



(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer : **0 499 600 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift :
23.11.94 Patentblatt 94/47

(51) Int. Cl.⁵ : **H01F 1/08, C22C 38/10**

(21) Anmeldenummer : **92890030.7**

(22) Anmeldetag : **10.02.92**

(54) **Gesinterter Permanentmagnet(-werkstoff) sowie Verfahren zu dessen Herstellung.**

(30) Priorität : **11.02.91 AT 287/91**

(73) Patentinhaber : **BÖHLER YBBSTALWERKE G.m.b.H.**
A-3333 Böhlerwerk (AT)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :
19.08.92 Patentblatt 92/34

(72) Erfinder : **Pacher, Oskar, Dr.**
Kleinweg 6
A-8041 Graz (AT)
Erfinder : **Heiss, Siegfried, Dr.**
Raifberg 70/3
A-3340 Waidhofen/Ybbs (AT)

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung :
23.11.94 Patentblatt 94/47

(74) Vertreter : **Wildhack, Helmut, Dipl.-Ing. Dr. et al**
Patentanwälte Dipl.-Ing. Leo Brauneiss
Dipl.-Ing. Dr. Helmut Wildhack
Landstrasser Hauptstrasse 50
Postfach 281
A-1031 Wien (AT)

(84) Benannte Vertragsstaaten :
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

(56) Entgegenhaltungen :
EP-A- 395 625
EP-A- 0 265 006
EP-A- 0 344 542
EP-A- 0 389 626
EP-B- 0 126 802
Handbuch der Sonderstahlkunde, E. Houdremont, Erster Band, 1956, Springer Verlag, Seiten 124-128

EP 0 499 600 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

Die Erfindung betrifft einen gesinterten Permanentmagnet bzw.-werkstoff im wesentlichen bestehend aus einer magnetischen Phase vom Typ $\text{SE}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$ und mindestens einer weiteren sinteraktiven bzw. kornverbindenden Phase, welche Schwere Seltene Erden und/oder Verbindungen enthält.

Weiters bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung von Seltenen Erden enthaltenden Permanentmagnet(en)-werkstoffen), wobei zumindest der die magnetische Phase vom Typ $\text{SE}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$ bildende oder enthaltende Bestandteil schmelzmetallurgisch hergestellt und danach pulverisiert wird, worauf das Pulver mit Schwere Seltene Erden enthaltenden Zusätzen im Magnetfeld verpreßt und anschließend unter Bildung eines magnetisierbaren Rohkörpers gesintert und gegebenenfalls wärmebehandelt wird.

Permanentmagnete bzw. Permanentmagnetwerkstoffe aus im wesentlichen einer Legierung von Eisen (Fe), Bor (B) und Seltenen Erden (SE) im Sinterverfahren gefertigt, werden bevorzugt dann verwendet, wenn hohe Koerzitivkraft, hohe Remanenz und/oder großes Energieprodukt gefordert sind. Dabei wird der die magnetische Phase vom Typ $\text{Se}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ bildende oder enthaltende Bestandteil schmelzmetallurgisch hergestellt und pulverisiert, welches Pulver gegebenenfalls mit Zusätzen vermengt im Magnetfeld zu einem Grüning verpreßt und dieser gesintert wird, wobei der Sinterkörper gegebenenfalls mindestens einer weiteren Wärmebehandlung unterworfen werden kann.

In der EP-B1-0126802 sind gesinterte Permanentmagnete des Typs Fe-B-R (R bedeutet mindestens ein SE-Element einschließlich Y) bekannt, bei welchen Fe teilweise durch Co ersetzt werden kann. Die Elemente sind dabei auf Grund des verwendeten Herstellverfahrens in der magnetischen Phase homogen verteilt und eine Wärme- oder Alterungsbehandlung des Sinterkörpers soll die magnetischen Werte verbessern. Wird Fe teilweise durch Co ersetzt, so erfolgt dadurch eine Erhöhung des Curie-Punktes bzw. der Curie-Temperatur (T_c) des Magnetwerkstoffes, dessen Koerzitivkraft, wie dem Fachmann bekannt ist, jedoch mit steigendem Co-Gehalt sinkt, wodurch auch das Energieprodukt nachteilig beeinflußt werden kann.

Um Permanentmagnete mit verbesserten magnetischen Eigenschaften bei Raumtemperatur zu schaffen, wird gemäß EP-B1-101552 vorgeschlagen, eine Co-freie Legierung mit einem Gehalt an Fe-B-.R einzusetzen, die mindestens eine stabile Verbindung des ternären Systems Fe-B-R enthält, wobei R mindestens ein Sel tenerdenelement einschließlich Yttrium bedeutet. Die magnetische Hauptphase muß dabei eine intermetallische Verbindung mit konstanter Zusammensetzung sein, was eine homogene Verteilung der Legierungselemente bedingt. Abgesehen von dem großen legierungstechnischen Aufwand bei der Fertigung der Ausgangslegierung und den starken Streuungen der magnetischen Werte des sintertechnisch hergestellten Magnetwerkstoffes weist dieser eine signifikante Abnahme der magnetischen Kennwerte mit steigender Temperatur im Bereich von Raumtemperatur bis 200 ° C auf, wobei der Curie-Punkt schon bei etwa 300 ° C erreicht wird.

