



⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer : **92890030.7**

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup> : **H01F 1/08, C22C 38/10**

⑱ Anmeldetag : **10.02.92**

⑳ Priorität : **11.02.91 AT 287/91**

⑦② Erfinder : **Pacher, Oskar, Dr.**  
**Kleinweg 6**  
**A-8041 Graz (AT)**  
Erfinder : **Heiss, Siegfried, Dr.**  
**Raifberg 70/3**  
**A-3340 Waidhofen/Ybbs (AT)**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :  
**19.08.92 Patentblatt 92/34**

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :  
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE**

⑦① Anmelder : **BÖHLER YBBSTALWERKE**  
**G.m.b.H.**  
**A-3333 Böhlerwerk (AT)**

⑤④ **Gesinterter Permanentmagnet(-werkstoff) sowie Verfahren zu dessen Herstellung.**

⑤⑦ Die Erfindung bezieht sich auf einen gesinterten Permanentmagnet (-werkstoff) und ein Verfahren zu dessen Herstellung mit einer magnetischen Phase vom Typ  $SE_2(FeCo)_{14}B$  und mindestens einer weiteren sinteraktiven bzw. kornverbindenden Phase. Um eine hohe Sättigungsmagnetisierung, hohe Koerzitivkraft und großes Energieprodukt bei guter Temperaturstabilität und hohem Curie-Punkt des Permanentmagneten(-werkstoffes) zu erreichen, ist erfindungsgemäß vorgesehen, daß die magnetische Phase aus in ihrer Oberflächenenergie verringert diffusionseingeformten Körnern mit einem Durchmesser von höchstens  $60 \mu m$  gebildet ist, die magnetische Phase Gehalte von Co und schwere Seltene Erden (SSE) in einem bestimmten Verhältnis zueinander aufweist, wobei über den Kornquerschnitt die SSE-Konzentration inhomogen ist und die kornverbindende Phase gegenüber der magnetischen Phase eine höhere Aktivität der SSE bei Diffusionstemperatur aufweist.

Die Erfindung betrifft einen gesinterten Permanentmagnet(-werkstoff) nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Weiters bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung von Permanentmagneten(-werkstoffen) nach dem Oberbegriff des Anspruchs 6.

5 Permanentmagnete bzw. Permanentmagnetwerkstoffe aus im wesentlichen einer Legierung von Eisen (Fe), Bor (B) und Seltenen Erden (SE) im Sinterverfahren gefertigt, werden bevorzugt dann verwendet, wenn hohe Koerzitivkraft, hohe Remanenz und/oder großes Energieprodukt gefordert sind. Dabei wird der die magnetische Phase vom Typ  $SE_2Fe_{14}B$  bildende oder enthaltende Bestandteil schmelzmetallurgisch hergestellt und pulverisiert, welches Pulver gegebenenfalls mit Zusätzen vermischt im Magnetfeld zu einem Grünling verpreßt und dieser gesintert wird, wobei der Sinterkörper gegebenenfalls mindestens einer weiteren Wärmebehandlung unterworfen werden kann.

10 In der EP-B1-0126802 sind gesinterte Permanentmagnete des Typs Fe-B-R (R bedeutet mindestens ein SE-Element einschließlich Y) bekannt, bei welchen Fe teilweise durch Co ersetzt werden kann. Die Elemente sind dabei auf Grund des verwendeten Herstellverfahrens in der magnetischen Phase homogen verteilt und eine Wärme- oder Alterungsbehandlung des Sinterkörpers soll die magnetischen Werte verbessern. Wird Fe teilweise durch Co ersetzt, so erfolgt dadurch eine Erhöhung des Curie-Punktes bzw. der Curie-Temperatur ( $T_c$ ) des Magnetwerkstoffes, dessen Koerzitivkraft, wie dem Fachmann bekannt ist, jedoch mit steigendem Co-Gehalt sinkt, wodurch auch das Energieprodukt nachteilig beeinflusst werden kann.

15 Um Permanentmagnete mit verbesserten magnetischen Eigenschaften bei Raumtemperatur zu schaffen, wird gemäß EP-B1-0101552 vorgeschlagen, eine Co-freie Legierung mit einem Gehalt an Fe-B-R einzusetzen, die mindestens eine stabile Verbindung des ternären Systems Fe-B-R enthält, wobei R mindestens ein Seltenerdenelement einschließlich Yttrium bedeutet. Die magnetische Hauptphase muß dabei eine intermetallische Verbindung mit konstanter Zusammensetzung sein, was eine homogene Verteilung der Legierungselemente bedingt. Abgesehen von dem großen legierungstechnischen Aufwand bei der Fertigung der Ausgangslegierung und den starken Streuungen der magnetischen Werte des sintertechnisch hergestellten Magnetwerkstoffes weist dieser eine signifikante Abnahme der magnetischen Kennwerte mit steigender Temperatur im Bereich von Raumtemperatur bis 200°C auf, wobei der Curie-Punkt schon bei etwa 300°C erreicht wird.

