

SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) CH

718 450 A2

Patentanmeldung für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(51) Int. Cl.: B22F 3/10 (2006.01)
C22C 38/00 (2006.01)
H01F 41/02 (2006.01)
H01F 1/053 (2006.01)

(12) PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 00364/22

(22) Anmeldedatum: 30.03.2022

(43) Anmeldung veröffentlicht: 30.09.2022

(30) Priorität: 31.03.2021
DE 102021108239.0

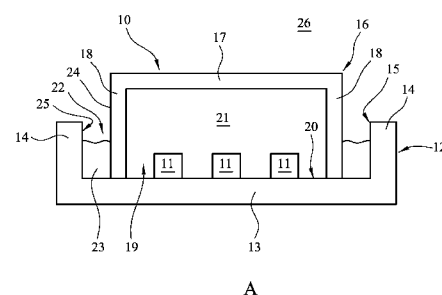
(71) Anmelder:
Vacuumschmelze GmbH & Co. KG, Grüner Weg 37
63450 Hanau (DE)

(72) Erfinder:
Daniela Benedikt, 63450 Hanau (DE)
Kaan Üstüner, 63450 Hanau (DE)
Matthias Katter, 63450 Hanau (DE)
Christoph Brombacher, 63450 Hanau (DE)

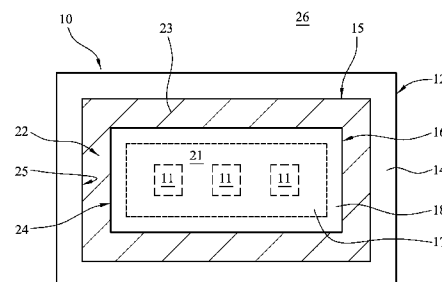
(74) Vertreter:
ANDRE ROLAND SA, Case postale 352
1000 Lausanne 22 (CH)

(54) Verfahren zur Wärmebehandlung eines Gegenstands.

(57) Ein Verfahren wird bereitgestellt, bei dem ein unterer Kasten mit einem Boden, Wänden, die den Boden umschließen, und einer offenen Seite und ein oberer Kasten mit einem Deckel, Wänden, die den Deckel umschließen, und einer offenen Seite bereitgestellt werden. Ein oder mehrere Gegenstände werden auf dem Boden des unteren Kastens angeordnet. Der einen oder der mehreren Gegenstände werden mit dem oberen Kasten abgedeckt, sodass die offene Seite des oberen Kastens zu dem Boden des unteren Kastens ausgerichtet ist, die Wände des oberen Kastens auf dem Boden des unteren Kastens angeordnet sind und ein Spalt zwischen den Wänden des oberen Kastens und den Wänden des unteren Kastens gebildet wird. Ein pulverförmiges Material wird in den Spalt eingebracht, um eine Baugruppe mit einem Innenraum zu bilden. Das pulverförmige Material stellt ein mechanisches Hindernis zum Gasaustausch zwischen dem Innenraum und der Umgebung bereit. Diese Baugruppe wird dann wärmebehandelt.



A



B

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Wärmebehandlung eines Gegenstands.

[0002] Bei der Wärmebehandlung von Gegenständen kann sich die Zusammensetzung des Gegenstands beispielsweise auf Grund von unerwünschten Reaktionen mit Verbindungen aus der Umgebung wie Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit unerwünscht ändern. Diese Reaktionen können die Eigenschaften des Gegenstands beeinträchtigen.

[0003] Dauermagnete auf Basis von NdFeB und SmCo sowie magnetokalorische Formteile auf Basis von LaFeSi können mit einem pulvermetallurgischen Verfahren hergestellt werden, bei dem ein Grünling aus gepresstem Pulver bei höheren Temperaturen wärmebehandelt bzw. gesintert wird. Die seltenen Erden dieser Legierungen weisen jedoch eine hohe Reaktivität auf, die bei dem Handling und dem Sintern von Grünlingen aus diesen Seltenerd-haltigen Legierungspulvern berücksichtigt werden soll, um unerwünschte Reaktionen zu vermeiden. Beispielsweise besteht die Gefahr, dass die Grünlinge beim Transport von der Formgebung zum Sinterofen, bzw. auch bei der Lagerung zwischen diesen beiden Prozessschritten, mit der Luft reagieren und Verunreinigungen wie Sauerstoff, Stickstoff und Wasserdampf aufnehmen. Im Sinterofen besteht die Gefahr, dass organische Bestandteile, die auf Grund des pulvermetallurgischen Herstellungsverfahrens in den Gegenständen vorhanden sein können und die zunächst bei niedrigen Temperaturen ausgetrieben worden sind und sich an kalten Stellen des Sinterofens abgesetzt hatten, bei höheren Temperaturen wieder auf die Teile zurückdiffundieren und zu einer unerwünschten Verunreinigung der gesinterten Gegenstände mit Kohlenstoff führen.

[0004] Die Offenlegungsschrift JP 2008 251761 A1 offenbart ein Verfahren zum Herstellen eines NdFeB-Magnets, um eine Deformation der Magnete bei der Wärmebehandlung zu verhindern. Die zu wärmebehandelnden Gegenstände werden in einem Behälter angeordnet, der aus einem oberen Teil und einem unteren Teil aufgebaut wird, wobei der obere Teil den Deckel des unteren Teils formt und die Wände des unteren Teils umgibt. Im Inneren dieses Behälters werden um die zu sinternden Teile Schilde aus Edelstahl bzw. NdFeB-Teilen gestellt. Diese Schilde wirken zum einen als Strahlenschilder um eine ungleichförmige Erwärmung der zu sinternden Teile, und damit eine damit einhergehende Deformation der Teile, zu verhindern. Im Fall der NdFeB-Teile wirken diese Schilde aber zusätzlich als Getter für C, O und N. Durch die Reduktion der C, O und N-Aufnahme wird ebenfalls eine Deformation der sich am Rand des Chargenaufbaus befindlichen Teile verhindert.

[0005] In der Praxis zeigt sich aber, dass die Reduktion der C, O und N-Aufnahme durch das Stellen von Getterteilen gemäß der Offenlegungsschrift JP 2008 251761 A1 nicht ausreicht um besonders hochwertige Seltenerd-haltige Formteile zu sintern.

[0006] Aufgabe besteht somit darin, die Aufnahme von Verunreinigungen beim Handling und der Sinterung von Seltenerd-haltigen Legierungen weiter zu reduzieren.

[0007] Erfindungsgemäß wird ein Verfahren bereitgestellt, bei dem ein unterer Kasten mit einem Boden, Wänden, die den Boden umschließen, und einer offenen Seite und ein oberer Kasten mit einem Deckel, Wänden, die den Deckel umschließen, und einer offenen Seite bereitgestellt werden. Ein oder mehrere Gegenstände beispielsweise mit zumindest einer seltenen Erde werden auf dem Boden des unteren Kastens angeordnet. Der eine oder die mehreren Gegenstände werden mit dem oberen Kasten abgedeckt, sodass die offene Seite des oberen Kastens zu dem Boden des unteren Kastens ausgerichtet ist, die Wände des oberen Kastens auf dem Boden des unteren Kastens angeordnet sind und ein Spalt zwischen den Wänden des oberen Kastens und den Wänden des unteren Kastens gebildet wird. Ein pulverförmiges Material wird in den Spalt eingebracht, um eine Baugruppe mit einem Innenraum zu bilden. Das pulverförmige Material stellt ein mechanisches Hindernis zum Gasaustausch zwischen dem Innenraum und der Umgebung bereit. Diese Baugruppe wird dann wärmebehandelt.

[0008] Die zu wärmebehandelnden Gegenstände bzw. Teile werden zunächst mittig in eine oben offene kastenförmige untere Sinterbox gestellt, die als Wanne bezeichnet werden kann. Über die Gegenstände wird dann eine zweite, unten offene ebenfalls kastenförmige obere Sinterbox gestülpt, die als Haube bezeichnet werden kann. Die äußeren lateralen Abmessungen dieser zweiten Box sind kleiner als die inneren lateralen Abmessungen der ersten Box. Durch diese Anordnung ergibt sich ein geschlossener Innenraum, in dem die Gegenstände an sämtlichen Seiten eingeschlossen sind. Zwischen den beiden Boxen wird ein Spalt gebildet, in welchen das pulverförmige Material gefüllt wird.

[0009] Da die Wände des oberen Kastens auf dem Boden des unteren Kastens angeordnet sind, umgeben die nach oben ausgerichteten Wände dieses unteren Kastens die nach unten gerichteten Wände des oberen Kastens. Somit wird ein ringförmiger Spalt zwischen den Wänden des unteren und oberen Kastens gebildet, der als ringförmiger Behälter mit einem Boden dient, in dem das pulverförmige Material aufgenommen und gehalten werden kann. Der Luftpfad zwischen den Gegenständen bzw. dem Innenraum und der Umgebung ist somit mit dem pulverförmigen Material zumindest teilweise blockiert bzw. abgedichtet, sodass Gase oder flüchtige Verbindungen aus der Umgebung einen längeren Pfad in den Innenraum durchlaufen müssen. Somit kann das Eindringen dieser Gase und Verbindungen in den Innenraum reduziert, eine Reaktion mit den Gegenständen vermieden oder zumindest reduziert und die gewünschten Eigenschaften der Gegenstände zuverlässiger erreicht werden.

[0010] Da ein Luftpfad noch vorhanden ist und der Innenraum nicht vollständig gegenüber der Umgebung abgedichtet ist, können gleichzeitig unerwünschte flüchtige Bestandteile wie organische Reste, Feuchtigkeit, Sauerstoff oder Kohlendioxid, die in den Gegenständen bzw. auf den Oberflächen der Gegenstände vorhanden sind, durch einen Abpumpvorgang auch den Innenraum verlassen und somit die Eigenschaften der Gegenstände nicht beeinträchtigen.

[0011] In einem alternativen Verfahren zur Wärmebehandlung eines Gegenstands wird eine Platte und ein Kasten mit einem Boden, Wänden, die den Boden umschließen, und einer offenen Seite, bereitgestellt, wobei der Boden zumindest ein Loch aufweist. Ein pulverförmiges Material wird auf den Boden des unteren Kastens, die Platte auf das pulverförmige Material und ein oder mehrere Gegenstände auf die Platte angeordnet. Ein Deckel wird auf den Kasten aufgebracht, wobei der oder die mehreren Gegenstände abgedeckt werden und eine Baugruppe mit einem Innenraum gebildet wird. Das pulverförmige Material stellt ein mechanisches Hindernis zum Gasaustausch zwischen dem Innenraum und der Umgebung bereit. Die Baugruppe wird wärmebehandelt.

[0012] Diese zwei alternativen Baugruppe sind geeignet für die Wärmebehandlung, beispielsweise das Sintern von Gegenständen wie Grünlingen, die eine oder mehrere seltene Erden aufweisen. Als seltene Erde sind hierin die Elemente Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und Lu zu verstehen. Diese Baugruppe ist auch geeignet für die Wärmebehandlung wie beispielsweise das Sintern von Gegenständen wie Grünlinge, die eine oder mehreren seltenen Erden mit einer höheren Reaktivität wie Nd, Sm, Dy und La aufweisen. Dieses Verfahren kann verwendet werden, um Gegenstände wie SmCo-Magnete, NdFeB-basierte Magnete beispielsweise mit einem Anteil an Dy sowie LaSiFe-basierte magnetokalorisch aktive Formteile herzustellen.

[0013] Eine Sinterverpackung wird somit bereitgestellt, die zum ersten eine herkömmliche Beschickung des Sinterofens an Luft erlaubt, ohne dass die Grünlinge aus Seltenerd-haltigen Legierungen eine signifikante Menge an Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit aufnehmen. Zum zweiten verhindert die Sinterverpackung eine weitere Aufnahme von Verunreinigungen wie Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff aus der Umgebung während der Sinterbehandlung. In manchen Ausführungsbeispielen verhindert die Verpackung ferner die Verluste von volatilen seltenen Erden wie Sm und Dy während der Sinterbehandlung durch Abdampfung oberhalb von circa 900°C, da das pulverförmige Material auch ein mechanisches Hindernis zum Austreten von Bestandteilen der Gegenstände mit einem hohen Dampfdruck wie Sm oder Dy aus dem Innenraum in die Umgebung bereitstellt.

