

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
17. Januar 2008 (17.01.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/006801 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
B22F 1/00 (2006.01) **C22C 1/04** (2006.01)

EILING, Aloys [DE/DE]; Schmiedestr. 12, 44866
Bochum (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/056956

(74) **Anwalt: CLAUSWITZ, Kai-Uwe**; Im Schleeke 78-91,
38642 Goslar (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
9. Juli 2007 (09.07.2007)

(81) **Bestimmungsstaaten** (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2006 032 514.1 12. Juli 2006 (12.07.2006) DE

(71) **Anmelder** (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **H.C. STARCK GMBH** [DE/DE]; Patentabteilung,
Im Schleeke 78-91, 38642 Goslar (DE).

(72) **Erfinder; und**

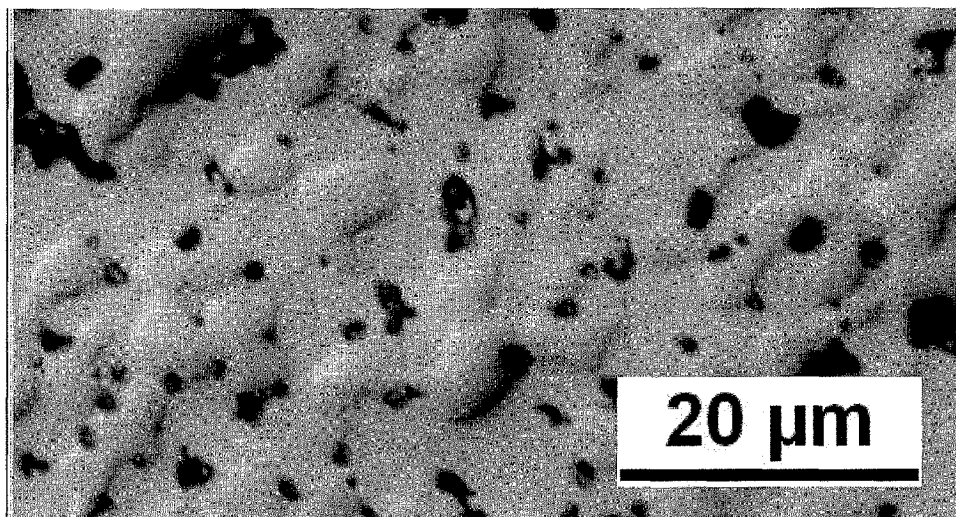
(75) **Erfinder/Anmelder** (*nur für US*): **SCHOLL, Roland**
[DE/DE]; Im Weiherfeld 3, 79733 Görwihl (DE). **WAAG, Ulf** [DE/DE]; Am Ziel 18, 79713 Bad Säckingen (DE).

(84) **Bestimmungsstaaten** (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title:** METALLIC POWDER MIXTURES

(54) **Bezeichnung:** METALLISCHE PULVERMISCHUNGEN



(57) **Abstract:** The invention relates to mixtures of metal powder, alloy powder, or composite powder having an average particle diameter D50 of no more than 75, preferably a maximum of 25 μm, that are produced according to said method. According to said method, a starting powder is initially transformed into platelet-shaped particles and said particles are comminuted in the presence of a grinding aid. Said mixtures also comprise additional agents (for example, element powder from nickel). The invention also relates to the use of said power mixtures and to the thus produced articles.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2008/006801 A1



TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Mischungen von Metall-, Legierungs- oder Verbundpulvern mit einem mittleren Partikeldurchmesser D50 von höchstens 75, bevorzugt höchstens 25 μm , die nach einem Verfahren hergestellt werden, bei dem zunächst ein Ausgangspulver zu plättchenförmigen Partikeln umgeformt und diese dann in Gegenwart von Mahlhilfsmitteln zerkleinert werden, mit weiteren Zusatzstoffen (u.a. Elementpulver aus Nickel) sowie die Verwendung dieser Pulvermischungen und daraus hergestellte geformte Gegenstände.

Metallische Pulvermischungen

Die Erfindung betrifft Mischungen von Metall-, Legierungs- oder Verbundpulvern mit einem mittleren Partikeldurchmesser D50 von höchstens 75, bevorzugt höchstens 25 µm, die nach einem Verfahren hergestellt werden, bei dem zunächst ein Ausgangspulver zu plättchenförmigen Partikeln umgeformt und diese dann in Gegenwart von Mahlhilfsmitteln zerkleinert werden, mit weiteren Zusatzstoffen sowie die Verwendung dieser Pulvermischungen und daraus hergestellte geformte Gegenstände.

10

Aus der Patentanmeldung DE-A-103 31 785 sind Pulver bekannt, die nach einem Verfahren zur Herstellung von Metall-, Legierungs- und Verbundpulvern mit einem mittleren Partikeldurchmesser D50 von höchstens 75, bevorzugt höchstens 25 µm, bestimmt mittels des Partikelmessgeräts Microtrac® X 100 gemäß ASTM C 1070-01, aus einem Ausgangspulver mit größerem mittleren Partikeldurchmesser erhältlich sind, wobei die Partikel des Ausgangspulvers in einem Deformationsschritt zu plättchenförmigen Partikeln verarbeitet werden, deren Verhältnis von Partikeldurchmesser zu Partikeldicke zwischen 10:1 und 10000:1 beträgt und diese plättchenförmigen Partikel in einem weiteren Verfahrensschritt einer Zerkleinerungsmahlung bzw. einer hochenergetischen Beanspruchung in Gegenwart eines Mahlhilfsmittels unterworfen werden. An dieses Verfahren schließt sich vorteilhaft ein Deagglomerationsschritt an. Dieser Deagglomerationsschritt, bei dem die Pulveragglomerate in ihre Primärpartikel zerlegt werden, lässt sich beispielsweise in einer Gas-Gegenstrahl-Mühle, einem Ultraschallbad, einem Knetter oder einem Rotor-Stator durchführen. Derartige Pulver werden in dieser Schrift als PZD-Pulver bezeichnet.

25

Diese PZD-Pulver weisen gegenüber herkömmlichen Metall-, Legierungs- und/oder Verbundpulvern, die für pulvermetallurgische Anwendungen eingesetzt werden, verschiedene Vorteile auf, wie eine verbesserte Grünfestigkeit, Verpressbarkeit, Sinterverhalten, verbreiteter Temperaturbereich für die Sinterung und/oder eine geringere Sintertemperatur, aber auch höhere Festigkeit, besseres Oxidations- und Korrosionsverhalten der hergestellten Formteile sowie geringere Herstellungskosten.

30

Nachteilig sind bei diesen Pulvern beispielsweise schlechtere Fließfähigkeiten. Auch die veränderten Schwindungscharakteristika können in Verbindung mit der geringeren Packungsdichte bei der pulvermetallurgischen Verarbeitung in der Anwendung zu Problemen in Folge stärkerer Sinterschwindungen führen. Diese Eigenschaften der Pulver sind in DE-A-103 31 785 beschrieben, worauf Bezug
5 genommen wird.

Auch herkömmliche Pulver, die beispielsweise durch Verdüsung von Metallschmelzen erhältlich sind, weisen Nachteile auf. Diese sind insbesondere bei bestimmten Legierungszusammensetzungen, den so genannten hoch legierten
10 Werkstoffen, mangelnde Sinteraktivität, schlechte Pressbarkeit und hohe Herstellungskosten. Diese Nachteile haben insbesondere bei Metallpulverspritzguss (Metal Injection Molding, kurz MIM), Schlickerguss, Nasspulverspritzen und Thermischem Spritzen eine geringere Bedeutung. Durch die schlechte Grünfestigkeit der herkömmlichen Metallpulver (im Sinne von Metall-, Legierungs- und
15 Verbundpulvern, kurz MLV) sind diese Materialien zum konventionellen pulvermetallurgischen Verpressen, zum Pulverwalzen und zum Kalten Isostatischen Pressen (Cold Isostatic Pressing, kurz CIP) mit nachfolgender Grünbearbeitung ungeeignet, da die Grünlinge nicht die hierfür ausreichende Festigkeit besitzen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Metallpulvern für die
20 Pulvermetallurgie, welche die vorstehend genannten Nachteile der herkömmlichen Metallpulver (MLV) und der PZD-Pulver nicht aufweisen, jedoch deren jeweilige Vorteile, wie hohe Sinteraktivität, gute Pressbarkeit, hohe Grünfestigkeit, gute Schüttbarkeit, möglichst weitgehend miteinander vereinen.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Bereitstellung von
25 Pulvern mit funktionellen Zusätzen, welche den aus PZD-Pulver hergestellten geformten Gegenständen charakteristische Eigenschaften verleihen können, wie zum Beispiel Zusätze, die die Schlagzähigkeit oder Abriebfestigkeit erhöhen, wie superharte Pulver, oder Zusätze, die die Bearbeitung der Grünlinge erleichtern, oder Zusätze, die als Template zur Steuerung der Porenstruktur fungieren.

30 Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt in der Bereitstellung von hoch legierten Pulvern für das gesamte Spektrum pulvermetallurgischer Formgebungsverfahren, so dass auch Anwendungen in Gebieten möglich sind, die mit herkömmlichen Metall-, Legierungs- oder Verbundpulvern nicht zugänglich sind.

Diese Aufgabe wird gelöst durch metallische Pulvermischungen, enthaltend eine Komponente I, ein Metall-, Legierungs- und Verbundpulver mit einem mittleren Partikeldurchmesser D50 von höchstens 75, bevorzugt höchstens 25 µm, oder auch 25 µm bis 75 µm, bestimmt mittels des Partikelmessgeräts Microtrac® X100 gemäß ASTM C 1070-01, erhältlich nach einem Verfahren, bei dem die Partikel eines Ausgangspulvers mit größerem oder kleinerem mittleren Partikeldurchmesser in einem Deformationsschritt zu plättchenförmigen Partikeln verarbeitet werden, deren Verhältnis von Partikeldurchmesser zu Partikeldicke zwischen 10:1 und 10000:1 beträgt und diese plättchenförmigen Partikel in einem weiteren Verfahrensschritt einer Zerkleinerungsmahlung in Gegenwart eines Mahlhilfsmittels unterworfen werden, eine Komponente II, welche ein herkömmliches Metallpulver (MLV) für pulvermetallurgische Anwendungen ist, und eine Komponente III, welche ein herkömmliches Elementpulver ist. Die Schritte der Plättchenerzeugung und Zerkleinerungsmahlung können direkt kombiniert werden, indem beide direkt aufeinanderfolgend in ein und demselben Aggregat unter Bedingungen erfolgen, die dem jeweiligen Ziel (Plättchenerzeugung, Zerkleinerung) angepasst sind.

