

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 339 366 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **18.08.93**

(51) Int. Cl.⁵: **C22C 1/10**

(21) Anmeldenummer: **89106477.6**

(22) Anmeldetag: **12.04.89**

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

(30) Priorität: **20.04.88 DE 3813224**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.11.89 Patentblatt 89/44

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
18.08.93 Patentblatt 93/33

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR IT LI LU NL SE

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 203 311
EP-A- 0 232 772
FR-A- 2 239 535
US-A- 4 624 705
US-A- 4 737 340

**E.Klar, "METALS HANDBOOK", 9. Auflage,
Band 7, "Powder Metallurgy"; Seiten
66-67&NUM;**

(73) Patentinhaber: **Fried. Krupp AG Hoesch-Krupp
Altendorfer Strasse 103
D-45143 Essen(DE)**

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

EP 0 339 366 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents 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).

Beschreibung

Mit der nachveröffentlichten EP-A2-0 288 785 ist bereits ein Verfahren zur Herstellung eines Werkstoffs mit einem Gefüge nanokristalliner Struktur vorgeschlagen worden. Dabei werden Pulver in handelsüblichen Teilchengrößen zwischen 2 und 250 Mikrometer der ausgewählten Elemente in reiner Form oder als Vorlegierungen der betreffenden Gruppen durch hohe mechanische Kräfte, beispielsweise durch Hochenergiemahlen, in ein Sekundärpulver mit nanokristalliner Struktur umgewandelt.

Aus der US-A-4 624 705 ist ein Verfahren zur Herstellung feinkristalliner Strukturen durch mechanisches Legieren bekannt, bei dem der Mahlvorgang in Gegenwart einer flüssigen, Kohlenstoff enthaltenden Mahlhilfe abläuft.

Aufgabe der Erfindung ist die Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von Metall-Metallmetalloid-Pulver, dessen Pulverteilchen eine nanokristalline Struktur aufweisen und bei dem auf die gesonderte Herstellung des Metallmetalloid-Pulvers verzichtet werden kann.

Die Aufgabe wird durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst. Danach besteht das Mahlgut im Ausgangszustand aus Pulvern der Metalle der Metallmatrix und der in hochaktiver Form vorliegenden Metalloide der Metallmetalloid-Komponenten. Letztere werden derart ins Mahlgut eingebracht, daß ein reaktiver Hochenergiemahlvorgang abläuft. Die gasförmigen Metalloide N, O und H sind durch ihren Aggregatzustand (beispielsweise Gas unter Atmosphärendruck) im Vergleich zu dem nichtgasförmigen Metalloid C in jedem Fall hochaktiv; dieser Zustand läßt sich durch einen höheren Dispersionsgrad noch steigern, beispielsweise durch Verwendung spratziger Pulver. Das Metalloid C erreicht eine hochaktive Form, wenn es in einen Zustand mit möglichst hoher spezifischer Oberfläche überführt, also beispielsweise in der Form von Lampenruß eingesetzt wird. Eine andere oder zusätzliche Möglichkeit, dieses Metalloid zu aktivieren, besteht in der Erzeugung eines hohen Fehlordnungsgrades im Gitter. Durch Einsatz der hochaktiven Metalloide C, N, O und/oder H wird das Hochenergiemahlen in ein reaktives Hochenergiemahlen überführt. Das Metall der Metallmetalloid-Komponente reagiert dabei quantitativ mit dem Metalloid, so daß es nach Abschluß des Mahlvorgangs nur noch in der Metallmetalloid-Verbindung existiert. Das reaktive Hochenergiemahlen führt also zu dem Ergebnis, das nach dem Stand der Technik bisher durch Hochenergiemahlen von Metallpulver in Gegenwart von Metallmetalloid-Pulver erzielt worden ist.

Vorzugsweise wird das Hochenergiemahlen in Attritoren, in Planetenmühlen oder in anderen Müh-

len durchgeführt, in denen geeignete Mahlkörper (Mahlkugeln) auf mindestens 8 g beschleunigt werden (Anspruch 2).

Besonders günstig ist das Verfahren für derartige Metalle der Metallmetalloid-Komponente, deren Bindungsenthalpie mit dem betreffenden Element aus der Gruppe C, N, O und/oder H bei der sich einstellenden Prozeßtemperatur merklich negativ ist (Anspruch 3).

Dazu gehören insbesondere die Metalle Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Si und Al (Anspruch 4 bzw. 5).

