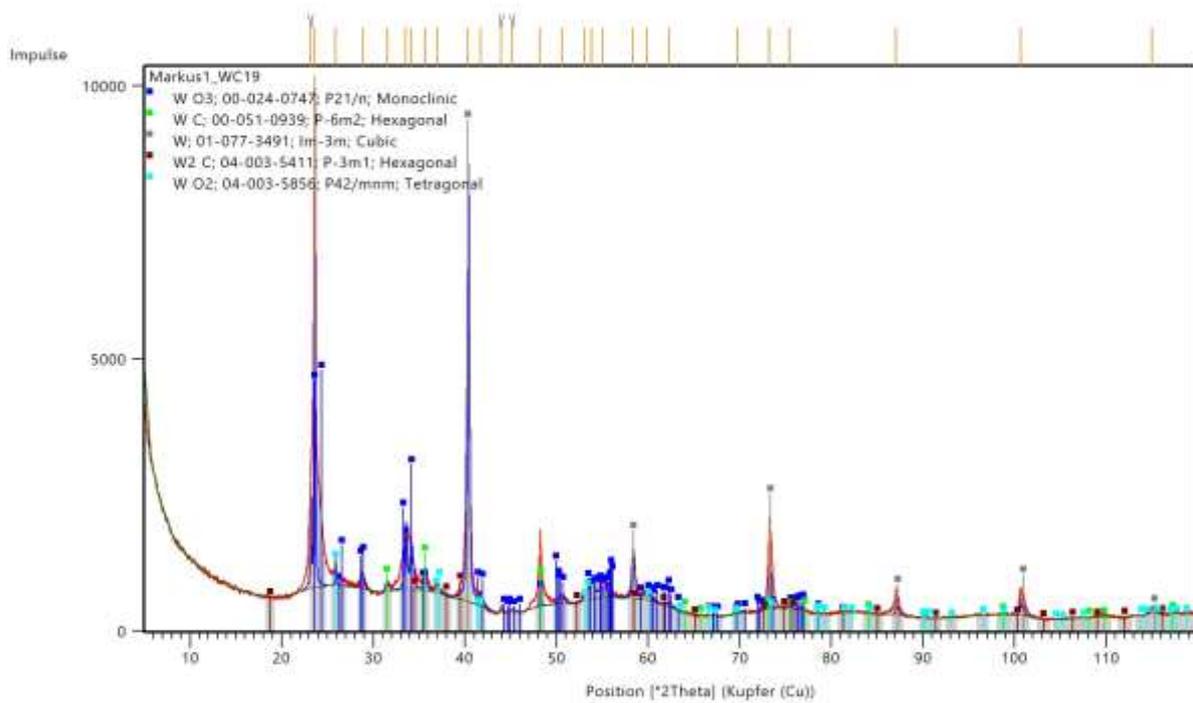


Abbildung 114: XRD-Diffraktogramme der Transportproben (a) WC17 und (b) WC18

