



⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑳ Anmeldenummer : **91810183.3**

⑤① Int. Cl.⁵ : **B22F 9/08, C22C 1/04**

㉔ Anmeldetag : **20.03.91**

③① Priorität : **04.04.90 CH 1130/90**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
09.10.91 Patentblatt 91/41

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :
CH DE FR GB LI

⑦① Anmelder : **ALUSUISSE-LONZA SERVICES AG**
Feldeggstrasse 4
CH-8034 Zürich (CH)

⑦② Erfinder : **Höllrigl, Günther**
Bühlstrasse 39
CH-8200 Schaffhausen (CH)

⑤④ **Hochschmelzende, metallische Verbindung.**

⑤⑦ Eine aus einem Tiegel (10) in eine Zerstäubungsvorrichtung fließende, elementare oder legierte Metallschmelze (14) wird mittels wenigstens eines auf das ausfließende Metall gerichteten Gasstroms (28) verdüst. Unter gleichzeitiger Zugabe eines hochschmelzenden, pulverförmig zugegebenen Festkörpers (22) in die als Versprühzone ausgebildete Mischzone (32) entsteht ein feinteiliges Reaktionsgemisch. Das durch den Gasstrom versprühte Material bildet im wesentlichen einen kegelförmigen Verdünnungsstrang (34), welcher unter teilweiser Reaktion in Richtung einer Abscheidungsfläche (36) geleitet wird.

Die Temperatur der aus einer Düse (12) ausfließenden Metallschmelze (16) und das Gas/Metall-Durchflussverhältnis eines unter Hochdruck zugeleiteten Inertgases (28) werden gesteuert, indem durch Verbindungsbildung zwischen dem zugegebenen Pulver (22) und den partiell flüssigen Schmelzetropfen der zerstäubten Metallschmelze (16) eine exotherme Reaktion erzeugt und aufrechterhalten wird.

Das Verfahren wird zur Herstellung einer intermetallischen Verbindung aus einem niedrighschmelzenden Matrixmetall (14) mit einem hochschmelzenden Pulver (22) angewendet.