Ferner ist aus der EP-A1-256006 ein Verfahren zur Herstellung von gesinterten Permanentmagneten bekannt, bei welchem stöchiometrisch zusammengesetztes kristallines $\text{RE}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$ - Material (RE bedeutet Seltene Erden) mit einem anderen Material gemahlen wird, wobei dieses andere Material bei der Wärmebehandlung bzw. beim Sinterprozeß eine zweite nicht magnetische flüssige Phase an der Oberfläche der Körner aus $\text{RE}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$ bildet. Damit soll erreicht werden, daß die genaue chemische Zusammensetzung bei homogener Verteilung aller Elemente der magnetischen Phase im Magnetwerkstoff unabhängig von der zweiten Phase, die besondere schmelztechnische Eigenschaften und/oder Zusammensetzungen aufweisen kann, einstellbar ist. Bei dieser Ausführungsform besteht jedoch der Nachteil im großen legierungstechnischen Aufwand und der schlechten Reproduzierbarkeit der magnetischen Werkstoffdaten.

Aus der EP-A- 395625 ist ein gesinterter SE-Fe-B-Permanentwerkstoff und ein Verfahren zur Herstellung desselben bekannt geworden, bei welchem an den Korngrenzen als Legierungszusatz ein Element aus der Gruppe der SSE und/oder eine Verbindung eines Elementes aus der Gruppe gegebenenfalls gemeinsam mit weiteren Korngrenzenlegierungszusätzen eingelagert ist.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Nachteile der bekannten SE-enthaltenden Magnete(-werkstoffe) sowie ihrer Herstellungsverfahren zu beseitigen und gesinterte Permanentmagnete zu erstellen, die hohe Sättigungsmagnetisierung, hohe Koerzitivkraft und großes Energieprodukt bei guter Temperaturstabilität und hohem Curie-Punkt aufweisen. Ferner ist es Ziel der Erfindung, ein neues und verbessertes Herstellverfahren für Magnete anzugeben, mit welchem hohe magnetische Kennwerte erreicht und deren Streuung verringert werden.

Diese Aufgabe wird bei einem gattungsgemäßen Gegenstand durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1 gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen sind in den Unteransprüchen gekennzeichnet. Ein Verfahren der eingangs genannten Art ist erfindungsgemäß in den Ansprüchen 4 bis 12 gekennzeichnet.

Beim erfindungsgemäßen Permanentmagnet bzw.-werkstoff und auf Grund der erfindungsgemäßen Vorgangsweise bei einer Herstellung desselben werden synergetisch eine Reihe von Vorteilen erreicht, wobei nachteilige Wechselwirkungen von einzelnen Maßnahmen weitgehend unterdrückt sind und die Gesamtheit

der magnetischen Eigenschaften wesentliche erhöht wird. Die wissenschaftlichen Grundlagen und Ursachen dieser Kombinationseffekte sind noch nicht vollkommen geklärt; es handelt sich jedoch im wesentlichen dabei um physikalisch-chemische Wirkungen in Verbindung mit der Magnetokinetik.

Erfundungsgemäß sind Körner der magnetischen Phase oberflächengeglättet bzw. diffusionseingeformt und weisen einen Durchmesser von höchstens 60 µm, jedoch mindestens von 3 µm auf. Durch derartig ausgebildete Kornoberflächen wird energetisch bedingt, eine Domänwandbildung und/oder- Verschiebung zumindest erschwert, womit allgemein eine Verbesserung der Koerzitivkraftwerte erreicht wird. Von hoher Wichtigkeit ist dabei eine entsprechende Korngroße der magnetischen Phase, weil, wie gefunden wurde, Kordurchmesser von größer als 60 µm und kleiner als 3 µm zu einem Abfall der Koerzitivkraft bzw. der magnetischen Induktion führen.

Ein besonderes Kennzeichen des neuen erfundungsgemäßen Permanentmagneten(-werkstoffes) ist ein teilweiser Ersatz von Eisen (Fe) durch Kobalt (Co) in der magnetischen, mit Bor (B) sowie leichten Seltenen Erden (LSE) und Schweren Seltenen Erden (SSE) gebildeten Phase, wobei der Durchschnittsgehalt an SSE mit einem bestimmten Wert in Abhängigkeit vom Konzentrationswert von Co eingestellt ist. Es ist bekannt, daß Co-Gehalte eine geringe Erhöhung der Magnetisierung und eine Anhebung des Curie-Punkte bewirken, die Koerzitivkraft bzw. magnetische Induktion wird jedoch dabei erniedrigt, was zu einem geringeren Energieprodukt (BH_{max}) des Magneten und somit zu einer Verschlechterung in der Gesamtheit der magnetischen Eigenschaften führen kann. Diese Wirkungen können damit erklärt werden, daß Co-Atome in der tetragonalen Kristallstruktur bei Raumtemperatur eine Umorientierung der magnetischen Momente in Richtung der Basisebene bewirken und daß die uniachsiale magnetokristalline Anisotropie verschlechtert wird bzw. die Anisotropiefeldstärke sinkt. Vollkommen überraschend wurde gefunden, daß diese Nachteile eines Co-Ersatzes dadurch aufgehoben bzw. minimiert werden können, wenn SSE in einer bestimmten vom Co-Gehalt abhängigen Konzentration vorliegen und der übrige Seltene Erden (SE)- Teil der hartmagnetischen Phase durch LSE gebildet ist. Dies könnte damit im Zusammenhang stehen, daß die der magnetischen Momente von LSE insbesondere die vorteilhaft einsetzbaren Elemente Neodym (Nd) und Praseodym (Pr) parallel zu Fe bzw. ferromagnetisch ausgerichtet sind und die SSE eine antiparallele Richtung zu Fe bzw. eine antiferromagnetische Richtung ihrer magnetischen Momente aufweisen.

