

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 84110312.0

⑤① Int. Cl.⁴: **B 22 F 9/04**

⑳ Anmeldetag: 23.03.82

⑳ Priorität: 07.04.81 DE 3113886

⑦① Anmelder: **ECKART-WERKE**
STANDARD-BRONZEPULVER-WERKE CARL ECKART,
Kaiserstrasse 38, D-8510 Fürth/Bayern (DE)

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 28.08.85
Patentblatt 85/35

⑦② Erfinder: **Glück, Wolfgang, Höfen No. 33,**
D-8574 Neuhaus (DE)

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH FR GB IT LI SE**

⑥① Veröffentlichungsnummer der früheren Anmeldung nach
Art. 76 EPÜ: 0062221

⑦④ Vertreter: **LOUIS, PÖHLAU, LOHRENTZ & SEGETH,**
Kesslerplatz 1 P.B. 3055, D-8500 Nürnberg (DE)

⑤④ **Verfahren zur Herstellung eines Metall- oder Metall-Legierungspulvers.**

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Metall- oder Metall-Legierungspulvers mit blättchenförmig ausgebildeten Pulverteichen durch mechanische Zerkleinerung eines duktilen Ausgangsmaterials. Damit sich das Material unter Beibehaltung der ursprünglichen Verformbarkeit leichter zerkleinern und dadurch der Wirkungsgrad der Zerkleinerungsvorrichtung erhöhen läßt, ist dem erfindungsgemäß durch Aufschmelzen und Verdüsung erhaltenen Ausgangsmaterial ein Fremdstoff zugesetzt, der zwischen den Kristalliten des Ausgangsmaterials eine gesonderte Phase bildet.

EP 0 152 522 A2

Verfahren zur Herstellung eines Metall- oder
Metall-Legierungspulvers

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Metall- oder Metall-Legierungspulvers mit blättchenförmig ausgebildeten Pulverteilchen durch mechanische Zerkleinerung eines duktilen Ausgangsmaterials, wobei die Verformung zu den Blättchen
5 gleichzeitig mit der Zerkleinerung oder in einem gesonderten mechanischen Arbeitsgang erfolgt.

Blättchenförmige Metall- bzw. Metall-Legierungspulver finden wegen ihres ausgeprägten metallischen Glanzes
10 verbreitete Anwendung in Überzugsmaterialien, z.B. in Karosserielacken. Für die Ausbildung der Blättchen ist eine gewisse Duktilität des Ausgangsmaterials für dessen Verformbarkeit von Bedeutung. Die Entwicklung war und ist deshalb darauf gerichtet, die Verformbar-
15 keit des Ausgangsmaterials zu verbessern.

Durch die duktilen Eigenschaften des Ausgangsmaterials für die Metallpulverherstellung wird die Zerkleinerung

des Ausgangsmaterials, das im allgemeinen als Grieß vorliegt, erschwert. Es wurde allerdings beobachtet, daß durch einen Gehalt von Blei im Metallgrieß das Ausgangsmaterial härter wird und sich somit leichter zerkleinern läßt. Dies hat jedoch die nachteilige Folge, daß die Verformbarkeit der Pulverteilchen stark beeinträchtigt wird und die Ausbildung von Blättchen nur in sehr begrenztem Umfang möglich ist. Deshalb wurden bisher zugunsten einer leichteren Verformbarkeit die Beschwernisse bei der Zerkleinerung des duktilen Ausgangsmaterials und damit der Einsatz eines kostenerhöhenden Aufwandes für den Zerkleinerungsprozess hingenommen. Eine Lösung des Problems, die Zerkleinerbarkeit des Ausgangsmaterials bei gleichzeitiger Beibehaltung seiner Duktilität durch geeignete Zusätze zum Ausgangsmaterial zu verbessern, wurde nicht für möglich gehalten.

Es wurde nun gefunden, daß sich dieses Problem überraschenderweise dadurch lösen läßt, daß für die Herstellung des blättchenförmigen Metall- bzw. Metall-Legierungspulvers ein durch Aufschmelzen und Verdünnung erhaltenes Ausgangsmaterial verwendet wird, in welchem zur Verbesserung von dessen Zerkleinerbarkeit ein Fremdstoff als bei den beim Verformungsprozess auftretenden Temperaturen im wesentlichen nur an den Grenzflächen der Kristallite des Ausgangsmaterials eingelagerte Zwischensubstanz enthalten ist. Durch eine derartige Einlagerung des Fremstoffes in das Metall bzw. Metall-Legierungsgefüge an den Kristallitgrenzen werden gleichermaßen Sollbruchstellen ausgebildet, an denen die groben (Grieß)Körner beim Zerkleinerungsprozess besonders leicht zerbrechen. Dadurch, daß der Fremdstoff nicht oder nur unwesent-

lich in die Kristallite des Ausgangsmaterials eingelagert ist, wird die Verformbarkeit der Bruchstücke nicht oder nur unwesentlich beeinträchtigt.