a) WC19



b) WC20

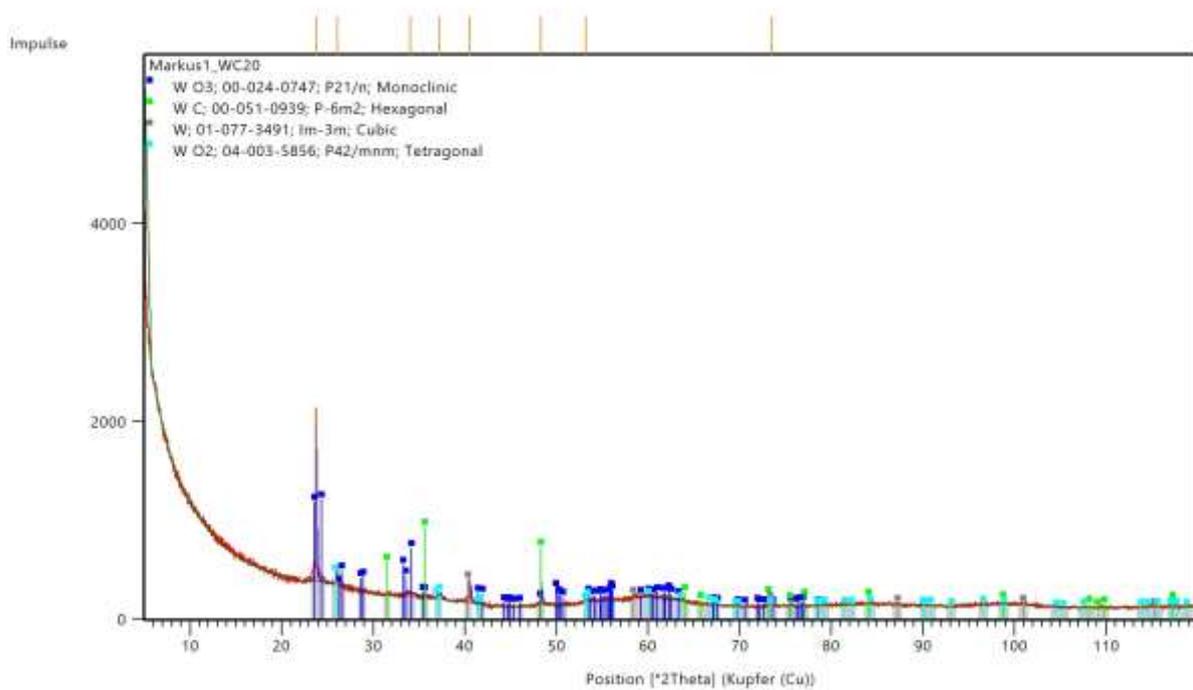
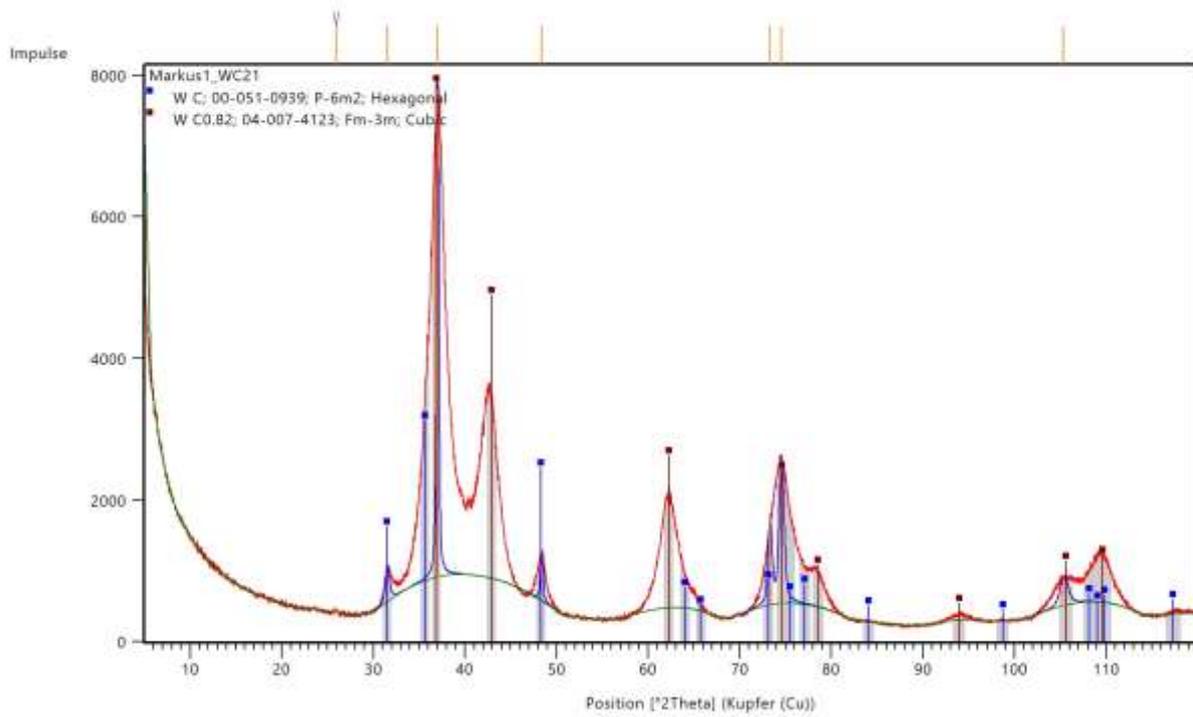