Als besonders wirkungsvoll und vorteilhaft einsetzbar hat sich unter SSE Dysprosium (Dy) gezeigt, weil u.a. durch die antiferromagnetische Kopplung die Anisotropiefeldstärke stark zunimmt. Es ist jedoch wichtig, daß der Gehalt an SSE mindestens 0,05 mal dem Gewicht an Co entspricht, weil niedrigere Konzentrationen eine Verringerung der Koerzitivkraft bewirken. Höhere SSE-Gehalte als 0,2 mal dem Gewicht an Co führen zu einer Abnahme der Sättigungsmagnetisierung.

Ist zusätzlich erfundungsgemäß die örtliche Konzentration an SSE-Atomen über den Durchmesser der Körner inhomogen, insbesondere in Richtung zur flächengeglätteten Korngrenze hin ansteigend, so wird eine Domänwandbildung und/oder Domänwandverschiebung weiter verhindert, wodurch eine weitere Vergrößerung der Koerzitivkraft und in der Folge des Energieproduktes eintreten. Als besonders wirkungsvoll hat sich eine mindestens 3-fache höhere Konzentration an SSE-Atomen in einem Bereich von höchstens 1 µm an der Korngrenze gezeigt.

Ein weiteres besonders wichtiges Kennzeichen des erfundungsgemäßen neuen Permanentmagneten ist ein gegenüber der hartmagnetischen Phase höherer Gehalt an SSE und/oder eine höherer Aktivität der SSE bei Diffusionstemperatur der sinteraktiven bzw. kornverbindenden, im wesentlichen paramagnetischen Phase. Bevorzugt gute magnetische Werte werden erhalten, wenn die SE-Konzentrationen dieser kornverbindenden Phase um mindestens 25 % und deren SSE-Konzentrationen um mindestens 90 % größer ist als diejenigen der magnetischen Phase im Durchschnitt.

Beim erfundungsgemäßen Verfahren wird der die hartmagnetische Phase vom Typ $SE_2(FeCo)_{14}B$ bildende oder enthaltende Bestandteil durch Schmelzen und Gießen einer Legierung enthaltend in AT.-% 8 bis 30 Seltene Erden (SE), 2 bis 28 B, Rest Fe sowie Co, gegebenenfalls weitere Legierungselemente und Verunreinigungen, in welcher Co mit einer Konzentration von 3 bis 25 At.-%, vorzugsweise 6 bis 20 At.-%, insbesondere 8 bis 14 At.-%, eingestellt und der SE-Anteil aus Leichten Seltenen Erden (LSE) und Schweren Seltenen Erden (SSE) gebildet werden, hergestellt und zu Pulver mit einer Korngroße von mindestens 3 µm, jedoch, wie an sich bekannt, kleiner als 60 µm, vorzugsweise kleiner als 45 µm, insbesondere kleiner als 30 µm, zerkleinert. In dieses Pulver werden ein oder mehrere Seltene Erden (SE) enthaltender(e) Zusatzstoff(e) mit einer gegenüber den Pulverkörnern um mindestens 25%, vorzugsweise um mindestens 35%, insbesondere um mindestens 80%, größeren SE-Konzentration und einer um mindestens 100 %, vorzugsweise 150 %, insbesondere 200 %, größeren SSE-Konzentration eingebracht und homogen verteilt. Um die Oberfläche der Pulverkörner und die Zusätze miteinander in guten Kontakt zu bringen, ist es bei festen Zusätzen erforderlich, deren Teilchendurchmesser unter 5 µm bzw. kleiner als 15 % des Durchmessers der Pulverkörner und gegebenenfalls einen weiteren Mahlvorgang vorzusehen. Die Zusätze können auch in flüssiger Form, z.B. als SE-Verbindun-

gen, in das Pulver eingebracht werden.

Im Ausgangsmaterial des Pulvers wird auf schmelzmetallurgischem Weg vom SE-Anteil der SSE-Gehalt in Abhängigkeit vom Co-Gehalt und zwar in einem Bereich von 0,02 bis 0,19 mal dem Co-Gehalt eingestellt. Der SSE-Gehalt des Zusatzes wird um mindestens 100% größer als derjenige des Pulvers vorgesehen.

Aus dem aus Pulver mit den Zusätzen gebildeten Material wird in einem Magnetfeld ein Grüning gepreßt, welcher vorzugsweise im Vakuum oder gegebenenfalls in Schutzgasatmosphäre bei hoher Temperatur gesintert wird. Die Zusätze werden dabei zumindest teilweise flüssig oder teigig, hüllen die Körner im wesentlichen ein und wirken als sinteraktives bzw. kornverbindendes Mittel, welches die Kanten und Klüfte in und zwischen den Körnern weitgehend ausfüllt. Dazu ist es wichtig, daß die Sintertemperatur kurzzeitig derart hoch gewählt wird, daß dem sinteraktiven Mittel ein ausreichender Flüssigkeitsgrad erteilt wird, um insbesondere die Klüfte und scharfkantigen Konkavhöhlräume der Kornoberflächen auszufüllen bzw. zu umhüllen.

