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

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 596 385 A1**

(12) # EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **93117318.1**

(22) Anmeldetag: **26.10.93**

(51) Int. Cl.5: **H01F 1/053**, B22F 9/20, C22B 59/00

(30) Priorität: **05.11.92 DE 4237346**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: **11.05.94 Patentblatt 94/19**

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

(71) Anmelder: **Th. Goldschmidt AG**
Goldschmidtstrasse 100
D-45127 Essen(DE)

(72) Erfinder: **Eggert, Horst**
Schwalbenstück 39
D-46286 Dorsten(DE)
Erfinder: **Steinhorst, Michael, Dr.**
Schlossgarten 21
D-45355 Essen(DE)

(54) **Verfahren zur Herstellung von Legierungen der Seltenen Erden des Typs SE2Fe17-xTMxNy.**

(57) Verfahren zur Herstellung von Legierungen des Typs $SE_2Fe_{17-x}TM_xN_y$, (SE = Seltenerdmetall, einschließlich Y, oder ein Gemisch dieser Metalle, TM = Co, Ni, Cu, Zr, Ga, Hf, Ta, Nb, Ti, Si, Al, V, Mo, Cr, Zn oder Sn oder ein Gemisch dieser Metalle, x = 0 bis 10, y = > 0 bis 5) durch calciothermische Reduktion eines Gemisches der Legierungsbestandteile, von denen mindestens einer in Form eines Oxides vorliegt, Diffusion der Legierungsbestandteile, Nitrierung durch Einwirkung von Stickstoff oder NH_3, und Abtrennung des gebildeten Calciumoxids, gekennzeichnet durch die Kombination folgender Verfahrensschritte und Merkmale:

a) Herstellung einer Legierung des Typs $SE_2Fe_{17-x}TM_x$ durch

a1) Einstellung der Exothermie der calciothermischen Reduktion, daß die Temperaturbedingung $T_M > T_R \geqq 0{,}9\ T_M$ (T_M = Schmelztemperatur der intermetallischen Phase, T_R = Reaktionstemperatur) erfüllt ist,

a2) Verwendung eines Reaktionsgemisches, dessen Bestandteile (ausgenommen Calcium) eine mittlere Teilchengröße von ≦ 75 µm aufweisen,

a3) Tempern des Reaktionsgutes bei einer Temperatur, die mindestens das 0,7fache der Schmelztemperatur T_M der gewünschten Legierung beträgt, jedoch kleiner als die Schmelztemperatur T_M ist,

a4) gegebenenfalls Beaufschlagung des getemperten Reaktionsgutes mit Wasserstoff bis maximal zur Sättigung der Legierung mit Wasserstoff in einem Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und der Zersetzungstemperatur des Hydrids der in den Verfahrensstufen a1) bis a3) gebildeten Legierung, und

b) anschließende Nitrierung der erhaltenen Legierung mit Stickstoff oder einem Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff oder NH_3 in einem Temperaturbereich zwischen 473 K und < Zersetzungstemperatur des Nitrids der Formel $SE_2Fe_{17-x}TM_xN_y$.

EP 0 596 385 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Legierungen des Typs $SE_2Fe_{17-x}TM_xN_y$, (SE = Seltenerdmetall, einschließlich Y, oder ein Gemisch dieser Metalle, TM = Co, Ni, Cu, Zr, Ga, Hf, Ta, Nb, Ti, Si, Al, V, Mo, Cr, Zn oder Sn oder ein Gemisch dieser Metalle, x = 0 bis 10, y = > 0 bis 5), wobei die Legierungen vorzugsweise eine magnetische Anisotropie in Richtung der c-Achse aufweisen, durch calciothermische Reduktion eines feinteiligen, homogenen Gemisches der Legierungsbestandteile, von denen mindestens einer in Form eines Oxides vorliegt, anschließende Diffusion der Legierungsbestandteile, nachfolgende Nitrierung durch Einwirkung von Stickstoff oder NH_3 und Abtrennung des gebildeten Calciumoxids und gegebenenfalls überschüssigen Calciums.

Die vorliegende Erfindung geht von einem Verfahren zur Herstellung einphasiger, inkongruent innerhalb eines Temperaturbereiches von 900 bis 2000 K schmelzender intermetallischer Phasen aus, welche einen Homogenitätsbereich $\leq$ 10 Atom-% bei Raumtemperatur aufweisen. Diese werden 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 hergestellt. Dieses Verfahren ist Gegenstand der DE-OS . ... (noch nicht veröffentlichte deutsche Patentanmeldung P 42 04 173.2 vom 13.02.1992) und weist die Kombination folgender Merkmale auf:

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 $\leqq$ 75 µm 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.

Dieses Verfahren ist Ausgangspunkt der vorliegenden Erfindung. Diese befaßt sich mit dem technischen Problem, aus Legierungen des Typs SE_2Fe_{17} (SE = Seltenerdmetall, einschließlich Y, oder ein Gemisch dieser Metalle, TM = Co, Ni, Cu, Zr, Ga, Hf, Ta, Nb, Ti, Si, Al, V, Mo, Cr, Zn oder Sn oder ein Gemisch dieser Metalle), basierend im wesentlichen auf der aus dem vorgenannten Verfahren erhältlichen einphasigen, inkongruent schmelzenden intermetallischen Phase SE_2Fe_{17}, Legierungen des Typs $SE_2Fe_{17-x}TM_xN_y$ (x = 0 bis 10, y = > 0 bis 5) herzustellen, welche vorzugsweise eine magnetische Anisotropie in Richtung der c-Achse aufweisen.

Legierungen des Typs $SE_2Fe_{17-x}TM_xN_y$ sind aus dem Stand der Technik bekannt. Sie haben den Vorteil einer gegenüber der Basis-Legierung erhöhten Curie-Temperatur. So beträgt z.B. die Curie-Temperatur der Legierung Sm_2Fe_{17} 130 °C, während die Curie-Temperatur der Legierung $Sm_2Fe_{17}N_y$ mit y = 3 bei 470 °C liegt.

Nitride der Zusammensetzung $RE_\alpha Fe_{(100-\alpha-\beta-\gamma)}N_\beta H_\gamma$ sind in der EP-OS 0 369 097 beschrieben, wobei die Indices die folgenden Werte in Atom-% haben: α = 5 bis 20, β = 5 bis 30 und γ = 0,01 bis 10.

Mit den hartmagnetischen Eigenschaften von Nitriden der genannten Zusammensetzung befaßt sich auch die EP-OS 0 453 270.

Für die Darstellung von beispielsweise $Sm_2Fe_{17}N_y$ wird ein möglichst einphasiges Sm_2Fe_{17} als Vorprodukt benötigt, um es anschließend durch Nitrierung in das gewünschte Nitrid zu überführen. Häufig wird das Sm_2Fe_{17} durch verschiedene Elemente legiert, um das Nitrierverhalten oder beispielsweise die magnetischen Eigenschaften des nachfolgend erzeugten Nitrids zu verbessern. Zum Beispiel durch den Zusatz von Nb zu schmelzmetallurgisch hergestelltem Sm_2Fe_{17} kann das unvermeidlich auftretende weichmagnetische α-Fe in Form einer intermetallischen Laves-Phase der Zusammensetzung $NbFe_2$ abgebunden werden (A.E. Platts, I.R. Harris, J.R.D. Coye, Journal of Alloys and Compounds, 185, 251 (1992)). In diesem Fall entsteht nach der Nitrierung ein $Sm_2Fe_{17-x}TM_xN_y$, das aus einer mehrphasigen Vorlegierung entsteht, die aber im wesentlichen auf der intermetallischen Phase Sm_2Fe_{17} basiert.

Sm_2Fe_{17} ist eine inkongruent schmelzende intermetallische Phase mit einem Schmelzpunkt von 1280 °C. Am Schmelzpunkt des Sm_2Fe_{17} gilt das thermodynamische Gleichgewicht:
Sm_2Fe_{17} = α-Fe + Sm-reiche Schmelze, wie dies in J. Less-Common Metals 25, 131 (1971) beschrieben ist.

Bei der Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von $Sm_2Fe_{17}N_y$ wurde anhand der Hysteresekurve festgestellt, daß noch Reste an α-Fe vorhanden sind, was die Koerzitivkraft des gewünschten Nitrids vermindert und daher möglichst zu verhindern ist.

Um die bei der schmelzmetallurgischen Herstellung von Sm_2Fe_{17} unvermeidliche Ausscheidung an α-Fe ausgleichen zu können, ist eine zeitaufwendige Diffusionsglühung (bis zu 2 Wochen bei 1000 °C) erforderlich.

Eine zweite Möglichkeit, Sm_2Fe_{17} 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 Sm_2Fe_{17} durch mechanisches Legieren der Elementpulver her. Röntgenographische Untersuchungen des Pulvers ergaben nur eine amorphe Phase und kristallines α-Fe. Die intermetallische Phase Sm_2Fe_{17} bildet sich erst während einer nachfolgenden Wärmebehandlung, die dann durch Nitrierung zu der $Sm_2Fe_{17}N_y$-Verbindung umgesetzt wird.

Nachteilig bei diesem Herstellungsverfahren ist, daß nur isotrope $Sm_2Fe_{17}N_y$-Legierungen produziert werden können.

Die thermodynamisch bevorzugten Reaktionen bei der Nitrierung von Sm_2Fe_{17} sind:

$$Sm_2Fe_{17} + N_2 \leftrightarrow 2\ SmN + 17\ Fe$$
$$Sm_2Fe_{17} + y/2\ N_2 \leftrightarrow Sm_2Fe_{17}N_y \leftrightarrow 2\ SmN + (y-2)/2\ N_2 + 17\ Fe$$

Diese Reaktionen werden von der Nitrierungstemperatur und der Dauer der Nitrierung beeinflußt. Mit zunehmender Temperatur und/oder Dauer der Nitrierung wird eine verstärkte Bildung von SmN und α-Fe beobachtet. Die Nitrierung kann durch Verminderung der Korngröße des eingesetzten Sm_2Fe_{17} aufgrund eines kleineren Diffusionsweges beschleunigt werden.

Folglich müssen bei konstantem Druck und gleicher Nitrieratmosphäre die Einflußparameter Korngröße und Dauer und Temperatur der Nitrierung in Vorversuchen aufeinander abgestimmt werden, um das geforderte Nitrid in gewünschter Reinheit herstellen zu können.

Es wurde gefunden, daß die Herstellung der Nitride des Typs $SE_2Fe_{17-x}TM_xN_y$ durch Kombination der calciothermischen Koreduktion und der Nitrierung in einem Prozeßschritt und unter Einhaltung ausgewählter Verfahrensbedingungen verfahrenstechnisch einfach und mit verbesserter Wirtschaftlichkeit in geforderter Qualität gewährleistet werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist deshalb ein Verfahren zur Herstellung von Legierungen des Typs $SE_2Fe_{17-x}TM_xN_y$, (SE = Seltenerdmetall, einschließlich Y, oder ein Gemisch dieser Metalle, TM = Co, Ni, Cu, Zr, Ga, Hf, Ta, Nb, Ti, Si, Al, V, Mo, Cr, Zn oder Sn oder ein Gemisch dieser Metalle, x = 0 bis 10, y = > 0 bis 5), wobei die Legierungen vorzugsweise eine magnetische Anisotropie in Richtung der c-Achse aufweisen, durch calciothermische Reduktion eines feinteiligen, homogenen Gemisches der Legierungsbestandteile, von denen mindestens einer in Form eines Oxides vorliegt, anschließende Diffusion der Legierungsbestandteile, nachfolgende Nitrierung durch Einwirkung von Stickstoff oder NH_3 und Abtrennung des gebildeten Calciumoxids und gegebenenfalls überschüssigen Calciums, gekennzeichnet durch die Kombination folgender Verfahrensschritte und Merkmale, wobei die Temperaturangaben in Kelvin angegeben sind:

a) Herstellung einer Legierung des Typs $SE_2Fe_{17-x}TM_x$ durch

a1) Einstellung der Exothermie der calciothermischen Reduktion durch den Oxidgehalt des Reaktionsgemisches, welches in seiner Zusammensetzung der gewünschten Legierung entspricht, in der Weise, daß die Temperaturbedingung $T_M > T_R \geq 0{,}9\ T_M$ (T_M = Schmelztemperatur der intermetallischen Phase, T_R = Reaktionstemperatur) erfüllt ist,

a2) Verwendung eines Reaktionsgemisches, dessen Bestandteile (ausgenommen Calcium) eine mittlere Teilchengröße von $\leq 75\ \mu m$ aufweisen,

a3) Tempern des Reaktionsgutes nach Ablauf der exothermen Reaktion bei einer Temperatur, die mindestens das 0,7fache der Schmelztemperatur T_M der gewünschten Legierung beträgt, jedoch kleiner als die Schmelztemperatur T_M ist, während eines zur Diffusion der Bestandteile ausreichenden Zeitraumes,

a4) gegebenenfalls Beaufschlagung des getemperten Reaktionsgutes mit Wasserstoff bis maximal zur Sättigung der Legierung mit Wasserstoff in einem Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und der Zersetzungstemperatur des Hydrids der in den Verfahrensstufen a1) bis a3) gebildeten Legierung, und

b) anschließende Nitrierung der erhaltenen Legierung mit Stickstoff oder einem Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff oder NH_3 in einem Temperaturbereich zwischen 473 K und < Zersetzungstemperatur des Nitrids der Formel $SE_2Fe_{17-x}TM_xN_y$.

Die Merkmale a1) bis a3) befassen sich mit der Herstellung einer Vorlegierung des Typs $SE_2Fe_{17-x}TM_x$ für die nachfolgende Wasserstoffbehandlung und Nitrierung.

Das Merkmal a4) des erfindungsgemäßen Verfahrens ist fakultativ und dient der Beschleunigung der anschließenden Nitrierung. Am Beispiel des Nitrids $Sm_2Fe_{17}N_y$ erläutert, bedeutet dies, daß das Gitter der hauptsächlich vorhandenen inkongruent schmelzenden, intermetallischen Phase Sm_2Fe_{17} durch interstitiellen Einbau von H geweitet werden kann, was zudem eine Zerkleinerung der Verbindung zur Folge hat. Beide Effekte fördern die Stickstoffaufnahme während der danach folgenden Nitrierung. Bei der Hydrierung soll dabei die Zersetzungstemperatur des sich bildenden $Sm_2Fe_{17}H_z$ nicht überschritten werden. Diese Temperatur ist aus der Literatur bekannt oder kann in einer vorab durchgeführten Differential-Thermo-Analyse (DTA) gemessen werden.

Die Zersetzungstemperatur des sich in der Verfahrensstufe b) bildenden Nitrids $SE_2Fe_{17-x}TM_xN_y$ darf auch bei der Nitrierung gemäß Merkmal b) nicht überschritten werden. Um in einer angemessenen Zeit die Nitrierung durchführen zu können, ist eine Mindesttemperatur von 473 K erforderlich. Als Nitrieratmosphäre kann N_2, ein Gemisch aus N_2/H_2 oder NH_3 eingesetzt werden.

Vorzugsweise entfernt man, falls der Verfahrensschritt a4) durchgeführt wurde, vor der Nitrierung den Wasserstoff durch Anlegen von Vakuum.

Es ist ebenfalls bevorzugt, daß man für den Verfahrensschritt b) eine Legierung mit einer Korngröße von 5 bis 100 µm (gemessen nach Fisher) auswählt. Der Grund hierfür ist darin zu sehen, daß die Dauer der Nitrierung in gleicher Atmosphäre bei konstantem Druck und bei konstanter Temperatur von dem zurückzulegenden Diffusionsweg, d.h. von der Korngröße, abhängt. Je kleiner die Korngröße, desto schneller erfolgt die Nitrierung.

Das erfindungsgemäße Verfahren soll im folgenden noch näher erläutert werden:

Herstellung von $Sm_2Fe_{17}N_y$:

Zur Herstellung von $Sm_2Fe_{17}N_y$ 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 die Reaktionsmischung in einer Presse zu Grünlingen verpreßt. Diese Grünlinge werden in einen Reaktionstiegel gefüllt, der danach mit einem Deckel verschweißt und in einem Reaktionsofen eingefahren wird.

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

Fig. 1 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 Sm_2Fe_{17}-Verbindung ist eine Sm-Konzentration von 24,05 Gew.-% theoretisch erforderlich. Die durch Vorversuche ermittelte Kurve der Fig. 1 gibt an, daß zur Kompensation der Verluste 25,05 bis 25,55 Gew.-% Sm einzusetzen sind.

Einstellung der Exothermie des Verfahrens:

Die Reaktionstemperatur im Reaktionstiegel wird durch gezielte Zugabe von Fe_2O_3 zu der Reaktionsmischung an den Schmelzpunkt des Sm_2Fe_{17} von 1553 K angepaßt, ohne den Schmelzpunkt zu überschreiten. In Fig. 2 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 Auswahlregel der Verfahrensstufe a1). Unter Berücksichtigung der Ergebnisse dieser Vorversuche wird folgende Reaktionsmischung eingesetzt:

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

Die Korngröße der genannten Rohstoffe - ausgenommen Ca - liegt unterhalb 75 µm.

Das Verfahren wird entsprechend dem Temperaturprogramm in Fig. 3 durchgeführt. Fig. 3 zeigt den zugehörigen Temperaturverlauf des Ofens und in der Reaktionsmischung. Zu keiner Zeit des Reduktions- und Diffusionsprozesses wird die kritische Schmelztemperatur des Sm_2Fe_{17} von 1553 K erreicht oder überschritten. Während der Exothermie beträgt die max. gemessene Reaktionstemperatur 1493 ± 55 K. Nach der Diffusionsphase wird auf 773 K abgekühlt. Ist der isotherme Zustand erreicht, wird N_2 eingeleitet. Unter den gegebenen Bedingungen ist eine Nitrierungsdauer von ca. 19 Std. erforderlich, dann wird eine Sättigung in der N_2-Aufnahme beobachtet - Fig. 4.

Anschließend wird unter N_2 das Reaktionsprodukt auf Raumtemperatur abgekühlt und in H_2O von dem gebildeten CaO und dem überschüssigen Ca befreit.

Die folgende chemische Zusammensetzung wurde typischerweise festgestellt:

Tabelle 1:

Chemische Zusammensetzung einer Sm-Fe-N-Legierung (A) ohne Hydrierung	
Sm	24,6 ± 0,5 Gew.-%
Fe	Bal.
Ca	0,1 Gew.-%
O	0,35 Gew.-%
H	0,15 Gew.-%
N	3,15 ± 0,1 Gew.-%
SE	24,75 ± 0,5 Gew.-%

Die N_2-Aufnahme kann durch eine vorherige Hydrierung deutlich beschleunigt werden. In diesem Fall wird nach dem Tempern des Reaktionsgutes auf eine Temperatur von 523 K abgekühlt und im isothermen Zustand H_2 in den Tiegel eingeleitet und die Reaktionsmischung über 1 Std. mit H_2 beladen. Nach Röntgenbeugungsuntersuchungen entsteht während der Hydrierung eine Verbindung der allgemeinen Zusammensetzung $Sm_2Fe_{17}H_x$. Eine Zersetzung gemäß der Reaktionsgleichung:

$$Sm_2Fe_{17} + 2\ H_2 \leftrightarrow 2\ SmH_2 + 17\ \alpha\text{-}Fe$$

konnte nicht nachgewiesen werden.

Anschließend wird der Tiegel mit N_2 geflutet und auf 773 K aufgeheizt. Die Reaktionsmischung wird dann unter isothermen Bedingungen innerhalb von weniger als 10 Std. bis zur Sättigung nitriert (Fig. 5 und 6).

Tabelle 2 zeigt die nach dem Reduktions-, Diffusions-, Hydrierungs- und Nitrierungsprozeß typischerweise eingestellte chemische Zusammensetzung:

Tabelle 2:

Chemische Zusammensetzung einer Sm-Fe-N-Legierung (B) mit Hydrierung	
Sm	24,65 ± 0,5 Gew.-%
SE	24,75 ± 0,5 Gew.-%
Fe	Bal.
Ca	≦ 0,1 Gew.-%
O	≦ 0,35 Gew.-%
N	3,3 ± 0,1 Gew.-%
H	≦ 0,15 Gew.-%

Der Vergleich der H_2-Konzentration aus Tabelle 1 und 2 zeigt, daß der analysierte H_2 keinen bewußten Legierungszusatz darstellt, sondern eine beim Koreduktionsprozeß unvermeidliche Verunreinigung ist.

Die in den Tabellen 1 und 2 aufgeführten chemischen Zusammensetzungen wurden mittels Röntgenbeugung untersucht. Für beide Zusammensetzungen wurden folgende Gitteparameter festgestellt:

Zusammensetzung	Struktur	a (nm)	c (nm)
Sm_2Fe_{17}:	Th_2Zn_{17}	0,854	1,243
(A):	Th_2Zn_{17}	0,876	1,271
(B):	Th_2Zn_{17}	0,878	1,270

Demzufolge hat sich ein Nitrid der Zusammensetzung $Sm_2Fe_{17}N_{2,7}$ gebildet.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Legierungen des Typs $SE_2Fe_{17-x}TM_xN_y$, (SE = Seltenerdmetall, einschließlich Y, oder ein Gemisch dieser Metalle, TM = Co, Ni, Cu, Zr, Ga, Hf, Ta, Nb, Ti, Si, Al, V, Mo, Cr, Zn oder Sn oder ein Gemisch dieser Metalle, x = 0 bis 10, y = > 0 bis 5), wobei die Legierungen vorzugsweise eine magnetische Anisotropie in Richtung der c-Achse aufweisen, durch calciothermische Reduktion eines feinteiligen, homogenen Gemisches der Legierungsbestandteile, von denen mindestens einer in Form eines Oxides vorliegt, anschließende Diffusion der Legierungsbestandteile, nachfolgende Nitrierung durch Einwirkung von Stickstoff oder NH_3, und Abtrennung des gebildeten Calciumoxids und gegebenenfalls überschüssigen Calciums, gekennzeichnet durch die Kombination folgender Verfahrensschritte und Merkmale, wobei die Temperaturangaben in Kelvin angegeben sind:
   a) Herstellung einer Legierung des Typs $SE_2Fe_{17-x}TM_x$ durch
      a1) Einstellung der Exothermie der calciothermischen Reduktion durch den Oxidgehalt des Reaktionsgemisches, welches in seiner Zusammensetzung der gewünschten Legierung entspricht, in der Weise, daß die Temperaturbedingung $T_M > T_R \geq 0{,}9\ T_M$ (T_M = Schmelztemperatur der intermetallischen Phase, T_R = Reaktionstemperatur) erfüllt ist,
      a2) Verwendung eines Reaktionsgemisches, dessen Bestandteile (ausgenommen Calcium) eine mittlere Teilchengröße von ≦ 75 µm aufweisen,
      a3) Tempern des Reaktionsgutes nach Ablauf der exothermen Reaktion bei einer Temperatur, die mindestens das 0,7fache der Schmelztemperatur T_M der gewünschten Legierung beträgt, jedoch kleiner als die Schmelztemperatur T_M ist, während eines zur Diffusion der Bestandteile ausreichenden Zeitraumes,
      a4) gegebenenfalls Beaufschlagung des getemperten Reaktionsgutes mit Wasserstoff bis maximal zur Sättigung der Legierung mit Wasserstoff in einem Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und der Zersetzungstemperatur des Hydrids der in den Verfahrensstufen a1) bis a3) gebildeten Legierung, und
   b) anschließende Nitrierung der erhaltenen Legierung mit Stickstoff oder einem Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff oder NH_3 in einem Temperaturbereich zwischen 473 K und < Zersetzungstemperatur des Nitrids der Formel $SE_2Fe_{17-x}TM_xN_y$.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man, falls der Verfahrensschritt a4) durchgeführt wurde, vor der Nitrierung den Wasserstoff durch Anlegen von Vakuum entfernt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man für den Verfahrensschritt b) eine Legierung mit einer Korngröße von 5 bis 100 µm (gemessen nach Fisher) auswählt.

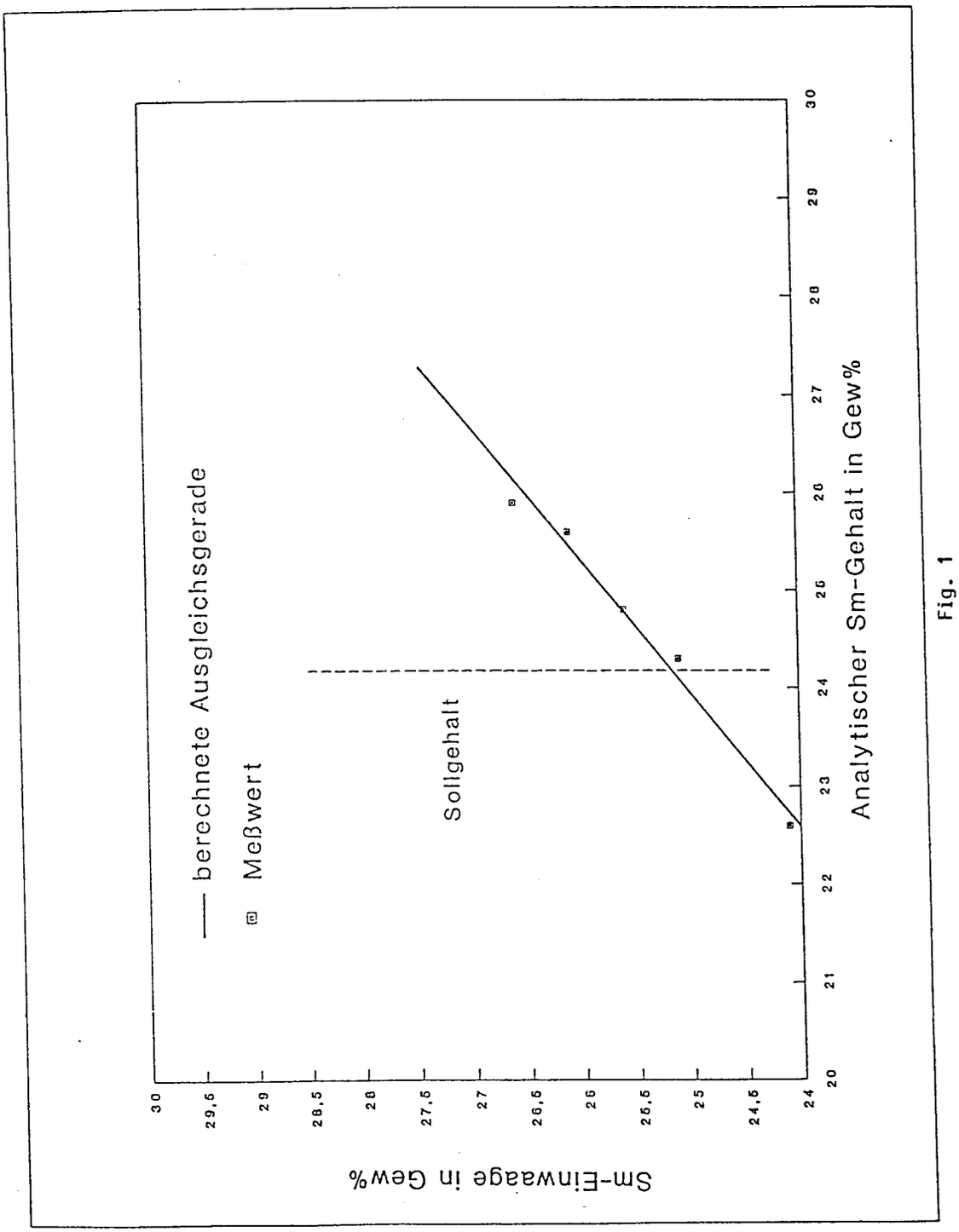

berechnete Ausgleichsgerade
Meßwert
Sollgehalt
Sm-Einwaage in Gew%
Analytischer Sm-Gehalt in Gew%
30
29,5
29
28,5
28
27,5
27
26,5
26
25,5
25
24,5
24
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30

Fig. 1

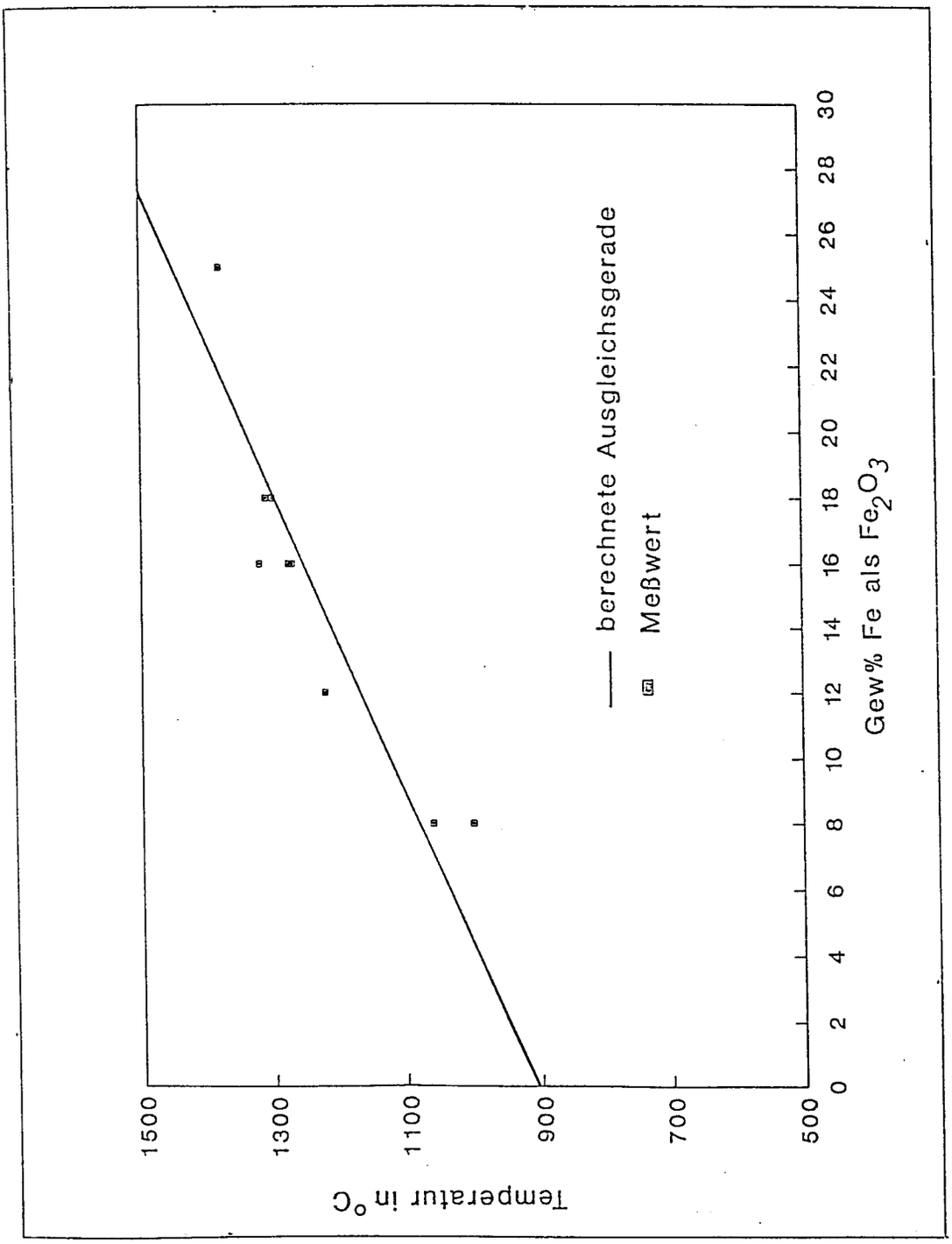

Temperatur in °C
1500
1300
1100
900
700
500
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
24
26
28
30
Gew% Fe als Fe_2O_3
berechnete Ausgleichsgerade
Meßwert

Fig. 2

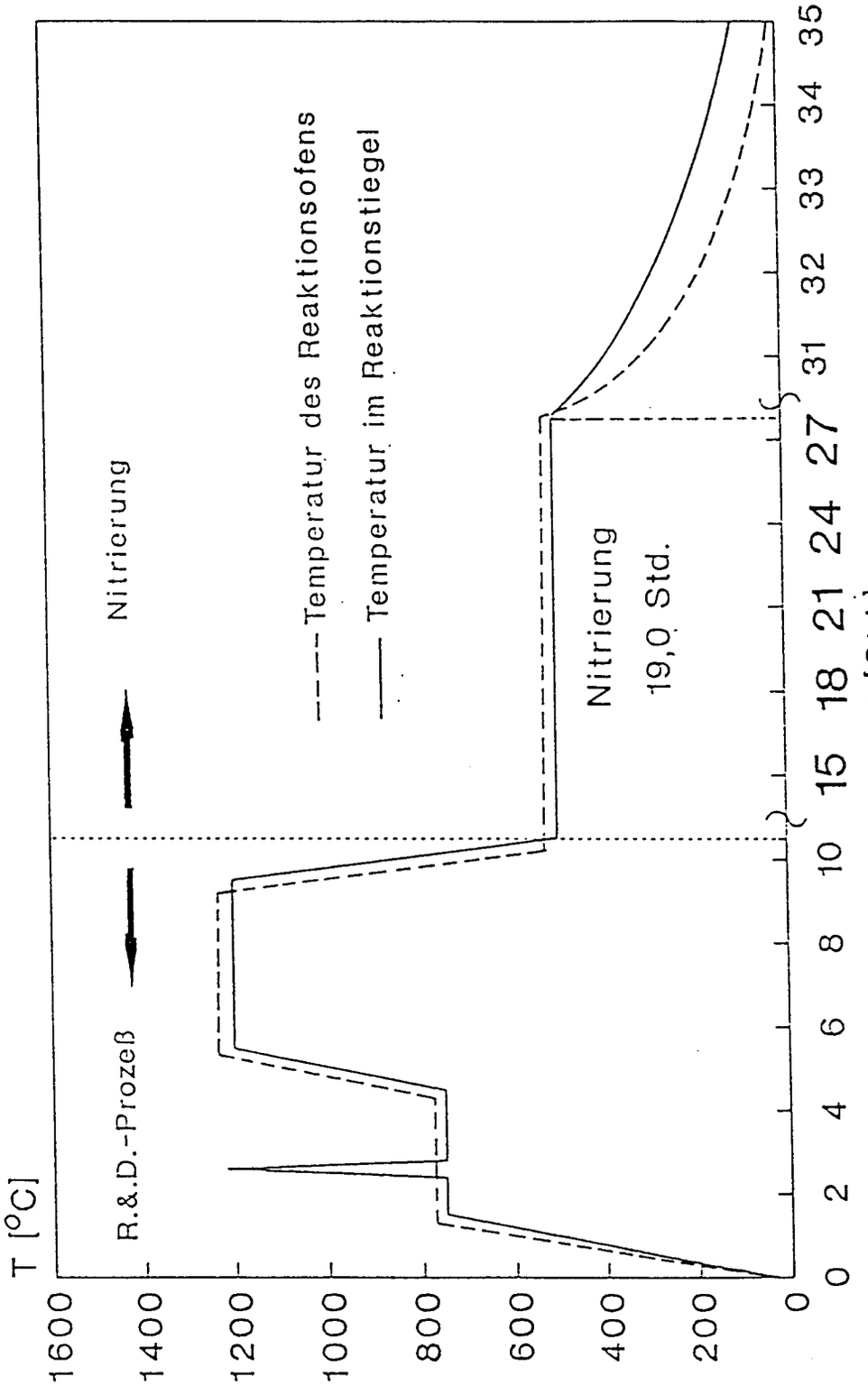

T [°C]
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
R.&D.-Prozeß
Nitrierung
Temperatur des Reaktionsofens
Temperatur im Reaktionstiegel
Nitrierung
19,0 Std.
0 2 4 6 8 10 15 18 21 24 27 31 32 33 34 35
t [Std.]

Fig. 3

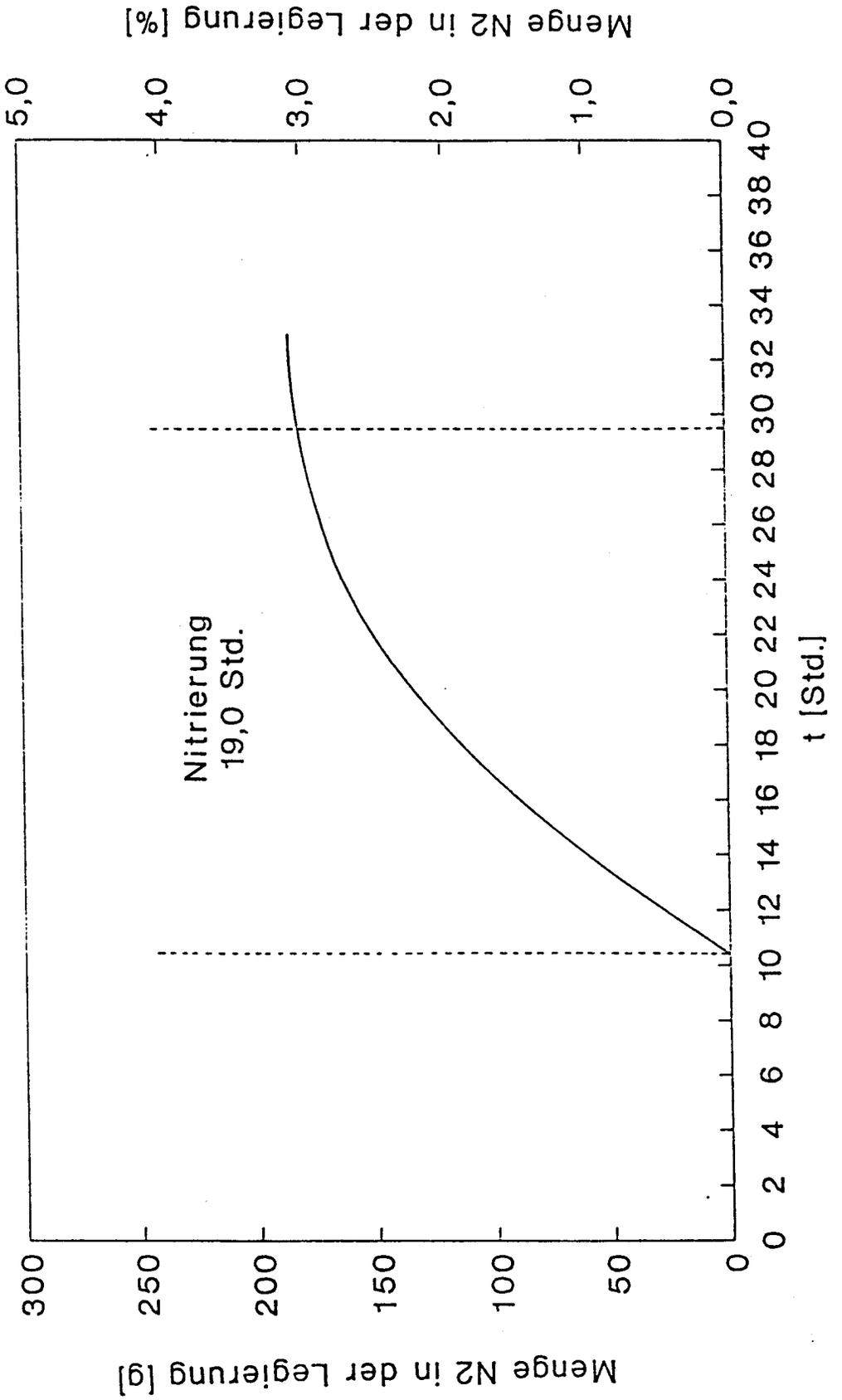

Menge N2 in der Legierung [%]
5,0
4,0
3,0
2,0
1,0
0,0
Nitrierung
19,0 Std.
0 2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 22 24 26 28 30 32 34 36 38 40
t [Std.]
Menge N2 in der Legierung [g]
300
250
200
150
100
50
0

Fig. 4

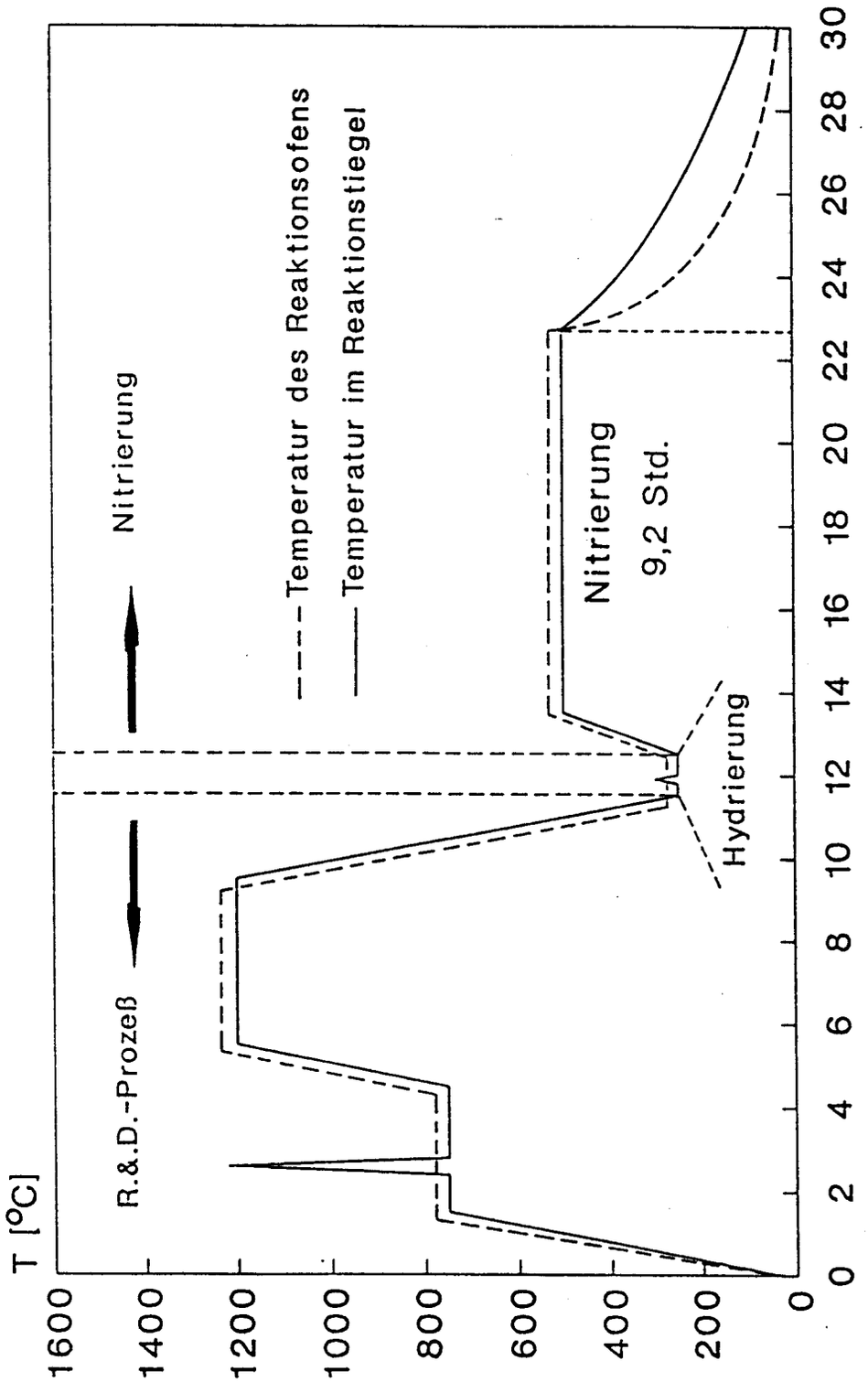

T [°C]
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
24
26
28
30
t [Std.]
R.&D.-Prozeß
Nitrierung
Temperatur des Reaktionsofens
Temperatur im Reaktionstiegel
Nitrierung
9,2 Std.
Hydrierung

Fig. 5

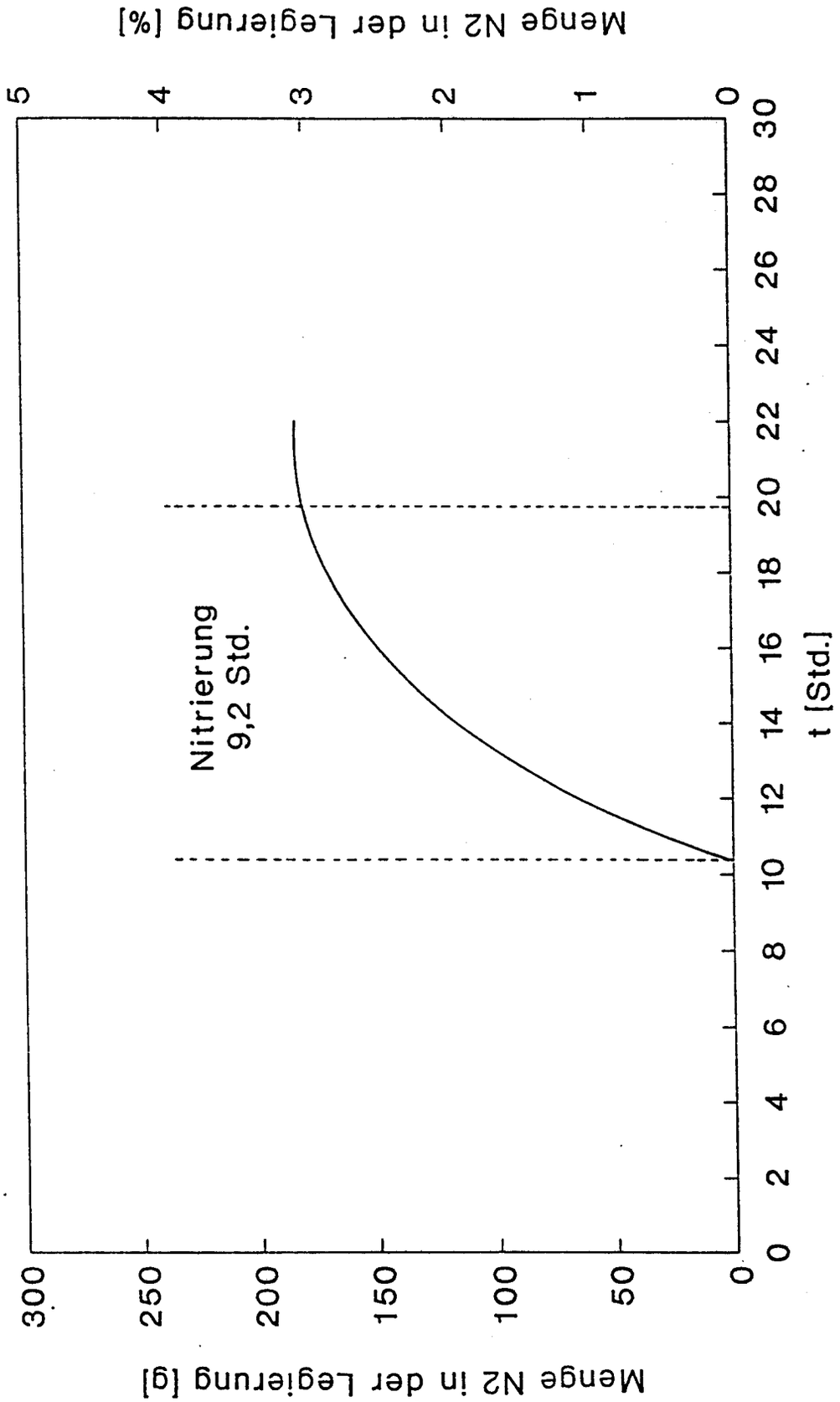

Menge N2 in der Legierung [%]
5
4
3
2
1
0
Menge N2 in der Legierung [g]
300
250
200
150
100
50
0
0 2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 22 24 26 28 30
t [Std.]
Nitrierung
9,2 Std.

Fig. 6

Europäisches Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 11 7318

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X,P	EP-A-0 540 898 (TH. GOLDSCHMIDT AG) 12. Mai 1993 *S.4, Z.43 - S.5, Z.20 und Beispiel 2*	1	H01F1/053 B22F9/20 C22B59/00
A	EP-A-0 470 476 (SIEMENS AG) 12. Februar 1992 *S.2, Z.20 und 54 - S.3, Z.10 und Fig.1*	1-3	
A	EP-A-0 468 317 (SIEMENS AG) 29. Januar 1992 *S.2, Z.26-31 und S.2, Z.55 - S.3, Z.25 und S.5, Z.1-28*	1-3	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 9, no. 287 (C-314)14. November 1985 & JP-A-60 131 949 (HITACHI KINZOKU KK) 13. Juli 1985 * Zusammenfassung *	1-3	
A,D	EP-A-0 369 097 (ASAHI KASEI KOGYO KK) 23. Mai 1990	1-3	
A,D	EP-A-0 453 270 (THE PROVOST, FELLOWS AND SCHOLARS OF THE COLLEGE ET AL.) 23. Oktober 1991	1-3	
A	IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS Bd. 23(5), September 1987, Seiten 3098 - 3100 HIGANO, YAMAGATA, TOKORO ET AL. 'Magnetic Properties of RE-TM-N system'	1-3	

RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)

H01F
B22F
C22B

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
MUENCHEN	01 MAERZ 1994	G. BADCOCK

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE

X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie
A : technologischer Hintergrund
O : nichtschriftliche Offenbarung
P : Zwischenliteratur

T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze
E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
D : in der Anmeldung angeführtes Dokument
L : aus andern Gründen angeführtes Dokument

& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument