



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 256 450
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 87111463.3

(51) Int. Cl. 4: C22C 1/04, B22F 9/08

(22) Anmeldetag: 07.08.87

(30) Priorität: 12.08.86 CH 3230/86

(71) Anmelder: BBC Brown Boveri AG

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.02.88 Patentblatt 88/08

CH-5401 Baden(CH)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB LI SE

(72) Erfinder: Couper, Malcolm James, Dr.
Mittelgasse 8
CH-5301 Station Siggenthal(CH)

(54) **Pulvermetallurgisches Verfahren zur Herstellung eines grünen Presskörpers hoher Festigkeit und niedriger relativer Dichte aus einer warmfesten Aluminiumlegierung.**

(57) Ein grüner Presskörper hoher Festigkeit und niedriger relativer Dichte aus einer warmfesten Aluminiumlegierung des Typs Al/Fe/X oder Al/Cr/X mit X = Ti, Ce, Zr, Hf, V, Nb, Cr, Mo, W wird pulvermetallurgisch dadurch hergestellt, dass eine Legierungsschmelze mittels eines inerten Gasstrahls, dem 0,5 bis 2 Vol.-% Sauerstoff beigemengt sind, zu feinen Partikeln zerstäubt wird und das derart erzeugte Pulver verdichtet wird. Als inertes Gas kann Stickstoff, Argon oder Helium verwendet werden. Der grüne Presskörper ist bevorzugt aus einem geringen Anteil größerer, nicht-sphärischer und einem höheren Anteil feinerer, sphärischer Partikel aufgebaut.

EP 0 256 450 A1

Pulvermetallurgisches Verfahren zur Herstellung eines grünen Presskörpers hoher Festigkeit und niedriger relativer Dichte aus einer warmfesten Aluminiumlegierung

Technisches Gebiet:

- 5 Warmfeste Aluminiumlegierungen, welche aus mit hoher Abkühlungsgeschwindigkeit durch Zerstäuben einer Schmelze gewonnenen Pulvern hergestellt werden. Hoher Gehalt an unter sonst üblichen Erstarrungsbedingungen nicht zulässigen Legierungsbestandteilen wie z.B. Fe und Cr.
- 10 Die Erfindung bezieht sich auf die Erzeugung von Aluminiumlegierungspulvern und die Herstellung von Formkörpern aus diesen Pulvern.
- 15 Insbesondere betrifft sie ein pulvermetallurgisches Verfahren zur Herstellung eines grünen Presskörpers hoher Festigkeit und niedriger relativer, auf den porenlösen Zustand bezogener Dichte aus einer warmfesten Aluminiumlegierung des Typs Al/Fe/X oder Al/Cr/X, wobei X = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Cr, Mo, W sein kann.

Stand der Technik:

- 15 Aluminiumlegierungen, welche sich für die Erzeugung von Pulvern aus Schmelzen mittels Gasstrahlzerstäubung unter Anwendung sehr hoher Abkühlungsgeschwindigkeiten (10^5°C/s und mehr) eignen und für die Herstellung warmfester Werkstücke verwenden lassen, sind in zahlreichen Variationen bekannt geworden. Eine bedeutende Gruppe stellen die polynären, meist relativ hohe Eisengehalte aufweisenden Legierungen des Typs Al/Fe/X dar, wobei X mindestens eines der Elemente Ti, Zr, Hf, V, Nb, Cr, Mo, W bedeutet.
- 20 Bei der Herstellung von Presskörpern spielt unter anderem die Form und die Größenverteilung der Pulverpartikel eine wichtige Rolle. Das Ergebnis hängt eng mit dem verwendeten gasförmigen Zerstäubungsmittel zusammen.
- 25 Wird ein inertes Gas (N, Ar, He) verwendet, wird die Oxydation und die Aufnahme von Wasser und Wasserstoff weitgehend unterdrückt. Es werden vorwiegend sphärische Partikel erzeugt.
- 30 Wird dagegen Luft als Zerstäubungsmittel verwendet, dann erfolgt eine beträchtliche Oxydation und Hydratation der Pulverpartikel. Letztere haben vorwiegend längliche und verzweigte unregelmäßige, nicht-sphärische Form (Vergl. J. Meunier, ASTM Symposium on Rapidly Solidified Powder Aluminium Alloys, Philadelphia, 1984; Y.W. Kim, W.M. Griffith, F.H. Froes, J. of Metals, August 1985, 27.; G. Stanieck, Aluminium 60, 1984, 3; R.F. Singer, W. Oliver, W.D. Nix, Met. Trans. 11A, 1980, 1985; S.T. Morgan et al. in: M.S. Koczak und G.J. Hildeman, High Strength Powder Metallurgy Aluminium Alloys, 1982, TMSAIME).
- 35 Sphärische Pulver ergeben bei der Verdichtung zu grünen Presskörpern geringe mechanische Festigkeit, da die Partikel nur wenig verformt werden. Gleichzeitig ist aber die Dichte verhältnismäßig hoch, was die Entgasung und Austreibung unerwünschter Fremdstoffe bei der Weiterverarbeitung erschwert. Demgegenüber liefern nicht-sphärische Pulver grüne Körper hoher Festigkeit kombiniert mit geringer Dichte. Dabei ist jedoch der Gehalt an zu entgasenden Stoffen (Sauerstoff, Wasser, Wasserstoff) hoch.
- 40 Aus dem oben Gesagten geht hervor, dass die Pulverherstellung nach den bekannten Methoden im Hinblick auf die anzustrebenden Eigenschaften der fertigen Werkstücke zu wünschen übrig lassen. Entweder ist die mechanische Festigkeit der grünen Presskörper zu gering oder deren Gehalte an eingeschlossenen Schadstoffen zu hoch. Beides führt im Verlauf der Weiterverarbeitung zu Werkstücken mit ungenügenden, zum mindesten nicht mit den angestrebten Werten vereinbarten Festigkeitseigenschaften.
- 45 Es besteht daher ein grosses Bedürfnis nach einer Verbesserung der Herstellungsverfahren für Pulver, welche zu besseren Endprodukten führen.