Nach dem Sintervorgang wird der Sinterkörper bei einer Temperatur unterhalb der Sintertemperatur einer Diffusionsbehandlung bzw. Diffusionsglühung mit einer Temperatur zwischen 600 und 100°C und einer Zeitdauer von 1 bis 12 Stunden unterworfen. Die sinteraktive bzw. kornverbindende Phase bzw. Masse weist dabei einen ausreichenden Festigkeitsgrad zur Formstabilisierung auf. Mit einer Diffusionsbehandlung des Sinterkörpers, die unmittelbar an das Sintern angeschlossen werden kann, werden betreffend die Körner für die magnetischen Eigenschaften vorteilhafte Oberflächenstrukturen und Konzentrationsprofile von Atomen erreicht. Die durch den Zerkleinerungsvorgang scharfkantig ausgebildeten Oberflächen der die hartmagnetische Phase bildenden oder enthaltenden Körner werden geglättet, weil die Kanten bzw. Spitzen energetische Unregelmäßigkeiten darstellen und in diesen Bereichen eine verstärkte Atomdiffusion erfolgt. Eine Einformung der Körner bzw. eine weitgehend gerichtete Atomdiffusion bewirkt eine Verringerung bzw. Minimierung ihrer Oberflächenergie. Durch geglättete Oberflächen mit verringelter Energie der Körner aus hartmagnetischer Phase wird, bezogen auf die Richtungsänderung der magnetischen Momente energetisch eine Neubildung von Domänwänden, welche bevorzugt an Spitzen und Kanten erfolgt, wirksam verringert und damit die Koerzitivkraft der Magnete erhöht. Dabei sind jedoch eine bestimmte oben angegebene Korngröße und eine ausreichende Füllung, insbesondere der Klüfte und scharfkantigen Konkavhöhlräume der Kornoberflächen mit sinteraktiver Masse bzw. Phase wichtig.

Auf Grund des eingestellten Konzentrationsunterschiedes an SSE-Atome in der hartmagnetischen Phase und der kornverbindenden, weitgehend paramagnetischen Phase erfolgt bei der Diffusionsbehandlung auch ein Eindringen von SSE- Atomen in die magnetokristalline Phase. Weil bei eindiffundierten Elementen wie beispielsweise AL ein rascher, im wesentlicher unmittelbarer, Konzentrationsausgleich stattfindet, war es überraschend, daß SSE-Atome an den Korngrenzen bzw. im korngrenznahen Bereich auf einen im Vergleich mit dem Korninneren mindestens 3-fachen Gehalt angereichert werden können und eine inhomogene Konzentration von SSE- Atomen in den Körnern ausbildungbar ist. Dabei ist es wichtig, die Diffusionsbehandlungsparameter derart zu wählen, daß die Stärke des Bereiches der erhöhten SSE- Konzentration auf mindestens 0,05 µm, höchstens jedoch 1 µm eingestellt wird. Kleinere Stärken bewirken nur eine unmaßgebliche weitere Verminderung der Domänwandbildung und/oder Domänwandbeweglichkeit, somit eine geringfügige Erhöhung der Koerzitivkraft; größere Stärken reduzieren die erreichbare Sättigungsmagnetisierung und verkleinern das Energieprodukt des Permanentmagneten.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von beiliegenden Tabellen 1 und 2, in welchen Legierungsgehalte und Mittelwerte von magnetischen Messungen von Permanentmagnetkörpern angegeben sind, näher erläutert.

In der Tabelle 1 sind die magnetischen Werte von Vergleichsmagneten(-werkstoffen) mit unterschiedlicher Zusammensetzung angegeben. Dabei wurde das jeweilige Ausgangsmaterial schmelzmetallurgisch hergestellt und zu Pulver gemahlen. Unter Einwirkung eines Magnetfeldes erfolgte die Verpressung des Pulvers zu einem Grüning, welcher gesintert, wärmebehandelt und magnetisiert wurde. Die Zusammensetzung und die gemessenen magnetischen Werte der Permanentmagnetkörper (Vergleichsmagnete) sind unter der Bezeichnung A bis F in Tabelle 1 angegeben.

Unter den Nummern 1 bis 14 in der Tabelle 2 werden erfindungsgemäße Permanentmagnete(-werkstoffe) angeführt. Die analytischen Bestimmungen erfolgten durch Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM). Der SSE- Gehalt in der magnetischen Phase im Durchschnitt wurde dabei durch Mittelwertbildung aus Punkt- und Bereichsmessungen über den Kornquerschnitt festgestellt.

Bei den erfindungsgemäßen Permanentmagneten wird durch den Co-Gehalt der Curie-Punkt und die magnetische Feldstärke bzw. die Magnetisierung erhöht und infolge der weiteren Maßnahmen , wie sich erwiesen hat, die Koerzitivkraft bzw. Induktion auf hohen Werten gehalten, was synergetisch ein erhöhtes Energieprodukt bewirkt. Bei üblichen Magneten, weitgehend ohne Co- Gehalt, werden hohe Koerzitivkräfte bei niedrigen Curie-Temperaturen und bei hohem Co-Gehalt hohe Magnetisierung bei hohen Curie- Temperaturen erreicht. Das magnetische Energieprodukt ist jedoch in beiden Fällen relativ niedrig.

Tabelle 1

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Zusammensetzung des gesinterten Magnetrwerkstoffes (Vergleich)				Magnetische Werte				
SE - Schalt Nd Al %	Dy Al %	Fe Al %	Co Al %	B A/m	H_c kA/m	$B_{H\max}$ kJ/m ³	M_r T	T_c °C
A 15,4	-	77,8	-	6,77	750	280	1,21	305
B 14,5	0,3	71,6	5,2	7,1	1117	258	1,18	339
C 14,5	1,5	66,5	10,6	7,0	1023	246	1,13	388
D 14,6	1,0	63,9	13,1	6,82	1010	245	1,15	397
E 14,5	1,5	57,1	19,8	7,0	904	238	1,12	448
F 14,4	0,9	52,8	24,3	6,9	715	235	1,12	453

