



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer: **0 062 221**
B1

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
13.08.86

Int. Cl. 4: **B 22 F 9/04**

Anmeldenummer: **82102371.0**

Anmeldetag: **23.03.82**

Verfahren zur Herstellung eines Metall- oder Metall-Legierungspulvers.

Priorität: **07.04.81 DE 3113886**

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

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.10.82 Patentblatt 82/41

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

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
13.08.86 Patentblatt 86/33

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

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH FR GB IT LI SE

Entgegenhaltungen:
**DE-A-2 247 299
DE-C-44 242
US-A-1 632 105
US-A-1 790 704**

**DIES, Kupfer und Kupferlegierungen S. 157, 670, 674-
79 864, 865 Springer Verlag (1967)**

EP 0 062 221 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt 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).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung blättchenförmiger, duktiler Pulver aus einem metallischen Werkstoff.

Blättchenförmige Metall- bzw. Metallegierungspulver finden wegen ihres ausgeprägten metallischen Glanzes 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 Verformbarkeit des Ausgangsmaterials zu verbessern.

Durch die duktilen Eigenschaften des Ausgangsmaterials für die Metallpulverherstellung wird die Zerkleinerung des Ausgangsmaterials, das im allgemeinen als Gieß vorliegt, erschwert.

Es ist zwar bekannt, dem zu zerkleinernden metallischen Werkstoff Elemente zuzulegieren, welche die Sprödigkeit erhöhen und demzufolge auch die Zerkleinerbarkeit verbessern. Da hierdurch nicht nur die Makrozähigkeit sondern auch die Mikrozhigkeit des Werkstoffs verringert wird, muß die Verbesserung der Zerkleinerbarkeit mit einer Verringerung der Verformbarkeit des Werkstoffes erkauft werden. Dieser Nachteil haftet auch solchen mit einem spröde machenden Zusatzstoff versetzten Werkstoffen an, bei denen die Konzentration des Zusatzstoffes vom Zentrum der Kristallite zu deren Grenzflächen hin zunimmt (sog. Kornsteigerung), wobei die im Korninneren vorhandene Konzentration des Zusatzstoffes immer noch beachtlich ist.

Auch bei dem in der DE-C-44 242 beschriebenen Verfahren zur Herstellung eines Bronzepulvers tritt neben einer Verringerung der Makrozähigkeit (Erhöhung der Sprödigkeit) auch eine solche der Mikrozhigkeit ein. Der Grund hierfür kann darin gesehen werden, daß durch die Zulegierung von Aluminium zu der Bronze eine Mischkristallverfestigung entsteht. Diese ist aber wegen der für die Blättchenausformung angestrebten Duktilität der Pulverteilchen unerwünscht. Selbst durch die weitere Zulegierung von Wismut zu dem Ausgangsmaterial wird der für die Blättchenausformung schädlichen Verringerung der Mikrozhigkeit nicht in ausreichendem Maße entgegengewirkt.

Im Interesse einer leichteren Verformbarkeit der metallischen Werkstoffe wurden 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 bei einem Ausgangsmaterial aus Aluminium, Kupfer oder einer Kupfer-Zink-

Legierung überraschenderweise dadurch lösen läßt, daß dem Ausgangsmaterial ein mit diesem nicht mischbarer Zusatzstoff aus Metall, einer Metallegierung, einem Halbmetall oder einer Metall- oder Halbmetallverbindung zulegiert wird, wobei dieser Zusatzstoff im festen Zustand des Werkstoffes - auch bei den bei der Zerkleinerung auftretenden Temperaturen - als gesonderte intermediäre Phase an den Grenzflächen der Kristallite vorliegt, und anschließend dieser Werkstoff mechanisch zerkleinert und zu den Blättchen verformt wird. Durch eine derartige Einlagerung des Zusatzstoffes in das Metall- bzw. Legierungsgefüge an den Kristallitgrenzen werden gleichermaßen Sollbruchstellen ausgebildet, an denen die groben Gieß-Körner beim Zerkleinerungsprozeß besonders leicht zerbrechen. Die für die Verformbarkeit der Bruchstücke zu den Blättchen erwünschte hohe Duktilität bleibt dabei aufrechterhalten.

