

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 319 786 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **27.10.93**

(51) Int. Cl.⁵: **B22F 9/04**

(21) Anmeldenummer: **88119570.5**

(22) Anmeldetag: **24.11.88**

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

(54) **Verfahren zur Herstellung von Sekundärpulverteilchen mit nanokristalliner Struktur und mit versiegelter Teilchenoberfläche.**

(30) Priorität: **04.12.87 DE 3741119**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.06.89 Patentblatt 89/24

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
27.10.93 Patentblatt 93/43

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH FR IT LI LU NL SE

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 288 785
EP-A- 0 219 582
EP-A- 0 232 772
DE-A- 2 412 022
GB-A- 1 298 944

MATERIALS LETTERS, Band 5, Nrs. 7-8, July 1987, Elsevier Science Publishers BV, Amsterdam (NL); F.PETZOLDT et al., Seiten 280-284&NUM;

ZEITSCHRIFT FÜR METALLKUNDE, Band 75, Nr. 4, April 1984, München (DE); H.GLEITER et al., Seiten 263-267&NUM;

PHYSICS LETTERS, Band 102A, Nr. 8, 4. Juni 1984, Elsevier Science Publishers BV, Amsterdam (NL); R.BIRRINGER et al., Seiten 365-369&NUM;

(73) Patentinhaber: **Fried. Krupp AG Hoesch-Krupp**
Altendorfer Strasse 103
D-45143 Essen(DE)

(72) Erfinder: **Grewe, Hans, Dr-Ing.**
Kiefernstrasse 4
D-4155 Grefrath-Vinkrath(DE)
Erfinder: **Schlump, Wolfgang, Dr.**
Untere Fuhr 24
D-4300 Essen 1(DE)

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 319 786 B1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Sekundärpulverteilchen mit nanokristalliner Struktur und mit versiegelter Teilchenoberfläche.

Werkstoffe mit nanokristalliner Struktur lassen sich in der Weise erzeugen, daß Kristalle mit einem Durchmesser von einigen Nanometern unter hohem Druck (einige MPa) zu einem Festkörper kompaktiert werden. Grundsätzlich sind alle Methoden der Pulverherstellung geeignet, mit denen sich hinreichend kleine Kristalle mit "sauberer" Oberfläche verwirklichen lassen.

Bei der Herstellung kleiner Kristallite ist zwischen chemischen und physikalischen Verfahren zu unterscheiden.

Bei den chemischen Verfahren handelt es sich vorrangig um die thermische Zersetzung fester bzw. gasförmiger Verbindungen sowie um die Reduktion fester Substanzen bzw. von Metallionen in Lösungen. Ein wesentlicher Nachteil vieler derartiger Verfahren ist die Belegung der freien Oberfläche der Kristallite mit Fremdatomen bzw. Fremdmolekülen.

Zu den bekannten physikalischen Verfahren, welche zur Herstellung kleiner Kristalle am häufigsten angewendet werden, zählen das Zerstäuben im elektrischen Lichtbogen und das Verdampfen in einer inerten Atmosphäre bzw. im Vakuum mit nachfolgender isoentroper Entspannung. Diese Verfahren weisen den Vorteil auf, daß die Oberfläche des erhaltenen einzelnen Kristallpulverteilchens bei geeigneter Verfahrensführung von Fremdstoffen praktisch freigehalten werden kann und daß das Pulver direkt zu Formkörpern mit nanokristalliner Struktur kompaktierbar ist. Da zur Erzeugung beispielsweise einer Monolage Sauerstoff auf der freien Oberfläche von 1 g Eisenkristalliten mit einem Durchmesser von 5 nm nur etwa 0,1 g Sauerstoff erforderlich ist und da diese Menge etwa 10^{10} mal mehr Sauerstoff darstellt, als typischerweise im Restgas eines Vakuumrezipienten enthalten ist, dauert es nicht lange, bis sich auf der großen spezifischen Oberfläche der hier beispielhaft angeführten Eisenpartikel im Nanometer-Bereich relativ große Mengen an unerwünschtem Sauerstoff, Stickstoff und/oder Wassermolekülen angelagert haben, um dort beispielsweise Oxid-, Nitrid- und/oder Oxinitrid-Beläge auszubilden. Auch in diesem Fall muß also ein erheblicher Aufwand betrieben werden, um zum Zwecke der Herstellung sauberer Werkstoffe mit nanokristalliner Struktur die Bildung von Verunreinigungen an den Kristallitoberflächen zu vermeiden.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, den geschilderten Nachteil dadurch zu umgehen, daß Sekundärpulverteilchen im Bereich von einigen Mikro-