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Hartmagnetische Phase				Kornverbundene Phase				Magnetische Werte			
Korn-durchmesser (Mittelpunkt) μm	Co-Gehalt At %	SSE-Gehalt At %	Umgrenzen	SSE-Gehalt At %	SSE-Gehalt At %	iHc kA/m	BH_{max} kJ/m ³	M_r T	T_c °C	σ A/m	%
6	2,2	0,4	0,08	5,8	16.	15.1	255	275	7.21	332	1
20	5,3	0,03	0,06	0,4	21.	3,2	960	275	1,20	340	2
15	8,1	0,8	0,08	3,6	27,5	26,6	1450	265	1,20	373	3
4	10,1	1,2	0,1	6,1	28	24,3	1520	253	1,16	384	4
11	10,8	0,6	0,8	2,1	24	18,8	1160	280	1,27	388	5
16	10,4	0,8	0,09	5,4	20,1	21,6	1450	260	1,18	386	6
18	10,3	1,9	0,6	5,9	19	24,7	1685	225	1,10	382	7
8	12,6	1,8	0,2	8,2	26	19,3	1450	260	1,18	396	8
21	12,1	0,7	0,4	6,3	14,8	19,6	1320	290	1,22	390	9
13	15,5	1,5	0,9	5,0	20	17,3	1150	280	1,21	408	10
9	15,8	1,2	0,5	5,5	34	21,9	1495	273	1,16	412	11
21	20,4	3,8	0,05	14,2	27	26,0	1350	240	1,15	458	12
7	23,8	2,2	0,1	16,1	24	22,5	1415	205	1,01	464	13
17	24,6	1,5	0,8	12,6	22	18,2	515	235	1,22	478	14

Tabelle 2

Patentansprüche

- 5 1. Gesinterter Permanentmagnet bzw.-werkstoff im wesentlichen bestehend aus einer magnetischen Phase vom Typ $\text{SE}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$ und mindestens einer weiteren sinteraktiven bzw. kornverbindenden Phase, welche Schwere Seltene Erden SSE, und/oder Verbindungen enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die magnetische Phase aus oberflächengeglätten bzw. diffusionseingeformten Körnern mit einem kleinsten Durchmesser von 3 µm und einem an sich bekannten größten Durchmesser von 60 µm, vorzugsweise 10 45 µm, insbesondere 30 µm, gebildet ist, die magnetische Phase bzw. die aus dieser Phase gebildeten Körner Kobalt, Co, mit einer Konzentration von 3 bis 25 At.-%, vorzugsweise 6 bis 20 At.-%, insbesondere 15 8 bis 14 At.-% und Seltene Erden, SE, mit Anteilen an Leichten Seltenen Erden, LSE, und Schweren Seltenen Erden, SSE, aufweist bzw. aufweisen, wobei der Durchschnittsgehalt an SSE gleich 0,05 bis 0,2, vorzugsweise 0,06 bis 0,15, insbesondere etwa 0,1, multipliziert mit dem Konzentrationswert von Co beträgt und die örtliche Konzentration an SSE- Atomen über den Durchmesser der Körner, wie an sich bekannt, inhomogen in Richtung zur Korngrenze hin ansteigend, vorzugsweise überproportional ansteigend, ist und die sinteraktive(n) bzw. kornverbindende(n) Phase(n), welche gegebenenfalls Einlagerungen von Metallen und/oder Metallverbindungen beinhaltet(n), gegenüber der magnetischen Phase bzw. den Körnern, einen höheren Gehalt an SE, mit im Durchschnitt einen um mindestens 25 %, vorzugsweise 20 um mindestens 35 %, insbesondere um mindestens 80 %, größeren SE- Konzentrationswert und einen um mindestens 90 %, vorzugsweise 140 %, insbesondere mindestens 190 %, größeren SSE-Konzentrationswert aufweist(en).
- 25 2. Permanentmagnet bzw.-werkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration an SSE-Atomen an den bzw. im Bereich der Korngrenzen einen Wert aufweist, der mindestens das 3-fache, vorzugsweise mindestens das 4,5-fache, insbesondere mindestens das 6-fache des Wertes im Korninneren beträgt.
- 30 3. Permanentmagnet bzw.-werkstoff nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Bereich mit hoher Konzentration von SSE-Atomen an den Korngrenzen eine Stärke von 0,05 bis 1 µm, vorzugsweise 0,09 bis 0,9 µm, insbesondere von 0,2 bis 0,4 µm, aufweist.
- 35 4. Verfahren zur Herstellung von Seltene Erden (SE) enthaltenden Permanentmagnet(en) bzw.-werkstoffen, wobei zumindest der die magnetische Phase vom Typ $\text{SE}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$ bildende oder enthaltende Bestandteil schmelzmetallurgisch hergestellt und danach pulverisiert wird, worauf das Pulver mit Schweren Seltenen Erden, SSE, enthaltenden Zusätzen im Magnetfeld verpreßt und anschließend unter Bildung eines magnetisierbaren Rohkörpers gesintert und gegebenenfalls wärmebehandelt wird, dadurch gekennzeichnet, daß der die magnetische Phase bildende oder enthaltende Bestandteil durch Schmelzen und Gießen einer Legierung, enthaltend in At.-% 8 bis 30 Seltene Erden, SE, 2 bis 28 B, Rest Fe sowie Co, gegebenenfalls weitere Legierungselemente und Verunreinigungen, in welcher Co mit einer Konzentration von 3 bis 25 At.-%, vorzugsweise 6 bis 20 At.-%, insbesondere 8 bis 14 At.-%, eingestellt und der SE- Anteil aus Leichten Seltenen Erden, LSE, und Schweren Seltenen Erden, SSE, gebildet werden, hergestellt und zu Pulver mit einer Korngröße von mindestens 3 µm, jedoch, wie an sich bekannt, kleiner als 40 60 µm, vorzugsweise kleiner als 45 µm, insbesondere kleiner als 30 µm, zerkleinert wird, in welches Pulver ein oder mehrere Seltene Erden, SE, enthaltender(e) Zusatzstoff(e) mit einer gegenüber den Pulverkörnern um mindestens 25 %, vorzugsweise um mindestens 35 %, insbesondere um mindestens 80 %, größeren SE- Konzentration und einer um mindestens 100 %, vorzugsweise 150 %, insbesondere 200 %, größeren SSE- Konzentration eingebracht und homogen verteilt werden, worauf das Gemisch im Magnetfeld zu einem Grünling verpreßt, dieser gesintert und der Sinterkörper einer Diffusionsbehandlung bzw.-glühung und nachfolgend gegebenenfalls einer oder mehreren weiteren Wärmebehandlung(en) unterworfen wird.
- 45 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der SSE-Tei vom SE- Anteil der die magnetische Phase bildenden oder enthaltenden Legierung in Abhängigkeit von der Co- Konzentration eingestellt wird.
- 50 6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß in der Legierung ein SSE- Gehalt mit einem Wert in At.-% von 0,02 bis 0,19, vorzugsweise von 0,06 bis 0,12, insbesondere etwa 0,08, multi-

