



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer: **0 397 877
A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG
veröffentlicht nach Art. 158 Abs. 3
EPÜ

21 Anmeldenummer: **89902701.5**

51 Int. Cl.⁵: **B22F 9/22**

22 Anmeldetag: **25.11.88**

86 Internationale Anmeldenummer:
PCT/SU88/00242

87 Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 90/06200 (14.06.90 90/14)

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.11.90 Patentblatt 90/47

84 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB LI SE

71 Anmelder: **INSTITUT METALLURGII IMENI
A.A.BAIKOVA AKADEMII NAUK SSSR
Leninsky pr., 49
Moscow, 117334(SU)**

72 Erfinder: **LEONTIEVA, Olga Nikolaevna
ul. Krasnoproletarskaya, 9-258
Moscow, 103030(SU)**
Erfinder: **SHOITOVA, Antonina Vasilievna
ul. Mosfilmovskaya, 74-112
Moscow, 117192(SU)**
Erfinder: **ROYANOV, Alexandr Alexandrovich
ul. Akademika Vargi, 38-34
Moscow, 117133(SU)**
Erfinder: **RYZHONKOV, Dmitry Ivanovich
ul. Novatorov, 40-12-10
Moscow, 117421(SU)**
Erfinder: **MOROKHOV, Igor Dmitrievich
ul. Pekhotnaya, 28
Moscow, 123436(SU)**
Erfinder: **BOLOTOV, Jury Albertovich
ul. Furmanova, 51-18
Alma-Ata, 480004(SU)**
Erfinder: **GAVRILOVA, Julia Mikhailovna
ul. B.Pirogovskaya, 35a-47
Moscow, 119435(SU)**
Erfinder: **KRASULIN, Jury Leonidovich
verstorben(SU)**

74 Vertreter: **von Fünér, Alexander, Dr. et al
Patentanwälte v. Fünér, Ebbinghaus, Finck
Mariahilfplatz 2 & 3
D-8000 München 90(DE)**

EP 0 397 877 A1

Ⓢ VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DISPERSER METALLPULVER.

Ⓢ Verfahren zur Herstellung disperser Metallpulver sieht die Behandlung fester Hydrate mineralischer Metallsalze mit Alkalilaugen mit einer Konzentration von 6 bis 15 Mol/l bei einem 1,5 bis 2fachen Überschuß an Alkali, das in dieser Lauge enthalten ist, bezogen auf die stöchiometrisch für die Bildung eines Hydroxids erforderliche Menge, vor, die hergestellten Metallhydroxide werden abgefiltert, getrocknet und mit Wasserstoff reduziert. Die Reduktion erfolgt bei einer um 200 bis 300 °C höheren Temperatur als die Temperatur des Reduktionsbeginns der Hydroxide von entsprechenden Metallen bei einem Wasserstoffverbrauch von 2,5 bis 6 m³/Mol Me·h, berechnet auf das Ausgangssalz. Nach der Reduktion werden die erhaltenen Pulver mit einem Inertgas passiviert.

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DISPERSER
METALLPULVER

Gebiet der Technik

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf das Ge-
5 biet der Pulvermetallurgie und sie betrifft insbesonde-
re Verfahren zur Herstellung diesperser Metallpulver.

Die genannten dispersen Metallpulver finden eine
umfassende Anwendung in verschiedenen Branchen der Volks-
wirtschaft und sie sind besonders bei der Entwicklung
10 neuer Werkstoffe mit prognostizierbaren Eigenschaften
perspektivisch, sie können ebenfalls zur Intensivierung
verschiedener technologischer Prozesse eingesetzt wer-
den. So werden, beispielsweise, disperse Metallpulver,
beispielsweise aus Eisen oder Kupfer, in der Landwirt-
15 schaft und in der Biotechnologie als Wachstumsstimula-
toren, in der Elektrotechnik bei der Entwicklung von
stromleitenden Polymeren, im Maschinenbau bei der Ent-
wicklung von Werkstoffen mit feinkörnigem Gefüge und
mit erhöhten mechanischen, Antikorrosions- und Magnet-
20 eigenschaften, bei der Herstellung von Einzelteilen aus
denselben mit einem Komplex von Eigenschaften verwendet;
disperse in einer keramischen Matrix verteilten Metall-
pulver werden in der Energiewirtschaft, Flugzeugindus-
trie und in der kosmischen Technik eingesetzt, wo hohe
25 Anforderungen an Hitzebeständigkeit und Hitzefestigkeit
der Verbindungen gestellt werden.