metern mit nanokristalliner Struktur erzeugt werden, die auf ihrer äußeren Oberfläche gegenüber den möglichen Komponenten des Umgebungsmediums gasdicht versiegelt und somit unter den üblichen Bedingungen einer pulvermetallurgischen Fertigung problemlos zu Formkörpern mit nanokristalliner Struktur verarbeitbar sind.

Die Lösung der Aufgabe gelingt für Pulvermischungen, die in ihrer Zusammensetzung zur Einstellung amorpher Gefügeanteile neigen, überraschenderweise dadurch, daß man die Ausgangspulver bei Raumtemperatur unter neutraler bzw. reduzierender Atmosphäre über eine längere Zeitdauer einer hohen mechanischen Beanspruchung von mindestens 12 g aussetzt. Die Zusammensetzung wird dabei derart gewählt, daß nach dem entsprechenden metastabilen Phasendiagramm in dem zu erzeugenden Sekundärpulver bei geeigneter Temperatur bei dieser Zusammensetzung ein Mehrphasengebiet zwischen amorpher und kristalliner Phase vorliegt. Die Dauer zur Herstellung des Sekundärpulvers wird bestimmt nach transmissions-elektronenmikroskopischen Aufnahmen (TEM); erst wenn diese nur Kristallite mit einem Durchmesser $<$ als 10 nm aufweisen, ist der angestrebte Endzustand erreicht.

Falls die Ausgangspulver einem Mahlvorgang unterworfen werden, muß eine starke Erwärmung vermieden werden, da sonst die metastabile amorphe Phase nicht erhalten bleibt; damit sich die gewünschte nanokristalline Struktur ausbildet, darf der Mahlvorgang andererseits auch nicht zu langsam ablaufen.

Das Verfahren läßt sich insbesondere unter Verwendung handelsüblicher Ausgangspulver mit einer Teilchengröße zwischen 2 und 250 μ m ausführen.

Gemäß Anspruch 1 kann das Ausgangspulver aus metallischen Werkstoffen, aus Werkstoffen mit Metallcharakter und aus keramischen Werkstoffen mit mehreren Komponenten bestehen.

Das Verfahren läßt sich jedoch auch unter Verwendung binärer oder mehrphasiger Stoffe ausführen, die aus mindestens einem Element der Gruppe Y, Ti, Zr, Hf, Nb, Mo, Ta, W mit mindestens einem Element der Gruppe V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Pd sowie ggf. mindestens einem Begleitelement wie Si, Ge, B und/oder Oxiden, Nitriden, Boriden, Carbiden sowie deren möglichen Mischkristallen bestehen, wobei die ausgewählten Bestandteile in reiner Form oder als Vorlegierungen in der zuvor erwähnten Weise als Pulver gemischt werden (Anspruch 2 bzw. 3).

Die erforderliche hohe mechanische Beanspruchung kann durch Kaltverformen oder durch Hochenergiemahlen hervorgerufen werden (Anspruch 4 bzw. 5), letzteres beispielsweise durch Impact-Grinding insbesondere in einem Attritor.

