(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer : **0 098 944**
B1

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift : **21.01.87**

(51) Int. Cl.⁴ : **C 22 C 1/04**, B 22 F 9/22, F 42 B 13/06

(21) Anmeldenummer : **83105070.3**

(22) Anmeldetag : **21.05.83**

(54) **Wolframlegierungspulver.**

(30) Priorität : **16.07.82 DE 3226648**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung : **25.01.84 Patentblatt 84/04**

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : **21.01.87 Patentblatt 87/04**

(84) Benannte Vertragsstaaten : **AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE**

(56) Entgegenhaltungen :
FR-A- 2 225 980
GB-A- 812 848
GB-A- 1 054 154
US-A- 3 907 546
US-A- 4 012 230
Winnacker,Küchler,Chemische Technologie, Bd. 6, Metallurgie, 1973, P. 478-481 (Carl Hanser Verlag, München)

(73) Patentinhaber : **DORNIER SYSTEM GmbH**
Postfach 1360
D-7990 Friedrichshafen (DE)

(72) Erfinder : **Kock, Wulf, Dr.**
Azenbergstrasse 7
D-7778 Markdorf 3 (DE)
Erfinder : **Schmidberger, Rainer, Dr.**
Reussenbachstrasse 33
D-7778 Markdorf (DE)
Erfinder : **Wagner, Wolfgang**
Rosenstrasse 1a
D-7987 Weingarten (DE)

(74) Vertreter : **Landsmann, Ralf, Dipl.-Ing.**
Kleeweg 3
D-7990 Friedrichshafen 1 (DE)

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Jouve, 18, rue St-Denis, 75001 Paris, France

EP 0 098 944 B1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein heterogenes Wolframlegierungspulver, welches neben Wolfram eine Binderphase aus Nickel, Kobalt und Eisen enthält nach den Kennzeichen von Anspruch 1.

Für hochbeanspruchte Metallteile, insbesondere Wuchtgeschoße, werden Werkstoffe hoher Dichte benötigt. Neben den Edelmetallen Gold und Platin erfüllen noch Uran und Wolfram die Anforderungen nach hoher Dichte. Das einzige Metall, das bei hoher Dichte zu einem vertretbaren Preis gehandelt wird, ist Wolfram. Als reines Metall ist Wolfram jedoch schwierig zu verarbeiten, da es sehr spröde ist. Als Wuchtgeschoß ist es schlecht geeignet, da es die auftretenden Zug- und Druckbelastungen nicht aushält. Wuchtgeschoße sind Vollzylinder aus Metall, deren Länge den Kaliber bei weitem übersteigt. Beim Auftreffen eines Wuchtgeschoßes auf eine schrägstehende Panzerplatte verkippt das Wuchtgeschoß. In dem relativ langen Körper treten hohe Biegemomente auf, die häufig zu Bruch des Geschoßes und damit zur relativen Wirkungslosigkeit führen.

Darum kommen für einen Einsatz als Konstruktionswerkstoff für so hoch beanspruchte Bauteile nur Verbundmaterialien in Frage, die das Wolfram in einer duktilen Binderlegierung eingebettet enthalten. Um bei hoher Dichte hohe Festigkeit und Zähigkeit zu erreichen, ist ein Gefügeaufbau erforderlich, der das Wolfram in Form feiner einzelner Partikel enthält, die allseitig von einer sehr dünnen Schicht eines duktilen Bindermetalls umschlossen sind. Das Gefüge darf keine Poren aufweisen. Die mechanischen Eigenschaften (Zugfestigkeit, Bruchdehnung) der Teile sind umso vorteilhafter, je feinkörniger das Gefüge ist.

Zum Beispiel ist aus der US-PS-40 12 230 ein Wolframpulver bekannt, welches aus Wolframkörnern mit einem Durchmesser von 0,8-10 µm und mit einer aufgetragenen Binderphase aus Nickel und Kobalt besteht.

Bekannt ist ferner aus F. Eisenkolb, Fortschritte der Pulvermetallurgie, 1963 Band II Seite 439 der Zusatz von in Wolfram löslichen Elementen, wie z. B. Re, die die Duktilität des Wolframs an sich erhöhen. Auf den Seiten 430 bis 433 werden Eigenschaften homogener Wolframlegierungen und die Möglichkeit des Festphaseninterns für homogene Wolframlegierungen angegeben. Homogene Wolframlegierungen eignen sich wegen ihrer geringen Duktilität nicht zur Herstellung von Wuchtgeschoßen.

Bekannt ist die Herstellung von Bauteilen aus heterogen Wolframlegierungen durch Flüssigphasensintern. Eine Pulvermischung von Wolframpulver und pulverförmigen Legierungskomponenten wird gepresst und anschliessend gesintert. Um ein porenfreies Gefüge zu erzielen, wird die Technik des Flüssigphasensinterns angewandt. Die Sintertemperatur wird dabei so hoch gewählt, dass die Binderlegierung schmelzflüssig ist. Dabei laufen im wesentlichen drei Prozesse ab :

1. Die Binderlegierung bildet sich aus den Pulvern der einzelnen Legierungskomponenten.
2. Die schmelzflüssige Binderlegierung umhüllt die Wolframkörner.
3. Der Körper verdichtet sich bis zur vollständigen Porenfreiheit.

