



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.³: H 01 F 1/08
C 22 C 19/07
C 22 C 1/00



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪ 618 537

⑳ Gesuchsnummer: 11025/74

⑦③ Inhaber:
BBC Aktiengesellschaft Brown, Boveri & Cie,
Baden

㉒ Anmeldungsdatum: 13.08.1974

㉔ Patent erteilt: 31.07.1980

⑦② Erfinder:
Sevi Gaiffi, Nussbaumen b. Baden
Dr. Anton Menth, Nussbaumen b. Baden
Dr. Hartmut Nagel, Baden

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 31.07.1980

⑤④ Permanentmagnetisches, seltene Erden und Kobalt enthaltendes Material.

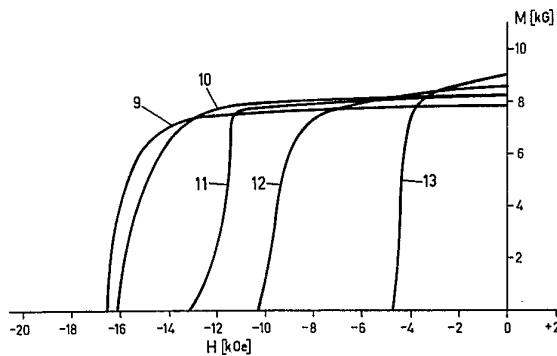
⑤⑦ Im permanentmagnetischen Material des SmCo₅-
Typs folgender Zusammensetzung:
(Ce_{x1} La_{x2} Nd_{x3} Pr_{x4}) (1-y) Sm_y Co_{5±0,2}

wobei

$$\begin{aligned} 0,27 < x_1 < 0,77 \\ 0,15 < x_2 < 0,65 \\ 0,06 < x_3 < 0,56 \\ 0,02 < x_4 < 0,52 \\ 0 &\leq y \leq 0,25 \end{aligned}$$

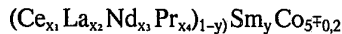
$$x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 1$$

ist mindestens ein Teil des Samariums durch Cer-Misch-
metall einer annähernd konstanten Zusammensetzung
sowie durch weitere variable Zusätze der Elemente Cer,
Lanthan, Neodym und Praseodym ersetzt. Es ergeben
sich klar überschaubare Zusammensetzungen und re-
produzierbare magnetische Eigenschaften (vgl. Fig. 4).
Die pulvermetallurgische Herstellung erfolgt durch Er-
schmelzen der Ausgangslegierung und durch Mahlen,
Ausrichten im magnetischen Feld, isostatisches Pressen,
Sintern, Wärmebehandeln, gesteuertes Abkühlen und
Anlassen.



PATENTANSPRÜCHE

1. Permanentmagnetisches, seltene Erden und Kobalt enthaltendes Material, gekennzeichnet durch die Zusammensetzung:



wobei

$$\begin{aligned} 0,27 < x_1 < 0,77 \\ 0,15 < x_2 < 0,65 \\ 0,06 < x_3 < 0,56; x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 1 \\ 0,02 < x_4 < 0,52 \\ 0 \leq y \leq 0,25 \end{aligned}$$

2. Permanentmagnetisches Material nach Anspruch 1 gekennzeichnet durch die nachstehenden Werte der Indices:

$$\begin{aligned} 0,56 < x_1 < 0,65 \\ 0,23 < x_2 < 0,29 \\ 0,09 < x_3 < 0,11; x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 1 \\ 0,03 < x_4 < 0,04 \\ 0 \leq y \leq 0,25 \end{aligned}$$

3. Permanentmagnetisches Material nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die nachstehenden Werte der Indices:

$$\begin{aligned} 0,27 < x_1 < 0,46 \\ 0,41 < x_2 < 0,65 \\ 0,06 < x_3 < 0,10; x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 1 \\ 0,02 < x_4 < 0,03 \\ 0 \leq y \leq 0,25 \end{aligned}$$

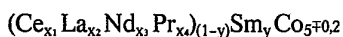
4. Permanentmagnetisches Material nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die nachstehenden Werte der Indices:

$$\begin{aligned} 0,30 < x_1 < 0,54 \\ 0,16 < x_2 < 0,30 \\ 0,12 < x_3 < 0,52; x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 1 \\ 0,02 < x_4 < 0,04 \\ 0 \leq y \leq 0,25 \end{aligned}$$

5. Permanentmagnetisches Material nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die nachstehenden Werte der Indices:

$$\begin{aligned} 0,51 < x_1 < 0,52 \\ 0,28 < x_2 < 0,29 \\ 0,11 < x_3 < 0,12; x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 1 \\ 0,07 < x_4 < 0,10 \\ 0 \leq y \leq 0,25 \end{aligned}$$

6. Verfahren zur Herstellung von permanentmagnetischem Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zunächst aus Cermischmetall, Cer, Lanthan, Neodym, Praseodym, Samarium und Kobalt eine Ausgangslegierung derart erschmolzen wird, dass ihre End-Zusammensetzung der chemischen Formel



entspricht, wobei

$$\begin{aligned} 0,27 < x_1 < 0,77 \\ 0,15 < x_2 < 0,65 \\ 0,06 < x_3 < 0,56; x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 1 \\ 0,02 < x_4 < 0,52 \\ 0 \leq y \leq 0,25 \end{aligned}$$

und das Cermischmetall eine Legierung von der Zusammensetzung $Ce_{\alpha} La_{\beta} Nd_{\gamma} Pr_{\delta} Sm_{\epsilon}$ mit den nachfolgenden Parametern bedeutet:

$$\begin{aligned} 0,45 < \alpha < 0,55 \\ 0,20 < \beta < 0,40 \\ 0,05 < \gamma < 0,14 \\ 0 < \delta < 0,05 \\ 0 \leq \epsilon \leq 0,01 \end{aligned}$$

10 dass die besagte Ausgangslegierung in grob zerkleinerter Form in eine Mühle gegeben, unter Schutzgas zu Pulver von wenigen μ Körnchengröße zermahlen werden, das gebildete Pulver in einem magnetischen Feld bei ca. 50 KOe ausgerichtet, isostatisch zu einem Presskörper verdichtet, zwischen 1035 und 1045 °C gesintert und oberhalb 300 °C wärmebehandelt wird.

15 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Cermischmetall der Zusammensetzung $Ce_{\alpha} La_{\beta} Nd_{\gamma} Pr_{\delta} Sm_{\epsilon}$ den nachfolgenden Parametern

$$\begin{aligned} \alpha &= 0,54 \\ \beta &= 0,30 \\ \gamma &= 0,12 \\ \delta &= 0,04 \end{aligned}$$

25 entspricht, und dass vor dem Mahlen zur Ausgangslegierung ein Sinterzusatz zugegeben wird, welcher 10 bis 14 Gewichtsprozent der gesamten Material-Mischung ausmacht, wobei der Sinterzusatz 40 Gew.-% Kobalt, Rest seltene Erden enthält, ausgewählt aus denjenigen Elementen, welche der Formel der End-Zusammensetzung entsprechen.

