

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. Januar 2014 (16.01.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/009057 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
H01F 1/057 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/061336
- (22) Internationales Anmeldedatum:
3. Juni 2013 (03.06.2013)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102012211960.4 10. Juli 2012 (10.07.2012) DE
- (71) Anmelder: **ROBERT BOSCH GMBH** [DE/DE];
Postfach 30 02 20, 70442 Stuttgart (DE).
- (72) Erfinder: **BOMMER, Lars**; Riegelackerstrasse 34,
71229 Leonberg (DE). **OBERLE, Juergen**; Meissener Str.
6, 71065 Sindelfingen (DE). **HUBER, Arne**; Reinhold-
Naegele-Weg 4, 71034 Boeblingen (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: **ROBERT BOSCH GMBH**;
Postfach 30 02 20, 70442 Stuttgart (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: MAGNETIC MATERIAL, USE THEREOF AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung : MAGNETISCHES MATERIAL, SEINE VERWENDUNG UND VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG

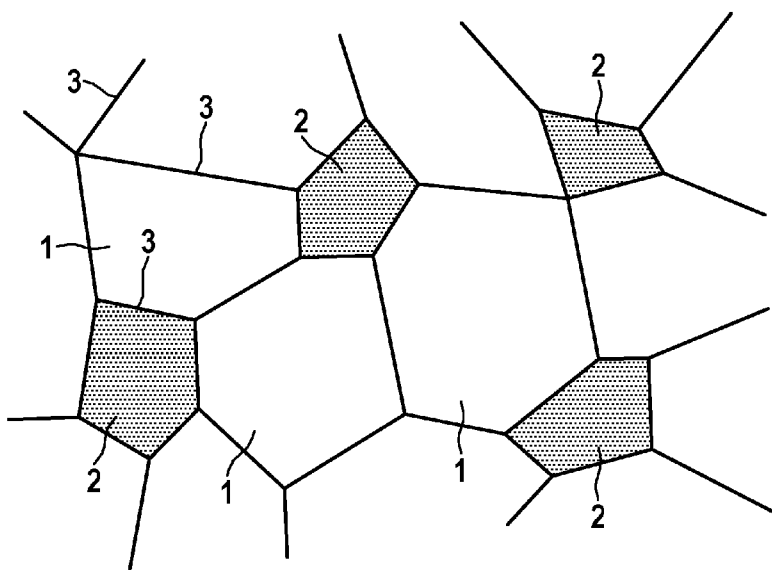


Fig. 1

(57) Abstract: The present invention relates to a magnetic material which comprises a hard magnet phase (1), at least one soft magnet phase (2) and a grain boundary phase (3), wherein at least one hard magnet phase (1) contains at least one transition metal, at least one rare earth metal and boron, wherein the magnetic material (10) contains copper and wherein the copper is arranged substantially in the grain boundary phase (3).

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein magnetisches Material, das mindestens eine Hartmagnetphase (1), mindestens eine Weichmagnetphase (2) und eine Korngrenzenphase (3) umfasst, wobei mindestens eine Hartmagnetphase (1) mindestens ein Übergangsmetall, mindestens ein Seltenerdmetall und Bor enthält, wobei das magnetische Material (10) Kupfer enthält und wobei das Kupfer im Wesentlichen in der Korngrenzenphase (3) angeordnet ist.

WO 2014/009057 A1

5 Beschreibung

Titel

Magnetisches Material, seine Verwendung und Verfahren zu dessen Herstellung

10 Stand der Technik

Die vorliegende Erfindung betrifft ein magnetisches Material, seine Verwendung, wie auch ein Verfahren zur Herstellung des magnetischen Materials.

15 Durch den in jüngster Zeit vermehrten Einsatz von Elektromotoren, nicht zuletzt im Kraftfahrzeugbau, sowie auch in anderen Anwendungen, die über nur einen sehr begrenzten Bauraum verfügen, ist der Bedarf an hoch leistungsfähigen magnetischen Materialien in den letzten Jahren stark gestiegen. Hierfür besonders geeignete magnetische Materialien zeichnen sich durch eine hohe remanente Magnetisierung, ein großes Koerzitivfeld, das ein Maß für die

20 Entmagnetisierungsfestigkeit des magnetischen Materials ist, und ein großes Energieprodukt aus. Essentiell sind aber nicht nur die finalen physikalischen, chemischen und vor allem magnetischen Eigenschaften des magnetischen Materials, sondern auch der Aufwand seiner Herstellung. Prinzipiell wird bei magnetischen Materialien zwischen Sintermagneten und schnellabgeschreckten

25 Magneten, und darunter insbesondere austauschgekoppelten Magneten unterschieden. Sintermagnete sind dabei solche, die, kurz gesagt, durch Aufschmelzen und anschließendes Sintern der entsprechenden Rohstoffe hergestellt werden. Durch den pulvermetallurgischen Sintervorgang bilden sich Mikrostrukturen aus individualisierten Kristallen bzw. Körnern aus magnetischem

30 Material, die zumeist durch eine seltenerdmetallreiche Korngrenzenphase separiert und damit magnetisch entkoppelt sind. Werden als Rohstoffe des magnetischen Materials Seltenerdmetalle wie beispielsweise Neodym (Nd), Übergangsmetalle wie z.B. Eisen (Fe) und daneben Bor (B) verwendet, so bilden sich durch das Aufschmelzen und Sintern dieser Elemente in entsprechenden

- 2 -

Mengenverhältnissen $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ Kristalle, die durch eine meist paramagnetische seltenerdmetallreiche, also Nd-reiche, Korngrenzenphase getrennt sind. Diese Korngrenzenphase führt zur Entkopplung der Körner, Kristalle bzw. Kristallite und bedingt damit ein großes Koerzitivfeld, also eine hohe Koerzitivfeldstärke.

