

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 87890182.6

⑸ Int. Cl.⁴: **H 01 F 1/06**

H 01 F 1/08, H 01 F 41/02

⑱ Anmeldetag: 31.07.87

⑳ Priorität: 04.08.86 AT 2093/86

㉓ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.02.88 Patentblatt 88/06

㉔ Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI NL

⑦① Anmelder: **Treibacher Chemische Werke**
Aktiengesellschaft
Postfach 31
A-9330 Treibach (AT)

⑦② Erfinder: **Winkler, Herwig, Dr.**
Elsässergasse 11
A-9073 Klagenfurt (AT)

Bouvier, Alexander, Dr.
Jerolitschstrasse 19
A-9201 Krumpendorf (AT)

⑦④ Vertreter: **Kliment, Peter, Dipl.-Ing. Mag.-jur.**
Singerstrasse 8
A-1010 Wien (AT)

⑤④ **Verfahren zur Herstellung korrosionsbeständiger, hartmagnetischer Pulver für die Magneterzeugung, Magnete aus hartmagnetischen Pulver und Verfahren zu deren Herstellung.**

⑤⑦ Ein Verfahren zur Herstellung korrosionsbeständiger, hartmagnetischer Pulver aus einer Legierung des Grundtyps SE-Fe-B für die Magneterzeugung, wobei die so hergestellten Magnetpulver sich durch hervorragende Beständigkeit gegenüber Oxidation auszeichnen und ohne Sinterung zu isotropen oder anisotropen Magneten mit hoher Koerzitivfeldstärke und maximalem Energieprodukt verarbeitet werden können. Dieses wird dadurch erreicht, daß die stückig oder in Form von Ingots vorliegende Ausgangslegierung zerkleinert wird, die so erhaltenen Pulverpartikel zur Verbesserung ihrer magnetischen Eigenschaften, vorzugsweise in einem Temperaturbereich von 300 - 1000°C, wärmebehandelt und anschließend die Oberfläche der einzelnen wärmebehandelten Pulverpartikel zur Verhinderung der Korrosion mit einer keramischen oder metallischen Schutzschicht überzogen wird, wobei die metallische Beschichtung vorzugsweise auf elektrolytischem Weg aus einer wässrigen Lösung erfolgt. Die Erfindung betrifft auch einen Magneten aus hartmagnetischem Pulver, der dadurch gekennzeichnet ist, daß die Pulverpartikel aus einer Legierung bestehen, die 25-45 Gew.-% SE, 0,5 - 3 Gew.-% B und Eisen oder eine Kombination von Eisen mit mindestens einem anderen Metall der Gruppe Kobalt, Aluminium und Niob enthält und mit einer keramischen oder metallischen Schutzschicht überzogen sind.

EP 0 255 816 A2

Beschreibung

Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung korrosionsbeständiger Magnetpulver und Magnete des Typus SE-Fe-B.

5 Permanentmagnetwerkstoffe stellen in großem Umfang ein Grundmaterial für viele elektrische und elektronische Anwendungen wie Motoren, Mikrophone, Lautsprecher, Meßgeräte etc. oder für den täglichen Bedarf, z.B. als einfache Haftmagnete, dar. Derzeit werden für diese Zwecke vorwiegend Ferrite, Alnico-Magnete oder Seltenerd-Kobalt-Magnete eingesetzt. Während bei den ersten beiden Typen die geringe magnetische Leistungsfähigkeit von Nachteil ist, ist es bei den SE-Kobalt-Magneten die geringe Verfügbarkeit des SE-Rohstoffes Samarium und der hohe Preis der Verbindung. Es wurden deshalb große
10 Anstrengungen unternommen, eine neue Legierung zu finden, die sich einerseits durch gute magnetische Eigenschaften wie hohe Koerzitivfeldstärke und hohe Remanenz, andererseits durch billigere und in größeren Mengen verfügbare Rohstoffe auszeichnet. Diese wurde in Form einer Legierung des Grundtypus SE-FeB gefunden, wobei als SE vorwiegend der billige Rohstoff Neodym eingesetzt wird. Allerdings können die Bestandteile des Grundtypus durch verschiedenste andere Elemente, Nd zum Beispiel durch Dysprosium
15 oder Eisen zum Beispiel durch Kobalt ersetzt werden, um eine Verbesserung gewisser Eigenschaften wie Koerzitivfeldstärke oder Temperaturverhalten (Erhöhung des Curiepunktes) zu erzielen.