Diese Aufgabe wird außerdem gelöst durch metallische Pulvermischungen, enthaltend eine Komponente I, ein Metall-, Legierungs- und Verbundpulver, dessen Schwindung, bestimmt mittels Dilatometer gemäß DIN 51045-1, bis zum Erreichen der Temperatur des ersten Schwindungsmaximums mindestens das 1,05-fache der Schwindung eines mittels Verdüsen hergestellten Metall-, Legierungs- oder Verbundpulvers gleicher chemischer Zusammensetzung und gleichen mittleren Partikeldurchmessers D50 beträgt, wobei das zu untersuchende Pulver vor der Messung der Schwindung auf eine Pressdichte von 50 % der theoretischen Dichte verdichtet wird, eine Komponente II, welche ein herkömmliches Metallpulver (MLV) für pulvermetallurgische Anwendungen ist und/oder eine Komponente III, welche ein funktioneller Zusatz ist. Sofern es nicht gelingt, einen handhabbaren Körper aus konventionellen Pulvern der gewünschten Dichte (50 %) zu erzeugen, sind auch höhere Dichten zulässig, zum Beispiel durch Einsatz von Presshilfsmitteln. Dabei ist jedoch die gleiche „metallische Dichte“ der Pulverpresskörper und nicht die mittlere Dichte aus MLV-Pulver und Presshilfsmittel zu verstehen.

Während der Zerkleinerungsmahlung gebildete harte Phasen liegen im hergestellten Pulver sofort fein verteilt vor. Daher liegen in der Komponente I die gebildeten Phasen (z.B. Oxide, Nitride, Carbide, Boride) erheblich feiner und homogener verteilt vor, als bei herkömmlich hergestellten Pulvern. Dies führt wiederum zu einer erhöhten Sinteraktivität, verglichen mit diskret eingebrachten gleichartigen Phasen. Hierdurch wird auch die Sinterfähigkeit der metallischen Pulvermischung gemäß der Erfindung verbessert. Solche Pulver mit feindispers verteilten Einlagerungen sind insbesondere bei gezielter Zuführung von Sauerstoff während des Mahlprozesses zugänglich und führen zur Ausbildung von feinstverteilten Oxiden. Darüber hinaus können gezielt Mahlhilfsmittel verwendet werden, die sich als ODS-Partikel eignen und während des Mahlprozesses eine mechanische Homogenisierung und Dispergierung erfahren.

Die metallische Pulvermischung gemäß der vorliegenden Erfindung ist für die Anwendung in allen pulvermetallurgischen Formgebungsverfahren geeignet. Pulvermetallurgische Formgebungsverfahren im Sinne der Erfindung sind Pressen, Sintern, Schlickerguss, Foliengießen, Nasspulverspritzen, Pulverwalzen (sowohl Kalt-, Heiß- oder Wärmepulverwalzen), Heißpressen und Heißes Isostatisches Pressen (Hot Isostatic Pressing, kurz HIP), Sinter-HIP, Sintern von Pulverschüttungen, Kaltes Isostatisches Pressen (CIP), insbesondere mit Grünbearbeitung, Thermisches Spritzen und Auftragsschweißen.

Die Verwendung der metallischen Pulvermischungen in pulvermetallurgischen Formgebungsverfahren führt zu signifikanten Unterschieden in der Verarbeitung, den physikalischen und werkstofftechnischen Eigenschaften und ermöglicht die Herstellung von geformten Gegenständen, die verbesserte Eigenschaften aufweisen, obwohl die chemische Zusammensetzung mit herkömmlichen Metallpulvern vergleichbar oder identisch ist.

Reine Thermische Spritzpulver können außerdem als Reparaturlösung für Bauteile verwendet werden. Die Verwendung von reinen agglomeriert/gesinterten Pulvern gemäß der noch nicht offen gelegten Patentanmeldung DE-A-103 31 785 als

Thermisches Spritzpulver erlaubt die arteigene Beschichtung von Bauteilen mit einer Oberflächenschicht, die ein besseres Abrasions- und Korrosionsverhalten zeigt als der Grundwerkstoff. Diese Eigenschaften resultieren aus feinstverteilten keramischen Einlagerungen (Oxide der Sauerstoff affinsten Elemente) in der Legierungsmatrix in Folge der mechanischen Beanspruchung bei der Herstellung der Pulver gemäß DE-A-103 31 785.

Komponente I ist ein Legierungspulver, welches durch ein zweistufiges Verfahren erhältlich ist, wobei zunächst ein Ausgangspulver zu plättchenförmigen Partikeln umgeformt und diese dann in Gegenwart von Mahlhilfsmitteln zerkleinert werden. Insbesondere ist die Komponente I ein Metall-, Legierungs- und Verbundpulver mit einem mittleren Partikeldurchmesser D50 von höchstens 75, bevorzugt höchstens 25 µm, bestimmt mittels des Partikelmessgeräts Microtrac® X100 gemäß ASTM C 1070-01, erhältlich nach einem Verfahren in dem aus einem Ausgangspulver mit größerem mittleren Partikeldurchmesser Partikel mit einem geringeren Partikeldurchmesser erhältlich sind, wobei die Partikel des Ausgangspulvers in einem Deformationsschritt zu plättchenförmigen Partikeln verarbeitet werden, deren Verhältnis von Partikeldurchmesser zu Partikeldicke zwischen 10:1 und 10000:1 beträgt und diese plättchenförmigen Partikel in einem weiteren Verfahrensschritt einer Zerkleinerungsmahlung in Gegenwart eines Mahlhilfsmittels unterworfen werden.

Das Partikelmessgeräts Microtrac® X100 ist von der Firma Honeywell, USA kommerziell erhältlich.

Zur Bestimmung des Verhältnisses von Partikeldurchmesser zu Partikeldicke werden der Partikeldurchmesser und die Partikeldicke mittels lichtoptischer Mikroskopie bestimmt. Dazu werden die plättchenförmigen Pulverpartikel zuerst mit einem zähflüssigen, durchsichtigen Epoxydharz im Verhältnis 2 Volumenanteile Harz und 1 Volumenanteil Plättchen gemischt. Danach werden durch Evakuieren dieser Mischung die beim Mischen eingebrachten Luftblasen ausgetrieben. Die dann blasenfreie Mischung wird auf einer ebenen Unterlage ausgegossen und anschließend mit einer Walze breit ausgewalzt. Auf diese Weise richten sich die plättchenförmigen Partikel im Strömungsfeld zwischen Walze und Unterlage bevorzugt aus. Die

Vorzugsweise drückt sich darin aus, dass sich die Flächennormalen der Plättchen im Mittel parallel zur Flächennormalen der ebenen Unterlage ausrichten, also die Plättchen im Mittel flach auf der Unterlage schichtweise angeordnet sind. Nach dem Aushärten werden aus der auf der Unterlage befindlichen Epoxydharzplatte Proben geeigneter Abmessungen herausgearbeitet. Diese Proben werden senkrecht und parallel zur Unterlage mikroskopisch untersucht. Unter Verwendung eines Mikroskops mit einer kalibrierten Optik und unter Berücksichtigung der hinreichenden Partikelorientierung werden mindestens 50 Partikel vermessen und aus den Messwerten ein Mittelwert gebildet. Dieser Mittelwert repräsentiert den Partikeldurchmesser der plättchenförmigen Partikel. Nach einem senkrechten Schnitt durch die Unterlage und die zu untersuchende Probe erfolgt die Bestimmung der Partikeldicken unter Verwendung des Mikroskops mit einer kalibrierten Optik, das auch zur Bestimmung des Partikeldurchmessers eingesetzt wurde. Es ist darauf zu achten, dass nur möglichst parallel zur Unterlage gelegene Partikel ausgemessen werden. Da die Partikel von dem durchsichtigen Harz allseitig umhüllt sind, bereitet es keine Schwierigkeiten, geeignet orientierte Partikel auszuwählen und die Begrenzungen der auszuwertenden Partikel sicher zuzuordnen. Es werden wiederum mindestens 50 Partikel vermessen und aus den Messwerten ein Mittelwert gebildet. Dieser Mittelwert repräsentiert die Partikeldicke der plättchenförmigen Partikel. Das Verhältnis von Partikeldurchmesser zu Partikeldicke ergibt sich rechnerisch aus den zuvor ermittelten Größen.

Mit diesem Verfahren lassen sich insbesondere feine, duktile Metall-, Legierungs- oder Verbundpulver herstellen. Unter duktilen Metall-, Legierungs- oder Verbundpulvern werden dabei solche Pulver verstanden, die bei mechanischer Beanspruchung bis zum Bruch eine plastische Dehnung bzw. Verformung erfahren, bevor eine signifikante Materialschädigung (Materialversprödung, Materialbruch) eintritt. Derartige plastische Werkstoffveränderungen sind werkstoffabhängig und liegen bei 0,1 Prozent bis zu mehreren 100 Prozent, bezogen auf die Ausgangslänge.

30

Den Grad der Duktilität, d.h. die Fähigkeit von Werkstoffen, sich unter der Wirkung einer mechanischen Spannung plastisch, d.h. bleibend zu verformen, kann man mittels mechanischer Zug- und/oder Druckprüfung bestimmen bzw. beschreiben.

Zur Bestimmung des Grades der Duktilität mittels mechanischer Zugprüfung stellt man aus dem zu bewertenden Material eine sogenannte Zugprobe her. Dabei kann es sich z.B. um eine zylindrische Probe handeln, die im mittleren Bereich der Länge eine Reduzierung des Durchmessers um ca. 30-50 % auf einer Länge von ca. 30-50 % der gesamten Probenlänge aufweist. Die Zugprobe wird in eine Spannvorrichtung einer elektro-mechanischen oder elektro-hydraulischen Zug-Prüfmaschine eingespannt. Vor der eigentlichen mechanischen Prüfung werden in der Mitte der Probe Längenmessfühler auf einer Messlänge, die ca. 10 % der Gesamprobenlänge beträgt, installiert. Diese Messfühler gestatten es, während des Anlegens einer mechanischen Zug-Spannung die Vergrößerung der Länge in der gewählten Messlänge zu verfolgen. Man erhöht die Spannung so lange, bis es zum Bruch der Probe kommt, und wertet den plastischen Anteil der Längenänderung anhand der Dehnungs-Spannungs-Aufzeichnung aus. Materialien, die in einer derartigen Anordnung eine plastische Längenänderung von mindestens 0,1 % erreichen, werden im Sinne dieser Schrift als duktil bezeichnet.

In analoger Weise ist es auch möglich, eine zylindrische Materialprobe, die ein Verhältnis des Durchmessers zur Dicke von ca. 3:1 aufweist, einer mechanischen Druckbeanspruchung in einer handelsüblichen Druckprüfmaschine zu unterwerfen. Dabei kommt es nach dem Anlegen einer hinreichenden mechanischen Druckspannung ebenfalls zu einer bleibenden Verformung der zylindrischen Probe. Nach der Druckentlastung und Entnahme der Probe stellt man eine Vergrößerung des Verhältnisses des Durchmessers zur Dicke der Probe fest. Materialien, die in einem derartigen Versuch eine plastische Änderung von mindestens 0,1 % erreichen, werden im Sinne dieser Schrift ebenfalls als duktil bezeichnet.

Vorzugsweise werden nach dem Verfahren feine duktile Legierungspulver hergestellt, die einen Duktilitätsgrad von mindestens 5 % aufweisen.

Die Zerkleinerbarkeit von an sich nicht weiter zerkleinerbaren Legierungs- oder Metallpulvern wird durch den Einsatz mechanisch, mechano-chemisch und/oder chemisch wirkender Mahlhilfsmittel, die gezielt zugegeben oder im Mahlprozess

erzeugt werden, verbessert. Ein wesentlicher Aspekt dieses Herangehens ist es, die chemische „Soll-Zusammensetzung“ des so erzeugten Pulvers in Summe nicht zu verändern oder sogar so zu beeinflussen, dass die Verarbeitungseigenschaften, wie z.B. Sinterverhalten oder Fließfähigkeit, verbessert werden.

