

Entwicklung von Gefüge- und Magneigenschaften beim direkten Recycling von Fe-Nd-B-Basismagneten

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

von der KIT-Fakultät für Maschinenbau des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
angenommene

DISSERTATION

von

M. Sc. David Vogelgsang

Tag der mündlichen Prüfung: 17.05.2021

Hauptreferent: Prof. Dr. Gerhard Schneider
Korreferent: Prof. Dr. Michael J. Hoffmann



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung - Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International Lizenz (CC BY-SA 4.0):
<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.de>

Danksagung

Für die Ermöglichung dieses interessanten und vor dem Hintergrund der Energiewende sehr spannenden Promotionsvorhabens möchte ich mich ganz besonders bei Herrn Prof. Dr. Gerhard Schneider und Frau Prof. Dr. Dagmar Goll bedanken. Zu jeder Zeit standen beide Betreuer durch hilfsbereite und fachliche Diskussionen hinter dem Projekt und meiner Arbeit.

Ebenfalls möchte ich mich bei der Fakultät für Maschinenbau des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) für die Annahme als Doktorand bedanken. Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Hoffmann vom Institut IAM-KWT.

Die Dissertation wurde im Rahmen des Projekts „RE-source“ durch die Vector Stiftung finanziert, wofür ich mich an dieser Stelle bei der Stiftung und ihren Stiftern herzlich bedanken möchte.

Vielen Dank an meine Kollegen der Forschungsgruppe Magnetwerkstoffe am Institut für Materialforschung der Hochschule Aalen, insbesondere Dipl. Physiker Thomas Groß, M. Sc. Dominic Hohs, M. Sc. Ulrich Pflanz, M. Sc. Roland Stein und M. Sc. Tvrtko Grubesa sowie allen weiteren Mitarbeitern der Forschungsgruppe für die stets hilfsbereite und freundschaftliche Arbeitsatmosphäre.

Dem gesamten Team des Instituts für Materialforschung Aalen (IMFAA) möchte ich für die hilfsbereite, freundliche und angenehme Arbeitsumgebung danken.

Ein ganz besonderes Dankeschön gilt meiner Frau Julia, meiner Tochter Lilli und meinem Sohn Ben für die überaus liebevolle Unterstützung und das uneingeschränkte Verständnis während der Promotion.

Bei meinen Eltern, meiner Schwester, meinen Schwiegereltern und meiner ganzen Familie und allen Freunden bedanke ich mich für die große Unterstützung während des Studiums und der Promotion.

Kurzfassung

Fe-Nd-B-Sintermagnete sind durch ihre guten hartmagnetischen Eigenschaften und ihr großes Energieprodukt die derzeit leistungsstärksten Dauermagnete bis ca. 230 °C Einsatztemperatur. Für den hocheffizienten Einsatz in Synchronmotoren spielen sie eine Schlüsselrolle für die Elektromobilität. Auch in Windkraftgeneratoren werden sie in großer Menge eingesetzt. Durch die Seltenerdmetalle, z.B. Neodym und Dysprosium, welche zu > 95 % aus China bezogen werden, besteht eine große Rohstoffabhängigkeit. Um den steigenden Marktbedarf zu decken, wird es zukünftig notwendig sein, die Seltenerdmetalle durch Recycling im Kreislauf zu halten. Hierzu müssen die aktuell zur Verfügung stehenden Recyclingrouten untersucht werden, um ein umfassendes Verständnis aufzubauen. Bei der direkten Wiederverwendung der Magnete in neuen Produkten sind hinsichtlich der Anforderung an abweichende Geometrien der Magnete Grenzen gesetzt. Durch chemische Trennverfahren in die elementaren Rohstoffe können die Seltenerdmetalle rückgewonnen werden. Durch dieses energieintensive Verfahren zur Aufreinigung, fallen große Mengen Abwässer an. Beim direkten pulvermetallurgischen Recycling werden die Fe-Nd-B-Sintermagnete pulverisiert und wieder der ursprünglichen pulvermetallurgischen Prozessroute zugeführt. Dabei muss ein gewisser Anteil seltenerdmetallreicher Legierung zugegeben werden. Hierdurch können im Vergleich zur Neumagnetherstellung Energie und Treibhausgase eingespart werden.

Im Rahmen dieser Arbeit werden als Ausgangsmaterialien Fe-Nd-B-Sintermagnete für Hochtemperaturanwendungen bis 230 °C, Niedertemperaturanwendungen bis 60 °C und ein spezielles Korngrenzendifusionsmaterial über das direkte pulvermetallurgische Recycling zu Recycling-Sintermagneten verarbeitet. Die Optimierung der Prozessparameter und Weiterentwicklung der Prozesstechnik mit einer Induktionsgussanlage, einem Wasserstoffrohrföfen und einem Vakuum-Sinterofen erfolgt im Laufe der Arbeit. Durch Variation der Prozessparameter werden Recycling-

Sintermagnete mit unterschiedlichen magnetischen Eigenschaften hergestellt. Die Mikrostruktur dieser Sintermagnete wird über licht- und elektronenmikroskopische Verfahren untersucht. Auf Basis der Variation der Prozessparameter werden Korrelationen erstellt, um umfassendes Verständnis für die Entstehung der Gefüge- und Magneteigenschaften während des Recyclingprozesses aufzubauen. Mit Verwendung bestehender Modelle aus der Fachliteratur wird ein Prognose-Modell für die magnetischen Eigenschaften der Recycling-Sintermagnete erstellt. Das Modell wird mit den realen Werten verglichen.

Die Recyclingsintermagnete aus HT-Ausgangsmaterial ($H_C = 2625$ kA/m) zeigen nach dem Recycling die gleiche Remanenz ($J_R = 1.1$ T). Das Koerzitivfeld der Recyclingsintermagnete liegt zwischen 1257 und 2010 kA/m und somit bei maximal 77 % des Ausgangsmaterials. Dies resultiert aus der Verringerung des Dy-Gehalts durch Zumischen der seltenerdmetallhaltigen Komponente zur Kompensation der durch Oxidation verloren gegangenen SE-Anteile. Der Wert kann durch das Prognose-Modell vorhergesagt werden. Das beste Ergebnis wird mit 10 min Mahlen des Ausgangsmaterials und Sintern für 1 h bei 1100 °C erreicht. Es muss bemerkt werden, dass die Abkühlgeschwindigkeit bei der anschließenden Wärmebehandlung entscheidend für die Größe von H_C ist.

Durch das Recycling des Dy-freien N52 Niedertemperaturmaterials ($H_C = 1012$ kA/m) werden Koerzitivfelder zwischen 775 und 1157 kA/m erreicht - dies entspricht bis zu 114 % des Ausgangsmaterials. Durch die Verringerung des Anteils der hartmagnetischen Phase sinkt die Remanenz auf durchschnittlich $J_R \approx 1.2$ T auf ca. 85 % im Vergleich zu der des Ausgangsmaterials von 1.41 T. Dieser Effekt kann durch das Prognose-Modell erklärt werden. Das beste Ergebnis wird mit 10 min Mahlen des Ausgangsmaterials und 1 h Sintern bei 1060 °C erreicht. Eine weitere Steigerung von H_C bei leicht verringertem J_R (-20 % im Vergleich zum Ausgangsmaterial) kann durch Zumischen der eutektischen Legierung E₂ (Fe₂₆-Nd₆₇-B₇) und Mahlen des Ausgangsmaterials für 30 min erreicht werden. Die Steigerung von H_C wird durch den größeren Nd-Gehalt in den Recyclingsintermagneten erreicht. Im N52 Ausgangsmaterial liegt kein Dy vor, welches durch das

Recycling verdünnt werden würde. Daher zeigt sich dieser Effekt für H_C im Bereich von ca. 1000 kA/m. Bei Dy-haltigem HT-Ausgangsmaterial wird diese Steigerung durch die Verdünnung des Dy überlagert.

Das Korngrenzendiffusionsmaterial erreicht sehr hohe Koerzitivfelder ($H_C = 2776$ kA/m) durch die Ausbildung einer sehr dünnen Dy-reichen Schicht am Rand der hartmagnetischen Körner. Während des Recycling-Prozesses diffundiert das Dy ins Korninnere und senkt die magnetischen Eigenschaften ab. D.h. die spezielle Mikrostruktur mit Dy-reicher Schicht nahe der Korngrenzen wird durch den erneuten Sintervorgang zerstört. Durch Mahlen des Ausgangsmaterials für 10 min und Sintern für 1 h bei 1080 °C wird die Koerzitivfeldstärke $H_C = 1850$ kA/m zu 67 % und die Remanenz zu 89 %, von 1.25 zu 1.11 T, wiederhergestellt.

In einer abschließenden Betrachtung der Ökologie und Ökonomie für den direkten pulvermetallurgischen Recyclingprozess wird die Nachhaltigkeit der Vorgehensweise dargestellt. Für das Dy-haltige HT-Ausgangsmaterial wurde beispielsweise eine Energieeinsparung von ca. 70 % bei Zugabe von 40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7 abgeschätzt. Hieraus können Kosteneinsparungen in Höhe von ca. 40 % im Vergleich zur Synthese eines Neumagneten mit vergleichbaren magnetischen Eigenschaften abgeleitet werden. Unter dieser Betrachtung liegt die Vermutung nahe, dass ein industrieller Recyclingprozess von wirtschaftlichem Interesse sein könnte - zusätzlich zum Vorteil der größeren Rohstoffunabhängigkeit.

Abstract

Fe-Nd-B sintered magnets show excellent hard magnetic properties and a large energy density up to ca. 230 °C application temperature. Due to the high performance amongst permanent magnetic materials they are crucial for synchronous motors in e-mobility. A large amount is also used in generators for wind turbines. Since rare earth elements (RE) e.g. Neodymium and Dysprosium are sourced from China (> 95 %) a large dependency on these resources exists. To cover the growing market demand in future, rare earths will have to be recovered in a recycling loop. Currently existing recycling processes have to be investigated and comprehensive understanding has to be created. Next to direct reuse of permanent magnets in new applications, which is limited due to fixed geometry of the permanent magnets, rare earth elements can be re-extracted via (hydro-) metallurgical processes. This energy-intensive method is generating large amounts of waste water. Applying the direct powder metallurgical recycling process, Fe-Nd-B sintered magnets are powderized and introduced to the primary powder metallurgical production process. A certain amount of fresh RE-containing alloy has to be added. Compared to the primary production, energy and greenhouse gas can be saved.

