(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 104520945 A
(43)申请公布日 2015.04.15

(21)申请号 201380023206.X
(22)申请日 2013.04.19
(30)优先权数据
102012207308.6 2012.05.02 DE
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.10.31
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2013/058147 2013.04.19
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2013/164202 DE 2013.11.07
(71)申请人 罗伯特·博世有限公司
地址 德国斯图加特
申请人 阿伦大学
(72)发明人 I·韦尔 R·卡里米
A·马蒂内斯-利米亚 M·赖特
R·施泰因 L·博默 F·克彭
D·戈尔 J·奥贝勒 A·胡贝尔
G·施奈德 P·巴特
C·韦吉尔斯基 S·欣德贝格尔
T·重松
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 卢江 胡莉莉
(51)Int.Cl.
H01F 1/059(2006.01)

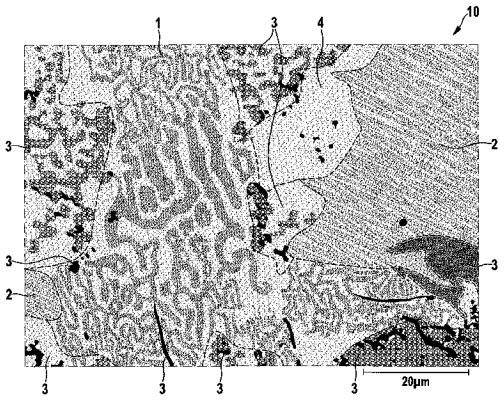
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

磁性材料、其应用和其制造方法

(57)摘要

本发明涉及包含至少一种过渡金属(TM)、至少一种稀土金属(RE)和钨的磁性材料，其中分别相对于磁性材料的总质量，过渡金属(TM)的份额为60到90质量%，稀土金属(RE)的份额为10到20质量%，并且钨(W)的份额为5到25质量%。



CN 104520945 A

1. 磁性材料，包含至少一种过渡金属 (TM)、至少一种稀土金属 (RE) 和钨，其中分别相对于所述磁性材料的总质量，过渡金属 (TM) 的份额为 60 到 90 质量%，稀土金属 (RE) 的份额为 10 到 20 质量%，并且钨 (W) 的份额为 5 到 25 质量%。

2. 根据权利要求 1 所述的磁性材料，其特征在于，所述过渡金属 (TM) 选自由 Fe、Co、Ni 和 Mn 构成的组，并且优选地是 Fe。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的磁性材料，其特征在于，所述稀土金属 (RE) 选自由 Nd、La、Ce、Dy、Tb、Pr、Sm、Pm、Eu、Y、Sc、Gd、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu 构成的组，并且优选地是 Ce 和 / 或 La。

4. 根据上述权利要求之一所述的磁性材料，其特征在于，分别相对于所述磁性材料的总质量，过渡金属 (TM) 的份额为 60 到 70 质量%，优选地为 61 到 67 质量%，进一步优选地为 63 到 65 质量%，并且 / 或者稀土金属 (RE) 的份额为 13 到 19 质量%，优选地为 15 到 17 质量%，并且 / 或者钨 (W) 的份额为 10 到 25 质量%，优选地为 14 到 23 质量%，并且进一步优选地为 16 到 21 质量%。

5. 根据上述权利要求之一所述的磁性材料，其特征在于，所述磁性材料的结构选自：$RE(TM,W)_{12}$结构、Th_2Zn_{17}结构、如 $RE_2(TM,W)_{17}$和 $RE_3(TM,W)_{29}$结构。

6. 根据上述权利要求之一所述的磁性材料，其特征在于，所述磁性材料包含至少一种选自由 N、C 和 H 构成的组的另外的元素。

7. 根据上述权利要求之一所述的磁性材料，其特征在于，所述磁性材料包含至少一种选自由 V、Cu、Cr、Sn、Al、Si、Mo、Ga、Ti、Zn、Nb 和 Zr 构成的组的另外的元素。

8. 永久磁铁，包括至少一种根据权利要求 1 到 7 之一所述的磁性材料。

9. 用于制造磁性材料的方法，通过将至少一种过渡金属 (TM)、至少一种稀土金属 (RE) 与钨混合并且使所获得的混合物熔化来制造磁性材料，其中分别相对于所述磁性材料的总质量，过渡金属 (TM) 的份额为 60 到 90 质量%，稀土金属 (RE) 的份额为 10 到 20 质量%，并且钨 (W) 的份额为 5 到 25 质量%。

10. 根据权利要求 9 所述的方法，其特征在于，在电弧中或者在真空炉中进行熔化。

11. 根据权利要求 9 或 10 之一所述的方法，其特征在于，在熔化之后的步骤中在 500℃到 1500℃之间、优选地在 700℃到 1100℃之间的温度下在 10 分钟直至 2 周的持续时间内并且优选地在一小时直至 25 小时内进行热处理。

12. 根据权利要求 9 到 11 之一所述的方法，其特征在于，在另外的步骤中碾磨所获得的混合物并且 / 或者使所获得的混合物经受氮化。

13. 根据权利要求 1 到 7 之一所述的磁性材料或者至少一个根据权利要求 7 所述的永久磁铁在风力发电设备、轿车、商用车辆、起动机、电动机、扬声器和微电机系统中的应用。

14. 电机，尤其是发电机、汽车、起动机、电动机、扬声器或者微电机系统，包含根据权利要求 1 到 7 之一所述的磁性材料或者包含至少一个根据权利要求 8 所述的永久磁铁。

磁性材料、其应用和其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种磁性材料、其应用、以及用于制造该磁性材料的方法。

背景技术

[0002] 由于最近尤其在汽车制造中增加地使用电动机，因此在过去几年中对高效率的磁性材料并且尤其是对永久磁铁的需求大大上升。合适的磁性材料在此情况下包括具有硬磁相的磁性材料，这些磁性材料以剩余磁化强度高、矫顽磁场大、能积大而出众。磁性材料的磁特性越好，就越有利的是将其正好使用在结构空间减小的装置中，并且例如应用于汽车的传动系的电气化中。因此高效率的、持久稳定的并且在此成本粗放的磁性材料是电动汽车的关键组分。包括至少一种如钕 (Nd)、镨 (Pr) 和钐 (Sm) 之类的稀土金属以及至少一种如铁 (Fe) 或钴 (Co) 之类的过渡金属的磁性材料已证明为特别高效率的，也就是具有大的能积。经常给这样的材料掺入例如硼 (B)、碳 (C)、氮 (N) 或者氢 (H) 之类的填隙添加剂以便优化组织结构以及因此也优化固有磁特性。已证实 $Nd_2Fe_{14}B$ 为特别高效的磁性材料。但是由于其受限制的化学、机械和热长期稳定性，仍然没有通过 $Nd_2Fe_{14}B$ 完全替代传统的铁素体。$Nd_2Fe_{14}B$ 的高的原料和制造成本是进一步不利的。除此之外，稀土金属的可用性在如此高的程度上大大受限制，并且尤其由中国市场主导，由此以正如 $Nd_2Fe_{14}B$ 之类的高稀土金属含量的磁性材料为基础的磁铁的制造量是大大受限的。

发明内容

[0003] 根据本发明的磁性材料以出众的磁特性、并且因此高的剩余磁化强度、高的矫顽磁场强度、以及大的能积而出众。其机械稳定性、磁稳定性以及热稳定性是高的，这适合使用于强烈要求的、即例如可移动的装置、如汽车和移动电子设备中。通过使用至少一种过渡金属 (TM)、至少一种稀土金属 (RE) 和钨，其中分别相对于磁性材料的总质量，过渡金属的份额为 60 到 90 质量%，稀土金属的份额为 10 到 20 质量%，钨的份额为 5 到 25 质量%，获得一种以特别好的物理、化学和机械特性、并且尤其是以出色的磁特性而出众的高效的磁性材料。使用钨作为本发明必要的金属正好在此决定性地有助于稳定磁性材料的晶格组织。除此之外，钨支持磁相的各向异性的形成，并且因此促进所期望的磁特性。通过减少的稀土金属的含量或者选择可与钨组合的稀土金属和过渡金属的灵活性，确保了原料的可用性，由此能够有效避免供应瓶颈，并且制造量不受限制。相对于稀土金属含量大的传统磁性材料，根据本发明的材料的原料成本也由此明显被降低。由于根据本发明的特定的组成，因此也可以降低根据本发明的材料的制造成本，这大大提高其市场接受度。通过使用根据本发明的磁性材料，因此也在低价产品中开辟多种多样的应用可能性，而对其质量特性没有不利影响。

[0004] 从属权利要求示出本发明的优选的改进方案。

[0005] 按照本发明的一种有利实施方式，过渡金属选自如下组，该组由铁 (Fe)、钴 (Co)、镍 (Ni) 和锰 (Mn) 构成，并且优选地是铁。这里所提及的过渡金属与稀土金属和钨构成特

别稳定的晶格结构，并且增强地有助于形成所期望的有利的磁特性，即尤其有助于根据本发明的材料的饱和和磁各向异性。此外，其在市场上的可用性高，其原料成本低，这明显降低根据本发明的磁性材料的制造成本。在这些金属中铁的优选的使用可归因于其有益于健康以及生态的毫无疑问性，并且此外也可归因于其与 Co、Ni 和 Mn 相比再次明显降低的原料成本。

[0006] 按照本发明的另一种有利实施方式，稀土金属 (RE) 选自如下组，该组由钕 (Nd)、镧 (La)、铈 (Ce)、镝 (Dy)、铽 (Tb)、镨 (Pr)、钐 (Sm)、钷 (Pm)、铕 (Eu)、钇 (Y)、钪 (Sc)、钆 (Gd)、钬 (Ho)、铒 (Er)、铥 (Tm)、镱 (Yb) 和镥 (Lu) 构成，并且优选地是 Ce 和 / 或 La。所列举的稀土金属 Nd、La、Ce、Dy、Tb、Pr、Sm、Pm、Eu、Y、Sc、Gd、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu 已证明为与本发明必要的其它组分、也就是与至少一种过渡金属和钨特别好地兼容，并且在其侧促进持久稳定的具有高各向异性的晶格结构的构成，由此改善根据本发明的磁性材料的磁特性。尽管其原料成本部分较高，但是由于其相对于传统的磁性材料降低的在根据本发明的磁组成中的含量，根据本发明的磁性材料的制造成本较低。由于可用性特别高并且原料成本相对低，因此特别是元素 La 和 Ce 的使用对于本发明是特别有利的。

[0007] 本发明的另一种有利实施方式规定，相对于磁性材料的总质量，过渡金属的份额为 60 到 70 质量%，优选地为 61 到 67 质量%，进一步优选地为 63 到 65 质量%，并且 / 或者稀土金属的份额为 13 到 19 质量%，优选地为 15 到 17 质量%，并且 / 或者钨的份额为 10 到 25 质量%，优选地为 14 到 23 质量%，并且进一步优选地为 16 到 21 质量%。如果过渡金属的份额处于至少 60 质量%并且优选地处于至少 61 质量%或者进一步优选地处于 63 质量%并且 / 或者钨的份额处于至少 10 质量%或者优选地处于至少 14 质量%且尤其处于至少 16 质量%，那么获得高效率的并且在机械、化学以及热意义上稳定的磁性材料，该磁性材料只有很少的稀土金属含量，尽管如此仍然具有出色的磁特性，并且尤其具有大的能积，并且因此也在其原料成本方面并且因此也鉴于其制造成本是优选的。但是，从大于 65 质量%并且尤其大于 67 质量%并且尤其大于 70 质量%的过渡金属的含量起，磁性材料的晶格结构的稳定性下降。这也对大于 21 质量%并且尤其大于 23 质量%并且尤其大于 25 质量%的钨的含量适用。如果稀土金属的份额为 13 到 19 质量%并且优选地为 15 到 17 质量%，那么能使根据本发明的磁性材料的剩余磁化强度以及矫顽磁场强度最大化。

[0008] 按照本发明的另一种有利实施方式，根据本发明的磁性材料的结构选自 :RE(TM,W)$_{12}$结构、Th_2Zn_{17}结构、如 $RE_2(TM,W)_{17}$和 $RE_3(TM,W)_{29}$结构。这里所阐述的结构已证实为对于构造根据本发明的磁性材料的各向异性相特别好。这可归因于其有利的电子结构和电子配置以及原子的自旋矩和轨道矩。

[0009] 本发明的另一种有利实施方式规定存在至少一种选自由氮 (N)、碳 (C) 和氢 (H) 构成的组的另外的元素。这里所提及的元素均为填隙添加剂，也就是占据晶格结构的填隙位置，由此磁性材料的晶格被扩张并且特别好地稳定化。这有助于改善根据本发明的材料的磁特性，并且尤其是提高磁性材料的磁化强度、居里温度和各向异性。

[0010] 根据本发明的磁性材料进一步优选地包含至少一种选自由钒 (V)、铜 (Cu)、铬 (Cr)、锡 (Sn)、铝 (Al)、硅 (Si)、钼 (Mo)、镓 (Ga)、钛 (Ti)、锌 (Zn)、铌 (Nb) 和锆 (Zr) 构成的组的另外的元素。这些元素可以对材料的磁特性以及物理和化学特性及其耐抗性、即其化学耐抗性或者电化学耐抗性（例如耐腐蚀性）起到正面影响。尤其是元素 Cu、Ga 和 Al

在此通过在烧结磁铁的情况下的晶界相改善硬磁晶粒的润湿。

[0011] 此外根据本发明还描述一种包括如上所述的磁性材料的永久磁铁。根据本发明的材料在根据本发明的永久磁铁中优选地作为硬磁相存在。根据本发明的永久磁铁除了根据本发明的磁性材料之外还可以具有其它磁相或者非磁相，但也可以仅仅由根据本发明的磁性材料构成。永久磁铁优选地包括如上所述的由至少一种过渡金属 (TM)、至少一种稀土金属 (RE) 和钨构成的硬磁相，其中分别相对于磁性材料的总质量，过渡金属 (TM) 的份额为 60 到 90 质量%，稀土金属 (RE) 的份额为 10 到 20 质量%，并且钨 (W) 的份额为 5 到 25 质量%，其中所述永久磁铁可以例如是在传统的意义上烧结的或者塑料接合的。针对根据本发明的磁性材料所描述的有利效果、优点和实施方式也应用于根据本发明的永久磁铁。

[0012] 根据本发明同样也描述一种用于制造磁性材料的方法，其中所述方法的特征在于将至少一种过渡金属 (TM)、至少一种稀土金属 (RE) 与钨混合以及使所获得的混合物熔化的步骤，其中分别相对于磁性材料的总质量，过渡金属 (TM) 的份额为 60 到 90 质量%，稀土金属 (RE) 的份额为 10 到 20 质量%，并且钨 (W) 的份额为 5 到 25 质量%。通过根据本发明的方法，以简单而且成本低的方式提供具有出众的剩余磁化强度和矫顽磁场强度以及大的能积的高效率的磁性材料，该磁性材料此外具有非常好的机械、化学和热稳定性。针对根据本发明的磁性材料所描述的有利的特性、效果和实施方式也应用于根据本发明的用于制造这种磁性材料的方法。

[0013] 按照根据本发明的方法的一种优选实施方式，在电弧中或者在真空炉中熔化由本发明必要的元素所构成的混合物。通过该方法运用 (Verfahrensführung) 来保证完全熔融所有元素，而在此不发生材料的氧化，使得此后构成磁性材料的均匀的结晶组织，这不仅有利地影响所构成的磁性材料的机械稳定性，而且也在很大程度上对所期望的磁特性产生影响。

[0014] 按照另一种有利的实施方式，在熔化之后的步骤中在 500℃到 1500℃之间、优选地在 700℃到 1100℃之间的温度下在 10 分钟直至 2 周的持续时间内并且优选地在一小时直至 25 小时内进行热处理。通过优选地在保护气体气氛下并且尤其在氩气下实施的该热处理，有利于磁性材料优选地完全构造为硬磁相。

[0015] 按照根据本发明的方法的另一种有利实施方式，在熔化之后或者在进行的热处理之后，在随后的步骤中将所获得的混合物碾磨，并且 / 或者使所获得的混合物经受氮化。所获得的混合物的碾磨促进其进一步的可加工性，例如加工成塑料接合的磁性材料。通过氮化可以改善材料的磁特性，并且尤其可以改善其各向异性。特别有利地首先将所获得的混合物碾磨，并且随后进行氮化，因为以这种方式也能实现直至进入最精细晶粒的均匀氮化，由此特别是大大改善所得到的材料的磁特性。

[0016] 此外根据本发明还描述将如上所述的磁性材料优选地应用于风力发电设备、轿车、商用车辆、起动机、电动机、扬声器和微电机系统中。由于根据本发明的磁性材料的出色的磁特性以及其出众的稳定性并且因此还有其结构空间减小的适用性，因此在所提及的装置中应用是特别有利的。