pliziert mit dem Konzentrationswert von Co, eingestellt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der(die) pulverförmige(n) Zusatz, bzw. Zusätze, mit einer Korngröße, welche kleiner als 15 %, vorzugsweise kleiner als 9%, insbesondere kleiner als 2%, der Korngröße des die magnetische Phase enthaltenden oder bildenden Pulvers ist, in dieses eingebracht wird bzw. werden.
5
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß in das die magnetische Phase enthaltende oder bildende Pulver ein Zusatz, bzw. Zusätze in zumindest teilweise flüssiger Form, vorzugsweise als chemische, insbesondere als metallorganische Verbindungen, welche bei Erhitzen Oxide und/oder Nitride und/oder Karbide bilden, eingebracht und homogen verteilt wird (werden).
10
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der durch Sintern des Grünlings hergestellte Sinterkörper diffusionsbehandelt bzw. derart geglüht wird, daß die die magnetische Phase bildenden oder enthaltenden Körner oberflächeneglättert bzw. diffusionseingeformt werden und daß SSE-Atome aus dem bzw. der den (die) Zusatz, bzw. Zusätze, enthaltenden und/oder von diesem(n) gebildeten sinteraktiven bzw. kornverbindenden Mittel bzw. Phase in den Oberflächenbereich der die magnetische Phase bildenden oder enthaltenden Körner eindiffundieren gelassen wird.
15
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß in den die magnetische Phase bildenden oder enthaltenden Körnern eine, an sich bekannte, inhomogene, insbesondere eine in Richtung zur Korgrenze hin steigende, Konzentration von SSE- Atomen ausgebildet wird.
20
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Diffusionsbehandlung bzw. - glühung des Sinterkörpers bei einer unter der Sintertemperatur liegenden Temperatur von 600 bis 1100 ° C, vorzugsweise 800 bis 1050 °C, insbesondere 900 bis 1000° C, durchgeführt wird.
25
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Diffusionsbehandlung bzw.- glühung mit einer Zeitdauer von 1 bis 12 Stunden, vorzugsweise von 2 bis 8 Stunden, insbesondere von 3 bis 5 Stunden, durchgeführt wird, wobei bei niedrigen Behandlungstemperaturen deren Zeitdauer verlängert wird.
30

Claims

- 35 1. Sintered permanent magnet or permanent magnet material consisting substantially of a magnetic phase of the type $\text{RE}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$ and at least one further sinter-activated or grain-bonding phase which contains heavy rare earths, HRE, and/or compounds, characterised in that the magnetic phase is formed from grains with a smooth surface or shaped by diffusion with a minimum diameter of 3 µm and a maximum diameter, which is known *per se*, of 60 µm, preferably 45 µm, especially 30 µm, the magnetic phase or the grains formed from this phase having cobalt, Co, with a concentration of 3 to 25% by atom, preferably 6 to 20% by atom, especially 8 to 14% by atom, and rare earths, RE, with proportions of light rare earths, LRE, and heavy rare earths, HRE, wherein the average content of HRE is equal to 0.05 to 0.2, preferably 0.06 to 0.15, especially 0.1, multiplied by the concentration value of Co, and the local concentration of HRE atoms over the diameter of the grains, as is known *per se*, rises inhomogeneously in the direction of the grain boundary, preferably rising over-proportionally, and the sinter-activated or grain-bonding phase(s) which optionally contain(s) occlusions of metals and/or metal compounds has (have) relative to the magnetic phase or the grains a higher content of RE with a RE concentration value which is greater on average by at least 25%, preferably by at least 35%, especially by at least 80%, and a HRE concentration value which is greater by at least 90%, preferably 140%, especially at least 190%.
40
- 45 2. Permanent magnet or permanent magnet material according to Claim 1, characterised in that the concentration of HRE atoms on or in the region of the grain boundaries has a value which amounts to at least 3 times, preferably at least 4.5 times, especially at least 6 times the value in the interior of the grain.
50
- 55 3. Permanent magnet or permanent magnet material according to one of Claims 1 or 2, characterised in that the region with a higher concentration of HRE atoms on the grain boundaries has a thickness of 0.05 to 1 µm, preferably 0.09 to 0.9 µm, especially 0.2 to 0.4 µm.