In this work via the direct recycling route Fe-Nd-B-sintered magnets for high temperature applications (≤ 230 °C), low temperature applications (≤ 60 °C) and a special grain boundary diffusion material are used as starting materials and processed to recycled sintered-magnets. Process parameters are optimized. Further development of the process facilities is put into practice (induction casting furnace, hydrogen tube furnace and vacuum sinter-furnace). By variation of the process parameters, recycled sintered magnets with differing magnetic properties are synthesized. Microstructure investigations are conducted by optical and scanning electron microscopy methods. Based on the variation of process parameters correlations between microstructure, magnetic properties are established. Using existing models out of

technical and scientific literature a forecasting model is developed. Model results are compared to actual data.

Recycled sintered magnets from high temperature starting-material ($H_C = 2625$ kA/m) show a reduced coercivity (1257 to 2010 kA/m) whereas remanence is fully recovered ($J_r = 1.1$ T). Diluted Dy-content in recycled sintered magnets by mixing with ternary fresh Fe-Nd-B alloy, compensating the loss of RE-content due to oxidation, is causing the drop of H_C . The value can be calculated by the forecasting model. The best magnetic properties restored in a recycled sintered magnet can be achieved by 10 min milling of the starting material and sintering for 1 h at 1100 °C. It has to be mentioned that the cooling rate after the post-sinter annealing is determining large H_C values.

Coercivity is restored by up to 114 % (1157 kA/m) in a recycled sintered-magnet from N52 low temperature starting material ($H_C = 1012$ kA/m). By lowering the amount of hard magnetic phase remanence is decreasing to $J_R \approx 1.2$ T (85 %) in average, compared to the starting material (1.41 T). This effect can be explained by the forecasting-model as well. The best result achieved was reached by 10 min milling of starting material and sintering for 1 h at 1060 °C. H_C can be furthermore increased by blending the eutectic E₂ (Fe26-Nd67-B7) and milling of the starting material for 30 min. Though remanence is decreased by 20 % compared to the starting material. Increased values of H_C can be explained by the larger amount of Nd in recycled sintered magnets. In the N52 starting material no Dy is present which can be diluted by the recycling process. Thus this effect shows increased H_C values in the range of around 1000 kA/m. In the case of Dy containing starting material this enhancement is superposed by Dy dilution lowering H_C .

The grain boundary diffusion material is achieving high coercivities by forming a very thin Dy rich shell in the hard magnetic grains next to the grain boundary. While recycling the sintering process causes diffusion of Dy in the inside of the grains. Magnetic properties are decreasing. By 10 min milling of the starting material ($H_C = 2776$ kA/m) and sintering for 1 h at 1080 °C $H_C = 1850$ kA/m is restored by 67 % and remanence by 89 % (1.11 T of 1.25 T).

Concluding considerations on ecological and economical aspects of the recycling approach used in this work are developed, illustrating the sustainability of the direct powder metallurgical process. For Dy containing starting material, e.g. energy savings of around 70 % can be estimated by blending 40 wt% Fe67-Nd26-B7. Cost savings up to 40 % compared to the synthesis of a virgin magnet with similar magnetic properties are deviated. This consideration highlights that an established industrial recycling process could be economically beneficial, not only with respect to resource independency but also commercial interest.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung.....	i
Kurzfassung.....	ii
Abstract	v
Inhaltsverzeichnis.....	ix
Abkürzungsverzeichnis.....	xii
1 Motivation und Zielsetzung.....	1
2 Grundlagen	7
2.1 Ferromagnetismus.....	7
2.1.1 Physikalische Grundlagen	7
2.1.2 Entstehung des Ferromagnetismus	12
2.1.3 Domänenstruktur bzw. Weiss'sche Bezirke.....	15
2.1.4 Kerr-Effekt	20
2.1.5 Mikromagnetismus	21
2.1.6 Entstehung der Hysteresekurve	22
2.1.7 Magnetische Einheiten	26
2.2 Fe-Nd-B-Sintermagnete	27
2.2.1 Das ternäre Fe-Nd-B-Phasendiagramm	30
2.2.2 Fe ₁₄ Nd ₂ B Kristallstruktur	36
2.2.3 Herstellung von Fe-Nd-B-Sintermagneten.....	39
2.2.4 Mikrostruktur von Fe-Nd-B-Sintermagneten	44
2.2.5 Additive und Wirkung auf die Eigenschaften	47
2.2.6 Klassifizierung der Fe-Nd-B-Sintermagnete nach Anwendungen.....	49
2.2.7 Prozesstechnik Trends Fe-Nd-B-Sintermagnete.....	51
2.2.8 Korngrenzendiffusion	52
2.3 Stand der Technik: Recycling von Fe-Nd-B-Sintermagneten.....	54
2.3.1 Pulvermetallurgisches Recycling.....	55
2.3.2 Auswirkung auf Elektromotor-Performance	63
2.3.3 Ökologie und Ökonomie der Recycling-Sintermagnete	64

3	Prozesse, Methoden und modellorientierte Experimente	70
3.1	Vorarbeiten.....	70
3.1.1	Anpassung der bestehenden Prozesstechnik an Magnetrecycling	70
3.1.2	Berechnung des Nd-Überschusses.....	73
3.1.3	Machbarkeit des Recyclings.....	76
3.2	Messtechnik und Charakterisierungsmethoden.....	78
3.2.1	Magnetmesstechnik	78
3.2.2	Entwicklung von mikroskopischen Auswertemethoden.....	79
3.2.3	Fehlerbetrachtung	82
3.3	Weiterentwicklung und Inbetriebnahme der Prozesstechnik.....	83
3.3.1	Induktionsofen: Book-Mold-Cast (BMC).....	84
3.3.2	HD-Prozess: Wasserstoffversprödung	91
3.3.3	Elevator-Sinterofen.....	92
3.4	Recycling-Experimente mit hochkoerzitiven Dy-haltigen Permanentmagneten.....	94
3.5	Recycling-Experimente mit Dy-freien Permanentmagneten	97
3.6	Recycling Experimente mit Dy-Korngrenzendiffusions-PM	99
4	Ergebnisse.....	100
4.1	Machbarkeit Recyclingprozess	100
4.1.1	Variation des Nd-Gehalts.....	101
4.1.2	Sintertemperatur	103
4.1.3	Pulverausbeute.....	106
4.2	Quantifizierung der wesentlichen Gefügekenngößen	109
4.2.1	Recycling HT-Magnet	109
4.2.2	Recycling NT-Magnet (N52)	124
4.2.3	Recycling Dy-GBD (N38AH/ST)	139
4.3	Charakterisierung der Hysteresekurven.....	143
4.3.1	Recycling HT-Magnet	143
4.3.2	Recycling NT-Magnet (N52)	155
4.3.3	Recycling Dy-GBD (N38AH/ST)	164
5	Diskussion	167
5.1	Korrelation der Prozessparameter, Mikrostruktur und magnetischen Eigenschaften	168

5.1.1	HT-Magnet	168
5.1.2	NT-Magnet	175
5.2	Prognose-Modell: Verknüpfung intrinsischer und extrinsischer Eigenschaften.....	181
5.2.1	Abschätzung des Volumenanteils der Fe ₁₄ Nd ₂ B-Phase aus der chemischen Zusammensetzung.....	183
5.2.2	Berechnung J_S aus Volumenanteil Fe ₁₄ Nd ₂ B-Phase.....	185
5.2.3	Abschätzung H_C in Abhängigkeit des Dy-Gehalts	187
5.2.4	Abschätzung H_C in Abhängigkeit der Korngröße.....	188
5.2.5	Abschätzung H_C in Abhängigkeit des Nd-Gehalts	191
5.2.6	Annahmen und vernachlässigte Parameter.....	192
5.2.7	Abgleich der Modelle mit Recycling-Sintermagneten.....	193
5.3	Bewertung der Recyclingmagnete	202
5.3.1	Bewertung der HT-Recycling-Sintermagnete	202
5.3.2	Bewertung der NT-Recycling-Sintermagnete (N52)	203
5.3.3	Bewertung der Dy-GBD-Recycling-Sintermagnete (N38AH/ST)	204
5.4	Rezepte für Magnetrecycling	206
5.4.1	Rezept für HT-Magnet Recycling.....	206
5.4.2	Rezept für NT-Magnet (N52) Recycling	208
5.4.3	Rezept für Dy-GBD-Magnet Recycling.....	209
5.5	Bewertung der Nachhaltigkeit und Ökonomie des Recyclings	210
5.5.1	HT-Recycling-Sintermagnete.....	210
5.5.2	N52-Recycling-Sintermagnete	215
6	Zusammenfassung und Ausblick	221
7	Anhang.....	227
7.1	Recyclingmagnete Vorversuche	227
7.2	Sintermagnete Fe75.2-Nd-18.8-B6.....	228
7.3	EDX Gussblock mit Additiven.....	228
7.4	Sintermagnet Fe67-Nd26-B7.....	230
7.5	Publikationsliste.....	231
	Literaturverzeichnis.....	232

Abkürzungsverzeichnis

A	Austauschkonstante [J/m]
α	Temperaturkoeffizient für die Remanenz [%/K]
AF	Arc Furnace - Lichtbogenofen
At.-%	Atomprozent
B	magnetische Induktion oder Flussdichte [T], [Vs/m ²]
β	Temperaturkoeffizient für das Koerzitivfeld [%/K]
BMC	Book-Mold-Cast (Schmelzprobe aus Induktionsofen (IF))
BSE	Rückstreuelektronen/ back scattered electrons
CO ₂ eq.	Einheit des Treibhauspotentials, CO ₂ Äquivalent einer chemischen Verbindung im Vergleich zur gleichen Menge CO ₂
D_{50}	mittlere Korngröße [μm]
dhcp	double hexagonal closest packed
e^-	Elektron
η	Fe ₄ Nd _{1.1} B ₄
fcc	face centered cubic (kfz)
ϕ	magnetischer Fluss [Vs], [Wb]
Φ	hartmagnetische Phase Fe ₁₄ Nd ₂ B
ϕ_s, ϕ'_s	Streifeldenergie [J]