5

Das Verfahren eignet sich zur Herstellung unterschiedlichster feiner Metall-, Legierungs- oder Verbundpulver mit einem mittleren Partikeldurchmesser D50 von höchstens 75, bevorzugt höchstens 25 µm.

10 Die hergestellten Metall-, Legierungs- oder Verbundpulver zeichnen sich üblicherweise durch einen kleinen mittleren Partikeldurchmesser D50 aus. Vorzugsweise beträgt der mittlere Partikeldurchmesser D50 höchstens 15 µm, bestimmt nach ASTM C 1070-01 (Messgerät: Microtrac® X 100). Im Sinne einer Verbesserung von Produkteigenschaften, bei denen feine Legierungspulver eher ungünstig sind (poröse
15 Strukturen, bei denen im gesinterten Zustand eine bestimmte Materialdicke besser der Oxidation/Korrosion widerstehen kann), ist es auch möglich, deutlich höhere D50-Werte (25 bis 300 µm) unter Beibehaltung der verbesserten Verarbeitungseigenschaften (Pressen, Sintern) einzustellen, als zumeist angestrebt.

20 Als Ausgangspulver können beispielsweise Pulver eingesetzt werden, die bereits die Zusammensetzung des gewünschten Metall-, Legierungs- oder Verbundpulvers aufweisen. Es ist jedoch auch möglich, im Verfahren eine Mischung mehrerer Ausgangspulver einzusetzen, die erst durch geeignete Wahl des Mischungsverhältnisses die gewünschte Zusammensetzung ergeben. Die
25 Zusammensetzung des hergestellten Metall-, Legierungs- oder Verbundpulvers kann darüber hinaus auch durch die Wahl des Mahlhilfsmittels beeinflusst werden, sofern dieses im Produkt verbleibt.

Vorzugsweise werden als Ausgangspulver Pulver mit sphärisch oder spratzig
30 geformten Partikeln und einem mittleren Partikeldurchmesser D50, bestimmt nach ASTM C 1070-01 von üblicher Weise größer 75 µm, insbesondere größer 25 µm, vorzugsweise von 30 bis 2000 µm oder von 30 bis 1000 µm oder von 75 µm bis 2000 µm oder 75µm bis 1000 µm eingesetzt.

Die benötigten Ausgangspulver können beispielsweise durch Verdüsung von Metallschmelzen und, falls erforderlich, anschließendes Sichten oder Sieben erhalten werden.

- 5 Das Ausgangspulver wird zunächst einem Deformationsschritt unterworfen. Der Deformationsschritt kann in bekannten Vorrichtungen, beispielsweise in einem Walzwerk, einer Hametag-Mühle, einer Hochenergiemühle oder einem Attritor bzw. einer Rührwerkskugelmühle durchgeführt werden. Durch geeignete Wahl der verfahrenstechnischen Parameter, insbesondere durch die Wirkung von
- 10 mechanischen Spannungen, die ausreichen, eine plastische Verformung des Werkstoffes bzw. der Pulverpartikel zu erreichen, werden die einzelnen Partikel umgeformt, so dass sie letztlich Plättchenform aufweisen, wobei die Dicke der Plättchen vorzugsweise 1 bis 20 μm beträgt. Dies kann beispielsweise durch einmalige Belastung in einer Walze oder einem Hammerwerk, durch mehrfache Beanspruchung in „kleinen“ Verformungsschritten, beispielsweise durch schlagendes Mahlen in einer Hametag-Mühle oder einem Simoloyer[®] oder durch die Kombination von schlagendem und reibendem Mahlen, beispielsweise in einem Attritor oder einer Kugelmühle, erfolgen. Die hohe Materialbelastung bei dieser Umformung führt zu Gefügeschädigungen und/oder Materialversprödungen, die in den Folgeschritten zur
- 15 Zerkleinerung des Materials genutzt werden können.
- 20

- Ebenso können bekannte schmelzmetallurgische Rascherstarrungsverfahren für die Herstellung von Bändern oder „Flakes“ genutzt werden. Diese sind dann wie die mechanisch erzeugten Plättchen für die nachfolgend beschriebene Zerkleinerungsmahlung geeignet.
- 25

- Die Vorrichtung, in der der Deformationsschritt durchgeführt wird, die Mahlmedien und die sonstigen Mahlbedingungen werden vorzugsweise so gewählt, dass die Verunreinigungen durch Abrieb und/oder Reaktionen mit Sauerstoff oder Stickstoff
- 30 möglichst gering sind und unterhalb der für die Anwendung des Produkts kritischen Größe bzw. innerhalb der für den Werkstoff zutreffenden Spezifikation liegen.

Dies ist beispielsweise durch geeignete Wahl der Mahlbehälter- und Mahlmedienwerkstoffe, und/oder den Einsatz von die Oxidation und Nitridierung behindernden Gasen und/oder die Zugabe von schützenden Lösemitteln während des Deformationsschrittes möglich.

5

In einer besonderen Ausführungsform des Verfahrens werden die plättchenförmigen Partikel in einem Rascherstarrungsschritt, z.B. durch sogenanntes „melt spinning“, direkt aus der Schmelze durch Abkühlung auf oder zwischen einer oder mehreren, vorzugsweise gekühlten Walzen erzeugt, so dass direkt Plättchen (Flakes) entstehen.

10

Die im Deformationsschritt erhaltenen plättchenförmigen Partikel werden einer Zerkleinerungsmahlung unterworfen. Dabei ändert sich zum einen das Verhältnis von Partikeldurchmesser zu Partikeldicke, wobei in der Regel Primärpartikel (zu erhalten nach Deagglomeration) mit einem Verhältnis von Partikeldurchmesser zu Partikeldicke von 1:1 bis 100:1, vorteilhaft 1:1 bis 10:1, erhalten werden. Zum anderen wird der gewünschte mittlere Partikeldurchmesser von höchstens 75, bevorzugt höchstens 25 µm eingestellt, ohne dass erneut schwer zerkleinerbare Partikelagglomerate auftreten.

15

Die Zerkleinerungsmahlung kann beispielsweise in einer Mühle, etwa einer Excenterschwingmühle, aber auch in Gutbett-Walzen, Strangpressen oder ähnlichen Vorrichtungen durchgeführt werden, die eine Materialzerrüttung aufgrund unterschiedlicher Bewegungs- und Beanspruchungsgeschwindigkeiten im Plättchen bewirken.

25

Die Zerkleinerungsmahlung wird in Gegenwart eines Mahlhilfsmittels durchgeführt. Als Mahlhilfsmittel können beispielsweise flüssige Mahlhilfsmittel, Wachse und/oder spröde Pulver verwendet werden. Dabei können die Mahlhilfsmittel mechanisch, chemisch oder mechan-ochemisch wirken. Wenn das Metallpulver spröde genug ist, erübrigen sich allfällige Zusätze an weiteren Mahlhilfsmitteln; das Metallpulver ist in diesem Fall quasi sein eigenes Mahlhilfsmittel.

30

Beispielsweise kann es sich bei dem Mahlhilfsmittel um Paraffin-Öl, Paraffin-Wachs, Metallpulver, Legierungspulver, Metall-Sulfide, Metallsalze, Salze organischer Säuren und/oder Hartstoffpulver handeln.

- 5 Spröde Pulver oder Phasen wirken als mechanische Mahlhilfsmittel und können beispielsweise in Form von Legierungs-, Element-, Hartstoff-, Karbid-, Silizid-, Oxid-, Borid-, Nitrid- oder Salz-Pulvern zum Einsatz kommen. Beispielsweise werden vorzerkleinerte Element- und/oder Legierungspulver verwendet, die zusammen mit dem eingesetzten, schwer zu zerkleinernden Ausgangspulver die
10 gewünschte Zusammensetzung des Produktpulvers ergeben.

Als spröde Pulver werden vorzugsweise solche eingesetzt, die aus binären, ternären und/oder höheren Zusammensetzungen der in der verwendeten Ausgangslegierung vorkommenden Elemente bestehen, oder aber die Ausgangslegierung selbst.

- 15 Es können auch flüssige und/oder leicht verformbare Mahlhilfsmittel, beispielsweise Wachse eingesetzt werden. Beispielsweise seien Kohlenwasserstoffe, wie Hexan, Alkohole, Amine oder wässrige Medien genannt. Dabei handelt es sich vorzugsweise um Verbindungen, die für die folgenden Schritte der Weiterverarbeitung benötigt
20 und/oder die nach der Zerkleinerungsmahlung leicht entfernt werden können.

Es ist auch möglich, spezielle organische Verbindungen einzusetzen, die aus der Pigmentherstellung bekannt sind, und dort Verwendung finden, um nicht agglomerierende Einzelplättchen in einer flüssigen Umgebung zu stabilisieren.

- 25 In einer besonderen Ausführungsform werden Mahlhilfsmittel eingesetzt, die eine gezielte chemische Reaktion mit dem Ausgangspulver zur Erreichung des Mahlfortschrittes und/oder zur Einstellung einer bestimmten chemischen Zusammensetzung des Produkts eingehen. Dabei kann es sich beispielsweise um zersetzbare
30 chemische Verbindungen handeln, von denen nur ein oder mehrere Bestandteile zur Einstellung einer gewünschten Zusammensetzung benötigt werden, wobei zumindest eine Komponente bzw. ein Bestandteil durch einen thermischen Prozess weitgehend entfernt werden kann.

Es ist auch möglich, dass das Mahlhilfsmittel nicht separat zugegeben, sondern während der Zerkleinerungsmahlung in-situ erzeugt wird. Dabei kann beispielsweise so vorgegangen werden, dass die Erzeugung des Mahlhilfsmittels durch Zugabe eines Reaktionsgases erfolgt, das unter den Bedingungen der Zerkleinerungsmahlung mit dem Ausgangspulver unter Bildung einer spröden Phase reagiert. Als Reaktionsgas wird vorzugsweise Wasserstoff eingesetzt.

Die bei der Behandlung mit dem Reaktionsgas, beispielsweise durch Bildung von Hydriden und/oder Oxiden, entstehenden spröden Phasen lassen sich in der Regel durch entsprechende Verfahrensschritte nach erfolgter Zerkleinerungsmahlung oder während der Verarbeitung des erhaltenen feinen Metall-, Legierungs- oder Verbundpulvers wieder entfernen.

Werden Mahlhilfsmittel eingesetzt, die nicht oder nur teilweise aus dem hergestellten Metall-, Legierungs- oder Verbundpulver entfernt werden, werden diese vorzugsweise so gewählt, dass die verbleibenden Bestandteile eine Eigenschaft des Werkstoffs in gewünschter Weise beeinflussen, wie beispielsweise die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, die Reduzierung der Korrosionsanfälligkeit, die Erhöhung der Härte und Verbesserung des Abrasionsverhaltens bzw. der Reib- und Gleiteigenschaften. Beispielsweise sei hier der Einsatz eines Hartstoffs genannt, der in einem Folgeschritt in seinem Anteil soweit erhöht wird, dass der Hartstoff zusammen mit der Legierungskomponente zu einem Hartmetall bzw. einem Hartstoff-Legierungs-Verbundwerkstoff weiterverarbeitet werden kann.

