



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 079 950 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
13.08.2003 Patentblatt 2003/33

(21) Anmeldenummer: **99923562.5**

(22) Anmeldetag: **08.05.1999**

(51) Int Cl.7: **B22F 9/22**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP99/03170

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 99/059755 (25.11.1999 Gazette 1999/47)

(54) **SINTERAKTIVE METALL- UND LEGIERUNGSPULVER FÜR PULVERMETALLURGISCHE ANWENDUNGEN UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG**

SINTER-ACTIVE METAL AND ALLOY POWDERS FOR POWDER METALLURGY APPLICATIONS AND METHODS FOR THEIR PRODUCTION AND THEIR USE

POUDRES DE METAL ET D'ALLIAGE POUR LE FRITTAGE, A UTILISER DANS LA METALLURGIE DES POUDRES, LEUR PROCEDE DE PRODUCTION ET LEUR UTILISATION

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE FI FR GB GR IT NL SE

(30) Priorität: **20.05.1998 DE 19822663**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.03.2001 Patentblatt 2001/10

(73) Patentinhaber: **H.C. Starck GmbH
38642 Goslar (DE)**

(72) Erfinder:
• **MENDE, Bernd
D-38667 Bad Harzburg (DE)**
• **GILLE, Gerhard
D-38640 Goslar (DE)**
• **GRIES, Benno
D-38302 Wolfenbüttel (DE)**
• **AULICH, Peter
D-38640 Goslar (DE)**
• **MÜNCHOW, Jörg
D-38729 Hahausen (DE)**

(74) Vertreter: **Peters, Frank M., Dr.
Bayer AG
Bayer Chemicals
Law and Patents
Patents and Licensing
51368 Leverkusen (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 326 861 EP-A- 0 770 693
WO-A-97/21844 WO-A-98/49361
GB-A- 419 953 GB-A- 610 514

- **HICKLING H. AND D.S. COLEMAN: "Sintering of fine iron powders produced from ferrous oxalate dihydrate" POWDER METALLURGY, Bd. 25, Nr. 1, 1982, Seiten 25-34, XP002113328**
- **CARMAN E H ET AL: "A Method of Preparing Iron Powder for Permanent Magnets" METALLURGIA THE BRITISH JOURNAL OF METALS, Bd. 52, Nr. 312, Oktober 1955 (1955-10), Seiten 165-168, XP002113485 Manchester, GB**

EP 1 079 950 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

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Metallpulvern, bestehend aus einem oder mehreren der Elemente Fe, Ni, Co, Cu, Sn und möglichen Zusätzen von Al, Cr, Mn, Mo und W.

[0002] Legierungspulver haben vielfältige Anwendungen zur Herstellung von Sinterwerkstoffen auf pulvermetallurgischem Wege. Hauptmerkmal der Pulvermetallurgie ist es, daß entsprechende pulverförmige Legierungs- oder Metallpulver gepreßt und anschließend bei erhöhter Temperatur gesintert werden. Diese Methode ist in industriellem Maßstab zur Herstellung von komplizierten Formteilen eingeführt, die sich sonst nur mit einem hohen Maß an aufwendiger Endbearbeitung herstellen lassen. Die Sinterung kann als Festphasensinterung oder unter Bildung einer flüssigen Phase, wie z.B. bei den Hart- oder Schwermetallen, erfolgen. Eine sehr wichtige Anwendung von Legierungs- und reinen Metallpulvern sind Werkzeuge zur Metall-, Stein- und Holzbearbeitung. In diesen Fällen handelt es sich um zweiphasige Werkstoffe, wobei die Härte Träger (z.B. Karbide oder Diamanten) in eine metallische Matrix eingebettet sind, welche für die erforderlichen Zähigkeitseigenschaften dieser Verbundwerkstoffe verantwortlich ist. Die so hergestellten Hartmetalle (im Falle von Karbiden oder Karbonitriden) oder Diamantwerkzeuge (im Fall von Diamanten) sind von erheblicher wirtschaftlicher Bedeutung.