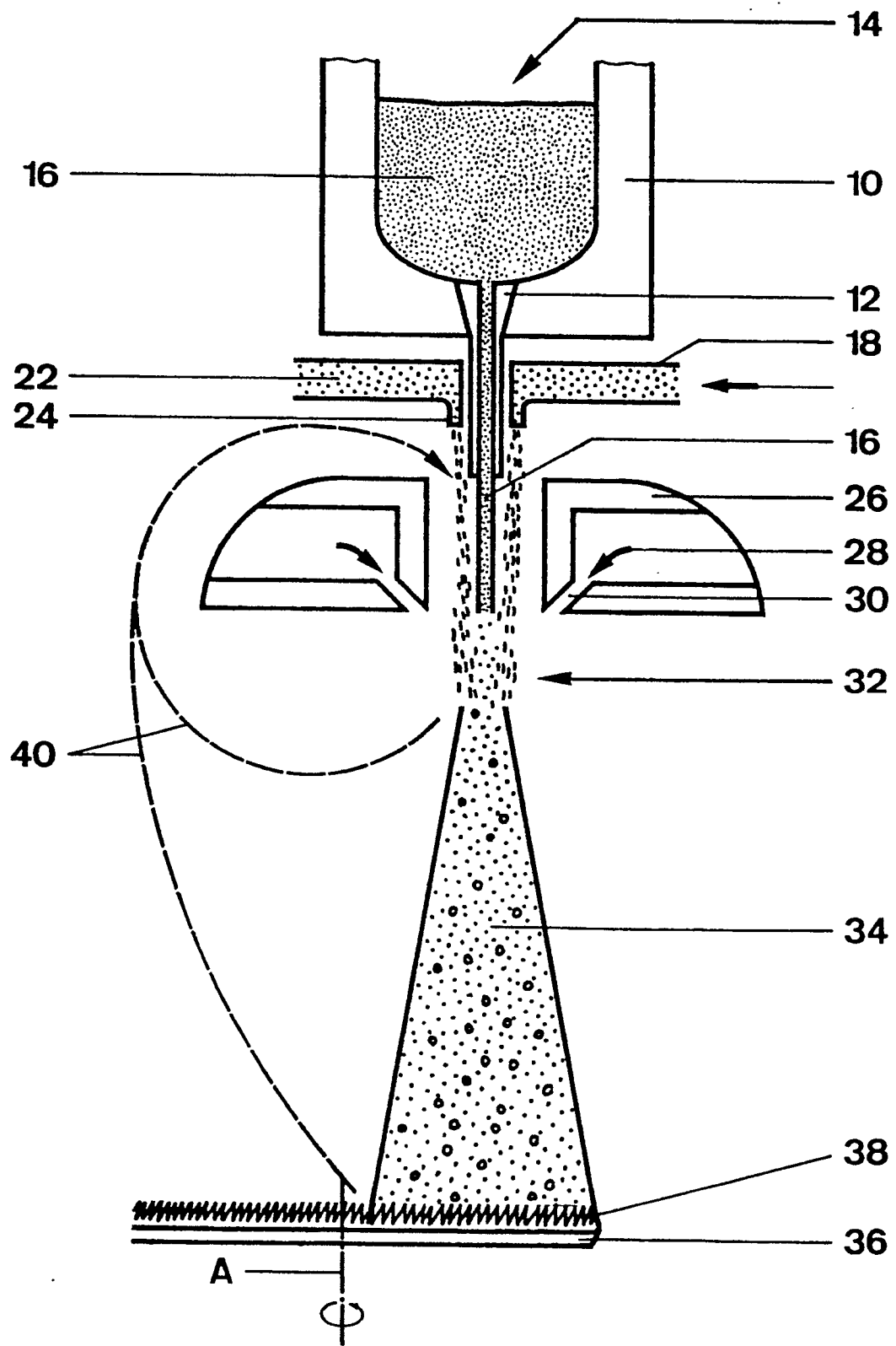


Fig. 1

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung und Abscheidung einer hochschmelzenden metallischen Verbindung durch Verdüsen einer aus einem Tiegel in eine Zerstäubervorrichtung fließenden, elementaren oder legierten Metallschmelze mittels wenigstens eines auf das ausfließende Metall gerichteten Gasstroms und unter gleichzeitiger Zugabe eines hochschmelzenden, pulverförmig ausgebildeten Festkörpers in die als Versprühzone ausgebildete Mischzone, wobei das durch den Gasstrom versprühte Material als im wesentlichen kegelförmiger Verdüsenstrahl unter teilweiser Reaktion in Richtung einer Abscheidungsfläche geleitet wird, wo die Reaktion vollständig abläuft. Weiter betrifft die Erfindung eine Anwendung des Verfahrens.

Die Sprühabscheidung von geschmolzenem elementarem Metall oder einer geschmolzenen Legierung mit einem unter hohem Druck einströmenden Gas ist an sich bekannt. Die dabei entstehenden Beschichtungen oder Formkörper weisen eine verhältnismässig hohe Porosität auf, die je nach Sprühbedingungen und eingesetztem Sprühgas unterschiedlich sein kann.

Weiter ist bekannt, einen ausfließenden Strahl von geschmolzenem Matrixmetall oder einer entsprechenden Legierung desselben Matrixmetalls durch ein Versprühgerät strömen zu lassen, ein Sprühgas mit einer unterhalb der Temperatur des flüssigen Strahls liegenden Temperatur einströmen zu lassen, welches die Schmelze in einen Sprühregen von kleinen Tröpfchen verwandelt. Zusätzlich kann ein Reaktionsmaterial zugegeben werden, welches wenigstens eine Reaktion mit dem Basismaterial und/oder eine Reaktion mit dem Sprühgas auslöst, was zu gewünschten Eigenschaften bzw. zur Verhinderung verfahrensbedingter Nachteile im abgeschiedenen Substrat führt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der eingangs genannten Art zu schaffen, welches die Synthese einer hochschmelzenden Verbindung, die in bezug auf den Reaktionsablauf mit verschiedenen Parametern steuerbar ist, erlaubt.

