

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 368 082 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **09.06.93**

(51) Int. Cl.⁵: **B22F 1/02**

(21) Anmeldenummer: **89119866.5**

(22) Anmeldetag: **26.10.89**

(54) **Sauerstoffhaltiges Molybdänmetallpulver sowie Verfahren zu dessen Herstellung.**

(30) Priorität: **08.11.88 DE 3837782**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.05.90 Patentblatt 90/20

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
09.06.93 Patentblatt 93/23

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

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 233 574
DE-B- 2 332 179

CHEMICAL ABSTRACTS, Band 95, Nr. 12, 21.
Februar 1981, Seite 225, Zusammenfassung
Nr. 101499m, Columbus, Ohio, US; O. AM-
BROZ et al.: "Physicochemical processes
occurring in molybdenum particles during
thermal plasma spraying"

(73) Patentinhaber: **H.C. Starck GmbH & Co. KG**
Im Schleeke 78-91
W-3380 Goslar(DE)

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

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

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).

EP 0 368 082 B1

Beschreibung

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 CO₂/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 Molybdän-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 µm und <45 µm 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

Patentansprüche

1. Molybdänmetallpulver mit einer Hülle aus Oxiden des Molybdäns, dadurch gekennzeichnet, daß die oxidische Hülle aus MoO₂ 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 5 bis 90 µm und die Dicke der MoO₂-Hülle 0,1 bis 20 µm 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.

Claims

1. Molybdenum metal powder having a shell of oxides of molybdenum, characterised in that the oxidic shell consists of MoO_2 .
2. Molybdenum metal powder according to Claim 1, characterised in that the oxygen content of the molybdenum metal powder is from 1 to 18% by weight, preferably from 2 to 12% by weight.
3. Molybdenum metal powder according to one of the Claims 1 or 2, characterised in that the average diameter of the individual grains of the molybdenum metal powder is from 5 to 90 μm and the thickness of the MoO_2 shell is from 0.1 to 20 μm .
4. A process for the preparation of molybdenum metal powder according to one or more of Claims 1 to 3, characterised in that molybdenum metal powder is oxidized by heat treatment in a carbon dioxide atmosphere at temperatures below 1200 °C.
5. Process according to Claim 4, characterised in that the partial oxidation is carried out at temperatures of from 700 to 1200 °C.
6. Process according to one of the Claims 4 or 5, characterised in that the oxygen content of the molybdenum metal powder is adjusted by the choice of reaction time and/or reaction temperature and/or carbon dioxide concentration in the gas atmosphere.
7. Use of the molybdenum metal powder according to one or more of Claims 1 to 6 as molybdenum spraying powder.

Revendications

1. Poudre métallique de molybdène portant une enveloppe d'oxydes de molybdène, caractérisée en ce que l'enveloppe d'oxydes est constituée de MoO_2 .
2. Poudre métallique de molybdène suivant la revendication 1, caractérisée en ce que la teneur en oxygène de la poudre métallique de molybdène s'élève à 1-18, de préférence 2-12 % en poids.
3. Poudre métallique de molybdène suivant les revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que les diamètres moyens des grains individuels de poudre métallique de molybdène ont une valeur de 5 à 90 μm et l'épaisseur de l'enveloppe de MoO_2 a une valeur de 0,1 à 20 μm .
4. Procédé de production de poudre métallique de molybdène suivant une ou plusieurs des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on oxyde partiellement de la poudre métallique de molybdène par traitement thermique dans une atmosphère d'anhydride carbonique à des températures inférieures à 1200 °C.
5. Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce que l'oxydation partielle est effectuée à des températures de 700 à 1200 °C.
6. Procédé suivant l'une des revendications 4 ou 5, caractérisé en ce que la teneur en oxygène de la poudre métallique de molybdène est ajustée par le choix de la durée de réaction et/ou de la température de réaction et/ou de la concentration en anhydride carbonique dans l'atmosphère gazeuse.
7. Utilisation de la poudre métallique de molybdène suivant une ou plusieurs des revendications 1 à 6 comme poudre pulvérisable de molybdène.

