

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
9. Juli 2009 (09.07.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/083045 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
C22C 1/05 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/007489

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. September 2008 (11.09.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2007 061 964.4
21. Dezember 2007 (21.12.2007) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): PLANSEE METALL GMBH [AT/AT]; A-6600
Reutte (AT).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): JÈHANNO, Pascal
[AT/AT]; Kirchweg 25, A-6600 Reutte/Tirol (AT). BÖN-
ING, Mike [AT/AT]; Floriangasse 19, A-6600 Reutte
(AT).

(74) Anwalt: KADOR & PARTNER; Corneliusstrasse 15,
80469 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE,
EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID,
IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,
MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

(54) Title: MOLYBDENUM-SILICON ALLOY CONTAINING A STABLE METAL OXIDE

(54) Bezeichnung: MOLYBDÄN-SILIZIUMLEGIERUNG MIT STABILEM METALLOXID

(57) Abstract: Mo-Si alloy in which the silicon is entirely present in dissolved form, wherein the alloy contains at least one metal oxide in an amount of from 0.01% by weight to 1% by weight and the at least one metal oxide has a free enthalpy G at 1500°C of less than -500 KJ/mol. Process for producing corresponding Mo-Si alloys and also sintered metal parts as slingier.

(57) Zusammenfassung: Mo-Si-Legierung in welcher das Silizium vollständig gelöst vorliegt wobei die Legierung mindestens ein Metalloxid in einer Menge von 0.01 Gew.-% bis 1 Gew.-% enthält und das mindestens eine Metalloxid bei 1500 °C eine freie Enthalpie G von weniger als - 500 KJ/mol aufweist. Verfahren zur Herstellung von entsprechenden Mo-Si-Legierungen sowie Sintermetallteilen als Schleuderring.



WO 2009/083045 A2

Molybdän-Siliziumlegierung mit stabilem Metalloxid

Die Erfindung betrifft eine Mo-Si-Legierung, in der das Silizium vollständig gelöst vorliegt. Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der Mo-Si-Legierung sowie ein aus ihr bestehendes Sintermetallteil. Die Erfindung betrifft ferner einen Schleuderring und die Verwendung desselben zur Herstellung von magnetischen Pulvern aus der Schmelze.

Allgemein finden Molybdän und Molybdänlegierungen wegen ihrer guten mechanischen Festigkeitseigenschaften bei hohen Temperaturen breite technische Anwendung.

Aus Material Science and Engineering, 2007, S. 107-114, ist bekannt, dass kleine Mengen an Silizium dazu verwendet werden können, die Korngröße von Molybdänwerkstücken zu reduzieren. Aus der US 5,842,511 ist ferner bekannt, dass Schleuderringe sich dazu eignen, mikrokristalline Filme und dergleichen herzustellen. Ferner ist bekannt, dass magnetische Pulver mit Hilfe von Schleuderringen aus reinem Molybdän herstellbar sind. Für die meisten industriellen Anwendungen von Mo-Legierungen, insbesondere die Anwendung zur Herstellung von Pulvern magnetischer Art ist es notwendig, dass die zur Herstellung verwendeten Werkstücke über eine feine Mikrostruktur verfügen. Eine feine Mikrostruktur ist prinzipiell durch Umformung, insbesondere durch Schmieden erreichbar. Dabei wird allerdings das Gefüge instabil, weil die Versetzungsdichte extrem zunimmt.

Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Legierung bereitzustellen, aus der Metallteile herstellbar sind, die ohne Umformung bereits eine geringe Korngröße aufweisen und insoweit auch für die Anwendung bei der Herstellung von Permanentmagneten tauglich sind und gleichzeitig eine geringe Versetzungsdichte aufweisen. Ferner war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Legierung bereitzustellen, die bei der Produktion von Permanentmagneten auftretenden Temperatur von über 1400°C eine extrem lange Standzeit erlaubt. Ferner sollte die Legierung es ermöglichen, dass bei spanender Bearbeitung keine Beeinträchtigungen aufgrund zu hoher Versprödung auftreten.

Die vorliegende Erfindung basiert auf dem allgemeinen Erfindungsgedanken, dass diese Aufgaben durch eine Molybdän-Silizium Legierung, in welcher das Silizium vollständig gelöst vorliegt und die mindestens ein bei 1500 °C stabiles Metalloxid aufweist, gelöst wird.