[0003] Eine besondere Rolle spielt das Element Kobalt, da es als metallische Matrix in Diamant- und Hartmetallwerkzeugen einige besondere Eigenschaften hat. Da es Wolframkarbid und Diamanten besonders gut benetzt, wird es traditionell für beide Werkzeugarten vorzugsweise verwendet. Mittels der Verwendung von Kobalt für die metallische Binderphase in Verbundwerkstoffen auf Wolframkarbid- oder Diamantbasis wird eine besonders gute Haftung des Härte Trägers in der metallischen Binderphase erreicht. Wichtig ist dabei die Tatsache, daß im Falle des Kobalts die Tendenz zur Bildung von Karbiden des Typs $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ ("eta-Phasen"), die in Hartmetallen zur Versprödung führen, weniger ausgeprägt ist als z.B. beim Eisen. Auch greift Co Diamanten weniger an als z.B. Eisen, welches leicht Fe_3C bildet. Aus diesen technischen Gründen wird Kobalt in der Hartmetall- und Diamantwerkzeugindustrie traditionell eingesetzt.

[0004] Bei der Herstellung von Hartmetallen geht man im allgemeinen von Kobaltmetallpulvern 0,8 bis 2 μm FSSS (ASTM B330) aus, die zusammen mit den Hartstoffen, Preßhilfsmitteln und einer Mahlflüssigkeit in Attritoren oder Kugelmöhlen, welche Hartmetallkugeln als Mahlkörper enthalten, einer Mischmahlung unterzogen werden. Die erhaltene Suspension wird anschließend von den Mahlkörpern getrennt, sprühgetrocknet, und das erhaltene Granulat in Formen gepreßt. Die nachfolgende Flüssigphasen-Sinterung bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes des W-Co-C-Eutektikums ergibt dichte Sinterkörper (Hartmetalle). Eine wichtige Eigenschaft der so erzeugten Hartmetalle ist deren Festigkeit, die durch Porosität geschwächt wird. Industrielle Hartmetalle haben eine Porosität von besser oder gleich A02B00C00 gemäß ASTM B276 (oder DIN ISO 4505). Als A-Porosität bezeichnet man die Mikroporosität, während B-Porosität die Makroporosität darstellt. Kobaltmetallpulver sind im Gegensatz zu Hartstoffen duktil und werden bei der Mischmahlung nicht zerkleinert, sondern plastisch verformt oder die vorhandenen Agglomerate zerlegt. Falls die verwendeten Kobaltmetallpulver kompakt versinterte, große Agglomerate enthalten, werden diese in deformierter Form in das Sprühgranulat überführt und ergeben im gesinterten Hartmetall A- und B-Porosität, häufig vergesellschaftet mit lokaler Anreicherung der Binderphase.

[0005] Diamantwerkzeuge als zweite wichtige Anwendungsgruppe enthalten als schneidoder schleifaktive Bauteile Sinterteile (Segmente), welche hauptsächlich aus Diamanten, eingebettet in einer metallischen Binderphase, hauptsächlich Kobalt, bestehen. Daneben werden gegebenenfalls noch Hartstoffe oder andere Metallpulver zum Abstimmen des Verschleißverhaltens der Bindung auf den Diamanten und den zu bearbeitenden Werkstoffen zugesetzt. Zur Herstellung von Segmenten werden Metallpulver, Diamanten und gegebenenfalls Hartstoffpulver vermischt, gegebenenfalls granuliert und in Heißpressen bei erhöhtem Druck und Temperatur dicht gesintert. Die hierbei gestellten Anforderungen an die Bindermetallpulver neben der notwendigen chemischen Reinheit sind: gute Verdichtbarkeit, möglichst hohe Sinteraktivität, eine auf den Diamanten und das zu bearbeitende Medium abgestimmte Härte, eingestellt durch die Korngröße und die Tendenz zur Gefügevergrößerung beim Sintern, sowie geringer Angriff auf den bei Sinter Temperatur metastabilen Diamanten (Graphitisierung).

[0006] Generell nimmt mit steigender Sinter Temperatur die Porosität ab, d.h. die Dichte des Sinterstücks nähert sich seinem theoretischen Wert. Aus Gründen der Festigkeit wird daher die Sinter Temperatur so hoch wie möglich gewählt. Andererseits fällt die Härte der metallischen Matrix oberhalb einer optimalen Temperatur wieder ab, da es zu einer Vergrößerung des Gefüges kommt. Zusätzlich ist zu beachten, daß es bei höherer Temperatur zu einem verstärkten Angriff auf den Diamanten kommt. Aus diesen Gründen sind für Segmente solche Binderpulver vorzuziehen, die bei möglichst niedrigen Sinter Temperaturen bereits ihre theoretische Dichte erreichen und sich leicht verdichten lassen.