ϕ'_i	magnetische freie Enthalpie [J]
ϕ'_{ex}	Austauschenergie [J]
ϕ'_K	Anisotropieenergie [J]
ϕ'_H	magnetostatische Energie [J]
Gew.-%	Gewichtsprozent (engl. weight percent [wt%])
H	äußeres magnetisches Feld [A/m]
H_{int}	inneres Feld [A/m]
H_{eff}	effektives Magnetfeld [A/m]
hcp	hexagonal closest packed (hexagonal-dichteste Kugelpackung)
HD	Hydrogen Decrepitation
(H)EV	(Hybrid) Electric Vehicle
HRE	Heavy Rare Earth Element
HT	Hochtemperatur (ca. 200 - 230 °C)
IF	Induction Furnace - Induktionsofen
J	magnetische Polarisierung [T]
J_R	Remanenz (remanente Magnetisierung M_R) [T]
k_{Bor}	Korrekturfaktor B-Gehalt für Prognosemodell
krz	kubisch raumzentriert
kfz	kubisch flächenzentriert
LRE	Light Rare Earth Element

m, μ	Magnetisches Moment
M	Magnetisierung [T]
M_A, M_B	Molare Masse der Komponente A bzw. B [g/mol]
M_S	Spontane Magnetisierung [T]
μ_0	magnetische Feldkonstante ($1.2566 \cdot 10^{-6}$ N/A ²)
μ	magnetische Permeabilität [Vs/Am]
μ_r	relative Permeabilität, Permeabilitätszahl ($4\pi \cdot 10^{-7}$ As/Vm)
min	Minute
$Nd(A)$	Nd-Gehalt des Ausgangsmaterials/Komponente A [At.-%]
$Nd(B)$	Nd-Gehalt der Zugabe-Legierung/Komponente B [At.-%]
$\Delta Nd(A,B)$	Differenz des Nd-Gehalts [At.-%]
$\Delta Nd(\ddot{U})$	gewünschter Nd-Überschuss in Recycling-Mischung [At.-%]
NT	Niedertemperatur (< 100 °C)
PM	Permanentmagnet
ρ	Dichte [g/cm ³]
RE	Rare Earth Element (Seltenerdmetall)
REM	Rasterelektronenmikroskop
rpm	rounds per minute (Umdrehung pro Minute)
s_z	Spinquantenzahl
SE	Seltenerdmetall

SEO	Seltenerdmetalloxid
SGT	Quarzglasampulle – SGT silica glass tube
t	Tonne
TM	Transition Metal
TRE	Total Rare Earth Metal
$u(t)$	(Wechsel-) Spannung [V]
VF	Vacuum Furnace - Vakuum-Sinterofen
WB	Wärmebehandlung (nach Sintern)
WD	Arbeitsabstand im REM (Working distance) [mm]
X_A, X_B	Anteil der Komponente A bzw. B [%]

Allgemeine Anmerkung:

Es wird in dieser Arbeit eine skalare Schreibweise für alle Größen gewählt (auch für die vektoriellen), d.h. Beträge der Größen.

1 Motivation und Zielsetzung

Eisen-Neodym-Bor Permanentmagnete sind die derzeit stärksten Dauermagnete und spielen eine entscheidende Rolle bei hocheffizienten Synchron-Elektromotoren für den Antrieb von Elektrofahrzeugen. Sie besitzen im Vergleich zu anderen Permanentmagneten das höchste Energieprodukt $(BH)_{max} > 400 \text{ kA/m}$ [1], [2]. Synchronmotoren besitzen im Vergleich zu Asynchronmotoren bzw. Induktionsmotoren eine hohe Volumen-Effizienz. Es wird angenommen, dass sich die Synchronmotoren in der (Hybrid-) Elektromobilität durchsetzen [3]. Elektromotoren besitzen eine Lebenszeit von ca. 15 Jahren und beinhalten ca. 1.5 bis 2 kg Permanentmagnete mit ungefähr 31 bis 33 Gew.-% Seltenerdmetall (SE) [3]–[5]. Zusätzlich aller weiteren elektrischen Kleinmotoren befinden sich beispielsweise in einem Toyota Prius insgesamt 15 kg Seltenerdmetalle (z.B. Nd, Pr, Dy) [6]. Eine weitere weitverbreitete Anwendung sind Generatoren für Windkraftanlagen. Je MW Leistung sind ca. 500 bis 600 kg Fe-Nd-B-Sintermagnete eingebaut. In großen 6 MW starken Anlagen befinden sich somit ca. 1 t reine Seltenerdmetalle [7]. Zudem werden diese auch in kleineren Servomotoren und Ölpumpen eingesetzt.

Wegen industriell großer Herausforderungen, wie dem Sammeln der Endprodukte und dem Abtrennen anderer Metalle und Verunreinigungen, werden aktuell weniger als 1 % der Seltenerdmetalle recycelt (Stand 2018) [6]. Obwohl es derzeit noch günstiger ist, neue Ausgangslegierungen für die Magnetsynthese zu kaufen, können Altmagnete bis zum Jahr 2030 als zusätzliche Materialressource angesehen werden [3]–[5], [8], [9]. Die Rohstoffverknappung im Bereich Seltenerdmetalle (SE) wird unter anderem dadurch deutlich, dass aktuell 5 Seltenerdmetalle von Europa, den Vereinigten Staaten und Japan als kritische Rohstoffe eingestuft sind. Hierzu zählen Neodym, Dysprosium und Terbium, welche in Fe-Nd-B-Sintermagneten eingesetzt werden (nicht relevant für Fe-Nd-B sind Europium und Yttrium) [10], [11]. Das schwere Seltenerdmetall Dysprosium wird zur Verbesserung der Koerzitivfeldstärke für höhere Einsatztemperaturen ($> 80 \text{ }^\circ\text{C}$) benötigt. Die Seltener-

erdmittel-Rohstoffe werden zum Großteil (>95 %) aus China bezogen, wo sie unter umweltbelastenden Bedingungen abgebaut und aufbereitet werden [10]. Durch die Freisetzung radioaktiver Substanzen beim Abbau der Seltenerdmetalloxide (SEO), wie beispielsweise Thorium und Uran, entstehen erhebliche Umweltschäden [6], [9], [12]. Es wird geschätzt, dass pro Tonne SEO 300 m² Vegetation und Mutterboden („Topsoil“) entfernt werden müssen. Zusätzlich müssen 2.000 t Abraum entsorgt werden, beispielsweise in Tälern und Fließgewässern, wodurch weitere 1.000 t Abwässer produziert werden. Die Abwässer besitzen hohe Konzentrationen von Ammoniumsulfat und Schwermetallen [6]. Es wird nicht reines Neodym, sondern entweder LRE (Light Rare Earth Elements – leichte Seltenerdmetalle) oder HRE (Heavy Rare Earth Elements – schwere Seltenerdmetalle) reichere Erze abgebaut. Cer ist dominant in LREE Erzen (Bastnäsit und Monazit), während Yttrium das Hauptelement in HREE-reichen Erzen ist (Xenotim) [10]. LRE sind als Elemente mit der Ordnungszahl 57 - 64 definiert und besitzen 0 - 7 ungepaarte Elektronen. Im Gegensatz zu diesen besitzen alle HRE (Ordnungszahl 65 - 71) gepaarte Elektronen. Obwohl Yttrium und Scandium nicht zu den Lanthanoiden zählen, werden sie den Seltenerdmetallen zugeordnet, da sie einige chemische und physikalische Eigenschaften gemeinsam haben (Y: HRE, Sc: ohne Kategorie) [6]. Die entscheidende Rolle für die Erzeugung der hohen magnetokristallinen Anisotropie (intrinsische Eigenschaft) spielen die 4f-Elektronen in den SE [12]. Durch die gemeinsame Förderung der SE werden einige in größeren Mengen produziert als wirtschaftliche Nachfrage besteht, um die benötigte Menge SE mit großer Nachfrage zu erzeugen. Allgemein spricht man hier vom sogenannten Balance-Problem, welches sich auf die Kosten der verschiedenen Rohstoffe auswirkt [9], [10].

Bis zu den 1980er Jahren war die USA der Hauptproduzent für Seltenerdmetalle. Zu diesem Zeitpunkt begann China mit der SE-Förderung und wurde der weltweit größte SE Produzent (130.000 t, Jahr 2015). 2015 wurde die Mountain Pass Mine, außerhalb Chinas die weltgrößte SE Produktion (5.900 t, Jahr 2015), wegen den niedrigen Preisen geschlossen. In Folge dessen sind die USA heute zu 100 % importabhängig, während sie es 2015 nur zu 65 % waren. Mittlerweile gehört die Mountain Pass Mine einem chinesischen Konsortium [6], [13]. Ein Grund für die weltweit negative

Entwicklung der Preise liegt beim illegalen Abbau von SE in China, insbesondere der schweren Seltenerdmetalle (HRE). Der Handel erfolgt oft über Vietnam und Hongkong. Weitere SE Produzenten sind Australien (14.000 t), Russland (3.000 t), Indien (1.700 t) und Brasilien (1.100 t) (Jahr 2016). China, Brasilien und Russland haben die größten offiziell angegebenen SE Reserven mit 44, 22 bzw. 18 Millionen Tonnen, wohingegen die USA nur 1.4 Mio. t besitzen. Der Seltenerdmetallmarkt liegt bei jährlich 150.000 t umgesetztem SEO, mit 9 Mrd. US\$ mittelmäßig hoch. Das Marktvolumen durch die Produkte in denen sie eingesetzt werden liegt bei 7 Billionen US\$ in einer Wirtschaft mit Gesamtwert von 75 Billionen US\$. Es wird ein jährliches Wachstum des Seltenerdmetall-Markts zwischen 2017 und 2021 von 13.7 % erwartet [6]. Betrachtet man das Wachstum des weltweiten Marktes, insbesondere durch die Elektromobilität, wird die Nachfrage an leistungsstarken Permanentmagneten bis 2030 voraussichtlich um das 3 bis 6-fache ansteigen [4]. Bis 2020 wird die Nachfrage nach SE jährlich um 6 % ansteigen, wobei allein für Neodym und Dysprosium ein Anstieg um 700 % bzw. 2.500 % zwischen 2012 und 2027 erwartet wird [6]. Durch die starke Marktdominanz Chinas besteht die Gefahr von großen Preisschwankungen und Rohstoffengpässen.

