

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : H01F 1/053	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/14273 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 19. September 1991 (19.09.91)
--	----	---

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE91/00176 (22) Internationales Anmelddatum: 28. Februar 1991 (28.02.91) (30) Prioritätsdaten: P 40 07 533.8 9. März 1990 (09.03.90) DE (71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): MAGNETFABRIK SCHRAMBERG GMBH & CO. [DE/DE]; Max-Planck-Str. 15, D-7230 Schramberg (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>) : GAIFFI, Sevi [DE/DE]; Stieglackerstr. 4, D-7234 Aichhalden (DE). (74) Anwalt: VOGEL, Georg; Hermann-Essig-Str. 35, D-7141 Schwieberdingen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), SU, US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
---	---

(54) Title: PROCESS FOR MANUFACTURING A SINTERED SEFe PERMANENT MAGNET**(54) Bezeichnung:** VERFAHREN ZUM HERSTELLEN EINES GESINTERTEN SEFe-PERMANENTMAGNETEN**(57) Abstract**

The invention relates to a process for manufacturing a sintered SEFe permanent magnet with a high content of a tetragonal magnetic phase of the $SE_2Fe_{14}B$ and/or $SE_2Fe_{14}C$ type and high corrosion resistance. The corrosion resistance is substantially improved if 1.5 to 8 vol. % of glass powder is added to the basic alloy of the permanent magnet.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen eines gesinterten SEFe-Permanentmagneten mit einem hohen Anteil einer tetragonalen magnetischen Phase des $SE_2Fe_{14}B$ - und/oder $SE_2Fe_{14}C$ -Types und mit hoher Korrosionsbeständigkeit. Die Korrosionsbeständigkeit derartiger Permanentmagnete wird dadurch wesentlich verbessert, daß der dem Permanentmagneten zugrundeliegenden Legierung ein Anteil von 1,5 bis 8 Volumenprozenten Glaspulver beigegeben wird.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolei
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korca	SU	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

- 1 -

Verfahren zum Herstellen eines gesinterten SEFe-Permanentmagneten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen eines gesinterten SEFe-Permanentmagneten mit einem hohen Anteil einer tetragonalen magnetischen Phase des $SE_2Fe_{14}B$ - und/oder $SE_2Fe_{14}C$ -Typs und mit hoher Korrosionsbeständigkeit.

Derartige Hochenergiemagnete werden gepreßt und gesintert, wie die EP-PS 0 101 552 zeigt. Sie benötigen in der Legierung einen Überschuß an SE, damit sich die magnetische Phase $Se_2Fe_{14}B$ und/oder $SE_2Fe_{14}C$ überhaupt bilden kann. Dieser Überschuß führt zu großen Anteilen an SE-reichen nichtmagnetischen Phasen, die sich um die magnetische Phase anlagern. Diese SE-reichen nichtmagnetischen Phasen führen in Verbindung mit den magnetischen $SE_2Fe_{14}B$ - und/oder $SE_2Fe_{14}C$ -Phasen zu einem nicht korrosionsbeständigen Permanentmagneten, da diese Phasen elektrochemisch unterschiedliche Potentiale annehmen, korrosionsempfindlich sind und sich gegenseitig beeinflussen.

Aus "Journal of Magnetism and Magnetic Materials" Vol. 80 (1989), Seiten 109 bis 114, werden die Vorgänge bei der schnellen Abkühlung von Nd-Fe-B-Legierungen beschrieben. Dabei bildet sich in der dem Schmelzspinnen nachfolgenden Kristallisation eine glasige amorphe, magnetische Phase, d.h. eine Kristallform, die zur Herstellung von Permanentmagneten geeignet ist und Nd, Fe und B enthält. Die Untersuchungen sind dabei auf Legierungen

- 2 -

mit niedrigem und hohem Borgehalt gestützt. Die Zugabe von Zusatzelementen, wie Glas, - das auch amorph ist - ist dabei nicht erwähnt. Der Nachweis ist jedoch erbracht, daß zur Bildung eines Hochenergiemagneten die bislang bei Sintermagneten gebildete korrosive Grenzphase nicht notwendig ist.

Aus der EP 0 248 665 A2 ist ein Verfahren der eingangs erwähnten Art bekannt. Dabei werden zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit Füllstoffe zum Füllen der Leerräume in die Legierung eingebracht oder teuere Seltenerdverbindungen verwendet, sowie eine besondere Oberflächenschutzschicht aufgebracht. Dieses Verfahren ist aufwendig und kostspielig.