Abbildung 115: XRD-Diffraktogramme der Transportproben (a) WC19 und (b) WC20

## a) WC21



## b) WC22

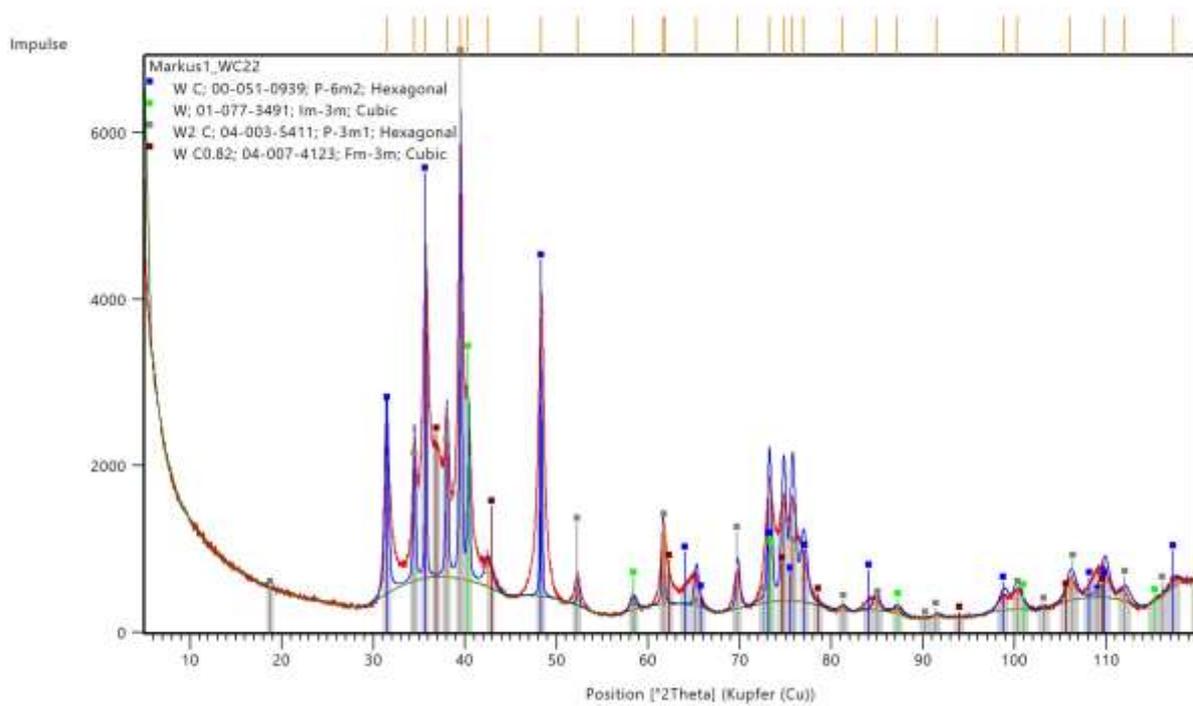
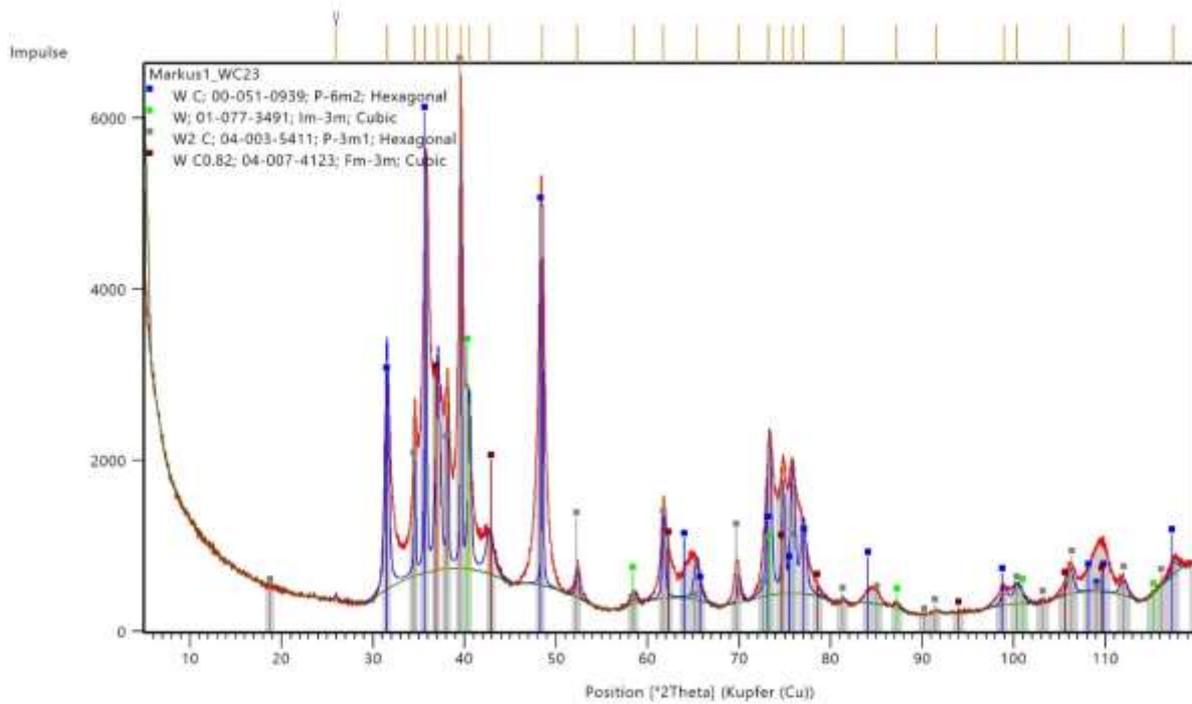