In einem durchschnittlichen (Hybrid-)Elektroauto (ca. 15 Jahre Produktlebenszyklus) sind zwischen 1.5 und 2 kg Permanentmagnete verbaut [3], [4]. Ein 80 kW Motor für ein Elektroauto (EV) beinhaltet 2.1 kg Permanentmagnete (PM) und ein Hybrid-Elektroauto (HEV) mit 20 kW 1.4 kg PM. Dies entspricht ca. 3 Gew.-% des gesamten Motorgewichts [3]. Neben dem Antriebs-Elektromotor sind in einem Auto 40 bis 100 Motoren verbaut. In einem Toyota Prius befinden sich insgesamt 15 kg Seltenerdmetalle [6]. Am Ende des Motorlebenszyklus werden PM heutzutage nicht separiert und recycelt, sondern werden mit dem Metallschrott eingeschmolzen [2]. Mit steigender Anzahl der EVs stellen diese Altmagnete zukünftig eine zusätzliche Rohstoffquelle zur teilweisen Deckung des Bedarfs neuer Permanentmagneten dar [3]–[5], [8], [9].

In der aktuellen Fachliteratur sind 3 grundlegend verschiedene Recyclingrouten bekannt. Bei der direkten Wiederverwertung der Altmagnete in neuen

Motoren fallen nur wenige Prozessschritte an, jedoch sind auf Grund der Anforderungen neuer Elektromotoren hinsichtlich der Geometrie und der magnetischen Eigenschaften Grenzen gesetzt [3], [12], [14], [15]. Durch die (nass-)chemische Trennung wird das PM-Ausgangsmaterial in die Elementrohstoffe aufgespalten. Bei den energieintensiven hydrometallurgischen Prozessen entstehen große Mengen Abwasser [12]. Beim direkten pulvermetallurgischen Recycling, dem in dieser Arbeit verwendeten Ansatz, wird das PM-Ausgangsmaterial aus dem Elektromotor ausgebaut und entmagnetisiert, die Oberfläche gereinigt und der Magnet pulverisiert [3], [5], [16]. Das Pulver kann anschließend der industrieüblichen pulvermetallurgischen Prozessroute wieder zugeführt werden. Es gibt unterschiedliche Gruppen von Fe-Nd-B-Sintermagneten, welche Vor- und Nachteile in Bezug auf den Recyclingprozess besitzen. Vor dem erneuten Sintern muss allerdings bei allen Fe-Nd-B Magnettypen ein gewisser Anteil an neuem SE-reichem Material in pulverisierter Form zugegeben werden, um die Oxidationsverluste des SE-Anteils auszugleichen. Somit können die magnetischen Eigenschaften ausreichend wiederhergestellt werden ([16]–[20]).

Im Rahmen von Lebenszyklusanalysen für das direkte pulvermetallurgische Recycling wird berechnet, dass im Vergleich zur Synthese von Sintermagneten aus neuer Magnetausgangslegierung (u.a. Strip-Casting) Einsparungen im Energieverbrauch von bis zu 46 % möglich sind [8]. Vergleicht man die direkte Synthese aus neuem Magnetmaterial (virgin production) mit dem Recycling, ergeben sich potentielle Einsparungen der ökologischen Auswirkung („life-cycle-impact“) von insgesamt ca. 2/3 [21]. Besonders die schweren Seltenerdmetalle, welche für Hochtemperaturanwendungen (z.B. EV) benötigt werden, verursachen große Mengen Treibhausgase. Die Produktion von 1 kg HRE-Oxid Tb_4O_7 bzw. Dy_2O_3 verursacht Faktor 20 bzw. 11 höhere Treibhausgasemissionen im Vergleich zu Nd_2O_3 (66.09 kg CO_2 eq.) [22].

Somit wird die Wiederverwertung der vorhandenen Ressourcen durch Recycling, nicht zuletzt durch die große Rohstoffabhängigkeit von China, in Zukunft industriell und volkswirtschaftlich eine größere Rolle spielen. Der ökologische Aspekt, vor allem für die Elektromobilität, sollte ebenfalls eine Motivation für die Förderung des SE- bzw. PM-Recyclings darstellen. Im

Jahr 2010/2011 zeigte sich durch die „Rare Earth Metal Crisis“ wie eine Exportregulierung Chinas die Preise in großem Maße beeinflussen kann (z.B. Dy 1.500 US\$/kg) [23]–[25]. Im Angesicht drohender unerwartet hoher Kosten für Seltenerdmetalle sollten Recycling-Anlagen zur Verfügung stehen. Die Prozess- und Transportinfrastruktur sollte optimiert werden, denn die Herausforderung beim Recycling liegt auch im Sammeln und Organisieren von „end-of-life“ Produkten [26], damit das Recycling ökonomisch wertschöpfend werden kann [12], [27], [28].

Das Ziel dieser Dissertation ist, den Einfluss der chemischen Legierungszusammensetzung des ferromagnetischen Materials, resultierend aus der pulvermetallurgischen Recyclingmischung, auf die Entstehung der extrinsischen Eigenschaften (Mikrostruktur, Remanenz, Koerzitivfeld) zu untersuchen. Die Prozesstechnik des Instituts für Materialforschung der Hochschule Aalen (Laborsinterplatz) wird im Laufe der Arbeit mit neuer Ofentechnik erweitert. Die Inbetriebnahme eines Schutzgas-Induktionsofens, eines Wasserstoffhohrofens sowie eines Vakuum-Sinterofens erfolgt im Rahmen dieser Arbeit.

In Kapitel 2 werden die physikalischen und technischen Grundlagen zum Verständnis der Zusammenhänge dieser Dissertation erläutert. Der aktuelle Stand der Technik des Recyclings von Fe-Nd-B-Sintermagneten und die verwendeten Recyclingrouten werden dargestellt.

Kapitel 3 beschreibt die verwendeten Prozesse und Methoden zur Charakterisierung der im Rahmen der Arbeit hergestellten Proben. Die Inbetriebnahme der neuen Anlagen für Prozesserweiterung bei der Sintermagnetherstellung wird in diesem Kapitel behandelt. Zuletzt wird auf die Durchführung der Experimente der drei Magnetklassen (Hochtemperatur, Niedertemperatur und Korngrenzendiffusion) eingegangen. Die Prozessparameter werden gezielt variiert, z.B. Mahldauer, Sintertemperatur und -dauer, Zugabe SE-reiches Material sowie Legierungsadditive.

Die Ergebnisse werden in Kapitel 4 gezeigt und beschrieben. Die Recycling-Sintermagnete werden licht- und elektronenmikroskopisch untersucht und die wesentlichen Gefügekenngößen mit Hilfe softwaregestützter Quantitativer Gefügeanalyse bestimmt (Korngröße, Phasenanteile Oxide und hartmagneti-

sche $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase). Die chemische Zusammensetzung wird mittels EDX Analyse bestimmt. Die Auswertung der Entmagnetisierungskurven der Recycling-Sintermagnete ergibt die magnetischen Eigenschaften (Remanenz, Koerzitivfeld und maximales Energieprodukt). Diese sind charakteristisch für die Einsatzgebiete verschiedener Fe-Nd-B-Sintermagnete.

Die Diskussion der Ergebnisse erfolgt in Kapitel 5. Die Prozessparameter und die magnetischen Eigenschaften werden mit den ermittelten Gefügegrößen der Magnete korreliert und die Recycling-Sintermagnete den Ausgangsmagneten gegenübergestellt. In Abhängigkeit der Legierungszusammensetzung wird ein Prognosemodell für das Recycling, auf Basis von aus der Literatur bekannten theoretischen Zusammenhängen, erstellt (intrinsische Eigenschaften). Die daraus berechneten magnetischen Eigenschaften werden im Vergleich zu den gemessenen Ergebnissen der Recycling-Sintermagneten diskutiert (extrinsische Eigenschaften). Unter Verwendung von Daten aus der Literatur werden für das Recycling von Hochtemperatur- und Niedertemperaturmagneten der Gesamtenergieverbrauch, der Treibhausgasausstoß sowie die Herstellungskosten berechnet. Der Gesamtenergieverbrauch setzt sich zum einen aus den Beiträgen zur Förderung und Aufbereitung der Rohstoffe der beim Recycling hinzugegebenen Magnetlegierungen zusammen und zum anderen aus den Energiemengen der einzelnen Prozessschritte. Der Treibhausgasausstoß wird über die Recyclingmischung und die verwendeten Legierungen im Vergleich zu Neumagneten berechnet. Unter Annahme eines Preises pro kg Magnetschrott als Ausgangsmaterial für das Recycling werden die Herstellkosten, unter Berücksichtigung der Energiekosten für die Prozesse und der Kosten für die benötigte zusätzliche Magnetlegierung sowie der Prozesskosten für den Recycling-Prozess, abgeschätzt.

In der Zusammenfassung in Kapitel 6 sind die wichtigsten Erkenntnisse der Arbeit herausgearbeitet und ein Ausblick auf ergänzende Arbeiten wird gegeben.