Im gesinterten Zustand sind die Wolframkörner immer grösser als die Pulverpartikel im Ausgangspulver. Das Auftreten einer schmelzflüssigen Phase beim Sinterprozess hat immer eine zusätzliche Vergrösserung der Wolframkörner zur Folge, die durch An- und Umlöseprozesse zwischen Wolfram und flüssiger Matrix ermöglicht wird. Das Phänomen der Kornvergrösserung von festen Ausscheidungen im Kontakt mit Flüssigkeiten ist grundsätzlicher Natur und unter dem Begriff der Ostwaldreifung bekannt.

Flüssigphasengesinterte Wolframlegierungen weisen typischerweise ein Gefüge aus kugeligen Wolframteilchen auf, die jeweils in einem Spektrum von etwa 10-60 µm großen Partikeln vorliegen, die in einer Binderlegierung eingebettet sind. Die Festigkeit und die Bruchdehnung werden aber jeweils durch die grössten vorhandenen Partikel (hier ca. 60 µm) begrenzt. Häufig ist zu beobachten, dass grosse Körner zusammengewachsen sind. Werkstoffe mit derartig grobkörnigem Gefüge weisen eine nicht ausreichende Festigkeit und nur eine geringe Verformbarkeit auf.

Auch durch die Wahl feinerer Ausgangspulver sind keine erheblich feineren Gefüge zu erzielen, da die für die Ostwaldreifung verantwortlichen treibenden Kräfte (Verringerung der freien Oberflächenenergie) mit steigender spezifischer Oberfläche der Partikel ansteigen. Auch durch isostatisches Heißpressen ist beim derzeitigen Stand der Technik eine wesentliche Verfeinerung des Gefüges nicht zu erzielen, da dabei ebenfalls eine flüssige Phase benötigt wird, um die Legierungsbildung der Bindermetalle und eine porenfreie Umschliessung der Wolframkörner durch die Binderlegierung zu ermöglichen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Legierungspulver zur Herstellung von Sinterteilen, insbesondere von Wuchtgeschossen, zu schaffen, die neben hohem spezifischen Gewicht eine hohe Zugfestigkeit (> 1 200 N/mm^2) und Bruchdehnung (> 20 %) aufweisen.

Gelöst wird diese Aufgabe von einem Legierungspulver mit den in Anspruch 1 genannten Merkmalen.

Ausführungen der Erfindung und Herstellungsverfahren sind Gegenstände von Unteransprüchen.

Die erfindungsgemässe Legierung weist nach dem Sintern ohne zusätzliche thermomechanische Nachbehandlung folgende Eigenschaften auf :

Zugfestigkeit > 1 200 N/mm² bei gleichzeitiger Bruchdehnung > 25 %. Der Stand der Technik kennt Zugfestigkeiten von 1 200 N/mm² bei lediglich 8-10 % Bruchdehnung oder Zugfestigkeiten von 900 N/mm² bei 25 % Bruchdehnung.

Das gleichzeitige Vorliegen von extremer Zugfestigkeit bei extremer Bruchdehnung ist bisher nicht bekannt und weist die erfindungsgemässen Wolfram-Sinterteile als ideale Werkstoffe für Wuchtgeschosse aus. Sowohl die hohen Druck- und Zugbelastungen beim Beschleunigen im Rohr als auch die hohen Biegemomente und Druckkräfte im Geschoss beim Auftreffen auf eine Panzerung werden von dem Material unbeschadet überstanden. Die hervorragenden Eigenschaften prädestinieren die erfindungsgemässen Sinterteile auch für andere Aufgaben in Wissenschaft und Technik, in denen höchste Anforderungen an die Festigkeit und Zähigkeit gestellt werden.

Weitere Vorteile, Merkmale und Anwendungen ergeben sich aus den Figuren, die nachfolgend beschrieben werden.

Es zeigen :

Figur 1 erfindungsgemässe Pulverpartikel,

Figur 2 erfindungsgemässes Sintermetall,

Figur 3 Sintermetall aus dem Stand der Technik,

Figur 4 eine Anordnung zur Herstellung des erfindungsgemässen Legierungspulvers.

Fig. 1 zeigt das erfindungsgemässe Wolframlegierungspulver in tausendfacher Vergrösserung. Es besteht aus Partikeln mit annähernd kugeliger Gestalt (grosse Kugel rechts der Bildmitte). Der Durchmesser beträgt 10-50 µm. Die Kugeln weisen eine schwammartige Struktur auf. Die Schwammstruktur wird aufgebaut aus Wolframkörnern von etwa 1 µm Durchmesser, die von einem dünnen Überzug aus Bindermetall bedeckt und zusammengehalten sind. Dadurch ist bereits diejenige Verteilung von Wolfram und Bindermetall vorgegeben, die für das fertige Werkstück kennzeichnend ist.