Der Nutzeffekt von der Verwendung disperser Me-
tallpulver wird in vielem durch ihre Eigenschaften so-
wie durch die Wirtschaftlichkeit und Ausmaße ihrer Pro-
30 duktion bestimmt.

Zugrundeliegender Stand der Technik

Das Verfahren zur Herstellung disperser Metallpul-
ver soll eine ausreichende Leistung aufweisen und die
Herstellung solcher disperser Metallpulver, die praktisch
35 keine Beimengungen aufweisen, mit bestimmten Abmessungen

und mit minimaler Streuung in der Fraktionszusammensetzung gewährleisten. Das Verfahren soll eine gleichmäßige Verteilung der dispersen Metallpulver in einer keramischen Matrix bewirken.

5 Es besteht eine Reihe von Verfahren zur Herstellung disperser Metallpulver.

 Entwickelt wurde ein Verfahren zur Herstellung von hochdispersen Kupfer-, Nickel- und Kobaltpulvern durch Pyrolyse von Formiaten dieser Metalle im Argon-Medium
10 ("Naukova dumka", "Poroshkovaya metallurgia", "Pulvermetallurgie", 1980, Nr. 3, N.M.Khokhlacheva "Svoistva vysokodispersnykh poroshkov metallov, poluchennykh metodom piroliza formiatov"). Durchschnittliche Abmessungen der Pulverteilchen betragen von 20 bis 80 nm. Einzelne Teilchen des Kupferpulvers zeichnen sich jedoch durch grosse
15 Abmessungen aus, das heisst, dass eine Inhomogenität der Fraktionszusammensetzung zu verzeichnen ist. Das Verfahren erlaubt auch nicht, disperse Pulver anderer Metalle herzustellen. Die Metallformiate sind ausserdem ziemlich
20 schwer zugänglich.

 Bekannt ist ein Verfahren (US, A, 3326677) zur Herstellung (verfestigter Dispersionslegierungen) disperser Metallpulver, das chemische Abscheidung von Metallhydroxide aus einer Mehrkomponenten-Lösung ihrer Nitrate, einschliesslich Hydrate, ihre Filterung, Trocknung und anschließende selektive Reduktion mit Wasserstoff vorsieht.
25

 Das Verfahren ermöglicht es, das disperse Metallpulver gleichmäßig in einer keramischen Matrix zu verteilen. Das gemäß diesem Verfahren herzustellende Produkt weist jedoch unvermeidlich Beimengungen auf, die aus der Lösung bei der Abscheidung mitgerissen werden. Als Ausgangsverbindungen kann man ausserdem lediglich Nitrate verwenden.
30

 Hierdurch erlaubt es keines der bekannten Verfahren, ohne Komplizierung der Technologie und der appa-
35

leistet die Substitution der Azidoliganden des festen Salzes durch Hydroxylgruppen auf Kosten des sich entwickelnden Prozesses in Mikrovolumina, der zur Bildung eines wasserarmen Hydroxids führt. Das wasserarme Hydroxid stellt eine nichtstöchiometrische Verbindung dar, die sich der Filtration aussetzen läßt. Die Umsetzung der Lösung des Ausgangssalzes mit der Alkalilauge wird dagegen zum Niederschlagen des Metallhydroxids in Form eines lockeren Kolloidniederschlages mit einem großen Gehalt an Wasser führen, der sich der Filtration fast nicht aussetzen läßt. Bei der Abscheidung reißen die voluminösen Kolloidteilchen unvermeidlich Ionen aus der Lösung mit, wodurch das Produkt verunreinigt wird.

Die Alkalilauge nimmt man mit einer Konzentration von 6 bis 15 Mol/l, weil bei einer Konzentration unter 6 Mol/l die Auflösung von Salz die Substitutionsreaktion von Azidoliganden durch Hydroxylgruppen passiviert, weshalb praktisch die Umsetzung der Lösungen erfolgt, was zur Bildung eines Kolloidniederschlages führt. Eine Konzentration über 15 Mol/l ist nicht zweckmäßig, weil neben den kleinen Teilchen auch größere Teilchen entstehen, was es nicht erlaubt, eine enge Fraktionszusammensetzung aufrechtzuerhalten. Der Überschuß an Alkali im Vergleich zum stöchiometrischen Gehalt ist für die Erreichung eines Überschusses an Hydroxylionen notwendig, die zur Zerstörung der Bindungen beitragen. Ein größerer als 2maliger Überschuß ist im Zusammenhang mit der unvermeidlichen Vergrößerung des Reaktionsvolumens nicht zweckmäßig.

