

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 502 397 A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **92103081.3**

(51) Int. Cl.⁵: **H01F 41/02, H01F 1/30**

(22) Anmeldetag: **24.02.92**

(30) Priorität: **06.03.91 DE 4107192**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.09.92 Patentblatt 92/37

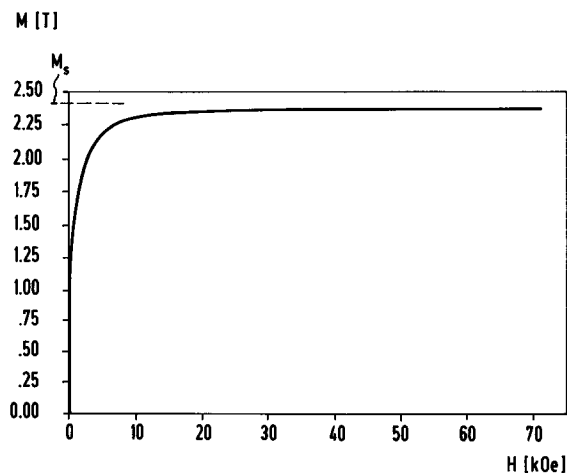
(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL SE

(71) Anmelder: **SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT**
Wittelsbacherplatz 2
W-8000 München 2(DE)

(72) Erfinder: **Kuhrt, Christian, Dr.**
Leithenstrasse 10
W-8551 Hemhofen(DE)
Erfinder: **Schultz, Ludwig, Dr.**
Amselweg 22
W-8526 Bubenreuth(DE)
Erfinder: **Schnitzke, Kurt, Dipl.-Ing.**
Geissbergweg 3
W-8524 Neunkirchen/Brand(DE)

(54) **Verfahren zur Herstellung eines weichmagnetischen, Fe-haltigen Werkstoffes mit hoher Sättigungsmagnetisierung und ultrafeiner Kornstruktur.**

(57) Mit dem Verfahren ist ein weichmagnetischer, Fe-haltiger Werkstoff mit hoher Sättigungsmagnetisierung und ultrafeiner Kornstruktur herzustellen. Erfindungsgemäß wird ein Ausgangspulver des Werkstoffes gegebenenfalls mit 0,1 bis 10 Atom-% einer in ihm unlöslichen Zusatzkomponente zu Pulverpartikeln mit einer mittleren Korngröße zwischen 5 und 50 nm gemahlen und wird anschließend eine Wärmebehandlung unter 600 °C, vorzugsweise unter 400 °C während höchstens einer Stunde vorgenommen.



EP 0 502 397 A2

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines weichmagnetischen, Fe-haltigen Werkstoffes mit hoher Sättigungsmagnetisierung und ultrafeiner Konstruktur. Ein derartiges Verfahren geht z.B. aus "J. Appl. Phys.", Vol. 64, No. 10, Nov. 1988, Seiten 6044 bis 6046 hervor.

Weichmagnetische Legierungen auf Fe-Basis mit ultrafeiner Konstruktur können insbesondere für magnetische Bauteile vorgesehen werden, bei denen es auf minimale Hysteresis-Verluste und/oder geringe Wirbelstromverluste bei hochfrequenten Anwendungen ankommt. So sind z.B. aus der eingangs genannten Veröffentlichung "J. Appl. Phys." nanokristalline Fe-Si-Nb-Cu-B-Legierungen mit mittleren Korngrößen von etwa 10 bis 20 nm bekannt, welche hervorragende weichmagnetische Eigenschaften, d.h. eine kleine Koerzitivfeldstärke H_c von unter 0,01 A/cm und eine hohe Permeabilität, besitzen. Die bekannte Legierung wird aus rascherstarten Bändern gewonnen, die zunächst amorph sind und in denen sich durch eine nachträgliche Wärmebehandlung oberhalb der Kristallisationstemperatur die nanokristalline Fe-Si-Phase als Hauptbestandteil ausscheidet. Bei der Herstellung solcher rascherstarten amorphen Bänder kann jedoch auf den Glasbildner Bor nicht verzichtet werden. Dieser begrenzt die Sättigungsmagnetisierung des weichmagnetischen Materials auf Werte von etwa 1,2 bis 1,3 T.

Zwar können auch durch intensives Mahlen, wie es aus der Technik des "Mechanischen Legierens" her bekannt ist, nanokristalline Metallpartikel mit kleinsten erreichbaren Korngrößen von etwa 10 nm hergestellt werden. So ist z.B. in "Metall. Trans. A", Vol. 21 A, Sept. 1990, Seiten 2333 bis 2337 ein entsprechendes Mahlen von reinen Metallen wie z.B. von Fe beschrieben. Diese Technik wurde auch zur Herstellung der intermetallischen Verbindung AlRu untersucht (vgl. "J. Appl. Phys.", Vol. 65, No. 1, Jan. 1989, Seiten 305 bis 310). Will man jedoch auf diesem Wege an sich bekannte Fe-haltige Werkstoffe mit hoher Sättigungsmagnetisierung herstellen, so hat sich gezeigt, daß nur pulverförmige Materialien mit verhältnismäßig hohen Koerzitivfeldstärken von deutlich über 0,1 A/cm, beispielsweise über 5 bis 10 A/cm zu erhalten sind. Aus diesem Grunde wurde von einem Einsatz entsprechender Mahlverfahren zur Herstellung weichmagnetischer Werkstoffe bisher abgesehen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es nun, das Verfahren mit den eingangs genannten Merkmalen dahingehend auszubilden, daß sich ein nanokristalliner, Fe-haltiger Werkstoff herstellen läßt, der gute weichmagnetische Eigenschaften wie das über eine Rascherstarttechnik gewonnene Material aufweist und der dennoch eine hohe Sättigungsmagnetisierung von mindestens 1,3 T, insbesondere mindestens 1,5 T, besitzt.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß ein Ausgangspulver aus einer Fe-haltigen Hauptkomponente des Werkstoffes so lange und mit solcher Intensität gemahlen wird, bis ein pulverförmiges Mahlgut aus Pulverpartikeln der Hauptkomponente mit einer mittleren Korngröße zwischen 5 und 50 nm erhalten wird, und daß anschließend das Mahlgut einer Wärmebehandlung bei einer Temperatur unter 600 °C während höchstens einer Stunde unterzogen wird.

Die Erfindung basiert dabei auf der Erkenntnis, daß durch einen Mahlvorgang, der eine intensive Kaltverformung der Fe-haltigen Hauptkomponente bewirkt, zahlreiche Spannungen und Defekte in das Material eingebracht werden, die aufgrund magnetostriktiver Effekte als Blochwand-Pinningzentren wirken und das Material magnetisch härten. Zur Lösung dieses Problems wird nun erfindungsgemäß eine Wärmebehandlung des mechanisch legierten Materials bei einer Temperatur durchgeführt, bei der diese Spannungen und Defekte ausheilen, aber noch kein exzessives Kornwachstum auftritt. Die damit verbundenen Vorteile sind insbesondere darin zu sehen, daß sich ein nanokristalliner Werkstoff äußerst kleiner Koerzitivfeldstärke und hoher Sättigungsmagnetisierung erhalten läßt.

Besonders vorteilhaft kann zunächst ein Ausgangspulver aus der Fe-haltigen Hauptkomponente des Werkstoffes und 0,1 bis 10 Atom-% einer Fe-freien Zusatzkomponente gebildet werden, welche im thermodynamischen Gleichgewicht praktisch keine Löslichkeit in der Hauptkomponente zeigt. Dieses Ausgangspulver soll dann gemahlen werden, bis als Mahlgut ein Mischpulver aus Pulverpartikeln, die die vorbestimmte mittlere Korngröße aufweisen und aus der Hauptkomponente mit der in sie eingelagerten Zusatzkomponente bestehen, entstanden ist. Mit einer solchen Zusatzkomponente im Mahlgut der Hauptkomponente wird vorteilhaft der Ausheilprozeß bezüglich der durch das Mahlen in das Material unerwünscht eingebrachten Spannungen und Defekte unterstützt. Dies geschieht dadurch, daß sich diese Zusatzkomponente bei der abschließenden Wärmebehandlung bevorzugt an den Korngrenzen ausscheidet und so die einzelnen Körner bezüglich eines unerwünschten Kornwachstums stabilisiert, d.h. dieses Wachstum behindert.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen des Verfahrens nach der Erfindung gehen aus den übrigen Unteransprüchen hervor.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand eines Ausführungsbeispiels noch weiter erläutert, wobei auf die Zeichnung Bezug genommen wird. Dabei zeigt die Figur als Diagramm die Sättigungsmagnetisierung eines erfindungsgemäß hergestellten Werkstoffes.