In bezug auf das Verfahren wird die Aufgabe erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass mittels Steuerung der Temperatur der aus einer Düse ausfließenden Metallschmelze und des Gas/Metall-Durchflussverhältnisses eines unter Hochdruck zugeleiteten Inertgases durch die Verbindungsbildung zwischen dem pulverförmig zugegebenen Festkörper und den partiell flüssigen Schmelzetropfen der zerstäubten Metallschmelze eine exotherme Reaktion erzeugt und aufrecht erhalten wird.

Die Verbindungsbildung durch eine exotherme Reaktionsenthalpie der metallischen Verbindung ist bei der Entstehung einer hochschmelzenden Verbindung von wesentlicher Bedeutung. Daraus ergibt sich konsequenterweise der technologische Vorteil, dass die tiefschmelzende Komponente der intermetalli-

schen Verbindung bei tiefen Temperaturen verdüst werden kann. Dieses Metall wird auch Matrixmetall genannt.

Als Matrixmetalle eignen sich in erster Linie Aluminium und Aluminiumlegierungen sowie andere Metalle mit tiefem Schmelzpunkt, z.B. Magnesium.

Mittels Steuerung der Durchflussrate des hochschmelzenden, pulverförmig zugegebenen Festkörpers wird eine gewünschte chemische Zusammensetzung der hochschmelzenden metallischen Verbindung eingestellt und zur Reaktion gebracht.

Die zweite Komponente der zu erzeugenden Verbindung ist ein Element mit hohem Schmelzpunkt oder ein Metall, welches schmelzmetallurgisch schwierig herzustellen ist, z.B. weil die Schmelze, wie im Fall von Titan, sehr reaktiv ist und/oder einen hohen Schmelzpunkt aufweist, insbesondere bei den für die Herstellung von intermetallischen Verbindungen wichtigen Elementen Titan, Vanadium, Mangan, Chrom, Eisen und Nickel.

Der Volumenanteil der flüssigen Phase des feinversprühten Matrixmetalls in Tröpfchenform muss in der Reaktionsphase so gesteuert werden, dass - im Zusammenwirken mit der ebenfalls gesteuerten Metalltemperatur und dem zugeführten Inertgasvolumen - die erforderliche exotherme Reaktion zwischen den abgeschiedenen Tröpfchen des Matrixmetalls und dem hochschmelzenden Pulver eintreten kann.

Vorzugsweise wird auch der Anteil des hochschmelzenden Pulvers, insbesondere einer elementaren Feststoffphase, auf die Stöchiometrie einer gewünschten intermetallischen Verbindung eingestellt. So können z.B. einphasige intermetallische Verbindungen erzeugt werden. Es ist aber prinzipiell auch möglich, in der Reaktionszone ein zweiphasiges Gefüge bzw. ein mehrphasiges Mischgefüge auszubilden. In allen Fällen bleibt von wesentlicher Bedeutung, dass genügend Reaktionswärme, also exotherme Reaktionsenthalpie, zur Verbindungsbildung freigesetzt wird.

Als inerte Gase zum Versprühen des ausfließenden Metallstrahls eignen sich insbesondere Stickstoff, Argon und/oder Helium, welche mit hohem Druck eingespeist werden. Der Druck zur vollständigen Zerstäubung der Metallschmelze liegt beispielsweise im Bereich von 2 - 10 bar.

Der Verfahrensablauf zur Herstellung und Abscheidung einer hochschmelzenden metallischen Verbindung kann weiter, einzeln oder kombiniert, durch folgende Parameter beeinflusst werden:

- Durch eine zeitlich gesteuerte Zugabe von Legierungskomponenten zum Matrixmetall während des Verdüsenprozesses kann die Verbindungsbildung entweder beschleunigt oder verlangsamt werden.

