

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **89106477.6**

51 Int. Cl.<sup>4</sup>: **C22C 1/10**

22 Anmeldetag: **12.04.89**

30 Priorität: **20.04.88 DE 3813224**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**02.11.89 Patentblatt 89/44**

64 Benannte Vertragsstaaten:  
**BE CH DE FR IT LI LU NL SE**

71 Anmelder: **Fried. Krupp Gesellschaft mit  
beschränkter Haftung  
Altendorfer Strasse 103  
D-4300 Essen 1(DE)**

72 Erfinder: **Grewe, Hans, Dr. Ing.  
Kiefernstrasse 4  
D-4155 Grefrath-Vinkrath(DE)  
Erfinder: Schlump, Wolfgang, Dr. rer. nat.  
Untere Fuhr 24  
D-4300 Essen(DE)**

54 **Verfahren zur Herstellung von Metall-Metallmetalloid-Pulver, dessen Pulverteilchen feinstkristalline bis nanokristalline Struktur haben.**

57 Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Metall-Metallmetalloid-Pulver angegeben, dessen Pulverteilchen feinstkristalline bis nanokristalline Struktur haben, wobei die Metallmetalloid-Komponente aus einer oder mehreren Metallverbindungen mit einem oder mehreren Elementen der Gruppe C, N, O, H, B, Si besteht. Die Elemente C, N, O, H, B, Si werden soweit sie in der Metallmetalloid-Komponente auftreten, als hochaktive Komponenten ins Mahlgut, das aus Pulvern der Metalle der Metallmatrix und der Metalle der Metallmetalloid-Komponenten besteht, eingebracht.

**EP 0 339 366 A1**

## Verfahren zur Herstellung von Metall-Metallmetalloid-Pulver, dessen Pulverteilchen feinstkristalline bis nanokristalline Struktur haben

Verfahren zur Herstellung von Metall-Metallmetalloid-Pulver, dessen Pulverteilchen feinstkristalline bis nanokristalline Struktur haben, sind nach der DE-OS 37 14 239 bekannt. Hierbei werden die Metall-Pulver und Metallmetalloid-Pulver von geeigneter Teilchengröße hochenergiemahlen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die gesonderte Herstellung des Metallmetalloid-Pulvers zu vermeiden.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe nach Anspruch 1 dadurch gelöst, daß das Mahlgut im Ausgangszustand aus Metall -Pulvern besteht und die Metalloidelemente C, B, Si, N, O und/oder H in hochaktiver Form in das Mahlgut eingebracht werden. Die gasförmigen Metalloide N, O, H sind durch ihren Aggregatzustand (z. B. Gas unter Atmosphärendruck) verglichen mit den Festkörpern C, B, Si in jedem Fall in hochaktiver Form. Dieser Zustand kann noch erhöht werden durch einen höheren Dispersionsgrad, z. B. durch Verwendung spratziger Pulver. Die nicht gasförmigen Metalloide C, B, Si erreichen eine hochaktive Form, wenn sie in einen Zustand mit möglichst hoher spezifischer Oberfläche überführt werden, wenn also z. B. Kohlenstoff in der Form von Lampenruß eingesetzt wird. Eine andere oder zusätzliche Möglichkeit, diese Metalloide zu aktivieren, wird durch einen hohen Fehlordnungsgrad im Gitter der festen Komponenten erreicht. Bei Einsatz der hochaktiven Metalloide C, B, Si, N, O und/oder H wird das Hochenergiemahlen in ein reaktives Hochenergiemahlen überführt. Das Metall der Metallmetalloid-Komponente reagiert bei dem Hochenergiemahlen quantitativ mit dem Metalloid, so daß es nach dem Hochenergiemahlen nur noch in der Metallmetalloid-Verbindung existiert. Es wird also bei dem Prozeß des reaktiven Hochenergiemahlens das gleiche Ergebnis erreicht, das bisher nach dem Stand der Technik durch Hochenergiemahlen von Metallpulver zusammen mit Metallmetalloid-Pulver erzielt worden ist.

Besonders vorteilhaft ist das reaktive Hochenergiemahlen in Attritoren oder in Planetenmühlen, in denen Mahlkörper (Mahlkugeln) mindestens bis auf 8 g beschleunigt werden können.

