

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 79104211.2

51 Int. Cl.³: B 22 F 9/26, C 22 C 1/10

22 Anmeldetag: 30.10.79

30 Priorität: 14.12.78 DE 2853931

71 Anmelder: DORNIER SYSTEM GmbH, Postfach 1360,
D-7990 Friedrichshafen (DE)

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 25.06.80
Patentblatt 80/13

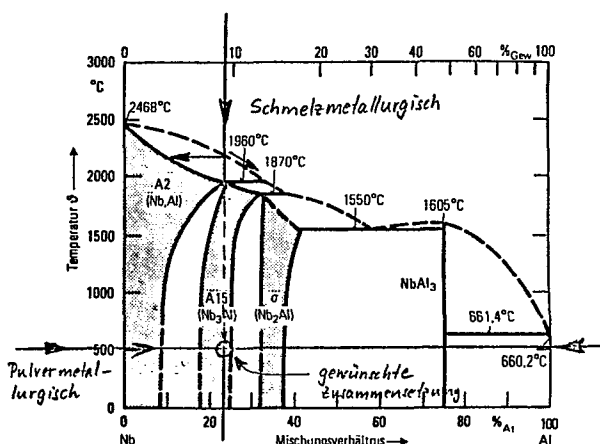
72 Erfinder: Schmidberger, Rainer, Dipl.-Phys. Dr., Im
Bild 6, D-7775 Bermatingen (DE)
Erfinder: Ludwig, Wolfgang, Dipl.-Phys. Dr., St.
Jodokusweg 23, D-7759 Immenstaad (DE)
Erfinder: Wagner, Wolfgang, Am Waldrand 7,
D-4407 Emsdetten (DE)

84 Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH FR GB NL SE

74 Vertreter: Landsmann, Ralf, Dipl.-Ing., Kleeweg 3,
D-7990 Friedrichshafen 2 (DE)

54 Verfahren zur Herstellung metallischer Pulver.

57 Herstellung von Pulvern aus Metallen, Metall-Legierungen, aus Mischungen von metallischen Phasen oder Verbindungen von Metallen mit Nichtmetallen, wobei eine gemeinsame flüssige Lösung der gewünschten Bestandteile in einem organischen oder anorganischen Lösungsmittel bei Temperaturen oberhalb von 300°C unter Sauerstoffabschluß und unter Zuführung von Wasserstoff oder anderen reduzierenden Gasen einer Wärmebehandlung unterzogen wird.



DORNIER SYSTEM GMBH
7990 Friedrichshafen

Verfahren zur Herstellung metallischer Pulver

Die Herstellung metallischer Pulver kann in zwei Teilschritte zerlegt werden, die bei bisher technisch üblichen Herstellungsverfahren auch voneinander getrennt durchgeführt
5 führt werden.

1. Legierungsbildung

2. Überführen der Legierung in Pulverform

Die Herstellung von Metallegierungen erfolgt üblicherweise schmelzmetallurgisch, d.h. es werden Schmelzen der beteiligten Metalle hergestellt und im gewünschten Verhältnis
10 gemischt oder es werden die einen Legierungspartner in der Schmelze der anderen aufgeschmolzen.

Wenn vollständige Mischbarkeit der schmelzflüssigen Phasen vorliegt, ist mit diesem Verfahren eine homogene Schmelze
15 erzielbar, da die Durchmischung in der flüssigen Phase sehr effektiv ist.

Beim Erstarren einer Legierungsschmelze erfolgt normalerweise eine Konzentrationsveränderung der Legierungsbestandteile in der festen Phase gegenüber der flüssigen Phase.

Je nach Gestalt des Phasendiagramms kann dadurch die Herstellung bestimmter Legierungszusammensetzungen auf schmelzmetallurgischem Wege unmöglich sein. Darauf wird später anhand von Beispielen aus dem Bereich der intermetallischen
5 Verbindungen eingegangen.

Die schmelzmetallurgische Herstellung von Legierungen ist auch dann stark erschwert, wenn die Dampfdrucke der Legierungspartner bei einer bestimmten Temperatur sehr unterschiedlich sind, da dann unter Umständen die Verdampfung
10 des einen Legierungspartners bereits bei Temperaturen erfolgt, bei denen ein anderer Legierungspartner noch nicht schmelzflüssig ist. Die schmelzmetallurgische Legierungsherstellung muss in diesem Fall unter Druck durchgeführt werden, um die Verdampfung zu verhindern. Bei grossen Unter-
15 schieden in den Schmelztemperaturen der Legierungspartner ist dieses Verfahren aus technischen Gründen nicht durchführbar.

