

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 061 534 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
20.12.2000 Patentblatt 2000/51

(51) Int. Cl.⁷: **H01F 1/24**, H01F 41/02

(21) Anmeldenummer: **00119956.1**

(22) Anmeldetag: **11.08.1998**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

(30) Priorität: **14.08.1997 DE 19735271**

(62) Dokumentnummer(n) der früheren Anmeldung(en)
nach Art. 76 EPÜ:
98948761.6 / 0 931 322

(71) Anmelder: **ROBERT BOSCH GMBH**
70442 Stuttgart (DE)

(72) Erfinder:

- **Aichele, Wilfried**
71364 Winnenden (DE)
- **Koch, Hans-Peter**
70435 Stuttgart (DE)

Bemerkungen:

Diese Anmeldung ist am 14.09.2000 als
Teilanmeldung zu der unter INID-Kode 62
erwähnten Anmeldung eingereicht worden.

(54) **Weichmagnetischer, formbarer Verbundwerkstoff und Verfahren zu dessen Herstellung**

(57) Es wird ein weichmagnetischer, formbarer Verbundwerkstoff vorgeschlagen, der ein weichmagnetische Eigenschaften aufweisendes Pulver und mindestens eine Silizium enthaltende Verbindung oder eine Aluminium enthaltene Verbindung oder eine Bor enthaltende Verbindung aufweist, wobei die Körner des Pulvers mit der Siliziumverbindung, der Aluminiumverbindung oder der Borverbindung beschichtet sind. Weiter wird ein Verfahren zur Herstellung eines solchen weichmagnetischen Verbundwerkstoffes vorgeschlagen, wobei nach einem Formpreßschritt des Verbundwerkstoffes der Formpreßling einer thermischen Behandlung unterworfen wird.

EP 1 061 534 A2

Beschreibung

Stand der Technik

[0001] Die Erfindung betrifft einen weichmagnetischen, formbaren Verbundwerkstoff, der weichmagnetische Eigenschaften aufweisende Pulver enthält, die eine nichtmagnetische Beschichtung aufweisen, sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung.

[0002] Weichmagnetischen Werkstoffe werden zur Herstellung von temperatur-, korrosions- und lösungsmittelbeständigen magnetischen Bauteilen im Elektroniksektor und insbesondere in der Elektromechanik benötigt. Dabei bedürfen diese weichmagnetischen Bauteile gewisser Eigenschaften: sie sollen eine hohe Permeabilität ($\mu_{\max}$), eine hohe magnetische Sättigung (B_s), eine geringe Koerzitivfeldstärke (H_c) und einen hohen spezifischen elektrischen Widerstand (ρ_{spez}) aufweisen. Die Kombination dieser magnetischen Eigenschaften mit einem hohen spezifischen elektrischen Widerstand ergibt eine hohe Schaltdynamik, das heißt, die magnetische Sättigung und die Entmagnetisierung eines derartigen Bauteiles erfolgen innerhalb kurzer Zeit.

[0003] Bislang werden beispielweise Weicheisenbleche zu Lamellenpaketen verklebt, um als Anker von Elektromotoren zu dienen. Die Lagenisolation wirkt jedoch nur in einer Richtung. Aus dem EP 0 540 504 B1 ist bekannt, weichmagnetische Pulvern mit einem Kunststoffbinder aufzubereiten und damit durch ein Spritzgußverfahren entsprechende Bauteile herzustellen. Um die für das Spritzgießen notwendige Fließfähigkeit zu gewährleisten, sind die Pulveranteile in spritzgießfähigen Verbundwerkstoffen auf maximal 65 Vol.-% begrenzt. Demgegenüber erfolgt beispielsweise bei axialem Verpressen die Verdichtung von rieselfähigen Pulvern nahezu ohne Materialfluß. Die Füllgrade dieser Verbundwerkstoffe liegen typischerweise bei 90-98 Vol.-%. Die durch axiales Verpressen von Pulvern geformten Bauteile zeichnen sich im Vergleich zu spritzgegossenen deshalb durch wesentlich höhere Permeabilitäten und höhere magnetische Feldstärken im Sättigungsbereich aus. Axiales Verpressen von Pulvern aus Reineisen oder EisenNickel mit Duroplastharzen, beispielweise Epoxiden oder Phenolharzen hat jedoch den Nachteil, daß die bislang verwendeten thermoplastischen und duroplastischen Bindemittel bei erhöhter Temperatur in organischen Lösungsmitteln, beispielsweise Kraftstoffen für Verbrennungsmotoren, löslich sind, beziehungsweise stark aufquellen. Die entsprechenden Verbundbauteile ändern unter diesen Bedingungen ihre Abmessungen, verlieren ihre Festigkeit und versagen gänzlich. Es war bislang nicht möglich, entsprechende Verbundwerkstoffe mit hoher Temperatur- und Medienbeständigkeit, beispielsweise in organischen Lösungsmitteln, insbesondere Kraftstoffen für Verbrennungsmotoren, herzustellen. Ein weiteres Problem stellten bislang diejenigen Einsatzbedingungen

dieser Bauteile dar, unter denen sowohl Thermoplaste als auch Duroplaste kein geeignetes Bindemittel mehr darstellen, da sie sich sonst vollständig zersetzen würden.

[0004] In dem Artikel von H. P. Baldus und M. Jansen in: "Angewandte Chemie 1997, 109, Seite 338-394", werden moderne Hochleistungskeramiken beschrieben, die aus molekularen Vorläufern durch Pyrolyse gebildet werden und teilweise ebenfalls magnetische Eigenschaften aufweisen. Diese Keramiken sind äußerst temperatur- und lösungsmittelstabil.

Vorteile der Erfindung

[0005] Durch die Beschichtung von weichmagnetischen Pulverkörnern mit einer siliziumhaltigen Verbindung, die bei Pyrolyse in eine siliziumhaltige Keramik übergeht, ist es möglich, die Koerzitivfeldstärke zu erhöhen, und die Temperaturstabilität eines aus diesem Verbundwerkstoff hergestellten Formteils entscheidend zu verbessern.

[0006] Beschichten des Weichmagnetpulvers mit Verbindungen des Bors beziehungsweise des Aluminiums, die bei Pyrolyse in entsprechende Keramiken übergehen, ist eine weitere Möglichkeit, die Lösemittelbeständigkeit und die Temperaturbeständigkeit des weichmagnetischen Verbundwerkstoffes und der daraus hergestellten Formteile zu erhöhen.

[0007] Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen aufgeführt.

[0008] So wird bei einer Beschichtung der Pulverkörner mit einem Material aus einer Vorläuferkeramik, auch „Precursorkeramik“ genannt, welche entweder Silicium, Aluminium oder Bor als Hauptbestandteile enthält, die Temperatur nach einer Formgebung des Materials vorteilhaft so gewählt, daß sich das Beschichtungsmaterial in ein keramisches, metallisches oder sogar intermetallisches Endprodukt umwandelt. Damit wird eine hohe Magnetisierung und eine Temperatur- und Lösemittelbeständigkeit erzielt.

[0009] In besonders bevorzugter Weise werden als Beschichtungsmaterial Siliziumverbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus binären Wasserstoffverbindungen des Siliziums, Polydialkylsilanen, Carbosilanen, Polysilazanen, Alkoxyalkylsilanen, Alkylpolysiloxanen, Alkylsilanolen und Verbindungen von Alkylsilanolen mit Elementen der ersten Hauptgruppe verwendet. Damit ist gewährleistet, daß eine breite Verbindungsklasse von molekularen Vorläuferverbindungen des Siliziums eingesetzt werden kann, welches bei Pyrolyse zu verschiedenen Keramiken, sowohl auf Silizium-Sauerstoffbasis, beziehungsweise ebenso auf Silizium-Stickstoff oder Silizium-Stickstoff-Sauerstoff-Basis zur Verfügung gestellt werden können und je nach erwünschtem Anforderungsprofil optimiert sind. Entsprechend den Anwendungen des herzustellenden Bauteiles kann so die entsprechende Keramik,

die auch einen Einfluß auf die magnetische Feldstärke und die Schaltzeit der weichmagnetischen Verbindungen hat, gewählt werden. Ebenso ist es dadurch möglich, den Temperaturbereich für die Anwendung entsprechend zu wählen.

[0010] In ebenso bevorzugter Weise können zum Beschichten des Weichmagnetpulvers Borverbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Borazol, Pyridin- oder sonstige π -Donor-Boranaddukte, beispielsweise Boran-Phosphan, Boran-Phosphinit, Boran-Schwefel oder Boran-Stickstoff-Addukte, Borsilazane und Polyborazane eingesetzt werden, so daß in einfacher Weise nach der Thermolyse verschiedene Borhaltige Keramiken in einfacher Weise zur Verfügung gestellt werden können

[0011] Ebenso ist es bevorzugt möglich, ein Polyazalan als Aluminiumvorläuferverbindung zu verwenden, welches in Kleinstmengen von 0,2-2 Gew.%, bezogen auf die Gesamteinwaage, eingesetzt werden kann. Damit werden Aluminium-Stickstoff-Keramiken als Beschichtung für das weichmagnetische Pulver erzeugt, wobei der Gewichtsanteil des weichmagnetischen Pulvers besonders hoch ist.

Ausführungsbeispiele

Verpressen von trockenen Gemischen aus Magnetpulver und anorganischen Pulvern

[0012] Die zum Beschichten der weichmagnetischen Pulver eingesetzten anorganischen, beziehungsweise silizium-, bor und aluminiumorganischen Verbindungen mit vorwiegend polymeren Charakter weisen gute Gleit-, beziehungsweise Schmiereigenschaften auf. Nach der Aushärtung stellen sie somit ein duroplastisches Bindemittel dar, welches durch anschließende thermische Zersetzung (Pyrolyse) in eine Keramik oder in Legierungszusätze für Eisenmetalle umgewandelt wird. In Verbindung mit oxidationsempfindlichen magnetischen Materialien, wie beispielsweise Reineisen oder Reinnickel, erfolgt die Pyrolyse unter Schutzgas. Um Verbundkörper mit geringem Porenanteil zu erhalten, muß der bei der Pyrolyse auftretende Volumenschwund gering sein, was durch die eingesetzten Verbindungen gewährleistet ist. Ein Beispiel stellen Silizium-Wasserstoffverbindungen (Siliziumhydride) dar. Siliziumhydride mit mehreren Si-Atomen sind schmelzbar und dienen somit zugleich als Gleitmittel für die beschichteten magnetischen Pulver. Sie zerfallen bei höheren Temperaturen je nach eingesetztem Hydrid in Si und H_2 . Bei weiterer Temperaturerhöhung legiert das Si in einer Oberflächenschicht, beispielsweise mit Reineisenpulver. Die Fe-Si-Legierungsschicht weist einen höheren elektrischen Widerstand und einen niedrigen Schmelzpunkt auf als Reineisen. Die mit Fe-Si beschichteten Eisenpulverteilchen sintern zu Verbundkörpern mit einem im Vergleich zu Reineisen höheren elektrischen Widerstand zusam-

men. Eine Alternative dazu ist die Abscheidung von Reinstsilizium auf Eisenpulverteilchen durch thermische Zersetzung von SiH_4 . Das Verfahren ist bei der Halbleiterfertigung zum Aufbau von Siliziumschichten und beim Vergüten von Gläsern üblich. Niedermolekulare Siliziumhydride sind selbstentzündlich, so daß alle Verfahrensschritte unter Schutzgas erfolgen.

[0013] Eine erfindungsgemäße Siliciumcarbidkeramik wird beispielsweise durch Pyrolyse von Polydialkylsilanen hergestellt. In Verbindung mit Pulvern aus der Reihe der Eisenmetalle führt die Abspaltung von kohlenstoffhaltigen Verbindungen bei der Pyrolyse zu Aufkohlen. Durch Glühbehandlungen in wasserstoffhaltiger Atmosphäre wird anschließend dem Metall der Kohlenstoffanteil wieder entzogen.

[0014] Vorläuferverbindungen für BN-Keramiken als Beschichtungsmaterial werden unter Ammoniakatmosphäre pyrolysiert. (R.C.P. Cubbon, RAPRA Review Report Nr. 76, Polymeric Precursors for Ceramic Materials, Vol. 7, No. 4, 1994). Als besonders geeignet für weichmagnetische Verbundwerkstoffe mit einer keramischen Beschichtung erwies sich Borazol ($B_3N_3H_6$), welches unter vermindertem Druck bereits bei 90 °C H_2 abspaltet und in ein zu Polyphenylen analoges Polymer übergeht. Bei höheren Temperaturen schreitet die Abspaltung von H_2 fort, bis bei ca. 750 °C die Stufe der hexagonalen Modifikation von BN erreicht ist. In diesem besonderen Falle erfolgt die Pyrolyse lediglich unter Schutzgas, beispielsweise Argon oder Stickstoff, und nicht in Ammoniakatmosphäre. Der dabei auftretende geringe Gewichtsverlust von 5,1 % hat eine geringe Schwindung und damit ein geringes Porenvolumen im Verbund aus BN und dem Magnetpulver zur Folge.

[0015] Als geeigneter Ausgangsstoff für die Beschichtung von Magnetpulvern mit einer Aluminiumnitrid-Keramik erwiesen sich Polyazalane. Diese wurden durch thermische Kondensation von Diisobutylaluminiumhydrid mit ungesättigten Nitrilen synthetisiert, was zu aushärtbarem flüssigen Polyazalanen führt. Damit wurden die magnetischen Pulver beschichtet. Die Polyazalane dienen dabei gleichzeitig als duroplastisches Gleit und Bindemittel, welches nach sich anschließender Pyrolyse bei 200 °C zu einem nichtschmelzenden Feststoff vernetzt und in nächsten Verfahrensschritt vollständig unter inerter Atmosphäre zu AlN pyrolysiert.

[0016] Als geeigneter Ausgangsstoff für die Beschichtung von Magnetpulvern mit einer Siliziumnitrid-Keramik erwiesen sich Carbosilane und Polysilazane. Siliziumnitrid Si_3N_4 entsteht dabei durch Pyrolyse dieser Verbindungen in Ammoniakatmosphäre. Die Pyrolyse unter Schutzgas erbrachte eine Beschichtung mit Siliziumcarbonitriden der Formel SiN_xC_y .

[0017] Gläser, Emails und Lasuren stellen Kombinationen von Metall und Nichtmetalloxiden unterschiedlicher Zusammensetzung dar. Ein Ausführungsbeispiel zur Herstellung von glasartigen Beschichtungen von weichmagnetischen Pulvern ist die Verwendung von

Silanen mit mehreren Silanolgruppen, die bei Zugabe von Wasser unter Abspaltung von Alkohol Polymere bilden. Das von der Fa. Hül's hergestellte Produkt NH 2100 ist ein noch nicht vollständig vernetztes, lösliches und schmelzbares Polykondensat des Trimethoxymethylsilan ($\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$)_x und stellt ein ausgezeichnetes Vorläufermaterial für eine glasartige Beschichtung magnetischer Pulver dar. NH 2100 läßt sich unter Abspaltung von Wasser und Alkohol weiter kondensieren und geht bei einer anschließenden Pyrolyse mit einer keramischen Ausbeute von ca. 90 Gew.-% in ein Glas der Zusammensetzung SiO_xC_y ($x = 1,9-2,1$, $y = 0,6-3,0$) über.

Ausführungsbeispiel 1:

[0018] 99,9 Gew.-% Weicheisenpulver ABM 100,32 (oberflächenphosphatiert, Fa. Höganäs) werden mit 0,6 Gew.-% NH 2100 gecoatet, welches in einer Lösung in Aceton erfolgt. Bei Raumtemperatur wird diese Mischung unter 6 to/cm² zu Probestäben verpreßt und das Harz bei 220 °C vernetzt. Die derart hergestellte Probe weist eine Festigkeit von 26 N/mm² und einen spezifischen elektrischen Widerstand von 20000 µΩm auf. Das Polymer wird anschließend bei 700 °C unter Schutzgas pyrolysiert und geht in ein kohlenstoffhaltiges Glas SiO_xC_y über. Zusätzlich bilden sich erste Sinterhalse zwischen den Eisenteilchen. Dadurch sinkt der elektrische Widerstand auf 5 µΩm (Reineisen weist 0,1 µΩm auf), während die Biegefestigkeit auf 80 N/mm² ansteigt. Bei weiterer Temperaturerhöhung nehmen die Eisen-Eisen-Sinterbrücken und die Festigkeit zu, während der spezifische elektrische Widerstand weiter abnimmt.

[0019] Durch Zusatz weiterer Verbindungen, welche sich in glasbildende Oxide überführen lassen, entstehen die entsprechenden Gläser oder Emails. Ihre Zusammensetzung wird im Hinblick auf eine gute Haftung am Magnetpulver ausgewählt. So dient ein Zusatz von Aluminiumstearat sowohl als Gleitmittel zur Entformung aus dem Preßwerkzeug als auch nach seiner thermischen Zersetzung zu Al_2O_3 als Glasbildner.