Im Gegensatz zu den nach dem Stand der Technik verwendeten Pulvermischungen aus W, Ni, Co und Fe-Pulver ist das erfindungsgemässe Pulver also fertig legiert und die Binderlegierung umschliesst bereits die W-Körner in Form eines Überzuges. Damit müssen bei der Herstellung dichter Sinterkörper die beiden Prozesse Bildung der Binderlegierung und Umhüllung der Wolframkörner nicht mehr unter Zuhilfenahme einer schmelzflüssigen Phase durchgeführt werden. Das Pulver kann in der festen Phase zu dichten Körpern versintert werden.

Die Schwammstruktur der Pulverpartikel ist locker aufgebaut, so dass das Pulver unter 3 kbar Pressdruck auf etwa 50 % der theoretischen Dichte eines Kompaktums verdichtet werden kann. Diese hohe Gründichte in Verbindung mit der grossen spezifischen Oberfläche von grössenordnungsmässig 1 m²/g ermöglicht das druckfreie Dichtsintern der Presslinge unter Vermeidung von flüssigen Phasen.

Fig. 2 zeigt ein Schliffbild einer erfindungsgemässen gesinterten Legierung in 600-facher Vergrösserung.

Fig. 3 zeigt zum Vergleich eine gemäss dem Stand der Technik hergestellte, also flüssigphasengesinterte Legierung in 600-facher Vergrösserung.

Das erfindungsgemässe Wolframlegierungspulver wird durch Pressen kompaktiert und anschliessend vorzugsweise in Wasserstoff in der festen Phase gesintert. Bereits bei einer Sintertemperatur von 900 °C erreicht die Sinterdichte über 95 % der theoretischen Dichte. Mit Sintertemperaturen zwischen 1 200 °C und 1 300 °C lassen sich porenfreie Sinterkörper herstellen.

Das Gefüge der festphasengesinterten Presslinge der Fig. 2 weist im Gegensatz zu den flüssigphasengesinterten Teilen der Fig. 3 keine kugeligen Wolframkörner auf, sondern eine nahezu raumerfüllende Anordnung polygoner Wolframkörner, zwischen denen in dünner Schicht das Matrixmetall verteilt ist. Das Sintergefüge der Fig. 2 ist wesentlich feinkörniger als das durch Flüssigphasensintern erreichte Gefüge der Fig. 3. Wie aus Fig. 2 zu entnehmen ist, beträgt der Durchmesser der Wolframkörner 2-5 µm und die Korngrössenverteilung ist sehr schmalbandig. Beim Aufbringen gerichteter Kräfte lässt sich ein zeiliges Gefüge erzielen (nicht gezeigt), in dem die Wolframkörner über etwa 200 % verformt sind. Das feinkörnige und homogene Gefüge ist die Ursache für die überlegenen mechanischen Eigenschaften der aus den erfindungsgemässen Pulvern hergestellten Sinterteile.

Fig. 4 zeigt eine Anordnung zur Herstellung des erfindungsgemässen Wolframpulvers mit Zerstäuberdüse 1, Verdampferteil 2, Separator 3, Reduktionsteil 4, Wasserstoffeintritt 5 und Austrageorgan 6, sowie zwei Behältern 7 und 8 für Kondensat und Abgas.

Das erfindungsgemässe Pulver wird wie folgt hergestellt : Eine gemeinsame Lösung eines Wolframsalzes und der Salze der Matrixmetalle — Beispiele zur Lösungsbereitung werden weiter unten angegeben — wird durch die Zerstäubereinheit 1 versprüht und gelangt als Aerosol in den 800 °C heissen Verdampferteil 2. Es entstehen feine Partikel, die aus den homogen ineinander verteilten Salzen (oder anderen Verbindungen) der Legierungskomponenten bestehen.

Im Separator 3 werden die festen und die gasförmigen Produkte des Verdampfungsprozesses getrennt. Kondensat und Abgas gelangen in die Behälter 7 und 8. Im Reduktionsteil 4 fällt der im Separator 3 gewonnene Feststoffanteil (hauptsächlich Oxide) einem langsam aufsteigenden Wasserstoffstrom entgegen und wird bei einer Temperatur von 950 °C bis 1 200 °C zum Metall reduziert. Am Wasserstoffeintritt 5 kann die Geschwindigkeit der Gasströmung geregelt werden. Das fertig reduzierte Pulver verlässt den Reduktionsteil 4 durch das Austrageorgan 6. Die Salz- bzw. Oxidherstellung und die nachfolgende Reduktion können auch nacheinander in zwei getrennten Apparaturen durchgeführt werden.