20 Ferner ist aus der EP-A1-0265006 ein Verfahren zur Herstellung von gesinterten Permanentmagneten bekannt, bei welchem stöchiometrisch zusammengesetztes kristallines  $RE_2(FeCo)_{14}B$ -Material (RE bedeutet Seltene Erden) mit einem anderen Material gemahlen wird, wobei dieses andere Material bei der Wärmebehandlung bzw. beim Sinterprozeß eine zweite nicht magnetische flüssige Phase an der Oberfläche der Körner aus RE (FeCo) B bildet. Damit soll erreicht werden, daß die genaue chemische Zusammensetzung bei homogener Verteilung aller Elemente der magnetischen Phase im Magnetwerkstoff unabhängig von der zweiten Phase, die besondere schmelztechnische Eigenschaften und/oder Zusammensetzungen aufweisen kann, einstellbar ist. Bei dieser Aufzuführungsform besteht jedoch der Nachteil im großen legierungstechnischen Aufwand und der schlechten Reproduzierbarkeit der magnetischen Werkstoffdaten.

25 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Nachteile der bekannten SE-enthaltenden Magnete(-werkstoffe) sowie ihrer Herstellungsverfahren zu beseitigen und gesinterte Permanentmagnete zu erstellen, die hohe Sättigungsmagnetisierung, hohe Koerzitivkraft und großes Energieprodukt bei guter Temperaturstabilität und hohem Curie-Punkt aufweisen. Ferner ist es Ziel der Erfindung, ein neues und verbessertes Herstellungsverfahren für Magnete anzugeben, mit welchem hohe magnetische Kennwerte erreicht und deren Streuung verringert werden.

30 Diese Aufgabe wird bei einem gattungsgemäßen Gegenstand durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1 gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen sind in den Unteransprüchen gekennzeichnet. Ein Verfahren der eingangs genannten Art ist erfindungsgemäß in den Ansprüchen 6 bis 18 gekennzeichnet.

35 Beim erfindungsgemäßen Permanentmagnet(-werkstoff) und auf Grund der erfindungsgemäßen Vorgangsweise bei einer Herstellung desselben werden synergetisch eine Reihe von Vorteilen erreicht, wobei nachteilige Wechselwirkungen von einzelnen Maßnahmen weitgehend unterdrückt sind und die Gesamtheit der magnetischen Eigenschaften wesentlich erhöht wird. Die wissenschaftlichen Grundlagen und Ursachen dieser Kombinationseffekte sind noch nicht vollkommen geklärt; es handelt sich jedoch im wesentlichen dabei um physikalisch-chemische Wirkungen in Verbindung mit der Magnetokinetik.

40 Erfindungsgemäß sind Körner der magnetischen Phase oberflächengeglättet bzw. in sinteraktiven bzw. kornverbindenden Phasen in ihrer Oberflächenenergie verringert bzw. minimiert diffusionsingeformt und weisen einen Durchmesser von höchstens 60 µm, jedoch mindestens von 3 µm auf. Durch derartig ausgebildete Kornoberflächen wird, energetisch bedingt, eine Domänenwandbildung und/oder-verschiebung zumindest erschwert, womit allgemein eine Verbesserung der Koerzitivkraftwerte erreicht wird. Von hoher Wichtigkeit ist dabei eine entsprechende Korngröße der magnetischen Phase, weil, wie gefunden wurde, Korndurchmesser

von größer als 60  $\mu\text{m}$  und kleiner als 3  $\mu\text{m}$  zu einem Abfall der Koerzitivkraft bzw. der magnetischen Induktion führen.

