

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 505 348 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
16.10.1996 Patentblatt 1996/42

(51) Int Cl.⁶: **H01F 1/053**

(21) Anmeldenummer: **92890055.4**

(22) Anmeldetag: **11.03.1992**

(54) **Permanentmagnetwerkstoff bzw. gesinterter Permanentmagnet und Verfahren zu dessen Herstellung**

Permanent magnet material or sintered magnet and fabrication process

Matériau pour aimant permanent ou aimant permanent fritté et procédé de fabrication

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

(30) Priorität: **18.03.1991 AT 596/91**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.09.1992 Patentblatt 1992/39

(73) Patentinhaber: **Vacuumschmelze GmbH
63450 Hanau (DE)**

- (72) Erfinder:
- **Diebold, Adolf, Dipl.-Ing.
A-3340 Waidhofen (AT)**
 - **Pacher, Oskar, Dr.
A-8041 Graz (AT)**
 - **Heiss, Siegfried, Dr.
A-3340 Waidhofen (AT)**

(74) Vertreter: **Wildhack, Helmut, Dipl.-Ing. Dr. et al
Patentanwälte Dipl.-Ing. Leo Brauneiss
Dipl.-Ing. Dr. Helmut Wildhack
Dipl.-Ing. Dr. Gerhard Jellinek
Landstrasser Hauptstrasse 50
Postfach 281
1031 Wien (AT)**

(56) Entgegenhaltungen:
**EP-A- 0 395 625 EP-A- 0 425 469
WO-A-89/02156**

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12, no. 165
(C-496)(3012) 18. Mai 1988 & JP-62 274 046**
- **IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS. Bd. 22,
Nr. 5, September 1986, NEW YORK US, Seiten
904 - 909; M. TOKUNAGA ET AL.:
'MICROSTRUCTURE OF R-Fe-B SINTERED
MAGNET'**

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

EP 0 505 348 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen gesinterten Permanentmagnet(-werkstoff) enthaltend 8 bis 30 At.-% Seltene Erden (SE), 2 bis 28 At.-% Bor (B), Rest Eisen (Fe) oder Eisen und Kobalt (Co) mit einem hartmagnetischen Anteil bzw. mit einer hartmagnetischen Phase vom Typ $\text{Se}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, wobei ein Teil der Fe-Atome durch Co-Atome ersetzt sein können.

Permanentmagnete bzw. Permanentwerkstoffe aus im wesentlichen einer Legierung von Eisen (Fe), gegebenenfalls Kobalt (Co), 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 $\text{Se}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, wobei ein Teil der Fe-Atome durch Co-Atome ersetzt sein können, bildende oder enthaltende Bestandteil schmelzmetallurgisch hergestellt und pulverisiert, welches Pulver gegebenenfalls mit Zusätzen vermischt im Magnefeld zu einem Grünling verpreßt und dieser gesintert wird und der Sinterkörper gegebenenfalls mindestens einer weiteren Wärmebehandlung unterworfen werden kann.

Aus der EP-B1-0126802 sind gesinterte Permanentmagnete des Typs Fe-B-R (R bedeutet mindestens ein SE-Element einschließlich Y) bekannt geworden, 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.

Um Permanentmagnete mit verbesserten magnetischen Eigenschaften bei Raumtemperatur zu schaffen, wird gemäß EP-B1-0102552 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.

Ferner ist aus der EP-A1-0265006 ein Verfahren zur Herstellung von gesinterten Permanentmagneten bekannt, bei welchem stöchiometrisch zusammengesetztes kristallines $\text{RE}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$ -Material (RE bedeutet Seltene Erden) mit einem anderen Material gemahlen wird, wobei dieses andere Material beim Sinterprozeß eine zweite nicht magnetische Phase an der Oberfläche der magnetischen Körner aus $\text{RE}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$ bildet. Damit soll erreicht werden, daß die genaue chemische Zusammensetzung bei homogener Verteilung aller Elemente der magnetischen Phase im Magnetwerkstoff unabhängig von der zweiten paramagnetischen Phase, die besondere schmelztechnische Eigenschaften und/oder Zusammensetzungen aufweisen kann, einstellbar ist. Bei dieser Ausführungsform besteht jedoch der Nachteil im großen legierungstechnischen Aufwand und der schlechten Reproduzierbarkeit der magnetischen Werkstoffdaten.

Ein SE-Fe-B-Permanentmagnetwerkstoff, bei welchem im wesentlichen an den Korngrenzen der Körner, die aus einer magnetischen Phase gebildet sind, ein Legierungszusatz enthaltend ein Element aus der Gruppe der Schweren SE und/oder SSE-Verbindungen, gegebenenfalls mit Korngrenzenzusätzen, angelagert ist, ist durch EP-A-0395625 offenbart.

Aus der WO-A-8902156 ist ein Sintermagnet bekannt, dessen Gefüge frei von großen Fe_4NdB_4 -Körnern ist und dessen Zusammensetzung derart gewählt ist, daß der Werkstoff bei Sintertemperatur im Zweiphasengebiet und zwar in einer hartmagnetischen Phase und einer Nd-reichen Phase liegt.

Die EP-A-0425469 bezieht sich auf einen gesinterten SE-Fe-B-Permanentmagnet(werkstoff), bei welchem im wesentlichen an den Korngrenzen der magnetischen Phase die örtliche Konzentration des SE-Gehaltes ansteigt, daß also über den Kornquerschnitt eine inhomogene Verteilung des SE-Gehaltes gegeben ist.

