

SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) **CH 718 449 A2**

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

Patentanmeldung für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) **PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 00363/22

(22) Anmeldedatum: 30.03.2022

(43) Anmeldung veröffentlicht: 30.09.2022

(30) Priorität: 31.03.2021
DE 102021108241.2

(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 mit zumindest einer Seltenen Erde mit einem hohen Dampfdruck.**

(57) Ein Verfahren zur Wärmebehandlung eines Gegenstands mit zumindest einer Seltenen Erde mit einem hohen Dampfdruck wird bereitgestellt. Ein oder mehrere Gegenstände mit zumindest einer Seltenen Erde mit einem hohen Dampfdruck werden in einem Innenraum einer Verpackung angeordnet. Eine externe Quelle der zumindest einen Seltenen Erde wird angeordnet, um die Abdampfung der gleichen Seltenen Erde aus dem Gegenstand zu kompensieren und/oder den Dampfdruck der Seltenen Erde im Innenraum der Verpackung zu erhöhen und die Verpackung wärmebehandelt.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Wärmebehandlung eines Gegenstands mit zumindest einer Seltenen Erde mit einem hohen Dampfdruck.

[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 ändern. Diese Reaktionen können die Eigenschaften des Gegenstands beeinträchtigen. Dauermagnete auf Basis von Nd-FeB 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 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. Zusätzlich kann sich die Zusammensetzung des Gegenstands auch durch das anteilige Verdampfen eines Bestandteiles des Gegenstandes ändern, was insbesondere bei den Gegenständen der Fall ist, die Seltene Erden mit einem hohen Dampfdruck enthalten.

[0003] Das US Patent 5,382,303 offenbart ein Verfahren zum Herstellen eines $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ -basierten Magnets, bei dem der Sm-Gehalt erhöht wird, um Verluste von Sm während des Sinterverfahrens zu kompensieren. Genauere und zuverlässigere Verfahren zur Einstellung der Zusammensetzung des gesinterten Magnets sind jedoch wünschenswert.

[0004] Aufgabe besteht somit darin, Verfahren zum Sintern von Seltenerd-haltigen Legierungen bereitzustellen, mit denen die Zusammensetzung der Legierung und die gewünschten Eigenschaften zuverlässig kontrolliert werden können.

[0005] Erfindungsgemäß wird ein Verfahren zur Wärmebehandlung eines Gegenstands mit zumindest einer Seltenen Erde mit einem hohen Dampfdruck bereitgestellt. Ein oder mehrere Gegenstände mit zumindest einer Seltenen Erde mit einem hohen Dampfdruck werden in einem Innenraum einer Verpackung angeordnet. Eine externe Quelle der zumindest einen Seltenen Erde wird angeordnet, um die Abdampfung der gleichen Seltenen Erde aus dem Gegenstand zu kompensieren und/oder den Dampfdruck der Seltenen Erde im Innenraum der Verpackung zu erhöhen, und die Verpackung wird wärmebehandelt.

[0006] Der Gegenstand kann beispielsweise zumindest eines der Elementen aus Gruppe Sm, Dy, Er, Eu und Yb aufweisen. Diese Seltenen Erden haben einen hohen Dampfdruck.

[0007] In manchen Ausführungsbeispielen weist der Gegenstand eine SmCo-Legierung auf, die wärmebehandelt wird, um einen $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ -Typ oder Sm_1Co_5 -Typ Magneten herzustellen.

[0008] Die externe Quelle ist extern zu und getrennt von dem oder den Gegenständen angeordnet. Sie kann im Innenraum der Verpackung und/oder neben dem Innenraum der Verpackung, in der sich der oder die Gegenstände befinden, angeordnet werden. Beispielsweise kann eine mehrlagige Verpackung bereitgestellt und die externe Quelle im Innenraum und/oder zwischen den Lagen der Verpackung angeordnet werden. Die Seltene Erde kann beispielsweise in Form eines Pulvers und/oder durch das Beschichten der Innenseite der Verpackung mit einer Paste bereitgestellt werden. In manchen Ausführungsbeispielen enthält die externe Quelle zumindest 0,04 Gew.-% der Seltenen Erde bezogen auf das Gesamtgewicht des einen oder der mehreren Gegenstände.

[0009] Zusätzlich zu den zu wärmebehandelnden Gegenständen werden somit eine oder mehrere weitere Quellen der Seltenen Erde innerhalb der Sinterverpackung angeordnet, um während der Wärmebehandlung einen möglichst gleichmäßigen Dampfdruck der Seltenen Erde im Innenraum zu erreichen. Diese Wärmebehandlung kann ein Sinterverfahren sein und der bzw. die Gegenstände können Grünlinge sein. Durch diesen gleichmäßigen Dampfdruck kann der Gehalt an der Seltenen Erde im Gegenstand kontrolliert werden. Verluste der Seltenen Erde mit dem hohen Dampfdruck können durch Abdampfung von der Oberfläche des Gegenstands während der Wärmebehandlung verursacht werden. Diese Verluste werden durch die zusätzliche Quelle, die extern zu dem Gegenstand bzw. den Gegenständen ist, verhindert oder reduziert. Da die Eigenschaften des Gegenstands von dem Gehalt der Seltenen Erde abhängig sind, wird dadurch die Qualität des Gegenstands verbessert. Beispielsweise sind die magnetischen Eigenschaften von hochwertigen $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ Magneten mit erhöhtem Fe-Gehalt von der Sm-Konzentration abhängig. Durch die Verwendung der zusätzlichen externen Sm-haltigen Quelle in der Verpackung während des Sinterverfahrens werden die Qualität und insbesondere die magnetischen Eigenschaften des $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ Magneten verbessert.

[0010] Durch den hohen Dampfdruck der Seltenen Erde kann ein Teil der Seltenen Erde durch unvermeidliche Undichtigkeiten der Verpackung entweichen. Sofern die für die Sinterverpackung verwendeten Materialien mit dem Dampf reagieren und, z.B. wie im Falle von Fe und Sm, intermetallische Phasen bilden, wird ein Teil der Seltenen Erde durch diese Reaktionen gebunden. Selbst im Fall einer vollständig dichten Sinterverpackung führt dieser Prozess zu einer Umverteilung der Seltenen Erde und zu einer Verarmung der Oberfläche der Magnete. Für Sm findet keine Reaktion mit einer

Sinterverpackung aus Mo statt, da Mo mit Sm keine intermetallischen Phasen bildet und für Sm quasi wie ein Spiegel wirkt. Mo ist jedoch sehr teuer. Folglich kann mithilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens ein günstigeres Material wie z.B. Fe verwendet werden, da Verluste auf Grund einer Reaktion zwischen Sm und Fe kompensiert werden. Zusätzlich zu den Sinterlingen werden somit eine oder mehrere weitere Sm-Quellen innerhalb der Sinterverpackung angeordnet, um einen möglichst gleichmäßigen Sm-Dampfdruck zu erreichen.

[0011] Die zusätzliche Quelle der Seltenen Erde mit dem hohen Dampfdruck, beispielsweise Sm, kann dabei in verschiedenen Formen bereitgestellt werden. In einem Ausführungsbeispiel wird ein Pulver verwendet, beispielsweise ein Sm-haltiges Getterpulver. Mit Sm-Dampf vorkonditionierte Verpackungsmaterialien und/oder das Beschichten der Sinteranordnungen mit einer Sm-Hydrid-Paste können auch verwendet werden. In manchen Ausführungsbeispielen enthält die externe Quelle zumindest 0,04 Gew.-% der Seltenen Erde bezogen auf das Gesamtgewicht des einen oder der mehreren Gegenstände. Die Sm-haltige Quelle kann zugleich als Getter für O, C und N wirken, oder ein zusätzlicher Getter für O, C und N kann verwendet werden, um die Zusammensetzung noch genauer zu bestimmen und die magnetischen Eigenschaften des Magnets noch weiter zu verbessern.

[0012] In manchen Ausführungsbeispielen wird die Verpackung einer Wärmebehandlung bei einer Temperatur von größer als 1000°C unterzogen. Die Wärmebehandlung hängt unter anderem von der Zusammensetzung des Gegenstands sowie den gewünschten Eigenschaften ab.

[0013] Bei der Herstellung von Sm₂Co₁₇-basierten Magneten kann ein Sinterverfahren mit einer alternierenden Wärmebehandlung, wie in der DE 10 2020 113 223 A1 beschrieben ist, verwendet werden.

[0014] In manchen Ausführungsbeispielen ist die externe Quelle auf der Innenseite der Verpackung angeordnet. Beispielsweise kann eine Schicht aus Pulver mit der Seltenen Erde auf die Innenseite der Verpackung aufgebracht werden. Die Schicht kann mittels Sprühens, Jettens, Druckens, Tauchens und/oder Streichens auf die Innenseite der Verpackung aufgebracht werden.

[0015] In manchen Ausführungsbeispielen, bei denen die Seltene Erde Sm ist, weist die externe Quelle ein Sm-Hydrid auf.

[0016] In manchen Ausführungsbeispielen weist die Verpackung eine Eisenfolie und/oder eine Eisenplatte und/oder eine Wanne aus Eisen und/oder eine Dose aus Eisen auf. Der oder die Gegenstände können auf der Platte oder in der Wanne angeordnet werden und die Folie wird um die Gegenstände und Platte bzw. Wanne gewickelt, so dass die Gegenstände und Platte bzw. Wanne mit der Eisenfolie umhüllt sind. Die Eisenfolie kann verwendet werden, um eine Dose aus der Folie zu formen.

[0017] In manchen Ausführungsbeispielen wird die externe Quelle durch eine Legierung aus Eisen und der Seltenen Erde an der Innenseite der Verpackung und/oder auf einer zusätzlichen Eisenplatte breitgestellt. Diese Legierung aus Fe und der Seltenen Erde wird in manchen Ausführungsbeispielen durch eine Wärmebehandlung der Eisenfolie und/oder der Eisenplatte in einer die Seltene Erde enthaltenden Atmosphäre gebildet, wobei das Eisen und die Seltene Erde reagieren, so dass die Legierung an der Oberfläche der Eisenfolie und/oder Eisenplatte gebildet wird.

[0018] In manchen Ausführungsbeispielen weist die Verpackung ferner eine Haltestruktur für die Gegenstände auf und die Gegenstände werden in der Haltestruktur angeordnet.

[0019] In manchen Ausführungsbeispielen weist die Haltestruktur Eisen auf und die externe Quelle wird durch eine Legierung aus Eisen und der Seltenen Erde an der Oberfläche der Haltestruktur breitgestellt, die durch eine Wärmebehandlung der Haltestruktur in einer die Seltene Erde enthaltenden Atmosphäre gebildet wird. Eine Schicht aus einem Pulver mit der Seltenen Erde kann auf die Haltestruktur beispielsweise mittels Sprühens und/oder Jettens und/oder Tauchens und/oder Streichens und/oder Druckens aufgebracht werden.

[0020] In manchen Ausführungsbeispielen weist die Haltestruktur mehrere aufeinander gestapelte Platten auf, die in Abständen voneinander über Stützrahmen gehalten sind. Zumindest eine Platte kann zumindest eine Vertiefung zum Aufnehmen eines Gegenstands aufweisen.