Es ist weiters bekannt, daß die SE-Fe-B-Legierung auf schmelzmetallurgischem Wege unter Vakuum oder Inertgas hergestellt wird, um eine Sauerstoffaufnahme durch die stark zur Oxidation neigenden Seltenerdmetalle zu verhindern. Die Legierung fällt bei dieser Herstellungsart stückig oder in Form von Ingots an. Zur Verbesserung der magnetischen Eigenschaften muß sie zerkleinert werden. Die Zerkleinerung der Legierung erfolgt entweder durch Verdüsung zu Pulver (US-Patent 4,585,473) oder beim sogenannten "Melt-Spinning"-Verfahren (US-Patent 4,496,395), wobei amorphe Strukturen entstehen, durch eine Druckwalze oder aber durch Brechen und Mahlen der Legierung. Auf diese Art und Weise werden die Legierungspartikel auf Korngrößen zwischen 1 und 10 µm gebracht. Bei dieser Feinheit sind sie aber extrem
25 oxidationsempfindlich. Durch die Aufnahme von Sauerstoff wird vor allem das Seltenerdmetall, z.B. Neodym, in Form eines Oxides gebunden und steht somit nicht mehr für die - zur Erzielung der hartmagnetischen Eigenschaften verantwortliche - Nd-Fe-B-Phase zur Verfügung. Ab einer gewissen Sauerstoffkonzentration führt dies bereits zu einem bedeutenden Qualitätsverlust und bei höheren Werten sogar zum vollständigen Verlust der magnetischen Eigenschaften. Die Pulver müssen daher gegen Luftsauerstoff geschützt, unter Inertgasatmosphäre oder in organischen Lösungsmitteln weiterverarbeitet werden. Dies erfolgt meist über ein Verpressen, gegebenenfalls unter Anlegen eines äußeren Magnetfeldes, wodurch man anisotrope oder isotrope Magnete erhält.

Die Preßlinge werden anschließend gesintert und zur Verbesserung der magnetischen Eigenschaften werden die Sinterlinge einer thermischen Nachbehandlung unterzogen. Erst durch den Vorgang des Sinterns erreicht der Magnet wieder eine weitgehende Widerstandsfähigkeit gegen Oxydation. Eine vollständige Beständigkeit des Magneten ist aber nur durch eine Beschichtung desselben erreichbar.

Die nach diesen beschriebenen Verfahren hergestellten Magnete müssen also einer Sinterbehandlung unter Vakuum oder Inertgasatmosphäre unterzogen werden, welche bei über 1000°C ablaufen muß und erst in Verbindung mit einer nachfolgenden Wärmebehandlung zu qualitativ hochwertigen Produkten führt. Dies stellt
40 einen kostenaufwendigen Verfahrensschritt dar. Die nach dem "Melt-Spinning"-Verfahren mit anschließender Zerkleinerung hergestellten Pulver werden meist in Kunststoff eingebettet, wodurch isotrope Magnete mit geringem Energieprodukt (BHmax) entstehen.