Ein besonderes Kennzeichen des neuen erfindungsgemäßen Permanentmagneten(-werkstoffes) ist ein teilweiser Ersatz von Eisen (Fe) durch Kobalt (Co) in der magnetischen, mit Bor (B) sowie leichten Seltenen Erden (LSE) und schweren Seltenen Erden (SSE) gebildeten Phase, wobei der Durchschnittsgehalt an SSE mit einem bestimmten Wert in Abhängigkeit vom Konzentrationswert von Co eingestellt ist. Es ist bekannt, daß Co- Gehalte eine geringe Erhöhung der Magnetisierung und eine Anhebung des Curie-Punktes bewirken, die Koerzitivkraft bzw. magnetische Induktion wird jedoch dabei erniedrigt, was zu einem geringeren Energieprodukt ( $BH_{\text{max}}$ ) des Magneten und somit zu einer Verschlechterung in der Gesamtheit der magnetischen Eigenschaften führen kann. Diese Wirkungen können damit erklärt werden, daß Co- Atome in der tetragonalen Kristallstruktur bei Raumtemperatur eine Umorientierung der magnetischen Momente in Richtung der Basis-ebene bewirken und daß die uniachsale magnetokristalline Anisotropie verschlechtert wird bzw. die Anisotropiefeldstärke sinkt. Vollkommen überraschend wurde gefunden, daß diese Nachteile eines Co- Ersatzes dadurch aufgehoben bzw. minimiert werden können, wenn SSE in einer bestimmten vom Co- Gehalt abhängigen Konzentration vorliegen und der übrige Seltene Erden (SE)- Teil der hartmagnetischen Phase durch LSE gebildet ist. Dies könnte damit im Zusammenhang stehen, daß die der magnetischen Momente von LSE insbesondere die vorteilhaft einsetzbaren Elemente Neodym (Nd) und Praseodym ( Pr) parallel zu Fe bzw. ferromagnetisch ausgerichtet sind und die SSE eine antiparallele Richtung zu Fe bzw. eine antiferromagnetische Richtung ihrer magnetischen Momente aufweisen.

Als besonders wirkungsvoll und vorteilhaft einsetzbar hat sich unter den SSE Dysprosium ( Dy) gezeigt, weil u.a. durch die antiferro- magnetische Kopplung die Anisotropiefeldstärke stark zunimmt. Es ist jedoch wichtig, daß der Gehalt an SSE mindestens 0,05 mal dem Gehalt an Co entspricht, weil niedrigere Konzentrationen eine Verringerung der Koerzitivkraft bewirken. Höhere SSE- Gehalte als 0,2 mal dem Gehalt an Co führen zu einer Abnahme der Sättigungsmagnetisierung.

Ist zusätzlich erfindungsgemäß die örtliche Konzentration an SSE-Atomen über den Querschnitt der Körner inhomogen, insbesondere in Richtung zur flächengeglätteten Korngrenze hin ansteigend, so wird eine Domänenwandbildung und/oder Domänenwandverschiebung weiter vermindert, wodurch eine weitere Vergrößerung der Koerzitivkraft und in der Folge des Energieproduktes eintreten. Als besonders wirkungsvoll hat sich eine mindestens 3-fach höhere Konzentration an SSE- Atomen in einem Bereich von höchstens 1  $\mu\text{m}$  an der Korngrenze gezeigt.

Ein weiteres besonders wichtiges Kennzeichen des erfindungsgemäßen neuen Permanentmagneten ist ein gegenüber der hartmagnetischen Phase höherer Gehalt an SSE und/oder eine höhere Aktivität der SSE bei Diffusionstemperatur der sinteraktiven bzw. kornverbindenden, im wesentlichen paramagnetischen Phase. Bevorzugt gute magnetische Werte werden erhalten, wenn die SE- Konzentration dieser kornverbindenden Phase um mindestens 25 % und deren SSE- Konzentrationen um mindestens 90% größer ist als diejenigen der magnetischen Phase im Durchschnitt.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird der die hartmagnetische Phase vom Typ  $\text{SE}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$  bildende oder enthaltende Bestandteil durch Schmelzen und Gießen einer Legierung mit 8 bis 30 At.-% SE, bestehend aus LSE und SSE, 2 bis 28 At.-% B, 3 bis 25 At.-% Co, Rest Eisen sowie gegebenenfalls weitere Legierungselemente und Verunreinigungen hergestellt und zu Pulver mit einer Korngröße zwischen 60  $\mu\text{m}$  und 3  $\mu\text{m}$  zerkleinert. In dieses Pulver werden zumindest ein SSE-Element enthaltende Zusätze, vorzugsweise in einem Ausmaß von 5 bis 15 Gew.-%, eingebracht und homogen verteilt. Um die Oberfläche der Pulverkörner und die Zusätze miteinander in guten Kontakt zu bringen, ist es bei festen Zusätzen erforderlich, deren Teilchendurchmesser unter 5  $\mu\text{m}$  bzw. kleiner als 15 % des Durchmessers der Pulverkörner und gegebenenfalls einen weiteren Mahlvorgang vorzusehen. Die Zusätze können auch in flüssiger Form, z.B. als SE- Verbindungen, in das Pulver eingebracht werden.