Entscheidend für die hohe Sinteraktivität des

Pulvers, die allein ein Festphasensintern ermöglicht, sind die Feinheit der Zerstäubung bei der Pulverherstellung, die Konzentration und Zusammensetzung der gemeinsamen Lösung sowie die schonende Reduktion der Salz- bzw. Oxidpartikel, bei der ein Zusammenwachsen der Salz- oder der Metallpartikel vermieden werden muss.

Bis zu einer Salzkonzentration, die 600 g aufgelöstem Metall pro Liter Lösung entspricht, ist eine Zerstäubung ausreichend, die ein mittleres Tropfenspektrum von 30 bis 50 µm erzeugt. Die aus der Lösung entstehenden Feststoffpartikel haben eine dem Tropfenspektrum vergleichbare Grössenverteilung. Wichtig ist bereits an dieser Stelle die Schwammstruktur der Feststoffpartikel, die im nachfolgenden Reduktionsschritt kurze Diffusionswege und damit kurze Reaktionszeiten erlaubt. Auf diese Weise ist eine Reduktion der Partikel im freien Fall möglich, bei der ein Zusammenwachsen der Salz- oder Metallpartikel unterbleibt.

Bei den Versuchen hat sich als Lösungsmittel Wasser bewährt. Bei dessen Verwendung fielen die obengenannten Feststoffpartikel als Oxidmischungen an. Als Reduktionsmittel kam in diesen Fällen Wasserstoff zur Anwendung. Die Lösungsbereitung kann auf zwei Wegen erfolgen :

Entweder man arbeitet in schwach saurem Medium bei einem pH > 3 unter Verwendung von Ammoniummetawolframat als löslicher Wolframverbindung oder man bereitet eine ammoniakalische Lösung von Wolframsäure, deren Anhydrid oder einem ihrer Salze und verhindert die Fällung der Kationen der Matrixmetalle durch Komplexieren entweder mit Ammoniak oder mit den üblichen organischen Komplexbildnern wie z. B. EDTA. Die Verwendung kolloidaler Wolframverbindungen, z. B. in der Form von H_2WO_4 aq, WO_3 oder Ammoniumparawolframat, führte nach kurzer Zeit zu Störungen bei der Lösungszerstäubung.

Im Falle eisenhaltiger Lösungen muss beim Komplexieren mit Ammoniak von Salzen des zweiwertigen Eisens ausgegangen und Luftzutritt sorgfältig ausgeschlossen werden. Auch bei der Verwendung von Ammoniummetawolframat stört dreiwertiges Eisen, da es in den üblichen Konzentrationen den pH der Lösung auf Werte um 1 einstellt, so dass nach etwa 1 h Aufbewahrung ein Niederschlag ausfällt, der ein Zerstäuben der Lösung verhindert. Lösungen, die Eisen (II)-Ionen enthalten, bleiben nach dem Filtrieren über Blaubandfilter länger als 24 h bei Raumtemperatur klar.

Es folgen Beispiele zur Lösungsherstellung, zur Pulverherstellung und zur Sinterung :

1. Beispiel zur Lösungsherstellung

In ein 800 ml Becherglas werden 117,3 g WO_3 eingewogen und mit ca. 300 ml Wasser aufgeschlämmt. Es wird 3 h bei Siedehitze gerührt, bis die Farbe des Bodenkörpers von gelb nach weiß umgeschlagen ist. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit 100 ml 33 %iger NH_3-Lösung versetzt und schwach erwärmt. Nach 30 bis 40 Minuten wird die fast klare Lösung über ein Faltenfilter filtriert.

In ein 250 ml Becherglas werden 24,3 g Ni $(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 6,0 g $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, 5,06 g $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ und 45 g EDTA eingewogen und mit 80 ml Wasser aufgerührt. In die Suspension werden langsam 30-40 ml 33 %ige NH_3-Lösung eingetropft, so dass eine dunkelviolette Lösung entsteht, die mit dem Filtrat der Wolframlösung vereinigt wird.

2. Beispiel zur Lösungsherstellung

Wie im Beispiel 1 wird eine Lösung von 113,5 g WO_3 in Ammoniak-Lösung hergestellt und über einen Falterfilter in einen Tropftrichter filtriert. In einen 3-Hals-Kolben mit zwei Tropftrichtern, Gaseinleitungsrohr, Gasaustritt mit Waschflasche und Ansaugrohr für die Lösung werden 39,6 g Ni $(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 3,6 g $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ und 2,2 g $CoCl_2$ eingewogen. Der erste Tropftrichter ist mit 450 ml der filtrierten WO_3-Lösung gefüllt, der zweite Tropftrichter enthält 100 ml halbkonzentrierte Ammoniaklösung.

Der 3-Hals-Kolben und der Gasraum über den Lösungen in den Tropftrichtern wird 20 min mit Stickstoff gespült. Dann wird unter Rühren die Ammoniaklösung zu den Salzen im Kolben getropft. Nach Beendigung der Zugabe wird die WO_3-Lösung aus dem zweiten Tropftrichter zur Salzlösung gegeben. Über das Ansaugrohr kann die Lösung unter Luftausschluss dem nachstehend beschriebenen Verfahren zur Metallpulverherstellung zugeführt werden.