Abbildung 116: XRD-Diffraktogramme der Transportproben (a) WC21 und (b) WC22

## a) WC23



## b) WC24

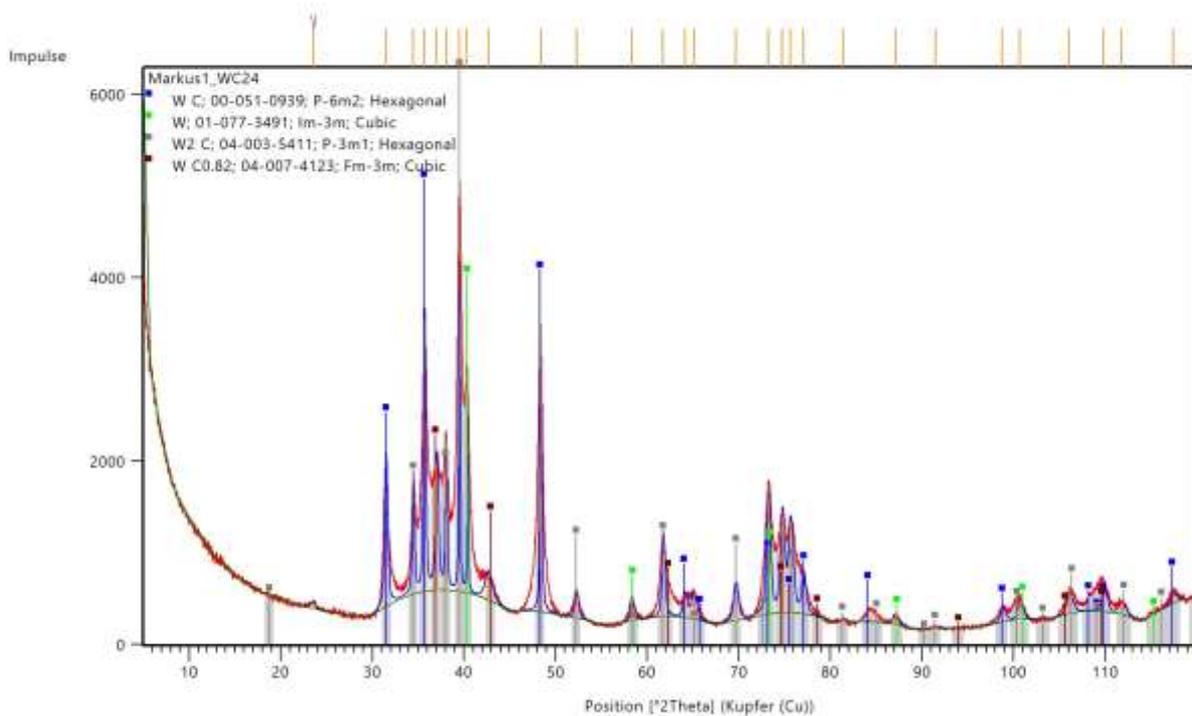
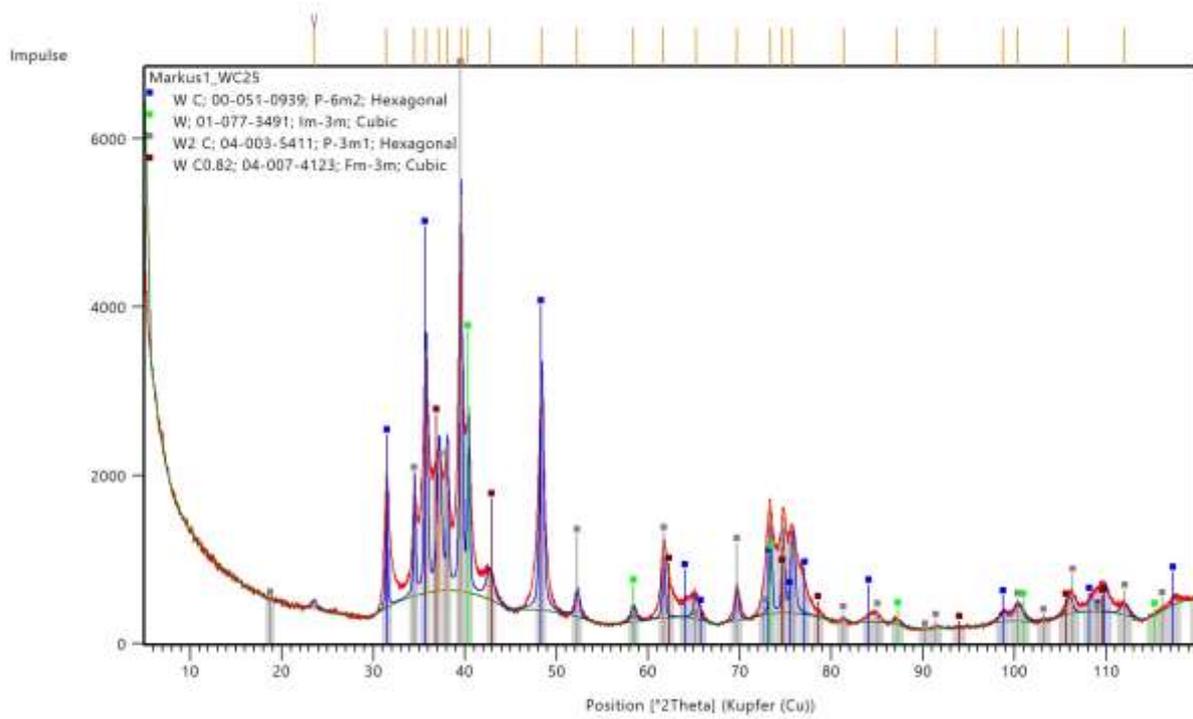