In der EU-Anm. 0 125 752 von General Motors ist ein Verfahren beschrieben, bei dem isotrope Magnete hergestellt werden, indem man die Legierung nach dem "Melt-Spinning"-Verfahren herstellt, zerkleinert, verpreßt und dann die Pulver solcherart beschichtet, daß die Poren zwischen den Partikeln mit Kunststoff ausgefüllt sind. Bei fehlerhafter Beschichtung an der Oberfläche ist aber nach diesem Verfahren ein Angriff des Sauerstoffs auf innenliegende, unbeschichtete Teile des Magnetmaterials nicht zu verhindern, was wieder zu den schon oben beschriebenen Nachteilen führt.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung korrosionsbeständiger, hartmagnetischer Pulver aus einer Legierung des Grundtyps SE-Fe-B für die Magneterzeugung, wobei die so hergestellten Magnetpulver sich durch hervorragende Beständigkeit gegenüber Oxidation auszeichnen und ohne Sinterung zu isotropen oder anisotropen Magneten mit hoher Koerzitivfeldstärke und maximalem Energieprodukt verarbeitet werden können. Dieses Ziel wird erfindungsgemäß erreicht durch die Kombination der folgenden Verfahrensschritte, daß die stückig oder in Form von Ingots vorliegende Ausgangslegierung
50 zerkleinert wird, die so erhaltenen Pulverpartikel zur Verbesserung ihrer magnetischen Eigenschaften, vorzugsweise in einem Temperaturbereich von 300 - 1000°C, wärmebehandelt und anschließend die Oberfläche der einzelnen wärmebehandelten Pulverpartikel zur Verhinderung der Korrosion mit einer keramischen oder metallischen Schutzschicht überzogen wird, wobei die metallische Beschichtung vorzugsweise auf elektrolytischem Weg aus einer wässrigen Lösung erfolgt. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Pulver können dann gegebenenfalls unter Zusatz eines Preßhilfsmittels durch
60 einfaches Verpressen, gegebenenfalls unter Anlegen eines äußeren Magnetfeldes, zu Permanentmagneten mit hervorragenden Eigenschaften verarbeitet werden.

Die Erfindung betrifft auch einen Magneten aus hartmagnetischem Pulver, der dadurch gekennzeichnet ist,

daß die Pulverpartikel aus einer Legierung bestehen, die 25-45 Gew.-% SE, 0,5 - 3 Gew.-% B und Eisen oder eine Kombination von Eisen mit mindestens einem anderen Metall der Gruppe Kobalt, Aluminium und Niob enthält und mit einer keramischen oder metallischen Schutzschicht überzogen sind. Die Erfindung betrifft ferner auch ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Magneten, das darin besteht, daß das beschichtete Pulver gegebenenfalls unter Einwirkung eines äußeren Magnetfeldes zu Magneten verpreßt wird, wobei das Verpressen vorzugsweise unter Zumischung eines Kunststoffes, eines Metall- oder Keramikpulvers zur Verbesserung der Festigkeit des Preßlings erfolgt.

Als Ausgangslegierung des Grundtyps SE-FE-B wird normalerweise eine Legierung mit einem Gehalt von 25 - 45 Gew.-% SE eingesetzt, wobei als SE = Seltene Erde entweder Neodym allein oder ein anderes Element aus der Gruppe der Seltenen Erden oder eine Kombination von zwei oder mehreren Seltenen Erden, zum Beispiel Neodym und Dysprosium, verwendet werden. Durch den Zusatz anderer Seltener Erden können bestimmte Eigenschaften, wie zum Beispiel die Koerzitivfeldstärke, erhöht werden. Weiterer Bestandteil der Legierung ist Bor, welches zur Bildung der hartmagnetischen Phase notwendig ist und in Mengen von 0,5 - 3 Gew.-% vorliegt. Der restliche Anteil der Legierung ist Eisen oder eine Kombination von Eisen mit einem anderen Element, wie z.B. Kobalt, Aluminium, Niob oder andere. Die Kombination des Eisens mit diesen Elementen kann zu einer Verbesserung der Temperaturbeständigkeit sowie der magnetischen Eigenschaften führen.

Die Herstellung der Ausgangslegierung erfolgt auf schmelzmetallurgischem Weg, wobei es von größter Wichtigkeit ist, daß der Sauerstoffgehalt möglichst gering gehalten wird, damit die Voraussetzung zur Herstellung möglichst sauerstoffarmer Pulver gegeben ist.

