# (11) EP 2 053 138 A1

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:29.04.2009 Patentblatt 2009/18

(21) Anmeldenummer: 09100109.9

(22) Anmeldetag: 21.12.2001

(84) Benannte Vertragsstaaten: **DE FR GB IT** 

(30) Priorität: 03.03.2001 DE 10110341

(62) Dokumentnummer(n) der früheren Anmeldung(en) nach Art. 76 EPÜ: 01130567.9 / 1 236 808

(71) Anmelder: ROBERT BOSCH GMBH 70442 Stuttgart (DE)

(51) Int Cl.: C22C 1/10 (2006.01) C22C 33/02 (2006.01)

B22F 1/02 (2006.01) H01F 1/24 (2006.01)

(72) Erfinder:

 Koch, Hans-Peter 70435 Stuttgart (DE)

Harzer, Andreas
 71701 Schwieberdingen (DE)

 Aichele, Wilfried 71364 Winnenden (DE)

Bemerkungen:

Diese Anmeldung ist am 12-02-2009 als Teilanmeldung zu der unter INID-Code 62 erwähnten Anmeldung eingereicht worden.

# (54) Metallpulver-Verbundwerkstoff und Ausgangsmaterial und Verfahren für die Herstellung eines solchen

(57) Um einen Metallpulver-Verbundwerkstoff mit hohem spezifischem elektrischem Widerstand mit guter mechanischer Festigkeit, sehr guter Temperatur- und Kraftstoffbeständigkeit und ein Ausgangsmaterial und ein Verfahren für die rationelle Herstellung eines solchen Verbundwerkstoffs anzugeben, wird ein Metallpulver-Verbundwerkstoff mit hohem spezifischem elektrischem Widerstand, welcher mindestens zwei die Metallpulverteilchen einhüllenden Oxide enthält, wobei die Oxide mindestens eine gemeinsame Phase bilden, und ein Metallpulver enthaltendes Ausgangsmaterial, welches mindestens zwei Trennmittel mit oxidischem Pyrolyserück-

stand oder mindestens ein Trennmittel mit oxidischem Pyrolyserückstand und oxidisches Feinpulver beinhaltet, und ein Verfahren für die Herstellung eines solchen Verbundwerkstoffs bereitgestellt, bei dem von einem Ausgangsmaterial der genannten Art ausgegangen wird, bei dem das Ausgangsmaterial zu Formkörpern gepresst wird, bei dem die Trennmittel durch Erhitzen in einer nicht reduzierenden Atmosphäre zu Oxiden pyrolysiert und die dann vorliegenden Oxide unter Bildung mindestens einer gemeinsamen Phase miteinander zur Reaktion gebracht werden.

#### Beschreibung

Stand der Technik

[0001] Die Erfindung betrifft einen Metallpulver-Verbundwerkstoff mit hohem spezifischem elektrischem Widerstand und ein Ausgangsmaterial und ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Verbundwerkstoffs.

1

[0002] Metallpulver-Verbundwerkstoffe mit hohem spezifischem elektrischem Widerstand finden technische Anwendung beispielsweise als hochohmige Stähle und als weichmagnetische Komponenten in schnellschaltenden Magnetventilen. Für die letztere Anwendung sind spezielle Metallpulver-Kunststoffverbunde entwickelt worden. Sie werden mit Techniken der Pulvermetallurgie durch Verpressen von Metallpulverteilchen erzeugt, welche mit elektrisch isolierendem Kunststoff beschichtet sind. Die verpressten Metallpulverteilchen sind über den Kunststoff miteinander verklebt. Diese Metallpulver-Kunststoffverbunde haben im Vergleich zu Reineisen einen sehr hohen elektrischen Widerstand. Jedoch ist es so, dass sie gegenüber den klassischen Sinterwerkstoffen Abminderungen bezüglich Festigkeit, Permeabilität, magnetischer Sättigung und Temperaturund Kraftstoffbeständigkeit zeigen.