In den Patent Abstracts of Japan Vol. 12 No. 165 (C-496)3012 May 18, 1988, JP-62274046 ist ein Permanentmagnet offenbart, der aus einer gesinterten Pulvermischung, welche aus mindestens zwei Pulverarten gebildet ist, besteht. Dabei wird ein Pulver bestehend aus $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_6$, also einer hartmagnetischen Phase, mit einer pulverisierten paramagnetischen Legierung aus $\text{Nd}_{95}\text{Fe}_5$ und/oder $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ und/oder $\text{Nd}_2\text{FeB}_{16}$ und/oder $\text{Nd}_2\text{Fe}_7\text{B}_6$ gemischt. Im Hinblick auf eine Herstellung von kleineren und leistungsfähigeren Geräten, die mit Permanentmagneten bestückt sind, besteht der Wunsch, deren magnetische Kennwerte zu erhöhen und zu stabilisieren.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Nachteile der bekannten SE,(FeCo),B-enthaltenden Magnete(-werkstoffe) sowie ihrer Herstellverfahren zu beseitigen und gesinterte Permanentmagnete anzugeben sowie zu erstellen, die hohe Sättigungsmagnetisierung, hohe Koerzitivkraft und hohes Energieprodukt bei guter Temperaturstabilität und hohem Curie-Punkt bei geringen Herstellkosten aufweisen. Ein weiteres Ziel der Erfindung ist, die Höhe des Curie-Punktes der Permanentmagnete(-werkstoffe) den Anforderungen entsprechend auf einfache Weise einstellbar zu ma-

chen.

Diese Aufgabe wird bei einem Permanentmagnet(-werkstoff) der eingangs genannten Art durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1 gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen sind in den Unteransprüchen gekennzeichnet.

Beim erfindungsgemäßen Permanentmagnet(-werkstoff) 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.

Beim erfindungsgemäßen Permanentmagnet(-werkstoff) wird der hartmagnetische Anteil aus mehreren magnetischen Phasen gebildet, die, wie sich völlig überraschend gezeigt hat, in vorteilhafter Wechselwirkung zueinander stehen. Wichtig dabei ist, daß eine oder mehrere magnetische Phasen als Zentralphase oder Kernphase aus oberflächengeglätteten bzw. diffusionseingeförmten Körnern gebildet ist, wobei nach neuesten Erkenntnissen durch Diffusion ein oberflächliches Umkristallisieren erfolgen kann und ein weiterer magnetischer Phasenanteil sich orientiert als Peripherphase an die Zentralphase anlagert bzw. dieser zuordnet. Dadurch kann ein hoher Anteil an magnetischem Volumen im Werkstoff erreicht und eine Domänenwandbildung und/oder Domänenwandverschiebung vermindert werden, wodurch eine Vergrößerung der Koerzitivkraft und in der Folge des Energieproduktes eintritt. Die paramagnetische Zwischen- oder Bindephase soll eine höhere Konzentration an SE als die magnetischen Phasen und gegebenenfalls Einlagerungen und/oder Zusätze aufweisen, wodurch eine weitere Blockierung von Domänenwänden bewerkstelligt wird. Besondere magnetische Eigenschaften des Werkstoffes werden erreicht, wenn die Körner der Zentral- oder Kernphase einen Durchmesser von 10 bis 100 µm aufweisen und um die Körner die magnetische Peripherphase oder Phasen schalenartig angelagert ist oder sind.

Wenn zwei oder gegebenenfalls mehrere magnetische Phasen unterschiedliche SE-Elemente und/oder Co-Konzentrationen besitzen und insbesondere zumindest eine Zentral- oder Kernphase einen höheren Co-Gehalt aufweist, so wird synergetisch ein hoher Sättigungsmagnetismus bei hoher Koerzitivkraft des Permanentmagneten erreicht werden. Gute magnetische Stabilität bei hohen magnetischen Kennwerten werden erhalten, wenn die örtliche Co-Konzentration an den Korngrenzen bzw. im Korngrenzenbereich zwischen Phasen mit unterschiedlichem Co-Gehalt diffusionskinetisch gebildete Übergänge, das bedeutet einen überproportionalen Anstieg vom niedrigen Niveau mit einer anschließenden asymptotischen Angleichung an ein höheres Niveau, aufweist. Trotz orientierter Anlagerung zwischen zwei magnetischen Phasen wird wahrscheinlich auf Grund der unterschiedlichen Austauschkopplung der magnetischen Momente durch den diffusionskinetisch gebildeten Übergang der Co-Konzentration im Grenzenbereich eine für Domänenwände wirkende energetische Barriere gebildet.

Wenn gemäß einer bevorzugten Form der SE-Anteil in den magnetischen Phasen im wesentlichen durch Leichte Seltene Erden (LSE), insbesondere Nd, gebildet ist und der SE-Anteil in der Zwischen- oder Bindephase Schwere Seltene Erden (SSE) enthält, werden besonders hohe magnetische Kennwerte des Magneten erreicht. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung von Seltene Erden (SE) enthaltendem(n), magnetisch ausgerichtetem(n), gesintertem(n) Permanentmagneten(en)(-werkstoffen) gemäß Anspruch 1, dessen (deren) Grundwerkstoff bzw. Ausgangsmaterial schmelzmetallurgisch hergestellt ist, wobei dieser bzw. dieses im wesentlichen zu Pulver zerkleinert, mit Zusätzen gemischt, zu einem Grünling gepreßt und der Grünling gesintert sowie gegläut wird. Erfindungsgemäß ist ein derartiges Verfahren durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 8 bezeichnet.

Die Vorteile der Erfindung bestehen insbesondere darin, daß mindestens zwei magnetische Phasen bildende Grundwerkstoffe bzw. Ausgangsmaterialien mit unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen und daher unterschiedlichen magnetischen Eigenschaften hergestellt, zu Pulver zerkleinert und vermengt werden, wodurch eine die magnetischen Kennwerte günstig beeinflussende Wechselwirkung der Grundwerkstoffe erreicht werden kann. Die Zerkleinerung eines Grundwerkstoffes erfolgt dabei zu Pulver mit geringeren Teilchengrößen bzw. zu Feinpulver, welches bei der Sinterung des unter Magnetfeldausrichtung gepreßten Grünlings eine frühere Erweichung bzw. Plastizität zeigt und einen besonders guten Kontakt zu den Teilchen bzw. Körnern des Grobpulvers herstellt. Dies ist für die Wirkung der Diffusionsbehandlung bzw. -glühung, wobei die Phasengrenzen entsprechend günstig ausgebildet werden, wichtig.

