
16 Pulver- und Sintermagnete

Als vorteilhaft für eine pulvermetallurgische Fertigung ferromagnetischer Werkstoffe bietet sich die hohe Reinheit an, mit der die Sinterwerkstoffe frei von den beim üblichen Schmelzverfahren nicht vermeidbaren Verunreinigungen durch Schlacken- und Tiegelreaktionen hergestellt werden können. Der Reinheitsgrad, der für den weichmagnetischen Zustand von erstrangiger Bedeutung ist, lässt sich nicht nur durch die Wahl des Ausgangspulvers, sondern auch über die Sinterung im Vakuum oder in einer geeigneten Gasatmosphäre, in denen noch enthaltene geringe Mengen magnetisch schädlicher Elemente, wie C, O, N, S und P, entfernt werden, weitgehend beeinflussen. Praktisches Beispiel hierfür sind die weichmagnetischen Eisensintermagnete. Dabei ist jedoch zu bedenken, dass mit der Vakuumschmelztechnik gleiche Reinheitsgrade erzielt werden können und es kaum möglich ist, pulvermetallurgisch Weichmagnete zu fertigen, die den im Vakuumschmelzverfahren hergestellten überlegen sind. Dennoch werden in zunehmendem Umfang für sich ständig erweiternde Anwendungsfälle metallische Sinterweichmagnete produziert. Das geschieht hauptsächlich in Verbindung mit technologischen und wirtschaftlichen Vorteilen, insbesondere der abfall- und nacharbeitungsarmen Formgebung, aber auch, weil es bei dieser Werkstoffgruppe in neuerer Zeit bedeutende Weiterentwicklungen gegeben hat.

Einzigartige, schmelzmetallurgisch nicht zu verwirklichende Lösungen bietet die Pulvertechnik dann, wenn magnetische Verbundkörper aus einem metallischen und einem nichtmetallischen Anteil gefordert werden. Sie werden nicht gesintert und deshalb auch als Pulvermagnete bezeichnet. Die wichtigsten Entwicklungen dieser Art sind die klassischen weichmagnetischen Massekerne und – in der Vergangenheit – die hartmagnetischen Feinstpulvermagnete. Massekerne (Pulververbund- bzw. Pulverkernwerkstoffe) sind Bauelemente der Nachrichtentechnik, die in tonfrequenten oder hochfrequenten Wechselstromkreisen als Kerne von Spulen Verwendung finden. Zur Reduzierung der „Eisenverluste“ (Hysteresen-, Wirbelstrom- und Nachwirkungsverluste) ist der Kern aus einem ferromagnetischen Pulver, dessen einzelne Teilchen durch isolierende Schichten (meist aus Polymeren) voneinander getrennt sind, aufgebaut. Wenn auch die Massekerne in der Nachrichtentechnik zum Teil durch Ferrite verdrängt wurden, so haben sie doch wegen der einfachen und kostengünstigen Herstellungsweise sowie der Stabilität ihrer magnetischen Parameter unter Betriebsbedingungen eine gewisse technische Bedeutung behalten [16.1].

Aus den Massekernen hervorgegangen ist in neuerer Zeit eine inzwischen eigenständige Gruppe weichmagnetischer Pulververbundwerkstoffe, die „Soft Magnetic Composites“ (SMC). Fortschritte in der kostengünstigen Herstellung hochreiner

Eisenpulver und bei den Pulverbeschichtungstechnologien eröffneten die Möglichkeit, über die Pulverpresstechnik größere Formteile für Anwendungen im unteren bis zum mittleren Frequenzbereich zu fertigen. SMC-Magnetkerne haben wegen ihrer im Vergleich mit den Massekernen höheren magnetischen Flussdichte inzwischen ein beträchtliches Produktionsvolumen erreicht.

Die hartmagnetischen Feinstpulvermagnete, denen man eine Zeit lang große Entwicklungschancen eingeräumt hatte, sind – wohl aus Kostengründen – nicht in der industriellen Produktion zu finden. Ihre Herstellung geht von einem Pulver aus, dessen Teilchenabmessungen in der Größe der magnetischen Elementarbereiche liegen (Einbereichsteilchen) und das mit einem Binder vermischt zu Formteilen gepresst wird. Für Feinstpulvermagnete mit geringer Formanisotropie der Teilchen sind durch Reduktion von Fe-Co-Formiat gewonnene Fe-Co-Legierungspulver, für solche mit großer Formanisotropie der Teilchen (ESD-Magnete) langgestreckte, aus einer Eisensulfatlösung an Hg-Kathoden abgeschiedene Fe-Feinstpulver geeignet. Das Einbereichsteilchen besteht bei jedem Feldstärkewert nur aus einem magnetischen Elementarbereich (Weißscher Bezirk), es enthält keine Blochwand. Demzufolge treten bei der Magnetisierung nur Drehprozesse und ein ausgeprägt hartmagnetische Verhalten auf [16.2], [16.3]. Die Entwicklung der Feinstpulvermagnete ist offenbar nicht über Laborproduktionen hinausgekommen. Unabhängig davon hat sie eine Fülle wertvoller grundlegender Erkenntnisse über Einbereichsteilchen sowie Erfahrungen mit Feinstpulvern gebracht, die beispielsweise bei der Herstellung hochwertiger AlNiCo-Magnete (Ausscheidung von Teilchen in Elementarbereichsgröße durch geeignete Wärmebehandlung) genutzt werden oder bei der Weiterentwicklung von Ferriten und Magneten aus Metall-Seltenerd-Verbindungen Berücksichtigung finden (Feinmahlung des Materials und anschließende Verdichtung).

Über viele Jahrzehnte gehörten die AlNiCo-Legierungen zu den Dauermagneten mit den damals höchsten Energiedichten. Obwohl die modernen Magnete aus intermetallischen Phasen von Seltenerd- und Übergangsmetallen sowie auf Basis von Neodym, Eisen und Bor aufgrund ihrer hervorragenden hartmagnetischen Eigenschaften die bisherigen Einsatzgebiete der herkömmlichen AlNiCo-Legierungen bereits deutlich besetzen, wird letzteren auch heute noch ein gewisses Einsatzfeld als Massenmagnete mittlerer Qualität eingeräumt. Noch sind AlNiCo-Magnete wegen ihrer bei erhöhten Arbeitstemperaturen exzellenten magnetischen Stabilität in bestimmten Einsatzfällen nicht zu ersetzen und werden auch deswegen künftig im Standardsortiment der Dauermagnete einen Platz behaupten.

Die AlNiCo-Gusslegierungen sind grobkörnig, sehr spröde und lassen sich nur durch Schleifen bearbeiten. Hier bietet die Sintertechnik vorteilhafte Lösungen, indem sie Formteile liefert, an die Weicheisen-Flussleitstücke angesintert werden können und die nur minimale, wegen des feinkörnigen Gefüges auch leichtere Nachbearbeitung erfordern.

Mit den Sm-Co- und den Nd-Fe-B-Magneten sind die hartmagnetischen Werkstoffkennwerte nahezu sprunghaft auf eine überraschend hohe Stufe angehoben worden. Die charakteristische Energiedichte dieser Magnete erreicht im Vergleich mit den Standard-AlNiCo-Legierungen um ein Mehrfaches höhere Werte. Die Herstellung geschieht fast ausschließlich über pulvermetallurgische Prozesstechniken, wobei bis heute in den technologischen Vorstufen immer neue Verfahrensvarianten entwickelt werden, wie beispielsweise die Pulvergewinnung über Meltspinning

oder wasserstoffunterstützte Verfahren (HDDR, HD). Bereits seit der Einführung des Hochenergiemahlens ist ein Übergang zur Verwendung von Nanopulvern zu beobachten. Im Verein damit wird versucht, über die Modifizierung der Werkstoffzusammensetzung gezielt Einfluss auf die gefügesensitiven Eigenschaften zu nehmen (Koerzitivfeldstärke, Remanenzinduktion) [16.4]. Obwohl das physikalische Potenzial dieser Werkstoffgruppe nahezu ausgeschöpft ist, scheint ihre technologische Entwicklung gegenwärtig noch nicht abgeschlossen zu sein.

Derzeit noch im Entwicklungsstadium bzw. in der industriellen Erprobung befinden sich Dauermagnete auf der Basis der interstitiellen Verbindungen $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}(\text{C},\text{N})_x$. Bei der technischen Nutzung dieser Phasen in Dauermagneten ist neben sehr guten hartmagnetischen Gütewerten insbesondere eine im Vergleich zu handelsüblichen hochwertigen Nd-Fe-B-Magneten deutlich höhere Anwendungstemperaturgrenze zu erwarten. Wegen des Phasenzersfalls bei Temperaturen knapp oberhalb von 600°C bereitet die Kompaktierung des dispergierten Materials auf dem üblichen pulvermetallurgischen Wege besondere technologische Schwierigkeiten. Das hartmagnetische Pulver wird deshalb mit einem Bindemittel versetzt (Polymer, niedrigschmelzendes Metall) und zu Formteilen gepresst. Durch phasenstabilisierende Zusatzelemente (z.B. Ga, Al, Si) kann die Zersetzungstemperatur bis etwa 800°C angehoben werden, so dass die Pulver, vorzugsweise die thermisch stabileren ternären Carbide ($\text{Sm}_2\text{Fe}_{15}\text{Ga}_2\text{C}_2$), auch durch Heißpressen zu kompakten Magneten verdichtet werden könnten.

Eine zunehmende Anwendungsbreite ist bei den weich- und hartmagnetischen Ferriten zu beobachten. Infolge der verhältnismäßig niedrigen Herstellungskosten und guten magnetischen Eigenschaften dringen sie immer mehr in Einsatzgebiete vor, die bisher den metallischen Magnetwerkstoffen, wie den Permalloy-(Fe-Ni)- und den AlNiCo-Legierungen, vorbehalten waren. Die Hartferrite stellen massenmäßig den größten Anteil der derzeit erzeugten Dauermagnetwerkstoffe dar. Ferrite werden ausschließlich auf dem Sinterweg hergestellt. Da sie den oxidischen Magnetwerkstoffen zuzuordnen sind, werden sie im Rahmen der vorzugsweise auf metallische Werkstoffe eingegrenzten Thematik dieses Buches nicht behandelt. Es wird dazu auf die einschlägige Standardliteratur verwiesen, z.B. [16.5].

16.1 Pulverkerne

Die ältesten Vertreter der weichmagnetischen Pulververbundwerkstoffe sind die Massekerne, die üblicherweise im Frequenzbereich 1 kHz bis > 5 MHz angewendet werden und im Bereich niedriger Induktionen (mT) arbeiten. Massekerne (Pulverkerne, dust cores) sind ihrem Aufbau nach Verbundwerkstoffe aus ferro- oder ferrimagnetischen Pulverteilchen und einem elektrisch isolierenden Bindemittel. Deshalb ist ihre hervorstechendste Eigenschaft der relativ hohe isotrope elektrische Volumenwiderstand. Durch die Dispergierung des Magnetwerkstoffs und seine allseitige Isolierung wird die Wirbelstrombildung, die in kompakten metallischen Magnetkernen zu Wirbelstromverlusten führt, die quadratisch mit der Frequenz ansteigen, weitestgehend unterdrückt. Der spezielle Gefügebau bedingt außerdem eine starke innere Scherung, die zwar nur sehr niedrige Werkstoffpermeabilitäten zulässt, aber die erwünschte Linearisierung der

Permeabilität-Feldstärke-Kurve bis zu hohen Feldstärken (2000 A m^{-1}) erlaubt. Der Anstieg sowie auch der Temperaturkoeffizient der Permeabilität lassen sich über den Bindemittelgehalt beeinflussen.

Als Ausgangspulver für Massekerne dienen Carbonyl- bzw. Formiateisenpulver sowie hochreine feinkörnige Fe-Verdüspulver oder Legierungspulver aus hochpermeablen Ni-Fe-Legierungen (Permalloypulver: z.B. 81% Ni, 2% Mo, Rest Fe), Fe-Si-Legierungspulver sowie Ferritpulver. Die Teilchendurchmesser des für Massekerne verwendeten Carbonylpulvers liegen zwischen 1 und $10 \mu\text{m}$. Legierungspulver werden im Korngrößenbereich von 20 bis $200 \mu\text{m}$ eingesetzt. Zur Herstellung von Massekernen werden die Pulverteilchen zunächst mit einer dünnen völlig umschließenden Isolierschicht versehen (Silikonlacküberzug, Oxidhaut, durch milde Säuren hervorgerufene Salzsicht), die auch durch die mechanische Beanspruchung während der nachfolgenden Formgebung nicht zerstört werden darf. Das so vorbehandelte Pulver wird dann mit Bindemitteln (aushärtbare Polymere, Polycarbonat, Polytetrafluorethylen, Polystyrol, Wasserglas) gemischt und anschließend in Matrizen zu Kernen verpresst oder in Spritzmaschinen warm gespritzt. Bei Verwendung härthbarer Polymerbinder wird nach der Formgebung noch auf 130 bis 180°C erwärmt.

Für die Wahl des Bindemittels sind dessen dielektrische Eigenschaften im Anwendungsfrequenzbereich maßgebend. Der Bindemittelanteil kann 3 bis 40 Vol.-% betragen. Die Wahl der Kornfraktionen richtet sich ebenfalls nach dem vorgesehenen Einsatzfrequenzbereich. Für höchste Frequenzen (bis 5 MHz) kommen mittlere Korngrößen von nur etwa 1 bis $3 \mu\text{m}$ in Frage. Kleines Korn bedingt eine stärkere Scherung sowie ein allerdings sehr niedriges Permeabilitätsniveau ($\mu_i \approx 10$). Liegt die maximale Einsatzfrequenz tiefer, wird mit Korngrößen um $10 \mu\text{m}$ und verringertem Isolierstoffgehalt gearbeitet. Man erreicht dann höhere Permeabilitätswerte ($\mu_i = 25$ bis 175). Die Permeabilität eines Pulverkerns hängt außer von der Werkstoffpermeabilität vor allem von der Packungsdichte der Teilchen ab (Bild 16–1). Über die Packungsdichte der Pulverteilchen beeinflusst auch der Pressdruck die Permea-

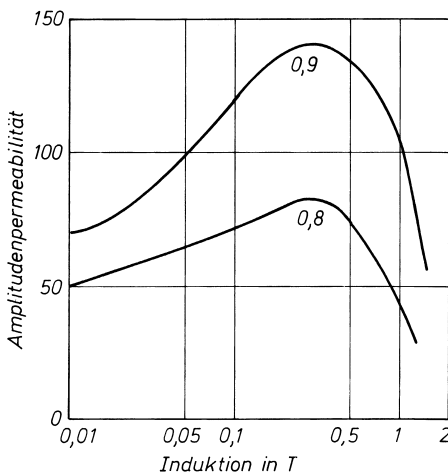


Bild 16–1. Amplitudenpermeabilität eines Pulverkernwerkstoffes als Funktion der Induktion für Packungsdichten $\approx 0,8$ und $0,9$ (nach [16.1])

bilität maßgeblich; sie steigt mit dem Pressdruck an. Üblicherweise werden Pressdrücke zwischen 200 MPa (niederpermeable Hochfrequenzkerne) und 2000 MPa (höherpermeable Kerne für niedrigere Frequenzen) angewendet. Die Sättigungsinduktion wird bei gleicher Packungsdichte von der eingesetzten Basislegierung bestimmt. Ungeachtet des Vordringens der Ferrite behaupten sich die Massekerne dank ihrer kostengünstigen Herstellung und guten Hochfrequenzeigenschaften in vielfältigen Formen (Schalen-, Topf-, Ring-, Zylinder-, Gewindekerne) als Spulenkern insbesondere in Rundfunk- und Fernsehgeräten und in zahlreichen Fällen der Nachrichtentechnik (z.B. NF-, HF-Drosselspulen) sowie in HF-Sperren an Hochspannungsleitungen.

In letzter Zeit haben weichmagnetische Pulverkernwerkstoffe bedeutende Verbesserungen und damit eine Erweiterung ihres Einsatzgebietes erfahren. Mit neuartigen, speziell beschichteten und gleichzeitig hochverdichtbaren Pulvern lassen sich kompakte weichmagnetische Formteile herstellen, die Sättigungsinduktionen bis zu 2 T erreichen und Ummagnetisierungsverluste von nur $6 \dots 10 \text{ W kg}^{-1}$ (bei 1 T, 50 Hz) aufweisen [16.6], [16.7], [16.8]. Die betreffenden Werkstoffe werden als „Soft Magnetic Composites“ (SMC) bezeichnet. SMC-Kerne kommen den Induktionswerten von Elektrolechernen (aus gewalzten Fe- bzw. Fe-Si-Blechen) sehr nahe; sie sind diesen hinsichtlich der Ummagnetisierungsverluste bei Netzfrequenz und bis zu etwa 1 kHz fast gleichwertig. Neben dem kostengünstigen pulvermetallurgischen Herstellungsweg liegt ihr Hauptvorteil im dreidimensionalen Flussverlauf in den Magnetbauteilen, im Unterschied zum zweidimensionalen in den geschichteten Blechkernen. Die Nutzung der isotropen magnetischen Eigenschaften gestattet eine freiere Gestaltung der Magnetbauteile und führt bei veränderten Konstruktionsprinzipien bei elektrischen Maschinen vielfach zu kleineren Abmessungen der Baugruppen und zur Verminderung des benötigten Cu-Leitermaterials [16.9].

Ausgangsstoffe für die SMC-Kerne sind hochreines wasserverdüstes Fe-Pulver oder in manchen Fällen Reduktionspulver. Je nach Einsatzfall werden Teilchengrößen von $d = 40 \text{ }\mu\text{m}$ bis $500 \text{ }\mu\text{m}$ mit sehr engem Größenverteilungsspektrum oder für universelle Anwendungen Pulver mit $d \leq 150 \text{ }\mu\text{m}$ verwendet. Jedes Pulverteilchen ist mit einer dünnen, vollständig umhüllenden, elektrisch isolierenden Schicht versehen (Bild 16–2). Die Isolierschicht muss beim Kompaktieren des Pulvers den

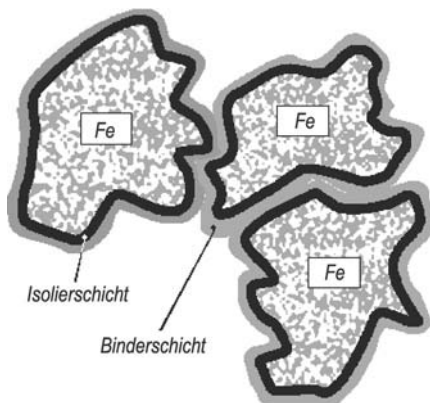


Bild 16–2. Fe-Pulverteilchen mit Isolierschicht und Binderschicht (nach K.-P. Wieters)

Beanspruchungen auch bei Anwendung höherer Pressdrücke widerstehen, damit ein metallischer Kontakt zwischen benachbarten Pulverteilchen ausgeschlossen bleibt. Da Pulverkernwerkstoffe nicht gesintert werden, können hohe magnetische Induktionswerte nur über möglichst hohe Pressdichten erreicht werden (Bild 16–3). Deshalb darf die Schichtsubstanz die Verdichtbarkeit des Pulvers nicht oder nur geringfügig herabsetzen. Für den jeweiligen Einsatzzweck des SMC-Materials sind nicht nur dessen magnetische Eigenschaften von Bedeutung sondern gleichermaßen auch bestimmte Festigkeitskennwerte und deren Temperaturverhalten sowie die Wärmeleitfähigkeit und die thermische Ausdehnung.

Die Teilchenisolation kann organisch, anorganisch oder eine Kombination von beiden sein. Die gebräuchlichen anorganischen Beschichtungssysteme sind meist Oxid-Beschichtungen, die Mg und/oder P enthalten. Trotz sehr geringer Schichtdicke weisen sie gute Isolationseigenschaften und insbesondere eine höhere Temperaturbeständigkeit (bis 600°C) auf. Letztere ermöglicht, dass aus solchen Pulvern – bekannt sind z.B. die von der Höganäs AB, Schweden, unter der Bezeichnung „SomaloyTM“ gelieferten Pulver – gepresste Magnetbauteile nach der Pressformung stets einer Entspannungsglühung bei mindestens 500°C an Luft unterzogen werden. Hierbei werden die Eigenspannungen zum überwiegenden Teil abgebaut und die Gitterfehler weitgehend ausgeheilt, die in den Pulverteilchen als Folge der mechanischen Beanspruchung beim Pressen (Pressdrücke bis zu 800 MPa) entstanden sind. Auf diese Weise gefertigte SMC-Formteile erreichen relativ hohe magnetische Permeabilitätswerte ($\mu_{\max} \approx 650$) [16.10]. Sie liegen allerdings wegen der inneren Scherung, verursacht durch die jedes Pulverteilchen umhüllende unmagnetische Schicht, deutlich unter denjenigen von Elektrolechen (Fe-Si-Bleche: μ_{\max} bis zu 5000).