[0007] Die nur begrenzte Verfügbarkeit von Kobalt, starke Preisschwankungen, Umweltaspekte und der Wunsch nach technischer Verbesserung haben zu zahlreichen Aktivitäten geführt, Kobalt in der Hartmetall- und Diamantwerkzeugindustrie zu ersetzen.

[0008] So gibt es bereits eine Reihe von Vorschlägen, als Bindermetall Kobalt zumindest teilweise durch Eisen und/oder Nickel oder deren Legierungen zu ersetzen (Metall, 40 (1986), 133 bis 140); Int. J. of Refractory Metals & Hard

Materials 15 (1997), 139 bis 149).

[0009] Nachteilig bei der Herstellung von Diamantwerkzeugen unter Einsatz von Metallpulvern der Einzelemente sowie von Bronzepulvern ist, daß die metallische Bindung nach dem Sintern sehr inhomogen ist, da die Sinter-
 5 temperatur und -zeit zur Homogenisierung nicht ausreichen. Außerdem treten bei der Verwendung von Eisenmetallpulvern hohe Preßkräfte auf, die die Preßwerkzeuge verschleifen, und zu niedrigen Festigkeiten der Grünlinge führen (z.B. Kantenausbrüche). Auch dies ist auf den kubisch-raumzentrierten Gittertyp des Eisens zurückzuführen, welcher we-
 10 niger Gleitebenen besitzt als die kubisch-flächenzentrierten Typen der Kobalt- und Nickel- oder Kupfermetallpulver. Zusätzlich enthalten die verfügbaren feineren Carbonyl-Eisenpulver hohe Mengen an Kohlenstoff, welche zu Festig-
 keitsverlusten des Segmentes führen können. Verdüστε Metallpulver oder Legierungen weisen keine ausreichende Sinteraktivität auf, so daß bei den für Diamanten vertretbaren Temperaturen noch keine ausreichende Verdichtung
 erfolgt.

[0010] Bei der Herstellung von Hartmetallen unter Verwendung von Carbonyleisenpulvern gibt es Probleme mit der Binderverteilung (A- und/oder B-Porosität). Kompensiert werden kann dies durch eine intensivere Mahlung. Dies führt
 jedoch zu einer unerwünschten Verbreiterung der Korngrößenverteilung.

[0011] Dementsprechend gibt es auch eine Reihe von Vorschlägen, metallische Legierungspulver durch Fällung, z.
 15 T. in Gegenwart von organischen Phasen, und anschließende Reduktion herzustellen (WO 92/18 656, WO 96/04 088, WO 97/21 844).

[0012] Aufgabe der Erfindung ist es, Metall- und Legierungspulver, enthaltend mindestens eines der Metalle Eisen,
 20 Kupfer, Zinn, Kobalt oder Nickel, die die genannten Anforderungen an Bindermetalle für Hartmetalle und Diamantwerk-
 zeuge erfüllen, zur Verfügung zu stellen. Die erfindungsgemäßen Metall- und Legierungspulver können durch Dotie-
 rungen mit den Elementen Al, Cr, Mn, Mo und/oder W in untergeordneter Menge modifiziert und an spezielle Anfor-
 derungen angepaßt werden.

[0013] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der Metall- und Legierungspulver gemäß An-
 spruch 1.

[0014] Vorzugsweise wird das Fällungsprodukt nach Abtrennung von der Mutterlauge mit Wasser gewaschen und
 25 getrocknet.

[0015] Die Reduktion des Fällungsproduktes erfolgt vorzugsweise in einer wasserstoffhaltigen Atmosphäre bei Tem-
 peraturen zwischen 400 und 600°C. Die Reduktion kann im indirekt beheizten Drehrohrofen oder im Durchschubofen
 bei geringer Bettüberdeckung erfolgen. Weitere Möglichkeiten zur Durchführung der Reduktion sind dem Fachmann
 30 ohne weiteres geläufig, wie z.B. im Etagenofen oder in der Wirbelschicht.