4. Method of manufacturing permanent magnets or permanent magnet materials containing rare earths (RE), in which at least the component forming or containing the magnetic phase of the type $RE_2(FeCo)_{14}B$ is produced by fusion metallurgy and then pulverised, whereupon the powder is compressed with additives containing heavy rare earths, HRE, in a magnetic field and then sintered to form a magnetisable blank and optionally heat-treated, characterised in that the component forming or containing the magnetic phase is produced by melting and casting an alloy containing in % by atom 8 to 30 rare earth, RE, 2 to 8 B, the rest Fe and Co, optionally further alloy elements and impurities, in which Co is set at a concentration of 3 to 25% by atom, preferably 6 to 20% by atom, especially 8 to 14% by atom, and the RE component is formed from light rare earths, LRE, and heavy rare earths, HRE, and crushed to powder with a grain size of at least 3 μm , but, as is known *per se*, smaller than 60 μm , preferably smaller than 45 μm , especially smaller than 30 μm , into which powder there is (are) introduced one or more additives containing rare earths, RE, with a RE concentration which, relative to the powder grains, is greater by at least 25%, preferably by at least 35%, especially by at least 80%, and a HRE concentration which is greater by at least 100%, preferably 150%, especially 200%, and homogeneously distributed, whereupon the mixture is compressed in the magnetic field to form a blank, the latter is sintered and the sintered body is subjected to diffusion treatment or diffusion annealing and subsequently optionally to one or more further heat treatment operation(s).
5. Method according to Claim 4, characterised in that the HRE proportion of the RE component of the alloy forming or containing the magnetic phase is set as a function of the Co concentration.
10. Method according to Claim 4 or 5, characterised in that in the alloy a HRE content is set with a value in % by atom of 0.02 to 0.19, preferably 0.06 to 0.12, especially 0.08, multiplied by the concentration value of Co.
15. Method according to one of Claims 4 to 6, characterised in that the powdered additive or additives is or are introduced into the powder containing or forming the magnetic phase, with a grain size which is smaller than 15%, preferably smaller than 9%, especially smaller than 2%, of the grain size of the powder containing or forming the magnetic phase.
20. Method according to one of Claims 4 to 7, characterised in that an additive or additives in at least partially liquid form, especially as chemical compounds and especially as organometallic compounds which when heated form oxides and/or nitrides and/or carbides, is (are) introduced into the powder containing or forming the magnetic phase and homogeneously distributed.
25. Method according to one of Claims 4 to 8, characterised in that the sintered body produced by sintering of the blank is subjected to diffusion treatment or annealed in such a way that the grains forming or containing the magnetic phase are smoothed on the surface or shaped by diffusion and that HRE atoms from the sinter-activated or grain-bonding medium or phase containing the addition or additions and/or formed thereby are allowed to diffuse into the surface region of the grains forming or containing the magnetic phase.
30. Method according to one of Claims 4 to 9, characterised in that in the grains forming or containing the magnetic phase a concentration of HRE atoms is formed which is known *per se*, is inhomogeneous and in particular rises in the direction of the grain boundary.
35. Method according to one of Claims 4 to 10, characterised in that the diffusion treatment or diffusion annealing of the sintered body is carried out at a temperature of 500 to 1100°C, preferably 800 to 1050°C, especially 900 to 1000°C, which lies below the sintering temperature.
40. Method according to one of Claims 4 to 11, characterised in that the diffusion treatment or diffusion annealing is carried out for a period of 1 to 12 hours, preferably 2 to 8 hours, especially 3 to 5 hours, the period being prolonged in the event of low treatment temperatures.
45. Method according to one of Claims 4 to 12, characterised in that the diffusion treatment or diffusion annealing is carried out for a period of 1 to 12 hours, preferably 2 to 8 hours, especially 3 to 5 hours, the period being prolonged in the event of low treatment temperatures.

55 Revendications

1. Aimant permanent fritté ou une matière première pour cet aimant, se composant pour l'essentiel d'une phase magnétique de type $SE_2(FeCo)_{14}B$ et au moins d'une autre phase présentant une activité de frittage

ou une phase de combinaison de grains, comportant des terres rares lourdes, SSE, et/ou des composés, caractérisé(e) en ce que la phase magnétique est constituée de grains à surface lisse ou de grains formés par coalescence de diffusion, ayant un diamètre minimal de 3 µm et un diamètre maximal connu en soi de 60 µm, de préférence de 45 µm, en particulier de 30 µm, en ce que la phase magnétique ou les grains formés à partir de cette phase comporte(nt) du cobalt, Co, avec une concentration en atomes de 3 à 25 %, de préférence de 6 à 20 %, en particulier de 8 à 14 % et des terres rares, SE, dont une partie en terres rares légères, LSE, et une partie en terres rares lourdes, SSE, la teneur moyenne en SSE étant comprise entre 0,05 et 0,2, de préférence entre 0,06 et 0,15, en particulier égale à environ 0,1 fois la valeur de la concentration en Co, en ce que la concentration locale en atomes de SSE est croissante sur le diamètre des grains, d'une façon non homogène connue en soi, en augmentant en direction de la périphérie du grain, cette croissance étant de préférence surproportionnelle et en ce que la ou les phase(s) présentant une activité de frittage ou de combinaison de grains et comportant le cas échéant des inclusions de métaux et/ou de composés métalliques présente(nt) par rapport à la phase magnétique ou par rapport aux grains une teneur plus importante en SE, avec une concentration en SE supérieure en valeur moyenne de 25 % au moins, de préférence de 35 % au moins, en particulier de 85 % au moins, et une concentration en SSE supérieure de 90 % au moins, de préférence de 140 % au moins, en particulier de 190 % au moins.

