

(19)



(11)

EP 3 055 870 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
13.11.2019 Patentblatt 2019/46

(51) Int Cl.:
H01F 1/055 (2006.01) **H01F 1/057** (2006.01)
H01F 1/059 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **14777023.4**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2014/070047

(22) Anmeldetag: **19.09.2014**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2015/051986 (16.04.2015 Gazette 2015/15)

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES PERMANENTMAGNETEN

PROCESS FOR MANUFACTURING A PERMANENT MAGNET

PROCÉDÉ DE FABRICATION D'UN AIMANT PERMANENT

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

(30) Priorität: **10.10.2013 DE 102013220452**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.08.2016 Patentblatt 2016/33

(73) Patentinhaber: **Volkswagen Aktiengesellschaft
38440 Wolfsburg (DE)**

(72) Erfinder: **ZLATKOV, Branislav
A-2700 Wr. Neustadt (AT)**

(56) Entgegenhaltungen:
**EP-A2- 0 350 781 EP-A2- 0 416 595
CN-A- 1 479 326 US-A- 5 382 303
US-A- 5 609 695**

EP 3 055 870 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Permanentmagneten, insbesondere ein Verfahren zur Herstellung eines Pulvers des magnetischen Ausgangsmaterials für die Magnetherstellung. Die Erfindung betrifft ferner einen mit dem Verfahren hergestellten Permanentmagneten sowie eine elektrische Maschine, umfassend zumindest einen solchen Permanentmagneten.

[0002] Die Nachfrage an leistungsfähigen Permanentmagneten, die beispielsweise in elektrischen Maschinen eingesetzt werden, steigt beständig. Insbesondere werden Permanentmagnete in Elektromotoren für die Traktion von Kraftfahrzeugen eingesetzt, die im Zuge zunehmender Elektromobilität an Interesse gewinnen. Als magnetische beziehungsweise magnetisierbare Legierungen mit hohen Koerzitivkräften kommen vorwiegend Seltenerdlegierungen des Typs SE-TM-B oder SE-TM zum Einsatz, wobei SE ein Element der Seltenen Erden ist, TM ein Übergangsmetall der Eisengruppe (Fe, Co, Ni) und B Bor ist.

[0003] Typische Herstellungsverfahren umfassen die Prozessstufen Pulverisierung des magnetischen Ausgangsmaterials, Pressen/Verfestigen des Pulvers zu einem Grünteil mit oder ohne externem Magnetfeld unter Ausformung einer gewünschten Gestalt, Sintern des Grünteils zur weiteren Verdichtung (Hochtemperaturbehandlung), optional Tempern (Wärme- oder Niedertemperaturbehandlung) zum Spannungsabbau und zur Gefügestabilisierung im Magnetkörper sowie Magnetisierung in einem Magnetfeld. Teilweise werden verschiedene Prozessstufen auch miteinander kombiniert sowie die Reihenfolge variiert.

[0004] Die Pulverisierung des magnetischen Ausgangsmaterials umfasst üblicherweise mehrere Stufen. Beispielsweise wird eine Schmelze der Legierung zu Gussblöcken (so genannte Ingots) gegossen, mechanisch gebrochen und einer oder mehreren Mahlstufen unterworfen. Bekannt ist ferner, die Legierungsschmelze mit dem Verfahren des Bandgießens (englisch: *strip casting*) zu einem schnell abgekühlten Band mit polykristalliner Struktur zu verarbeiten, welches nachfolgend weiter gebrochen und gemahlen wird. Ferner ist das Verfahren der Wasserstoffversprödung (englisch: *Hydrogen Decrepitation*, HD-Prozess) bekannt, bei dem das Material mit Wasserstoff unter Druck beaufschlagt wird, so dass dieser interstitiell in das Material eindringt und bei seiner nachfolgenden Freisetzung zur Entstehung von Mikrorissen im Material führt. Hierdurch kann die anschließende Mahldauer reduziert werden. (Ein hiervon abweichendes Verfahren - der so genannte HDDR-Prozess (für *Hydrogenation Disproportionation Desorption Recombination*) - nutzt hingegen die temporäre Bildung von Metallhydriden und deren nachfolgende Desorption, um die Gefügephasen des Magnetmaterials und die magnetischen Eigenschaften zu verbessern.

[0005] Es ist ferner bekannt, dem Seltenerdmet-

material beim Mahlvorgang ein Schmiermittel zuzusetzen, um im anschließenden Magnetisierungsschritt eine stärkere Orientierung der magnetischen Domänen zu erzielen. So beschreibt EP 1 760 734 A1, ein Seltenerdmetallmaterial in Gegenwart eines Schmiermittels zu mahlen, dessen Teilchengröße größer als die des Magnetmaterials ist. Um die gewünschten Partikelgrößen des Schmiermittels (z.B. ein Stearat) zu erzeugen, wird dieses mittels flüssigem Stickstoff verfestigt und in gefrorenem Zustand gemahlen. Es werden Teilchengrößen des erhaltenen Magnetpulvers von 2,5 bis 10 µm offen-

bart. [0006] Aus DE 11 2010 004 576 T5 ist ein Verfahren zur Herstellung eines gesinterten Seltenerdmetallmagneten bekannt, bei dem zunächst aus einer Schmelze des Seltenerdmetallmaterials, beispielsweise Nd₂Fe₁₄B, in einem Einwalzen- oder Zweiwalzenverfahren ein schnell abgekühltes ("gequencht") polykristallines Band hergestellt wird, das durch den Abkühlvorgang ein beziehungsweise beidseitig eine Nd-reiche Phase ausbildet, die einen niedrigeren Schmelzpunkt als Nd₂Fe₁₄B aufweist. Das Band wird pulverisiert und einem Niedertemperatursintern bei einer Temperatur entsprechend der Schmelztemperatur der Nd-reichen Phase unterzogen. Hierdurch soll eine Vergrößerung der Kristallite, die in der polykristallinen Phase enthalten sind und eine mittlere Teilchengröße von 10 bis 200 nm aufweisen, verhindert werden.

[0007] EP 0 416 595 A2 beschreibt ein Herstellungsverfahren für Seltenerdmetallmagnete, bei dem eine erstarrte Schmelze des Magnetmaterials zunächst gebrochen und dann unter Zufuhr von flüssigem Stickstoff in einer Scheiben- oder Stoßmühle gemahlen wird, wobei Teilchengrößen von höchstens 400 µm entstehen. Anschließend erfolgt eine Hydrogenierung des Materials und ein erneutes Mahlen in einem flüssigen Kohlenwasserstoff unter Erhalt von Teilchengrößen von höchstens 40 µm, typischerweise 2,7 bis 3,5 µm. Das so erhaltene Pulver wird zum Zwecke seiner Passivierung kontrolliert oxidiert, geformt, in einem Magnetfeld orientiert, gepresst und gesintert.

[0008] Aus US 5,609,695 ist bekannt, eine magnetische Legierung mittels des oben genannten HD-Verfahrens zu Partikelgrößen von höchstens 150 µm zu pulverisieren und anschließend das Material in einer Stickstoffgasatmosphäre zu nitrogenisieren, beispielsweise um Sm₂Fe₁₇ in Sm₂Fe₁₇N_x zu überführen. Anschließend wird das nitrogenierte Material in flüssigem Stickstoff in einer Kugelmühle gemahlen, wobei Partikelgrößen von 1 bis 2 µm erhalten werden. Es wird festgestellt, dass bei der niedrigen Temperatur flüssigen Stickstoffs die erforderliche Mahlzeit aufgrund der Materialversprödung reduziert werden kann.

[0009] Auch US 5,382,303 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines Magneten, bei dem ein Magnetmaterial des Sm-Co-Typs erschmolzen, gegossen und gebrochen wird und anschließend in flüssigem Stickstoff einem Grobmahlprozess unter Erhalt von Partikelgrößen

von höchstens 600 µm unterworfen wird. Schließlich erfolgt ein Feinmahlschritt, bei dem das Pulver zusammen mit einem flüssigen Kohlenwasserstoff in einer Reib- oder Kugelmühle bis zu einer maximalen Partikelgröße von 40 µm, insbesondere von 3,8 bis 4,6 µm weiter gemahlen wird. Nach Entfernung des Kohlenwasserstoffs und Passivierung des Pulvers wird dieses in einem Magnetfeld verpresst und das so erhaltenen Grünteil gesintert.

[0010] In EP 0 350 781 A2 werden ein Magnetpulver und ein mit Harz gebundener Magnet beschrieben. Das Magnetpulver wird durch Mahlen bei Umgebungstemperatur oder kryogenen Temperaturen, beispielsweise mittels flüssigem Stickstoff oder flüssigem Argon erzielt, in einer inerten Atmosphäre als nanostrukturiertes Material hergestellt. Das gemahlene Pulver wird bei Raumtemperatur kalt mit einem Binderharz gepresst. Es folgt eine Wärmebehandlung zur Aushärtung des Binderharzes.

[0011] In CN 1 479 326 A wird in einem Beispiel das kryogene Mahlen eines Magnetpulvers in flüssigem Stickstoff beschrieben. Nach Beenden des Mahlens wird der Stickstoff entfernt. Ein Block eines magnetischen Materials wird hergestellt, indem das Magnetpulver in einer Ammoniakgas-Atmosphäre bei 600° C gesintert wird.

[0012] Bei der Pulverisierung des Ausgangsmaterials sind grundsätzlich möglichst kleine Korngrößen im fertigen Magneten wünschenswert, idealerweise in der Dimension magnetischer Domäne, so dass der kompakte Magnet sich im Idealfall aus Eindomänenteilchen zusammensetzt, wodurch besonders hohe Magnetfeldstärken erzielt werden. Mit den derzeitigen Mahltechniken unter Schutzgas (Kugelmühle, Strahlmühle) werden Partikelgrößen von 2 bis 5 µm erzielt. Beispielsweise lassen sich mit Strahlmühlen (*jet mills*) Partikelgrößen von 3 bis 5 µm erzielen. Durch Verlängerung der Mahldauer entstehen Agglomerate, die bei der nachfolgenden Magnetherstellung miteinander kaltverschweißen und zu einem unerwünschten Kornwachstum führen. Auf der anderen Seite kann die Verwendung von Additiven während des Mahlens, beispielsweise von Schmiermitteln, eine Verunreinigung des Magneten verursachen, welche sich nachteilig auf seine mechanischen und magnetischen Eigenschaften auswirken können.

[0013] Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung eines Permanentmagneten bereitzustellen, bei dem ein Magnet mit verbesserten magnetischen Eigenschaften, insbesondere höherer Koerzitivfeldstärke, sowie einer erhöhten mechanischen Festigkeit erhalten wird.

[0014] Diese Aufgabe wird durch ein Herstellungsverfahren eines Permanentmagneten mit den Merkmalen der unabhängigen Ansprüche gelöst.

[0015] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung eines Permanentmagneten wird ein Pulver eines magnetischen Materials hergestellt und zu einem Permanentmagneten verarbeitet. Das Verarbeiten des erzeugten Pulvers zu einem Permanentmagneten schließt typischerweise das Formen, Verdichten, Verfes-

tigen und Magnetisieren ein. Erfindungsgemäß umfasst das Herstellen des Pulvers des magnetischen Materials die Schritte:

- 5 - Mahlen einer Suspension von Partikeln des magnetischen Materials einer ersten mittleren Teilchengröße in flüssigem Stickstoff unter Erhalt von Partikeln des magnetischen Materials einer zweiten mittleren Teilchengröße, die kleiner als die erste mittlere Teilchengröße ist, sowie
- 10 - Separieren einer Suspension des gemahlenden magnetischen Materials in flüssigem Stickstoff, wobei Partikel mit einer Teilchengröße unterhalb einer vorbestimmten oberen Teilchengröße separiert werden.
- 15

[0016] Die Erfindung umfasst somit eine Kombination aus kryogenem Mahlen (nachfolgend auch Kryo-Mahlen genannt) sowie kryogenem Separieren (nachfolgend auch Kryo-Separieren genannt) des magnetischen Materials. In beiden Schritten liegt das magnetische Material in Form einer Suspension in flüssigem Stickstoff vor. Durch das Kryo-Mahlen in flüssigem Stickstoff wird ein Erwärmen des Mahlguts durch die niedrige Temperatur des flüssigen Stickstoff (77 K) vermieden. Hierdurch wird eine Agglomeration und ein Verschweißen der Partikel verhindert und somit die Herstellung besonders geringer Teilchengrößen ermöglicht. Die Gegenwart von flüssigem Stickstoff erlaubt somit eine Verlängerung der Mahldauer zur Erzielung der gewünschten äußerst geringen Teilchengröße. Auch der nachfolgende Schritt des Separierens (Klassierens) erfolgt in flüssigem Stickstoff. Somit wird auch in diesem Schritt einer Agglomeration der Partikel entgegengewirkt. Ferner ermöglicht das Separieren den Erhalt einer geringeren Korngrößenverteilung, wobei Partikel mit Teilchengrößen oberhalb der vorbestimmten oberen Teilchengröße ausgeschlossen und entfernt werden. Durch die geringe Korngrößenverteilung wird eine dichtere und gleichmäßigere Kugelpackung im fertigen Magneten erzielt. Hierdurch wird eine höhere mechanische Festigkeit sowie eine höhere Koerzitivfeldstärke des Magneten erlangt.

[0017] Unter Separieren (auch als Klassieren bezeichnet) wird ein Prozess verstanden, bei dem aus einem partikulären Ausgangsmaterial mit einer gewissen Teilchengrößenverteilung (üblicherweise entsprechend einer Gaußverteilung) eine Fraktion erhalten wird, die eine kleinere (engere) Teilchengrößenverteilung als das Ausgangsmaterial aufweist. Mit anderen Worten wird am oberen und/oder unteren Ende der ursprünglichen Teilchengrößenverteilung eine Partikelfraktion abgetrennt und ausgeschieden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfasst das Separieren zumindest eine Abtrennung einer Partikelfraktion mit Teilchengrößen oberhalb der vorbestimmten maximalen Teilchengröße, sodass die Zielfraktion ausschließlich Partikel enthält, deren Teilchengrößen kleiner oder gleich der maximalen Teilchengröße ist. Dabei wird mit dem Begriff "Teilchengröße

ße" der so genannte Äquivalentdurchmesser bezeichnet, welcher der Tatsache Rechnung trägt, dass die Partikel in der Regel keine exakt kugelförmige Gestalt aufweisen. Beispielsweise weist ein Teilchen, das unabhängig von seiner geometrischen Gestalt gerade noch ein quadratisches Loch eines Siebes mit einer Kantenlänge von 1 µm passieren kann, einen Äquivalentdurchmesser ("Teilchengröße") von 1 µm auf.

[0018] Grundsätzlich können im Schritt des Kryo-Separierens beliebige untere oder obere Teilchengrößen separiert werden, beispielsweise Teilchengrößen ≤ 4 µm. Für die Herstellung von Permanentmagneten sind jedoch kleinere Teilchengrößen, insbesondere im Nanometer-Bereich wünschenswert, um bessere magnetische Eigenschaften zu erhalten. In einer Ausführung der Erfindung werden im Schritt des Kryo-Separierens solche Partikel separiert, die eine vorbestimmte maximale Teilchengröße von ≤ 500 nm aufweisen, insbesondere von ≤ 400 nm, vorzugsweise von ≤ 350 nm und besonders bevorzugt von ≤ 300 nm. Dies ist etwa durch die Verwendung von Sieben mit entsprechenden Maschengrößen von 500 nm, 400 nm, 350 nm beziehungsweise 300 nm darstellbar. Beispielsweise weisen Partikel, die mit einem Sieb mit einer Maschenweite von 350 nm separiert wurden, zu 100 Massen-% eine Teilchengröße von ≤ 350 nm auf. Durch die geringe Teilchengröße von maximal 500 nm weisen die Partikel Größen im Bereich magnetischer Domänen auf, das heißt es handelt sich um so genannte Eindomänenteilchen. Die Begrenzung der Teilchengrößen auf die Größe magnetischer Domänen führt zu Permanentmagneten mit besonders hoher Koerzitivfeldstärke.

[0019] Nach einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung wird im Schritt des Kryo-Mahlens neben der oberen Teilchengröße auch die untere Teilchengröße der separierten Partikel begrenzt, so dass beispielsweise Partikel mit einer Teilchengröße im Bereich von > 2 bis 4 µm separiert werden. In einer für Permanentmagnete bevorzugten Ausgestaltung werden im Schritt des Separierens Partikel mit einer Teilchengröße im Bereich von > 100 nm bis ≤ 500 nm, insbesondere im Bereich von > 100 nm bis ≤ 400 nm, vorzugsweise im Bereich von > 150 nm bis ≤ 350 nm und besonders bevorzugt im Bereich von > 200 nm bis ≤ 300 nm separiert. Die geringe Korngrößenverteilung führt zudem zu einer hohen Packungsdichte und besonders regelmäßigen Packung der Partikel im fertigen Permanentmagnet, wodurch besonders hohe mechanische Festigkeiten und hohe Koerzitivfeldstärken erzielt werden. Die Darstellung von Partikelfractionen mit definierten oberen und unteren Teilchengrößen kann in einfacher Weise durch aufeinanderfolgende Verwendung von zwei (oder mehr) Sieben erfolgen. Um beispielsweise eine Partikelfraction, deren Teilchengrößen zu 100 Massen-% im Bereich von > 200 nm bis ≤ 300 nm liegt, zu separieren, erfolgt zunächst eine Siebung mit einem Sieb mit einer Maschenweite von 300 nm, wobei Partikel > 300 nm auf dem Sieb zurückgehalten und abgetrennt werden. Anschließend wird die das

erste Sieb passierte Fraction mit einer Teilchengröße von ≤ 300 nm durch ein zweites Sieb mit einer Maschenweite von 200 nm gesiebt, wobei Partikel ≤ 200 nm das zweite Sieb passieren. Die von diesem Sieb zurückgehaltene Fraction weist ausschließlich Teilchengrößen im Bereich von > 200 nm bis ≤ 300 nm auf.

[0020] Gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung werden die im Separationsschritt zurückgehaltenen Partikel mit einer Teilchengröße oberhalb der vorbestimmten oberen und/oder unteren Teilchengröße dem vorausgehenden Mahlschritt zurückgeführt. Hierdurch wird das wertvolle magnetische Material praktisch verlustfrei verarbeitet und eine hohe Materialausbeute sichergestellt.

[0021] Die im Schritt des Kryo-Mahlens erhaltenen Teilchengrößen sind über die Prozessparameter, insbesondere durch die gewählte Mahldauer, frei einstellbar. Es ist bevorzugt vorgesehen, dass zumindest 50 Massen-%, insbesondere zumindest 70 Massen-% und besonders bevorzugt zumindest 80 Massen-% der durch das Mahlen erhaltenen Partikel eine Teilchengröße von höchstens 500 nm, insbesondere von höchstens 400 nm, vorzugsweise von höchstens 350 nm und vorzugsweise von höchstens 300 nm aufweisen. Dies hat den Vorteil, dass ein Großteil des im Separationsschritt eingesetzten Materials bereits die gewünschte maximale Teilchengröße aufweist und den nachfolgenden Separierungsschritt passiert. Die gewünschten Teilchengrößen lassen sich aber auch andere Mahlparameter einstellen.

