(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 2 242 602 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
26.03.2014 Patentblatt 2014/13

(21) Anmeldenummer: **09707741.6**

(22) Anmeldetag: **28.01.2009**

(51) Int Cl.:
B22F 9/18 *(2006.01)* ***B22F 1/00*** *(2006.01)*
B22F 9/22 *(2006.01)*

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/DE2009/000136

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2009/097835 (13.08.2009 Gazette 2009/33)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES METALLPULVERS UND MIT DEM VERFAHREN HERGESTELLTES METALLPULVER**

METHOD FOR PRODUCING A METAL POWDER AND METAL POWDER PRODUCED BY THIS METHOD

PROCÉDÉ DE PRODUCTION D'UNE POUDRE MÉTALLIQUE ET POUDRE MÉTALLIQUE PRODUITE AU MOYEN DUDIT PROCÉDÉ

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO SE SI SK TR

(30) Priorität: **06.02.2008 DE 102008009133**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.10.2010 Patentblatt 2010/43

(73) Patentinhaber: **Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V.**
80686 München (DE)

(72) Erfinder:
- **KIEBACK, Bernd**
  01728 Possendorf (DE)
- **WALTHER, Gunnar**
  01309 Dresden (DE)

(74) Vertreter: **Grambow, Uwe**
Pfenning, Meinig & Partner GbR
Patent- und Rechtsanwälte
An der Frauenkirche 20
01067 Dresden (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 755 986
WO-A-2005/007906
DE-B- 1 288 318
JP-A- 2000 268 630
US-A- 3 317 285
US-A- 4 414 021
US-A1- 2003 089 199

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 2 242 602 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Metallpulvern und so hergestellte Metallpulver.

[0002] Metallpulver werden z.B. bei der Herstellung von Präzisionsteilen durch Metal Injection Molding (MIM), als Komponente der Bindematrix in Diamantwerkzeugen, für magnetorheologische Flüssigkeiten, Mikrowellen absorbierende Materialien, Spulenkerne in elektronischen Bauteilen, magnetischen Druckfarben und Toner verwendet. Für solche Anwendungen kommen derzeit z.B. Carbonyleisenpulver zum Einsatz, deren Herstellung kostenintensiv und auch unter Umwelt- und Gesundheitsaspekten kritisch zu bewerten ist, da beim Herstellungsprozess kanzerogene Zersetzungsprodukte (Carbonyle) entstehen.

[0003] Die Reduktion von Metalloxiden mit Wasserstoff ist bereits bei relativ geringen Temperaturen möglich, wenn die Metalle keine zu große Affinität zu Sauerstoff aufweisen. So kann Eisenoxid (Fe_2O_3) bereits bei 500-600°C mittels Wasserstoff zu einem Fe-Pulver mit geringem Sauerstoffgehalt reduziert werden. Dies ist von W. Schatt, K.-P. Wieters, B. Kieback in "Pulvermetallurgie-Technologien und Werkstoffe", Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2007, S. 25 beschrieben worden.

[0004] Das so gebildete Metallpulver hat jedoch eine sehr große spezifische Oberfläche (>> 1m^2/g), die eine sofortige Wiederoxidation hervorruft. Diese Metallpulver müssen als pyrophor eingestuft werden und können daher praktisch nicht eingesetzt werden. Es ist auch bekannt, dass höhere Reduktionstemperaturen zu höheren Sauerstoffgehalten führen, die erst bei sehr hohen Temperaturen wieder auf vertretbare Werte gesenkt werden können. Bei diesen hohen Temperaturen (> 1000°C) versintern aber vor allem feine Pulverteilchen zu einem nicht mehr aufbrechbaren Sinterkuchen. Vor allem die Herstellung feiner Metallpulver durch H_2-Reduktion ist aber nach dem Stand der Technik nicht möglich.

