

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 923 780 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
06.11.2002 Patentblatt 2002/45

(21) Anmeldenummer: **97939964.9**

(22) Anmeldetag: **19.08.1997**

(51) Int Cl.7: **H01F 1/057**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/DE97/01784

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 98/010436 (12.03.1998 Gazette 1998/10)

(54) **SE-Fe-B-DAUER_MAGNET UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG**

RARE EARTH ELEMENT (SE)-Fe-B PERMANENT MAGNET AND METHOD FOR THE
MANUFACTURE THEREOF

AIMANT PERMANENT CONSTITUE D'UN ELEMENT DES TERRES RARES, DE Fe ET DE B, ET
SON PROCEDE DE PRODUCTION

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

(30) Priorität: **06.09.1996 DE 19636284**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.06.1999 Patentblatt 1999/25

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

(72) Erfinder:
• **SCHREY, Peter**
D-63342 Seeheim-Jugenheim (DE)

• **VELICESCU, Mircea**
D-79761 Waldshut (DE)

(74) Vertreter: **Patentanwälte**
Westphal, Mussnug & Partner
Waldstrasse 33
78048 Villingen-Schwenningen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 517 179 **EP-A- 0 651 401**
DE-A- 4 135 403

EP 0 923 780 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

[0001] Die Erfindung betrifft einen Dauermagneten des Typs SE-Fe-B, der als Hauptphase die tetragonale Phase $\text{SE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ aufweist, wobei SE mindestens ein Seltenerd-Element einschließlich Y ist.

[0002] Ein solcher Magnet ist beispielsweise aus der EP 0 124 655 A1 sowie der dazu korrespondierenden US 5,230,751 bekannt. Magnete des Typs SE-Fe-B weisen die höchsten heute zur Verfügung stehenden Energiedichten auf. Pulvermetallurgisch hergestellte SE-Fe-B-Magnete enthalten etwa 90% der hartmagnetischen Hauptphase $\text{SE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

[0003] Aus der DE 41 35 403 C2 ist ein Zweiphasen-Magnet bekannt, wobei die zweite Phase eine SE-Fe-Co-Ga-Phase sein kann.

[0004] Aus der EP 0 583 041 A1 ist ebenfalls ein Zweiphasen-Magnet bekannt, wobei die zweite Phase aus einer SE-Ga-Phase besteht.

[0005] Aus der US 5,447, 578 ist eine SE-Übergangsmetall-Ga-Phase bekannt.

[0006] Ferner sind aus der US 5,405,455 sowie der EP 0 651 401 A1 weitere zweite Phasen bekannt.

[0007] Bei der Herstellung verfährt man in der Regel so, daß diese SE-Fe-B-Magnete aus SE-Fe-B-Grundlegierungen mit der Zusammensetzung nahe der $\text{SE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Phase und aus einer Binderlegierung mit einer niedrigeren Schmelztemperatur komponiert werden. Ziel ist es dabei, daß das Gefüge der SE-Fe-B-Sintermagnete aus $\text{SE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Grundlegierungen mit intergranularen Bindern eingestellt wird unter Verwendung von möglichst wenig Binderlegierung.

[0008] Aus der EP 0 517 179 B1 wird die Verwendung von Binderlegierungen mit der Zusammensetzung $\text{Pr}_{20}\text{Dy}_{10}\text{Co}_{40}\text{B}_6\text{Ga}_4\text{Fe}_{\text{rest}}$ (in Gew.% sind das $\text{Pr} \approx 35$, $\text{Dy} \approx 20$, $\text{Co} \approx 28$, $\text{B} \approx 0,77$, $\text{Ga} \approx 3,5$) vorgeschlagen.