Ein im Hinblick auf die kristalline Struktur besonders feines Metall-Metallmetalloid-Pulver läßt sich erzeugen, falls die Elemente C, N, O und/oder H dem Mahlgut erst zugeführt werden, nachdem sich bereits zumindest teilweise Metallegierungen eingestellt haben; auf diese Weise wird in den Legierungen infolge möglicher Verbindungsbildung die Reaktionsbereitschaft der Metalle für die Bildung der Metallmetalloid-Komponente herabgesetzt.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand einiger Beispiele erläutert, wobei die Strukturuntersuchungen und Phasenanalysen elektronenmikroskopisch durchgeführt worden 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 Mahl-kugeln. Die TEM-Aufnahme gemäß Fig. 1 zeigt die Struktur des hergestellten Pulvers. TiO hat sich quantitativ in metallischer Matrix gebildet. Die Aufnahme zeigt ein feinkristallines 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 Mahl-kugeln. 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 Mahl-kugeln. 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 m²/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 Titancarbid (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.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Metall-Metallmetalloid-Pulvers durch Hochenergie-

mahlen, dessen Pulverteilchen nanokristalline Struktur sowohl in der metallischen Matrix als auch in der Metallmetalloid-Komponente aufweisen, die aus einer oder mehreren Metallverbindungen mit einem oder mehreren Elementen der Gruppe C, N, O, und H als Metalloid gebildet ist, wobei die Metalloide der Metallmetalloid-Komponenten als hochaktive Komponenten derart ins Mahlgut - bestehend aus Pulvern der Metalle der Metallmatrix und der Metalle der Metallmetalloid-Komponenten - eingebracht werden, daß ein reaktiver Hochenergiemahlvorgang abläuft.

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

4. Verfahren 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 nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall der Metallmetalloid-Komponente Al und/oder Si ist.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Elemente C, N, O und/oder H in das Mahlgut eingebracht werden, wenn sich während des Hochenergiemahlens bei den Metallen Legierungsbildung eingestellt hat.

Claims

1. Process for the manufacture of a metal-metal-metalloid powder by high energy milling, whose powder particles have a nanocrystalline structure both in the metallic matrix and in the metal-metalloid components, which is formed from one or more metal compounds with one or more elements of the group C, N, O and H as metalloids, whereby the metalloids of the metal-metalloid components as high active components are introduced in the material to be ground, which consists of powders of met-

als of the metal matrix and the metals of the metal-metalloid components, so that a reactive high energy milling procedure ensues.

2. Process according to Claim 1, characterised by the high energy milling being carried out in attrition equipment, planetary mills or in other mills, in which suitable grinding bodies (grinding balls) are accelerated to a minimum of 8 g. 5
10
3. Process according to Claims 1 and 2, characterised by the metals of the metal-metalloid components, in regard of the respectively used elements C, N, O and/or H, having a distinct negative formation enthalpy at the self-adjusting process temperature. 15
4. Process according to Claims 1 to 3, characterised by the metals of the metal-metalloid components being Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo and/or W. 20
5. Process according to Claims 1 to 3, characterised by the metal of the metal-metalloid component being Al and/or Si. 25
6. Process according to Claims 1 to 5, characterised by the elements C, N, O and/or H being introduced into the material to be ground, when during the high energy milling the formation of alloys has taken place with the metals. 30

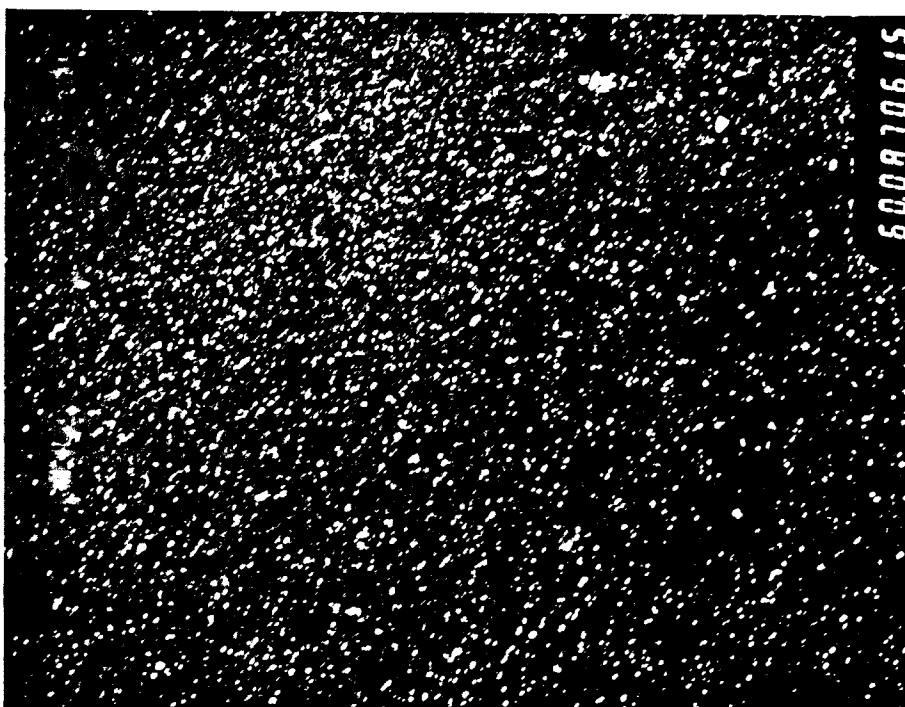
Revendications 35

1. Procédé de préparation d'une poudre métal-métalloïde par broyage à haute énergie, dont les particules de poudre présentent une structure nanocristalline aussi bien dans la matrice métallique que dans le composant métal-métalloïde, qui est constitué d'un ou plusieurs composés métalliques comportant un ou plusieurs éléments du groupe C, N, O et H, comme métalloïde, les métalloïdes des composants métal-métalloïdes étant introduits, sous la forme de composants à haute activité, dans le produit à broyer - constitué de poudres des métaux de la matrice métallique et des métaux des composants métal-métalloïde - de telle façon qu'il se produise une opération réactive par broyage à haute énergie. 40
45
50
2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le broyage à haute énergie est exécuté dans des attriteurs, dans des broyeurs à planétaires ou d'autres broyeurs, dans lesquels les corps de broyage (billes de broyage) 55

sont accélérés à au moins 8 g.

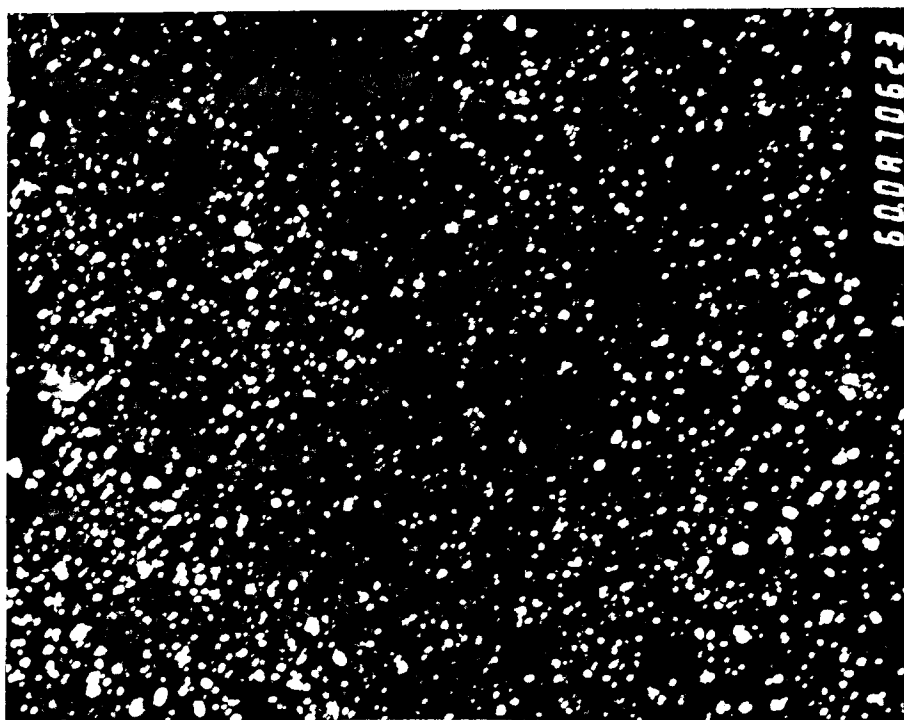
3. Procédé suivant la revendication 1 et la revendication 2, caractérisé en ce que les métaux du composé métal-métalloïde présentent, par rapport à chacun des éléments concernés utilisés C, N, O et/ou H, une enthalpie de formation nettement négative dans les conditions de température s'établissant pendant le process.
4. Procédé suivant les revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les métaux du composé métal-métalloïde sont Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo et/ou W.
5. Procédé suivant les revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le métal du composé métal-métalloïde est Al et/ou Si.
6. Procédé suivant les revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les éléments C, N, O et/ou H sont introduits dans le produit à broyer quand, pendant le broyage à haute énergie, il y a eu, pour les métaux, formation d'alliage.