Die vorliegende Erfindung stellt daher eine Molybdän-Silizium-Legierung, in welcher das Silizium vollständig gelöst vorliegt und die mindestens ein Metalloxid in einer Menge von 0.01 Gew.-% bis 1 Gew.-% enthält, wobei das mindestens eine Metalloxid bei 1500°C eine freie Enthalpie G von weniger als -500 KJ/mol aufweist, zur Verfügung. Bevorzugt wird das mindestens eine Metalloxid so gewählt, dass es bei 1500 °C eine freie Enthalpie G von weniger als -700 KJ/mol aufweist. Ganz besonders bevorzugt wird das mindestens eine Metalloxid so gewählt, dass es bei 1500 °C eine freie Enthalpie G von weniger als -750 KJ/mol aufweist.

Ferner stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der Mo-Si-Legierung zur Verfügung, wobei Mo-Pulver, Si-Pulver und Metalloxid-Pulver gemischt und vermahlen werden, anschließend bei Drücken von 100 bis 500 MPa gepresst und sodann unter reduzierenden Bedingungen bei 1000 bis 1900 °C gesintert und bei Temperaturen von 1000 bis 1700 °C und Drücken von 50 bis 300 Mpa warmkompaktiert werden.

Die Erfindung stellt ferner ein Sintermetallteil aus der erfindungsgemäßen Mo-Si-Legierung zur Verfügung. Ein solches Sintermetallteil kann in Form eines Schleuderrings vorliegen und eignet sich ausgezeichnet zur Herstellung von magnetischen Pulvern aus der Schmelze.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass die Versprödung einer Molybdän-Silizium-Legierung mit mindestens einem Metalloxid, welches bei 1500°C eine freie Enthalpie von weniger als - 500 KJ/mol aufweist, in einer Menge von 0.01 Gew.-% und 1 Gew.-%, wobei das Silizium vollständig in der Legierung gelöst ist, zu Sintermetallteilen verarbeitbar ist, die problemlose spanende Bearbeitung ermöglichen und deren Endfestigkeit nahezu die Endfestigkeit von reinem Molybdän erreicht. Es wurde ferner überraschenderweise festgestellt, dass die Mikrostruktur von Sintermetallteilen aus der erfindungsgemäßen Legierung mit einer Korngröße größer 7.0 gemäß ASTM E112-96 ist, wodurch in vielen Fällen

auf eine Umformung, beispielsweise durch Schmieden, verzichtet werden kann. Ferner wurde überraschenderweise festgestellt, dass die Mischung aus Silizium und mindestens einem bezogen auf die freie Enthalpie bei 1500°C stabilem Metalloxid zur Erhöhung der Rekristallisationstemperatur tauglich ist. Erfindungsgemäße Sintermetallteile weisen außerdem längere Standzeiten bei der Produktion von Permanentmagnetpulver im Vergleich mit bekannten Mo-Sintermetallteilen auf.

Die Molybdän-Silizium-Legierung der vorliegenden Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass Silizium vollständig in Mo gelöst vorliegt. Hierbei ist der Begriff vollständig gelöst so zu verstehen, dass keine intermetallischen Phasen bezogen auf eine XRD-Analyse auftreten. Insbesondere ist die Anwesenheit von intermetallischen Phasen wie z.B. Mo_3Si nicht erfindungsgemäß. Die Molybdän-Silizium-Legierung besteht insoweit aus einer reinen Molybdän-Silizium-Mischkristallphase.

Das mindestens eine Metalloxid wird erfindungsgemäß in einer Menge von mindestens 0.01 Gew.-% und maximal 1 Gew.-% eingesetzt. Bevorzugt werden mindestens 0.02 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 0.03 Gew.-% Metalloxid verwendet. Gew.-%. Als Obergrenze werden bevorzugt 0.5 Gew.-% und besonders bevorzugt 0.3 Gew.-% Metalloxid eingesetzt.

Als das mindestens eine Metalloxid kommen Metalloxide und deren Mischungen in Frage, welche bei 1500 °C bezogen auf die freie Enthalpie G stabil sind, das heißt eine freie Enthalpie von kleiner -500 KJ/mol aufweisen.

