

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

**0 360 120
A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 89116775.1

(51)

Int. Cl.⁵: **H01F 41/02 , //H01F1/053**

(22)

Anmeldetag: 11.09.89

(30)

Priorität: 23.09.88 DE 3832472

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.03.90 Patentblatt 90/13

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

(71)

Anmelder: **Siemens Aktiengesellschaft**
Wittelsbacherplatz 2
D-8000 München 2(DE)

(72)

Erfinder: **Schultz, Ludwig, Dr.**
Amselweg 22
D-8526 Bubenreuth(DE)

(54)

Verfahren zur Herstellung eines Werkstoffes mit einer hartmagnetischen Phase aus pulverförmigen Ausgangskomponenten.

(57)

Mit dem Verfahren ist ein Werkstoff mit einer hartmagnetischen Phase herzustellen, indem ein Pulvergemisch aus pulverförmigen Ausgangskomponenten des Werkstoffes einem Mahlprozeß nach Art des mechanischen Legierens unterzogen wird und die hartmagnetische Phase in den so entstandenen Pulverpartikeln mittels einer Wärmebehandlung ausgebildet wird. Für eine einfache Ausbildung von Pulverpartikeln mit magnetisch anisotropem Gefüge soll die Wärmebehandlung zur Ausbildung der hartmagnetischen Phase während des Mahlprozesses vorgesehen sein und sollen die dabei entstandenen Pulverpartikel der hartmagnetischen Phase dem Mahlprozeß weiterhin bei erhöhter Temperatur derart unterzogen werden, daß sich in ihnen das gewünschte magnetisch anisotrope Gefüge ergibt.

EP 0 360 120 A1

Verfahren zur Herstellung eines Werkstoffes mit einer hartmagnetischen Phase aus pulverförmigen Ausgangskomponenten

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines Werkstoffes mit einer hartmagnetischen Phase, bei dem ein Pulvergemisch aus den elementaren und/oder als Verbindungen oder Legierungen vorliegenden pulverförmigen Komponenten des Werkstoffes einem Mahlprozeß nach Art des mechanischen Legierens unterzogen wird und die hartmagnetische Phase in den so entstandenen Pulverpartikeln mittels einer Wärmebehandlung ausgebildet wird. Ein derartiges Verfahren geht aus der EP-A-0 243 641 hervor.

Seit einiger Zeit sind Magnetwerkstoffe bekannt, die hinsichtlich der wichtigsten hartmagnetischen Größe, nämlich des Energieproduktes, alle bisher bekannten Materialien weit übertreffen. Besonders Interesse gilt dabei einem Werkstoff, der zumindest weitgehend eine hartmagnetische tetragonale Phase der Zusammensetzung $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ aufweist. Hierbei sind eine partielle Substitution der einzelnen Elemente des Werkstoffes und/oder leichte Abweichungen von der Stöchiometrie der tetragonalen Phase möglich, um so die Mikrostruktur des Werkstoffes zu optimieren. Da die magnetischen Werte wie die Remanenz und insbesondere das Energieprodukt für magnetisch anisotrope Werkstoffe wesentlich besser sind als für magnetisch isotrope Werkstoffe, ist man bestrebt, Verfahren zu entwickeln, mit denen das hergestellte Pulver magnetisch anisotrop gemacht werden oder aus diesem Pulver ein magnetisch anisotroper kompakter Körper hergestellt werden kann.

Für eine großtechnische Herstellung entsprechender Magnetwerkstoffe kommen insbesondere zwei Verfahren zur Anwendung:

Gemäß einem aus der EP-A-0 126 802 bekannten Verfahren wird zunächst eine Legierung der gewünschten Zusammensetzung erschmolzen, anschließend zu feinem Pulver zerkleinert, in einem Magnetfeld magnetisch ausgerichtet und schließlich durch eine Druck- und Sinterbehandlung kompaktiert.

Bei einem weiteren, aus der EP-A-0 144 112 bekannten Verfahren wird zunächst ein Zwischenprodukt durch schnelles Abschrecken aus der Schmelze der Ausgangskomponenten hergestellt, das dann durch Heiðpressen kompaktiert und schließlich in einem weiteren Verfahrensschritt, dem sogenannten "Die-Upsetting", einem Stauchpressen, in der magnetischen Vorzugsrichtung ausgerichtet wird (vgl.z.B. "Appl.Phys.Lett.", Vol. 46, No. 8, 15.6.1985, Seiten 790 und 791). Bei diesem letzteren Verfahren wird zunächst in einer Heiðpresse das Pulver bei hoher Temperatur kompaktiert. Der Preßling wird dann wiederum bei hoher Temperatur von etwa 700 °C in einer aufgewei-

teten Matrize verformt, wobei sich eine magnetische Anisotropie mit der leichten Richtung parallel zur Preßrichtung einstellt.