[0021] In manchen Ausführungsbeispielen weist die Verpackung einen unteren Kasten mit einem Boden, Wänden, die den Boden umschließen, und einer offenen Seite und einen oberen Kasten mit einem Boden, Wänden, die den Boden umschließen, und einer offenen Seite auf. Der eine oder die mehreren Gegenstände mit zumindest einer Seltenen Erde mit einem hohen Dampfdruck werden auf dem Boden des unteren Kastens angeordnet und mit dem oberen Kasten abgedeckt, 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, wobei ein Innenraum gebildet wird. Die externe Quelle der Seltenen Erde ist im Innenraum angeordnet. Beispielsweise ist die Innenseite des oberen Kastens und/oder die Innenseite des Bodens des unteren Kastens mit einer externen Quelle der Seltenen Erde belegt. Ein Spalt wird zwischen den Wänden des oberen Kastens und den Wänden des unteren Kastens gebildet, wobei ein pulverförmiges Material in den Spalt eingebracht wird.

[0022] 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 An-

ordnung 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.

[0023] 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. 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 und bilden somit einen ringförmigen Spalt, der als ringförmiger Behälter mit einem Boden dient, in den das pulverförmige Material aufgenommen und gehalten werden kann.

[0024] 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.

[0025] In einem weiteren Ausführungsbeispiel weist die Verpackung eine Platte, einen Kasten mit einem Boden, Wänden, die den Boden umschließen, wobei der Boden ein Loch aufweist, und einen Deckel auf. Die Platte wird auf dem Boden des Kastens und der eine oder die mehreren Gegenstände mit zumindest einer Seltenen Erde mit einem hohen Dampfdruck werden auf der Platte angeordnet. Der Deckel wird auf die Wände aufgebracht, wobei ein Innenraum gebildet wird und sich ein Spalt zwischen der Platte und dem Boden des Kastens unterhalb der Platte bildet. Die externe Quelle der Seltenen Erde wird im Innenraum angeordnet und ein pulverförmiges Material in den Spalt eingebracht.

[0026] Beispielsweise wird zunächst das pulverförmige Material auf dem Boden des Kastens, die Platte auf dem pulverförmigen Material und die Gegenstände auf der Platte angeordnet. Die externe Quelle kann auf der Platte und/oder Innenseite des Kastens und/oder Deckels und/oder auf eine Haltestruktur für die Gegenstände aufgebracht werden. Dann wird der Deckel gasdicht auf den Wänden befestigt. Der Gasaustausch zwischen dem Innenraum und der Umgebung findet ausschließlich über das pulverförmige Material und das Loch im Boden des Kastens statt.

[0027] Diese Verpackungen sind geeignet für die Wärmebehandlung, beispielsweise das Sintern von Gegenständen wie Grünlinge, die eine oder mehrere Seltene Erden mit einer höheren Reaktivität aufweisen. Die Verpackung verhindert 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. 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.

[0028] Diese Maßnahmen führen zu einer Verbesserung der Ausbringung der Wärmebehandlung. Außerdem kann durch die verbesserte Sinterverpackung auf die Anschaffung von kostspieligen vollständig gekapselten Transportsysteme zwischen der Formgebung und dem Sinterofen verzichtet werden. Zuletzt können gerade im Fall der SmCo-Magnete mit Hilfe der Sinterverpackung auch neue Qualitäten hergestellt werden, die besonders enge Anforderungen an den Seltenerdgehalt sowie das Niveau der Verunreinigungen haben.

[0029] Die beiden Kästen 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.

[0030] In manchen Ausführungsbeispielen besteht das pulverförmige Material aus einem inerten Material, beispielsweise einer 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.

[0031] Auf Grund der hohen Reaktivität des Pulvers bzw. 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 Verpackung. 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.

[0032] 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.

[0033] An die Passform der beiden Kästen 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, eingeschlemmt werden.

[0034] In einer Ausführungsform wird das pulverförmige Material in den Spalt eingeführt, d.h. die Wände des oberen Kastens werden zunächst auf den unteren Kasten angeordnet, wobei die Gegenstände und eine oder mehrere externe Quellen der Seltenen Erde im Innenraum durch die Kästen eingeschlossen werden, und danach wird das pulverförmige Material in den Spalt zwischen den Wänden des oberen und unteren Kastens eingeführt. Diese Reihenfolge hat den Vorteil, dass die Anordnung des pulverförmigen Materials getrennt von den Gegenständen einfacher ist.

[0035] Auf den Boden des unteren äußeren Kastens 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 dem zweiten, unten offenen Kasten abgedeckt werden. Das pulverförmige Material kann dann auf den oberen inneren Kasten geschüttet und von dort bequem in den Spalt verteilt werden.

[0036] 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. Das pulverförmige Material kann auch einen Anteil an Sm-haltigem Pulver, beispielsweise Sm-Hydrid, aufweisen. Diese Bestandteile können in Schichten angeordnet werden.

[0037] In einer Durchführungsform weist eine untere Schicht des pulverförmigen Materials ein Sm-haltiges 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.

[0038] 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.

[0039] In manchen Durchführungsformen wird die Verpackung 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.

[0040] In manchen Ausführungsformen sind der obere und der untere Kasten aus Fe, beispielsweise Fe-Folie, oder Mo- oder legiertem Hochtemperaturstahl geformt. Diese Materialien sind hitzebeständig bei hohen Temperaturen und lassen sich in eine Kastenform bearbeiten, die auch gasdichte Nähte hat.

[0041] 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 der Haltestruktur und danach der obere Kasten auf den unteren Kasten angeordnet.

[0042] In einem Ausführungsbeispiel weist die Haltestruktur mehrere aufeinander gestapelte Platten auf, die in Abständen voneinander über Stützrahmen gehalten sind. Zumindest eine Platte kann zumindest eine Vertiefung zum Aufnehmen eines Gegenstands aufweisen.

[0043] 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.

[0044] 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 gebördelt werden, wobei der Spalt an seinem offenen Ende durch den zusätzlichen Deckel abdeckt wird. Der Deckel des oberen Kastens ist 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.

[0045] 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 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.

[0046] In manchen Ausführungsbeispielen fungiert das pulverförmige Material ferner als zusätzliche externe Quelle der zumindest einen Seltenen Erde mit dem hohen Dampfdruck, die im Gegenstand enthalten ist. Dieses pulverförmige Material kann einen Gehalt an der Seltenen Erde von mindestens 15 Gew.-% und/oder eine mittlere Korngröße von weniger als 500 µm aufweisen.

[0047] In manchen Ausführungsbeispielen weist das pulverförmige Material zumindest ein 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.

[0048] Beispielsweise kann das pulverförmige Material im Spalt eine Seltene Erde mit einem hohen Dampfdruck aufweisen. 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, sodass 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.

[0049] 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.

[0050] 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-Magneten bzw. $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Typ-Magneten 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.

[0051] Der Gegenstand kann ein Precursor-Pulver, das 2R und 17M enthält, aufweisen, wobei R mindestens eines von der Gruppe ist, die aus Ce, La, Nd, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yt, Lu und Y besteht, und M mindestens eines von der Gruppe ist, die aus Co, Fe, Cu, Zr, Ni, Hf und Ti besteht.

[0052] 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.

[0053] In einigen Ausführungsformen weist M neben Co ferner mindestens eines der Elemente der Gruppe, die aus Fe, Cu, Zr, Ni, Hf und Ti besteht, 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 $0 \text{ Gew.-%} \leq \text{Ni} \leq 10 \text{ Gew.-%}$.

[0054] Der Gegenstand kann auch eine $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ -basierte Legierung aufweisen, die neben Sm eines oder mehrere der Elemente der Gruppe bestehend aus Ce, La, Nd, Pr, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yt, Lu und Y und neben Co eines oder mehrere der Elemente der Gruppe bestehend aus Fe, Cu, Zr, Ni, Hf und Ti aufweist. 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 $0 \text{ Gew.-%} \leq \text{Ni} \leq 10 \text{ Gew.-%}$.

[0055] 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 5 zeigt ein Diagramm der offenen Polarisation $J_r'(T)$ für Proben, die mit einer konditionierten Fe-Verpackung hergestellt sind.

Figur 6 zeigt einen Graph von $J_r'(T)$ für Proben, die mit und ohne eine zusätzliche externe Quelle von Sm-Hydrid in der Verpackung wärmebehandelt wurden.

Figur 7 zeigt einen Graph von $J_r'(T)$ für Proben, die in drei unterschiedlichen Verpackungen gesintert worden sind.

Figur 8 zeigt einen Querschnitt einer Baugruppe mit einer Haltestruktur nach einem Ausführungsbeispiel.

[0056] Figur 1A zeigt einen Querschnitt und Figur 1B eine Draufsicht einer Verpackung 10 zur Wärmebehandlung zumindest eines Gegenstands 11, der zumindest eine Seltene Erde mit einem hohen Dampfdruck aufweist. Die Seltene

Erde mit dem hohen Dampfdruck kann zum Beispiel Sm oder Dy, Er, Eu oder Yb sein. In dem in Figur 1 dargestellten Ausführungsbeispiel weist die Verpackung 10 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 Verpackung 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.

[0057] Eine zusätzliche Quelle 28 der gleichen Seltenen Erde mit dem hohen Dampfdruck wird neben dem Gegenstand 11 im Innenraum 21 der Verpackung 10 angeordnet. In diesem Ausführungsbeispiel hat diese externe Quelle 28 der Seltenen Erde die Form eines Pulvers. Diese zusätzliche Quelle 28 dient dazu, Verluste durch die Abdampfung der Seltenen Erde aus dem Gegenstand 11 während einer nachfolgenden Wärmebehandlung zu kompensieren. Der Gegenstand 11 weist vor der Wärmebehandlung den im fertigen Produkt gewünschten Gehalt an dieser Seltenen Erde auf. Durch diese zusätzliche Quelle 28 werden während einer nachfolgenden Wärmebehandlung der Dampfdruck dieser Seltenen Erde im Innenraum der Verpackung erhöht und/oder die Verluste durch die Abdampfung aus dem Gegenstand 11 kompensiert. Die externe Quelle 28 kann in anderen Formen bereitgestellt werden, beispielsweise kann eine aufgebrachte Schicht aus Pulver oder eine Legierung verwendet werden.

[0058] Die einen oder mehreren Gegenstände 11 sind auf der Oberseite 20 des Bodens 13 des unteren Kastens 12 angeordnet. Die einen oder mehreren Gegenstände 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 Gegenstände 11 sind somit in einem geschlossenen Innenraum 21 angeordnet, der auf 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.

[0059] 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.

[0060] In manchen Ausführungsbeispielen ist ein pulverförmiges Material 23 in dem Spalt 22 angeordnet. Das pulverförmige Material 23 stellt ein mechanisches Hindernis zum Gasaustausch zwischen dem Innenraum 21 und der Umgebung 26 außerhalb der Verpackung 10 bereit. In manchen Ausführungsbeispielen wird der obere Kasten 16 zunächst auf dem Boden 13 des unteren Kastens 12 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 Verpackung 10 zu halten und außerdem das pulverförmige Material 23 zwischen dem 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. Diese Verpackung 10 wird mit diesem Aufbau wärmebehandelt.

[0061] Die mittlere Korngröße des pulverförmigen Materials kann auch eingestellt werden, um die Dichte des Pulvers und den belegten Anteil des Volumens der Spalte einzustellen. Beispielsweise kann die mittlere Korngröße weniger als 500 µm sein.

[0062] 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.

[0063] 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.