Insbesondere im Hinblick auf eine Oxidation bei der Zerkleinerung hat es sich als vorteilhaft herausgestellt, wenn die SE-Konzentration der Grundwerkstoffe höher bemessen wird als diejenige der magnetischen Phase vom Typ $SE_2(FeCo)_{14}B$, wobei, wie gefunden wurde, die Zusammensetzungen $SE_{16}(FeCo)_{77}B_7$, $SE_{15}(FeCo)_{77}B_8$ und $SE_{14}(FeCo)_{80}B_6$ besonders gute Eignung aufweisen. Ist zumindest ein Grundwerkstoff mit Co legiert und der Eisenanteil der magnetischen Phase bis zu 40 % durch Co substituiert, so sind besonders gute Temperaturstabilität und hohe Curie-Temperaturen der Magnete erreichbar.

Wenn weiters, wie in günstiger Weise vorgesehen, der SE-Anteil der Grundwerkstoffe im wesentlichen durch LSE gebildet wird, sind die Remanenz und das Energieprodukt erhöht. Im Sinne besonders guter magnetischer Kennwerte hat es sich als günstig erwiesen, wenn ein oder mehrere Grundwerkstoffe zu Grobpulver mit einem Komdurchmesser von 10 bis 100 µm, vorzugsweise von 10 bis 60 µm, insbesondere von 15 bis 30 µm, zerkleinert werden und mindestens

ein weiterer Grundwerkstoff zu Feinpulver mit einem Teilchendurchmesser von 0,5 bis 8 µm, insbesondere von 3 bis 8 µm, gemahlen wird, wobei unterschiedliche Co-Gehalte im Grob- und Feinpulver die magnetischen Kennwerte weiters verbessern.

5 Wenn gemäß einer bevorzugten Form als Zusätze zu den Pulvern Verbindungen von SSE, wie beispielsweise Dy₂O₃ und/oder Boride, z.B. Fe₂B, und/oder Metalle, z.B. Al, und /oder Oxide, z.B. Al₂O₃ und/oder SE- Oxide eingebracht, insbesondere die Pulver mit diesen Stoffen mechanisch legiert werden, werden eine Domänenwandbildung und eine Domänenwandverschiebung weiter vermindert und höhere Koerzitivkräfte erreicht.

10 Ein besonders wichtiges Kennzeichen der Erfindung ist eine Diffusionsbehandlung des gesinterten Magnet(en)(-werkstoffes), welche vorteilhaft bei einer Temperatur unterhalb der Sintertemperatur und günstigerweise im Pendelglühverfahren erfolgt, weil dabei eine Glättung der Kornoberflächen des Grobpulvers erfolgt und an den geglätteten Kornoberflächen mikrostrukturorientiert eine im wesentlichen schalige Anlagerung der vom Feinpulver gebildeten Phase bewirkt wird, was eine wesentliche Verbesserung der magnetischen Kennwerte erbringt.

15 Fertigungstechnisch, jedoch auch im Hinblick auf besondere magnetische Einzelwerte, kann es weiters günstig sein, wenn Pulver mit bestimmten Zusammensetzungen, insbesondere Co-Gehalten, anteilmäßig vermengt werden. Auf einfache Weise und besonders wirtschaftlich sind dadurch Permanentmagnete mit für bestimmte Anwendungen bzw. Anforderungen besonders ausgebildeten magnetischen Einzelwerten herstellbar.

Aus den Zeichnungen kann die Erfindung beispielsweise ersehen werden. Es zeigen Fig.1 und Fig. 2 schematisch den Ablauf der erfindungsgemäßen Herstellung von Permanentmagnetwerkstoffen.

20 Im folgenden wird die Erfindung anhand von beiliegenden Tabellen 1,2,3a und 3b, in welchen Legierungsgehalte und Mittelwerte von magnetischen Messungen von Permanentmagnetkörpern angegeben sind, weiter erläutert.

In Tabelle 1 sind Zusammensetzungen der Grundwerkstoffe mit stöchiometrischen Parametern bezeichnet.

In Tabelle 2 sind mit der Bezeichnung V1 bis V7 die Zusammensetzungen und die magnetischen Kennwerte von Vergleichsmagneten(-werkstoffen) angegeben. In Tabelle 3a und 3b unter den Nummern 1 bis 23 werden erfindungsgemäße Permanentmagnet(-werkstoffe) angeführt.

25 Wie aus den Mittelwerten der magnetischen Messungen hervorgeht, werden bei den erfindungsgemäßen Permanentmagneten durch den Aufbau mit mehreren unterschiedlich zusammengesetzten magnetischen Phasen mit diffusions-eingeformten Körnern und Anlagerungen hohe magnetische Kennwerte bei erhöhter Curie-Temperatur erreicht. Die Wechselwirkung der mikrostrukturorientiert aneinander angelagerten oder einander zugeordneten dmagnetischen Phasen führt dabei synergetisch, im Vergleich mit üblichen SE-Permanentmagneten, zu verbesserten magnetischen Eigenschaften.

Tabelle: 1

Grundwerkstoff	Berechnung
Nd ₁₆ (Fe _{1-x} Co _x) ₇₇ B ₇	A
Nd ₁₅ (Fe _{1-x} Co _x) ₇₇ B ₈	B
Nd ₁₄ (Fe _{1-x} Co _x) ₈₀ B ₆	C
(Nd _{1-y} Dy _y) ₁₆ Fe ₇₇ B ₇	D
(Nd _{1-y} Dy _y)(Fe _{1-x} Co _x) ₇₈ B ₆	E

Tabelle: 2

Nr.	Magnetische Grundphase				Magnetische Werte			
	Bez.	Stö. Vert.		Korndurchm. µm	iHc kA/m	BHmax kJ/m ³	Mr T	Tc °C
		x	y					
V1	A	0,3	-	13	235	133	1.10	550
V2	E	0,3	0,0	14	1020	191	1.03	535
V3	D	-	0,2	10	1989	215	1.07	315
V4	E	0,1	0,1	15	808	250	1.17	390
V5	B	0,2	-	10	245	165	1.12	435
V6	A	∅	-	16	750	285	1.21	305
V7	C	0,2	-	18	210	140	1.15	430