[0005] Aus der DE 1 288 318 A1 und dem US 3,317,285 sind Verfahren für die Herstellung von Metallpulvern bekannt, die für die Weiterverarbeitung zu einem dispersionsgehärtetem Werkstoff geeignet sind. Es sind dabei im Pulver, wie auch im Werkstoff schwer schmelzbare Oxide enthalten. Für die Herstellung wird eine wasserhaltige Verbindung eines Metalls eingesetzt, die in einer Lösung abgeschieden werden soll, in der ein schwer schmelzbares Oxid, wie ThO_2, Al_2O_3 oder ZrO_2 enthalten ist. Nach einem Trocknen soll mit Wasserstoff reduziert und ein Metallpulver, in dem das schwer schmelzende Oxid enthalten ist, erhalten werden. Daraus können feste Metallkörper hergestellt werden, in denen Bereiche mit schwer schmelzbarem Oxid neben solchen ohne Oxid vorliegen.

[0006] Es ist daher Aufgabe der Erfindung, Möglichkeiten vorzuschlagen, mit denen Metallpulver kostengünstig aus Metalloxiden hergestellt werden können, deren Eigenschaften, einen vielfältigen Einsatz ermöglichen.

[0007] Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe mit einem Verfahren, das die Merkmale des Anspruchs 1 aufweist, gelöst. Ein so hergestelltes Metallpulver ist mit dem Anspruch 5 definiert.

[0008] Vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen der Erfindung können mit in untergeordneten Ansprüchen bezeichneten Merkmalen erreicht werden.

[0009] Erfindungsgemäß soll eine zweistufige Wärmebehandlung in einer Wasserstoffatmosphäre durchgeführt werden. Dabei wird pulverförmiges Metalloxid, als Ausgangswerkstoff eingesetzt. Das Metalloxid sollte bevorzugt als Agglomerat vorliegen. In der ersten Stufe der Wärmebehandlung soll zunächst bei Reduktionstemperatur eine bestimmte Zeit eingehalten werden. Dabei wird das mindestens eine Metalloxid nahezu vollständig reduziert, wobei sich die relativ hohe spezifische Oberfläche des Metalloxids vorteilhaft auswirkt.

[0010] Anschließend wird die Temperatur durch ein weiteres Aufheizen bei einer zweiten Stufe der Wärmebehandlung erhöht, wodurch die spezifische Oberfläche des bei der Reduktion gebildeten Metallpulvers verkleinert wird. Dabei können die in den Agglomeraten enthaltenen Primärpartikel aufgrund ihrer hohen Sinteraktivität miteinander versintern. Die Agglomerate versintern untereinander nicht oder nur leicht. Ausgebildete Sinterbrücken lassen sich leicht mechanisch aufbrechen. Die Ursache für die unterschiedliche Kinetik des Sinterprozesses liegt darin, dass die Sinteraktivität stark mit kleiner werdendem Partikelradius zunimmt. Das erfindungsgemäß hergestellte Metallpulver ist nicht pyrophor. Die Partikelgröße kann je nach eingesetztem Metalloxid 50-80 % der Größe der ursprünglichen Agglomerate entsprechen.

[0011] Bei der zweiten Stufe der Wärmebehandlung soll die spezifische Oberfläche auf einen Wert kleiner 0,5 m^2/g, bevorzugt kleiner 0,1 m^2/g verkleinert werden.

[0012] Die erste und auch die zweite Stufe der Wärmebehandlung sollten jeweils über einen Zeitraum von mindestens 900 s, bevorzugt 1800 s und besonders bevorzugt 3600 s durchgeführt werden.

[0013] Unter Berücksichtigung eines bei der Erfindung eingesetzten Metalloxids können die Temperaturen in den beiden Stufen gewählt werden. Dabei sollte ein Temperaturbereich von 400 bis maximal 600°C in der ersten Stufe der Wärmebehandlung eingehalten sein, was sich insbesondere bei einem Fe_2O_3 Pulver günstig für die Reduktion auswirkt.