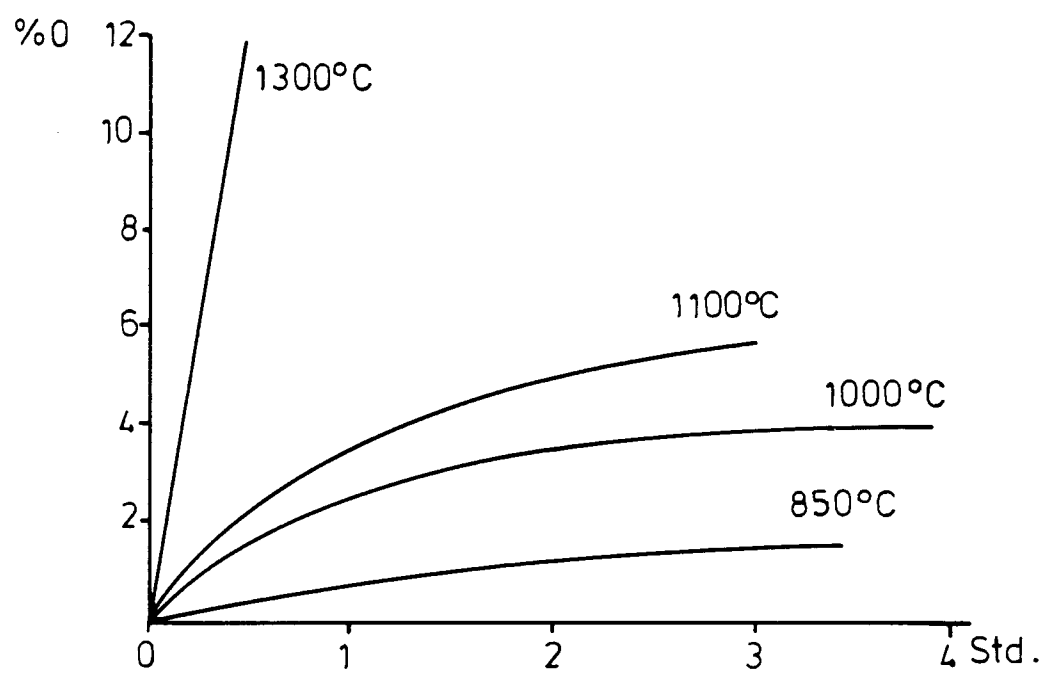


FIG. 1

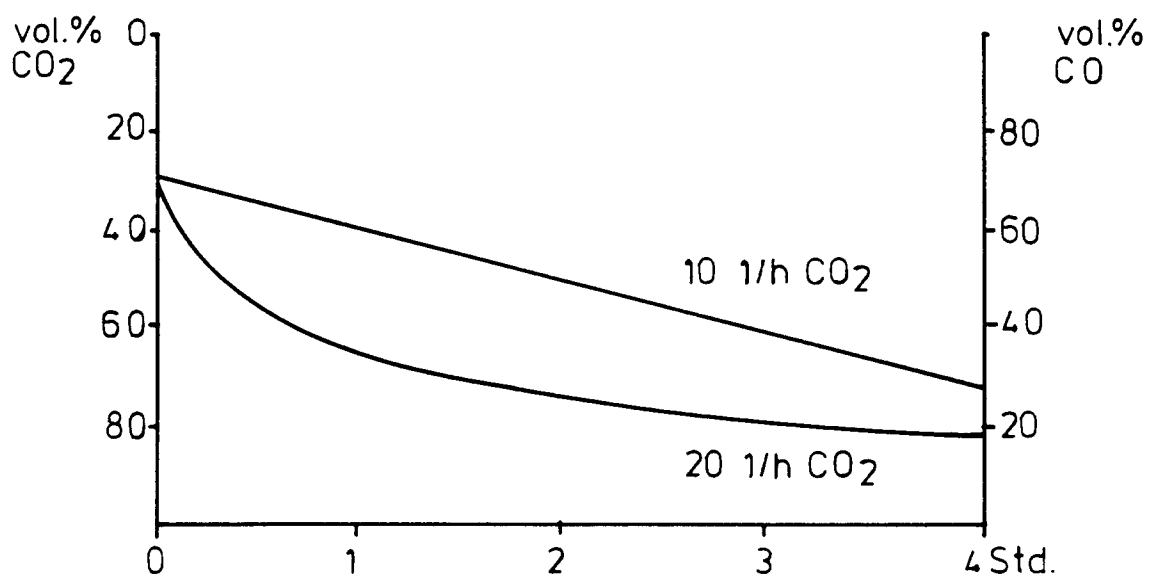


FIG. 2

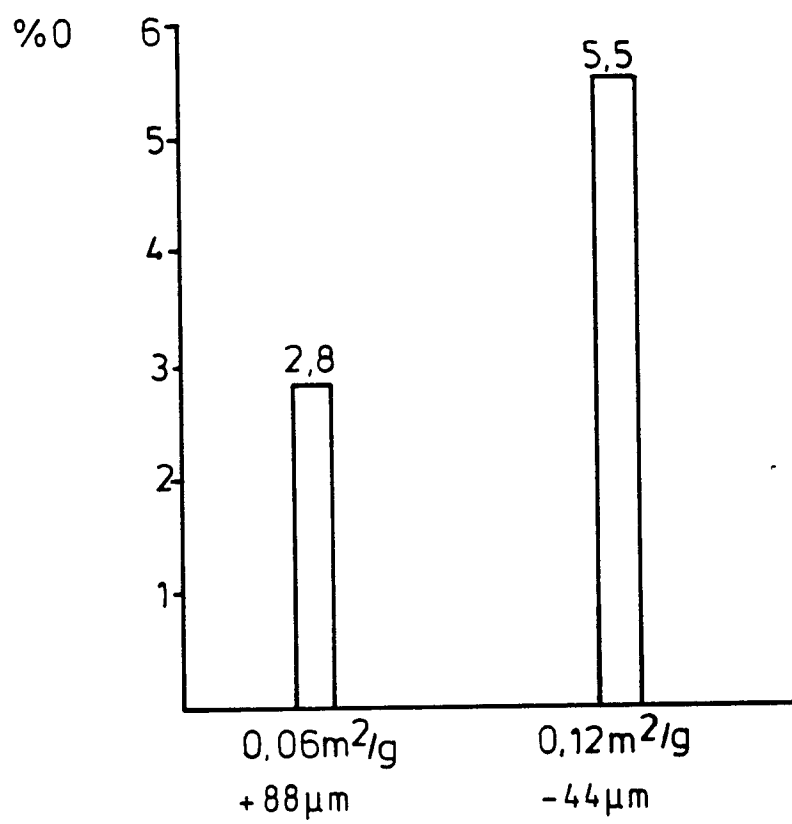


FIG.3