Gebräuchliche weichmagnetische Werkstoffe, die eine Sättigungsmagnetisierung M_s von minde-

stens 1,3 T aufweisen, sind bevorzugt Legierungen, die neben der Komponente Fe noch mindestens eine weitere Komponente enthalten. Als weitere Komponente kommt dabei vorzugsweise mindestens ein Element aus der Gruppe der Elemente Co, Si, Al, Ni in Frage. Die prozentuale Zusammensetzung der einzelnen Komponenten wird dabei unter dem Gesichtspunkt einer möglichst hohen Sättigungsmagnetisierung sowie einer kleinen magnetokristallinen Anisotropie- und Magnetostruktionskonstanten gewählt. Beispielsweise sind unter diesem Gesichtspunkten eine ungefähre Zusammensetzung der Fe-Komponente mit etwa 42 Atom-% Co, oder etwa 22 Atom-% Si, oder etwa 70 Atom-% Ni oder etwa 25 Atom-% Al als günstig anzusehen. Diese Fe-Komponente und die mindestens eine weitere Komponente bilden die Hauptkomponente des herzustellenden Werkstoffes. Selbstverständlich kann die Hauptkomponente auch drei-komponentig oder noch höherkomponentig sein, wobei geringfügige Verunreinigungen der Elemente mit einem jeweiligen Anteil unter 0,1 Atom-% stets mit eingeschlossen sein sollen. Als dritte Komponente kann z.B. mindestens ein Element aus der Gruppe der Elemente Ti, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Al, Sb, Ge, Sn, Zr, Hf vorgesehen sein. Diese dritte Komponente läßt sich beispielsweise unter dem Gesichtspunkt einer Korrosionsfestigkeit des Materials auswählen. Im allgemeinen liegt ihr Anteil innerhalb der Hauptkomponente unter 20 Atom-%, insbesondere unter 10 Atom-%.

Für das erfindungsgemäße Verfahren kann es gegebenenfalls von Vorteil sein, wenn man zur Herstellung des weichmagnetischen Werkstoffes noch eine Zusatzkomponente mit einem Anteil innerhalb des Werkstoffes zwischen 0,1 Atom-% und 10 Atom-% vorsieht. Die Materialwahl für diese Zusatzkomponente ist dabei so vorzunehmen, daß zum einen die Zusatzkomponente im thermodynamischen Gleichgewicht des Gesamtsystems aus Hauptkomponente und Zusatzkomponente praktisch keine Löslichkeit in der Hauptkomponente während der einzelnen Verfahrensschritte zeigt. Zum anderen soll sich das Material der Zusatzkomponente bei einer Wärmebehandlung nach dem Schritt des mechanischen Legierens der Haupt- und Zusatzkomponente an der Oberfläche der einzelnen Körner der Hauptkomponente quasi in einer Ausscheidungsreaktion absetzen. Für die genannten Fe-Legierungen als Hauptkomponente kommt als Material der Zusatzkomponente insbesondere ein Element aus der ersten oder zweiten Gruppe des Periodensystems (Li, Na, K, Rb, Cs bzw. Ca, Sr, Ba, Mg) oder eines der Elemente Pb, Bi, In, Cu, Ag, Sn, Cd oder Hg in Frage. Pb oder Bi sind besonders geeignet.