[0064] In manchen Ausführungsbeispielen weist das pulverförmige Material 23 zumindest eine Seltene Erde auf, die auch im Gegenstand 11 enthalten ist, um die Abdampfung der gleichen Seltenen Erde aus dem Gegenstand 11 zu kompensieren und/oder den Dampfdruck dieser Seltenen Erde im Innenraum 21 der Verpackung 10 zu erhöhen, um zu verhindern, dass die Seltene Erde aus den Gegenständen 11 abdampft. Wenn das pulverförmige Material 23 die gleiche Seltene Erde mit dem hohen Dampfdruck wie der Gegenstand 11 aufweist, kann diese anstelle oder zusätzlich zu einer externen Quelle 28 im Innenraum 21 der Verpackung 10 verwendet werden.

[0065] In manchen Ausführungsbeispielen weist der Gegenstand 11 eine SmCo-Legierung auf, die die Form entweder eines Grünlings aus gepresstem Pulver der SmCo-Legierung oder eines bereits gesinterten Gegenstands hat, der bereits eine SmCo₁₋₇-basierte Legierung aufweist. In diesem Ausführungsbeispiel kann die externe Quelle 28 Sm aufweisen, die 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.

[0066] In manchen Ausführungsbeispielen weist das pulverförmige Material 23 auch die Seltene Erde mit dem hohen Dampfdruck auf und dient als eine zweite externe Quelle, 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. Der Anteil des pulverförmigen Materials 23, der eine Seltene Erde aufweist, kann beispielsweise mindestens 15 Gewichtsprozent betragen.

[0067] 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 sind, bestehen. 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 Seltenen Erde im Gegenstand 11 sowie das Eindringen von unerwünschten Elementen aus der Umgebung 26 in den Innenraum 21 verhindert wird.

[0068] 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.

[0069] Figur 2A bis 2C offenbaren Baugruppen 10 nach weiteren Ausführungsbeispielen. In Figur 2A weisen sowohl der untere Kasten 12 als auch der obere 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 16 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. In diesem Ausführungsbeispiel hat die externe Quelle 28' der Seltenen Erde die Form einer Schicht, die auf einer oder mehreren Oberflächen des Innenraums 21 aufgebracht ist. Diese Schicht kann in Form einer Paste auf die Oberfläche durch Tauchen, Drucken oder Pinseln aufgebracht werden. Für einen Gegenstand aus einer SmCo-Legierung kann eine Paste mit Sm-Hydrid verwendet werden.

[0070] 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 den Wänden 18 des oberen Kastens 16 ist.

[0071] In Verbindung mit diesem Ausführungsbeispiel wird eine externe Quelle 28" der Seltenen Erde in Form einer Legierung dargestellt, die auf den Oberflächen des Innenraums 21 gebildet ist. Diese Schicht kann durch eine Konditionierung der Kästen 12, 16 gebildet werden, bei dem die Kästen 12, 16 der Seltenen Erde während einer Wärmebehandlung ausgesetzt sind. Somit kann das Material der Kästen 12, 16 mit der Seltenen Erde reagieren, wobei die Legierung mit der Seltenen Erde auf der Oberfläche der Kästen 12, 16 gebildet wird. Beispielsweise kann eine Quelle aus der Seltenen Erde im Innenraum 21 anstelle des Gegenstands 11 angeordnet und die Verpackung 10 wärmebehandelt werden, damit die Seltene Erde abdampft und mit den inneren Oberflächen der Wände 18 und des Deckels 17 des oberen Kastens 16 und mit der Oberfläche 20 des Bodens 13 des unteren Kastens 12 reagiert und dort eine Legierung aus dem Material der Kästen 12, 16 und der Seltenen Erde bildet. Dieses Ausführungsbeispiel kann zum Beispiel für Kästen 12, 16 aus Eisen und die Seltene Erde Sm verwendet werden, wobei eine Legierung aus Fe und Sm an der Oberfläche gebildet wird.

[0072] Figur 2C zeigt ein Beispiel einer Anordnung, bei der unterschiedliche pulverförmige Materialien 23 in Schichten 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 zwischen der 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 in der Spalte 22 die gleiche Seltene Erde wie die Gegenstände 11 aufweist und an die Grenze zum Innenraum 21 angeordnet ist. In diesem Ausführungsbeispiel ist die externe Quelle 28 der Seltenen Erde in Form eines Pulvers dargestellt.

[0073] Die Verpackung 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 Verpackung 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 Verpackung 10 wird dann wärmebehandelt.

[0074] Figur 3 zeigt zwei Querschnitte einer Verpackung 10 mit einer Haltestruktur 30 gemäß einem Ausführungsbeispiel. Die Verpackung 10 kann auf einer Grundplatte 31 aufgebaut sein, die wiederum auf Beine oder Offenstützen 32 angeordnet ist. Die Haltestruktur 30 ist auf der Oberseite 20 des Bodens 13 des unteren Kastens 12 angeordnet.

[0075] 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 legier-

tem Hochtemperaturstahl angefertigt werden. Die Breite B der Baugruppe kann kleiner als die Höhe H und Länge L der Verpackung 10 sein. Diese Anordnung kann verwendet werden, um die Abkühlungsrate der Verpackung 10 zu erhöhen.

[0076] In den Spalt 22, der zwischen den Außenseiten der Wände 18 des oberen Kastens 16 und der Innenseite der Wände 14 des unteren Kastens 12 geformt wird, wird das pulverförmige Material 23 eingebracht.

[0077] In diesem Ausführungsbeispiel hat die Haltestruktur 30 die Form mehrerer aufeinander gestapelter ebener Platten 35, die im Abstand voneinander mit mehreren vertikalen Stützrahmen 36 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. Eine externe Quelle 28' der Seltenen Erde kann in Form einer Schicht verwendet werden, die mittels einer Paste auf die Haltestruktur 30 oder zumindest Teile davon aufgebracht ist.

[0078] Figur 4 zeigt einen Querschnitt einer Verpackung 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. Auf dieser ersten Lage von Gegenständen liegt ein zweites Wellblech 37 auf, auf dem eine zweite Lage der Gegenstände 11 liegt. Bei diesem Ausführungsbeispiel besteht die Wanne 12 aus einer oben offenen Fe-Dose. Eine externe Quelle 28" der Seltenen Erde kann in Form einer Legierung verwendet werden, die durch die Konditionierung der Kästen 12, 16 und/oder der Haltestruktur 30 oder Teile der Haltestruktur 30 geformt worden ist.

[0079] 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 Spalts 22 mit dem Fe-Dosenunterteil 12 verbördelt, wodurch sich ein stabiler Aufbau ergibt, der einfach transportiert werden kann.

[0080] Die Verpackung 10 und die Haltestruktur 30 nach einem der hierin beschriebenen Ausführungsbeispielen kann verwendet werden, 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 Urformverfahren 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 Enddicke fertig gesintert. In der Regel werden die fertig gesinterten Teile dann bei tieferen Temperaturen noch verschiedenen Anlassbehandlungen unterzogen, um besondere Materialeigenschaften einzustellen.

[0081] Durch die Verpackung 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 kann vermieden werden, dass das Methan, das durch eine Reaktion des bei machen Legierungen enthaltenen Wasserstoffs mit den Graphitteilen gebildet wird, zu einer weiteren Verunreinigung der Sinterlinge durch Kohlenstoff führt. Während der gesamten Sinterbehandlung führen die unvermeidlichen Undichtigkeiten von kommerziellen Sinteröfen und in den technischen Inertgasen enthaltenen Verunreinigungen zu einer weiteren Aufnahme von Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff. Zuletzt führt der hohe Dampfdruck einzelner Seltener Erden zu einer Verarmung der Oberfläche der Sinterlinge an diesen Elementen und damit zu einer Qualitätseinbuße. Das gilt insbesondere für Sm bei den SmCo Magneten, in geringerem Maße aber auch für Dy bei Nd-DyFeB Magneten.

[0082] Eine Sinterverpackung wird somit bereitgestellt, die zum Ersten eine herkömmliche Beschickung des Sinterofens an Luft erlaubt, ohne dass die Grünlinge aus seltenerdhaltigen Legierungen eine signifikante Menge an Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit aufnehmen. Zum Zweiten kann die Sinterverpackung eine weitere Aufnahme von Verunreinigungen wie Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff während der Sinterbehandlung selbst verhindern. Zum Dritten kann die Verpackung die Verluste von volatilen Seltenen Erden wie Sm und Dy während der Sinterbehandlung durch Abdampfung oberhalb von 1000°C weitestgehend verhindern.

[0083] Diese Maßnahmen führen 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. Zuletzt können gerade im Fall der SmCo-Magnete mithilfe der Sinterverpackung auch verbesserte Qualitäten hergestellt werden, die besonders enge Anforderungen an den Seltenerdgehalt sowie das Niveau der Verunreinigungen haben.

[0084] In manchen Ausführungsbeispielen werden die zu sinternden Teile zunächst mittig in eine oben offene kastenförmige Sinterbox bzw. Kasten gestellt. Über die Grünlinge wird dann eine zweite, unten offene, ebenfalls kastenförmige Sinterbox gestülpt, wobei die äußeren lateralen Abmessungen dieser zweiten Box kleiner sind als die inneren lateralen Abmessungen der ersten Box. Diese Sinterboxen können vorkonditioniert sein, sodass eine Schicht mit der Seltenen Erde mit dem hohen Dampfdruck auf der Oberfläche, die sich im Innenraum befindet, bereitgestellt ist. Alternativ oder zusätzlich kann eine zusätzliche Quelle der Seltenen Erde im Innenraum angeordnet werden. Durch diese Anordnung ergibt sich zwischen den beiden Boxen ein Spalt, in den ein pulverförmiges Material gefüllt wird. Im einfachsten Fall handelt es sich hier um ein inertes Pulver, das lediglich den Gasaustausch zwischen den inneren und den äußeren Lagen der Sinterverpackung behindert. Es sind aber auch aktive Pulver denkbar, wie z.B. Aktivkohle oder feine Metallpulver wie z.B. Al, Mg, Ca, wie sie in der Vakuumtechnologie und Röhrentechnik als Gettermaterialien eingesetzt werden. Für die Herstellung von SEhaltigen Sinterlingen eignen sich insbesondere Getterpulver mit einem Seltenerdgehalt von > 15 Gew.-% mit einer Korngröße von < 500 µm. Es ist auch eine Kombination von verschiedenen Pulvern möglich, z.B. unten Sm-Hydrid zur Kompensation der Abdampfung und oben ein Metalloxid zur Reduktion des Gasaustauschs.

[0085] Die beiden Kästen sind 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 Getterbett stattfinden kann. Auf Grund der hohen Reaktivität des Seltenerd-haltigen Getterpulvers werden Verunreinigungen durch Sauerstoff, Wasserdampf, Stickstoff und kohlenstoffhaltige Gase effektiv abgebunden. Andererseits ermöglicht die lose Schüttung des Getterpulvers eine für den Austausch von Prozessgasen wie Wasserstoff und Argon notwendige Evakuierung der Verpackung. 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.

[0086] Auf den Boden des ersten unteren Kastens wird zunächst 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 dem zweiten, unten offenen Kasten abgedeckt werden. Das Getterpulver kann dann auf die innere Box geschüttet werden und von dort bequem in den Spalt verteilt werden. An die Passform der beiden Kästen werden hierbei keine großen Anforderungen gestellt, die Abdichtung geschieht hier im Wesentlichen über die Pulverschüttung. Um Hohlräume in der Getterschüttung zu verhindern, kann das Pulver auch mit einem geeigneten Werkzeug in den Spalt gepresst werden. Auch kann das Getterpulver mit einem geeigneten inerten Lösemittel, das vor der Sinterung wieder abgepumpt werden kann, eingeschlammmt werden. Um eine Aufwirbelung des Getterpulvers während des Transportes bzw. beim Evakuieren und Begasen zu verhindern, kann der ganze Aufbau noch durch einen Deckel abgedeckt werden. Im Weiteren wird jetzt eine Reihe von bevorzugten Ausführungsformen beschrieben:

[0087] In einem einfachen Fall sind die beiden Kästen jeweils aus einem Stück Fe-Folie gefaltet. Diese Technik, bei der die Folie nur einmal eingesetzt wird, eignet sich zur Verpackung von großen Blöcken mit einer Masse von größer 5 kg. Dazu werden zunächst zwei oben offene Folienkästen gefaltet, die umlaufend etwas größer sind als der Grünling. Die größere der beiden Formen wird dann über den in einer mit Inertgas gefüllten Handschuhbox liegenden Grünling gestülpt. Der Grünling wird dann mitsamt der Folienhülle um 180° um die Längsachse weitergerollt, sodass er etwa mittig in der dann oben offenen Folienhülle liegt. Dann wird die kleinere Folienhülle von oben über den Grünling gestülpt und der Spalt zwischen den beiden Hüllen mit dem Getterpulver 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.

[0088] 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 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.

[0089] 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. Mo ist zwar teurer, bleibt aber auch bei hohen Temperaturen formstabil und erlaubt somit eine vielfache Wiederverwendung. Insbesondere bleibt auch die Auflagefläche für die Sinterlinge eben, womit der Sinterverzug minimiert wird. Bei Sm- bzw. Dy-haltigen Legierungen hat Mo den weiteren Vorteil, dass der Sm- bzw. Dy-Dampf nicht mit dem Mo reagiert und gleichsam als Spiegel wirkt.

[0090] Fe bzw. Stähle bilden mit dem Seltenerdampf intermetallische Verbindungen, womit sie als Senke für das Sm bzw. das Dy wirken, womit die Oberfläche der Sinterlinge einen unerwünschten Verlust an Seltenen Erden erfährt. Diese Materialien können vorkonditioniert werden, um eine zusätzliche Quelle an Sm für nachfolgende Wärmebehandlungen bereitzustellen, um Verluste an der Seltenen Erde aus den Gegenständen zu vermeiden. Die Menge an der zusätzlichen

Quelle kann somit im Hinblick auf das Material der Verpackung eingestellt werden, damit der Gegenstand nach der Wärmebehandlung die gewünschte Zusammensetzung aufweist.

[0091] 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 der inneren Box am unteren Ende des Spaltes fast genauso groß gewählt wie die Innenabmessung der äußeren Box. Dadurch wird das Aufsetzen der inneren Box 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 zu schwinden beginnt, kann der sich bildende Getterkuchen anteilig nach unten rutschen und somit verhindern, dass sich während der Sinterung ein unerwünschter Spalt zwischen dem Getter und den Sinterboxen bildet.

[0092] 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 können zum Beispiel 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.

[0093] Die inneren Sinterboxen können 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.

[0094] Der Aufbau mit den Boxen und mit dem pulverförmigen Material im Spalt kann durch eine weitere Haube abgedeckt werden. Diese Haube kann eine einfache dünne Fe-Folie sein (Wegwerfumverpackung), kann aber auch eine massive, 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.

[0095] Die Höhe des in den Spalt gefüllten Materials kann eingestellt werden, um eine gewünschte Getterwirkung zu erreichen, da bei einer geringeren Höhe der Pulverschüttung die Gefahr besteht, dass der Getter nicht effektiv genug wirkt.

[0096] 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 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.

[0097] 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 auch 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.

[0098] 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 miteinander 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 verwendeten Getterpulver aufgemahlen werden. Durch das Aufmahlen entstehen frische Oberflächen, womit die Getterpulver wieder aktiviert werden.

[0099] Die Pulver werden vorzugsweise nur erneut als Getterpulver verwendet, wenn der Seltenerd-Gehalt, SE, folgender Beziehung genügt:

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

[0100] O, C und N sind dabei die Gehalte an Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff in Gew.-%.

[0101] 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 Sintertemperatur noch ein stabiles Gerüst, während die Seltenerd-reicheren Komponenten auf Grund ihrer höheren Reaktivität eine bessere Getterwirkung ermöglichen.

[0102] Wiederaufbereitete Getterpulver, die die Bedingung nicht mehr erfüllen, können vorzugsweise durch Zumischen einer Seltenerd-reichen Komponente wieder ausreichend aktiviert werden.

[0103] Bestimmte Beispiele werden nun beschrieben.

1. Versuchsreihe

[0104] In einer ersten Versuchsreihe werden Proben aus einer $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ -basierten Legierung mit einer konditionierten Fe-Verpackung hergestellt. Vergleichsproben aus einer $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ -basierten Legierung werden mit einer neuen, nicht konditionierten Fe-Verpackung hergestellt. Zunächst wird ein Körper gebildet, der durch Verdichten eines Precursor-Pulvers, das 2R und 17M aufweist, gebildet werden kann, wobei R mindestens eines von der Gruppe ist, die aus Ce, La, Nd, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yt, Lu und Y besteht, und M Co, Fe, Cu und Zr aufweist.

[0105] Drei Zusammensetzungen (hierin als 3, 4 und 5 bezeichnet) werden untersucht, nämlich Pulver 3 mit einem Sm-Gehalt von 24,9 Gew.-%, Pulver 4 mit einem Sm-Gehalt von 24,85 Gew.-% und Pulver 5 mit einem Sm-Gehalt von 25,25 Gew.-%. Die drei Pulver enthalten dabei jeweils ca. 19% Fe, 5% Cu und 2,6% Zr.

[0106] Die Proben wurden durch Pressen eines Ausgangspulvers geformt, in einer Verpackung verpackt und wärmebehandelt. Die Verpackung besteht aus einer unteren Platte, auf der die Proben angeordnet werden, einem Rahmen, der auf der unteren Platte angeordnet ist und die Proben umschließt, und eine obere Platte, die auf dem Rahmen angeordnet ist. Diese Baugruppe wurde mit einer Dose aus einer Folie umhüllt. Die Platten, Rahmen und Folie besteht aus Eisen. Diese Verpackung wurde einer Wärmebehandlung unterzogen, um die Proben zu sintern.

[0107] Die Proben werden zunächst gesintert, gefolgt von einer alternierenden Homogenisierung, mit Pressluft schnell abgekühlt und anschließend getempert und langsam abgekühlt. Die anfängliche Sinterbehandlung ist bei einer Temperatur T_S durchgeführt, die die höchste Temperatur ist, der der Körper ausgesetzt wird. Ein alternierender oder wiederholender Zyklus wird für die nachfolgende Homogenisierung gemäß den Prinzipien, die in der DE 10 2020 113 223 A1 offenbart sind, verwendet.

[0108] Zur Erläuterung des alternierenden oder wiederholenden Zyklus für die nachfolgende Homogenisierung wird Bezug auf das Phasendiagramm der $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ -basierten Legierung genommen. Das Phasendiagramm der $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ -basierten Legierung hat mit abnehmender Temperatur einen flüssigen Bereich, ein erstes Phasenfeld PH1, ein zweites Phasenfeld PH2 und ein drittes Phasenfeld PH3. Das Phasendiagramm weist eine erste Grenze B1 zwischen dem ersten Phasenfeld PH1 und dem zweiten Phasenfeld PH2 und eine zweite Grenze B2 zwischen dem zweiten Phasenfeld und dem dritten Phasenfeld auf. Das erste Phasenfeld PH1 weist eine flüssige Phase und mindestens eine feste Phase im Gleichgewicht auf, wobei die mindestens eine feste Phase eine 2-17- (R_2M_{17}) Phase ist. Das zweite Phasenfeld PH2 weist eine feste Mehrheitsphase mit einem Phasenanteil von mehr als 95% auf, wobei die feste Mehrheitsphase die Phase 2-17 (R_2M_{17}) ist. Das dritte Phasenfeld PH3 weist mindestens zwei feste Phasen von unterschiedlicher Zusammensetzung im Gleichgewicht auf. Die mindestens zwei festen Phasen weisen die 2-17- (R_2M_{17}) Phase, eine 1-5-Phase, und eine Zr-reiche Phase auf. Das Phasendiagramm enthält auch eine Liquiduslinie L bei Temperaturen oberhalb des ersten Phasenfeldes PH1, wobei oberhalb der Liquiduslinie L nur flüssige Phasen vorhanden sind.

[0109] Eine oder beide der ersten Grenze B1 zwischen dem ersten Phasenfeld PH1 und dem zweiten Phasenfeld PH2 und der zweiten Grenze B2 zwischen dem zweiten Phasenfeld PH2 und dem dritten Phasenfeld PH3 wird in einem Zyklus mindestens zweimal durchquert, um einen alternierenden oder wiederholenden Zyklus für die Homogenisierung durchzuführen.

[0110] In der ersten Versuchsreihe wird die Fe-Verpackung konditioniert, indem eine Sm-Quelle in der Verpackung wärmebehandelt wird, so dass eine Legierung aus Sm und Fe an den inneren Oberflächen der Verpackung gebildet wird. Beispielsweise kann die gleiche Wärmebehandlung zur Konditionierung der Verpackung verwendet werden wie bei der Herstellung der SmCo-Magnete.

[0111] Der Einfluss der Konditionierung der Fe-Verpackung wurde untersucht, indem die offenen Remanenz J_r' der Proben nach der Wärmebehandlung gemessen worden ist und die Verpackung oder Teile davon mehrmals verwendet werden. Für praktische Anwendungen wird ein J_r' bei einer inneren Gegenfeldstärke von 400 kA/m von mindestens 1,0T oder besser 1,1T gewünscht.

[0112] Figur 5 zeigt ein Diagramm der offenen Polarisation J_r' für Proben aus einer $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ -basierten Legierung, die mit einer konditionierten Fe-Verpackung und mit einer neuen, nicht konditionierten Fe-Verpackung hergestellt sind.

[0113] Reihe A enthält Proben, die in einer Verpackung wärmebehandelt werden, bei der Rahmen und Dose neu waren und nur die Platten bereits verwendet worden waren. Wie in Figur 5 zu sehen ist, haben diese Proben das niedrigste J_r' . Für Reihe B wurde die Verpackung der Reihe A wiederverwendet. Die Verpackung aus Reihe A ist somit vorkonditioniert, da das Eisen bereits mit Sm reagiert hat und eine Legierung an der Innenseite der Verpackung gebildet wurde, die während der nachfolgenden Wärmebehandlung(en) als Sm Quelle dienen kann. Wie in Figur 5 zu sehen ist, haben die Proben der Reihe B ein deutlich höheres J_r' . Die weiteren Wärmebehandlungen C bis E mit wiederverwendeten Verpackungen liegen ebenfalls auf diesem höheren J_r' -Niveau.

2. Versuchsreihe

[0114] In der zweiten Versuchsreihe wird eine externe Quelle von Sm in Form eines getrennten Gegenstands untersucht. Eine neue, d.h. nicht vorkonditionierte, Verpackung wurde bei jeder Wärmebehandlung verwendet. Eine Paste aus Sm-Hydrid wurde verwendet, die auf die Innenseite des Rahmens aufgebracht wurde. Die Menge von aufgebrachtem Sm-Hydrid wurde eingestellt. Proben 1 bis 5 aus dem Pulver 4 und Proben 6 bis 10 aus dem Pulver 5 wurden hergestellt und in getrennten Rahmen in einer Dose aus Fe wärmebehandelt. Die Proben werden zunächst gesintert, gefolgt von einer alternierenden Homogenisierung und Temperung.

