



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 32 148 T2** 2007.05.31

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 042 523 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 32 148.4**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/FR99/02519**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 947 591.6**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2000/023631**

(86) PCT-Anmeldetag: **15.10.1999**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **27.04.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **11.10.2000**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **28.06.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **31.05.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C22C 33/02 (2006.01)**

C22C 1/04 (2006.01)

B22F 1/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

9813031 16.10.1998 FR

(73) Patentinhaber:

Eurotungstene Poudres S.A., Grenoble, FR

(74) Vertreter:

Viering, Jentschura & Partner, 80538 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**BONNEAU, Maxime, F-38120 Le Fontanil, FR;
CHABORD, Sebastien, F-38100 Grenoble, FR;
PROST, Guy, F-38330 Saint Nazaire Les Eymes, FR**

(54) Bezeichnung: **METALLPULVER IM MICRONBEREICH AUF BASIS VON 3d ÜBERGANGSMETALLEN**

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).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft neue Metallpulver im Mikronbereich auf der Grundlage von 3d-Übergangsmetallen.

[0002] Es ist bekannt, daß sich ein wichtiger Zweig der Metallurgie auf die Herstellung von Pulvern gründet, die insbesondere als Pigmente oder bei der Herstellung von Sinterteilen verwendet werden können.

[0003] Die tatsächlich verwendeten Metallteile sind im allgemeinen Metallegierungen. Es wird daran erinnert, daß die Metallegierungen nach ihren Eigenschaften der gegenseitigen Löslichkeit der metallischen Bestandteile einphasige oder mehrphasige Systeme sein können.

[0004] Die Herstellung von Sinterstücken mit Hilfe eines Gemisches reiner Metallpulver verursacht Schwierigkeiten, wenn man ein homogenes Sinterstück erhalten möchte.

[0005] Es ist somit erwünscht, vorlegierte Pulver herzustellen, bei denen jedes Teilchen die Metallegierungsbestandteile in denselben Verhältnissen wie das gesamte Pulver enthält. Die Dokumente WO97/21844 und WO98/49361 beschreiben vorlegierte Pulver dieses Typs, insbesondere auf Eisen-, Nickel- und Kobaltgrundlage.

[0006] Zum Erhalten vorlegierter Pulver können insbesondere Techniken der gemeinsamen Fällung von Metallsalzen oder -hydroxiden verwendet werden. Die getrockneten und gegebenenfalls zerkleinerten gemeinsamen Fällungen werden zum Erhalten von Metallpulvern anschließend der Einwirkung eines Reduktionsmittels, zum Beispiel Wasserstoff, unterzogen.

[0007] Falls gewünscht wird, von wasserlöslichen Salzen auszugehen, können die Metallsalze oder -hydroxide in den geforderten Verhältnissen enthaltende Suspensionen hergestellt und die erhaltenen Suspensionen einem gemeinsamen Sprühtrocknungsvorgang unterzogen werden. Auf diese Weise werden Teilchen erhalten, deren Zusammensetzung an Metallsalzen und/oder -hydroxiden homogen ist. Diese Teilchen können anschließend mit Hilfe eines Reduktionsmittels zu vorlegierten Metallpulvern reduziert werden.

[0008] Es ist bekannt, daß die Techniken der Bearbeitung von Metallpulvern im allgemeinen zum Erhalt von Agglomeraten führen, die aus mehreren untereinander punktwise verbundenen einzelnen Körnern bestehen. Die Zerkleinerungstechniken ermöglichen im allgemeinen die Zunahme der Anzahl individueller einzelner Körner und die Abnahme der Anzahl in den Aggregaten vorliegender einzelner Körner.