Besonders günstig ist das Verfahren für solche Metalle der Metallmetalloid-Komponente, deren Bildungsenthalpie mit dem betreffenden Element aus der Gruppe C, N, O, H, B und/oder Si bei der sich einstellenden Prozeßtemperatur merklich negativ ist. Dazu gehören insbesondere die Metalle Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Si und Al.

Ein besonders feinstkristallines Metall-

Metallmetalloid-Pulver erhält man, wenn die Elemente C, N, O, H, B und/oder Si erst dann dem Mahlgut zugefügt werden, wenn sich bereits zumindest teilweise Metallegierungen eingestellt haben, wodurch in den Legierungen infolge möglicher Verbindungsbildung die Reaktionsbereitschaft der Metalle für die Bildung der Metallmetalloid-Komponente verringert wird.

Im folgenden werden einige Beispiele zum Gegenstand der Erfindung aufgeführt, wobei die Strukturuntersuchungen und Phasenanalysen elektronenmikroskopisch erfolgt sind.

### Beispiel 1

Ausgangspulver Titan-Nickel-Pulver (70:30 Massen-%), Mahlvorgang an Luft unter Atmosphärendruck, Mahldauer 8 h in einer Planetenmühle mit 12 g Beschleunigung der Mahlkegeln. Die TEM-Aufnahme gemäß Fig. 1 zeigt die Struktur des hergestellten Pulvers. TiO hat sich quantitativ in metallischer Matrix gebildet. Die Aufnahme zeigt ein feinstkristallines Gefüge.

### Beispiel 2

Ausgangspulver Titan-Chrom-Pulver (70:30 Massen-%), Mahlvorgang an Luft unter Atmosphärendruck, Mahldauer 24 h in einer Planetenmühle mit 12 g Beschleunigung der Mahlkegeln. Die TEM-Aufnahme gemäß Fig. 2 zeigt die Struktur des hergestellten Pulvers. Auch hier hat sich TiO quantitativ in metallischer Matrix gebildet.

Das Ergebnis des reaktiven Mahlvorgangs bezüglich des Metallmetalloids ist nach den Beispielen 1 und 2 weitgehend unabhängig von der Metallmatrix, Nickel oder Chrom.

### Beispiel 3

Ausgangspulver Titan-Cobalt-Pulver (70:30 Massen-%), Mahlvorgang mit Stickstoff unter Atmosphärendruck, Mahldauer 90 h im Attritor mit 8 g Beschleunigung der Mahlkegeln. Als Ergebnis hat sich quantitativ Titanitrid gebildet. Die TEM-Aufnahme gemäß Fig. 3 zeigt Titanitrid in metallischer Matrix. Matrix und Nitridphase sind nanokristallin.

### Beispiel 4

Ausgangspulver Titan-Cobalt-Pulver mit Kohlenstoff in Form von Lampenruß (62:26,5:11,5 Massen-%), Mahldauer 48 h in einer Planetenmühle mit 12 g Beschleunigung der Mahlkugeln. Die hohe spezifische Oberfläche (35 bis 40 m<sup>2</sup>/g) weist den Ruß als hoch-aktive Komponente aus. Die Hochenergie-Beanspruchung des Mahlgutes während des Mahlens in der Planetenmühle führt im Anfangsstadium zur Ausbildung von relativ groben Titancarbiden (0,5 - 1 µm Kristallitgröße), die offensichtlich in bezug auf den Kohlenstoffgehalt unterstöchiometrisch sind. Im Fortgang des Mahlvorganges wird das Titan sowohl mit Cobalt legiert als auch zugleich feinkristalliner. Gleichzeitig werden die entstehenden Titancarbid-Kristallite ebenfalls zunehmend feinkörniger, schließlich bleibt im Endstadium des Mahlprozesses nur noch feinstkörniges stöchiometrisches Titancarbid, das zunehmend nanokristallin wird. Das Ergebnis nach 48 h zeigt die TEM-Aufnahme gemäß Fig. 4.