Die einlagig anorganisch beschichteten Pulver werden prinzipiell unter Zusatz von Presshilfsmitteln (Gleitmittel, Abschn. 3.3) verdichtet. Als Presshilfsmittel für SMC-Teile hat sich das handelsübliche „KenolubeTM“ bewährt, aber auch Amidwachse sind zunehmend im Gebrauch. Beide Zusätze sind schon bei mittle-

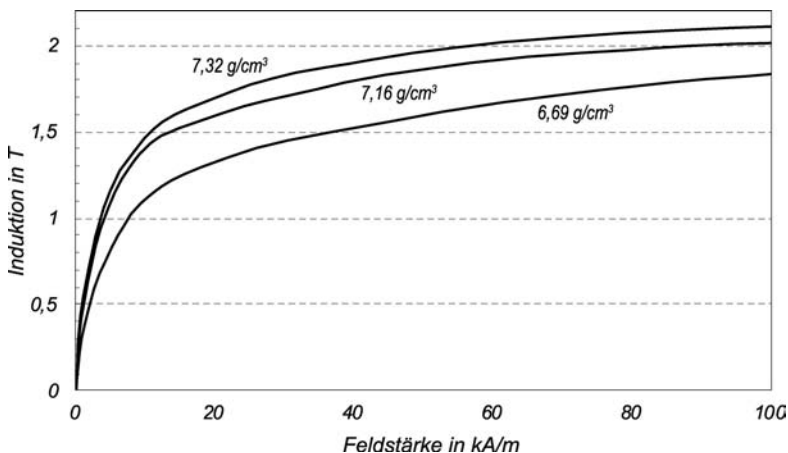


Bild 16–3. Induktionskurven von SMC-Pulverkernen mit verschiedener Dichte (Somaloy500 + 0,5% Kenolube), gepresst mit 400, 600 und 800 MPa, thermisch nachbehandelt bei 500°C/30 min an Luft (nach [16.9])

ren Temperaturen flüchtig und müssen bei der dem Pressen jeweils anschließenden thermischen Nachbehandlung (500°C) vollständig ausgetrieben werden. Die beizugebende Menge an Gleitmittel ist so gering wie möglich zu halten (0,1...0,5 Masse-%), da größere Gleitmittelzugaben sowie eventuelle Rückstände sich in einer geringeren Pressdichte und somit auch in niedrigeren Permeabilitätswerten auswirken. Die genannten Gleitmittel enthalten weitere festigkeitserhöhende Additive, um die nötige mechanische Stabilität der SMC-Formteile sowohl beim Montageprozess und beim Bewickeln als auch gegenüber mittleren Betriebsbeanspruchungen (z.B. Statorkerne in elektrischen Maschinen) zu gewährleisten. Die Biegebruchfestigkeit der allein durch Pressen gefertigten SMC-Pulverkerne beträgt etwa 50 MPa [16.11].

Höhere Festigkeitsanforderungen an Magnetbauteile, wie beispielsweise bei Einsatzfällen mit mechanischer Wechselbeanspruchung oder in schnelllaufenden Rotoren, in denen stärkere Fliehkräfte wirken, werden über die Anwendung von Bindemitteln erfüllt. Gebräuchlich sind Binder auf Polymerbasis, vorzugsweise aushärtbare Kunstharze und Polyimide [16.8]. Im einfachen Falle dient der Binder gleichzeitig als Isolierschicht auf den Teilchen. Die Art und die Menge des zugesetzten Binders sind maßgebend für die Festigkeit. Der übliche Binderanteil liegt zwischen 0,6 und 2%.

Die vorteilhafteste Lösung stellen Verbundpulver dar, deren einzelne Teilchen mit einer Schichtenfolge anorganische Isolierschicht – Binderschicht versehen sind (Bild 16–2). Die Kunstharzüberzüge werden vorzugsweise durch Nassbeschichtungsverfahren mit flüchtigen organischen Lösungsmitteln erzeugt. Spezielle Binder wie z.B. „LB1“ (Lubricating Binder) wirken beim Pressen gleichzeitig als Gleitmittel. Die mit LB1-Binder beschichteten Pulver (LB1-Gehalt im pressfertigen Pulver etwa 0,6%) können sowohl konventionell als auch durch Warmpressen bei Temperaturen bis 275°C und Pressdrücken bis 800 MPa verdichtet werden. Die thermische Nachbehandlung dieser SMC-Formteile, bei der auch gleichzeitig die endgültige Aushärtung des Binders stattfindet, erfolgt ebenfalls bei 275°C/1 h an Luft. Die Biegebruchfestigkeit der LB1-Binder enthaltenden SMC-Kerne wird mit mindestens 100 MPa angegeben [16.11], allerdings lassen sich wegen der zusätzlich vorhandenen Binderphase nur mittlere Permeabilitätswerte erreichen ($\mu_{\max} \leq 280$) [16.12].

Die Wahl der Teilchengröße des Ausgangspulvers richtet sich nach der vorgegebenen Betriebsfrequenz des SMC-Bauteils. Der Ummagnetisierungsverlust eines magnetischen Kernwerkstoffes setzt sich hauptsächlich aus zwei Anteilen zusammen, dem Hystereseverlust und dem Wirbelstromverlust. Wegen der untereinander magnetisch isolierten Pulverteilchen ist der Hystereseverlust der SMC-Kerne im Vergleich zu den geschichteten Blechkernen viel höher, der Wirbelstromverlust dagegen niedriger. Da der Hystereseverlust mit steigender Frequenz linear, der Wirbelstromverlust aber quadratisch zunimmt, wird das Verlustverhalten der SMC-Kerne bei höheren Frequenzen (ab 200 – 300 Hz, je nach vorliegender Partikelgröße) günstiger als das der Blechkerne. Darin besteht ein wichtiger Vorteil der SMC-Formteile. Allgemein gilt, dass gröbere Pulverfraktionen – hohe Pressdichte vorausgesetzt – stets höhere Permeabilitäts- und Induktionswerte zeigen und für Anwendungen bei niedrigen Frequenzen geeigneter sind ($f = 50$ bis 200 Hz). Demgegenüber haben feinere Pulver bei Frequenzen bis weit über 1 kHz hinaus ein günstiges Verlustverhalten und

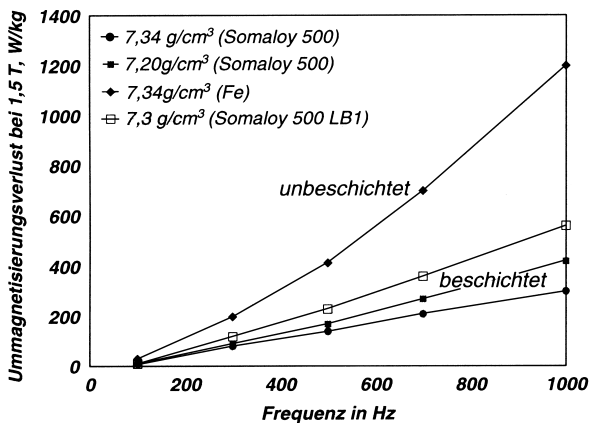


Bild 16-4. Ummagnetisierungsverlust von SMC-Pulverkernen verschiedener Dichte und mit Binderzusatz LB1; unbeschichtetes Fe: ASC 100.29-Pulver mit Binder (nach [16.13] und [16.14])

ein zwar niedriges, bezüglich der Frequenzabhängigkeit aber konstantes Permeabilitätsniveau. Bild 16-4 zeigt die Frequenzabhängigkeit des Ummagnetisierungsverlustes für SMC-Kerne, die aus Fe-Pulvern ($d \leq 150 \mu\text{m}$) mit verschiedenen Beschichtungsvarianten gefertigt wurden.

Jede spezielle Anwendung der SMC-Pulverkern erfordert eine geeignete Kombination von magnetischen Eigenschaften und Festigkeitseigenschaften. Kommerziell stehen verschiedene pressfertige Pulvermischungen zur Verfügung, aus denen Magnetkerne mit für den Verwendungszweck angepassten Eigenschaften hergestellt werden können. Jede Pulvermischung ist nach den folgenden Auswahlgesichtspunkten unterschiedlich zusammengesetzt:

- Pulverteilchengröße
- Gleitmittel
- Art der Isolationsschicht bzw. des Schichtsystems auf den Teilchen
- Bindertyp und gegebenenfalls weitere Additive

Pulverkernwerkstoffe aus SMC-Pulvern werden angewendet in induktiven Bauelementen der Leistungselektronik, insbesondere in Speicher-, Glättungs- und Stromanstiegsbegrenzungsdrosseln, für Impulsübertrager in Zündsystemen sowie als Formteile in elektrischen Motoren und dynamisch beanspruchten Magnetsystemen [16.7]. Hervorzuheben ist die besonders vorteilhafte Nutzung von SMC-Formstücken in Transversalflossmaschinen (TFM) für elektrische Antriebe (derzeit im Leistungsbereich bis 150 kW), die im Verein mit einer Neukonstruktion zu einer wesentlichen Verkürzung der Baugruppen und Verringerung des Gewichts geführt hat [16.11].

16.2 Sinterisenmagnete

Reines Fe wird in der Elektrotechnik wegen seiner hohen Sättigungsmagnetisierung (-polarisation) sowie seiner verhältnismäßig guten Permeabilität und niedrigen Koerzitivfeldstärke als billiger Magnetwerkstoff eingesetzt. Die weichmagnetischen Eigenschaften des Fe hängen empfindlich vom Reinheitsgrad und vom Gefügezu-

stand ab. Gitterbaufehler und insbesondere heterogene Bestandteile des Gefüges verschlechtern die Permeabilität und erhöhen die Koerzitivfeldstärke.

Für die Fertigung kleinerer kompakter weichmagnetischer Eisenteile ist die pulvermetallurgische Technik gut geeignet, da sie bei großen Stückzahlen wirtschaftliche und fertigungstechnische Vorteile bringt und gleichzeitig über die Wahl entsprechender Pulver und Herstellungsbedingungen eine erhöhte Reinheit der gesinterten Teile sichert. Ein Mangel ist jedoch, dass gesinterte Magnetkörper noch Poren aufweisen, die die Blochwandbewegung erheblich behindern. Es ist deshalb notwendig, eine hohe Dichte anzustreben. Das setzt wiederum die Verwendung hoch verdichtbarer, ausreichend sinterfähiger Pulver sowie eine dem angepasste Technologie voraus.

Weichmagnetische Eigenschaften, die denen des nach Sonderschmelzverfahren hergestellten Reineisens nahekommen, lassen sich erzielen, wenn bei der Sintermagnetfertigung von Carbonyl- oder Elektrolyteisenpulver (Abschn. 2.6, 2.4) ausgegangen wird. Die Pulver sind sehr sinteraktiv und frei von Schwefel und Phosphor. Weitere magnetisch schädliche Elemente, wie C, N und O, können während des Sinterns in Wasserstoffatmosphäre ohne Schwierigkeiten entfernt werden. So sind beispielsweise für Sintermagnete, die aus Carbonylpulvern praktisch porenfrei hergestellt wurden, folgende Eigenschaftswerte kennzeichnend: Anfangspermeabilität $\mu_i = 2000$, Maximalpermeabilität $\mu_{\max} = 24\,000$, Koerzitivfeldstärke $H_c = 11\text{ A m}^{-1}$ (s.a. Tab. 16–1).

Wegen des relativ hohen Preises werden die Carbonyl- und Elektrolyteisenpulver zur Herstellung von Sinterisenmagneten jedoch kaum in größerem Umfang herangezogen. In der Massenteilefertigung dominiert das aus Verdüspulver (Abschn. 2.2) hergestellte billigere Sinterisen, mit dem sich die Mindestwerte, die von Relaisisen bezüglich Induktion und Koerzitivfeldstärke ($H_c \approx 100\text{ A m}^{-1}$) verlangt werden, noch erfüllen lassen. Hierzu wird das Verdüspulver, dessen Korngröße unter $0,04\text{ mm}$ liegen soll, mit Pressdrücken von 300 bis 600 MPa in Stahlmatrizen zu Formkörpern gepresst (Abschn. 5.2.1) und in ein oder zwei Stufen unter H_2 gesintert. Wenn nötig, wird zur Entfernung von störenden Verunreinigungen vor dem eigentlichen Sintern mehrere Stunden bei 600°C und erhöhter Strömungsgeschwindigkeit des reduzierenden Schutzgases gehalten. Je nach Art und Menge des verwendeten Presshilfsmittels muss das *Entwachsen* sehr sorgfältig vorgenommen werden. Um die geforderten höheren Dichten (Porenraum ≤ 6 bis 7%) zu gewährleisten, sind die Sintertemperaturen relativ hoch (1200 bis 1300°C). Die Sintergeschwindigkeit beträgt $\geq 6\%$.

Wie Bild 16–5 zeigt, steigen Induktion und Remanenz mit der Dichte annähernd proportional an, während die Maximalpermeabilität exponentiell zunimmt und die Koerzitivfeldstärke entsprechend absinkt. Mit den zur Erzielung ausreichender Dichten verwendeten verdüsten Fe-Pulvern erhöhter Reinheit und Verpressbarkeit erreicht man nach einmaligem Verdichten mit Drücken von $\approx 600\text{ MPa}$ und Sintern bei 1250°C Dichten von $7,2\text{ g cm}^{-3}$ sowie $\mu_{\max} \approx 5000$ und $H_c \leq 75\text{ A m}^{-1}$. Mit Hilfe höherer Pressdrücke und Sintertemperaturen sowie der Doppelpresstechnik (Abschn. 8.1) und der Anwendung sehr reiner Wasserstoffsinteratmosphären lassen sich die magnetischen Eigenschaften noch beträchtlich verbessern.

Die Koerzitivfeldstärke hängt vor allem von der Kristallitgröße, der Porengröße und der Porenrundung ab und wird daher maßgeblich durch die Sinterbedingungen

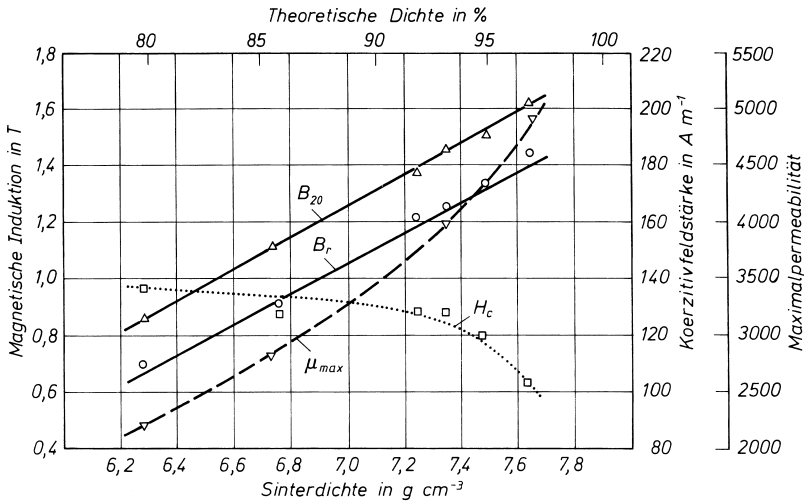


Bild 16–5. Einfluss der Sinterdichte auf die magnetischen Gleichfeld-Eigenschaften von Sinterisenmagneten (nach L. W. Baum). B_{20} magnetische Induktion bei der Feldstärke $H = 2000 \text{ A m}^{-1}$; B_r Remanenz; H_c Koerzitivfeldstärke; μ_{\max} Maximalpermeabilität

bestimmt [16–15]. In den Sintermagneten besteht – bei gleicher Porosität – ein Zusammenhang zwischen deren weichmagnetischem Verhalten und der spezifischen Porenoberfläche. Anders als durch wenige große Poren wird die Blochwandbeweglichkeit durch viele kleine, unregelmäßig geformte Poren im Sintergefüge wesentlich stärker eingeschränkt, was zur weiteren Erhöhung des für die Ummagnetisierung notwendigen Energiebedarfs führt. Außer der Verminderung des Gesamtporenvolumens ist deshalb die Einstellung größerer, gut abgerundeter Poren und damit einer möglichst geringen spezifischen Porenoberfläche die technologische Zielrichtung. Vorteilhaft wirkt sich ein gewisser Phosphoranteil ($P = 0,3 \dots 0,8\%$) im Ausgangspulver aus. Infolge seiner sinteraktivierenden Wirkung (temporäres Flüssigphasensintern) erhält man schon bei Sintertemperaturen um 1200°C hohe Sinterdichten. Gleichzeitig werden die Kristallitgröße und die Porengestalt so beeinflusst, dass die Sinterisenmagnete Koerzitivfeldstärken von $H_c \leq 40 \text{ A m}^{-1}$ und μ_{\max} bis über 10 000 aufweisen (Tab. 16.1) [16.8], [16.16].

Zur Verbesserung der Maßgenauigkeit werden die Sinterteile in der Regel kalibriert (Abschn. 8.2), wozu Drücke von 600 bis 1000 MPa erforderlich sind. Die dabei entstehende und das weichmagnetische Verhalten verschlechternde Kaltverfestigung wird durch eine anschließende Glühung (750 bis 850°C) wieder beseitigt.

Sinterisenmagnete sind wirtschaftlich in Losgrößen ab etwa 10 000 Stück (im allgemeinen ohne spanende Nachbearbeitung) herzustellen. Sie finden vorzugsweise als Rundkerne und dickwandige Joche in Gleichstromrelais, als Flussleitstücke und Polschuhe, z.B. auch in Autostartermotoren, sowie als Armaturen in elektrischen Geräten Anwendung. In Dauermagnetsystemen werden sie als Weicheisenpolschuhe unmittelbar an den Dauermagnetwerkstoff angesintert, so dass mechanische Verbindungselemente entfallen.