[0014] All diese Maßnahmen führen zu einer Verbesserung der Ausbringung der Wärmebehandlung. Außerdem kann durch die verbesserte Sinterverpackung auf die Anschaffung von kostspieligen vollständig gekapselten Transportsystemen zwischen der Formgebung und dem Sinterofen verzichtet werden. Zuletzt können gerade im Fall der SmCo-Magnete mit Hilfe der neuen Sinterverpackung auch neue Qualitäten hergestellt werden, die besonders enge Anforderungen an den Seltenerdgehalt sowie das Niveau der Verunreinigungen haben.

[0015] Die beiden Teilboxen sind vorzugsweise bis auf die fehlende Deck- bzw. Bodenfläche vollständig gasdicht. Dadurch wird gewährleistet, dass jedweder Gasaustausch zwischen dem Inneren der Sinterverpackung und der Umgebung ausschließlich durch eine Diffusion der Gase durch das pulverförmige Material stattfinden kann.

[0016] In manchen Ausführungsbeispielen besteht das pulverförmige Material aus einem inerten Material, beispielsweise eine Keramik, wie Al_2O_3 und dient ausschließlich als mechanisches Hindernis zum Gasaustausch. In manchen Ausführungsbeispielen funktioniert das pulverförmige Material nicht nur als mechanisches Hindernis zum Gasaustausch, sondern auch als aktives Material, beispielsweise als Getter. Das pulverförmige Material in dem Spalt dient somit als Getterbett.

[0017] Auf Grund der hohen Reaktivität des Getterpulvers werden Verunreinigungen durch Sauerstoff, Wasserdampf, Stickstoff und kohlenstoffhaltige Gase effektiv abgebunden. Gleichzeitig ermöglicht die lose Schüttung des Getterpulvers eine für den Austausch von Prozessgasen wie Wasserstoff und Argon notwendige Evakuierung der Box. Im Fall der Sinterung von Sm- bzw. Dy-haltigen Legierungen enthält das Getterpulver vorzugsweise Sm bzw. Dy. Neben der Getterwirkung führen diese Elemente im Getterbett zu einem erhöhten Dampfdruck, der der Abdampfung dieser Elemente von der Oberfläche der Sinterlinge effektiv entgegenwirkt.

[0018] Das pulverförmige Material kann eine mittlere Korngröße von weniger als 500 µm aufweisen. Die mittlere Korngröße kann ausgewählt werden, um den Strömungswiderstand durch die Pulverschüttung und, im Falle eines aktiven Getters, die Getterwirkung, einzustellen.

[0019] In manchen Ausführungsbeispielen wird das pulverförmige Material in den Randbereich des Bodens des unteren Kastens aufgebracht, und danach werden die Wände des oberen Kastens auf das pulverförmige Material angeordnet. Diese Durchführungsform kann verwendet werden, sodass die Wanddicke des oberen Kastens in Kontakt mit dem pulverförmigen Material steht, sodass die Grenze zwischen dem Innenraum und dem Spalt bzw. der Umgebung teilweise abgedichtet wird.

[0020] An die Passform der beiden Teilboxen werden hierbei keine großen Anforderungen gestellt, die Abdichtung geschieht hier im Wesentlichen über die Pulverschüttung. Um Hohlräume in der Pulverschüttung zu verhindern, kann das Pulver auch mit einem geeigneten Werkzeug in den Spalt gepresst werden. Auch kann das pulverförmige Material mit einem geeigneten inerten Lösemittel, das vor der Sinterung wieder abgepumpt werden kann, eingeschlëmmt werden.

[0021] In einer Ausführungsform wird das pulverförmige Material in den Spalt eingeführt. Diese Durchführungsform kann allein verwendet werden, d.h. die Wände des oberen Kastens werden auf den unteren Kasten zunächst angeordnet und danach wird das pulverförmige Material in den Spalt eingeführt. Diese Reihenfolge hat den Vorteil, dass die Anordnung des Materials getrennt von den Gegenständen einfacher ist. Diese Durchführungsform kann auch verwendet werden, nachdem das pulverförmige Material in den Randbereich des Bodens des unteren Kastens aufgebracht und die Wände

des oberen Kastens auf das pulverförmige Material angeordnet wurden. Diese Kombination hat den Vorteil, dass eine größere Länge des Luftpfads mit dem Material gefüllt wird.

[0022] Auf den Boden der unteren äußeren Box wird in manchen Ausführungsbeispielen optional ein Trennmittel gestreut, das das Ansintern der Teile während der Wärmebehandlung verhindern soll. Darauf werden dann die zu sinternden Teile gesetzt, die dann mit der zweiten, unten offenen Box abgedeckt werden. Das pulverförmige Material kann dann auf die obere innere Box geschüttet werden und von dort bequem in den Spalt verteilt werden.

[0023] Das pulverförmige Material kann ein inertes Material und/oder ein reaktives Material, beispielsweise einen Sauerstoffgetter aufweisen, sodass das pulverförmige Material aus unterschiedlichen pulverförmigen Materialien besteht.

[0024] In manchen Durchführungsformen weist das pulverförmige Material mehrere unterschiedliche Bestandteile auf. Beispielsweise kann ein erster Anteil des Pulvers ein inertes Material und ein zweiter Anteil des Pulvers ein anderes Material wie ein reaktives Material, beispielsweise einen Sauerstoffgetter, aufweisen. Diese Bestandteile können in Schichten angeordnet werden.

[0025] In einer Durchführungsform weist eine untere Schicht des pulverförmigen Materials ein inertes Material und eine obere Schicht ein reaktives Material auf. Das reaktive Material kann ein Sauerstoffgetter sein. Als Sauerstoffgetter kann Aktivkohle oder ein Metallpulver verwendet werden. Geeignete Metallpulver sind beispielsweise Al oder Mg oder Ca.

[0026] In manchen Ausführungsbeispielen weist das pulverförmige Material zumindest einen Bestandteil mit einer seltenen Erde auf. Der Gehalt an der oder den seltenen Erden, d.h. zumindest einem der Elemente aus der Gruppe bestehend aus Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und Lu, kann mindestens 15 Gew.% sein.

[0027] Beispielsweise kann eine seltene Erde mit einem hohen Dampfdruck verwendet werden. Dieses Ausführungsbeispiel kann bei Gegenständen verwendet werden, die auch eine seltene Erde mit hohem Dampfdruck aufweisen. Das pulverförmige Material kann auch die gleiche seltene Erde mit dem hohen Dampfdruck aufweisen, so dass das Abdampfen der seltenen Erde aus den Gegenständen kompensiert werden kann und/oder der Dampfdruck dieser seltenen Erde im Innenraum erhöht werden kann, was wiederum das Abdampfen der seltenen Erde aus den Gegenständen verhindern und/oder kompensieren kann.

[0028] Dieses Ausführungsbeispiel kann verwendet werden, um gleichzeitig das Eindringen von Sauerstoff von der Umgebung in den Innenraum und das Austreten von seltenen Erden aus dem Innenraum in die Umgebung zu verhindern, da der Teil des Pulvers, der den Sauerstoff entfernen sollte und das Verdampfen der seltenen Erde verhindern sollte, an der Umgebung bzw. den Innenraum angrenzt und somit räumlich in dem Luftpfad zunächst getroffen wird.

[0029] In manchen Ausführungsbeispielen weist der Gegenstand Sm oder Dy auf. Diese seltenen Erden weisen einen hohen Dampfdruck auf. Der zu wärmebehandelnde Gegenstand kann eine SmCo-Legierung oder eine NdFeB-Legierung mit Dy sein, die wärmebehandelt wird, um einen $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ -Typ-Magnet bzw. $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Typ-Magnet herzustellen. Die Elemente Sm bzw. Dy haben einen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften des Gegenstands bzw. des Magneten, sodass deren Anteil im Gegenstand kontrolliert wird, um die gewünschten Eigenschaften zu erreichen. Bei Gegenständen mit Sm oder Dy kann das pulverförmige Material Sm oder Dy in Form einer oder mehrerer Verbindungen mit Sm wie Sm-Hydrid oder Dy-Hydrid aufweisen.

[0030] In manchen Ausführungsbeispielen weist der Gegenstand eine LaSiFe-Legierung auf. Die LaSiFe-Legierung kann magnetokalorisch aktiv sein. $\text{La}_{1-a}\text{R}_a(\text{Fe}_{1-x-y}\text{T}_y\text{M}_x)_{13}\text{H}_2\text{C}_b$ ist ein Beispiel einer LaSiFe-Legierung, die eine magnetokalorisch aktive Phase mit einer Struktur vom Typ NaZn_{13} aufweist, wobei M Si und optional Al ist, T eines oder mehrere der Elemente aus der Gruppe bestehend aus Mn, Co, Ni, Ti, V und Cr ist und R eines oder mehrere der Elemente aus der Gruppe bestehend aus Ce, Nd, Y und Pr ist, wobei $0 \leq a \leq 0,5$, $0,05 \leq x \leq 0,2$, $0,003 \leq y \leq 0,2$, $0 \leq z \leq 3$ und $0 \leq b \leq 1,5$ ist.

[0031] In manchen Ausführungsbeispielen weist der Gegenstand einen Precursor, der 2R und 17M aufweist, auf, wobei R mindestens eines von der Gruppe bestehend aus Ce, La, Nd, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yt, Lu und Y ist, und M eines oder mehrere der Gruppe bestehend aus Co, Fe, Cu und Zr ist.

[0032] In einigen Ausführungsformen ist R nur Sm. In einigen Ausführungsformen weist R Sm und mindestens eines der Elemente der Gruppe, die aus Ce, La, Nd, Pr, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yt, Lu und Y besteht, auf.

[0033] In einigen Ausführungsformen weist M neben Co eines oder mehrere der Gruppe der Elemente bestehende aus Fe, Cu, Zr, Ni, Hf und Ti auf. In einigen Ausführungsformen sind $0 \text{ Gew.}\% \leq \text{Hf} \leq 3 \text{ Gew.}\%$, $0 \text{ Gew.}\% \leq \text{Ti} \leq 3 \text{ Gew.}\%$, und $0 \text{ Gew.}\% \leq \text{Ni} \leq 10 \text{ Gew.}\%$.

[0034] In manchen Ausführungsbeispielen weist der Gegenstand eine $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ -basierte Legierung auf, wobei neben Sm eines oder mehrere der Elemente der Gruppe, die aus Ce, La, Nd, Pr, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yt, Lu und Y besteht, vorhanden sein können und neben Co eines oder mehrere der Elemente der Gruppe bestehend aus Fe, Cu, Zr, Ni, Hf und Ti vorhanden sein können. In einigen Ausführungsformen sind $0 \text{ Gew.}\% \leq \text{Hf} \leq 3 \text{ Gew.}\%$, $0 \text{ Gew.}\% \leq \text{Ti} \leq 3 \text{ Gew.}\%$, und $0 \text{ Gew.}\% \leq \text{Ni} \leq 10 \text{ Gew.}\%$. In manchen Ausführungsbeispielen sind der Boden, die Wände und die Nähte zwischen dem Boden und den Wänden des unteren Kastens sowie des oberen Kastens gasdicht. Diese Ausführungsbeispiele verhindern das Austreten bzw. Eindringen von Gasen aus bzw. in den Innenraum über Pfade, die außerhalb des pulverförmigen Materials liegen. Somit ist das pulverförmige Material effektiver.

[0035] In manchen Durchführungsformen wird die Baugruppe einer Wärmebehandlung bei einer Temperatur von größer als 900°C unterzogen.

[0036] In manchen Durchführungsformen wird die Baugruppe außerhalb des Ofens aufgebaut und danach in einen Ofen transportiert. Das pulverförmige Material in dem Spalt zwischen der Innenseite der Wände des unteren Kastens und der Außenseite der Wände des oberen Kastens verhindert dabei ein Eindringen von Luft in den Innenraum während des Transports.

[0037] In manchen Ausführungsformen sind der obere und der untere Kasten aus Fe, beispielsweise Fe-Folie, oder Mo- oder legiertem Hochtemperaturstahl geformt. Diese Materialien sind hochtemperaturbeständig und lassen sich zu Kästen mit gasdichten Nähten verarbeiten.