Abbildung 117: XRD-Diffraktogramme der Transportproben (a) WC23 und (b) WC24

## a) WC25



## b) WC26

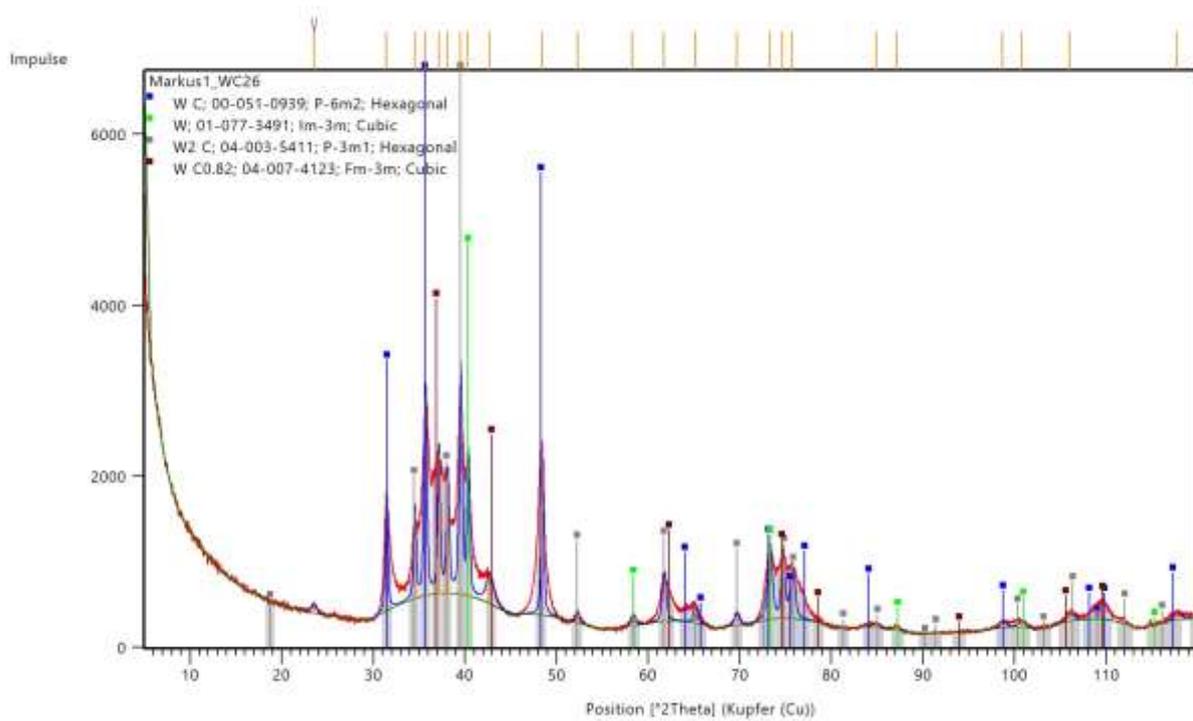
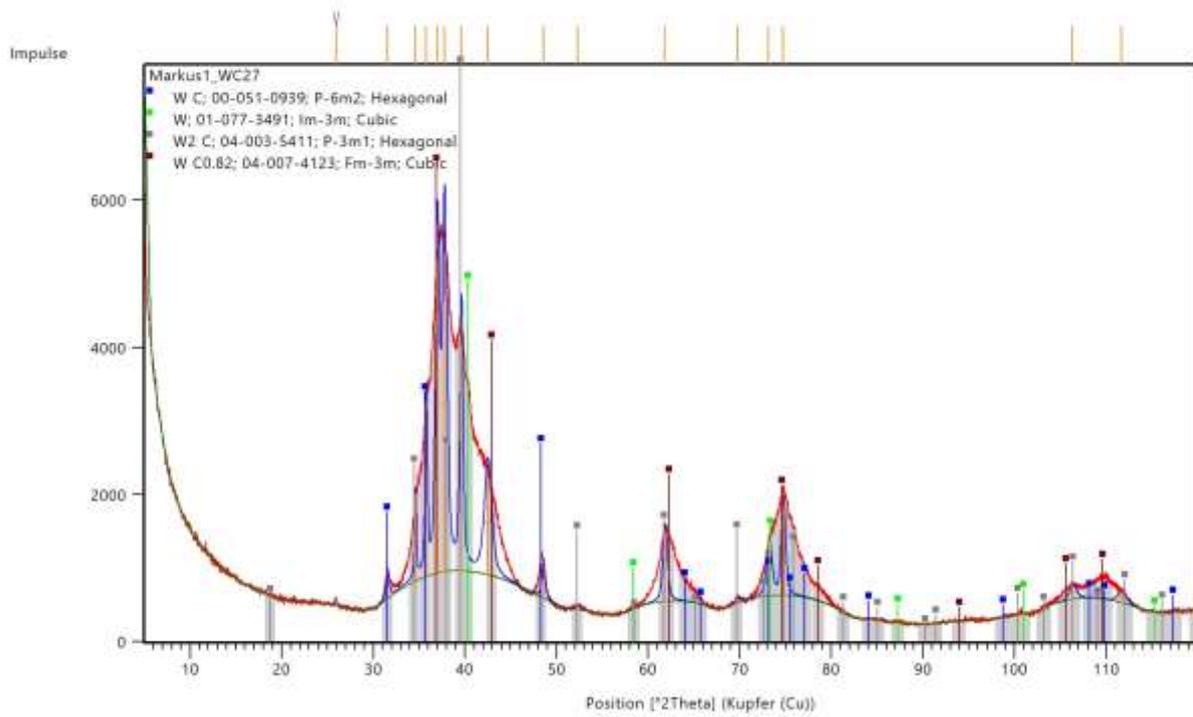