Tabelle 16-1. Eigenschaften verschiedener weichmagnetischer Sinterwerkstoffe (Sinterdichte $\rho \geq 7,4 \text{ gcm}^{-3}$)

Magnetische Eigenschaften	Karbonyl-Eisenpulver	verdüntes Eisenpulver, unleg.	Fe-P P: 0,45%	Fe-P P: 0,8%	Fe-Si Si: 3%	Fe-Si Si: 6,5% $\rho > 7,0 \text{ g/cm}^3$	Fe-Ni Ni: 50% $\rho > 8,0 \text{ g/cm}^3$
Maximalpermeabilität μ_{max}	20000... 30000	3500...6000	5000...> 10000	4500...5000	4300...8400	7500 \approx Feld 2800 \sim Feld	20000
Koerzitivfeldstärke H_c in A/m	8...12	80...110	40...95	95	50...80	40...60	20
Remanenzinduktion B_r in T	0,12	1,25...1,4	1,25...1,35	1,20...1,30	1,00...1,25		0,85
Mindestinduktion B_{20} in T		1,45...1,65	1,45...1,55	1,30...1,35	$\approx 1,45$	$B_{100} = 1,50$	1,40
Sättigungsinduktion B_s in T	2,1	2,0	2,0		1,85...1,95		1,55
Spez. elektr. Widerstand in $10^{-8} \Omega\text{m}$	11	12...13	20		50	100...110	45

Unlegierte Sintereisenmagnete kommen nur dann in Betracht, wenn Gleichstrommagnetisierung vorliegt. Wegen der relativ hohen elektrischen Leitfähigkeit des Fe würden in Wechselfeldern stärkere Wirbelströme und demzufolge große magnetische Verluste entstehen. Um dem zu begegnen, werden dem Fe für den Einsatz unter Wechselstrombedingungen bis zu 6,5% Si zulegiert, wodurch der spezifische elektrische Widerstand beträchtlich erhöht und die Koerzitivfeldstärke gesenkt werden (s. Tab. 16–1), so dass solche Legierungen niedrige Ummagnetisierungsverluste aufweisen. Die Herstellung kompakter *Fe-Si-Weichmagnete* mit höheren Si-Gehalten ist auf pulvermetallurgischem Wege relativ unkompliziert. Man geht von Mischungen aus hochverdichtbaren Fe-Pulvern (z.T. gering P-legiert) und Fe-Si-Vorlegierungspulvern aus. Fertiglegierte Ausgangspulver kommen wegen der hohen Härte und schlechten Verpressbarkeit nicht in Frage. Bewährt haben sich Fe-Si-Vorlegierungspulver mit $\approx 33\%$ Si, die in ihrer Zusammensetzung der intermetallischen FeSi-Phase entsprechen [16.17]. Die Sintertemperaturen liegen bei 1200 bis 1250°C, wobei aufgrund des zeitweisen Auftretens einer flüssigen Phase (eutektische Schmelze) die Homogenisierung der Legierung rasch voranschreitet und der Sintervorgang bereits nach wenigen Minuten abgeschlossen ist. Während des Sinters können stärkere Schwell- und Schwindungsvorgänge auftreten, die die Maßhaltigkeit der Formteile beeinträchtigen. Ursache dafür sind Diffusionsvorgänge, die über die Bildung verschiedener intermetallischer Phasen unterschiedlicher Dichte ablaufen [16.18]. Durch technologische Maßnahmen, wie z.B. die Anwendung speziell zusammengesetzter Pulvermischungen und unterschiedlicher Teilchengröße sowie eines entsprechenden Temperaturregimes beim Sintern, können die Störungen eingeschränkt werden. Unter geeigneten Sinterbedingungen lassen sich Fe-6% Si-Weichmagnete herstellen, deren Koerzitivfeldstärke $H_c \leq 60 \text{ A m}^{-1}$ bei einem spezifischen elektrischen Widerstand $\rho > 100 \cdot 10^{-8} \Omega \text{m}$ beträgt. Solche Magneteile werden in großen Stückzahlen als Kerne in Wechselstromrelais, in Kleintransformatoren, in kleinen Elektromotoren und Generatoren sowie in Büromaschinen und Hochgeschwindigkeitsdruckern eingesetzt.

Für Anwendungsfälle, bei denen anspruchsvollere magnetische oder zusätzliche Anforderungen an die Sinterformstücke bestehen, werden Legierungspulver eingesetzt und auf demselben sintertechnischen Wege weiterverarbeitet wie die Eisenpulver. Aus Fe-Ni-Pulvern mit 45...50% Ni werden höherpermeable weichmagnetische Kompaktteile mit Sättigungsinduktionen um 1,5 T gefertigt (Tab. 16–1). Seit der Einführung von ABS-Bremssystemen in Kraftfahrzeugen hat sich ein zunehmender Bedarf an korrosionsbeständigem weichmagnetischem Sintermaterial entwickelt. Das Ausgangspulver dafür ist hochreines vorlegiertes Fe-Cr-Pulver mit 13...17% Cr, das mit 600...700 MPa gepresst und bei 1260°C in reinem Wasserstoff gesintert wird. Je nach dem Restsauerstoffgehalt, der die magnetischen Eigenschaften empfindlich beeinflusst, haben die Fe-Cr-Sinterenteile etwa folgende Eigenschaften: Sättigungsinduktion 1,3...1,5 T, Koerzitivfeldstärke 120...160 Am^{-1} und Permeabilität $\mu_{\text{max}} \leq 2000$ [16.19]. Die nichtrostenden Sinterweichmagnete finden insbesondere Anwendung als Raddrehzahlsensoren in ABS-Systemen.

Neben dem konventionellen Senkrechtpressen und dem neuerdings immer mehr eingeführten Warmpressen kommt bei der Sintermagnetfertigung auch das Pulverspritzgussverfahren (MIM-Technik, Abschn. 5.4.2) zur Anwendung. Es wird vorwiegend für kleinere, dünnwandige Teile mit komplexen Konturen und Geometrien

genutzt, da die verfahrensbedingt notwendige hohe Bindermenge wieder rückstandsfrei ausgetrieben werden muss. Wenn die Zersetzungsprodukte nicht restlos abgeführt werden – auch aus der Sinteratmosphäre –, kann das einen höheren Gehalt an C-, O- und N-Verunreinigungen im Sintergut zur Folge haben und magnetisch schädliche Alterungsvorgänge verursachen.

16.3 AlNiCo-Sintermagnete

Die AlNiCo-Legierungen stellten bis in die jüngere Zeit neben den hartmagnetischen Ferriten die technisch wichtigste Gruppe der Dauermagnetwerkstoffe dar. Sie müssen sich heute den Markt mit diesen und den neu entwickelten Fe-Cr-Co-Legierungen sowie vor allem den Sm-Co- und den Nd-Fe-B-Magneten teilen. Die derzeit gebräuchlichen AlNiCo-Magnete sind Mehrstofflegierungen mit den Hauptbestandteilen Fe, Co, Ni, Al und Cu sowie gegebenenfalls noch weiteren metallischen Komponenten, vorzugsweise Ti (Tab. 16–2). Ihre hochwertigen Dauermagnet-eigenschaften verdanken sie der Formanisotropie einer im Gefüge in Stäbchen- bzw. Nadelform feindispers ausgeschiedenen stark ferromagnetischen Phase. Das magnetisch optimale Gefüge wird im Anschluss an die Formgebung der Magnete über eine definierte, der jeweiligen Zusammensetzung angepasste Wärmebehandlung ausgebildet.

AlNiCo-Legierungen sind spröde und lassen sich nur über Gießen oder Sintern zu Formteilen verarbeiten. Die Sintertechnik wird bevorzugt bei Erzeugnissen, die in großen Stückzahlen und mit kleinen Stückmassen (unter etwa 120 g) anfallen, angewendet. Magnete größerer Abmessungen werden wegen der geringeren Materialeinsatzkosten durch Gießen hergestellt. Die magnetische Güte der gegossenen Magnete kann gegenüber der von Sintermagneten gleicher Zusammensetzung über eine im Temperaturgefälle verlaufende Erstarrung mit gerichteter Kristallisation (Stengelkristallbildung) noch wesentlich verbessert werden (kristallographisch anisotrope AlNiCo-Sorten, z.B. AlNiCo 52/6, Tab. 16–2). Andererseits sind die Gussmagnete mit Lunkern und Seigerungen behaftet, die bei der pulvermetallurgischen Herstellung entfallen. Zudem haben die Sintermagnete ein sehr gleichmäßiges, feinkörniges Gefüge und demzufolge auch günstigere mechanische Eigenschaften sowie eine bessere Kantenbeständigkeit. Die Biegebruchfestigkeit gesinterter Magnete liegt mit 1000 bis 1400 MPa dreimal so hoch wie die von Gussmagneten. Das ist besonders für rotierende Magnete von Bedeutung. Während sich Gussmagnete ausschließlich durch Schleifen bearbeiten lassen, gelingt bei Sintermagneten zumindest in bestimmten Gefügezuständen auch eine spangebende Formung mit Hartmetallwerkzeugen.

16.3.1 Herstellung der AlNiCo-Sinterteile

In Bild 16–6 ist der Fertigungsgang von AlNiCo-Sintermagneten schematisch dargestellt. Außer Al werden dem Pulvergemisch alle Komponenten elementar in Pulverform zugegeben. Da das Aluminium gegenüber Fe, Ni und Co einen erheblich niedrigeren Schmelzpunkt hat und stark zu Verdampfung und Oxidation neigt,

Tabelle 16–2. Werkstoffkennwerte und chemische Zusammensetzung der AlNiCo-Legierungen (Auswahl nach [16,20] und DIN IEC 60404-8-1; Ausgabe 2003)

Werkstoff	Maximale Energiedichte (BH) _{max} kJ m ⁻³	Remanenz B _r mT	Induktions- koerzitivfeld- stärke H_{cB} kA m ⁻¹	Dichte γ g cm ⁻³	Chemische Zusammensetzung, Masse-% (Rest Fe)				
					Richtwerte				
mindestens									
Isotrope AlNiCo-Legierungen									
AlNiCo 9/5 (S)	9,0	550	44	6,8	11...13	21...28	≤ 5	2...4	≤ 1
AlNiCo 12/6 (S)	12,0	650	54	7,1	9...13	18...24	12...17	2...6	≤ 1
AlNiCo 18/8 (S)	18,0	640	80	7,2	6...8	13...19	24...34	3...6	5...9
Anisotrope AlNiCo-Legierungen									
AlNiCo 35/5 (S)	35,0	1120	47	7,2	8...9	13...16	23...26	3...4	–
AlNiCo 44/5 (G)	44,0	1200	52	7,2	8...9	13...16	23...26	3...4	–
AlNiCo 52/6 (G)	52,0	1300	55	7,2	8...9	13...16	23...26	3...4	–
AlNiCo 26/6 (S)	26,0	900	58	7,2	7...9	14...16	25...27	3...4	≤ 1
AlNiCo 36/12 (S)	36,0	800	110	7,2	6...8	13...15	30...36	3...4	4...6
AlNiCo 60/11 (G)	60,0	900	110	7,2	6...8	13...15	35...39	2...4	4...6
AlNiCo 33/15 (S)	33,0	650	136	7,2	6...8	13...15	38...42	2...4	7...9

In der Bezeichnung der AlNiCo-Magnete bedeuten die Zahlen vor dem Schrägstrich den (BH)_{max}-Wert in kJ m⁻³ und die nach dem Schrägstrich 1/10 des Wertes der Polarisationskoerzitivfeldstärke H_{cJ} in kA m⁻¹, auf- oder abgerundet, z.B. AlNiCo 12/6: (BH)_{max} = 12,0 kJ m⁻³; H_{cJ} = 57 kA m⁻¹; (S) gesintert, (G) gegossen

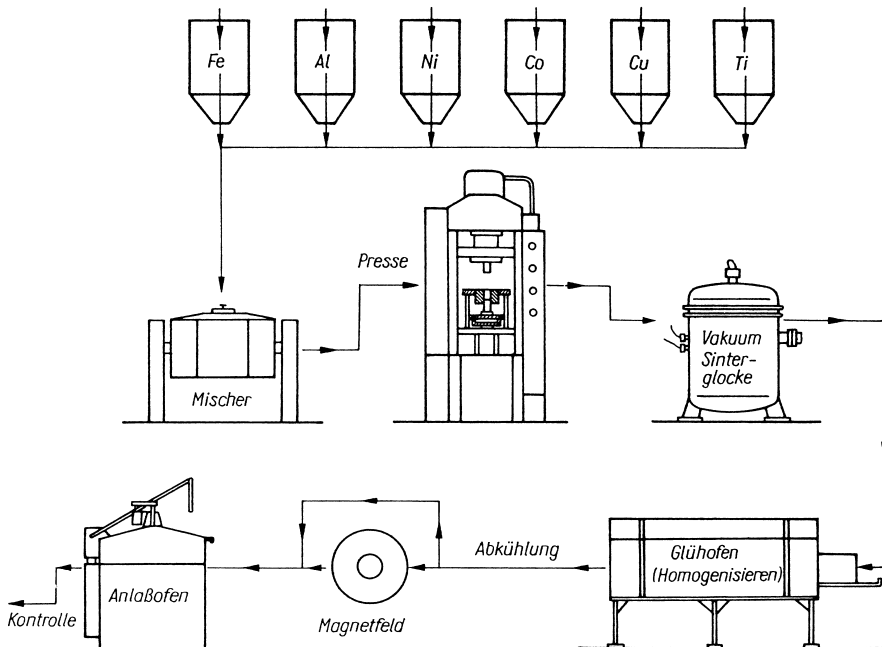


Bild 16–6. Fertigungsang von AlNiCo-Sintermagneten (nach K. Schüler und K. Brinkmann)

muss es in Form einer Vorlegierung, in der Regel als Fe-Al-Legierungspulver (Fe:Al meist 1 : 1), zugesetzt werden.

Das Teilchengrößenspektrum der Pulvermischung soll möglichst eng begrenzt sein und im Bereich 60 bis 100 µm liegen. Die Pulvermischung wird auf hydraulischen oder mechanischen Pressen mit Pressdrücken zwischen 500 und 1000 MPa gepresst. Bei der Verwendung presserleichternder Zusätze (Abschn. 3.3) ist darauf zu achten, dass eine Aufkohlung bzw. Carbidbildung, von der vor allem titanhaltige AlNiCo-Legierungen betroffen sind, unter allen Umständen vermieden wird.

Das Sintern geschieht je nach der Legierungszusammensetzung bei Temperaturen zwischen 1200 und 1350°C entweder in Vakuumöfen oder unter reinem H₂ (Taufpunkt – 60°C). Während des Aufheizens auf isotherme Sinter-temperatur werden die Presslinge im Temperaturgebiet unter 500°C sorgfältig entgast. Um im Schutzgas noch enthaltene Sauerstoffreste vom Sintergut fernzuhalten, sind die Presslinge in Fe-Al- bzw. Ti-Al-Pulver, die als Getter wirken, eingepackt. Im Verlaufe des Sinterns entsteht aus den beteiligten Komponenten eine homogene Mischkristalllegierung, deren Bildung durch eine im Zuge des Konzentrationsausgleichs vorübergehend auftretende flüssige Phase erheblich beschleunigt wird. Die lineare Sinterschwindung der AlNiCo-Formkörper liegt bei 8 bis 10%.

Für den Gerätebau ist es nicht unwesentlich, dass bei der pulvermetallurgischen Herstellung von AlNiCo-Magneten die Möglichkeit besteht, durch gemeinsames Verpressen und Sintern den Dauermagnetwerkstoff mit einer weichmagnetischen Eisenansinterung zu versehen. Dazu wird das Legierungspulver zusammen mit dem

Reineisenpulver durch dünne Blechwände getrennt in die Matrize gefüllt und nach dem Entfernen der Trennwände verpresst. Die Festigkeit der beim Sintern entstandenen schmalen Verbindungszone beträgt mehr als 400 MPa. Die Anfertigung solcher kombinierten Magnete erfordert allerdings viel Sorgfalt, weshalb neuerdings hierfür die Löt- oder Klebetechnik bevorzugt wird. Auch Verbindungselemente oder Wellen aus Eisen und anderen höher schmelzenden Werkstoffen können mit eingepresst und beim Sintern fest eingeschrumpft werden. Die gesinterte AlNiCo-Legierung hält aufgrund ihrer höheren Festigkeit der Schrumpfbeanspruchung stand, während Gussmagnete dabei rissig werden.

16.3.2 Wärmebehandlung, Gefüge und Eigenschaften

Die AlNiCo-Dauermagnete weisen im Gebrauchszustand ein formanisotropes Zweiphasengefüge auf, das sich während einer dem Sintern bzw. Gießen nachfolgenden mehrstufigen Wärmebehandlung (Bild 16–7) einstellt. Nach unkontrollierter Abkühlung von isothermer Sintertemperatur liegen im Gefüge unregelmäßige Ausscheidungen verschiedener Phasen vor. Um die hartmagnetischen Eigenschaften, die in diesem Zustand insgesamt geringwertig sind, zu verbessern, ist zunächst eine Homogenisierungsglühung erforderlich, die im Bereich des homogenen α -Mischkristalls bei Temperaturen von 1250 bis 1300°C vorgenommen wird (Bild 16–8). Die Abkühlung von der Homogenisierungstemperatur durch das $(\alpha + \gamma)$ -Zweiphasengebiet muss so erfolgen (Abkühlungsgeschwindigkeit $\geq 1 \text{ K s}^{-1}$), dass die Bildung der kubisch-flächenzentrierten γ -Phase unterdrückt wird und die α -Hochtemperaturphase bis zum Beginn ihres spinodalen Zerfalls erhalten bleibt. Entstehende γ -Mischkristalle würden die Ausscheidung der magnetisch wirksamen Gefügebestandteile behindern und sich im Verlaufe der weiteren Abkühlung in die im AlNiCo-Gefüge unerwünschte, die magnetischen Eigenschaftswerte verschlechternde kubisch-raumzentrierte α' -Phase umwandeln.

Nach Unterschreiten der kritischen Zerfallstemperatur von etwa 900°C setzt die spinodale Entmischung ein: Die übersättigten α -Mischkristalle zerfallen in eine paramagnetische bzw. schwach ferromagnetische Ni-Al-reiche α -Phase und eine stark ferromagnetische Fe-Co-reiche α' -Phase mit hoher Sättigungspolarisation. Die α -Phase wird häufig weiterhin als Matrix bezeichnet, während die α' -Phase als Ausscheidung angesehen wird. Die Entmischung erfolgt räumlich periodisch und kristallographisch orientiert. Die α' -Phase bildet stäbchenförmige Einbereichsteil-

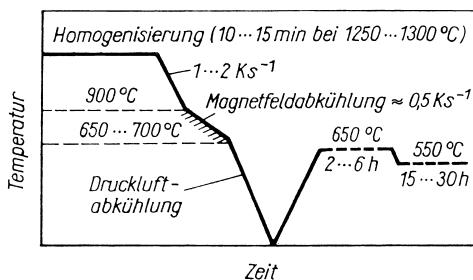


Bild 16–7. Wärmebehandlungsschema für titanfreie AlNiCo-Legierungen (nach H.-G. Müller, L. Jahn und M. Lenz)

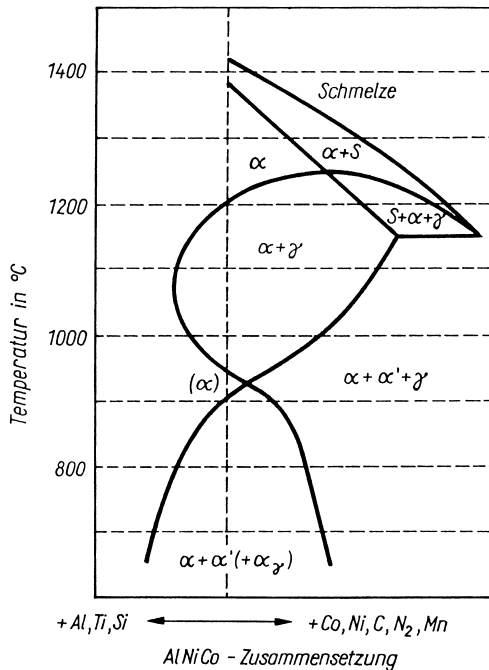


Bild 16–8. Schematisches Zustandsdiagramm der AlNiCo-Legierungen (nach H.-G. Müller, L. Jahn und M. Lenz). Die eingezeichnete senkrechte Strichlinie bezieht sich auf die Standardlegierung AlNiCo 26/6 (DIN IEC 60404-8-1). Wird die Zusammensetzung durch Hinzufügen der an der Abszisse angegebenen Komponenten verändert, so verschiebt sich die Strichlinie in die angedeuteten Richtungen

chen, die parallel den $\langle 100 \rangle$ -Richtungen der α -Phase angeordnet sind und über ihre große Formanisotropie die Dauermagneteigenschaften der AlNiCo-Legierungen bedingen. Die Dicke der α' -Teilchen liegt in der Größenordnung von 10 nm, so dass Blochwände energetisch nicht möglich sind und die Ummagnetisierung nur durch Drehprozesse vonstatten gehen kann. Während des spinodalen Zerfalls werden alle drei Würfelkantenrichtungen der Matrixkristalle gleichermaßen von der α' -Phase belegt. Das führt bei polykristallinem Material zu einem magnetisch isotropen Verhalten.

Läuft die spinodale Entmischung unter dem Einfluss eines von außen angelegten starken Magnetfeldes ab, dann entstehen AlNiCo-Magnete mit magnetischer Vorzugsrichtung. Die formanisotropen α' -Teilchen bilden sich nun nicht mehr entlang aller drei Würfelkantenrichtungen, sondern es wird die $\langle 100 \rangle$ -Richtung der Matrix als Wachstumsrichtung bevorzugt, die mit der Feldrichtung übereinstimmt bzw. ihr nächst benachbart ist. Die Wirksamkeit einer Magnetfeldabkühlung ist allerdings an die Voraussetzung geknüpft, dass der Curiepunkt der α' -Phase oberhalb der Temperatur des Zerfallsbeginns $\alpha \rightarrow \alpha + \alpha'$ liegt. Das äußere Magnetfeld kann das Wachstum der als Folge der spinodalen Entmischung entstehenden Partikeln nur dann beeinflussen, wenn diese bereits im status nascendi magnetisch reagieren. Man erreicht das mit einem auf mehr als 10% erhöhten Cobaltgehalt, der die Curietemperatur bis über die obere Temperaturgrenze des Zerfallsbeginns anhebt. Ferner muss das anliegende Magnetfeld groß genug sein, um die magnetische Sättigung der Fe-Co-reichen α' -Phase zu gewährleisten. In der Praxis wird dazu mit Feldstärken zwischen 100 und 200 kA m⁻¹ gearbeitet. Die Magnetfeldabkühlung ist effektiv

im Temperaturgebiet von 900 bis 700°C, wobei die Abkühlungsgeschwindigkeit $\approx 0,5 \text{ K s}^{-1}$ beträgt und so gesteuert wird, dass die Größe der α' -Teilchen die Einbereichsabmessungen nicht überschreitet.