[0009] Wie vorstehend angeführt betrifft die Erfindung Pulver im Mikronbereich. In der vorliegenden Anmeldung werden solche Pulver „Pulver im Mikronbereich“ genannt, bei denen die größte Abmessung der einzelnen Körner über 200 nm und unter 5 Mikrometer ist. Die Abmessungen der einzelnen Körner können insbesondere mit einem Rasterelektronenmikroskop gemessen werden. Die Pulver im Mikronbereich sollten sich von den Pulvern im Nanobereich unterscheiden, deren einzelne Körner Abmessungen von unter etwa 100 nm aufweisen.

[0010] Die Erfindung betrifft neue Metallpulver, die wie in Anspr. 1 definiert sind.

[0011] Wie in der folgenden Beschreibung genauer angegeben, zeigen die Pulver der Erfindung bei verschiedenen Anwendungen interessante Eigenschaften.

[0012] Ohne andere Angaben enthält ein Pulver „im wesentlichen bestehend aus“ verschiedenen Metallen („wesentliche“ Bestandteile) in der vorliegenden Anmeldung jedes dieser Metalle zu mehr als 3 Gewichts-%. Wenn ein derartiger Bestandteil zu weniger als 3% verwendet wird, dann wird er als Additiv in den Legierungen angesehen, in denen er in solch geringen Anteilen vorliegt.

[0013] Die Additive können in der Praxis alle Metalle oder Nichtmetalle sein, die die Eigenschaften der Pulver oder Sinterteile verbessern können. Bei einem gegebenen Pulver können die Additive insbesondere aus allen Metallen, die keine wesentlichen Pulverbestandteile (wie vorstehend definiert) sind, oder den Oxiden dieser Metalle ausgewählt werden.

[0014] Die Anwesenheit von Additiven kann insbesondere das Verbessern der Sintervorgänge zum Ziel haben. Es ist bekannt, daß die Anwesenheit eines Additivs selbst in sehr geringen Mengen (zum Beispiel in der Größenordnung von 0,1%) oft die Sinter Temperatur merklich zu erniedrigen gestattet.

[0015] Die Wahl der Additive und ihrer Menge kann durch einfache Routineversuche bestimmt werden.

[0016] In der vorliegenden Anmeldung sind die Prozentsätze Metall Gewichtsprozentsätze, die sich auf das Gesamtgewicht der Metalle des Pulvers beziehen.

[0017] Es ist bekannt, daß die Metallpulver die Neigung aufweisen, an der Luft zu oxidieren, wobei diese Oxidation mit der Zeit und mit dem kleineren oder größeren Oxidationsvermögen der vorhandenen Metalle zunimmt. Bei den Pulvern der Erfindung ist der Sauerstoffgesamtgehalt (durch Reduktion mit Hilfe von Kohlenstoff gemessen) beim Verlassen des Ofens, wo die Reduktion der Metallhydroxide

und/oder -salze ausgeführt wurde, im allgemeinen kleiner als 2% bezogen auf das Gesamtgewicht des Pulvers. Durch Optimieren der Betriebsbedingungen der Reduktion durch Wasserstoff können gewünschtenfalls deutlich geringere Sauerstoffgehalte erhalten werden.

[0018] Die Pulver der Erfindung können gemäß den vorstehend beschriebenen und an sich bekannten Verfahren der gemeinsamen Fällung und gegebenenfalls Sprühtrocknung, gefolgt von einer Reduktion hergestellt werden. Die Wahl der Temperatur und der Zeit der Reduktion kann mit Hilfe einfacher Routineversuche, insbesondere durch thermogravimetrische Analyse bestimmt werden. Die Größe der einzelnen Körner kann optimiert werden, da bekannt ist, daß diese Größe mit der Temperatur und mit der Erhitzungsdauer während des Reduktionsvorgangs zunimmt.

[0019] Nachstehend werden bestimmte Familien von Pulvern, die Teil der Erfindung sind, genauer beschrieben.

[0020] Unter den Pulvern der Erfindung werden insbesondere angeführt:

(a) die, die im wesentlichen aus Eisen, Nickel und Kupfer bestehen, wobei die Verhältnisse der Bestandteile die folgenden sind: von 10% bis 30% für das Eisen, von 30% bis 50% für das Kupfer und von 30% bis 50% für den Nickel; und insbesondere die, die von 15% bis 25% Eisen, von 35% bis 45% Kupfer und von 35% bis 45% Nickel enthalten.

Derartige Pulver können insbesondere als Bindemittel bei der Herstellung mit Diamanten besetzter Werkzeuge durch Sinterung oder außerdem als Grundlage für Spezialsinterstähle verwendet werden.

(b) die Pulver, die im wesentlichen aus Eisen, Nickel, Kobalt und Kupfer und wenigstens einem Additiv bestehen, wobei die Verhältnisse der Bestandteile die folgenden sind: weniger als 50% und insbesondere weniger als 40% für das Eisen, nicht mehr als 50% für das Kupfer, nicht mehr als 50% für das Kobalt und 30% bis 90% für die Gesamtheit von Eisen + Nickel.

[0021] Diese Pulver können die Grundlage für Spezialsinterstähle oder außerdem als Bindemittel für mit Diamanten besetzte Werkzeuge dienen.

[0022] Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung eines wie vorstehend definierten Pulvers als magnetisches Pigment in Anstrichmitteln oder als Pulver, das die Herstellung von Sinterteilen gestattet, die als die Elektrizität leitende Teile, Lötmittel, Magnete, Spezialstähle, Schneid- oder Schleifwerkzeuge, die mit Diamanten besetzt oder aus Titancarbid oder aus Wolframcarbid sind, verwendet werden können. Die

Anwendungsgebiete der verschiedenen Pulverkategorien wurden vorstehend genauer angeführt.

[0023] Allgemein zeigen die Pulver der Erfindung, die beim Erhalt von Sinterteilen verwendet werden, den Vorteil des Verbesserns der mechanischen oder physikalischen Eigenschaften der erhaltenen Teile und/oder den Vorteil des Erleichterns des Sinterns, indem sie insbesondere den Betrieb bei nicht zu hohen Temperaturen und/oder Drücken und/oder das Verbessern der Verdichtung der Sinterteile erlauben.

[0024] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung.

BEISPIELE

BEISPIEL 1 vom Erfindungsumfang ausgeschlossen

[0025] Eine wäßrige Lösung von Kupfer- und Zinkchlorid wird durch Lösen von 7,27 kg kristallinem Kupfer(II)-chlorid und 1,64 kg kristallinem Zinkchlorid in 40 Liter Wasser hergestellt. Diese Lösung wird in 40 Liter einer auf 60°C erwärmten wäßrigen Lösung von 123 g/l Natriumhydroxid gegossen, um die gemeinsame Fällung von Kupfer- und Zinkhydroxid zu bewerkstelligen. Der so erhaltene Niederschlag wird anschließend durch Filtration getrennt und dann zum Entfernen des Natriumchlorids gewaschen. Der Niederschlag wird wieder in Wasser suspendiert und dann in einem Sprühtrockner getrocknet. Durch Reduktion unter Wasserstoff und dann Desagglomeration mit einer Hammermühle wird ein Metallpulver mit einem Gehalt von 0,9% Sauerstoff, 76,9% Kupfer und 22,1% Zink erhalten. Mit dem Rasterelektronenmikroskop wird eine mittlere Größe des einzelnen Korns von ungefähr 3 µm gemessen. Durch Sintern unter Druck werden Teile mit einer sehr homogenen Mikrostruktur und einer mittleren Größe von ungefähr 3 µm erhalten. Brinell-Härte: 115.