5 Nachteilig an derartigen Sintermagneten ist ihre aufwendige, relativ teure Herstellung, auch aufgrund der durch Anreicherung der Seltenerdmetalle in der Korngrenzenphase erforderlichen hohen Konzentration derselben. Ferner nachteilig ist, dass die durch das Herstellungsverfahren bedingte Mikrostruktur aus durch eine Korngrenzenphase separierte Kristalle, Kristallite bzw. Körner, die

10 remanente Magnetisierung auf maximal etwa 1,3 Tesla limitiert ist. Unter austauschgekoppelten magnetischen Materialien werden solche verstanden, die neben einer, wie in den Sintermagneten vorliegenden, Hartmagnetphase bzw. hartmagnetischen Phase, auch über eine Weichmagnetphase bzw.

15 weichmagnetische Phase verfügen und die beispielsweise durch sogenannte „melt spinning“ Verfahren oder HDDR Verfahren („Hydrogenation Disproportionation Desorption Recombination“) hergestellt werden können. Vorteilhaft an diesen austauschgekoppelten magnetischen Materialien ist ihre hohe Sättigung und gute Kopplung der Körner, was sich in einem hohen

20 Energieprodukt und einer relativ hohen remanenten Magnetisierung äußert. Jedoch sind durch die Anwesenheit der Weichmagnetphase(n) neben der auch in Sintermagneten vorliegenden Hartmagnetphase(n), sowie durch die fehlende Korngrenzenphase, die Hart- und Weichmagnetphasen nur sehr schlecht entkoppelt, was sich an einer, gegenüber herkömmlichen Sintermagneten, deutlich reduzierten Koerzitivfeldstärke, also Entmagnetisierfestigkeit, zeigt.

25 Offenbarung der Erfindung

Das erfindungsgemäße magnetische Material ist ein austauschgekoppeltes magnetisches Material und zeichnet sich durch ausgezeichnete magnetische Eigenschaften, und damit eine hohe remanente Magnetisierung, ein großes

30 Energieprodukt und insbesondere auch durch eine, gegenüber herkömmlichen austauschgekoppelten Magneten, hohe Koerzitivfeldstärke, aus. Die hohe Koerzitivfeldstärke, also hohe Entmagnetisierfestigkeit, wird dabei sogar bei hohen Anwendungstemperaturen, wie sie beispielsweise in Elektromotoren vorkommen, erhalten, was das erfindungsgemäße magnetische Material

insbesondere für bauraumreduzierte Anwendungen mit hoher Leistungsdichte, prädestiniert.

Erfindungsgemäß umfasst das magnetische Material mindestens eine Hartmagnetphase, mindestens eine Weichmagnetphase und eine
5 Korngrenzenphase, wobei mindestens eine Hartmagnetphase mindestens ein Übergangsmetall, mindestens ein Seltenerdmetall und Bor enthält. Ferner enthält dieses magnetische Material Kupfer, das im Wesentlichen ausschließlich in der Korngrenzenphase angeordnet ist. Werden die Körner bzw. Kristalle oder
10 Kristallite der Hartmagnetphase durch genau eine definierte Verbindung an Elementen oder Mischungen aus Elementen gebildet, so liegt im Sinne der Erfindung eine Hartmagnetphase vor. Mehrere Hartmagnetphasen liegen vor, wenn die Mengenanteile an Verbindungen oder Elementen in den Körnern, Kristallen oder Kristalliten variieren, oder aber Körner, Kristalle oder Kristallite unterschiedliche Verbindungen oder Elemente umfassen. Dasselbe gilt für die
15 Weichmagnetphase. Unter einer Korngrenzenphase im Sinne der vorliegenden Erfindung wird eine Phase verstanden, die durch die Anreicherung an Elementen und/oder Verbindungen und/oder Mischungen aus Elementen und Verbindungen an den Korngrenzen der Körner, Kristalle oder Kristallite der Weichmagnetphase(n) und Hartmagnetphase(n) gebildet wird. Diese
20 Korngrenzenphase enthält erfindungsgemäß Kupfer, kann aber daneben auch weitere Elemente und/oder Verbindungen, wie beispielsweise Vanadium (V), Wolfram (W), Aluminium (Al) und andere, enthalten.