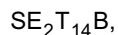
[0009] Es hat sich nun gezeigt, daß der Anteil dieser Binderlegierung in der Mischung mit der Grundlegierung innerhalb von 7-10 Gew.% liegen muß. In diesem Mischungsbereich werden Sinterdichten von ungefähr $\rho > 7,55 \text{ g/cm}^3$ erst bei Sintertemperaturen oberhalb 1090°C erreicht. Diese Sinterdichten entsprechen in etwa 99 % der theoretischen Dichte. Außerhalb dieses Mischungsbereichs wird die Sinterfähigkeit und damit die erzielbare Remanenz erheblich beeinflusst. Bei den Magneten mit einem Anteil dieser Binderlegierung von mehr als 10 Gew.% wird das Kornwachstum stark aktiviert, die Poren werden aber nicht geschlossen. Die Folge ist die Bildung eines Gefüges mit anomal großen Körnern ($> 50\mu\text{m}$) und mit hoher Porosität sowie mit niedrigen Sinterdichten. Bei niedrigen Anteilen an Binderlegierung ist die Menge der flüssigen Phase für die Verdichtung demnach nicht ausreichend.

[0010] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, einen pulvermetallurgisch hergestellten Dauermagneten des Typs SE-Fe-B anzugeben, der gegenüber den bekannten Magneten eine erhöhte Sinterfähigkeit unter Reduktion des Binderlegierungsanteils sowie eine sehr gute Remanenz aufweist sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung.

[0011] Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch einen Dauermagneten gelöst, der als Hauptphase die tetragonale Phase $\text{SE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ aufweist, wobei SE mindestens ein Seltenerd-Element einschließlich Y ist, wobei der Co-Anteil 40 Gew.% der Kombination Fe und Co nicht überschreitet und der Dauermagnet als Binderlegierung zusätzlich eine eisen- und borfreie Phase aufweist der allgemeinen Formel $\text{SE}_5(\text{Co}, \text{Ga})_3$, worin SE mindestens ein Seltenerd-Element einschließlich Y ist.

[0012] Der erfindungsgemäße Dauermagnet wird zweckmäßigerweise mit einem Verfahren hergestellt, das die folgenden Schritte umfaßt:

a₁) Es wird ein Pulver aus einer magnetischen Grundlegierung der allgemeinen Formel



worin SE mindestens ein Seltenerd-Element einschließlich Y ist und T Fe oder eine Kombination aus Fe und Co ist, wobei der Co-Anteil 40 Gew.% der Kombination Fe und Co nicht überschreitet

a₂) und ein Pulver aus einer magnetischen Binderlegierung der allgemeinen Formel



worin SE mindestens ein Seltenerd-Element einschließlich Y ist, in einem Gewichtsverhältnis von 99:1 bis 70:30 gemischt,

b) die Mischung wird verdichtet und anschließend

c) unter Vakuum und/oder unter einer Inertgasatmosphäre gesintert.

[0013] Es hat sich gezeigt, daß solch hergestellte Dauermagnete sehr hohe Remanenzen aufweisen und daß der

Anteil an Binderlegierung gegenüber dem Anteil der Grundlegierung auf unter 7 Gew.% reduziert werden kann. Ferner weist die zusätzliche galliumhaltige Phase der Binderlegierung besonders gute Benetzungseigenschaften auf.

[0014] Im folgenden wird die Erfindung anhand der Ausführungsbeispiele und der Figur näher erläutert. Für die Untersuchung wurde eine $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Grundlegierung und eine Binderlegierung mit der folgenden Zusammensetzung verwendet:

Element	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (Gew.%)	Binder-Legierung (Gew.%)
Nd	27,55	34,65
Pr	0,07	39,15
Dy	0,07	5,05
Summe SE	27,55	78,95
Co	0	13,15
Ga	0	7,2
B	1,01	0
Fe	Rest	0

[0015] Die Rasterelektronenmikroskopuntersuchungen ergaben, daß das Gefüge der Binderlegierung hauptsächlich aus einer 5/3-Phase besteht. Die DTA/DDTA-Kurven von Grobpulvern der Binderlegierung zeigen endotherme Maxima im Temperaturbereich 530 bis 610°C. Sie entsprechen den Schmelztemperaturen von 5/3-Phasen und sind von den Pr-, Nd- und Dy-Anteilen abhängig.

[0016] Aus Grobpulvern dieser Legierungen wurden die folgenden Mischungen vorbereitet.