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

Nr.	Zentral- oder Kernphase(n)				Peripherphase(n)				Zusätze		Magnetische Werte				
	Bez.	Stö. Verl. X	Stö. Verl. Y	Korngr. µm	Anteil %	Bez.	Stö. Verl. X	Stö. Verl. Y	Korngr. µm	Art	Anteil Gen. %	iHc kA/m	BHmax kJ/m ³	M _R T	T _c °C
1	A	0,2	-	20	50	A	0	-	4		-	520	265	1,2	423
2	A	0,2	-	25	50	A	0	-	6	Dy ₂ O ₃	1,5	610	250	1,15	420
3	A	0,2	-	30	70	A	0	-	3		-	420	230	1,19	435
4	A	0,2	-	15	70	A	0	-	5	Dy ₂ O ₃	2	650	255	1,14	437
5	B	0,2	-	15	50	A	0	-	8		-	510	268	1,21	425
6	B	0,2	-	25	50	A	0	-	5	Dy ₂ O ₃	2	640	245	1,14	428
7	B	0,2	-	15	50	D	-	0,1	7		-	815	262	1,18	422
8	B	0,2	-	15	50	D	-	0,1	3	Dy ₂ O ₃	2	1015	255	1,15	425
9	B	0,2	-	25	70	D	-	0,2	3	Dy ₂ O ₃	2	1730	240	1,16	440
10	C	0,1	-	24	50	D	-	0,2	5		-	1620	235	1,12	380
11	C	0,1	-	23	50	D	-	0,2	6	Dy ₂ O ₃	2	2115	205	1,05	382
12	C	0,1	-	28	70	D	-	0,2	8		-	1430	245	1,14	410
13	C	0,1	-	20	70	D	-	0,2	4	Dy ₂ O ₃	2	1805	220	1,08	415
14	E	0,2	0,1	18	50	D	-	0,2	3		-	1730	248	1,15	430
15	E	0,2	0,1	20	50	D	-	0,2	3	Dy ₂ O ₃	2	1535	241	1,13	432
16	E	0,2	0,1	22	50	D	-	0,2	5	Al	1	1320	242	1,14	435
17	E	0,3	0,1	18	50	D	-	0,2	7	Al	1	1210	256	1,15	455
18	A D	0,2	0,1	25 26	25 25	D	-	0,15	6	Dy ₂ O ₃ Al	2	1590	243	1,14	430

Tabelle: 3a

Patentansprüche

1. Permanentmagnet werkstoff oder gesinterter Permanentmagnet enthaltend 8 bis 30 At.-% Seltene Erden (SE), 2 bis 28 AT.-% Bor (B), Rest Eisen (Fe) oder Eisen und Kobalt (Co) mit einem hartmagnetischen Anteil bzw. mit einer hartmagnetischen Phase vom Typ $SE_2Fe_{14}B$, wobei ein Teil der Fe-Atome durch Co-Atome ersetzt sein können, **dadurch gekennzeichnet**, daß der hartmagnetische Anteil mindestens 65 Vol.-% beträgt und dieser hartmagnetische Anteil aus mindestens zwei hartmagnetischen Phasen mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung besteht, wobei mindestens eine hartmagnetische Phase im Sintergefüge aus oberflächengeglätteten, größeren Körnern als Zentralphase ausgebildet ist, an welche mindestens eine weitere hartmagnetische Phase als Peripherphase angelagert ist und dessen die hartmagnetischen Phasenanteile verbindende paramagnetische Bindephase(n) im Vergleich mit den hartmagnetischen Phasen eine höhere Konzentration an SE aufweist(en).
2. Permanentmagnet werkstoff oder gesinterter Permanentmagnet nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die oberflächengeglätteten Körner der hartmagnetischen Zentralphase(n) einen Durchmesser von 10 bis 100 μm , vorzugsweise von 10 bis 60 μm , insbesondere von 15 bis 30 μm , aufweisen.
3. Permanentmagnet werkstoff oder gesinterter Permanentmagnet nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die hartmagnetische Peripherphase(n) im wesentlichen an den oberflächengeglätteten Korngrenzen der hartmagnetischen Zentralphase(n) angelagert, insbesondere schalenförmig angelagert, sind.
4. Permanentmagnet werkstoff oder gesinterter Permanentmagnet nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die hartmagnetische(n) Zentralphase(n) und/oder die hartmagnetische(n) Peripherphase (n) verschiedene SE-Elemente und/oder unterschiedliche Co-Konzentrationen aufweisen.
5. Permanentmagnet werkstoff oder gesinterter Permanentmagnet nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß zumindest eine hartmagnetische Zentralphase eine höhere Co-Konzentration aufweist als die hartmagnetische(n) Peripherphase(n), welche vorzugsweise Co-arm bzw. Co-frei ist (sind).
6. Permanentmagnet werkstoff oder gesinterter Permanentmagnet nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die örtlichen Co-Konzentrationen an den Korngrenzen bzw. im Korngrenzenbereich zwischen Phasen mit unterschiedlichem Co-Gehalt diffusionskinetisch gebildete sprunghafte Übergänge aufweisen.
7. Permanentmagnet werkstoff oder gesinterter Permanentmagnet nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß der SE-Anteil in den hartmagnetischen Phasen im wesentlichen durch leichte Seltene Erden (LSE), insbesondere durch Nd, gebildet ist und der SE-Anteil in der(den) Bindephase(n), welche Zusätze von Boriden und/oder Oxiden und/oder Metallen aufweisen kann (können), im wesentlichen Schwere Seltene Erden (SSE), insbesondere Dy, enthält (enthalten).
8. Verfahren zur Herstellung von Seltene Erden (SE) enthaltenden, magnetisch ausgerichteten, gesinterten Permanentmagneten enthaltend 8 bis 30 At.-% Seltene Erden (SE), 2 bis 28 At.-% Bor (B), Rest Eisen (Fe) oder Eisen und Kobalt (Co) mit einem hartmagnetischen Anteil bzw. mit einer hartmagnetischen Phase vom Typ $SE_2Fe_{14}B$, wobei ein Teil der Fe-Atome durch Co-Atome ersetzt sein können, deren Grundwerkstoff bzw. Ausgangsmaterial schmelzmetallurgisch hergestellt ist, wobei dieser bzw. dieses im wesentlichen zu Pulver zerkleinert, mit Zusätzen gemischt, zu einem Grünling gepreßt und der Grünling gesintert sowie gegläht wird, zur Herstellung von gesinterten Permanentmagneten gemäß einem der Ansprüche 1-7, **dadurch gekennzeichnet**, daß mindestens zwei Grundwerkstoffe bzw. Ausgangsmaterialien erschmolzen und erstarren gelassen werden, wobei bei mindestens einem Grundwerkstoff eine von dem anderen Grundwerkstoff verschiedene chemische Zusammensetzung eingestellt wird und die Grundwerkstoffe zu Pulver zerkleinert werden, wobei die Zerkleinerung von mindestens einem Grundwerkstoff zu einem Pulver mit im wesentlichen geringeren Teilchengrößen bzw. Korndurchmessern durchgeführt wird, worauf Zusätze beigegeben und die pulverisierten Grundwerkstoffe vermengt werden, wonach das Gemenge, wie an sich bekannt, unter Magnetfeldausrichtung zu einem Grünling gepreßt und dieser gesintert wird und der Sinterkörper einer Glühbehandlung zur Oberflächenglättung der Körner der Zentralphase unterworfen wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Grundwerkstoffe mit einer höheren SE-Konzentration als jener, die der magnetischen Phase vom Typ $SE_2(FeCo)_{14}B$ entspricht, erschmolzen, insbesondere mit Zusammensetzungen entsprechend