Überraschend wurde gefunden, dass bei dem austauschgekoppelten erfindungsgemäßen magnetischen Material, das über mindestens eine definierte
25 Hartmagnetphase und mindestens eine Weichmagnetphase verfügt, durch Vorhandensein von Kupfer eine deutliche Erhöhung der Koerzitivfeldstärke bewirkt wird. Erfindungswesentlich ist, dass das Kupfer eine Korngrenzenphase an den Rändern der jeweiligen Körner der Hartmagnetphase(n) und der Weichmagnetphase(n) ausbildet bzw. in einer solchen vorliegt. Das Kupfer liegt
30 also im Wesentlichen, d.h. bis auf technisch unvermeidbare Anteile in einer Korngrenzenphase an den Korngrenzen der Hartmagnetphase(n) und der Weichmagnetphase(n), vor. Ohne an die Theorie gebunden zu sein wird angenommen, dass das Kupfer über die Fähigkeit verfügt, die magnetischen

- 4 -

Körner gut zu benetzen, sich also an Korngrenzenphasen anzureichern und dadurch stark entkoppelnd auf die magnetischen Körner zu wirken, wodurch das, durch die Anwesenheit der weichmagnetischen Phase(n) erniedrigte Koerzitivfeld, gegenüber herkömmlichen austauschgekoppelten magnetischen Materialien, deutlich erhöht wird. Das an den Korngrenzen angereicherte Kupfer hebt damit den das Koerzitivfeld erniedrigenden Effekt der Weichmagnetphase(n) des austauschgekoppelten erfindungsgemäßen magnetischen Materials, zumindest größtenteils, auf. Ferner ist durch den hohen Anteil an Weichmagnetphase(n) die remanente Magnetisierung des erfindungsgemäßen magnetischen Materials sehr hoch. Somit ist das erfindungsgemäße magnetische Material durch ein hohes Energieprodukt, und folglich durch eine ausgezeichnete remanente Magnetisierung und auch ein sehr großes Koerzitivfeld gekennzeichnet, wodurch sich vielfache Anwendungsmöglichkeiten eröffnen. Aufgrund der Zusammensetzung und Mikrostruktur des erfindungsgemäßen austauschgekoppelten magnetischen Materials, ist dieses wesentlich kostengünstiger als herkömmliche seltenerdmetallreiche Sintermagneten, was seine Anwendung auch in Niedrigpreisprodukten fördert und damit eine hohe Marktakzeptanz bedingt. Durch die mit der magnetischen Mikrostruktur aus Hart- und Weichmagnetphase(n) ferner verbundene Herstellweise eines austauschgekoppelten magnetischen Materials, ist das erfindungsgemäße magnetische Material zudem ohne großen technischen, sowie logistischen Aufwand kostengünstig und in sehr guter Qualität herstellbar.

Die Unteransprüche zeigen bevorzugte Weiterbildungen der Erfindung.

Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung beträgt der Anteil an Übergangsmetall in dem erfindungsgemäßen austauschgekoppelten magnetischen Material 70 bis 90 Masse%, insbesondere 75 bis 88 Masse% und/oder der Anteil an Seltenerdmetall 5 bis 30 Masse%, insbesondere 7 bis 20 Masse% und/oder der Anteil an Bor (B) 0,5 bis 1,5 Masse%, insbesondere 1 bis 1,4 Masse%, und/oder der Anteil an Kupfer 0,1 bis 5 Masse% und insbesondere 0,5 bis 3 Masse%, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des magnetischen Materials. Liegt der Anteil an Übergangsmetall bei mindestens 70 Masse% und bevorzugt bei mindestens 75 Masse% und/oder der Anteil an Seltenerdmetall bei

- 5 -

mindestens 5 Masse% oder vorzugsweise bei mindestens 7 Masse% und/oder der Anteil an Bor bei mindestens 0,5 Masse% und vorzugsweise bei mindestens 1 Masse%, und/oder der Anteil an Kupfer bei mindestens 0,1 Masse% und bevorzugt bei mindestens 0,5 Masse%, wird ein hoch leistungsfähiges magnetisches Material erhalten, das einen sehr geringen Gehalt an Seltenerdmetall aufweist und trotzdem hervorragende magnetische Eigenschaften und insbesondere eine hohe remanente Magnetisierung und hohe Koerzitivfeldstärke aufweist, und somit auch hinsichtlich seiner Rohstoffkosten und damit auch im Hinblick auf seine Herstellkosten, bevorzugt ist. Insbesondere ein Gehalt an Übergangsmetall von mindestens 70 Masse% und vorzugsweise mindestens 75 Masse% trägt dabei zur Erhöhung der Remanenz des erfindungsgemäßen magnetischen Materials bei. Ab einem Gehalt des Übergangsmetalls von mehr als 88 Masse% und insbesondere von mehr als 90 Masse% liegt jedoch ein solch hoher Anteil an mindestens einer weichmagnetischen Phase vor, dass das Koerzitivfeld sehr klein wird. Ferner entstehen unerwünschte Phasen, wie z.B. im Falle von Eisen sowohl als Übergangsmetall und auch als Weichmagnetphase, α -Fe im Überschuss, was zudem die magnetischen Eigenschaften des magnetischen Materials negativ beeinflusst. Dies trifft auch auf einen Gehalt an Seltenerdmetall von mehr als 20 Masse% und insbesondere von mehr als 30 Masse% einen Gehalt an Bor von mehr als 1,4 Masse% und insbesondere von mehr als 1,5 Masse% und auch einen Anteil an Kupfer von mehr als 3 Masse% und von mehr als mehr als 5 Masse% zu. Liegt der Gehalt an Seltenerdmetall bei mindestens 5 Masse% und vorzugsweise bei mindestens 7 Masse%, so sind die entstehenden Körner sehr gut entkoppelt, was zur Erhöhung des Koerzitivfeldes beiträgt. Je höher der Anteil an Seltenerdmetall, und insbesondere ab einem Gehalt von mehr als 20 Masse% und insbesondere von mehr als 30 Masse%, desto wahrscheinlicher ist die Bildung ungewünschter Fremdphasen, wie z.B. SE_2TM_{17} und η -Phasen, die die magnetischen Eigenschaften des magnetischen Materials negativ beeinflussen. SE steht hierbei für Seltenerdmetall und TM für Übergangsmetall.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung ist das Übergangsmetall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Eisen (Fe), Cobalt (Co), Mangan (Mn) und Mischungen daraus, und ist vorzugsweise Fe. Die hier genannten Übergangsmetalle bilden mit Seltenerdmetallen und Bor besonders