In solchen Fällen, und auch in Fällen unvollständiger Mischbarkeit in der flüssigen und festen Phase, wird üblicherweise die Legierung pulvermetallurgisch hergestellt.
20 Zu diesem Zweck werden möglichst feine Pulver der Legierungspartner gemischt, durch Pressen verdichtet und einer Wärmebehandlung bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunkts unterzogen. Die Legierungsbildung erfolgt dabei durch Inter-
25 diffusion der einzelnen Legierungsbestandteile. Die Herstellung homogener Legierungen mit diesem Verfahren ist dann erschwert, wenn die Diffusionsgeschwindigkeit der Legierungspartner sehr klein ist. Darüberhinaus ist die Herstellung bestimmter, reiner Legierungsphasen z.B. bei intermetalli-
30 schen Verbindungen dann nicht möglich, wenn sich andere stabile intermetallische Phasen bilden können, die zu abschließenden Schichten führen und somit die Weiterlegierung bis zur gewünschten Phase verhindern.

Die Problematik, derartige intermetallische Verbindungen in reiner Form mit konventionellen Verfahren herzustellen, wird anhand der Figur erläutert.

Die Figur zeigt das Phasen-diagramm von Nb - Al nach
5 Ch.E. Lundin, A.S. Yamamoto, Trans. AIME 236 (1966) 863.

Die Herstellung der stöchiometrischen Phase A15 ist schmelzmetallurgisch nicht möglich (senkrechte Linie), da beim Erreichen der Liquiduslinie sich die feste A2-Phase bildet und bei weiterem Abkühlen die Schmelze an Niob ver-
10 armt. Im erkalteten Zustand liegt eine Mischung von A2- und evtl. A15-Phase vor, die sich nicht vollständig in die der Gesamtzusammensetzung entsprechenden stöchiometrischen A15-Phase umwandelt, da die anderen Phasen stabile, intermetallische Verbindungen darstellen.

15 Bei pulvermetallurgischer Legierungsherstellung (waagrechte Linie) bildet sich auf der Niob-reichen Seite die A2-Phase und auf der Al-reichen Seite die A15-Phase bzw. die -Phase. Die Stabilität dieser Phasen verhindert die vollständige Weiterlegierung zur gewünschten A15-Phase.

20 Eine ähnliche Problematik bei der Herstellung reiner intermetallischer Verbindungen besteht z.B. für die magnetischen Seltenerd-Kobalt-Verbindungen.

Eine weitere Schwierigkeit bei der Legierungsherstellung ist das Erreichen einer homogenen Verteilung von Zusatz-
25 elementen, die entweder additiv oder substitutionell in die Legierung eingebracht werden sollen.

Allen Legierungsmethoden gemeinsam ist die Notwendigkeit des Sauerstoff- und Stickstoffausschlusses bei der Legie-

5 rungsherstellung, um die Oxidation oder Nitrierung der
Legierungspartner zu verhindern. Dies ist umso wichtiger,
je höher die Bildungsenthalpie der Metalloxide ist, da
die Reduktion von Metalloxiden wie Al_2O_3 , Sm_2O_3 z.B.
mit H_2 oder CO nicht möglich ist und daher die Oxidbildung
bei der Legierungsherstellung vermieden werden muss.

10 Der Sauerstoffausschluss ist auch bei der Herstellung von
Metall-Nichtmetall-Verbindungen (ausser Oxide) wichtig,
um die konkurrierende Oxidbildung zu verhindern. Zu dieser
Metall-Verbindungsklasse gehören z.B. die ternären Molyb-
dän-Sulfide (Chevrel-Phasen) wie $\text{Pb Mo}_6 \text{S}_8$, die supralei-
tende Eigenschaften aufweisen.

15 In der Literatur werden verschiedene, über die konventio-
nellen Verfahren hinausgehende Methoden zur Legierungsher-
stellung beschrieben.

C.Herget und H.G. Domazer beschreiben in "Goldschmidt
informiert"...." 4/75 Nr. 35 verschiedene Methoden
zur Herstellung von Seltenerd-Kobalt-Legierungen.