Nach dem Deformationsschritt und der Zerkleinerungsmahlung weisen die Primärpartikel der hergestellten Metall-, Legierungs- oder Verbundpulver einen mittleren Partikeldurchmesser D50, bestimmt nach ASTM C 1070-01 (Microtrac® X 100) von üblicherweise 25 µm auf, vorteilhaft kleiner als 75 µm, insbesondere kleiner oder gleich 25 µm.

Aufgrund der bekannten Wechselwirkungen zwischen Feinstpartikeln kann es trotz des Einsatzes von Mahlhilfsmitteln neben der gewünschten Bildung von feinen

Primärteilchen zur Bildung von gröberen Sekundärpartikeln (Agglomeraten) kommen, deren Partikeldurchmesser deutlich über dem gewünschten mittleren Partikeldurchmesser von höchstens 25 µm liegen.

5 Daher schließt sich der Zerkleinerungsmahlung vorzugsweise ein Deagglomerations-
schritt an - sofern das zu erzeugende Produkt kein (grobes) Agglomerat zulässt oder
erfordert - bei dem die Agglomerate aufgebrochen und die Primärpartikel freigesetzt
werden. Die Deagglomeration kann beispielsweise durch Aufbringung von Scher-
kräften in Form von mechanischen und/oder thermischen Spannungen und/oder
10 durch Entfernen von zuvor im Prozess zwischen Primärpartikeln eingebrachten
Trennschichten erfolgen. Die im speziellen anzuwendende Deagglomerations-
methode richtet sich nach dem Grad der Agglomeration, der vorgesehenen
Verwendung und der Oxidationsanfälligkeit der Feinstpulver sowie den zulässigen
Verunreinigungen im Fertigprodukt.

15 Die Deagglomeration kann beispielsweise durch mechanische Methoden erfolgen,
etwa durch Behandlung in einer Gas-Gegenstrahl-Mühle, Sieben, Sichten oder
Behandlung in einem Attritor, einem Knetter oder einem Rotor-Stator-Dispergator.
Möglich ist auch der Einsatz eines Spannungsfeldes, wie es bei einer
20 Ultraschallbehandlung erzeugt wird, eine thermische Behandlung, beispielsweise
Auflösen bzw. Umwandlung einer zuvor eingebrachten Trennschicht zwischen den
Primärteilchen durch Kryo- oder Hochtemperaturbehandlungen, oder eine chemische
Umwandlung eingebrachter oder gezielt erzeugter Phasen.

25 Vorzugsweise wird die Deagglomeration in Gegenwart einer oder mehrerer Flüssig-
keiten, Dispergierhilfsmittel und/oder Binder durchgeführt. Auf diese Weise kann ein
Schlicker, eine Paste, eine Knetmasse oder eine Suspension mit einem Feststoff-
gehalt zwischen 1 und 95 Gew.-% erhalten werden. Im Falle von Feststoffgehalten
zwischen 30 und 95 Gew.-% können diese durch bekannte pulvertechnologische Ver-
30 fahren, wie beispielsweise Spritzgießen, Foliengießen, Beschichten, Heißgießen,
direkt verarbeitet werden, um dann in geeigneten Schritten des Trocknens, Ent-
binderns und Sinterns zu einem Endprodukt umgesetzt zu werden.

Zur Deagglomeration besonders sauerstoffempfindlicher Pulver wird vorzugsweise eine Gas-Gegenstrahl-Mühle eingesetzt, die unter Inertgasen, wie beispielsweise Argon oder Stickstoff, betrieben wird.

- 5 Die hergestellten Metall-, Legierungs- oder Verbundpulver zeichnen sich gegenüber herkömmlichen Pulvern mit gleichem mittleren Partikeldurchmesser und gleicher chemischer Zusammensetzung, die beispielsweise durch Verdüsung hergestellt werden, durch eine Reihe von besonderen Eigenschaften aus.
- 10 Die Metallpulver der Komponente I zeigen beispielsweise ein ausgezeichnetes Sinterverhalten. Bei niedriger Sintertemperatur lassen sich meist ungefähr die gleichen Sinterdichten erreichen, wie bei durch Verdüsung hergestellten Pulvern. Bei gleicher Sintertemperatur lassen sich, ausgehend von Pulverpresslingen gleicher Pressdichte, bezogen auf den metallischen Anteil im Presskörper, höhere
- 15 Sinterdichten erreichen. Diese erhöhte Sinteraktivität zeigt sich beispielsweise auch darin, dass bis zum Erreichen des Haupt-Schwindungsmaximums des erfindungsgemäßen Pulvers die Schwindung während des Sinterprozesses höher ist, als bei herkömmlich hergestellten Pulvern und/oder dass die (normierte) Temperatur, bei der das Schwindungsmaximum auftritt, im Falle des PZD- Pulvers niedriger liegt.
- 20 Im Falle von einachsig gepressten Körpern können sich parallel und senkrecht zur Pressrichtung unterschiedliche Schwindungsverläufe ergeben. In diesem Falle bestimmt sich die Schwindungskurve rechnerisch durch Addition der Schwindungen bei der jeweiligen Temperatur. Dabei trägt die Schwindung in Pressrichtung zu einem Drittel und die Schwindung senkrecht zur Pressrichtung zu zwei Drittel zur
- 25 Schwindungskurve bei.

- Bei den Metallpulvern der Komponente I handelt es sich um Metallpulver, deren Schwindung, bestimmt mittels Dilatometer gemäß DIN 51045-1, bis zum Erreichen der Temperatur des ersten Schwindungsmaximums mindestens das 1,05-fache der
- 30 Schwindung eines mittels Verdüsen hergestellten Metall-, Legierungs- oder Verbundpulvers gleicher chemischer Zusammensetzung und gleichen mittleren Partikeldurchmessers D50 beträgt, wobei das zu untersuchende Pulver vor der

Messung der Schwindung auf eine Pressdichte von 50 % der theoretischen Dichte verdichtet wird.

Die Metallpulver der Komponente I zeichnen sich aufgrund einer besonderen Partikelmorphologie mit rauer Partikeloberfläche darüber hinaus durch vergleichsweise besseres Pressverhalten und aufgrund einer vergleichsweise breiten Partikelgrößenverteilung durch hohe Pressdichte aus. Dies äußert sich darin, dass Presslinge aus verdüstern Pulver bei sonst gleichen Herstellungsbedingungen der Presslinge eine geringere Biegebruchfestigkeit (sogenannte Grünfestigkeit) aufweisen als die Presslinge aus PZD-Pulvern gleicher chemischer Zusammensetzung und gleicher mittlerer Partikelgröße D50.

Das Sinterverhalten von Pulvern der Komponente I lässt sich zudem gezielt durch die Wahl des Mahlhilfsmittels beeinflussen. So können als Mahlhilfsmittel eine oder mehrere Legierungen verwendet werden, die aufgrund ihres niedrigen Schmelzpunktes im Vergleich zur Ausgangslegierung während des Aufheizens bereits flüssige Phasen bilden, die die Partikelumlagerung sowie die Materialdiffusion und damit das Sinterverhalten bzw. das Schwindungsverhalten verbessern und sich somit höhere Sinterdichten bei gleicher Sintertemperatur oder bei niedrigerer Sintertemperatur die gleiche Sinterdichte wie bei den Vergleichspulvern erreichen lassen. Es können auch chemisch zersetzbare Verbindungen verwendet werden, deren Zersetzungsprodukte mit dem Grundwerkstoff flüssige Phasen oder Phasen mit erhöhtem Diffusionskoeffizienten erzeugen, die die Verdichtung begünstigen.

Die Komponente II der metallischen Pulvermischung gemäß der Erfindung sind herkömmliche Legierungspulver für pulvermetallurgische Anwendungen. Dies sind Pulver, die eine im Wesentlichen sphärische oder spratzige Form der Teilchen, wie zum Beispiel in Figur 1 der DE-A-103 31 785 abgebildet, aufweisen. Die chemische Identität der Legierungspulver ist durch eine Legierung aus mindestens zwei Metallen bestimmt. Zusätzlich können auch übliche Verunreinigungen enthalten sein. Diese Pulver sind dem Fachmann bekannt und kommerziell erhältlich. Für ihre Herstellung sind zahlreiche metallurgische oder chemische Verfahren bekannt. Sollen feine Pulver hergestellt werden, beginnen die bekannten Verfahren häufig mit

- dem Aufschmelzen eines Metalls oder einer Legierung. Die mechanische Grob- und Feinzerkleinerung von Metallen oder Legierungen wird ebenfalls häufig für die Herstellung von „herkömmlichen Pulvern“ angewendet, führt allerdings zu einer nicht-sphärischen Morphologie der Pulverteilchen. Sofern sie grundsätzlich funktioniert, stellt sie eine sehr einfache und effiziente Methode der Pulvererzeugung dar. (W. Schatt, K.-P. Wieters in „Powder Metallurgy – Processing and Materials“, EPMA European Powder Metallurgy Association, 1997, 5-10). Die Morphologie der Partikel wird maßgeblich auch durch die Art der Verdüsung festgelegt.
- 10 Sofern die Zerteilung der Schmelze über eine Verdüsung erfolgt, bilden sich die Pulverpartikel direkt aus den erzeugten Schmelzetröpfchen durch Erstarrung. Je nach Art der Abkühlung (Behandlung mit Luft, Inertgas, Wasser), den verwendeten verfahrenstechnischen Parametern, etwa der Düsengeometrie, Gasgeschwindigkeit, Gastemperatur oder des Düsenwerkstoffs, sowie den werkstofflichen Parametern der
- 15 Schmelze, wie Schmelz- und Erstarrungspunkt, Erstarrungsverhalten, Viskosität, chemische Zusammensetzung und Reaktivität mit den Prozessmedien, ergeben sich eine Vielzahl von Möglichkeiten, aber auch Einschränkungen des Verfahrens (W. Schatt, K.-P. Wieters in „Powder Metallurgy – Processing and Materials“, EPMA European Powder Metallurgy Association, 1997, 10-23).
- 20 Da die Pulverherstellung mittels Verdüsung von besonderer technischer und wirtschaftlicher Bedeutung ist, haben sich verschiedene Verdüsungskonzepte etabliert. Je nach geforderten Pulvereigenschaften, wie Teilchengröße, Teilchengrößenverteilung, Teilchenmorphologie, Verunreinigungen, und Eigenschaften der zu verdüsenden
- 25 Schmelzen, wie Schmelzpunkt oder Reaktivität, sowie den tolerierbaren Kosten, werden bestimmte Verfahren ausgewählt. Dennoch ergeben sich in wirtschaftlicher und technischer Hinsicht oftmals Grenzen, ein bestimmtes Eigenschaftsprofil der Pulver (Teilchengrößenverteilungen, Verunreinigungsgehalte, Ausbeute an „Zielkorn“, Morphologie, Sinteraktivität u.a.) zu vertretbaren Kosten zu erreichen
- 30 (W. Schatt, K.-P. Wieters in „Powder Metallurgy – Processing and Materials“, EPMA European Powder Metallurgy Association, 1997, 10-23).