5 Da das erfindungsgemäß verwendete, den Fremdstoff bereits enthaltende Ausgangsmaterial nach dem Aufschmelzen einer Verdüsung unterworfen wurde, liegt in dem Ausgangsmaterial eine vergleichsweise sehr feinkörnige Kristallitstruktur mit einer entsprechend großen Kristallitoberfläche vor. Der hieraus resultierende
10 große Korn-Grenzflächenbereich gestattet es, einen größeren Anteil an Fremdstoff nur an den Grenzflächen der Kristallite in das Ausgangsmaterial einzubringen (bis ca. 5%) als bei einer gröberen Kristallitstruktur, bei der höhere Fremdstoffanteile zu einer Mischkristallverfestigung führen können, die nicht nur eine Verringerung der Makrozähigkeit zur Folge hat, was
15 für die Verkleinerbarkeit des Ausgangsmaterials an sich vorteilhaft wäre, sondern auch eine Herabsetzung der für die Verformbarkeit des Ausgangsmaterials erheblichen Mikrozahligkeit mit sich bringt.
20

Aufgrund der Forderung, daß der Fremdstoff in den Körnern des Ausgangsmaterials im wesentlichen nur als Zwischensubstanz enthalten, also als gesonderte (intermediäre) Phase vorliegen und nicht etwa in den
25 Kristalliten bzw. deren Gitter eingelagert sein soll, ist für den Fachmann die im Einzelfall, d.h. für ein bestimmtes Ausgangsmaterial, durch einige Versuche zu ermittelnde Auswahl des Fremdstoffes sowie die obere Grenze für dessen Anteil im Ausgangsmaterial vorgegeben. Bei einem über dieser Grenze liegenden Anteil
30 würde eine Versprödung der Pulverteilchen an sich ein-

treten und dadurch die Verformbarkeit des Materials stark beeinträchtigt werden. Dabei ist zu berücksichtigen, daß der Einlagerungscharakter des Fremstoffes als Zwischensubstanz auch noch bei den im Zuge der Verformung des Ausgangsmaterials zu den Blättchen auftretenden Temperaturen (im allgemeinen 60°C bis 100°C) aufrechterhalten werden muß, also keine Einlagerung der Fremstoffe in die Kristallite des Ausgangsmaterials stattfinden darf. Dem Anteil der Fremdstoffe im Ausgangsmaterial ist aber auch dadurch eine obere Grenze gesetzt, daß der Farbcharakter der Metallteilchen erhalten bleiben soll. Die untere Grenze für den Fremdstoffgehalt ergibt sich aufgrund des mit der Erfindung angestrebten Zweckes, nämlich die Zerkleinbarkeit des Ausgangsmaterials zu verbessern.

Unter "Fremdstoff" wird im Zusammenhang mit der Erfindung auch ein Gemisch verschiedener Stoffe verstan-

den. Als Fremdstoffe können Metalle, Metall-Legierungen, Halbmetalle und deren Verbindungen in Betracht kommen. Es liegt auch im Rahmen der Erfindung, wenn die erfindungsgemäss wirksamen Fremdstoffe erst bei
5 der Herstellung des Ausgangsmaterials aus dessen Metall bzw. Metallen und einem Zusatzstoff gebildet werden und beispielsweise eine intermetallische Verbindung darstellen.

Für ein aus Kupfer oder einer Kupfer/Zink-Legierung
10 bestehendes Ausgangsmaterial haben sich Wismut und Antimon als für die Zwecke der Erfindung geeignete Fremdstoffe erwiesen. Dabei liegenden deren Anteile im allgemeinen zwischen 0,1 bis 5 %, vorzugsweise zwischen 1 und 2 %.

15 Bei der Herstellung des erfindungsgemäss verwendeten Ausgangsmaterials ist so vorzugehen, dass sich das obenbeschriebene Gefüge ausbildet, also sich der Fremdstoff an den Kristallitgrenzen als Zwischensubstanz ausscheidet. Dies lässt sich durch eine entsprechende
20 Führung des Abkühlungsprozesses bei der Verdüsung der den Fremdstoff enthaltenden Schmelze des Ausgangsmaterials unter Berücksichtigung des für das betreffende System (Ausgangsmaterial/Fremdstoff) geltenden Zustandsdiagramms erreichen oder auch durch eine
25 nachträgliche Wärmebehandlung (z.B. Anlassen).

Nachstehend sind Ausführungsbeispiele der Erfindung angegeben.

Beispiel 1

In einer Laborkugelmühle wurden 2 kg durch Verdüsung gewonnener Messinggriess zerkleinert. Die Legierungszusammensetzung betrug 84 % Cu und 16 % Zn. Der Griess wurde durch Siebung auf eine Teilchengrösse von 63 bis 200 μ begrenzt. Anschliessend wurde der Mahlversuch unter sonst gleichen Arbeitsbedingungen mit einem Messinggriess wiederholt, in dem 1,5 % Sb als intermetallische Phase enthalten war. Der bei der Vermahlung erhaltene Feinanteil mit einer Teilchengrösse von weniger als 63 μ betrug im ersten Versuch ca. 5 %, im Fall des Zusatzes von Sb ca. 68 %. Hinsichtlich der Verformung des Griesses zu den blättchenförmigen Teilchen zeigten sich bei beiden Versuchen keine nennenswerten Unterschiede.