- Dem in die Mischzone geführten, hochschmelzenden Pulver kann eine feinere Siebfraction des

reagierten Produktes, also der intermetallischen Verbindung, zugegeben werden. Diese Beschickung mit arteigenem Pulver in geeigneter Teilchengrösse und abgestimmter Dosierung erfolgt während des Sprühvorganges. Damit kann die Reaktion gehemmt werden, was in bestimmten Situationen notwendig sein kann, insbesondere wenn man ein thermisches Gleichgewicht auf der Substratoberfläche einstellen möchte.

– Mit dem Inertgas kann wenigstens teilweise nicht zur hochschmelzenden metallischen Verbindung reagierenden Pulverbestandteilen beider Komponenten, sowie in Pulverform anfallende hochschmelzende metallische Verbindung in die Mischzone zurückgeführt werden. Eine vollständige Rückführung des Gasstroms ist auch möglich.

Das zurückgeführte Feinpulver wird vorzugsweise möglichst nahe zur Abscheidungsebene (Kollektor) eingebracht. Der Feinpulveranteil im zurückgeführten Gasstrom ist verhältnismässig gering, er stört das eingestellte Mischungsverhältnis nicht. Mit dieser Rückführung kann aber der Reaktionssablauf entscheidend beeinflusst werden, indem die freiwerdende Reaktionswärme bei Verbindungsbildung durch die benötigte Schmelzwärme beim Aufschmelzen des Reaktionsproduktes (Feinpulver) ausgeglichen wird.

– Schliesslich kann auch zusätzlich sehr feines artfremdes Pulver in agglomerierter Form, vorzugsweise in sprühgetrocknetem Zustand oder eingeschlossen in schmelz- oder brennbaren Kapseln in die Mischzone gebracht werden. Unterhalb einer bestimmten Korngrösse (z.B. 10 μm) würde feinteiliges Material nicht mehr effizient vom Verdünsungsstrahl transportiert werden. Dies trifft zum Beispiel für submikrones Pulver, beispielsweise aus Aluminiumoxid zu, das in agglomerierter Form eingebracht wird und beim Auftreffen auf der Kollektorfläche wieder in die feinen Pulverteilchen zerfällt.

Erfindungsgemäss wird das Verfahren zur Herstellung einer intermetallischen Verbindung eines niedrig schmelzenden Matrixmetalls mit mindestens einem hochschmelzenden Pulver angewendet. Vorzugsweise werden Aluminidphasen des Typs Al_3X aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung und einer pulverförmigen Komponente X hergestellt, wobei X beispielsweise aus Ti, V, Ti+V, Ti+Mn, Ti+Fe oder Ti+Cr besteht.

Bei einer ternären Verbindung des Typs $\text{Al}_{(75-y)}\text{Ti}_{25}\text{X}_y$ bedeutet X die Elemente Fe, Mn, Cr, V im Bereich y von 6 - 15 Atom-%.

Das Verfahren ist auch geeignet zur Herstellung eines Festkörpers bestehend aus einem Phasengemisch von intermetallischer Verbindung (z.B. Al_3Ti mit 70 bis 99 Vol%) und einem aus der Schmelze rasch

erstarrten Al-Mischkristall, der die Verbindungsbildenden Elemente (z.B. Ti im Falle von Al_3Ti) in übersättigter fester Lösung enthält.

Die Erfindung wird anhand des in der Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispiels näher erläutert. Die einzige Fig. 1 zeigt schematisch eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens im Längsschnitt.

Ein Tiegel 10 mit einer Keramikdüse 12 enthält geschmolzenes Metall, im vorliegenden Fall eine auf über 700°C erwärmte Aluminiumlegierung. Bei geöffneten Stopfen fliesst diese nach unten ab und bildet einen Strahl 16 von geschmolzenem Metall 14.

