

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 736 884 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
17.11.1999 Patentblatt 1999/46

(51) Int Cl.⁶: **H01F 41/02**, H01F 1/055,
H01F 1/057, C25D 3/56

(21) Anmeldenummer: **96103556.5**

(22) Anmeldetag: **06.03.1996**

(54) **Verfahren zur elektrolytischen Beschichtung von Seltene Erden enthaltenden Dauermagneten mit minimaler Oberflächenschädigung**

Electrolytic coating process for rare-earth based permanent magnets with minimal corrosion

Procédé pour le revêtement électrolytique d'aimants permanents à base de terres rares de corrosion minimale

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

(30) Priorität: **06.04.1995 DE 19512888**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.10.1996 Patentblatt 1996/41

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

(72) Erfinder:
• **Zapf, Lothar, Dr.**
63775 Alzenau (DE)

- **Staubach, Harald**
63775 Alzenau (DE)
- **Hain, Alfred**
63538 Grosskrotzenburg (DE)
- **Ludwig, Albrecht**
63486 Bruchköbel (DE)

(74) Vertreter: **Epping, Wilhelm, Dr.-Ing.**
Patentanwalt
Postfach 22 13 17
80503 München (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 198 355 **EP-A- 0 361 308**

EP 0 736 884 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 ein Verfahren zur Herstellung eines durch elektrolytische Beschichtung korrosionsgeschützten, Seltene Erden enthaltenden Dauermagneten.

[0002] Derartige Verfahren werden beispielsweise bei Neodym-Eisen-Bor-Magneten eingesetzt, um die hohe Korrosionsanfälligkeit dieser Magnete auszugleichen. In dem Aufsatz "Coating Technology on Nd Magnet" (Gorham Int. Conference, Feb. 1989, Monterey, Calif.) ist ausgeführt, daß die verschiedenen Phasen in einem NdFeB-Magneten galvanische Prozesse zur Folge haben, die den Magneten sehr korrosionsanfällig machen. Um diesen Nachteil auszugleichen, wird vorgeschlagen, die Oberfläche des Magneten nach bestimmten Vorbehandlungen mit einer korrosionshemmenden Schicht zu versehen. Als solche Schichten werden Epoxidharz und auch Nickel genannt, das beispielsweise durch Elektroplattieren auf die Oberfläche des NdFeB-Magneten aufgebracht werden kann. Ähnliches Korrosionsverhalten weisen auch andere Seltene Erden enthaltende Dauermagnete auf, wie beispielsweise Magnete mit Co und Sm-Phasen, z. B. CoSm, SmCo₅ oder Sm₂Co₁₇ auf.

[0003] Beim Aufbringen einer Beschichtung durch Galvanisieren (elektrolytisches Beschichten) ist es allerdings unvermeidlich, daß die Seltenerd-Dauermagnete eine Schädigung der Oberfläche unter der Beschichtung erfahren. Dies gilt sowohl für die galvanische Vernickelung als auch für die Verzinnung sowie für Kombinationen aus Nickel und Zinn.

[0004] Während bei größeren Magneten eine minimale Oberflächenschädigung durch diese bekannten Beschichtungsverfahren noch hinnehmbar ist, ergibt sich insbesondere bei kleinen Magneten, die als Schüttgut im Trommel-, Glocken-, oder Vibro-Pot-Verfahren beschichtet werden, eine Verminderung der magnetischen Eigenschaften. Die Schädigung durch die Beschichtung äußert sich in der Form von Mikrorissen im Magnetmaterial nahe der Grenzfläche zwischen dem Dauermagneten und der Beschichtung und kann durch metallographische Methoden (Schliffuntersuchung) sichtbar gemacht werden. Betroffen sind in der Regel 2 bis 4 Kornlagen. Speziell bei einer Beschichtung mit Nickel erfolgt aufgrund des weichmagnetischen Verhaltens des Nickels eine Abnahme der Magnetisierung zusätzlich zu dem durch die Schädigung der Oberfläche beim Galvanisieren hervorgerufenen Einfluß.

[0005] Insbesondere bei sehr kleinen Magneten, wie sie z. B. in Uhren oder auch in Plattenspeicherlaufwerken zur Anwendung kommen, nimmt der Magnetisierungsverlust aufgrund des ungünstigen Verhältnisses Gewicht : Oberfläche relativ hohe Werte an. Ein in Vorzugsrichtung 1 mm dicker NdFeB-Magnet der Abmessung 2 x 2 x 1 mm mit einer 20 µm Nickelschicht weist beispielsweise bereits etwa 8 % magnetische Schädigung auf. Ein gleichermaßen verzinnter Magnet zeigt et-

wa 5 % Schädigung.

[0006] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es nun, ein Beschichtungsverfahren anzugeben, bei dem diese Art der Oberflächenschädigung von Seltene Erden enthaltenden Dauermagneten vermieden bzw. auf ein Minimum reduziert wird.

[0007] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der Dauermagnet mit einer überwiegend Palladium (Pd) enthaltenden Legierung beschichtet wird und daß als Elektrolyt ein alkalisches, Pd-enthaltendes Bad verwendet wird, dessen Stromausbeute größer als 85 % ist.

[0008] Vorteilhafte Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den Unteransprüchen beschrieben.

[0009] Eine Beschichtung metallischer Gegenstände mit Palladium enthaltenden Legierungen ist für sich beispielsweise aus dem Buch "Galvanotechnik" 84, 1993, Nr. 7, S. 2247 - 2252 bekannt. Auf Seite 2250 dieser Literaturstelle sind verschiedene Elektrolyt-Typen aufgeführt, die alle Palladium enthaltende Elektrolyte und teilweise auch Elektrolyte enthalten, die neben Palladium auch Nickelverbindungen aufweisen.

[0010] Es wurde gefunden, daß im Gegensatz zu üblichen Metallen insbesondere die Atome der Seltenen Erden hauptsächlich dann angegriffen werden, wenn es sich um saure Elektrolytbäder mit einem PH-Wert unter 7 handelt und wenn die Stromausbeute des Galvanisierbades niedrig liegt.

[0011] Als kathodische Stromausbeute bezeichnet man dabei das Verhältnis der tatsächlich abgeschiedenen zur theoretisch (nach dem Abscheidungsäquivalent) errechneten Metallmenge in Prozenten.

[0012] Insbesondere die an die Oberfläche des zu beschichtenden Dauermagneten gelangenden Wasserstoff-Ionen (H⁺) reagieren jedoch mit den Seltenen Erden und verursachen offenbar die beobachtete Oberflächenschädigung. Es hat sich gezeigt, daß bei Verwendung eines alkalischen Elektrolyten, der überwiegend Palladium enthält und eine Stromausbeute von über 85 % ergibt, die Oberflächenschicht durch die Beschichtung nahezu verschwindet, so daß die Oberflächenschädigung auf die durch die übrigen Reinigungsschritte des Magneten ohnehin vorhandene Schädigung begrenzt bleibt. Weiterhin besitzt die überwiegend Palladium enthaltende Beschichtung keine die Magnetisierung beeinträchtigenden weichmagnetischen Eigenschaften, und auch die Korrosionsbeständigkeit wurde bei einem Dauerklimatetest bei 85°C und 85 % relativer Luftfeuchtigkeit mit über 500 h gemessen.

[0013] Das erfindungsgemäße Verfahren ergibt also Magnete, deren Korrosionsbeständigkeit mit bekannten, mit Nickel beschichteten Magneten vergleichbar ist, jedoch - insbesondere bei kleinen Magnetabmessungen - wesentlich bessere Magnetwerte ergibt.

[0014] Als Ausführungsbeispiel wurden NdFeB-Magnete der Abmessung 11 x 9 x 3 mm mit Vorzugsrichtung im Maß 11 mm bei einer Stromdichte von 0,5 A/

dm² galvanisch mit einer Palladium-Nickel-Legierung beschichtet, deren Palladium-Anteil 75 % betrug. Die erreichte Schichtdicke betrug 9 µm im Mittelwert. An drei dieser Probemagneten wurde der Grad der Oberflächenschädigung durch Messung ermittelt. Das Ergebnis zeigt, daß die Dicke der geschädigten Schicht bei den PdNi-beschichteten Magneten 12,5 µm betrug, während bei gleicher Beschichtung mit Zinn eine Schädigung von 19,5 µm und mit Nickel von 32,5 µm gemessen wurde. Schliffuntersuchungen dieser Magnete lassen Mikrorisse längs der Korngrenzen erkennen und ergaben, daß die Magnete mit Palladium-Nickel-Beschichtung nahezu rißfreie Oberflächen hatten. Auftretende Risse waren lokal bis max. eine Kornlage lang. Ein Vergleich mit Zinn-beschichteten Dauermagneten ergab, daß bis zwei Kornlagen durchgehend geschädigt waren, während bei der Nickelbeschichtung an den Kanten zwei und auf der Polfläche vier Kornlagen als geschädigt erkannt wurden.