Überraschenderweise nimmt die spezifische Oberfläche der erfindungsgemäß hergestellten Sekundärpulverteilchen mit der Mahldauer nicht zu, sondern bleibt gleich groß oder nimmt geringfügig ab, d. h. die Versiegelung ist gasdicht und im Bereich der nanokristallinen Gefügeanteile liegen keine inneren Oberflächen vor, welche den Gasen der umgebenden Atmosphäre zugänglich sind. Die Oberflächen im nanokristallinen Bereich bleiben "sauber"; die chemische Resistenz ist unerwartet hoch, da die kleinen Kristallite in einer amorphen Phase eingebettet sind.

Die Erfindung wird nachfolgend am Beispiel einer Titan-Nickel-Pulvermischung als Ausgangspulver erläutert.

Die zum Einsatz kommende Pulvermischung besteht zu 70 Gew.-% aus handelsüblichem Ti-Pulver (FSSS:28 μm) und zu 30 Gew.-% aus handelsüblichem Ni-Pulver (FSSS:4,7 μm). Die beiden Pulver werden zunächst über einen Zeitraum von einer Stunde in einem (Turbula)-Mischer gemischt und anschließend in einem horizontal liegenden Attritor gemahlen; das Pulverchargengewicht beträgt 1000 g. Die Mahlung erfolgt bei einer Rührarmdrehzahl von 200 U/min. über einen Zeitraum von 90 Stunden unter Verwendung von Wälzlagerkugeln mit einem Durchmesser von etwa 6 mm und einem Massenverhältnis zwischen Kugeln und Pulvermischung von 20:1.

Durch Einsatz größerer Mahlaggregate (Chargeneinsatz: 10 kg) kann die für den Mahlvorgang benötigte Zeitspanne signifikant gesenkt werden.

Fig. 1 zeigt für ein Ti/Ni-Sekundärpulver mit 70/30 Massen-% eine TEM-Aufnahme mit einer Vergrößerung von 200.000:1 nach einer Mahldauer von 40 Stunden. Deutlich erkennbar ist die Einbettung von Kristalliten, die jedoch teilweise noch eine Größe von mehr als 10 nm aufweisen, in einer bereits vorhandenen amorphen Phase.

Nach einer Mahldauer von 90 Stunden sind in der amorphen Phase nur noch Kristallite mit einer Größe von < 10 nm feststellbar.

Die Messung der spezifischen Oberfläche einer Ti/Ni-Pulvermischung mit 70/30 Massen-% nach dem BET-Verfahren ergibt (in Abhängigkeit von der Mahldauer) folgende Werte: 0,152 m^2/g (0 h) bzw. 0,140 m^2/g (90 h) bzw. 0,137 m^2/g (180 h): Die spezifische Oberfläche nimmt also überraschenderweise mit der Mahldauer geringfügig ab.

Die Fig. 2a bis 2c zeigen die Ergebnisse von Versuchen, bei denen jeweils 50 mg des Ti/Ni-Pulvers mit 70/30 Massen-% in eine 1 n HNO_3 -Lösung eingebracht worden sind, und zwar bei 30 °C (Fig. 2a) bzw. 40 °C (Fig. 2b) bzw. 50 °C (Fig. 2c). Dargestellt ist die abgelöste Ni-Menge in Abhängigkeit von der Zeit für mit unterschiedlicher Mahldauer gewonnene Pulver; diese sind jeweils

zunächst über einen Zeitraum von einer Stunde im Turbula-Mischer gemischt und anschließend 0 h - 180 h lang im Attritor gemahlen worden. Die in Rede stehenden Darstellungen lassen erkennen, daß die abgelöste Ni-Menge mit länger werdender Mahldauer wesentlich niedrigere Werte annimmt.