[0038] Für die kommerzielle Produktion werden üblicherweise mehrere Gegenstände in einer Baugruppe angeordnet und gleichzeitig wärmebehandelt. In manchen Ausführungsformen weist die Baugruppe ferner eine Haltestruktur für die Gegenstände auf und die Gegenstände werden in der Haltestruktur angeordnet. Typischerweise wird die Haltestruktur auf dem Boden des unteren Kastens, die Gegenstände in die Haltestruktur und danach der obere Kasten auf den unteren Kasten angeordnet.

[0039] In einem Ausführungsbeispiel weist die Haltestruktur mehrere aufeinander gestapelte Platten auf, die mittels Stützrahmen auf Abstand gehalten sind. Zumindest eine Platte kann zumindest eine Vertiefung zum Aufnehmen eines Gegenstands aufweisen.

[0040] In einem Ausführungsbeispiel ist die Haltestruktur aus einem welligen Blech gebildet. Das Blech kann zum Beispiel aus Fe oder Mo bestehen und gebogen werden, um die wellige Form herzustellen.

[0041] In manchen Ausführungsbeispielen kann ferner der mit dem pulverförmigen Material gefüllte Spalt mit einem Rahmen und/oder einem Deckel abgedeckt werden. Der Rahmen kann im Spalt und in manchen Ausführungsbeispielen direkt auf dem pulverförmigen Material angeordnet werden. Der zusätzliche Deckel kann zum Beispiel auf der offenen Seite des unteren Kastens aufgebracht und beispielsweise mit dem unteren Kasten verbördelt werden, wobei der Spalt an seinem offenen Ende durch den zusätzlichen Deckel abgedeckt wird. Der Deckel des oberen Kastens ist auch durch diesen zusätzlichen Deckel abgedeckt. Eine Kombination aus einem Rahmen im Spalt und einem zusätzlichen Deckel auf der offenen Seite des unteren Kastens kann auch verwendet werden.

[0042] Der zusätzliche Deckel kann verwendet werden, um eine Aufwirbelung des pulverförmigen Materials im Spalt während des Transportes bzw. beim Evakuieren und Begasen zu verhindern. Der zusätzliche Deckel kann durch eine Folienhülle vorgesehen werden, um ein Verschütten des pulverförmigen Materials bzw. Getterpulvers beim weiteren Transport zu verhindern. Der Deckel kann auch dazu dienen, eine zu starke Verwirbelung der Luft an der Oberseite der Getterschüttung und damit eine beschleunigte Diffusion des Sauerstoffs zu verhindern.

[0043] In manchen Ausführungsbeispielen kann das pulverförmige Material auch in einem ebenen Spalt zwischen einer Tragplatte und einen den gesamten Aufbau umschließenden dichten Kasten angeordnet sein, wobei der äußere Kasten unter der Trageplatte ein Loch hat. Durch dieses Loch kann der Gasaustausch zwischen der Umgebung und den Gegenständen im Inneren des Kastens stattfinden, wobei dieser Gasaustausch ausschließlich durch den Luftpfad durch das im Spalt zwischen der Tragplatte und dem äußeren Kasten angeordneten pulverförmigen Material stattfindet. Bei dieser Anordnung kann der äußere Kasten erst gasdicht verschlossen werden nachdem die Gegenstände auf die Tragplatte gelegt wurden. Das Verschließen des äußeren Kastens kann dabei durch verbördeln, löten oder schweißen erfolgen.

[0044] Ausführungsbeispiele werden nun anhand der Zeichnungen näher erläutert.

Figur 1A zeigt einen Querschnitt einer Baugruppe zur Wärmebehandlung eines Gegenstands mit zumindest einer seltenen Erde mit einem hohen Dampfdruck

Figur 1B zeigt eine Draufsicht der Baugruppe der Figur 1A.

Figur 2A zeigt einen Querschnitt einer Baugruppe nach einem Ausführungsbeispiel.

Figur 2B zeigt einen Querschnitt einer Baugruppe nach einem Ausführungsbeispiel.

Figur 2C zeigt einen Querschnitt einer Baugruppe nach einem Ausführungsbeispiel.

Figur 3 zeigt zwei Querschnitte einer Baugruppe mit einer Haltestruktur nach einem Ausführungsbeispiel.

Figur 4 zeigt einen Querschnitt einer Baugruppe mit einer Haltestruktur nach einem Ausführungsbeispiel.

Figur 5A zeigt einen Querschnitt einer Baugruppe nach einem Ausführungsbeispiel, in der mehrere Platten einer LaSi-Fe-Legierung angeordnet sind.

Figur 5B zeigt einen Querschnitt einer Vergleichsbaugruppe, in der mehrere Platten einer LaSiFe-Legierung angeordnet sind.

Figur 6 zeigt einen Querschnitt einer Baugruppe mit einer Haltestruktur nach einem Ausführungsbeispiel.

[0045] Figur 1A zeigt einen Querschnitt und Figur 1B eine Draufsicht einer Baugruppe 10 zur Wärmebehandlung zumindest eines Gegenstands 11. Die Baugruppe 10 weist einen unteren Kasten 12 auf, der einen Boden 13, Wände 14, die den Boden 13 umschließen, und eine offene Seite 15 aufweist. Der untere Kasten 12 weist somit die Form einer Wanne auf, die an der Unterseite und Randseiten von dem Boden 13 und den Wänden 14 umschlossen ist. Die Baugruppe 10 weist ferner einen oberen Kasten 16 auf, der einen Deckel 17 und Wände 18 aufweist, die den Deckel 17 umschließen, wobei eine offene Seite 19 gebildet ist, die gegenüber dem Deckel 17 liegt.

[0046] Die einen oder mehreren Gegenstände 11 sind auf der Oberseite 20 des Bodens 13 des unteren Kastens 12 angeordnet. Die einen oder mehreren Gegenständen 11 sind dann mit dem oberen Kasten 16 abgedeckt, sodass die offene Seite 19 des oberen Kastens 16 dem Boden 13 des unteren Kastens 12 zugewandt ist, die Wände 18 auf der Oberseite 20 des Bodens 13 des unteren Kastens 12 angeordnet sind und der Deckel 17 des oberen Kastens oberhalb der Gegenstände 11 angeordnet ist. Der obere Kasten dient somit als Haube, um die Gegenstände 11 abzudecken. Die Wände 18 des oberen Kastens 16 sind innerhalb der Wände 14 des unteren Kastens 12 angeordnet. Die Gegenstände 11 sind somit in einem geschlossenen Innenraum 21 angeordnet, der an den Randseiten von den Wänden 18 des oberen Kastens umgeben ist und auf der Oberseite vom Deckel 17 des oberen Kastens 16 und auf der Unterseite vom Boden 13 des unteren Kastens 12 verschlossen ist.

[0047] Ein Spalt 22 ist zwischen den Wänden 18 des oberen Kastens 16 und den Wänden 14 des unteren Kastens 12 gebildet. Insbesondere ist der ringförmige Spalt 22 zwischen den Außenseiten 24 der Wände 18 des oberen Kastens 16 und der Innenseiten 25 der Wände 14 des unteren Kastens 12 gebildet.

[0048] Ein pulverförmiges Material 23 ist in dem Spalt 22 angeordnet. Das pulverförmige Material 23 stellt ein mechanisches Hindernis für den Gasaustausch zwischen dem Innenraum 21 und der Umgebung 26 außerhalb der Baugruppe 10 bereit. Das pulverförmige Material 23 wird in den Spalt 22 eingeführt. In manchen Ausführungsbeispielen wird der obere Kasten 16 zunächst auf dem Boden 13 des unteren Kastens 14 aufgebracht und danach das pulverförmige Material 23 in den Spalt 22 eingeführt. Die Wände 14 des unteren Kastens 12 dienen dazu, das pulverförmige Material 23 in der Baugruppe 10 zu halten und außerdem das pulverförmige Material 23 zwischen den Innenraum 21 und der Umgebung 26 anzuordnen. Dies hat den technischen Effekt, dass der Luftpfad zwischen dem Innenraum 21 und der Umgebung 26 zumindest teilweise durch das pulverförmige Material 23 blockiert wird. Die Baugruppe 10 wird mit diesem Aufbau wärmebehandelt.

[0049] Die mittlere Korngröße des pulverförmigen Materials kann eingestellt werden, um die Dichte des Pulvers und den belegten Anteil des Volumens des Spaltes 22 einzustellen. Beispielsweise kann die mittlere Korngröße weniger als 500 µm sein.

[0050] In manchen Ausführungsbeispielen wird die Zusammensetzung des pulverförmigen Materials 23 bzw. eines Anteils des pulverförmigen Materials 23 so ausgewählt, dass es neben dem reinen mechanischen Hindernis zum Gasaustausch auch eine aktive Funktion wie einen Getter, beispielsweise einen Sauerstoffgetter, bereitstellt.

[0051] In manchen Ausführungsbeispielen weist das pulverförmige Material 23 verschiedene Zusammensetzungen bzw. Pulver auf. Beispielsweise kann das pulverförmige Material 23 neben einem Anteil an einem inerten Material auch ein aktives Material aufweisen. Das aktive Material kann zum Beispiel ein Sauerstoffgetter wie Aktivkohle oder ein Metallpulver wie Aluminium, Magnesium oder Calcium sein. In manchen Ausführungsbeispielen sind die Körner aus dem aktiven Material und die Körner aus dem inerten Material zusammen in dem Spalt 22 gemischt. In manchen Ausführungsbeispielen sind jedoch die unterschiedlichen Materialien in Schichten in dem Spalt 22 angeordnet.

[0052] In manchen Ausführungsbeispielen weist das pulverförmige Material 23 zumindest eine seltene Erde auf, die auch im Gegenstand 11 enthalten ist, um die Abdampfung von der gleichen seltenen Erde aus dem Gegenstand 11 zu kompensieren und/oder den Dampfdruck dieser seltenen Erde im Innenraum 21 der Baugruppe 10 zu erhöhen, um wenigstens anteilig zu verhindern, dass die seltene Erde aus den Gegenständen 11 abdampft.

[0053] In manchen Ausführungsbeispielen weist der Gegenstand 11 zumindest eine seltene Erde mit einem hohen Dampfdruck wie Sm oder Dy auf. Der Gegenstand 11 kann eine SmCo-Legierung sein, die die Form entweder eines Grünlings aus gepresstem Pulver der SmCo-Legierung oder eines bereits gesinterten Gegenstands hat, der bereits eine Sm₂Co₁₇-basierte Legierung aufweist. In diesem Ausführungsbeispiel kann das pulverförmige Material 23 Sm aufweisen, das beispielsweise in Form eines Sm-Hydrids vorhanden ist. Die Zusammensetzung kann ausgewählt werden, um den gewünschten Dampfdruck mit diesem pulverförmigen Material bei den zu verwendenden Temperaturen bereitzustellen.

[0054] Der Anteil des pulverförmigen Materials 23, der eine seltene Erde aufweist, kann beispielsweise mindestens 15 Gewichtsprozent betragen, um den Dampfdruck der seltenen Erde im Innenraum 21 zu erhöhen und/oder die Abdampfung der gleichen seltenen Erden aus den Gegenständen 11 zu kompensieren.

[0055] Der untere Kasten 12 und der obere Kasten 16 können aus Blechen von Molybdän, die beispielsweise möglichst dünn, beispielsweise mit einer Wandstärke von maximal 1 mm, ausgebildet sein. Die Nähte zwischen den Wänden 14 und dem Boden 13 sowie zwischen den Wänden 14 sind vorzugsweise gasdicht und können geschweißt werden. Ebenfalls können die Nähte zwischen den Wänden 18 und zwischen den Wänden 18 und dem Deckel 17 des oberen Kastens

16 geschweißt und somit gasdicht sein, damit der Gasaustausch nur über das pulverförmige Material 23 stattfindet und die Abdampfung der seltene Erde im Gegenstand 11 sowie das Eindringen von unerwünschten Elementen aus der Umgebung 26 in den Innenraum 21 verhindert wird.

[0056] In einer einfachen Ausführungsform können der untere Kasten 12 und der obere Kasten 16 aus Eisenfolie geformt werden, wobei zwei Folien in Form einer Wanne bzw. Haube gebogen werden.