Als das mindestens eine Metalloxid können Metalloxide gewählt aus Magnesiumoxid, Calciumoxid, ZrO_2 , HfO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Y_2O_3 , SrO , Lanthanidoxiden und Mischungen davon gewählt werden. Bevorzugt wird Magnesiumoxid eingesetzt.

Der Siliziumgehalt der Molybdän-Silizium-Legierung bezogen auf die gesamte Legierung enthaltend das Metalloxid oder die Metalloxide beträgt bevorzugt 0.01 bis 1 Gew.-%. Stärker bevorzugt beträgt der Siliziumgehalt bezogen auf die gesamte Legierung zwischen 0.02 und 0.4

Gew.-%. Besonders bevorzugt ist ein Siliziumgehalt bezogen auf die gesamte Legierung zwischen 0.03 und 0.2 Gew.-%.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird die Molybdän-Silizium-Legierung mit dem mindestens einem Metalloxid in einer Menge von 0.01 Gew.-% bis 1 Gew.-% hergestellt durch das Mischen von Molybdänpulver, Siliziumpulver und dem mindestens einem Metalloxidpulver. Anschließend wird die Pulvermischung vermahlen und sodann bei Drücken von 100 bis 500 MPa verpresst. Bevorzugt wird kalt-isostatisch gepresst. Das kalt-isostatische Pressen erfolgt bevorzugt mit einem Druck von 180 bis 220 MPa. Durch die beim kaltisostatischen Pressen auftretenden Reibungseffekte erhöht sich hierbei die Temperatur. Die Temperatur wird, gegebenenfalls durch externe Kühlung, so eingestellt, dass sie in einem Bereich von 20 bis 60°C, bevorzugt 20 bis 40°C und besonders bevorzugt 30 bis 40°C erfolgt.

Nach dem Verpressen erfolgt das Sintern der Molybdän-Silizium-Legierung unter reduzierenden Bedingungen. Das Sintern verfolgt bevorzugt stufenweise durch Aufheizen auf zwei intermediäre Temperaturen. Typischerweise wird zunächst von Raumtemperatur auf eine Temperatur im Bereich von 1000 bis 1200°C erwärmt und diese Temperatur für einen Zeitraum von einer bis drei Stunden beibehalten. Anschließend wird die Temperatur weiter auf eine Temperatur von 1300 bis 1500°C erhöht und erneut für einen Zeitraum von einer halben bis zwei Stunden getempert. Abschließend wird die Temperatur auf 1800 bis 1900°C erhöht und diese dann für 4 bis 6 Stunden beibehalten.

Nach dem Abkühlen wird warmkompaktiert. Dies erfolgt bevorzugt bei 1000 bis 1700 °C und bei Drücken von 50 bis 300 MPa. Besonders bevorzugt wird heiß-isostatisch gepresst. Das heiß-isostatische Pressen erfolgt üblicherweise durch Temperaturerhöhung auf eine Temperatur von 1300 bis 1700°C. Der Druck beträgt bevorzugt 180 bis 220 MPa. Die bevorzugte Temperatur und der bevorzugte Druck wird vorteilhafterweise für einen Zeitraum von 4 bis 6 Stunden beibehalten.

Das erhaltene Produkt ist ein Sintermetallteil und kann einer spanenden Bearbeitung ohne Bearbeitungsschwierigkeiten zugeführt werden, d.h. es bilden sich bei spanender Bearbeitung keine Risse und Aufformungen.

Alternativ ist es möglich nach dem Sintern nicht zu heip-isostatisch zu verpressen, sondern die Legierung umzuformen. Nach Umformung ist erneut spanende Bearbeitung möglich. Aufgrund der besonderen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Legierung ist es allerdings möglich, auf den Umformungsschritt völlig oder zumindest teilweise zu verzichten, weil bereits das nicht-umgeformte Material eine feine Mikrostruktur aufweist.