Allerdings sind diese beiden Verfahren verhältnismäßig aufwendig. Denn mit ihnen werden jeweils kompakte Blöcke aus dem Werkstoff mit der hartmagnetischen Phase ausgebildet, die zerkleinert werden müssen, um ein magnetisch anisotropes Pulver zu erhalten.

Ferner ist es aus der eingangs erwähnten EP-A-0 243 641 bekannt, Pulver mit der hartmagnetischen Phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ herzustellen. Hierzu werden zunächst Pulver der jeweils beteiligten Elemente, die auch in Form von Vorlegierungen oder als Verbindungen vorliegen können, durch Mahlen in einer Pulvermühle in ein Mischpulver überführt. Dieses Mischpulver reagiert dann in einer nachfolgenden Glühbehandlung zu der gewünschten NdFeB-Legierung mit hoher Koerzitivkraft. Das so entstandene Pulver ist allerdings magnetisch isotrop, da jedes Pulverpartikel aus einer Vielzahl von Körnern mit willkürlicher Kristallorientierung besteht.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, das Verfahren der eingangs genannten Art dahingehend auszugestalten, daß mit ihm auf verhältnismäßig einfache Weise auch magnetisch anisotrope Pulver hergestellt werden können.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Wärmebehandlung zur Ausbildung der hartmagnetischen Phase während des Mahlprozesses vorgesehen wird und daß die dabei entstandenen Pulverpartikel der hartmagnetischen Phase dem Mahlprozeß weiterhin bei erhöhter Temperatur derart unterzogen werden, daß sich in ihnen ein magnetisch anisotropes Gefüge ergibt.

Der Erfindung liegt zum einen die Erkenntnis zugrunde, daß sich bei dem bekannten Mahlprozeß in-situ die gewünschte hartmagnetische Phase erzeugen läßt, wenn man für eine gleichzeitige Wärmebehandlung sorgt. Zum anderen kann durch Fortsetzung des Mahlprozesses bei hoher Temperatur eine Verformung der Pulverpartikel mit der hartmagnetischen Phase hervorgerufen werden, die zu einer magnetischen Anisotropie des Materials mit der leichten Richtung der Magnetisierung parallel zur Verformungsrichtung führt. Die Erwärmung der einzelnen Pulverpartikel während des erfindungsgemäßen Verfahrens kann entweder direkt aufgrund von Stoßprozessen der Mahlkugeln und/oder durch eine externe Heizung erfolgen. Selbstverständlich müssen dabei die Mindesttemperaturen zur Ausbildung der hartmagnetischen Phase bzw. der Texturierung in den Pulverpartikeln berücksichtigt werden. Die mit dieser Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens verbundenen Vorteile sind demnach in der Kompaktheit des Verfahrensablaufes zur Ausbildung der gewünsch-

ten hartmagnetischen Phase und deren gewünschter Anisotropie zu sehen.

Vorteilhafte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens gehen aus den Unteransprüchen hervor.

Die Erfindung wird nachfolgend noch weiter anhand eines Ausführungsbeispiels zur Herstellung der ternären hartmagnetischen NdFeB-Legierung erläutert. Dabei sind nicht näher beschriebene Verfahrensschritte allgemein bekannt und können insbesondere gemäß der eingangs genannten EP-A-0 243 641 durchgeführt werden.