Aufgrund der Forderung, daß der Zusatzstoff in den Körnern des Ausgangsmaterials im wesentlichen nur als Zwischensubstanz enthalten, also als gesonderte (intermediäre) Phase vorliegen und nicht etwa in den 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 würde eine Versprödung der Pulverteilchen an sich eintreten und dadurch die Verformbarkeit des Materials stark beeinträchtigt werden. Dabei ist zu berücksichtigen, daß der Einlagerungscharakter des Zusatzstoffes als Zwischensubstanz auch noch bei den im Zuge der Verformung des Ausgangsmaterials zu den Blättchen auftretenden Temperaturen (im allgemeinen 60 bis 100° C) aufrechterhalten werden muß, also keine Einlagerung der Zusatzstoffe in die Kristallite des Ausgangsmaterials stattfinden darf. Dem Anteil der Zusatzstoffe im Ausgangsmaterial ist aber auch dadurch eine obere Grenze gesetzt, daß der Farbcharakter der Metallteilchen erhalten bleiben soll. Die untere Grenze für den Zusatzstoffgehalt ergibt sich aufgrund des mit der Erfindung angestrebten Zweckes, nämlich die Zerkleinerbarkeit des Ausgangsmaterials zu verbessern.

Unter "Zusatzstoff" wird im Zusammenhang mit der Erfindung auch ein festes Gemisch verschiedener Stoffe verstanden. Als Zusatzstoffe können Metalle, Metallegierungen, Halbmetalle und deren Verbindungen in Betracht kommen. Es liegt auch im Rahmen der Erfindung, wenn die erfindungsgemäß wirksamen Zusatzstoffe erst bei der Herstellung des Ausgangsmaterials aus dessen Metall bzw. Metallen und einem dem Ausgangsmaterial zugesetzten Bestandteil gebildet werden und beispielsweise eine intermetallische Verbindung darstellen.

Für ein aus Kupfer oder einer Kupfer/Zink-Legierung bestehendes Ausgangsmaterial haben

sich Wismut und Antimon als für die Zwecke der Erfindung geeignete Zusatzstoffe erwiesen. Dabei liegen deren Anteile im allgemeinen zwischen 0,1 bis 5%, vorzugsweise zwischen 1 und 20%.

Bei der Herstellung des erfindungsgemäß verwendeten Ausgangsmaterials ist so vorzugehen, daß sich das oben beschriebene Gefüge ausbildet, also sich der Zusatzstoff an den Kristallitgrenzen als Zwischensubstanz ausscheidet. Dies läßt sich durch eine entsprechende Führung des Abkühlungsprozesses bei der Verdüsung der den Zusatzstoff enthaltenden Schmelze des Ausgangsmaterials unter Berücksichtigung des für das betreffende System (Ausgangsmaterial/Zusatzstoff) geltenden Zustandsdiagramms erreichen oder auch durch eine nachträgliche Wärmebehandlung (z.B. Anlassen).

Nachstehend sind Ausführungsbeispiele der Erfindung angegeben.

Beispiel 1

In einer Laborkugelmühle wurden 2 kg durch Verdüsung gewonnener Messinggrüss 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 Messinggrüss 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 Messinggrüss zerkleinert. Die Legierungszusammensetzung betrug 84 % Cu und 16 % Zn. Anschliessend wurde unter gleichen Arbeitsbedingungen Messinggrüss 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 (Verdüungs-) 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 3

Durch Verdüsung hergestellter Kupfergrüss wurde in einer Betriebskugelmühle kontinuierlich zerkleinert. Anschliessend wurde die Zerkleinerung mit Kupfergrüss 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 ausgebrachten Materials um ca. 30 % erhöht werden.

Beispiel 6

Aluminiumgrüss wurde in einer Kugelmühle in Gegenwart von Testbenzin chargenweise vermahlen. Anschliessend wurde die Zerkleinerung mit Aluminiumgrüss 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 ausgebrachten Materials, um ca. 14 % gesteigert werden.

Beispiel 7

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.

Die Zeichnung veranschaulicht die Struktur eines nach dem erfindungsgemässen Verfahren erhältlichen (Metall) Korns anhand eines zwecks Verdeutlichung nachgezeichneten Schlibbildes 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.