[0003] In der Pulvermetallurgie (PM) werden die Metallpulver vor dem Verpressen mit kleinen Anteilen an Trenn- bzw. Gleitmitteln versetzt. Dieser Zusatz bewirkt eine höhere Dichte der Formkörper, da er ein Aneinandergleiten der Metallpulverteilchen während der Verdichtung fördert, er verringert die Entformungskräfte, und er erhöht die Lebensdauer des Presswerkzeugs durch Schmierung von Pressstempel und Gesenk.

[0004] Die Trenn- bzw. Gleitmittel werden üblicherweise in Mengen zwischen 0,1 und 1,5 Gew.-% den Metallpulvern zugesetzt. Neben dem reinen Mischen von feinpulverisierten Trennmitteln mit den Metallpulvern ist es auch möglich, die Metallpulverteilchen mit Trennmitteln zu überziehen. Dies kann mit einer Lösung der Trennmittel in einem geeigneten Lösungsmittel erfolgen, wie es beispielsweise in der EP 0 673 284 B1 beschrieben ist, oder indem die Metallpartikel mit der Schmelze der Trennmittel benetzt werden. An die Formgebung durch axiales Pressen schliesst sich üblicherweise eine Wärmebehandlung an. Dabei pyrolysieren die zugesetzten Verarbeitungsmittel bei Temperaturen zwischen 150 und 500 DEG C weit unterhalb der Sintertemperatur der Metallpulver (Sintertemperatur von Eisen 1120 DEG C bis 1280 DEG C).

[0005] Während Trennmittel auf rein organischer Basis, wie Wachse und Fettsäuren, unter Schutzgas weitgehend rückstandsfrei pyrolysieren, hinterlassen beispielsweise Metallseifen im Pulververband Metalloxide. Diese, wie beispielsweise ZnO, schwächen das Gefüge, sofern sie sich nicht, wie beispielsweise Eisen-, Cobalt-, Nickel-, Kupfer-, Molybdän- oder Manganoxide beim anschliessenden Sinterprozess in reduzierender Atmosphäre zu den Metallen reduzieren lassen. So beschreibt

die EP 0 673 284 B1 wie durch Kombination verschiedenen Metallseifen als Trennmittel durch Reduktion der bei der Pyrolyse erzeugten Oxide in einer Wasserstoffatmosphäre und durch Sintern gezielt metallische Legierungen untereinander oder mit den verpressten Metallpulvern erzeugt werden.

[0006] Auf diese Weise lassen sich auch weichmagnetische Verbundwerkstoffe für Magnetventile-herstellen. Jedoch müssten die gesinterten, axial verpressten weichmagnetischen Metallpulver einen wesentlich (etwa um den Faktor 100) höheren elektrischen Widerstand aufweisen, um eine gute Schaltdynamik zu erzielen.

Die Erfindung und ihre Vorteile

[0007] Es ist die Aufgabe der Erfindung, einen Metallpulver-Verbundwerkstoff mit hohem spezifischem elektrischem Widerstand mit guter mechanischer Festigkeit, sehr guter Temperatur- und Kraftstoffbeständigkeit und ein Ausgangsmaterial und ein Verfahren für die rationelle Herstellung eines solchen Verbundwerkstoffs anzugeben.

[0008] Diese Aufgabe wird mit einem Metallpulver-Verbundwerkstoff der eingangs genannten Art mit den Merkmalen des kennzeichnenden Teils des Anspruchs 1, mit einem Ausgangsmaterial der eingangs genannten Art mit den Merkmalen des kennzeichnenden Teils des Anspruchs 9 und mit einem Verfahren der eingangs genannten Art mit den Merkmalen des kennzeichnenden Teils des Anspruchs 20 gelöst.

[0009] Während Oxide in hauptsächlich aus Metallpulver bestehenden Verbundwerkstoffen zum Teil die Eigenschaften, wie mechanische und gegebenenfalls magnetische Eigenschaften, negativ beeinflussen, haben die Erfinder festgestellt, dass mehrere Oxide, welche mindestens eine gemeinsame Phase bilden, den Verbundwerkstoffen eine sehr gute mechanische, thermische und chemische Beständigkeit vermitteln.