30 8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das permanentmagnetische Material zwischen 950 und 1020 °C bis zu 50 Stunden getempert wird.

35 9. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das permanentmagnetische Material bei 980 ± 10 °C mindestens 6 Stunden getempert wird.

40 10. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das permanentmagnetische Material in einer Flüssigkeit, insbesondere Silikonöl, Glycerin oder flüssigem Stickstoff bzw. in einer Schutzgasatmosphäre, insbesondere Argon oder Stickstoff, abgekühlt wird.

45 11. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Legierung zwischen 300 und 600 °C bis zu 60 Minuten, vorzugsweise bei ca. 350 °C ca. 30-40 Minuten anlassbehandelt wird.

50 12. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Legierung nach dem Tempern in eine Zone niedrigerer Temperatur, vorzugsweise von 300 °C, gebracht und nach höchstens 1 Stunde, vorzugsweise 15 Minuten, auf Raumtemperatur abgekühlt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Ausgangslegierung aus CeMMCos- und SECos-Legierungen erschmolzen wird, wobei CeMM = Cermischmetall und SE = Ce, La, Nd, Pr bedeutet.

55 14. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Ausgangslegierung aus vermischten und zerkleinerten CeMMCos- und SECos-Legierungen besteht, wobei CeMM = Cermischmetall und SE = Ce, La, Nd, Pr bedeutet.

60

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf permanentmagnetisches, seltene Erden und Kobalt enthaltendes Material und auf ein Verfahren zur Herstellung desselben unter Verwendung von Cermischmetall.

Permanentmagnetisches Material unter Verwendung von

Cermischmetall ist in der Literatur bereits vielfach beschrieben worden. So haben beispielsweise D.V. Ratnam und M.G.H. Wells in AIP Conf. Proc. 18, American Institute of Physics, New York 1974, die Eigenschaften von Mischmetall-Kobalt-Magneten angegeben. Ratnam und Wells berichten hierbei von einzelnen Magneten mit Energieprodukten bis 15 MGOe und Koerzitivfeldern bis 14 KOe, jedoch weisen gerade diese Magnete nur Entmagnetisierungskurven mässig ausgeprägter Rechteckigkeit auf.

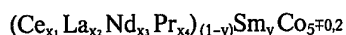
Unter Cermischmetall werden die aus Erzen isolierten leichten seltenen Erden verstanden. So geben beispielsweise E.V. Kleber und B. Love in Technology of Scandium, Yttrium and the Rare Earth Metals, Pergamon Press, New York 1963, S. 10 an, dass Bastnäsit bzw. Monazit folgenden prozentualen Gehalt an seltenen Erden aufweisen:

	Bastnäsit	Monazit
La	30	38
Ce	50	48,5
Pr	4	3,6
Nd	14	8,8
Sm	1	0,5

Die Zusammensetzung von Cermischmetall ist daher nicht konstant und schwankt je nach Ausgangserz für die wichtigsten Bestandteile Cer, Lanthan, Neodym und Praseodym zumindest zwischen 45 und 55, 20 und 40, 5 und 14, 0 und 5 Atomprozent. Dies ist sicherlich ein Grund dafür, dass es schwierig ist, mit Cermischmetall bzw. Cermischmetallzusätzen zu Samarium Magnete mit guten Eigenschaften und reproduzierbaren Werten herzustellen.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, ein permanentmagnetisches, aus cermischmetallhaltigen Ausgangssubstanzen herzustellendes Material anzugeben, welches nicht nur über Energieprodukte um ca. 16 MGOe und Koerzitivfeldstärken höher 8 KOe verfügt und durch eine rechteckige Entmagnetisierungskurve charakterisiert ist, sondern darüber hinaus auch wiederholbar und in wirtschaftlicher Weise herzustellen ist.

Die vorgenannte Aufgabe wird erfindungsgemäss durch ein Material gelöst, welches sich durch die folgende Zusammensetzung kennzeichnet:



wobei

$$\begin{aligned} 0,27 < x_1 < 0,77 \\ 0,15 < x_2 < 0,65 \\ 0,06 < x_3 < 0,56; x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 1 \\ 0,02 < x_4 < 0,52 \\ 0 \leq y \leq 0,25 \end{aligned}$$

Bei der Herstellung kann in vorteilhafter Weise das verhältnismässig billige Cermischmetall herangezogen werden, welches durch entsprechende Zusätze von Ce, La, Nd, Pr «korrigiert» wird.

Zur Herstellung solcher Materialien empfiehlt es sich, auf die Weise vorzugehen, dass zunächst aus Cermischmetall, Cer, Lanthan, Neodym, Praseodym, Samarium und Kobalt eine Ausgangslegierung derart erschmolzen wird, dass ihre End-Zusammensetzung der oben genannten chemischen Formel entspricht und das Cermischmetall eine Legierung von der Zusammensetzung $Ce_{x_1} La_{x_2} Nd_{x_3} Pr_{x_4} Sm_y Co_{5\pm 0,2}$ mit den nachfolgenden Parametern bedeutet:

$$\begin{aligned} 0,45 < \alpha < 0,55 \\ 0,20 < \beta < 0,40 \\ 0,05 < \gamma < 0,14 \\ 0 < \delta < 0,05 \\ 0 \leq \varepsilon \leq 0,01 \end{aligned}$$

Die besagte Ausgangslegierung wird hierauf in grob zerkleinerter Form in eine Mühle gegeben, unter Schutzgas zu Pulver von wenigen μ Körnchengrösse zermahlen, dann das gebildete Pulver in einem magnetischen Feld bei ca. 50 kOe ausgerichtet, isostatisch zu einem Presskörper verdichtet, zwischen 1035 und 1045 °C gesintert und oberhalb 300 °C wärmebehandelt.

Die Wärmebehandlung kann mit Vorteil auf zweierlei Weise geschehen. Einerseits dadurch, dass das permanentmagnetische Material zwischen 950 und 1020 °C, vorzugsweise 980 \pm 10 °C, 10 Stunden getempert, unmittelbar danach rasch abgekühlt und anschliessend zwischen 300 und 600 °C, vorzugsweise ca. 350 °C, 30–40 Minuten, unter Umständen auch bis zu 60 Minuten anlassbehandelt wird. Andererseits ist es aber auch möglich, das permanentmagnetische Material nach dem Tempern in eine Zone niedrigerer Temperatur, etwa von 300 °C, zu bringen und nach höchstens 1 Stunde, vorzugsweise aber bereits schon nach 15 Minuten, auf Raumtemperatur abzukühlen. Die solchermassen hergestellten magnetischen Materialien zeichnen sich ohne Ausnahme durch hohe Energieprodukte, grosse Koerzitivfeldstärken und fast rechteckige Entmagnetisierungskurven aus. Insbesondere cermischmetall-kobalt-haltige Materialien weisen überraschende Verbesserungen der Koerzitivfeldstärke auf. Materialien mit einem vorzugsweise zwischen 0 und 45 Atomprozent liegenden Überschussanteil an Neodym weisen darüber hinaus auch eine verbesserte Remanenz auf.