Die erfindungsgemäßen Sintermetallteile aus der Molybdän-Silizium-Legierung der vorliegenden Erfindung sind gekennzeichnet durch eine Korngröße von mindestens 7.0 gemäß ASTM E112-96, bevorzugt mindestens 7.5 und besonders bevorzugt mindestens 8.0. Diese Korngröße wird vom erfindungsgemäßen Sintermetallteil überraschenderweise auch ohne Umformen bereitgestellt.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Sintermetallteil ein Schleuderring. Ein Schleuderring ist eine Abkühlungseinrichtung zur Herstellung von amorphem und/oder von mikrokristallinem Pulver. Schleuderringe werden in der Technik in vielfältiger Weise eingesetzt, u.a. zur Produktion von Permanentmagneten. Dabei sind sie Teil einer Verdünnungsapparatur. Bevorzugt nimmt der Schleuderring die geometrische Form eines Zylinders ein. Wird der Schleuderring zur Herstellung von amorphem und/oder von mikrokristallinem Pulver eingesetzt, wird dieses bevorzugt auf der Mantelfläche abgekühlt.

Die vorliegende Erfindung bewirkt überraschenderweise die Verringerung der Korngröße der herstellbaren Sintermetallteile. Dieser Effekt ist besonders signifikant bei einer Mischung von 0.03 bis 0.5 Gew.-% des mindestens einen Metalloxids zusammen mit 0.02 bis 0.04 Gew.-% von Silizium, jeweils bezogen auf die gesamte Molybdän-Silizium-Legierung. Ganz besonders gute Eigenschaften werden bei einem Gehalt an den mindestens einem Metalloxid von 0.03 bis 0.3 Gew.-% sowie 0.03 bis 0.2 Gew.-% Silizium jeweils bezogen auf die gesamte Molybdän-Silizium-Legierung erhalten.

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung eines Sintermetallteils und insbesondere eines Schleuderrings zur Herstellung von magnetischen Pulvern aus der Schmelze. Magnetische Pulver aus der Schmelze werden üblicherweise durch Auftritt auf rotierende Scheiben, bevorzugt auf sogenannte

Schleuderringe, hergestellt. Dabei tritt eine Schmelze mit einer Temperatur von $> 1400^{\circ}\text{C}$ auf das rotierende Sintermetallteil. Es hat sich gezeigt, dass die erfindungsgemäßen Sintermetallteile, insbesondere in der Form von Schleuderringen, ganz besonders dazu geeignet sind, magnetische Pulver umfassend mindestens ein Seltenerdmetall herzustellen. Die Standzeit der Schleuderringe wird gegenüber konventionellen Schleuderringen signifikant erhöht. Ausgezeichnete Verwendung können die erfindungsgemäßen Molybdän-Silizium-Legierungen in Form von Schleuderringen dazu finden, magnetische Pulver vom Typ Sm-Co, Nd-Fe-B oder Sm-TM sind und wobei TM eine Mischung aus Co, Fe, Cu, Zr und Hf darstellt.

Beispiele

Die chemische Analyse der einzelnen Elemente wurde mittels Inductive Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICPOES) durchgeführt. Die Gasgehalte wurden mittels Verbrennungsanalyse und Heißgasextraktion bestimmt. Die folgende Tabelle zeigt die untersuchten Zusammensetzungen.

Tabelle 1: Untersuchte Zusammensetzungen

Probe	Si Gew.-%	Metalloxid Typ	Menge Metalloxid Gew.-%	Molverhältnis MgO / weiteres Metalloxid (mol% / mol %)
1	0.05	MgO	0.05	
2	0.05	MgO	0.1	
3	0.05	MgO	0.5	
4	0.05	CaO	0.05	
5	0.05	ZrO ₂	0.1	
6	0.05	TiO ₂	0.5	
7	0.05	MgO, CaO	0.05	1/1
8	0.05	MgO, ZrO ₂	0.1	1/1
9	0.05	MgO, TiO ₂	0.5	1/1
10	0.2	MgO	0.05	
11	0.2	MgO	0.1	
12	0.2	MgO	0.5	
13	0.2	CaO	0.05	
14	0.2	ZrO ₂	0.1	
15	0.2	TiO ₂	0.5	
16	0.2	MgO, CaO	0.05	1/1
17	0.2	MgO, ZrO ₂	0.1	1/1
18	0.2	MgO, TiO ₂	0.5	1/1
19	0.3	MgO	0.05	
20	0.3	MgO	0.1	
21	0.3	MgO	0.5	
22	0.3	CaO	0.05	
23	0.3	ZrO ₂	0.1	
24	0.3	TiO ₂	0.5	
25	0.3	MgO, CaO	0.05	1/1
26	0.3	MgO, ZrO ₂	0.1	1/1
27	0.3	MgO, TiO ₂	0.5	1/1
V1	0.5	-		
V2	0.1	-		
V3	0.3	-		