[0016] Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das getrocknete Fällungsprodukt vor der Re-
 duktion in sauerstoffhaltiger Atmosphäre bei Temperaturen von 200 bis 1000°C, vorzugsweise zwischen 250 und
 500°C kalziniert. Die Kalzination bewirkt einerseits, daß das aus polykristallinen Teilchen bzw. Agglomeraten beste-
 35 hende Fällungsprodukt durch die bei Zersetzung des Carbonsäurerestes freigesetzten Gase durch Dekrepitation zer-
 kleinert wird, so daß für die anschließende Gasphasenreaktion (Reduktion) eine größere Oberfläche zur Verfügung
 steht und ein feineres Endprodukt erhalten wird. Zum anderen wird durch die Kalzination in sauerstoffhaltiger Atmo-
 sphäre bewirkt, daß ein Metall- bzw. Legierungspulver entsteht, das gegenüber der Direktreduktion eine erheblich
 reduzierte Porosität aufweist. Bei der Überführung des (Misch)metallcarbonsäuresalzes zum Metall- bzw. Legierungs-
 40 pulver tritt eine erhebliche Volumenreduktion der Teilchen auf, die zum Einschluß von Poren führt. Durch den zw-
 schengeschalteten Kalzinierungsschritt in sauerstoffhaltiger Atmosphäre wird das (Misch)-metallcarbonsäuresalz zu-
 nächst in das (Misch)metalloxid überführt und getempert, so daß eine Vorverdichtung unter Ausheilung von Gitterstö-
 rungen erfolgt. Bei der anschließenden Reduktion in wasserstoffhaltiger Atmosphäre ist demgemäß nur noch die Vo-
 lumenschrumpfung vom Oxid zum Metall zu überwinden. Durch die zwischengeschaltete Kalzinationsstufe wird eine
 45 stufenweise Volumenschrumpfung erzielt, jeweils unter struktureller Stabilisierung der Kristalle nach jeder Schrupp-
 fungsstufe.

[0017] Als Carbonsäuren sind aliphatische oder aromatische, gesättigte oder ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäu-
 50 ren, insbesondere solche mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, geeignet. Aufgrund ihrer reduzierenden Wirkung sind Amei-
 sensäure, Oxalsäure, Acrylsäure und Crotonsäure bevorzugt, aufgrund ihrer Verfügbarkeit insbesondere Ameisen-
 und Oxalsäure. Besonders bevorzugt wird Oxalsäure eingesetzt. Der Überschuß reduzierender Carbonsäuren verhin-
 dert die Ausbildung von Fe(III)-Ionen, die zu Problemen bei der Fällung führen würde.

[0018] Vorzugsweise wird die Carbonsäure mit 1,1- bis 1,6-fach stöchiometrischem Überschuß bezogen auf die
 Metalle eingesetzt. Insbesondere bevorzugt ist ein 1,2- bis 1,5-facher Überschuß.

[0019] Nach einer weiter bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Carbonsäurelösung als Suspension
 eingesetzt, die ungelöste Carbonsäure suspendiert enthält. Die bevorzugt eingesetzte Carbonsäuresuspension enthält
 55 ein Depot an nicht gelöster Carbonsäure, aus dem durch Fällung der Lösung entzogene Carbonsäure ersetzt wird, so
 daß während der gesamten Fällungsreaktion eine hohe Konzentration an Carbonsäure in der Mutterlauge aufrechter-
 halten wird. Vorzugsweise soll die Konzentration an gelöster Carbonsäure in der Mutterlauge am Ende der Fällungs-
 reaktion noch mindestens 20 % der Sättigungskonzentration der Carbonsäure in Wasser betragen. Besonders bevor-

zugt soll am Ende der Fällungsreaktion die Konzentration an gelöster Carbonsäure in der Mutterlauge noch 25 bis 50 % der Sättigungskonzentration der Carbonsäure in Wasser betragen.

[0020] Als Metallsalzlösung wird vorzugsweise eine Chloridlösung eingesetzt. Vorzugsweise beträgt die Konzentration der Metallsalzlösung etwa 1,6 bis 2,5 Mol pro Liter. Vorzugsweise weist die Metallsalzlösung einen Gehalt von 10 bis 90 Gew.-% Eisen bezogen auf den Gesamtmetallgehalt und mindestens ein weiteres der Elemente Kupfer, Zinn, Nickel oder Kobalt auf. Insbesondere bevorzugt beträgt der Gehalt an Eisen in der Metallsalzlösung mindestens 20 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 25 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 50 Gew.-%, jedoch weniger als 80 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt weniger als 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Gesamtmetallgehalt.