Die Materialien können aus Ausgangslegierungen in einer Schutzgasatmosphäre, z. B. unter Helium oder Argon, gesintert werden. Zu empfehlen ist die Verwendung eines Sinterzusatzes, der mit der Ausgangslegierung vermischt wird. Als Sinterzusatz eignet sich eine 60 Gewichtsprozent Seltenes Erdmetall, insbesondere Ce, La, Nd, Pr oder Sm, und 40 Gewichtsprozent Kobalt aufweisende Legierung, welche etwa 10–14 Gewichtsprozent am Gesamtgewicht der Mischung ausmacht. Von besonderem Vorteil ist es hierbei, die aus Sinterzusatz und Ausgangslegierung bestehende Mischung in grob zerkleinerter Form in einer Gegenstrahlmühle zu mahlen.

Weitere Einzelheiten der Erfindung ergeben sich aus den anhand von Figuren erläuterten Ausführungsbeispielen. Hierbei zeigen:

Fig. 1 die Entmagnetisierungskurven von permanentmagnetischem Material, enthaltend Legierungen der Zusammensetzung $CeMM_{1-x} Ce_x Co_5$, wobei 1, 2, 3 Legierungen mit einem Überschussanteil x an Cer von 0; 0,15 und 0,30 bezeichnen.

Fig. 2 die Entmagnetisierungskurven von permanentmagnetischem Material, enthaltend Legierungen der Zusammensetzung $CeMM_{1-x} La_x Co_5$, wobei 1, 4, 5, 6 Legierungen mit einem Überschussanteil x an Lanthan von 0; 0,1; 0,2 und 0,3 bezeichnen,

Fig. 3 die Entmagnetisierungskurven von permanentmagnetischem Material, enthaltend Legierungen der Zusammensetzung $CeMM_{1-x} Pr_x Co_5$, wobei 1, 7, 8 Legierungen mit einem Überschussanteil x an Praseodym von 0; 0,05 und 0,1 bezeichnen,

Fig. 4 die Entmagnetisierungskurve von permanentmagnetischem Material, enthaltend Legierungen der Zusammensetzung $CeMM_{1-x} Nd_x Co_5$, wobei 1, 9, 10, 11, 12, 13 Legierungen mit einem Überschussanteil x an Neodym von 0; 0,25; 0,1; 0,15; 0,3 und 0,5 bezeichnen,

Fig. 5 die Koerzitivfeldstärke $j_H C$ und die Remanenz B_R von cermischmetall-kobalt-haltigem, permanentmagnetischem

Material in Abhängigkeit vom Neodymanteil der Seltenen Erden,

Fig. 6 das Energieprodukt $(BH)_{\max}$ einer CeMM-haltigen Legierung in Abhängigkeit von der Sintertertemperatur T_s und

Fig. 7 die Entmagnetisierungskurven von permanentmagnetischem Material der Zusammensetzung $CeMM_{0,8}Sm_{0,2}Co_5$ mit einer mittleren Körnchengröße von ca. 4μ nach 20minütigem Tempern bei $980^\circ C$, Abschrecken in flüssigem Stickstoff und Anlassen bei ca. $300, 350$ und $400^\circ C$.

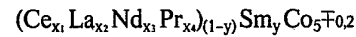
Als Ausgangssubstanzen für das herzustellende, permanentmagnetische Material wurden Cermischmetall, dessen Zusammensetzung mit Hilfe eines Röntgenfluoreszenzspektrometers auf ca. 1% genau bestimmt wurde, und 53,7 Gewichtsprozent Cer, 30,2 Gewichtsprozent Lanthan, 12,0 Gewichtsprozent Neodym und 4,0 Gewichtsprozent Praseodym aufwies, jeweils 99,9% reines Sm, Ce, La, Nd und Pr sowie 99,99% reines Kobalt verwendet. Alle Legierungen wurden in Chargen zu je 120 g in einem Bornitridtiegel unter Argon als Schutzgas in einem Mittelfrequenzofen bei ca. $1200^\circ C$ erschmolzen. Die erschmolzenen, spröden Legierungen wurden sodann zu Teilchen mit Durchmesser kleiner als $0,5 \text{ mm}$ zerschlagen und anschließend in einer Gegenstrahlmühle zu Pulver mit einer Körnchengröße zwischen $2,5$ und 4μ zermahlen. Die Pulver wurden bei mässigem Druck zu zylinderförmigen Probekörpern verpresst, in einem Magnetfeld von ca. 50 KOe magnetisch ausgerichtet, bei 600 bar isostatisch verpresst und anschließend mindestens eine halbe Stunde zwischen 1035 und $1045^\circ C$ gesintert. Durch eine nachfolgende Wärmebehandlung, deren Ablauf nachfolgend noch ausführlich beschrieben wird, konnten die magnetischen Eigenschaften der hergestellten Materialien noch wesentlich verbessert werden.

Vor dem Sintern wurden den zermahlenden Ausgangslegierungen Sinterzusätze aus einer 60 Gewichtsprozent Sm und 40 Gewichtsprozent Kobalt aufweisende Legierung ($Sm_{60}Co_{40}$ -Sinterzusatz) zugegeben. Das Gewicht dieses Sinterzusatzes schwankte zwischen 10 und 14% des Gesamtgewichtes des zu sinternden Presskörpers. Bei geeigneten Ausgangslegierungen und bei Sintern in sauerstofffreier Atmosphäre ist es jedoch auch denkbar, ohne Sinterzusatz Magnete herzustellen. Neben den $SmCo$ -Legierungen sind auch andere leichte Seltene Erden in Form einer $SE_{60}Co_{40}$ -Legierung, wobei $SE = Ce, La, Pr, Nd$ als Sinterzusatz geeignet.

Die pulverisierten Ausgangslegierungen wurden neben dem Erschmelzen aus den Elementen auch durch Vermischen von zerkleinerten $CeMMCo_5$ - und $SECo_5$ -Legierungen und anschließendem gemeinsamen Mahlen hergestellt. Entspre-

chend wurden den zerkleinerten Ausgangslegierungen zerkleinerte Sinterzusätze zugegeben und diese Mischung in der Gegenstrahlmühle zu Pulver zermahlen.

Zur näheren Untersuchung wurden aus den zahlreichen, der Hauptformel



entsprechenden Materialien 4 Legierungsreihen mit den nachfolgenden Indices ausgewählt:

$$\begin{aligned} \text{a) } & 0,56 < x_1 < 0,65 \\ & 0,23 < x_2 < 0,29 \\ & 0,09 < x_3 < 0,11; x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 1 \\ & 0,03 < x_4 < 0,04 \\ & 0 \leq y \leq 0,25 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{b) } & 0,27 < x_1 < 0,46 \\ & 0,41 < x_2 < 0,65 \\ & 0,06 < x_3 < 0,10; x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 1 \\ & 0,02 < x_4 < 0,03 \\ & 0 \leq y \leq 0,25 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{c) } & 0,30 < x_1 < 0,54 \\ & 0,16 < x_2 < 0,30 \\ & 0,12 < x_3 < 0,51; x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 1 \\ & 0,02 < x_4 < 0,04 \\ & 0 \leq y \leq 0,25 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{d) } & 0,51 < x_1 < 0,51 \\ & 0,28 < x_2 < 0,29 \\ & 0,11 < x_3 < 0,12; x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 1 \\ & 0,07 < x_4 < 0,10 \\ & 0 \leq y \leq 0,25 \end{aligned}$$

Dabei wurde jeweils von Vorlegierungen des Typs $SECo_5$ ausgegangen, wobei im Symbol SE Cermischmetall und ein weiterer Zusatz von wahlweise Ce, La, Nd, Pr enthalten war. Die Entmagnetisierungskurven der Endlegierungen wurden mit einem Vibrationsmagnetometer bei einer maximalen Feldstärke von 50 KOe aufgenommen.