[0057] Figur 2A bis 2C offenbaren Baugruppen 10 nach weiteren Ausführungsbeispielen. In Figur 2A weisen sowohl der unteren Kasten 12 als auch der oberen Kasten 16 schräge Wände 14, 18 auf, sodass die offene Seite 15 des unteren Kastens 12 eine größere Fläche als der Boden 13 aufweist. Ähnlich weist die offene Seite 19 des oberen Kastens 16 eine größere Fläche als der Deckel 17 auf. Folglich weist der Spalt 22, der zwischen den Wänden 18 des oberen Kastens und den Wänden 14 des unteren Kastens 12 gebildet ist, eine nicht gleichmäßige Breite auf, sodass der obere offene Bereich des Spaltes 22 größer ist als der untere Bereich.

[0058] Im Ausführungsbeispiel der Figur 2B weist der untere Kasten 12 Wände 14 auf, die sich schräg nach außen erstrecken, während die Wände 18 des oberen Kastens 16 ungefähr senkrecht zum Deckel 17 des oberen Kastens 16 und somit ungefähr senkrecht zum Boden 13 des unteren Kastens 12 angeordnet sind. In dieser Baugruppe ist ein Spalt 22 gebildet, der an der offenen Oberseite ebenfalls größer als an der unteren Seite neben der Grenze zwischen dem Boden 13 des unteren Kastens 12 und der Wände 18 des oberen Kastens 16 ist.

[0059] Figur 2C zeigt ein Beispiel einer Anordnung, bei der die unterschiedlichen Materialien in Schichten 29, 27 in den Spalt 22 angeordnet sind. Die untere Schicht 29 weist eine seltene Erde und die obere Schicht 27 ein aktives Material auf. Dieses Ausführungsbeispiel kann verwendet werden, um das Eindringen von Materialien, beispielsweise Sauerstoff oder Feuchtigkeit, von der Umgebung 26 in den Innenraum 21 zu verhindern. Folglich ist es vorteilhaft, wenn dieses aktive Material gleich neben der Grenze zur Umgebung 26 und somit in der oberen Schicht 27 angeordnet ist. Gleichzeitig wird das Abdampfen der seltenen Erden aus den Gegenständen 11 verhindert, indem die untere Schicht 29 in der Spalte 22 die gleiche seltene Erde wie die Gegenstände 11 aufweist und an der Grenze zum Innenraum 21 angeordnet ist.

[0060] Die Baugruppe 10 kann verwendet werden, um einen oder mehrere Gegenstände 11 gleichzeitig zu wärmebehandeln. Um die Kosten des Herstellungsverfahrens zu reduzieren, werden normalerweise mehrere Gegenstände 11 gleichzeitig wärmebehandelt. Um diese Gegenstände 11 im Innenraum 21 der Baugruppe 10 anzuordnen, kann eine Haltestruktur in dem Innenraum 21 aufgebaut werden. Die Figuren 3 und 4 zeigen jeweils eine Anordnung mit einer Haltestruktur 30, in die oder auf die mehrere Gegenstände 11 angeordnet und danach mit dem oberen Kasten 16 abgedeckt werden. Das pulverförmige Material 23 wird in den Spalt 22 eingeführt und diese Baugruppe 10 dann wärmebehandelt.

[0061] Figur 3 zeigt zwei Querschnitte einer Baugruppe 10 mit einer Haltestruktur 30 gemäß einem Ausführungsbeispiel. Die Baugruppe 10 kann auf einer Grundplatte 31 aufgebaut sein, die wiederum auf Beine oder Ofenstützen 32 angeordnet ist. Die Haltestruktur 30 ist auf der Oberseite 20 des Bodens 13 des unteren Kastens 12 angeordnet.

[0062] Die Grundplatte 31 kann aus CFC bestehen. Der untere Kasten 12, der auch als Wanne bezeichnet werden kann, und der obere Kasten 16, der auch als Haube bezeichnet werden kann, können aus Blechen aus Molybdän oder legiertem Hochtemperaturstahl angefertigt werden. Die Breite B der Baugruppe kann kleiner als die Höhe H und Länge L der Baugruppe 10 sein. Diese Anordnung kann verwendet werden, um die Abkühlungsrate der Baugruppe 10 zu erhöhen.

[0063] In den Spalt 22, der zwischen den Außenseiten der Wände 18 des oberen Kastens 16 und die Innenseite der Wände 14 des unteren Kastens 12 geformt wird, wird das pulverförmige Material 23 eingebracht.

[0064] In diesem Ausführungsbeispiel hat die Haltestruktur 30 die Form mehrerer aufeinander gestapelter ebener Platten 35, die mit mehreren vertikalen Stützrahmen 36 auf Abstand gehalten sind. Mehrere Gegenstände 11 sind auf den Platten 35 zwischen benachbarten Stützrahmen 36 angeordnet, sodass die Gegenstände 11 innerhalb des Innenraums 21 in mehreren Lagen aufeinandergestapelt sind.

[0065] Für runde Grünlinge können Platten oder Sinterauflagen mit einem U-förmigen oder einem V-förmigen Profil verwendet werden.

[0066] Figur 4 zeigt einen Querschnitt einer Baugruppe 10 mit einer Haltestruktur 30 nach einem weiteren Ausführungsbeispiel. In diesem Ausführungsbeispiel besteht die Haltestruktur 30 aus einer Tragplatte 35, auf der ein Wellblech 37 zur Aufnahme einer ersten Lage von Gegenständen 11 angeordnet ist. Ein Gegenstand 11 ist in den jeweiligen Tiefen des Wellblechs 37 angeordnet, sodass die Spitze der Welle zwischen zwei benachbarten Gegenständen 11 der Lage angeordnet ist. Das Wellblech 37 kann durch das Biegen eines Metallblechs wie eines Mo- oder Fe-Blechs hergestellt werden. Auf dieser ersten Lage von Gegenständen 11 liegt ein zweites Wellblech 37 auf, auf dem eine zweite Lage von Gegenständen 11 liegt. Bei diesem Ausführungsbeispiel besteht die Wanne 12 aus einer oben offenen Fe-Dose.

[0067] Das pulverförmige Material 23, das in dem Spalt 22 zwischen der Wanne 12 und der Haube 16 angeordnet ist ist hier mit einem Abdeckrahmen 38 abgedeckt, der Abdeckrahmen 38 ist somit im Spalt 22 angeordnet. Ferner ist die Wanne 12 zusätzlich mit einem Deckel 39 verschlossen. Der Deckel 39 ist hier nach der Befüllung des Spaltes 22 mit dem Fe-Dosenunterteil 12 verbördelt, wodurch sich ein sehr stabiler Aufbau ergibt, der einfach transportiert werden kann. Die Haube 16 ist durch die Wanne 12 und den Deckel 39 umhüllt.

[0068] Die Baugruppe 10 und die Haltestruktur 30 nach einem der hierin beschriebenen Ausführungsbeispiele kann verwendet werden, um Dauermagnete auf Basis von NdFeB und SmCo, sowie magnetokalorische Formteile auf Basis von LaFeSi herzustellen. Diese Gegenstände werden vorteilhaft auf dem pulvermetallurgischen Weg hergestellt. Dabei werden die Ausgangslegierungen zunächst zu feinen Pulvern mit einer mittleren Teilchengröße von vorzugsweise $< 20 \mu\text{m}$ vermahlen und ggf. mehrere solcher Pulver miteinander gemischt um eine bestimmte Zusammensetzung einzustellen. Diese Pulver werden dann durch verschiedene Umformverfahren in die gewünschte Form gebracht. Das kann durch Pressen mit oder auch ohne Magnetfeld geschehen, die Pulver können aber auch mit organischen Bindern versetzt werden und diese Mischung durch Extrudieren, Foliengießen und ähnliche Verfahren in sinterfähige Grünkörper weiterverarbeitet werden. Diese Grünlinge können neben den Metallpulverpartikeln auch organische Komponenten wie Binder, Schmiermittel, Dispergiermittel etc. enthalten. Im weiteren Verlauf werden diese Grünlinge dann in mehr oder weniger geschlossenen Gebinden in Vakuumsinteröfen gesetzt, wo zunächst bei Temperaturen unterhalb von 1000°C flüchtige Komponenten wie die organischen Bestandteile, oder auch in den Ausgangspulvern enthaltener Wasserstoff, abgepumpt werden. Zuletzt werden die Teile, je nach Legierungssystem bei ca. 1000 bis 1200°C unter Vakuum, Wasserstoff oder auch in einer inerten Atmosphäre auf die gewünschte Enddichte fertig gesintert. In der Regel werden die fertig gesinterten Teile dann bei tieferen Temperaturen noch verschiedenen Anlassbehandlungen unterzogen, um besondere Materialeigenschaften einzustellen.

[0069] Durch die vorliegende Erfindung wird vermieden, dass die Grünlinge beim Transport von der Formgebung zum Sinterofen, bzw. auch bei der Lagerung zwischen diesen beiden Prozessschritten, mit der Luft reagieren und Verunreinigungen wie Sauerstoff, Stickstoff und Wasserdampf aufnehmen. Ferner kann vermieden werden, dass im Sinterofen die organischen Bestandteile, die zunächst bei niedrigen Temperaturen ausgetrieben worden sind und sich an kalten Stellen des Sinterofens abgesetzt hatten, bei höheren Temperaturen wieder auf die Teile zurückdiffundieren und zu einer unerwünschten Verunreinigung mit Kohlenstoff führen. Bei Öfen mit einer Graphitisolation, die aus Kostengründen oft bevorzugt eingesetzt werden, kann vermieden werden, dass das Methan, das sich durch eine Reaktion des in manchen Legierungen enthaltenen Wasserstoffs mit den Graphitteilen bildet, zu einer weiteren Verunreinigung der Sinterlinge durch Kohlenstoff führt.

[0070] Eine Sinterverpackung wird somit bereitgestellt, die zum ersten eine herkömmliche Beschickung des Sinterofens an Luft erlaubt ohne dass die Grünlinge aus seltenerd-haltigen Legierungen eine signifikante Menge an Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit aufnehmen. Ferner kann die Sinterverpackung eine weitere Aufnahme von Verunreinigungen wie Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff während der Sinterbehandlung selbst verhindern. Außerdem kann die Verpackung die Verluste von volatilen Seltenen Erden wie Sm und Dy während der Sinterbehandlung durch Abdampfung oberhalb von 1000°C weitestgehend verhindert werden.

[0071] All diese Maßnahmen führen zusammen zu einer Verbesserung der Ausbringung. Außerdem kann durch die verbesserte Sinterverpackung auf die Anschaffung von kostspieligen vollständig gekapselten Transportsystemen zwischen der Formgebung und dem Sinterofen verzichtet werden.

[0072] An die Passform der beiden Kästen 12, 16 werden hierbei keine großen Anforderungen gestellt, die Abdichtung geschieht hier im Wesentlichen über die Pulverschüttung 23. Um Hohlräume in der Getterschüttung 23 zu verhindern, kann das Pulver auch mit einem geeigneten Werkzeug in den Spalt 22 gepresst werden. Auch kann das Getterpulver 23 mit einem geeigneten inerten Lösemittel, das vor der Sinterung wieder abgepumpt werden kann, eingeschlemmt werden. Um eine Aufwirbelung des Getterpulvers 23 während des Transportes bzw. beim Evakuieren und Begasen zu verhindern kann der ganze Aufbau noch durch einen Deckel abgedeckt werden. Im Weiteren werden jetzt eine Reihe von bevorzugten Ausführungsformen beschrieben.