Das hergestellte Sekundärpulver zeigt bereits nach einer Mahldauer von 36 Stunden eine beachtlich höhere chemische Resistenz als die unbehandelte Ausgangspulver-Mischung.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Sekundärpulverteilchen mit nanokristalliner Struktur und mit versiegelter Teilchenoberfläche aus Pulvern von mindestens zwei Werkstoffen der Gruppen der Metalle, der Verbindungen mit Metallcharakter und der keramischen Werkstoffe, in einer Zusammensetzung, die zur Einstellung amorpher Gefügeanteile neigt, wobei die Pulver derart gemischt werden, daß nach dem entsprechenden metastabilen Phasendiagramm in dem zu erzeugenden Sekundärpulver bei geeigneter Temperatur bei dieser Zusammensetzung ein Mehrphasengebiet zwischen amorpher und kristalliner Phase vorliegt, und wobei die Mischung solange einer hohen mechanischen Beanspruchung von mindestens 12 g ausgesetzt wird, bis Sekundärpulverteilchen im Bereich von einigen Mikrometern mit Kristalliten entstanden sind, für die in der elektronenmikroskopischen Durchstrahlung nur Durchmesser < 10 nm nachzuweisen sind.
2. Verfahren zur Herstellung von Sekundärpulverteilchen mit nanokristalliner Struktur und mit versiegelter Teilchenoberfläche aus binären oder mehrphasigen Stoffen, die aus mindestens einem der Elemente Y, Ti, Zr, Hf, Nb, Mo, Ta und W mit mindestens einem der Elemente V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu und Pd bestehen in einer Zusammensetzung, die zur Einstellung amorpher Gefügeanteile neigt, wobei die ausgewählten Elemente in reiner Form oder als Vorlegierungen als Pulver derart gemischt werden, daß nach dem entsprechenden metastabilen Phasendiagramm in dem zu erzeugenden Sekundärpulver bei geeigneter Temperatur bei dieser Zusammensetzung ein Mehrphasengebiet zwischen amorpher und kristalliner Phase vorliegt, und wobei die Mischung solange einer hohen mechanischen Beanspruchung von mindestens 12 g ausgesetzt wird, bis Sekundärpulverteilchen im Bereich von einigen Mikrometern mit Kristalliten entstanden sind, für die in der elektronenmikroskopischen Durchstrahlung nur Durchmes-

ser < 10 nm nachzuweisen sind.

3. Verfahren zur Herstellung von Sekundärpulverteilchen mit nanokristalliner Struktur und mit versiegelter Teilchenoberfläche aus binären oder mehrphasigen Stoffen, die aus mindestens einem der Elemente Y, Ti, Zr, Hf, Nb, Mo, Ta und W mit mindestens einem der Elemente V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu und Pd und mindestens einem Begleitelement wie Si, Ge, B und/oder Oxiden, Nitriden, Boriden, Carbiden sowie deren möglichen Mischkristallen bestehen in einer Zusammensetzung, die zur Einstellung amorpher Gefügeanteile neigt, wobei die ausgewählten Bestandteile in reiner Form oder als Vorlegierungen als Pulver derart gemischt werden, daß nach dem entsprechenden metastabilen Phasendiagramm in dem zu erzeugenden Sekundärpulver bei geeigneter Temperatur bei dieser Zusammensetzung ein Mehrphasengebiet zwischen amorpher und kristalliner Phase vorliegt, und wobei die Mischung solange einer hohen mechanischen Beanspruchung von mindestens 12 g ausgesetzt wird, bis Sekundärpulverteilchen im Bereich von einigen Mikrometern mit Kristalliten entstanden sind, für die in der elektronenmikroskopischen Durchstrahlung nur Durchmesser < 10 nm nachzuweisen sind.
5
10
15
20
25
30
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die hohe mechanische Beanspruchung durch Kaltverformen hervorgerufen wird.
35
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die hohe mechanische Beanspruchung durch Hochenergiemahlen hervorgerufen wird.
40

Claims

1. Process for preparing secondary powder particles with a nanocrystalline structure and with a closed particle surface, from powders of at least two materials of the groups of metals, of compounds with metal character, and ceramic materials, in a composition which tends towards the regulation of amorphous structure content, whereby the powder is mixed in such a manner that, according to the corresponding metastable phase diagram, in the secondary powder to be produced at a suitable temperature from this composition, exists a multiphase region between amorphous and crystalline phase, and whilst the mixture is subjected to a high mechanical stress of at least 12 g until secondary powder particles in the region of a
45
50
55

few micrometers with crystallites are produced, which are detected by electron microscopic transmission to have a diameter of < 10 nm only.