Ueber zwei horizontale Förderkanäle 18 wird mittels eines inerten Transportgases, welches mit einem Pfeil 20 dargestellt ist, hochschmelzendes Pulver 22 in Richtung einer ringförmigen Primärdüse 24 geführt. Aus dieser vertikal orientierten Düse strömt das hochschmelzende Pulver 22, allenfalls vermisch mit pulverförmigem, reagiertem Produkt als Kühlmittel, unter diskretem Inertgasdruck senkrecht entlang des Strahls 16 nach unten. Das hochschmelzende Pulver 22 besteht beispielsweise aus Titan, Titan+Vanadium, Titan+Eisen, Titan+Chrom, Titan+Mangan.

Unterhalb der Förderkanäle 18 sind massiv ausgestaltete Sekundärdüsen 26 für das unter hohem Druck, im vorliegenden Fall mit etwa 6 bar, zugeführte Inertgas 28 angeordnet. Ueber wenigstens eine Öffnung 30 wird das Inertgas 28 in Richtung des Metallstrahls 16 und des hochschmelzenden Metallpulvers 22 geschleudert. Der Strahl 16 von geschmolzenem Metall wird in feine Tröpfchen versprüht und mit dem hochschmelzenden Metallpulver 22 durcheinander gewirbelt. In dieser Mischzone 32, auch Zerstäubungs- oder Versprühzone genannt, beginnt die Reaktion mit exothermer Reaktionsenthalpie bereits abzulaufen, nämlich beim zufälligen Zusammenstossen eines Schmelzetropfchens mit einem eingeführten, reaktiven Pulverkorn des hochschmelzenden Pulvers 22.

Ein anschliessend an die Mischzone 32 gebildeter Verdünsungsstrahl 34 beaufschlagt einen um eine Achse A rotierenden Kollektor 36 bzw. eine darauf niedergeschlagene Schicht aus der als Reaktionsprodukt gebildeten, hochschmelzenden metallischen Verbindung 38 mit einem flüssigen Film an der Oberfläche. Dieser bildet die eigentliche Reaktionszone der flüssigen Metalltröpfchen mit dem hochschmelzenden Pulver: Die hochschmelzende, vorzugsweise intermetallische Verbindung entsteht im wesentlichen hier. Die Reaktionen in der Mischzone 32 und dem Verdünsungsstrahl 34 dagegen sind praktisch vernachlässigbar; allerdings werden hier die erforderlichen Voraussetzungen für ein homogenes Reaktionsprodukt gelegt.

Der am Anfang direkt auf dem Kollektor 36 abgeschiedene flüssige Film kann zu einem vollen, dichten Körper anwachsen. Dabei wird der rotierende Kolle-

tor 36 in dem Masse abgesenkt, wie die abgeschiedene Schichtdicke wächst. Das vom flüssigen Film gebildete Reaktionsniveau bleibt also auf konstanter Höhe.

Nach einer Variante können auf dem Kollektor 36 angeordnete Gegenstände beschichtet werden; in diesem Fall ist die Reaktionsdauer verhältnismässig kurz.