SE16(Fe,Co)77B7

SE15(Fe,Co)77B8
SE14(Fe,Co)80B6

5 hergestellt werden, wobei der Ausdruck (Fe,Co) den Anteil von Fe, der gegebenenfalls teilweise durch Co substituiert ist, bedeutet.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß zumindest ein Grundwerkstoff mit Co legiert und der Eisenanteil bis 40 % durch Co substituiert wird.
- 10 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß der SE-Anteil der Grundwerkstoffe im wesentlichen mit leichten Seltenen Erden (LSE) gebildet wird.
- 15 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein oder mehrere Grundwerkstoff (e) zu Grobpulver mit einem Teilchen - bzw. Korndurchmesser von 10 bis 100 µm, vorzugsweise von 10 bis 60 µm, insbesondere von 15 bis 30 µm, zerkleinert wird(werden) und daß mindestens ein weiterer Grundwerkstoff zu Feinpulver mit einem Korndurchmesser von 0,5 bis 8, insbesondere von 3 bis 8, µm gemahlen wird.
- 20 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß der oder zumindest ein Grundwerkstoff, welcher zu Grobpulver zerkleinert wird, im Vergleich mit dem oder zumindest einem Grundwerkstoff, welcher zu Feinpulver gemahlen wird, mit verschiedenen SE und/oder mit unterschiedlichen Co-Gehalten hergestellt wird.
- 25 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß dem Grob-und/oder Feinpulver der Grundwerkstoffe, insbesondere vor oder bei deren Vormahlen oder Vermengen, wie an sich bekannt, Zusätze in fester und/oder flüssiger Form, z.B. metallorganische Verbindungen, eingebracht und im Pulvergemenge homogen verteilt werden.
- 30 15. Verfahren nach Anspruch 8 und 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß, wie an sich bekannt, als Zusätze Verbindungen von Schweren Seltenen Erden(SSE) und gegebenenfalls Metalle, Boride, z.B. des Eisens und/oder Aluminiums, Oxide, z.B. Al₂O₃, oder Oxide von SE und dergleichen dem (den) pulverförmigen Grundwerkstoff(en) beigegeben und homogen verteilt werden.
- 35 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 sowie 14 und 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß der aus dem mit Zusätzen versehenen homogenen Pulvergemenge unter Magnetfeldausrichtung gepreßte Grünling gesintert und nachfolgend bei einer unterhalb der Sintertemperatur liegenden Temperatur, vorzugsweise im Pendelglühverfahren um diese Temperatur, oberflächengeglättet wird.
- 40 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 16, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Körner der (des) Grobpulver (s) oberflächengeglättet werden und an den geglätteten Kornoberflächen mikrostrukturorientiert und eine vorzugsweise schalige Anlagerung der vom Feinpulver gebildeten Phase bewirkt werden.

Claims

- 45 1. A permanent-magnet material or a sintered permanent magnet, containing 8 to 30 atom % rare earths (RE), 2 to 28 atom % boron (B) and the remainder iron (Fe) or iron and cobalt (Co) and having a hard magnetic proportion or a hard magnetic phase of the Se₂Fe₁₄B type, wherein some of the Fe atoms can be replaced by Co atoms, characterised in that the hard magnetic proportion is at least 65 vol.% and this hard magnetic proportion comprises at least two hard magnetic phases with different chemical compositions, at least one hard magnetic phase in the sintered structure being formed from smooth-surfaced, relatively coarse grains as a central phase, to which at least one further hard magnetic phase is attached as a peripheral phase, the paramagnetic binder phase(s) - connecting the hard magnetic phase components - of the sintered structure having a higher concentration of RE in comparison with the hard magnetic phases.
- 50
- 55 2. A permanent-magnet material or a sintered permanent magnet according to claim 1, characterised in that the smooth-surfaced grains of the hard magnetic central phase(s) have a diameter of 10 to 100 µm, preferably 10 to 60 µm, in particular 15 to 30 µm.