3. Beispiel zur Lösungsherstellung

126 g WO_3 werden wie im Beispiel 1 in Ammoniaklösung aufgelöst. Nach der Filtration beträgt das Volumen etwa 900 ml. In ein 2 000 ml Becherglas werden 393 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ eingewogen und bei 50 °C in 500 ml Wasser aufgelöst. Zur Lösung werden langsam 500 ml 33 %ige NH_3-Lösung gegeben. Anschliessend werden die Wolframat- und die Kupferlösung vereinigt. Längeres Stehen in der Kälte ist zu vermeiden.

4. Beispiel zur Lösungsherstellung

Es werden 800 ml H_2O vorgelegt. 485,3 g Ammoniummetawolframat werden unter kräftigem Rühren langsam zugeschüttet. Es wird weitergerührt bis eine klare Lösung entstanden ist. Zur Wolframat-Lösung werden 28,5 g $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ in 500 ml H_2O unter starkem Rühren langsam zugegeben. Es ist wichtig, dass die Anwesenheit von dreiwertigem Eisen weitgehend ausgeschlossen wird, da sonst innerhalb kurzer Zeit ein gelb-weißer Niederschlag ausfällt. Zur so bereiteten Eisen-Wolfram-Lösung werden anschliessend 118,9 g Ni $(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ und 39,5 g $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, gelöst im Gesamtvolumen von 500 ml, zugefügt.

Ein Beispiel zur Pulverherstellung

In einem typischen Experiment werden in der oben beschriebenen Anlage 2 l Lösung pro h versprüht. Der Wasserstoffstrom beträgt 400 Normliter pro h. Die Ausbeute liegt oberhalb 80 %. Das Pulver enthält weniger als 20 ppm SiO_2, und je nach Lösungsherstellung zwischen 0 und 900 ppm Kohlenstoff sowie 500 ppm Stickstoff. Die Pulverpartikel haben Kugelform. Ihr Durchmesser beträgt im Mittel 20-30 µm. Die Struktur der Partikel ist schwammartig.

Ein Beispiel zur Sinterung

Das Pulver der Zusammensetzung 90 % W, 6 % Ni, 2 % Fe, 2 % Co (in Gewichtsprozenten) besitzt nach der Herstellung eine Schüttdichte von 0,85 g/cm³. Es wird durch axiales oder isostatisches Kaltpressen bei einem Druck von 3 kbar zu Probekörpern verdichtet, deren Gründichte etwa 8,5 g/cm³ beträgt. Aufgrund der schwammartigen Struktur der Pulver, die eine gute Verzahnung der Partikel nach dem Pressen bewirkt, lassen sich auch ohne Zusätze von Bindemitteln Preßlinge mit hoher Grünfestigkeit herstellen.

Der Preßling wird in trockenem, strömenden Wasserstoff bei 1 300 °C 4 Stunden gesintert und anschliessend in Vakuum von ca. 10^{-2} mbar bei 1 050 °C 0,5 Stunden entgast.

Der entstandene Sinterkörper ist absolut porenfrei und weist ein feinkörniges Sintergefüge mit W-Körnern von 2-5 µm Durchmesser auf, die von einer dünnen Haut aus Binderlegierung umgeben sind.

Patentansprüche

1. Heterogenes Legierungspulver, welches neben Wolfram eine Binderphase enthält, die aus einem oder mehreren der Metalle Ni, Cu, Ag, Fe, Co, Mo oder Re besteht, wobei das Pulver eine Partikelgröße von 10 bis 50 µm aufweist und die Partikel eine schwammartige Struktur besitzen, die gebildet wird von Wolframkörnern < 1 µm, die ihrerseits umhüllt und zusammengehalten werden von einer dünnen Schicht der homogenen Binderphase.

2. Legierungspulver nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Eisen, Kobalt und Nickel als Bindermaterialien im Gewichtsverhältnis 1 : 1 : 3 vorliegen.

3. Legierungspulver nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Wolframgehalt zwischen 80 und 95 Gewichtsprozent, vorzugsweise 90 Gewichtsprozent, beträgt.

4. Verfahren zur Herstellung eines Legierungspulvers nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß eine wässrige Lösung mit pH > 3, die Wolfram in Form von Ammoniummetawolframat $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot XH_2O$ und, falls Eisen Legierungsbestandteil ist, dieses ausschließlich in Form eines Eisen (II)-Salzes enthält, zu einem Aerosol vernebelt wird, dessen mittlerer Tropfendurchmesser < 50 µm ist, daß dieses Aerosol bei 800 °C in der Verdampfungszone eines gasdichten Reaktors zu Dampf und schwammartigen Mischoxidpartikeln von 10-50 µm mittlerem Durchmesser umgewandelt wird, daß bei ~ 400 °C eine Abtrennung der Oxidpartikel von den gasförmigen Produkten des Verdampfungsprozesses erfolgt und daß die Mischoxidpartikel anschliessend im freien Fall durch einen aufwärtsgerichteten Wasserstoffstrom bei Temperaturen zwischen 950 °C und 1 200 °C zu schwammartigen Metallpartikeln von etwa 10-50 µm mittlerem Durchmesser reduziert werden.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung der Mischoxidpartikel und deren Reduktion in zwei getrennten Verfahrensschritten erfolgt.