Die gelösten Legierungselemente Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff wiesen einen sehr geringen Gehalt im einstelligen ppm-Bereich auf und entsprachen der Spezifikation von reinem Molybdän. Die Bestimmung des Sauerstoffgehalts ist dem Fachmann bekannt und muss die relativen Verhältnisse an dem eingesetzten Metall berücksichtigen. Die Dichtebestimmung erfolgte archimedisch nach DIN ISO 3369. Die zu untersuchenden Proben wurden einmal an Luft gewogen und danach in Wasser. Nach Ermittlung der beiden Massen wurde die Dichte bestimmt. Eine Berücksichtigung des Restsauerstoffgehalts ist nötig.

Zur Identifizierung von polykristallinen Phasen wurde das Verfahren der Röntgendiffraktometrie XRD genutzt. Für die Untersuchung wurde die charakteristische monochromatische Röntgenstrahlung herangezogen. Im gesamten untersuchten Bereich konnte mit Hilfe der XRD-Analyse nur Molybdän nachgewiesen werden. Reines Silizium oder intermetallische Molybdän-Silizium-Phasen traten nicht auf. Die verwendeten Metalloxide wurden nicht detektiert. Härtemessungen wurden nach DIN ISO 6507-1 durchgeführt. Es ergaben sich ein Minimalwert von 179 HV 10 und ein Maximalwert von 234 HV 10. Bei einem geringen Siliziumgehalt kommt es zu einem Härteabfall im Vergleich zu reinem Molybdän und bei höheren Siliziumkonzentrationen steigt der Härtewert an. Bezüglich des verwendeten Metalloxids sind die Effekte genau umgekehrt.

Tabelle 2: Vickershärte der untersuchten Verbindungen

Probe #	HV mittel (DIN EN 6507-1)
1	180
2	183
3	179
4	
5	
6	
7	
8	
9	
10	210
11	206
12	208

13	
14	
15	
16	
17	
18	
19	234
20	226
21	226
22	
23	
24	
25	
26	
27	
V1	
V2	
V3	

Die mechanischen Eigenschaften wurden in einem spezifischen Versuchsaufbau untersucht. Geprüft wurde bei Raumtemperatur, 260°C, 538°C, 816°C und 1093°C jeweils 2 Proben pro Charge, mithin insgesamt 9 Chargen. Die Versuche wurden an einer Zwick 1476-Prüfanlage durchgeführt. Die Probengeometrie entsprach einer RRS-Probe gemäß Figur 1 mit den Abmessungen gemäß folgender Tabelle

d_0	L_0	d_{1min}	d_2	g	h_{min}	L_{cmin}	L_{tmin}
5	25	11	8	12	7	30	72

Für die HT-Zugversuche wurden die Anlagen ZwickRoell Zmart Pro und Zwick Maytech bei 816°C und 1093°C bzw. bei 260°C und 538°C eingesetzt. Als Probenform diente eine RHC-Probe gemäß Figur 2 mit den Abmessungen gemäß folgender Tabelle

d_0	L_0	d_{1min}	d_2	g	h_{min}	L_{cmin}	L_{min}
3	15	10	5	5	6	18	43

Die Prüfgeschwindigkeit betrug 2.0 mm/min. Bezüglich der RRS-Zugproben (5 x 25 mm) entspricht dies bei Raumtemperatur einer Dehnrates von $1.33 \times 10^{-3} \text{ sek}^{-1}$ und für die RHC-Zugproben (3 x 15 mm) bei HT einer Dehnrates von $2.20 \times 10^{-3} \text{ sek}^{-1}$.

Die mechanischen Eigenschaften unter Zugbeanspruchung wurden als Funktion der Temperatur untersucht.