Die Herstellung von herkömmlichen Legierungspulvern für pulvermetallurgische Anwendungen mittels Verdüsen hat vor allem den Nachteil, dass große Mengen an Energie und Verdüsungsgas eingesetzt werden müssen, was dieses Vorgehen sehr kostspielig macht. Insbesondere die Herstellung feiner Pulver aus hochschmelzenden Legierungen mit einem Schmelzpunkt $> 1400^{\circ}\text{C}$ ist wenig wirtschaftlich, weil einerseits der hohe Schmelzpunkt einen sehr hohen Energieeintrag zur Herstellung der Schmelze bedingt, und andererseits der Gasverbrauch mit abnehmender gewünschter Partikelgröße stark ansteigt. Zudem ergeben sich oft Schwierigkeiten, wenn wenigstens ein Legierungselement eine hohe Sauerstoffaffinität besitzt. Durch den Einsatz speziell entwickelter Düsen können Kostenvorteile bei der Herstellung besonders feiner Legierungspulver erreicht werden.

Neben der Herstellung von herkömmlichen Legierungspulvern für pulvermetallurgische Anwendungen durch Verdüsung werden häufig auch andere einstufige schmelzmetallurgische Verfahren genutzt, wie das sogenannte „melt-spinning“, d.h. das Abgießen einer Schmelze auf eine gekühlte Walze, wodurch ein dünnes, in der Regel leicht zerkleinerbares Band entsteht oder die sogenannte „Tiegel-Schmelz-Extraktion“, d.h. das Eintauchen einer gekühlten, profilierten schnell drehenden Walze in eine Metallschmelze, wobei Partikel oder Fasern gewonnen werden.

Erfolgt die Abkühlung der Schmelze in einem größeren Volumen/Block, werden mechanische Verfahrensschritte der Grob-, Fein- und Feinstzerkleinerung erforderlich, um pulvermetallurgisch verarbeitbare Legierungspulver herzustellen. Eine Übersicht zur mechanischen Pulvererzeugung geben W. Schatt, K.-P. Wieters in „Powder Metallurgy – Processing and Materials“, EPMA European Powder Metallurgy Association, 1997, 5-47.

Die mechanische Zerkleinerung, insbesondere in Mühlen, als die älteste Methode der Partikelgrößeneinstellung, ist aus technischer Sicht sehr vorteilhaft, weil sie wenig aufwendig und auf eine Vielzahl von Materialien anwendbar ist. Sie stellt jedoch bestimmte Forderungen an das Aufgabegut, beispielsweise hinsichtlich Größe der Stücke und Sprödigkeit des Materials. Zudem lässt sich die Zerkleinerung nicht

beliebig fortsetzen. Vielmehr bildet sich ein Mahlgleichgewicht aus, das sich auch einstellt, wenn man den Mahlvorgang mit feineren Pulvern beginnt. Die konventionellen Mahlprozesse werden dann modifiziert, wenn die physikalischen Grenzen der Zerkleinerbarkeit für das jeweilige Mahlgut erreicht sind, und bestimmte
5 Phänomene, wie beispielsweise Versprödung bei tiefen Temperaturen oder die Wirkung von Mahlhilfsmitteln das Mahlverhalten bzw. die Zerkleinerbarkeit nicht mehr verbessern. Nach diesen vorgenannten Verfahren sind die herkömmlichen Legierungspulver für pulvermetallurgische Anwendungen erhältlich.

10 Die Komponente III der metallischen Pulvermischung gemäß der Erfindung sind herkömmliche Elementpulver für pulvermetallurgische Anwendungen. Dies sind Pulver, die eine im Wesentlichen sphärische, spratzige oder fraktale Form der Teilchen, wie zum Beispiel in Figur 1 der DE-A-103 31 785 abgebildet, aufweisen. Diese Metallpulver sind Elementpulver, das heißt, diese Pulver bestehen im
15 Wesentlichen aus einem, vorteilhaft reinen, Metall. Das Pulver kann übliche Verunreinigungen enthalten. Diese Pulver sind dem Fachmann bekannt und kommerziell erhältlich. Die Herstellung dieser Pulver kann analog zu den Legierungspulvern der Komponente II erfolgen, zusätzlich auch über die Reduktion von Oxidpulvern des Metalls, so dass die Vorgehensweise (abgesehen von der
20 Verwendung des Ausgangsmetalls) identisch ist. Für ihre Herstellung sind zahlreiche metallurgische oder chemische Verfahren bekannt. Nur beispielhaft wird als mögliches Herstellverfahren die Verdüsung genannt, welche z.B. in W. Schatt, K.-P. Wieters in „Powder Metallurgy – Processing and Materials“, EPMA European Powder Metallurgy Association, 1997, 5-10, beschrieben ist. Die Morphologie der
25 Partikel wird maßgeblich auch durch die Art der Verdüsung festgelegt.

Die Herstellung herkömmlicher Elementpulver für pulvermetallurgische Anwendungen mittels Verdüsen hat vor allem den Nachteil, dass große Mengen an Energie und Verdüsungsgas eingesetzt werden müssen, was dieses Vorgehen sehr
30 kostspielig macht. Insbesondere die Herstellung feiner Pulver aus hochschmelzenden Metallen mit einem Schmelzpunkt $> 1400^{\circ}\text{C}$ ist wenig wirtschaftlich, weil einerseits der hohe Schmelzpunkt einen sehr hohen Energieeintrag zur Herstellung der

Schmelze bedingt, und andererseits der Gasverbrauch mit abnehmender gewünschter Partikelgröße stark ansteigt.

5 Neben der Herstellung von herkömmlichen Elementpulvern für pulvermetallurgische Anwendungen durch Verdüsung werden häufig auch andere einstufige schmelzmetallurgische Verfahren genutzt, wie das sogenannte „melt-spinning“, d.h. das Abgießen einer Schmelze auf eine gekühlte Walze, wodurch ein dünnes, in der Regel leicht zerkleinerbares Band entsteht oder die sogenannte „Tiegel-Schmelz-Extraktion“, d.h. das Eintauchen einer gekühlten, profilierten schnell drehenden
10 Walze in eine Metallschmelze, wobei Partikel oder Fasern gewonnen werden.

Eine weitere wichtige Variante der Herstellung von herkömmlichen Elementpulvern für pulvermetallurgische Anwendungen ist der chemische Weg über Reduktion von Metalloxiden oder Metallsalzen (W. Schatt, K.-P. Wieters in „Powder Metallurgy – Processing and Materials“, EPMA European Powder Metallurgy Association, 1997,
15 23-30). Extrem feine Partikel, die Partikelgrößen unterhalb eines Mikrometers aufweisen, können auch durch die Kombination von Verdampfungs- und Kondensationsprozessen von Metallen sowie über Gasphasenreaktionen erzeugt werden (W. Schatt, K.-P. Wieters in „Powder Metallurgy – Processing and Materials“, EPMA
20 European Powder Metallurgy Association, 1997, 39-41). Diese Verfahren sind technisch sehr aufwendig.

Die metallische Pulvermischung gemäß der Erfindung enthält
2 Gew.-% bis 100 Gew.-% der Komponente I, welche eine Legierung ist, die 15 bis
25 76 Gew.-% Nickel, 15 bis 45 Gew.-% Chrom, 0 bis 12 Gew.-% Aluminium und 0 bis 10 Gew.-% Titan enthält;
0 Gew.-% bis 70 Gew.-% der Komponente II, eines herkömmlichen Legierungspulvers, welche eine Legierung ist, die 15 bis 76 Gew.-% Nickel, 15 bis 45 Gew.-% Chrom, 0 bis 12 Gew.-% Aluminium und 0 bis 10 Gew.-% Titan enthält;
30 20 Gew.-% bis 55 Gew.-% der Komponente III, eines herkömmlichen Elementpulvers aus Nickel.

In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung enthält die metallische Pulvermischung gemäß der Erfindung

20 Gew.-% bis 55 Gew.-% der Komponente I, welche eine Legierung ist, die 15 bis 76 Gew.-% Nickel, 15 bis 45 Gew.-% Chrom, 0 bis 12 Gew.-% Aluminium und 0 bis 10 Gew.-% Titan enthält;

20 Gew.-% bis 55 Gew.-% der Komponente II, eines herkömmlichen Legierungspulvers, welche eine Legierung ist, die 15 bis 76 Gew.-% Nickel, 15 bis 45 Gew.-% Chrom, 0 bis 12 Gew.-% Aluminium und 0 bis 10 Gew.-% Titan enthält;

25 Gew.-% bis 50 Gew.-% der Komponente III, eines herkömmlichen Elementpulvers aus Nickel.

Die Komponenten I und II können außerdem zusätzlich 5 bis 40 Gew.-% Cobalt, 4 bis 15 Gew.-% Molybdän und/oder Wolfram, 1 bis 5 Gew.-% Tantal und/oder Niob oder deren Mischungen enthalten.

Die Pulvermischung gemäß der vorliegenden Erfindung kann außerdem als Komponente IV 0 Gew.-% bis 3 Gew.-% Kohlenstoff enthalten, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 1,5 Gew.-%.

Die Legierung, welche die chemische Identität der Komponenten I und II bestimmt, kann vorteilhaft eine Legierung sein, welche folgende Legierungsbestandteile enthält:

31 bis 76 Gew.-% Nickel,
0 bis 9 Gew.-% Eisen,
15 bis 30 Gew.-% Chrom,
4 bis 15 Gew.-% Molybdän,
0 bis 1 Gew.-% Aluminium,
0 bis 1 Gew.-% Titan,
0 bis 1 Gew.-% Kohlenstoff; oder

31 bis 76 Gew.-% Nickel,
0 bis 9 Gew.-% Eisen,
15 bis 30 Gew.-% Chrom,
4 bis 10 Gew.-% Wolfram,
0 bis 1 Gew.-% Aluminium,

- 0 bis 1 Gew.-% Titan,
0 bis 1 Gew.-% Kohlenstoff; oder
- 31 bis 76 Gew.-% Nickel,
- 5 0 bis 9 Gew.-% Eisen,
15 bis 30 Gew.-% Chrom,
1 bis 5 Gew.-% Niob,
0 bis 1 Gew.-% Aluminium,
0 bis 1 Gew.-% Titan,
- 10 0 bis 1 Gew.-% Kohlenstoff.

- In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung enthält die Legierung zusätzlich 1 bis 5 Gew.-% Tantal. In einer vorteilhaften Ausführung solcher Tantallegierungen enthält die Legierung zusätzlich 10 bis 20 Gew.-% Cobalt; oder in einer weiteren
- 15 Ausgestaltung der Erfindung enthält die Legierung 5 bis 25 Gew.-% Cobalt. In einer vorteilhaften Ausführung solcher Cobaltlegierungen beträgt der Gehalt an Aluminium 2 bis 12 Gew.-% und der Gehalt an Titan 2 bis 10 Gew.-%.

- Vorteilhaft werden bei Verwendung dieser Legierungen als Komponenten I und II 20 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere 25 bis 40 Gew.-% Nickel als Komponente III der Mischung gemäß der Erfindung verwendet

- Die Legierung, welche die chemische Identität der Komponenten I und II bestimmt, kann vorteilhaft eine Legierung sein, welche folgende Legierungsbestandteile enthält:
- 25 15 bis 40 Gew.-% Nickel,
15 bis 40 Gew.-% Cobalt,
25 bis 45 Gew.-% Chrom,
0 bis 5 Gew.-% Aluminium,
0 bis 7 Gew.-% Titan; oder
- 30 25 bis 33 Gew.-% Nickel,
25 bis 33 Gew.-% Cobalt,
30 bis 37 Gew.-% Chrom,

1,5 bis 3,5 Gew.-% Aluminium,
3,5 bis 5,5 Gew.-% Titan.