Die Reduktion der angefallenen wasserarmen Hydroxide führt man bei einer Temperatur um 200 bis 300°C höher als der Reduktionsbeginn des Hydroxids eines entsprechenden Metalls, weil bei einer dem Reduktionsbeginn nahen Temperatur die Reduktion nicht vollständig zustandekommt. Bei einer Temperatur um mehr als 300°C höher des Reduktionsbeginns erfolgt das Wachstum der Metallpulverteilchen, was äußerst unerwünscht ist.

- 5 -

Der Verbrauch an Wasserstoff in einem Bereich von 2,5 bis 6 m³/Mol Me.h ist für den vollständigen Verlauf der Reduktion erforderlich. Der Verbrauch an Wasserstoff unter 2,5 m³/Mol Me.h ermöglicht es nicht, eine Verbindung bis zu einem Metall vollständig zu reduzieren. Eine weitere Vergrößerung des Verbrauchs an Wasserstoff (über 6 m³/Mol Me.h) verursacht das Austragen des Metallhydroxids aus der Reaktionszone zusammen mit Gasstrom und die Senkung der Ausbeute an Endprodukt.

10 Kraft dessen, daß die herzustellenden dispersen Metallpulver eine große Aktivität und Reaktionsfähigkeit aufweisen und an der Luft einfach verbrennen können, ist es erforderlich, diese mit einem Inertgas zu passivieren, daß an der Pulveroberfläche durch Adsorptionskräfte gehalten wird.

15 Mit dem Ziel der Erhöhung der gleichmäßigen Verteilung eines dispersen Metallpulvers in einer keramischen Matrix wird es empfohlen, vor der Trocknung die herzustellenden Metallhydroxide mit wässriger beziehungsweise Ammoniaklösung des Salzes eines anderen Metalls zusätzlich zu behandeln.

Bei der Durchführung des bekannten Arbeitsganges der Bearbeitung der Metallsalze mit Alkalilaugen tritt ein unerwarteter Effekt auf, wenn als Ausgangshydrat ein festes Hydrat eines mineralischen Metallsalzes genommen wird. In diesem Fall erhält man im Ergebnis der Reaktion anstelle des zu erwartenden gelartigen Metallhydroxids ein feinkristallines, gut filtrierbares und wasserarmes Metallhydroxid. Die Verwendung des wasserarmen Metallhydroxids in den nächsten Stufen ermöglicht es, die Dauer der Trocknung und Filtration zu reduzieren, die Temperatur der Reduktion herabzusetzen und die Eigenschaften des dispersen Metallpulvers auf Kosten des Fehlens von Beimengungen und einer engen Fraktionsverteilung zu verbessern.

35 Das vorgeschlagene Verfahren zur Herstellung eines dispersen Metallpulvers ermöglicht es, Pulver zu ent-

wickeln, die folgenden Anforderungen entsprechen: sehr geringe Teilchengröße, höchstens 1000 nm, ihre enge Fraktionsverteilung und praktisches Fehlen von Beimengungen; das Verfahren ermöglicht außerdem, das disperse Metallpulver in einer keramischen Matrix sehr gleichmäßig zu verteilen.

Als Ausgangsrohstoff können billige und nichtdefizitäre Hydrate der Metallsalze sowie Abfälle der Erzaufbereitung verwendet werden.

Das entwickelte Verfahren zeichnet sich durch eine einfache Technologie und apparative Gestaltung der Prozeßführung aus, in diesem Verfahren können standardisierte Ausrüstungen eingesetzt werden. Das Verfahren ermöglicht es außerdem, disperse Metallpulver von umfassender Nomenklatur herzustellen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist ziemlich wirtschaftlich, weil bei der Reduktion des wasserarmen Hydroxids die Wärmeaufnahme auf das 4fache verringert wird. Das entwickelte Verfahren ist umweltfreundlich, weil sich alle verbrauchten Lösungen leicht neutralisieren lassen und das technologische Wasser in einem geschlossenen Umlaufsystem zirkulieren kann.