[0010] Das erfindungsgemässe Ausgangsmaterial für die Herstellung eines Metallpulver-Verbundwerkstoffs mit hohem spezifischem elektrischem Widerstand lässt sich problemlos so zusammensetzen, dass der daraus hergestellte Verbundwerkstoff neben dem hohen Widerstand auch eine zufriedenstellende Pressdichte aufweist. Sofern die für einen hohen Widerstand im Verbundwerkstoff erforderliche Trennmittelmenge zu gross ist, um gleichzeitig eine optimale Pressdichte zu erhalten, kann in solchen Fällen dem mindestens einen Trennmittel oxidisches Feinpulver zugesetzt werden, das bei der Weiterverarbeitung mit dem aus dem mindestens einen Trennmittel entstandenen Pyrolyseprodukt mindestens eine gemeinsame Phase zu bilden vermag. Dabei muss man keine Verschlechterung der Eigenschaften des Verbundwerkstoffs in Kauf nehmen.

[0011] Das erfindungsgemässe Verfahren ist deshalb besonders vorteilhaft, weil sich die durch Pyrolyse der in der Pulvermetallurgie eingesetzten Trennmittel entstehenden Oxide zur Erzeugung der gemeinsamen Phase

einsetzen lassen.

[0012] In vorteilhafter Weise lassen sich die erfindungsgemässen hochohmigen Verbundwerkstoffe in der Ausgestaltung als weichmagnetische Verbundwerkstoffe auch aufgrund ihrer hohen magnetischen Sättigung und hohen Permeabilität insbesondere für Magnetventile mit guter Schaltdynamik einsetzen. Dabei ist es besonders günstig, wenn das Metallpulver im wesentlichen aus Eisenwerkstoffen, beispielsweise solchen aus Eisen, Eisensilicium, Eisencobalt und Eisennickel oder Mischungen der genannten Materialien besteht, wobei Eisen besonders bevorzugt ist. "im wesentlichen aus ... besteht" bedeutet in diesem Zusammenhang, dass weitere Stoffe nur in solchen Mengen vorhanden sein können, dass sich die weichmagnetischen Eigenschaften nicht beachtlich verschlechtern.

**[0013]** Es ist vorteilhaft, wenn als die mindestens eine gemeinsame Phase ein Glas, wie silikatisches oder borhaltiges Glas, oder eine definierte Verbindung aus der Gruppe der Mischoxide mit Spinellstruktur, der Metallphosphate und der Metallsilikate dient.

**[0014]** Es ist günstig, wenn als Trennmittel mindestens eine Metallseife und/oder mindestens ein Material aus der Gruppe Mono-, Di- oder Triester der Phosphorsäure, der Borsäure und der Kieselsäure mit langkettigen Alkoholen und/oder Polydimethyldisiloxan in dem Ausgangsmaterial enthalten ist (sind).

**[0015]** Bei der Kombination eines Trennmittels mit oxidischem Feinpulver in dem erfindungsgemässen Ausgangsmaterial wird als Feinpulver bevorzugt mindestens ein Metalloxid und/oder Kieselsäure eingesetzt.

[0016] Um eine hohe Reaktionsfähigkeit der Feinpulver mit den Pyrolyserückständen der Trennmittel zu gewährleisten, ist es besonders vorteilhaft, wenn der Teilchendurchmesser (Primärkorndurchmesser) des Feinpulvers ≤ etwa 100 nm ist.

**[0017]** Eine zufriedenstellende Pressdichte im Formkörper kombiniert mit einem ausreichend hohen elektrischen Widerstand im Metallpulver-Verbundmaterial lässt sich in vorteilhafter Weise erreichen, wenn

bezogen auf das Gewicht des Metallpulvers der Anteil der Trennmittel zwischen etwa 0,1 und etwa 1,5 Gew.-% oder die Summe aus den Anteilen an Trennmittel und Feinpulver zwischen etwa 0,2 und etwa 3 Gew.-% liegt.