2 Grundlagen

2.1 Ferromagnetismus

In diesem Kapitel werden die physikalischen und technischen Grundlagen erläutert, welche zum Verständnis des Aufbaus von (Recycling)-Sintermagneten aus dem Fe-Nd-B System notwendig sind. Zunächst werden der Ferromagnetismus und die intrinsischen Materialeigenschaften erläutert. Die intrinsischen Eigenschaften sind die physikalischen Materialeigenschaften, die auf Basis der chemischen Zusammensetzung, unabhängig der Mikrostruktur eines Werkstoffs, vorliegen (z.B. Curie-Temperatur T_C , Sättigungspolarisation J_S , magnetokristalline Anisotropiekonstante K_I). Die extrinsischen Materialeigenschaften werden durch die Mikrostruktur bestimmt. Die Hysteresekurve, das ternäre Fe-Nd-B Phasendiagramm und die $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ Kristallstruktur bilden die Grundlage für die in Kapitel 3 beschriebene Vorgehensweise des Fe-Nd-B-Recyclingprozesses. Die Vorgehensweise des direkten pulvermetallurgischen Recyclingprozesses basiert auf und dem aktuellen Stand der Technik (Kapitel 2.3). Abschließend werden die aktuellen Trends für Hochleistungs-Sintermagnete, die ökonomischen und ökologischen Aspekte für Fe-Nd-B basierte Recycling-Sintermagnete auf Basis aktueller Literatur und die Auswirkungen des Einsatzes von Recyclingmagneten auf die Performance eines Elektromotors aufgezeigt.

2.1.1 Physikalische Grundlagen

Wird ein Material in ein äußeres magnetisches Feld H eingebracht, zeigt es ein magnetisches Moment. Das Moment pro Einheitsvolumen bezeichnet man als Magnetisierung. Wenn M und H linear sind, bezeichnet man den dimensionslosen Proportionalitätsfaktor χ als magnetische Suszeptibilität des Materials [29], [30]:

$$M = \chi \cdot H \quad (2.1)$$

$$\chi = dM/dH \quad (2.2)$$

Für $-1 \leq \chi < 0$ ist das Material diamagnetisch (Abbildung 2.1 a)). Hier ist dM zu dH antiparallel ausgerichtet. Auch bei steigender Temperatur bleibt χ konstant (const.). Ohne äußeres Feld ($H = 0$) ist die Magnetisierung $M = 0$. Für $\chi = \text{const.}$ wird in Abbildung 2.1 b) verdeutlicht, dass nur durch ein äußeres magnetisches Feld H eine um den Faktor χ zu H proportionale Magnetisierung M induziert wird [29].

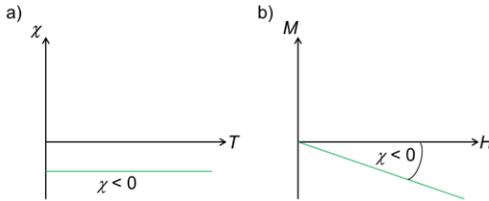


Abbildung 2.1: Suszeptibilität χ a) eines Diamagneten in Abhängigkeit der Temperatur und b) dessen Magnetisierungsverhalten in einem äußeren Feld H [29].

Durch ein von außen angelegtes Feld H wird ein Strom induziert und die Lorentz-Kraft F_L wirkt senkrecht zum Geschwindigkeitsvektor der Elektronen (Kreisbahn der Elektronen). Dadurch wird ein magnetisches Moment m (auch: μ) induziert, welches nach der Lenz'schen Regel antiparallel zum angelegten äußeren Feld H ausgerichtet ist (siehe Abbildung 2.2).

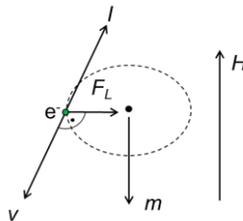


Abbildung 2.2: Induziertes magnetisches Moment m nach der Lenz'schen Regel.

Bei Paramagneten ist die Suszeptibilität χ immer positiv ($\chi > 0$) und dM ist parallel zu dH . Gute elektrische Leiter zeigen auch paramagnetisches Verhalten, mit Ausnahme der Edelmetalle (diamagnetisch). Dies ist auf die Verknüpfung der Eigenschaften zur Elektronenstruktur der Festkörper zurückzuführen [29]. Hier muss zwischen geordneten und ungeordneten Spinstrukturen unterschieden werden.

Paramagnetische Metalle ohne Spinordnung weisen eine temperaturunabhängige positive Suszeptibilität auf (siehe Abbildung 2.3 a) Pauli-Paramagnetismus der freien Elektronen). Das magnetische Moment entsteht erst, wenn ein Feld H angelegt wird (siehe Abbildung 2.3 b)). Sind die Spinstrukturen geordnet, kann auch ohne angelegtes Feld ein magnetisches Moment bestehen (spontane Magnetisierung M_S).

Sind die Spinmomente alle parallel ausgerichtet, spricht man vom Ferromagnetismus [29]. Diese sind nur unterhalb einer Ordnungstemperatur parallel ausgerichtet, diese nennt man Curie-Temperatur T_C . Die Magnetisierung nimmt mit steigender Temperatur ($< T_C$) ab. Oberhalb T_C wird die Temperaturabhängigkeit der reziproken Suszeptibilität $1/\chi$ dargestellt (siehe Abbildung 2.3 c) Curie-Paramagnetismus der gebundenen Elektronen).

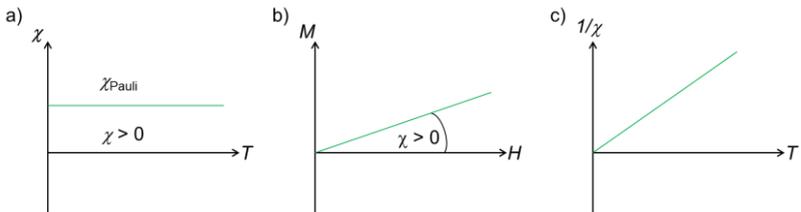


Abbildung 2.3: a) Pauli-Paramagnetismus: Suszeptibilität χ eines Paramagneten in Abhängigkeit der Temperatur, b) dessen Magnetisierungsverhalten in einem äußeren Feld H und c) Curie-Paramagnetismus: die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität χ eines Ferromagneten oberhalb T_C [29].

Die magnetische Feldkonstante $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Vs/Am}$ ist die magnetische Permeabilität des Vakuums. Es ergibt sich unter Berücksichtigung der Suszeptibilität χ die magnetische Permeabilität μ , mit μ_r der relativen Permeabilität (auch Permeabilitätszahl). Für ferromagnetische Materialien ist $\mu_r \gg 1$ ($\mu_r > 1$ paramagnetisch, $0 < \mu_r < 1$ diamagnetisch).

$$\mu = \mu_0 (1 + \chi) = \mu_0 \mu_r \quad (2.3)$$

Die magnetische Polarisation J beschreibt die maximale Magnetisierung, wenn alle magnetischen Momente ausgerichtet sind [29], [31].

$$J = \mu_0 \cdot M \quad (2.4)$$

Aus der Polarisation ergibt sich die magnetische Feldstärke B [30], [32]:

$$B = \mu \cdot H = \mu_0 \mu_r \cdot H = J + \mu_0 \cdot H = \mu_0 (H + M) \quad (2.5)$$

Der magnetische Fluss ϕ [Vs] ist definiert als die Gesamtmenge aller Flusslinien, welche eine definierte Fläche A durchströmen (Abbildung 2.4) [30].

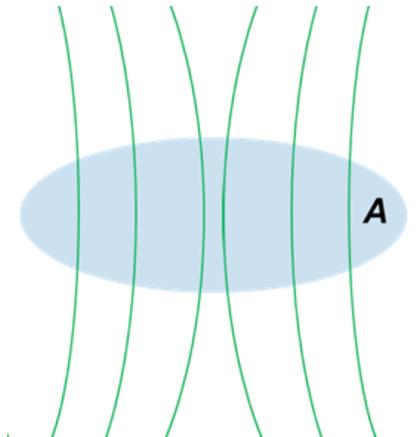


Abbildung 2.4: Magnetischer Fluss Φ durch eine definierte Fläche A .

$$\phi = \int_0^A B \, dA \quad (2.6)$$

In einem homogenen Magnetfeld:

$$\phi = B \cdot A \quad (2.7)$$

Das magnetische Moment μ entsteht durch die Bewegung des Elektrons mit einem Kreisstrom I durch die Fläche A [29]:

$$\mu = I \cdot A \quad (2.8)$$

Neben dem Bahndrehimpuls führen die Elektronen einen Eigendrehimpuls aus, womit zwei Arten von Rotationsbewegungen vorkommen. Die Bahnbewegung um den positiv geladenen Atomkern und die Eigenrotation um die durch das Magnetfeld ausgezeichnete Achse, die sogenannte Spin-Bewegung. Die magnetischen Momente, die aus diesen Drehbewegungen entstehen, nennt man Bahnmoment μ_l und Spin-Moment μ_s . Das Spin-Moment kann parallel zu der vom äußeren Magnetfeld ausgezeichneten z -Richtung orientiert sein und die magnetische Spinquantenzahl $s_z = \pm 1/2$ besitzen. Ist das Spinmoment parallel zu einem äußeren Magnetfeld H eingestellt, führt dies zum Paramagnetismus (mögliche Untergruppierung: Ferromagnetismus) und das Feld wird durch das Material verstärkt. Wird das Bahnmoment durch das äußere Magnetfeld abgeschwächt, entsteht gemäß der Lenz'schen Regel ein induzierter Gegenstrom (Diamagnetismus), d.h. ein dem äußeren Magnetfeld entgegengesetztes magnetisches Feld wird erzeugt.

Durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung entsteht ein Gesamtdrehimpuls j aus der Kopplung von Spin- und Bahndrehimpuls.

$$j = l + s \quad (2.9)$$

mit l und s als Quantenzahlen des Bahn- und Spindrehimpulses.

Die Elektronen können entweder die Spinquantenzahl s_z von $+1/2$ oder $-1/2$ besitzen. Durch das Pauli-Prinzip werden die Besetzungen der elektronischen Zustände in einem System beschrieben. Die Mehrfachbesetzung eines elektronischen Zustands ist verboten. Die Hund'sche Regel gibt nach dem Prinzip

des Bestrebens, die energetisch günstigste Konfiguration zu besitzen, an, wie die elektronischen Zustände in einem Atom schrittweise eingenommen werden müssen. Ein Elektron kann in einem äußeren Feld nur 2 Zustände einnehmen, parallel oder antiparallel, bzw. Spin oben (Spin up) oder Spin unten (Spin down) [29].

Die Atomshalen werden somit nach diesem Prinzip mit Elektronen aufgefüllt, d.h. Orbitale gleicher Energie zunächst einfach und anschließend doppelt besetzt (Abbildung 2.5).