[0014] Bei der zweiten Stufe soll die Temperatur dann erhöht werden, wobei eine Temperatur von mindestens 650°C eingehalten werden soll. Bevorzugt ist eine Temperatur oberhalb 700°C. Eine Temperaturerhöhung bis hin zur jeweiligen Sintertemperatur des bei der Reduktion gebildeten Metalls sollte aber vermieden werden.

[0015] Zumindest nach der zweiten Stufe der Wärmebehandlung sollte der Sauerstoffanteil kleiner 0,5 % sein.

[0016] In einer Alternative der Erfindung kann eine Mischung von Fe_2O_3 und NiO) mit diesem Verfahren reduziert werden und dabei dann ein legiertes bzw. anlegier-

tes Metallpulver zu erhalten. Bei einem eingesetzten Pulvergemisch soll der Anteil an Eisenoxid bei mindestens 50 Masse-% liegen.

[0017] Bei beiden Stufen der Wärmebehandlung sollte der Wasserstoffpartialdruck nahezu konstant gehalten werden, sodass ggf. gebildeter Wasserdampf abgezogen werden sollte.

[0018] Nachfolgend soll die Erfindung beispielhaft näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiel

[0019] Bei der Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Eisenpulverherstellung, kann als Rohstoff Eisenoxid (Fe_2O_3) aus aufbereiteten Beizschlämmen eingesetzt werden, das in großen Mengen in der Stahlindustrie als Abfallprodukt anfällt. Das durch einen anschließenden Reduktionsprozess erhaltene Eisenpulver hat eine dem Carbonyleisenpulver vergleichbare Morphologie und ist um mindestens 50 % kostengünstiger.

[0020] Das eingesetzte Eisenoxidpulver (Fe_2O_3) wies eine mittlere Partikelgröße von 0,3 μm auf und lag in Form von 100 μm großen Agglomeraten vor. Das Eisenoxidpulver wurde in einem Ofen in einer Wasserstoffatmosphäre bis 500°C bei der ersten Stufe der Wärmebehandlung aufgeheizt und dabei reduziert. Die Haltezeit betrug 1 h. Danach wurde bei der zweiten Stufe der Wärmebehandlung die Temperatur auf 800°C erhöht und eine Haltezeit von 1h eingehalten. Ausgehend von der ersten Stufe bis zur zweiten Stufe der Wärmebehandlung wurde die spezifische Oberfläche von ca. 3 m^2/g auf 0,1 m^2/g verringert.

[0021] Das Abkühlen auf Raumtemperatur erfolgte ebenfalls in einer Wasserstoffatmosphäre.

[0022] Das erhaltene Eisenpulver ist nicht pyrophor. Das Eisenoxidpulver wurde nahezu vollständig zu Eisenpulver reduziert. Der Sauerstoffgehalt lag bei ca. 0,2 %. Die Primärpartikel der ursprünglich 100 μm großen Agglomerate wurden zu ca. 60-70 μm großen sphärischen Partikeln versintert, wobei die gebildeten sphärischen Partikel untereinander nur teilweise kleine Sinterkontakte aufwiesen, die sich jedoch leicht mechanisch aufbrechen lassen. Auf diese Weise konnte ein fließfähiges sphärisches feines Eisenpulver hergestellt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Metallpulvers, bei dem als Ausgangspulver pulverförmiges Fe_2O_3 oder ein pulverförmiges Metalloxid, das ein Gemisch von mindestens 50 Masse-% Eisenoxid und NiO als zweites Metalloxid ist, eingesetzt wird und in einer reduzierenden Wasserstoffatmosphäre bei einer ersten Stufe einer Wärmebehandlung unterzogen wird, bei der das Metalloxid reduziert wird; anschließend die Temperatur in einer zweiten Stufe der Wärmebehandlung auf oberhalb von 650 °C erhöht und über einen Zeitraum von mindestens 900 s die Temperatur gehalten und dabei die spezifische Oberfläche des vorab durch Reduktion erhaltenen Metallpulvers auf weniger als 0,5 m^2/g verkleinert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die erste Stufe der Wärmebehandlung bei einer Temperatur von mindestens 400 °C und maximal 600 °C durchgeführt wird.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** bei der ersten Stufe der Wärmebehandlung die Temperatur über einen Zeitraum von mindestens 900 s gehalten wird.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** bei der ersten Stufe der Wärmebehandlung die Temperatur über einen Zeitraum gehalten wird, bis der Sauerstoffanteil im Metallpulver kleiner als 0,5 % ist.