20 Kalziothermische Verfahren: Reduktion eines Gemi-
sches von seltenen Erdoxiden und Cobaltoxid mit
Hilfe von metallischem Kalzium.

Schichtlegierung durch gemeinsames Sputtern oder
Plasmaspritzen der Legierungspartner, wobei dünne
Schichten von Legierungen hergestellt werden.

25 Legieren im flüssigen Hilfsmetall

Die Legierungspartner werden in einem geschlossenen
Rohr mit einem zehnfachen Überschuss an Quecksilber
bei hoher Temperatur legiert und das Quecksilber dann
abdestilliert.

Elektrolyse organischer Lösungen von SE-Metallen

Die Versuche zur Legierungsherstellung durch Elektrolyse organischer Lösungen waren erfolglos.

5 D.Dew-Hughes beschreibt in "Cryogenics" August 1979 Seite 435 die Herstellung supraleitender A15-Legierungen durch einen CVD-Prozess. Dabei werden gasförmige Chloride der Legierungspartner durch Reduktion mit H_2 aus der Gasphase als dünne Schicht abgeschieden.

10 Der zweite Schritt bei der Herstellung von Metallpulvern ist die Überführung des Metalls, der Legierung oder der Metallverbindung in Pulverform.

Ein häufig angewandtes Herstellungsverfahren zur Herstellung press- und sinterfähiger Metallpulver ist das Verdüsen der metallischen Schmelze mit anschliessender Abkühlung
15 in Wasser, Luft oder auf einer kalten Unterlage. Dieses Herstellungsverfahren ist auf solche Systeme beschränkt, die schmelzmetallurgisch herstellbar sind.

Schmelzmetallurgisch oder pulvermetallurgisch hergestellte Legierungen können auch auf konventionelle Weise durch
20 Mahlen in Pulverform gebracht werden. Dabei treten jedoch häufig unerwünschte Nebeneffekte auf, wie z.B. die Bildung von Gitterfehlern, die z.B. im Fall von Magnetlegierungen für eine drastische Verringerung der Koerzitivfeldstärke verantwortlich sind.

25 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, metallische Pulver, Legierungspulver oder Pulver aus Metallverbindungen herzustellen, die sich durch eine grosse Homogenität der Elementverteilung im makroskopischen (Gefügestruktur) und mikroskopischen (atomaren) Bereich auszeichnen und Sauer-

stoff allenfalls als Verunreinigung enthalten.

Das erfindungsgemässe Verfahren beruht auf der Herstellung einer gemeinsamen Lösung von Verbindungen der metallischen und/oder nichtmetallischen Bestandteile in einem organischen oder anorganischen Lösungsmittel und der Wärmebehandlung dieser gemeinsamen Lösung (durch Zerstäuben in ein Reaktionsgefäss) unter Sauerstoffausschluss und unter Zuführung von Wasserstoff oder anderen reduzierenden Gasen.

Beim Gegenstand der Erfindung werden Pulver (Partikelgrösse 10 1 - 20 μm) aus reinen Metallen, aus Metallegierungen, aus Mischungen von metallischen Phasen oder aus Metallverbindungen dadurch hergestellt, dass eine gemeinsame Lösung der Metallkomponenten oder Verbindungspartner gemeinsam mit einem reduzierenden Gas in einen heissen Reaktor zerstäubt wird, wobei sich nach Verdampfen oder nach Zersetzung des Lösungsmittels direkt die Metalle oder Metallverbindungen bilden. Durch Wahl von Art und Menge des Lösungsmittels, der löslichen Metallverbindungen sowie des Reduktionsgases wird der Prozess erfindungsgemäss so geführt, 20 dass eine Oxidation der Metalle verhindert wird.

Bei relativ edlen Metallen mit kleiner freier Bildungsenthalpie der Oxide, wie z.B. Cu, Ni oder Co ist die Verwendung einer wässrigen Lösung von Metallsalzen (Chloriden, Nitraten etc.) möglich, wenn durch Zusatz eines reduzierenden Gases, wie z.B. H_2 oder CO der Sauerstoffpartialdruck 25 im Reaktionsraum so niedrig gehalten wird, dass die Oxidation verhindert wird. Die erforderlichen Mengen der reduzierenden Gase sind aus den thermodynamischen Daten zu errechnen.