Abbildung 118: XRD-Diffraktogramme der Transportproben (a) WC25 und (b) WC26

## a) WC27



## b) WC28

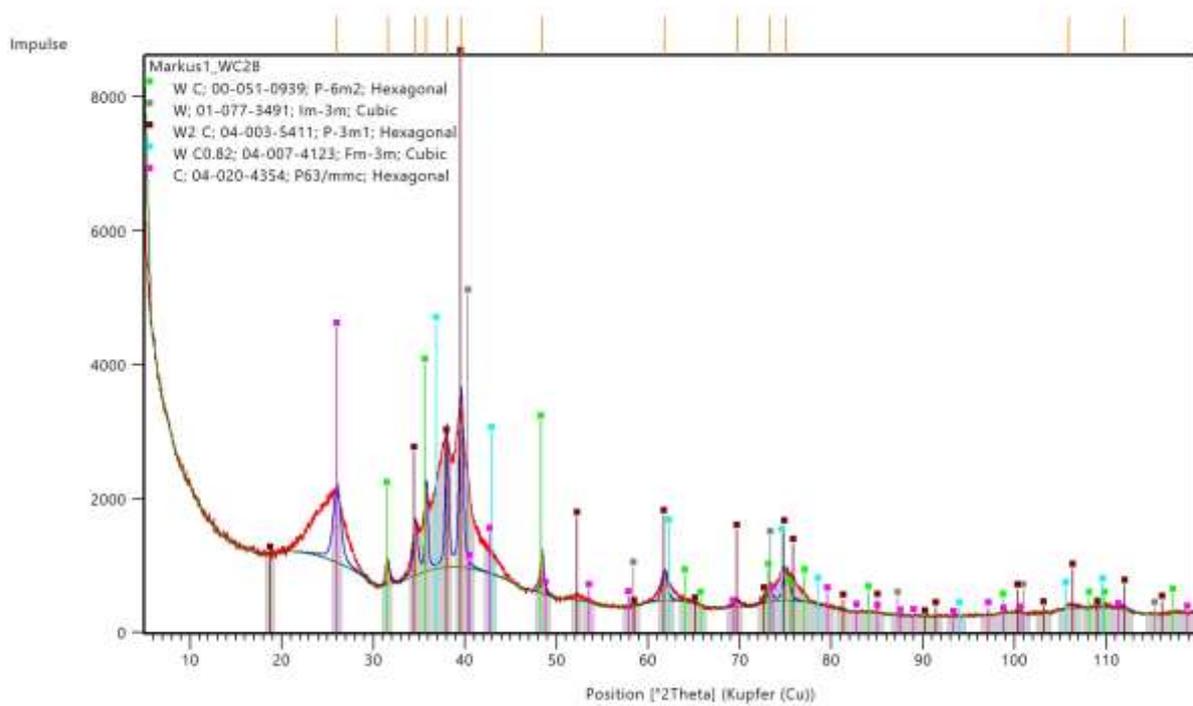
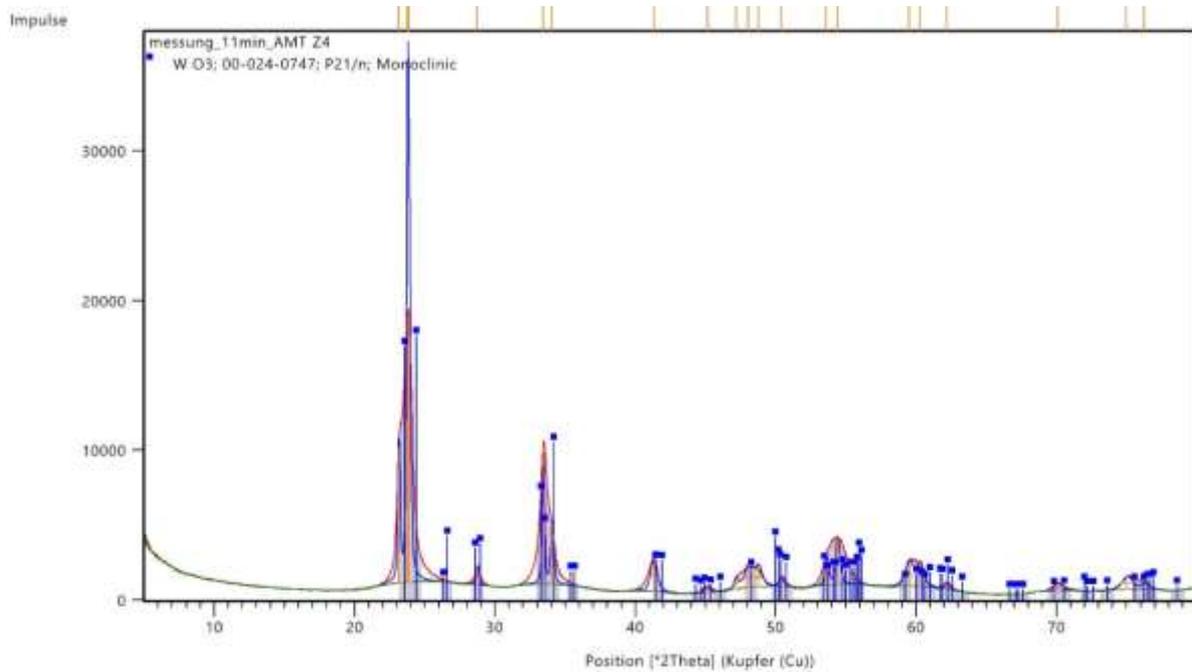