Magnet Nr.	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (Gew.%)	Binder-Legierung (Gew.%)
322/1	95	5
322/2	96	4

[0017] Die errechneten Zusammensetzung der hergestellten Magnete ergeben dann:

Element:	Magnet 322/1 (Gew.%)	Magnet 322/2 (Gew.%)
Nd	27,7	27,65
Dy	0,32	0,27
Pr	2,02	1,63
Summe SE	30,1	29,6
B	0,96	0,97
Co	0,66	0,53
Ga	0,36	0,29
Al	0	0
Fe	Rest	Rest

[0018] Die Mischungen wurden in einer Planeten-Kugelmühle 90 Minuten lang feingemahlen, die mittlere Teilchengröße des Feinpulvers erreichte 2,9 bis 3,0 μm . Aus den Feinpulvern wurden anisotrope, isostatisch-gepreßte Magnete hergestellt. Sie wurden auf Dichten von $\rho > 7,50 \text{ g/cm}^3$ gesintert und anschließend getempert.

[0019] Die Figuren 1 und 2 zeigen die Entmagnetisierungskurven bei Raumtemperatur der jeweiligen Magneten.

[0020] Zum Vergleich wurde ein Magnet gemäß dem Stand der Technik einer Binderlegierung mit der Zusammensetzung von ungefähr 28 Gew.% Nd, 0,5 Gew.% Dy, 2,0 Gew.% Pr (Summe SE $\approx 30,5$ Gew.%), 0,98 Gew.% B, 0,03 Gew.% Ga, 0,8 Gew.% Co und Rest Fe mit dem analogen pulvermetallurgischen Verfahren hergestellt.

[0021] Dabei wurde als Grundlegierung die selbe Grundlegierung wie beim Magneten 322/1 aus dem Beispiel 1 verwendet.

[0022] Die Figur 3 zeigt die Entmagnetisierungskurve dieses Magneten, welcher nach dem herkömmlichen pulvermetallurgischen Verfahren gemäß dem Stand der Technik hergestellt worden ist.

[0023] Es ist deutlich zu erkennen, daß die erfindungsgemäßen Dauermagnete eine wesentlich günstigere Entmagnetisierungskurve bei Raumtemperatur aufweisen als Dauermagnete, die nach dem Stand der Technik hergestellt worden sind.

[0024] Die höchsten Koerzitivfeldstärke wurde bei dem Magneten 322/1 nach einer Temperung bei einer Temperatur von 630°C erreicht. Der Magnet 322/1, der bei einer Temperatur von 1080°C gesintert wurde, erreichte eine Koerzitivfeldstärke von 10,4 kOe, wobei seine Remanenz 1,41 T beträgt. In diesem Magneten wurde ein Ausrichtungsgrad der Körner von 96 % gemessen und die relative Dichte beträgt 98%. Rechnerisch ist dadurch eine Remanenz von 1,415 T zu erwarten, d.h. eine sehr gute Übereinstimmung mit dem gemessenen Wert.

[0025] Durch die vorliegende Erfindung wird eine neue bor- und eisenfreie Binderlegierung mit der Zusammensetzung $SE_5(Co, Ga)_3$ zur Herstellung von Dauermagneten vorgestellt. Die Schmelztemperatur dieser Binderlegierung liegt bei etwa 530°C.

[0026] Die Verwendung dieser $SE_5(Co, Ga)_3$ Binderlegierungen für die pulvermetallurgischen Herstellung von Dauermagneten weist gegenüber den bisherigen mehrphasigen Binderlegierungen erhebliche Vorteile auf.

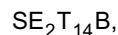
[0027] So kann der Anteil an Binderlegierung gegenüber dem Anteil an mehrphasigen Binderlegierungen nach dem Stand der Technik entschieden verringert werden, d.h. auf einen Anteil unter 7 Gew.%.

Patentansprüche

1. Dauermagnet des Typs SE-T-B, der als Hauptphase die tetragonale Phase $SE_2T_{14}B$ aufweist, wobei SE mindestens ein Seltenerd-Element einschließlich Y ist und T Fe oder eine Kombination aus Fe und Co ist, wobei der Co-Anteil 40 Gew.% der Kombination Fe und Co nicht überschreitet,
dadurch gekennzeichnet, daß der Dauermagnet als Binderlegierung zusätzlich eine eisen- und borfreie Phase aufweist, der allgemeinen Formel $SE_5(Co, Ga)_3$, worin SE mindestens ein Seltenerd-Element einschließlich Y ist.