Bei der Herstellung von Metallegierungen mit dem erfindungsgemässen Verfahren wird der Sauerstoffpartialdruck so eingestellt, dass auch die unedelste Legierungskomponente nicht oxidiert wird.

- 5 Dies erfordert im Falle von sehr unedlen Metallen, wie z.B. Al, Zr, Mg etc., die Verwendung von sauerstofffreien Lösungsmitteln und sauerstofffreien löslichen Verbindungen der Metalle sowie den Zusatz von möglichst trockenem und sauerstofffreiem Wasserstoff.
- 10 Sauerstofffreie Lösungsmittel sind z.B. Tetrachlorkohlenstoff, Pyridin, Benzol oder flüssiges Ammoniak, sauerstofffreie lösliche Verbindungen von Metallen sind z.B. die wasserfreien Metallhalogenide oder bestimmte metallorganische Verbindungen, wie z.B. die Metalläthyle.
- 15 Teilweise ist auch die Verwendung von flüssigen, sauerstofffreien Metallverbindungen ohne zusätzliches Lösungsmittel möglich. Dies gilt z.B. für Zinn-Tetrabutyl, das bei Zimmertemperatur flüssig ist. Andere, bei Raumtemperatur feste Verbindungen, wie z.B. Tetraphenyl-Zinn, können
- 20 bei erhöhter Temperatur in flüssiger Form ohne Zusatz von Lösungsmittel zerstäubt werden.

- Besondere Vorteile besitzt das erfindungsgemässe Verfahren bei der Herstellung von metallischen Legierungen. Die Vorteile ergeben sich aus der Tatsache, dass die homogene
- 25 Verteilung der Legierungspartner in der gemeinsamen Lösung beim thermischen Zersetzungsprozess der einzelnen Tröpfchen praktisch erhalten bleibt, so dass die Elementverteilung in den entstehenden Feststoffpartikeln homogen ist und die Mengenanteile dem Verhältnis der Metallanteile in
 - 30 der gemeinsamen Lösung entsprechen. Auf diese Weise wird z.B. die Entstehung von unerwünschten Legierungsphasen ver-

hindert; es bildet sich ausschliesslich diejenige Phase, die dem Verhältnis der eingesetzten Legierungspartner entspricht. Dies ist beispielsweise für supraleitende, intermetallische Verbindungen, für Magnetlegierungen (Seltenerd-
5 Cobalt-Verbindungen), wasserstoffspeichernde, intermetallische Verbindungen wichtig.

Die Reaktionstemperatur wird so gewählt, dass die Metalllegierung keine schmelzflüssigen Phasen bildet. Aus diesem Grund muss nach der Figur bei der Herstellung der Phase
10 A 15 die Temperatur unterhalb von 1870°C liegen. Die Reaktionstemperatur darf dagegen höher sein als die Schmelztemperatur des niedrigst-schmelzenden Legierungspartners, wenn bei der Reaktionstemperatur in der gewählten Legierungszusammensetzung keine flüssigen Phasen auftreten.

15 Das erfindungsgemässe Verfahren eignet sich darüberhinaus sehr gut zur Herstellung von Metallpulver mit dispergierter Phase aus Metalloxiden.

Diese sogenannten "Cermets" werden z.B. als Lagerwerkstoffe, Kontaktmaterialien oder Hochtemperaturwerkstoffe eingesetzt.
20 Um die gewünschten Materialeigenschaften zu erzielen, müssen die Oxidpartikel als sehr feine Ausscheidungen vorliegen ($<1\text{ }\mu\text{m}$).

Die erfindungsgemässe Herstellung von Cermets erfolgt durch Zugabe einer löslichen Metallverbindung des gewünschten
25 Oxids zu den gelösten Verbindungen der Metallmatrix und anschliessender Wärmebehandlung, z.B. durch Verdüsen der gemeinsamen Lösung in einen heissen Reaktor, wobei der Sauerstoffpartialdruck im Reaktionsgefäss so eingestellt werden muss, dass sich nur das Dispersionsoxid, nicht je-
30 doch das Oxid der Metallmatrix bildet. Dieses Verfahren ist

nur dann anwendbar, wenn das Matrixmetall edler ist als das Metall des Dispersionsoxids.