[0021] Weiter bevorzugt enthalten die Metallsalzlösungen 10 bis 70 Gew.-%, insbesondere bevorzugt bis 45 Gew.-%, Kobalt bezogen auf den Gesamtmetallgehalt. Der Nickelgehalt der Metallsalzlösung beträgt vorzugsweise 0 bis 50 Gew.-%, insbesondere bevorzugt bis 16 Gew.-%.

[0022] Kupfer und/oder Zinn können in Mengen von bis zu 30 Gew.-%, bevorzugt bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtmetallgehalt, eingesetzt werden. Nach der besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens folgt die Zugabe der Metallsalzlösung zur Carbonsäuresuspension allmählich in der Weise, daß der Gehalt an gelöster Carbonsäure in der Mutterlauge während der Zuführung der Metallsalzlösung einen Wert von 50 % der Löslichkeit von Carbonsäure in Wasser nicht unterschreitet. Insbesondere bevorzugt erfolgt die Zugabe der Metallsalzlösung derart allmählich, daß bis zur Auflösung der suspendierten Carbonsäure die Konzentration an gelöster Carbonsäure nicht unter 80 % der Löslichkeit in Wasser unterschritten wird. Die Zugabegeschwindigkeit der Metallsalzlösung zur Carbonsäuresuspension erfolgt also in der Weise, daß der Entzug von Carbonsäure aus der Mutterlauge einschließlich Konzentrationsherabsetzung durch Verdünnung durch das mit der Metallsalzlösung zugeführte Wasser durch die Auflösung von nicht gelöster, suspendierter Carbonsäure weitgehend kompensiert wird.

[0023] In bezug auf die Fällung der Metallsalze besitzt eine konzentrierte Carbonsäurelösung die "Aktivität 1", eine nur halb konzentrierte Carbonsäurelösung die "Aktivität 0,5". Erfindungsgemäß bevorzugt soll demgemäß die Aktivität der Mutterlauge während der Zugabe der Metallsalzlösung nicht unter 0,8 fallen.

[0024] Beispielsweise beträgt die Löslichkeit der bevorzugt eingesetzten Oxalsäure in Wasser ca. 1 Mol pro Liter Wasser (Raumtemperatur), entsprechend 126 g Oxalsäure (2 Moleküle Kristallwasser). Nach dem erfindungsgemäßen bevorzugten Verfahren soll die Oxalsäure als wäßrige Suspension, die 2,3 bis 4,5 Mol Oxalsäure pro Liter Wasser enthält, vorgelegt werden. Diese Suspension enthält ca. 1,3 bis 3,5 Mol ungelöste Oxalsäure pro Liter Wasser. Nach Einleitung der Metallsalzlösung und beendeter Fällung soll der Gehalt an Oxalsäure in der Mutterlauge noch 20 bis 55 g/l Wasser betragen. Während der Einleitung der Metallsalzlösung in die Oxalsäuresuspension wird die zur Fällung verbrauchte Oxalsäure ständig durch Auflösung suspendierter Oxalsäure ersetzt. Zur Homogenisierung der Mutterlauge wird diese ständig gerührt. Nach der bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Zugabe der Metallsalzlösung derart allmählich, daß die Oxalsäurekonzentration in der Mutterlauge während der Zugabe nicht unter 75 g, besonders bevorzugt nicht unter 100 g pro Liter Mutterlauge absinkt. Dadurch wird bewirkt, daß während der Zugabe der Metallsalzlösung ständig eine ausreichend hohe Übersättigung erzielt wird, die zur Keimbildung, d.h. zur Erzeugung weiterer Fällungspartikel ausreicht. Hierdurch wird einerseits eine hohe Keimbildungsrate, die zu entsprechend kleinen Partikelgrößen führt, gewährleistet und andererseits aufgrund der geringen, in der Mutterlauge vorhandenen Metallionenkonzentration eine Agglomeration der Teilchen durch Anlösen weitgehend verhindert.

[0025] Die erfindungsgemäß bevorzugt hohe Carbonsäurekonzentration während der Fällung bewirkt ferner, daß das Fällungsprodukt hinsichtlich der relativen Gehalte an Metallen dieselbe Zusammensetzung aufweist wie die Metallsalzlösung, d.h. daß ein bezüglich seiner Zusammensetzung homogenes Fällungsprodukt und damit Legierungsmetallpulver entsteht.