[0073] In einem einfachen Fall sind die beiden Kästen 12, 16 jeweils aus einem Stück Fe-Folie, z.B. mit einer Dicke von $0,1 \text{ mm}$ gefaltet. Diese Technik, bei der die Folie nur einmal eingesetzt wird, eignet sich zur Verpackung von großen Blöcken mit einem Gewicht von größer als 5 kg . Dazu werden zunächst zwei oben offene Folienkästen gefaltet die umlaufend größer sind als der Grünling. Der größere der beiden Kästen 12 wird dann über den in einer mit Inertgas gefüllten Handschuhbox liegenden Grünling 11 gestülpt. Der Grünling 11 wird dann mitsamt der Folienhülle 12 um 180° um die Längsachse weitergerollt, sodass er etwa mittig in der dann oben offenen Folienhülle liegt. Dann wird die kleinere Folienhülle 16 von oben über den Grünling 11 gestülpt und der Spalt 22 zwischen den beiden Hüllen 12, 16 mit dem Getterpulver 23 ausgefüllt. Im Prinzip kann der Chargenaufbau bereits so in den Sinterofen transportiert werden. Alternativ kann der Aufbau aber auch noch mit einer weiteren Folienhülle abgedeckt werden um ein Verschütten des Getterpulvers beim weiteren Transport bzw. eine zu starke Verwirbelung der Luft an der Oberseite der Getterschüttung, und damit eine beschleunigte Diffusion des Sauerstoffs, zu verhindern.

[0074] Anstelle der nicht wieder verwendbaren Fe-Folie können die Sinterboxen auch aus einem massiven Stahlblech hergestellt werden, z.B. durch Schweißen von ca. 3 mm dicken Blechen. Hier eignen sich insbesondere hochtemperaturfeste Stähle wie z.B. der austenitische Stahl 1.4841. Auch hier gilt, dass zwischen dem inneren Deckel und der äußeren Box ein umlaufender Spalt von ca. 5 mm verbleiben soll der dann mit dem Getterpulver gefüllt wird. Der Vorteil eines solchen Aufbaus ist, dass er mehrfach eingesetzt werden kann und dass der topfförmige Boden gleichzeitig als formstabile Auflage für die Grünlinge dient.

[0075] Auch hochtemperaturstabile Stähle neigen bei Temperaturen von 1000 - 1200°C dazu sich zu verziehen, womit eine Wiederverwendung der Sinterboxen nur bedingt möglich ist. Vorzugsweise können die jeweils einseitig offenen Sinterboxen daher auch aus Molybdän gefertigt werden.

[0076] Die Seitenwände der Sinterverpackungen können vorzugsweise gegeneinander geneigt sein, sodass der sich ergebende Spalt für das Getterpulver oben breiter ist als unten. Das erleichtert das Einfüllen des Getterpulvers und es wird bei gleicher Füllhöhe weniger Getterpulver benötigt. Vorzugsweise werden die Außenabmessungen des inneren Kastens am unteren Ende des Spaltes fast genauso groß gewählt wie die Innenabmessung des äußeren Kastens. Dadurch wird das Aufsetzen des inneren Kastens erleichtert, da sie sich gleichsam selbst zentriert. Ein keilförmiger Querschnitt des Spaltes hat noch einen weiteren Vorteil. Für den Fall, dass das Getterpulver während der Sinterbehandlung selbst beginnt zu schwinden, kann der sich bildende Gettermuchen anteilig nach unten rutschen und somit verhindern, dass sich während der Sinterung ein unerwünschter Spalt zwischen dem Getter und den Kasten bzw. Sinterboxen bildet.

[0077] Die Sinterboxen bzw. Kästen können bei besonders hohen Anforderungen an die Reinheit der Handlings- und Sinteratmosphäre auch mehrfach übereinander angeordnet werden. Dabei können auch verschiedene Typen kombiniert werden. So zum Beispiel können bezüglich der Sm-Abdampfung besonders empfindliche SmCo-Grünlinge zunächst in eine innere Doppelbox aus Mo verpackt werden und im Anschluss daran noch in eine zweite, kostengünstigere Verpackung. Da die zweite, äußere Verpackung nicht in direktem Kontakt mit den Sinterlingen steht, können hier auch kostengünstige, formstabile Materialien wie z.B. Graphit eingesetzt werden, die ansonsten mit den Sinterlingen reagieren würden. Hierbei muss natürlich darauf geachtet werden, dass das äußere Gettermaterial mit dem Material der äußeren Verpackung nicht reagiert.

[0078] Die inneren Sinterboxen können vorzugsweise höher sein als die zugehörigen äußeren Sinterboxen. Das erleichtert das Herausnehmen der inneren Box nach der Sinterung. Alternativ können an der inneren Sinterbox auch Ösen oder Laschen angebracht sein die zum Öffnen der Sinterbox mit einem passenden Werkzeug gegriffen werden können.

[0079] Die inneren bzw. unteren Boxen mit dem pulverförmigen Material, beispielweise Getter im Spalt können durch eine weitere Haube abgedeckt werden. Diese Haube kann eine einfache dünne Fe-Folie sein (Wegwerfumverpackung), kann aber auch eine massivere, wieder verwendbare Haube sein. Diese Abdeckhaube verhindert die Aufwirbelung des Pulvers beim Transport bzw. während der Wärmebehandlung und trägt somit bei, die Aktivität des Materials zu erhalten. Diese Abdeckung muss keine komplett geschlossene Haube sein, sondern kann auch nur ein ringförmiger Rahmen sein der den Spalt mit dem Pulver abdeckt.

[0080] Die Höhe des in den Spalt gefüllten Pulvers soll vorzugsweise mindestens 1 cm betragen. Bei einer geringeren Höhe der Pulverschüttung besteht die Gefahr das der Getter nicht effektiv genug wirkt. Die Breite des mit Pulver gefüllten Spaltes soll vorzugsweise an der Oberseite 2 bis 10 mm und an der Unterseite 0 bis 10 mm betragen. Besonders vorteilhaft ist ein keilförmiger Spalt mit einer Breite von oben 5 mm und unten von 0 mm.

[0081] Vor dem Transport der gefüllten Sinterbehälter kann das beim Handling von Grünlingen üblicherweise verwendete Inertgas Stickstoff vorzugsweise durch Argon ersetzt werden. Z.B. kann der Behälter samt Grünling und eingefülltem Pulver in einer Schleuse evakuiert werden und dann mit Argon geflutet werden. Da Argon schwerer ist als Luft, wird die Eindiffusion von Sauerstoff in das Pulverbett weiter verlangsamt und die Aktivität des Getters bleibt für die eigentliche Sinterbehandlung besser erhalten.

[0082] Bei dem in den Spalt gefüllten Pulver kann es sich um ein inertes Material wie z.B. SiO_2 , Al_2O_3 und Seltenerd-Oxide handeln. In diesem Fall fungiert das Pulver nur als Diffusionssperre für den Gasaustausch. Das Pulver kann vorzugsweise auch aus Aktivkohle oder aus feinen Metallpulvern wie z.B. Al, Mg, Zr, Ti oder Ca bestehen wie sie in der Vakuumtechnologie und Röhrentechnik eingesetzt werden. In diesem Fall wirkt das Pulver als aktiver Getter und bindet die vorbeiströmenden Verunreinigungen. Das Getterpulver selbst hat vorzugsweise einen Seltenerd-Gehalt von mindestens 15 Gew.% und eine Korngröße von $< 500 \mu\text{m}$. Im Prinzip sind hier sämtliche Seltenen Erden La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu einschließlich Y geeignet.

[0083] Das Getterpulver kann vorzugsweise eine mittlere Teilchengröße von $> 50 \mu\text{m}$ haben. Damit wird die Sinteraktivität des Getterpulvers reduziert, womit die Gefahr sinkt, dass die beiden Sinterboxen durch das Getterpulver miteinander versintert werden und sich nach der Sinterbehandlung nicht mehr ohne weiteres trennen lassen. Das Getterpulver kann vorzugsweise einen Anteil von $> 50\%$ mit einer Teilchengröße $< 10 \mu\text{m}$ haben. Dieser Feinanteil erhöht die Reaktivität des Getters beträchtlich und verbessert somit die Getterwirkung. Das Getterpulver kann in Teilchengröße und Zusammensetzung so eingestellt sein, dass es während der Sinterbehandlung selbst bis zu einer geschlossenen Porosität dicht sintert und auf der in Fig. 2A beschriebenen schrägen Seitenwand nach unten rutscht und die beiden Sinterboxen dicht mit einander verbindet. Die Getterpulver können vorzugsweise die gleiche Zusammensetzung haben wie die zu sinternden Teile. Es können somit direkt die im Prozess verfügbaren Grobpulver bzw. Mischungen mit den gemahlten Feinpulvern verwendet werden. Auch können die bei der Mahlung der Feinpulver anfallenden Filterstäube in die jeweiligen Getterpulver eingemischt werden. Die Getterpulver können vorzugsweise auch durch Aufmahlen von gesinterten Ausfallteilen hergestellt werden. Wichtig ist dabei, dass die Ausfallteile frei von organischen Rückständen und nicht übermäßig oxidiert sind. Für die Herstellung der Getterpulver können vorzugsweise auch die bei vorangegangenen Sinterungen bereits ver-

wendeten Getterpulver aufgemahlen werden. Durch das Aufmahlen entstehen frische Oberflächen womit die Getterpulver wieder aktiviert werden.

[0084] Die Pulver werden vorzugsweise nur erneut als Getterpulver verwendet, wenn der Seltenerd-Gehalt, SE, folgender Beziehung genügt:

$$SE > 15 \text{ Gew.}\% + \text{Summe}(\text{O}+\text{C}+\text{N}) \cdot 10$$

[0085] O, C und N sind dabei die Gehalte an Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff in Gew.%.

[0086] Das Getterpulver kann vorzugsweise aus einer Mischung aus zwei Komponenten mit unterschiedlichen Gehalten an Seltenen Erden bestehen. So zum Beispiel kann die eine Komponente eine intermetallische Phase wie z.B. $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, SmCo_5 oder $(\text{La,Ce})(\text{Fe,Si})_{13}$ enthalten, während die zweite Komponente aus Seltenerd-Hydriden wie z.B. NdH_2 , DyH_2 , SmH_2 und LaH_2 besteht. Die intermetallischen Phasen bilden dabei bei der jeweiligen Sinter Temperatur noch ein stabiles Gerüst, während die Seltenerd-reicheren Komponenten auf Grund ihrer höheren Reaktivität eine bessere Getterwirkung ermöglichen.

[0087] Wiederaufbereitete Getterpulver die die Bedingung nicht mehr erfüllen, können vorzugsweise durch Zumischen einer Seltenerd-reichen Komponente wieder ausreichend aktiviert werden.

[0088] Figur 5A zeigt einen Querschnitt einer Baugruppe 10 nach einem Ausführungsbeispiel, in dem mehrere Gegenstände 11 in Form von Platten aus einer LaSiFe-Legierung wärmebehandelt werden. Die Platten aus der LaSiFe-Legierung sind aufeinander gestapelt. Dieser Stapel liegt auf einer Mo-Platten 41 und wird von dieser mittels eines Nd_2O_3 Trennmittels getrennt. Diese Anordnung wird in einem unteren Kasten 12 angeordnet und mit einem oberen Kasten 16 abgedeckt. Der Spalt 22 zwischen den Wänden 14, 18 des unteren und oberen Kastens 12, 16 ist mit Getterpulver 23 gefüllt.

[0089] Die LaSiFe-Legierung ist magnetokalorisch aktiv. $\text{La}_{1-a}\text{R}_a(\text{Fe}_{1-x-y}\text{T}_y\text{M}_x)_{13}\text{H}_2\text{C}_b$ ist ein Beispiel für eine magnetokalorisch aktive Phase mit einer Struktur vom Typ NaZn_{13} , wobei M Si und optional Al ist, T eines oder mehrere der Elemente aus der Gruppe bestehend aus Mn, Co, Ni, Ti, V und Cr ist und R eines oder mehrere der Elemente aus der Gruppe bestehend aus Ce, Nd, Y und Pr ist, wobei $0 \leq a \leq 0,5$, $0,05 \leq x \leq 0,2$, $0,003 \leq y \leq 0,2$, $0 \leq z \leq 3$ und $0 \leq b \leq 1,5$ ist. Als Getterpulver 23 wird das Ausgangspulver aus $\text{La}_{1-a}\text{R}_a(\text{Fe}_{1-x-y}\text{T}_y\text{M}_x)_{13}\text{H}_2\text{C}_b$ verwendet, aus dem die Platten geformt wurden.