BEISPIEL 2 vom Erfindungsumfang ausgeschlossen

[0026] Eine Kupfer-, Zink- und Eisenchlorid enthaltende wäßrige Lösung wird durch Lösen von 10,2 kg kristallinem Kupfer(II)-chlorid, 0,81 kg kristallinem Zinkchlorid in 22 Liter Wasser und 1,75 Liter einer Lösung von 152 g/l Eisen(III)-chlorid hergestellt. Diese Lösung wird in 50 Liter einer auf 60°C erwärmten wäßrigen Lösung von 129 g/l Natriumhydroxid gegossen, um die gemeinsame Fällung von Kupfer-, Zink- und Eisenhydroxid zu bewerkstelligen. Der so erhaltene Niederschlag wird anschließend durch Filtration getrennt und dann gewaschen. Der Niederschlag wird wieder in Wasser suspendiert und dann in einem Sprühtrockner getrocknet. Durch Reduktion unter Wasserstoff und dann Desagglomeration mit einer Hammermühle wird ein Metallpulver mit einem Gehalt von 1,9% Sauerstoff, 82,5% Kupfer, 9,3% Zink und 6% Eisen erhalten.

BEISPIEL 3 vom Erfindungsumfang ausgeschlossen

[0027] Eine Kupfer-, Nickel- und Eisenchlorid enthaltende wäßrige Lösung wird durch Mischen von 0,16 Liter einer Kupfer(II)-chloridlösung (mit 211 g/l Kupfer) mit 0,615 Liter einer Nickelchloridlösung (mit 170,6 g/l Nickel) und 16,63 Liter einer Eisen(III)-chloridlösung (mit 202 g/l Eisen) hergestellt. Diese Lösung wird unter Rühren in 40 Liter einer auf 60°C erwärmten wäßrigen Natriumhydroxidlösung mit einem Gehalt von 213 g/l gegossen, um die gemeinsame Fällung von Kupfer-, Nickel- und Eisenhydroxid zu bewerkstelligen. Der so erhaltene Niederschlag wird anschließend durch Filtration getrennt und dann gewaschen. Der Niederschlag wird wieder zu ungefähr 5 Liter Wasser auf 1 kg Niederschlag suspendiert. Dieser Suspension wird Molybdänsäurelösung (mit einem Molybdängehalt von 135 g/l) zu 0,01 Liter dieser Molybdänlösung je kg Niederschlag zugefügt. Die Suspension wird in einem Sprühtrockner getrocknet. Durch Reduktion unter Wasserstoff und dann Desagglomeration mit einer Hammermühle wird ein Metallpulver mit einem Gehalt von 1,39% Sauerstoff, 93,8% Eisen, 3,15% Nickel, 1,2% Kupfer und 0,53% Molybdän erhalten. Die durch das BET-Verfahren gemessene spezifische Oberfläche des Pulvers ist 0,54 m²/g. Das durch das vorstehend beschriebene Verfahren erhaltene Pulver wird anschließend in der Kälte in quaderförmigen Prüfgefäßen auf ungefähr 60% relative Dichte verdichtet, das heißt, dessen Dichte stellt 60% der theoretischen Dichte dar. Durch einen Sintervorgang im Ofen unter Wasserstoff (Anstieg in 5 Stunden auf 1100°C, dann 1 Stunde Halten bei 1100°C, gefolgt von etwa 12 Stunden Abkühlen) zeigen die Teile aufgrund des Sinterns eine Volumenschrumpfung von 26%.