[0115] Figur 6 zeigt einen Graph von J_r' für die Proben sowie für Vergleichsproben, die ohne zusätzliche externe Quelle an Sm in der Verpackung wärmebehandelt wurden. Wie aus Figur 6 ersichtlich ist, haben die Vergleichsproben der Variante A ohne Sm-Hydrid die niedrigsten J_r' Werte. Bei der kleinsten verwendeten Menge an Sm-Hydrid wurde eine Zunahme in J_r' für beide Zusammensetzungen festgestellt. J_r' wird weiter erhöht wenn die Menge an Sm-Hydrid weiter erhöht wird. In Figur 6 sieht man, dass in Variante B mit einer Sm-Hydrid Auftragsmenge von $3,3 \text{ mg/cm}^2$ Fe-Rähmchenfläche (das entspricht ca. 0,3 Gew.-% Sm-Hydrid bezogen auf das eingesetzte Magnetmaterial pro Verpackungseinheit von insgesamt $85 \text{ g} = 17 \text{ g/Teil} \cdot 5 \text{ Teile/Verpackungseinheit}$) für die Proben aus dem Sm-ärmeren Pulver 4 (Probe 1 bis 5) noch keine ausreichende Verbesserung der J_r' -Werte gegenüber der Referenz ohne Sm-Hydrid erreicht wird. Bei den Proben aus dem Sm-reicheren Pulver 5 (Probe 6 bis 10) reicht diese geringe Menge aber bereits für eine signifikante Verbesserung. Eine erhöhte Auftragsmenge von ca. $6 - 9 \text{ mg/cm}^2$ (ca. 0,6 bis 0,8 Gew.-% Sm-Hydrid bezogen auf das Magnetmaterial) führt für beide Zusammensetzungen zu einer deutlichen Verbesserung der J_r' -Werte.

[0116] Der Einfluss eines Getterpulvers in der Verpackung wurde auch untersucht. Bei den Varianten A bis E wurde ein hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung dem Magnetmaterial entsprechendes Feinpulver zwischen den Wänden einer doppelwandigen Verpackung eingeschlossen, das als Getter dient. Vergleichsproben der Variante F wurden ohne diesen Getter und mit der höchsten Menge an Sm-Hydrid als zusätzliche externe Quelle wärmebehandelt. Die J_r' -Werte für die Variante F sind niedriger als die der Varianten C bis D und zeigen, dass die Kombination von einer zusätzlichen Quelle der Seltenen Erde mit hohem Dampfdruck und einem Getter zu den besten Werten von J_r' führt.

3. Versuchsreihe

[0117] In Figur 7 ist der Einfluss von drei exemplarischen Sinterverpackungsvarianten A, B und C auf die nach der Wärmebehandlung gemessenen J_r' -Werte wie sie an je zwei Eck- und einer Mittelprobe pro Verpackungsvariante gemessen wurden, gezeigt.

[0118] Bei Verpackungsvariante A wurden die Proben zum Sintern in einer dichten neuen Fe-Dose verpackt. Im Innern der Dose wurden neue Fe-Rähmchen eingesetzt, die weder konditioniert noch mit Sm-Hydridpaste bedruckt waren. Insbesondere die Eckproben zeigen vergleichsweise schlechte J_r' -Werte.

[0119] Bei Verpackungsvariante B wurden die Proben ebenfalls in eine neue dichte Fe-Dose verpackt, allerdings wurden die Rähmchen mit $15,7 \text{ mg/cm}^2$ Sm-Hydrid bedruckt. Das entspricht einer Gesamtmenge von ca. $7,2 \text{ g}$ Sm-Hydrid in der Verpackungseinheit oder 0,15 Gew.-% bezogen auf einer Pressteilemenge in der Verpackungseinheit von 25 Stück mit einem Gewicht von jeweils ca. 192 g . Dies hat eine erhebliche Verbesserung der J_r' -Werte, insbesondere bei den Eckproben bewirkt, so dass von allen drei gemessenen Proben gleichmäßig gute J_r' -Werte erreicht werden.

[0120] Bei Verpackungsvariante C wurden die Rähmchen ebenfalls wie bei Verpackungsvariante B mit Sm-Hydrid bedruckt, allerdings wurde statt einer neuen Fe-Dose eine Folienverpackung mit Getter im Spalt, der zwischen dem Rahmen und der Dose geformt ist, verwendet. Der Getter bestand aus einer 1:1 Mischung von SmCo_5 Grob- und Feinpulver. Die Variante C führt ebenfalls zu einer erheblichen Verbesserung der J_r' -Werte gegenüber der Variante A. Im vorliegenden Fall werden sogar die J_r' -Werte der Variante B leicht übertroffen und sehr gleichmäßige J_r' -Werte erreicht.

[0121] In weiteren Ausführungsbeispielen werden Fe-Verpackungen konditioniert, indem SmCo -Grünlinge in kastenförmigen Verpackungen aus Fe gesintert werden, wobei alle den Sinterlingen direkt zugewandten Oberflächen der Verpackung mindestens einmal für mindestens 1 h einer Sm-Atmosphäre bei einer Temperatur von mindestens 1100°C ausgesetzt wurden. Durch die Glühung der Fe-Teile in einer Sm-Atmosphäre bildet sich eine SmFe -Legierungsschicht mit einem Sm-Dampfdruck, der mit dem der SmCo -Magnete vergleichbar ist.

[0122] In manchen Ausführungsbeispielen wird die Konditionierung der Fe-Teile durchgeführt, indem die Verpackung mit SmCo -Opferteilen, z.B. Ausfallteilen, gefüllt wird und einem vollständigen Sinterzyklus unterzogen wird. Dadurch wird sichergestellt, dass die Oberfläche der Fe-Teile genau den Sm-Dampfbedingungen ausgesetzt werden, wie bei der Sinte-

rung der Gutteile bei der eigentlichen Sinterung. Die konditionierten Fe-Teile können mehrfach eingesetzt werden. Dazu werden sie vorzugsweise von lose anhaftendem Material gereinigt und bei Bedarf mechanisch gerichtet, um einen ggf. bei der Sinterung aufgetretenen Verzug auszugleichen.

[0123] In manchen Ausführungsbeispielen kann der Chargenaufbau aus einer konditionierten Grundplatte aus Fe bestehen, auf die, ebenfalls konditionierte, Fe-Rähmchen gestellt werden. Auf die Platte werden dann die SmCo-Grünlinge gesetzt und der Aufbau wird mit einer weiteren konditionierten Deckplatte aus Fe abgedeckt. Auf diesen Aufbau kann noch eine gleichartige weitere Lage mit Grünlingen und konditionierten Rähmchen und einer weiteren Abdeckplatte gesetzt werden. Auf diese Art können auch Aufbauten mit mehr als zwei Lagen realisiert werden.

[0124] Ferner können diese Aufbauten in einen äußeren Sinterbehälter aus Fe gesetzt werden. Dieser zusätzliche Behälter kann aus einem dünnwandigen Fe-Blech oder Folie bestehen und muss nicht konditioniert werden, da er nicht im direkten Blickkontakt mit den SmCo-Sinterlingen steht. Dieser äußere Behälter dient als Schutz der Teile vor Oxidation und Beschädigungen des Aufbaus beim Handling.

[0125] In manchen Ausführungsbeispielen können die Fe-Teile auch mit einem Sm-reichen Legierungspulver mit einem Sm-Gehalt von mindestens 15 Gew.-% beschichtet werden. Als Sm-reiches Legierungspulver eignet sich ein Sm-Hydridpulver mit einer mittleren Teilchengröße $< 50 \mu\text{m}$. Das Sm-Hydridpulver kann in Form einer Paste auf die Fe-Teile durch Tauchen, Drucken oder Pinseln aufgebracht werden. Die Sm-Hydridpaste kann nur auf die den Sinterlingen zugewandte Seite der die Sinterverpackung bildenden Fe-Teile aufgebracht werden. Die Gesamtmenge der aufgetragenen Sm-Hydridpaste liegt zwischen 0,05 und 1 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der in der Sinterverpackung befindlichen SmCo-Grünlinge. Besonders bevorzugt sind 0,1 bis 0,2 Gew.-%

[0126] Die Ausführungsformen können auch beliebig miteinander kombiniert werden, so können z.B. die SmCo Grünlinge auf wiederverwendbare, relativ dicke, konditionierte Fe-Platten gestellt und darum herum mit umgerechnet 0,15 Gew.-% Sm-Hydrid bedruckte Rähmchen aus unkonditioniertem, relativ dünnem Fe-Blech gestellt und der ganze Aufbau wieder mit einer konditionierten, wiederverwendbaren Fe-Platte abgeschlossen werden. Dieser Aufbau wird dann vorzugsweise in eine dünnwandige Fe-Dose verpackt.

[0127] In einem Ausführungsbeispiel werden die SmCo-Grünlinge direkt auf eine konditionierte, wiederverwendbare dicke Fe-Platte gestellt und diese dann in eine Dose aus dünnem Fe-Blech gelegt, wobei die Innenseite der Fe-Dose mit z.B. 0,15 Gew.-% Sm-Hydrid bedruckt wird.

[0128] In einem Ausführungsbeispiel kann in eine Wanne aus dünnem Fe-Blech eine konditionierte, wiederverwendbare dicke Fe-Platte gelegt werden, darauf kommen die SmCo-Grünlinge, diese werden dann mit einer innen mit Sm-Hydrid bedruckten Haube aus dünner Fe-Folie abgedeckt, in den Spalt zwischen der inneren Fe-Haube und der äußeren Wanne wird ein Getterpulver gefüllt, das Getterpulver wird durch ein ringförmiges Teil abgedeckt und anverdichtet und der ganze Aufbau wird mit einem Deckel aus dünnem Fe-Blech verschlossen.

[0129] Figur 8 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 12 der Figur 1.

[0130] 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. Löten, 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.