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß Wolfram als ammoniakalische Lösung der Wolframsäure oder ihres Anhydrids oder eines ihrer Salze eingebracht wird, die Salze der Matrixmetalle in Form ihrer Amminkomplexe vorliegen, wobei die Lösung in Gegenwart von Eisen, das als zweiwertiges Ion vorliegen muß, unter striktem Luftausschluß gehandhabt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Bindermetalle in Form organischer Komplexe, vorzugsweise des Ethylendiamminotetraessigsäurekomplexes, und eventuell vorhandenes Eisen als Fe^{3+} vorliegen und Luftausschluß nicht erforderlich ist.

8. Verwendung des Legierungspulvers der Ansrüche 1 bis 4 zum Herstellen von Sinterteilen, wobei durch an sich bekannte Verfahren des Festphasensinterns Teile erzeugt werden, deren Gefüge porenfrei ist und aus polygonen Wolframkörnern mit einem mittleren Durchmesser < 5 µm besteht, die nahezu raumerfüllend angeordnet sind und zwischen denen sich in dünner Schicht die Binderlegierung befindet.

9. Verwendung des Legierungspulvers der Ansprüche 1 bis 4 und 8 zum Herstellen von Wuchtgeschoßen.

Claims

1. A heterogenous alloy-powder containing amongst tungsten binderphase which consists of one or several of the metals Ni, Cu, Ag, Fe, Co, Mo or Re, the powder having a particle size of 10 to 50 µm and the particles having a sponge-like structure, which is formed by grains of tungsten less than 1 µm being themselves covert and connected by a thin layer of the homogenous binderphase.

2. A powder of claim 1, characterized thereby, that the binder coating is made of iron, cobalt and nickel in a weight ratio of 1 : 1 : 3.

3. A powder of claim 1, characterized thereby, that the tungsten is about 80 to 95 %, preferably 90 % by weight of the particles.

4. A process for the preparation of a heterogenous powder of claim 1 comprising forming a

solution with pH larger than 3 ; wherein the tungsten salt is ammoniummetatungstenate-$(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot XH_2O$ and if iron is used as a binder component it is added as a salt of bivalent iron, with a mean droplet diameter of less than 50 µm at elevated temperatures and a reducing atmosphere to form sponge-like mixed metal oxide particles with a mean diameter of about 10 to 50 µm, separating the gaseous evaporation products and reducing the particles free falling in an upwardly passing hydrogen current at 950° to 1 200 °C to obtain the sponge-linke metal powder with a mean diameter of 10 to 50 µm.

5. The process of claim 4 wherein the reduction step is performed separately.

6. The process of claim 4 wherein an ammoniacal solution of tungstic acid or its anhydride or a salt thereof is admixed with a solution of a salt of the binder metal in the form of an ammine complex.

7. The process of claim 6 wherein the salt of the binder metal is complexed with ethylenediaminetetraacetic acid.

8. A method of forming sintered elements comprising compressing the heterogenous powders of claim 1 to 7 to form a compact of the desired shape with a high green density and sintering the compact in a reducing atmosphere and degassing the sintered body whose structure is pore free and consists of polygonal tungsten grains with a mean diameter less than 5 µm which substantially occupy all the space therein with a thin layer of binder between them.

9. A penetration projectile made of the material produced by the process of claim 1 to 4 and 8.

Revendications

1. Poudre d'alliage hétérogène qui contient outre du tungstène une phase liante constituée d'un ou plusieurs des métaux suivants : Ni, Cu, Ag, Fe, Co, Mo ou Re, la poudre présentant une dimension de particules de 10 à 50 µm, les particules possédant une structure spongieuse constituée par des grains de tungstène de dimensions < 1 µm qui pour leur part sont gainés et maintenus assemblés par une mince couche de la phase liante homogène.

2. Poudre d'alliage selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le fer, le cobalt, et le nickel y sont présents sous forme de liants dans un rapport pondéral de 1 : 1 : 3.

3. Poudre d'alliage selon les revendications 1 et 2, caractérisée par le fait que la teneur en tungstène se situe entre 80 et 95 % en poids, de préférence à 90 % en poids.