An die Magnetfeldabkühlung schließt sich eine jeweils mehrstündige isotherme Anlassbehandlung bei 650°C und 550°C an. Sie hat vor allem den Zweck, die Koerzitivfeldstärke bis zum erreichbaren Maximum zu steigern. Man nimmt an, dass beim Anlassen die spinodale Entmischung fortgesetzt und der Konzentrationsunterschied zwischen der α - und α' -Phase schärfer wird, ohne dass die Teilchenabmessungen verändert werden. Auf diese Weise vergrößert sich die Differenz der Sättigungspolarisation, wodurch auch die magnetische Anisotropieenergie zunimmt. Außerdem begünstigt das Anlassen die Herausbildung von Ordnungsstrukturen in den beteiligten Phasen. Das bedeutet eine abermalige Erhöhung der Anisotropieenergie.

Gemessen an der produzierten Gesamtmenge geht der Anteil der AlNiCo-Magnete mit isotropen magnetischen Eigenschaften und geringerer Energiedichte immer mehr zurück, weil diese meist durch die billigeren Ferrite ersetzt werden können oder weil Nd-Fe-B-Magnete (bei Betriebstemperaturen unter $\approx 200^\circ\text{C}$) und polymergebundene Nd-Fe-B- bzw. Sm-Co-Magnete sie aus ihren bisherigen Einsatzfeldern verdrängen. Nach wie vor haben dagegen die AlNiCo-Magnete höherer Energiedichte technische Bedeutung. Mit Hilfe der Magnetfeldabkühlung kann die maximale Energiedichte $(BH)_{\text{max}}$ über die Steigerung der Remanenz in der magnetischen Vorzugsrichtung und die gleichzeitige Erhöhung des Ausbauchungsfaktors der Entmagnetisierungskurve auf mindestens das Doppelte des Wertes der isotropen AlNiCo-Magnete gleicher Zusammensetzung gebracht werden. Bei optimal zusammengesetzten AlNiCo-Werkstoffen mit regelloser Kristallitorientierung lassen sich $(BH)_{\text{max}}$ -Spitzenwerte von 50 kJ m^{-3} erzielen. Dieser Wert ist zugleich auch der an AlNiCo-Sintermagneten erreichbare obere Grenzwert der Energiedichte. Eine weitere Gütesteigerung über die Ausnutzung einer durch Stengelkristallisation erzeugten kristallographischen Vorzugsorientierung, wie sie bei den hochwertigen AlNiCo-Gussmagneten vorliegt, kommt für die Sintermagnete nicht in Betracht.

Die Eigenschaftswerte der AlNiCo-Dauermagnete können durch die Wärmebehandlungsbedingungen und über eine geeignete Wahl der Legierungszusammensetzung in verhältnismäßig weiten Grenzen variiert und den verschiedenen Verwendungszwecken angepasst werden. Dementsprechend sind sowohl remanenzbetonte als auch koerzitivfeldstärkebetonte Sorten verfügbar. Titanfreie, hochcobalthaltige und magnetfeldabgekühlte Legierungen liefern Magnete mit hoher Remanenz; hochkoerzitive Magnete erhält man, wenn den Grundlegierungen bis zu 10% Ti zugesetzt wird (Tab. 16–2). Der durch den Titanzusatz erzielten bedeutenden Erhöhung der Koerzitivfeldstärke geht allerdings ein Abfall der Sättigungspolarisation und Remanenz einher, der nur teilweise über erhöhte Cobaltzugaben wieder kompensiert werden kann. Ti-haltige AlNiCo-Legierungen werden oberhalb 800°C zur Qualitätsverbesserung einer zusätzlichen isothermen Magnetfeldwärmebehandlung unterworfen.

Ungeachtet des vielfältigen Einsatzes der von den Rohstoffen her etwas billigeren hartmagnetischen Ferrite sowie des Vordringens der Nd-Fe-B- und der Sm-Co-Magnete haben die AlNiCo-Dauermagnete dort ihre Bedeutung behalten, wo eine hohe Stabilität der magnetischen Eigenschaften gegen Temperaturschwankungen gefragt

ist. Die Temperaturkoeffizienten der magnetischen Kennwerte ($TK(J_s) = -0,02\% \text{ K}^{-1}$, $TK(H_{cJ}) = +0,03$ bis $-0,07\% \text{ K}^{-1}$) sind im Bereich der Raumtemperatur um mehr als eine Zehnerpotenz kleiner als die der Ferrite und der Nd-Fe-B-Magnete, und auch Sm-Co-Magnete weisen so niedrige Werte nicht auf. Deswegen und im Verein mit ihrer hohen Unempfindlichkeit gegenüber äußeren entmagnetisierenden Feldern werden AlNiCo-Magnete noch heute in magnetischen Sensoren angewendet. Einsatzfälle von Dauermagneten bei höheren Temperaturen bleiben ausschließlich den AlNiCo-Werkstoffen vorbehalten. Während die Ferrite knapp oberhalb 100°C ihre Dauermagneteigenschaften verlieren, die Einsatztemperaturen der Nd-Fe-B-Magnete bei maximal 200°C und die der Sm-Co-Magnete bei 250°C (SmCo_5) bzw. 350°C ($\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$) begrenzt sind, können die AlNiCo-Magnete Betriebstemperaturen bis etwa 500°C ausgesetzt werden.

16.4 Hartmagnete aus intermetallischen Phasen von Seltenerd- und Übergangsmetallen

16.4.1 Samarium-Cobalt-Magnete

Eine Reihe intermetallischer Phasen von leichten Seltenerdmetallen (*RE*: La bis Sm und Y, das sich chemisch diesen Elementen ähnlich verhält) mit Übergangsmetallen weist eine hohe Sättigungsmagnetisierung und Curietemperatur sowie eine starke Anisotropie der Magnetisierung auf, mit denen wesentliche Voraussetzungen für eine Eignung als Dauermagnetmaterial gegeben sind.

Von allen zunächst untersuchten Phasen zeigten aber nur die cobaltreichen Verbindungen des Samariums SmCo_5 und $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ eine technisch interessante Kombination dieser Eigenschaften (Bild 16–9). Wie später festgestellt wurde, kann das Co auch teilweise durch Fe und/oder Cu und das Sm durch Pr oder Cer-Mischmetall (*MM*: 40 bis 60 Atom-% Ce, 23 bis 35 Atom-% La, 9 bis 20 Atom-% Nd, 3 bis 7 Atom-% Pr) substituiert werden. Das magnetische Moment der *Seltenerdmetalle* rührt von der nicht aufgefüllten 4f-Schale, das der Übergangsmetalle von einer nicht abgeschlossenen 3d-Schale her. Allein in den Phasen des Co mit den leichten *RE*-Elementen ist jedoch die Kopplung der Spins der Seltenerd- und Co-Untergitter so, dass die magnetischen Teilmomente parallel gerichtet sind und ein großes resultierendes Moment ergeben. Die schweren Seltenerden (Gd bis Tm) koppeln antiferromagnetisch mit dem Co-Moment, wodurch die Sättigungsmagnetisierung reduziert und die Phase als Hartmagnet uninteressant wird.

Das Anisotropieverhalten der Sm-Co-Phasen ist durch eine starke Richtungsabhängigkeit der bei gegebener Feldstärke erzielbaren Magnetisierung gekennzeichnet (Bild 16–10). Wird das Feld parallel zur Basisebene der hexagonalen Elementarzelle des SmCo_5 -Gitters (Bild 16–11) angelegt, verhält sich der Kristall fast so, als ob er paramagnetisch wäre, während er in Richtung der c-Achse schon bei kleinen Feldstärken magnetisch gesättigt ist. Analog sind die Verhältnisse beim $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, das bei Raumtemperatur eine rhomboedrische Struktur hat ($\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ -Typ), die aus dem CaCu_5 -Typ abgeleitet werden kann, indem in jeder dritten Elementarzelle ein Sm-Atom durch zwei Co-Atome ersetzt wird [16.21].

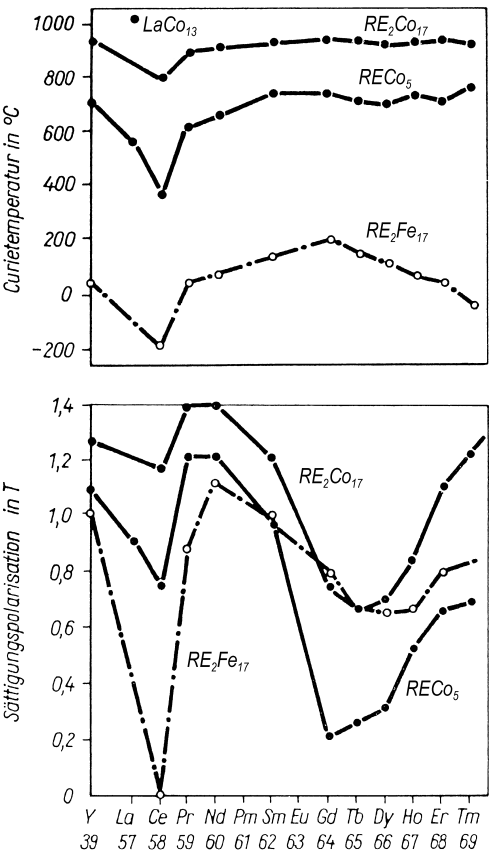


Bild 16-9. Curietemperatur und Raumtemperatur-Sättigungspolarisation der Phasen RE_2Co_{17} , $RECo_5$ und RE_2Fe_{17} (nach Daten von K.J. Strnat und A.E. Ray)

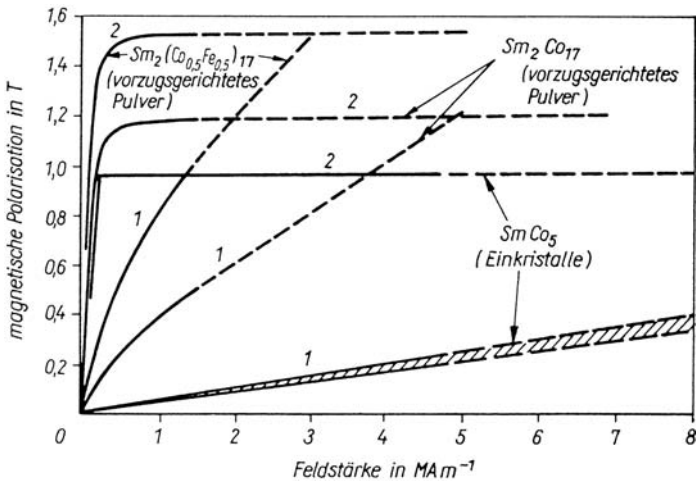


Bild 16-10. Magnetisierungskurven für verschiedene Sm-Co-Materialien (nach K.J. Strnat)
1 Richtung schwerer Magnetisierung; 2 Richtung leichter Magnetisierung

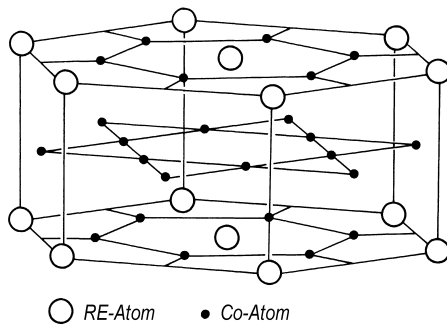


Bild 16–11. Elementarzelle des RECo_5 -Gitters (Strukturtyp CaCu_5)

Für die industrielle Herstellung der *Seltenerdmetall-Co-Magnete* hat sich die pulvermetallurgische Produktion weitestgehend durchgesetzt. Nur bei Cu-haltigen Materialien kommen in geringem Umfang noch Sonderschmelzverfahren zur Anwendung. Die sintertechnische Fertigung der Magnete sieht folgende Verfahrensschritte vor: Legierungsherstellung, Mahlen, Pressen im Magnetfeld, Sintern und Anlassen, mechanisches Bearbeiten und schließlich Aufmagnetisieren (Bild 16–12).

Die Ausgangslegierung wird entweder über eine calciothermische Reaktion aus Oxidpulvergemischen (Reduktions- und Diffusionsverfahren) oder schmelzmetallurgisch aus den Elementen erzeugt. Während des Schmelzens müssen verunreinigende Stoffe ferngehalten werden, da diese mit dem hochreaktiven Seltenerdme-

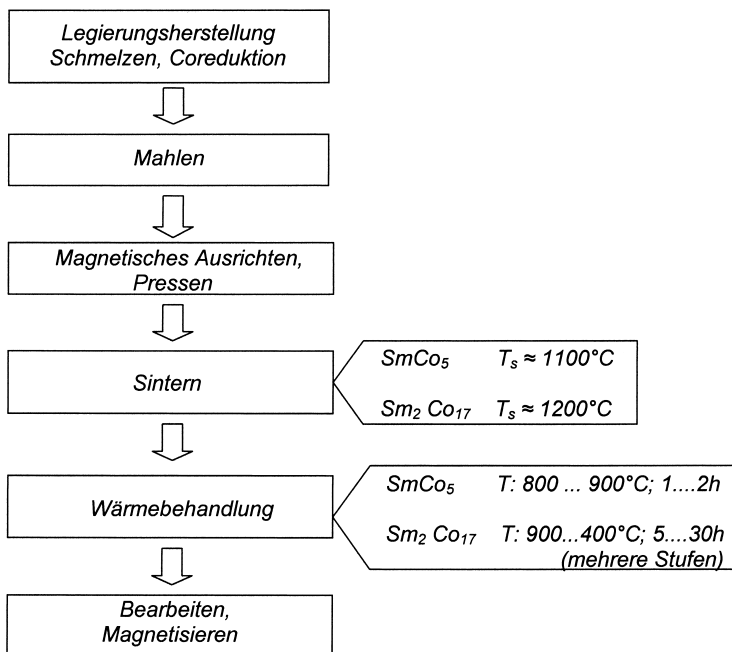


Bild 16–12. Verfahrensschritte bei der Fertigung von Sm-Co-Dauermagneten (nach W. Ervens)

tall Verbindungen eingehen, wodurch die Legierung mit Cobalt angereichert und die Koerzitivfeldstärke vermindert würde. Es wird daher mit hochreinen, dichten, rekristallisierten Al_2O_3 -Tiegeln im Lichtbogen- oder Induktionsofen unter reiner Edelgasatmosphäre oder im Hochvakuum gearbeitet. Da die SmCo_5 -Phase durch eine peritektische Reaktion der Schmelze mit der benachbarten höherschmelzenden $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ -Phase (Bild 16–13) entsteht, in deren Verlauf es zur Ausbildung von Mikroseigerungen kommen kann, muss, um Konzentrationsunterschiede in der Legierung auszugleichen, nachfolgend mehrere Stunden unterhalb der peritektischen Temperatur gegläht werden.

Aufgrund der hexagonalen bzw. rhomboedrischen Kristallstruktur sind die 1:5- wie auch die 2:17-Sm-Co-Verbindungen sehr spröde und mechanisch über Grob- und Feinzerkleinerung (Abschn. 2.1) leicht dispergierbar. Zur Vermeidung von Oxidation und Pyrophorität wird unter Schutzgas (Stickstoff, Argon) oder bei Anwesenheit einer geeigneten Mahlflüssigkeit (Benzin) in Kugel-, Strahl- oder Attritormühlen auf Teilchengrößen $< 10\text{ }\mu\text{m}$, bevorzugt 3 bis $4\text{ }\mu\text{m}$, gemahlen. Mit dem Mahlen („controlled milling“) strebt man möglichst einkristalline und deshalb im Magnetfeld gut ausrichtbare (Einbereichs-)Pulverteilchen an. Eigenspannungen und Fehlstellen werden in einer anschließenden Wärmebehandlung abgebaut. Findet das Mahlen – wie in der Schwingmühle – unter Bedingungen statt, bei denen auf den Teilchenoberflächen plastisch deformierte Schichten geminderter Koerzitivfeldstärke entstehen, werden diese durch Ätzen der Pulver wieder beseitigt. Eine große spezifische Teilchenoberfläche muss angestrebt werden, um eine hohe Sinteraktivität zu gewährleisten.

Die Verdichtung und Formgebung der Pulver erfolgt durch Kalt- oder Heißpressen in Matrizen bzw. durch heißisostatisches Pressen. Hierbei wird das Pulver – ähnlich wie bei der Herstellung von Hartferriten – zur Erzielung höchster magnetischer Werte (vorzugsgerichtete Magnete) in einem angelegten äußeren Magnetfeld ($5\text{ bis }10\text{ MA m}^{-1}$) ausgerichtet und mit Drücken von 200 bis 1000 MPa verpresst (s. Bild

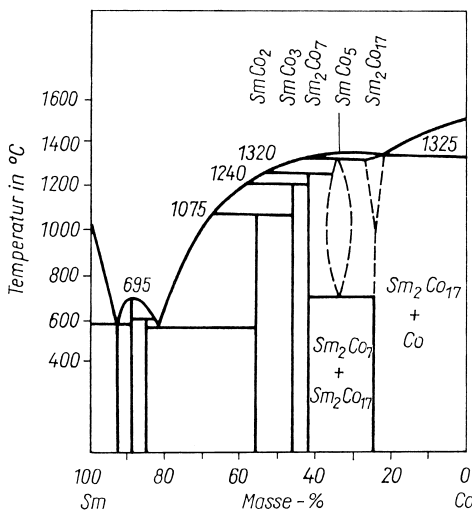


Bild 16–13. Zustandsdiagramm Sm-Co

16–17). Je nachdem, wie Pressrichtung und magnetische Feldrichtung zueinander orientiert sind, ergeben sich unterschiedlich hohe Ausrichtgrade. Bei senkrechter Anordnung von Magnetfeld und Pressrichtung (Querfeldpressen) werden die besten B_r - und $(BH)_{\max}$ -Werte erreicht. Verlaufen Pressrichtung und Magnetfeld parallel (*Axialfeldpressen*), so werden ca. 10% geringere B_r - bzw. 20% niedrigere $(BH)_{\max}$ -Werte erzielt. Während des Pressvorganges zeigen die Umordnungsvorgänge der Teilchen aufgrund der hexagonalen bzw. rhomboedrischen Kristallstruktur eine gewisse Anisotropie, wodurch sich die (Einbereichs-) Pulverteilchen mit ihrer magnetischen Vorzugsrichtung teilweise aus der axialen Pressrichtung herausdrehen. Die geforderte Geometrie und Vorzugsrichtung der Magnete bestimmen im wesentlichen die jeweils anzuwendende Presstechnik. Neben dem Formpressen in Matrizen wird die isostatische Presstechnik zur Herstellung von Sm-Co-Magneten angewandt. Dabei wird das Pulver in Schläuche gefüllt, in starken Impulsfeldern magnetisch ausgerichtet und anschließend mit Drücken von 100 bis 200 MPa verdichtet. Mit dieser Technik lassen sich Rohlinge im kg-Massebereich herstellen. Isostatisch verpresste Magnete erreichen die höchsten Dichten und auch die höchsten $(BH)_{\max}$ -Werte.