Für das Ausführungsbeispiel sei als Hauptkomponente das Stoffsystem Fe-Co ausgewählt. Eine

entsprechende Legierung $Fe_{1-x}Co_x$ weist im Bereich $0,3 = x = 0,5$ die höchsten Werte der Sättigungsmagnetisierung M_s von bis zu etwa 2,4 T auf. Das heißt, die Zusammensetzung der einzelnen Elemente der Hauptkomponente wird unter dem Gesichtspunkt einer möglichst hohen Sättigungsmagnetisierung vorgenommen. Außerdem liegt in diesem Zusammensetzungsbereich (bei etwa 42 Atom-% Co) der Nulldurchgang der magnetokristallinen Anisotropiekonstanten K_1 , die zur Erzielung kleiner H_c -Werte möglichst klein sein muß.

Gemäß dem ausgewählten Ausführungsbeispiel werden als Hauptkomponente des herzustellenden Werkstoffes elementare Fe- und Co-Pulver oder Pulver aus einer Fe-Co-Vorlegierung mit einer Zusammensetzung im Bereich um etwa 60 Atom-% Fe und 40 Atom-% Co gemeinsam mit einem Zusatz von einigen Gew.-% Pb- oder Bi-Pulver als Fe-freie Zusatzkomponente eingewogen. Der Anteil dieser Zusatzkomponente innerhalb der so zusammengestellten Pulvermischung soll dabei insbesondere zwischen 2 und 5 Atom-% liegen. Die einzelnen Pulver der beteiligten Bestandteile der Pulvermischung sollen hinreichend rein sein und insbesondere jeweils eine Reinheit von mindestens 99,5 % aufweisen. Diese das Ausgangspulver bildende Pulvermischung mit vorbestimmten, allgemein üblichen Partikelgrößen ihrer pulverförmigen Bestandteile in der Größenordnung der jeweils größten Durchmesser zwischen 1 μm und 1 mm wird nun in eine geeignete Mahlvorrichtung gegeben, wie sie von Verfahren des "Mechanischen Legierens" her prinzipiell bekannt ist (vgl. z.B. "Metall. Trans.", Vol. 5, Aug. 1974, Seiten 1929 bis 1934). Das Ausgangspulver wird dann z.B. in einer Planetenkugelmühle dem Mahlprozeß mit Hilfe von gehärteten Stahlkugeln in einem z.B. mit H_2 oder Ar gefüllten Behälter aus gehärtetem Stahl unterzogen. Die Mahldauer t_m 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 zu der Pulvermenge sind weitere Parameter, welche die notwendige Mahldauer bestimmen. Die Kugelmasse kann beispielsweise etwa das 10-fache der Pulvermasse betragen. Mit dem Mahlprozeß, der vorteilhaft mit hoher Intensität, d.h. mit hoher Mahlgeschwindigkeit bzw. Drehzahl der Kugeln durchgeführt wird, wird fortschreitend das Ausgangspulver in ein Mischpulver mit Partikeln überführt, die aus einer Legierung der Hauptkomponente Fe-Co mit an deren Gitterplätzen statistisch verteilt angeordneter Zusatzkomponente Pb oder Bi bestehen. Um solche Partikel aus der Fe-Co-Hauptkomponente mit eingelagerter Pb- oder Bi-Zusatzkomponente zu erhalten, deren mitt-

lere Korngrößen (Korndurchmesser) zwischen 10 und 50 nm liegen, ist im allgemeinen eine Mahldauer von mehreren Stunden, vielfach über 10 Stunden, beispielsweise von mindestens 60 Stunden, erforderlich.

Das so zu gewinnende feinkristalline Mahlgut wird schließlich einer besonderen Wärmebehandlung unter Schutzgas wie z.B. Ar oder im Vakuum unterzogen. Mit dieser Maßnahme sollen die während des Mahlprozesses in die Pulverpartikel des Mischpulvers eingebrachten zahlreichen Spannungen und Defekte zumindest größtenteils wieder ausgeht und eine Ausscheidung der Zusatzkomponente an der Oberfläche der jeweiligen Pulverpartikel bewirkt werden. Andererseits darf die Temperatur nicht zu hoch und die Wärmebehandlungsdauer nicht zu lang sein, um ein exzessives Kornwachstum zu vermeiden. Deshalb muß die Temperatur auf jeden Fall unter 600 °C, vorzugsweise unter 400 °C und insbesondere zwischen etwa 150 °C und 250 °C liegen. Die Dauer der Wärmebehandlung darf nicht länger als eine Stunde betragen, wobei bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen längere Zeiten als bei höheren Temperaturen zulässig sind. Die genaue Dauer läßt sich in Abhängigkeit von der vorgegebenen Temperatur durch Beobachtung des Kornwachstums experimentell bestimmen.