3. A permanent-magnet material or a sintered permanent magnet according to claim 1 or 2, characterised in that the hard magnetic peripheral phase(s) are substantially attached to the smooth-surfaced grain boundaries of the hard magnetic central phase(s), in particular in a scale-like manner.
- 5 4. A permanent-magnet material or a sintered permanent magnet according to any one of claims 1 to 3, characterised in that the hard magnetic central phase(s) and/or the hard magnetic peripheral phase(s) have different RE elements and/or different Co concentrations.
- 10 5. A permanent-magnet material or a sintered permanent magnet according to any one of claims 1 to 4, characterised in that at least one hard magnetic central phase has a higher Co concentration than the hard magnetic peripheral phase(s) which is (are) preferably low in Co or Co-free.
- 15 6. A permanent-magnet material or a sintered permanent magnet according to any one of claims 1 to 5, characterised in that the local Co concentrations at the grain boundaries or in the grain-boundary region between phases with different Co contents have abrupt transitions formed by diffusion kinetics.
- 20 7. A permanent-magnet material or a sintered permanent magnet according to any one of claims 1 to 6, characterised in that the RE proportion in the hard magnetic phases is substantially formed by light rare earths (LRE), in particular Nd, and the RE proportion in the binder phase(s), which can have additions of borides and/or oxides and/or metals, substantially contains heavy rare earths (HRE), in particular Dy.
- 25 8. A process for the production of rare-earth-containing, magnetically aligned, sintered permanent magnets, containing 8 to 30 atom % rare earths (RE), 2 to 28 atom % boron (B) and the remainder iron (Fe) or iron and cobalt (Co) and having a hard magnetic proportion or a hard magnetic phase of the $Se_2Fe_{14}B$ type, wherein some of the Fe atoms can be replaced by Co atoms, the base material or starting material of the permanent magnets being produced by fusion metallurgy, the said material substantially being pulverised, mixed with additives and pressed into a green compact and the green compact being sintered and annealed to produce sintered permanent magnets according to any one of claims 1 to 7, characterised in that at least two base materials or starting materials are melted and allowed to solidify, at least one base material being provided with a chemical composition different from the other base material and the base materials being pulverised, at least one base material being ground into a powder with substantially smaller particle sizes or grain diameters, whereupon additives are added and the pulverised base materials are mixed, after which the mixture is pressed, as is known per se, into a green compact with magnetic field alignment, the green compact is sintered and the sintered body undergoes annealing treatment to smooth the surface of the grains of the central phase.
- 30 9. A process according to claim 8, characterised in that the base materials with a higher RE concentration than that corresponding to the magnetic phase of the $SE_2(FeCo)_{14}B$ type are melted and, in particular, produced with compositions corresponding to
- 40 RE16(Fe,Co)77B7
RE15(Fe,Co)77B8
RE14(Fe,Co)80B6
- 45 where the expression (Fe,Co) represents the Fe component which is optionally partly replaced by Co.
10. A process according to claim 8 or 9, characterised in that at least one base material is alloyed with Co and the iron proportion is up to 40% replaced by Co.
- 50 11. A process according to any one of claims 8 to 10, characterised in that the RE proportion of the base materials is substantially formed by light rare earths (LRE).
12. A process according to any one of claims 8 to 11, characterised in that one or more base materials are ground into coarse powder with a particle or grain diameter of 10 to 100 μm , preferably 10 to 60 μm , in particular 15 to 30 μm , and in that at least one further base material is ground into fine powder with a grain diameter of 0.5 to 8 μm , in particular 3 to 8 μm .
- 55 13. A process according to any one of claims 8 to 12, characterised in that the or at least one base material ground into coarse powder is produced with different RE and/or different Co contents in comparison with the or at least

one base material ground into fine powder.

- 5
14. A process according to any one of claims 8 to 13, characterised in that additives in solid and/or liquid form, e.g. organometallic compounds, are added to the coarse and/or fine powder of the base materials, in particular before or during the preliminary grinding or mixing thereof, and are homogeneously distributed in the powder mixture.
- 10
15. A process according to claims 8 and 14, characterised in that, as is known per se, compounds of heavy rare earths (HRE) and, optionally, metals, borides, e.g. of iron and/or aluminium, oxides, e.g. Al_2O_3 , or oxides of RE and the like are added to the powdered base material(s) as additives and homogeneously distributed.
- 15
16. A process according to any one of claims 8, 14 and 15, characterised in that the green compact pressed, with magnetic field alignment, from the homogeneous powder mixture provided with additives is sintered and its surface is subsequently smoothed at a temperature below the sintering temperature, preferably by the oscillation annealing method around this temperature.
- 20
17. A process according to any one of claims 8 to 16, characterised in that the surfaces of the grains of the coarse powder(s) are smoothed, and the phase formed by the fine powder is attached in a preferably scale-like manner to the smoothed grain surfaces so as to be microstructure-orientated.

