



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 422 629 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **90119461.3**

51 Int. Cl.⁵: **B22F 1/00, C23C 22/56,
C23C 22/33**

22 Anmeldetag: **11.10.90**

30 Priorität: **13.10.89 DE 3934251**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.04.91 Patentblatt 91/16

84 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB LI NL

71 Anmelder: **Deutsche Forschungsanstalt für
Luft- und Raumfahrt e.V.
Linder Höhe Postfach 90 60 58
W-5000 Köln 90(DE)**

72 Erfinder: **Staniek, Günter, Dr.
Gernotstrasse 1
W-5000 Köln 90(DE)
Erfinder: Hoppe, Uwe
Falkenweg 11
W-5227 Windeck/Schladern(DE)
Erfinder: Wefers, Karl
528 Joyce Avenue
Apollo, PA 15613(US)**

74 Vertreter: **von Kreisler, Alek et al
Patentanwälte von Kreisler Selting Werner
Deichmannhaus am Hauptbahnhof
W-5000 Köln 1(DE)**

54 **Verfahren zur Konditionierung von Aluminium-Legierungspulvern.**

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Konditionierung von Aluminium-Legierungspulvern, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Aluminium-Legierungspulver als Suspension in einer Lösung bestehend aus einem Oxidationsmittel oder einer wäßrigen Lösung eines Oxidationsmittels und einer organischen oder anorganischen Säure bei einem pH-Wert von < 4 behandelt und nach Abtrennung der Lösung getrocknet wird.

EP 0 422 629 A1

VERFAHREN ZUR KONDITIONIERUNG VON ALUMINIUM-LEGIERUNGSPULVERN

Die Erfindung betrifft die Konditionierung von Aluminium-Legierungspulvern.

Ein Problem in der Pulvermetallurgie der Aluminiumlegierungen besteht in der Ausbildung einer Oxidschicht auf den Oberflächen der Pulverteilchen. Die Bildung dieser Oxide erfolgt bereits bei äußerst geringen Sauerstoffpartialdrücken und läßt sich daher praktisch nicht vermeiden. Bei Lagerung der Pulver vergrößern sich die Schichten weiter durch Hydroxidbildung. Diese Oberflächenschichten behindern als relativ große Bruchstücke eine fehlerfreie Verbindung der Pulveroberflächen im Laufe der Verarbeitung zu Kompaktwerkstoffen durch Pressen, Schmieden oder Strangpressen. Es entstehen innere Fehler im Gefüge, die sich nachteilig auf die mechanischen Eigenschaften der Produkte auswirken.

Die zur Zeit fast ausschließlich angewendete Methode zur Verringerung des schädlichen Einflusses der Oberflächenoxide auf die mechanischen Eigenschaften ist die Wärmebehandlung der Aluminium-Legierungspulver im Vakuum, das sogenannte "Ausgasen". Die Wirkung des Ausgasens besteht darin, daß die nach dem Verdüsen entstandene duktile oder elastische Oxidschicht in eine spröde Oxidschicht überführt wird. Bei der üblichen Verarbeitung von Aluminium-Legierungspulvern, z.B. zu Profilen durch kaltisostatisches Pressen, Ausgasen, Heißpressen und Strangpressen, kann diese spröde Schicht in viele kleine Bruchstücke zerteilt werden, die sich weniger nachteilig oder - bei geeigneter Verteilung - vorteilhaft im Sinne einer Dispersionshärtung auf die mechanischen Eigenschaften auswirken können. Vergleicht man jedoch die Eigenschaften von schnell erstarrten Pulvern vor und nach der Konsolidierung (Verdichtung, Kompaktierung), kann man davon ausgehen, daß eine Ausgasbehandlung nur eine Behelfslösung ist und noch nicht die volle Ausnutzung der in den Pulvern erzielten Eigenschaftverbesserungen ermöglicht.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, eine weitere Möglichkeit der Pulverbehandlung oder Pulverkonditionierung bei Aluminium-Legierungspulvern zur Verfügung zu stellen, deren kompakte Materialien verbesserte mechanische Eigenschaften aufweisen, verglichen mit denen, die aus Aluminium-Legierungspulvern hergestellt wurden, die lediglich durch Ausgasen behandelt wurden. Hierzu sind die die Pulverteilchen umgebenden Oxidschichten so zu verändern, daß für die nachfolgende Verarbeitung nur eine geringere Verarbeitungstemperatur angewendet zu werden braucht. Des weiteren soll die Gasentwicklung (Blasenbildung) während der Verarbeitung auf ein

Minimum verringert werden.