[0026] Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können Metall- und Legierungspulver erhalten werden, die mindestens eines der Elemente Eisen, Kupfer, Zinn, Nickel oder Kobalt enthalten und gegebenenfalls durch eines oder mehrere der Elemente Al, Cr, Mn, Mo, W in untergeordneter Menge dotiert sein können, und die eine mittlere Korngröße nach ASTM

[0027] B330 (FSSS) von 0,5 bis 5 μ , vorzugsweise unterhalb 3 μ m aufweisen. Die Legierungspulver sind dadurch gekennzeichnet, daß sie keine durch Mahlung erzeugten Bruchflächen aufweisen. Sie sind unmittelbar nach der Reduktion mit dieser Korngröße erhältlich. Bevorzugte Metall- bzw. Legierungsteilchen weisen einen sehr geringen Kohlenstoffgehalt von weniger als 0,04 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 0,01 Gew.-%, auf. Dies ist auf die zwischen Fällung und Reduktion durchgeführte Temperaturbehandlung in sauerstoffhaltiger Atmosphäre zurückzuführen, bei der der nach der Fällung vorhandene organische Kohlenstoff entfernt wird. Bevorzugte Metall- bzw. Legierungspulver weisen ferner einen Sauerstoffgehalt von unter 1 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 0,5 Gew.-%, auf. Die bevorzugte Zusammensetzung der Legierungspulver entspricht den bevorzugten relativen Metallgehalten der eingesetzten Metallsalzlösungen, wie oben angegeben. Die erfindungsgemäß erhältlichen Metall- und Legierungspulver sind in hervorragender Weise geeignet als Bindermetall für Hartmetalle oder Diamantwerkzeuge. Ferner sind sie zur pulvermetallurgischen Herstellung von Bauteilen geeignet.

[0028] Die Erfindung wird nachfolgend anhand der beigefügten Beispiele 1 bis 7 näher erläutert.

Beispiele 1 bis 4

[0029] Jeweils 6,3 l einer Metallchloridlösung, enthaltend 75 g/l Fe, 15 g/l Ni und 10 g/l Co, wurden unter Rühren in eine Suspension von 1954 g Oxalsäure (die 1,4-fache stöchiometrische Menge bezogen auf die Metallsalze) in der in Tabelle 1 angegebenen Menge Wasser allmählich eindosiert. Nach beendeter Fällung wurde noch 30 Minuten gerührt, anschließend das Präzipitat abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das Oxalat wurde bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Teilchengrößen (FSSS) des getrockneten Mischoxalates sind in Tabelle 1 angegeben. Das Mischoxalat wurde anschließend im Muffelofen 3 Stunden bei 300°C kalziniert und danach im Durchschubofen bei 500°C unter Wasserstoff zum Legierungsmetallpulver reduziert.

[0030] Je 27 g des Mischmetallpulvers wurden mit 273 g WC (Sorte DS80 mit 0,15 % VC, Hersteller HCSt, Goslar) unter Zuschlag von 0,3 g Ruß im Attritor unter Hexan vermahlen. Nach Abtrennen der Mahlkugeln und Trocknung des Mahlgutes wurde ein Grünkörper hergestellt und wie folgt mit einem Preßdruck von 1500 kg/cm² gesintert: 20°C/min auf 1100°C, 60 min Halten bei dieser Temperatur, weiter Aufheizen mit einer Rate von 20°C/min auf 1400°C, 45 min Halten bei dieser Temperatur, Abkühlung auf 1100°C, 60 min Halten bei dieser Temperatur und Abkühlung auf Raumtemperatur. Der Sinterkörper wies die in Tabelle 1 angegebenen Eigenschaften auf.

Tabelle 1

	Beispiel			
	1	2	3	4
Wassermenge Oxalsäuresuspension (l)	15,6*	7,8	5,9	3,9
Teilchengröße des Mischoxalates (µm, FSSS)	25,7	21,0	11,5	7,6
Legierungsmetallpulver:				
Teilchengröße (µm, FSSS)	2,1**)	1,73	0,72	0,7
physikalische Dichte (g/cm ³)	6,49	7,51	7,53	7,53
Fülldichte (g/cm ³)	0,44	0,38	0,26	0,24
Sauerstoffgehalt (Gew.-%)	0,96	0,81	0,69	0,70
Sinterkörper:				
Dichte (g/cm ³)	14,36	14,38	14,43	14,41
Vickershärte HV ₃₀ (kg/mm ²)	1785	1797	1814	1812
Porosität ASTM B 276	A04B02C00	A04B00C00	<A02B00C00	<A02B00C00