Patentansprüche

Verfahren zur Herstellung blättchenförmiger, duktiler Pulver aus einem metallischen Werkstoff, dadurch gekennzeichnet, daß einem Ausgangsmaterial aus Aluminium, Kupfer oder einer Kupfer-Zink-Legierung ein mit dem Ausgangsmaterial nicht mischbarer Zusatzstoff aus Metall, einer Metallegierung, einem Halbmetall oder einer Metalloberhalbmetallverbindung zulegiert wird, wobei dieser Zusatzstoff im festen Zustand des Werkstoffs auch bei den bei der Zerkleinerung auftretenden Temperaturen - als gesonderte intermediäre Phase an den Grenzflächen der Kristallite vorliegt, und anschliessend dieser Werkstoff mechanisch zerkleinert und zu den Blättchen verformt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Zusatzstoffes in dem Werkstoff 0,1 - 5% beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Zusatzstoffes in dem Werkstoff 1 - 2% beträgt.

4. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung von Aluminiumpulver, dadurch gekennzeichnet, daß als Zusatzstoff Cer oder Antimon zulegiert wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung von Kupferpulver, dadurch gekennzeichnet, daß als Zusatzstoff Wismut zulegiert wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung von Kupfer-Zink-Legierungspulver, dadurch gekennzeichnet, daß als Zusatzstoff Wismut, Arsen oder Antimon zulegiert wird.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Werkstoff in einer Kugelmühle zerkleinert wird.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der zu zerkleinernde Werkstoff durch Verdüsung erhalten wird.

Claims

1. Process for the preparation of lamellar, ductile powders of a metallic material, characterized in that a starting material consisting of aluminium, copper or a copper-zinc alloy is alloyed with an additive which is immiscible with the starting material and consists of a metal, a metal alloy, a semi-metal or a metal or semimetal compound, this additive being present as a

separate intermediate phase at the boundaries of the crystallites when the material is in a solid state - even at the temperatures which occur during comminution - and this material is then comminuted mechanically and shaped into the lamellae.

2. Process according to Claim 1, characterized in that the content of the additive in the material is 0.1 - 5%.

3. Process according to Claim 1, characterized in that the content of the additive in the material is 1 - 2%.

4. Process according to Claim 1 for the preparation of aluminium powders, characterized in that the additive alloyed is cerium or antimony.

5. Process according to Claim 1 for the preparation of copper powders, characterized in that the additive alloyed is bismuth.

6. Process according to Claim 1 for the preparation of copper-zinc alloy powders, characterized in that the additive alloyed is bismuth, arsenic or antimony.

7. Process according to one of the preceding claims, characterized in that the material is comminuted in a ball mill.

8. Process according to one of the preceding claims, characterized in that the material to be comminuted is obtained by atomization.

Revendications

1. Procédé de préparation d'une poudre ductile, lamellaire, à base d'un matériau métallique, caractérise en ce qu'à une matière de départ à base d'aluminium, de cuivre ou d'un alliage de cuivre-zinc, on allie un additif qui n'est pas miscible à la matière de départ et qui est à base de métal, d'un alliage métallique, d'un métalloïde ou d'un composé de métal ou métalloïde, cet additif se présentant, à l'état solide du matériau, même aux températures apparaissant lors de la fragmentation, sous la forme d'une phase intermédiaire séparée sur les surfaces de limite des cristallites et en ce qu'ensuite on fragmente ce matériau par voie mécanique et on le déforme en lamelles.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la fraction de l'additif dans le matériau est de 0,1 à 5 %.

3. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la fraction de l'additif dans le matériau est de 1 à 2 %.

4. Procédé suivant la revendication 1, pour la préparation de poudre d'aluminium, caractérisé en ce que, comme additif, on allie du cérium ou de l'antimoine.

5. Procédé suivant la revendication 1, pour la préparation de poudre de cuivre, caractérisé en ce que, comme additif, on allie du bismuth.

6. Procédé suivant la revendication 1, pour la préparation de poudre d'alliage de cuivre-zinc, caractérisé en ce que, comme additif, on allie du bismuth, de l'arsenic ou de l'antimoine.

7. Procédé suivant l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le matériau est fragmenté dans un broyeur à boulets.

8. Procédé suivant l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le matériau à fragmenter est obtenu par atomisation. 5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

5

0 062 221