Beispiel 2

In einer Betriebskugelmühle wurde im kontinuierlichen Verfahren durch Verdüsung gewonnener Messinggriess zerkleinert. Die Legierungszusammensetzung betrug 84 % Cu und 16 % Zn. Anschliessend wurde unter gleichen Arbeitsbedingungen Messinggriess zerkleinert, der aufgrund eines Zusatzes von 1,2 % Bi zu der für die Verdüsung verwendeten Schmelze den erfindungsgemässen Fremdstoff enthielt. Die Stundenleistung der Kugelmühle konnte bei gleichbleibender Qualität des ausgebrachten Materials um ca. 9 % gesteigert werden.

Beispiel 3

Der Versuch gemäss Beispiel 2 wurde wiederholt mit der Massgabe, dass an Stelle von Bi der (Verdüsung-) Schmelze 3 % As zugesetzt worden war. Die Stundenleistung der Mühle konnte bei gleichbleibender Qualität des ausgebrachten Materials um ca. 15 % gesteigert werden.

Beispiel 4

Der Versuch gemäss Beispiel 2 wurde wiederholt, wobei an Stelle von Bi der Schmelze 0,8 % Sb zugesetzt worden war. Bei im wesentlichen gleichbleibender Qualität des ausgebrachten Materials konnte die Stundenleistung um ca. 20 % gesteigert werden.

Beispiel 5

Durch Verdüsung hergestellter Kupfergriess wurde in einer Betriebskugelmühle kontinuierlich zerkleinert. Anschliessend wurde die Zerkleinerung mit Kupfergriess durchgeführt, dem bei der Herstellung in der für die Verdüsung aufbereiteten Schmelze 0,5 % Bi zugesetzt war. Die Stundenleistung der Kugelmühle konnte bei gleichen Arbeitsbedingungen und übereinstimmender Qualität des ausgetragenen Materials um ca. 30 % erhöht werden.

Beispiel 6

Aluminiumgriess wurde in einer Kugelmühle in Gegenwart von Testbenzin chargenweise vermahlen. Anschliessend wurde die Zerkleinerung mit Aluminiumgriess durchgeführt, dem bei der Herstellung in der

Schmelze 1 % Cer zugesetzt worden war. Die Ausbringung der Kugelmühle konnte, bei sonst gleichen Arbeitsbedingungen und gleicher Qualität des ausgetragenen Materials, um ca. 14 % gesteigert werden.

Beispiel 7

- 5 Der Versuch gemäss Beispiel 6 wurde wiederholt. An Stelle von Cer wurde der Aluminiumschmelze 1,1 % Sb zugesetzt. Die Ausbringung konnte, bei sonst gleichen Arbeitsbedingungen und übereinstimmender Qualität des ausgebrachten Materials, um ca. 20 % gesteigert werden.
- 10 Die Zeichnung veranschaulicht die Struktur eines nach dem erfindungsgemässen Verfahren erhältlichen (Metall) Korns anhand eines zwecks Verdeutlichung nachgezeichneten Schliffbildes und eines auf einen durch das Korn gelegten Schnitt (A-A) bezogenen Diagramms, mit welchem die Verteilung des in das Korn eingelagerten Fremdstoffes (sb) entlang der Schnittfläche schematisch dargestellt ist. Die Peaks der Diagrammkurve also die Stellen, mit der stärksten Konzentration des Fremdstoffes, befinden sich zwischen den einzelnen Kristalliten, weil sich entsprechend der Erfindungslehre, der Fremdstoff beim Erstarren der Schmelze an den Grenzflächen der Kristallite anreichert.
- 15
- 20

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Metall- oder Metall-
Legierungspulvers mit blättchenförmig ausgebildeten
Pulverteilchen durch mechanische Zerkleinerung eines
duktilen Ausgangsmaterials, wobei die Verformung zu
5 den Blättchen gleichzeitig mit der Zerkleinerung
oder in einem gesonderten mechanischen Arbeitsgang
erfolgt,
gekennzeichnet durch
die Verwendung eines durch Aufschmelzen und Verdüsung
10 erhaltenen Ausgangsmaterials, in welchem zur Verbesse-
rung von dessen Zerkleinerbarkeit ein Fremdstoff als
bei den beim Verformungsprozess auftretenden Tempera-
turen im wesentlichen nur an den Grenzflächen der Kri-
stallite des Ausgangsmaterials eingelagerte Zwischen-
15 substanz enthalten ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Fremdstoffanteil im Ausgangsmaterial 0,1 bis
5% beträgt.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Fremdstoffanteil im Ausgangsmaterial 1 bis 2%
beträgt.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Fremdstoff Wismut ist.
- 5 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche
1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Fremdstoff Antimon ist.
- 10 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Ausgangsmaterial auf einer Kugelmühle zer-
kleinert wird.