20

Revendications

- 25
1. Matériau pour aimant permanent ou aimant permanent fritté contenant 8 à 30 % atomiques de terres rares (SE), de 2 à 28 % atomiques de bore (B), le reste étant formé de fer (Fe) ou de fer et de cobalt (Co), avec une partie en matériau magnétique dur ou une phase magnétique dure du type $Se_2Fe_{14}B$, une partie des atomes de Fe pouvant être remplacée par des atomes de Co, caractérisé en ce que la partie en matériau magnétique dur intervient pour au moins 65 % en volume, et cette partie en matériau magnétique dur est constituée par au moins deux phases magnétiques dures ayant des compositions chimiques différentes, au moins une phase magnétique dure étant formée dans la structure frittée par des grains plus grossiers à surface lissée, en tant que phase centrale à laquelle est fixée au moins une autre phase magnétique dure en tant que phase périphérique et dont la(les) phase(s) paramagnétique(s) de liaison, qui relie les parties magnétiques dures des phases de ce matériau, possèdent une concentration plus élevée en SE par rapport à celle des phases magnétiques dures.
- 30
2. Matériau pour aimant permanent ou aimant permanent fritté selon la revendication 1, caractérisé en ce que les grains à surface lissée de la ou des phases centrales magnétiques dures possèdent un diamètre compris entre 10 et 100 μm et de préférence entre 10 et 60 μm et notamment entre 15 et 30 μm .
- 35
3. Matériau pour aimant permanent ou aimant permanent fritté selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la ou les phases périphériques magnétiques dures s'appliquent essentiellement contre les coupures de grain à surface lissée de la ou des phases centrales magnétiques dures, et notamment s'y fixent selon une forme de coque.
- 40
4. Matériau pour aimant permanent ou aimant permanent fritté selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la ou les phases centrales magnétiques dures et/ou la ou les phases périphériques magnétiques dures possèdent différents éléments SE et/ou différentes concentrations de Co.
- 45
5. Matériau pour aimant permanent ou aimant permanent fritté selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'au moins une phase centrale magnétique dure possède une concentration en Co supérieure à celle de la ou des phases périphériques magnétiques dures, qui sont de préférence pauvres en Co ou ne comportent pas de Co.
- 50
6. Matériau pour aimant permanent ou aimant permanent fritté selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les concentrations locales en Co au niveau des coupures de grain ou dans la zone des coupures de grain entre phases possédant des teneurs différentes en Co comportent des transitions brusques formées conformément à la cinétique de diffusion.
- 55
7. Matériau pour aimant permanent ou aimant permanent fritté selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la partie SE dans les phases magnétiques dures est formée essentiellement par des terres rares légères (LSE), notamment par du Nd, et que la ou les parties SE dans la ou les phases de liaison, qui peuvent contenir

EP 0 505 348 B1

des additifs de borures et/ou d'oxydes et/ou de métaux, contiennent essentiellement des terres rares lourdes (SSE), notamment du Dy.

- 5
8. Procédé pour fabriquer des aimants permanents frittés, contenant des terres rares (SE) et orientés magnétiquement et contenant 8 à 30 % atomiques de terres rares (SE), 2 à 28 % atomiques de bore (B), le reste étant formé de (Fe) ou de fer et de cobalt (Co) comportant une partie formant matériau magnétique dur ou une phase magnétique dure du type $Se_2Fe_{14}B$, une partie des atomes de Fe pouvant être remplacée par des atomes de Co, le matériau de base ou le matériau de départ de ces aimants étant fabriqué au moyen de la métallurgie à fusion, tous ces matériaux de base sont fragmentés essentiellement pour former une poudre, à laquelle on mélange des additifs et que l'on presse pour former un compact vert, que l'on fritte et que l'on soumet à un recuit, pour fabriquer des aimants permanents frittés selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'on fait fondre au moins deux matériaux de base ou deux matériaux de départ et qu'on les laisse se solidifier, auquel cas, pour au moins un matériau de base, on règle une composition chimique qui diffère de l'autre matériau de base et on fragmente les matériaux de base pour former une poudre, on exécute la fragmentation d'au moins un matériau de base pour former une poudre ayant des tailles de particules ou des diamètres de grains nettement plus faibles, à la suite de quoi on ajoute des additifs et on les mélange aux matériaux de base pulvérisés, puis on presse le mélange, comme cela est connu en soi, moyennant une orientation du champ magnétique pour former un compact vert, et on fritte ce dernier et on soumet le corps fritté à un traitement de recuit pour obtenir un lissage de surface des grains de la phase centrale.
- 10
- 15
- 20
9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'on fait fondre les matériaux de base possédant une concentration en SE supérieure à ce qui correspond à la phase magnétique du type $Se_2(FeCo)_{14}B$, et on fabrique les matériaux de base notamment avec des compositions correspondant à
- 25
- SE16(Fe,Co)77B7
SE15(Fe,Co)77B8
SE14(Fe,Co)80B6,
- 30
- l'expression (Fe,Co) désignant la partie de Fe, qui est éventuellement partiellement substituée par du Co.
- 35
10. Procédé suivant la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce qu'on allie au moins un matériau de base avec du Co et qu'on remplace la composante de fer jusqu'à 40 % par du Co.
- 40
11. Procédé suivant l'une des revendications 8 à 10, caractérisé en ce que la partie de SE des matériaux de base est formée essentiellement par des terres rares légères (LSE).
- 45
12. Procédé suivant l'une des revendications 8 à 11, caractérisé en ce qu'on fragmente un ou plusieurs matériaux de base pour former une poudre grossière ayant un diamètre de particules ou un diamètre de grains de 10 à 100 μm et de préférence de 10 à 60 μm et notamment de 15 à 30 μm , et qu'on broie au moins un autre matériau de base pour former une poudre fine avec un diamètre de grains de 0,5 à 8 μm , notamment de 3 à 8 μm .
- 50
13. Procédé suivant l'une des revendications 8 à 12, caractérisé en ce qu'on fabrique le ou au moins un matériau de base, qui est fragmenté pour former une poudre grossière, comparativement au matériau de base ou à au moins un matériau de base, que l'on broie pour obtenir une poudre fine, avec différentes terres rares SE et/ou avec différentes teneurs en Co.
- 55
14. Procédé suivant l'une des revendications 8 à 13, caractérisé en ce que l'on introduit, comme cela est connu en soi, des additifs sous forme solide et/ou liquide, par exemple des composés organa-métalliques, dans la poudre grossière et/ou dans la poudre fine des matériaux de base, notamment avant ou lors de leur broyage préalable ou de leur introduction en mélange, et qu'on les répartit de façon homogène dans le mélange de poudre.
15. Procédé suivant l'une des revendications 8 et 14, caractérisé en ce que, comme cela est connu en soi, on ajoute, comme additifs, des composés de terres rares lourdes (SSE) et éventuellement de métaux, de borures par exemple de fer et/ou d'aluminium, des oxydes, par exemple du Al_2O_3 , ou des oxydes de terres rares SE et analogues au (x) matériau(x) de base sous forme de poudre et qu'on les répartit de façon homogène.
16. Procédé suivant l'une des revendications 8 ainsi que 14 et 15, caractérisé en ce qu'on fritte le compact vert formé par pressage avec le mélange de poudre homogène contenant des additifs, moyennant une orientation du champ

EP 0 505 348 B1

magnétique et qu'ensuite on exécute un lissage de la surface, à une température inférieure à la température de frittage, de préférence lors du processus de recuit alternatif autour de cette température.

