

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

**0 368 082
A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: **89119866.5**

(51)

Int. Cl.⁵: **B22F 1/02**

(22)

Anmeldetag: **26.10.89**

(30)

Priorität: **08.11.88 DE 3837782**

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.05.90 Patentblatt 90/20

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

(71)

Anmelder: **Hermann C. Starck Berlin GmbH & Co. KG**
Postfach 2540 Werk Goslar
D-3380 Goslar 1(DE)

(72)

Erfinder: **Weber, Theodor, Alexander, Dr.**
Wacholderweg 4
D-3380 Goslar-Jerstedt(DE)
Erfinder: **Kummer, Wolfgang**
Glatzerweg 10
D-3380 Goslar 1(DE)

(74)

Vertreter: **Steiling, Lothar, Dr. et al**
c/o Bayer AG Konzernverwaltung RP Patente
Konzern
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(54)

Sauerstoffhaltiges Molybdänmetallpulver sowie Verfahren zu dessen Herstellung.

(57)

Die vorliegende Erfindung betrifft Molybdänmetallpulver mit einer Hülle aus Oxiden des Molybdäns sowie Verfahren zu dessen Herstellung.

EP 0 368 082 A2

Sauerstoffhaltiges Molybdänmetallpulver sowie Verfahren zu dessen Herstellung

Die vorliegende Erfindung betrifft Molybdänmetallpulver mit einer Hülle aus Oxiden des Molybdäns sowie Verfahren zu dessen Herstellung.

Molybdänmetallpulver mit einem definierten Sauerstoffgehalt werden beim Plasmaspritzen eingesetzt, um besonders harte Spritzschichten zu erzielen. Beim Flammsspritzen mit Ethin-Sauerstoffgemisch wird vorzugsweise Molybdän-Draht als Abschmelzmaterial eingesetzt. Hierbei werden die Metalltröpfchen während des Flammsspritzens partiell oxidiert.

(Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, Molybdän, Ergänzungsband Teil A1, 1977, Seiten 182ff.)

Verfahren zur Herstellung entsprechender sauerstoffhaltiger Molybdänmetallpulver sind zwar bekannt, jedoch hat sich für Molybdän das Plasmaspritzen gegenüber dem Flammsspritzen bisher aus verschiedenen Gründen noch nicht durchsetzen können, da die Bereitstellung entsprechender Pulver nicht technisch gewährleistet ist.

Aus der US-A 4.146.388 ist ein Verfahren zur Herstellung sauerstoffhaltiger Molybdänpulver durch eine oxidierende Plasma-Behandlung bekannt. In der EP-A 233 574 werden drei Verfahren zur Herstellung sauerstoffhaltiger Molybdän-Spritzpulver beschrieben. Dies sind die Behandlung von Molybdänmetall mit verdünnter Wasserstoffperoxidlösung, die thermische Behandlung von Molybdänmetallpulver mit Wasserdampf unter Inertgasatmosphäre und die Herstellung agglomerierter sauerstoffhaltiger Molybdänmetallpulver unter Verwendung von Molybdänoxiden. Nachteilig an den so hergestellten Molybdänpulvern ist ihr nicht genau definierter Sauerstoffgehalt. Außerdem sind diese Molybdänmetallpulver häufig inhomogen. Weiterhin weisen diese Molybdänmetallpulver häufig einen MoO_3 -Gehalt auf, der sich nachteilig auf das Spritzverhalten der Pulver auswirkt.

Aufgabe der vorliegenden Verbindung ist es, ein Molybdänmetallpulver mit definiertem Sauerstoffgehalt bereitzustellen, welches die beschriebenen Nachteile nicht aufweist.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß diese Anforderungen erfüllt werden durch ein Molybdänmetallpulver mit einer Hülle aus Oxiden des Molybdäns, wobei die oxidische Hülle aus MoO_2 besteht. In einer bevorzugten Ausführungsform weist das erfindungsgemäße Molybdänmetallpulver einen Sauerstoffgehalt von 1 bis 18, bevorzugt 2 bis 12 Gew.-%, auf. Der Sauerstoff liegt dabei in definierter Form als MoO_2 vor und befindet sich insbesondere an der Oberfläche als homogene Schicht. Diese Oxidschicht haftet fest am metallischen Kern, so daß das erfindungsgemäße Molybdänmetallpulver ganz besondere Struktureigenschaften aufweist.

Die Pulverkörner bestehen aus einem Molybdänmetallkern und einer gleichmäßigen, geschlossenen MoO_2 -Schicht. Bevorzugt beträgt der mittlere Durchmesser der Molybdänmetallpulver-Einzelkörner 5 bis 90 μm und die Dicke der MoO_2 -Hülle 0,1 bis 20 μm .