Das nachfolgende Sintern der Presslinge geschieht im Vakuum oder unter inertem Schutzgas (Argon) bei Temperaturen zwischen 1050 und 1150°C (SmCo_5) oder zwischen 1150 und 1230°C ($\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$); die Sinterdauer beträgt 30 bis 90 min. Da schon geringe Mengen Sm_2O_3 die magnetischen Eigenschaften der Seltenerdmetall-Co-Legierungen merklich verschlechtern, muss der Sauerstoffgehalt der Presskörper wie auch der der Sinteratmosphäre minimal gehalten werden. Meist wird in einer vorangehenden Temperaturstufe noch entgast. Um durch Abdampfen und Oxidation entstehende Verluste an Sm zu kompensieren, wird beim Gattieren des Ausgangsmaterials in der Regel mit Sm-Überschuss (bis zu 2,5%) gearbeitet. Durch Zumischen einer oder mehrerer niedriger schmelzenden RE-Co-Phasen zu RECo_5 lässt sich über das Flüssigphasensintern die Verdichtung der Presslinge fördern und beschleunigen. Die Sinterdichten sollen mindestens 97% der theoretischen Dichte betragen (theoretische Dichte $\approx 8,6 \text{ g cm}^{-3}$). Sowohl das Entstehen einer offenen Porosität als auch stärkeres Kornwachstum, das eine Verminderung der Koerzitivfeldstärke zur Folge hätte, müssen vermieden werden.

Wie das Zustandsdiagramm (Bild 16–13) ausweist, zerfällt das SmCo_5 unterhalb etwa 750°C in die Phasen Sm_2Co_7 und $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, von denen insbesondere die erstgenannte wegen ihrer geringen Koerzitivfeldstärke höchst unerwünscht ist. Um den Phasenzерfall und die Bildung der qualitätsmindernden Phasen Sm_2Co_7 und $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ zu unterdrücken, wird im praktischen Fall der gesinterte Magnet nach dem Homogenisierungsglühen bei 900°C (wie auch nach jeder anderen Behandlung in diesem Temperaturbereich) abgeschreckt. Die Wärmebehandlungsparameter (Sintertemperatur und -dauer, Anlasstemperatur, Abkühlgeschwindigkeit) beeinflussen deshalb in entscheidendem Maße die Koerzitivfeldstärke. Bild 16–14 verdeutlicht den starken Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit.

Die Ummagnetisierung in den polykristallinen einphasigen RECo_5 -Legierungen geht über einen Keimbildungsmechanismus vor sich, der die Höhe der Koerzitivfeldstärke bestimmt. Dabei bewirkt die in technischen Materialien immer gegebene Ausscheidung von Restoxiden, die bei den einphasigen Legierungen an den Korngrenzen stattfindet, eine zusätzliche Verankerung der Blochwände an den Kristalloberflächen und verhindert deren Übergang von Korn zu Korn. Bei den gleich-

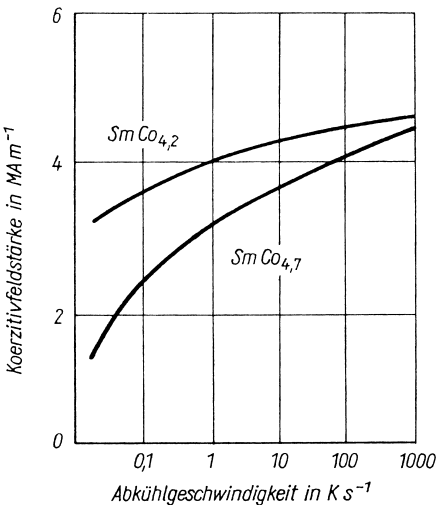


Bild 16-14. Änderung der Koerzitivfeldstärke H_{cJ} zweier $SmCo_{5-x}$ -Magnete mit der Abkühlungsgeschwindigkeit im Temperaturbereich 800 bis 500°C (nach F.J.A. Den Broeder, G.D. Westerhaut und K.H.J. Buschow)

falls einphasigen 2:17-Verbindungen mit nahezu stöchiometrischer Zusammensetzung treten im wesentlichen die gleichen Ummagnetisierungsprozesse wie bei den $SmCo_5$ -Magneten auf. Weicht die Zusammensetzung hingegen stärker von der 2:17-Zusammensetzung ab und wird das Co teilweise durch Cu und weitere Übergangsmetalle (Fe, Zr, Hf) substituiert, dann kommt es zu Ausscheidungen sowohl an den Korngrenzen als auch im Kornvolumen selbst. In der mehrphasigen Legierung wird der Ummagnetisierungsprozess jetzt von einem Pinning-Mechanismus bestimmt. Meist bedarf es mehrstufiger und langdauernder Anlassbehandlungen im Temperaturgebiet zwischen 900 und 400°C, um ein optimales Zweiphasengefüge einzustellen (Bild 16-12). Im Falle der ausscheidungshärtenden Cu-haltigen 2:17-Legierungen folgt dem Homogenisierungsglühen zwischen 1160 und 1190°C ein Abschrecken auf die erste Anlassstufe bei 800 bis 850°C. Daran schließt sich nach einer weiteren raschen Abkühlung auf $T \leq 450^\circ C$ eine mehrstündige zweite Anlassbehandlung an.

Die Dauermagnetwerkstoffe des 2:17-Legierungstyps – formelmäßig dargestellt als $Sm(Co, Cu, Fe, M)_{6.8...8.5}$, wobei M ein weiteres Metall ist, wie Zr, Hf, oder Ti, lassen sich hinsichtlich des Molverhältnisses, der Zugabe von Übergangsmetallen und anderen Elementen weitgehend modifizieren. Die kommerziell gefertigten Magnete weisen einen sehr breiten Legierungsbereich auf (in Masse-%):

Sm	Fe	Cu	M	Co
24,5...28	13,5...22	3...12	1,3...3,2	Rest

Cu ist das wichtigste Zusatzelement in den Sm_2Co_{17} -Legierungen. Mit seiner stark temperaturabhängigen Löslichkeit in der 2:17-Phase ist die notwendige Voraussetzung für die Ausscheidungshärtung gegeben. Aus der bei hoher Temperatur vorliegenden homogenen 2:17-Phase scheidet sich im Verlaufe der Anlassbehandlungen ein feines zelluläres Netzwerk einer Cu-reichen $SmCo_5$ -Phase aus, das einen

starken Pinningeffekt bezüglich der Blochwandbewegungen verursacht und der Ummagnetisierung einen dementsprechenden Widerstand entgegensetzt. In der im Zellinneren verbleibenden 2:17-Matrixphase ordnet sich feindispers eine plättchen- bzw. lamellenförmige Phase von wenigen nm Abmessungen an, die reich an Zr (bzw. Hf) und Fe ist („z-Phase“) [16.4, 16.22] und zum Pinningprozess maßgeblich beiträgt.

Neben Cu kommt dem Fe als Substitutionselement besondere Bedeutung zu. Bis maximal 20 At.-% anstelle von Co zugesetzt, bewirkt Fe eine noch weitere Erhöhung der Kristallanisotropieenergie und gleichzeitig auch der Sättigungsmagnetisierung [16.23]. Darüber hinaus nimmt das Fe, wie erwähnt, auch an den Aushärtungsvorgängen teil.

Üblicherweise sind die technologischen Prozesse bei der Magnetfertigung (Zusammensetzung, Legierungsherstellung, Glüh- und Anlassbehandlungen) auf das Erreichen einer hohen Energiedichte $(BH)_{\max}$ im Raumtemperaturgebiet und bis zu Arbeitstemperaturen von 300°C gerichtet. Spezielle Eigenschaftsforderungen, wie z.B. eine erleichterte Aufmagnetisierbarkeit (aufmagnetisierendes Feld $H \leq 1500 \text{ kA m}^{-1}$) im bereits montierten Magnetsystem – was eine verminderte Polarisationskoerzitivfeldstärke H_c des Magnetwerkstoffs verlangt – lassen sich bei identischer Werkstoffzusammensetzung allein durch Veränderung der Wärmebehandlungsbedingungen (Anlasstemperaturen und Abkühlgeschwindigkeiten) erfüllen.

In Tabelle 16–3 sind Daten einer Auswahl handelsüblicher Sm-Co-Legierungen, die sich insbesondere in ihren Koerzitivfeldstärken unterscheiden, zusammengestellt. Die $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ -Legierungen sind im Vergleich zu SmCo_5 durch höhere Werte der Sättigungspolarisation ($J_s \leq 1,3 \text{ T}$) und um etwa 100 K höhere Curietemperaturen ($T_c \approx 825^\circ\text{C}$) gekennzeichnet. Magnete aus dieser Gruppe zeigen sich hinsichtlich der maximalen Energiedichte den SmCo_5 -Verbindungen teilweise überlegen. Tabelle 16–4 veranschaulicht das magnetische Verhalten im Vergleich zu anderen Dauermagnetwerkstoffen.

Die Temperaturkoeffizienten der magnetischen Polarisation bzw. der Remanenz kommen denen der AlNiCo-Magnete gleich ($\text{TK}(J_s) \approx -0,03\% \text{ K}^{-1}$), dagegen liegen die temperaturabhängigen reversiblen Änderungen der Koerzitivfeldstärke um etwa eine Größenordnung schlechter. Durch Zumischen von GdCo_5 zu SmCo_5 bis zu einer Zusammensetzung $\text{Sm}_{0,6}\text{Gd}_{0,4}\text{Co}_5$ gelingt es, im Temperaturgebiet von Raumtemperatur bis zu ca. 200°C den Temperaturkoeffizienten TK_{Br} auf ≈ 0 zu senken.

Aus der Gruppe der $\text{Sm}_2(\text{Co,Cu,Fe,Zr})_{17}$ -Legierungen sind aufgrund ihrer hervorragenden Dauermagneteigenschaften und ihrer höheren Curietemperaturen (s. Tab. 16–4) neuerdings Werkstoffe entwickelt worden, die bis zu Betriebstemperaturen von 500°C Anwendung finden können. Bei bestimmten Einsatzfällen in der Luft- und Raumfahrt, für hochbeanspruchte Magnetkupplungen und -bremsen sowie magnetische Lager, für temperaturbelastete Sensoren und Aktoren werden eine geringere Temperaturabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke und eine bis zu $T \approx 550^\circ\text{C}$ noch linear verlaufende Entmagnetisierungskurve gefordert. Die werkstofftechnische Umsetzung geschieht über die komplexe Beeinflussung der Art und der Anordnung der feindispersen Ausscheidungen im Gefüge. Die Magnete enthalten höhere Sm- und Cu-Anteile bei gleichzeitig vermindertem Fe-Anteil sowie einen auf den Cu-Gehalt genau abgestimmten Zr-Anteil. In Verbindung mit einem sorgfältig angepassten Anlassregime bildet sich ein sehr feingliedriges, bis zu $T > 550^\circ\text{C}$

Tabelle 16–3. Magnetische Kennwerte und Dichte handelsüblicher Samarium-Cobalt-Dauer-magnete (Auswahl)

Werkstoff (Kurzbez. nach DIN IEC 60404-8-1)	Maximale Energiedichte (BH) _{max} kJ m ⁻³	Remanenz B_r mT	Induktions- koerzitiv- feldstärke H_{cB} kA m ⁻¹	Polarisations- koerzitiv- feldstärke H_{cJ} kA m ⁻¹	Dichte γ g cm ⁻³
RECo ₅ -Typ-Legierungen					
RECo ₅ 140/200 ¹⁾	140...160	850...900	600...660	2000...2400	8,35
RECo ₅ 160/120 ¹⁾	160...180	900...950	660...720	1200...1800	
RECo ₅ 180/100 ¹⁾	180...200	980...1010	710...755	1000...1500	
RECo ₅ 170/70	≥ 170	≥ 930	≥ 600	≥ 700	
RECo ₅ 70/240 ⁴⁾	70	610	480	≥ 2400	
RE ₂ Co ₁₇ -Typ-Legierungen					
RE ₂ Co ₁₇ 190/160 ²⁾	190...215	1030...1060	720...790	1600...2000	8,4
RE ₂ Co ₁₇ 170/159 ¹⁾	170...205	970...1040	680...760	1590...2070	
RE ₂ Co ₁₇ 200/140 ³⁾	≥ 200	≥ 1030	≥ 720	≥ 1400	
RE ₂ Co ₁₇ 150/120 ³⁾	≥ 150	≥ 850	≥ 650	≥ 1200	
RE ₂ Co ₁₇ 200/64 ¹⁾	200...240	1050...1120	600...730	640...800	
RE ₂ Co ₁₇ 220/40 ³⁾	≥ 220	1100...1140	≥ 440	455...500	

In der Werkstoffbezeichnung bedeuten die Zahlen vor dem Schrägstrich den Mindest- $(BH)_{max}$ -Wert in kJ m⁻³ und die nach dem Schrägstrich 1/10 des Mindestwertes der Polarisationskoerzitivfeldstärke H_{CJ} in kA m⁻¹.

Die Magnetwerte können die angegebenen oberen Werte noch übertreffen.

¹⁾ Vacuumschmelze GmbH, Hanau [16.29]

²⁾ Magnetfabrik Schramberg GmbH, Schramberg-Sulgen [16.28]

³⁾ ThyssenKrupp Magnettechnik GmbH, Gelsenkirchen [16.20]

⁴⁾ EEC Electron Energy Corporation, Landisville (USA): Co₅Sm_{0,6}Gd_{0,4}-Werkstoff mit sehr niedrigem TK(B_r) zwischen 20 und 200°C

stabilisiertes Ausscheidungsgefüge aus, das Blochwandbewegungen wirksam behindert [16.24].

Die Werkstoffentwicklung bei den Sm-Co-Magneten ist in letzter Zeit geprägt durch die Anwendung neuer Methoden der Pulvergewinnung und die dadurch ermöglichte Erzeugung nanokristalliner bzw. feinstkristalliner Gefüge. Prinzipiell lassen sich Prozesse wie Rascherstarrung der Schmelze, reaktives Mahlen oder HDDR (Hydrogenation-Disproportionation-Desorption-Recombination), die bei der Herstellung von Nd-Fe-B-Magneten in breitem Umfang eingeführt sind (Abschn. 16.4.2), auch bei den SmCo₅- und Sm₂(Co,Cu,Fe,Zr)₁₇-Werkstoffen – allerdings jeweils mit Modifizierungen – für die Pulverherstellung nutzen. Die Rascherstarrung erfolgt nach der Methode des „melt spinning“. Im Vergleich zu den üblichen Fertigungsgeschwindigkeiten, wie sie bei den amorphen weichmagnetischen Bändern bzw. bei Nd-Fe-B angewendet werden (25 bis 30 m s⁻¹ bzw. ≥15 m s⁻¹), wird hier die Umfangsgeschwindigkeit der Cu-Walze, auf die die Schmelze aufgespritzt wird, mit 5 bis 7 m s⁻¹ wesentlich niedriger gewählt. Das rascherstarrte einphasige metastabile Bandmaterial, das infolge der Sprödigkeit des Sm-Co in Form von kurzen schuppenartigen Bandstücken („Flakes“) entsteht, wird, ohne eine (zeitaufwändige)

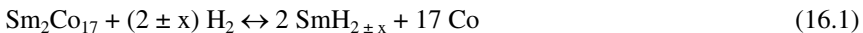
Homogenisierungsglühung zwischenschalten zu müssen, direkt einer Anlassbehandlung bei 850°C mit nachfolgender langsamer Abkühlung bis 400°C ($\approx 0,7 \text{ K min}^{-1}$) unterzogen und dann auf Raumtemperatur abgeschreckt [16.25].

Die Anlassbehandlung führt aufgrund der hohen Keimbildungsrate im rascherstarten Material zur Ausbildung eines nanokristallinen Gefüges mit Kristallitdurchmessern $d = 20$ bis 50 nm und vor allem zu einer magnetisch besonders wirksamen feinen und gleichmäßigen Zellstruktur. Sehr hohe Koerzitivfeldstärken werden an solchen Bändern gemessen ($H_{\text{CJ}} \geq 2200 \text{ kA m}^{-1}$). Die magnetischen Eigenschaften hängen empfindlich ab von der Werkstoffzusammensetzung (optimierter Cu- und Zr-Gehalt), dem Ausgangszustand nach der Rascherstarrung und den Anlassbedingungen (Temperatur- und Abkühlungsregime). Über rascherstartes Ausgangsmaterial hergestellte Magnete kommen insbesondere mit ihrem Einsatzpotential für höhere Temperaturen dem der konventionell gesinterten Magnete gleich oder übertreffen diese sogar. Wegen ihres bei $T = 500^\circ\text{C}$ noch akzeptablen H_{CJ} -Wertes in Verbindung mit einem niedrigen $\text{TK}(H_{\text{CJ}}) < -0,14\% \text{ K}^{-1}$ sind solche Werkstoffe neuerdings als Hochtemperaturmagnete industriell eingeführt.

Nach der Dispergierung durch Grobmahlen werden die Pulver auf zwei verschiedenen Wegen weiterverarbeitet. Im ersten Falle geschieht die Kompaktierung durch Heißpressen sowie durch nachfolgendes Gesenkstauchen (die-upsetting) bzw. Rückwärtsstrangpressen zu hochdichten anisotropen Dauermagneten. Im anderen Falle werden die nanokristallinen Pulver mit Bindemitteln vermischt und über Formpressen oder Spritzgießen zu polymergebundenen Magneteilen geformt.

Eine besondere Erscheinung zeigen SmCo_5 -Verbindungen sowie auch nahezu Cu- und Zr-freie Werkstoffe des $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ -Typs nach Rascherstarrung auf Cu-Walzen, die mit der o.g. niedrigen Umfangsgeschwindigkeit laufen. In den abgeschreckten Bändern bildet sich eine kristallographische Textur aus, bei der die hexagonalen bzw. rhomboedrischen Gitter mit ihrer c-Achse parallel zur Bandlängsrichtung orientiert sind [16.26, 16.27]. Auf diese Weise gewonnene magnetisch anisotrope Pulver lassen sich in polymergebundenen Magneten während des Herstellungsprozesses leicht im äußeren Magnetfeld ausrichten. Solche Magnete vom SmCo_5 -Typ erreichen $(BH)_{\text{max}}$ -Werte bis 150 kJ m^{-3} .

Ebenfalls in die industrielle Magnetfertigung bereits übernommen sind wasserstoffunterstützte Methoden für die Erzeugung von Sm-Co-Nanopulvern. Wegen ihrer gegenüber $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ und $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ größeren thermodynamischen Stabilität gelingt der HDDR-Prozess bei den Sm-Co-Verbindungen nur unter erhöhtem H_2 -Druck (40 bar) und bei Temperaturen über etwa 600°C . Die Überführung der $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ -Phase in disproportioniertes Sm-Hydrid und Co-Partikel geschieht nach der Beziehung



Über den disproportionierten Zwischenzustand, in dem die Partikelabmessungen im Bereich von 10 bis 30 nm liegen, tritt während der Rekombination eine weitere Kornfeinung ein.

Günstiger als mit dem HDDR-Verfahren sind Sm-Co-Nanopulver durch reaktives Mahlen, das unter Wasserstoffgas mit hohem Druck und bei erhöhter Temperatur vorgenommen wird, herzustellen [16.4]. Die mechanisch aktivierte Gas-Festkörper-Reaktion führt, verglichen mit HDDR, im disproportionierten Zustand zu wesentlich feine-

ren Sm-Hydridpartikeln ($d < 10$ nm), die mit den Co-Partikeln innig durchmischt sind. Die Desorption und Rekombination erfolgt zuerst im Wasserstoffgas mit niedrigem Partialdruck und abschließend im Hochvakuum. Die gewählte Desorptionstemperatur beeinflusst die sich einstellende Korngröße der rekombinierten $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ -Phase. Bei $T \leq 500^\circ\text{C}$ entstehen Teilchengrößen < 30 nm [16.28], höhere Desorptionstemperaturen (bis 700°C) ergeben gröbere Pulverteilchen. Die aus feinen Nanopulvern kompaktierten Magnete zeigen nach dem Aufmagnetisieren eine anomale Remanenzerhöhung, bezogen auf die in isotropem Material theoretisch zu erwartenden B_r -Werte. Dies ist zurückzuführen auf eine zwischen den Nanokörnern stattfindende magnetische Austauschkopplung und dadurch bewirkte zusätzliche Spin-Parallelstellung. Infolgedessen wird insgesamt auch ein höherer $(BH)_{\text{max}}$ -Wert erzielt.

