

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 540 898 A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **92117288.8**

(51) Int. Cl.⁵: **B22F 9/20**, H01F 1/053,
C22B 5/04

(22) Anmeldetag: **09.10.92**

(30) Priorität: **22.10.91 DE 4134793**
13.02.92 DE 4204173

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.05.93 Patentblatt 93/19

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE ES FR GB IT LI NL

(71) Anmelder: **Th. Goldschmidt AG**
Goldschmidtstrasse 100 Postfach 101461
W- 4300 Essen 1(DE)

(72) Erfinder: **Die Erfinder haben auf ihre**
Nennung verzichtet

(54) **Verfahren zur Herstellung einphasiger, inkongruent schmelzender intermetallischer Phasen.**

(57) Verfahren zur Herstellung einphasiger, inkongruent innerhalb eines Temperaturbereiches von 900 bis 2000 K schmelzender intermetallischer Phasen mit einem Homogenitätsbereich ≤ 10 Atom-% bei Raumtemperatur durch Koreduktion, gekennzeichnet durch die Kombination folgender Verfahrensschritte und Merkmale:

- a) Einstellung der Exothermie der calcthermischen Reduktion durch den Oxidgehalt des Reaktionsgemisches, welches in seiner Zusammensetzung der gewünschten einphasigen Legierung entspricht, in der Weise, daß die Temperaturbedingung $T_m > T_R \geq 0,9 T_m$ (in Kelvin) erfüllt ist, wobei T_m die Schmelztemperatur der intermetallischen Phase und T_R die Reaktionstemperatur bedeuten,
- b) Verwendung eines Reaktionsgemisches, dessen Bestandteile - ausgenommen Calcium - eine mittlere Teilchengröße von $\leq 75 \mu\text{m}$ aufweisen,
- c) Tempern des Reaktionsgutes nach Ablauf der exothermen Reaktion bei einer Temperatur, die mindestens das 0,7fache der Schmelztemperatur T_m der gewünschten einphasigen Legierung, gemessen in K, jedoch kleiner als die Schmelztemperatur T_m ist, während eines zur Diffusion der Bestandteile ausreichenden Zeitraumes.

EP 0 540 898 A2

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einphasiger, inkongruent innerhalb eines Tempera-
turbereiches von 900 bis 2000 K schmelzender intermetallischer Phasen mit einem Homogenitätsbereich $\leq$
10 Atom-% bei Raumtemperatur durch calciothermische Reduktion eines feinteiligen, homogenen Gemi-
sches der Legierungsbestandteile, von denen mindestens einer in Form eines Oxides vorliegt, anschlie-
ßende Diffusion der Legierungsbestandteile und Abtrennung des gebildeten Calciumoxids und gegebenen-
falls überschüssigen Calciums.

Die intermetallischen Verbindungen stehen zwischen den Metallen und den Keramiken. Sie verbinden
häufig anwendungstechnisch interessante Eigenschaften dieser beiden Werkstoffklassen, wie hohe Härte,
Warmfestigkeit, Korrosionsbeständigkeit bei hohen Temperaturen, Supraleitung, Dauermagnetismus oder
magneto-optische Beeinflußbarkeit. Es gibt deshalb zahlreiche Untersuchungen und Veröffentlichungen
hinsichtlich einer möglichen technischen Anwendbarkeit intermetallischer Phasen, von denen stellvertretend
die folgenden Veröffentlichungen genannt werden sollen: Intermetallische Phasen, Autorenkollektiv, VEB
Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1977), E. Fitzer in: Warmfeste und korrosionsbeständige
Sinterwerkstoffe, Metallwerk Plansee, Springer Verlag, Wien (1956) und Intermetallic Compounds, J.H.
Westbrook, J. Wiley & Sons, New York (1967).

Beispiele für solche technisch genutzten intermetallischen Phasen sind Permanentlegierungen auf der
Basis der intermetallischen Verbindung SmCo_5 (J. Appl. Phys. 38, 1001 (1967)) oder Hochtemperaturwerk-
stoffe aus MoSi_2 (Fitzer, loc. cit.).

In vielen Fällen wurden aber die Aktivitäten zur Herstellung intermetallischer Verbindungen schließlich
eingestellt, teils weil häufig bereits die Darstellung der aussichtsreichen intermetallischen Verbindungen
scheiterte, teils weil durch beträchtliche Schwierigkeiten bei der Herstellung Produkte mit den gewünschten
Eigenschaften nicht in technisch verwertbarer oder reproduzierbarer Weise erhalten werden konnten.

Besondere Schwierigkeiten bei der Herstellung ergeben sich bei intermetallischen Phasen mit einem
inkongruenten Schmelzpunkt. Technisch bedeutende, inkongruent schmelzende intermetallische Phasen
sind beispielsweise Er_3Co , ErNi_2 , Er_3Ni , Fe_2Tb , Fe_2Nd , Nd_3Ni , $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, SmCo_5 , Sm_2Co_7 , Nb_3Ge ,
 Nb_3Sn , Nb_3Ti , Ni_3Al , Ti_3Al und TiAl .

Die Schwierigkeiten der Herstellung einphasiger inkongruent schmelzender intermetallischer Verbin-
dungen sollen am Beispiel der intermetallischen Phasen $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ und $\gamma\text{-TiAl}$ gezeigt werden.

1. $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

Aus der EP-PS 0 101 552 und der US-PS 4 756 775, die hier nur stellvertretend genannt werden,
sind NdFeB -Legierungen mit außergewöhnlichen magnetischen Eigenschaften bekannt.

Die technisch bedeutendsten Herstellungsverfahren für NdFeB sind:

1. die konventionelle Schmelzmetallurgie mit Blockguß,
2. die calciothermische Koreduktion und
3. die Schmelzmetallurgie mit rascher Erstarrung.

Die konventionelle Schmelzmetallurgie (1) umfaßt die calciothermische Reduktion des NdFe_3 oder die
Schmelzflußelektrolyse zur Herstellung von Nd-Metall und das anschließende vakuuminduktive Erschmel-
zen der gewünschten NdFeB -Legierung (K. Ohashi in: Proc. of the Gorham Advanced Materials Institute,
Seattle, Washington (1990), Metal Powder Report, MPR Publishing Services Ltd., Bellstone Shrewbury,
Shropshire SY1HU England, 42, 6, 438 (1987)).

Bei dem Koreduktionsverfahren (2) werden verschiedene Oxide calciothermisch reduziert und in einem
Diffusionsprozeß zu einer NdFeB -Legierung umgesetzt. Während des Reduktions- und Diffusionspro-
zesses entsteht CaO , das nachfolgend naßchemisch von der NdFeB -Legierung abgetrennt wird (Proc. of
the 8th Intern. Workshop REPM and their Appl., Dayton, 587 (1985) und Metal Powd. Rept. 42, 438
(1987)).

Die NdFeB -Legierungen, hergestellt mit den Verfahren (1) und (2), werden zur pulvermetallurgischen
Fertigung von anisotropen Sintermagneten eingesetzt.

Das Verfahren der raschen Erstarrung (3) beginnt ebenfalls mit dem vakuuminduktiven Erschmelzen
einer NdFeB -Vorlegierung, die dann durch Meltspinning versponnen wird (J. Appl. Phys. 53, 2078 (1984)-
). Es entsteht eine nanokristalline NdFeB -Legierung mit einer Kristallitgröße < 400 nm. Die nanokristallinen
 NdFeB -Legierungen haben isotrope Magneteigenschaften.

Die z. Z. auf dem Markt erhältlichen schmelzmetallurgischen oder koreduzierten NdFeB -Legierungen
weisen üblicherweise Nd- oder Seltenerdkonzentrationen zwischen 32 bis 36 Gew.-% auf.

Bei Untersuchungen der Mikrostruktur von Magneten der Zusammensetzung $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$,
 $\text{Nd}_{14,5}\text{Fe}_{77,5}\text{B}_8$ und $\text{Nd}_{16,7}\text{Fe}_{75,5}\text{B}_{7,8}$ wurden übereinstimmend die Phasen $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\text{Nd}_{1,1}\text{Fe}_4\text{B}_4$, eine Nd-
reiche Phase und $\alpha\text{-Fe}$ nachgewiesen.

Die rasch erstarrten nanokristallinen NdFeB-Legierungen enthalten für gewöhnlich Nd-Konzentrationen zwischen 28 und 30 Gew.-%, wobei sich die versponnenen NdFeB-Legierungen im wesentlichen aus einem zweiphasigen Gefüge aus $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ und einer Nd-reichen Korngrenzenverbindung zusammensetzen und nur geringe Anteile einer Verbindung der Zusammensetzung Nd_2FeB_3 vorhanden sind.

Eine Übersicht der heutigen Permanentmagnetlegierungen und deren Anwendung kann Proc. of the IEEE 78, 6, 923 (1990) entnommen werden. Danach weisen die verfügbaren NdFeB-Legierungen für gesinterte Magnete eine Remanenz von $B_r = 10$ bis 12,8 kG, eine Koerzitivkraft von $iH_c = 8$ bis 24 kOe und Energieprodukte von $(BH)_{\max} = 25$ bis 40 MGOe auf. Die isotropen, versponnenen NdFeB-Legierungspulver weisen nur eine Remanenz von 8 bis 9 kG, eine Koerzitivfeldstärke von $iH_c = 15$ bis 17 kOe und ein Energieprodukt von $(BH)_{\max} = 12$ bis 14 MGOe auf. Deutlich verbesserte magnetische Eigenschaften besitzen die heiß verformten, anisotropen, nanokristallinen Legierungspulver. Die Remanenz beträgt $B_r = 10$ bis 12,2 kG, die Koerzitivfeldstärke $iH_c = 12$ bis 20 kOe und das Energieprodukt $(BH)_{\max} = 22$ bis 35 MGOe.

Die wesentlichen Nachteile von schmelzmetallurgischen oder koreduzierten Legierungen für gesinterte NdFeB-Magnete sind:

1. Der Curiepunkt der intermetallischen Verbindung $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ beträgt nur $T_c = 596$ K, bei $T = 423$ K wird eine Umorientierung der ausgerichteten Spins beobachtet. Damit ist die Anwendungstemperatur ternärer NdFeB-Legierungen auf etwa 400 K beschränkt.