**[0018]** Es ist vorteilhaft, wenn das Verhältnis der zugefügten Mengen an Trennmittel bzw. an Trennmittel und Feinpulver, gegebenenfalls unter Berücksichtigung der Mengen an mitreagierendem Metall von den Metallpulveroberflächen, im Hinblick auf die mindestens eine bei der Reaktion der Oxide zu bildende definierte Verbindung angenähert stöchiometrisch ist.

[0019] Es ist vorteilhaft, wenn beim Pyrolysieren und Reagieren auf eine Temperatur deutlich unterhalb der Sintertemperatur des Metallpulvers und besonders bevorzugt - sofern das Metall Eisen ist - auf eine Temperatur zwischen etwa 150 und etwa 550 DEG C erhitzt wird. Bei Temperaturen oberhalb etwa 550 DEG C können Strompfade zwischen den Metallteilchen entstehen, und bei

Temperaturen unter etwa 150 DEG C ist die Pyrolyse unvollständig und dauert für ein industrielles Verfahren zu lange.

**[0020]** Es ist vorteilhaft, wenn in einer nicht reduzierenden Atmosphäre erhitzt wird, und besonders vorteilhaft, wenn dabei die Atmosphäre auf den Pyrolyseprozess abgestimmt wird.

[0021] Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen des erfindungsgemässen Metallpulver-Verbundmaterials, des erfindungsgemässen Ausgangsmaterials und des erfindungsgemässen Verfahrens sind in den Unteransprüchen aufgeführt.

[0022] Im folgenden wird die Erfindung anhand von weichmagnetischen Verbundwerkstoffen und von Ausgangsmaterialien und von Verfahren zu ihrer Herstellung detailliert beschrieben. Es sei aber klargestellt, dass sich zwar die Erfindung anhand dieser Beispiele besonders anschaulich erläutern lässt, dass aber die Erfindung nicht auf diese Beispiele beschränkt ist, und von ihnen im Rahmen der Ansprüche mannigfaltige Abweichungen möglich sind.

[0023] Die weichmagnetischen Verbundwerkstoffe mit hohem spezifischem elsktrischen Widerstand bestehen aus verpressten Metallpulverteilchen, die mit einem Überzug hauptsächlich aus definierten chemischen Verbindungen versehen sind, welche an den blanken oder oberflächenmodifizierten, beispielsweise phosphatierten Metallteilchen gut haften und je nach Anwendungsfall zusätzlich einen hohen elektrischen Widerstand, Temperatur- und Kraftstoffbeständigkeit vermitteln und/oder das Metall vor Korrosion schützen. Der Überzug verhindert eine elektrische Verbindung zwischen den Metallteilchen. Die definierten chemischen Verbindungen werden von Mischoxiden mit Spinellstruktur, wie Mischoxide aus der Gruppe Al2MgO4 (Spinell), Al2ZnO4 (Zinkspinell), Al2MnO4 (Manganspinell), Al2FeO4 (Eisenspinell), Fe2MgO4 (Magnoferrit), Fe304 (Magnetit), Fe2Zn04 (Franklinit), Fe2MnO4 (Jakobsit), Fe2Ni04 (Trevirit), Cr2Fe04 (Chromit) und Cr2MgO4 (Magnochromit), Metallphosphaten, wie Zink- und Eisenphosphat, silikatischen Gläsern, borhaltigen Gläsern und Metallsilikaten, wie CoSiO3, gebildet.

[0024] Die erfindungsgemässen weichmagnetischen Verbundwerkstoffe enthalten also keine Thermo- oder Duroplaste als Isolations- und Bindemittel wie die Metall-Kunststoffverbunde. Trotzdem haben sie im Vergleich zu diesen auch einen hohen spezifischen elektrischen Widerstand, eine vergleichbare oder bessere mechanische Festigkeit, eine bessere Temperatur- und Kraftstoffbeständigkeit, eine vergleichbare magnetische Sättigung und eine vergleichbare Permeabilität.