Die folgende Tabelle 3 zeigt $R_{p0.2}$ und R_m Daten bei verschiedenen Temperaturen; Raumtemperatur, 260 °C, 538 °C, 816 °C und 1093 °C (oberster Wert bei Raumtemperatur, zweiter Wert von oben bei 260 °C, dritter Wert von oben bei 538 °C, vierter Wert von oben bei 816 °C und fünfter Wert von oben bei 1093 °C).

Probe #	Si Gew.-%	Metall-oxid Typ	Menge Metall-oxid Gew.-%	$R_{p0.2}$ / [MPa]	R_m / [Mpa]	A / %
1	0.05	MgO	0.05	357	392	1
				239	464	31
				203	363	31
				179	315	27
				149	210	62
2	0.05	MgO	0.1	336	333	0.3
				230	448	34.3
				201	354	27.9
				190	319	21.4
				133	193	59.0
3	0.05	MgO	0.5	351	352	0.2
				232	389	14.6
				201	346	22.9
				191	301	23.2
				120	174	45.9

4	0.05	CaO	0.05			
5	0.05	ZrO ₂	0.1			
6	0.05	TiO ₂	0.5			
7	0.05	MgO, CaO	0.05			
8	0.05	MgO. ZrO ₂	0.1			
9	0.05	MgO, TiO ₂	0.5			
10	0.2	MgO	0.05	445	465	0.6
				353	511	5.1
				301	503	21.5
				268	510	24.5
				192	267	60.8
11	0.2	MgO	0.1	410	411	0.7
				329	555	22.1
				283	493	22.8
				258	392	22.4
				189	250	64.3
12	0.2	MgO	0.5		347	
				325	408	1.9
				264	489	17.7
				276	490	18.1
				202	263	36.0
13	0.2	CaO	0.05			
14	0.2	ZrO ₂	0.1			
15	0.2	TiO ₂	0.5			
16	0.2	MgO, CaO	0.05			
17	0.2	MgO. ZrO ₂	0.1			
18	0.2	MgO, TiO ₂	0.5			
19	0.3	MgO	0.05		481	0.0
				432	500	2.6
				364	567	16.1

				320 230	580 316	25.2 61
20	0.3	MgO	0.1	480 392 226 318 226	467 500 561 569 293	0.4 3.4 21.0 21.9 51.7
21	0.3	MgO	0.5	368 305 312 227	305 387 548 542 294	0.7 16.9 11.9
22	0.3	CaO	0.05			
23	0.3	ZrO ₂	0.1			
24	0.3	TiO ₂	0.5			
25	0.3	MgO, CaO	0.05			
26	0.3	MgO, ZrO ₂	0.1			
27	0.3	MgO, TiO ₂	0.5			
V1	0.5	-		331 275	584 339 541 296	- - 0 3.3 0.6
V2	0.1	-		355 191 166 150 132	377 365 219	- >20 ⁺ 31.9 27.3 90.3
V3	0.3	-				
V4	0		0	385 105 77 65	534 205 167	13 >20 ⁺ 51.7 49.1

				57	112	48.8
--	--	--	--	----	-----	------

+ Versuch bei $\epsilon=20\%$ abgebrochen, R_m noch nicht erreicht
Dehnrate $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ sek}^{-1}$

Die gefertigten Zugproben wurden vor den Versuchen mittels Farbeindringtest auf Risse geprüft. Alle Proben waren rissfrei. Das Verhalten des Werkstoffs ohne Metalloxid vom spröden in duktilen Bereich (duktil-spröde Übergangstemperatur) wurde im Vergleichsversuch für reines Mo, Mo mit 0.1 gew.-% Si und Mo mit 0.5 gew.-% Si ermittelt.

Es zeigt sich, dass das Streckverhalten der Legierung mit den mindestens einem Metalloxid gegenüber der reinen Molybdän-Silizium-Legierung kaum verschlechtert wurde.

Es ist ferner ersichtlich, dass die Hinzufügung eines stabilen Metalloxids keinen negativen Effekt auf die Duktilität der Molybdän-Silizium-Legierung hatte.

Die Mikrostruktur der erfindungsgemäßen Legierungen wurde mikroskopisch untersucht. Die Korngröße wurde nach dem Linienschnittverfahren DIN ISO 643 ermittelt. Die Ergebnisse sind in untenstehender Tabelle zusammengefasst.