Ausführungsbeispiel 2:

[0020] 946,5 g phosphatiertes Eisenpulver (AB 100.32, Fa. Höganäs) wird im Knetter mit einer Lösung von 2,4 g Methylpolysiloxan-Präpolymer (NH 2100, Chemiewerk Nünchritz) in Aceton benetzt. Nach Zugabe einer Lösung von 46,3 g Natrium-Trimethylsilanolat in Aceton bildet sich ein Gelmantel um die Eisenpartikel. Nach dem Verdampfen des Acetons im Knetter wird 5 g Aluminiumtristearat zugesetzt und dieses unter Kneten bei 140 °C aufgeschmolzen. Das Aluminiumtristearat wirkt beim anschließenden axialen Verpressen des Verbundwerkstoffes als Gleit- und Formtrennmittel. Beim Erhitzen der Preßlinge unter Schutzgas auf 200 °C härtet das Methylpolysiloxan-Präpolymer zunächst

aus. Bei weiterer Temperaturerhöhung auf 800°C pyrolysieren alle eingesetzten Produkte und schmelzen zu ca. 40 g eines Glases mit der ungefähren Zusammensetzung 27 g SiO_2 , 12,8 g Na_2O und 0,3 g Al_2O_3 auf.

Patentansprüche

1. Weichmagnetischer, formbarer Verbundwerkstoff, mit einem weichmagnetische Eigenschaften aufweisenden Pulver und mindestens einer Silizium enthaltenden Verbindung oder einer Aluminium enthaltenden Verbindung oder einer Bor enthaltenden Verbindung, wobei die Körner des Pulvers mit der Silizium enthaltenden Verbindung, der Aluminium enthaltenden Verbindung oder der Bor enthaltenden Verbindung beschichtet sind.
2. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Siliziumverbindung ausgewählt ist aus der Gruppe: Wasserstoffverbindungen des Siliziums, Polydialkylsilanen, Carbosilanen, Polysilazanen, Alkoxyalkylsilanen, Alkylpolysiloxanen, Alkylsilanolen und Verbindungen von Alkylsilanolen mit Elementen der ersten Hauptgruppe.
3. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Siliziumverbindung 0,2 bis 6 Gew.%, insbesondere 0,3 bis 1 Gew.%, bezogen auf die Gesamteinwaage, beträgt.
4. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens zwei Siliziumverbindungen ausgewählt aus der Gruppe: Wasserstoffverbindungen des Siliziums, Chlorverbindungen des Siliziums, Silizium enthaltene Carbodiimide, Polydialkylsilanen, Carbosilanen, Polysilazanen, Silazanen, Alkoxyalkylsilanen, Alkylpolysiloxanen, Alkylsilanolen und Verbindungen von Alkylsilanolen mit Elementen der ersten Hauptgruppe in der Beschichtung enthalten sind.
5. Verbundwerkstoff nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Siliziumverbindungen 0,2 bis 6 Gew.%, insbesondere 0,3 bis 5 Gew.%, bezogen auf die Gesamteinwaage, beträgt.
6. Verbundwerkstoff nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis der zwei Siliziumverbindungen zueinander 1:10 bis 1:25, insbesondere 1:15 bis 1:21, beträgt.
7. Verbundwerkstoff nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine organometallische oder organische Aluminiumverbindung, insbesondere ein Polyazalan, enthalten ist.

8. Verbundwerkstoff nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Aluminiumverbindung 0,2 bis 2 Gew.%, insbesondere 0,2 bis 0,9 Gew.% beträgt. 5
9. Verbundwerkstoff nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Polyazalan 0,2 bis 2 Gew.%, bezogen auf die Gesamteinwaage, beträgt. 10
10. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Borverbindung ausgewählt ist aus der Gruppe: Borazol, π -Donor-Boraddukt, Borasilazan, Polyborasilazane. 15
11. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an der Borverbindung 0,2 bis 2 Gew.%, bezogen auf die Gesamteinwaage, beträgt. 20
12. Verfahren zur Herstellung eines weichmagnetischen Verbundwerkstoffes nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß nach einem Formpreßschritt der Formpreßling einer thermischen Behandlung unterworfen wird. 25
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur nach dem Formpreßschritt so gewählt wird, daß sich das Beschichtungsmaterial in ein keramisches oder metallisches oder intermetallisches Endprodukt umwandelt. 30
14. Verfahren zur Herstellung eines weichmagnetischen Verbundwerkstoffes nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Verbundwerkstoff vor der thermischen Behandlung einer ersten thermischen Behandlung unterworfen wird, wobei die Temperatur der ersten thermischen Behandlung 100°C bis 200°C, insbesondere 120°C bis 180°C, beträgt. 35 40

45

50

55