[0131] In diesem Ausführungsbeispiel bestehen die Sinterteile 11 aus einer $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ Legierung. Zum Ausgleich der Sm-Verluste durch Abdampfung werden die Stützrahmen 36 mit einer Sm-Hydrid Paste bedruckt, die die externe Quelle 28 bereitstellt. Die gesamte Menge an Sm in der Paste entspricht dabei ca. 0,15 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Sinterteile 11.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Wärmebehandlung eines Gegenstands mit zumindest einer Seltenen Erde mit einem hohen Dampfdruck, wobei das Verfahren folgendes aufweist:
Anordnen eines oder mehrerer Gegenstände mit zumindest einer Seltenen Erde mit einem hohen Dampfdruck in einem Innenraum einer Verpackung,
Anordnen einer externen Quelle der zumindest einen Seltenen Erde, um die Abdampfung der gleichen Seltenen Erde aus dem Gegenstand zu kompensieren und/oder den Dampfdruck der Seltenen Erde im Innenraum der Verpackung zu erhöhen,
Wärmebehandeln der Verpackung.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Gegenstand zumindest eines der Gruppe von Elementen bestehend aus Sm, Dy, Er, Eu und Yb aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei der Gegenstand eine SmCo-Legierung aufweist, die wärmebehandelt wird, um einen $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ -Typ oder Sm_1Co_5 -Typ Magneten herzustellen.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Verpackung einer Wärmebehandlung bei einer Temperatur von größer als 1000°C unterzogen wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die externe Quelle zumindest 0,04 Gew.-% der Seltenen Erde bezogen auf das Gesamtgewicht des einen oder der mehreren Gegenstände enthält.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die externe Quelle auf der Innenseite der Verpackung angeordnet ist.
7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei eine Schicht aus Pulver mit der Seltenen Erde auf die Innenseite der Verpackung aufgebracht wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die externe Quelle Sm-Hydrid aufweist.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die Verpackung eine Eisenfolie und/oder eine Eisenplatte aufweist.
10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei die externe Quelle durch eine Legierung aus Eisen und der Seltenen Erde an der Innenseite der Verpackung und/oder auf einer zusätzlichen Eisenplatte breitgestellt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei die Legierung aus Fe und der Seltenen Erde durch eine Wärmebehandlung der Eisenfolie und/oder der Eisenplatte in einer die Seltene Erde enthaltenden Atmosphäre an der Oberfläche der Eisenfolie und/oder Eisenplatte gebildet wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei die Verpackung ferner eine Haltestruktur für die Gegenstände aufweist und die Gegenstände in der Haltestruktur angeordnet werden.
13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei die Haltestruktur Eisen aufweist und die externe Quelle durch eine Legierung aus Eisen und der Seltenen Erde an der Oberfläche der Haltestruktur breitgestellt wird, die durch eine Wärmebehandlung der Haltestruktur in einer die Seltene Erde enthaltenden Atmosphäre gebildet wird.
14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei eine Schicht aus einem Pulver mit der Seltenen Erde auf die Haltestruktur aufgebracht wird.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, wobei die Verpackung einen unteren Kasten mit einem Boden, Wänden, die den Boden umschließen, und einer offenen Seite und einen oberen Kasten mit einem Boden, Wänden, die den Boden umschließen, und einer offenen Seite aufweist, wobei der eine oder die mehreren Gegenstände mit zumindest einer Seltenen Erde mit einem hohen Dampfdruck auf dem Boden des unteren Kastens angeordnet und mit dem oberen Kasten abgedeckt werden, 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, wobei ein Innenraum gebildet wird und die externe Quelle der Seltenen Erde im Innenraum angeordnet wird, und ein Spalt zwischen den Wänden des oberen Kastens und den Wänden des unteren Kastens gebildet wird, wobei ein pulverförmiges Material in den Spalt eingebracht wird.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, wobei die Verpackung eine Platte, einen Kasten mit einem Boden, Wänden, die den Boden umschließen, wobei der Boden ein Loch aufweist, und einen Deckel aufweist, wobei die Platte auf dem Boden des Kastens und der eine oder die mehreren Gegenstände mit zumindest einer Seltenen Erde mit einem hohen Dampfdruck auf der Platte angeordnet werden, wobei der Deckel auf die Wände aufgebracht wird, wobei ein Innenraum gebildet wird, sodass sich ein Spalt zwischen der Platte und dem Boden des Kastens, unterhalb der Platte bildet, wobei die externe Quelle der Seltenen Erde im Innenraum angeordnet und ein pulverförmiges Material in den Spalt eingebracht wird.
17. Verfahren nach Anspruch 15 oder Anspruch 16, wobei das pulverförmige Material ferner als zusätzliche externe Quelle der zumindest einen Seltenen Erde, die im Gegenstand enthalten ist, fungiert.
18. Verfahren nach Anspruch 17, wobei das pulverförmige Material einen Gehalt an der Seltenen Erde von mindestens 15 Gew.-% aufweist.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 18, wobei das pulverförmige Material unterschiedliche pulverförmige Materialien aufweist.
20. Verfahren nach Anspruch 19, wobei das pulverförmige Material die externe Quelle der zumindest einen Seltenen Erde sowie ein aktives Material aufweist.
21. Verfahren nach Anspruch 20, wobei das pulverförmige Material eine untere Schicht, die die Seltene Erde aufweist, und eine obere Schicht aufweist, die ein aktives Material aufweist.