Im Ausgangsmaterial des Pulvers wird auf schmelzmetallurgischem Weg vom SE-Anteil der SSE- Gehalt in Abhängigkeit vom Co- Gehalt und zwar in einem Bereich von 0,02 bis 0,19 mal dem Co- Gehalt eingestellt. Der SSE- Gehalt des Zusatzes wird um mindestens 100 % größer als derjenige des Pulvers vorgesehen.

Aus dem aus Pulver mit den Zusätzen gebildeten Material wird in einem Magnetfeld ein Grünling gepreßt, welcher vorzugsweise im Vakuum oder gegebenenfalls in Schutzgasatmosphäre bei hoher Temperatur gesintert wird. Die Zusätze werden dabei zumindest teilweise flüssig oder teigig, hüllen die Körner im wesentlichen ein und wirken als sinteraktives bzw. kornverbindendes Mittel, welches die Kanten und Klüfte in und zwischen den Körnern weitgehend ausfüllt. Dazu ist es wichtig, daß die Sintertemperatur kurzzeitig derart hoch gewählt wird, daß dem sinteraktiven Mittel ein ausreichender Flüssigkeitsgrad erteilt wird, um insbesondere die Klüfte und scharfkantigen Konkavhohlräume der Kornoberflächen auszufüllen bzw. zu umhüllen.

Nach dem Sintervorgang wird der Sinterkörper bei einer Temperatur unterhalb der Sintertemperatur einer Diffusionsbehandlung bzw. Diffusionsglühung mit einer Temperatur zwischen 600 und 1100°C und einer Zeit-

dauer von 1 bis 12 Stunden unterworfen. Die sinteraktive bzw. kornverbindende Phase bzw. Masse weist dabei einen ausreichenden Festigkeitsgrad zur Formstabilisierung auf. Mit einer Diffusionsbehandlung des Sinterkörpers, die unmittelbar an das Sintern angeschlossen werden kann, werden betreffend die Körner für die magnetischen Eigenschaften vorteilhafte Oberflächenstrukturen und Konzentrationsprofile von Atomen erreicht.

Die durch den Zerkleinerungsvorgang scharfkantig ausgebildeten Oberflächen der die hartmagnetische Phase bildenden oder enthaltenden Körner werden geglättet, weil die Kanten bzw. Spitzen energetische Unregelmäßigkeiten darstellen und in diesen Bereichen eine verstärkte Atomdiffusion erfolgt. Eine Einformung der Körner bzw. eine weitgehend gerichtete Atomdiffusion bewirkt eine Verringerung bzw. Minimierung ihrer Oberflächenenergie. Durch geglättete Oberflächen mit verringerter Energie der Körner aus hartmagnetischer Phase wird, bezogen auf die Richtungsänderung der magnetischen Momente energetisch eine Neubildung von Domänenwänden, welche bevorzugt an Spitzen und Kanten erfolgt, wirksam verringert und damit die Koerzitivkraft der Magnete erhöht. Dabei sind jedoch eine bestimmte oben angegebene Korngröße und eine ausreichende Füllung, insbesondere der Klüfte und scharfkantigen Konkavhohlräume der Kornoberflächen mit sinteraktiver Masse bzw. Phase wichtig.

Auf Grund des eingestellten Konzentrationsunterschiedes an SSE-Atome in der hartmagnetischen Phase und der kornverbindenden, weitgehend paramagnetischen Phase erfolgt bei der Diffusionsbehandlung auch ein Eindringen von SSE- Atomen in die magnetokristalline Phase. Weil bei eindiffundierten Elementen wie beispielsweise AL ein rascher, im wesentlichen unmittelbarer, Konzentrationsausgleich stattfindet, war es überraschend, daß SSE-Atome an den Korngrenzen bzw. im korngrenzennahen Bereich auf einen im Vergleich mit dem Korninneren mindestens 3-fachen Gehalt angereichert werden können und eine inhomogene Konzentration von SSE- Atomen in den Körnern ausbildbar ist. Dabei ist es wichtig, die Diffusionsbehandlungsparameter derart zu wählen, daß die Stärke des Bereiches der erhöhten SSE- Konzentration auf mindestens 0,05 µm, höchstens jedoch 1 µm eingestellt wird. Kleinere Stärken bewirken nur eine unmaßgebliche weitere Verminderung der Domänenwandbildung und/oder Domänenwandbeweglichkeit, somit eine geringfügige Erhöhung der Koerzitivkraft; größere Stärken reduzieren die erreichbare Sättigungsmagnetisierung und verkleinern das Energieprodukt des Permanentmagneten.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von beiliegenden Tabellen 1 und 2, in welchen Legierungsgehalte und Mittelwerte von magnetischen Messungen von Permanentmagnetkörpern angegeben sind, näher erläutert.