Vorteilhaft werden bei Verwendung dieser Legierungen als Komponenten I und II 30 Gew.-% bis 55 Gew.-%, insbesondere 35 bis 50 Gew.-% Nickel als Komponente III der Mischung gemäß der Erfindung verwendet.

In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung hat ein geformter Gegenstand, der dadurch erhalten wird, dass eine metallische Pulvermischung gemäß der Erfindung einem pulvermetallurgischen Formgebungsverfahren unterworfen wird, eine Zusammensetzung, welche sich aus den prozentualen Anteilen der Summe der eingebrachten Komponenten I bis IV zusammensetzt. In Figur 1 ist das Gefüge eines typischen Werkstoffs im Mikroschliff dargestellt, welcher aus der metallischen Pulvermischung gemäß der Erfindung hergestellt wurde. Charakteristisch sind die kreisrunden bis ovalen Poren (im Bild schwarz), die gleichmäßig im Volumen verteilt sind. Die Größe der Poren beträgt typischerweise zwischen 1 µm bis 10 µm, vorteilhaft 1 µm bis 5 µm.

In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung besteht der geformte Gegenstand, die Komponente I und/oder die Komponente II im Wesentlichen aus einer Legierung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ni₁₇Co₂₀Cr_{1,5}Al_{2,5}Ti, Ni₁₇Mo₁₅Cr₆Fe₅W₁Co, Ni₂₀Cr₁₆Co_{2,5}Ti_{1,5}Al, Ni_{2,5}Fe_{21,5}Cr₉Mo_{3,6}Nb_{0,2}Al_{0,2}Ti, Ni₁₇Co₁₅Cr_{5,3}Mo_{4,2}Al_{3,3}Ti_{0,1}C, Ni_{8,5}Co₁₆Cr_{1,7}Mo_{2,6}W_{0,9}Nb_{3,4}Al_{3,4}Ti_{1,7}Ta_{0,1}Zr_{0,1}C und Ni₅₃Cr₂₀Co₁₈Ti_{2,5}Al_{1,5}Fe_{1,5}.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung weist die Pulvermischung gemäß der Erfindung Zusätze auf, die weitgehend oder vollständig aus dem Produkt entfernt werden und so als Template fungieren. Dabei kann es sich um Kohlenwasserstoffe, oder Kunststoffe handeln. Geeignete Kohlenwasserstoffe sind langkettige Kohlenwasserstoffe wie niedermolekulare, wachsartige Polyolefine, wie niedermolekulares Polyethylen oder Polypropylen, aber auch gesättigte, ganz oder

teilweise ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit 10 bis 50 Kohlenstoffatomen oder mit 20 bis 40 Kohlenstoffatomen, Wachse und Paraffine. Geeignete Kunststoffe sind insbesondere solche mit einer niedrigen Ceiling-Temperatur, insbesondere mit einer Ceiling-Temperatur von kleiner als 400°C oder niedriger als 300°C oder niedriger als 200°C. Oberhalb der Ceiling-Temperatur sind Kunststoffe thermodynamisch nicht stabil und neigen zum Zerfallen in Monomere (Depolymerisation). Geeignete Kunststoffe sind beispielsweise Polyurethane, Polyacetale, Polyacrylate und – methacrylate oder Polystyrol. In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung wird der Kunststoff in Form vorzugsweise geschäumter Partikel eingesetzt, wie beispielsweise geschäumte Polystyrol-Kügelchen, wie sie als Vorstoff oder Zwischenstufe bei der Herstellung von Verpackungs- oder thermischen Isolationsmaterialien zum Einsatz kommen. Ebenfalls können zur Sublimation neigende anorganische Verbindungen als Platzhalter fungieren, wie beispielsweise einige Oxide der Refraktärmetalle, insbesondere Oxide des Rheniums und Molybdäns, wie auch teilweise oder vollständig zersetzbare Verbindungen, wie Hydride (Ti-Hydrid, Mg-Hydrid, Ta-Hydrid), organische (Metall-Stearate) oder anorganische Salze

Durch Zugabe dieser Zusätze, die weitgehend oder vollständig aus dem Produkt entfernt werden und so als Template fungieren, lassen sich weitgehend dichte Bauteile (90 bis 100 % der theoretischen Dichte), gering poröse (70 bis 90 % der theoretischen Dichte) und hoch poröse (5 bis 70 % der theoretischen Dichte) Bauteile herstellen, indem eine metallische Pulvermischung gemäß der Erfindung, die einen solchen funktionellen Zusatz als Platzhalter enthält, einem pulvermetallurgischen Formgebungsverfahren unterworfen wird.

Die Menge der Zusätze, die weitgehend oder vollständig aus dem Produkt entfernt werden und so als Template fungieren hängt von Art und Umfang des beabsichtigten zu erzielenden Effektes ab, mit denen der Fachmann im Prinzip vertraut ist, so dass durch eine geringe Anzahl an Versuchen die optimalen Mischungen eingestellt werden können. Bei der Verwendung dieser Verbindungen müssen diese als Platzhalter/Template verwendeten Verbindungen in einer für ihren Zweck geeigneten Struktur in der metallischen Pulvermischung vorliegen, also in Form von Partikeln, als Granulat, Pulver, sphärische Partikel oder dergleichen und mit einer hinreichenden Größe, um einen Templateffekt zu erzielen.

Im Allgemeinen werden die Zusätze, die weitgehend oder vollständig aus dem Produkt entfernt werden und so als Template fungieren, in Verhältnissen von Metallpulver (Summe der Komponenten I, II und III) zu Zusätzen, von 1:100 bis 100:1 oder von 1:10 bis 10:1 oder von 1:2 bis 2:1 oder von 1:1 eingesetzt.

5

Es können auch Additive zugesetzt werden, welche die Eigenschaften des aus der Pulvermischung gemäß der Erfindung erhaltenen Sinterkörpers verändern. Dies sind beispielsweise Hartstoffe, Oxide, wie insbesondere Aluminiumoxid, Zirkonoxid oder Yttriumoxid oder Carbide, wie Wolframcarbid, Bornitrid oder Titanitrid, welche
10 vorteilhaft in Mengen von 100:1 bis 1:100 oder von 1:1 bis 1:10 oder von 1:2 bis 1:7 oder von 1:3 bis 1:6,3 (Verhältnis Summe der Komponenten I, II und III : Hartstoff) eingesetzt werden.

In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung ist die metallische Pulvermischung eine Mischung der Summe der Komponenten I, II und/oder Komponente III zum
15 Hartstoff unter der Maßgabe, dass das Verhältnis bei 100:1 bis 1:100 oder von 3:1 bis 1:100 oder von 1:1 bis 1:10 oder von 1:2 bis 1:7 oder von 1:3 bis 1:6,3 liegt.

In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung ist die metallische Pulvermischung eine solche Mischung unter der Maßgabe, dass das Verhältnis bei 100:1 bis 1:100 oder von 1:1 bis 1:10 oder von 1:2 bis 1:7 oder von 1:3 bis 1:6,3 liegt.

20 In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung ist die metallische Pulvermischung eine solche Mischung unter der Maßgabe, dass bei Anwesenheit von Wolframcarbid als Hartstoff das Verhältnis bei 100:1 bis 1:100 oder von 1:1 bis 1:10 oder von 1:2 bis 1:7 oder von 1:3 bis 1:6,3 liegt.

Als weitere Zusatzstoffe können solche vorhanden sein, welche die
25 Verarbeitungseigenschaften wie das Pressverhalten, Festigkeit der Agglomerate, Grünfestigkeit oder Redispergierbarkeit der Pulvermischung gemäß der Erfindung verbessern. Dabei kann es sich um Wachse, wie Polyethylenwachse oder oxidierte Polyethylenwachse, Esterwachse wie Montansäureester, Ölsäureester, Ester der Linolsäure oder Linolensäure oder Mischungen hieraus, Paraffine, Kunststoffe,
30 Harze, wie beispielsweise Kolophonium, Salze langkettiger organischer Säuren, wie Metallsalze der Montansäure, Ölsäure, Linolsäure oder Linolensäure, Metall-Stearate und Metall-Palmitate, zum Beispiel Zinkstearat, insbesondere der Alkali- und Erdalkalimetalle, beispielsweise Magnesiumstearat, Natriumpalmitat,

Calciumstearat, oder Gleitmittel handeln. Dabei handelt es sich um Stoffe, die in der Pulververarbeitung (Pressen, MIM, Folien gießen, Schlickerguss) üblich und dem Fachmann bekannt sind. Die Verdichtung des zu untersuchenden Pulvers kann dabei unter Zusatz üblicher pressunterstützender Mittel, wie beispielsweise Paraffinwachs oder anderen Wachsen oder Salzen organischer Säuren, z.B. Zinkstearat, erfolgen.

Beispielhaft können außerdem reduzier- und/oder zersetzbare Verbindungen, wie Hydride, Oxide, Sulfide, Salze, Zucker genannt werden, die in einem nachfolgenden Verarbeitungsschritt und/oder der pulvermetallurgischen Verarbeitung des Produktpulvers zumindest partiell aus dem Mahlgut entfernt werden und mit dem verbleibenden Rest die Pulverzusammensetzung in der gewünschten Weise chemisch ergänzen.

Als weitere Zusatzstoffe, welche die Verarbeitungseigenschaften wie das Pressverhalten, Festigkeit der Agglomerate, Grünfestigkeit oder Redispergierbarkeit der Pulvermischung gemäß der Erfindung verbessern, kann es sich auch um Kohlenwasserstoffe oder Kunststoffe handeln. Geeignete Kohlenwasserstoffe sind langkettige Kohlenwasserstoffe, wie niedermolekulare, wachsartige Polyolefine, niedermolekulares Polyethylen oder Polypropylen, aber auch gesättigte, ganz oder teilweise ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit 10 bis 50 Kohlenstoffatomen oder mit 20 bis 40 Kohlenstoffatomen, Wachse und Paraffine. Geeignete Kunststoffe sind insbesondere solche mit einer niedrigen Ceiling-Temperatur, insbesondere mit einer Ceiling-Temperatur von kleiner als 400°C, oder niedriger als 300°C oder niedriger als 200°C. Oberhalb der Ceiling-Temperatur sind Kunststoffe thermodynamisch nicht stabil und neigen zum Zerfallen in Monomere (Depolymerisation). Geeignete Kunststoffe sind beispielsweise Polyurethane, Polyacetal, Polyacrylate und Polymethacrylate oder Polystyrol. Diese Kohlenwasserstoffe oder Kunststoffe sind insbesondere geeignet, um die Grünfestigkeit von Formkörpern zu verbessern, welche aus den Pulvermischungen gemäß der Erfindung erhalten werden.

Geeignete Zusatzstoffe sind weiter beschrieben in W. Schatt, K.-P. Wieters in „Powder Metallurgy – Processing and Materials“, EPMA European Powder Metallurgy Association, 1997, 49-51, worauf Bezug genommen wird.

Die folgenden Beispiele dienen der näheren Erläuterung der Erfindung, wobei die Beispiele das Verständnis der Erfindung erleichtern sollen und nicht als Einschränkung desselben zu verstehen sind.