**[0025]** Die erfindungsgemässen weichmagnetischen Verbundwerkstoffe sind deshalb geeignet für den Einsatz in schnell schaltenden Magnetventilen insbesondere von solchen, die in der Kraftfahrzeugtechnik eingesetzt werden.

[0026] Zur Herstellung der erfindungsgemässen weichmagnetischen Verbundwerkstoffe werden Metall-

pulver mit Kombinationen aus neuen oder bekannten Trenn- bzw. Gleitmitteln gemischt oder mit diesen Kombinationen beschichtet (s.o.). Wie erläutert werden die Trennmittel bei der Erfindung auch gebraucht, um einen Verbundwerkstoff mit

einem hohen elektrischen Widerstand zu erzeugen. Es ist aber so, dass ein zu hoher Trennmittelanteil die Pressdichte im Formkörper wieder vermindert. Hinsichtlich der Pressdichte liegt der optimale Trennmittelanteil bezogen auf die Metallpulvermenge bei < etwa 1 Gew.-%. Trennmittelanteile von > etwa 2 Gew.- % sind deshalb im allgemeinen nicht brauchbar. In den Fällen, in denen der optimale Trennmittelanteil nicht ausreicht, um den gewünschten hohen elektrischen Widerstand zu erzeugen, ist es deshalb günstiger, in den Trennmitteln oxidische Feinpulver (Primärkorndurchmesser bevorzugt ≤ etwa 100 nm) zu dispergieren, die mit den Pyrolyserückständen (s.u.) der Trennmittel reagieren, statt den Trennmittelanteil wesentlich über das Optimum hinsichtlich der Pressdichte zu erhöhen. Das Mengenverhältnis der Trennmittel bzw. der Trennmittel und Feinpulver richtet sich nach der Zusammensetzung der durch die Reaktion der Pyrolyseprodukte und gegebenenfalls der Feinpulver angestrebten gemeinsamen Phase. Handelt es sich dabei um Mischoxide mit Spinellstruktur, um Metallphosphate oder Metallsilikate, sollten die Trennmittel- bzw. die Trennmittel/Feinpulverkombinationen so zusammengesetzt sein, dass eine stöchiometrische Umwandlung in die genannten Verbindungen stattfindet. Dabei ist zu berücksichtigen, dass ein Teil der Bestandteile der definierten Verbindungen auch aus der Oberfläche der Metallpulver stammen kann. Im Einzelfall muss die richtige Zusammensetzung der Trennmittel- bzw. Trennmittel- /Feinpulverkombination durch einfache Versuche festgelegt werden. Entstehen bei der Reaktion statt definierter Verbindungen eine gemeiname Phase in Form von Gläsern, so können bei der Zusammensetzung der Trennmittel- bzw. Trennmittel-/Feinpulverkombinationen grössere Toleranzen zugelassen werden.

**[0027]** Beispiele für die genannten Trennmittel sind Metallseifen, wie die Stearate von Calcium, Magnesium, Aluminium, Zink, Cobalt, Eisen, Nickel, Kupfer, Molybdän und Mangan, oder Ester höherer Alkohole der Phosphor-, der Bor- oder der Kieselsäure. Beispiele der genannten Feinpulver sind Oxide, wie Fe203 und Kieselsäure.

[0028] Das Gemisch aus Metallpulver, Trennmittel und gegebenenfalls Feinpulver wird zu Formkörpern axial verpresst. Anschliessend werden die Formkörper in einer nicht reduzierenden Atmosphäre, beispielsweise in einer Stickstoff- oder Argonatmosphäre, auf eine Temperatur erhitzt, die deutlich unterhalb der Sintertemperatur des Metallpulvers, d.h. bevorzugt unter etwa 800 DEG C und besonders bevorzugt zwischen etwa 150 und etwa 550 DEG C, liegt, damit die Trennmittel pyrolysieren. Unterhalb etwa 150 DEG C wird allenfalls unvollständig pyrolysiert und die Reaktionen verlaufen sehr langsam. Bei Temperaturen unterhalb 550 DEG C ist ausgeschlossen,

dass die Metallteilchen zusammensintern und sich dabei elektrische Strompfade bilden können. Die Pyrolyserückstände reagieren bei den angewandten Temperaturen entweder miteinander und/oder mit den zugesetzten Feinpulvern und gegebenenfalls mit der Oberfläche der Metallteilchen zu den genannten, definierten chemischen Verbindungen.