Zur Herstellung von Pulvern aus der gewünschten NdFeB-Legierung wird von Pulvern der beteiligten Ausgangskomponenten ausgegangen. Vorteilhaft werden elementare Pulver verwendet. Daneben können aber auch die beteiligten Elemente in Form von Legierungen und/oder Verbindungen vorliegen. Die pulverförmigen Ausgangskomponenten werden mit gehärteten Stahlkugeln in eine geeignete Mahlvorrichtung gegeben, wobei das Mengenverhältnis der drei Pulversorten des Pulvergemisches durch die vorbestimmte resultierende atomare Konzentration des aus diesen Pulvern herzustellenden hartmagnetischen Materials bestimmt ist. Diese drei Pulver mit vorbestimmten, allgemein geläufigen Partikelgrößen werden dann einem Mahlprozeß unterzogen, wie er von Verfahren des mechanischen Legierens her prinzipiell bekannt ist. Die Dauer des Mahlprozesses hängt insbesondere von den Mahlparametern ab. Wichtige Parameter sind der Kugeldurchmesser, die Kugelanzahl sowie die verwendeten Materialien der Mahlvorrichtung. Auch die Mahlgeschwindigkeit und das Verhältnis der Stahlkugeln zur Pulvermenge sind weitere Parameter, welche die notwendige Mahldauer bestimmen. Für das erfindungsgemäße Verfahren ist außerdem von entscheidender Bedeutung, daß es bei dem Mahlprozeß zu einer erheblichen Erwärmung der Pulver kommt. Es sollten für die zunächst angestrebte Ausbildung der hartmagnetischen Phase Temperaturen von mindestens 500°C, vorzugsweise mindestens 600°C vorhanden sein. Entsprechende Temperaturen können beispielsweise aufgrund von Stoßprozessen der Mahlkugeln mittels hinreichender Mahlintensität hervorgerufen werden. Die Erwärmung auf die genannten Temperaturen kann aber auch durch eine externe Heizvorrichtung unterstützt bzw. gewährleistet werden. So kann z.B. die Mahlvorrichtung auf etwa 300°C aufgeheizt werden. Die erforderlichen höheren Temperaturen am Mahlgut werden dann aufgrund der Stoßprozesse der Mahlkugeln erreicht.

Während des Mahlprozesses bilden sich zunächst Pulverpartikel eines Mischpulvers. Diese Pulverpartikel bestehen aus einer innigen Vermengung von Fe und Nd mit eingelagerten B-Teilchen,

deren Teilchengröße deutlich kleiner als 1 µm ist. Die Pulverpartikel selbst haben dabei einen Durchmesser von etwa 1 bis 200 µm. Mit fortschreitendem Mahlprozeß werden dann aufgrund der erfindungsgemäßen Temperaturverhältnisse diese Pulverpartikel des Mischpulvers durch eine Diffusionsreaktion in Pulverpartikel mit der gewünschten hartmagnetischen Nd₂Fe₁₄B-Phase überführt. Die hierfür erforderliche Mahldauer läßt sich ohne weiteres durch Untersuchung der Pulverpartikel ermitteln.

Gemäß der Erfindung ist vorgesehen, daß die Pulverpartikel der so entstandenen hartmagnetischen Phase weiter bei hoher Temperatur mittels des Mahlprozesses so lange verformt werden, bis sich aufgrund von Verformungs- und/oder Rekristallisationseffekten das gewünschte anisotrope Gefüge (bzw. Texturierung) einstellt. Die hierbei wirkenden Ausrichtungsmechanismen sind ähnlich denen bei dem sogenannten "Die-Upsetting" (vgl. "Appl.Phys.Lett.", Vol. 46, No. 8, 15.6.85, Seiten 790 und 791 oder Vol. 53, No. 4, 25.7.88, Seiten 342 und 343). Die für diesen Teil des Mahlprozesses vorzusehenden Temperaturverhältnisse brauchen nicht unbedingt mit denen während der vorangegangenen Ausbildung der hartmagnetischen Phase übereinzustimmen. Die zur Ausbildung der angestrebten Texturierung der Pulverpartikel erforderliche Mindesttemperatur liegt nämlich vielfach höher als die Mindesttemperatur zur Ausbildung der hartmagnetischen Phase. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann deshalb eine entsprechende Steigerung der Temperatur vorgesehen werden. Es ist jedoch ebenso gut möglich, bereits die hartmagnetische Phase bei der jeweils höheren Temperatur auszubilden. Im allgemeinen liegt die Mindesttemperatur zur Ausbildung des anisotropen Gefüges bei etwa 650°C. Auch hier kann man die erforderliche Mahldauer durch experimentelle Untersuchung der entstandenen Pulverpartikel ohne weiteres ermitteln.

Es kann davon ausgegangen werden, daß der Verfahrensschritt zur Ausbildung der hartmagnetischen Phase und der Verfahrensschritt zur Ausbildung des anisotropen Gefüges nicht sukzessive nacheinander ablaufen müssen. Vielmehr ist ein fließender Übergang zwischen diesen beiden Verfahrensschritten zu beobachten. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn der Maßprozeß so geführt wird, daß die Pulverteilchen während der Stoßprozesse Temperaturen oberhalb der Mindesttemperatur von beispielsweise 650°C zur Ausbildung des anisotropen Gefüges erreichen.