BEISPIEL 4 vom Erfindungsumfang ausgeschlossen

[0028] Eine Kobalt- und Nickelchlorid enthaltende wäßrige Lösung wird durch Mischen von 14 Liter einer Kobaltchloridlösung mit 172 g/l Kobalt mit 13,7 Liter einer Nickelchloridlösung mit 175,9 g/l Nickel hergestellt. Diese Lösung wird unter Rühren in 40 Liter einer auf 60°C erwärmten wäßrigen Natriumhydroxidlösung mit einem Gehalt von 187,5 g/l gegossen, um die gemeinsame Fällung von Kobalt- und Nickelhydroxid zu bewerkstelligen. Der so erhaltene Niederschlag wird anschließend durch Filtration getrennt und dann gewaschen. Der Niederschlag wird wieder zu ungefähr 5 Liter Wasser auf 1 kg Niederschlag suspendiert. Durch Trocknen der Suspension in einem Sprühtrockner, dann Reduktion unter Wasserstoff und Desagglomeration mit einer Hammermühle wird ein Metallpulver mit einem Gehalt von 0,51% Sauerstoff, 49,7% Kobalt und 49,7% Nickel erhalten. Im Rasterelektronenmikroskop wird eine mittlere Größe des einzelnen Korns von ungefähr 2 µm gemessen. Die durch das BET-Verfahren gemessene spezifische Oberfläche ist 0,86 m²/g.

BEISPIEL 5 bis 14:

[0029] Auf analoge Weise werden vorlegierte Pulver hergestellt, deren Metallzusammensetzung die folgende ist;

– Eisen 20,3; Nickel 40; Kupfer 39,7.

Patentansprüche

1. Vorlegiertes Metallpulver bestehend

– aus wenigstens zwei wesentlichen Bestandteilen, ausgewählt unter den Übergangsmetallen, Eisen, Nickel, Kobalt und Kupfer, wobei jeder der wesentlichen Bestandteile in besagtem Pulver zu mehr als 3 Gewichts-% im Verhältnis zu seinem Gesamtgewicht vorhanden ist, und gegebenenfalls

– aus wenigstens einem Zusatz, besagter Zusatz, der zu weniger als 3 Gewichts-% im Verhältnis zu seinem Gesamtgewicht in besagtem Pulver vorhanden ist, und der unter den Metallen ausgewählt ist, die keine wesentlichen Bestandteile des besagten Pulvers sind oder die Oxide dieser Metalle, wobei in besagtem Pulver die Größe der einzelnen Körner größer als 200 nm und kleiner als 5 µm ist, gemessen am Rasterelektronenmikroskop, und ausgewählt ist aus:

a) einem Pulver bestehend aus drei wesentlichen Bestandteilen, dargestellt durch das Eisen, den Nickel und das Kupfer, wobei die Verhältnisse der Bestandteile die folgenden sind von 10% bis 30% für das Eisen, von 30% bis 50% für das Kupfer und von 30% bis 50% für den Nickel; und

b) einem Pulver bestehend aus vier wesentlichen Bestandteilen, dargestellt durch das Eisen, den Nickel, den Kobalt und das Kupfer und wenigstens einem Zusatz, wobei die Verhältnisse der Bestandteile die folgenden sind weniger als 50% für das Eisen, nicht mehr als 50% für das Kupfer, nicht mehr als 50% für den Kobalt und von 30% bis 90% für die Gesamtheit von Eisen + Nickel.

2. Pulver gemäß Anspruch 1, das aus drei wesentlichen Bestandteilen besteht, dargestellt durch das Eisen, den Nickel und das Kupfer, und wobei die Verhältnisse der Bestandteile die folgenden sind von 10% bis 30% für das Eisen, von 30% bis 50% für das Kupfer und von 30% bis 50% für den Nickel.

3. Pulver gemäß Anspruch 2, enthaltend von 15% bis 25% Eisen, von 35% bis 45% Kupfer und von 35% bis 45% Nickel.

4. Pulver gemäß Anspruch 1, das aus drei wesentlichen Bestandteilen besteht, dargestellt durch das Eisen, den Nickel, den Kobalt und das Kupfer, und aus wenigstens einem Zusatz besteht, wobei die Anteile der Bestandteile die folgenden sind: weniger als 50% für das Eisen, nicht mehr als 50% für das Kupfer, nicht mehr als 50% für den Kobalt und von 30% bis 90% für die Gesamtheit von Eisen + Nickel.

5. Pulver gemäß Anspruch 4, das weniger als 40% Eisen enthält.

6. Verwendung eines Pulvers gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5 in der Herstellung von Sinterteilen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen