



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑩

⑪ Veröffentlichungsnummer:

**0 144 868
A2**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: **84114148.4**

⑸ Int. Cl.⁴: **B 22 F 9/20**

⑱ Anmeldetag: **23.11.84**

⑳ Priorität: **06.12.83 DE 3343989**

⑴ Anmelder: **Th. Goldschmidt AG
Goldschmidtstrasse 100 Postfach 101461
D-4300 Essen 1(DE)**

⑶ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.06.85 Patentblatt 85/25

⑵ Erfinder: **Eggert, Horst
Rahmannstrasse 8
D-4300 Essen 11(DE)**

⑸ Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB

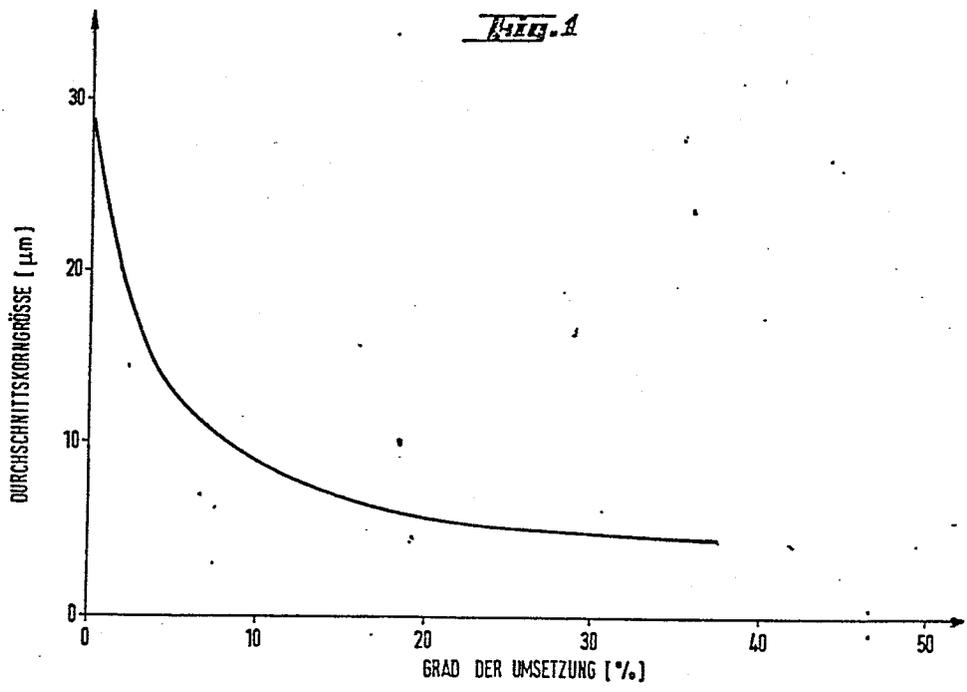
⑹ Verfahren zur Herstellung von feinteiligem, sauerstoffarmem Chrommetallpulver.

⑺ Zur Herstellung eines sauerstoffarmen Chrommetallpulvers einer mittleren Teilchengröße $\leq 20 \mu\text{m}$ wird ein Gemisch von Cr_2O_3 und CaO im Molverhältnis 1: 0,5 bis 1 : 2 zunächst bei Temperaturen von 650 bis 1200°C unter Sauerstoffzutritt bis zu einer Gewichtszunahme von 1 bis 6 g je Mol Cr_2O_3 geglüht, das Glühprodukt auf eine Teilchengröße $\leq 100 \mu\text{m}$ zerkleinert und das so erhaltene Produkt calciothermisch reduziert. Das Calciumoxid kann ganz oder anteilig durch Calciumcarbonat ersetzt werden.

EP 0 144 868 A2

./...

Fig. 1



Th. G o l d s c h m i d t AG, Essen

Verfahren zur Herstellung von feinteiligem, sauerstoffarmem Chrommetallpulver

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von sauerstoffarmem Chrommetallpulver einer mittleren Teilchengröße $\leq 20 \mu\text{m}$ durch metallothermische Reduktion eines Gemisches von Chromoxid und Calciumoxid mit Calciummetall in einem gegen Sauerstoffzutritt abgeschlossenen Reaktionsgefäß bei Temperaturen von 1000 bis 1250°C und einem Anfangsdruck von $\leq 10^{-3}$ bar bei Raumtemperatur.

Es ist seit langem bekannt, Metalloxide, wie z.B. die Oxide des Urans, Zirkons, Vanadins, Titans oder Chroms, mit Erdalkalimetallen, insbesondere Calciummetall, zu reduzieren. So ist beispielsweise in der DE-PS 441 640 ein Verfahren beschrieben, bei dem das Oxid mit einem Erdalkalimetall (z.B. Calcium) und einer Halogenverbindung des gleichen oder eines anderen Erdalkalimetalls (z.B. Calciumchlorid oder Bariumchlorid) oder eines Alkalimetalls (beispielsweise Kaliumchlorid) erhitzt wird. Das dabei entstehende Metallpulver ist jedoch verhältnismäßig grobkörnig und enthält noch relativ hohe Mengen an Sauerstoff. Dieser Sauerstoffgehalt ist darauf zurückzuführen, daß in den groben Metallpulverteilchen nichtreduziertes Metalloxid eingeschlossen ist.

Die DE-AS 10 30 033 betrifft ein Verfahren der vorgenannten Art, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß das reduzierende Metall und das zu reduzierende Oxid in eine durch längere Erhitzung getrocknete Schmelze aus Alkali- oder Erdalkalihalogeniden eingeführt werden. Hierdurch wird zwar erreicht, daß der Gehalt an nichtreduziertem Me-

taloxid verringert wird. Es wird jedoch auch bei diesem Verfahren kein feinteiliges, sondern allenfalls ein grobkörniges Metallpulver oder ein Metallregulus erhalten.

5 Aus der DE-PS 935 456 ist ein Verfahren zur Herstellung von Legierungspulvern durch Reduktion von Metallverbindungen oder Gemischen
10 von Metalloxiden mit Calcium bekannt. In dieser Patentschrift wird der Zusatz indifferenten Oxide zu dem Reduktionsgemisch empfohlen. Durch diesen Zusatz soll verhindert werden, daß die entstehende Le-
15 gierung infolge der starken Wärmeentwicklung bei der Reduktion schmilzt oder das entstehende Pulver sehr grob anfällt. Es hat sich jedoch gezeigt, daß bei der calciothermischen Reduktion einer Mi-
schung aus Chromoxid und Calciumoxid zwar ein verhältnismäßig sauerstoffarmes Chrommetallpulver erhalten werden kann, dieses jedoch
immer noch relativ grobkörnig ist und eine Teilchengröße von $> 100 \mu\text{m}$ aufweist.

Aus der DE-PS 30 17 782 ist schließlich ein Verfahren zur Herstellung von sinterfähigen Legierungspulvern auf der Basis von Titan durch
20 calciothermische Reduktion einer Mischung von Metalloxiden der die Legierung bildenden Metalle bekannt. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man

25 a) Titandioxid mit den Oxiden der anderen Legierungsbestandteile in, bezogen auf Metalle, den der gewünschten Legierung entsprechenden Mengen versetzt, Erdalkalioxid oder Erdalkalicarbonat in einem Molverhältnis von zu reduzierenden Metalloxiden zu Erdalkalioxid oder Erdalkalicarbonat von 1 : 1 bis 6 : 1 zugibt, das Gemisch ho-
30 mogenisiert, bei Temperaturen von 1000 bis 1300°C 6 bis 18 Stunden glüht, abkühlt und auf eine Teilchengröße $\leq 1 \text{ mm}$ zerkleinert,

35 b) kleinstückiges Calcium in einer, bezogen auf Sauerstoffgehalt der zu reduzierenden Oxide, 1 zu 1,2- bis 2,0fachen äquivalenten Menge sowie einen Booster in einem Molverhältnis von zu reduzierenden Oxiden zu Booster von 1 : 0,01 bis 1 : 0,2 zugibt, diesen Reaktionsansatz vermischt, die Mischung zu Grünlingen verpreßt und in einen Reaktionstiegel einfüllt und verschließt,

c) den Reaktionstiegel in einen evakuierbaren und beheizten Reaktionsofen eingibt, den Reaktionstiegel auf einen Anfangsdruck von $1 \cdot 10^{-4}$ bis $1 \cdot 10^{-6}$ bar evakuiert und auf eine Temperatur von 1000 bis 1300°C für eine Dauer von 2 bis 8 Stunden aufheizt, so-
dann abkühlt und das aus dem Reaktionstiegel entnommene Reaktions-
produkt auf eine Korngröße ≤ 2 mm zerkleinert.

Ein wesentliches Merkmal des Verfahrens der vorgenannten DE-PS 30 17 782 besteht somit darin, daß man nicht Mischungen der zu reduzierenden Metalloxide calciothermisch reduziert, sondern diese Mischungen erst zu einem oxidischen Mehrstoffsystem verglüht, dessen Phasenzahl kleiner als die Summe der Ausgangskomponenten ist. Durch diesen Glühprozeß gelingt es, Legierungspulver herzustellen, wobei alle Teilchen des Legierungspulvers die gleiche Zusammensetzung und das gleiche Gefüge aufweisen.

Der vorliegenden Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, ein sauerstoffarmes Chrommetallpulver einer mittleren Teilchengröße von ≤ 20 μm herzustellen. Der Sauerstoffgehalt soll dabei möglichst $< 0,1$ Gew.-% sein. Dabei ist es von besonderem Interesse, ein Chrommetallpulver herzustellen, welches eine Teilchengröße ≤ 10 μm , insbesondere ≤ 5 μm , aufweist.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß diese Aufgabe erfindungsgemäß dadurch gelöst werden kann, daß man ein Gemisch von Cr_2O_3 und CaO im Molverhältnis 1 : 0,5 bis 1 : 2 zunächst bei Temperaturen von 650 bis 1200°C unter Sauerstoffzutritt bis zu einer Gewichtszunahme von 1 bis 6 g je Mol Cr_2O_3 glüht, das Glühprodukt auf eine Teilchengröße ≤ 100 μm zerkleinert und das so erhaltene Produkt metallothermisch reduziert.

Ein wesentliches Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht somit darin, daß man dem zu reduzierenden Chromoxid Calciumoxid im Molverhältnis 1 : 0,5 bis 1 : 2 zumischt, jedoch im Gegensatz zur Lehre der DE-PS 935 456 dieses physikalische Gemisch von Chromoxid und Calciumoxid nicht direkt calciothermisch reduziert. Das Gemisch wird vielmehr zunächst unter Sauerstoffzutritt bei Temperaturen von 650

bis 1200°C so lange geglüht, bis eine Gewichtszunahme von 1 bis 6 g je Mol Cr_2O_3 zu verzeichnen ist. Es wird angenommen, daß bei diesem Glühprozeß mit einem Teil des Gemisches die folgende Reaktion abläuft: $2 \text{CaO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 1 \frac{1}{2} \text{O}_2 = 2 \text{CaCrO}_4$.

5

Bei vollständigem Ablauf der Reaktion wäre eine Gewichtszunahme von 24 g je Mol Cr_2O_3 zu erwarten. Einer Gewichtszunahme von 1 bis 6 g je Mol Chromoxid entspricht somit eine partielle Umsetzung von 4 bis 25 %. Dabei hat sich überraschenderweise gezeigt, daß die durchschnittliche Teilchengröße des Chrommetallpulvers um so kleiner ist, je größer die Gewichtszunahme, d.h. der Grad der Umsetzung ist.

10

Diese Abhängigkeit ist in Figur 1 dargestellt. Bereits bei einem relativ geringen Umsetzungsgrad von etwa 3 bis 4 % sinkt die beim erfindungsemäßigen Verfahren erzielbare mittlere Teilchengröße des Chrommetallpulvers von etwa 30 μm auf etwa 15 μm . Eine mittlere Teilchengröße von etwa 5 μm wird bei etwa 25 %iger Umsetzung erreicht. Bei weiterer Umsetzung sinkt die Teilchengröße noch geringfügig weiter ab. Da aber mit zunehmender Umsetzung der Gehalt des Glühproduktes an dreiwertigem Chrom abnimmt und an sechswertigem Chrom zunimmt, benötigt man für die calciothermische Reduktion des Produktes mit steigendem Umsetzungsgrad entsprechend höhere Mengen Calcium. Aus wirtschaftlichen Gründen ist es deshalb in der Regel nicht zu empfehlen, die Umsetzung zu einem höheren Grad als etwa 25 % zu treiben. Insofern ist eine Gewichtszunahme von 6 g je Mol Cr_2O_3 entsprechend dem Patentanspruch 1 die empfehlenswerte obere Grenze.

15

20

25

Da die Umsetzung entsprechend der obengenannten Reaktionsgleichung unter Aufnahme von Sauerstoff verläuft, hängt die notwendige Glühdauer von den jeweiligen Glühtemperaturen und den apparativen Bedingungen ab.

30

Figur 2 zeigt die Abhängigkeit der Glühdauer von der Temperatur. Dabei sind die für einen 25 %igen Umsatz erforderlichen Zeitspannen bei Glühtemperaturen von 1200°C, 1000°C, 800°C und 650°C mit T^1 , T^2 , T^3 und T^4 bezeichnet. Die tatsächliche Glühdauer hängt von verschiedenen Faktoren, wie z.B. von der Menge des angebotenen Sauerstoffs, der

35

Größe der dargebotenen Oberfläche und vom Molverhältnis Chromoxid zu Calciumoxid, ab. Durch ständiges Umwälzen des Glühproduktes und Glühen des Produktes an durchströmender Luft wird die Glühdauer verkürzt. Es hat sich gezeigt, daß man im allgemeinen, je nach den angewendeten Bedingungen, eine Glühzeit von 2 bis 48 Stunden aufwenden muß.

In einer Abänderung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann man das Calciumoxid ganz oder anteilig durch Calciumcarbonat ersetzen. In diesem Falle muß man jedoch den Glühprozeß bei Temperaturen von 1000 bis 1200°C durchführen, um aus dem Calciumcarbonat CO_2 abzuspalten. Bei dieser Verfahrensweise wird während des Glühprozesses eine frische und deshalb besonders reaktive Calciumoxidoberfläche gebildet. Das so gebildete frische Calciumoxid reagiert mit Chromoxid und Luftsauerstoff schneller zu Calciumchromat. Die Gewichtszunahme von 1 bis 6 g je Mol Cr_2O_3 muß dann natürlich wegen der CO_2 -Abspaltung auf ein hypothetisches Ausgangsgemisch von $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ anstelle des tatsächlich verwendeten Gemisches von $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CaCO}_3$ oder $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CaO} + \text{CaCO}_3$ bezogen werden.

Es hat sich gezeigt, daß das Molverhältnis von Chromoxid zu Calciumoxid (bzw. Calciumcarbonat) 1 : 0,5 bis 1 : 2 betragen soll. Ein Verhältnis von 1 : < 0,5 ist im Hinblick auf die obengenannte Reaktionsgleichung unzweckmäßig. Ein Molverhältnis von 1 : > 2 führt zu ungünstigen Raumzeitausbeuten pro Charge.

Das im erfindungsgemäß geglühten Gemisch von Cr_2O_3 und CaO erhaltene Calciumchromat kann durch Röntgenbeugung nachgewiesen werden. Es ist deshalb dem Fachmann verständlich, daß an die Stelle der Gewichtszunahme, die nur ein Maß der Oxidation ist, auch andere analytische Daten treten können, die es gestatten, den Oxidationsgrad zu erfassen.

Das erfindungsgemäß erhaltene Glühprodukt wird nach dem Abkühlen auf eine Teilchengröße $\leq 100 \mu\text{m}$ zerkleinert. Wird die Teilchengröße wesentlich überschritten und reduziert man z.B. Glühprodukte, die nach der Aufmahlung eine Teilchengröße von 180 bis 200 μm aufweisen, erhält man Chrommetallpulver mit Anteilen unerwünscht grober Teilchen.

Das auf eine Teilchengröße $\leq 100 \mu\text{m}$ gemahlene Glühprodukt wird nun in an sich bekannter Weise mit in bezug auf das Chrom und seine durchschnittliche Oxidationsstufe mindestens äquivalenten Mengen Calciummetall in Form von Calciumspänen homogen vermischt. Es empfiehlt sich, diese Mischung zu tablettieren oder zu Grünlingen zu verpressen und die Tabletten oder Grünlinge in einem Chromtiegel bei einer Temperatur von 1000 bis 1250°C zu reduzieren. Der Tiegel wird dabei zweckmäßig vorher auf einen Druck von $\leq 10^{-3}$ bar evakuiert. Bei der Reaktion stellt sich dann der der Temperatur entsprechende Dampfdruck des Calciums ein.

Nach der Reaktion wird das Reaktionsprodukt grob zerkleinert. Das im Reaktionsprodukt enthaltene Calciumoxid wird anschließend durch verdünnte Säuren oder Komplexbildner ausgelaugt und das erhaltene Metallpulver gewaschen und getrocknet.

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Chrommetallpulver zeigt einen geringen Sauerstoffgehalt von 0,1 Gew.-% und weniger und ist sehr feinteilig, wobei die mittlere Korngröße $\leq 20 \mu\text{m}$ ist. Es ist dem Fachmann verständlich, daß mit abnehmender Korngröße die Oberfläche des Chrompulvers ansteigt und deshalb der Gehalt an der Oberfläche des Chrompulvers gebundenen Sauerstoffs wieder ansteigen kann.

Das nachfolgende Beispiel 1 ist nicht erfindungsgemäß und beschreibt die Herstellung eines Chrommetallpulvers aus einem Gemisch von Chromoxid und Calciumoxid. Das Beispiel 2 ist erfindungsgemäß und zeigt die Herstellung eines Chrommetallpulvers der gewünschten Feinheit.

Beispiel 1
(nicht erfindungsgemäß)

1519,92 g Cr_2O_3 und 448,64 g CaO werden mit 1563,1 g Ca homogen vermischt und ohne weitere thermische oder physikalische Behandlung zu Grünlingen von 30 mm Durchmesser und 30 mm Höhe verpreßt. Diese Grünlinge werden in einem Chromtiegel bei einer Temperatur von 1200°C 2 Stunden lang reduziert, nach der Reduktion auf eine Korngröße

≤ 2 mm zerkleinert, und das Reduktionsprodukt wird mit verdünnter Salpetersäure ausgelaugt, das erhaltene Metallpulver im Vakuum getrocknet.

5 Die Ausbeute an Metallpulver beträgt 1014 g = 97,5 % bezogen auf die theoretische Ausbeute.

Das erhaltene Metallpulver hat eine Schüttdichte von $3,2 \text{ g/cm}^3 = 44,5 \%$ und eine Klopfdichte von $4,3 \text{ g/cm}^3 = 59,8 \%$ der theoretischen Dichte.

Die Durchschnittskorngröße nach Fisher beträgt 29 µm.

Die Kornverteilung weist folgende Werte auf:

15	> 500	500	355	250	180	125	90	63	45	32	< 25 µm
		355	250	180	125	90	63	45	32	25	
	0,2	1,8	4,0	4,4	10,0	6,0	11,4	12,6	7,4	10,6	31,6 %

20 Die chemische Analyse des Chrompulvers ergab folgende Beimengungen:

	Fe	< 0,05 %	Sn	< 0,01 %
	Co	< 0,01 %	Pd	< 0,01 %
	Cu	< 0,05 %	P	< 0,01 %
25	Ni	< 0,01 %	S	< 0,01 %
	Si	< 0,05 %	C	0,04 %
	Mn	< 0,05 %	H	0,001 %
	Al	0,04 %	N	0,0025 %
	Ca	0,02 %	O	0,03 %

30 Die metallographische Untersuchung zeigt ein globulares Chrommetallpulver.

Beispiel 2
(erfindungsgemäß)

1519,92 g Cr_2O_3 und 1000,8 g CaCO_3 werden homogen vermischt und 16
5 Stunden bei 1200°C bis zu einer Gewichtsaufnahme von 42 g geglüht.
Das geglühte Mischoxid wird in einer Schlagkreuzmühle zerkleinert auf
eine Korngröße $\leq 90 \mu\text{m}$ und weist folgende Kornverteilung auf:

	> 90	90	63	45	32	< 25 μm
10		63	45	32	25	
	0,2	1,5	3,7	4,9	14,4	75,3 %

Die Schüttdichte des geglühten Mischoxides beträgt ca. $1,1 \text{ g/cm}^3$ und
15 die Klopfdichte ca. $2,3 \text{ g/cm}^3$.

1000 g dieses Mischoxides werden mit 751,3 g Ca homogen vermischt und
zu Grünlingen mit den Abmessungen von 30 mm Durchmesser und 30 mm
Höhe verpreßt. Wie in Beispiel 1 werden die Grünlinge zur Reduktion
20 in einen Chromtiegel eingefüllt. Die Reduktion erfolgt über eine
Dauer von 8 Stunden bei 1150°C . Das Reaktionsprodukt wird nach dem
Abkühlen auf Raumtemperatur auf eine Korngröße $\leq 2 \text{ mm}$ zerkleinert und
mit verdünnter Salpetersäure ausgelaugt, das erhaltene Chrommetall-
pulver unter Vakuum getrocknet.

25 Die Ausbeute des Metallpulvers beträgt $479,8 \text{ g} = 96 \%$ bezogen auf die
theoretische Ausbeute.

Das getrocknete Chrompulver hat eine Schüttdichte von $3,2 \text{ g/cm}^3 =$
30 $44,5 \%$ und eine Klopfdichte von $4,3 \text{ g/cm}^3 = 59,8 \%$ der theoretischen
Dichte.

Die Kornverteilung weist folgende Werte auf:

> 125	125	90	63	45	32	< 25 µm
	90	63	45	32	25	
0,1	0,2	2,8	3,6	4,0	4,8	84,5 %

5

Mittlere Teilchengröße = 6,5 µm nach Fisher.

Die chemische Analyse ergab folgende Beimengungen:

10	Fe	< 0,05 %
	Co	< 0,01 %
	Cu	< 0,05 %
	Ni	< 0,01 %
	Si	< 0,05 %
15	Mn	< 0,05 %
	Al	0,05 %
	Ca	0,04 %
	Sn	< 0,01 %
	Pd	< 0,01 %
20	P	< 0,01 %
	S	< 0,01 %
	C	0,04 %
	H	0,001 %
	N	0,003 %
25	O	0,09 %

Die metallographische Untersuchung zeigt ein feinkugeliges Metallpulverkorn.

Patentansprüche:

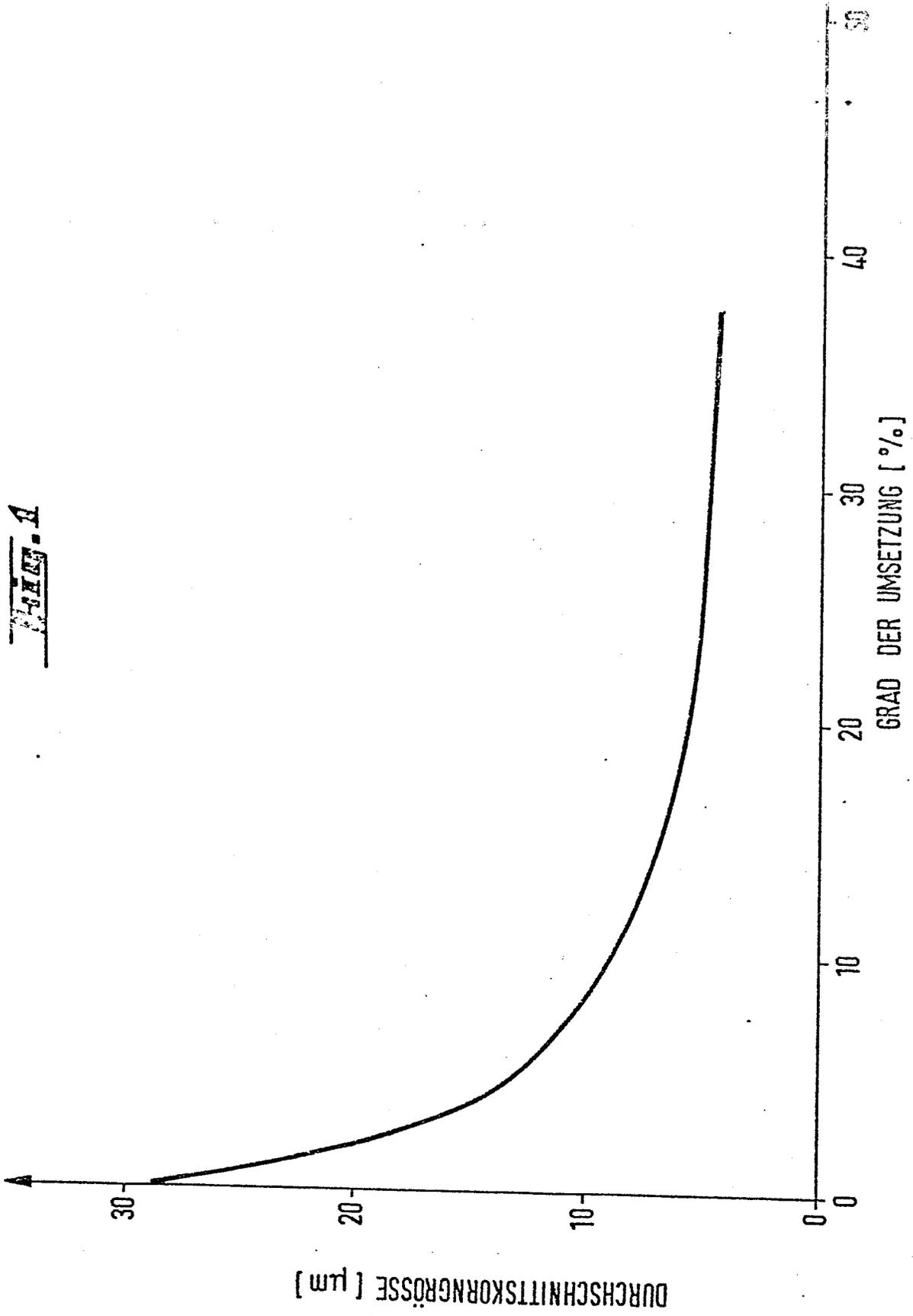
- 5 1. Verfahren zur Herstellung von sauerstoffarmem Chrommetallpulver einer mittleren Teilchengröße $\leq 20 \mu\text{m}$ durch metallothermische Reduktion eines Gemisches von Chromoxid und Calciumoxid mit Calciummetall in einem gegen Sauerstoffzutritt abgeschlossenen Reaktionsgefäß bei Temperaturen von 1000 bis 1250°C und einem Anfangsdruck von $\leq 10^{-3}$ bar bei Raumtemperatur, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Gemisch von Cr_2O_3 und CaO im Molverhältnis 1 : 0,5 bis 1 : 2
10 zunächst bei Temperaturen von 650 bis 1200°C unter Sauerstoffzutritt bis zu einer Gewichtszunahme von 1 bis 6 g je Mol Cr_2O_3 glüht, das Glühprodukt auf eine Teilchengröße $\leq 100 \mu\text{m}$ zerkleinert und das so erhaltene Produkt metallothermisch reduziert.

- 15 2. Abänderung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das CaO ganz oder anteilig durch CaCO_3 ersetzt und das Gemisch aus Cr_2O_3 und CaCO_3 bzw. Cr_2O_3 und CaO/ CaCO_3 bei Temperaturen von 1000 bis 1200°C glüht, wobei die Gewichtszunahme von 1 bis 6 g je Mol Cr_2O_3 auf ein Ausgangsgemisch von $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ berechnet
20 ist.

112

0144868

11111



2/2

2.514