Abbildung 119: XRD-Diffraktogramme der Transportproben (a) WC27 und (b) WC28

## 8.2 XRD-Diffraktogramme der Gefriertrocknungsversuche

a) AMT Z4 (550 °C, 60 min, 25 m% AMT-Lösung)



b) AMT Z6 (525 °C, 60 min, 25 m% AMT-Lösung)

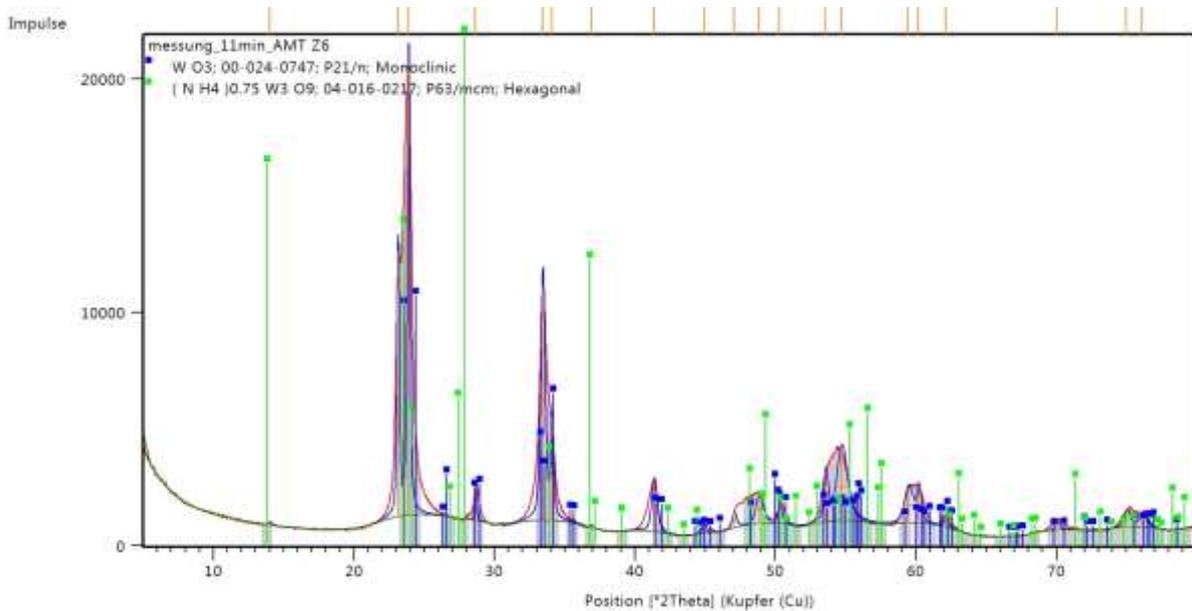
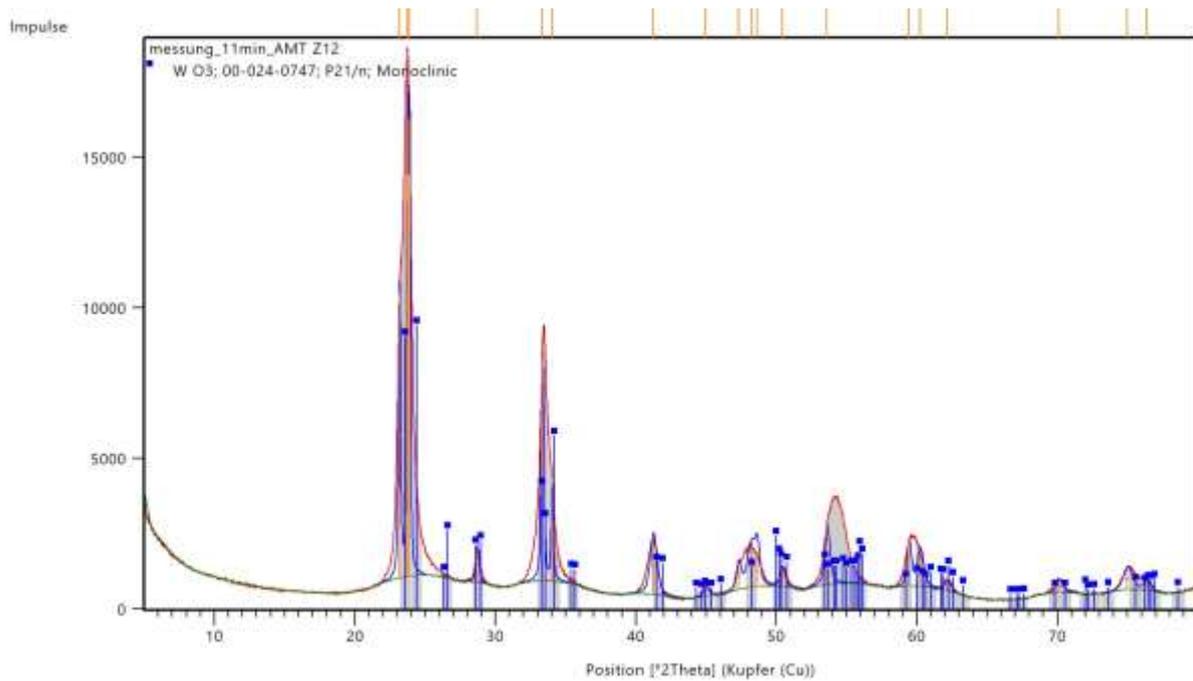