Hierdurch wird das vorgeschlagene Verfahren durch eine einfache technologische Prozeßführung und apparative Gestaltung sowie durch Wirtschaftlichkeit und universelle Anwendungsmöglichkeiten gekennzeichnet, weil es sich für die Herstellung disperser Metallpulver verschiedener Metalle eignet und ökologisch rein ist.

Beste Ausführungsvariante der Erfindung

Das Verfahren zur Herstellung disperser Metallpulver ist einfach in technologischer Gestaltung und wird wie folgt durchgeführt.

Die Ausgangskomponenten werden in Behälter für flüssige und Schüttgüter aufgegeben, wobei feste Hydrate der Metallsalze und Alkalilauge oder eine konzentrierte Ammoniaklösung getrennt aufgegeben werden. Über eine Dosie-

rungsvorrichtung wird einem Reaktor zunächst eine Alkalilösung mit vorgegebener Konzentration zugeführt und dann wird ein festes Metallsalzhydrat in denselben aufgegeben. Die Reaktion verläuft während 1 bis 15, Stunden bei Raumtemperatur. Nach der Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmasse einem Behälter-Vakuumfilter zugeführt, dann wird eine Wascheinrichtung eingeschaltet. Nach dem sorgfältigen Waschen mit destilliertem Wasser im Vakuumfilter tritt die Masse des wasserarmen Metallhydroxids in einen Infrarottrockner ein, in dem das Hydroxid bei einer Temperatur von 100°C getrocknet wird und dann tritt es in ein Meßgefäß für Schüttgüter ein. Daraus wird das wasserarme Hydroxid in bestimmten Portionen einem Wirbelofen zur Reduktion mit Wasserstoff zugeführt, in dem der Reduktionsprozeß bei einer um 200 bis 300°C höheren Temperatur als der Reduktionsbeginn von Hydroxiden entsprechender Metalle und bei einem Wasserstoffverbrauch von 2,5 bis $6 \text{ m}^3/\text{Mol Me}\cdot\text{h}$ während einer bestimmten Zeit zustandekommt. Nach der Beendigung der Reduktion bei der Abkühlung des Ofens wird demselben ein Strom von Intergas zugeführt und es kommt zur Passivierung des dispersen Metallpulvers. Dann wird das Fertigprodukt aus dem Ofen herausgetragen und ausgewogen.

Bei der Verwendung des Salzes eines anderen Metalls wird die wässrige Lösung dieses Salzes über ein Meßgefäß einem zusätzlichen Behälter zugeführt, in den das Metallhydroxid nach der Filtration und Waschung eintritt. In einer gewissen Zeit wird das mit der Lösung des Salzes eines anderen Metalls bearbeitete Metallhydroxid erneut abgefiltert, gewaschen und dann führt man die angefallene Masse dem Infrarottrockner zu.

Ausführungsbeispiele der Erfindung

Beispiel 1

160 g Salz $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ behandelt man mit 300 ml einer wässrigen NaOH-Lösung mit einer Konzentration von 15 Mol/l bei Raumtemperatur der Überschuss an Alkali beträgt 1,5,

bezogen auf die stöchiometrisch erforderliche Menge. In 1 Stunde wird die Mutterlauge abgefiltert und die feste Phase sorgfältig gewaschen. Dann wird das hergestellte Pulver des Nickelhydroxids an der Luft innerhalb von 5 5 Stunden getrocknet. Die Reduktion des Nickelhydroxids mit Wasserstoff erfolgt bei einer Temperatur von 400°C , was um 200°C höher als die Temperatur des Reduktionsbeginns von Nickelhydroxid, bei einem Verbrauch an Wasserstoff von $3 \text{ m}^3/\text{Mol Ni}\cdot\text{h}$ im Gasstrom, ist. Das hergestellte Ni-Pulver wird mit Stickstoff passiviert. 10

Das disperse Nickelpulver weist eine Teilchengröße von 3 bis 30 nm auf. Beimengungen wurden nicht nachgewiesen. Die Ausbeute an Endprodukt beträgt 92%.

Beispiel 2

15 140 g Salz $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ behandelt man mit 200 ml konzentrierter wässriger Ammoniaklösung (13,4 mol/l) bei Raumtemperatur, der Alkaliüberschuß beträgt 2. In 2 Stunden wird die Mutterlauge abgefiltert, die feste Phase wird sorgfältig mit Wasser gewaschen. Dann wird das hergestellte Pulver des Eisenhydroxids an der Luft innerhalb von 20 5 Stunden getrocknet. Die Reduktion des Eisenhydroxids mit Wasserstoff führt man bei einer Temperatur von 370°C , was um 200°C höher als die Temperatur des Reduktionsbeginns von Eisenhydroxid ist, bei einem Verbrauch an Wasserstoff von $5 \text{ m}^3/\text{Mol Fe}\cdot\text{h}$ in einem Gasstrom durch. Das 25 hergestellte Eisenpulver wird mit Stickstoff passiviert.