Sm-Co-Magnetwerkstoffe weisen eine hohe Energiedichte, eine weitgehend lineare Entmagnetisierungskennlinie (Bild 16–22) und eine große Koerzitivfeldstärke auf. Bei Raumtemperatur werden ihre magnetischen Kennwerte inzwischen von den Nd-Fe-B-Magneten übertroffen (Bild 16–15 und Tab. 16–4). Gegenüber diesen zeichnen sich Sm-Co-Magnete allerdings durch höhere Anwendungstemperaturen (bis zu 350°C bzw. 500°C , s. Bild 16–19) und deutlich niedrigere Temperaturkoeffizienten ($\text{TK}(B_r) = -0,03 \dots -0,045\% \text{ K}^{-1}$, $\text{TK}(H_{\text{cJ}}) = -0,15 \dots -0,24\% \text{ K}^{-1}$) aus. Auch dem Einsatz bei tiefsten Temperaturen stehen keine physikalisch bedingten Einschränkungen entgegen. Das Korrosionsverhalten ist gekennzeichnet durch weitgehende Beständigkeit gegen organische Säuren, Lösungsmittel, Öle sowie neutrale Schadgase [16.28]. Anorganische Säuren, Laugen und Salzlösungen greifen die Sm-Co-Werkstoffe stärker an. Die Magnete werden meist durch metallische oder Polymerbeschichtungen oberflächengeschützt. Aufgrund der starken Affinität von Sm zu Sauerstoff ist bei Einsatztemperaturen über 250°C an Luft eine gegen Oxidation schützende, temperaturbeständige Beschichtung, wie z.B. eine galvanische Vernickelung oder das Aufbringen einer IVD-Aluminiumschicht (IVD = Ion Vapour Deposition [16.29]) notwendig.

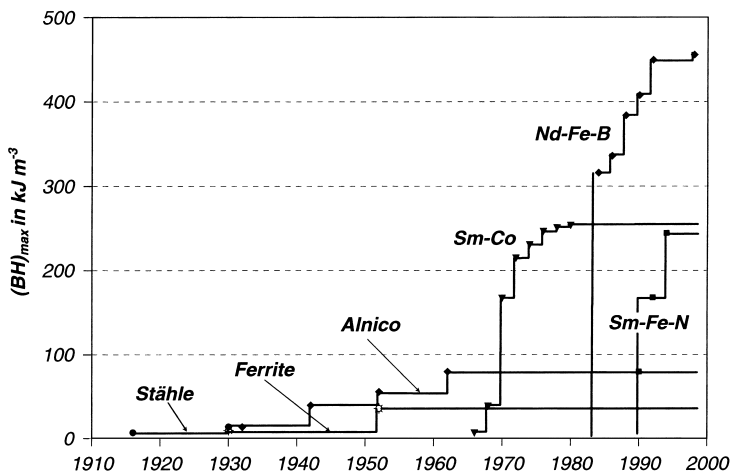


Bild 16–15. Entwicklung der maximalen Energiedichte in Dauermagneten (nach O. Gutfleisch [16.4])

Tabelle 16-4. Kenngrößen verschiedener Dauermagnetwerkstoffe

Kenngröße	Material						
	AlNiCo	FeCrCo	Ferrite	PtCo	SmCo ₅	Sm (Co, Cu, Fe, M) _{6,5...9}	NdFeB(Dy, Co)
Curietemperatur, °C	800...880	620...680	460	510	720	800...825	310...350
Höchste Anwendungs- temperatur, °C	450...550	500	250	300	250	250...350 (500)	60...230
Remanenz, T	0,52...1,35	1,0...1,4	0,21...0,44	0,6...0,64	0,73...1,01	0,9...1,14	1,05...1,47
Induktionskoerzitivfeld- stärke, kA m ⁻¹	35...140	30...60	125...310	330...400	560...775	440...820	780...1100
Polarisationskoerzitivfeld- stärke, kA m ⁻¹	40...160	30...65	140...400	430	700...2400	455...2070	950...2800
Maximale Energiedichte, kJ m ⁻³	9...72	25...55	8...36	32...76	140...200	160...250	210...420 (450)

Sm-Co-Magnete werden bevorzugt dort eingesetzt, wo bestimmte Anforderungen bezüglich der Temperatur- und der Korrosionsstabilität bestehen, z.B. in Magnetsystemen, die größeren Temperaturänderungen unterworfen sind, in Rad-drehzahl- und Beschleunigungsmessern (ABS-, ESP-Systeme), für die periodische Fokussierung in Wanderfeldröhren, für Strahlführungssysteme in Sputteranlagen, in Klystrons (Elektronenröhren zur Erzeugung und Verstärkung von Spannungen sehr hoher Frequenz) sowie in weiteren Mikrowellensystemen und in Anlagen der Kerntechnik. Interessante Beispiele der Verwendung liegen auch im Bereich der Medizin, z.B. als Stützmagnete zur Entlastung von Teilen des Skelettsystems sowie als Haftmagnete in der Zahnprothetik.

16.4.2 Neodym-Eisen-Bor-Magnete

Die Dauermagnetwerkstoffe mit den höchsten Energiedichten stellen derzeit die Nd-Fe-B-Legierungen dar (Bild 16–15). In ihren magnetischen Güteziffern bei Raumtemperatur übertreffen sie noch deutlich die der Sm-Co-Magnete (Tab. 16–4). Im Vergleich zu Sm-Co sind die für ihre Herstellung notwendigen Rohstoffe wesentlich leichter verfügbar und billiger, so dass die Produktionsmenge der Nd-Fe-B-Magnete seit der Einführung in die industrielle Fertigung noch immer rasch anwächst (jährliche Zunahme $\geq 10\%$). Ihre Zusammensetzung (in Masse-%) wird wie folgt angegeben [16.30]:

Nd	B	Dy	Co	Al	Fe
15...35	0,8...1,3	0...15	0...15	0,5...2	Rest

Zur Optimierung bestimmter Magneteigenschaften werden geringe Mengen weiterer Elemente (Pr, Ga, Nb, V, Cu, Sn, Ti) zulegiert.

Die Herstellung der Nd-Fe-B-Magnete geschieht ebenso wie die der Sm-Co-Magnete auf pulvermetallurgischem Wege, wobei zur Verbesserung der Temperaturstabilität der Eigenschaften die Anwendung von nanokristallinen Pulvern in letzter Zeit deutlich in den Vordergrund tritt. Dementsprechend können zwei hauptsächliche Herstellungswege unterschieden werden: die konventionelle Sinter-Route und der Weg über die Erzeugung von nano- bzw. feinstkristallinen Pulvern, die durch Heißpressen und anschließendes Heiumformen zu Halbzeugen bzw. Magnetteilen verdichtet werden (Bild 16–16).

Die Ausgangslegierungen entsprechender Zusammensetzung werden vorzugsweise über zwei unterschiedliche Verfahren gewonnen. In einem Falle wird der Werkstoff aus den Elementen bzw. aus Nd-Fe- und Fe-B-Vorlegierungen im Vakuuminduktionsofen erschmolzen. Da sich die Nd₂Fe₁₄B-Phase bei der Erstarrung durch eine peritektische Umsetzung bildet, enthält der Abguss noch einen größeren Anteil an freiem Fe (Dendriten), das durch eine längere Hochtemperatur-Homogenisierungsglühung des Ingots vor der Weiterverarbeitung in Lösung gebracht werden muss.

Das andere Verfahren führt über einen Reduktions- (calciothermische Reduktion) und Diffusionsprozess, wobei von Nd₂O₃, Fe und Fe-B ausgegangen wird. Das

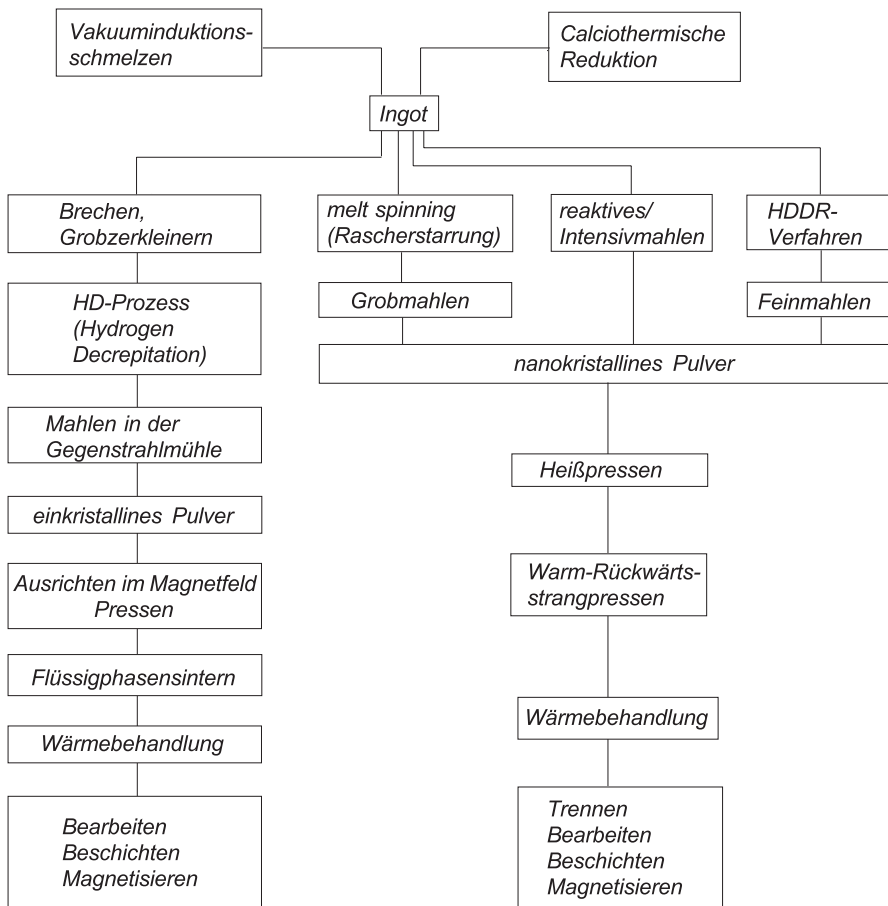


Bild 16–16. Herstellungswege anisotroper Nd-Fe-B-Magnete

hierbei ausgebrachte Legierungspulver mit Teilchengrößen $\leq 200 \mu\text{m}$ wird entweder unmittelbar darauf folgend bis zu den geforderten Endpartikelgrößen feingemahlen, oder das aus der Coreduktion anfallende Grobpulver wird zwecks Hochreinigung im Vakuum nochmals umgeschmolzen.

Gesinterte Nd-Fe-B-Magnete

Die zunächst durch Brechen des Ingots anfallenden Gussbrocken werden in Hochenergie-Schlagmühlen unter N_2 -Schutzgas bis zu Teilchengrößen $\leq 500 \mu\text{m}$ vorzerkleinert. Im Vergleich zu den Sm-Co-Verbindungen sind die Nd-Fe-B-Legierungen sehr viel weniger spröde – bewirkt vor allem vom $\alpha\text{-Fe}$ im Gefüge – und deshalb schwieriger zu zerkleinern. Als vorteilhaft erweist es sich, im technologischen Ablauf einen HD-Prozess (Hydrogen Decrepitation) zwischenzuschalten. Dieser besteht aus einer interstitiellen Wasserstoff-Aufnahme in die einzelnen im Gefüge befindlichen Phasen und führt zur Versprödung sowie, wegen der jeweils unterschiedlichen Volumenzunahme der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Phase und der Korngrenzsubstanz,

zur Zerspaltung des kompakten Materials [16.31]. Der HD-Prozess ist druck- und temperaturabhängig und läuft bei Nd-Fe-B im Temperaturbereich von 600°C bis 800°C und bereits bei einem H_2 -Partialdruck von 1 bar ab. Des Weiteren hängen die Prozessparameter von vorhandenen zusätzlichen Legierungselementen ab. Durch Variieren der Prozessparameter ermöglicht das HD-Verfahren andererseits, die Korngröße und die Korngrößenverteilung des anfallenden Pulvers in bestimmtem Maße zu beeinflussen. Vor dem Verpressen der Pulver muss im Hochvakuum bzw. bei geringem Sauerstoff-Partialdruck eine sorgfältige H-Desorption erfolgen. Je nach der speziellen Legierungszusammensetzung kann letzterer Verfahrensschritt auch während des Aufheizens der Presslinge kurz vor dem Erreichen der Sintertemperatur vorgenommen werden.

Das Feinmahlen der Legierungspulver bis zu Partikelgrößen $\leq 5 \mu m$ geschieht in Attritor- oder, bei kontinuierlichem Durchsatz, in Fließbett-Gegenstrahlmühlen. Wegen der großen Sauerstoffaffinität der Seltenerdmetall-Komponenten muss das Mahlen grundsätzlich unter einer Mahlflüssigkeit (Cyclohexan) oder unter hochreinem N_2 -Schutzgas (Gegenstrahlmühle) stattfinden.

Die einkristallinen Pulver werden mit Drücken von 100 bis 1000 MPa und unter gleichzeitiger Einwirkung eines starken, die Pulverteilchen kristallographisch ausrichtenden Magnetfeldes in Matrizen verpresst. Beim Magnetfeldpressen drehen sich die Pulverteilchen im Matrizenhohl mit ihrer magnetokristallinen Vorzugsrichtung (c-Achse im tetragonalen $Nd_2Fe_{14}B$ -Kristallgitter) parallel zu den Feldlinien ein. Diese kristallographische Orientierung wird durch das Pressen im Formteil fixiert und bleibt auch nach dem Sintern erhalten. Je nach der Anordnung von Pressrichtung und Magnetfeldrichtung zueinander unterscheidet man Axialfeldpressen und Quersfeld-(Transversalfeld-)pressen (Bild 16–17). Entsprechend der beim Pressen anliegenden Magnetfeldrichtung erhält man anisotrope Magnete mit längs oder quer zur Pressrichtung verlaufender Polarisation. Besonders effektiv ist die Ausrichtung des Pulvers beim isostatischen Verdichten unter Magnetfeldeinwirkung,

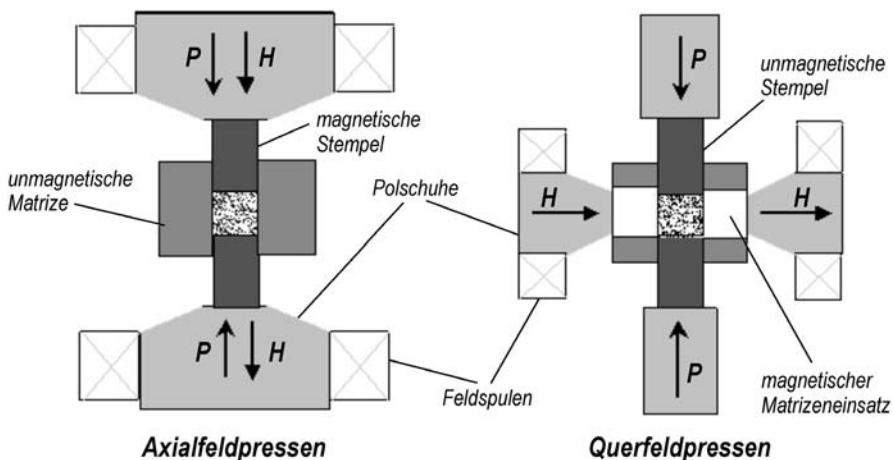


Bild 16–17. Pressen im Magnetfeld, schematisch; Anordnungen von Pressrichtung und magnetischer Feldrichtung zueinander (nach [16.31])

so dass auf diesem Wege bei Nd-Fe-B-Sintermagneten die höchsten magnetischen Gütewerte (Energiedichte, Remanenz) erzielt werden. Der Ausrichtgrad der Pulverteilchen bestimmt maßgeblich den B_r -Wert der Magnete. Die Remanenz querfeldgepresster Magnete liegt nur wenig niedriger ($\approx 2\%$) als die von Magneten, die aus isostatisch gepressten Sinterblöcken herausgearbeitet worden sind. Stärker gestört wird die Ausrichtung der Pulverteilchen dagegen beim Axialfeldpressen (beeinflusst durch gittergeometrische Gegebenheiten und die Teilchenform), weshalb die Remanenz etwa 6–8% geringere Werte als bei isostatisch gepressten Magneten aufweist [16.32]. Diese Tatsache verdeutlichen auch Bild 16–20 und Tab. 16–5. Die notwendige Feldstärke des ausrichtenden Magnetfeldes hängt von der Art und den Eigenschaften des Pulvers ab sowie von der Feldausrichtung in Bezug auf die Pressrichtung und beträgt 0,8 bis $> 1 \text{ MA m}^{-1}$. Besonders hoch muss sie gewählt werden beim isostatischen Verdichten größerer Blöcke (bis zu 5 MA m^{-1}). Häufig werden beim kaltisostatischen Pressen (CIP) gepulste Magnetfelder oder Wechselfelder mit geregelt abnehmender Amplitude angewendet.

Um das kostenaufwändige Heraustrennen hochwertiger Magnete aus größeren Sinterblöcken zu umgehen, wird in der Magnetfertigung verschiedentlich das isostatische Pressen in elastischen Formen (RIP – Rubber Isostatic Pressing) [16.33]

Tabelle 16–5. Magnetische Kennwerte handelsüblicher Nd-Fe-B-Dauermagnete bei Raumtemperatur (Auswahl)

Werkstoff (Kurzbezeichnung nach DIN IEC 60404-8-1)	Maximale Energiedichte $(BH)_{\max}$ kJ m^{-3}	Remanenz B_r mT	Induktionskoerzitivfeldstärke H_{cB} kA m^{-1}	Polarisationskoerzitivfeldstärke H_{cJ} kA m^{-1}	max. Dauertemperatur T_{\max} $^{\circ}\text{C}$
Isostatisch oder im Querfeld gepresste Magnete:					
REFeB 380/87,5 ¹⁾	380...415	1420...1470	835...915	875...955	50
REFeB 370/111,5 ¹⁾	370...400	1400...1440	1065...1115	1115...1195	70
REFeB 325/127 ²⁾	≥ 325	≥ 1300	≥ 845	≥ 1275	110
REFeB 300/125 ³⁾	300...330	1260...1320	900...950	1250...1400	130
REFeB 280/167 ¹⁾	280...305	1220...1260	925...970	1670...1910	150
REFeB 230/220 ³⁾	230...255	1100...1160	840...890	2200...2500	190
Im Axialfeld gepresste Magnete:					
REFeB 335/87,5 ¹⁾	335...350	1330...1360	835...915	875...955	60
REFeB 240/151 ¹⁾	240...270	1140...1190	835...900	1510...1750	130
REFeB 230/175 ³⁾	230...260	1130...1190	840...890	1750...1900	160
REFeB 220/220 ²⁾	≥ 220	≥ 1080	≥ 780	≥ 2250	180
REFeB 200/262,5 ¹⁾	200...225	1030...1080	770...830	2625...2865	230
REFeB 180/250 ³⁾	180...210	1000...1050	720...790	2500...2800	220
„melt-spun“-Pulver, heißgepresst/-umgeformt:					
REFeB 330/125 ⁴⁾	334	1310	979	1274	150

Die Magnetwerte können die angegebenen oberen Werte noch übertreffen.

¹⁾ Vacuumschmelze GmbH, Hanau [16.29]

²⁾ ThyssenKrupp Magnettechnik GmbH, Gelsenkirchen [16.20]

³⁾ Magnetfabrik Schramberg GmbH, Schramberg-Sulgen [16.28]

⁴⁾ Magnetquench International Inc.

angewendet. Dabei wird das Legierungspulver in eine elastische schlauchartige Pressform, die in eine Stützform eingesetzt ist, gefüllt und unter axialer Magnetfeldeinwirkung (starke Wechselfeldimpulse mit abklingender Amplitude) quasi-isostatisch verdichtet. Das Verfahren liefert Presslinge mit sehr guter axialer Ausrichtung der Pulverteilchen und endabmessungsnahe Sintermagnete, die bezüglich ihrer Magnetqualität den üblichen isostatisch gepressten Magneten gleichkommen. Inertbedingungen müssen auch beim Pulververdichten sorgfältig eingehalten werden, um jegliche Sauerstoffbeladung des Pulvers sowie auch der Presslinge auszuschließen.