FIG. 1



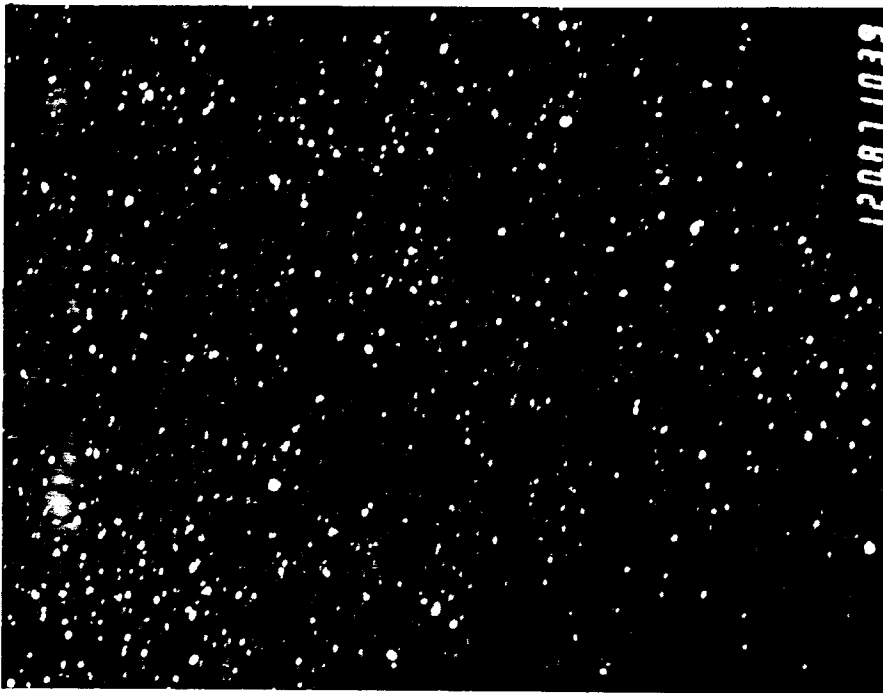
Vergrößerung: 100 000 : 1 $\longleftrightarrow$ 100 mm

FIG. 2



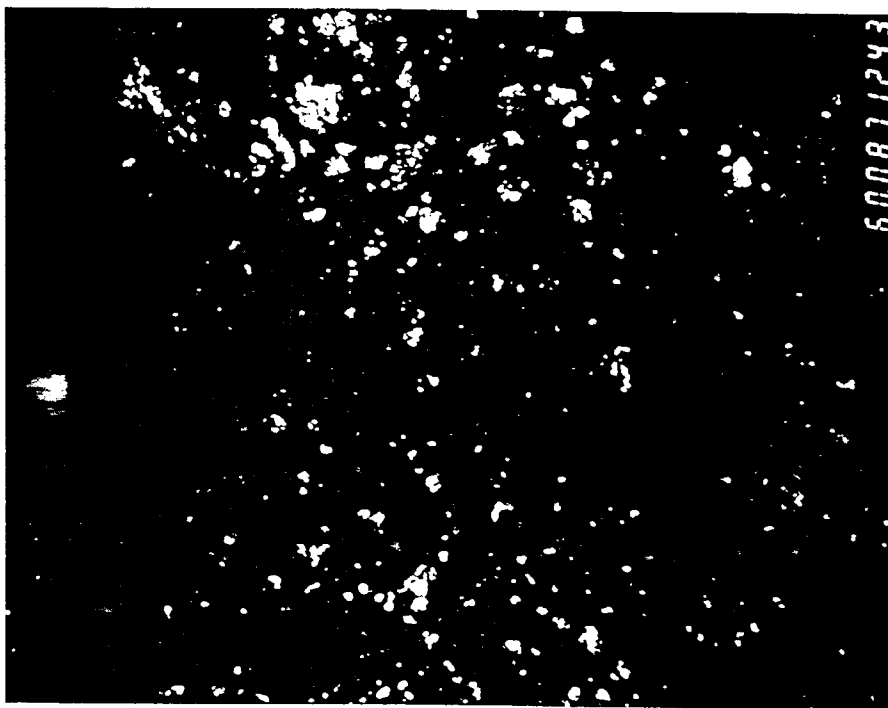
Vergrößerung: 100 000 : 1 $\longleftrightarrow$ 100 mm