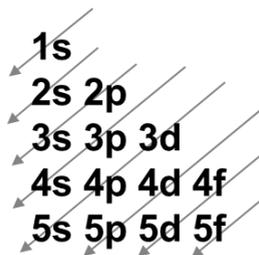


Abbildung 2.5: Elektronenkonfiguration – Auffüllung der Atomorbitale nach der Hund'schen Regel.

2.1.2 Entstehung des Ferromagnetismus

Der Ferromagnetismus wird durch die Interaktion zwischen den Spins ungepaarter Elektronen hervorgerufen. Jedes Atom generiert sein eigenes magnetisches Feld, welches stark mit dem der Nachbarn interagiert. Dies wird durch die Austauschenergie der ungepaarten Elektronen beschrieben, z.B. 3d-Elektronen in Fe, Co, Ni. Das Austauschintegral muss hierbei >0 und so groß wie möglich sein [29]. Unterhalb der Curie-Temperatur resultiert dies in einer Ausrichtung der Spins (mit magnetischen Domänen im Material) [33].

Damit ein Material ferromagnetisches Verhalten aufweist, müssen die Atome ein permanentes magnetisches Moment aufweisen. Zudem muss eine strukturelle Bedingung erfüllt sein. Bei zwei weit entfernten Atomen gleicher Art sind die Elektronen ebenfalls weit voneinander entfernt. Die Elektronen-

Elektron Abstoßung wird hierdurch optimiert und eine ferromagnetische Ausrichtung der Elektronen wird unterstützt. In der Bethe-Slater Kurve (Abbildung 2.6) wird dieser Zusammenhang am Beispiel von Übergangsmetallen dargestellt [29], [32], [34]. Die Austauschenergie J_{ex} ist über den Quotienten aus Atomabstand a zu Radius r der unabgeschlossenen Atom- schale aufgetragen. Hierbei muss $a/r > 3$ sein, damit die Bedingung für ferromagnetisches Verhalten erfüllt ist [29]. An diesem Beispiel kann erklärt werden, dass Eisen in krz-Modifikation (α -Ferrit) ferromagnetisch und mit kfz-Metallgitter (Austenit) paramagnetisch ist und somit nicht magnetisierbar [34].

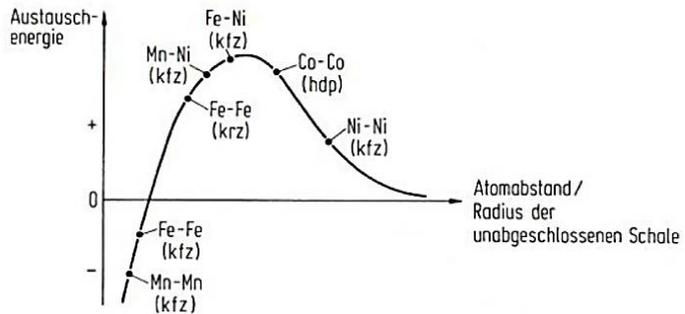


Abbildung 2.6: Bethe-Slater Kurve: Austauschenergie in Abhängigkeit des Quotienten aus Atomabstand durch Atomradius ($a/r > 3$: Ferromagnetismus) [29].

Die Ursache für die Spinordnung wird durch 2 Austauschwechselwirkungen beschrieben. Die direkte Austauschwechselwirkung wird durch die Überlap-
 pung der Elektronen der 3d-Atomorbitale hervorgerufen. Diese kommt bei den Übergangsmetallen mit dem Verhältnis $a/r > 3$ vor. Sie ist eine kurzreichende Austauschwechselwirkung (siehe Abbildung 2.7) [29].

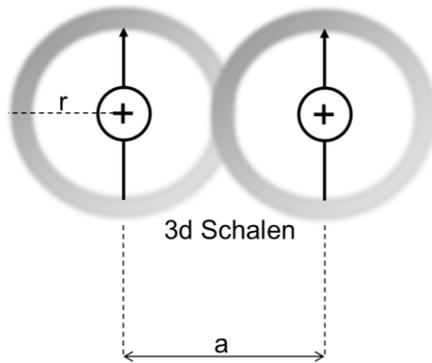


Abbildung 2.7: Direkte Austauschwechselwirkung über Elektronen der 3d-Atomorbitale.

Die indirekte Austauschwechselwirkung (RKKY-Wechselwirkung) (Abbildung 2.8) wird durch die Polarisation der Leitungselektronen hervorgerufen, wodurch eine Wechselwirkung zwischen lokalisierten Momenten stattfindet. Sie ist benannt nach Rudermann, Kittel, Kasuya und Yoshida.

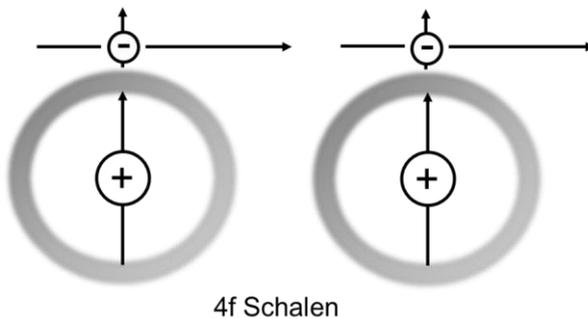


Abbildung 2.8: Indirekte Austauschwechselwirkung (RKKY-Wechselwirkung) über Elektronen der 4f-Atomorbitale.

Über die Elektronen der 4f-Orbitale erfolgt der indirekte Austausch über die Leitungselektronen. Im Gegensatz zur direkten Austauschwechselwirkung

über die 3d-Elektronen ist sie eine weitreichende Austauschwechselwirkung, welche bei den Seltenerdmetallen vorkommt, da hier die 4f-Schale nicht vollständig besetzt ist [29], [30], [33]. Die Ausrichtung der magnetischen Momente bei ferromagnetischen Materialien bleibt nur unterhalb der Curie-Temperatur erhalten, oberhalb der Curie-Temperatur wird das Material zum Paramagneten mit isotrop verteilten magnetischen Momenten [29], [33].

2.1.3 Domänenstruktur bzw. Weiss'sche Bezirke

Domänen (auch Weiss'sche Bezirke nach Pierre Weiss) sind Bereiche mit gleicher magnetischer Ausrichtung der magnetischen Momente. Sie entstehen, um die Streufeldenergie ϕ_S zu minimieren. Die durch den Abbau der Streufeldenergie freiwerdende Energie wird zur Ausbildung von Domänenwänden aufgebracht. Die Gesamt-Domänenwandenergie steigt als Funktion von $1/\phi_S$ an [29], [30]. Im unmagnetisierten Zustand erfolgt die Unterteilung in Domänen, in welchen die Magnetisierung parallel zur leichten Richtung ausgerichtet ist [30]. Die Domänen werden wiederum durch Domänenwände voneinander getrennt (siehe Abbildung 2.9 a)) [30], [33]. Durch ein außen angelegtes Feld H ausreichender Stärke ($H \gg 0$) richten sich alle magnetischen Momente durch Domänenwandbewegung und/oder Rotationsprozesse in Richtung von H aus und die Aufspaltung in Domänen verschwindet (siehe Abbildung 2.9 b)).

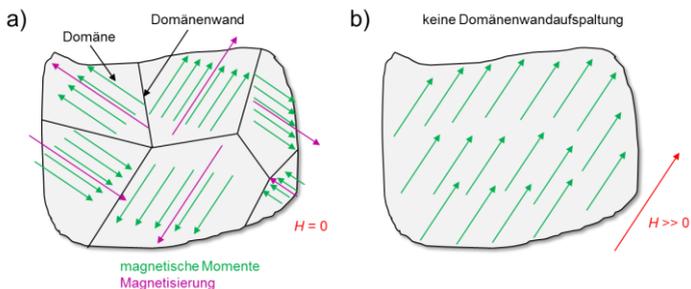


Abbildung 2.9: a) Ausbildung von Domänenwänden in ferromagnetischem Material ohne Feld ($H = 0$) und b) (rechts: $H \gg 0$) komplette Ausrichtung aller Momente in H -Richtung.

Innerhalb der Domänen ist die Polarisation J_S konstant.

Der Gleichgewichtszustand, d.h. die Domänengröße, ist definiert durch das Minimum der Streufeldenergie ϕ_S und der Gesamtdomänenwandenergie [30]. Die Streufeldenergie wird durch die Bildung von Domänenwänden unter Zunahme der Wandenergie reduziert (Abbildung 2.10) [29].

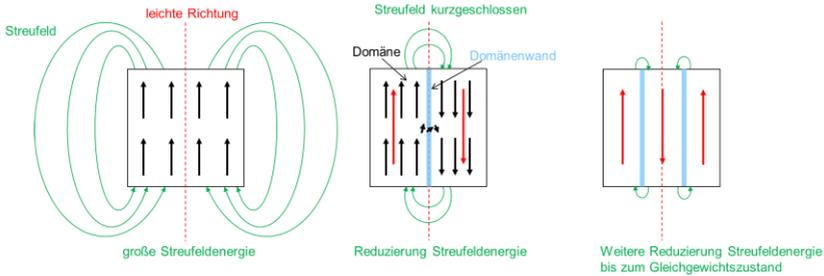


Abbildung 2.10: Ausbildung von Domänen unter Abbau der Streufeldenergie bis zum Gleichgewichtszustand.