Erfindungsgemäß gelöst wurde die Aufgabe durch ein Verfahren zur Konditionierung von Aluminium-Legierungspulvern, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Aluminium-Legierungspulver als Suspension in einer Lösung bestehend aus einem Oxidationsmittel oder einer wäßrigen Lösung eines Oxidationsmittels und einer organischen oder anorganischen Säure bei einem pH-Wert von < 4 behandelt und nach Abtrennung der Lösung getrocknet wird.

Das Verfahren ist ohne Einschränkung anwendbar auf Pulver aller Arten von Aluminiumlegierungen. Die für das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt anwendbaren üblichen Teilchengrößen der für die nachfolgende Verarbeitung geeigneten Aluminium-Legierungsteilchen betragen weniger als $100\text{ }\mu\text{m}$, vorzugsweise weniger als $20\text{ }\mu\text{m}$.

Optimale Mischungsverhältnisse von Aluminium-Legierungspulver zur angewandten Lösung betragen dabei $1 : 2$ bis $2 : 1$, vorzugsweise $1 : 1$.

Als Oxidationsmittel wurden bevorzugt Wasserstoffperoxid als 30 Gew.-%ige wäßrige Lösung Natriumperoxid (Na_2O_2) oder Kaliumpermanganat (KMnO_4) eingesetzt. Als organische Säure eignet sich vorzugsweise Ameisensäure (HCOOH), als anorganische Säure erwies sich Orthophosphorsäure als besonders geeignet.

Gemäß der Erfindung wurden die Lösungen hergestellt aus

- 30 Gew.-%iger wäßriger Wasserstoffperoxidlösung und Ameisensäure im Gewichtsverhältnis $1 : 2$ bis $1 : 10$, vorzugsweise $1 : 4$;
- 30 Gew.-%iger wäßriger Wasserstoffperoxidlösung und Orthophosphorsäure im Gewichtsverhältnis $100 : 10$ bis $100 : 1$, vorzugsweise $100 : 3$;
- Natriumperoxid und Ameisensäure im Gewichtsverhältnis $1 : 5$ bis $1 : 30$, vorzugsweise $1 : 12$;
- Kaliumpermanganat und Ameisensäure im Gewichtsverhältnis $1 : 100$ bis $10 : 100$, vorzugsweise $5 : 100$;
- einer 1 bis 20 Gew.-%igen, vorzugsweise 5 Gew.-%igen wäßrigen Lösung aus Natriumperoxid sowie einem Zusatz von Orthophosphorsäure, der so gewählt wird, daß der pH der Lösung < 4 , vorzugsweise 3, beträgt;
- einer gesättigten wäßrigen Lösung aus Kaliumpermanganat sowie einem Zusatz von Orthophosphorsäure, der so gewählt wird, daß der pH der Lösung < 4 , vorzugsweise 3, beträgt;
- einer 1 bis 20 Gew.-%igen, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%igen wässrigen Lösung von Chromtrioxid unter Zusatz von Orthophosphorsäure im Gewichtsverhältnis $10 : 1$ bis $1 : 10$, vorzugsweise $4 :$

1 bis 1 : 4, besonders bevorzugt 1 : 1,5 (CrO_3 : Orthophosphorsäure). Der pH-Wert der Lösung beträgt dabei in jedem Fall < 4 .

Die Aluminium-Legierungspulver werden in den erfindungsgemäßen Lösungen durch Magnetrührer, Vibrationsrührer oder Ultraschall für 5 bis 60 min bewegt und abfiltriert. Die Behandlung des Aluminium-Legierungspulvers erfolgt abhängig von der verwendeten Lösung bei einer Temperatur im Bereich von 10 bis 100 °C, vorzugsweise bei 18 bis 25 °C. Bedingt durch die exotherme Reaktion des Behandlungsmittels an der Oberfläche des Aluminium-Legierungspulvers kann es dabei zu einem Temperaturanstieg kommen, woran der Reaktionsfortgang erkennbar ist. Ameisensäure/ KMnO_4 -Lösungen führen bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C zu guten Ergebnissen. Anschließend wird das behandelte Aluminium-Legierungspulver, bevor es einer weiteren Verarbeitung unterworfen wird, bei einer Temperatur zwischen 80 und 140 °C, vorzugsweise bei einer Temperatur um 120 °C, für mindestens 10 h getrocknet.