2. Die heute verfügbaren NdFeB-Magnete weisen eine unzureichende Korrosionsbeständigkeit auf, was auf eine verstärkte Bildung einer Nd-reichen Phase zurückgeführt wird.

Magnete aus nanokristallinen NdFeB-Pulvern weisen einen geringeren Anteil der Nd-reichen Phase auf, was ein verbessertes Korrosionsverhalten als bei konventionellen Sintermagneten bedingt.

Die rasch abgeschreckten NdFeB-Pulver besitzen zusammenfassend folgende Nachteile:

1. Die nanokristallinen Legierungen weisen ebenfalls eine mangelnde Temperaturstabilität auf.

2. Die isotropen, nanokristallinen Pulver besitzen aufgrund ihrer Isotropie vergleichsweise niedrige magnetische Eigenschaften.

3. Die Herstellung nanokristalliner NdFeB-Legierungspulver durch Meltspinning ist ein verfahrenstechnisch aufwendiger und teurer Prozeß.

4. Die nanokristallinen NdFeB-Legierungen sind für pulvermetallurgisch hergestellte Sintermagnete ungeeignet.

Demgegenüber weist von allen NdFeB-Legierungen die einphasige inkongruent schmelzende intermetallische Verbindung $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ die bislang mit Abstand höchste Sättigungsmagnetisierung und das bestmögliche Korrosionsverhalten auf.

Koon et al. (J. Appl. Phys. 57, 1, 4091 (1985)) untersuchten die magnetischen Eigenschaften von $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Einkristallen mit $\text{R} = \text{Y}, \text{Nd}$ und Tb. Die Einkristalle wurden mittels der Czochralski-Methode hergestellt (B. N. Das, N. C. Koon in: High Performance Permanent Magnet Materials, Proceedings of the Materials Research Society, Anaheim, USA, 96, 41 (1987)).

Nach diesen Untersuchungen weist $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ eine Sättigungsmagnetisierung bei Raumtemperatur von $4\pi M_s = 16,2$ kG auf, was einem maximal erreichbaren Energieprodukt von theoretisch $(BH)_{\max} = 65,6$ MGOe entspricht.

In zahlreichen Untersuchungen wurde allerdings gezeigt, daß das einphasige $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ keine nach außen meßbare Koerzitivfeldstärke und ein nur unzureichendes Sinterverhalten besitzt. Nach diesen Untersuchungen ist eine nichtmagnetische Phase, wie die Nd-reiche Phase, in den mehrphasigen NdFeB-Sintermagneten erforderlich, um einerseits eine makroskopisch meßbare Koerzitivkraft zu erzeugen und andererseits durch Bildung einer flüssigen Phase während des Sinterprozesses bei der Magnetfertigung die Kompaktierung zu fördern.

Aus der EP-PS 0 249 973 ist es bekannt, daß eine Verbesserung der magnetischen Eigenschaften und der Korrosionsbeständigkeit durch eine getrennte Herstellung von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ und einer nichtmagnetischen Sinterhilfe möglich ist. Eine NdFeB-Legierung der Zusammensetzung $\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{81}\text{B}_6$ und verschiedene Sinterhilfen werden zunächst getrennt vakuuminduktiv erschmolzen, auf eine mittlere Korngröße von $3 \mu\text{m}$ aufgemahlen, in einer Kugelmühle vermischt, heißisostatisch verpreßt und wärmebehandelt. Der zweiphasige Magnet mit der Zusammensetzung $(\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{81}\text{B}_6)_{96}\text{Al}_4$ weist mit $B_r = 14,9$ kG, $iH_c = 10,1$ kOe und $(BH)_{\max} = 49,7$ MGOe die günstigsten magnetischen Eigenschaften aller untersuchten Magnete auf.

Das Korrosionsverhalten verschiedener zweiphasiger Magnete wurde in unterschiedlichen Korrosionstests im unbeschichteten und beschichteten Zustand untersucht und einem konventionell pulvermetallurgisch hergestellten $\text{Nd}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$ -Sintermagneten gegenübergestellt. Beispielsweise wurden die NdFeB-Magnete einer korrodierenden Atmosphäre mit einem Feuchtegehalt von 90 % bei 60°C über einen Zeitraum von bis zu 100 h ausgesetzt. Der konventionell hergestellte $\text{Nd}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$ -Magnet zeigt bereits

nach 1 h einen Korrosionsangriff. Der ungünstigste, zweiphasige $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_{89,5}(\text{NdCu}_2)_{10,5}$ - Magnet weist bereits eine um Faktor 10 und der beständigste $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_{95}(\text{Nd}_{30}\text{Fe}_{40}\text{Al}_{30})_5$ um Faktor 50 höhere Korrosionsbeständigkeit auf.

Die Zusammensetzungen der verschiedenen Gefügebestandteile wurden durch Mikrosondenanalysen festgestellt. Hiernach soll die hartmagnetische $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ - Phase (Φ - Phase) eine mittlere Zusammensetzung von 12,5 at% Nd, 81,5 at% Fe und 6 at% B aufweisen.

Nach Untersuchungen von Durst et al. (Proc. of the 5th Intern. Symp. on Magn. Anisotropy and Coercivity in RE - Transition Metal Alloys, Bad Soden, FRG, 2, 209 (1987)) wird weiterhin durch ein zweiphasiges Gefüge des NdFeB - Magneten, bestehend aus der hartmagnetischen Φ - Phase und einer nichtmagnetischen Nd - reichen Phase, durch eine verbesserte Gefügemorphologie eine höhere Temperaturstabilität erreicht.

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (Φ - Phase) ist eine inkongruent schmelzende intermetallische Verbindung mit einem Schmelzpunkt von 1180 °C. Am peritektischen Schmelzpunkt zerfällt die Φ - Phase in eine Nd - reiche Schmelze und α - Fe, was zu einer drastischen Abnahme der Koerzitivfeldstärke führt und daher zu vermeiden ist. Chin et al. (Proc. of the 10th Intern. Workshop on Rare - Earth Magnets, Kyoto, Japan, 2, 451 (1989)) untersuchten die Φ - Phase auf einen möglichen Ausdehnungsbereich. Danach besitzt die Φ - Phase bei 750 °C nur eine definierte Zusammensetzung, aber bei 1090 °C und 1135 °C einen Homogenitätsbereich von 0,3 at%.

Die stöchiometrische Φ - Phase hat eine Zusammensetzung von 11,8 at% Nd, 82,3 at% Fe und 5,9 at% B.

Dies läßt den Schluß zu, daß die in der EP - OS 0 249 973 angegebene Zusammensetzung für die 2 - 14 - I - Phase nicht der einphasigen Φ - Phase entsprechen kann, sondern Anteile von Fremdphasen vorhanden sein müssen.

Bei inkongruent schmelzenden intermetallischen Phasen sind Herstellungsverfahren auf der Grundlage von Festkörperreaktionen zu bevorzugen, um die bei einer Abkühlung aus der Schmelze unvermeidlich nicht vollständige peritektische Bildung der gewünschten Phase umgehen zu können.

Ein seit vielen Jahren bekannter Herstellungsprozeß nanokristalliner Legierungen im festen Zustand ist das mechanische Legieren der metallischen Legierungskomponenten. Schultz et al. (Proc. of the 5th Intern. Symp. on Magn. Anisotropy and Coercivity in RE - Transition Metal Alloys, Bad Soden, FRG, 1, 301 (1987)) untersuchten die Bildung von NdFeB durch mechanisches Legieren der Elementpulver und bestimmten die magnetischen Eigenschaften der hergestellten nanokristallinen Legierungspulver. Es wurde festgestellt, daß während des mechanischen Legierens keine Bildung der intermetallischen Phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ erfolgt, sondern eine amorphe Mischung aus Nd und B entsteht und kristallines, mit 4 bis 5 at% Nd legiertes α - Fe. Die hartmagnetische $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ - Phase wird erst in einer anschließenden Wärmebehandlung durch Festkörperreaktion der nanokristallinen Elementpulvermischung gebildet. Es entsteht ein isotropes, nanokristallines NdFeB - Pulver mit vergleichbaren magnetischen Eigenschaften zu den bekannten rasch abgeschreckten Legierungspulvern.

Eine wirtschaftliche und technisch zugängliche Methode zur gezielten ausschließlichen Herstellung der intermetallischen Phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ist somit nicht bekannt.

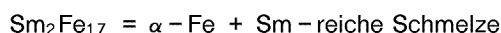
2. $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$

Ähnliche metallurgische und magnetische Eigenschaften wie die $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ - Phase weist die intermetallische Phase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ und die daraus durch Nitrierung gebildete Verbindung $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ auf.

In Kenntnis der intermetallischen Phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ setzte eine verstärkte Forschung nach neuen Magnetwerkstoffen ein. Ein Schwerpunkt wurde auf die verschiedensten intermetallischen $\text{RE}_2\text{TM}_{17}$ - Phasen und deren Stickstoffverbindungen des Typs $\text{RE}_2\text{TM}_{17}\text{N}_x$ gelegt, wobei RE alle Seltenerd - Metalle einschließlich Yttrium und TM die Metalle Fe, Ni oder Co umfaßt. Als besonders vielversprechend hat sich $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ erwiesen. Für die Darstellung des Nitrids wurde zunächst versucht, ein einphasiges $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ herzustellen, das anschließend bei 400 bis 500 °C nitriert wurde.

Gegenstand der EP - OS 0 369 097 sind u.a. Nitride der Zusammensetzung $\text{RE}_\alpha\text{Fe}_{(100-\alpha-\beta-\gamma)}\text{N}_\beta\text{H}_\gamma$ mit $\alpha = 5$ bis 20 at%, $\beta = 5$ bis 30 at%, $\gamma = 0,01$ bis 10 at%.

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ ist eine inkongruent schmelzende intermetallische Phase mit einem Schmelzpunkt von 1280 °C. Am Schmelzpunkt des $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ gilt das thermodynamische Gleichgewicht:



wie dies in J. Less - Common Metals 25, 131 (1971) beschrieben ist.

Bei der Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\gamma}$ wurde anhand der Hysteresekurve festgestellt, daß noch Reste an α -Fe vorhanden sind, was möglichst zu verhindern ist.

Um die bei der schmelzmetallurgischen Herstellung von $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ unvermeidliche Ausscheidung an α -Fe ausgleichen zu können, ist eine Diffusionsglühung erforderlich.