Gute magnetische Eigenschaften sind aber nur erzielbar, wenn diese Ausgangslegierung zu Pulvern zerkleinert wird, wobei diese Pulver neben einer ausreichenden Feinheit einen geringen Sauerstoffgehalt aufweisen müssen. Erfindungsgemäß wird dies durch eine Verdüsung und/oder Mahlung erreicht. Beide Parameter, Korngröße und O₂-Gehalt haben entscheidenden Einfluß auf die magnetische Qualität.

Mit Hilfe der Verdüsung unter Inertgasatmosphäre erhält man sphärische Partikel mit einem Korndurchmesser < 1 mm. Der Sauerstoffgehalt einer derartig verdüsten Legierung liegt unter 0,1%. Siebt man unter Schutzgas aus dieser verdüsten Legierung eine Fraktion < 63 µm aus, so weist diese einen FSSS-Wert (Fisher Subsize Sizer) von 30 - 40 µm auf. Werden diese Pulver wärmebehandelt und beschichtet, so erhält man isotrope Pulver, die hohe Koerzitivfeldstärken, aber geringe Energieprodukte zeigen.

Eine Verbesserung der magnetischen Eigenschaften eines verdüsten Pulvers ist zu erzielen, wenn sich die Legierungströpfchen während des Verdüsungsvorganges durch ein magnetisches Feld bewegen und in diesem erstarren. Wenn man die verdüste Legierung vor der Wärmebehandlung kurz, beispielsweise in einer Rührwerkskugelmühle unter Flüssigkeit, auf einen FSSS-Wert < 30 µm, vorzugsweise 15 - 3 µm vermahlt, so erhält man ein magnetisch anisotropes Material, welches ebenfalls einen niedrigen Sauerstoffgehalt aufweist. Gegenüber den nach dem bekannten "Melt-Spinning"-Verfahren mit anschließender Mahlung hergestellten Pulvern ist diese Zerkleinerungsmethode vorteilhaft, da die Partikel auch nach der Mahlung teilweise in Kugelform vorliegen und somit leichter beschichtet werden können. Zur Erläuterung der Bedeutung des Sauerstoffes sind in Tabelle 1 Sauerstoffgehalte trockener Pulver einer NdFeB-Legierung, die zwei Stunden feinverteilt, zur Bestimmung der O₂-Aufnahme in Luft gelagert wurden, in Abhängigkeit von der Korngröße dargestellt.

Tabelle 1 SAUERSTOFFGEHALTE EINER NdFeB-LEGIERUNG UNBESCHICHTET NACH 2 STUNDEN AN LUFT

Stückig 0,04 % O	
< 1 mm (verdüst) 0,08 % O	
< 63 µm (FSSS 35 µm) 0,11 % O	
FSSS 20 µm 0,15 % O	
FSSS 11 µm 0,18 % O	
FSSS 7,0 µm 0,28 % O	
FSSS 4,8 µm 0,42 % O	
FSSS 3,2 µm 0,61 % O	

Andererseits ist es bei Einhaltung inerter Bedingungen auch möglich, auf herkömmliche Weise, also durch zwei Mahlschritte, eine ausreichende Feinheit zu erzielen.

Ein weiterer notwendiger Schritt im erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren ist die Wärmebehandlung der Pulver. Dabei werden die Pulver unter Lösungsmittel oder in Inertgasatmosphäre direkt in einen Vakuumofen übergeführt und einer Wärmebehandlung zwischen 300° und 1000°C in ein oder mehreren Stufen unterzogen. Durch eine Wärmebehandlung des Pulvers konnte beispielsweise die Koerzitivfeldstärke bei einer vermahlene Legierung mit einem FSSS-Wert von 5 µm von 222,9 kA/m im Originalmaterial auf 802 kA/m gesteigert werden, was eine bedeutende Verbesserung darstellt. Die Herstellung der Magnetpulver auf die beschriebene Weise ist die Voraussetzung für die Erzielung guter magnetischer Eigenschaften. Es ist aber laut dem erfindungsgemäßen Verfahren auch möglich, die beiden Schritte, Mahlung der verdüsten Pulver und Wärmebehandlung, in umgekehrter Reihenfolge durchzuführen. Die Voraussetzung für die Korrosionsbeständigkeit der Pulver ist eine vollständige Beschichtung der einzelnen Pulverpartikel mit einem metallischen oder keramischen Material. Die Abscheidung eines Metalls erfolgt beispielsweise auf elektrolytischem Weg wie bei der elektrodenlosen Beschichtung mit Kupfer, die im folgenden beschrieben wird:

Dabei wird eine wäßrige Lösung aus Kupfersulfat, Natronlauge und Kalium-Natrium-Tartrat hergestellt, die Legierung eingerührt und Formaldehyd zugefügt. Das Kupfer wird metallisch auf der Oberfläche der Pulver abgeschieden.

Überraschenderweise wurde dabei festgestellt, daß trotz des Vorhandenseins einer wäßrigen Lösung praktisch keine Korrosion der Teilchen festzustellen war und der Sauerstoffgehalt des Pulvers nur geringfügig anstieg.

Je nach Feinheit des Pulvers und der damit verbundenen Oberfläche ist der Anteil an Beschichtungsmaterial verschieden. Er liegt bei den vorher beschriebenen Korngrößen zwischen 10 und 25 %. Nur durch das Aufbringen einer korrosionsfesten Schicht auf jedes einzelne Pulverpartikel ist aber eine ausreichende Beständigkeit gegen Korrosion der Pulver und der Magnete gegeben.

Diese Pulver können direkt zu isotropen oder durch Anlegen eines magnetischen Feldes zu anisotropen Magneten verpreßt werden. Reicht für gewisse Anwendungen die Festigkeit nicht aus, so kann diese durch Zugabe eines Metall-, Keramik- oder Kunststoffpulvers zum beschichteten Magnetpulver verbessert werden. Die Erfindung soll abschließend durch zwei Beispiele erläutert werden.

Beispiel 1:

Eine stückige NdFeB-Legierung folgender Zusammensetzung
33,3 % SE (in 100% SE 98,7% Nd)

1,3 % B

65,2 % Fe

0,04% O

wurde unter Inertgasatmosphäre aufgeschmolzen, anschließend verdüst und eine Fraktion < 63 µm ausgesiebt. Danach wurde sie bei 630°C wärmebehandelt und daraufhin elektrodenlos mit Kupfer beschichtet. Die verdüστε und wärmebehandelte Legierung wurde zu diesem Zweck in eine wäßrige Lösung eingerührt, die 30 g/l CuSO₄, 80 g/l 60% NaOH und 150 g/l KNa-Tartrat enthält. Anschließend wurde auf 5 Volumsteile dieser Lösung 1 Volumsteil 37% Formaldehyd zugegeben. Nach Abscheidung des Cu und nach Filtration der beschichteten Legierung wurde diese gründlich gewaschen. Sie enthielt 13,2 % Cu und 0,17 % Sauerstoff. In Tabelle 2 sind die Werte für die Koerzitivfeldstärke bei den einzelnen Zwischenprodukten und dem Endmaterial dargestellt.

Tabelle 2 Koerzitivfeldstärke bei Beschichtung verdüster Pulver

35

Pulver	iH_C (kA/m)
<63 µm Original	175
<63 µm Original Cu-beschichtet	160
<63 µm wärmebehandelt und beschichtet	640

45

Das Pulver zeigte isotropes Verhalten ($BH_{max} = 42 \text{ kJ/m}^3$)

50

Beispiel 2

Eine stückige NdFeB-Legierung mit gleicher Zusammensetzung wie in Beispiel 1 angeführt wurde unter Inertgasatmosphäre aufgeschmolzen, verdüst und das verdüστε Material unter Cyclohexan auf einen FSSS-Wert von 5,2 µm in einem Attritor vermahlen. Das Pulver wurde lösungsmittelfeucht in einen Vakuumofen eingetragen und bei 630°C wärmebehandelt. Die Beschichtung erfolgte wiederum gemäß Beispiel 1 und das Pulver wies einen Kupfergehalt von 18,2 % und einen Sauerstoffgehalt von 0,27% O auf. In Tabelle 3 sind wiederum die Koerzitivfeldstärken zusammengefaßt.