Das disperse Eisenpulver weist eine Teilchengröße von 3 bis 30 nm auf. Der Gehalt an Schwefel beträgt 0,0001%. Die Ausbeute an Endprodukt beträgt 85%.

30 Beispiel 3

200 g Salz $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ behandelt man mit 400 ml äthanolischer NaOH-Lösung mit einer Konzentration von 7 mol/l bei Raumtemperatur, der Überschuß an Alkali beträgt 1,75. In 1,5 Stunden wird die Mutterlauge abge- 35 filtert, die feste Phase wird sorgfältig gewaschen. Dann wird das hergestellte Pulver des Kupferhydroxids an der

Luft innerhalb von 3 Stunden getrocknet. Die Reduktion führt man bei einer Temperatur von 430°C , was um 200°C höher als die Temperatur des Reduktionsbeginns von Kupferhydroxid ist, bei einem Verbrauch an Wasserstoff von $2,4 \text{ m}^3/\text{Mol Cu}\cdot\text{h}$ in einem Gasstrom durch. Das hergestellte Kupferpulver wird mit Stickstoff passiviert.

Das disperse Kupferpulver weist eine Teilchengröße von 300 bis 500 nm und ein Streuvermögen von 10% auf, der Gehalt an Schwefel beträgt 0,0001%. Die Ausbeute an Endprodukt beträgt 90%.

Beispiel 4

140 g Salz $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ behandelt man mit 250 ml wässriger alkoholischer NaOH-Lösung mit einer Konzentration von 6 Mol/l bei Raumtemperatur, der Überschuß an Alkali beträgt 1,5. In 1,5 Stunden wird die Mutterlauge abgefiltert und die feste Phase sorgfältig gewaschen. Das hergestellte Pulver des Nickelhydroxids wird an der Luft bei einer Temperatur von 100°C während 1 Stunde getrocknet. Die Reduktion führt man bei einer Temperatur von 500°C , was um 300°C höher als die Temperatur des Reduktionsbeginns von Nickelhydroxid ist, bei einem Verbrauch an Wasserstoff von $6 \text{ m}^3/\text{Mol Ni}\cdot\text{h}$ in einem Gasstrom durch.

Das hergestellte Nickelpulver wird mit Stickstoff passiviert.

Das disperse Nickelpulver weist eine Teilchengröße von 3 bis 30 nm auf. Der Gehalt an Schwefel beträgt 0,0001%. Die Ausbeute an Endprodukt macht 90% aus.

Beispiel 5

146 g Salz $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ behandelt man mit 200 ml wässriger NaOH-Lösung mit einer Konzentration von 10 Mol/l bei Raumtemperatur, der Überschuß an Alkali beträgt 2. In 1,5 Stunden wird die Mutterlauge abgefiltert und die feste Phase sorgfältig gewaschen. Dann wird das hergestellte Pulver des Nickelhydroxids an der Luft innerhalb von 3 Stunden getrocknet. Die Reduktion erfolgt bei einer Temperatur von 500°C , was um 300°C höher als

die Temperatur des Reaktionsbeginns von Nickelhydroxid ist, bei einem Verbrauch an Wasserstoff von $5 \text{ m}^3/\text{Mol Ni}\cdot\text{h}$ im Gasstrom. Das hergestellte Nickelpulver wird mit Stickstoff passiviert.

5 Das disperse Nickelpulver weist eine Teilchengröße von 3 bis 30 nm auf. Beimengungen wurden nicht nachgewiesen.

Beispiel 6

10 145 g Salz $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ behandelt man mit 250 ml wässriger NH_4OH -Lösung mit einer Konzentration von 8 Mol/l bei Raumtemperatur, der Überschuß an Alkali beträgt 2. In 2 Stunden wird die Mutterlauge abgefiltert, der Niederschlag wird sorgfältig gewaschen. Das hergestellte Pulver des Eisenhydroxids wird an der Luft während 3 Stunden getrocknet. Die Reduktion führt man bei 15 einer Temperatur von 350°C , was um 180°C höher als die Temperatur des Reduktionsbeginns von Eisenhydroxid ist bei einem Verbrauch an Wasserstoff von $6 \text{ m}^3/\text{Mol Fe}\cdot\text{h}$ in einem Gasstrom durch.