Die Curietemperatur der 2/17-Phase beträgt $T_c = 130^\circ\text{C}$. Durch eine Nitrierung des $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ und Bildung der Verbindung $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\gamma}$ steigt die Curietemperatur auf $T_c = 470^\circ\text{C}$ an. Die Sättigungsmagnetisierung des Nitrids wurde zu $4\pi M_s = 1,54\text{ T}$ bestimmt, was einem theoretisch erreichbaren Energieprodukt von $(\text{BH})_{\text{max}} = 59,3\text{ MGOe}$ entspricht.

Auch diese Verbindung weist, wie das einphasige $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, noch nahezu keine Koerzitivkraft auf. Entsprechend zum $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ kann durch eine Trennung der Körner durch eine interkristalline, nichtmagnetische zweite Phase analog zu der Nd-reichen Phase eine Koerzitivkraft erzeugt werden.

Eine zweite Möglichkeit, eine Koerzitivkraft zu erhalten, ist die Einstellung eines nanokristallinen Gefüges. Schnitzke et al. (K. Schnitzke, L. Schultz, J. Wecker, M. Katter, submitted to Appl. Phys. Lett.) stellten zunächst ein nanokristallines $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ durch mechanisches Legieren der Elementpulver her. Röntgenographische Untersuchungen des Pulvers ergaben nur eine amorphe Phase und kristallines α -Fe. Die intermetallische Phase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ bildet sich erst während einer nachfolgenden Wärmebehandlung, die dann durch Nitrierung zu der $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\gamma}$ -Verbindung umgesetzt wird.

Nachteilig bei diesem Herstellungsverfahren ist, daß nur isotrope $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\gamma}$ -Legierungen produziert werden können. Die gezielte technische Herstellung von einphasigem $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ ist somit auf wirtschaftliche Weise noch nicht möglich.

3. γ -TiAl

Eine sprunghafte Zunahme der Werkstoffforschung auf dem Gebiet der intermetallischen Verbindungen zeigen die Bereiche Turbinenherstellung, Flugzeugbau bis hin zur Raumfahrttechnik. Die häufigste Anwendung finden dabei Legierungen auf der Basis Nickel. Allerdings erweisen sich die hohen Dichten dieser Legierungen als nachteilig im Hinblick auf die beispielsweise auftretenden Fliehkräfte in den Turbinen.

Die intermetallischen Phasen weisen in der Regel neben hoher Härte und Warmfestigkeit eine vergleichsweise niedrige Dichte auf. Dies trifft in besonderem Maße für die Aluminide des Titans zu. Eine erste technische Anwendung fanden Legierungen auf der Basis Ti_3Al (M R S Symp. Proc., Boston, 39, 221 (1985) und Z. Metallkde. 80, 5, 337 (1989), dessen Einsatztemperatur aufgrund mangelnder Oxidationsbeständigkeit max. 973 K beträgt. Dies führte dazu, daß zur Erhöhung der Einsatztemperatur verstärkt Aluminide des Titans mit einem höheren Aluminiumgehalt untersucht wurden. Der Schwerpunkt liegt dabei auf dem Aluminid γ -TiAl.

γ -TiAl erstarrt durch eine peritektische Reaktion, weist einen Schmelzpunkt von 1480°C und einen Homogenitätsbereich von ca. 49 bis 56 at% Al bei Raumtemperatur auf (A. Hellwig, Dissertation Universität Dortmund, Dortmund 1990) und kann durch folgende Verfahren hergestellt werden:

- thermochemischer Prozeß
- Vakuum - Induktionsschmelzen
- Skull - Melting mit Vakuum - Lichtbogen, Plasma - Lichtbogen oder Elektronenstrahl
- rasche Erstarrung aus der Schmelze oder
- calciothermische Koreduktion.

Nähere Angaben finden sich in JOM, 42, 3, 26 (1990), JOM, 43, 5, 30 (1991), JOM, 42, 3, 16 (1990), Mat. Sci. and Eng., 269 (1988) und JOM, 42, 3, 22 (1990).

Eine besondere Bedeutung für das Erschmelzen von Ti-Legierungen und Aluminiden des Titans haben das Skull - Melting und die rasche Erstarrung aus der Schmelze durch z. B. Meltspinning erlangt.

Das Skull - Melting im Vakuum - Lichtbogen ist ein lange bekanntes und anerkanntes Verfahren, was vergleichsweise verfahrenstechnisch einfach und kostengünstig ist. γ -TiAl erstarrt inkongruent, so daß die konventionellen schmelzmetallurgischen Verfahren, wie das Skull - Melting, keine gleichmäßige chemische Homogenität gewährleisten. Durch eine rasche Abschreckung aus der Schmelze wird eine deutlich bessere Homogenität des γ -TiAl und ein wesentlich feineres Korn erzeugt, was die Raumtemperaturduktilität beträchtlich erhöht.

Nachteilig bei der raschen Abschreckung von TiAl aus der Schmelze ist, daß dieses Verfahren prozeßtechnisch aufwendiger und daher teurer ist.

Ferner werden für alle schmelzmetallurgischen Prozesse die metallischen Ausgangskomponenten der Legierung oder intermetallischen Phase benötigt. Bei äußerst sauerstoff- und/oder stickstoffaffinen Metallen, wie Ti und Al, ist außerdem das Schmelzen erheblich erschwert.

Im Gegensatz zur Schmelzmetallurgie können in der calciothermischen Koreduktion die stabileren und billigeren Oxide TiO_2 und Al_2O_3 als Rohstoffe eingesetzt werden.

Aus der EP - PS 0 039 791 ist es bekannt, daß Ti - Al - Legierungen mit einer Grundzusammensetzung TiAl_6V_4 (Gew. - %) und verschiedenen anderen Zusätzen durch calciothermische Koreduktion hergestellt werden können. Es entsteht ein Legierungspulver mit homogener Gefügestruktur aus α - und β - Ti - Kristallen.

In Proc. of the 6th World Conference on Titanium, Cannes, France, 2, 895 (1988) ist die calciothermische Herstellung von Ti - Al - Legierungen beschrieben. Dabei wird von der Darstellung eines einphasigen γ - TiAl berichtet. Als Rohstoffmischung wurden die mechanisch vermischten Oxide oder Hydroxide oder die calcinierten Oxide eingesetzt. Letztere wurden durch Fällung aus einer HCl - oder H_2SO_4 - Lösung, Glühen in Luft und Aufmahlen zu feinen Pulvern von einigen 10 μm Korndurchmesser hergestellt. Die Reduktionstemperatur der Reaktionsmischung soll zwischen 1173 und 1273 K liegen, und die Reduktionszeit soll 19 bis ca. 36 h betragen.

Es bestehen jedoch erhebliche Zweifel, ob bei dem geschilderten Verfahren tatsächlich einphasige intermetallische Legierungen der Zusammensetzung γ - TiAl entstanden sind. So ist es bekannt, daß die Reduktionsreaktion zwischen TiO_2 , Al_2O_3 und Ca extrem exotherm und spontan ist. Daher sind bei ausschließlichem Einsatz der vorgenannten Oxide eine Reduktionstemperatur von 1173 oder 1273 K und Reduktionszeiten von 1 bis 36 h unwahrscheinlich. Vermutlich ist mit "Reduktionstemperatur" nicht die Reaktionstemperatur während der exothermen Reaktion gemeint, sondern die Ofentemperatur. Bei einer inkongruent schmelzenden, intermetallischen Verbindung reicht die Angabe der Ofentemperatur nicht, weil zu jedem Zeitpunkt des Prozesses die Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes der intermetallischen Phase liegen muß. Daher hat auch die Reaktionstemperatur während der exothermen Reduktionsreaktion eine besondere Bedeutung.

Ebenso ist die Verwendung der Hydroxide als Rohstoffe unwahrscheinlich. Hydroxide zersetzen sich während des Reduktionsprozesses zu einem Oxid und H_2O . Letzteres reagiert mit Ca weiter zu H_2 und CaO, was zu einer Knallgasreaktion führen kann und eine Durchführung des Prozesses mit Hydroxiden als Rohstoffen aus sicherheitstechnischen Aspekten unglaublich macht. Somit scheidet auch diese Literaturstelle als Lehre zur Herstellung einphasiger, inkongruent schmelzender Verbindungen des Typs γ - TiAl aus.

Die vorliegende Erfindung befaßt sich mit dem technischen Problem der Herstellung einphasiger, inkongruent schmelzender intermetallischer Phasen, deren Homogenitätsbereich bei Raumtemperatur ≤ 10 Atom - % beträgt.

Hierfür erscheint das calciothermische Verfahren besonders geeignet, da es von den oxidischen Rohstoffen ausgeht, die Reduktion und Legierungsbildung in einem Verfahrensschritt in wirtschaftlich vertretbarer Zeit ablaufen, ein pulverförmiges Verfahrensprodukt entsteht und die Durchführung des Verfahrens verfahrenstechnisch ohne großen Aufwand durchgeführt werden kann.

Es wurde gefunden, daß die Lösung des vorgenannten technischen Problems gelingt, wenn man die einphasigen, inkongruent schmelzenden intermetallischen Phasen durch ein calciothermisches Verfahren herstellt, bei dessen Durchführung ausgewählte Verfahrensbedingungen eingehalten werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist gekennzeichnet durch die Kombination folgender Verfahrensschritte und Merkmale:

- a) Einstellung der Exothermie der calciothermischen Reduktion durch den Oxidgehalt des Reaktionsgemisches, welches in seiner Zusammensetzung der gewünschten einphasigen Legierung entspricht, in der Weise, daß die Temperaturbedingung $T_m > T_R \geq 0,9 T_m$ (in Kelvin) erfüllt ist, wobei T_m die Schmelztemperatur der intermetallischen Phase und T_R die Reaktionstemperatur bedeuten,
- b) Verwendung eines Reaktionsgemisches, dessen Bestandteile - ausgenommen Calcium - eine mittlere Teilchengröße von $\leq 75 \mu\text{m}$ aufweisen,
- c) Tempern des Reaktionsgutes nach Ablauf der exothermen Reaktion bei einer Temperatur, die mindestens das 0,7fache der Schmelztemperatur T_m der gewünschten einphasigen Legierung, gemessen in K, jedoch kleiner als die Schmelztemperatur T_m ist, während eines zur Diffusion der Bestandteile ausreichenden Zeitraumes.

Das Merkmal a) des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht in der Einhaltung eines bestimmten Temperaturintervalls bei der Durchführung der calciothermischen Reaktion. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren muß die Reaktionstemperatur stets niedriger als die Schmelztemperatur der intermetallischen Phase sein, jedoch, gemessen in Kelvin, mindestens das 0,9fache der Schmelztemperatur der intermetallischen Phase betragen.

Am Beispiel der intermetallischen Phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, deren Schmelzpunkt 1453 K beträgt, bedeutet dies, daß bei ihrer Herstellung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Temperaturbereich der Reaktion von

1308 bis < 1453 K eingehalten werden muß. Diese Temperatur ist als tatsächliche Reaktionstemperatur zu verstehen, die im Reaktionsraum gemessen wird, und nicht als Ofentemperatur.

Die Einhaltung dieser Reaktionstemperatur soll nach dem Merkmal a) durch den Oxidgehalt des Reaktionsgemisches und die daraus resultierende Exothermie gewährleistet werden. Wiederum am Beispiel der intermetallischen Phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ erläutert, bedeutet dies, daß man nur das Neodym in Form des Oxides, die Legierungspartner Fe und B jedoch elementar, vorzugsweise in Form einer feinverteilten Vorlegierung zugibt. Die Bemessung des Oxidgehaltes zur Einstellung der Reaktionstemperatur ergibt sich aus den thermodynamischen Kenndaten der Reaktionspartner. Sie kann gegebenenfalls durch einen Vorversuch ermittelt und optimiert werden. Soll die Reaktionstemperatur erhöht werden, ist auch der aus dem Stand der Technik bekannte Zusatz von Boostern, wie etwa KClO_4 , möglich.

Von wesentlicher Bedeutung für den gleichmäßigen Ablauf der Reaktion und zur Vermeidung einer punktuellen Überschreitung des einzuhaltenden Temperaturbereiches ist die Bedingung des Merkmals b), welches festlegt, daß die Bestandteile des Reaktionsgemisches, ausgenommen Calcium, eine mittlere Teilchengröße von $\leq 75 \mu\text{m}$ aufweisen sollen. Vorzugsweise soll die mittlere Teilchengröße der Bestandteile $\leq 20 \mu\text{m}$ sein. Besonders bevorzugt liegt die mittlere Teilchengröße des Gemisches, ausgenommen Calcium, in einem Bereich von $\leq 10 \mu\text{m}$. Die Einstellung der Teilchengrößen gelingt in an sich bekannter Weise durch einen Mahlprozeß, beispielsweise unter Verwendung eines Attritors oder einer Schwingscheibenmühle.

Das Calcium wird dem Gemisch in feinteiliger Form, zum Beispiel in Form von Spähnen oder Granulat, zugegeben. Es ist dabei zu beachten, daß das Calcium frei von Verunreinigungen ist, die von der intermetallischen Phase aufgenommen werden könnten. Es ist auch möglich, anstelle von Calcium CaH_2 zu verwenden. Das Hydrid zersetzt sich bei Reaktionstemperatur zu Calcium und Wasserstoff. Calciumhydrid hat den Vorteil, daß es spröde ist und deshalb leicht zerkleinert werden kann.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können offen- oder verfahrensbedingt gewisse Verluste an gegebenenfalls unter den Verfahrensbedingungen gasförmigen Legierungsbestandteilen, die sich an kälteren Stellen des Reaktionsofen niederschlagen, auftreten. Diese Verluste können in einem Vorversuch ermittelt und bei der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches durch überstöchiometrische Zugabe berücksichtigt werden.

Entsprechend Merkmal c) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Reaktionsgut getempert. Die Temperung soll in einem Temperaturbereich erfolgen, der durch folgende Temperaturgrenzen gegeben ist: Die Untergrenze des Temperaturbereichs soll mindestens das 0,7fache der Schmelztemperatur T_m der gewünschten einphasigen Legierung, gemessen in K, sein. Unterhalb einer Temperatur des 0,7fachen der Schmelztemperatur T_m verläuft die Diffusion zu langsam, so daß der Temperungsprozeß unwirtschaftlich werden würde. Die Obergrenze des Temperaturbereichs der Temperung ist dadurch gegeben, daß die Schmelztemperatur T_m der gewünschten einphasigen Legierung nicht erreicht werden soll.

Die maximale Temperungstemperatur soll also $< T_m$ sein, um die gewünschte einphasige Legierung zu erhalten. Die Temperung soll während eines zur Diffusion der Bestandteile ausreichenden Zeitraumes vorgenommen werden. Am Beispiel der intermetallischen Phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ erläutert, bedeutet das, daß man die Temperung in einem Temperaturbereich durchführt, der < 1453 K beträgt und > 1017 K sein soll. Innerhalb dieses Temperaturbereiches reicht dabei zur Erzielung einer ausreichenden Diffusion ein Zeitraum von 1 bis 20 Stunden aus.

Das Reaktionsgemisch wird zweckmäßig zu Grünlingen verpreßt. Dies ist aus dem Stand der Technik bekannt und trägt zur Vergleichmäßigung der Reaktion bei.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist somit ein calciothermisches Reduktionsverfahren mit anschließender Diffusion der Legierungspartner, bei dem die angestrebte Herstellbarkeit einphasiger, inkongruent schmelzender intermetallischer Phasen durch die Einhaltung einer Kombination von Auswahlbedingungen ermöglicht wird. Das Verfahren erlaubt die Herstellung derartiger einphasiger, inkongruent schmelzender intermetallischer Phasen innerhalb eines weiten Anwendungsbereiches und bereichert die Technik wegen seiner einfachen Ausführbarkeit und seiner universellen Anwendbarkeit in besonderem Maße.

Das erfindungsgemäße Verfahren soll anhand der folgenden Beispiele noch näher erläutert werden.

Beispiel 1

Herstellung von einphasigem $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

Zur Herstellung von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ werden als Rohstoffe metallisches Fe, Fe_2O_3 , Nd_2O_3 , B_2O_3 und Calcium verwendet. In einem Vorversuch werden diese Rohstoffe gemäß der gewünschten Legierungszusammensetzung eingewogen und homogen vermischt. Anschließend wird die Reaktionsmischung in einer Presse zu

Grünlingen verpreßt. Diese Grünlinge werden in einen Reaktionstiegel gefüllt, der danach mit einem Deckel verschweißt und in einen Reaktionsofen eingefahren wird. Der Reduktions- und Diffusionsprozeß erfolgt nach dem in Fig. 1 schematisch dargestellten Temperaturprogramm. Zunächst entgast die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur und während der ersten Aufheizphase unter Vakuum. Schließlich beginnt die spontane, stark exotherme Reduktionsreaktion bei einer Tiegelinnentemperatur zwischen 500 bis 800 °C. Ist die Reduktion der Oxide beendet, wird der Ofen auf Diffusionstemperatur aufgeheizt. Nach erfolgter Diffusion wird der Tiegel auf Raumtemperatur abgekühlt, geöffnet und entleert. Im Anschluß erfolgt die Zerkleinerung der Reaktionsprodukte und die naßchemische Abtrennung des CaO. Das ausgelaugte Legierungspulver wird abfiltriert, gewaschen und unter Vakuum getrocknet.

Bemessung der Nd-Einwaage zur Kompensation der ofen- und verfahrensbedingten Verluste:

Fig. 2 zeigt die Abhängigkeit des analytisch nachgewiesenen Nd-Gehaltes in der NdFeB-Legierung nach dem Koreduktionsprozeß von der eingesetzten Nd-Konzentration als Nd₂O₃ in der Mischung. Für die Bildung der stöchiometrischen Nd₂Fe₁₄B-Verbindung ist eine Nd-Konzentration von 26,7 Gew.-% theoretisch erforderlich. Die durch Vorversuche ermittelte Kurve der Fig. 3 gibt an, daß zur Kompensation der Verluste tatsächlich ein Nd-Einsatz von 27,7 bis 28,2 Gew.-% einzusetzen ist.

Einstellung der Exothermie des Verfahrens:

Die Reaktionstemperatur im Reaktionstiegel wird durch gezielte Zugabe von Fe₂O₃ zu der Reaktionsmischung an den Schmelzpunkt der 2/14/1-Phase von 1180 °C angepaßt, um ein Überschreiten des Schmelzpunktes zu verhindern. Fig. 3 zeigt die maximal erreichte Temperatur im Reaktionstiegel während der Exothermie als Funktion der Fe-Konzentration in Form von Fe₂O₃ in der Reaktionsmischung. Unter Berücksichtigung der Genauigkeit der Temperaturmessung erfüllt die Zugabe von 6 % des stöchiometrisch erforderlichen, metallischen Fe als Fe₂O₃ die Auswahlregel des Patentanspruches 1.

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse dieser Vorversuche wird folgende Reaktionsmischung bereitete:

Nd ₂ O ₃	1710,4 g
B ₂ O ₃	184,2 g
Fe ₂ O ₃	315,8 g
Fe	3460,7 g
Ca	1339,5 g

Die Korngröße aller Bestandteile – ausgenommen Ca – ist < 75 µm.

Das Verfahren wird entsprechend dem Temperaturprogramm gemäß Fig. 1 durchgeführt. Dabei werden die in Fig. 4 angegebenen Temperaturen im Ofen und im Tiegel gemessen. Es ist zu erkennen, daß im Tiegel, d.h. in der Reaktionsmasse, zu keiner Zeit die kritische Temperatur von 1180 °C erreicht oder überschritten wird. Die maximale Reaktionstemperatur beträgt 1110 ± 60 °C.

Die röntgenographische Untersuchung des erhaltenen und aufgearbeiteten Legierungspulvers ergibt, daß kein freies Fe nachweisbar ist. In den lichtmikroskopischen Betrachtungen werden nur Spuren an freiem Fe geringer Korngröße beobachtet. Raster-Elektronen-mikroskopisch mit quantitativer energiedispersiver Röntgenanalyse werden nur geringste Anteile einer Zusammensetzung festgestellt, die röntgenographisch der NdFe₄B₄-Phase zuzuordnen sind.

Die chemische Analyse zeigt folgende Zusammensetzung:

	Gew. - %
Nd	27,10
B	1,00
Ca	0,05
O	0,24
H	0,058
C	0,041
SE	27,34
Fe	Balance

Damit kann die Zusammensetzung als einphasiges Nd₂Fe₁₄B bezeichnet werden.

Überschreitet man bei der Calciothermie durch zu hohen Fe₂O₃-Gehalt die Schmelztemperatur der intermetallischen Phase oder setzt man Fe mit einer Korngröße von > 75 µm ein, beobachtet man in der gebildeten Legierung eine, zum Teil beträchtliche, Ausscheidung von α-Fe und die Bildung störender

Mengen von unerwünschter Phase NdFe_4B_4 .

Beispiel 2

5 Herstellung von einphasigem $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$

Zur Herstellung von $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ werden als Rohstoffe metallisches Fe, Fe_2O_3 , Sm_2O_3 und Calcium verwendet. Diese Rohstoffe werden gemäß der gewünschten Legierungszusammensetzung eingewogen und homogen vermischt. Anschließend wird der weitere Koreduktionsprozeß in analoger Weise zu Beispiel 1
10 durchgeführt.

Bemessung der Sm – Einwaage zur Kompensation der ofen – und verfahrensbedingten Verluste:

Fig. 5 zeigt die Abhängigkeit des analytisch nachgewiesenen Sm – Gehaltes in der SmFe – Legierung nach dem Koreduktionsprozeß von der eingesetzten Sm – Konzentration als Sm_2O_3 in der Mischung. Für die Bildung der stöchiometrischen $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ – Verbindung ist eine Sm – Konzentration von 24,05 Gew. – %
15 theoretisch erforderlich. Die durch Vorversuche ermittelte Kurve der Fig. 5 gibt an, daß zur Kompensation der Verluste 25,05 bis 25,55 Gew. – % Sm einzusetzen sind.

Einstellung der Exothermie des Verfahrens:

Entsprechend zu Beispiel 1 wird die Reaktionstemperatur im Reaktionstiegel durch gezielte Zugabe von Fe_2O_3 zu der Reaktionsmischung an den Schmelzpunkt des $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ von 1280°C angepaßt, ohne den
20 Schmelzpunkt zu überschreiten. In Fig. 6 ist die maximal erreichte Reaktionstemperatur während der Exothermie als Funktion der Fe – Konzentration in Form von Fe_2O_3 in der Reaktionsmischung dargestellt. Unter Berücksichtigung der Genauigkeit der Temperaturmessung erfüllt die Zugabe von 12 % des stöchiometrisch erforderlichen metallischen Fe als Fe_2O_3 die Auswahlregel des Patentanspruches 1.

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse dieser Vorversuche wird folgende Reaktionsmischung einge –
25 setzt:

30

Sm_2O_3	1540,6 g
Fe	3406,8 g
Fe_2O_3	664,0 g
Ca	1185,2 g

Die Korngröße der genannten Rohstoffe – ausgenommen Ca – liegt unterhalb $75\text{ }\mu\text{m}$.

Das Verfahren wird entsprechend dem Temperaturprogramm in Fig. 1 durchgeführt. Fig. 7 zeigt den
35 zugehörigen Temperaturverlauf des Ofens und in der Reaktionsmischung. Zu keiner Zeit des Reduktions – und Diffusionsprozesses wird die kritische Schmelztemperatur des $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ von 1280°C erreicht oder überschritten. Während der Exothermie beträgt die max. gemessene Reaktionstemperatur $1220 \pm 55^\circ\text{C}$.

Untersuchungen des koreduzierten $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ – Pulvers mittels Röntgenbeugung, Raster – Elektronen –
Mikroskopie und Metallographie zeigen nur noch Spuren an freiem α – Fe.

40 Die chemische Analyse des $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ – Pulvers zeigt folgende mittlere Zusammensetzung:

45

	Gew. – %
Sm	24,60
Fe	Balance
Ca	0,06
O	0,26
H	0,075
C	0,022
SE	24,7

50

Damit kann diese Zusammensetzung als einphasiges $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ bezeichnet werden.

Wird durch Einsatz einer zu hohen Fe_2O_3 – Menge die Schmelztemperatur des $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ während der
55 exothermen Reduktion überschritten oder wird ein Fe – Pulver mit einer Korngröße $> 75\text{ }\mu\text{m}$ verwendet, werden beträchtliche Mengen an freiem, störendem α – Fe beobachtet.

Beispiel 3

Herstellung von einphasigem γ -TiAl

Zur Herstellung von einphasigem γ -TiAl werden als Rohstoffe metallisches Ti und Al, TiO_2 , Al_2O_3 und Ca verwendet. Diese Rohstoffe werden auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 weiterverarbeitet. Der Reduktions- und Diffusionsprozeß wird entsprechend dem Temperaturprogramm in Fig. 8 durchgeführt. Der Ablauf des R + D-Prozesses und die Verarbeitung der Reaktionsmischung ist ebenfalls analog zu Beispiel 1.

Bemessung der Al-Einwaage zur Kompensation der ofen- und verfahrensbedingten Verluste: Durch Vorversuche werden die auftretenden Verluste an Al mittels Variation der Al-Einwaage festgestellt. Für die Bildung von einphasigem γ -TiAl ist eine Al-Konzentration von 35,1 bis 41,8 Gew.-% erforderlich. Zur Kompensation der auftretenden Verluste ist tatsächlich ein Al-Einsatz von 2,8 bis 3,9 Gew.-% zuzüglich der gewünschten Al-Konzentration einzusetzen.

Einstellung der Exothermie des Verfahrens:

Die Reaktionstemperatur im Reaktionstiegel wird durch gezielte Zugabe von Al_2O_3 und TiO_2 zu der Reaktionsmischung an den Schmelzpunkt des γ -TiAl von 1480°C angepaßt, um ein Überschreiten des Schmelzpunktes zu verhindern. Unter Berücksichtigung der Genauigkeit der Temperaturmessung wird in Vorversuchen die Zugabe von 74 % des gesamt erforderlichen metallischen Ti in Form von TiO_2 und metallischem Al in Form von Al_2O_3 als geeignet ermittelt und erfüllt die Auswahlregel des Patentanspruches 1.

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse dieser Vorversuche wird folgende Reaktionsmischung eingesetzt:

TiO_2	533,8 g
Al_2O_3	383,6 g
Ti	112,6 g
Al	71,5 g
Ca	1136,1 g

Die Korngröße aller Bestandteile – ausgenommen Ca – ist $< 75 \mu\text{m}$.

Das Verfahren wird gemäß dem Temperaturprogramm in Fig. 8 durchgeführt. Dabei wird der in Fig. 8 dargestellte Temperaturverlauf im Tiegel gemessen. Es ist zu erkennen, daß im Tiegel, d.h. in der Reaktionsmasse, zu keiner Zeit die kritische Temperatur von 1480°C erreicht oder überschritten wird. Die max. Reaktionstemperatur beträgt $1380 \pm 70^\circ\text{C}$.

In den lichtmikroskopischen Betrachtungen wird ein einphasiges, feinkristallines γ -TiAl beobachtet. Die röntgenographischen Untersuchungen zeigen nur geringe Spuren an Ti_3Al .

Die chemische Analyse zeigt folgende Zusammensetzung:

	Gew.-%
Ti	63,4
Al	35,5
Ca	0,08
O	0,41
H	0,009
N	0,069
C	0,03

Damit kann die obengenannte Zusammensetzung mit Ti 50,15, Al 49,85 at% als einphasig bezeichnet werden.

Überschreitet man während der calciothermischen Koreduktion durch Einsatz einer zu hohen Oxidmenge die Schmelztemperatur des γ -TiAl oder setzt man Ti mit einer Korngröße von $> 75 \mu\text{m}$ ein, wird eine beträchtliche gleichmäßige Verteilung von unlegiertem Ti und verstärkte Bildung der unerwünschten Phase Ti_3Al festgestellt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einphasiger, inkongruent innerhalb eines Temperaturbereiches von 900 bis 2000 K schmelzender intermetallischer Phasen mit einem Homogenitätsbereich ≤ 10 Atom-% bei Raumtemperatur durch calciothermische Reduktion eines feinteiligen, homogenen Gemisches der Legierungsbestandteile, von denen mindestens einer in Form eines Oxides vorliegt, anschließende Diffusion der Legierungsbestandteile und Abtrennung des gebildeten Calciumoxids und gegebenenfalls überschüssigen Calciums, gekennzeichnet durch die Kombination folgender Verfahrensschritte und Merkmale:
 - a) Einstellung der Exothermie der calciothermischen Reduktion durch den Oxidgehalt des Reaktionsgemisches, welches in seiner Zusammensetzung der gewünschten einphasigen Legierung entspricht, in der Weise, daß die Temperaturbedingung $T_m > T_R \geq 0,9 T_m$ (in Kelvin) erfüllt ist, wobei T_m die Schmelztemperatur der intermetallischen Phase und T_R die Reaktionstemperatur bedeuten,
 - b) Verwendung eines Reaktionsgemisches, dessen Bestandteile – ausgenommen Calcium – eine mittlere Teilchengröße von $\leq 75 \mu\text{m}$ aufweisen,
 - c) Tempern des Reaktionsgutes nach Ablauf der exothermen Reaktion bei einer Temperatur, die mindestens das 0,7fache der Schmelztemperatur T_m der gewünschten einphasigen Legierung, gemessen in K, jedoch kleiner als die Schmelztemperatur T_m ist, während eines zur Diffusion der Bestandteile ausreichenden Zeitraumes.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in einem Vorversuch die etwaigen verfahrens- und/oder vorrichtungsbedingten Verluste an Legierungsbestandteilen ermittelt und diese Verluste bei der Zusammensetzung des calciothermisch zu reduzierenden Gemisches der Legierungsbestandteile durch überstöchiometrische Zugabe Bestandteile kompensiert.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Reaktionsgemisch verwendet, dessen Bestandteile – ausgenommen Calcium – eine mittlere Teilchengröße von $\leq 20 \mu\text{m}$ aufweisen.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Reaktionsgemisch verwendet, dessen Bestandteile – ausgenommen Calcium – eine mittlere Teilchengröße von $\leq 10 \mu\text{m}$ aufweisen.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das Reaktionsgemisch vor der Reduktion zu Grünlingen verpreßt.

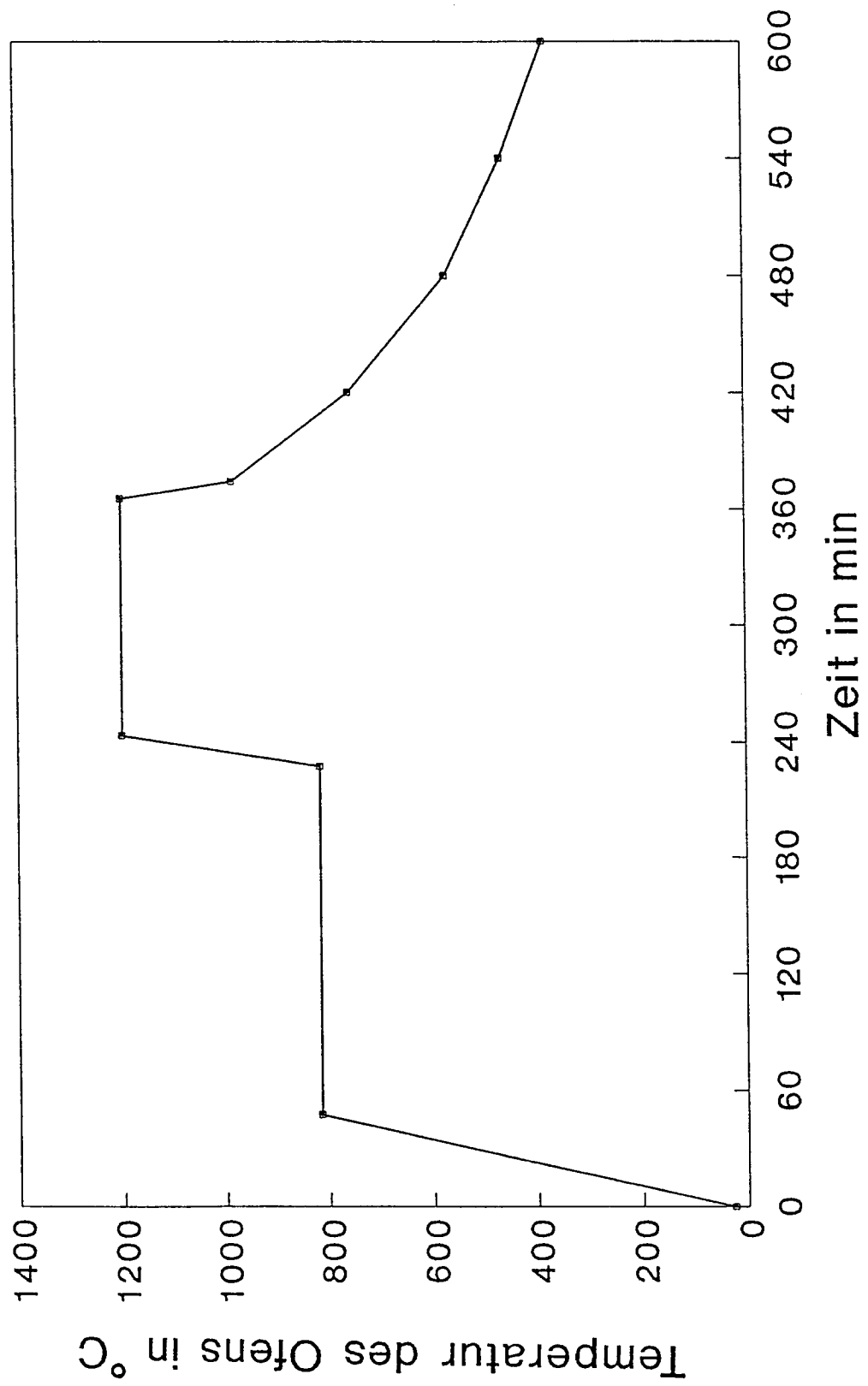


Fig. 1

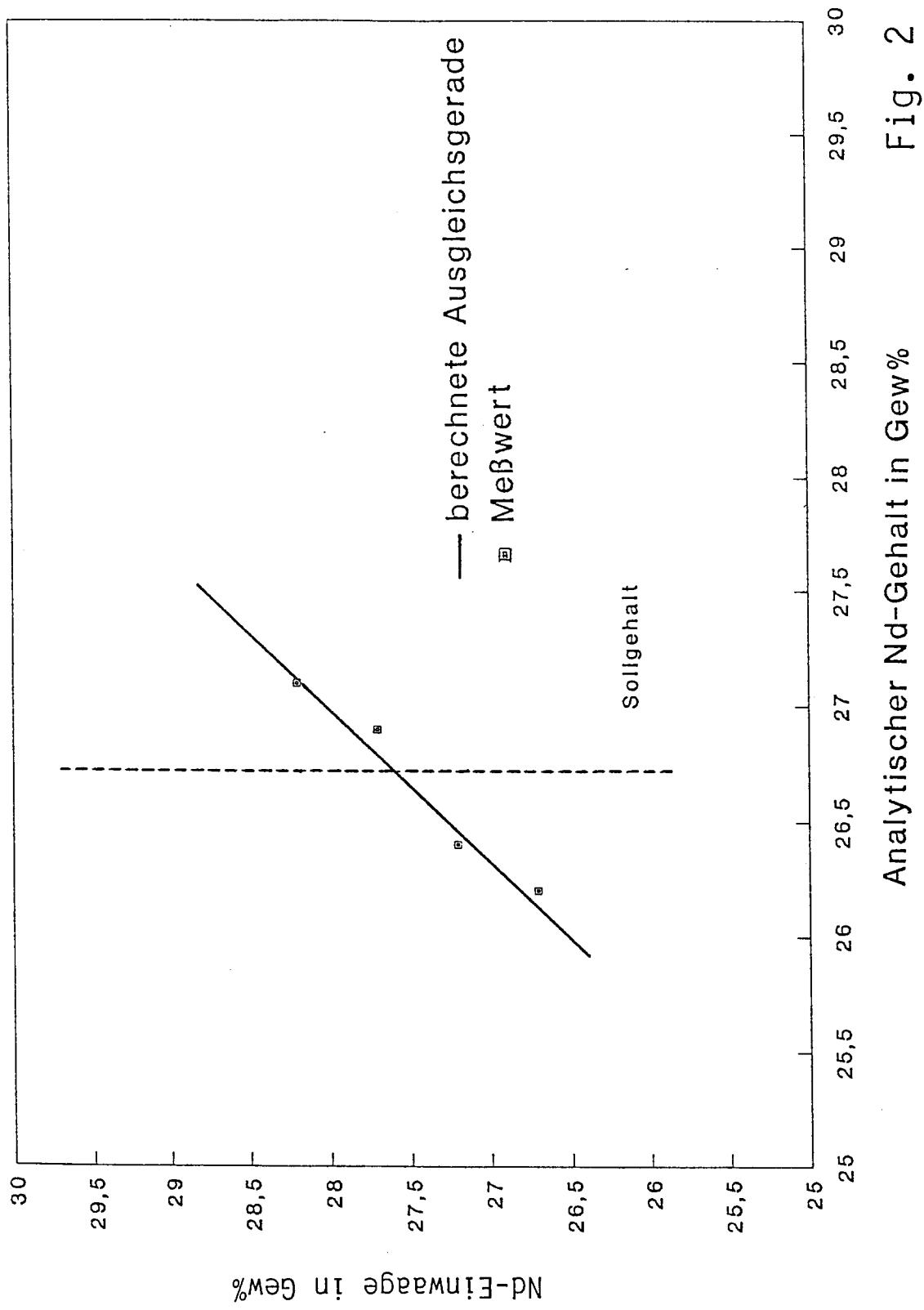


Fig. 2

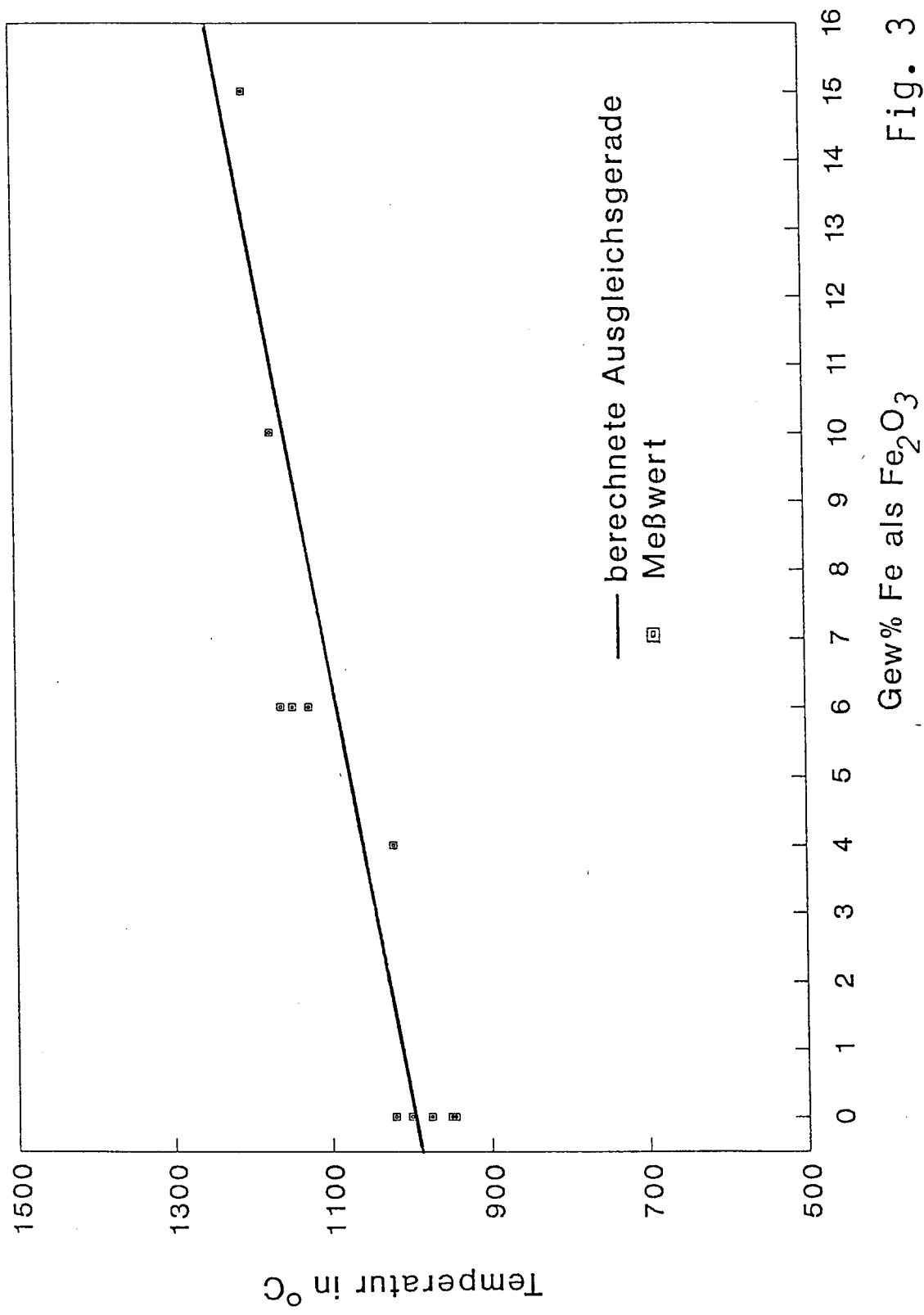


Fig. 3

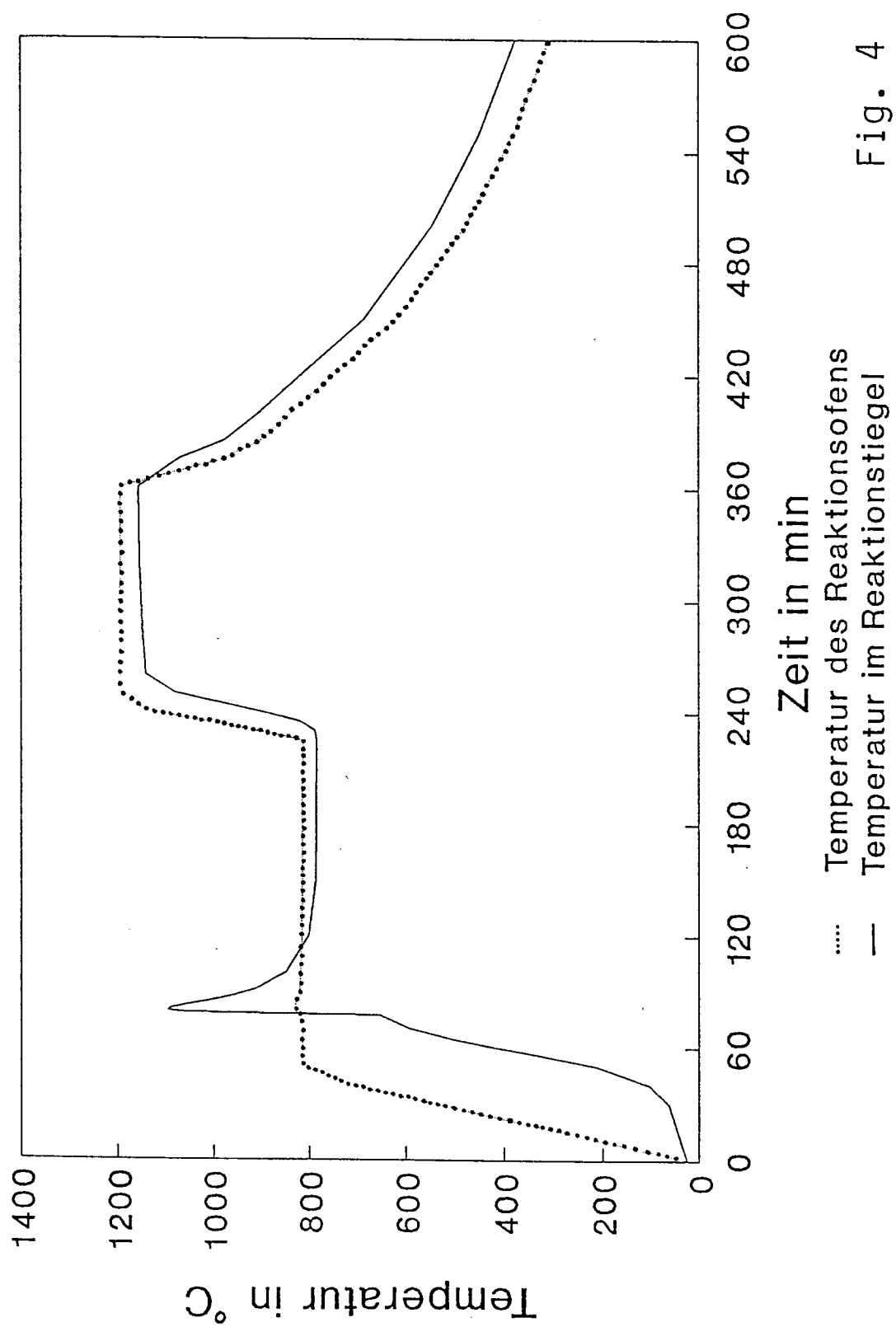


Fig. 4

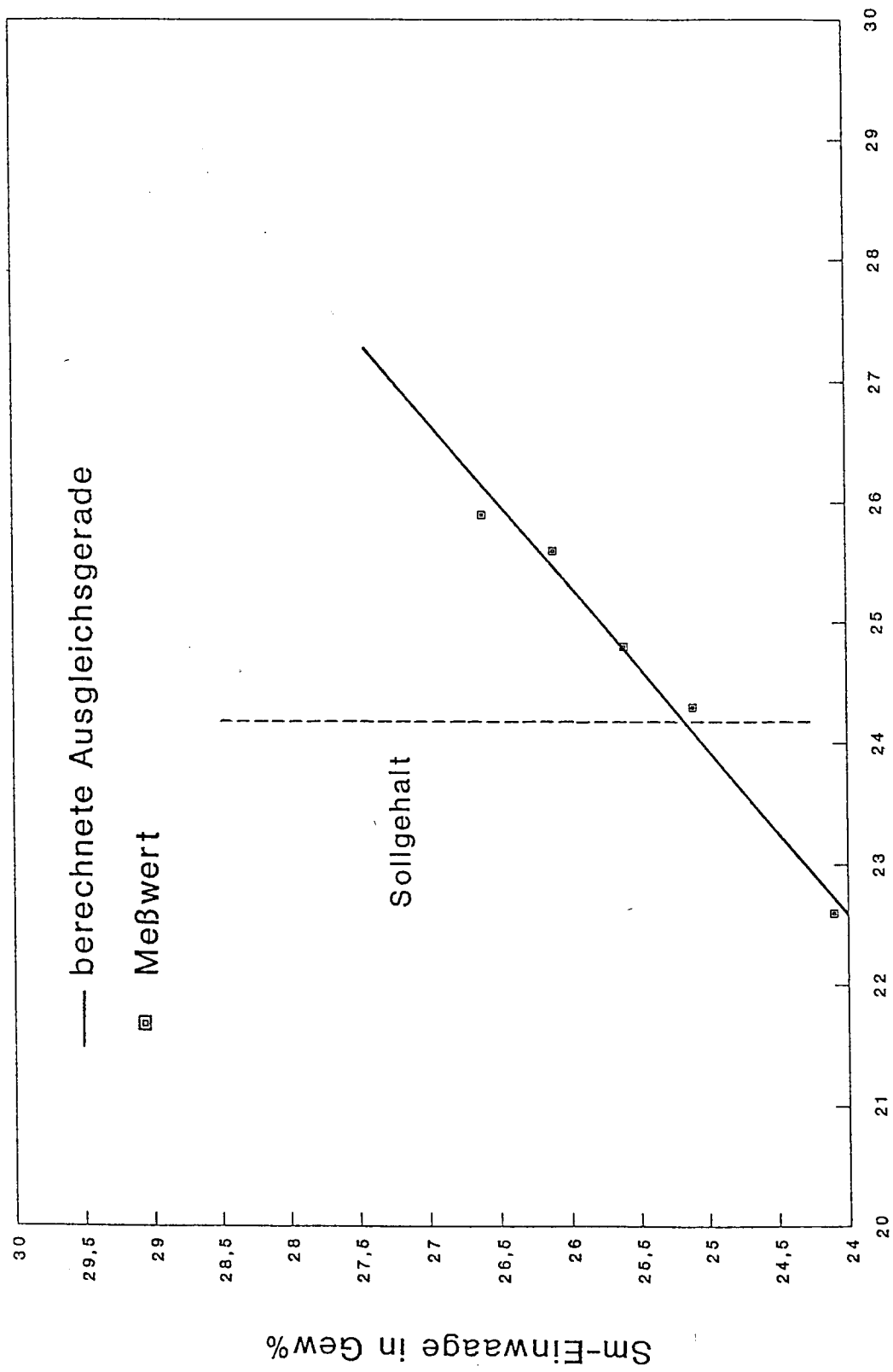


Fig. 5

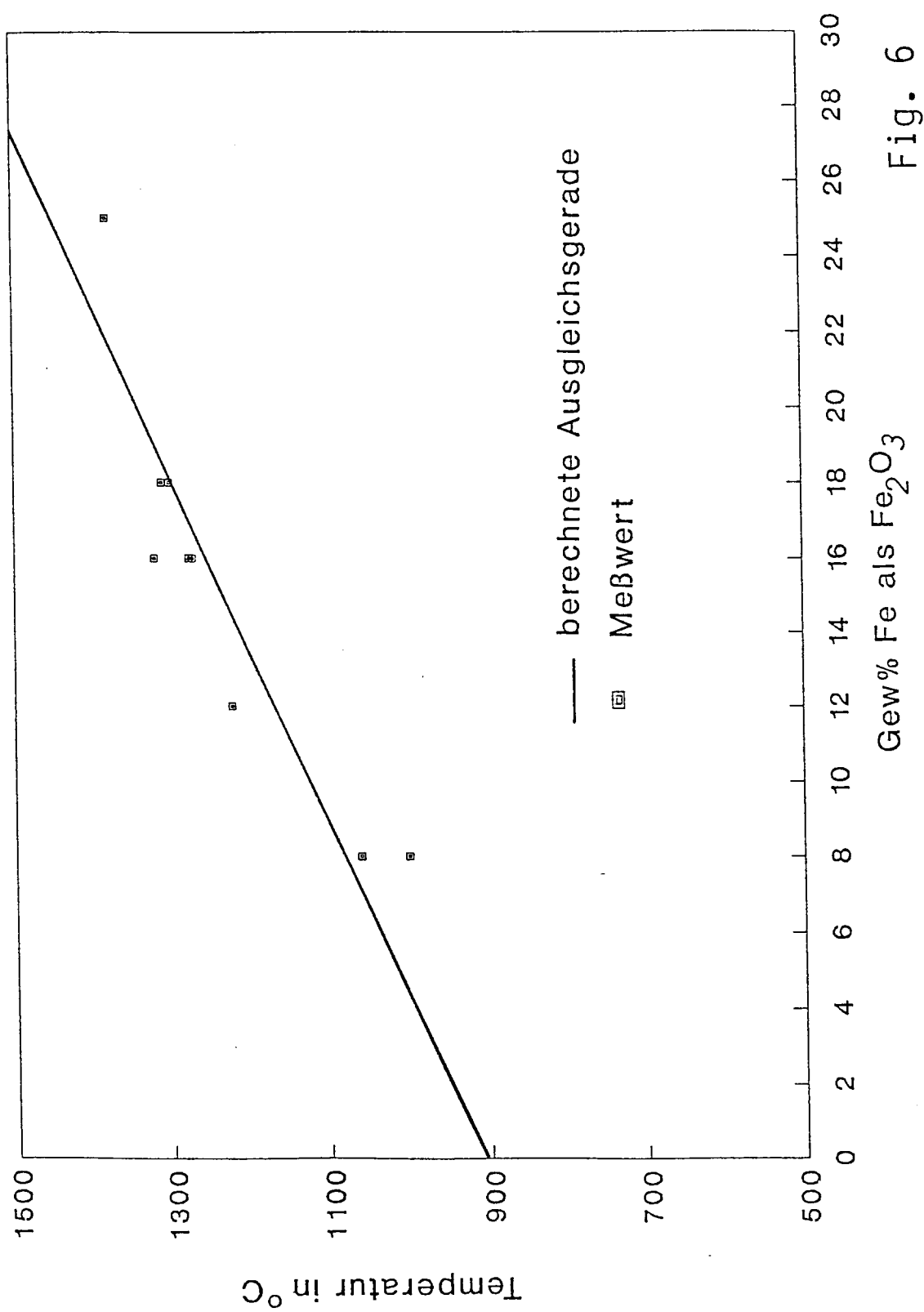


Fig. 6

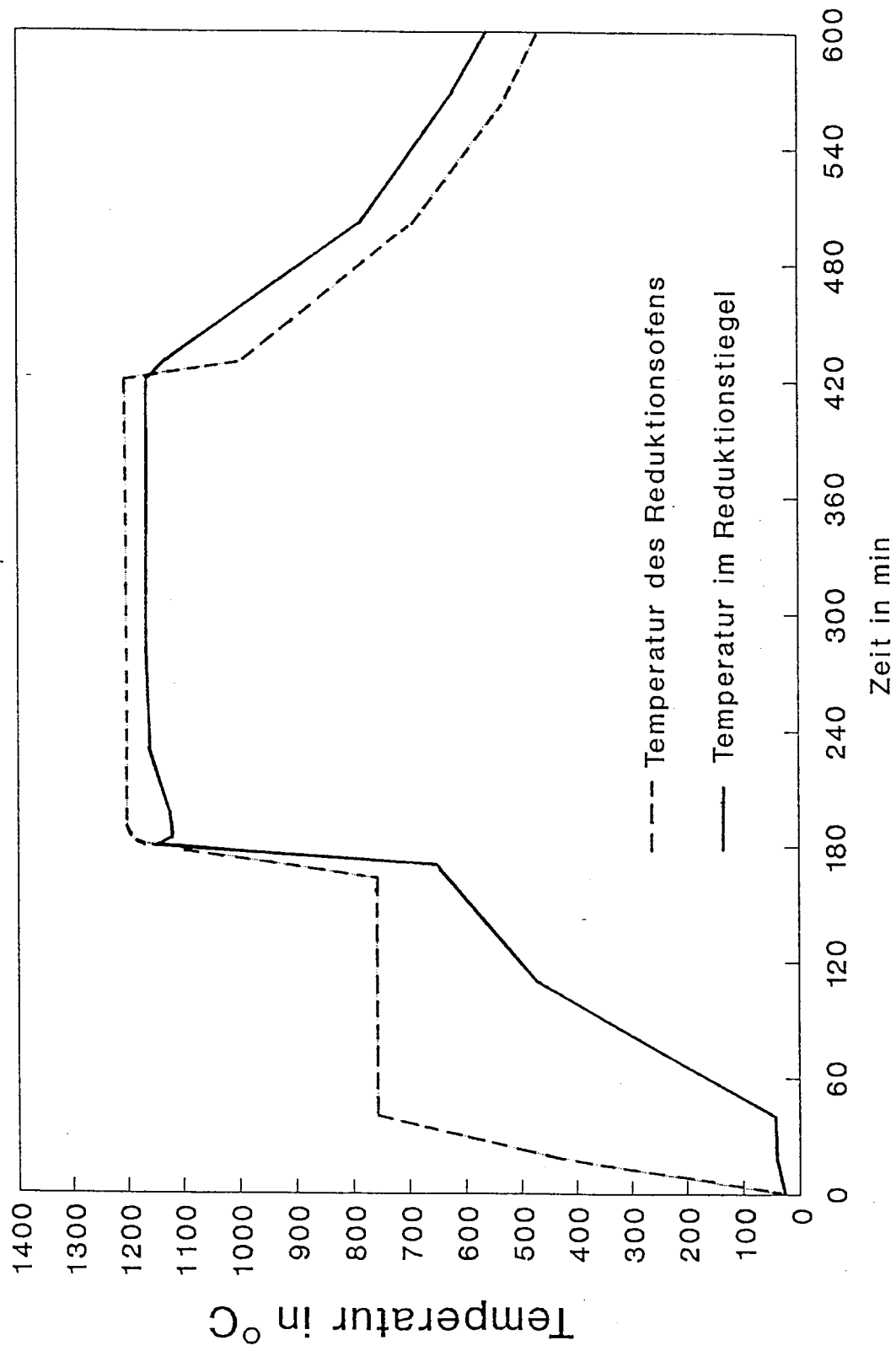


Fig. 7

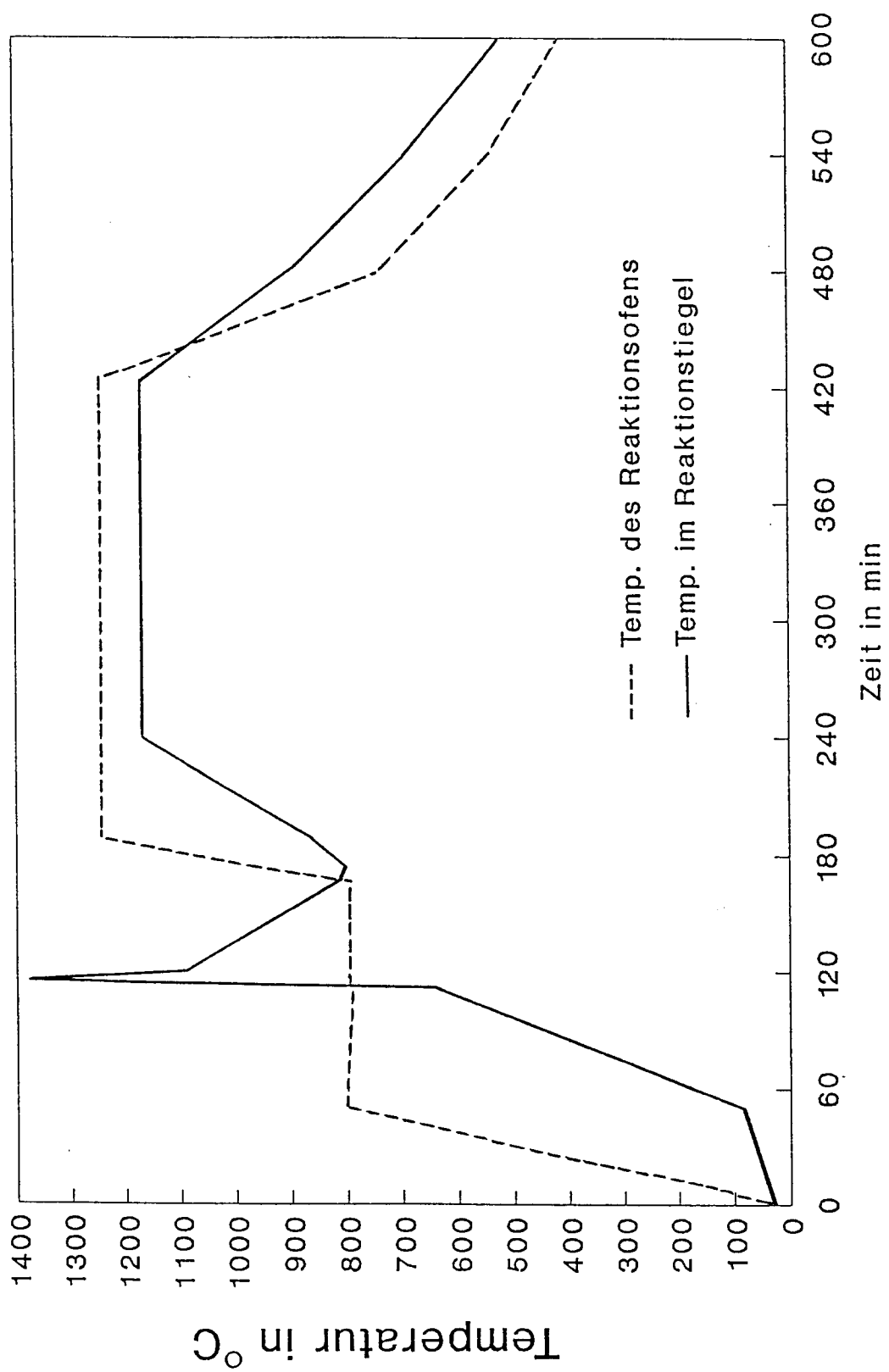


Fig. 8