Die Wirkung dieser chemischen Behandlung zeigt sich in den veränderten mechanischen Eigenschaften von Strangpreßprofilen. Neben der verbesserten Verteilung der Bruchstücke der Oberflächenoxidschichten tritt beim Erhitzen im Laufe der Verarbeitung, speziell beim Strangpressen, weniger Gas aus den Oberflächenoxidschichten aus. Ein Optimum wäre erreicht, wenn dieser Gasaustritt vollständig unterbleiben würde.

Die Auswirkungen der erfindungsgemäßen chemischen Vorbehandlung von Aluminium-Legierungspulvern (Pulver auf Al-Fe-, Al-Cr- oder Al-Si-Basis) auf die Eigenschaften der daraus gewonnenen kompakten Materialien wurden durch Gefügeuntersuchungen, Zugversuche und Bestimmung der Bruchzähigkeit festgestellt.

Die Gefügeuntersuchungen wurden mit Hilfe von Lichtmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie und Durchstrahlungselektronenmikroskopie von Oxidschichten sowohl von Aluminium-Legierungspulvern selbst als auch von daraus hergestellten Strangpreßprofilen durchgeführt. Dabei konnte ein besonders einheitliches, feines Gefüge in den Strangpreßprofilen nachgewiesen werden ebenso wie eine günstige Verteilung der Reste der Oxidschichten auf den ehemaligen Pulverteilchen.

In den Zugversuchen wurde die Streckgrenze (0,2 % Dehngrenze), die Zugfestigkeit und die Gesamtdehnung bestimmt. Dabei zeigte sich jeweils eine mindestens gleiche Festigkeit gegenüber nur ausgegasteten Proben des Standes der Technik, sowie eine um mindestens 15 % verbesserte Dehnung.

Die Messung der Bruchzähigkeit (K_{Ic} -Wert) wurde an "Short Rod"-Proben durchgeführt. Die Verbesserung durch die chemische Behandlung

tritt hier noch stärker zu Tage als bei den Dehnungsversuchen.

Für Versuche wurde ein Al_6Fe -Legierungspulver (15 μm mittlerer Teilchendurchmesser) zu Rundstäben mit 12 mm Durchmesser verpreßt (direkte Strangpresse, 400 °C, Preßdruck 1000 MPa spezifische Preßkraft, Umformverhältnis 21 : 1). Die gemessene Bruchzähigkeit für nur ausgegaste Aluminium-Legierungsproben betrug hierbei $K_{Ic} = 25 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$, für chemisch behandelte Proben (insbesondere mit 30 Gew.-% Wasserstoffperoxid/Ameisensäure) betrug der Wert $K_{Ic} = 48 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$.

Anwendungsmöglichkeiten für das erfindungsgemäße Verfahren bestehen in der gesamten Pulvermetallurgie der Aluminiumlegierungen, da das Problem der Oxidhäute bei allen Aluminium-Legierungspulvern besteht. Die chemische Wirkung beruht dabei auf zwei Vorgängen, die entsprechend der Wahl der Chemikalien auf unterschiedliche Weise miteinander verknüpft sind. Zum einen wird die beim Verdüsen und Lagern der Pulver entstandene Oberflächenschicht angegriffen, aufgelöst oder modifiziert, zum anderen sind einige der Chemikalien in der Lage, neue Oberflächenoxidschichten zu erzeugen, die günstigere Eigenschaften in bezug auf die Konsolidierung der Pulver aufweisen.

In den nachfolgenden Beispielen sind Vorschriften zur praktischen Durchführung des Verfahrens angegeben. In den Beispielen wurde Al_6Fe -Pulver mit einer mittleren Teilchengröße von 15 μm verwendet. pH-Messungen in Beispielen mit Ameisensäure als Lösungsmittel wurden nicht vorgenommen. Bei "Ameisensäure" handelt es sich um konzentrierte Ameisensäure, bei "Wasserstoffperoxid" um eine 30 Gew.-%ige wäßrige Lösung. In allen Fällen wird der Reaktionsverlauf durch Beobachtung der Temperatur der Suspension beobachtet.