Es ist Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren der eingangs erwähnten Art anzugeben, mit dem ohne zusätzliche Oberflächenschutzschicht die Korrosionsbeständigkeit wesentlich verbessert werden kann.

Diese Aufgabe wird nach der Erfindung dadurch gelöst, daß der dem Permanentmagneten zugrundeliegenden Legierung ein Anteil von 1,5 bis 8 Volumenprozente Glaspulver beigegeben wird.

Das Glaspulver kann zusammen mit der Ausgangsschmelze für die Legierung gemahlen werden und so einfach in die Legierung eingebracht werden. Der Sinter- und Magnetisierungsvorgang läuft in üblicher Weise ab. Die nichtmagnetische Phase aus Glas schließt die korrosionsempfindliche, magnetischen $SE_2Fe_{14}B$ - und/oder $SE_2Fe_{14}C$ -Phasen ein. Die Glasphase ist absolut korrosionsbeständig, verschlechtert aber die magnetischen Eigenschaften des SEFe-Permanentmagneten unwesentlich. Da die Bestandteile der Glasphase eine größere Affinität zur Oxydbildung haben wie SE, kann überschüssiges SE in Metallform freiwerden, das an der Oberfläche des Permanentmagneten leicht oxydieren

kann, während es im Inneren des Permanentmagneten korrosionsbeständig in die Glasphase eingebettet ist. Auch die tetragonale magnetische kristalline Phase ist korrosionsbeständig in Glas eingebettet.

Der Permanentmagnet dieser Art weist zudem einen erhöhten elektrischen spezifischen Widerstand auf und eignet sich besonders für die Verwendung in Motoren, Magnetkupplungen oder dgl., bei der es auf eine kleinere Eigenerwärmung durch Wirbelstrombildung ankommt.

Die Glasphase kann bei der Herstellung des Permanentmagneten dadurch sichergestellt werden, daß der Legierung ein Anteil von 1,5 bis 8 Volumenprozente Glaspulver beigegeben wird.

Das Glaspulver kann zusammen mit den Ausgangsmaterialien für die Legierung gemahlen werden. Da Glas in der Regel selbst einen Anteil an Bor oder Boroxyd enthält, kann vorgesehen sein, daß das Glaspulver einen Anteil an Bor oder Boroxyd enthält, der bei der Herstellung der Legierung berücksichtigt wird.

Die Bildung der Glasphase kann nach weiteren Ausgestaltungen auch dadurch sichergestellt werden, daß der Ausgangsschmelze für die Legierung ein Anteil von 1,0 bis 5 Volumenprozente an metallischem Cer beigegeben wird, oder daß der Ausgangsschmelze für die Legierung ein Anteil von 1,0 bis 5 Volumenprozente an metallischem Yttrium beigegeben wird.

Zur Bildung des Dauermagneten wird eine Sintertemperatur von etwa 900 bis 1.100° C gewählt. Da die Bestandteile der Glasphase in der Regel eine niedrigere Schmelztemperatur aufweisen, ist sichergestellt, daß bei der Sinterung die für die Bildung der

- 4 -

Glasphase erforderlichen chemischen Reaktionen stattfinden. Die Schmelztemperatur des Glaspulvers kann dabei auch noch durch den Anteil des Bors im Glas beeinflußt und an das Herstellungsverfahren angepaßt werden.

Das Pressen, Sintern und eventuelle Wärmennachbehandeln und die Magnetisierung erfolgen in bekannter Weise, wobei der Preßdruck, die Sintertemperatur und die Behandlungszeiten durchaus variiert werden können.