In der Tabelle 1 sind die magnetischen Werte von Vergleichsmagneten(-werkstoffen) mit unterschiedlicher Zusammensetzung angegeben. Dabei wurde das jeweilige Ausgangsmaterial schmelzmetallurgisch hergestellt und zu Pulver gemahlen. Unter Einwirkung eines Magnetfeldes erfolgte die Verpressung des Pulvers zu einem Grünling, welcher gesintert, wärmebehandelt und magnetisiert wurde. Die Zusammensetzung und die gemessenen magnetischen Werte der Permanentmagnetkörper ( Vergleichsmagnete) sind unter der Bezeichnung A bis F in Tabelle 1 angegeben.

Unter den Nummern 1 bis 14 in der Tabelle 2 werden erfindungsgemäße Permanentmagnete(-werkstoffe) angeführt. Die analytischen Bestimmungen erfolgten durch Transmissions-Elektronen-Mikroskopie ( TEM). Der SSE- Gehalt in der magnetischen Phase im Durchschnitt wurde dabei durch Mittelwertbildung aus Punkt- und Bereichsmessungen über den Kornquerschnitt festgestellt.

Bei den erfindungsgemäßen Permanentmagneten wird durch den Co-Gehalt der Curie-Punkt und die magnetische Feldstärke bzw. die Magnetisierung erhöht und infolge der weiteren Maßnahmen, wie sich erwiesen hat, die Koerzitivkraft bzw. Induktion auf hohen Werten gehalten, was synergetisch ein erhöhtes Energieprodukt bewirkt. Bei üblichen Magneten, weitgehend ohne Co- Gehalt, werden hohe Koerzitivkräfte bei niedrigen Curie-Temperaturen und bei hohem Co-Gehalt hohe Magnetisierung bei hohen Curie- Temperaturen erreicht. Das magnetische Energieprodukt ist jedoch in beiden Fällen relativ niedrig.

## Patentansprüche

1. Gesintertter Permanentmagnet(-werkstoff) im wesentlichen bestehend aus einer magnetischen Phase vom Typ  $SE_2(Fe,Co)_{14}B$  und mindestens einer weiteren sinteraktiven bzw. kornverbindenden Phase, dadurch gekennzeichnet, daß die magnetische Phase aus oberflächengeglätteten bzw. in ihrer Oberflächenenergie verringert bzw. minimiert diffusionseingeformten Körnern mit einem Durchmesser von höchstens 60 µm, vorzugsweise höchstens 45 µm, insbesondere 3 bis 30 µm, gebildet ist, die magnetische Phase bzw. die aus dieser Phase gebildeten Körner Co mit einer Konzentration von 3 bis 25 At.-%, vorzugsweise 6 bis 20 At.-%, insbesondere 8 bis 14 At.-% und Seltene Erden ( SE) mit Anteilen an leichten Seltenern Erden ( LSE) und schweren Seltenern Erden ( SSE) aufweist bzw. aufweisen, wobei der Durchschnittsgehalt an SSE gleich 0,05 bis 0,2, vorzugsweise 0,06 bis 0,15, insbesondere etwa 0,1, multipliziert mit dem Konzentrationswert von Co beträgt und die örtliche Konzentration an SSE- Atomen über den Querschnitt