* klare Lösung

** ungleichmäßige Teilchengrößenverteilung

Beispiel 5

[0031] Es wurden 39 l einer Metallchloridlösung mit 50 g/l Fe, 42,3 g/l Co und 7,7 g/l Ni bei Raumtemperatur unter ständigem Rühren über eine Zeit von 30 min in eine Suspension aus 12,877 kg Oxalsäure in 45 Wasser eindosiert und anschließend weitere 60 min gerührt. Danach wurde filtriert, gewaschen und das Oxalat bei 110°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das Oxalat wurde im Muffelofen 3 h bei 300°C kalziniert und das so produzierte Oxid nachfolgend im Durchschubofen in 3 aufeinanderfolgenden Heizzonen bei 480/500/530°C in insgesamt 130 min unter Wasserstoff (Taupunkt 10°C) zum Metallpulver reduziert. Am Metallpulver wurden ein FSSS-Wert von 0,71 µm, eine physikalische Dichte von 7,76 g/cm³ und eine Fülldichte von 0,24 g/cm³ gemessen; der Gehalt an Sauerstoff wurde mit 0,71 % bestimmt.

[0032] Mit diesem Metallpulver wurde unter identischen Bedingungen wie in Beispielen 1 bis 4 ein Hartmetalltest durchgeführt. Am Testkörper wurden eine Dichte von 14,54 g/cm³, eine Vickershärte HV₃₀ = 1817 kg/mm² und eine Porosität <A02B00C00 nach ASTM B276 (unter dem Lichtmikroskop bei 200-facher Vergrößerung keine sichtbare Mikroporosität) gemessen.

Beispiel 6

[0033] Die Oxalatfällung wurde wie in Beispiel 5 durchgeführt, jedoch wurde eine Chloridlösung mit 42,7 g/l Co und 56,3 g/l Fe eingesetzt.

[0034] Die Kalzination im Muffelofen erfolgte bei 250°C. Die dreistufige Reduktion unter Wasserstoff erfolgte bei 520/550/570°C.

[0035] Je 25 g dieses Fe-Co-Legierungspulvers wurden in einer Graphitmatrize im Vakuum (Heißpresse der Fa. Dr. Fritsch, Typ TSP) bei einem Preßdruck von 35 MPa über eine Preßzeit von 3 min bei unterschiedlicher Temperatur gesintert.

[0036] Es wurden die in Tabelle 2 dargestellten Ergebnisse erzielt.

Tabelle 2

Sintertemperatur °C	Härte Rockwell B	Sinterdichte g/cm ³	% der theor. Dichte*
580	116,9	7,87	93,98
620	116,3	8,07	96,37
660	113,5	8,15	97,32
700	109,4	8,16	97,44
740	109,5	8,16	97,44
780	110,1	8,11	96,84
820	109,4	8,16	97,44
860	109,7	8,10	96,72

*) theor. Dichte = Mittelwert der Dichten von Co und Fe entsprechend ihrem prozentualen Anteil = 8,37 g/cm³

Beispiel 7

[0037] Analog Beispiel 1 wurde ein Eisen-Kobalt-Kupfer-Oxalat gefällt, gewaschen und getrocknet, wobei eine Metallchloridlösung, enthaltend etwa 45 g/l Fe, 45 g/l Co und 10 g/l Cu, eingesetzt wurde.

[0038] Ein Teil des erhaltenen Mischmetalloxalates wurde direkt im Wasserstoffstrom über 6 Stunden bei 520°C reduziert (Charge A). Ein weiterer Teil des Materials wurde zunächst unter atmosphärischer Luft über 3 Stunden bei 300°C behandelt und anschließend über 130 Minuten bei 520°C im Wasserstoffstrom reduziert (Charge B).

[0039] Die Metallpulver hatten die in Tabelle 3 dargestellten Eigenschaften.