[0017] 此外根据本发明描述一种包含根据本发明的磁性材料或者按照上面的根据本发明的方法制造的磁性材料的电机、尤其是发电机、汽车、起动机、电动机、扬声器或者微电机系统。针对根据本发明的磁性材料以及根据本发明的方法所描述的优点、有利效果和优选

实施方式也应用于根据本发明的电机。

附图说明

[0018] 随后参考附图详细描述本发明的实施例。在附图中：

[0019] 图 1 是根据本发明的磁性材料的磨片在偏振光中的光学显微照片，

[0020] 图 2 是描绘根据本发明的一种有利实施方式的热处理的第一实例的图表，以及

[0021] 图 3 是描绘根据本发明的另一种有利实施方式的热处理的第二实例的图表。

具体实施方式

[0022] 图 1 示出根据本发明的磁性材料 10 的磨片在偏振光中的光学显微照片。根据本发明的材料 10 包含 16 质量％的 Ce、64 质量％的 Fe 和 20 质量％的 W，并且主要以 $Ce(Fe,W)_{12}$ 结构 1、2、4 存在。$Ce(Fe,W)_{12}$ 硬磁相 1、2、4 可借助于所谓的 Kerr 图案、也就是（视观察角度而定）玫瑰状的或者有条纹的图案予以识别，该图案表明存在具有高各向异性的 $Ce(Fe,W)_{12}$ 的这种强的硬磁相。在图 1 中附图标记 2 和 4 同样表示一种 $Ce(Fe,W)_{12}$ 强硬磁相，但是该 $Ce(Fe,W)_{12}$ 强硬磁相具有相对于光学显微镜的入射偏振光的矢量的取向，使得 Kerr 图案在该观察方向上无法识别或者只能识别为略微有条纹。在图 1 中附图标记 3 代表仅弱磁性的或者非磁性的二元相或者三元相，这些相的出现可以通过优化根据本发明的磁性材料 10 的制造过程中的过程参数来防止。根据本发明的磁性材料 10 以能积大、矫顽磁场强度高、剩余磁化强度高以及机械、化学和热特性出众而出众。

[0023] 图 2 示出描绘根据本发明的一种有利实施方式的热处理的第一实例的图表。如已经阐述的，通过例如在使本发明必要的元素熔化成磁性材料之后有利地在保护气体下进行热处理来保证完全形成硬磁相。为此在第一个步骤中将熔融的材料在大约 10 小时之内的冷却之后在真空炉中加热到 1050℃，在大约 1050℃保持一小时，然后在大约 2 小时之内冷却到大约 800℃并且在 24 小时长的时间内保持在 800℃。此后将所获得的材料在 24 小时之内逐步冷却到室温（大约 20℃）。由此构成具有出色的磁特性的磁性材料、也就是具有完全形成的硬磁相的、尤其由硬磁晶粒构成的磁性材料，该磁性材料同样以出色的机械、化学以及热稳定性而出众。

[0024] 图 3 示出描绘根据本发明的另一种有利实施方式的热处理的第二实例的图表。该热处理也有利地在保护气体下又在使本发明必要的元素熔化成磁性材料之后进行。在该情况下也保证完全形成硬磁相。为此在第一个步骤中将熔融的材料在真空炉中加热到 1050℃，在大约 1050℃保持 15 小时，并且然后逐步冷却到室温（大约 20℃）。以这种方式也构成高磁各向异性的硬磁晶粒，也就是具有完全形成的硬磁相的磁性材料，该磁性材料因此以出色的磁特性和出众的机械、化学以及热稳定性而出众。在该实施例中通过连续的温度变化简化了方法运用。

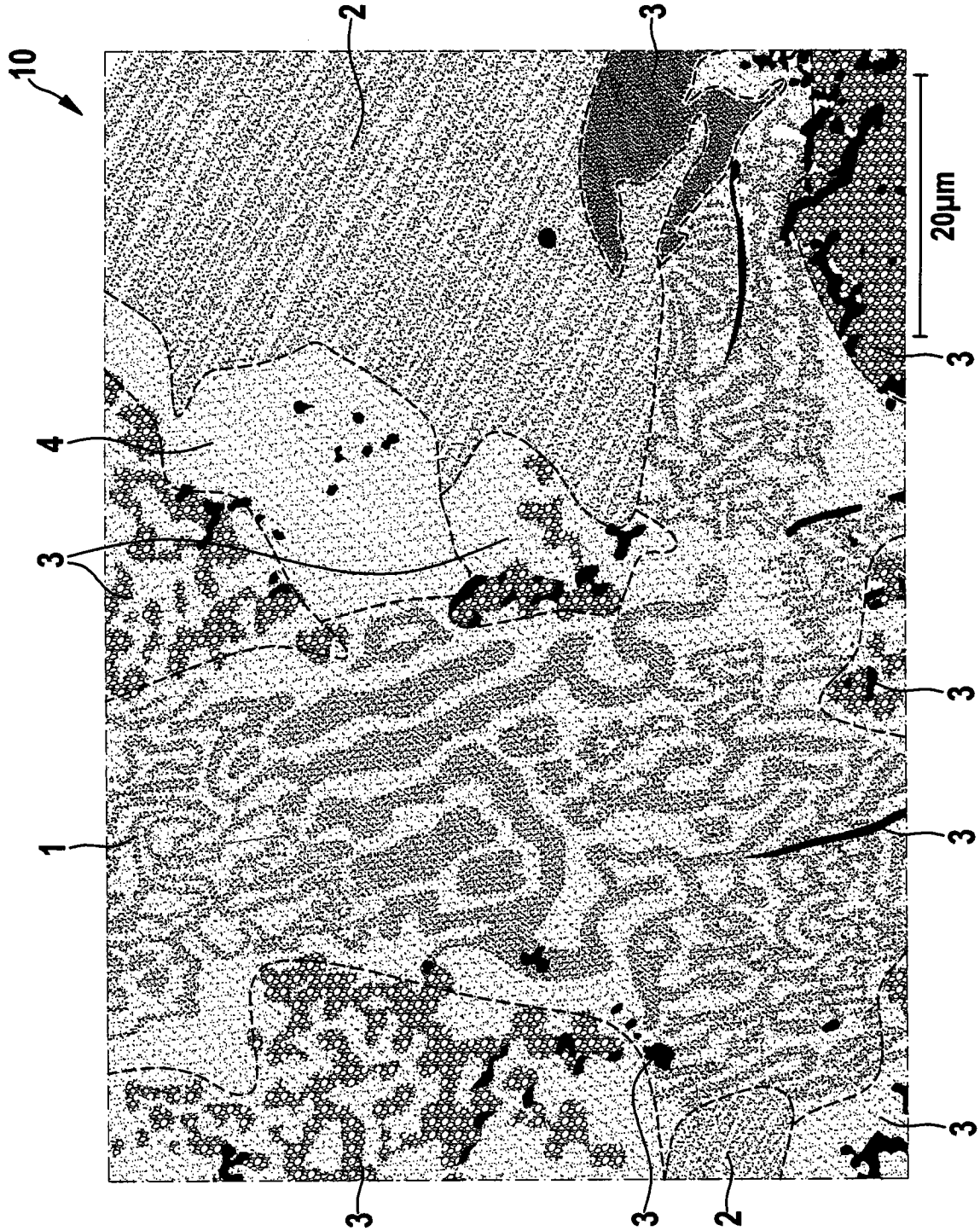


图 1

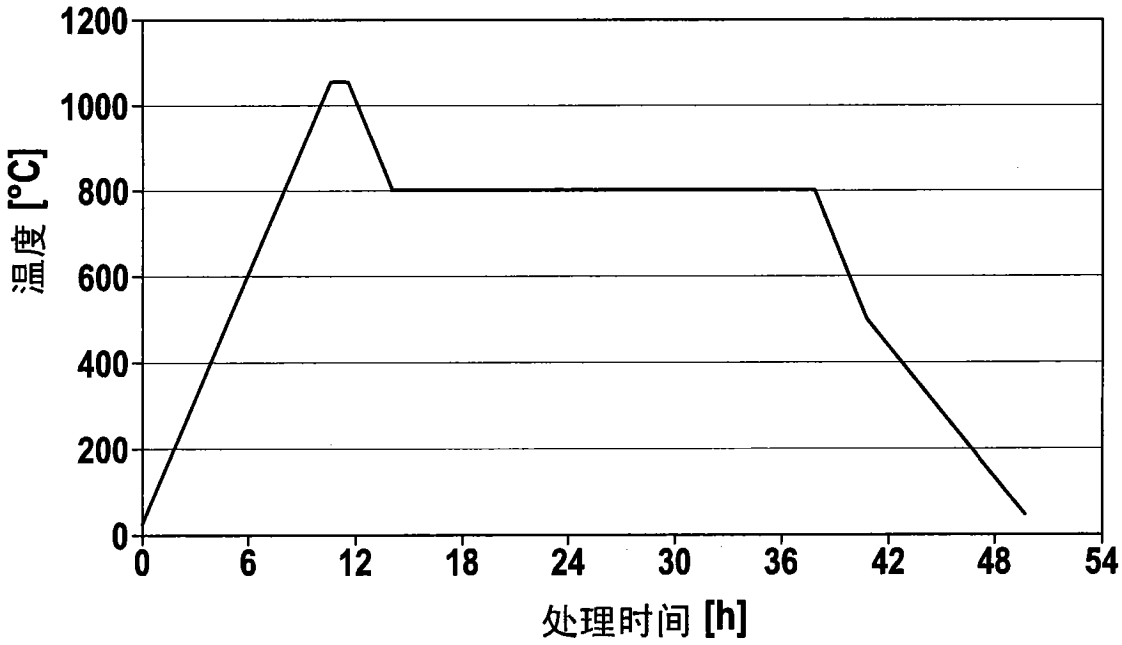

1200
1000
800
600
400
200
0
温度 [°C]
0
6
12
18
24
30
36
42
48
54
处理时间 [h]

图 2

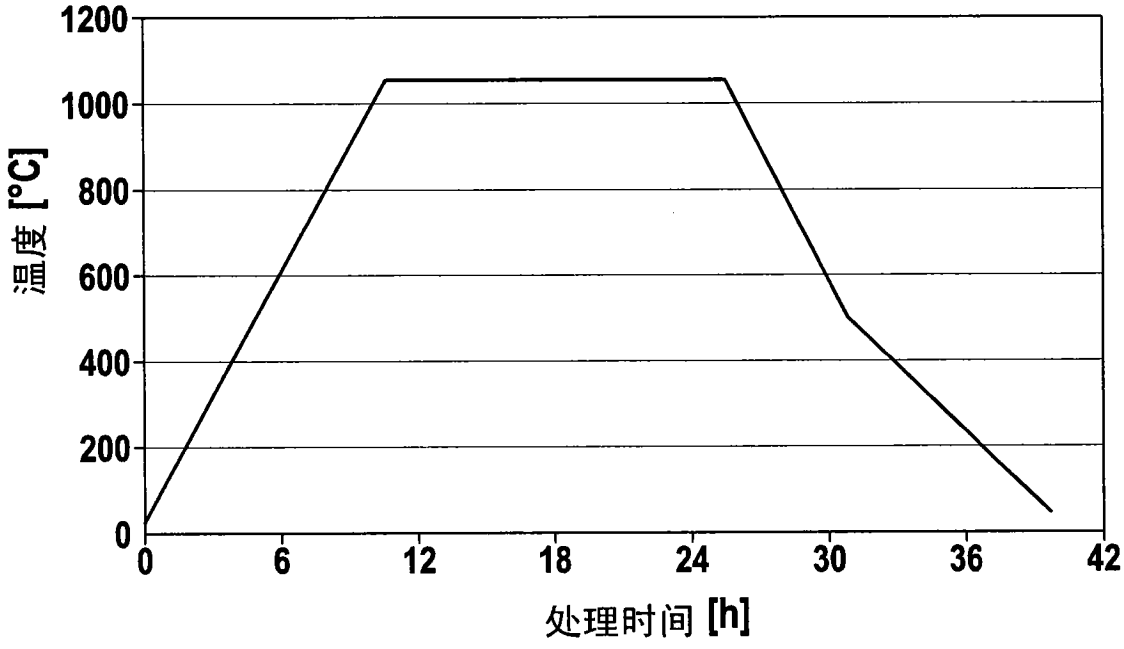

1200
1000
800
600
400
200
0
温度 [°C]
0
6
12
18
24
30
36
42
处理时间 [h]

图 3