Das Sintern der Presslinge erfolgt im Vakuum oder unter Schutzgas (hochreines Ar) bei 1080°C, die Sinterdauer beträgt 20 bis 90 min. Ist ein Teil des Nd durch Dy substituiert, wird die Sintertemperatur bis zu 40 K höher gewählt. Durch das Sintern entstehen Dauermagnete mit einer ausgeprägten magnetischen Vorzugsrichtung. Die Dichte der fertiggesinterten Nd-Fe-B-Magnete liegt bei 7,5 bis 7,8 g cm⁻³. Zur Ausbildung eines hinsichtlich einer möglichst hohen Koerzitivfeldstärke H_{cj} günstigen Gefüges wird abschließend eine ein- bis dreistündige Wärmebehandlung zwischen 900 und 600°C vorgenommen. Alle technologischen Bedingungen beim Sintern und bei nachfolgenden Wärmebehandlungen müssen darauf gerichtet sein, dass ein gleichmäßiges feinkörniges Gefüge mit einem hohen Ausrichtungsgrad der Nd₂Fe₁₄B-Körner entsteht und ein anomales Kornwachstum vermieden wird.

Das sich während des Sinterns und der thermischen Nachbehandlung ausbildende Gefüge bestimmt sehr wesentlich die Kennwerte der Magnete. Das Gefüge besteht aus zwei Komponenten, der Nd₂Fe₁₄B-Grundphase (Φ -Phase) mit hoher Sättigungspolarisation ($J_s = 1,6$ T bei 20°C) und starker magnetokristalliner Anisotropie und der unmagnetischen, bei Sintertemperatur flüssigen Nd-reichen Bindephase (Bild 16–18). Bei der Sintertemperatur befindet sich die Φ -Phase außer mit der flüssigen Nd-reichen Phase mit einer dritten Phase, der paramagnetischen Boridphase Fe₄NdB₄ (η -Phase) im thermodynamischen Gleichgewicht. Diese ordnet sich bei der endgültigen Erstarrung ebenfalls in der Korngrenze an [16.8]. Die Nd-reiche Phase dient zur magnetischen Entkopplung der Nd₂Fe₁₄B-Körner. Von ihrer homogenen Verteilung hängt maßgeblich die Koerzitivfeldstärke ab. Ein geringer Zusatz von Al, das sich in der Korngrenzenphase anreichert, erhöht deren

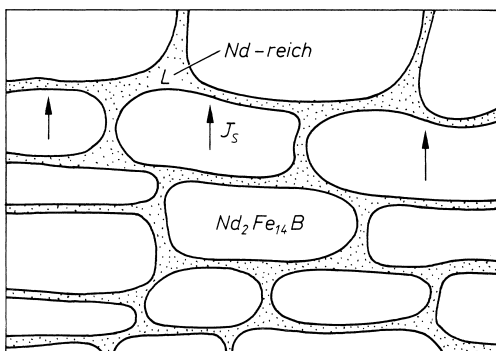


Bild 16–18. Gefüge (schematisch) gesinterner Nd-Fe-B-Magnete

Benetzungsfähigkeit und sorgt für eine gleichmäßigere Ausbreitung rund um die $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körner. Damit wird die magnetische Entkopplung verbessert und folglich die Koerzitivfeldstärke weiter erhöht. In gleicher Weise wie Al wirkt die Zugabe von Ga [16.34].

Träger der hartmagnetischen Eigenschaften im Werkstoff ist die $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Phase. Ihr Anteil im Gefüge soll möglichst groß sein bei gleichzeitig guter Ausrichtung der Körner, wenn eine hohe Remanenz und Energiedichte des Magneten gefordert werden. Andererseits muss ein ausreichendes Volumen an nichtferromagnetischer Korngrenzengrenzphase vorhanden sein, damit die magnetische Entkopplung gewährleistet ist und ein hoher Koerzitivfeldstärkewert H_{CJ} erzielt wird. In hochremanenten Nd-Fe-B-Magneten sind über 96% der hartmagnetischen $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Phase und nur etwa 2% an Nd-reicher Korngrenzengrenzsubstanz enthalten. Die bei Sintertemperatur flüssige Nd-reiche Phase erstarrt erst zwischen $T = 650 \dots 630^\circ\text{C}$, wodurch der Sintervorgang sehr gefördert wird (Flüssigphasensintern) und sich relative Sinterdichten $> 99\%$ erreichen lassen [16.32]. Damit ist allerdings auch eine beachtliche anisotrope Schwindung von linear 15 bis teilweise über 20% verbunden, die unter Berücksichtigung bestimmter Geometrieregeln bei der Net-Shape-Massenfertigung einfacher Formteile aber beherrschbar ist.

Die bei Raumtemperatur ausgezeichneten magnetischen Kennwerte der Nd-Fe-B-Dauermagnete fallen bei Temperaturerhöhung relativ stark ab. Das betrifft insbesondere die Polarisationskoerzitivfeldstärke H_{CJ} und damit die Energiedichte $(BH)_{\text{max}}$ (Bild 16–19). Um die Temperaturstabilität von Nd-Fe-B-Magneten zu verbessern, muss folglich in erster Linie die Koerzitivfeldstärke bei höheren Temperaturen gesteigert werden. Zu diesem Zweck wird das Nd in den Magnetlegierungen

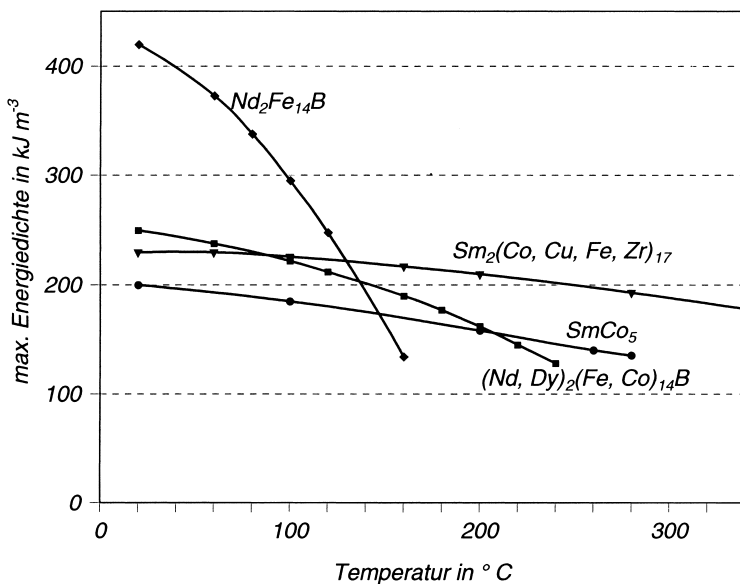


Bild 16–19. Temperaturabhängigkeit der $(BH)_{\text{max}}$ – Werte von Nd-Fe-B- und Sm-Co-Dauermagneten (nach [16.32])

teilweise durch Dy substituiert, das Nd-Plätze in der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Struktur besetzt, wodurch eine merkliche Erhöhung der Anisotropiefeldstärke und damit von H_{cJ} der Grundphase erreicht werden. Verbunden ist damit jedoch eine Verminderung der magnetischen Polarisation J_{S} und folglich der Remanenz. Weitere Möglichkeiten zur H_{c} -Steigerung über die Optimierung der Zusammensetzung vor allem der Bindephase ergeben sich durch Zulegieren der eingangs genannten Elemente.

Das Element Co, auf Kosten von Fe zugesetzt, beeinflusst vorzugsweise die Curietemperatur der Grundphase (T_{c} von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} = 310^\circ\text{C}$), indem diese um mehr als 60 K angehoben wird. Weist das Material eine sehr hohe Koerzitivfeldstärke H_{cJ} auf, dann setzen irreversible Änderungen der magnetischen Polarisation bei einer Temperaturerhöhung beträchtlich verzögert ein, so dass die Anwendungstemperaturgrenze bis auf 230°C gesteigert werden kann (s. Tab. 16–5). Kommerziell werden Nd-Fe-B-Dauermagnete aufgrund verschiedener chemischer Zusammensetzung und jeweils spezieller Prozessparameter während ihrer Herstellung in mehreren Güteabstufungen angeboten. Man unterscheidet hochremanente Magnete mit B_{r} bis über 1,4 T und hochkoerzitive Typen mit H_{cJ} bis zu 2800 kA m^{-1} . Letztere verbinden damit höhere maximale Anwendungstemperaturen und werden mit der allgemeinen Zusammensetzung Nd-Dy-Fe-TM-B bezeichnet (TM = transition metal). Eine Verknüpfung von höchsten B_{r} -Werten mit höchsterreichbaren H_{cJ} -Werten schließt sich bei den gesinterten Magneten zusammensetzungsbedingt und vom jeweiligen Gefügehabitus her aus. Bild 16–20 veranschaulicht dazu die gegenläufigen Kombinationsmöglichkeiten.

Die Temperaturkoeffizienten der Remanenz $\text{TK}(B_{\text{r}})$ und der Koerzitivfeldstärke $\text{TK}(H_{\text{cJ}})$, die im Verein mit der Anwendungstemperaturgrenze die Temperaturstabilität ausweisen, liegen bei den Nd-Fe-B-Magneten im Vergleich zu den

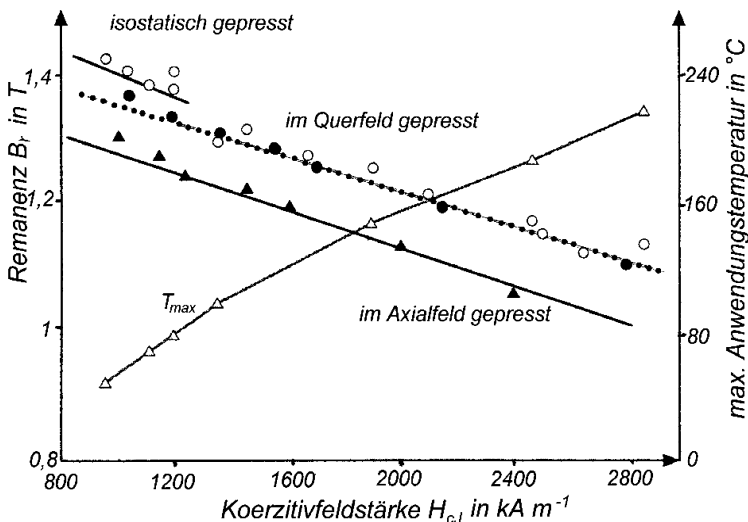


Bild 16–20. Derzeit technisch realisierbare maximale Wertekombinationen von B_{r} und H_{cJ} sowie höchster Anwendungstemperatur T_{max} in gesinterten Nd-Fe-B-Dauermagneten (nach [16.30])

Sm-Co-Verbindungen (Abschn. 16.4.1) und zu den AlNiCo-Legierungen (Abschn. 16.3.2) deutlich schlechter: $TK(B_r) = -0,09 \dots -0,115\% \text{ K}^{-1}$ und $TK(H_{cJ}) = -0,55 \dots -0,8\% \text{ K}^{-1}$, bezogen auf den Temperaturbereich von 20 bis 80°C (bzw. 100°C). Um die magnetischen Eigenschaften zu stabilisieren, werden bei temperaturbelasteten Magneten eventuell zu erwartende Alterungsprozesse durch eine thermische Behandlung ca. 10...20 K über der maximalen Anwendungstemperatur künstlich herbeigeführt und damit vorweggenommen.

Nanokristalline Nd-Fe-B-Magnete

Die jüngere Entwicklung bei den Nd-Fe-B-Dauermagneten ist dadurch gekennzeichnet, dass zunehmend nanokristalline Legierungspulver in der Magnetfertigung Anwendung finden. Nanokristalline Magnete zeichnen sich durch insgesamt hochwertige und zugleich temperaturstabilere Materialeigenschaften sowie vor allem durch eine erhöhte Korrosionsresistenz aus. Die Pulvergewinnung erfolgt hauptsächlich über die bereits seit längerer Zeit in der Magnetwerkstofftechnik genutzte Rascherstarrung der Schmelze, durch (reaktives) Intensivmahlen zu Teilchengrößen im Nanometerbereich und durch Anwendung der speziell für Seltenerd-Übergangsmetall-Magnete weiterentwickelten HDDR-Verfahren. In allen Prozessstufen müssen auch hier Inertbedingungen (Vakuum, Schutzgas) sorgfältig eingehalten werden.

Bei der Rascherstarrung wird ein Schmelzstrahl der entsprechend gattierten Legierung auf eine schnell rotierende wassergekühlte Cu-Walze aufgespritzt („melt spinning“, Ein-Walzen-Technik). Im Falle des Nd-Fe-B fällt das rascherstarrte, metastabile Bandmaterial wegen seiner Sprödigkeit als kurze schuppenartige Blättchen („Flakes“) von etwa 30 μm Dicke an. Infolge der hohen Abkühlgeschwindigkeit ($\leq 10^6 \text{ K s}^{-1}$) ist in den Flakes die Keimbildungsrate sehr hoch, sie kann über die Umfangsgeschwindigkeit der Cu-Walze, über die Temperatur der Schmelze sowie über weitere Bedingungen beim Aufspritzen in gewissem Maße gesteuert werden [16.27]. Während einer kurzen Anlassglühung bei 650...700°C bzw. bei der thermischen Weiterverarbeitung bildet sich in den Flakes ein nanokristallines Gefüge mit einer gewünschten durchschnittlichen Korngröße von 20...50 nm, die damit etwa zwei Zehnerpotenzen kleiner als in gesinterten Nd-Fe-B-Magneten ist. Im Unterschied zu Sm-Co mit $\leq 7 \text{ m s}^{-1}$ (Abschn. 16.4.1) hat sich bei Nd-Fe-B im Hinblick auf eine hohe Koerzitivfeldstärke eine Walzenumfangsgeschwindigkeit von 15...20 m s^{-1} als zweckmäßig erwiesen [16.31].

Das bei der Rascherstarrung der Schmelze auskommende „melt-spun“-Pulver kann direkt dem Heißpressen zugeführt werden. Meist wird ein schwaches Grobmahlen zwischengeschaltet, um einheitliche Teilchengrößen einzustellen (Bild 16–16). Immer mit der Zielrichtung auf ein homogenes Gefüge, wird zuerst ein Kaltpressen zu einem einfachen, weniger dichten Formkörper (Zylinder) vorgenommen, dann das Heißpressen bei 700...800°C zu einem nahezu 100% dichten isotropen Formkörper. Dieses Ausgangsmaterial dient im Weiteren zur Erzeugung anisotroper Magnete. Dazu werden die heißgepressten Formkörper einer kontrollierten Verformung bei erhöhter Temperatur ($T = 725 \dots \approx 780^\circ\text{C}$) unterzogen, die entweder in einem Warmstauchen im Gesenk („die-upset“) oder im Warm-Rückwärtsstrangpressen („backward extrusion“) besteht. Bei diesen Warmverformungsprozessen entwickelt sich im Werkstoff eine ausgeprägte kristallographische Textur mit der c-Achse des

tetragonalen Kristallgitters quer zur Materialflussrichtung. Der Verformungsgrad und die zeitlich konstante Einhaltung einer bestimmten Umformgeschwindigkeit ($\approx 0,1 \text{ s}^{-1}$, „strain rate“) sind kritische Prozessparameter, von denen maßgeblich der Ausrichtungsgrad der Nanokristallite abhängt [16.4], [16.30]. Aus den rohrartigen Strangpressprofilen werden beispielsweise Multipol-Magnetringe mit radialer kristallographischer Textur für kleinere elektrische Motoren und Generatoren mit sehr geringem Rastmoment herausgetrennt.

Die hohen Koerzitivfeldstärkewerte der nanokristallinen Nd-Fe-B-Magnete sind in ihrem Gefüge begründet, in dem die Kristallitabmessungen unterhalb der Abmessungen für die Bildung von Eindomänenteilchen liegen, sowie durch Grenzflächeneffekte zwischen den Nanokristallen. Um ein unkontrolliertes Kornwachstum bei notwendigen Wärmebehandlungen bzw. bei Heißverformungsprozessen zu verhindern, wird den Ausgangslegierungen bis zu 0,8% Ga zugesetzt [16.34]. Gleichzeitig verbessert eine geringe Ga-Zugabe deutlich das Heißumformverhalten [16.36].

Die Rascherstarrung nach der „melt-spinning“-Methode bietet für die Herstellung von Nd-Fe-B-Magneten folgende Vorteile:

- Sie stellt eine prozessstufenarme Technologie zur Erzeugung von nano- und feinstkristallinen Pulvern dar.
- Infolge der hohen Abkühlgeschwindigkeit tritt im rascherstarteten Material kein freies Fe, das eine Verminderung der magnetischen Kennwerte, insbesondere von $(BH)_{\max}$, bewirken würde, auf. Folglich kann eine Hochtemperatur-Homogenisierungsglühung entfallen.
- Die Legierungszusammensetzung kann sehr nahe der stöchiometrischen Zusammensetzung der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ gewählt werden. Dadurch ist der Volumenanteil der magnetisch aktiven $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Phase im Gefüge gegenüber dem der Korngrenzphase, deren Dicke nur wenige nm beträgt, sehr groß. Der Magnetwerkstoff weist gleichzeitig hohe Koerzitivfeldstärke- und Remanenzwerte auf [16.34].

Wie bei den Sm-Co-Magneten bereits erwähnt (Abschn. 16.4.1), können aus Nanopulvern kompaktierte Magnete eine anomale Remanenzerhöhung zeigen. Voraussetzung ist ein nanokristallines Gefüge mit regellos orientierten und hinreichend kleinen Körnern ($< 20 \text{ nm}$) sowie sehr wenig nichtferromagnetischer Korngrenzphase. Die quantenmechanische Austauschkopplung wirkt dann über die Kristallitgrenzen hinweg und richtet die magnetischen Spinnmomente in benachbarten Körnern entgegen der Kristallanisotropieenergie parallel aus. Es entstehen im nanokristallinen Gefüge große magnetische Domänen, die sich beim Aufmagnetisieren leicht und bleibend ausrichten lassen. Dieser Effekt liegt teilweise auch kommerziellen Magneten zugrunde.

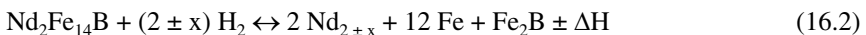
Eine weitere Methode zur Gewinnung von sehr feinen Nanopulvern mit Teilchengrößen vorzugsweise im Bereich von 10...20 nm besteht im Intensivmahlen bzw. – in Verbindung mit einer Wasserstoffatmosphäre – im reaktiven Mahlen [16.4], [16.27]. Das Intensivmahlen ist eine Form des Hochenergiemahlens, mit dem nanokristalline sowie auch amorphe Zustände durch extreme Verformungs- und Erholungsprozesse bei relativ niedrigen Temperaturen herbeigeführt werden können. Anders als beim mechanischen Legieren, wo durch Einmischen von Element- oder vorlegierten Pulvern über thermodynamisch metastabile Stufen Legierungspulver

erzeugt werden sollen, geht man in der Regel von fertiglegiertem Dauermagnetpulver aus, um dieses zu nanokristallinen Teilchen zu zerkleinern. Allerdings wird auch die dabei gegebene Möglichkeit genutzt, zur Eigenschaftsoptimierung der Dauermagnete (z.B. Steigerung der maximalen Anwendungstemperatur) geringe Zusätze weiterer Elemente in das Pulver mit einzubringen (u.a. Zr, Co). An das Intensivmahlen (Mahldauer 30...60 h) schließt sich eine kurze Anlassbehandlung (550...600°C) an.

Reaktives Mahlen bewirkt mechanisch aktivierte Gas-Festphasen-Reaktionen und erfolgt bei erhöhtem H_2 -Partialdruck und erhöhter Temperatur – jeweils abhängig von der speziellen Legierungszusammensetzung. Die interstitielle H_2 -Aufnahme (Hydridbildung) führt zu einer Versprödung der Pulverteilchen und erleichtert die weitere Dispergierung zu extrem feinem Pulver (Teilchengrößen wenige nm). Ebenso wie beim HD-Verfahren (s.o.) muss vor der Weiterverarbeitung oder an geeigneter Stelle im technologischen Prozess eine Desorption des Wasserstoffs, die gleichzeitig von einer Rekombination der $Nd_2Fe_{14}B$ -Phase begleitet ist, vorgenommen werden. Die Höhe der gewählten Desorptionstemperatur (500...650°C) bestimmt die sich ergebende mittlere Teilchengröße. Aufgrund der hohen Oberflächenenergie der Nanopulverteilchen und infolge von Oberflächendiffusionsvorgängen tritt eine Teilchenagglomeration ein, der durch rechtzeitiges Suspendieren der Teilchen während der Pulverherstellung in einer geeigneten Flüssigkeit (Suspension) entgegengewirkt werden muss.

Die Kompaktierung der Pulver geschieht, wie bereits beim „melt-spun“-Pulver beschrieben, über Heißpressen und Warmumformung.