Tabelle 3

Beispiel	7A	7B
Teilchengröße FSSS, µm	4,67	4,8
Mastersizer		
D10 µm	12,91	14,43
D50 µm	35,23	36,72
D90 µm	430,22	419,9
Dichte g/cm ³	7,91	8,04
O ₂ -Gehalt ppm	3210	2100
C-Gehalt ppm	200	50

[0040] Mit den Metallpulvern wurden Heißpreßtests wie in Beispiel 6 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 angegeben (HBR = Rockwell Härte B, SD = Sinterdichte g/cm³, % TD = % der theoretischen Dichte):

Tabelle 4

	Beispiel 7 A	Beispiel 7 B

EP 1 079 950 B1

Tabelle 4 (fortgesetzt)

Sintertemperatur °C	HRB	SD	% TD	HRB	SD	% TD
580	105,8	7,55	88,95	110,9	7,92	93,83
620	111,1	8,05	94,84	111,3	8,22	97,38
660	111,2	8,19	96,49	110,6	8,22	97,38
700	110,6	8,19	96,49	109,8	8,22	97,38
740	109,6	8,20	96,6	107,5	8,22	97,38
780	109,6	8,19	96,49	108,6	8,24	97,62
820	108,6	8,18	96,37	104,4	8,24	97,62
860	106,6	8,20	96,60	106,2	8,23	97,5

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Metall- und Legierungspulvern, enthaltend mindestens eines der Metalle Eisen, Kupfer, Zinn, Kobalt oder Nickel, durch Vermischen von wässrigen Metallsalzlösungen mit einer wässrigen Carbonsäurelösung, Abtrennen des Fällungsproduktes von der Mutterlauge und Reduktion des Fällungsproduktes zum Metall, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrige Carbonsäurelösung feste Carbonsäure in einer solchen Menge enthält, dass die Mutterlauge nach Beendigung der Fällung noch zu mindestens 10 % gesättigt ist, bezogen auf metallsalzfreie wässrige Lösung.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Fällungsprodukt vor der Reduktion zum metallischen Legierungspulver einer thermischen Zersetzung bei 200 bis 1.000°C in sauerstoffhaltiger Atmosphäre unterzogen wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Metallsalzlösung in vorgelegte wässrige Carbonsäuresuspension eingeleitet wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** wässrige Metallsalzlösung und Carbonsäure kontinuierlich in einen Fällungsreaktor eingeleitet werden und kontinuierlich eine das Fällungsprodukt enthaltende Mutterlauge abgezogen wird.

Claims

1. Process for preparing metal and alloy powders containing at least one of the metals iron, copper, tin, cobalt or nickel by mixing aqueous metal salt solutions with an aqueous carboxylic acid solution, separating the precipitation product from the mother liquor and reducing the precipitation product to the metal, **characterized in that** the aqueous carboxylic acid solution contains solid carboxylic acid in such an amount that the mother liquor is still at least 10% saturated, based on aqueous solution free of metal salt, after the precipitation is complete.
2. Process according to Claim 1, **characterized in that** the precipitation product is subjected to thermal decomposition at from 200 to 1000°C in an oxygen-containing atmosphere prior to reduction to the metallic alloy powder.
3. Process according to Claim 1 or 2, **characterized in that** the metal salt solution is introduced into an initially charged aqueous carboxylic acid suspension.
4. Process according to any of Claims 1 to 3, **characterized in that** aqueous metal salt solution and carboxylic acid are introduced continuously into a precipitation reactor and a mother liquor containing the precipitation product is continuously taken off.

Revendications

- 5
1. Procédé pour la préparation de poudres de métaux et d'alliages contenant au moins un des métaux fer, cuivre, étain, cobalt ou nickel par mélange de solutions aqueuses de sels métalliques avec une solution aqueuse d'acide carboxylique, séparation du produit de précipitation et des liqueurs mères et réduction du produit de précipitation en métal, **caractérisé en ce que** la solution aqueuse d'acide carboxylique contient de l'acide carboxylique solide en quantité telle qu'après la précipitation, les liqueurs mères soient encore saturées à au moins 10 %, par rapport à la solution aqueuse sans les sels métalliques.
- 10
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que**, avant réduction en poudre d'alliage métallique, le produit de précipitation est soumis à décomposition thermique en atmosphère contenant de l'oxygène à des températures de 200 à 1 000°C.
- 15
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que** la solution de sels métalliques est coulée dans la suspension aqueuse d'acide carboxylique.
- 20
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** la solution aqueuse de sels métalliques et l'acide carboxylique sont envoyés en continu dans un réacteur de précipitation d'où l'on évacue en continu les liqueurs mères contenant le produit de précipitation.

20

25

30

35

40

45

50

55