Die Oberfläche des erfindungsgemäßen partiell oxidierten Molybdänmetallpulvers zeigt eine typische MoO_2 -Färbung. Rasterelektronenmikroskopische (REM)-Aufnahmen zeigen im Gegensatz zur glatten Pulveroberfläche des Ausgangsmaterials einen zernarbten, geschlossenen Oxidbelag.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Molybdänmetallpulvers. Überraschenderweise läßt sich dieses in einer sehr gut kontrollierbaren Oxidation des Molybdänmetallpulvers unter einer Kohlendioxid-Atmosphäre bei unerwartet tiefen Temperaturen durchführen.

Gegenstand dieser Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Molybdänmetallpulver mit definiertem Sauerstoffgehalt, wobei Molybdänmetallpulver durch thermische Behandlung in einer Kohlendioxid-Atmosphäre bei Temperaturen unterhalb 1200 °C partiell oxidiert wird. Bevorzugt erfolgt die partielle Oxidation bei Temperaturen von 700 bis 1200 °C.

Die Sauerstoffaufnahme im Molybdänmetallpulver erfolgt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ausschließlich unter Bildung von MoO_2 , was durch Röntgenbeugung nachgewiesen werden kann. Bei der Reaktion wird eine äquivalente Menge an Kohlenmonoxid freigesetzt.

Bei der erfindungsgemäßen Oxidationsbehandlung wird die Gewichtszunahme des Ausgangspulvers auf 12 Gew.-% begrenzt. Der Anstieg des Partikeldurchmessers der einzelnen Molybdänmetallpartikel entspricht dabei der Sauerstoffaufnahme und der damit verbundenen Dichteänderung.

Mit steigendem Kohlendioxid-Angebot und steigender Temperatur nimmt die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme zu. Unter gleichem Kohlendioxid-Angebot und bei gleicher Reaktionstemperatur verhält sich die Sauerstoffbeladung des Molybdänmetallpulvers umgekehrt proportional zu seiner Oberfläche. Über die erwähnten Parameter sind vorgewählte Sauerstoffgehalte mit großer Genauigkeit einzustellen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird somit der Sauerstoffgehalt des Molybdänmetallpulvers durch die Wahl der Reaktionszeit und/oder der Reaktionstemperatur

und/oder der Kohlendioxid-Konzentration in der Gasatmosphäre eingestellt. Dies wird in den Fig. 1 bis 3 veranschaulicht.

Fig. 1 zeigt die Sauerstoff-Aufnahme eines Molybdänmetallpulvers in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit bei konstantem Kohlendioxid-Volumenstrom.

Fig. 2 zeigt die Abhängigkeit der Sauerstoff-Aufnahme eines Molybdänmetallpulvers vom Kohlendioxid-Volumenstrom und der Zeit konstanter Temperatur, gemessen am CO_2/CO -Gehalt im Abgas.

Fig. 3 zeigt die Abhängigkeit der Sauerstoff-Aufnahme von Molybdänmetallpulvern verschiedener Körnungen von der spezifischen Oberfläche der Pulver bei gleichem Kohlendioxid-Volumenstrom, gleicher Temperatur und Reaktionszeit.

Durch die Sauerstoffaufnahme des Molybdänmetallpulvers tritt eine Kornvergrößerung ein, die Dichte des Pulvers nimmt ab.

Bei der Anwendung der erfindungsgemäßen Molybdänmetallpulver in Spritzversuchen zeigte sich eine deutliche Verbesserung der Härteeigenschaften der Auftragsschichten, wenn man anstelle von bekannten oxidhaltigen Mo lybdän-Spritzpulvern oder auch Molybdän-Spritzdraht das erfindungsgemäß sauerstoffdotierte Molybdänmetallpulver verwendet.

Gegenstand dieser Erfindung ist somit auch die Verwendung des Molybdänmetallpulvers gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 6 als Molybdän-Spritzpulver.

Im folgenden wird die Erfindung beispielhaft erläutert, ohne daß dadurch eine Einschränkung zu sehen ist.

Beispiel

800 g eines Molybdän-Metallpulvers der Körnung $>5 \mu\text{m}$ und $<45 \mu\text{m}$ werden in einem Röhrenofen mit 20 l/h Kohlendioxid begast und auf 900°C aufgeheizt.