60

65

Tabelle 3Koerzitivfeldstärken bei Beschichtung verdüster
und vermahlener Pulver

Pulver	iH_C (kA/m)	
FSSS 5,2 μ m, Original	223	10
FSSS 5,2 μ m, Orig. kupferbeschichtet	204	15
FSSS 5,2 μ m, wärmebehandelt und beschichtet	802	20

Die auf diese Art hergestellten Pulver zeigten anisotropes Verhalten ($BH_{max} = 195,8 \text{ kJ/m}^3$).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung korrosionsbeständiger, hartmagnetischer Pulver aus einer Legierung des Grundtyps SE-Fe-B für die Magneterzeugung, **gekennzeichnet** durch die Kombination der folgenden Verfahrensschritte, daß die stückig oder in Form von Ingots vorliegende Ausgangslegierung zerkleinert wird, die so erhaltenen Pulverartikel zur Verbesserung ihrer magnetischen Eigenschaften, vorzugsweise in einem Temperaturbereich von 300 - 1000°C, wärmebehandelt und anschließend die Oberfläche der einzelnen wärmebehandelten Pulverpartikel zur Verhinderung der Korrosion mit einer keramischen oder metallischen Schutzschicht überzogen wird, wobei die metallische Beschichtung vorzugsweise auf elektrolytischem Weg aus einer wässrigen Lösung erfolgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Legierung eingesetzt wird, die aus 25-45 Gew.-% SE (SE ist eines oder die Summe mehrerer Elemente der Gruppe der Seltenen Erden), 0,5-3 Gew.-% B und aus Fe oder einer Kombination von Eisen mit anderen Metallen, z.B. Kobalt, Aluminium und/oder Niob, besteht.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Zerkleinerung mittels einer Kombination mehrerer Zerkleinerungsverfahren, vorzugsweise bestehend aus einer Inertgasverdüsung der Ausgangslegierung und einer Mahlung des verdüsten Pulvers, vorzugsweise unter Schutzgas und/oder einer organischen Flüssigkeit erfolgt, wobei die Mahlung des verdüsten Pulvers vor oder nach der Wärmebehandlung vorgenommen werden kann.

4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Partikel bereits während der Verdüsung durch Anlegen eines äußeren magnetischen Feldes ausgerichtet werden.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Legierung zerkleinert wird, bis die Korngrößen der erhaltenen Partikel im Bereich von 1-30 μ m, vorzugsweise von 3-15 μ m liegen.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Pulverpartikel unter Vakuum oder Inertgasatmosphäre wärmebehandelt werden.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Wärmebehandlung im Temperaturbereich zwischen 300 und 1000°C, vorzugsweise zwischen 500 und 800°C, erfolgt.

8. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Beschichtungsmaterial Kupfer verwendet wird.

9. Magnet aus hartmagnetischem Pulver, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Pulverpartikel aus einer Legierung bestehen, die 25-45 Gew.-% SE, 0,5 - 3 Gew.-% B und Eisen oder eine Kombination von Eisen mit mindestens einem anderen Metall der Gruppe Kobalt, Aluminium und Niob enthält und mit einer keramischen oder metallischen Schutzschicht überzogen sind.

10. Verfahren zur Herstellung eines Magneten nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß das beschichtete Pulver gegebenenfalls unter Einwirkung eines äußeren Magnetfeldes zu Magneten verpreßt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Verpressen unter Zumischung eines Kunststoffes, eines Metall- oder Keramikpulvers zur Verbesserung der Festigkeit des Preßlings erfolgt.