- der Körner inhomogen, insbesondere im korngrenzenahen Bereich bzw. in Richtung zur Korngrenze hin ansteigend, vorzugsweise überproportional ansteigend, ist und die sinteraktive(n) bzw. kornverbindene(n) Phase(n), welche gegebenenfalls Einlagerungen von Metallen und/oder Verbindungen beinhaltet(en), gegenüber der magnetischen Phase bzw. den Körnern einen höheren Gehalt an SSE und/oder eine höhere Aktivität der SSE bei Diffusionstemperatur aufweist ( aufweisen).
2. Permanentmagnet(-werkstoff) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der SSE- Gehalt der magnetischen Phase zumindest teilweise durch in die Körner eindiffundierten SSE- Atome gebildet wird.
  3. Permanentmagnet(-werkstoff) nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration an SSE-Atomen an den bzw. im Bereich der Korngrenzen einen Wert aufweist, der mindestens das 3-fache, vorzugsweise mindestens das 4,5-fache, insbesondere mindestens das 6-fache des Wertes im Korninneren beträgt.
  4. Permanentmagnet(-werkstoff) nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Bereich mit hoher Konzentration von SSE- Atomen an den Korngrenzen eine Stärke von 0,05 bis 1 µm, vorzugsweise 0,09 bis 0,9 µm, insbesondere von 0,2 bis 0,4 µm, aufweist.
  5. Permanentmagnet(-werkstoff) nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die gegebenenfalls Einlagerungen aufweisende sinteraktive(n) bzw. kornverbindende(n) Phase(n) gegenüber der magnetischen Phase im Durchschnitt einen um mindestens 25 % , vorzugsweise um mindestens 35 %, insbesondere um mindestens 80 %, größeren SE-Konzentrationswert und einen um mindestens 90 %, vorzugsweise 140 %, insbesondere mindestens 190 %, größeren SSE-Konzentrationswert aufweist (en).
  6. Verfahren zur Herstellung von Seltene Erden (SE) enthaltenden Permanentmagnet(en)(-werkstoff(en)), wobei zumindest der die magnetische Phase vom Typ  $SE_2(FeCo)_{14}B$  bildende oder enthaltende Bestandteil schmelzmetallurgisch hergestellt und danach pulverisiert wird, worauf das Pulver mit Zusätzen im Magnetfeld verpreßt und anschließend unter Bildung eines magnetisierbaren Rohkörpers gesintert und gegebenenfalls wärmebehandelt wird, dadurch gekennzeichnet, daß der die magnetische Phase bildende oder enthaltende Bestandteil durch Schmelzen und Gießen einer Legierung, enthaltend in At.-% 8 bis 30 Seltene Erden (SE), 2 bis 28 B, Rest Fe sowie Co, gegebenenfalls weitere Legierungselemente und Verunreinigungen, in welcher Co mit einer Konzentration von 3 bis 25 At.-%, vorzugsweise 6 bis 20 At.-%, insbesondere 8 bis 14 At.-%, eingestellt und der SE-Anteil aus leichten Seltenen Erden ( LSE) und schweren Seltenen Erden ( SSE) gebildet wird, hergestellt und zu Pulver mit einer Korngröße von kleiner als 60 µm, vorzugsweise kleiner als 45 µm, insbesondere 3 bis 30 µm, zerkleinert wird, in welches Pulver ein oder mehrere schwere Seltene Erden (SSE) enthaltende Zusätze eingebracht und homogen verteilt werden, worauf das Gemisch im Magnetfeld zu einem Grünling verpreßt, dieser gesintert und der Sinterkörper einer Diffusionsbehandlung bzw.- glühung und nachfolgend gegebenenfalls einer oder mehreren weiteren Wärmebehandlung(en) unterworfen wird.
  7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der SSE-Teil vom SE-Anteil der Legierung in Abhängigkeit von der Co-Konzentration eingestellt wird.
  8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß in der Legierung ein SSE-Gehalt mit einem Wert in At.-% von 0,02 bis 0,19, vorzugsweise von 0,06 bis 0,12, insbesondere etwa 0,08, multipliziert mit dem Konzentrationswert von Co eingestellt wird.
  9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß in das die magnetische Phase enthaltende oder bildende Pulver ein pulverförmiger Zusatz oder pulverförmige Zusätze mit einer Korngröße von kleiner als 5 µm, vorzugsweise kleiner als 1 µm, insbesondere kleiner als 0,5 µm, eingebracht und homogen verteilt wird (werden).
  10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der (die) pulverförmige(n) Zusatz ( Zusätze) mit einer Korngröße, welche kleiner als 15 % , vorzugsweise kleiner als 9 % , insbesondere kleiner als 2 % , der Korngröße des die magnetische Phase enthaltenden oder bildenden Pulvers ist, in dieses eingebracht wird bzw. werden.
  11. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß in das die magnetische Phase

enthaltende oder bildende Pulver ein Zusatz ( Zusätze) in zumindest teilweise flüssiger Form, vorzugsweise chemisch, insbesondere metallorganische Verbindungen, welche bei Erhitzen Oxide und/oder Nitride und/oder Karbide bilden, eingebracht und homogen verteilt wird ( werden).