[0022] In besonders bevorzugter Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, dass die Schritte des Mahlens und Separierens dergestalt miteinander verkettet sind, dass die dem Mahlschritt unterworfenen Suspension des magnetischen Materials dem Separierungsschritt zugeführt wird. Mit anderen Worten wird die aus dem Mahlschritt erhaltene Suspension aus gemahlenem magnetischen Material sowie flüssigem Stickstoff ohne weitere stoffliche Aufbereitung in eine für den Separierungsschritt verwendete Vorrichtung geleitet. Durch den Verzicht auf einen Wechsel oder Entfernung des flüssigen Mediums (flüssiger Stickstoff) wird die Verfahrensdauer verkürzt sowie Material- und Energiekosten reduziert.

[0023] Vorzugsweise erfolgt das kryogene Mahlen in einer Kugelmühle. Durch die Kugeln der Mühle wird eine hohe Oberfläche bereitgestellt, über die eine wirkungsvolle Wärmeabfuhr erfolgt, wodurch eine weitere Unterdrückung der Agglomeration der Partikel erzielt wird. Andere Mahlvorrichtungen, in denen Suspensionen verarbeitet werden können, sind im Rahmen der Erfindung jedoch ebenfalls einsetzbar.

[0024] Das Separieren erfolgt vorzugsweise in einer Schwingsiebvorrichtung.

[0025] Schwingsiebvorrichtungen umfassen zumindest ein horizontal angeordnetes Sieb, welches über eine Schwingachse in Schwingung versetzt wird. Schwingsiebvorrichtungen eignen sich besonders gut für die Verarbeitung von Suspensionen.

[0026] Vorzugsweise umfasst das Separieren die An-

wendung mehrerer hintereinander geschalteter Siebstufen mit Sieben, die kleiner werdende Maschenweiten aufweisen. Auf diese Weise werden in den vorgeschalteten Siebstufen Partikel mit vergleichsweise großen Teilchengrößen entfernt und durch die nachgeschalteten Siebstufen kleinere Teilchendurchmesser aussortiert. Der Einsatz mehrerer Siebstufen unterschiedlicher Maschenweite, insbesondere in kontinuierlicher Verfahrensführung, ermöglicht eine Verkürzung der Siebdauern. Die Hintereinanderschaltung mehrerer Siebstufen lässt sich besonders einfach in einer Schwingsiebvorrichtung realisieren.

[0027] Weitere bevorzugte Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den übrigen, in den Unteransprüchen genannten Merkmalen.

[0028] Die Erfindung wird nachfolgend in Ausführungsbeispielen anhand der zugehörigen Zeichnungen erläutert. Es zeigen:

Figur 1 Verfahrensablauf zur Herstellung eines Pulvers eines magnetischen Materials nach einer ersten Ausgestaltung der Erfindung;

Figur 2 Veranschaulichung des HD-Prozesses;

Figur 3 Prozessschritt des kryogenen Mahlens in einer Kugelmühle;

Figur 4 Prozessschritt des kryogenen Separierens in einer Schwingsiebvorrichtung;

Figur 5 Verfahrensablauf zur Herstellung eines Pulvers eines magnetischen Materials nach einer zweiten Ausgestaltung der Erfindung und

Figur 6 weiterer Verfahrensablauf zur Herstellung eines Permanentmagneten.

[0029] Figur 1 zeigt ein Fließdiagramm zur Visualisierung eines Verfahrensablaufs zur Herstellung eines Pulvers eines magnetischen Materials gemäß einer ersten Ausgestaltung der Erfindung.

[0030] Ausgangsmaterial des Verfahrens ist ein magnetisches Material (nachfolgend auch Magnetmaterial genannt), das wenigstens ein Element der seltenen Erden (auch Seltenerden genannt) sowie wenigstens ein Element der Eisengruppe (Fe, Co, Ni) aufweist. Insbesondere handelt es sich um eine Seltenerdlegierung des Typs SE-TM-A oder des Typs SE-TM, wobei SE ein Element der Seltenen Erden, TM ein Übergangsmetall der Eisengruppe (Fe, Co, Ni) ist und A ein Element der III. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente ist, insbesondere Bor (B). Beispielsweise wird eine Nd-Fe-B-Legierung oder eine Sm-Co-Legierung eingesetzt.

[0031] In Schritt S1 der Figur 1 wird zunächst eine Schmelze des Magnetmaterials mittels eines Bandgießverfahrens zu einem dünnen Band verarbeitet. Hierbei wird die Schmelze auf eine rotierende gekühlte

Rolle gegossen, wobei die Schmelze schlagartig erstarrt. Das erhaltene dünne Band des Magnetmaterials weist eine polykristalline Nano-Struktur auf. Diese ist auf der linken Seite der Figur 2 am Beispiel der Seltenerdlegierung $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ dargestellt. Es ist erkennbar, dass die Kristalle dieser Legierung von einer Neodym-reichen Legierungsphase eingeschlossen werden, welche sich durch das Abschrecken der Legierung ausbildet.

[0032] Um die Sprödigkeit des Ausgangsmaterials weiter zu erhöhen, wird in Schritt S2 des Verfahrens mit dem bekannten Verfahren der Wasserstoffversprödung (HD-Prozess für *hydrogen decrepitation*) das durch das Bandgießen erhaltene Material behandelt. Hierzu wird das polykristalline Magnetmaterial einer Wasserstoffatmosphäre unter hohem Druck ausgesetzt, wobei der Wasserstoff durch das Legierungsmaterial aufgenommen wird. Beispielsweise absorbiert eine Legierung des Nd-Fe-B-Typs ca. 2,5 % Wasserstoff. Anschließend wird der Druck, unter dem das Material steht, schlagartig entspannt, wobei der Wasserstoff entweicht. Dieser Vorgang ist auf der rechten Seite der Figur 2 verdeutlicht. Es ist insbesondere erkennbar, dass in der Neodym-reichen Phase, welche die $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Kristalle umgibt, Mikrorisse entstehen, welche das Material verspröden. Es entstehen mittlere Teilchengrößen von beispielsweise 5 bis 10 μm .

[0033] Im Anschluss an den HD-Prozess findet in Schritt S3 des Verfahrens das erfindungsgemäße kryogene Mahlen des versprödeten Magnetmaterials statt. Der Vorgang des kryogenen Mahlens ist in einer Kugelmühle in Figur 3 dargestellt. Die Kugelmühle 10 weist einen doppelwandigen Behälter 11 auf, in dessen Inneren ein Rührer 12 drehbar angeordnet ist. Im Inneren des Gefäßes 11 befinden sich ferner Kugeln 13 aus einem Hartmetall, beispielsweise aus Edelstahl oder Zr_{20} . Das versprödete magnetische Material das aus Schritt S2, das eine erste mittlere Teilchengröße aufweist, wird in Form einer Suspension 20 in flüssigem Stickstoff in das Gefäß 11 der Kugelmühle 10 gegeben. Der flüssige Stickstoff weist eine Temperatur von ca. 77 K auf.

[0034] Durch die Rotation des Rührers 12 der Kugelmühle werden die Kugeln 13 in Bewegung versetzt. Die rechte Seite der Figur 3 zeigt eine vergrößerte Ansicht zweier Kugeln 13, zwischen denen Partikel 21 des magnetischen Ausgangsmaterials durch die zwischen zwei Kugeln 13 herrschenden Kräfte zerrieben werden. Es entstehen somit Partikel des magnetischen Materials mit einer zweiten mittleren Teilchengröße, die kleiner ist als die erste mittlere Teilchengröße des der Kugelmühle zugeführten Materials.

[0035] Der flüssige Stickstoff benetzt die Pulverpartikel 21 des magnetischen Materials während des Mahlens und führt die dabei entstehende Wärme ab. Hierdurch wird eine Agglomeration der Partikel verhindert. Ferner schützt der flüssige Stickstoff die Pulveroberfläche vor Verunreinigungen und verhindert ein In-Kontakt-kommen des pyrophoren magnetischen Materials mit Luftsauerstoff.

[0036] Der Mahlprozess wird vorzugsweise solange durchgeführt, bis zumindest 90 Massen-% des Pulvermaterials eine Teilchengröße von höchstens 500 nm, vorzugsweise von höchstens 300 nm aufweisen. Die Mahlprozessparameter werden so gewählt, dass die gewünschte Teilchengröße erhalten wird. Sie hängen von der eingesetzten Anlage und Anlagegröße ab. Beispielsweise wird eine Drehzahl des Rührers von 150 bis 1000 U/min eingestellt und eine Mahldauer von 1 bis 12 Stunden.

[0037] Gemäß Figur 1 erfolgt in Schritt S4 im Anschluss an das kryogene Mahlen das kryogene Separieren (Klassieren). Dieser Vorgang ist in Figur 4 dargestellt.

[0038] Die hier dargestellte Separierungsvorrichtung 30 weist ein doppelwandiges Gehäuse 31 auf, welches mit der aus dem kryogenen Mahlen erhaltenen Suspension 20, bestehend aus dem Pulver des magnetischen Materials und flüssigem Stickstoff, beschickt wird. In dem Gehäuse 31 sind mehrere Schwingsiebe 33 horizontal übereinander angeordnet. Dabei nimmt die Maschenweite der Siebe 33 von oben nach unten ab. Die Siebe 33 sind mit einer vertikalen Schwingachse 32 mechanisch verbunden. Die Schwingachse 32 wird über einen nicht dargestellten Antrieb in eine vertikale Schwingung versetzt, die somit auf die Schwingsiebe 33 übertragen wird. Beispielsweise können Siebe eingesetzt werden, die gesinterte metallische Drahtnetze aufweisen. Ebenso sind so genannte MEMS-Siebe (für micro-electro-mechanicalstructure) geeignet, die durch nasse oder trockene Ätzverfahren hergestellt werden.

[0039] Das in Form der Suspension 20 zugeführte Pulver des magnetischen Materials gelangt zunächst auf das oberste, größte Sieb, auf dem Partikel oberhalb der entsprechenden Maschenweite des Siebs, beispielsweise oberhalb von 500 nm, zurückgehalten werden. Partikel mit Teilchengrößen ≤ 500 nm gelangen auf das nächste darunter angeordnete Sieb, welches eine etwas geringere Maschenweite als das oberste Sieb aufweist, beispielsweise von 400 nm. Auf dem zweiten Sieb werden somit Partikel im Bereich von > 400 nm bis ≤ 500 nm zurückgehalten. Dieser Vorgang setzt sich bis zum untersten Sieb fort, welches die gewünschte maximale Teilchengröße, beispielsweise von 300 nm definiert.

[0040] Über ein Ventil 34 wird somit die gefilterte und separierte Suspension 20, die nur noch Teilchengrößen vorzugsweise ≤ 300 nm enthält, abgelassen und aufgefangen. Die auf den Sieben 33 zurückgehaltenen Fraktionen werden dem vorstehenden Prozessschritt S3 des kryogenen Mahlens zurückgeführt. Gegebenenfalls kann eine Kühlstufe zwischengeschaltet sein.

[0041] Während des Separierens in Schritt S4 wird die entstehende Reibungswärme durch den flüssigen Stickstoff abgeführt, wodurch eine Agglomeration der Magnetpartikel verhindert wird. Ferner ermöglicht der Einsatz in Form der Suspension in flüssigem N_2 , dass die auf den Sieben 33 zurückgehaltenen Partikelfraktionen ohne Medienbruch dem Schritt des kryogenen Mahlens zurückgeführt werden können.

[0042] Figur 5 zeigt ein Fließdiagramm eines Verfahrensablaufs zur Herstellung des Magnetpulvers gemäß einer zweiten Ausgestaltung der Erfindung. Das Verfahren unterscheidet sich von dem in Figur 1 dargestellten Verfahren lediglich in den beiden ersten Schritten, während die erfindungsgemäßen Schritte S3 und S4 gleich sind und nicht noch einmal erläutert werden.

[0043] Gemäß Figur 5 wird in dem ersten Schritt S1' die Legierungsschmelze zunächst in kleinteilige Gussstücke (Ingots) gegossen und erstarrt. Diese werden sodann mechanisch unter Schutzgas gebrochen, wobei Partikel mit einer mittleren Teilchengröße von beispielsweise 500 μm entstehen.

[0044] Im anschließenden Schritt S2' erfolgt eine weitere mechanische Pulverisierung des Materials durch herkömmliches Mahlen in einer Schutzgasatmosphäre, beispielsweise in gasförmigem Stickstoff oder Argon. Der Grobmahlschritt S2' kann beispielsweise in einer Strahlmühle (*jet milling*) oder auch in einer Kugelmühle erfolgen. Es werden Partikelgrößen von beispielsweise 3 bis 5 μm erhalten. Diese werden in den bereits erläuterten Schritten S3 und S4 weiter pulverisiert, um Teilchengrößen von vorzugsweise höchstens 300 nm zu erhalten.

[0045] Figur 6 zeigt beispielhaft einen weiteren Verfahrensablauf, bei dem das in Schritt S4 (aus Figur 1 oder 5) erhaltene Pulver zu einem Permanentmagnet weiter verarbeitet wird.

[0046] In Schritt S5 erfolgt ein Verdichten und Formen des Pulvers des magnetischen Materials beispielsweise durch Pressen. Das Pressen kann anisostatisch in einem mechanischen Presswerkzeug erfolgen, wobei ein mechanischer Druck auf den Pressling aus einer oder zwei entgegengesetzten Raumrichtungen ausgeübt wird. Alternativ kann das Pressen isostatisch unter Beaufschlagung des Pulvers mit einem hohen Druck einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden. In beiden Fällen kann das Pressen in einem externen Magnetfeld erfolgen, so dass ein magnetisch anisotroper Pressling entsteht. Resultat des Verdichtungsschritts S5 ist ein (magnetisch isotroper oder anisotroper) Pressling, der auch als Grünteil bezeichnet wird.

[0047] Im folgenden Schritt S6 erfolgt ein Sintern des Grünteils. Dabei wird das Grünteil bei einer Temperatur, die kleiner oder der Schmelztemperatur des magnetischen Materials ist, verfestigt. Beispielsweise werden bei Legierungen des Typs NdFeB, zum Beispiel $Nd_2Fe_{14}B$, Temperaturen im Bereich von 1000 bis 1150 °C angewandt. Durch den Vorgang des Sinterns werden die Partikel des Pulvers weiter verdichtet und verfestigt und gehen mechanische, teilweise auch stoffschlüssige Bindungen ein. Nach dem Sintern liegt ein nicht magnetisierter (isotroper oder anisotroper, je nach dem ob in Magnetfeld gepresst wurde oder nicht) Körper vor, da die Curie-bleibt während des Sinterns erhalten.

[0048] Im anschließenden Schritt S7 schließt ein optionaler Temperprozess an, bei dem der Magnet einer weiteren thermischen Behandlung (Niedertemperaturbe-

handlung) unterzogen wird. Ziel des Temperns ist der Abbau von Restspannungen im Kristallgefüge.

[0049] In einem weiteren optionalen Schritt S8 erfolgt eine formgebende Bearbeitung und/oder Oberflächenbehandlung des Magneten, um diesem eine gewünschte Form und Abmessung zu verleihen. Es kommen insbesondere spanende Techniken zum Einsatz, wie Schleifen, Schneiden, Fräsen etc. Vorzugsweise wird jedoch die endgültige Form des Magneten bereits im Verdichtungsschritt S5, beispielsweise einem entsprechenden Presswerkzeug, festgelegt, so dass auf eine spanende Bearbeitung verzichtet oder diese zumindest reduziert werden kann. Ferner kann der Magnet mit einer Oberflächenbeschichtung, beispielsweise aus einem Epoxidharz oder einer metallischen Beschichtung, versehen werden.

[0050] Schließlich erfolgt in Schritt S9 ein Magnetisieren des Magneten in einem externen Magnetfeld, bei dem die magnetischen Dipole aufmagnetisiert, das heißt ausgerichtet werden.

[0051] Der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Permanentmagnet zeichnet sich durch geringe Partikelgrößen in der Größenordnung von magnetischen Domänen aus, das heißt er besteht aus so genannten Eindomänenteilchen. Zudem besitzt er eine uniforme Teilchengrößenverteilung vorzugsweise im Bereich von 200 bis 300 nm. Im Ergebnis zeichnet sich der Magnet durch eine hohe Koerzitivfeldstärke und eine hohe Temperaturstabilität aus. Seine guten magnetischen Eigenschaften werden nicht durch erhöhte Gehalte seltener Erden beeinträchtigt, beispielsweise in Form von Dy oder Tb, die durch im Stand der Technik übliche Bearbeitungsschritte (z.B. GBDP für grain boundary diffusion process) eingebracht werden.

[0052] Dadurch, dass die sensiblen Schritte der Pulveraufbereitung in flüssigem Stickstoff durchgeführt werden, werden auch weitere Verunreinigungen in Form von Kohlenstoff oder Sauerstoff vermindert. Störende Effekte, wie Rekristallisation, thermische Belastung und Agglomeratbildung werden bei dem kryogenen Mahlen eliminiert. Das Verfahren zeichnet sich ferner durch eine hohe Sicherheit aus, da der flüssige Stickstoff die Selbstentzündungsneigung des Magnetpulvers dämmt.

Bezugszeichenliste

[0053]

- 10 Kugelmühle
- 11 Gefäß
- 12 Rührer
- 13 Kugeln
- 20 Suspension
- 21 Partikel
- 30 Separiervorrichtung
- 31 Gehäuse
- 32 Schwingachse
- 33 Schwingsiebe

34 Ventil

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Permanentmagneten, bei dem ein Pulver eines magnetischen Materials hergestellt wird und das Pulver des magnetischen Materials zu einem Permanentmagneten verarbeitet wird, **wobei** das Herstellen des Pulvers des magnetischen Materials die Schritte umfasst:

- Mahlen einer Suspension von Partikeln des magnetischen Materials einer ersten mittleren Teilchengröße in flüssigem Stickstoff unter Erhalt von Partikeln des magnetischen Materials einer zweiten mittleren Teilchengröße, die kleiner als die erste mittlere Teilchengröße ist, **gekennzeichnet durch**

- Separieren einer Suspension des gemahlten magnetischen Materials in flüssigem Stickstoff, wobei Partikel mit einer Teilchengröße unterhalb einer vorbestimmten oberen Teilchengröße separiert werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** im Schritt des Separierens Partikel mit einer Teilchengröße von ≤ 500 nm separiert werden.

3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** im Schritt des Separierens Partikel mit einer Teilchengröße von ≤ 400 nm separiert werden.

4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** im Schritt des Separierens Partikel mit einer Teilchengröße von ≤ 300 nm separiert werden.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** im Schritt des Separierens Partikel mit einer Teilchengröße im Bereich von > 100 nm bis ≤ 500 nm separiert werden.

6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** im Schritt des Separierens Partikel mit einer Teilchengröße im Bereich > 100 nm bis ≤ 400 nm separiert werden.

7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** im Schritt des Separierens Partikel mit einer Teilchengröße im Bereich von > 150 nm bis ≤ 350 nm separiert werden.

8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** im Schritt des Separierens Partikel mit einer Teilchengröße im Bereich von 200 nm bis

≤ 300 nm separiert werden.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** Partikel mit einer Teilchengröße oberhalb der vorbestimmten oberen Teilchengröße aus dem Separationsschritt zu dem Mahlschritt zurückgeführt werden.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schritte des Mahlens und Separierens so miteinander verkettet sind, dass die dem Mahlschritt unterworfenen Suspension des magnetischen Materials dem Separierungsschritt zugeführt wird.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Mahlen in einer Kugelmühle erfolgt.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Separieren mittels einer Schwingsiebvorrichtung erfolgt.
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Separieren die Anwendung mehrerer hintereinandergeschalteter Siebstufen mit kleiner werdenden Maschenweiten umfasst.

Claims

1. A method for producing a permanent magnet, in which a powder of a magnetic material is produced and the powder of the magnetic material is processed into a permanent magnet, **wherein** the production of the powder of the magnetic material comprises the steps:
 - Grinding a suspension of particles of the magnetic material of a first average particle size in liquid nitrogen, obtaining particles of the magnetic material of a second average particle size, which is smaller than the first average particle size,
 - characterized by**
 - separating a suspension of the ground magnetic material in liquid nitrogen, wherein particles having a particle size smaller than a predetermined upper particle size are separated.
2. The method according to Claim 1, **characterized in that** in the step of separation particles with a particle size of ≤ 500 nm are separated.
3. The method according to Claim 2, **characterized in that** in the step of separation particles with a particle size ≤ 400 nm are separated.

4. The method according to Claim 3, **characterized in that** in the step of separation particles with a particle size ≤ 300 nm are separated.

5 5. The method according to any one of the preceding claims, **characterized in that** in the step of separation particles with a particle size in the range of > 100 nm to ≤ 500 nm are separated.

10 6. The method according to Claim 5, **characterized in that** in the step of separation particles with a particle size in the range of > 100 nm to ≤ 400 nm are separated.

15 7. The method according to Claim 6, **characterized in that** in the step of separation particles with a particle size in the range of > 150 nm to ≤ 350 nm are separated.

20 8. The method according to Claim 7, **characterized in that** in the step of separation particles with a particle size in the range of 200 nm to ≤ 300 nm are separated.

25 9. The method according to any one of the preceding claims, **characterized in that** particles with a particle size above the predetermined upper particle size are returned from the separation step to the grinding step.

30

10. The method according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the steps of grinding and separating are interlinked such that the suspension of the magnetic material subjected to the grinding step is fed to the separation step.

35

11. The method according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the grinding takes place in a ball mill.

40

12. The method according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the separation takes place by means of a vibratory screening apparatus.

45

13. The method according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the separation comprises the application of several series-connected screening stages with decreasing mesh sizes.

50

Revendications

1. Procédé de fabrication d'un aimant permanent, dans lequel une poudre d'un matériau magnétique est fabriquée et la poudre de matériau magnétique est traitée afin d'obtenir un aimant permanent, la fabrication de la poudre de matériau magnétique comprenant les étapes suivantes :

55

- broyage d'une suspension de particules de matériau magnétique d'une première taille moyenne de particules dans de l'azote liquide afin d'obtenir des particules de matériau magnétique d'une deuxième taille moyenne de particules, qui est inférieure à la première taille moyenne de particules, **caractérisé par**
- la séparation d'une suspension du matériau magnétique broyé dans de l'azote liquide, les particules d'une taille inférieure à une taille de particules supérieure prédéterminée étant séparées.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que**, dans l'étape de séparation, les particules avec une taille ≤ 500 nm sont séparées. 15
3. Procédé selon la revendication 2, **caractérisé en ce que**, dans l'étape de séparation, les particules avec une taille ≤ 400 nm sont séparées. 20
4. Procédé selon la revendication 3, **caractérisé en ce que**, dans l'étape de séparation, les particules avec une taille ≤ 300 nm sont séparées. 25
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que**, dans l'étape de séparation, les particules avec une taille > 100 nm à ≤ 500 nm sont séparées. 30
6. Procédé selon la revendication 5, **caractérisé en ce que**, dans l'étape de séparation, les particules avec une taille > 100 nm à ≤ 400 nm sont séparées. 35
7. Procédé selon la revendication 6, **caractérisé en ce que**, dans l'étape de séparation, les particules avec une taille > 150 nm à ≤ 350 nm sont séparées.
8. Procédé selon la revendication 7, **caractérisé en ce que**, dans l'étape de séparation, les particules avec une taille de 200 nm à ≤ 300 nm sont séparées. 40
9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les particules avec une taille supérieure à la taille de particules supérieure prédéterminée sont retournées de l'étape de séparation vers l'étape de broyage. 45
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les étapes de broyage et de séparation s'enchaînent entre elles de façon à ce que la suspension de matériau magnétique soumise à l'étape de broyage soit introduite dans l'étape de séparation. 50
11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le broyage a lieu dans un broyeur à billes. 55
12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la séparation a lieu à l'aide d'un dispositif de tamis vibrant.
13. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la séparation comprend l'utilisation de plusieurs étages de tamisage avec des tailles de mailles de plus en plus petites.

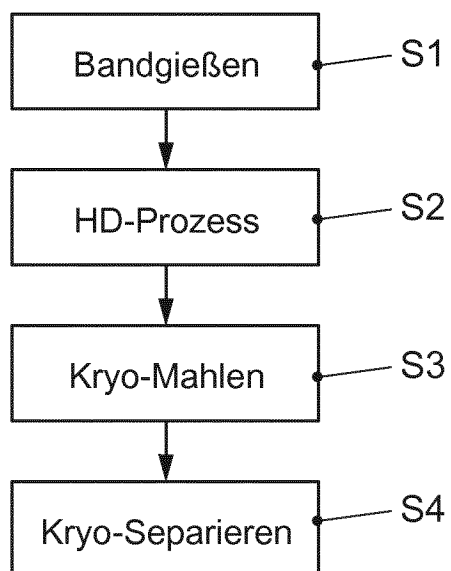


FIG. 1

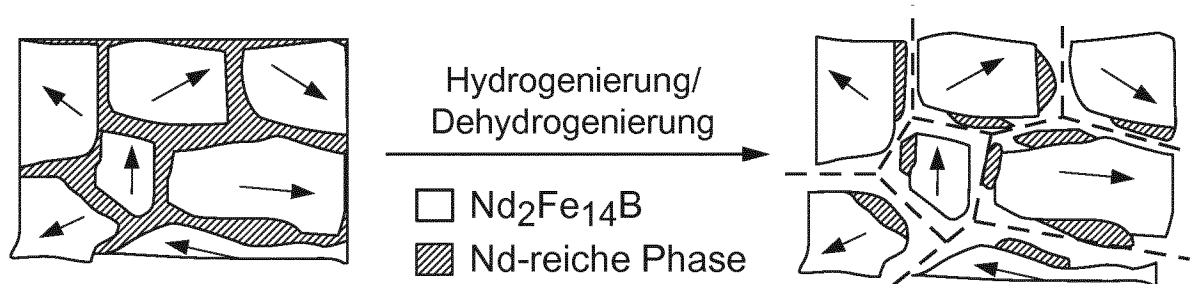


FIG. 2

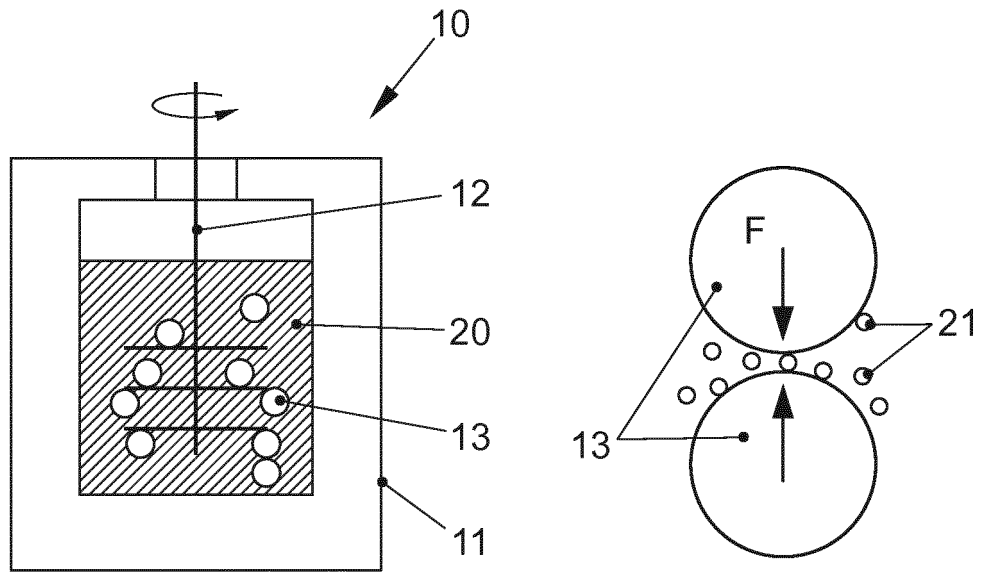


FIG. 3

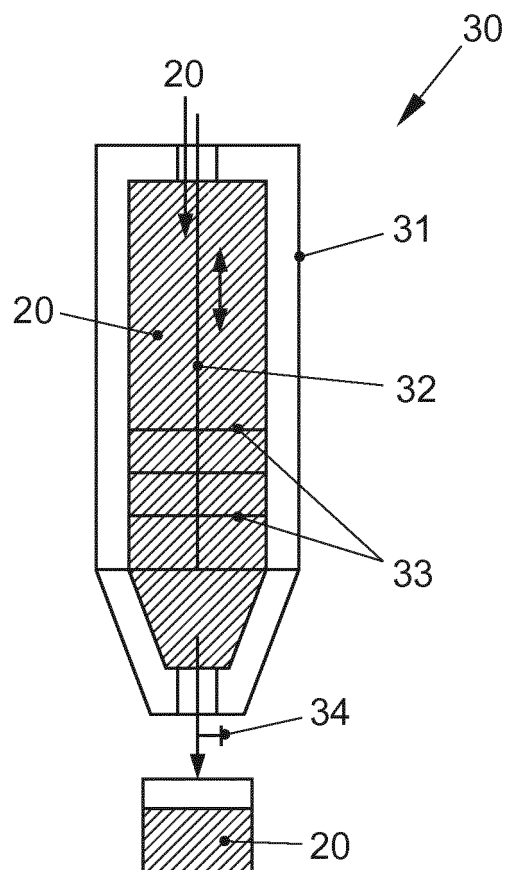


FIG. 4

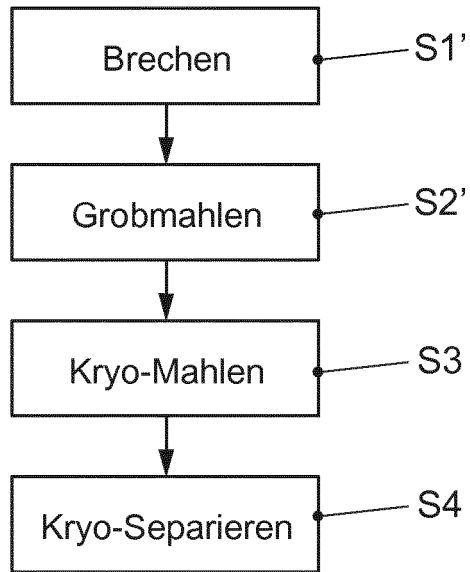


FIG. 5

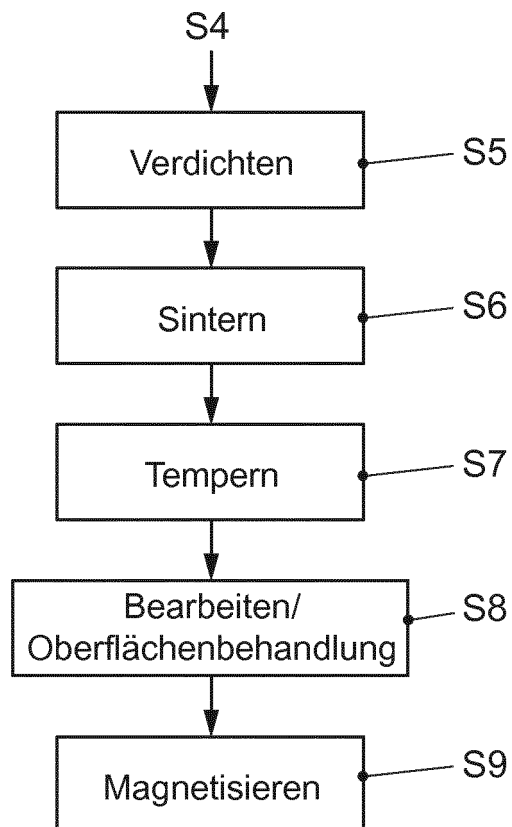


FIG. 6

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 1760734 A1 **[0005]**
- DE 112010004576T5 **[0006]**
- EP 0416595 A2 **[0007]**
- US 5609695 A **[0008]**
- US 5382303 A **[0009]**
- EP 0350781 A2 **[0010]**
- CN 1479326 A **[0011]**