Die Messergebnisse einer repräsentativen Auswahl der sowohl der Hauptformel wie den in engerer Wahl beanspruchten Zusammensetzungen entsprechenden Materialien sind in der nachfolgenden Tabelle und in den Fig. 1-5 zusammengefasst.

Erschmolzene Legierung	Zusammensetzung der erschmolzenen Legierung (Atomprozent)			Pr	B_R (KG)	$J_H C$ (KOe)	$(BxH)_{\max}$ (MGOe)
	Ce	La	Nd				
1	53,7	30,2	12,0	4,0	8,1	7,4	15,5
2	60,7	25,6	10,2	3,4	8,0	8,1	15,0
3	67,6	21,1	8,4	2,8	7,7	6,2	14,3
4	48,3	37,2	10,8	3,6	8,1	8,3	15,8
5	43,0	44,2	9,6	3,2	8,05	10,0	14,7
6	37,6	51,1	8,4	2,8	7,95	12,7	15,1
7	51,0	28,7	11,4	8,8	8,35	8,2	16,0
8	48,3	27,2	10,8	13,6	8,1	7,5	15,0
9	51,0	28,7	16,4	3,8	7,85	16,5	14,8
10	48,3	27,2	20,8	3,6	8,15	16,1	16,1
11	43,0	24,2	29,6	3,2	8,10	13,2	15,8
12	37,6	21,2	38,4	2,8	8,05	12,85	15,2
13	26,9	15,1	56,0	2,0	8,9	4,7	16,2

Tabelle: Zusammensetzung der erschmolzenen Legierungen sowie die hartmagnetischen Daten des unter Verwendung eines Sm60-Co40-Sinterzusatzes daraus hergestellten permanentmagnetischen Materials.

Aufgrund von Messungen an permanentmagnetischen Materialien, die aus den Legierungen 1, 2 und 3 hergestellt wurden, ist aus der Tabelle und Fig. 1 zu erkennen, dass eine Erhöhung des Ceranteils im Cermischmetall (Legierung 1, in den Figuren 1–4 ist das hieraus hergestellte permanentmagnetische Material mit 1 bezeichnet) zunächst eine Vergrößerung der Koerzitivfeldstärke bewirkt, dass mit weiter steigendem Ceranteil aber eine Verschlechterung der Koerzitivfeldstärke, der Remanenz und der Rechteckigkeit der MH-Kurve eintritt, so dass gemäss der Tabelle etwa ein totaler Anteil von 0,55 bis 0,65 Atomprozent Cer sich vorteilhaft auf die magnetischen Eigenschaften auswirkt. Permanentmagnetisches Material dieser Zusammensetzung weist also überraschend gute magnetische Eigenschaften auf.

Der Tabelle (Legierungen 1, 4, 5, 6) und Fig. 2 ist zu entnehmen, dass eine Erhöhung des Lanthananteils mit einer Steigerung der Koerzitivfeldstärke von $jH_C = 7,4$ KOe bei einer ursprünglichen Cermischmetall-Legierung ohne zusätzlichen Lanthananteil (Legierung 1) auf $jH_C = 12,7$ KOe für einen gesamten Lanthananteil von 51,1 Atomprozent (Legierung 6) vorhanden ist. Die magnetische Remanenz B_R bleibt innerhalb der Messgenauigkeit unverändert, ebenso die Rechtwinkligkeit der Magnetisierungskurve und das Energieprodukt $(BH)_{max}$. Hieraus lässt sich mit Sicherheit feststellen, dass ein Lanthananteil von 0,40 bis 0,50 eine erhebliche Verbesserung der Koerzitivfeldstärke, bewirkt.

Gemäss Tabelle (Legierungen 1, 7, 8) wirkt sich eine Erhöhung des Praseodymanteils auf 5 bis 10 Atomprozent positiv auf die magnetischen Eigenschaften aus.

Wie aus der Tabelle (Legierungen 1, 9–13) und Fig. 4 zu ersehen ist, bewirkt eine Erhöhung des Neodymgehalts die grösste Steigerung der Koerzitivfeldstärke. Die Erhöhung von 12 Atomprozent bei der Cermischmetall-Legierung 1 ohne zusätzlichen Neodymanteil auf beispielsweise 20,8 Atomprozent bei der Legierung 10 steigert sowohl den jH_C -Wert von 7,4 KOe auf 16,1 KOe als auch die Remanenz. Bei einer Steigerung des Neodymanteils auf über 38,4 Atomprozent (Legierung 12) verschlechtert sich die Koerzitivfeldstärke jH_C zusehends und erreicht bei 56,0 Atomprozent (Legierung 13) nur noch Werte von 4,7 KOe, weist in dieser Zusammensetzung jedoch eine Remanenz von 8,9 KG auf. Eine Verbesserung der magnetischen Eigenschaften von Cermischmetall-Kobalt-Legierungen tritt daher – wie insbesondere auch aus Fig. 5 zu erkennen ist – etwa bei einem Neodymgehalt von 12 bis 40 Atomprozent auf.

Die erfindungsgemässen Materialien, aber auch alle anderen SECoS- insbesondere CeMM-haltigen permanentmagnetischen Materialien können durch Sintern bei der geeigneten Temperatur und durch eine nachfolgende Wärmebehandlung noch ganz erheblich in ihren magnetischen Eigenschaften verbessert werden.

Die optimale Sintertemperatur wurde an einem CeMMCoS-Magneten ermittelt. Der Magnet wurde unter Verwendung von 8–16 Gewichtsprozent Sm und 40 Gewichtsprozent Co aufweisenden Sinterzusatzes hergestellt. Hierbei wurden die CeMMCoS- und die Sm60-Co40-Legierungen getrennt in einer

Gegenstrahlmühle gemahlen, $\frac{1}{2}$ h gemischt, bei 50 KOe in einem Magnetfeld ausgerichtet und bei 100 atm Druck isostatisch verpresst. Für die Mischungen mit 8, 10, 14 und 16 Gewichtsprozent wurden Proben bei verschiedenen Temperaturen im Bereich $1015^\circ\text{C} < T_s < 1055^\circ\text{C}$ gesintert. Es zeigte sich, dass die Dichte ρ und die Remanenz B_R stetig mit der Sintertemperatur zunehmen. Das Energieprodukt zeigte hingegen gemäss Fig. 6 ein ausgeprägtes Maximum, welches sich mit zunehmender Menge an Sinterzusatz zu kleineren Werten verschiebt und in erster Näherung der optimalen Sintertemperatur entspricht. Es ergab sich aus dieser Versuchsreihe, dass Sintertemperaturen zwischen 1035 und 1045 $^\circ\text{C}$ für alle cermischmetallhaltigen Kobaltmagnete zu bevorzugen sind.