Eine Variante zur Herstellung von Cermets ist die Verwendung von Suspensionen des Dispersionsoxids, die der Lösung
5 des Matrixmetalls zugegeben wird und das Versprühen dieser Mischung in den Reaktor.

Ebenso eignet sich das Verfahren zur Herstellung von Metallpulvern aus verschiedenen metallischen Anteilen, die in der festen oder schmelzflüssigen Phase nicht ineinander
10 löslich sind (z.B. Ag - Ni). Die Herstellung erfolgt durch Wärmebehandlung einer gemeinsamen Lösung, wobei sich die verschiedenen Metallphasen in sehr homogener Verteilung bilden.

Beispiele:

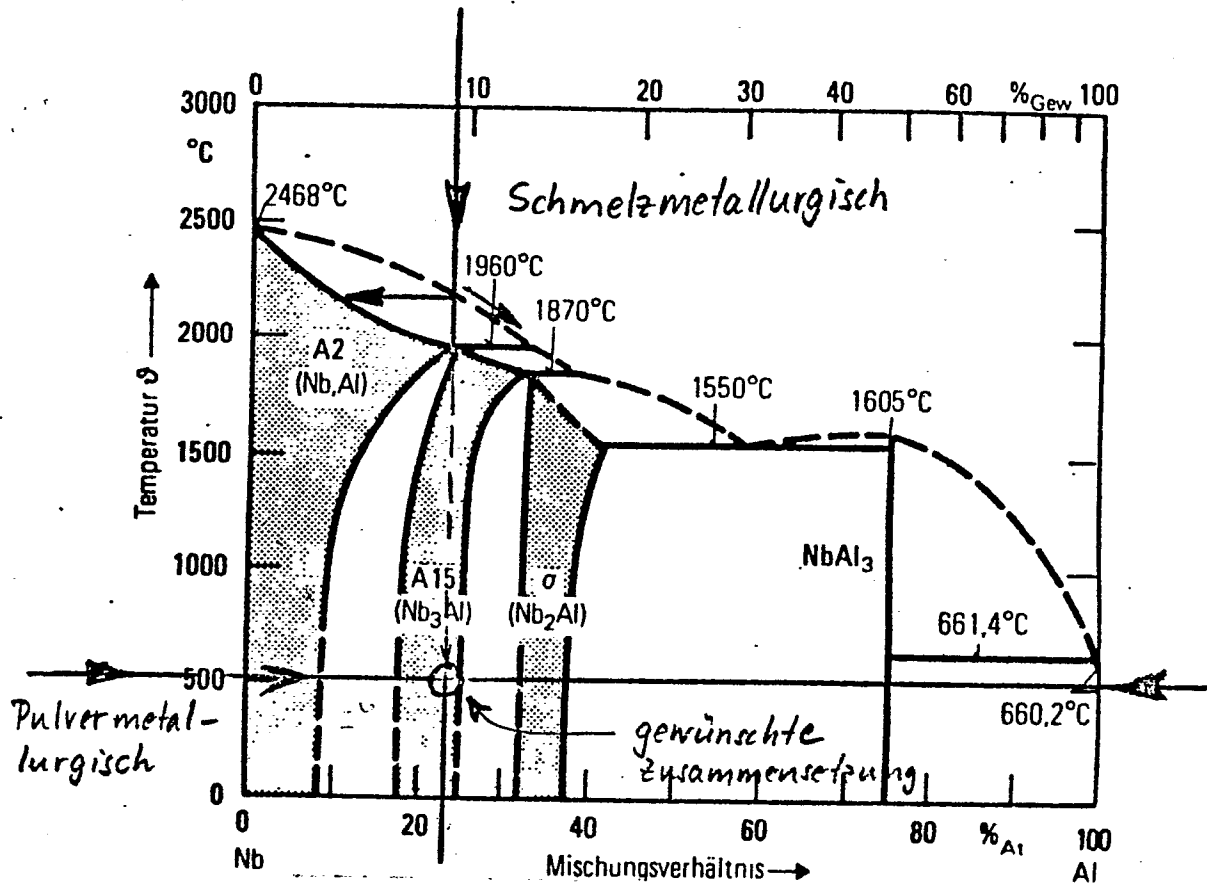
- 15 1. Zur Herstellung von Pulver der Legierungszusammensetzung Nb_3Sn wird eine gemeinsame Lösung von 0,27 Mol NbCl_5 und 0,09 Mol $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ in CHCl_3 hergestellt und mit trockenem Wasserstoff in ein heisses Reaktionsrohr mit 1000°C Wandtemperatur eingesprüht. Das Legierungspul-
20 ver wird in einem Zentrifugalabscheider gesammelt und die Lösungsmittel werden über einen Abzug entfernt.
2. Zur Herstellung von Nickel, das mit 5 Volumenprozent Al_2O_3 dispersionsgehärtet ist, wird eine 1-molare Lösung von Nickelnitrat in Wasser mit einer wässrigen Suspen-
25 sion von feinkörnigem Aluminiumoxid ($0,02\text{ }\mu\text{m}$) gemischt und in ein Reaktionsrohr versprüht. Als Zerstäubergas für die pneumatische Zweistoffdüse wird Formiergas ($\text{N}_2 : \text{H}_2 = 80 : 20$) verwendet.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Pulvern aus Metallen,
Metall-Legierungen, aus Mischungen von metallischen
Phasen oder Verbindungen von Metallen mit Nichtmetall-
5 len, dadurch gekennzeichnet, dass eine gemeinsame flüs-
sige Lösung der gewünschten Bestandteile in einem orga-
nischen oder anorganischen Lösungsmittel bei Temperatu-
ren oberhalb von 300° C unter Sauerstoffabschluss und
unter Zuführung von Wasserstoff oder anderen reduzierenden
10 Gasen einer Wärmebehandlung unterzogen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
Lösungsmittel verwendet werden, die keinen Sauerstoff
in gebundener Form enthalten.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
15 die Bestandteile keinen Sauerstoff in gebundener Form
enthalten.
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 - 3, dadurch gekennzeichnet,