[0090] Figur 5B zeigt einen Querschnitt einer Vergleichsbaugruppe 100, in der mehrere gestapelte Platten 40 der LaSiFe-Legierung auf einer Mo-Platte 41 angeordnet sind. Die Mo-Platte 41 ist von den Platten aus der LaSiFe-Legierung mittels eines CaO Trennmittels getrennt. In dieser Vergleichsbaugruppe 100 sind keine gasdichten Kästen vorhanden, sondern eine Bodenplatte 101 und eine Deckplatte 102, wobei die Deckplatte 102 mithilfe eines Rahmens 103 oberhalb der Platten 40 gehalten ist. Dieser Rahmen 103 ist von dem Getterpulver 123 umgeben. Als Getterpulver 123 wird das Ausgangspulver aus $\text{La}_{1-a}\text{R}_a(\text{Fe}_{1-x-y}\text{T}_y\text{M}_x)_{13}\text{H}_2\text{C}_b$ verwendet.

[0091] In den Figuren 5A und 5B werden auch die Stellen des Stapels dargestellt, aus denen Proben genommen worden sind, um den Gehalt an den Elementen C, O und N zu messen.

[0092] Die Ergebnisse sind für die erfindungsgemäße Baugruppe 10 der Figur 5A in Tabelle 1 zusammengefasst.

Probe #	C	O	N
1	0,014	0,35	0,014
2	0,011	0,34	0,013
3	0,010	0,33	0,012
4	0,009	0,32	0,012
5	0,014	0,30	0,013
6	0,013	0,32	0,013
7	0,010	0,32	0,013
8	0,011	0,31	0,013
9	0,010	0,33	0,014
Mittelwert	0,011	0,32	0,013

Tabelle 1 (Angaben in Gew.%)

[0093] Diese Ergebnisse zeigen, dass es keine große Unterschiede zwischen den Randteilen, d.h. den Proben 1 und 9, und den Teilen aus der Mitte, d.h. Teile 4 und 5 für die Platten, die in der erfindungsgemäßen Baugruppe wärmebehandelt werden, gibt. Diese Ergebnisse zeigen, dass dieser Aufbau verwendet werden kann, um eine gleichmäßige Zusammen-

setzung und somit gleichmäßige magnetokalorische Eigenschaften über die Fläche der wärmebehandelten Platten zu erreichen.

[0094] Im Gegensatz dazu wird bei der Vergleichsbaugruppe 100 der Figur 5b ein erhöhter Sauerstoffgehalt in der Probe aus dem Rand des Stapels gemessen als in der Mitte, siehe Tabelle 2.

Probe #	C	O	N
1	0,023	0,54	0,026
2	0,024	0,51	0,027
3	0,037	-1,1	0,018

Tabelle 2 (Angaben in Gew. %)

[0095] Dieser Vergleich zeigt, dass die gasdichten Kästen zusammen mit dem Getterpulver erfolgreich verwendet werden können, um negative Einflüsse auf die Zusammensetzung des Inhalts der Baugruppe, d.h. die Zusammensetzung der LaSiFe-Platten, zu verhindern, die durch die externe Atmosphäre im Ofen verursacht sind. Folglich kann die erfindungsgemäße Baugruppe verwendet werden, um die magnetokalorischen Eigenschaften der Platten zu verbessern.

[0096] Figur 6 zeigt einen Querschnitt einer Baugruppe 10 mit einer Haltestruktur 30 nach einem weiteren Ausführungsbeispiel. In diesem Ausführungsbeispiel besteht die Haltestruktur 30 wie in dem Ausführungsbeispiel aus Figur 3 aus Tragplatten 35 und Stützrahmen 36. Die unterste Tragplatte 35 übernimmt dabei gleichzeitig die Funktion der Wanne 12 der Baugruppe der Figur 1, indem sie gemeinsam mit dem Dosenboden 53 den Spalt 22 zur Aufnahme des Getters 23 bildet. Der Dosenboden 53 ist dabei mit der Dosenwand 51 und dem Dosendeckel 52, z.B. durch Schweißen, gasdicht verbunden. Die Dosenwand 51, der Dosendeckel 52 und der Dosenboden 53 bilden gemeinsam eine Dose 50, die der Haube 16 aus Figur 1 entspricht. Der Dosenboden 53 weist ein Loch auf, das einen Gasaustausch zwischen dem Innenraum 21 und dem Außenraum 26 ermöglicht. In dieser Ausführungsform entspricht das Loch 54 der Öffnung 15 der Wanne 15 der Figur 1.

[0097] Durch dieses Loch 54 findet nun der Gasaustausch zwischen den Sinterteilen 11 im Innenraum 21 und dem Außenraum 26 statt, wobei das Gas durch den Getter 23 strömen muss, da die äußere Dose 50 gasdicht, z.B. durch Schweißen, Verbördeln bzw. Lötten, geschlossen ist. Bei diesem Ausführungsbeispiel muss zumindest das gasdichte Verbinden des Dosendeckels 52 mit der Dosenwand 51 nach der Befüllung mit den Sinterteilen 11 durchgeführt werden.

Patentansprüche

- Verfahren zur Wärmebehandlung eines Gegenstands, das Folgendes aufweist:
Bereitstellen eines unteren Kastens mit einem Boden, Wänden, die den Boden umschließen, und einer offenen Seite,
Bereitstellen eines oberen Kastens mit einem Deckel, Wänden, die den Deckel umschließen, und einer offenen Seite,
Anordnen von einem oder mehreren Gegenständen auf dem Boden des unteren Kastens,
Abdecken des einen oder der mehreren Gegenstände mit dem oberen Kasten, sodass die offene Seite des oberen Kastens auf den Boden des unteren Kastens gerichtet ist, die Wände des oberen Kastens auf dem Boden des unteren Kastens angeordnet sind und ein Spalt zwischen den Wänden des oberen Kastens und den Wänden des unteren Kastens gebildet wird,
Einbringen eines pulverförmigen Materials in den Spalt, um eine Baugruppe mit einem Innenraum zu bilden, wobei das pulverförmige Material ein mechanisches Hindernis zum Gasaustausch zwischen dem Innenraum und der Umgebung bereitstellt,
Wärmebehandeln der Baugruppe.
- Verfahren zur Wärmebehandlung eines Gegenstands, das Folgendes aufweist:
Bereitstellen einer Platte,
Bereitstellen eines Kastens mit einem Boden, Wänden, die den Bodenumschließen, und einer offenen Seite, wobei der Boden zumindest ein Loch aufweist,
Anordnen eines pulverförmigen Materials auf dem Boden des unteren Kastens,
Anordnen der Platte auf das pulverförmige Material,
Anordnen eines oder mehreren Gegenständen auf der Platte,
Aufbringen eines Deckels auf den Kasten, wobei der oder die mehreren Gegenstände abgedeckt werden und eine Baugruppe mit einem Innenraum gebildet wird, wobei das pulverförmige Material ein mechanisches Hindernis zum Gasaustausch zwischen dem Innenraum und der Umgebung bereitstellt,
Wärmebehandeln der Baugruppe.
- Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei als pulverförmige Material ein inertes Material und/oder ein reaktives Material verwendet wird.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das pulverförmige Material Schichten aus unterschiedlichen pulverförmigen Materialien aufweist.
5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei das pulverförmige Material eine erste Schicht, die ein inertes Material aufweist, und eine zweite Schicht, die ein reaktives Material aufweist, aufweist.
6. Verfahren nach Anspruch 3 bis 5, wobei das inerte Material ein Oxid ist und/oder das reaktive Material ein Sauerstoffgetter ist.
7. Verfahren nach Anspruch 3 bis 6, wobei das reaktive Material Aktivkohle oder ein Metallpulver ist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 7, wobei das pulverförmige Material einen Gehalt an zumindest einem der Elemente aus der Gruppe bestehend aus Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und Lu von mindestens 15 Gew.% aufweist.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Boden, die Wände und die Nähte zwischen dem Boden und den Wänden des unteren Kastens gasdicht sind und der Deckel, die Wände und die Nähte zwischen dem Deckel und den Wänden des oberen Kastens gasdicht sind.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der mit dem Material gefüllte Spalt mit einem Rahmen und/oder einem Deckel abgedeckt ist.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Baugruppe einer Wärmebehandlung bei einer Temperatur von größer als 900°C unterzogen wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 3 bis 11, wobei der obere und der untere Kasten aus Mo-, einem legiertem Hochtemperaturstahl oder Fe geformt sind.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 12, wobei die Platte und der Kasten aus Mo-, einem legiertem Hochtemperaturstahl oder Fe geformt sind.
14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Baugruppe ferner eine Haltestruktur für die Gegenstände aufweist und die Gegenstände in die Haltestruktur angeordnet werden.
15. Verfahren nach Anspruch 14, wobei die Haltestruktur mehrere aufeinander gestapelte Platten aufweist, die in Abständen voneinander über Stützrahmen gehalten sind oder die Haltestruktur aus einem welligen Blech gebildet ist.
16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das pulverförmige Material zumindest ein Element aufweist, das im Gegenstand enthalten ist, um die Abdampfung des gleichen Elements aus dem Gegenstand zu kompensieren und/oder den Dampfdruck des Elements im Innenraum der Baugruppe zu erhöhen.
17. Verfahren nach Anspruch 16, wobei das Element die seltene Erde Sm oder Dy ist.
18. Verfahren nach Anspruch 17 oder Anspruch 18, wobei der Gegenstand einen Precursor aufweist, der 2R und 17M aufweist, wobei R mindestens eines der Elemente der Gruppe bestehend aus Ce, La, Nd, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yt, Lu und Y ist, und M mindestens eines der Elemente der Gruppe bestehend aus Co, Fe, Cu und Zr ist.
19. Verfahren nach Anspruch 17 oder 18, wobei der Gegenstand eine $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ -basierte Legierung aufweist, die neben Sm eines oder mehrerer der Elemente der Gruppe der Elemente bestehend aus Ce, La, Nd, Pr, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yt, Lu und Y und die neben Co eines oder mehrere der Elemente der Gruppe bestehend aus Fe, Cu, Zr, Ni, Hf und Ti aufweisen kann, wobei $0 \text{ Gew.}\% \leq \text{Hf} \leq 3 \text{ Gew.}\%$, $0 \text{ Gew.}\% \leq \text{Ti} \leq 3 \text{ Gew.}\%$, und $0 \text{ Gew.}\% \leq \text{Ni} \leq 10 \text{ Gew.}\%$ ist.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, wobei der Gegenstand $\text{La}_{1-a}\text{R}_a(\text{Fe}_{1-x-y}\text{T}_y\text{M}_x)_{13}\text{H}_2\text{C}_b$ aufweist, wobei M Si und optional Al ist, T eines oder mehrere der Elemente aus der Gruppe bestehend aus Mn, Co, Ni, Ti, V und Cr ist und R eines oder mehrere der Elemente aus der Gruppe bestehend aus Ce, Nd, Y und Pr ist, wobei $0 \leq a \leq 0,5$, $0,05 \leq x \leq 0,2$, $0,003 \leq y \leq 0,2$, $0 \leq z \leq 3$ und $0 \leq b \leq 1,5$ ist.

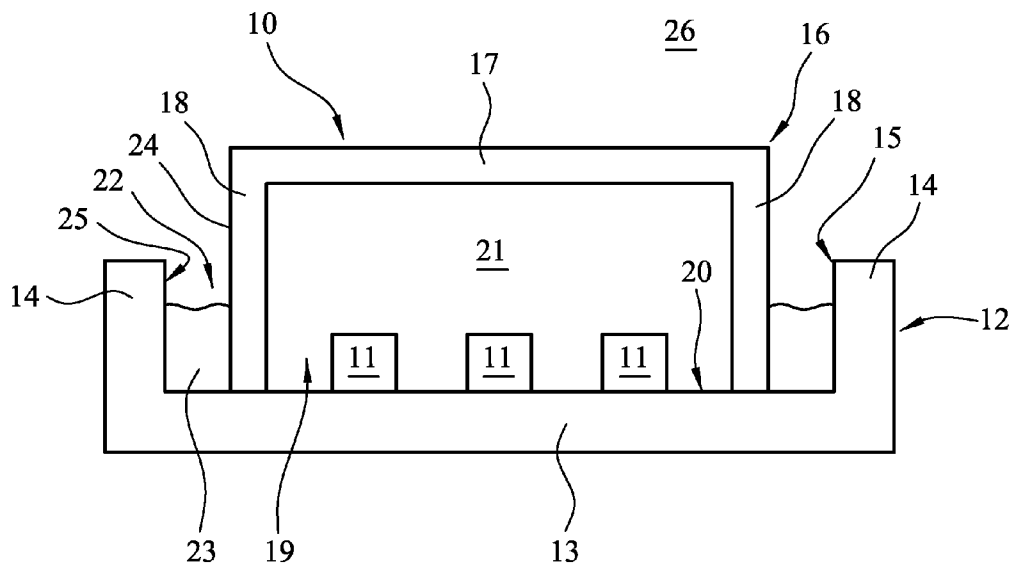


FIG. 1A

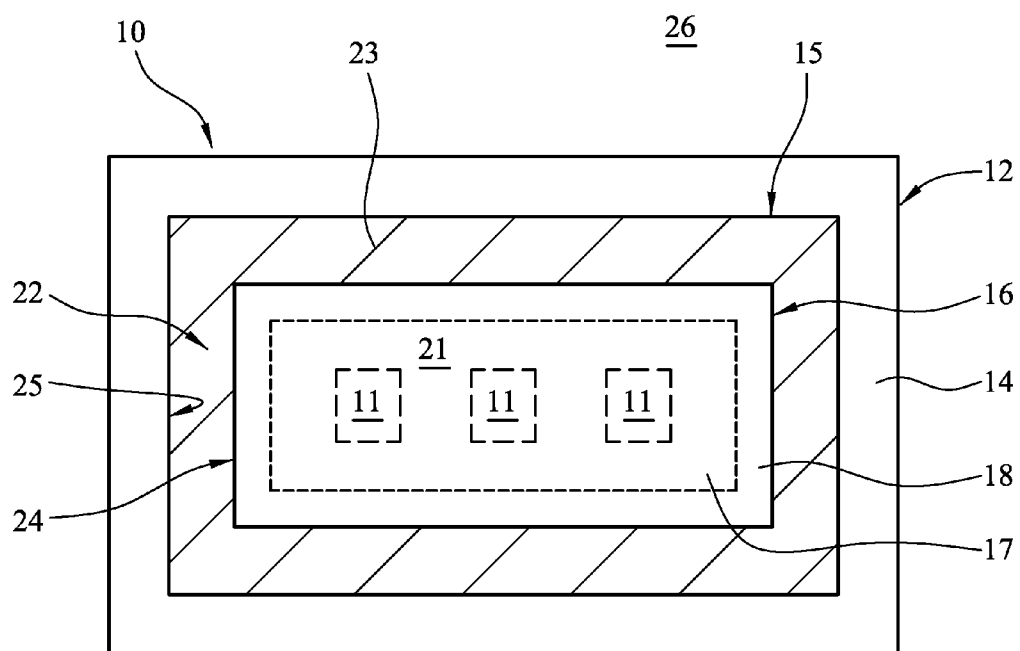


FIG. 1B

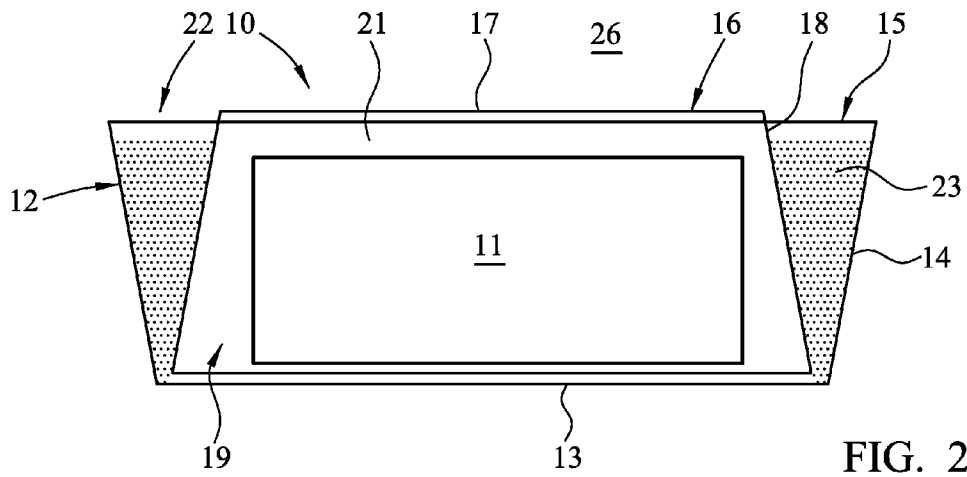


FIG. 2A

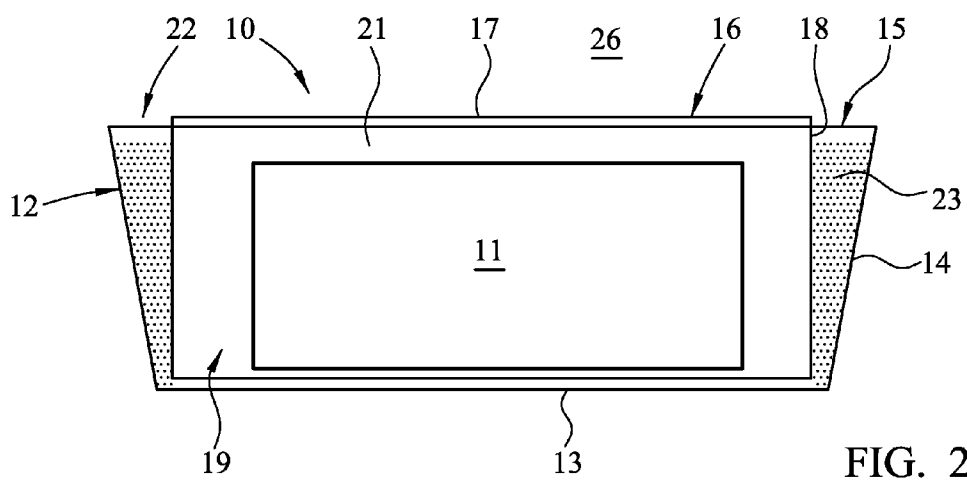


FIG. 2B

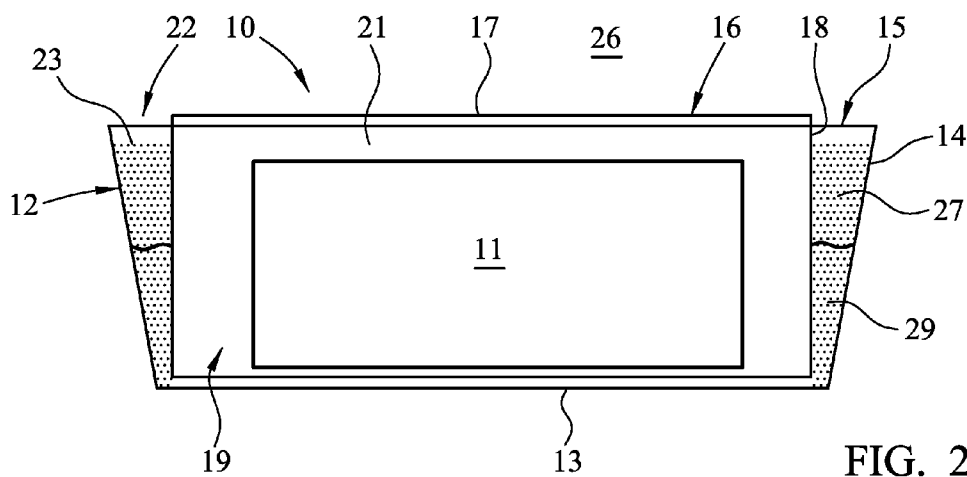


FIG. 2C