Nach 1 Stunde Reaktionszeit beträgt der Sauerstoffgehalt des Metallpulvers 3,6 Gew.-%, nach 2 Stunden Reaktionszeit 4,6 Gew.-%, nach 3 Stunden Reaktionszeit 5,5 Gew.-%.

Nachfolgend einige ausgewählte Daten des zu 3,6 % oxidierten Molybdänmetallpulvers und seines Ausgangsmaterials:

	Ausgangsmaterial (Molybdänpulver)	sauerstoffhaltiges Material
Sauerstoffgehalt	0,19 %	3,6 %
Dichte, pykn.	10,25 g/ml	9,49 g/ml
Klopfichte	4,80 g/ml	4,60 g/ml
Schüttdichte	3,90 g/ml	3,40 g/ml
Durchschnittskorngröße nach FSSS	20 μm	23 μm

Ansprüche

1. Molybdänmetallpulver mit einer Hülle aus Oxiden des Molybdäns, dadurch gekennzeichnet, daß die oxidische Hülle aus MoO_2 besteht.

2. Molybdänmetallpulver gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Sauerstoffgehalt der Molybdänmetallpulver 1 bis 18, bevorzugt 2 bis 12 Gew.-%, beträgt.

3. Molybdänmetallpulver gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die mittleren Durchmesser der Molybdänmetallpulver-Einzelkörner bis $90 \mu\text{m}$ und die Dicke der MoO_2 -Hülle 0,1 bis $20 \mu\text{m}$ beträgt.

4. Verfahren zur Herstellung von Molybdänmetallpulver gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Molybdänmetallpulver durch thermische Behandlung in einer Kohlendioxid-Atmosphäre bei Temperaturen unterhalb 1200°C partiell oxidiert wird.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die partielle Oxidation bei Temperaturen von 700 bis 1200°C erfolgt.

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Sauerstoffgehalt des Molybdänmetallpulvers durch die Wahl der Reaktionszeit und/oder der Reaktionstemperatur und/oder

der Kohlendioxidkonzentration in der Gasatmosphäre eingestellt wird.

7. Verwendung des Molybdänmetallpulvers gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 6 als Molybdän-Spritzpulver.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