- 6 -

5 stabile Gitterstrukturen und tragen verstärkt zur Ausprägung der gewünschten vorteilhaften magnetischen Eigenschaften, also insbesondere zur Sättigung und magnetischen Anisotropie des erfindungsgemäßen Materials, bei. Ferner ist ihre Verfügbarkeit am Markt hoch bei relativ niedrigen Rohstoffkosten, was die Herstellkosten des erfindungsgemäßen magnetischen Materials deutlich reduziert. Die unter den angegebenen Metallen bevorzugte Verwendung von Fe ist auf seine gesundheitliche, sowie ökologische Unbedenklichkeit und darüber hinaus auch auf seine, im Vergleich zu Co und Mn, noch einmal deutlich reduzierten Rohstoffkosten zurückzuführen. Ferner ist gemäß der vorliegenden Erfindung das Seltenerdmetall vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Neodym (Nd), Praseodym (Pr), Dysprosium (Dy), Terbium (Tb), Lanthan (La), Cer (Ce) und Mischungen daraus und ist vorzugsweise Ce und/oder La. Die angeführten Seltenerdmetalle Nd, Pr, Dy, Tb, La und Ce haben sich als besonders gut kompatibel mit den weiteren erfindungswesentlichen Komponenten, also dem mindestens einen Übergangsmetall, Bor und Kupfer, erwiesen, und fördern ihrerseits die Bildung dauerhaft stabiler Kristallgitterstrukturen mit hoher Anisotropie, wodurch die magnetischen Eigenschaften des erfindungsgemäßen magnetischen Materials verbessert werden. Trotz ihrer teilweise höheren Rohstoffkosten, sind die Herstellkosten des erfindungsgemäßen magnetischen Materials in Summe aufgrund ihres gegenüber herkömmlichen magnetischen Materialien reduzierten Gehalts in der erfindungsgemäßen magnetischen Zusammensetzung, niedriger. Aufgrund der besonders hohen Verfügbarkeit und relativ niedrigen Rohstoffkosten ist die Verwendung insbesondere der Elemente La und Ce besonders vorteilhaft für das erfindungsgemäße magnetische Material.

30 Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße magnetische Material vorzugsweise mindestens ein weiteres Element oder mindestens eine Verbindung eines oder mehrerer Elemente, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Vanadium (V), Wolfram (W), Aluminium (Al), Molybdän (Mo), Gallium (Ga), Titan (Ti), Zink (Zn), Niob (Nb) und Zirkonium (Zr). Diese Elemente bzw. Verbindungen daraus können die magnetischen Eigenschaften, und hierunter insbesondere die Koerzitivfeldstärke, aber auch die physikalischen und chemischen Eigenschaften des erfindungsgemäßen magnetischen Materials, und somit dessen Beständigkeit,

- 7 -

also seine chemische bzw. elektrochemische Beständigkeit, wie beispielsweise seine Korrosionsbeständigkeit, positiv beeinflussen.

5 Ferner vorzugsweise beträgt der Anteil an mindestens einem weiteren Element oder mindestens einer Verbindung eines oder mehrerer Elemente, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Vanadium (V), Wolfram (W), Aluminium (Al), Molybdän (Mo), Gallium (Ga), Titan (Ti), Zink (Zn), Niob (Nb) und Zirkonium (Zr) 0,1 bis 5 Masse% und insbesondere 0,5 bis 3 Masse%, bezogen auf die Gesamtmasse des magnetischen Materials. In den hier angegebenen, und
10 insbesondere innerhalb der bevorzugten Grenzwerte, kann das mindestens eine weitere Element oder die mindestens eine Verbindung aus einem oder mehreren dieser Elemente zu einer Erhöhung der Koerzitivfeldstärke des erfindungsgemäßen magnetischen Materials besonders gut beitragen, ohne nachteilige Effekte auf die Kristallgitterstruktur auszuüben.

15 Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäße magnetische Material dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Hartmagnetphase aus $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, CeFeB oder LaFeB gebildet ist. Ist mindestens eine hartmagnetische Phase eine $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, CeFeB oder
20 LaFeB Phase, so ist das erfindungsgemäße Material besonders leistungsstark, weist also eine sehr hohe Energiedichte, ein sehr großes Koerzitivfeld und auch eine besonders hohe remanente Magnetisierung auf.

25 Eine weitere bevorzugt Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sieht vor, dass die Größe mindestens einer Hartmagnetphase und/oder die Größe mindestens einer Weichmagnetphase kleiner als $0,1 \mu\text{m}$ ist. Ist die Größe mindestens einer Hartmagnetphase und/oder die Größe mindestens einer Weichmagnetphase, und vorzugsweise die Größe aller Hartmagnetphasen und/oder Weichmagnetphasen des erfindungsgemäßen magnetischen Materials,
30 kleiner als $0,1 \mu\text{m}$, so ist die Durchsetzung mit der kupferreichen Korngrenzenphase optimal, so dass die jeweiligen Phasen bzw. Körner besonders stark entkoppelt sind. Dies erhöht die Koerzitivfeldstärke des magnetischen Materials deutlich. Ferner kann somit das in dem erfindungsgemäßen magnetischen Material enthaltene Kupfer insbesondere bei
35 Cer und Lanthan haltigen magnetischen Materialien zu deren Oxidationsschutz

beitragen. Unter dem Begriff „Größe“ im Sinne der Erfindung wird dabei der mittlere Korndurchmesser der jeweiligen Körner der Phasen verstanden.

5 Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das magnetische Material dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine weichmagnetische Phase mindestens ein Übergangsmetall und insbesondere mindestens eines der Elemente, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Fe, Co und Mn, enthält. Besonders vorteilhaft ist es, wenn die Weichmagnetphase(n) aus denselben Übergangsmetallen, wie sie in der Hartmagnetphase/den
10 Hartmagnetphasen vorliegen, gebildet werden, da dies die Struktur des magnetischen Materials stabilisiert und die magnetischen Eigenschaften verstärkt. Sind diese Elemente oder Mischungen daraus in mindestens einer, und vorzugsweise in allen weichmagnetischen Phasen, enthalten, so wird eine sehr gute Entkopplung der Körner bedingt, was sich positiv auf die remanente
15 Magnetisierung des erfindungsgemäßen magnetischen Materials auswirkt.

Weiter erfindungsgemäß wird auch ein Dauermagnet beschrieben, der ein magnetisches Material wie oben stehend umfasst. Das erfindungsgemäße Material ist wiederum austauschgekoppelt, umfasst also mindestens eine
20 Hartmagnetphase, mindestens eine Weichmagnetphase und daneben Kupfer im Wesentlichen an den Korngrenzen der Hartmagnetphasen und Weichmagnetphasen, also in Form einer Korngrenzenphase. Der erfindungsgemäße Dauermagnet kann neben dem erfindungsgemäßen magnetischen Material weitere magnetische oder nichtmagnetische Phasen
25 aufweisen, kann aber auch nur aus dem erfindungsgemäßen magnetischen Material bestehen. Die für das erfindungsgemäße magnetische Material beschriebenen vorteilhaften Effekte, Vorteile und Ausführungsformen finden auch Anwendung auf den erfindungsgemäßen Dauermagneten.

30 Das Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen magnetischen Materials ist im Einzelnen nicht beschränkt, vorausgesetzt, es wird ein austauschgekoppeltes magnetisches Material erhalten, das neben mindestens einer Hartmagnetphase, mindestens eine Weichmagnetphase und eine Korngrenzenphase aufweist, wobei mindestens eine Hartmagnetphase mindestens ein Übergangsmetall, mindestens ein Seltenerdmetall und Bor

enthält, wobei das magnetische Material Kupfer enthält und wobei das Kupfer im Wesentlichen in der Korngrenzenphase angeordnet ist. Mögliche Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen magnetischen Materials umfassen „spark-plasma-sintering“, „capacitor discharge sintering“, Schnellabschrecken und Konsolidierung mittels „severe plastic deformation“. Hieran kann sich eine geeignete Temperaturbehandlung anschließen, die die magnetischen Eigenschaften des erhaltenen Materials weiter positiv beeinflusst.

Erfindungsgemäß wird ein besonders bevorzugtes Verfahren zum Herstellen eines magnetischen Materials beschrieben, wobei das Verfahren durch den Schritt des Hochenergiemahlens mindestens einer Hartmagnetphase enthaltend mindestens ein Übergangsmetall, mindestens ein Seltenerdmetall und Bor, mindestens einer Weichmagnetphase und Kupfer gekennzeichnet ist. Das Hochenergiemahlen kann dabei vorzugsweise durch eine Hochenergiemühle, wie eine Planetenkugelmühle, erfolgen. Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird auf einfache und kostengünstige Weise ein hoch leistungsfähiges magnetisches Material mit einer ausgezeichneten remanenten Magnetisierung und Koerzitivfeldstärke, sowie großem Energieprodukt bereitgestellt. Die für das erfindungsgemäße magnetische Material beschriebenen vorteilhaften Eigenschaften, Effekte und Ausführungsformen finden auch Anwendung auf das erfindungsgemäße Verfahren zum Herstellen eines solchen magnetischen Materials.