Die magnetischen Materialien wurden bei der anschliessenden Wärmebehandlungen zunächst zwischen 950 und 1020 $^\circ\text{C}$ getempert. Die Temperzeiten lagen zwischen 20 Minuten und 50 Stunden. Nach dem Tempern wurde die Probe rasch abgekühlt, etwa durch Abschrecken in Flüssigkeiten, wie flüssigem Stickstoff, Glycerin oder einer anderen öllartigen organischen Flüssigkeit, wie Silikonöl. Als sehr geeignet hat sich auch das Abkühlen in einer kalten Schutzgasatmosphäre, wie unter Argon oder Stickstoff, herausgestellt. In einer nachfolgenden Anlassbehandlung bei Temperaturen zwischen 300 und 600 $^\circ\text{C}$ über 10 bis 60 Minuten erfolgte eine weitere Verbesserung der magnetischen Eigenschaften.

Die Verbesserung der permanentmagnetischen Eigenschaften wird anhand der in Fig. 7 dargestellten Entmagnetisierungskurven eines Magneten der Zusammensetzung $\text{CeMM}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{CoS}$ erläutert. Eine Verbesserung der permanentmagnetischen Eigenschaften durch die vorstehend beschriebene Wärmebehandlung ist selbstverständlich auch für jeden anderen cermischmetallkobalt-haltigen Magneten denkbar. In Fig. 7 stellen die durchgezogen dargestellten Linien die Entmagnetisierungskurven nach dem Sintern bei $T_s = 1040^\circ\text{C}$ dar. Die strichpunktierete Linie markiert die Entmagnetisierungskurve nach dem Tempern bei 980 $^\circ\text{C}$ und dem Abschrecken in flüssigem Stickstoff, während die feinstrichliert, die punktiert und die grobstrichliert dargestellten Entmagnetisierungskurven nach dem Anlassen bei 300, 350 und 400 $^\circ\text{C}$ aufgenommen wurden. Hieraus ist zu ersehen, dass durch das Tempern und Abschrecken die Koerzitivfeldstärke um den Faktor 2,25 gesteigert werden konnte, während die daran anschliessende Anlassbehandlung eine weitere Steigerung von jH_C um 1–2 KOe bewirkt.

In weiteren Versuchen zeigte es sich, dass für das Tempern eine Temperatur von $980 \pm 10^\circ\text{C}$ optimal ist. Die Steigerung der Koerzitivfeldstärke ist hierbei von der Temperzeit abhängig. Neben einer Steigerung von jH_C auf das bis zu 2,5fache ist ausserdem eine Annäherung der Entmagnetisierungskurve an einen rechteckigen Verlauf, sowie eine Zunahme der Remanenz B_R festzustellen, wenn die Temperzeit 6 und mehr Stunden beträgt. Ferner zeigte es sich, dass die Abkühlgeschwindigkeit ein äusserst kritischer Parameter des Verfahrens ist. Das Abschrecken mit Stickstoff ist hierbei besonders zu empfehlen, da so eine beträchtliche Steigerung der jH_C -Werte auftritt und das Energieprodukt bei Temperzeiten $> 6^h$ zunimmt (im Beispiel der Fig. 7 von 16 auf 17 MGOe).

Für die Anlassbehandlung ist die Anlasstemperatur und -zeit von Wichtigkeit. Optimale Verbesserungen der magnetischen Eigenschaften werden bei einer Anlasstemperatur von 350 $^\circ\text{C}$ und einer Anlasedauer zwischen 30 und 40 Minuten erreicht.