Die magnetostatische Streufeldenergie ϕ_S einer homogen magnetisierten Probe beträgt [30]:

$$\phi_S = \frac{1}{2} \mu_0 \cdot N \cdot M_S^2 \quad (2.10)$$

(N = Entmagnetisierungsfaktor der Probe parallel zur Magnetisierung M_S)

Mit der finiten Dicke T und $N = 1$ wird die Energie pro Oberfläche ϕ_S' beschrieben mit:

$$\phi_S' = \frac{1}{2} \mu_0 \cdot M_S^2 = J_S^2 \cdot T / 2\mu_0 \quad (2.11)$$

Durch Unterteilung in einzelne Domänen sinkt die magnetostatische Energie und gleichzeitig steigt die gesamte Domänenwandenergie an. Es stellt sich ein Gleichgewicht ein. Auf der Oberfläche der Probe bilden sich Abschluss-

domänen aus, in welchen die Magnetisierung M_S abhängig vom Parameter Q parallel zur Oberfläche orientiert ist [30]:

$$Q = 2 \cdot K_I / (\mu_0 \cdot M_S^2) = (2 \cdot \mu_0 \cdot K_I) / J_S^2 \quad (2.12)$$

Für $Q > 1$ wird die Abschlussdomänenstruktur durch die Streufeldenergie dominiert, d.h. die Entmagnetisierung erfolgt weniger zur Oberfläche geneigt. Bei $Q < 1$ hingegen findet eine starke Neigung zur Oberfläche statt, wobei die Abschlussdomänenenergie durch die Anisotropiekonstante K_I bestimmt wird (siehe Kapitel 2.2.2). Die Domänenbreite D ist durch die Gesamtwandenergie ϕ_γ und die Abschlussdomänenenergie bzw. Streufeldenergie ϕ_S bestimmt. Es ergibt sich die Gesamtenergie ϕ_{tot} [30]:

$$\phi_{tot} = \phi_\gamma + \phi_S = \gamma_B (T/D) + \phi_S \cdot D \quad (2.13)$$

Mit der spezifischen Wandenergie γ_B [J/m²] [30]

$$\gamma_B = 4 \cdot \sqrt{AK_1} \quad (A = \text{Austauschkonstante [J/m]}) \quad (2.14)$$

und der Probendicke T wird der Gleichgewichtsdomänenabstand D_0 bestimmt [30]:

$$D_0 = \sqrt{\frac{\gamma_B \cdot T}{\phi_S}} \quad (2.15)$$

Es ergeben sich folgende Zusammenhänge:

Die Streufeldenergie ϕ_S ist proportional zur Domänenwanddicke D :

$$\phi_S \propto D \quad (2.16)$$

Die Wandenergie ϕ_γ ist umgekehrt proportional zur Domänenwanddicke D :

$$\phi_\gamma \propto 1/D \quad (2.17)$$

Die Ausbildung von Domänen erfolgt genauso lange wie der Gewinn an Streufeldenergie größer ist als der Aufwand an Wandenergie, d.h. die Domä-

nen werden bis zum Erreichen dieses Gleichgewichtszustandes D_0 ausgebildet. Dieser besitzt eine minimale Gesamtenergie (siehe Abbildung 2.11). Dabei gilt aus Gl. (2.14) und (2.15), je größer K_I desto größer D_0 .

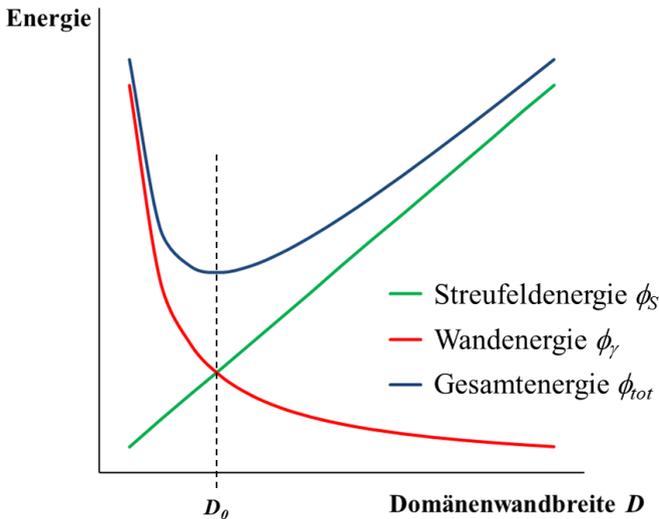


Abbildung 2.11: Der Gleichgewichtsdomänenabstand D_0 entspricht einem Minimum der Gesamtenergie.

Für ferromagnetische Materialien gilt unterhalb der Curie-Temperatur T_C , dass durch ein äußeres Feld $H > 0$ die Spins in Richtung des Felds ausgerichtet werden. Die äußere Kraft muss dabei alle anderen stabilisierenden Kräfte überwinden, sodass sich die Domänenwände bewegen oder rotieren und in Richtung des äußeren Felds $H > 0$ ausrichten [33], [35]. Hierauf wird in Kapitel 2.1.6 näher eingegangen. Innerhalb einer Domänenwand geht die Magnetisierungsrichtung kontinuierlich in die Magnetisierungsrichtung der benachbarten Domäne über. Der einfachste Fall einer Domänenwand im Bulk ist eine Bloch-Wand, bei der sich die Magnetisierungsrichtung entlang der

z-Achse senkrecht zur Domänenwand dreht (Abbildung 2.12 oben) [29]. In Blochwänden wird der Vektor der Magnetisierung umgedreht ohne Streufelder im Volumen auszubilden [30].

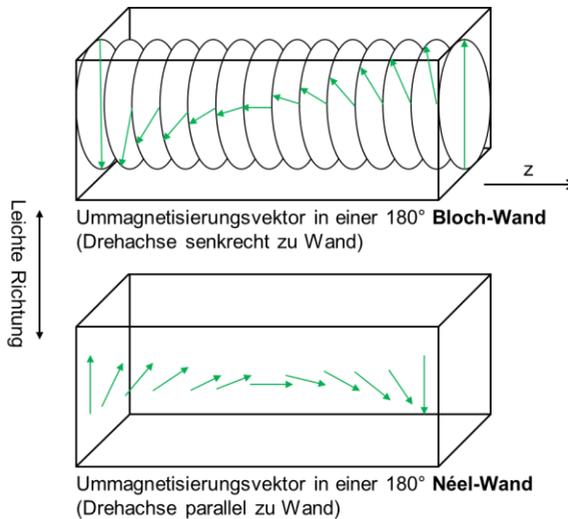


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung des Magnetisierungsvektors in einer 180 °C Domänenwand (oben Bloch-Wand und unten Néel-Wand) ([29]).

Die Blochwanddicke δ_B kann mit der Austauschkonstanten A [J/m] theoretisch berechnet werden [30]:

$$\delta_B = \pi (A/(K_1+K_2))^{1/2} \quad (2.18)$$

Für $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ liegt sie laut dieser Berechnung bei $\delta_B = 3.82$ nm mit Verwendung der Anisotropiekonstanten K_1 und K_2 (siehe Kapitel 2.2.2) [30].

Dreht sich die Magnetisierung um eine Achse parallel zur Domänenwand, spricht man von einer Néel-Wand (siehe Abbildung 2.12 unten) [29]. Néel-Wände sind an der Oberfläche streufeldfrei.

2.1.4 Kerr-Effekt

Der Kerr-Effekt ist ein magnetooptischer Effekt. Er beschreibt die Änderung der Intensität und des Polarisationszustandes von elektromagnetischen Lichtwellen durch Wechselwirkung mit einem ferromagnetischen Festkörper. Der Kerr-Effekt beschreibt hierbei Effekte unter Reflexion, im Gegensatz zum Faraday-Effekt bei Transmission. Auf die im elektrischen Wechselfeld schwingenden Festkörperelektronen wirkt die Lorentzkraft, wodurch die Schwingungsrichtung und damit die Polarisation des emittierten Lichtes verändert wird [29]. Je nach Magnetisierung unterscheidet man zwischen dem polaren, longitudinalen und transversalen Kerr-Effekt (Abbildung 2.13).

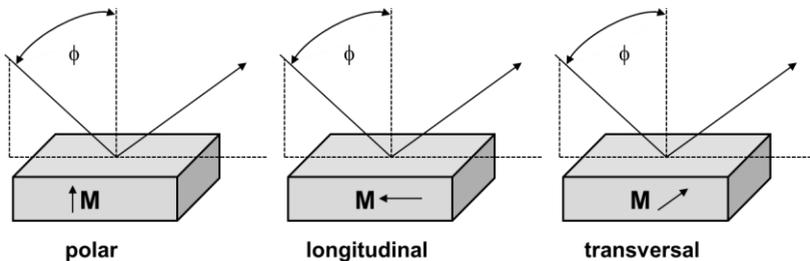


Abbildung 2.13: Polarer, longitudinaler und transversaler Kerr-Effekt bei Reflexion von polarisiertem Licht an einem ferromagnetischen Festkörper.

In der Lichtmikroskopie können somit die magnetischen Domänenstrukturen unter Verwendung von linear polarisiertem Licht (d.h. einem Polarisator für das einfallende Licht) und einem Analysator für das reflektierte Licht sichtbar gemacht werden. Es entstehen Kontraste je nach Richtung der Magnetisierung innerhalb der Domänen, da durch den Polarisator-Analysator Aufbau abhängig der Drehrichtung durch die Magnetisierung Lichtwellen abgeschwächt bzw. ausgelöscht werden.

2.1.5 Mikromagnetismus

Die Theorie des Mikromagnetismus beschreibt die Domänenstrukturen und Magnetisierungsprozesse in ferromagnetischen Materialien.

Aufgabe der Theorie ist die Bestimmung der Richtungsverteilung des Vektors der spontanen Polarisation als Funktion des Ortes r , Zeit t und des äußeren Felds H beschrieben werden. Die Theorie berücksichtigt den Einfluss der Wechselwirkung zwischen Magnetisierung und mikrostrukturellen Störungen sowie Inhomogenitäten im Magnetisierungsverlauf [29], [30].

Aus dem Minimum der magnetischen freien Enthalpie ϕ'_i ergibt sich der Vektor von J_S [29]. Die freie Enthalpie ϕ'_i setzt sich aus der Summe von vier Energien zusammen, der Austauschenergie ϕ'_{ex} , Anisotropieenergie ϕ'_K , Streufeldenergie ϕ'_s und der magnetostatischen Energie ϕ'_H [29], [30].

$$\phi'_i = \phi'_{ex} + \phi'_K + \phi'_s + \phi'_H \quad (2.19)$$

Die **Austauschenergie** ϕ'_{ex} folgt aus der Heisenberg'schen Austauschenergie und beschreibt eine Änderung vom ferromagnetischen Grundzustand, mit Abweichung einer Inhomogenität, hervorgerufen durch die spontane Magnetisierung. Sie gibt den zusätzlich Energieaufwand des Magnetisierungsverlaufs durch die Inhomogenitäten an [29], [30].