Weiter erfindungsgemäß wird auch die Verwendung eines wie oben ausgeführten magnetischen Materials vorzugsweise in Windkraftanlagen, PKW, NKW, Startern, Elektromotoren, Lautsprechern und mikroelektromechanischen Systemen, beschrieben. Aufgrund der herausragenden magnetischen Eigenschaften des erfindungsgemäßen magnetischen Materials, also seiner hohen Leistungsdichte, und insbesondere der Kombination an hoher remanenter Magnetisierung und großem Koerzitivfeld, ist die Verwendung des erfindungsgemäßen magnetischen Materials gerade in den hier genannten Vorrichtungen von besonderem Vorteil.

Weiter erfindungsgemäß wird eine elektrische Maschine, insbesondere ein Generator, Kraftfahrzeug, Starter, Elektromotor, Lautsprecher oder mikroelektromechanisches System beschrieben, die das erfindungsgemäße

- 10 -

magnetische Material einen Dauermagneten, der ein solches magnetisches Material umfasst, oder ein magnetisches Material, das nach dem vorstehenden erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurde, enthält, beschrieben. Die für das erfindungsgemäße magnetische Material, sowie das erfindungsgemäße Verfahren beschriebenen Vorteile, vorteilhaften Effekte und bevorzugten Ausführungsformen finden auch Anwendung auf die erfindungsgemäße elektrische Maschine.

Kurze Beschreibung der Zeichnung

Nachfolgend wird ein Ausführungsbeispiel der Erfindung unter Bezugnahme auf die begleitende Zeichnung im Detail beschrieben. In der Zeichnung ist:

Figur 1 eine schematische Darstellung der Mikrostruktur einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen magnetischen Materials.

Ausführungsform der Erfindung

Figur 1 zeigt eine schematische Darstellung der Mikrostruktur einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen magnetischen Materials 10. Das erfindungsgemäße Material 10 enthält eine hartmagnetische Phase 1 aus $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, eine weichmagnetische Phase 2 aus $\alpha\text{-Fe}$ und eine Korngrenzenphase 3, die im Wesentlichen aus Kupfer gebildet ist. Der Anteil an weichmagnetischer Phase 2 beträgt dabei 20 Masse% und der Anteil an Kupfer beträgt 2 Masse%, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des magnetischen Materials 10. Dieses magnetische Material 10 wurde wie folgt hergestellt:

Einem mittels eines Standard-melt-spin-Verfahren hergestellten $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ Pulver wurden 20 Masse% $\alpha\text{-Fe}$, sowie 2 Masse% Kupfer, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des magnetischen Materials 10, zugefügt und die Mischung mittels einer Planetenkugelmühle für 10 Stunden bei 150 Umdrehungen pro Minute bei etwa 60 °C unter Schutzgas (Argon) nass vermahlen. Als Mahlhilfsmittel wurden n-Heptan und Ölsäure verwendet. Das erhaltene Pulver wurde mit n-Heptan gewaschen, in einem Magnetfeld von etwa 1 Tesla bei einem Druck von 200 MPa verpresst und sodann einem Schnellsinterverfahren (spark-

- 11 -

plasma sintering) unterzogen. Die Parameter während des Schnellsinterverfahrens waren wie folgt: Druck: etwa 30 MPa, Temperatur: etwa 800 °C, Sinterzeit: etwa 5 min. Die Struktur und Zusammensetzung des erhaltenen erfindungsgemäßen Materials wurden mittels EDX und

5 hochauflösende TEM bestimmt. Die Größe (mittlerer Durchmesser der Körner) der Weichmagnetphase betrug etwa 0,06 bis 0,08 µm, die Größe (mittlerer Durchmesser der Körner) der Hartmagnetphase etwa 0,05 bis 0,07 µm. Es konnte kein Kupfer sowohl in der Hartmagnetphase, wie auch in der Weichmagnetphase nachgewiesen werden. Die remanente Magnetisierung des

10 erhaltenen Materials betrug 1,6 Tesla, seine Koerzitivfeldstärke 1300 kA/m.