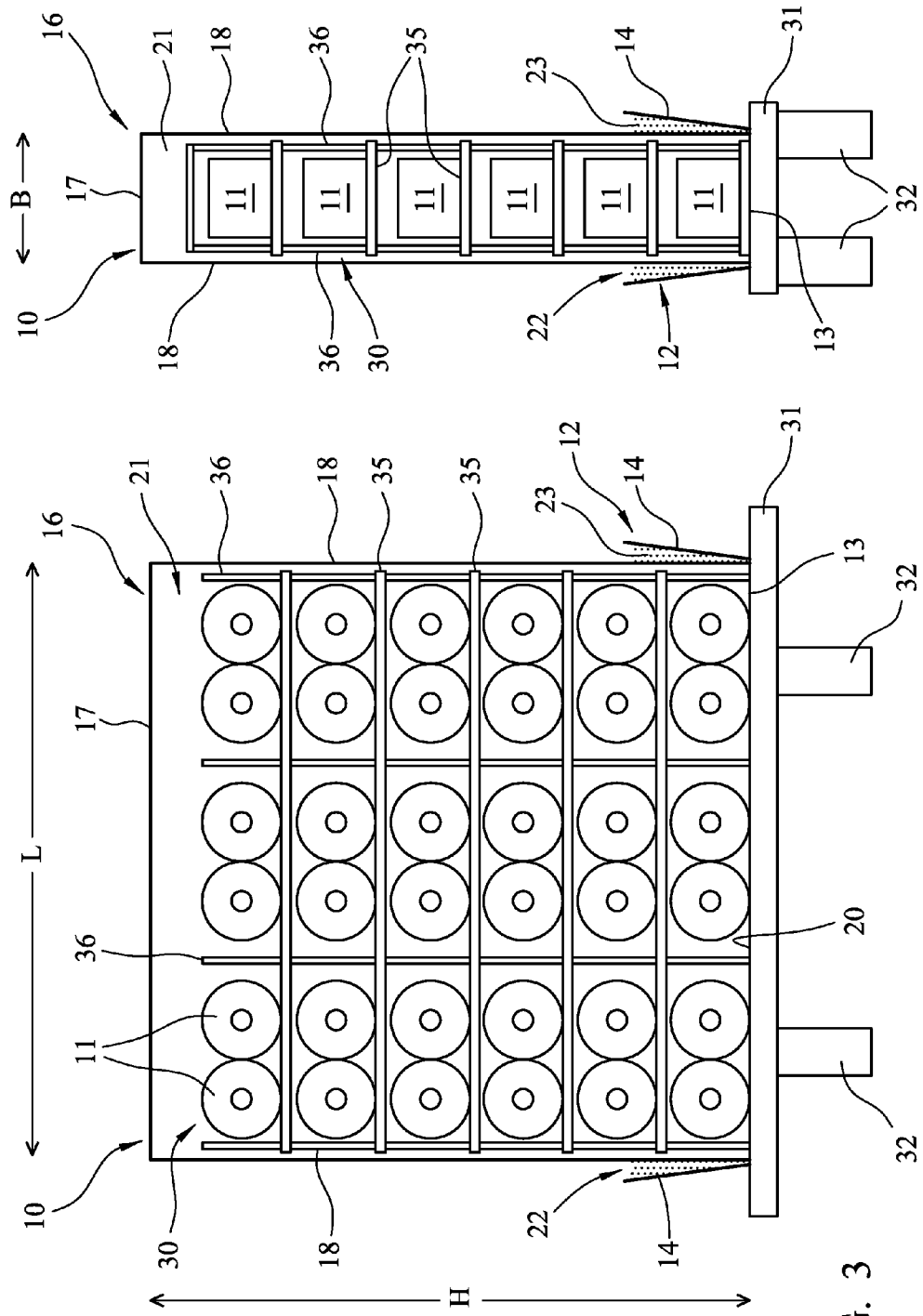


FIG. 3

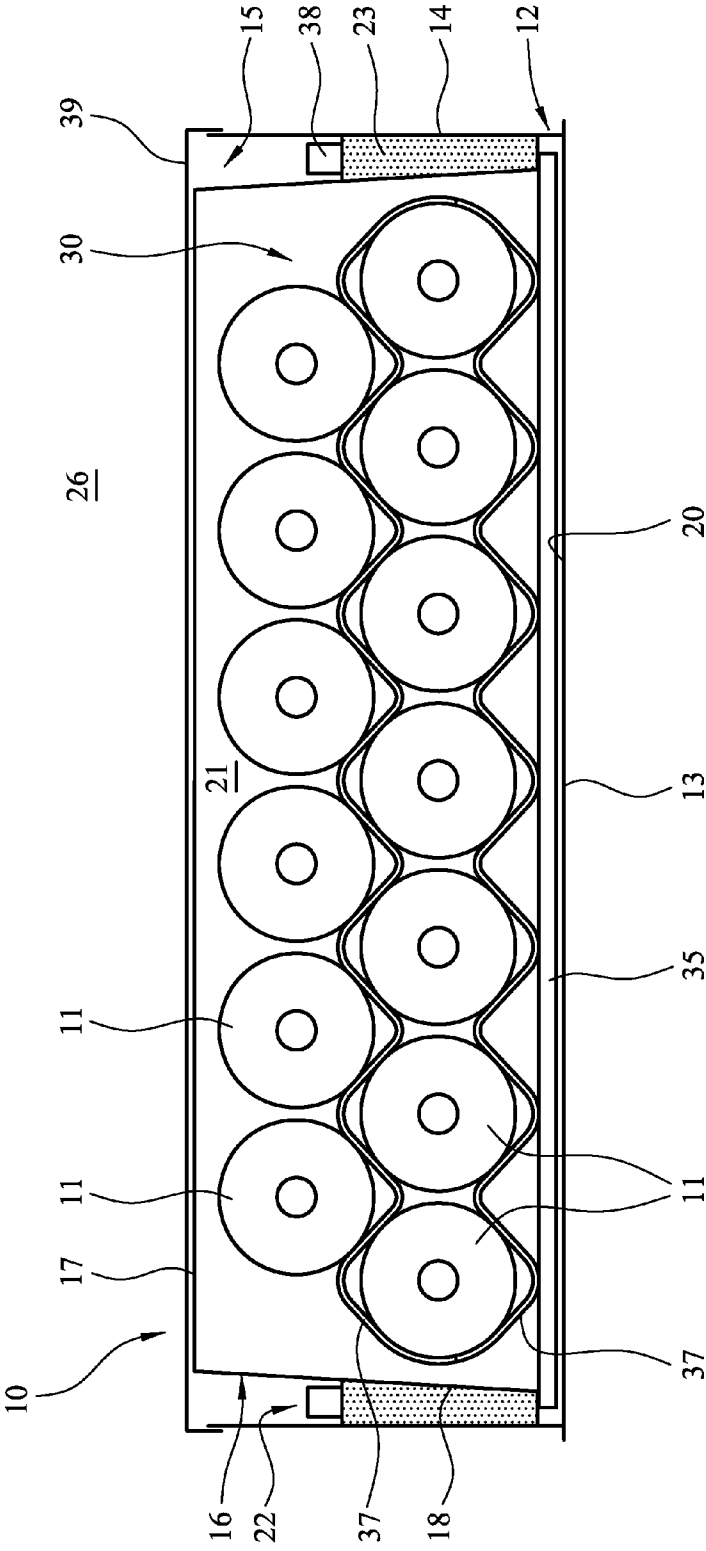


FIG. 4

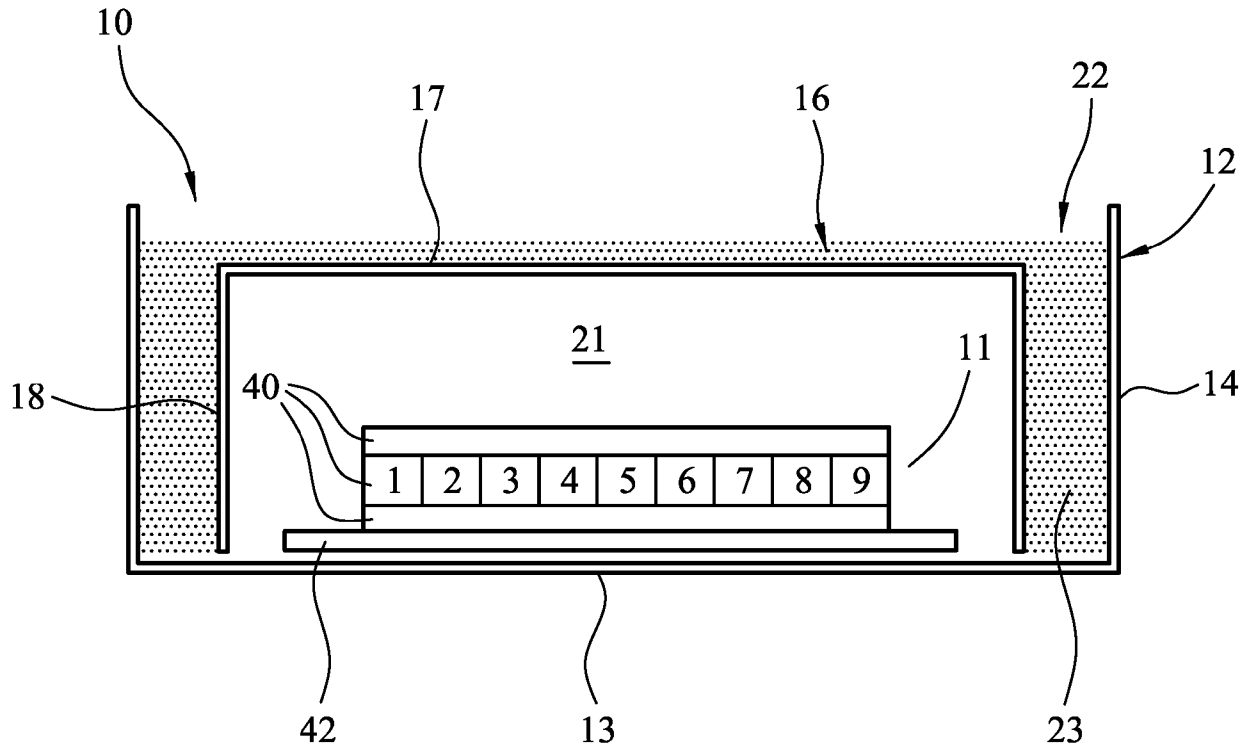


FIG. 5A

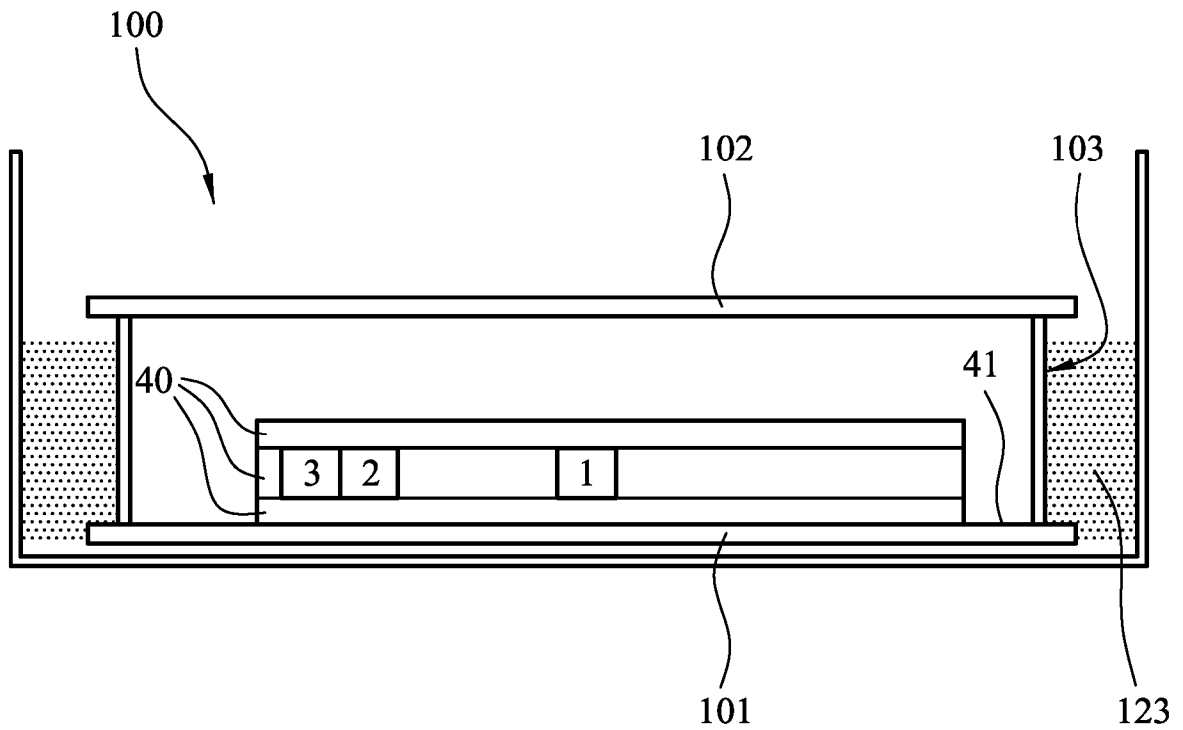


FIG. 5B

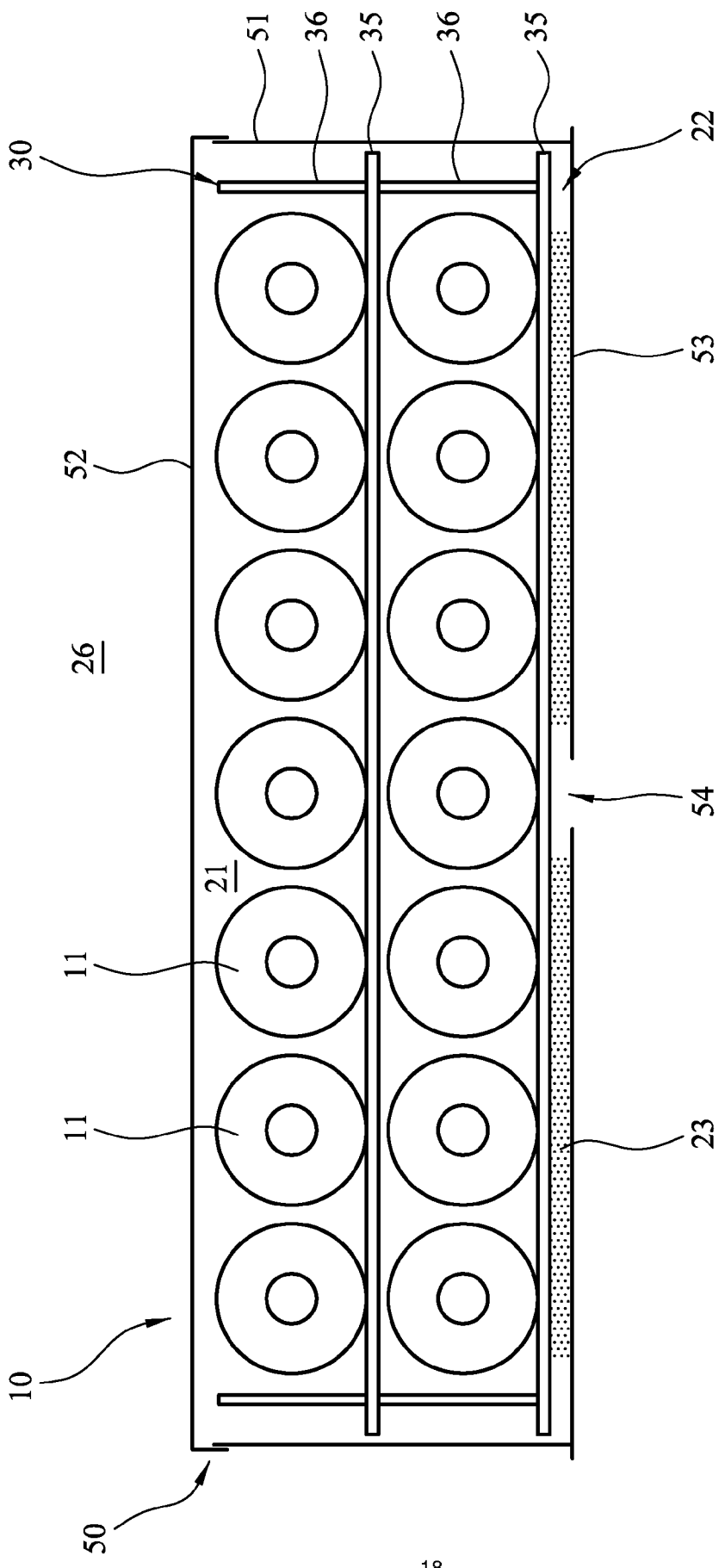


FIG. 6