**[0029]** Die Erfindung soll im folgenden durch sechs spezielle Ausführungsbeispiele noch mehr im Detail besprochen werden.

#### Beispiel 1

[0030] Ein Gemisch aus Eisenpulver und Zinkstearat und einem Mono-, Dioder Triester der Phosphorsäure mit langkettigen Alkoholen, wie beispielsweise einem Gemisch von Phosphorsäuremonostearylester und Phosphorsäuredistearylester mit einem Schmelzpunkt von 70 DEG C, als Trennmittel wurde zu einem Formkörper gepresst, wobei der Anteil der Trennmittel bezogen auf das Gewicht des Eisenpulvers etwa 1,7 Gew.-% betrug und das Atomverhältnis Zn:P bei etwa 3:2 lag. Der Formkörper wurde in einer nicht reduzierenden Atmosphäre, beispielsweise in Stickstoff, auf eine Temperatur von maximal etwa 550 DEG C erhitzt, wobei die Trennmittel zu ZnO bzw. P205 pyrolysierten und die entstandenen Oxide mit einander zu Zinkphosphat reagierten. Zinkphosphat hat - wie festgestellt wurde - einen hohen spezifischen elektrischen Widerstand, haftet gut an Metallen und schützt speziell Eisen vor Korrosion. Der erhaltene Verbundwerkstoff eignete sich als weichmagnetisches Material für schnellschaltende elektrische Ventile.

#### Beispiel 2

[0031] Ein Gemisch aus Eisenpulver und Cobaltstearat und mit reaktiven Gruppen modifiziertem Polydimethylsiloxan als Trennmittel wurde zu einem Formkörper gepresst, wobei der Anteil der Trennmittel bezogen auf das Gewicht des Eisenpulvers etwa 1,6 Gew.-% betrug und das Atomverhältnis Co:Si bei etwa 1 lag. Der Formkörper wurde, wie im Beispiel 1 beschrieben, weiterbehandelt. Die aus den Trennmitteln entstandenen Pyrolyseprodukte CoO und Si02 reagierten dabei zu CoSiO3. Das Cobaltsilikat hatte auf dem Eisenpulver eine gute Haftung, war elektrisch gut isolierend und schützte Eisen gut vor Korrosion.

#### Beispiel 3

[0032] Ein Gemisch aus Eisenpulver, Cobaltstearat als Trennmittel, welchem eine stöchiometrische Menge an pyrogener Kieselsäure (Primärkorndurchmesser < etwa 100 nm) zugesetzt worden war, wurde zu einem Formkörper gepresst, wobei der Anteil des Trennmittels bezogen auf das Gewicht des Eisenpulvers bei etwa 1,3 Gew.-% lag. Der Formkörper wurde, wie im Beispiel 1

15

20

35

40

45

50

beschrieben, weiterbehandelt. Das aus dem Trennmittel entstandene Pyrolyseprodukt CoO reagierte dabei mit dem Si02 der Kieselsäure zu CoSiO3.

#### Beispiel 4

[0033] Ein Gemisch aus Eisenpulver und als Trennmittel Zinkstearat und Eisenstearat wurde zu einem Formkörper gepresst, wobei der Anteil der Trennmittel bezogen auf das Gewicht des Eisenpulvers etwa 1,4 Gew.-% betrug und das Atomverhältnis Zn:Fe bei etwa 1:2 lag. Der Formkörper wurde, wie im Beispiel 1 beschrieben, weiterbehandelt. Die aus den Trennmitteln entstehenden Pyrolyseprodukte ZnO und Fe203 reagierten dabei miteinander zu dem Spinell Fe2Zn04 (Franklinit). Spinelle haben - wie festgestellt wurde - eine gute Haftung auf Eisenpulver, sie sind elektrisch gut isolierend und sie schützen Eisen ausgezeichnet gegen Korrosion.