- 5
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die homogene Verteilung des (der) Zusatzes (Zusätze) zum Pulver durch ein Mahlverfahren erfolgt.
- 10
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß als Zusatz ( Zusätze) Stoff(e) mit einer gegenüber den Pulverkörnern um mindestens 25 %, vorzugsweise um mindestens 35 %, insbesondere um mindestens 80 %, größeren SE-Konzentration und einer um mindestens 100 %, vorzugsweise 150 %, insbesondere 200 %, größeren SSE- Konzentration verwendet wird (werden).
- 15
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß der durch Sintern des Grünlings hergestellte Sinterkörper diffusionsbehandelt bzw. -geglüht wird und daß SSE-Atome aus dem bzw. der den (die) Zusatz (Zusätze) enthaltenden und/oder von diesem(n) gebildeten sinteraktiven bzw. kornverhindernden Mittel bzw. Phase in den Oberflächenbereich der die magnetische Phase bildenden oder enthaltenden Körner eindiffundieren gelassen wird.
- 20
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß in den die magnetische Phase bildenden oder enthaltenden Körnern eine inhomogene, insbesondere eine in Richtung zur Korngrenze hin steigende, Konzentration von SSE- Atomen ausgebildet wird.
- 25
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Diffusionsbehandlung bzw.- glühung des Sinterkörpers bei einer unter der Sintertemperatur liegenden Temperatur von 600 bis 1100°C, vorzugsweise 800 bis 1050°C, insbesondere 900 bis 1000°C, durchgeführt wird.
- 30
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Diffusionsbehandlung bzw.- glühung mit einer Zeitdauer von 1 bis 12 Stunden, vorzugsweise von 2 bis 8 Stunden, insbesondere von 3 bis 5 Stunden, durchgeführt wird, wobei bei niedrigen Behandlungstemperaturen deren Zeitdauer verlängert wird.
- 35
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß der durch Sintern des Grünlings hergestellte Sinterkörper diffusionsbehandelt bzw.- geglüht wird und daß die die magnetische Phase bildenden oder enthaltenden Körner oberflächengeglättet bzw. in ihrer Oberflächenenergie verringert bzw. minimiert diffusionseingeformt werden.
- 40
19. Verwendung eines Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 6 bis 18 zur Anreicherung von SSE- Atomen im Bereich der Korngrenzen von die magnetische Phase enthaltenden oder bildenden Körnern.
- 45
20. Verwendung eines Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 6 bis 18, zur Herstellung eines gesinterten Permanentmagneten(-werkstoffes) gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 mit hohem Energieprodukt und hoher Curie-Temperatur.
- 50
- 55

| Zusammensetzung des gesinterten Magnetwerkstoffes (Vergleich) |           |           |           |          | Magnetische Werte |                            |         |          |  |  |
|---|-----------|-----------|-----------|----------|-------------------|----------------------------|---------|----------|--|--|
| SE-Gehalt<br>Nd<br>At%  | Dy<br>At% | Fe<br>At% | Co<br>At% | B<br>At% | iHc<br>kA/m       | BHmax<br>kJ/m <sup>3</sup> | Mr<br>T | Tc<br>°C |  |  |
|   |           |           |           |          |                   |                            |         |          |  |  |
| A   | 15,4      | -         | 77,8      | 6,77     | 750               | 280                        | 1,21    | 305      |  |  |
| B   | 14,5      | 0,3       | 71,6      | 7,1      | 1117              | 258                        | 1,18    | 339      |  |  |
| C   | 14,5      | 1,5       | 66,5      | 7,0      | 1023              | 246                        | 1,13    | 388      |  |  |
| D   | 14,6      | 1,0       | 63,9      | 6,82     | 1010              | 245                        | 1,15    | 397      |  |  |
| E   | 14,5      | 1,5       | 57,1      | 7,0      | 904               | 238                        | 1,12    | 448      |  |  |
| F   | 14,4      | 0,9       | 52,8      | 6,9      | 715               | 235                        | 1,12    | 453      |  |  |