Mit gestrichelten Linien 40 wird angedeutet, dass ein Teil des eingeführten Inertgases 28, beladen mit feinkörnigem Pulver, zum in die Mischzone 32 fallenden hochschmelzenden Pulver 22 zurückgeführt wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung und Abscheidung einer hochschmelzenden metallischen Verbindung (38) durch Verdüsen einer aus einem Tiegel (10) in eine Zerstäubungsvorrichtung fließenden, elementaren oder legierten Metallschmelze (16) mittels wenigstens eines auf das ausfließende Metall gerichteten Gasstroms (28) und unter gleichzeitiger Zugabe eines hochschmelzenden, pulverförmig zugegebenen Festkörpers (22) in die als Versprühzone ausgebildete Mischzone (32), wobei das durch den Gasstrom versprühte Material als im wesentlichen kegelförmiger Verdüsenstrahl (34) unter teilweiser Reaktion in Richtung einer Abscheidungsfläche (36) geleitet wird, wo die Reaktion der Verbindungsbildung vollständig abläuft, dadurch gekennzeichnet, dass mittels Steuerung der Temperatur der aus einer Düse (12) ausfließenden Metallschmelze (16) und des Gas/MetallDurchflussverhältnisses eines unter Hochdruck zugeleiteten Inertgases (28) durch die Verbindungsbildung zwischen dem pulverförmig zugegebenen Festkörper (22) und den partiell flüssigen Schmelzetropfen der zerstäubten Metallschmelze (16) eine exotherme Reaktion erzeugt und aufrecht erhalten wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mittels Steuerung der Durchflussrate des hochschmelzenden, pulverförmig zugegebenen Festkörpers (22) eine gewünschte chemische Zusammensetzung der hochschmelzenden metallischen Verbindung (38) eingestellt und zur Reaktion gebracht wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass zur vollständigen Zerstäubung der Metallschmelze (16) ein Inertgas (28) aus Stickstoff, Argon und/oder Helium zugegeben wird, vorzugsweise mit einem Druck von 2 - 10 bar.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, dass eine zeitlich gesteuerte Zugabe von Legierungskomponenten zum im Tiegel (10) geschmolzenen Matrixmetall (14) während des Verdüsenprozesses erfolgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, dass mit dem Inertgas (28) wenigstens teilweise nicht zur hochschmelzenden metallischen Verbindung (38) reagierende Pulverbestandteile beider Komponenten sowie in Pulverform anfallende hochschmelzende metallische Verbindung in die Mischzone (32) zurückgeführt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die feineren Pulverfraktionen, vorzugsweise im Grössenbereich von kleiner als 10 µm, zur Steuerung des Reaktionsablaufs in die Mischzone (32) zurückgeführt werden.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, dass sehr feinteilig ausgebildetes inertes Pulver, vorzugsweise submikrones Aluminiumoxid, in die Mischzone (32) gebracht wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das inerte Pulver in Form von transportfähigen Agglomeraten, vorzugsweise bestehend aus sprühgetrocknetem Feinstpulver, oder eingeschlossen in schmelz- oder brennbaren Kapseln, in die Mischzone (32) eingebracht werden.
9. Anwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 - 8 zur Herstellung einer intermetallischen Verbindung aus einem niedrigschmelzenden Matrixmetalls (14) mit mindestens einem hochschmelzenden, pulverförmig zugegebenen Festkörper (22).
10. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 9 zur Herstellung von Aluminidphasen des Typs Al_3X , bestehend aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung und einer hochschmelzenden pulverförmigen Komponente X, wobei X aus Ti, V, Ti+V, Ti+Mu, Ti+Fe oder Ti+Cr besteht oder aus einer ternären Verbindung des Typs $Al_{(75-y)}Ti_{25}X_y$, wobei X die Elemente Fe, Mn, Cr, V im Bereich y von 6 - 15 Atom-% bedeutet.
11. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 9 zur Herstellung eines Festkörpers bestehend aus einem Phasengemisch von intermetallischer Verbindung (z.B. Al_3Ti mit 70 bis 99 Vol%) und einem aus der Schmelze rasch erstarrten Al-Mischkristall, der die verbindungsbildenden Ele-

mente (z.B. Ti im Falle von Al_3Ti) in übersättigter fester Lösung enthält.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