Beispiele

A. Behandlung von Aluminium-Legierungspulvern mit einem Gemisch aus Wasserstoffperoxid-Lösung und Ameisensäure

400 g Ameisensäure und 100 g Wasserstoffperoxidlösung werden kalt miteinander vermischt und in dieser Lösung 600 g Al_6Fe -Pulver suspendiert. Unter ständigem Rühren wird die Probe 30 min auf 20 °C gehalten und anschließend über eine Filternutsche filtriert, mit Ameisensäure und dann mit Aceton bis zur pH-Neutralität gewaschen. Die Ameisensäure kann gegebenenfalls nach Trocknung über Calciumchlorid destillativ zurück-

gewonnen werden. Die Trocknung des so gewonnenen Aluminium-Legierungspulvers erfolgt bei etwa 120 °C für 12 h.

B. Behandlung von Aluminium-Legierungspulvern mit einem Gemisch aus Kaliumpermanganat und Ameisensäure

600 g Al₆Fe-Pulver werden in 400 g konzentrierter Ameisensäure suspendiert und unter kräftigem Rühren innerhalb 5 min mit 6 g fein zerkleinertem Kaliumpermanganat versetzt. Die Suspension wird dann für etwa 10 min auf 80 °C erhitzt. Anschließend wird die Suspension über eine Filternutsche filtriert, mit Ameisensäure und anschließend mit Aceton gewaschen und bei einer Temperatur von 110 °C für 15 h getrocknet.

C. Behandlung von Aluminium-Legierungspulvern mit einem Gemisch aus Natriumperoxid und Ameisensäure

In 400 g Ameisensäure werden unter Kühlen 35 g festes Natriumperoxid gelöst, auf Raumtemperatur gebracht und in dieser Lösung 600 g Al₆Fe-Pulver suspendiert. Die Weiterbehandlung erfolgte wie unter A. beschrieben.

D. Behandlung von Aluminium-Legierungspulvern mit Gemischen aus Wasserstoffperoxidlösung und Orthophosphorsäure

Zu 100 g Wasserstoffperoxidlösung wurden unter Rühren 3 g Orthophosphorsäure gegeben und der pH-Wert mit < 3 bestimmt (Glaselektrode). Anschließend wurden in diese Lösung 100 g Al₆Fe-Pulver gegeben und 25 min bei 18 °C gerührt. Die Suspension wurde dann über eine Filternutsche filtriert, der Rückstand mit Aceton neutral gewaschen und bei 120 °C für 11 h getrocknet.

E. Behandlung von Aluminium-Legierungspulvern mit einem Gemisch aus wäßriger Kaliumpermanganatlösung und Orthophosphorsäure

Zu 100 g frisch hergestellter, gesättigter wäßriger Kaliumpermanganatlösung wurde Orthophosphorsäure in der Menge gegeben, daß der pH-Wert der Lösung < 3 betrug (Messung mit Glaselektrode). In diese Lösung wurden dann 90 g Aluminium-Legierungspulver gegeben und 40 min bei 20 °C gerührt. Nach der Filtration und dem Auswaschen des Filtrerrückstandes mit Aceton wurde 15 h bei 130 °C getrocknet.

F. Behandlung von Aluminium-Legierungspulvern mit einem Gemisch aus wäßriger Natriumperoxidlösung und Orthophosphorsäure

Zu 100 ml frisch hergestellter, 5 Gew.-%iger, wäßriger Natriumperoxidlösung wurde Orthophosphorsäure in der Menge gegeben, daß der pH-Wert der Lösung < 3 betrug (Messung mit Glaselektrode). In diese Lösung wurden dann bei Raumtemperatur 105 g Aluminium-Legierungspulver gegeben und 25 min bei 18-22 °C gerührt. Nach der Filtration und dem Auswaschen des Filtrerrückstands wurde das Aluminium-Legierungspulver 13 h bei 120 °C getrocknet.

G. Behandlung von Aluminium-Legierungspulvern mit einem Gemisch aus wäßrigem Chromtrioxid und Orthophosphorsäure

Zu 1000 ml destilliertem Wasser wurden 35 g Chromtrioxid (CrO₃) gegeben und anschließend mit 50 g 85 Gew.-%iger Orthophosphorsäure versetzt. Der pH-Wert der Lösung ist dabei < 4. Zu 250 ml dieser Lösung wurden dann bei Raumtemperatur 250 g Aluminium-Legierungspulver gegeben und 5 Minuten bei 50 °C gerührt. Nach der Filtration wurde das Pulver mit Methanol gewaschen und 24 h bei 77 °C getrocknet.