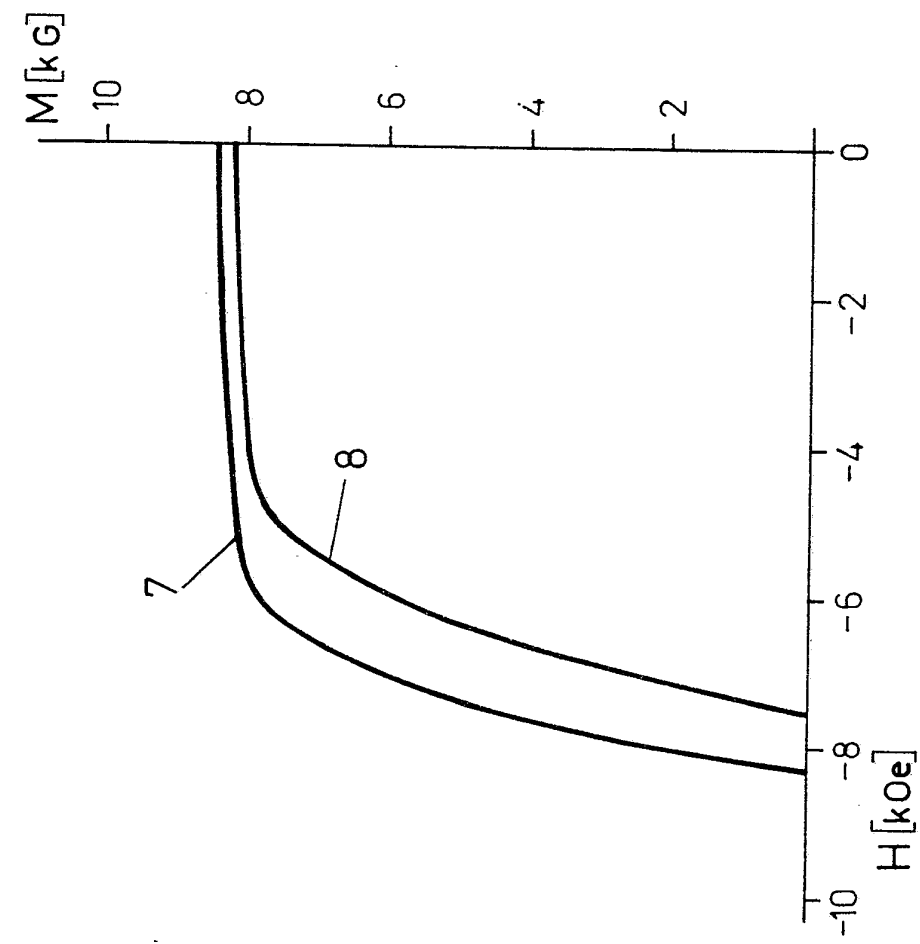


FIG.1

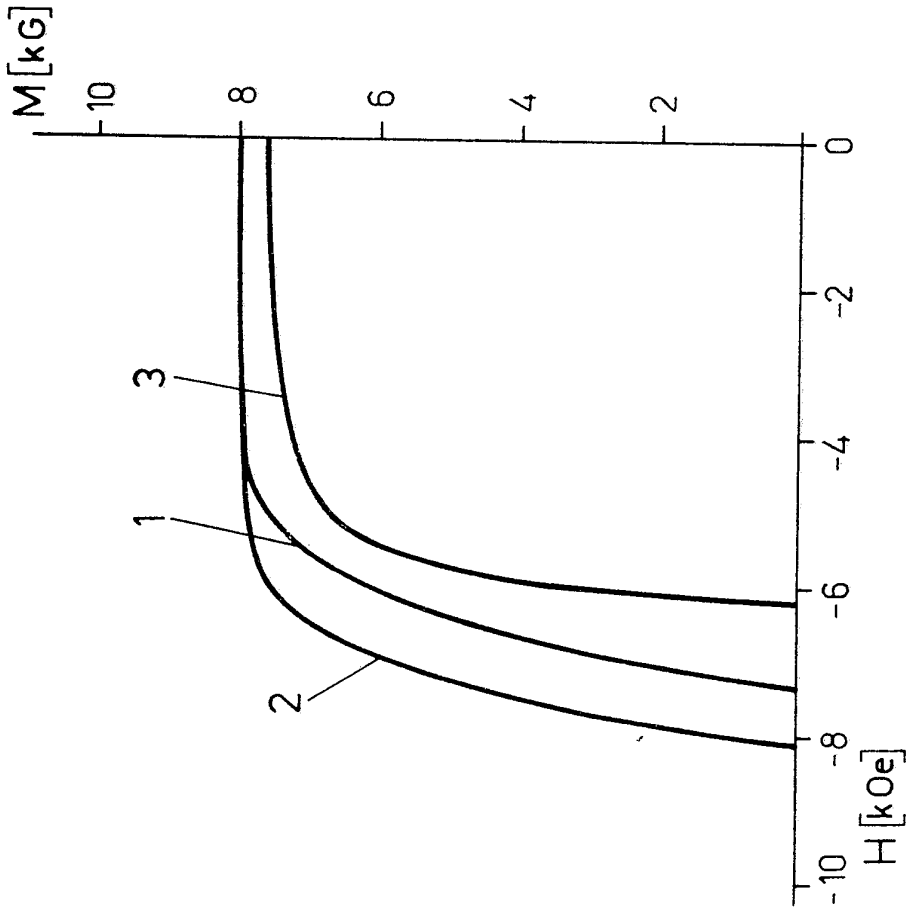


FIG.3

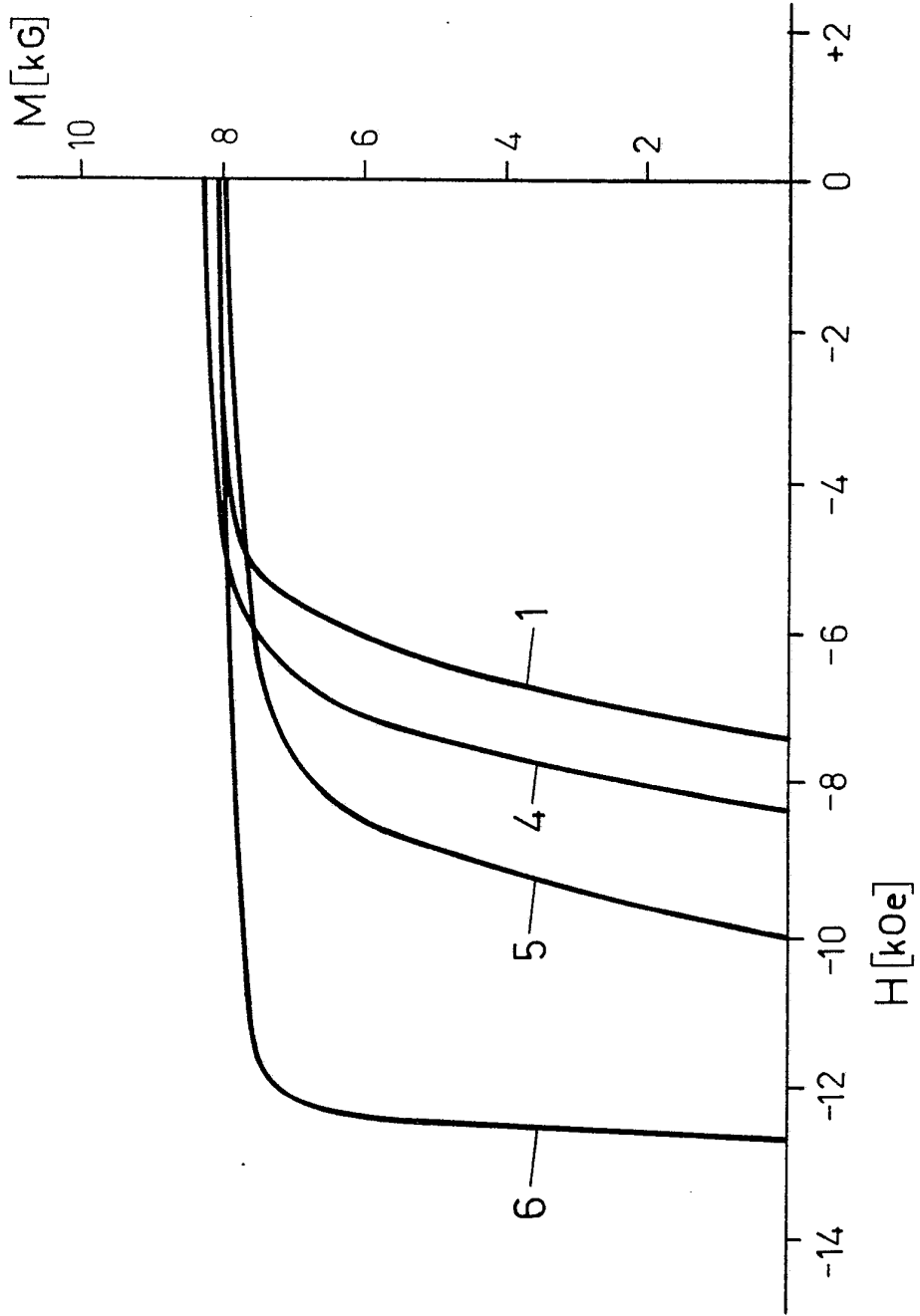