6

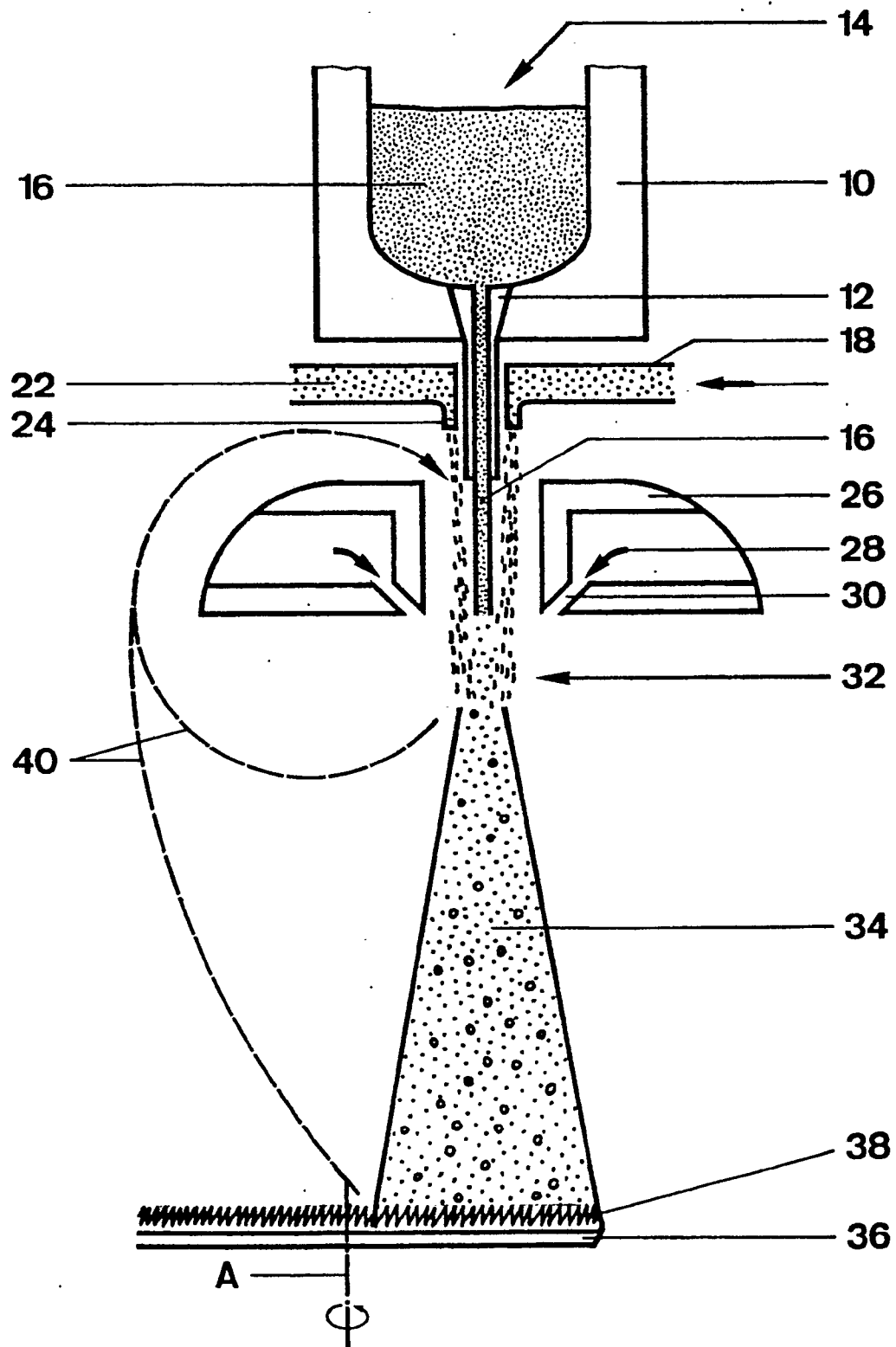


Fig. 1



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 81 0183

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	EP-A-256 450 (BBC BROWN BOVERI) *Zusammenfassung* ---	1, 9, 10	B22F9/08 C22C1/04
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 6, no. 26 (M-112)(904) 16. Februar 1982 & JP-A-56 142 805 (KOBE SEIKOSHO) 7. November 1981 * das ganze Dokument *	1	
A	GB-A-2 179 369 (THE SECRETARY OF STATE FOR TRADE AND INDUSTRY) * Seite 2, Zeile 5 - Zeile 17 *	1, 9, 10	
A	EP-A-262 869 (ALCAN INTERNATIONAL) -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			B22F C22C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 15 JULI 1991	Prüfer ASHLEY G.W.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument I : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer andern Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03 82 (P0403)