#### Beispiel 5

Ausgangspulver Titan-Nickel-Kohlenstoff (62:26,5:11,5 Massen-%). Durch Vormahlen des Titan-Nickel-Pulvergemisches (ca. 48 h) wird die teilweise Bildung eines Legierungspulvers erreicht und damit die Reaktionsbereitschaft des Titans herabgesetzt. Sodann wird Kohlenstoff in Form von hoch-aktivem Lampenruß dem Mahlgut beigegeben und das Mahlgut wird weitere 90 h im Attritor gemahlen. Nach insgesamt ca. 130 h Hochenergie-Beanspruchung hat sich quantitativ feinst- bis nanokristallines Titancarbid in einer Nickelmatrix gebildet. Diese ist ebenfalls weitgehend nanokristallin. TEM-Aufnahme gemäß Fig. 5 zeigt das Ergebnis.

#### Beispiel 6

Ausgangspulver Wolfram-Cobalt-Nickel-Kohlenstoff (79,5:7, 95:7, 95:4,6 Massen-%), Mahldauer 90 h im Attritor mit 8 g Beschleunigung der Mahlkugeln. Der Kohlenstoff wurde wiederum in Form von hoch-aktivem Lampenruß zugegeben. Die TEM-Aufnahme gemäß Fig. 6 zeigt Carbide, die überwiegend nanokristallin sind.

#### **Ansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung eines Metall-Metallmetalloid-Pulvers, dessen Pulverteilchen feinstkristalline bis nanokristalline Struktur sowohl in der metallischen Matrix als auch in der Metallmetalloid-Komponente aufweisen, wobei die Metallmetalloid-Komponente aus einer oder mehre-

ren Metallverbindungen mit einem oder mehreren Elementen der Gruppe C, N, O, H, B, Si als Metallmetalloid besteht, durch Hochenergiemahlen, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Metalloide der Metallmetalloid-Komponenten als hochaktive Komponenten ins Mahlgut, das aus Pulvern der Metalle der Metallmatrix und der Metalle der Metallmetalloid-Komponenten besteht, eingebracht werden.

2. Verfahren zur Herstellung eines Metall-Metallmetalloid-Pulvers nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Hochenergiemahlen in Attritoren, in Planetenmühlen oder in anderen Mühlen durchgeführt wird, in denen geeignete Mahlkörper (Mahlkugeln) auf mindestens 8 g beschleunigt werden.

3. Verfahren zur Herstellung eines Metall-Metallmetalloid-Pulvers nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalle der Metallmetalloid-Komponente bezüglich der jeweils verwendeten Elemente C, N, O, H, B und/oder Si eine deutlich negative Bildungsenthalpie bei der sich einstellenden Prozeßtemperatur haben.

4. Verfahren zur Herstellung eines Metall-Metallmetalloid-Pulvers nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalle der Metallmetalloid-Komponente Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo und/oder W sind.

5. Verfahren zur Herstellung eines Metall-Metallmetalloid-Pulvers nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall der Metallmetalloid-Komponente Aluminium und/oder Silicium ist.

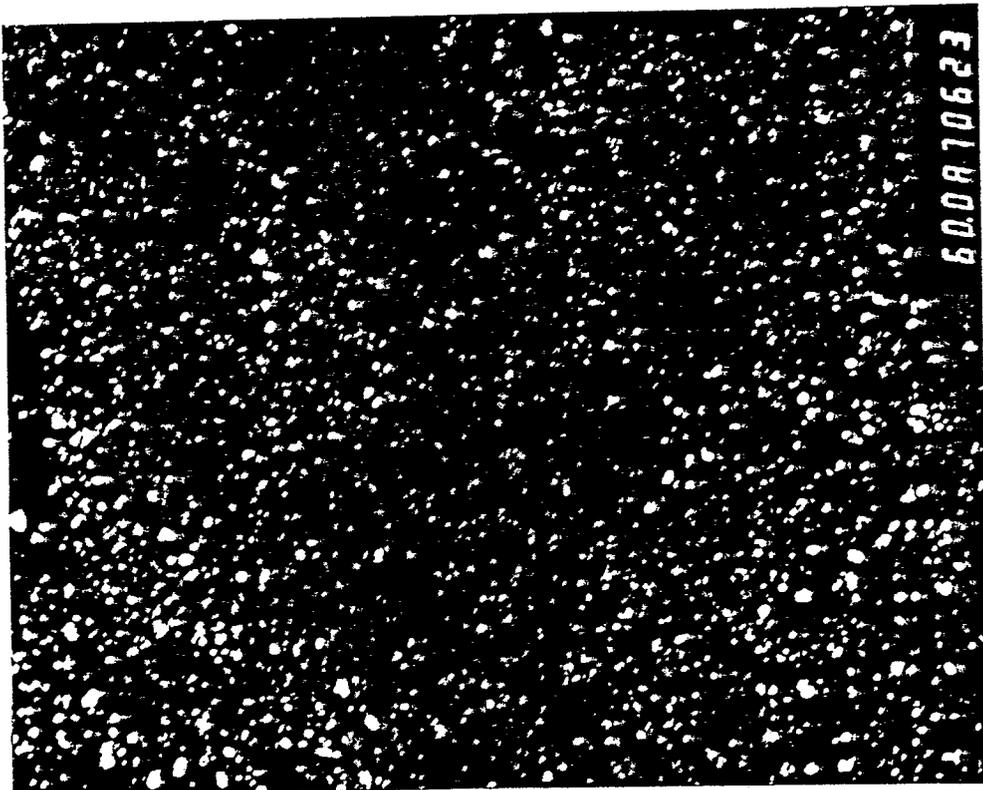
6. Verfahren zur Herstellung eines Metall-Metallmetalloid-Pulvers nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Elemente C, N, O, H, B und/oder Si in das Mahlgut eingebracht werden, wenn sich während des Hochenergie-Mahlens bei den Metallen Legierungsbildung eingestellt hat.