22. Verfahren nach Anspruch 21, wobei das aktive Material ein Sauerstoffgetter ist.

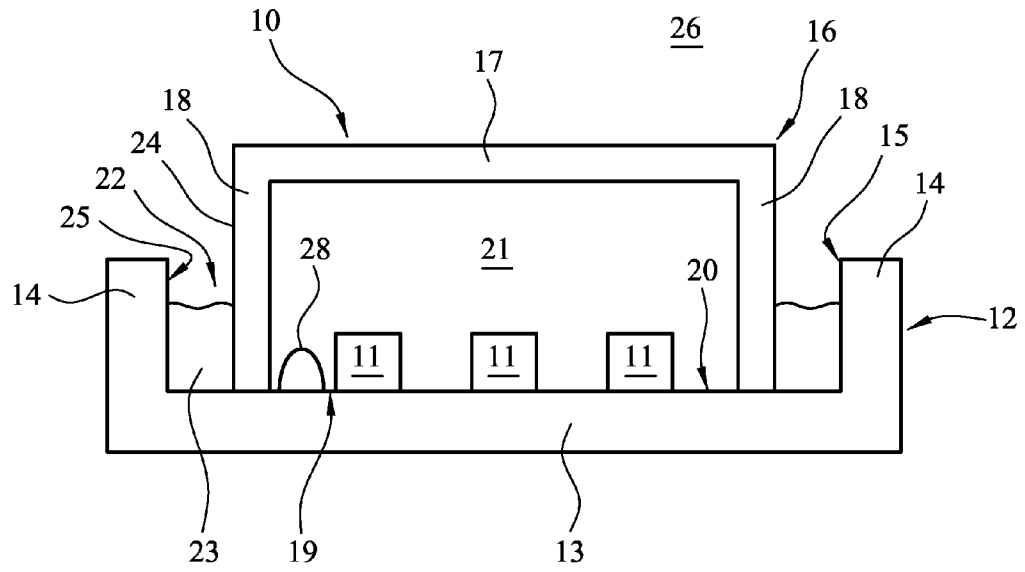


FIG. 1A

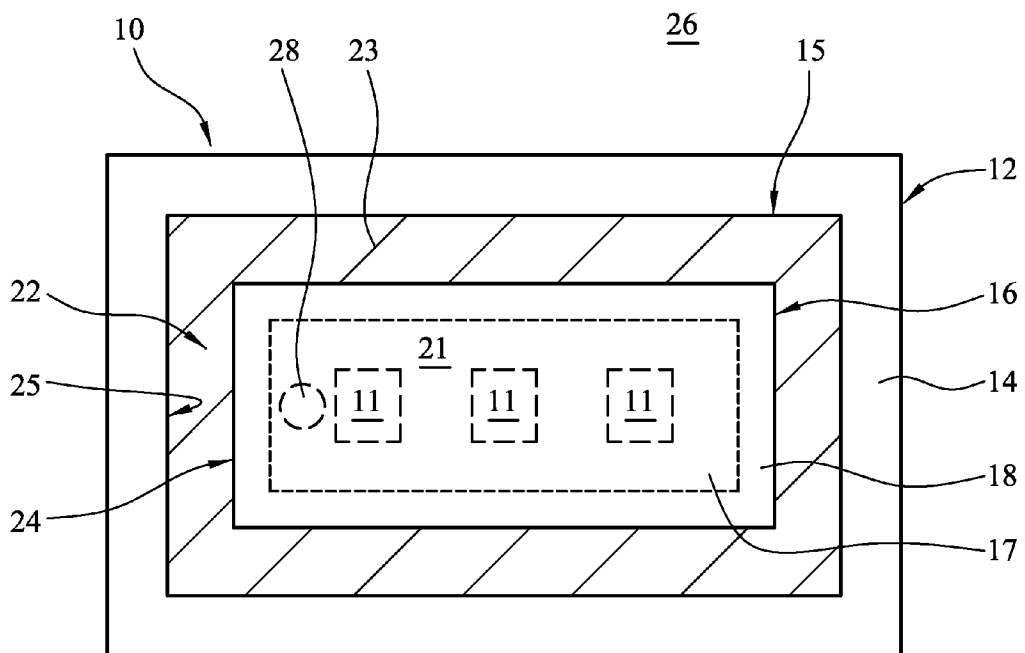


FIG. 1B

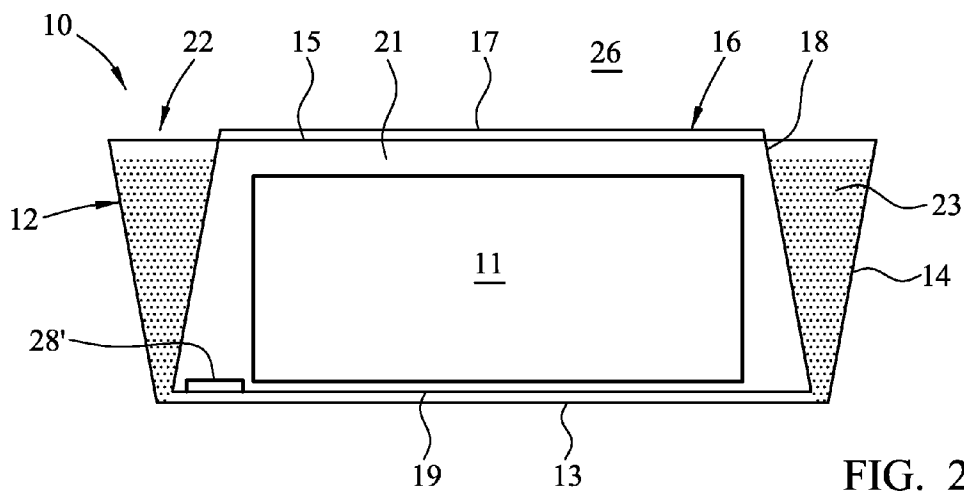


FIG. 2A

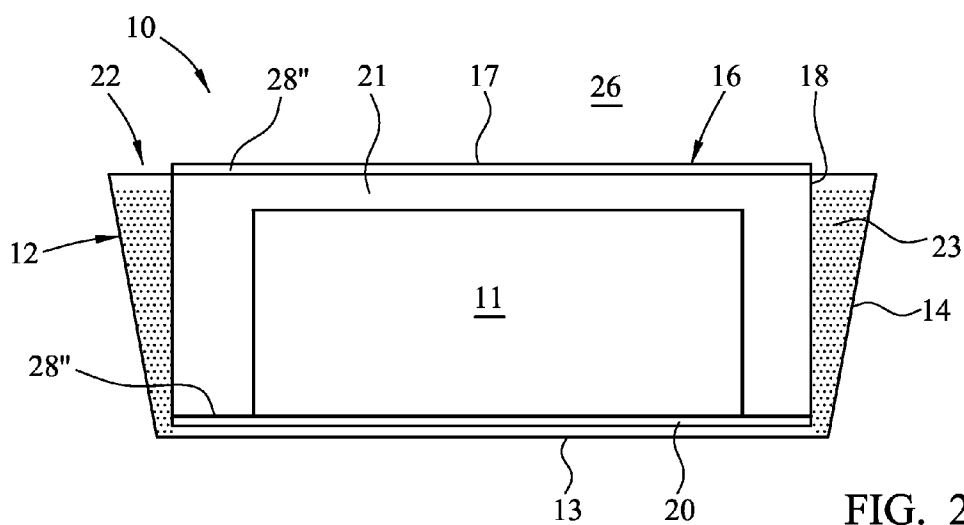


FIG. 2B

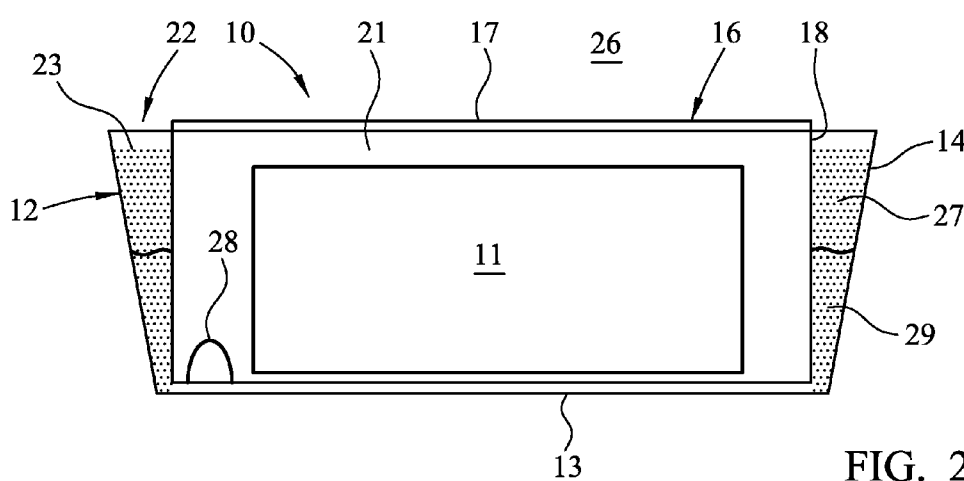
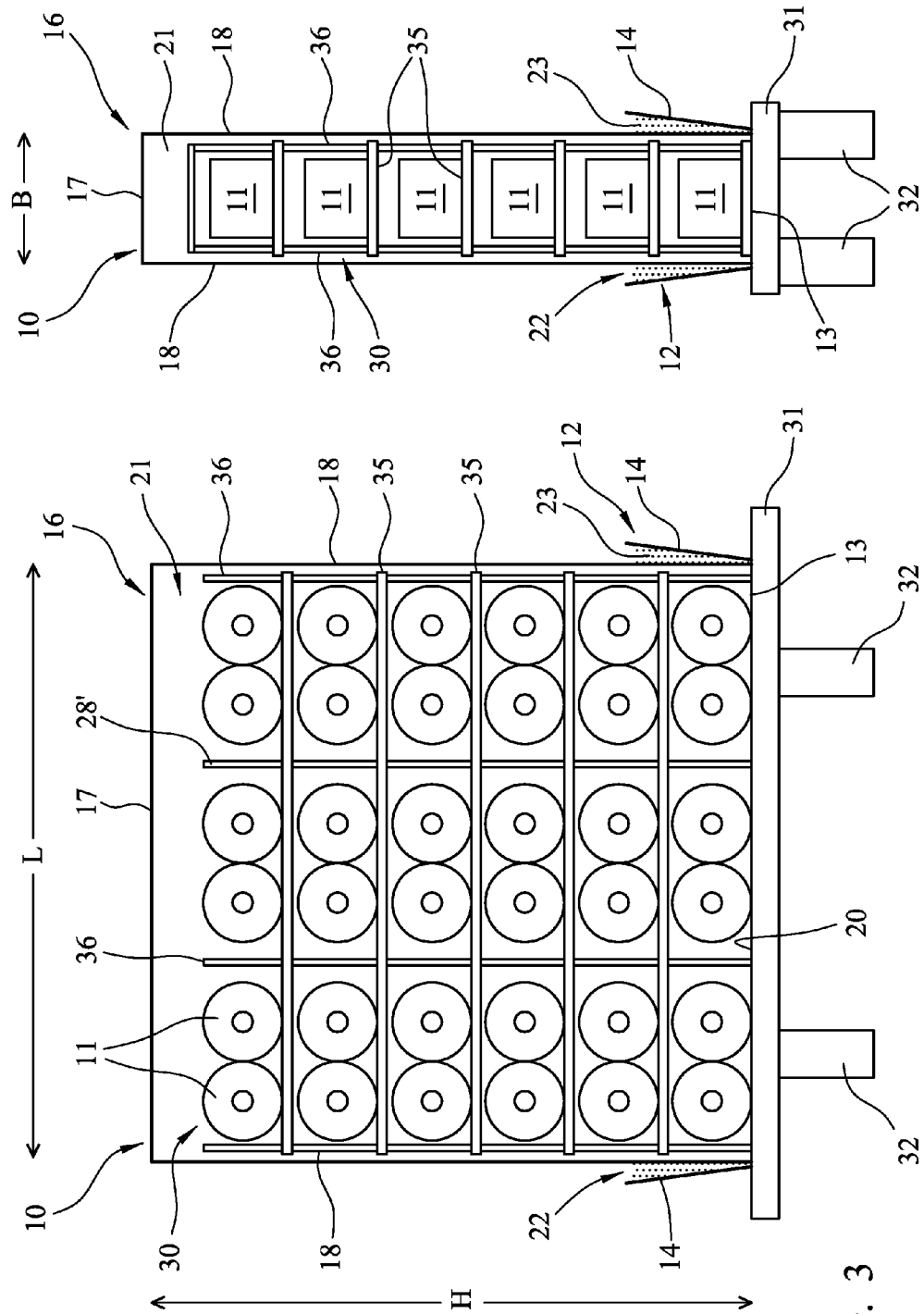