2. Process for preparing secondary powder particles with a nanocrystalline structure and with a closed particle surface, from binary or multiphase materials, which consist of at least one of the elements Y, Ti, Zr, Hf, Nb, Mo, Ta, and W with at least one of the elements V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Pd, in a composition which tends towards the regulation of amorphous structure content, whereby the selected elements in pure form or as pre-blends are mixed as a powder in such a manner that, according to the corresponding metastable phase diagram, in the secondary powder to be produced at a suitable temperature from this composition, exists a multiphase region between amorphous and crystalline phase, and whilst the mixture is subjected to a high mechanical stress of at least 12 g, until secondary powder particles in the region of a few micrometers with crystallites are produced, which are detected by electron microscopic transmission to have a diameter of < 10 nm only.
3. Process for preparing secondary powder particles with a nanocrystalline structure and with a closed particle surface, from binary or multiphase materials, which consist of at least one of the elements Y, Ti, Zr, Hf, Nb, Mo, Ta and W with at least one of the elements V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Pd and at least one accompanying element such as Si, Ge, B and/or oxides, nitrides, borides, carbides, as well as their possible mixed crystals, in a composition which tends towards the regulation of amorphous structure, whereby the selected constituents in pure form or as pre-blends are mixed as a powder in such a manner that, according to the corresponding metastable phase diagram, in the secondary powder to be produced at a suitable temperature from this composition, exists a multiphase region between amorphous and crystalline phase, and whilst the mixture is subjected to a high mechanical stress of at least 12 g until secondary powder particles in the region of a few micrometers with crystallites are produced, which are detected by electron microscopic transmission to have a diameter of < 10 nm only.
4. Process according to Claims 1 to 3, characterised by the high mechanical stress being created by cold deformation.

5. Process according to Claims 1 to 3, characterised by the high mechanical stress being created by high energy milling.

Revendications

1. Procédé pour la préparation de particules de poudre secondaire comportant une structure nanocristalline et une surface fermée, à partir de poudre comportant au moins deux matériaux des groupes des métaux, des combinaisons à caractère métallique et des matériaux céramiques, pour former une composition qui tend à créer des fractions de structure amorphes, les poudres étant mélangées de telle façon que, d'après le diagramme de phases métastables correspondant, on se trouve, dans la poudre secondaire à préparer, en présence d'un domaine multiphase entre phase amorphe et phase cristalline, à la température appropriée pour cette combinaison, et le mélange étant soumis à une sollicitation mécanique élevée d'au moins 12 g jusqu'à ce qu'il se soit produit des particules de poudre secondaire, comportant des cristallites, dans le domaine de quelques micromètres, pour lesquelles on ne puisse déceler au microscope électronique que des diamètres inférieurs à 10 nm. 5 10 15 20 25
2. Procédé pour la préparation de particules de poudre secondaire à structure nanocristalline et à surface fermée, à partir de matériaux binaires ou multiphases, qui, à partir d'au moins l'un des éléments Y, Ti, Zr, Hf, Nb, Mo, Ta et W et au moins l'un des éléments V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu et Pd, constituent une composition qui tend à créer des fractions de structure amorphes, les éléments choisis sous forme pure ou sous la forme de préalliages étant mélangés sous forme de poudre de telle façon que, d'après le diagramme de phases métastables correspondant, on se trouve, dans la poudre secondaire à préparer, en présence d'un domaine multiphase entre phase amorphe et phase cristalline à la température appropriée pour cette combinaison, et le mélange étant soumis à une sollicitation mécanique élevée d'au moins 12 g jusqu'à ce qu'il se soit produit des particules de poudre secondaire, comportant des cristallites, dans le domaine de quelques micromètres, pour lesquelles on ne puisse déceler au microscope électronique que des diamètres inférieurs à 10 nm. 30 35 40 45 50
3. Procédé pour la préparation de particules de poudre secondaire à structure nanocristalline et à surface fermée, à partir de matériaux binaires ou multiphases, qui, à partir d'au 55