- 5 2. Aimant permanent fritté ou une matière première pour cet aimant selon la revendication 1, caractérisé(e) en ce que la concentration en atomes de SSE à la périphérie ou dans la zone périphérique du grain, a une valeur égale à 3 fois au moins, de préférence égale à 4,5 fois, en particulier égale à 6 fois, la valeur obtenue au cœur du grain.
- 10 3. Aimant permanent fritté ou une matière première pour cet aimant selon la revendication 1 ou 2, caractérisé(e) en ce que la zone de forte concentration en atomes de SSE à la périphérie du grain a une épaisseur comprise entre 0,05 et 1 µm, de préférence entre 0,09 et 0,9 µm, en particulier entre 0,2 et 0,4 µm.
- 15 4. Procédé de fabrication d'un aimant permanent fritté ou d'une matière première pour cet aimant, contenant des terres rares, SE, dans lequel au moins la partie constituante qui constitue ou qui contient la phase magnétique de type $SE_2(FeCo)_{14}B$ est obtenue par un procédé métallurgique de fusion puis pulvérisée, cette poudre étant ensuite pressée dans un champ magnétique avec des additifs contenant des terres rares lourdes, SSE, et enfin frittée en formant une substance brute magnétisable, éventuellement soumise à un traitement thermique, caractérisé en ce que la partie constituante qui constitue ou qui contient la phase magnétique est obtenue par fusion et coulage d'un alliage ayant une concentration en atomes de 8 à 30 % de terres rares, SE, de 2 à 28 % de B, le reste étant du Fe et du Co, éventuellement avec d'autres constituants d'alliage ou impuretés, la concentration en atomes du Co étant ajustée entre 3 et 25 %, de préférence entre 6 et 20 %, en particulier entre 8 et 14 %, la partie terres rares, SE, étant formée de terres rares légères, LSE, et de terres rares lourdes, SSE, cette substance étant ensuite réduite en poudre avec une taille de grain d'au moins 3 µm, mais inférieure, comme on le sait, à 60 µm, de préférence inférieure à 45 µm, en particulier inférieure à 30 µm, un ou plusieurs additif(s) contenant des terres rares, SE, avec, par rapport aux grains de ladite poudre, une concentration en SE supérieure de 25 % au moins, de préférence de 35 % au moins, en particulier de 80 % au moins et une concentration en SSE supérieure de 100 % au moins, de préférence de 150 % au moins, en particulier de 200 % au moins étant incorporé(s) et réparti(s) de façon homogène à ladite poudre, ce mélange étant ensuite pressé dans un champ magnétique pour obtenir un compact vert, celui-ci étant alors fritté, le comprimé fritté étant ensuite soumis à un traitement de diffusion ou recuit de diffusion, puis éventuellement à un ou plusieurs autre(s) traitement(s) thermique(s).
- 20 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le pourcentage de SSE dans la partie SE de l'alliage qui constitue ou qui contient la phase magnétique est ajusté en fonction de la concentration en Co.
- 25 6. Procédé selon la revendication 4 ou 5, caractérisé en ce que la teneur en SSE dans l'alliage est ajustée à une valeur de concentration en atomes comprise entre 0,02 et 0,19, de préférence entre 0,06 et 0,12, en particulier égale à environ 0,08 fois la valeur de concentration en Co.
- 30 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, caractérisé en ce que l'additif ou les additifs en poudre ayant une taille de grain inférieure de 15 %, de préférence inférieure de 9 %, en particulier inférieure de 2 % à la taille de grain de la poudre qui constitue ou qui contient la phase magnétique est ou sont incorporé(s) à ladite poudre.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 7, caractérisé en ce que dans la poudre qui constitue ou qui contient la phase magnétique, un ou plusieurs additif(s), au moins en partie sous forme liquide, de préférence en tant que composés chimiques, en particulier en tant que composés organo-métalliques formant par chauffage des oxydes et/ou des nitrures et/ou des carbures, est ou sont incorporé(s) et ré-parti(s) d'une façon homogène.
- 5
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 8, caractérisé en ce que le comprimé fritté obtenu par frittage du compact vert est traité par diffusion ou recuit de diffusion de telle sorte que les grains qui constituent ou qui contiennent la phase magnétique sont lissés en surface ou formés par coalescence de diffusion et en ce que des atomes de SSE provenant du milieu ou de la phase qui contient le ou les additif(s) et/ou qui ont été formés par celui-ci ou ceux-ci par une activité de frittage ou de combinaison de grains sont amenés à diffuser dans une zone superficielle des grains qui constituent ou qui contiennent la phase magnétique.
- 10
15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 9, caractérisé en ce que, dans les grains qui constituent ou qui contiennent la phase magnétique, se développe une concentration connue en soi, non homogène, qui est croissante en direction de la périphérie du grain.
- 10
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 10, caractérisé en ce que le traitement de diffusion ou recuit de diffusion du comprimé fritté est effectué à une température, inférieure à la température de frittage, de 600 à 1100 °C, de préférence de 800 à 1050 °C, en particulier de 900 à 1000 °C.
- 20
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 11, caractérisé en ce que la durée du traitement de diffusion ou recuit de diffusion est de 1 à 12 heures, de préférence de 2 à 8 heures, en particulier de 3 à 5 heures, cette durée étant augmentée pour les températures de traitement plus basses.
- 25

30

35

40

45

50

55