[0015] Insgesamt ist festzustellen, daß man besonders vorteilhafte Beschichtungen erhält, wenn man einen Elektrolyten mit folgenden Hauptbestandteilen verwendet: Pd(NH₃)₄Cl₂, NiCl₂, NH₄Cl, NH₄OH, der eine Stromausbeute >90 % hat und einen Palladiumgehalt in der Schicht zwischen 60 und 80 % ergibt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines durch elektrolytische Beschichtung korrosionsgeschützten, Seltene Erden enthaltenden Dauermagneten, dadurch gekennzeichnet, daß der Dauermagnet mit einer überwiegend Palladium (Pd) enthaltenden Legierung beschichtet wird und daß als Elektrolyt ein alkalisches, Pd- enthaltendes Bad verwendet wird, dessen Stromausbeute größer als 85 % ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Dauermagnet mit einer Palladium-Nickel-Legierung beschichtet wird, die einen Palladium-Anteil von 60 bis 80 % besitzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichtstärke auf einen Wert von größer 8 µm eingestellt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß für die Beschichtung des Dauermagneten ein Elektrolyt mit den folgenden Hauptbestandteilen verwendet wird: Pd(NH₃)₄Cl₂, NiCl₂, NH₄Cl, NH₄OH und daß zur Abscheidung eine Stromdichte im Elektrolyten im Bereich von 1 bis 100 A/m² eingestellt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zu beschichtenden Magnete als Schüttgut (Korb, Trommel) in den Elektrolyten ein-

gebracht werden.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Beschichtung von Dauermagneten des Typs NdFeB verwendet wird.

Claims

1. Process for producing a permanent magnet which contains rare earths and is protected against corrosion by electrolytic coating, characterized in that the permanent magnet is coating with an alloy containing predominantly palladium (Pd), and in that an alkaline bath which contains Pd and whose current efficiency is more than 85% is used as the electrolyte.
2. Process according to Claim 1, characterized in that the permanent magnet is coated with a palladium-nickel alloy which has a palladium content of 60 to 80%.
3. Process according to Claim 1, characterized in that the layer thickness is adjusted to a value of more than 8 µm.
4. Process according to Claim 1, characterized in that, for coating the permanent magnet, an electrolyte having the following main constituents is used: Pd (NH₃)₄Cl₂, NiCl₂, NH₄Cl, NH₄OH, and in that a current density in the 1 to 100 A/m² range is set up in the electrolyte for the deposition.
5. Process according to Claim 1, characterized in that the magnets to be coated are introduced into the electrolyte as bulk material (basket, drum).
6. Process according to Claim 1, characterized in that it is used for coating permanent magnets of the Nd-FeB type.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'un aimant permanent contenant des terres rares, protégé de la corrosion par un revêtement électrolytique, caractérisé en ce que l'aimant permanent est revêtu d'un alliage contenant d'une manière prépondérante du palladium (Pd), et que l'on utilise en tant qu'électrolyte un bain alcalin contenant du Pd, dont le rendement en courant est supérieur à 85 %.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'aimant permanent est revêtu d'un alliage de palladium-nickel, dans lequel la proportion du palladium est de 60 à 80 %.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'épaisseur de couche est ajustée à une valeur supérieure à 8 μm .
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, pour le revêtement de l'aimant permanent, on utilise un électrolyte ayant les constituants principaux suivants : $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, NiCl_2 , NH_4Cl , NH_4OH et que, pour la déposition, on établit une densité de courant dans l'électrolyte comprise entre 1 et 100 A/m^2 .
5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les aimants à revêtir sont introduits dans l'électrolyte sous forme d'un produit en vrac (panier, tambour).
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est utilisé pour revêtir des aimants permanents du type NdFeB.

25

30

35

40

45

50

55