moins l'un des éléments Y, Ti, Zr, Hf, Nb, Mo, Ta et W avec au moins l'un des éléments V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu et Pd, et au moins un élément d'accompagnement comme Si, Ge, B et/ou des oxydes, nitrures, borures carbures ainsi que leurs solutions solides possibles, constituent une combinaison qui tend à créer des fractions de structure amorphes, les éléments choisis sous forme pure ou sous la forme de préalliages étant mélangés sous forme de poudre de telle façon que, d'après le diagramme de phases métastables correspondant, on se trouve, dans la poudre secondaire à préparer, en présence d'un domaine multiphase entre phase amorphe et phase cristalline à la température appropriée pour cette combinaison, et le mélange étant soumis à une sollicitation mécanique élevée d'au moins 12 g jusqu'à ce qu'il se soit produit des particules de poudre secondaire, comportant des cristallites, dans le domaine de quelques micromètres, pour lesquelles on ne puisse déceler au microscope électronique que des diamètres inférieurs à 10 nm.

4. Procédé suivant les revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la sollicitation mécanique élevée est produite par matriçage à froid.
5. Procédé suivant les revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la sollicitation mécanique élevée est produite par broyage à haute énergie.

FIG. 1

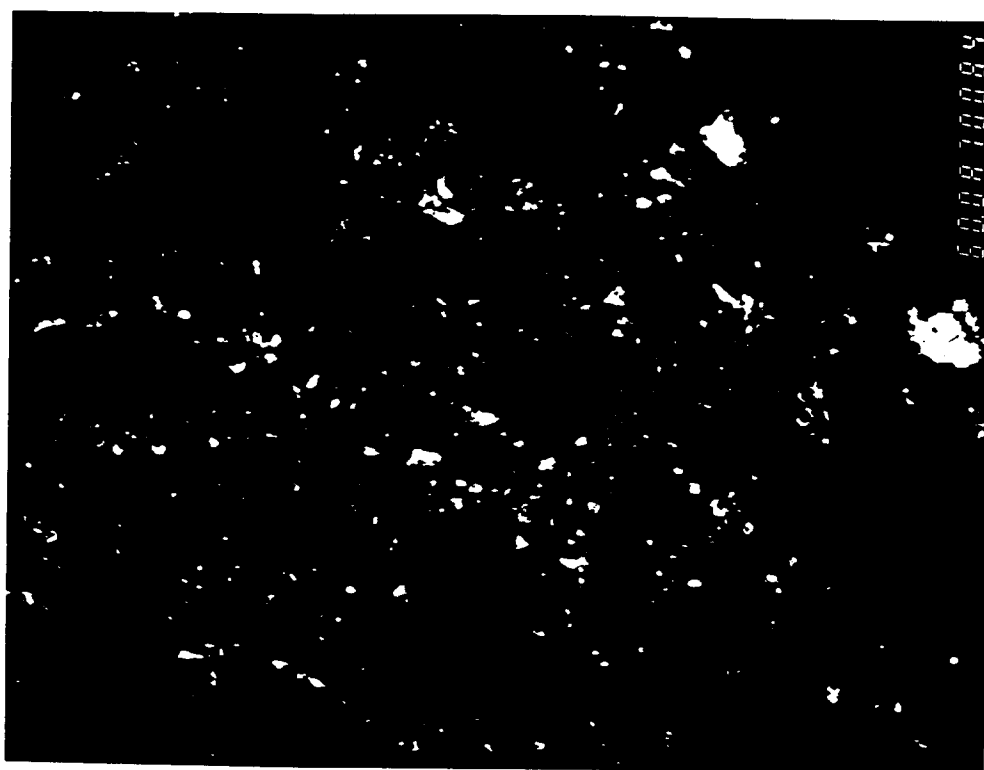


FIG. 2a

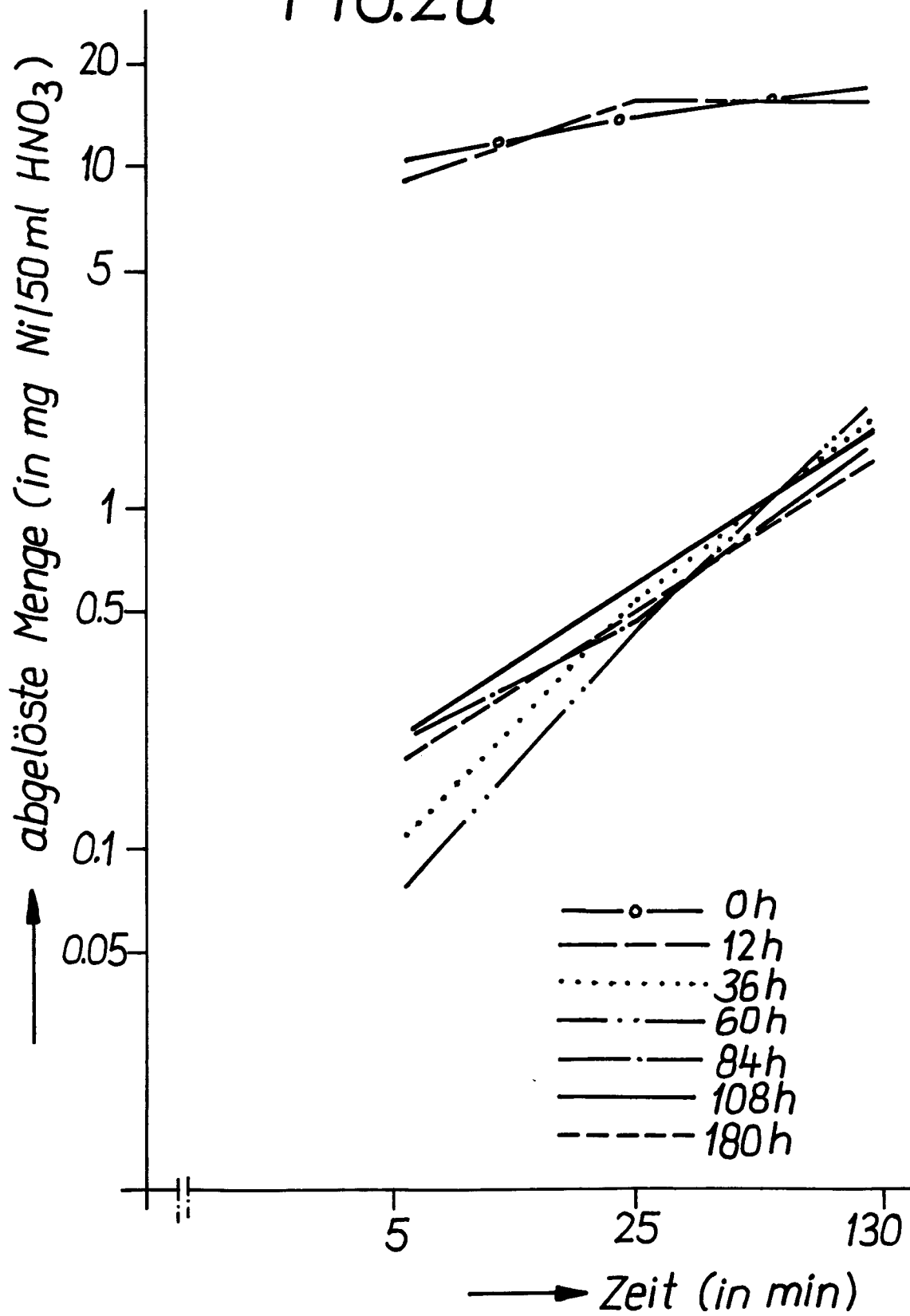


FIG. 2b

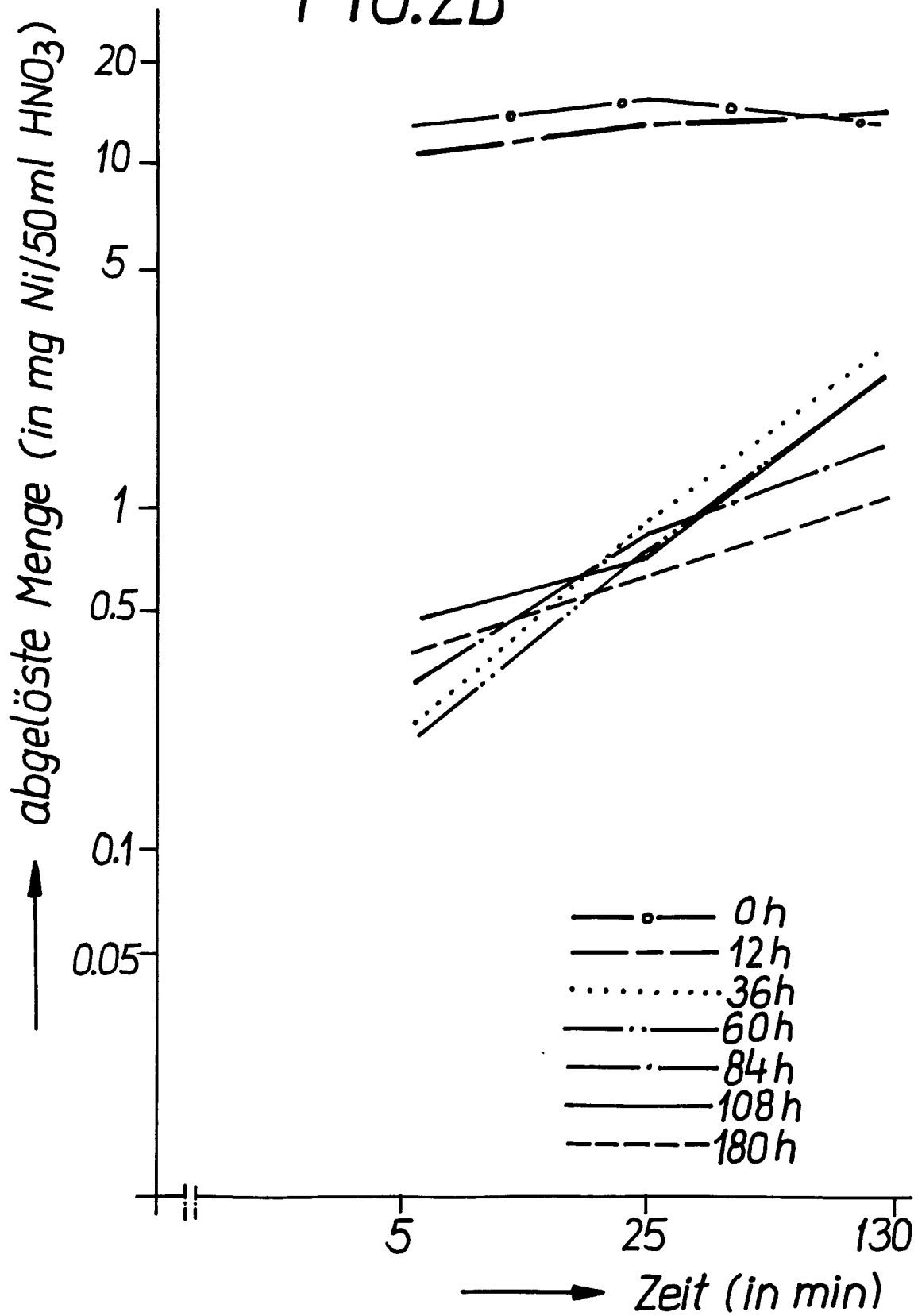


FIG. 2c