45

Darstellung der Erfindung:

- 50 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Erzeugung eines Aluminiumlegierungspulvers durch Zerstäuben einer Schmelze anzugeben, welches bei der Verdichtung einen grünen Presskörper mit möglichst hoher Festigkeit und gleichzeitig niedriger relativer Dichte (bezogen auf den theoretischen Höchstwert von 100 %) liefert.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, dass beim eingangs erwähnten Verfahren eine entsprechende Legierungsschmelze mittels eines Gasstrahls bestehend aus einem inerten Gas, welchem 0,5 bis 2 Vol.-% Sauerstoff beigemengt ist, zu feinen Partikeln zerstäubt wird und dass das derart erzeugte Pulver einer Verdichtung unterworfen wird.

- 5 In diesem Zusammenhang wird darauf hingewiesen, dass die vollständige Entfernung des Wassers und des Wasserstoffs aus den hydrolysierten Al_2O_3 -Oberflächenschichten der Pulverpartikel bei ca. 400°C während des Entgasungsvorganges im Falle der erfundungsgemäßen Verwendung eines mit Sauerstoff dotierten Zerstäubungsgases bei der Pulvererzeugung schneller vor sich geht als im Falle konventioneller Zerstäubung mit Luft.

10

Weg zur Ausführung der Erfindung:

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Ausführungsbeispiele erläutert.

15

Ausführungsbeispiel I:

Es wurde eine Aluminiumlegierung der nachfolgenden Zusammensetzung erschmolzen:

20 $\text{Fe} = 9$ Gew.-%
 $\text{V} = 3,5$ Gew.-%
 $\text{Al} = \text{Rest}$

Die Schmelze wurde in einer Vorrichtung mittels eines Gasstromes zu einem Pulver von maximal 50 μm Partikeldurchmesser zerstäubt. Als Zerstäubungsgase wurden inerte Gase (Stickstoff, Argon) mit und ohne Sauerstoffzusatz verwendet.

25 Einige Hundert Gramm des Pulvers wurden in einen Gummi beutel abgefüllt, verschlossen und kalt verdichtet. Aus dem grünen Presskörper wurde ein zylindrischer Prüfkörper von 20 mm Durchmesser und 30 mm Höhe herausgearbeitet und einem Druckversuch unterworfen. Desgleichen wurde die jeweilige 30 Dichte bezogen auf den theoretischen Wert bestimmt.

35 Es kann gezeigt werden, dass die aus Pulvern mit Sauerstoffzusatz hergestellten grünen Presskörper bei vergleichsweise geringerer Dichte wesentlich höhere Festigkeiten aufwiesen als diejenigen aus Pulvern ohne Sauerstoffzusatz (reine inerte Zerstäubungsgase).