FIG. 2C



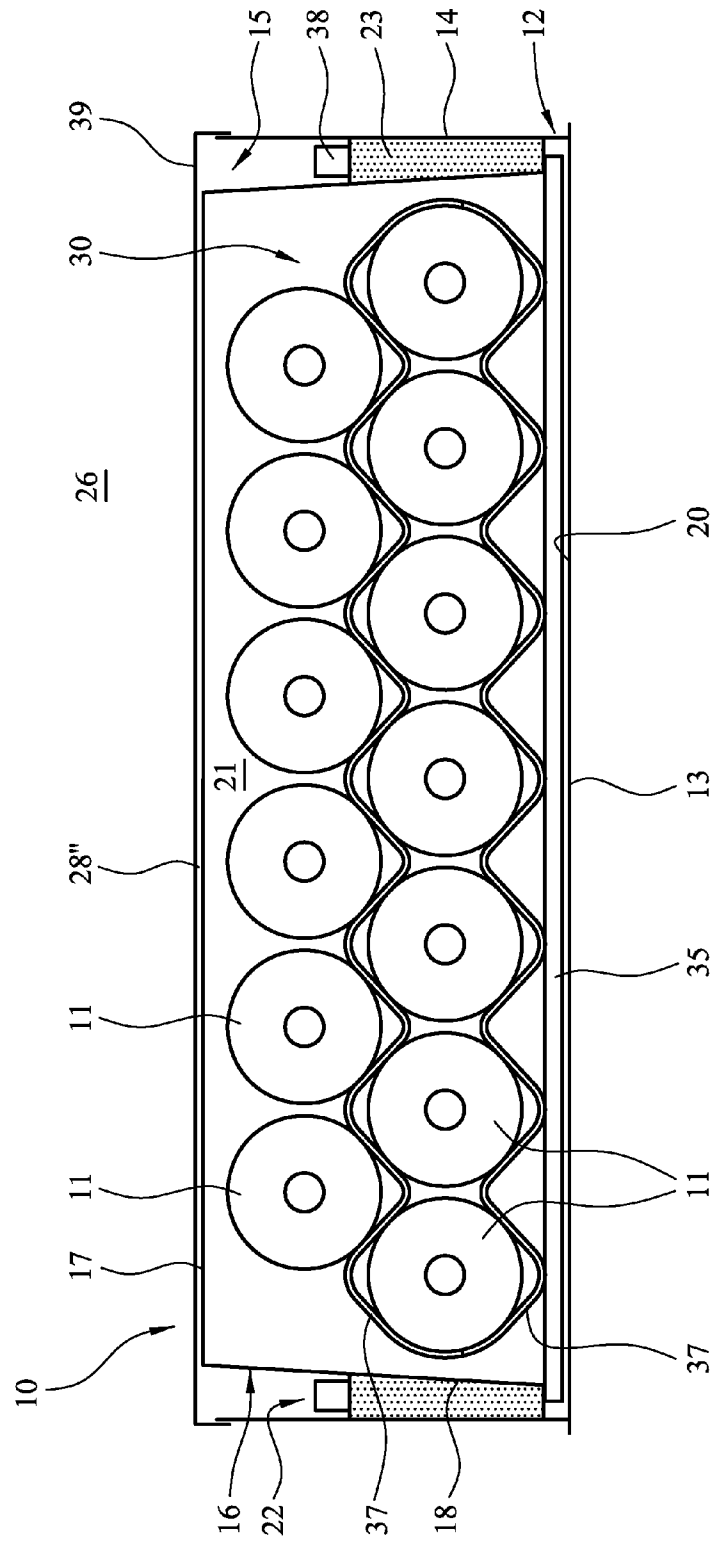


FIG. 4

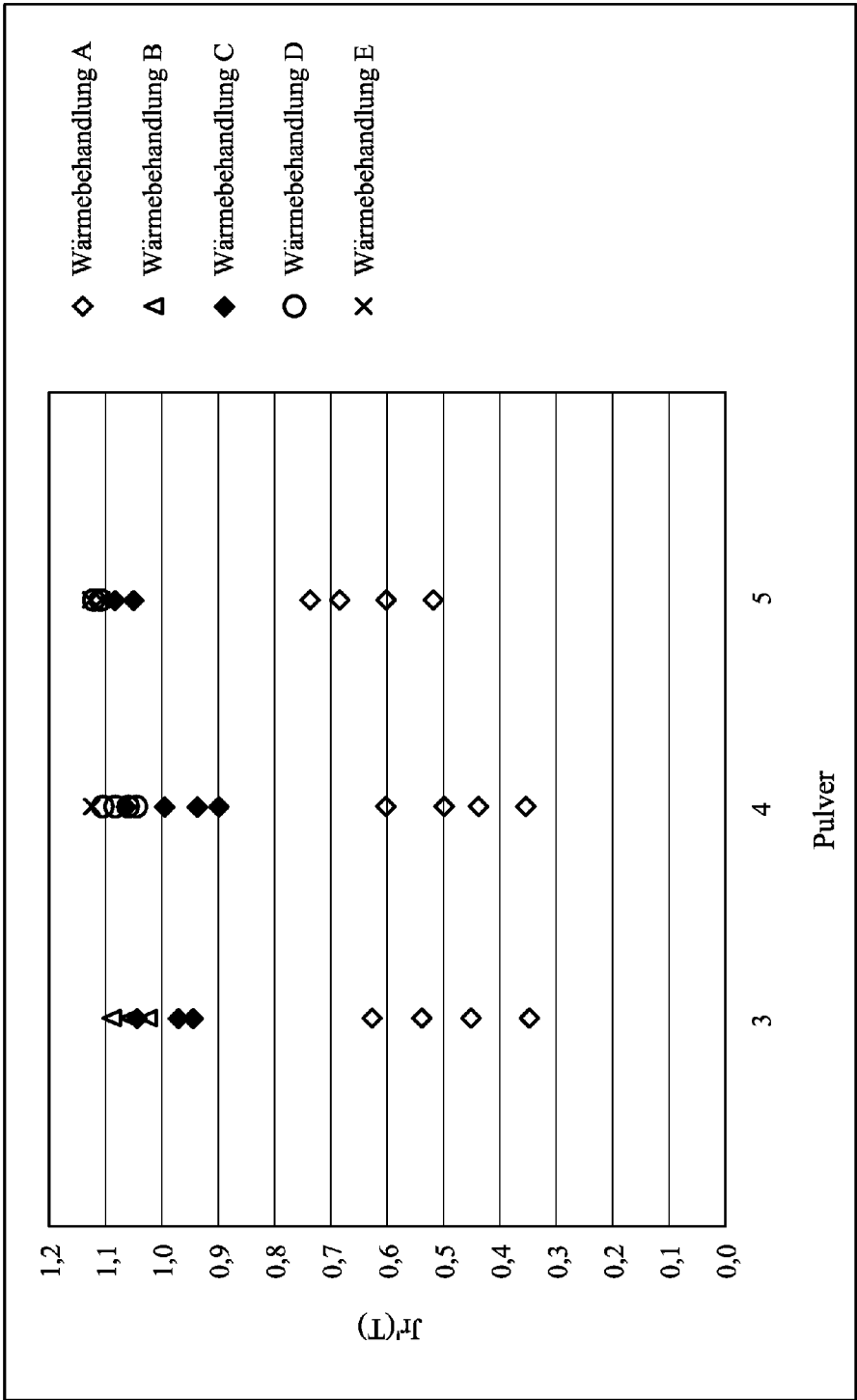


FIG. 5

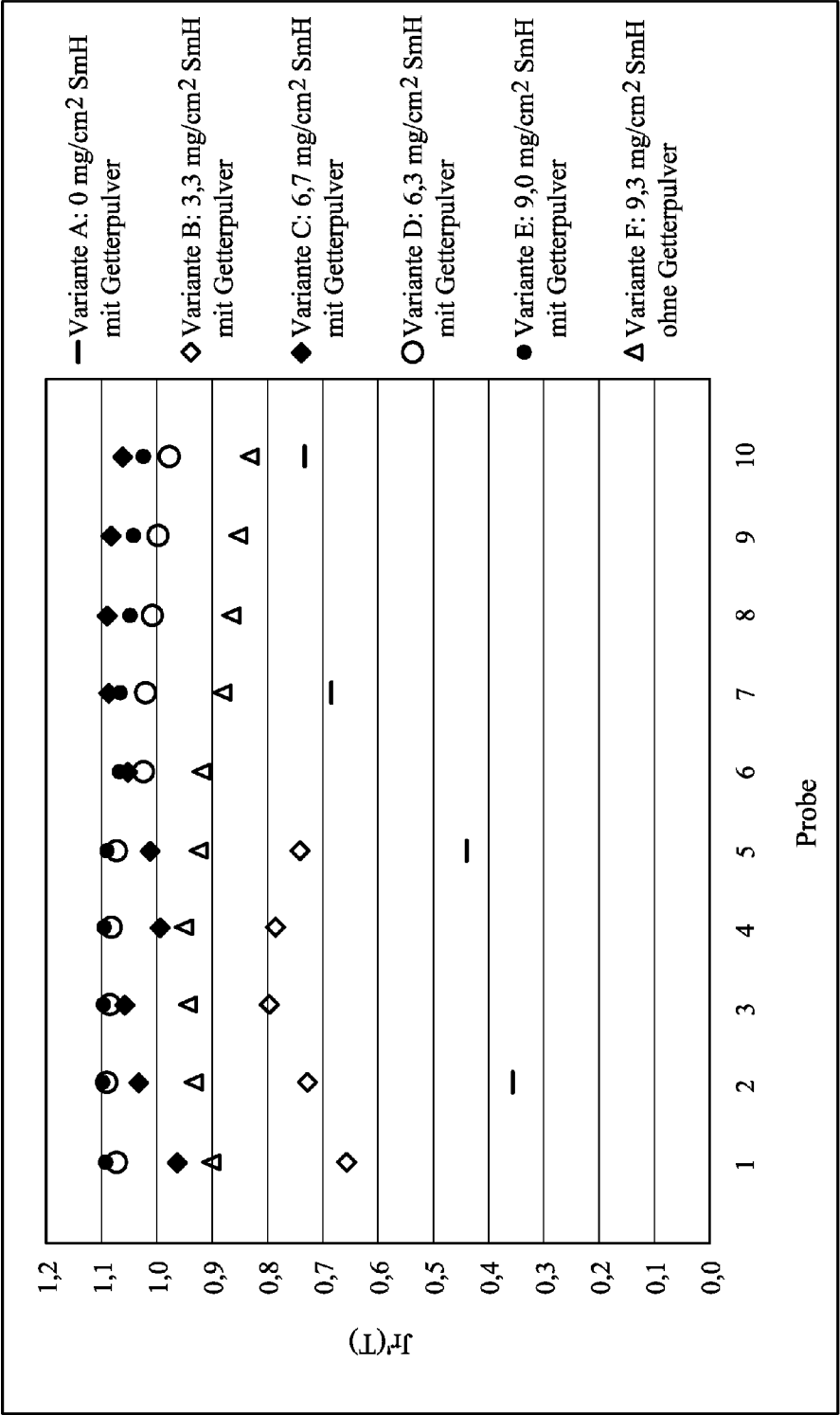
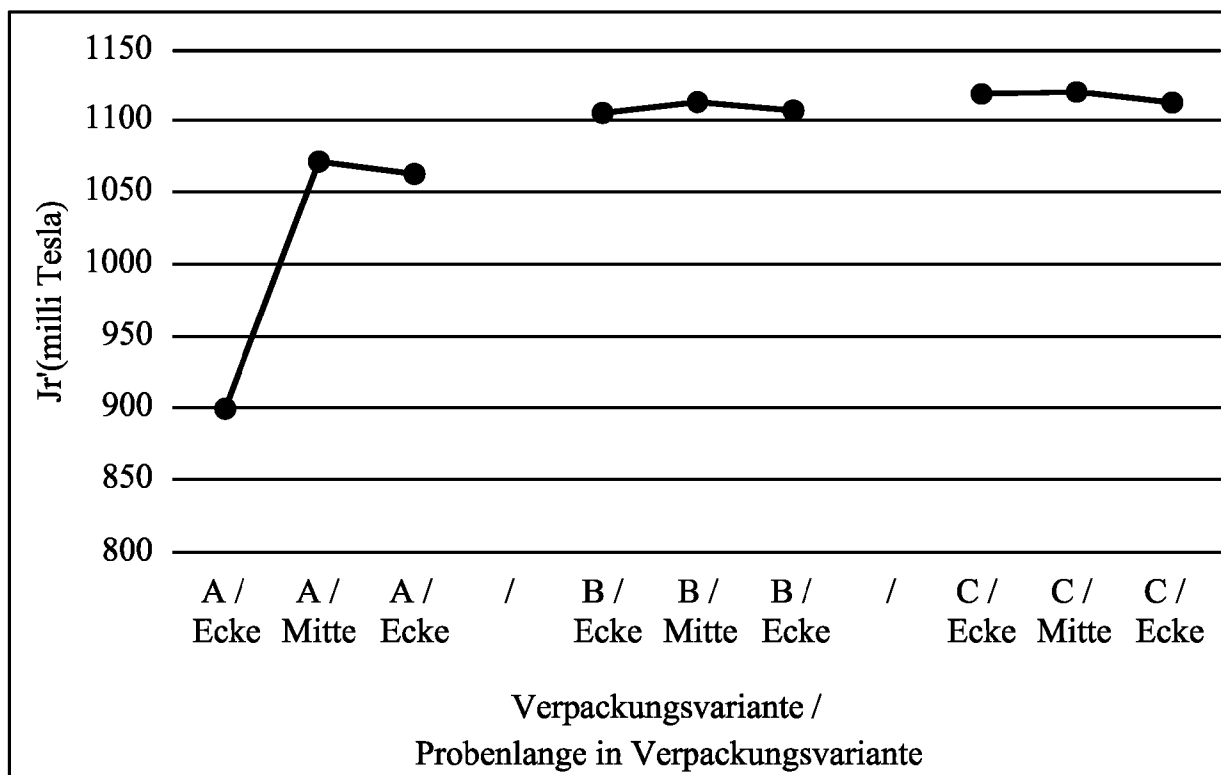


FIG. 6



Jr'(mT)	Variante A	Variante B	Variante C
Eck-Probe	899	1105	1119
Mittel-Probe	1072	1113	1120
Eck-Probe	1063	1108	1113

FIG. 7

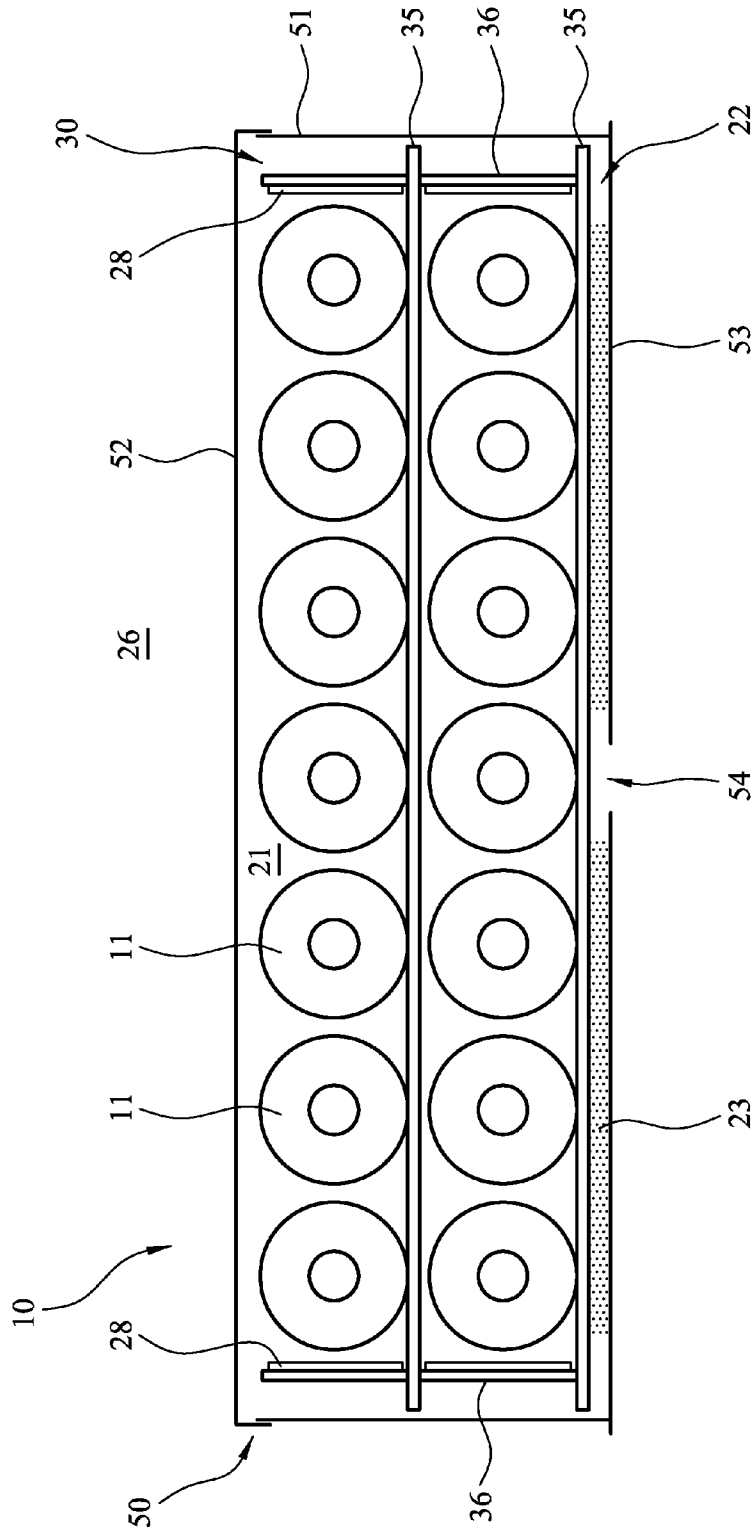


FIG. 8