Tabelle 1

| Hartmagnetische Phase                                     |                        |                       |   |                           |                      | Kornverbindende Phase |                       |             |                            |         | Magnetische Werte |    |  |  |  |
|---|------------------------|-----------------------|---|---------------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|-------------|----------------------------|---------|-------------------|----|--|--|--|
| Korn-<br>durchmesser<br>(Mittelwert)<br>( $\mu\text{m}$ ) | Co-<br>Gehalt<br>At. % | SSe-<br>Gehalt<br>At% | Korngrößen-<br>bereich<br>( $\mu\text{m}$ ) | SSe-<br>Geh.i. 168<br>At% | SE-<br>Gehalt<br>At% | SE-<br>Gehalt<br>At%  | SSe-<br>Gehalt<br>At% | iHc<br>kA/m | BHmax<br>kJ/m <sup>3</sup> | Mr<br>T | Tc<br>°C          | No |  |  |  |
| 6   | 2,2                    | 0,4                   | 0,08  | 5,8                       | 16                   | 15,1                  | 855                   | 275         | 1,27                       | 332     | 1                 |    |  |  |  |
| 20  | 5,3                    | 0,03                  | 0,06  | 0,4                       | 21                   | 7,2                   | 960                   | 275         | 1,20                       | 340     | 2                 |    |  |  |  |
| 15  | 8,1                    | 0,8                   | 0,08  | 3,6                       | 27,5                 | 26,6                  | 1450                  | 265         | 1,20                       | 373     | 3                 |    |  |  |  |
| 4   | 10,1                   | 1,2                   | 0,1   | 6,1                       | 28                   | 24,3                  | 1520                  | 253         | 1,16                       | 384     | 4                 |    |  |  |  |
| 11  | 10,8                   | 0,6                   | 0,8   | 2,1                       | 24                   | 18,8                  | 1160                  | 280         | 1,27                       | 388     | 5                 |    |  |  |  |
| 16  | 10,4                   | 0,8                   | 0,09  | 5,4                       | 20,1                 | 21,6                  | 1450                  | 260         | 1,18                       | 386     | 6                 |    |  |  |  |
| 18  | 10,3                   | 1,9                   | 0,6   | 5,9                       | 19                   | 24,7                  | 1685                  | 225         | 1,10                       | 382     | 7                 |    |  |  |  |
| 8   | 12,6                   | 1,8                   | 0,2   | 8,2                       | 26                   | 19,3                  | 1450                  | 260         | 1,18                       | 396     | 8                 |    |  |  |  |
| 21  | 12,7                   | 0,7                   | 0,4   | 6,3                       | 14,8                 | 19,6                  | 1320                  | 290         | 1,22                       | 390     | 9                 |    |  |  |  |
| 13  | 15,5                   | 1,5                   | 0,9   | 5,0                       | 20                   | 17,3                  | 1150                  | 280         | 1,27                       | 408     | 10                |    |  |  |  |
| 9   | 15,8                   | 1,2                   | 0,5   | 5,5                       | 34                   | 21,9                  | 1495                  | 273         | 1,16                       | 412     | 11                |    |  |  |  |
| 21  | 20,4                   | 3,8                   | 0,05  | 14,2                      | 27                   | 26,0                  | 1350                  | 240         | 1,15                       | 458     | 12                |    |  |  |  |
| 7   | 23,8                   | 2,2                   | 0,1   | 16,1                      | 24                   | 22,5                  | 1415                  | 205         | 1,01                       | 464     | 13                |    |  |  |  |
| 17  | 24,6                   | 1,5                   | 0,8   | 12,6                      | 22                   | 18,2                  | 515                   | 235         | 1,22                       | 478     | 14                |    |  |  |  |

Tabelle 2



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE  |   |  | EP 92890030.7                            |
|---|---|--|--|
| Kategorie   | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch  | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.') |
| A   | <u>EP - A - 0 389 626</u><br>(MITSUBISHI)<br>* Ansprüche 1, 22 *                    | 1, 6   | H 01 F 1/08<br>C 22 C 38/10              |
| A   | <u>EP - A - 0 344 542</u><br>(SAGAWA)<br>* Ansprüche 1, 10 *                        | 1, 6   |  |
| D, A  | <u>EP - A - 0 265 006</u><br>(PHILIPS)<br>* Anspruch 1; Beispiele *                 | 1, 6   |  |
| D, A  | <u>EP - B - 0 126 802</u><br>(SUMITOMO)<br>* Anspruch 1; Beispiele *                | 1, 6   |  |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.                        |   |  | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.')    |
|   |   |  | C 22 C<br>H 01 F                         |
| Recherchenort<br>WIEN   |   | Abschlußdatum der Recherche<br>16-04-1992  | Prüfer<br>LUX                            |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN  |   | E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist |  |
| X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet  |   | D : in der Anmeldung angeführtes Dokument  |  |
| Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie |   | L : aus andern Gründen angeführtes Dokument  |  |
| A : technologischer Hintergrund   |   |  |  |
| O : nichtschriftliche Offenbarung   |   |  |  |
| P : Zwischenliteratur   |   |  |  |
| T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze                                      |   | & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument                                  |  |

EPA Form 1503 03 92