#### Beispiel 5

[0034] Ein Gemisch aus Eisenpulver und Zinkstearat als Trennmittel, welchem eine stöchiometrische Menge von feinem Fe203 zugemischt worden war, das beispielsweise von der BASF AG als Pigment mit 100 nm Korngrösse erhältlich ist, wurde zu einem Formkörper gepresst, wobei der Anteil des Trennmittels bezogen auf das Gewicht des Eisenpulvers etwa 1 Gew.-% betrug. Der Formkörper wurde, wie im Beispiel 1 beschrieben, weiterbehandelt. Das aus dem Trennmittel entstandene Pyrolyseprodukt ZnO reagierte mit dem Fe203 zu dem Spinell Fe2Zn04.

#### Beispiel 6

[0035] Ein Gemisch, das Eisenpulver und als Trennmittel Nickelstearat und Eisenstearat enthielt, wurde zu einem Formkörper gepresst, wobei der Anteil der Trennmittel bezogen auf das Gewicht des Eisenpulvers etwa 1,5 Gew.-% betrug und das Atomverhältnis Ni: Fe bei etwa 1:2 liegt. Der Formkörper wurde, wie im Beispiel 1 beschrieben, weiterbehandelt. Die aus den Trennmitteln entstandenen Pyrolyseprodukte NiO und Fe2O3 reagierten miteinander zu dem Spinell Fe2NiO4.

### Patentansprüche

- Metallpulver-Verbundwerkstoff mit hohem spezifischem elektrischem Widerstand, dadurch gekennzeichnet, dass er mindestens zwei die Metallpulverteilchen einhüllenden Oxide enthält, wobei die Oxide mindestens eine gemeinsame Phase bilden.
- 2. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er weichmagnetisch ist.
- 3. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch

**gekennzeichnet, dass** das Metallpulver im wesentlichen aus Eisenwerkstoffen besteht.

- Verbundwerkstoff nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallpulver im wesentlichen aus Eisen besteht.
- 5. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als die mindestens eine gemeinsame Phase ein Glas, wie silikatisches oder borhaltiges Glas, oder eine definierte Verbindung aus der Gruppe der Mischoxide mit Spinellstruktur, der Metallphosphate und der Metallsilikate dient.
- 6. Verbundwerkstoff nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischoxide ausgewählt sind aus der Gruppe Al2MgO4 (Spinell), Al2ZnO4 (Zinkspinell), Al2MnO4 (Manganspinell), Al2FeO4 (Eisenspinell), Fe2MgO4 (Magnoferrit), Fe3O4 (Magnetit), Fe2ZnO4 (Franklinit), Fe2MnO4 (Jakobsit), Fe2NiO4 (Trevirit), Cr2FeO4 (Chromit) und Cr2MgO4 (Magnochromit).
- 7. Verbundwerkstoff nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass Zink- und Eisenphosphat als Metallphosphate eingesetzt sind.
- Verbundwerkstoff nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass CoSiO3 als Metallsilikat eingesetzt ist.
  - 9. Metallpulver enthaltendes Ausgangsmaterial für die Herstellung eines Metallpulver-Verbundwerkstoffs mit hohem spezifischem elektrischem Widerstand insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens zwei Trennmitttel mit oxidischem Pyrolyserückstand oder mindestens ein Trennmittel mit oxidischem Pyrolyserückstand und oxidisches Feinpulver beinhaltet.
  - 10. Ausgangsmaterial nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Trennmittel mindestens eine Metallseife und/oder mindestens ein Material aus der Gruppe Mono-, Di- oder Triester der Phosphorsäure, der Borsäure oder der Kieselsäure mit langkettigen Alkoholen und/oder - gegebenenfalls - mit reaktiven Gruppen modifiziertes Polydimethyldisiloxan enthalten ist (sind).
  - Ausgangsmaterial nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Metallseife ein Stearat ist.
  - Ausgangsmaterial nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallion in der Metallseife ausgewählt ist aus der Gruppe Ca-, Mg-,

Al-, Zn-, Co-, Fe-, Ni-, Cu-, Mo- und Mn-lon.