FIG. 2

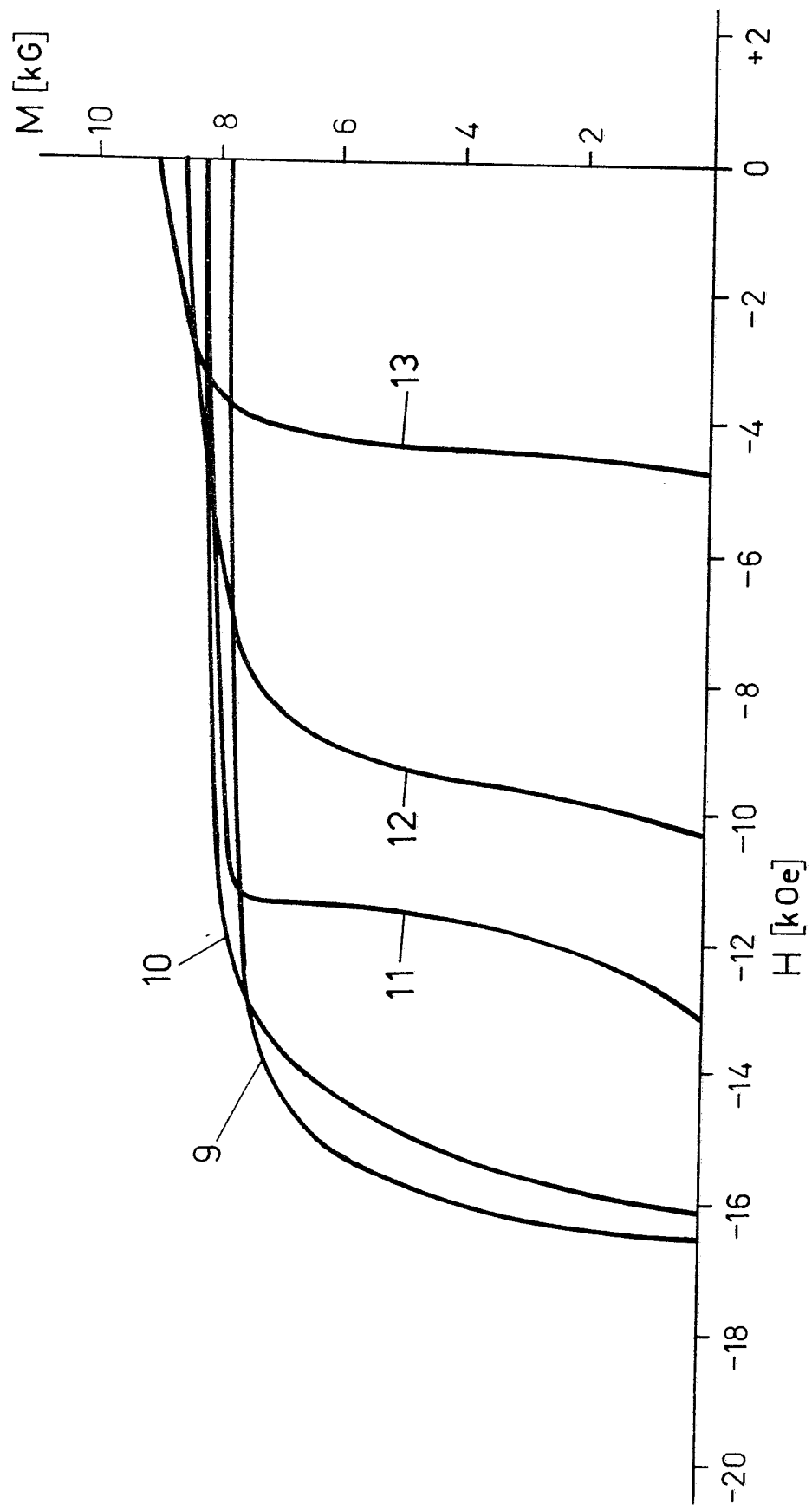


FIG.4

$(B \times H)_{\max}$ [MGOe]

JH_C [kOe]