Für das erfindungsgemäße Verfahren kann gegebenenfalls auf einen Zusatz einer sich bei der abschließenden Wärmebehandlung an den einzelnen Körnern ausscheidenden Zusatzkomponente verzichtet und dennoch eine deutliche Absenkung der Koerzitivfeldstärke des Mahlgutes mittels dieser Wärmebehandlung erreicht werden. Für einen entsprechenden, d.h. ohne eine derartige Zusatzkomponente hergestellten Werkstoff der Zusammensetzung $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ ist in dem Diagramm der Zeichnung die Magnetisierung M (in T) in Abhängigkeit von der angelegten Feldstärke H (in kOe) aufgetragen. Für diesen Werkstoff läßt sich eine Sättigungsmagnetisierung M_s von etwa 2,35 T erreichen. Der Werkstoff ist dabei als weichmagnetisch anzusehen, da seine Koerzitivfeldstärke deutlich unter 10 A/cm liegt.

Die erfindungsgemäß hergestellten weichmagnetischen Werkstoffe können in bekannter Weise weiter verarbeitet werden. So läßt sich z.B. das Pulver zu einem Formkörper mit einer gewünschten Gestalt kompaktieren. Daneben kann auch ohne besonderen Kompaktierungsschritt aus dem Pulver durch Verguß mit einem Kunststoff ein kunststoffgebundener Magnetkörper hergestellt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines weichmagnetischen, Fe-haltigen Werkstoffes mit hoher Sätti-

gungsmagnetisierung und ultrafeiner Kornstruktur, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Ausgangspulver aus einer Fe-haltigen Hauptkomponente des Werkstoffes solange und mit solcher Intensität gemahlen wird, bis ein pulverförmiges Mahlgut aus Pulverpartikeln der Hauptkomponente mit einer mittleren Korngröße zwischen 5 und 50 nm erhalten wird, und daß anschließend das Mahlgut einer Wärmebehandlung bei einer Temperatur unter 600 °C während höchstens einer Stunde unterzogen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Hauptkomponente aus mindestens zwei Elementen vorgesehen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Ausgangspulver aus Pulvern aus dem jeweiligen Element gebildet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß für das Ausgangspulver ein Pulver aus einer Vorlegierung der Hauptkomponente vorgesehen wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Hauptkomponente vorgesehen wird, die neben Fe noch Co und/oder Ni und/oder Si und/oder Al enthält.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß zunächst ein Ausgangspulver aus der Fe-haltigen Hauptkomponente des Werkstoffes und 0,1 bis 10 Atom-% einer Fe-freien Zusatzkomponente gebildet wird, welche im thermodynamischen Gleichgewicht praktisch keine Löslichkeit in der Hauptkomponente zeigt, daß dann dieses Ausgangspulver gemahlen wird, bis als Mahlgut ein Mischpulver aus Pulverpartikeln, die die vorbestimmte mittlere Korngröße aufweisen und aus der Hauptkomponente mit der in sie eingelagerten Zusatzkomponente bestehen, entstanden ist, und daß bei der anschließenden Wärmebehandlung des Mahlgutes sich die Zusatzkomponente bevorzugt an den Korngrenzen der einzelnen Körner absetzt.
7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Ausgangspulver mit einer Zusatzkomponente gebildet wird, die aus einem Pulver eines der Elemente Pb, Bi, Cu, Ag, Sn, Mg, Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, Cd, Hg, In besteht.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet, daß eine Wärme-
behandlung bei einer Temperatur unter 400
°C, vorzugsweise zwischen 150 °C und 250
°C vorgesehen wird. 5

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet, daß eine Mahldau-
er von über 10 Stunden, vorzugsweise von
über 60 Stunden vorgesehen wird. 10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