35

Ausführungsbeispiel II:

Es wurde eine Legierung der nachfolgenden Zusammensetzung erschmolzen:

40 $\text{Fe} = 8$ Gew.-%
 $\text{V} = 2$ Gew.-%
 $\text{Al} = \text{Rest}$

Analog Beispiel I wurde die Schmelze auf verschiedene Art und Weise zu einem Pulver zerstäubt und nachher verdichtet. Aus dem Presskörper wurden Proben zur Bestimmung der Druckfestigkeit und der relativen Dichte herausgearbeitet. Die Resultate stellen sich wie folgt:

45

	Zerstäubungsgas:	Verdichtungsdruck (bar)	Druckfestigkeit (MPa)	rel. Dichte (%)
50	Stickstoff	1000	0,6	72
	Stickstoff	2500	10	80
	Stickstoff + 2 Vol.-% O_2	1000	12	69
55	Stickstoff + 2 Vol.-% O_2	2500	120	82

Ausführungsbeispiel III:

Es wurde eine Legierung der nachfolgenden Zusammensetzung erschmolzen:

- 5 Fe = 8 Gew.-%
 Mo = 2 Gew.-%
 Al = Rest
 Es gelang nicht, aus dem mit inertem Gas erzeugten Pulver einen Presskörper durch Kaltpressen herzustellen.

10

	Zerstäubungsgas:	Verdichtungsdruck (bar)	Druckfestigkeit (MPa)	rel. Dichte (%)
	Argon	1000	--	--
15	Argon + 1 Vol.-% O ₂	1000	12	69
	Argon + 1 Vol.-% O ₂	3000	120	82

- 20 Die grünen Presskörper der vorstehenden Ausführungsbeispiele wurden außerdem einem Entgasungsprozess unterworfen. Dabei zeigte sich, dass die Entgasungszeiten der mit inertem Zerstäubungsgas mit Sauerstoffzusatz erzeugten Pulver zwischen denjenigen mit inertem Zerstäubungsgas und denjenigen mit Luft lagen. Vorteilhafterweise sollen die grünen Presskörper vor der endgültigen thermomechanischen Behandlung (Heisspressen, Strangpressen), bei welcher sie ihre volle, 100%ige Dichte erreichen, während 25 1 bis 10 h bei einer Temperatur von 350 bis 400°C entgast werden.

Die Erfindung ist nicht auf die Ausführungsbeispiele beschränkt. Sie lässt sich grundsätzlich auf alle warmfesten Aluminiumlegierungen des Typs Al/Fe/X oder Al/Cr/X anwenden, wobei X = Ce, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Cr, Mo, W bedeutet.

- 30 Das Zerstäubungsgas kann ein inertes Gas wie Stickstoff, Argon oder Helium sein, dem 0,5 bis 2 Vol-% Sauerstoff beigemengt sind. Es kann sich auch um eine Mischung von mindestens zweier der vorgenannten Gase handeln.

Das Verfahren wird vorzugsweise so geführt, dass im ersten Schritt (Zerstäubung im Gasstrom) ein Pulver erzeugt wird, welches verhältnismässig geringe Anteile gröberer, nicht-sphärischer Partikel und verhältnismässig hohe Anteile feiner sphärischer Partikel enthält. Dies kann durch geeignete Wahl der 35 Gaszusammensetzung insbesondere des Sauerstoffzusatzes erzielt werden.

Ansprüche

- 40 1. Pulvermetallurgisches Verfahren zur Herstellung eines grünen Presskörpers hoher Festigkeit und niedriger relativer, auf den porosen Zustand bezogener Dichte aus einer warmfesten Aluminiumlegierung des Typs Al/Fe/X oder Al/Cr/X, wobei X = Ti, Ce, Zr, Hf, V, Nb, Cr, Mo, W sein kann, dadurch gekennzeichnet, dass eine entsprechende Legierungsschmelze mittels eines Gasstrahls bestehend aus einem inerten Gas, welchem 0,5 bis 2 Vol.-% Sauerstoff beigemengt sind, zu feinen Partikeln zerstäubt wird und dass das derart erzeugte Pulver einer Verdichtung unterworfen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als inertes Gas Stickstoff, Argon oder Helium oder eine Mischung mindestens zweier dieser Gase verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass im ersten Schritt ein Pulver erzeugt wird, das verhältnismässig geringe Anteile gröberer nicht-sphärischer Partikel und verhältnismässig hohe Anteile feiner sphärischer Partikel enthält.
- 45 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der grüne Presskörper während 1 bis 10 h bei einer Temperatur von 350 bis 400°C entgast wird.



EP 87 11 1463

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
X	US-A-3 954 458 (S.G. ROBERTS) * Insgesamt * ---	1-4	C 22 C 1/04 B 22 F 9/08
A	DE-A-1 758 844 (A.S. SACHIJEW et al.) * Seite 8, Beispiel 1 * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 22 C B 22 F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	06-11-1987	SCHRUERS H.J.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : altes Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		
A : technologischer Hintergrund	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument		
O : nüchternliche Offenbarung	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument		
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		