#	Korngröße D [μm]
1	22.0
2	20.5
3	19.0
4	
5	
6	
7	
8	
9	

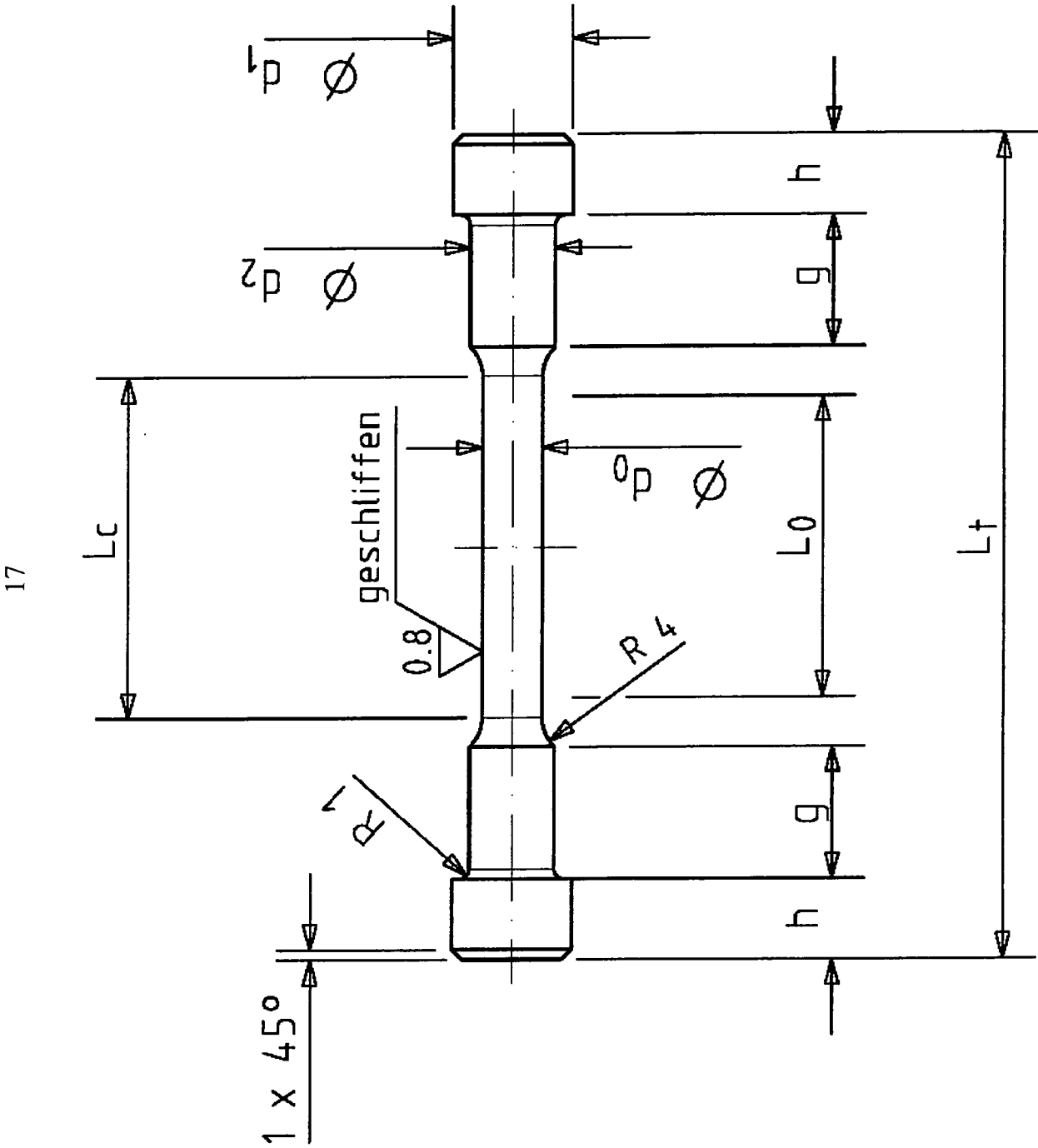
10	21.0
11	17.5
12	15.6
13	
14	
15	
16	
17	
18	
19	22.0
20	16.0
21	16.6
22	
23	
24	
25	
26	
27	
V1	
V2	54
V3	
V4 (Mo rein)	97

Es ist erkennbar, dass ein geringer Zusatz von Silizium in Kombination mit Magnesiumoxid eine starke Absenkung der Korngröße gegenüber Molybdän mit der entsprechenden Menge Silizium bewirkt. Auch gegenüber reinem Molybdän wird die Korngröße extrem erniedrigt. Es ist ersichtlich, dass der Zusatz des Metalloxyds zu einer überproportionalen Verstärkung des bereits bei Silizium sichtbaren Effekts führt.