Ansprüche

1. Verfahren zur Konditionierung von Aluminium-Legierungspulvern, dadurch gekennzeichnet, daß das Aluminium-Legierungspulver als Suspension in einer Lösung bestehend aus einem Oxidationsmittel oder einer wäßrigen Lösung eines Oxidationsmittels und einer organischen oder anorganischen Säure bei einem pH-Wert von < 4 behandelt und nach Abtrennung der Lösung getrocknet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid, Natriumperoxid, Kaliumpermanganat oder Chromtrioxid eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2 dadurch gekennzeichnet, dadurch gekennzeichnet, daß als organische Säure Ameisensäure oder als anorganische Säure Phosphorsäure eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein Aluminium-Legierungspulver mit weniger als 100 µm, vorzugsweise weniger als 20 µm Teilchengröße verwendet wird.
5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gewichtsverhältnis von Aluminium-Legierungspulver zu Lösung zwischen 2 : 1 und 1 : 2, vorzugsweise 1 : 1, verwendet wird.
6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch

gekennzeichnet, daß die Behandlung des Aluminium-Legierungspulvers bei einer Temperatur zwischen 10 und 100 °C, vorzugsweise zwischen 18 und 25 °C vorgenommen wird.

7. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung des Aluminium-Legierungspulvers bei 80 °C vorgenommen wird. 5

8. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Trocknung des behandelten Aluminium-Legierungspulvers bei einer Temperatur zwischen 80 und 140 °C, vorzugsweise bei 120 °C vorgenommen wird. 10

9. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß eine Lösung aus 30 Gew.-%iger wäßriger Wasserstoffperoxidlösung und Ameisensäure im Gewichtsverhältnis 1 : 2 bis 1 : 10, vorzugsweise 1 : 4, verwendet wird. 15

10. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß eine Lösung aus 30 Gew.-%iger wäßriger Wasserstoffperoxidlösung und Orthophosphorsäure im Gewichtsverhältnis 100 : 10 bis 100 : 1, vorzugsweise 100 : 3, verwendet wird. 20

11. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß eine Lösung aus Natriumperoxid und Ameisensäure im Gewichtsverhältnis 1 : 5 bis 1 : 30, vorzugsweise 1 : 12, verwendet wird. 25

12. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß eine Lösung aus Kaliumpermanganat und Ameisensäure im Gewichtsverhältnis 1 : 100 bis 10 : 100, vorzugsweise 6 : 100, verwendet wird. 30

13. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß eine Lösung aus einer 1 bis 20 Gew.-%igen, vorzugsweise 5 Gew.-%igen wäßrigen Lösung von Natriumperoxid sowie einem Zusatz von Orthophosphorsäure verwendet wird, der so gewählt wird, daß der pH-Wert der Lösung < 4, vorzugsweise 3, beträgt. 35

14. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß eine Lösung aus einer gesättigten wäßrigen Lösung von Kaliumpermanganat sowie einem Zusatz von Orthophosphorsäure verwendet wird, der so gewählt wird, daß der pH-Wert der Lösung < 4, vorzugsweise 3, beträgt. 40 45

15. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß zu einer 1 bis 20 Gew.-%igen, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%igen wässrigen Lösung von Chromtrioxid Orthophosphorsäure im Gewichtsverhältnis 10 : 1 bis 1 : 10, vorzugsweise 4 : 1 bis 1 : 4 gegeben wird und der pH-Wert der Lösung < 4 beträgt. 50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 11 9461

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	US-A-3 004 332 (J.K. WERNER) * Spalte 6, Beispiel 1 * - - -	1-8,15	B 22 F 1/00 C 23 C 22/56 C 23 C 22/33
Y		10,14	
Y	WPI, FILE SUPPLIER, AN = 77-62099Y[35], Derwent Publications Ltd, London, GB; & JP-A-52 086 937 (RASA IND.) * Zusammenfassung * - - -	10	
Y	WPI, FILE SUPPLIER, AN = 75-09829W[06], Derwent Publications Ltd, London, GB; & JP-A-49 074 632 (NIPPON PEROXIDE CO.) * Zusammenfassung * - - -	10	
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 3, Nr. 128 (C-062), 24. Oktober 1979; & JP-A-54 107 438 (FURUKAWA ELECTRIC CO.) 23-08-1979 * Zusammenfassung * - - -	14	
A	GB-A-1 140 052 (FOSECO INT.) * Anspruch 1 * - - - - -		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			B 22 F C 23 C
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag		14 Januar 91	SCHRUERS H.J.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			