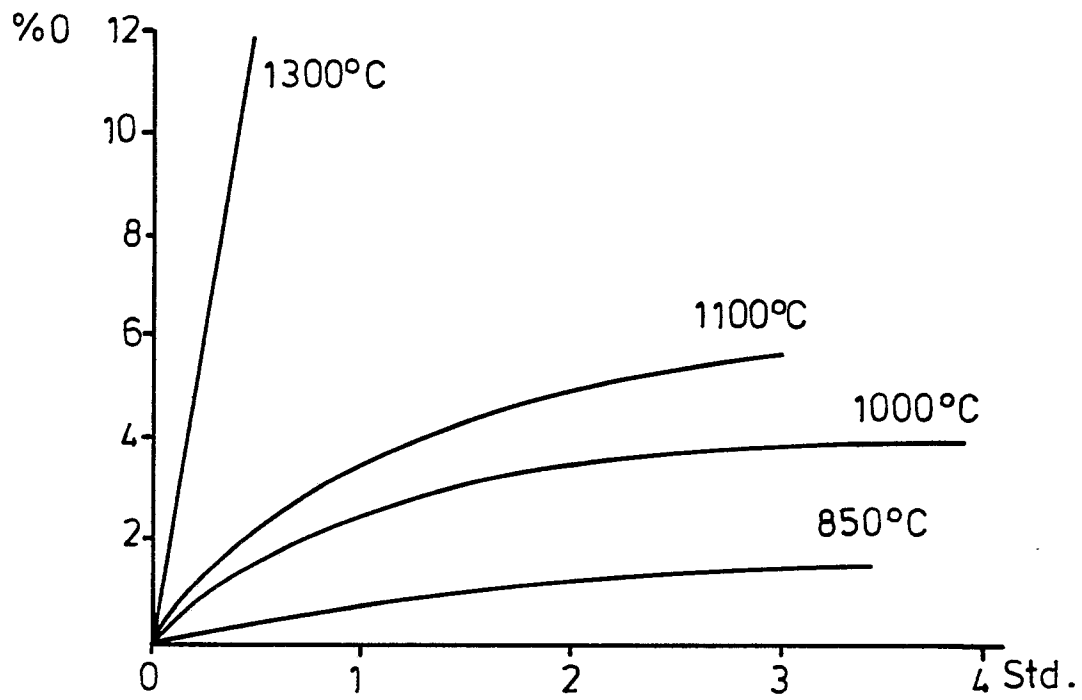


FIG.1

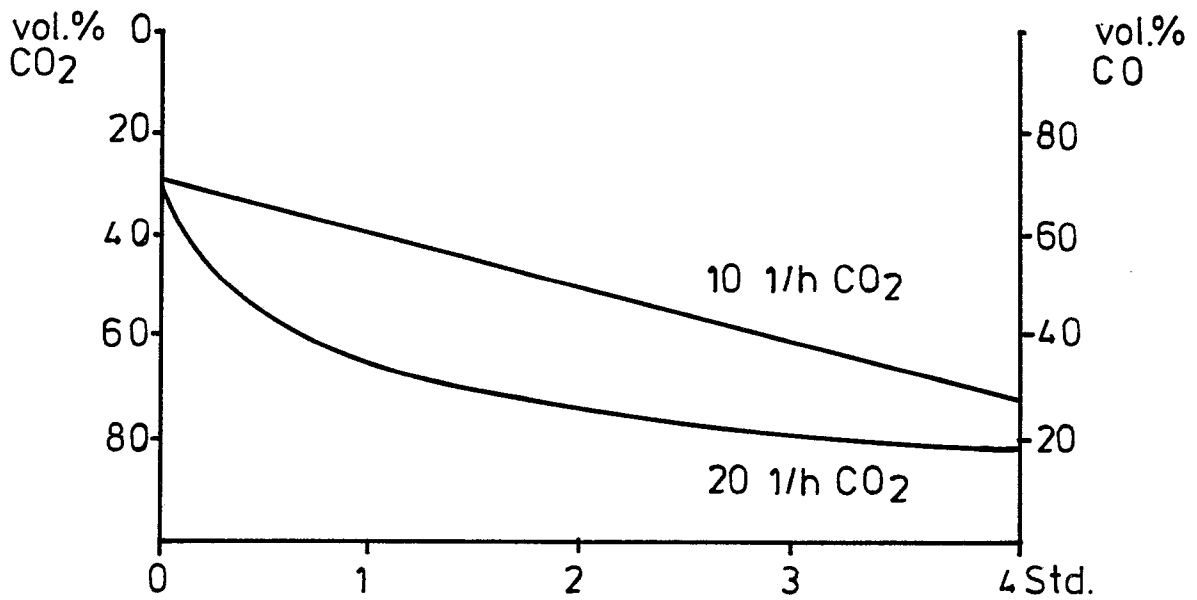


FIG. 2

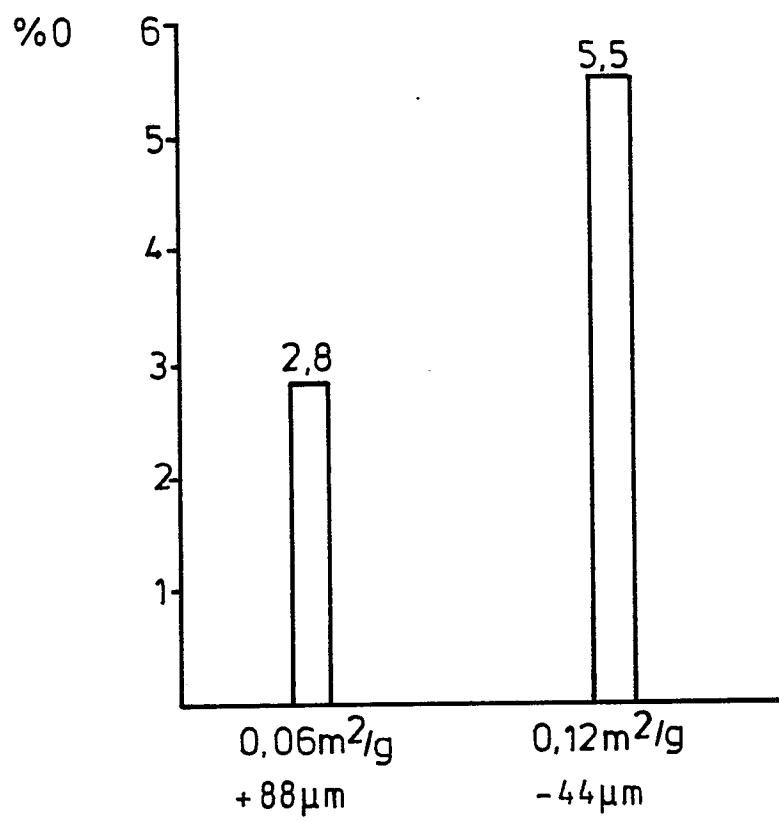


FIG.3