FIG. 1



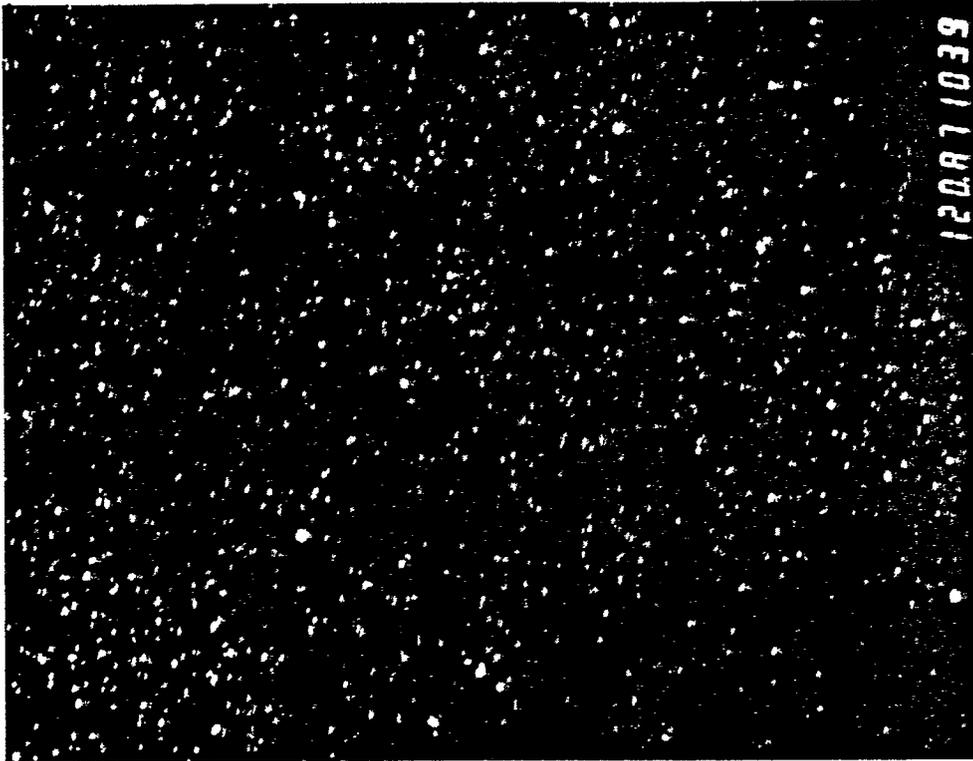
Vergrößerung: 100 000 : 1     $\longleftarrow$  100 mm