Patentansprüche

1. Mo-Si-Legierung in welcher das Silizium vollständig gelöst vorliegt dadurch gekennzeichnet, dass die Legierung mindestens ein Metalloxid in einer Menge von 0.01 Gew.-% bis 1 Gew.-% umfasst, wobei das mindestens eine Metalloxid bei 1500 °C eine freie Enthalpie G von kleiner – 500 KJ/mol aufweist.
2. Mo-Si-Legierung gemäß Anspruch 1 umfassend mindestens 0.02 Gew.-% Metalloxid.
3. Mo-Si-Legierung gemäß Anspruch 1 oder 2 umfassend mindestens 0.03 Gew.-% Metalloxid.
4. Mo-Si-Legierung gemäß einem der voranstehenden Ansprüche umfassend maximal 0.5 Gew.-% Metalloxid.
5. Mo-Si-Legierung gemäß einem der voranstehenden Ansprüche umfassend maximal 0.3 Gew.-% Metalloxid.
6. Mo-Si-Legierung gemäß einem der voranstehenden Ansprüche, wobei das Metalloxid gewählt ist aus MgO, CaO, ZrO₂, HfO₂, TiO₂, Al₂O₃, Y₂O₃, SrO, Lanthanidoxiden.
7. Mo-Si-Legierung gemäß einem der voranstehenden Ansprüche, wobei das Metalloxid MgO ist.
8. Mo-Si-Legierung gemäß einem der voranstehenden Ansprüche, wobei der Si-Gehalt bezogen auf die gesamte Legierung zwischen 0.01 und 1 Gew.-% beträgt.
9. Mo-Si-Legierung gemäß einem der voranstehenden Ansprüche, wobei der Si-Gehalt bezogen auf die gesamte Legierung zwischen 0.02 und 0.4 Gew.-% beträgt.
10. Mo-Si-Legierung gemäß einem der voranstehenden Ansprüche, wobei der Si-Gehalt bezogen auf die gesamte Legierung zwischen 0.03 und 0.2 Gew.-% beträgt.

11. Verfahren zur Herstellung einer Mo-Si-Legierung gemäß der Ansprüche 1 bis 10 umfassend
 - (i) mischen von Mo-Pulver, Si-Pulver und Metalloxid-Pulver(n)
 - (ii) mahlen der Mischung
 - (iii) pressen bei Drücken von 100 bis 500 MPa
 - (iv) sintern unter reduzierenden Bedingungen bei 1000 bis 1900 °C
 - (v) warmkompaktieren bei Temperaturen von 1000 bis 1700 °C und bei Drücken von 50 bis 300 MPa
12. Sintermetallteil aus einer Mo-Si-Legierung gemäß einem der Ansprüche 1 – 10.
13. Sintermetallteil aus einer Mo-Si-Legierung gemäß Anspruch 12 mit einer Körngröße gemäß ASTM E 112-96 (reapproved 2004) von mindestens 7.5.
14. Sintermetallteil aus einer Mo-Si-Legierung gemäß Anspruch 12 oder 13 hergestellt ohne Umformen.
15. Sintermetallteil gemäß einem der Ansprüche 12 bis 14, wobei das Sintermetallteil ein Schleuderring ist.
16. Verwendung eines Schleuderrings gemäß Anspruch 15 zur Herstellung eines magnetischen Pulvers aus der Schmelze.
17. Verwendung nach Anspruch 16, wobei das magnetischen Pulver mindestens ein Seltenerdmetall umfasst.
18. Verwendung nach Anspruch 17, wobei das magnetische Pulver vom Typ Sm-Co, Nd-Fe-B oder Sm-TM ist und wobei TM eine Mischung aus Co, Fe, Cu, Zr und Hf darstellt.



Figur 1

Figur 2