Ansprüche

- 5 1. Magnetisches Material enthaltend mindestens eine Hartmagnetphase (1),
mindestens eine Weichmagnetphase (2) und eine Korngrenzenphase (3),
wobei mindestens eine Hartmagnetphase (1) mindestens ein
Übergangsmetall, mindestens ein Seltenerdmetall und Bor enthält, wobei
das magnetische Material Kupfer enthält und wobei das Kupfer im
10 Wesentlichen in der Korngrenzenphase (3) angeordnet ist.
2. Magnetisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
der Anteil an Übergangsmetall 70 bis 90 Masse%, insbesondere 75 bis 88
Masse% und/oder der Anteil an Seltenerdmetall 5 bis 30 Masse%,
insbesondere 7 bis 20 Masse% und/oder der Anteil an Bor 0,5 bis 1,5
15 Masse%, insbesondere 1 bis 1,4 Masse%, und/oder dass der Anteil an
Kupfer 0,1 bis 5 Masse% und insbesondere 0,5 bis 3 Masse% jeweils
bezogen auf die Gesamtmasse des magnetischen Materials, beträgt.
3. Magnetisches Material nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
dass das Übergangsmetall ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus:
20 Fe, Co, Mn und Mischungen daraus und vorzugsweise Fe ist und/oder
dass das Seltenerdmetall ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus:
Nd, La, Ce, Dy, Tb, Pr, und Mischungen daraus, und vorzugsweise Ce
und/oder La ist.
4. Magnetisches Material nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
25 dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein weiteres Element oder
mindestens eine Verbindung eines oder mehrerer Elemente, ausgewählt
aus der Gruppe bestehend aus: V, W, Al, Mo, Ga, Ti, Zn, Nb und Zr,
enthält.
5. Magnetisches Material nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass
30 der Anteil an mindestens einem weiteren Element oder mindestens einer
Verbindung eines oder mehrerer Elemente, ausgewählt aus der Gruppe
bestehend aus: V, W, Al, Mo, Ga, Ti, Zn, Nb und Zr, 0,1 bis 5 Masse%,
insbesondere 0,5 bis 3 Masse% bezogen auf die Gesamtmasse des
magnetischen Materials, beträgt.

- 13 -

6. Magnetisches Material nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Hartmagnetphase (1) aus $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, CeFeB oder LaFeB gebildet ist.
- 5 7. Magnetisches Material nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Größe mindestens einer Hartmagnetphase (1) und/oder die Größe mindestens einer Weichmagnetphase (2) kleiner als $0,1 \mu\text{m}$ ist, und insbesondere die Dicke der Korngrenzenphase (3) im Mittel kleiner als $0,03 \mu\text{m}$, vorzugsweise kleiner als $0,01 \mu\text{m}$ ist.
- 10 8. Magnetisches Material nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Kupfer in der Korngrenzenphase zwischen den Hartmagnetphasen (1) und/oder zwischen den Weichmagnetphasen und/oder zwischen der (2) Hartmagnetphase (1) und der Weichmagnetphase (2) angeordnet ist, und insbesondere die Weichmagnetphase (2) und/oder die Hartmagnetphase (1) näherungsweise kupferfrei ausgebildet ist.
- 15 9. Magnetisches Material nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine weichmagnetische Phase mindestens eines der Elemente, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Fe, Co und Mn, enthält.
- 20 10. Dauermagnet umfassend mindestens ein magnetisches Material (10) nach einem der Ansprüche 1 bis 9.
- 25 11. Verfahren zum Herstellen eines magnetischen Materials (10) gekennzeichnet durch den Schritt des Hochenergiemahlens mindestens einer Hartmagnetphase (1) enthaltend mindestens ein Übergangsmetall, mindestens ein Seltenerdmetall und Bor, mindestens einer Weichmagnetphase (2) und Kupfer.
- 30 12. Verwendung eines magnetischen Materials nach einem der Ansprüche 1 bis 9 oder mindestens eines Dauermagneten nach Anspruch 10, in Windkraftanlagen, PKW, NKW, Startern, Elektromotoren, Lautsprechern und mikroelektromechanischen Systemen.

13. Elektrische Maschine, insbesondere Generator, Kraftfahrzeug, Starter, Elektromotor, Lautsprecher oder mikroelektromechanisches System, enthaltend ein magnetisches Material nach einem der Ansprüche 1 bis 9 oder enthaltend mindestens einen Dauermagneten nach Anspruch 10.