Beispiele

5

Die in den Beispielen angegebenen mittleren Partikeldurchmesser D50 wurden mittels eines Microtrac® X 100 der Firma Honeywell / US gemäß ASTM C 1070-01 bestimmt.

10 Beispiel 1: Pulvermetallurgische Nickellegierung „IN 625“

Durch Inertgas- bzw. Wasserverdüsen einer Metallschmelze der Zusammensetzung: Ni: 38 %, Fe: 3,2 %, Cr: 27,9 %, Mo: 11,7 %, Nb: 4,7 % Al: 0,3 % Ti: 0,3 % und C: 0,1 % (Tabelle 1) wird ein Pulver mit einem D50 von 35 µm erzeugt.

Durch Absieben gewinnt man 2 Fraktionen. Fraktion 1: - 106 µm / + 35 µm bzw.

15 Fraktion 2: 0 – 35 µm.

Fraktion 1 wird, wie in der DE-A-103 31 785 beschrieben, zu einem feinen Pulver verarbeitet. Das Pulver besitzt eine D50: 20 µm. Das so erzeugte Pulver entspricht der Komponente I in der vorstehenden Beschreibung. Hiervon wurden 663 g der zu erzeugenden Mischung zugeführt.

20 Es wurden 337 g eines feinen Nickelpulvers IN 210 der Fa. INCO der Mischung zugesetzt mit einem D50-Wert von 4 µm. Dies entspricht der Komponente III.

Zur Verbesserung des Pressverhaltens wurden dem Pulver 13 g Paraffin (< 200 µm) beigegeben und durch 10-minütiges Mischen portionsweise in einer Planetenkugelmühle mit 250 ml Inhalt bei einer Drehzahl von 120 U/min (50 % Kugelfüllung, 10 mm Stahlkugeln) gemischt.

25

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

Zum Vergleich wurden in analoger Weise 2 Probentypen hergestellt, die nur die Komponenten II (663 g) und Komponente III (337 g) enthielten. Im ersten Fall (WV) wurde wasserverdüstes Pulver (WV) und im zweiten Fall gasverdüstes Pulver (GV) gleicher Zusammensetzung verarbeitet. Die Teilchengrößen der Komponente II lagen bei D50: ca. 20 µm. Als Komponente III wurde das gleiche Ni-Pulver (IN 210) wie oben verwendet.

30

Weiterhin wurde ein legiertes wasserverdüstes Pulver KL-WV der Zusammensetzung: Ni: 63 %, Fe: 2,5 %, Cr: 21,5 %, Mo: 9 %, Nb: 3,6 % Al: 0,2 % Ti: 0,2 % und C: 0,1 % mit einem D50 von ca. 20 µm zu gepressten Formkörpern verarbeitet. Die Zusammensetzung der aus den Pulvermischungen erhaltenen Formkörper war somit gleich.

Danach erfolgte die Herstellung von Prüfkörpern nach DIN/ISO 3995 „Grünfestigkeitsprobe“ durch einachsiges Pressen gemäß DIN/ISO 3995 auf einer hydraulischen Presse bei einem Druck von 600 MPa. Diese wurden auf ihre Gründichte und Grünfestigkeit untersucht. Die Gründichte der Formkörper wurde aus dem Volumen (30mm x 12 mm x 12 mm) und der Masse (Wägung mit Mikrowaage, Auflösung 0,1 mg) der Probe bestimmt. Die Gründichte ergibt sich aus dem Verhältnis von Masse und Volumen. Die Dichte der gesinterten Proben bestimmt man ebenso, jedoch werden die Proben vor der Längenmessung allseitig planparallel geschliffen. Die Grünfestigkeit wird gemäß DIN/ISO 3995 durch 3-Punkt-Biegeversuche bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Die Formkörper werden danach in einem Rohofen in einem Zug unter Wasserstoff entbindert (Aufheizen bis 600°C mit 2 K/min) und unmittelbar danach gesintert (Aufheizen mit 10 K/min bis 1250°C, 1285°C bzw. 1300 °C).

Die Sintertemperatur wurde für eine Stunde gehalten. Die Proben wurden danach mit einer mittleren Abkühlgeschwindigkeit von 5 K/min bis Erreichen der Raumtemperatur abgekühlt.

Die entstandenen Proben wurden hinsichtlich: Sinterdichte und Biegefestigkeitseigenschaften untersucht (Tabelle 3 - 4).

Aus den Ergebnissen folgt, dass Beispiel 1 (gemäß der Erfindung,) Vorteile hinsichtlich Grünfestigkeit, Dehngrenze und Bruchfestigkeit aufweist. Nachteile ergeben sich bei der Gründichte. Die Sinterdichte erreicht bereits bei 1250°C 95 % der theoretischen Dichte. Besonders relevant ist die hohe Grünfestigkeit, die überhaupt erst eine pulvermetallurgische Verarbeitung ermöglicht.

Tabelle 1

Elemente	Ni	Fe	Cr	Mo	Nb	Al	Ti	C	Anteil an Mischung	
Soll der Endlegierung in Gew.- %	62,95	2,5	21,5	9,0	3,6	0,2	0,2	0,05	Gramm	Gew.- %
IST der Masterlegierung / IN 625	38	3,2	27,9	11,7	4,7	0,3	0,3	0,1	86,1	66,3
Ni ...Zugabe	43,7								43,70	33,7
Summe Elemente	81,7	3,2	27,9	11,7	4,7	0,3	0,3	0,1	<u>129,78</u>	<u>100,0</u>
Zusammen- setzung der Mischung Gew.- %	62,9	2,5	21,5	9,0	3,6	0,2	0,2	0,1		

5

Tabelle 2

	GD	GF
Bez.	% TD	MPa
KL-WV	75	4
WV	75	7
GV	72	8
SA	65	10

Tabelle 3

	SD	SD	SD
Bez.	1250°C	1285°C	1300°C
KL-WV		98	98
WV	95	95	geschmolz.
GV	93	98	geschmolz.
SA	95	97	abgerundet

Tabelle 4

DG in MPa (bei T.)				BF in MPa (bei T.)			dFmax mm (bei T.)		
Bez.	1250°C	1285°C	1300°C	1250°C	1285°C	1300°C	1250°C	1285°C	1300°C
KL-WV			560			1295			4,8
WV	695	605		1180	1150		1,1	1,6	
GV	660	575		1320	1390		2	3,7	
SA	930	870		1400	1530		0,8	1,4	

Legende:

- GD Gründichte des Presskörpers
 GF Grünfestigkeit des Presskörpers
 DG Dehngrenzes (3-P-Biegeversuch)
 BF Bruchfestigkeit (3-P-Biegeversuch)
 dFmax Dehnung bei maximaler Kraft

Patentansprüche

1. Metallische Pulvermischungen enthaltend
2 Gew.-% bis 100 Gew.-% der Komponente I, welche eine Legierung ist, die 15 bis
5 76 Gew.-% Nickel, 15 bis 45 Gew.-% Chrom, 0 bis 12 Gew.-% Aluminium und 0 bis
10 Gew.-% Titan enthält;
0 Gew.-% bis 70 Gew.-% der Komponente II, eines herkömmlichen
Legierungspulvers, welche eine Legierung ist, die 15 bis 76 Gew.-% Nickel, 15 bis
45 Gew.-% Chrom, 0 bis 12 Gew.-% Aluminium und 0 bis 10 Gew.-% Titan enthält;
10 20 Gew.-% bis 55 Gew.-% der Komponente III, eines herkömmlichen
Elementpulvers aus Nickel, wobei die Komponente I, ein Legierungspulver mit
einem mittleren Partikeldurchmesser D50 von höchstens 75, bevorzugt höchstens 25
µm, bestimmt mittels des Partikelmessgeräts Microtrac® X100 gemäß ASTM C
1070-01, erhältlich nach einem Verfahren, wobei die Partikel eines Ausgangspulvers
15 mit größerem oder kleinerem mittleren Partikeldurchmesser in einem
Deformationsschritt zu plättchenförmigen Partikeln verarbeitet werden, deren
Verhältnis von Partikeldurchmesser zu Partikeldicke zwischen 10 : 1 und 10000 : 1
beträgt und diese plättchenförmigen Partikel in einem weiteren Verfahrensschritt
einer Zerkleinerungsmahlung in Gegenwart eines Mahlhilfsmittels unterworfen
20 werden, ist die Komponente II ein herkömmliches Legierungspulver für
pulvermetallurgische Anwendungen ist und die Komponente III ein herkömmliches
Nickelpulver ist.
2. Metallische Pulvermischungen enthaltend 2 Gew.-% bis 100 Gew.-% der
25 Komponente I, welche eine Legierung ist, die 15 bis 76 Gew.-% Nickel, 15 bis 45
Gew.-% Chrom, 0 bis 12 Gew.-% Aluminium und 0 bis 10 Gew.-% Titan enthält;
0 Gew.-% bis 70 Gew.-% der Komponente II, eines herkömmlichen
Legierungspulvers, welche eine Legierung ist, die 15 bis 76 Gew.-% Nickel, 15 bis
45 Gew.-% Chrom, 0 bis 12 Gew.-% Aluminium und 0 bis 10 Gew.-% Titan enthält;
30 20 Gew.-% bis 55 Gew.-% der Komponente III, eines herkömmlichen
Elementpulvers aus Nickel, wobei die Komponente I ein Legierungspulver ist, dessen
Schwindung, bestimmt mittels Dilatometer gemäß DIN 51045-1, bis zum Erreichen
der Temperatur des ersten Schwindungsmaximums mindestens das 1,05-fache der

Schwindung eines mittels Verdüsen hergestellten Legierungspulvers gleicher chemischer Zusammensetzung und gleichen mittleren Partikeldurchmessers D50 beträgt, wobei das zu untersuchende Pulver vor der Messung der Schwindung auf eine Pressdichte von 50 % der theoretischen Dichte verdichtet wird.

5

3. Metallische Pulvermischung nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Komponente I in einer Menge von 20 bis 55 Gew.-%, die Komponente II in einer Menge von 20 bis 55 Gew.-% und die Komponente III in einer Menge von 25 bis 50 Gew.-% enthalten ist.

10

4. Metallische Pulvermischung nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, wobei die Komponenten I und II zusätzlich 5 bis 40 Gew.-% Cobalt, 4 bis 15 Gew.-% Molybdän und/oder Wolfram, 1 bis 5 Gew.-% Tantal und/oder Niob oder deren Mischungen enthalten.