Als Seltene Erdmetalle (SE) werden vorzugsweise Nd und/oder Pr mit ausreichendem Sauerstoffgehalt (O_2) verwendet. Dieser Sauerstoff wird von Yttrium oder Cer reduziert und bildet mit anderen Elementen ein Glas. Der Legierung können auch zusätzliche Glasbildner, wie Bi_2O_3 , SiO_2 , B_2O_3 , CaO , Al_2O_3 , K_2O , Na_2O , Y_2O_3 , Ce_2O_3 beigegeben werden. Die Legierung kann auch andere Bestandteile, wie Co, Al, Cy, Mo, Ga, C, O_2 enthalten.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen eines gesinterten SEFe-Permanentmagneten mit einem hohen Anteil einer tetragonalen magnetischen Phase des $SE_2Fe_{14}B$ und/oder $SE_2Fe_{14}C$ -Typs und mit hoher Korrosionsbeständigkeit, dadurch gekennzeichnet,
daß der dem Permanentmagneten zugrundeliegenden Legierung ein Anteil von 1,5 bis 8 Volumenprozente Glaspulver beigegeben wird.
2. Verfahren zum Herstellen eines Permanentmagneten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß der Ausgangsschmelze für die Legierung ein Anteil von 1,0 bis 5 Volumenprozente an metallischem Yttrium beigegeben wird.
3. Verfahren zum Herstellen eines Permanentmagneten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß der Ausgangsschmelze für die Legierung ein Anteil von 1,0 bis 5 Volumenprozente an metallischen Cer beigegeben wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Glaspulver einen Anteil von Bor oder Boroxyd enthält, der für die Zusammensetzung der Legierung berücksichtigt wird.

- 6 -

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Atmosphäre und Temperatur beim Sintern so gewählt
werden, daß sich die Glasphase an den Korngrenzen des
Permanentmagneten bildet.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Ausgangsschmelze als Seltenes Erdmetall Nd und/oder
Pr mit ausreichend Sauerstoff (O_2) enthält.
7. Verfahren nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Legierung zusätzliche Glasbildner, wie Bi_2O_3 , SiO_2 ,
 B_2O_3 , CaO , Al_2O_3 , K_2O , Na_2O ; Y_2O_3 , Ce_2O_3
enthält.
8. Gesinterter SEFe-Permanentmagnet,
hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 7.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/DE91/00176

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ⁶

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int. Cl. ⁵ : H01F 1/053

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched ⁷

Classification System	Classification Symbols
Int. Cl. ⁵	H01F

Documentation Searched other than Minimum Documentation
to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹

Category ¹⁰	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
X	EP, A, 0261579 (TOKIN CORP.) 30 March 1988, see claims 1,2,11,14. see page 3, lines 16-17	1,2,4-6
A	DE, C, 912842 (SIEMENS-SCHUCKERTWERKE AG) 22 October 1953, see claim 1	1
A	WO, A, 8912113 (MITSUBISHI METAL CORP.) 14 December 1989, see abstract	1,2

* Special categories of cited documents: ¹⁰

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report
2 May 1991 (02.05.91)	6 June 1991 (06.06.91)
International Searching Authority European Patent Office	Signature of Authorized Officer

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

PCT/DE 91/00176
SA 44829

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

02/05/91

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0261579	30-03-88	JP-A-	63278208	15-11-88
		JP-A-	63252403	19-10-88
		JP-A-	63254703	21-10-88
		US-A-	4898625	06-02-90
DE-C-912842		None		
WO-A-8912113	14-12-89	JP-A-	1305504	08-12-89
		JP-A-	2027702	30-01-90
		EP-A-	0389626	03-10-90

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 91/00176

I. KLASSEFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)⁶

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC
 Int.Kl. 5 H01F1/053

II. RECHERCHIERTE SACHGEBiete

Recherchierter Mindestprüfstoff⁷

Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole
Int.Kl. 5	H01F

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen⁸

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹

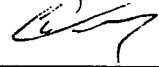
Art. ^o	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X	EP,A,0261579 (TOKIN CORP.) 30 März 1988 siehe Ansprüche 1, 2, 11, 14. siehe Seite 3, Zeilen 16 - 17 ---	1, 2, 4-6
A	DE,C,912842 (SIEMENS-SCHUCKERTWERKE AG) 22 Oktober 1953 siehe Anspruch 1 ---	1
A	WO,A,8912113 (MITSUBISHI METAL CORP.) 14 Dezember 1989 siehe Zusammenfassung ----	1, 2

⁹ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelddatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung helegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmelddatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelddatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Abschiedatum des internationalen Recherchenberichts
1 02.MAI 1991	06.06.91
Internationale Recherchenbehörde EUROPAISCHES PATENTAMT	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten DECANNIERE L. 

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

PCT/DE 91/00176
SA 44829

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patendokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

02/05/91

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A-0261579	30-03-88	JP-A-	63278208	15-11-88
		JP-A-	63252403	19-10-88
		JP-A-	63254703	21-10-88
		US-A-	4898625	06-02-90
DE-C-912842		Keine		
WO-A-8912113	14-12-89	JP-A-	1305504	08-12-89
		JP-A-	2027702	30-01-90
		EP-A-	0389626	03-10-90