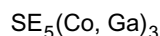
2. Verfahren zur Herstellung eines Dauermagneten nach Anspruch 1 mit folgenden Schritten:

a₁) Es wird ein Pulver aus einer magnetischen Grundlegung der allgemeinen Formel



worin SE mindestens ein Seltenerd-Element einschließlich Y ist und T Fe oder eine Kombination aus Fe und Co ist, wobei der Co-Anteil 40 Gew.% der Kombination Fe und Co nicht überschreitet

a₂) und ein Pulver aus einer magnetischen Binderlegierung der allgemeinen Formel



worin SE mindestens ein Seltenerd-Element einschließlich Y ist, in einem Gewichtsverhältnis von 99:1 bis 70:30 gemischt,

b) die Mischung wird verdichtet und anschließend

c) unter Vakuum und/oder unter einer Inertgasatmosphäre gesintert.

3. Verfahren nach Anspruch 2,

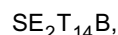
dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Grundlegung zu Binderlegierung von 99:1 bis unter 93:7 beträgt.

Claims

1. Permanent magnet of the SE-T-B type having the tetragonal phase $SE_2T_{14}B$ as the main phase, where SE is at least one rare-earth element including Y and T is Fe or a combination of Fe and Co, the Co content not exceeding 40 % by weight of the combination of Fe and Co, **characterised in that** the permanent magnet additionally comprises an iron-free, boron-free phase of general formula $SE_5(Co, Ga)_3$ as a binder alloy, where SE is at least one rare-earth element including Y.

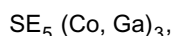
2. Process for the production of a permanent magnet according to claim 1, comprising the following steps:

a₁) a powder consisting of a magnetic base alloy of general formula



where SE is at least one rare-earth element including Y and T is Fe or a combination of Fe and Co, the Co content not exceeding 40 % by weight of the combination of Fe and Co,

a₂) and a powder consisting of a magnetic binder alloy of general formula



where SE is at least one rare-earth element including Y, are mixed in a weight ratio of 99:1 to 70:30,

b) the mixture is compacted and then

c) sintered in vacuo and/or in an inert-gas atmosphere.

3. Process according to claim 2, **characterised in that** the weight ratio of the base alloy to the binder alloy is from 99:1 to less than 93:7.

Revendications

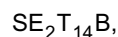
1. Aimant permanent du type SE-T-B ayant comme phase principale la phase tétragonale $SE_2T_{14}B$, composition dans laquelle SE représente au moins un élément des Terres Rares y compris Y, et T représente Fe ou une combinaison de Fe et Co, la teneur en Co ne dépassant pas 40 % en poids de la combinaison Fe et Co,

caractérisé en ce que

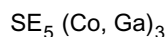
l'aimant permanent présente comme alliage liant en plus une phase sans fer ni bore, de formule générale suivante $SE_5(Co, Ga)_3$, dans laquelle SE représente au moins un élément des Terres Rares y compris Y.

2. Procédé de fabrication d'un aimant permanent selon la revendication 1 avec les étapes suivantes :

a₁) on réalise une poudre d'un alliage de base magnétique de formule générale suivante :



dans laquelle SE représente au moins un élément des Terres Rares y compris Y et T représente Fe ou une combinaison de Fe et Co, la teneur en Co ne dépassant pas 40 % en poids de la combinaison Fe et Co, a₂) et une poudre d'un alliage liant magnétique de formule générale :



dans laquelle SE représente au moins un élément des Terres Rares y compris Y que l'on mélange dans un rapport pondéral de 99/1 jusqu'à 70/30,

b) on comprime le mélange et ensuite

c) on fritte sous vide et/ou sous une atmosphère de gaz inerte.

3. Procédé selon la revendication 2,

caractérisé en ce que

le rapport pondéral de l'alliage de base et de l'alliage liant est compris entre 99/1 jusqu'en dessous de 93/7.