15

5. Metallische Pulvermischung nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, wobei die Legierung, welche die chemische Identität der Komponenten I und II bestimmt, eine Legierung ist, welche die Legierungsbestandteile

31 bis 76 Gew.-% Nickel,

20

0 bis 9 Gew.-% Eisen,

15 bis 30 Gew.-% Chrom,

4 bis 15 Gew.-% Molybdän,

0 bis 1 Gew.-% Aluminium,

0 bis 1 Gew.-% Titan,

25

0 bis 1 Gew.-% Kohlenstoff; oder

31 bis 76 Gew.-% Nickel,

0 bis 9 Gew.-% Eisen,

15 bis 30 Gew.-% Chrom,

30

4 bis 10 Gew.-% Wolfram,

0 bis 1 Gew.-% Aluminium,

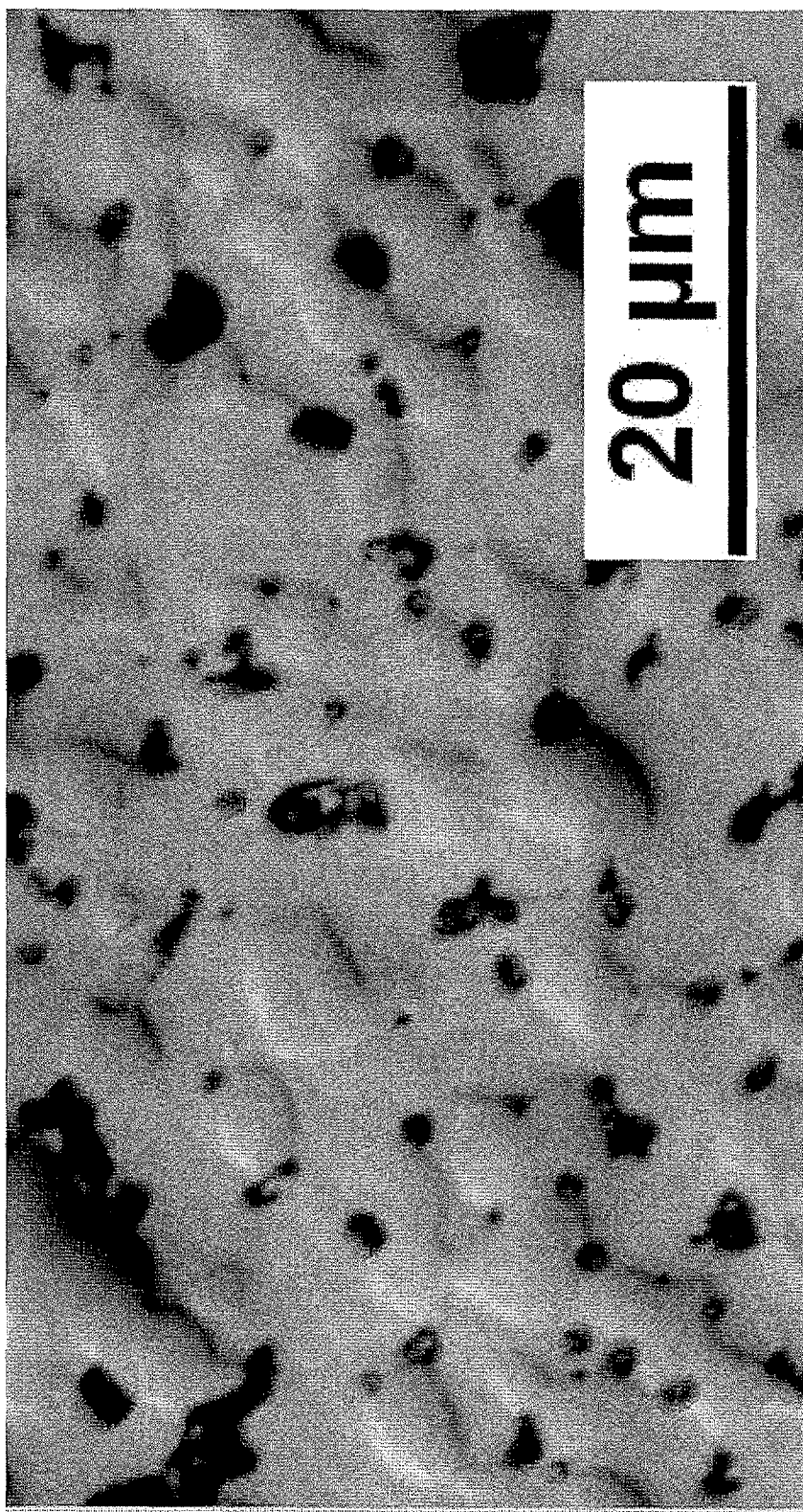
0 bis 1 Gew.-% Titan,

0 bis 1 Gew.-% Kohlenstoff; oder

- 31 bis 76 Gew.-% Nickel,
 0 bis 9 Gew.-% Eisen,
 15 bis 30 Gew.-% Chrom,
 5 1 bis 5 Gew.-% Niob,
 0 bis 1 Gew.-% Aluminium,
 0 bis 1 Gew.-% Titan,
 0 bis 1 Gew.-% Kohlenstoff
 enthält.
- 10
6. Metallische Pulvermischung nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, wobei die Legierung, welche die chemische Identität der Komponenten I und II bestimmt, eine Legierung ist, welche die Legierungsbestandteile
 15 bis 40 Gew.-% Nickel,
 15 15 bis 40 Gew.-% Cobalt,
 25 bis 45 Gew.-% Chrom,
 0 bis 5 Gew.-% Aluminium,
 0 bis 7 Gew.-% Titan
 enthält.
- 20
7. Metallische Pulvermischung nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Komponenten I, II und III gemeinsam einer Zusammensetzung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ni₁₇Co₂₀Cr_{1,5}Al_{2,5}Ti, Ni₁₇Mo₁₅Cr₆Fe₅W₁Co, Ni₂₀Cr₁₆Co_{2,5}Ti_{1,5}Al
 25 Ni_{2,5}Fe_{21,5}Cr₉Mo_{3,6}Nb_{0,2}Al_{0,2}Ti, Ni₁₇Co₁₅Cr_{5,3}Mo_{4,2}Al_{3,3}Ti_{0,1}C, Ni_{8,5}Co₁₆Cr_{1,7}Mo_{2,6}W_{0,9}Nb_{3,4}Al_{3,4}Ti_{1,7}Ta_{0,1}Zr_{0,1}C und Ni₅₃Cr₂₀Co₁₈Ti_{2,5}Al_{1,5}Fe_{1,5} entsprechen.
- 30
8. Metallische Pulvermischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, enthaltend übliche Verarbeitungshilfsmittel oder Presshilfsmittel

9. Metallische Pulvermischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, wobei ein Hartstoff, ein Kunststoff, ein Kohlenwasserstoff, ein Wachs, Salze langkettiger organischer Säuren oder Gleitmittel enthalten ist.
- 5 10. Metallische Pulvermischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, wobei langkettige Kohlenwasserstoffe, Wachse, Paraffine, Kunststoffe, vollständig zersetzbare Hydride, Refraktärmetalloxide, organische und/oder anorganische Salze enthalten sind.
- 10 11. Metallische Pulvermischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, wobei niedermolekulares Polyethylen oder Polypropylen, Polyurethane, Polyacetal, Polyacrylate, Polystyrol, Rheniumoxid, Molybdänoxid, Titanhydrid, Magnesiumhydrid, Tantalhydrid enthalten sind.
- 15 12. Verfahren zur Herstellung eines geformten Gegenstandes, wobei eine metallische Pulvermischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 einem pulvermetallurgischen Formgebungsverfahren unterworfen wird.
- 20 13. Verfahren nach Anspruch 11, wobei das pulvermetallurgische Formgebungsverfahren ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Pressen, Sintern, Schlickerguss, Foliengießen, Nasspulverspritzen, Pulverwalzen (sowohl Kalt-, Heiß- oder Wärmepulverwalzen), Heißpressen und Heißes Isostatisches Pressen (Hot Isostatic Pressing, kurz HIP), Sinter-HIP, Sintern von Pulverschüttungen, Kaltes Isostatisches Pressen (CIP), insbesondere mit
25 Grünbearbeitung, Thermisches Spritzen und Auftragsschweißen.
14. Ein geformter Gegenstand, erhältlich nach einem Verfahren gemäß Anspruch 11 oder 12.
- 30 15. Ein geformter Gegenstand, erhalten aus einer Pulvermischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10.

16. Ein geformter Gegenstand erhältlich aus einer Pulvermischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, welcher eine Zusammensetzung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $\text{Ni}_{17}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{1,5}\text{Al}_{2,5}\text{Ti}$, $\text{Ni}_{17}\text{Mo}_{15}\text{Cr}_6\text{Fe}_5\text{W}_1\text{Co}$, $\text{Ni}_{20}\text{Cr}_{16}\text{Co}_{2,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Al}$
- 5 $\text{Ni}_{2,5}\text{Fe}_{21,5}\text{Cr}_9\text{Mo}_3,6\text{Nb}_{0,2}\text{Al}_{10,2}\text{Ti}$, $\text{Ni}_{17}\text{Co}_{15}\text{Cr}_5,3\text{Mo}_4,2\text{Al}_3,3\text{Ti}_{0,1}\text{C}$, $\text{Ni}_{8,5}\text{Co}_{16}\text{Cr}_{1,7}\text{Mo}_{2,6}\text{W}_{0,9}\text{Nb}_{3,4}\text{Al}_3,4\text{Ti}_{1,7}\text{Ta}_{0,1}\text{Zr}_{0,1}\text{C}$ und $\text{Ni}_{53}\text{Cr}_{20}\text{Co}_{18}\text{Ti}_{2,5}\text{Al}_{1,5}\text{Fe}_{1,5}$ aufweist.



Figur 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/056956

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. B22F1/00 C22C1/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B22F C22C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2005/007327 A2 (STARCK H C GMBH [DE]) 27 January 2005 (2005-01-27) cited in the application	1-13
X	the whole document	14-16
A,P	WO 2006/072586 A (STARCK H C GMBH [DE]; SCHOLL ROLAND [DE]; ZIMMERMANN STEFAN [DE]) 13 July 2006 (2006-07-13)	1



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 Oktober 2007

Date of mailing of the international search report

24/10/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

ALVAZZI DELFRATE, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/056956

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005007327 A2	27-01-2005	AU 2004257411 A1	27-01-2005
		BR PI0412509 A	05-09-2006
		CA 2531683 A1	27-01-2005
		CN 1863628 A	15-11-2006
		DE 10331785 A1	03-03-2005
		EP 1646465 A2	19-04-2006
		KR 20060026961 A	24-03-2006
		MX PA06000361 A	30-03-2006
		US 2007199410 A1	30-08-2007
WO 2006072586 A	13-07-2006	DE 102005001198 A1	20-07-2006
		EP 1838479 A2	03-10-2007

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/056956

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. B22F1/00 C22C1/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

B22F C22C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2005/007327 A2 (STARCK H C GMBH [DE]) 27. Januar 2005 (2005-01-27) in der Anmeldung erwähnt	1-13
X	das ganze Dokument	14-16
A,P	WO 2006/072586 A (STARCK H C GMBH [DE]; SCHOLL ROLAND [DE]; ZIMMERMANN STEFAN [DE]) 13. Juli 2006 (2006-07-13)	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. Oktober 2007

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

24/10/2007

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

ALVAZZI DELFRATE, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/056956

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2005007327 A2	27-01-2005	AU 2004257411 A1	27-01-2005
		BR PI0412509 A	05-09-2006
		CA 2531683 A1	27-01-2005
		CN 1863628 A	15-11-2006
		DE 10331785 A1	03-03-2005
		EP 1646465 A2	19-04-2006
		KR 20060026961 A	24-03-2006
		MX PA06000361 A	30-03-2006
		US 2007199410 A1	30-08-2007
WO 2006072586 A	13-07-2006	DE 102005001198 A1	20-07-2006
		EP 1838479 A2	03-10-2007