4. Procédé pour la fabrication d'une poudre d'alliage selon les revendications 1 à 3, caractérisée par le fait qu'une solution aqueuse de pH > 3 qui contient du tungstène sous la forme de métatungsténate d'ammonium $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot XH_2O$ et, dans le cas où l'un des constituants de l'alliage est du fer, contient ce dernier exclusivement sous la forme d'un sel ferreux, est nébulisée en un aérosol dont le diamètre moyen des gouttes est < 50 µm, que cet aérosol est transformé en vapeur à 800 °C dans la zone de vaporisation d'un réacteur étanche aux gaz et en particules spongieuses d'oxydes mixtes de 10 à 50 µm de diamètre moyen, qu'à environ 400 °C a lieu une séparation des particules d'oxyde d'avec les produits gazeux du processus de vaporisation et fait que les particules d'oxydes mixtes sont ensuite réduites par chute libre à travers un courant d'hydrogène ascendant à des températures entre 950 et 1 200 °C en particules métalliques spongieuses dont le diamètre moyen est d'environ 10 à 50 µm.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que la fabrication des particules d'oxydes mixtes et leur réduction s'effectuent en deux étapes de procédé.

6. Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que le tungstène est introduit sous la forme d'une solution ammoniacale de l'acide tungstique ou de son anhydride ou de l'un de ses sels, les sels des métaux de la matrice étant présents sous la forme de leurs complexes ammoniacaux, ladite solution étant traitée sous exclusion stricte de l'air en présence de fer obligatoirement prévu sous la forme d'ions bivalents.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé par le fait que les métaux liants sont présents sous la forme de complexes organiques, de préférence sous la forme du complexe d'acide éthylènediaminotétraacétique, et le fer éventuellement sous la forme de Fe^{3+}, et par le fait que l'exclusion d'air n'est pas nécessairement requise.

8. Utilisation de la poudre d'alliage des revendications 1 à 4, pour la fabrication de pièces frittées, dans laquelle, au moyen d'un procédé connu en soi de frittage en phase solide, on fabrique des pièces à structure exempte de pores constituée de grains de tungstène polygonaux de diamètre moyen < 5 µm, disposés de manière à remplir presque totalement l'espace, et entre lesquels se trouve une couche mince de l'alliage liant étant placée dans les interstices.

9. Utilisation de la poudre d'alliage des revendications 1 à 4 et de la revendication 8, pour la fabrication de projectiles-flèches.