Das HDDR-Verfahren (Hydrogenation-Disproportionation-Desorption-Recombination) gehört neben dem „melt spinning“ (Rascherstarrung der Schmelze) zu den bevorzugten Methoden der Pulvergewinnung für Nd-Fe-B-Magnete [16.4]. Es beruht auf der energetisch leichten Hydridbildung der Seltenerdmetalle und speziell des Nd. Ausgangsmaterial sind polykristallines Grobpulver bzw. gut homogenisierte Gussbrocken. In Bild 16–21 sind die einzelnen Stadien des HDDR-Prozesses schematisch dargestellt. Im ersten Stadium findet bei Erhitzung im Temperaturbereich von 650...800°C und bei einem H_2 -Partialdruck von ≈ 1 bar eine starke Wasserstoffaufnahme sowohl in der $Nd_2Fe_{14}B$ -Phase als auch in der Nd-reichen Korngrenzphase statt (Hydrogenation), die jeweils mit einer erheblichen Volumenzunahme verbunden ist ($\approx 4,8$ Vol.-% für $Nd_2Fe_{14}B$). Die Disproportionierung ist eine exotherme Reaktion und folgt für die Grundphase der Beziehung



Es entsteht eine sehr feine Mischung aus Nd-Hydrid-, Fe- und Borid-Pulver (Teilchengrößen < 20 nm). Der Wert von x hängt vom H_2 -Partialdruck und von der Reaktionstemperatur ab. Der Prozess nach Gl. 16.2 verläuft reversibel, indem der Wasserstoff bei sehr niedrigem Partialdruck entzogen wird (Desorption, endotherm) und sich wieder $Nd_2Fe_{14}B$ -Kristalle bilden (Recombination). Die H-Desorption beginnt zweckmäßig zunächst mit Glühen (ebenfalls bei $T = 650...800^\circ C$) in sehr reinem Schutzgas und wird anschließend im Hochvakuum fortgeführt. Die rekombinierte $Nd_2Fe_{14}B$ -Phase fällt als Pulver mit einem engen Teilchengrößenspektrum um 300 nm an. Durch Variieren der Prozessbedingungen (Druck, Temperatur, Dauer)

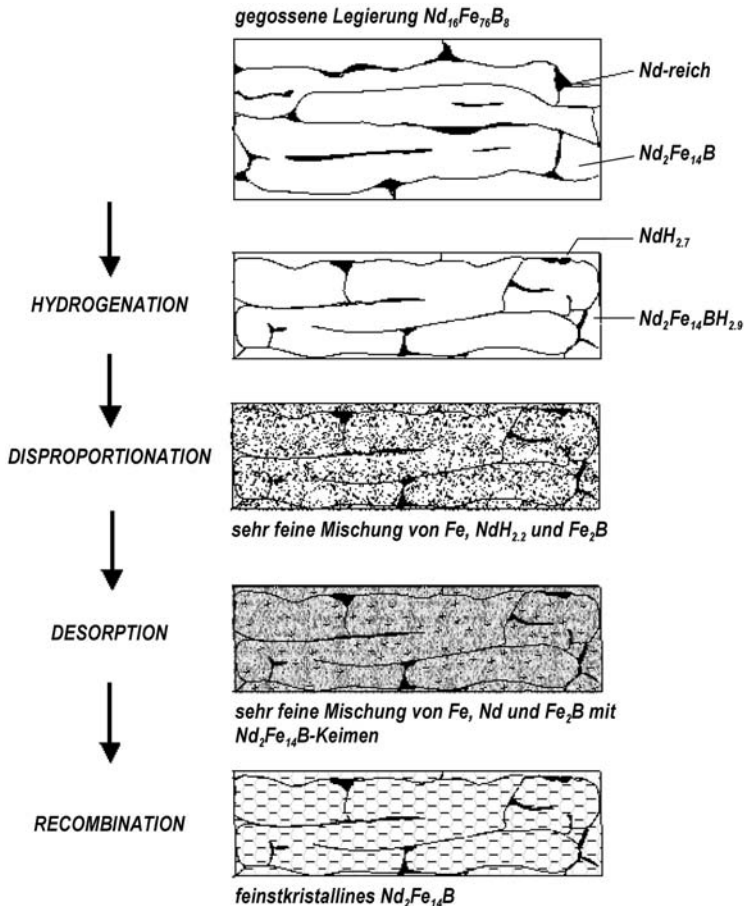


Bild 16–21. Schematische Darstellung der Stadien des HDDR-Prozesses (nach I.R. Harris in [16.31])

kann die Teilchengröße beeinflusst werden. Je nach Zielstellung für die magnetischen Gütewerte und den Anforderungen für die Weiterverarbeitung (Heißpressen/Warmumformung oder Verwendung in polymergebundenen Magneten) wird das bereits hochkoerzitive HDDR-Pulver nochmals feingemahlen.

Wenn den Nd-Fe-B-Ausgangslegierungen kleine Zusätze bestimmter Elemente, wie z.B. Ga, Nb, Zr, beigegeben werden, wird die Phasenstabilität gegen die Hydridbildung beeinflusst, was Auswirkungen auf den disproportionierten Zwischenzustand hat. Bei bestimmter Prozessführung kann sich während der Rekombination in den Pulverteilchen eine kristallographische Textur (Ausrichtung der c-Achsen) entwickeln [16.37]. Anisotropes HDDR-Pulver ist besonders für die Anwendung in polymergebundenen Magneten geeignet und wird bereits in zunehmender Menge eingesetzt.

Mit der Verfügbarkeit spezieller hochremanenter und hochkoerzitiver Nd-Fe-B-Pulver hat die Erzeugung polymergebundener Magnete einen bedeutenden Aufschwung genommen. Das Magnetpulver wird mit ca. 5...10% Thermoplast- oder

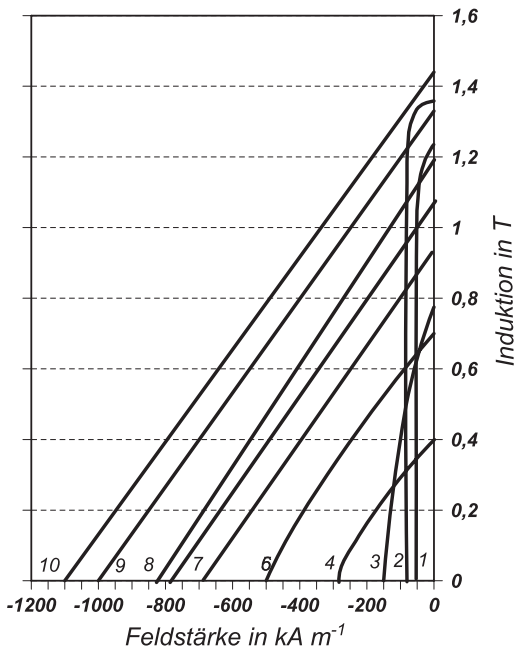


Bild 16–22. Entmagnetisierungskurven verschiedener Dauermagnetwerkstoffe.

- 1 AlNiCo 37/5;
- 2 AlNiCo 52/6 (Gussqualität);
- 3 AlNiCo 39/15;
- 4 Hartferrit 30/32;
- 5 REFeB 82/68p (polymergebunden);
- 6 RECo₅ 160/120;
- 7 RE₂Co₁₇ 190/160 [16.28];
- 8 REFeB 250/240;
- 9 REFeB 310/130;
- 10 REFeB 370/111,5 „VACODYM 745 HR“ [16.29]; (Werkstoffbezeichnungen nach DIN IEC 60404-8-1, Ausg. 2003)

Duromerbindern gemischt und über Spritzgießen oder Formpressen (meist im Magnetfeld) zu fertigen Magneten geformt. Die Anwendungstemperaturgrenze richtet sich nach den thermischen Eigenschaften des verwendeten Binders (Polyamide, Polyphenylsulfid, Epoxidharz, Polyimide). Die Vorteile liegen in der kostengünstigeren Technologie, der guten Maßhaltigkeit der Magnetkörper und im Wegfall jeglicher mechanischer Nachbearbeitung. Aufgrund der inneren Scherung sind die magnetischen Kennwerte jedoch mindestens 20% niedriger als die der gesinterten bzw. heißgepressten und warmumgeformten nanokristallinen Nd-Fe-B-Magnete (Bild 16–22). Die $(BH)_{\max}$ -Werte kommerzieller polymergebundener Magnete erreichen bis 100 kJ m^{-3} . Mit anisotropem HDDR-Pulver lassen sich die Energiedichte-Werte auf über 100 kJ m^{-3} steigern.

Die Anwendungsgebiete der Nd-Fe-B-Magnete – sowohl der gesinterten als auch der nanokristallinen – weiten sich aufgrund ihrer hervorragenden Kennwerte ständig aus. Bild 16–22 vermittelt einen Vergleich der Entmagnetisierungskennlinien von ausgewählten Nd-Fe-B-Magneten mit denen der anderen handelsüblichen Dauermagnetwerkstoffgruppen bei Raumtemperatur. An vorderer Stelle zu beachtendes Anwendungskriterium ist ihre größere Temperatur- und Korrosionsempfindlichkeit. Bei Einsatztemperaturen über 120°C sind Sm-Co-Magnete, vor allem $\text{Sm}_2(\text{Co,Fe,Cu,Zr})_{17}$ -Werkstoffe, den Nd-Fe-B-Magneten überlegen (Bild 16–19). Anders als Sm-Co verlieren verschiedene Nd-Fe-B-Werkstoffe bei tiefen Temperaturen ($T \leq 135 \text{ K}$) ihre hochwertigen Materialeigenschaften aufgrund beginnender Spin-Reorientierung.

Je nach den technischen Anforderungen für den speziellen Einsatzfall stehen hochkoerzitive oder hochremanente Werkstoffe zur Verfügung (Tab. 16–5). Die

meisten hochkoerzitiven Magnete werden in elektrischen Generatoren und Motoren, von winzigen Kleinstmotoren und kleinen Servomotoren bis zu großen Schiffsantrieben, eingesetzt, wofür bei Betriebstemperaturen von etwa 100°C eine noch linear verlaufende Entmagnetisierungskennlinie gefordert wird. Nd-Fe-B-Magnete mit höchsten Energiedichten werden z.B. in Festplattenspeichern für die schnelle Positionierung der Schreib-/Leseköpfe benötigt und in sehr großen Stückzahlen gefertigt. Hochremanente Magnete, mit denen die dauerhafte Bereitstellung hoher magnetischer Flussdichten gewährleistet werden soll, finden in der Elektroakustik (u.a. in Lautsprechern, Mikrofonen) oder in Geräten der medizinischen Diagnostik (MRI-Systeme/MRT) Anwendung. Als weitere typische Einsatzgebiete seien genannt: Haftsysteme, Magnetseparation sowie in großem Umfang für die Sensorik.

Herkömmliche Nd-Fe-B-Legierungen zeigen eine starke Korrosionsanfälligkeit, hervorgerufen durch das intensive Reaktionsbestreben des Nd. Schon in feuchtwarmer Atmosphäre tritt insbesondere in der Nd-reichen Phase des Gefüges zuerst Nd-Hydroxid- und nachfolgend Hydridbildung ein, so dass der Werkstoff rasch zerstört wird. Zulegieren kleiner Mengen edlerer Elemente, wie Cu, Co, Nb, V, Ga verändert das elektrochemische Potenzial der Korngrenzsubstanz in Richtung positiverer Werte und verbessert deutlich das Korrosionsverhalten neuerer Nd-Fe-B-Magnetlegierungen [16.35].

Zum Schutz gegen Korrosion erhalten die Nd-Fe-B-Magnete zum Abschluss ihrer Fertigung einen Lacküberzug oder eine metallische Beschichtung. Hochwertige organische Überzüge gegen klimatische Einflüsse stellen die kathodische Elektrotauchlackierung und die Al-Sprühlackierung (Einbrennlackierung) dar. Metallische Schutzschichten werden üblicherweise galvanisch abgeschieden (Sn, Zn). Besten, auch thermisch beständigen Korrosionsschutz ($T \leq 500^\circ\text{C}$) bietet eine nach dem IVD-Verfahren (ion vapour deposition) aufgebrachte Al-Schicht.

Literatur zu Kapitel 16

- [16.1] *Boll, R.* (Hrsg.: Vacuumschmelze GmbH): Weichmagnetische Werkstoffe – Einführung in den Magnetismus, VAC-Werkstoffe und ihre Anwendungen, 4., völlig neu überarb. u. erw. Aufl., Berlin/München: Siemens-Aktiengesellschaft 1990
- [16.2] *Schatt, W. und H. Worch* (Hrsg.): Werkstoffwissenschaft, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA 2003
- [16.3] *Nitzsche, K. und H.-J. Ullrich* (Hrsg.): Funktionswerkstoffe der Elektrotechnik und Elektronik, 2. Aufl. Leipzig; Stuttgart: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1993
- [16.4] *Gutfleisch, O.*: J. Phys. D: Appl. Phys. 33 (2000) R 157 – R 172
- [16.5] *Evetts, J. (Ed.)*: Concise Encyclopedia of Magnetic & Superconducting Materials, 129 ff.: Ferrites, Hard and Soft, Oxford · New York · Seoul · Tokyo: Pergamon Press 1992
- [16.6] *Hultman, L. O. und A. G. Jack*: Soft Magnetic Composites – Motor Design Issues and Applications, Proceedings PM²TEC2004, Chicago, USA, 2004, Vol. III, Part 10, 194–204
- [16.7] *Pennander, L.-O. und A. G. Jack*: Soft Magnetic Iron Powder Materials – Properties and their Application in Electrical Machines, Proceedings EURO PM 2003, Valencia, Spain, 2003, Vol. 2, 213–220

- [16.8] *Harada, H., N. Horiishi, P. Jansson, T. Murase, H. Nagel, S. Takaragi und H. Warlimont*: Chapt. 9: Magnetic Materials in: Landolt-Börnstein, New Series VIII/2A1, Beiss, P., R. Ruthardt und H. Warlimont (Eds.), Berlin – Heidelberg: Springer-Verlag 2003
- [16.9] *Krogen, Ö. und A.G. Jack*: Insulated Iron Powders (SMC) Used as Soft Magnetic Material in a Rotating Electrical Machine, Proceedings Powder Metallurgy World Congress, Kyoto, Japan, 2000, Vol. 2, 1368–1372
- [16.10] *Andersson, O.*: High Velocity Compaction of Soft Magnetic Composites, Proceedings PM²TMC2002, Orlando, USA, 2002, Part 14, 60–72
- [16.11] *Andersson, O. und A. G. Jack*: Iron Powder in Electrical Machines, Possibilities and Limitations, Proceedings PM²TEC2001, New Orleans, USA, 2001, Part 7, 26–35
- [16.12] *Hultman, L. und Zhou Ye*: Soft Magnetic Composites – Properties and Applications, Proceedings PM²TEC2002, Orlando, USA, 2002, Part 14, 26–38
- [16.13] *Jansson, P.*: SMC Materials – Including present and future applications PM²TEC2000, New York, USA, 2000, 7, 87–98
- [16.14] *Tengzelius, J.*: Weichmagnetische Verbundwerkstoffe für Elektromotoren, Pulvermetallurgie in Wissenschaft und Praxis, Bd. 16, Vorträge des Hagener Symposiums, 30.11./1.12.2000, 211–228
- [16.15] *Jangg, G., M. Drozda, G. Eder und H. Danninger*: Powder Metallurgy International 16 (1984) 16
- [16.16] *Lall, Ch.*: In: Proc. of the 1992 Powder Metallurgy World Congress, June 21–26, 1992, San Francisco, California, USA, Vol. 3, 129
- [16.17] *Jangg, G., M. Drozda, H. Danninger, H. Wibbeler und W. Schatt*: The Intern. Journal of Powder Metallurgy and Powder Technology 20 (1984) 287
- [16.18] *Schatt, W.*: Sintervorgänge – Grundlagen, Düsseldorf: VDI-Verlag 1992
- [16.19] *Kopech, H. M., H. G. Rutz und P. A. dePouilloff*: Technical Data Report, Hoeganaes Corp., Riverton, NJ, USA
- [16.20] *Firmenschrift ThyssenKrupp Magnettechnik GmbH*: Magnete – Technische Information, Gelsenkirchen: Ausg. 2004
- [16.21] *Buschow, K. H. J. (Ed.)*: Handbook of Magnetic Materials, Vol. 10, Chapt. 4: Magnetism and Processing of Permanent Magnetic Materials; Amsterdam: Elsevier Science, North-Holland 1997
- [16.22] *Stadelmaier, H. H., E. T. Henig, G. Schneider und G. Petzow*: Z. Metallkunde 79 (1988) 313
- [16.23] *Strnat, K. J. und A. E. Ray*: Goldschmidt Inf. 35 (4/1975) 47
- [16.24] *Schobinger, D., O. Gutfleisch, D. Hinz, K.-H. Müller, L. Schultz und G. Martinek*: J. Magn. Magn. Mater. 242–245 (2002) 1347–1349
- [16.25] *Yan, A., A. Bollero, O. Gutfleisch, K.-H. Müller und L. Schultz*: Mater. Sci. Eng. A 375–377 (2004) 1169–1172
- [16.26] *Yan, A., W. Y. Zhang, H. W. Zhang und B. Shen*: J. Magn. Magn. Mater. 210 (2000) L 10
- [16.27] *Gutfleisch, O., A. Bollero, A. Handstein, D. Hinz, A. Kirchner, A. Yan, K.-H. Müller und L. Schultz*: J. Magn. Magn. Mater. 242–245 (2002) 1277–1283
- [16.28] *Firmenschrift MS Magnetfabrik Schramberg GmbH & Co.*, Schramberg-Sulgen: Ausgabe 07/2000
- [16.29] *Firmenschrift VAC Vacuumschmelze GmbH & Co. KG*: Selten-Erd-Dauermagnete VACODYM VACOMAX, Hanau: Ausgabe 2003
- [16.30] *Harada, H., M. Müller und H. Warlimont*: Part 4/Chapt. 3: Magnetic Materials in: Martienssen, W., and H. Warlimont (Eds.): Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data, Berlin – Heidelberg – New York: Springer 2005
- [16.31] *Harris, I. R.*: Chapt. 7: Magnet Processing in: Coey, J. M. D. (Ed.): Rare-earth Iron Permanent Magnets Oxford: Clarendon Press 1996

- [16.32] *Rodewald, W., M. Katter und G. W. Reppel*: Fortschritte bei pulvermetallurgisch hergestellten Neodym-Eisen-Bor Magneten in: Hagener Tagungsbände: Pulvermetallurgie in Wissenschaft und Praxis, Vorträge des Hagener Symposiums am 28./29. November 2002, Fachverband Pulvermetallurgie, 225–245
- [16.33] *Sagawa, M., H. Nagata, T. Watanabe und O. Itatani*: Rubber Isostatic Pressing of Powders for Magnets and Other Materials, *Materials and Design* 21 (2000) 243–249
- [16.34] *Kirchner, A., J. Thomas, O. Gutfleisch, D. Hinz, K.-H. Müller und L. Schultz*: HRTEM Studies of Grain Boundaries in Die-Upset Nd-Fe-Co-Ga-B Magnets, *Journal of Alloys and Compounds* 365 (2004) 286–290
- [16.35] *Rodewald, W. und M. Katter*: Properties and Applications of High Performance Magnets, Proc. 18th Int. Workshop on High Performance Magnets and their Applications, Annecy (France) 29.08. bis 02.09.2004, 52–63
- [16.36] *Kirchner, A., D. Hinz, V. Panchanathan, O. Gutfleisch, K.-H. Müller und L. Schultz*: Improved Hot Workability and Magnetic Properties in NdFeCoGaB Hot Deformed Magnets, *IEEE Transactions on Magnetics*, Vol. 36, No. 5, Sept. 2000, 3288–3290
- [16.37] *Honkura, Y., C. Mishima, N. Hamada, G. Drazic und O. Gutfleisch*: Texture Memory Effect of Nd-Fe-B during Hydrogen Treatment, *J. Magn. Magn. Mater.*, 290–291 (2005) 1282–1285

Pulvermetallurgie

Technologien und Werkstoffe

Schatt, W.; Wieters, K.-P.; Kieback, B. (Hrsg.)

2007, XIV, 552 S., Hardcover

ISBN: 978-3-540-23652-8