Abbildung 120: XRD-Diffraktogramme der Gefriertrocknungsproben  
(a) AMT Z4 (550 °C, 60 min, 25 m% AMT-Lösung) und  
(b) AMT Z6 (525 °C, 60 min, 25 m% AMT-Lösung)

a) AMT Z12 (600 °C, 60 min, 10 m% AMT-Lösung)



b) AMT Z13 (600 °C, 45 min, 40 m% AMT-Lösung)

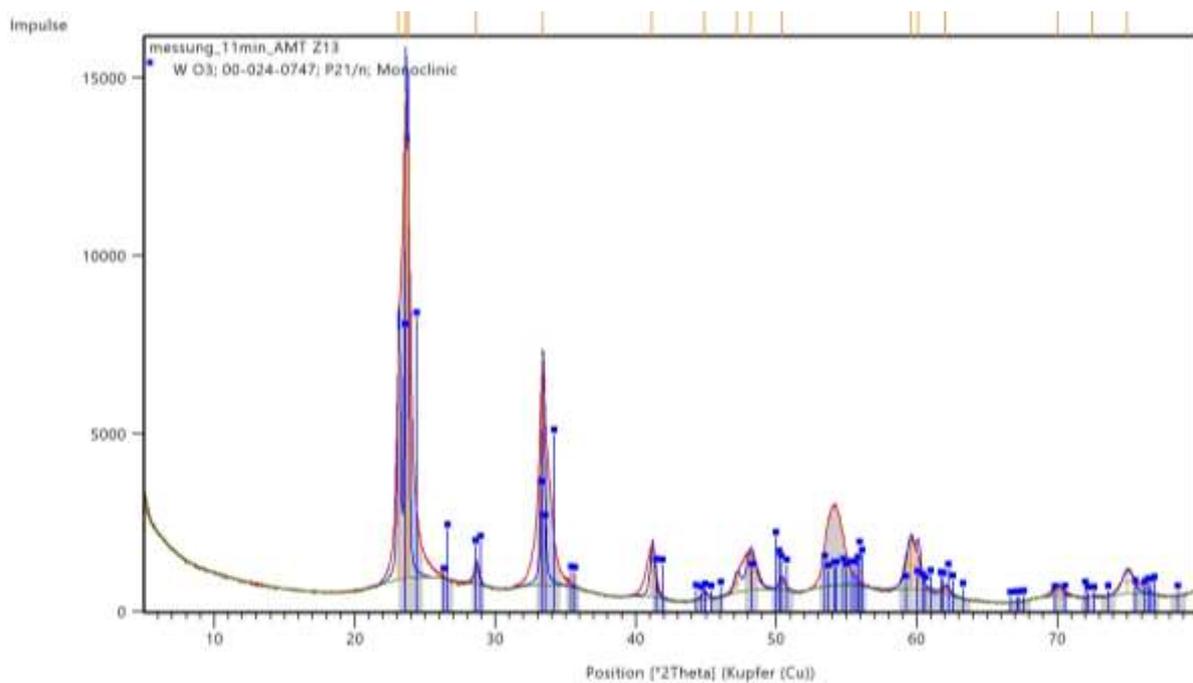


Abbildung 121: XRD-Diffraktogramme der Gefriertrocknungsproben  
(a) AMT Z12 (600 °C, 60 min, 10 m% AMT-Lösung) und  
(b) AMT Z13 (600 °C, 45 min, 40 m% AMT-Lösung)