Fig. 1

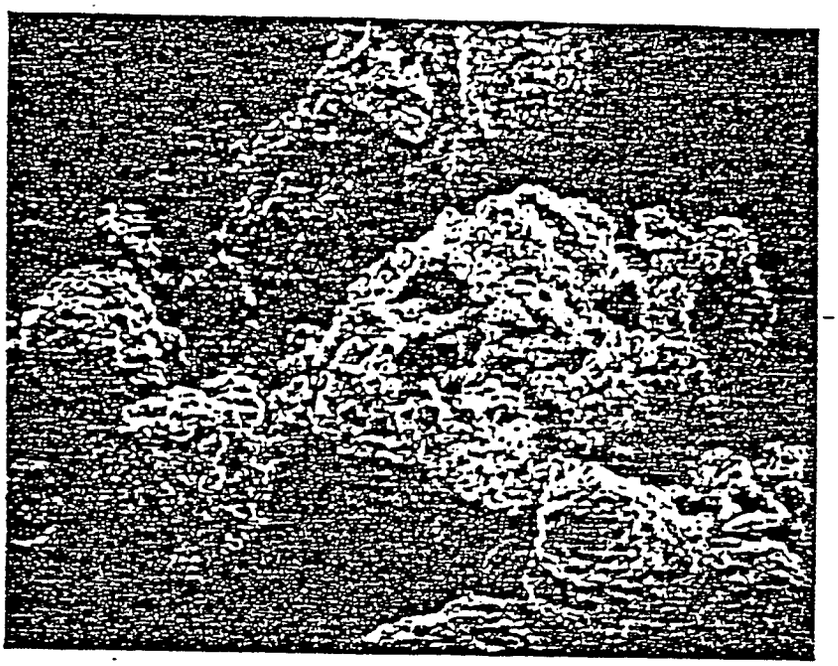


Fig. 2

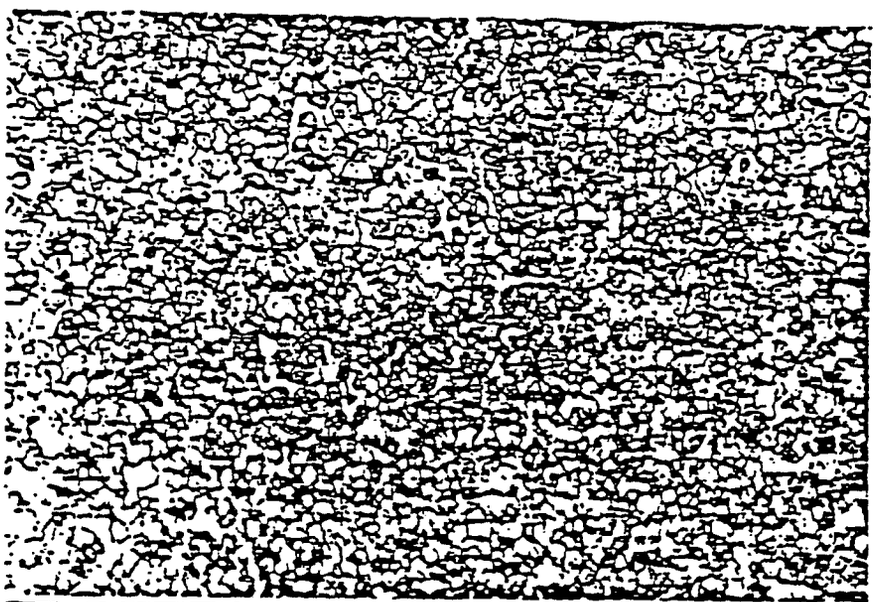
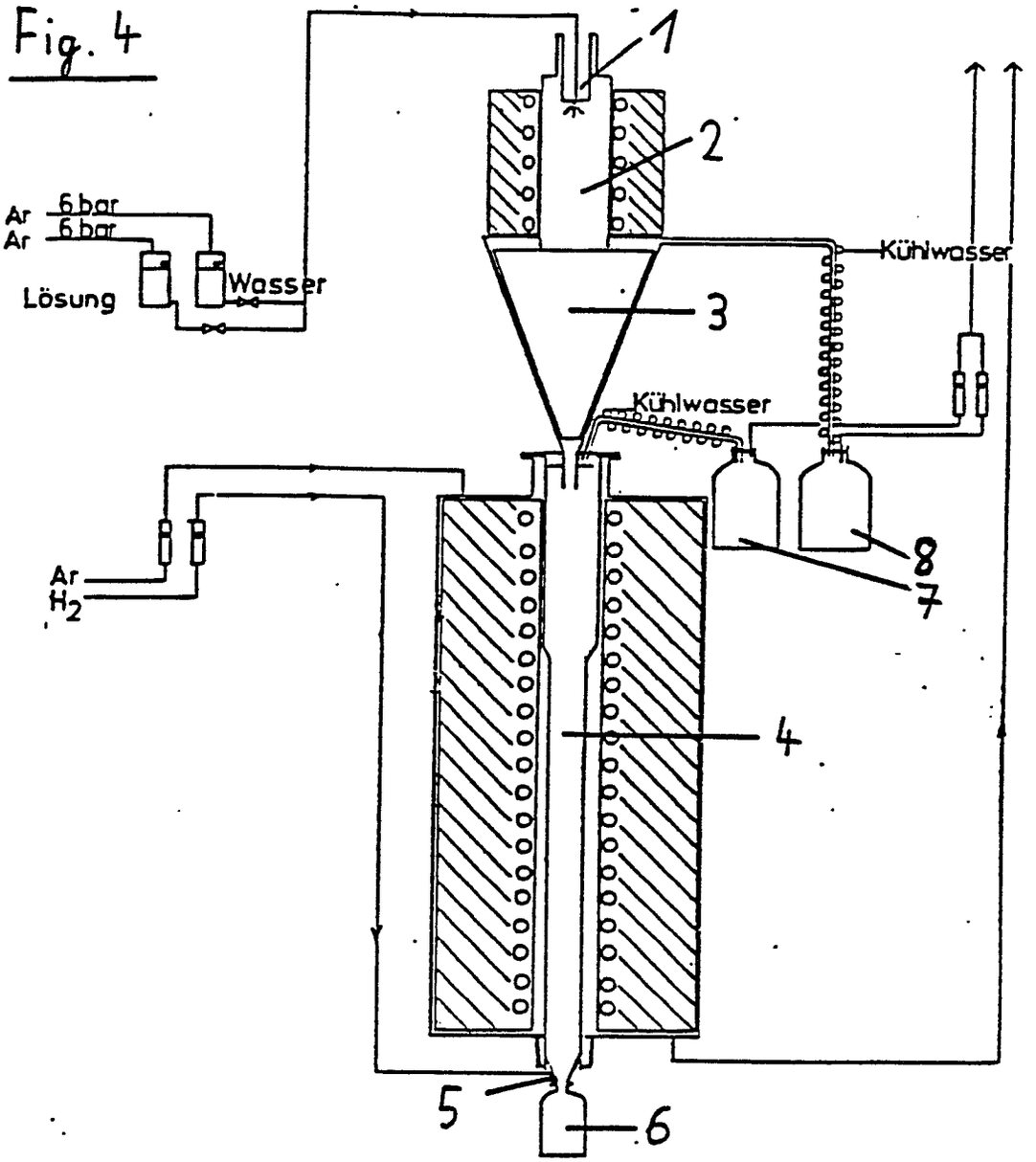


Fig. 3



Fig. 4


1
2
3
4
5
6
7
8
Ar 6 bar
Ar 6 bar
Lösung
Wasser
Kühlwasser
Kühlwasser
Ar
H_2