- 5 17. Procédé suivant l'une des revendications 8 à 16, caractérisé en ce qu'on lisse la surface des grains de la ou des poudres grossières et qu'on oriente la microstructure au niveau des surfaces lissées des grains et qu'on applique, de préférence sous la forme d'une coque, la phase formée par la poudre fine.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

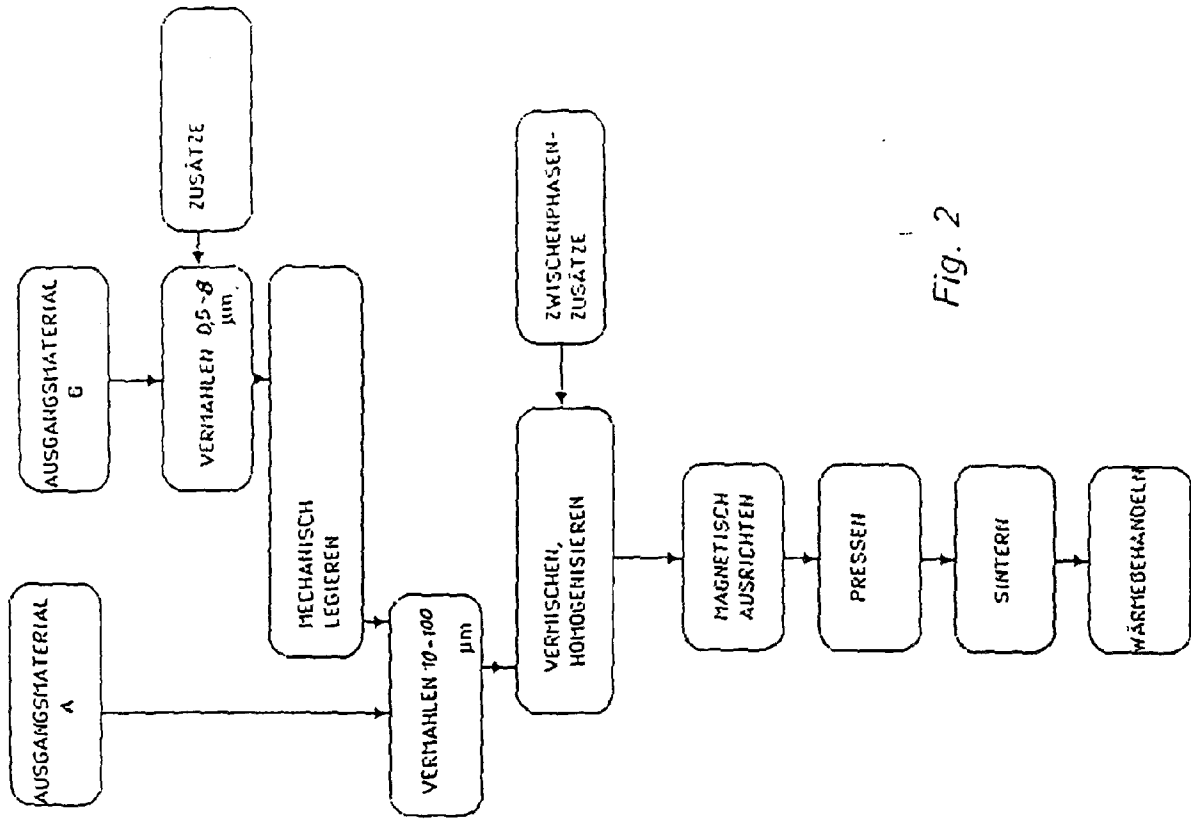


Fig. 2

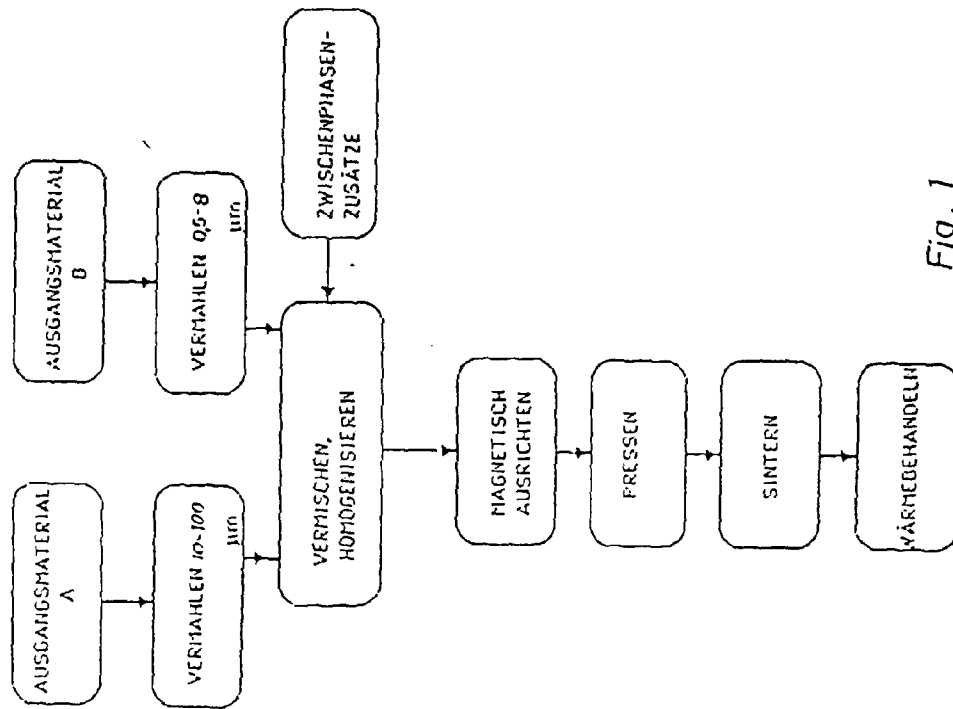


Fig. 1