20 Das erhaltene Eisenpulver weist eine Teilchengröße von 3 bis 30 nm auf. Es wurden keine Beimengungen nachgewiesen. Die Ausbeute an Endprodukt beträgt 90%.

Beispiel 7

25 1 kg Salz $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ behandelt man mit 2 Liter wässriger NH_4OH -Lösung mit einer Konzentration von 13,4 Mol/l bei Raumtemperatur, der Überschuß an Alkali beträgt 2. In 1 Stunde wird die Mutterlauge abgefiltert, die feste Phase gewaschen und unter Vermischen mit 220 g Salzlösung von $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 500 ml konzentrierter 30 Ammoniaklösung behandelt. In 2 Stunden wird die Masse abgefiltert und sorgfältig gewaschen. Das hergestellte Pulver wird in einem Trockenschrank bei einer Temperatur von 100°C getrocknet. Die Reduktion führt man bei einer Temperatur von 500°C , was um 300°C höher als die 35 Temperatur des Reduktionsbeginns von Nickelhydroxid ist, bei einem Verbrauch an Wasserstoff von $2,5 \text{ m}^3/\text{Mol Ni}\cdot\text{h}$

in einem Gasstrom durch. Man erhält Pulver folgender Zusammensetzung: 20% Ni und 80% Al_2O_3 mit einer gleichmäßigen Verteilung des Nickels in einer keramischen Matrix. Der Gehalt an Chlor beträgt unter 0,01%.

5 Beispiel 8

1 kg Salz $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ behandelt man mit 2 Liter wässriger NH_4OH -Lösung mit einer Konzentration von 13,4 Mol/l bei Raumtemperatur, der Überschuß an Alkali beträgt 2. In 1 Stunde wird die Mutterlauge abgefiltert, die feste Phase wird gewaschen und unter Vermischen mit 248 g der Lösung von Na_2MoO_4 in 500 ml warmen Wasser/2,4 Mol/l/ behandelt. In 2 Stunden wird die Masse abgefiltert und sorgfältig gewaschen. Das hergestellte Pulver wird in einem Trockenschrank bei einer Temperatur von 100°C getrocknet. Die Reduktion führt man bei einer Temperatur von 600°C, was um 290°C höher als die Temperatur des Reduktionsbeginns von MoO_3 ist, bei einem Verbrauch an Wasserstoff von 2,5 $\text{m}^3/\text{Mol Mo} \cdot \text{h}$ in einem Gasstrom durch.

20 Das erhaltene Pulver hat folgende Zusammensetzung: 35% Mo und 65% Al_2O_3 mit einer gleichmäßigen Verteilung des Molybdäns in einer keramischen Matrix. Es wurde kein Natrium nachgewiesen.

 Beispiel 9

25 1 kg Salz $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ behandelt man mit 2 Liter wässriger NH_4OH -Lösung mit einer Konzentration von 13,4 Mol/l bei Raumtemperatur, der Überschuß an Alkali beträgt 2. In 1 Stunde wird die Mutterlauge abgefiltert, die feste Phase mit 68,2 g der Na_2WO_4 -Lösung in 300 ml Wasser (0,8 Mol/l) unter Vermischen behandelt. In 1 Stunde wird die Mutterlauge sorgfältig abgefiltert und gewaschen. Das hergestellte Pulver wird in einem Trockenschrank bei einer Temperatur von 100°C getrocknet. Die Reduktion führt man bei einer Temperatur von 800°C, was um 300°C höher als die Temperatur des Reduktionsbeginns von WO_3 ist, bei einem Verbrauch an Wasserstoff von

35

6 m³/Mol W·h in einem Gasstrom durch. Man erhält Pulver folgender Zusammensetzung: W 10% und ZrO₂ 90% mit einer gleichmäßigen Verteilung des Wolframs in einer keramischen Matrix. Es wurden keine Beimengungen nachgewiesen.