5. Eisenpulver, optional mit Nickel zumindest an der Oberfläche legiert, hergestellt mit einem Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, mit einer mittleren Partikelgröße im Bereich 5 μm bis 100 μm und einer spezifischen Oberfläche kleiner 0,5 m^2/g.

Claims

1. A method for the production of a metal powder, in which powdered Fe_2O_3 or a powdered metal oxide which is a mixture of at least 50% by weight iron oxide and NiO as second metal oxide is used as starting powder, and in a reducing hydrogen atmosphere in a first stage is subjected to a heat treatment in which the metal oxide is reduced; then the temperature in a second stage of the heat treatment is increased to above 650°C and the temperature is held over a period of at least 900 s and in so doing the specific surface area of the metal powder which has previously been obtained by reduction is reduced to less than 0.5 m^2/g.

2. A method according to Claim 1, **characterised in that** the first stage of the heat treatment is carried out at a temperature of at least 400°C and at most 600°C.

3. A method according to one of the preceding claims, **characterised in that** in the first stage of the heat treatment the temperature is held over a period of at least 900 s.

4. A method according to one of the preceding claims, **characterised in that** in the first stage of the heat

treatment the temperature is held over a period until the proportion of oxygen in the metal powder is less than 0.5%.

5. Iron powder, optionally alloyed with nickel at least on the surface, produced with a method according to one of the preceding claims, with an average particle size in the range 5 μm to 100 μm and a specific surface area smaller than 0.5 m^2/g.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'une poudre métallique, dans lequel on utilise en tant que poudre de départ du Fe_2O_2 sous forme de poudre ou un oxyde métallique sous forme de poudre, qui est un mélange d'au moins 50 % en masse d'oxyde de fer et de NiO en tant que deuxième oxyde métallique, et, dans une atmosphère d'hydrogène réductrice, est soumis lors d'une première étape à un traitement thermique, au cours duquel l'oxyde métallique est réduit ; puis la température, dans une deuxième étape du traitement thermique, est élevée à une valeur supérieure à 650°C et est maintenue à cette température durant un laps de temps d'au moins 900 s, la surface spécifique de la poudre métallique obtenue préalablement par réduction étant à cette occasion abaissée à une valeur inférieure à 0,5 m^2/g.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la première étape du traitement thermique est mise en oeuvre à une température d'au moins 400°C et d'au plus 600°C.

3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que**, dans la première étape du traitement thermique, la température est maintenue durant un laps de temps d'au moins 900 s.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que**, dans la première étape du traitement thermique, la température est maintenue durant une période de temps allant jusqu'à ce que la proportion de l'oxygène dans la poudre métallique soit inférieure à 0,5 %.

5. Poudre de fer, en option alliée à du nickel au moins en surface, fabriquée par un procédé selon l'une des revendications précédentes, ayant une taille moyenne de particule comprise dans la plage de 5 à 100 μm et une surface spécifique inférieure à 0,5 m^2/g.

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

- DE 1288318 A1 **[0005]**
- US 3317285 A **[0005]**

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **W. SCHATT ; K.-P. WIETERS ; B. KIEBACK.** Pulvermetallurgie-Technologien und Werkstoffe. Springer-Verlag, 2007, 25 **[0003]**