Das erfindungsgemäß hergestellte hartmagnetische Pulver kann anschließend in bekannter Weise weiterverarbeitet werden. So läßt es sich z.B. nach einer magnetischen Ausrichtung kompaktieren. Insbesondere kann auch ohne besonderen Kompaktierungsschritt aus dem hartmagnetischen Pulver

durch Verguß mit einem Kunststoff ein kunststoffgebundener anisotroper Dauermagnet erstellt werden.

Gemäß bekannten Verfahren kann die Zusammensetzung des dem Ausführungsbeispiel zugrundegelegten Materials bei der Einwaage von der stöchiometrischen Zusammensetzung $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ abweichen. Darüber hinaus ist eine partielle oder sogar vollständige Substitution eines oder mehrerer der drei beteiligten Elemente möglich. So kann etwa Nd durch ein Element aus der Gruppe der schweren Seltenen Erden wie z.B. durch Dy oder Tb partiell oder auch durch Pr vollständig ersetzt werden. Statt Fe kann man ein anderes Element aus der Gruppe der späten Übergangsmetalle wie z.B. Co oder Ni vorsehen. Auch eine Substitution des Fe durch Zr oder Ti kann vorteilhaft sein. Daneben ist auch eine partielle Ersetzung durch Al möglich. Schließlich kann B durch ein anderes Metalloid partiell substituiert werden. Das erfindungsgemäße Verfahren ist jedoch nicht auf diese Materialien beschränkt. Es läßt sich ebenso gut auch auf andere Typen von hartmagnetischen Materialien anwenden, vorausgesetzt, daß sich diese ebenfalls durch mechanisches Legieren herstellen lassen. Ein entsprechendes Beispiel sind Materialien mit ThMn_{12} -Struktur wie etwa aus dem Stoffsystem Fe-Mo-Sm (vgl. z.B. die EP-A-0 278 342).

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Werkstoffes mit einer hartmagnetischen Phase, bei dem ein Pulvergemisch aus den elementaren und/oder als Verbindung oder Legierung vorliegenden pulverförmigen Komponenten des Werkstoffes einem Mahlprozeß nach Art des mechanischen Legierens unterzogen wird und die hartmagnetische Phase in den so entstandenen Pulverpartikeln mittels einer Wärmebehandlung ausgebildet wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Wärmebehandlung zur Ausbildung der hartmagnetischen Phase während des Mahlprozesses vorgesehen wird und daß die dabei entstandenen Pulverpartikel der hartmagnetischen Phase dem Mahlprozeß weiterhin bei erhöhter Temperatur derart unterzogen werden, daß sich in ihnen ein magnetisch anisotropes Gefüge ergibt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Mahlprozeß zur Ausbildung der hartmagnetischen Phase bei einer ersten Temperatur und zur Ausbildung des magnetisch anisotropen Gefüges in den erzeugten hartmagnetischen Pulverpartikeln bei einer zweiten, vergleichsweise höheren Temperatur durchgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Ausbildung der hartmagnetischen Phase der Mahlprozeß bei einer Tem-

peratur von mindestens 500°C , vorzugsweise mindestens 600°C durchgeführt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Mahlprozeß zumindest zur Ausbildung des magnetisch anisotropen Gefüges in den erzeugten hartmagnetischen Pulverpartikeln bei einer Temperatur oberhalb von 650°C durchgeführt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die erhöhten Temperaturverhältnisse während des Mahlprozesses durch Stoßprozesse von Mahlkugeln einer entsprechenden Pulvermahlvorrichtung hervorgerufen werden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die erhöhten Temperaturverhältnisse während des Mahlprozesses sowohl durch Stoßprozesse von Mahlkugeln einer entsprechenden Pulvermahlvorrichtung wie auch durch eine externe Heizvorrichtung hervorgerufen werden.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 89 11 6775

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	WO-A-8 707 425 (CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE - C.N.R.S.) * Anspruch 10; Seite 5, Zeilen 7-20; Seite 10, Zeilen 1-6 * ---	1-4,6	H 01 F 41/02 // H 01 F 1/053
D,A	APPLIED PHYSICS LETTERS, Band 53, Nr. 4, 25. Juli 1988, Seiten 342-343, American Institute of Physics, New York, NY, US; W. HEISZ et al.: "Isotropic and anisotropic Nd-Fe-B-type magnets by mechanical alloying and hot pressing" * Seite 342, linke Spalte, letzter Absatz; Seite 342, rechte Spalte, letzter Absatz * ---	1,2,4,5	
D,A	EP-A-0 243 641 (SIEMENS AG) ---		
A	EP-A-0 253 521 (GENERAL MOTORS CORP.) -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			H 01 F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 13-11-1989	Prüfer DECANNIERE L.J.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur 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 L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			