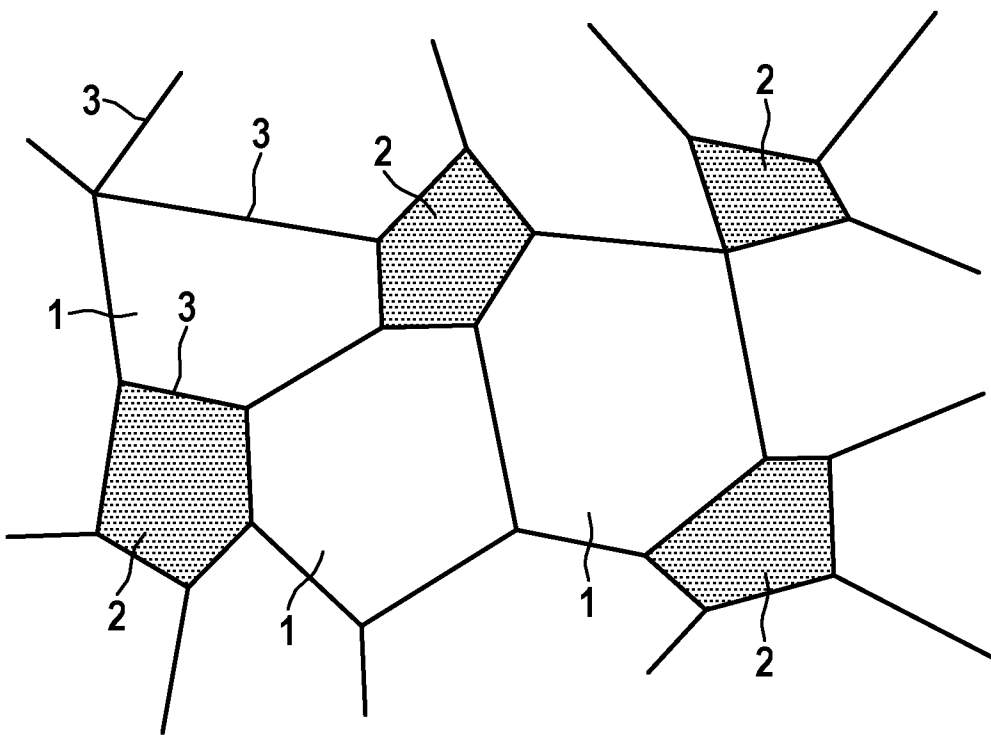


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/061336

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01F1/057
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 180 772 A2 (NISSAN MOTOR [JP]; DAIDO STEEL CO LTD [JP]) 20 February 2002 (2002-02-20) paragraph [0025]; claims 12,19-21; table 5 -----	1-13
X	EP 1 014 393 A1 (SHINETSU CHEMICAL CO [JP]) 28 June 2000 (2000-06-28) paragraphs [0001], [0025], [0026]; example 4 -----	1-13
X	US 2002/121315 A1 (NOMURA TADAO [JP] ET AL) 5 September 2002 (2002-09-05) paragraphs [0036], [0042]; claim 1; example 8; table 1 ----- -/--	1-13

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent 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 when the document is taken alone

"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

Date of the actual completion of the international search 24 September 2013	Date of mailing of the international search report 07/10/2013
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Primus, Jean-Louis

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/061336

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>JP 2011 216642 A (TDK CORP) 27 October 2011 (2011-10-27) paragraphs [0002], [0037], [0073], [0078]; table 2</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-13
X	<p>YAMASAKI M ET AL: "Microstructure of hard magnetic bccFe/NdFeB nanocomposite alloys", SCRIPTA MATERIALIA, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 44, no. 8-9, 18 May 2001 (2001-05-18) , pages 1375-1378, XP004327569, ISSN: 1359-6462, DOI: 10.1016/S1359-6462(01)00709-6 page 1376; figure 1; table 1</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/061336

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1180772	A2	20-02-2002	EP 1180772 A2
			US 2002043302 A1

EP 1014393	A1	28-06-2000	CN 1261718 A
			DE 69934387 T2
			EP 1014393 A1
			KR 20000048208 A
			TW 436821 B
			US 6319334 B1

US 2002121315	A1	05-09-2002	NONE

JP 2011216642	A	27-10-2011	NONE

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. H01F1/057 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) H01F		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 180 772 A2 (NISSAN MOTOR [JP]; DAIDO STEEL CO LTD [JP]) 20. Februar 2002 (2002-02-20) Absatz [0025]; Ansprüche 12,19-21; Tabelle 5 -----	1-13
X	EP 1 014 393 A1 (SHINETSU CHEMICAL CO [JP]) 28. Juni 2000 (2000-06-28) Absätze [0001], [0025], [0026]; Beispiel 4 -----	1-13
X	US 2002/121315 A1 (NOMURA TADAO [JP] ET AL) 5. September 2002 (2002-09-05) Absätze [0036], [0042]; Anspruch 1; Beispiel 8; Tabelle 1 ----- -/--	1-13
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum 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</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
24. September 2013	07/10/2013	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Primus, Jean-Louis	

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>JP 2011 216642 A (TDK CORP) 27. Oktober 2011 (2011-10-27) Absätze [0002], [0037], [0073], [0078]; Tabelle 2</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-13
X	<p>YAMASAKI M ET AL: "Microstructure of hard magnetic bccFe/NdFeB nanocomposite alloys", SCRIPTA MATERIALIA, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 44, Nr. 8-9, 18. Mai 2001 (2001-05-18) , Seiten 1375-1378, XP004327569, ISSN: 1359-6462, DOI: 10.1016/S1359-6462(01)00709-6 Seite 1376; Abbildung 1; Tabelle 1</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/061336

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1180772	A2	20-02-2002	EP 1180772 A2
			US 2002043302 A1
			20-02-2002
			18-04-2002

EP 1014393	A1	28-06-2000	CN 1261718 A
			DE 69934387 T2
			EP 1014393 A1
			KR 20000048208 A
			TW 436821 B
			US 6319334 B1
			02-08-2000
			27-09-2007
			28-06-2000
			25-07-2000
			28-05-2001
			20-11-2001

US 2002121315	A1	05-09-2002	KEINE

JP 2011216642	A	27-10-2011	KEINE