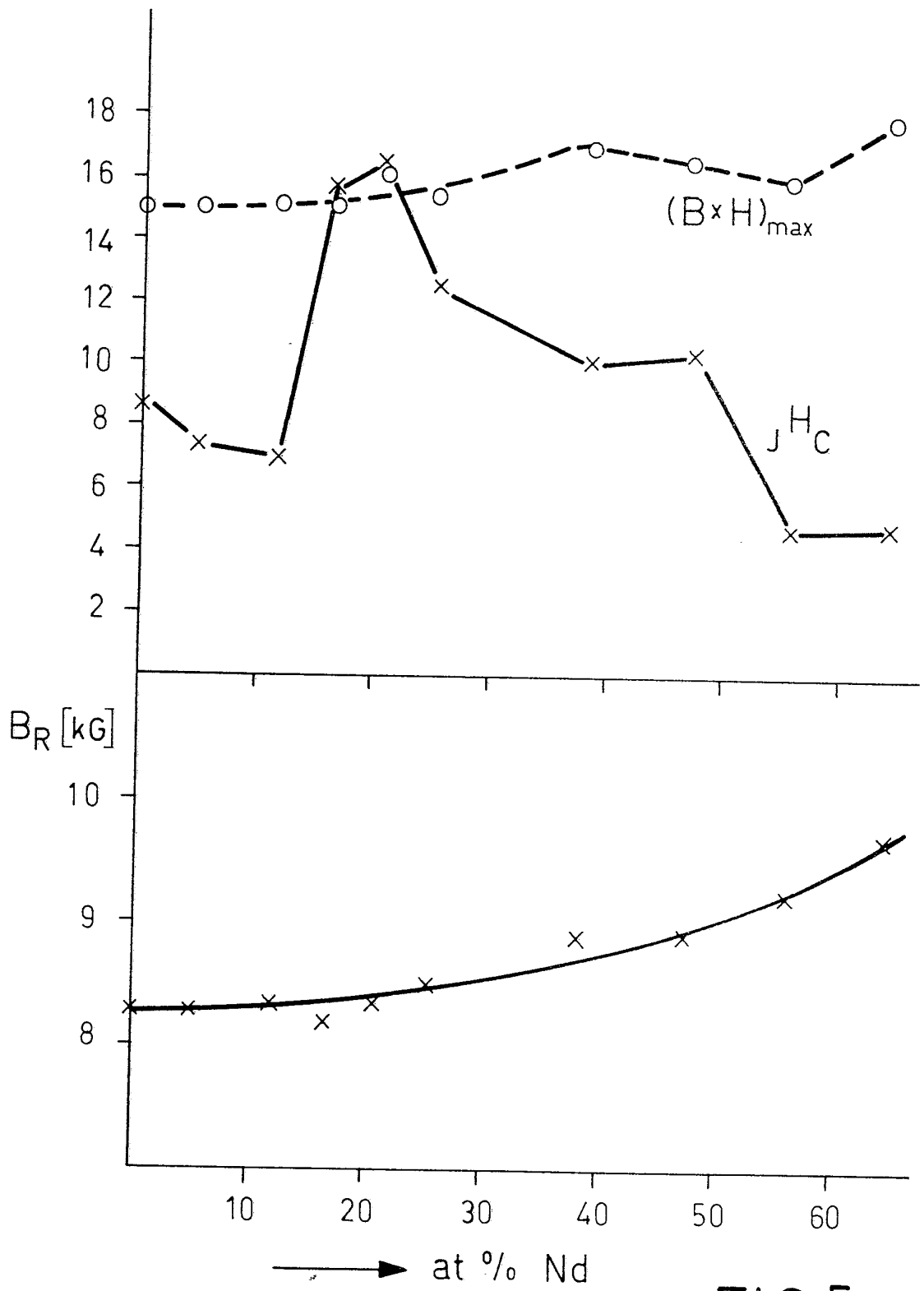


FIG.5

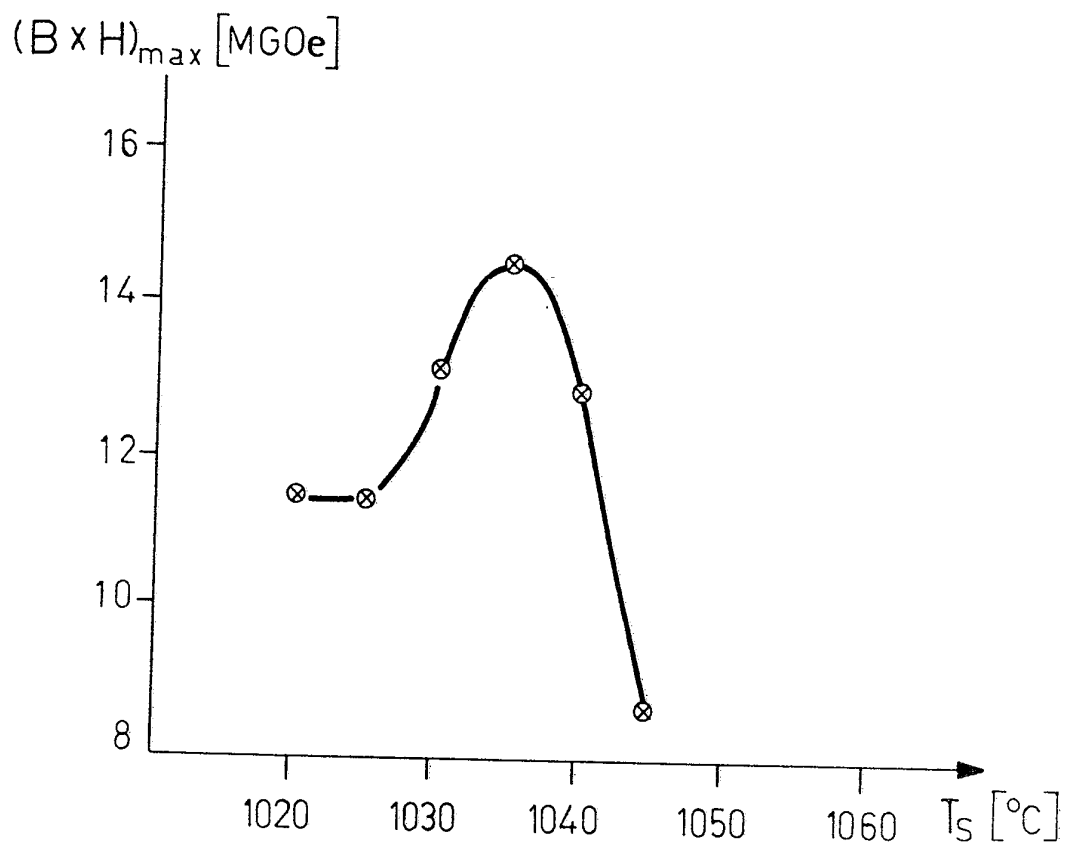


FIG. 6

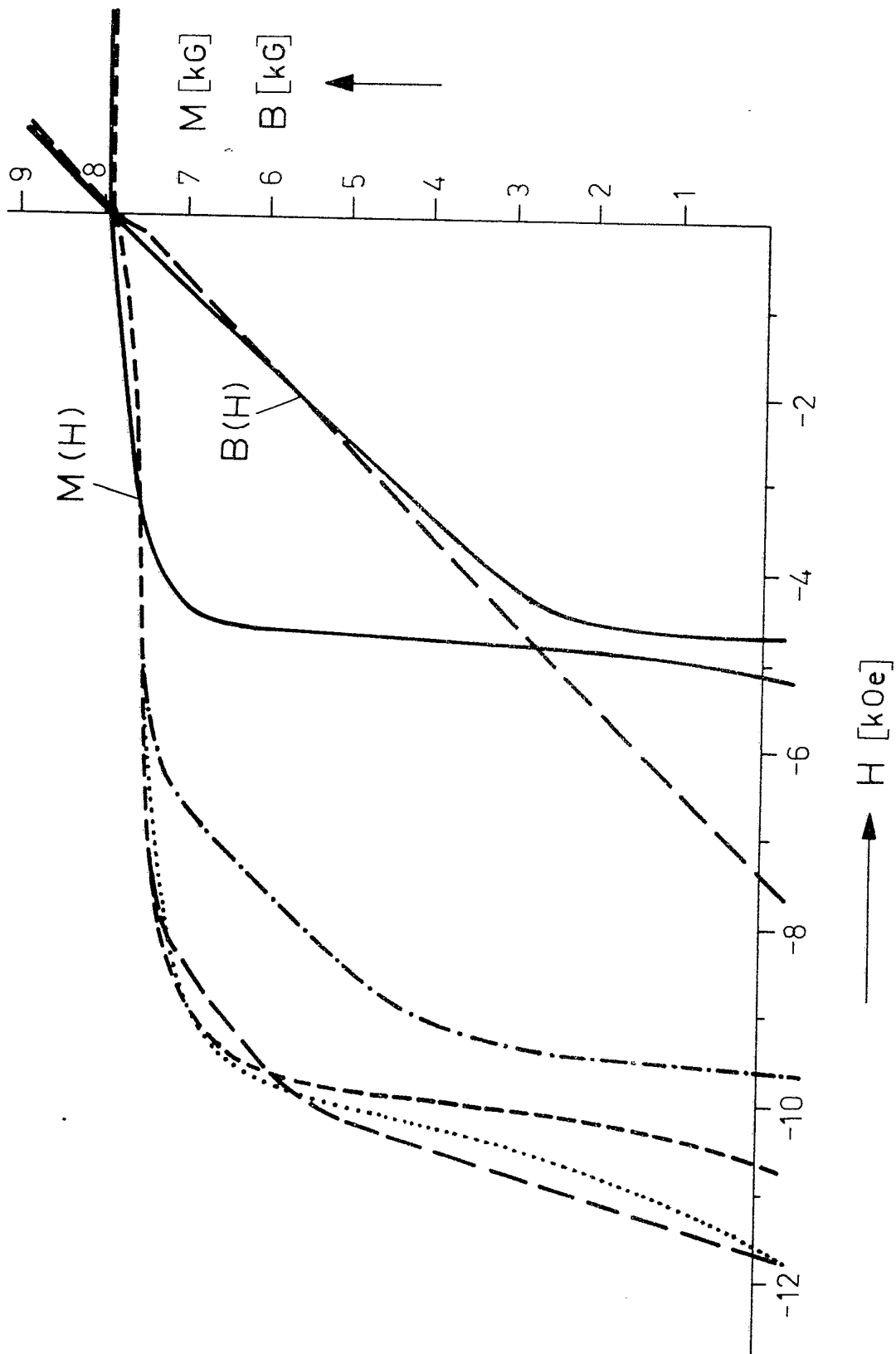


FIG.7