FIG.3



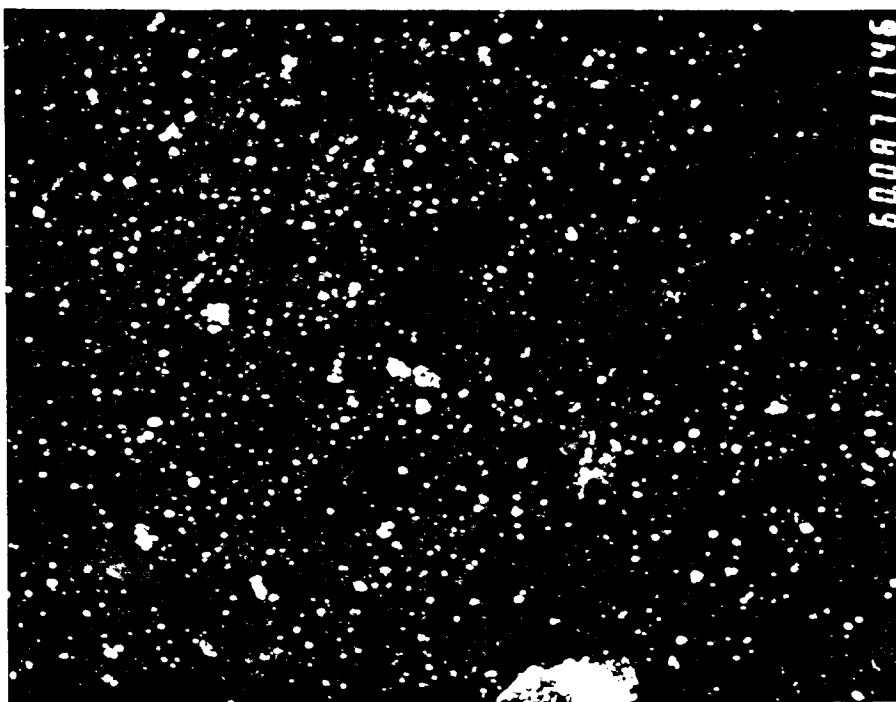
Vergrößerung: 200 000:1 —|— 100 mm

FIG.4



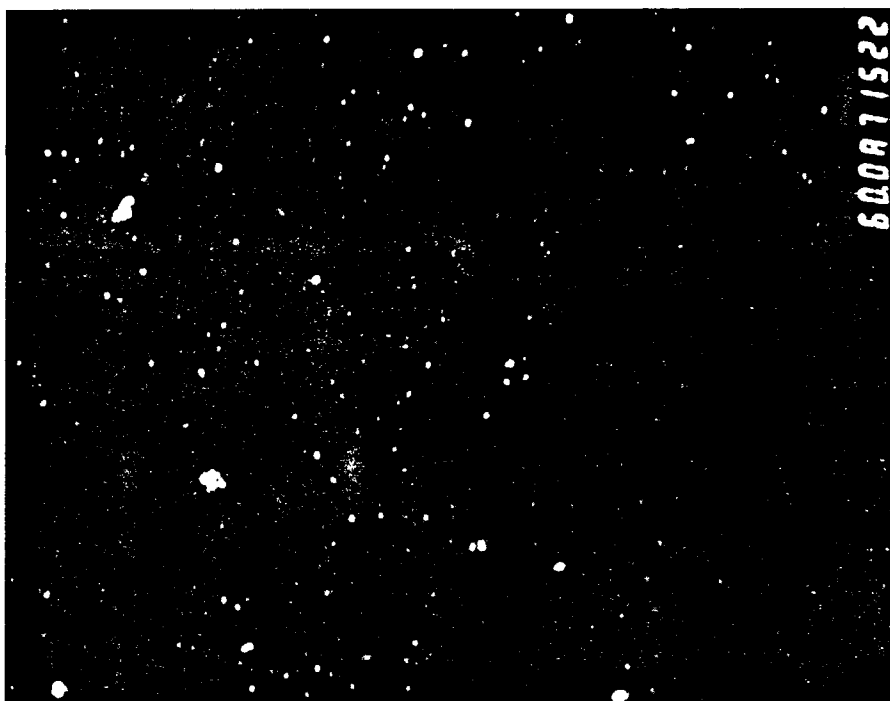
Vergrößerung: 100 000:1 —|— 100 mm

FIG.5



Vergrößerung: 100 000:1 — 100mm

FIG.6



Vergrößerung: 100 000:1 — 100mm