13. Ausgangsmaterial nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Feinpulver aus mindestens einem Metalloxid und/oder Kieselsäure gebildet ist.

0301- 0

**14.** Ausgangsmaterial nach Anspruch 13, **dadurch ge-kennzeichnet**, **dass** das mindestens eine Metallo-xid ausgewählt ist aus der Gruppe Fe203, NiO, ZnO, CoO, MnO, MgO, Cr203, CuO, MoO2.

10

**15.** Ausgangsmaterial nach einem der Ansprüche 9 bis 14, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** der Teilchendurchmesser (Primärkorndurchmesser) des Feinpulvers < etwa 1 mu m ist.

15

**16.** Ausgangsmaterial nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Teichendurchmesser ≤ etwa 100 nm ist.

20

17. Ausgangsmaterial nach einem der Ansprüche 9 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass bezogen auf das Gewicht des Metallpulvers der Anteil der Trennmittel zwischen etwa 0,1 und etwa 2 Gew.-%, oder die Summe aus den Anteilen an Trennmittel und Feinpulver zwischen etwa 0,2 und etwa 3 Gew.-% liegt.

2

**18.** Ausgangsmaterial nach Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Summe aus den Anteilen an Trennmittel und Feinpulver ≤ etwa 2 Gew.-% ist.

00

19. Ausgangsmaterial nach Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Trennmittel bzw. die Summe aus den Anteilen an Trennmittel und Feinpulver zwischen etwa 0,5 und etwa 1,5 Gew.-% liegt.

40

45

50

55



# **EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT**

Nummer der Anmeldung

EP 09 10 0109

	EINSCHLÄGIGE	DOKUMENT	E		
ategorie	Kennzeichnung des Dokun der maßgebliche		oweit erforderlich,	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
Х	CA 2 287 783 A1 (KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO) 5. Mai 2000 (2000-05-05) * Ansprüche 1,2; Beispiel c; Tabelle 3 *			1-6, 9-12, 17-19	INV. C22C1/10 B22F1/02 C22C33/02
					H01F1/24
Х	EP 0 043 921 A (BAS 20. Januar 1982 (19 * Ansprüche 1,21-6	82-01-20)	ELLSCHAFT)	1-6	
А	US 4 788 080 A (HOS 29. November 1988 ( * Ansprüche 1,4,7,9	(1988-11-29)		9-13	
					RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)  B22F C22C H01F
Der vo	rliegende Recherchenbericht wu Recherchenort		•		Debler
München			atum der Recherche März 2009	Juh	art, Matjaz
X : von Y : von ande A : tech	ATEGORIE DER GENANNTEN DOKI besonderer Bedeutung allein betrach besonderer Bedeutung in Verbindung eren Veröffentlichung derselben Kateg nologischer Hintergrund tschriftliche Offenbarung	UMENTE tet g mit einer	T : der Erfindung zug E : älteres Patentdok nach dem Anmeld D : in der Anmeldung L : aus anderen Grür	runde liegende T ument, das jedod ledatum veröffen angeführtes Dol iden angeführtes	heorien oder Grundsätze ch erst am oder tlicht worden ist kument

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

3

O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur

<sup>&</sup>amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument

# ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 09 10 0109

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

20-03-2009

Im Recherchenberich angeführtes Patentdokun	t nent	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
CA 2287783	A1	05-05-2000	US	2001016174	A1	23-08-200
EP 0043921	Α	20-01-1982	DE US	3026696 4360377	A1 A	18-02-198 23-11-198
US 4788080	Α	29-11-1988	KEINE			

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

EPO FORM P0461

#### EP 2 053 138 A1

#### IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

## In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

• EP 0673284 B1 [0004] [0005]