FIG. 2



Vergrößerung: 100 000 : 1     $\longleftarrow$  100 mm

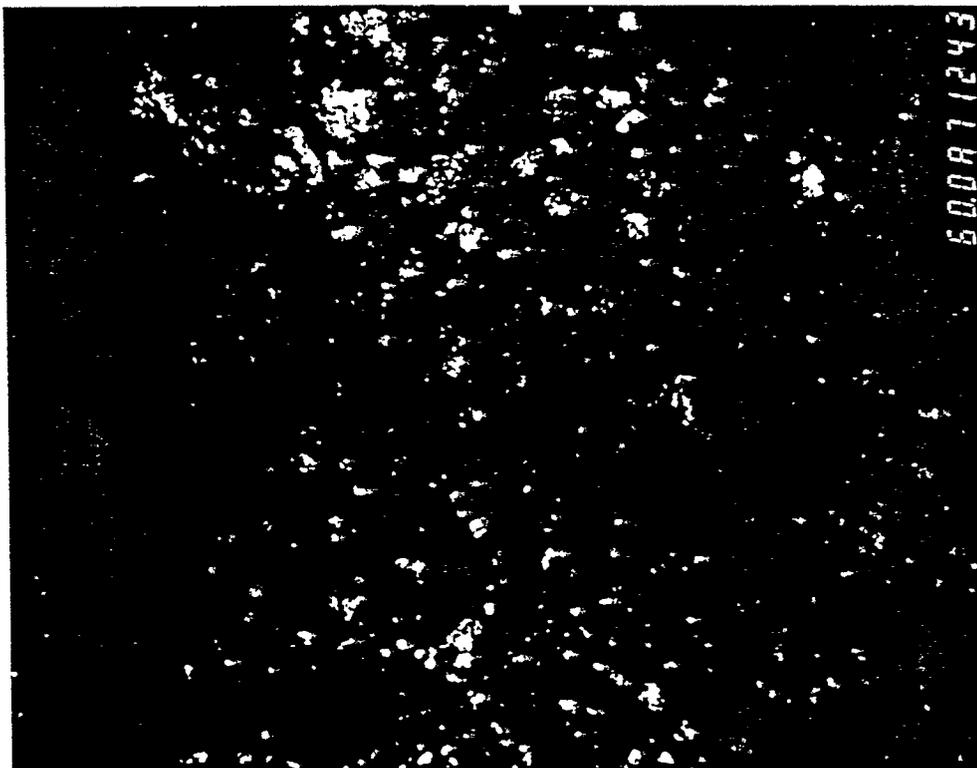
FIG.3



Vergrößerung: 200 000:1

100 mm

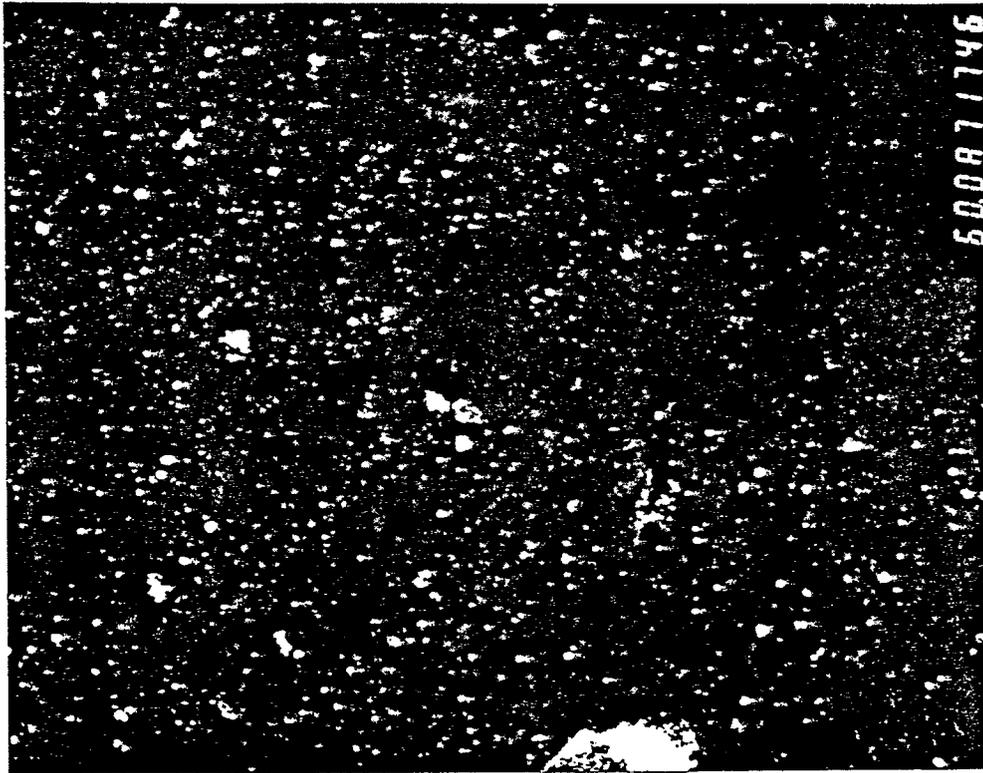
FIG.4



Vergrößerung: 100 000:1

100 mm

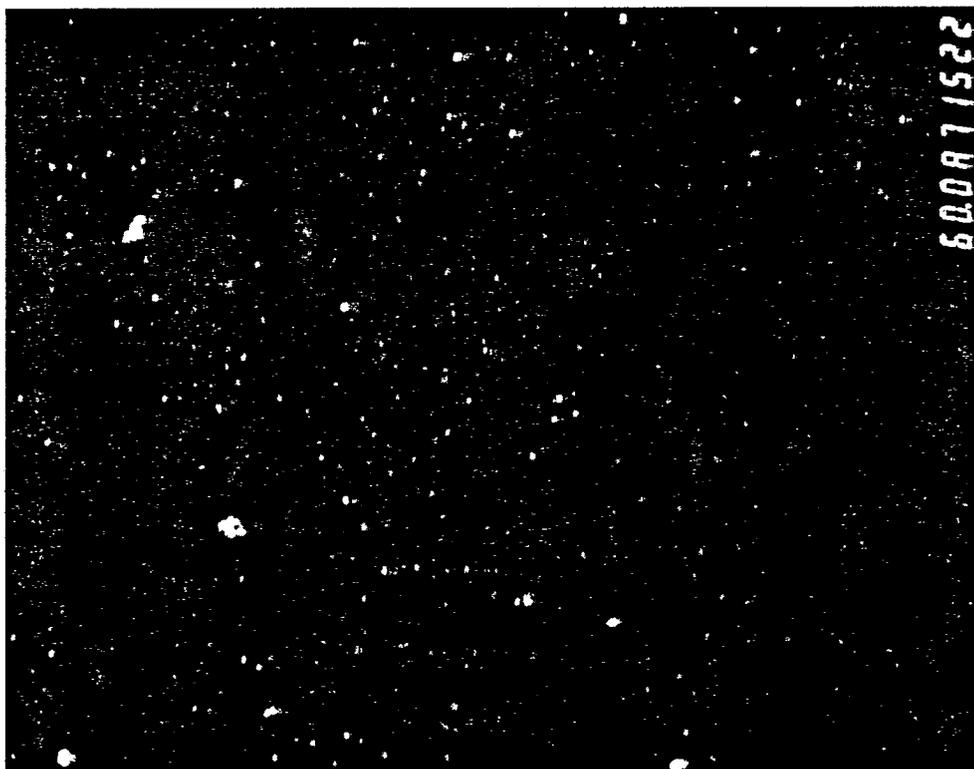
FIG.5



600A71746

Vergrößerung: 100 000 : 1       $\longleftarrow$  100mm

FIG.6



600A71522

Vergrößerung: 100 000 : 1       $\longleftarrow$  100mm



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
X	FR-A-2 239 535 (VEREINIGTE METALLWERKE RANSH OFER-BERNDORF) * Seite 2, Zeile 18 - Seite 5, Zeile 3 *	1-5	C 22 C 1/10
X	US-A-4 737 340 (B.P. DOLGIN) * Spalte 5, Zeile 21 - Spalte 8, Zeile 51 *	1-5	
A	EP-A-0 203 311 (KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE) * Anspruch 1 *	1	
X	US-A-4 624 705 (A.D. JATKAR et al.) * Spalte 2, Zeile 5 - Spalte 3, Zeile 13 *	1,6	
A	E. KLAR: "Metals handbook", 9. Auflage, Band 7, "Powder Metallurgy", Seiten 66-67 * Seite 67, linke Spalte, Zeilen 18-32 *	2	
A	EP-A-0 232 772 (SIEMENS) * Spalte 3, Zeile 40 - Spalte 4, Zeile 50 *	1	C 22 C B 22 F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	03-08-1989	SCHRUERS H. J.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund		L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
O : nichtschriftliche Offenbarung		.....	
P : Zwischenliteratur		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	