dass die Wärmebehandlung in einer Atmosphäre erfolgt,
deren Sauerstoffpartialdruck so gross ist, dass eine
20 oder mehrere Metallverbindungen in Oxide umgewandelt
werden.
5. Verfahren nach Ansprüchen 1 - 3, dadurch gekennzeichnet,
dass der gemeinsamen Lösung feste Partikel zugegeben
werden.
- 25 6. Verfahren nach Ansprüchen 1 - 4, dadurch gekennzeichnet,
dass die Lösung über eine Zerstäubervorrichtung in eine
heisse Reaktionskammer eingesprüht wird, wobei sich nach
dem Verdampfen oder Zersetzen des Lösungsmittels die ge-
wünschte Verbindung in Pulverform bildet.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Zerstäubung der Lösung durch Ein- oder Zweistoffdüsen erfolgt.
8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass
5 die Zerstäubung der Lösung mittels Ultraschall erfolgt.
9. Verfahren nach Ansprüchen 6 - 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Pulver in einem Zentrifugalabscheider vom Gasstrom getrennt wird.
10. Verfahren nach Ansprüchen 6 - 8, dadurch gekennzeichnet,
10 dass die Pulverabscheidung mittels eines elektrischen oder magnetischen Abscheiders erfolgt.
11. Verfahren nach Ansprüchen 6 - 8, dadurch gekennzeichnet,
dass die Abscheidung der groben Pulveranteile in einem Zyklon und die feinen Anteile in einem nachgeschalteten
15 elektrischen oder magnetischen Abscheider erfolgt.

Reg. S 327





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0012202

Nummer der Anmeldung

EP 79 10 4211

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. ³)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	US - A - 3 510 291 (W.E. BRUSH) * Anspruch 1; Spalte 2, Zeilen 27-55 *	1,6,7,9	B 22 F 9/26 C 22 C 1/10
	--		
	FR - A - 2 024 178 (UNITED KINGDOM ATOMIC ENERGY AUTHORITY) * Ansprüche 1,7,8 *	1,4,6	
	--		
	US - A - 2 893 859 (B.H. TRIFFLEMAN) * Ansprüche 5,7 *	1,6	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
	--		B 22 F 9
	US - A - 4 025 334 (R.F. CHENEY et al.) * Ansprüche 6,10 *	1,5,6	
--			
GB - A - 1 150 506 (VARTA AG) * Ansprüche 1,2,4 *	4,8		
--			
DE - A - 2 024 048 (MONTECATINI EDISON) * Ansprüche 1,2 *	1-3		KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort Den Haag	Abschlußdatum der Recherche 21-03-1980	Prüfer SCHRUIERS	