5 Beispiel 10

1 kg Salz ZrOCl₂·8H₂O behandelt man mit 2 Liter wässriger NH₄OH-Lösung mit einer Konzentration von 13,4 mol/l bei Raumtemperatur, der Überschuß an Alkali beträgt 2. In 1 Stunde wird die Mutterlauge abgefiltert, die feste Phase wird gewaschen und mit 172 g der NiCl₂·6H₂O-Lösung in 500 ml wässriger konzentrierter NH₄OH-Lösung behandelt. In 2 Stunden wird die Masse abgefiltert und sorgfältig gewaschen. Das hergestellte Pulver wird in einem Trockenschrank bei einer Temperatur von 100°C getrocknet. Die Reduktion führt man bei einer Temperatur von 400°C durch, was um 200°C höher als die Temperatur des Reduktionsbeginns von Nickelhydroxid ist, bei einem Verbrauch an Wasserstoff von 4 m³/Mol Ni·h in einem Gasstrom durch. Man erhält Pulver folgender Zusammensetzung: 10% Ni und 90% ZrO₂ mit einer gleichmäßigen Verteilung des Nickels in einer keramischen Matrix. Der Gehalt an Chlor beträgt 0,01%.

 Beispiel 11

1 kg Salz AlCl₃·6H₂O behandelt man mit 2 Liter wässriger NH₄OH-Lösung mit einer Konzentration von 13,4 mol/l bei Raumtemperatur, der Überschuß an Alkali beträgt 2. In 1 Stunde wird die Mutterlauge abgefiltert, die feste Phase wird gewaschen und mit 84,7 g wässriger FeCl₃-Lösung in 400 ml Wasser (1,7 mol/l) behandelt. In 1,5 Stunden wird die Masse abgefiltert und sorgfältig gewaschen. Das hergestellte Pulver wird in einem Trockenschrank bei einer Temperatur von 100°C getrocknet. Die Reduktion führt man bei einer Temperatur von 420°C, was um 250°C höher als die Temperatur des Reduktionsbeginns von Eisenhydroxid ist, bei einem Verbrauch an Wasserstoff von 4,5 m³/Mol Fe·h in einem Gasstrom durch.

Man erhält ein Pulver folgender Zusammensetzung:
15% Fe und 85% Al_2O_3 mit einer gleichmäßigen Verteilung
des Eisens in einer keramischen Matrix. Der Gehalt an
Chlor beträgt unter 0,01%.

5

Industrielle Verwertbarkeit

Disperse Metallpulver können in der Landwirtschaft,
als Wachstumstimulatoren sowie in der Industrie zur Schaf-
fung der Stoffe mit vorausbestimmten Eigenschaften ihre
Anwendung finden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung disperser Metallpulver, das die Behandlung von Hydraten der mineralischen Metallsalze mit Alkalilauge, die Filtration der anfallenden Metallhydroxide, ihre Trocknung und Reduktion mit Wasserstoff vorsieht, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß man feste Hydrate der Metallsalze verwendet, die Alkalilauge mit einer Konzentration von 6 bis 15 Mol/l bei einem 1,5- bis 2fachen Überschuß an Alkali, das in dieser Lauge enthalten ist, bezogen auf die stöchiometrisch für die Bildung eines Hydroxids erforderliche Menge, nimmt und die Reduktion der Hydroxide bei einer um 200 bis 300°C höheren Temperatur als der Reduktionsbeginn der Hydroxide der entsprechenden Metalle bei einem Verbrauch an Wasserstoff von 2,5 bis 6 m³/Mol Me.h, berechnet auf Ausgangssalz, durchführt und nach der Reduktion die erhaltenen Pulver mit einem Inertgas passiviert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß man die herzustellenden Metallhydroxide vor der Trocknung zusätzlich mit einer wässerigen beziehungsweise Ammoniaklösung des Salzes eines anderen Metalls behandelt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/SU 88/00242

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
IPC ⁵ B22F 9/22		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
IPC ⁵	B22F 9/22	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category ¹⁰	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	US, A, 3427159 (LEESONA CORPORATION) 11 February 1969 (11.02.69) see the claims	1,2
A	US, A, 3940261 (EASTMAN KODAK COMPANY) 24 February 1976 (24.02.76) see the claims	1,2
A	FR, A5, 2084406 (ISRAEL MINING INDUSTRIES- INSTITUT FOR RESEARCH AND DEVELOPMENT) 17 December 1971 (17.12.71) see the claims	1,2
<p>¹⁰ Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
14 July 1989 (14.07.89)	7 August 1989 (07.08.89)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
ISA/SU		