FIG 1

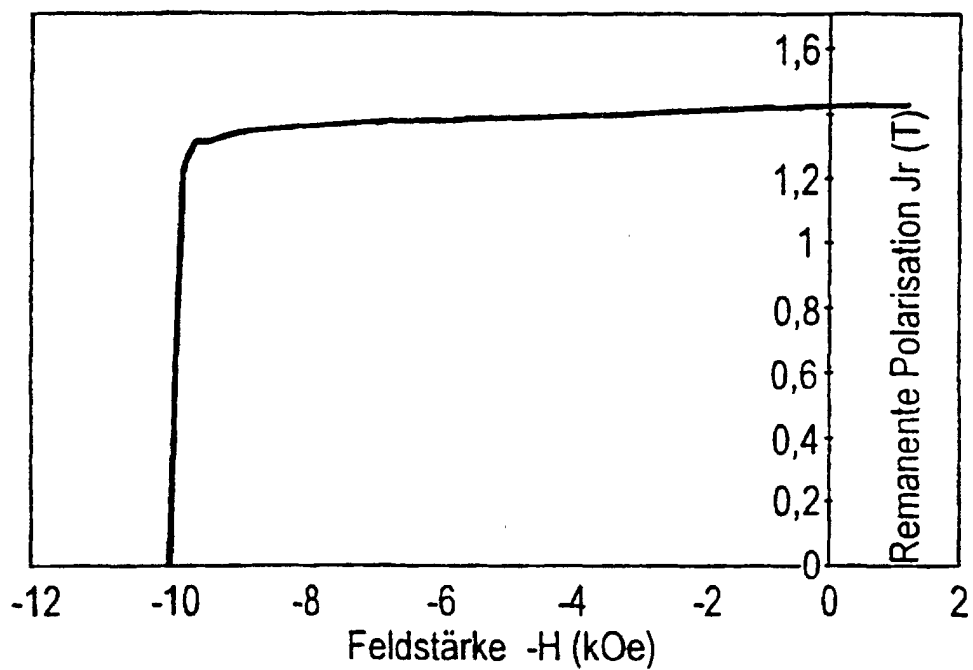


FIG 2

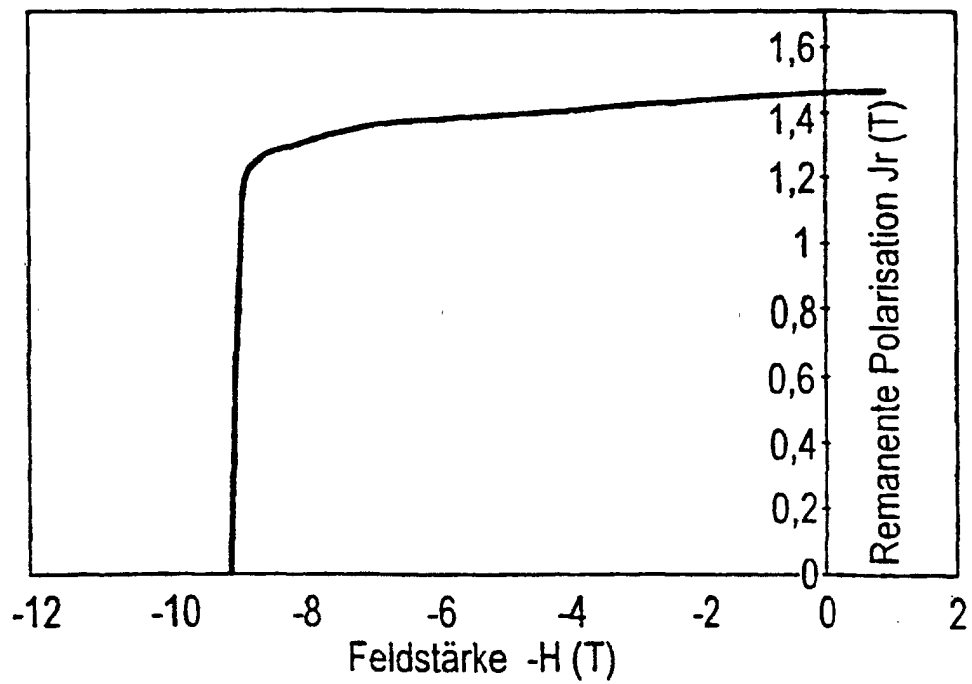


FIG 3