Die **Streufeldenergie** ϕ'_s ergibt sich aus dem Integral der Energiedichte der Streufelder, welche durch inhomogene Magnetisierungszustände und magnetische Oberflächenladungen erzeugt werden [29]. Die Streufeldenergie hat das Bestreben, J_S in die Richtung von H_S , dem lokalen Streufeld, umzuorientieren. Hierdurch wird die Domänenbildung begünstigt und gesteuert [30].

Die **Anisotropieenergie** ϕ'_K wird durch die Spin-Bahn-Kopplungsenergie hervorgerufen, eine Wechselwirkung zwischen Spin- und Bahnbewegung. Durch Spins, welche durch Austauschenergie gekoppelt sind, wird bei einer Drehung ein Drehmoment auf die Bahnmomente ausgewirkt. Die Bahnmomente erfahren ebenfalls eine Drehung. Die Änderung der Überlappung der

Elektronenwolken resultiert in einer Änderung der Kristallenergie [29]. Diese Energie muss somit aufgebracht werden, um J_S aus der bevorzugten kristallographischen Richtung in eine ungünstigere zu bewegen [30]. Auf die Anisotropieenergie wird in Kapitel 2.2.2, unter Berücksichtigung der Anisotropiekonstanten, näher eingegangen.

Die **magnetostatische (Kopplungs)-Energie** ϕ'_H beschreibt den Energiebeitrag durch die Drehung von J_S in Richtung des äußeren Feldes H . Die Größe wird hervorgerufen durch die Wechselwirkung zwischen J_S und H , sobald ein äußeres Feld angelegt wird [30].

2.1.6 Entstehung der Hysteresekurve

Ein realer Magnet ist zumeist aus vielen Domänen zusammengesetzt. Er reagiert auf ein äußeres magnetisches Feld H mit einer magnetischen Polarisation J . Der nichtlineare Zusammenhang zwischen J und H wird durch die Hysteresekurve verdeutlicht. Die Polarisation J wird als Funktion des äußeren Feldes $\mu_0 H$ aufgetragen. Die Neukurve der Magnetisierung startet im makroskopisch entmagnetisierten Zustand (Schnittpunkt der x - und y -Achse) bei $J = \mu_0 H = 0$ T. Mit zunehmendem Feld $\mu_0 H$ nimmt J bis zur Sättigungspolarisation J_S zu (dargestellt im 1. Quadranten). In J_S sind alle magnetischen Momente parallel ausgerichtet und die magnetische Flussdichte erreicht das Maximum [29], [30].

Bei Mehrdomänenteilchen wird die Magnetisierung durch Wandverschiebungen und Drehprozesse bestimmt [29]. Durch die Hysteresekurve können Weich- und Hartmagnete unterschieden werden (Abbildung 2.14).

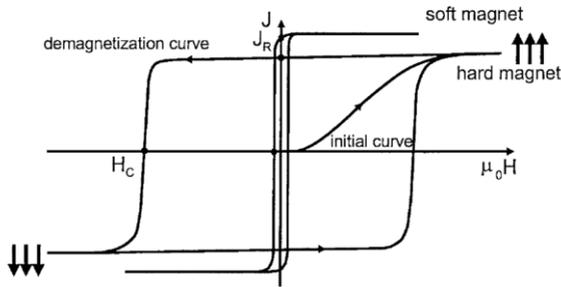


Abbildung 2.14: Hystereseschleife eines Weichmagneten (soft magnet) und eines Hartmagneten (hard magnet), Goll et al. [36].

Im Gegensatz zu Weichmagneten, bei denen kleine Koerzitivfelder H_C mit hoher Sättigungspolarisation J_S und geringen Hystereseverlusten gefordert sind, benötigen Dauermagnete eine hohe Remanenz J_R bei großen Koerzitivfeldstärken H_C (siehe Kapitel 2.2.6) [29].

Die verbleibende Magnetisierung des Materials (nach vorangegangener vollständiger Magnetisierung durch H) ohne äußeres Feld H bezeichnet man als **Remanenz** J_R oder auch remanente Magnetisierung M_R (Schnittpunkt der Hysteresese mit der y-Achse). Einflussgrößen für J_R sind die intrinsischen Eigenschaften der hartmagnetischen Phase sowie der Ausrichtungsgrad der Mikrostruktur [29], [37].

Das **maximale Energieprodukt** $(BH)_{max}$ beschreibt die maximale Dichte der magnetischen Energie, die in einem Magnet gespeichert ist. Sie ist bestimmt durch die maximale Fläche unter der B - H Hysteresekurve im 2. Quadranten. Mit ihr wird üblicherweise die Leistung von Permanentmagneten angegeben. Sie trägt die Einheit $[\text{kJ}/\text{m}^3]$ [29]–[32].

Der maximale theoretische Wert wird durch (2.20), der reale Wert auf Basis der Remanenz durch (2.21) berechnet [30], [32]:

$$(BH)_{max} = \frac{1}{4} B_r H_C = \frac{J_R^2}{4\mu_0} \text{ aus [32]} \quad (2.20)$$

$$(BH)_{max} = \frac{J_R^2}{4\mu_0} \text{ aus [30]} \quad (2.21)$$

Die **Koerzitivfeldstärke** H_C beschreibt hierbei die Größe des angelegten Gegenfelds, das benötigt wird, um die Magnetisierung des ferromagnetischen Werkstoffs auf den Wert B bzw. $J = 0$ abzusenken (Schnittpunkt der Hysterese mit der x-Achse im 2. Quadranten). Steigert man das Gegenfeld weiter, so erreicht der Magnet die negative Sättigung $-J_s$ im 3. Quadranten.

Durch die Punktsymmetrie der Hysteresekurve genügt zur vollständigen Charakterisierung eines Magneten bereits die Entmagnetisierungskurve im 2. Quadranten [29]. An dieser können z.B. die magnetischen Kennwerte Remanenz J_R [T], Koerzitivfeld H_C [kA/m], sowie das maximale Energieprodukt $(BH)_{max}$ [kJ/m³] abgelesen werden.

Einflussgrößen für H_C sind die Anisotropie-Eigenschaften des Kristallgitters des ferromagnetischen Werkstoffs und das Nukleationsverhalten bei der Ummagnetisierung. Die Einflussgrößen können mit folgenden Mechanismen beschrieben werden [29], [30], [34], [38], [39]. Große H_C lassen sich entweder durch Nukleationshärtung oder Domänenwand-Pinning erreichen [30].

Nukleationsprozesse/Keimbildung ist bei Magneten möglich, welche Eindomänenteilchen (nm-Bereich) oder defektarme Mehrdomänenteilchen besitzen (μm -Bereich). Im aufmagnetisierten Zustand verhalten sich diese bis zum Ummagnetisieren wie Eindomänenteilchen, solange ihr Keimbildungsfeld größer als das Entmagnetisierungsfeld ist [35]. Zweidimensionale Versetzungen stören die Kristallsymmetrie und führen in der Nähe von Nukleationszentren zur Bildung von entgegengesetzten Domänen (Störungen an der Kornoberfläche, z.B. elastische Spannungsfelder durch Versetzungen, Leerstellen oder Zwischengitteratome, führen zu abweichenden intrinsischen Eigenschaften). Hier ist die energetische Barriere am geringsten [30], [34], [39]. Nukleationshärtung bedeutet, dass in einem Material, welches komplett von einem äußeren Feld gesättigt ist, keine Domänenwände vorhanden sind. Eine Umkehrung der Magnetisierung erfordert Keimbildung und das Wachstum neuer, der Magnetisierung entgegengesetzter Domänen. In Materialien

mit kleiner Anisotropieenergie ϕ'_K ist diese Nukleation leicht, wohingegen mit hoher magnetischer Anisotropie die Nukleation erschwert wird und große H_C entstehen [34].

Pinning beschreibt die magnetische Härtung durch Domänenwandverankerung. Die Wechselwirkung zwischen ebenen Defekten (Stapelfehler, Phasengrenzen, Korngrenzen, Ausscheidungen, Antiphasengrenzen) und Domänenwänden wird durch eine Störung der Austausch-Wechselwirkung und der Anisotropie verursacht. An Phasengrenzen sind die Austausch-Wechselwirkungen und die Anisotropie verändert. Sie wirken als Haftzentren, an denen die Domänenwände über die gesamte Fläche verankert werden und deren Bewegung behindert wird [30].

Vergleicht man beide Härtungsmechanismen, zeigt sich durch den Vergleich der Mikrostrukturparameter von Kronmüller [30], dass das H_C von pinninggehärteten Magneten höchstens 30 % des idealen Keimbildungsfeldes entspricht. Bei Neukurven zeigt sich ein Unterschied im Verlauf: Bei pinninggehärteten Magneten steigt die Kurve auf Grund der Verankerung der Domänenwände nur langsam an, wohingegen der Anstieg bei keimbildungsgehärteten (Mehrdomänenteilchen im entmagnetisierten Zustand) schneller erfolgt.

2.1.7 Magnetische Einheiten

In Tabelle 1 sind die wesentlichen physikalischen Größen mit Einheiten im cgs und SI-System und die entsprechenden Umrechnungsfaktoren aufgelistet.

Tabelle 1: Physikalische Größen im cgs und SI-Einheitensystem [30]–[32].

Physikalische Größe	Gauß'sche Einheit cgs, EMU-System	Umrech- nungsfaktor	Einheit SI-System
B Flussdichte	[G]	$\cdot 10^{-4}$	[T], [Vs/m ²]
ϕ Magnetischer Fluss	[G·cm ²]	$\cdot 10^{-8}$	[Vs],[Wb]
J Polarisierung	[G]	$\cdot 10^{-4}$	[T], [N/A ²]
H Feldstärke	[Oe]	$\cdot 10^3 / 4 \pi$	[A/m]
M Magnetisierung	[G], [Oe]	$\cdot 4 \pi \cdot 10^{-4}$	[T]
N Entmagnetisierungsfaktor	[-]	$\cdot 1 / 4\pi$	[-]
$(BH)_{max}$ Energieprodukt	[MGOe]	$\cdot 10^2 / 4\pi$	[kJ/m ³]
K Anisotropiekonstante	[erg/cm ³]	$\cdot 10^{-7}$	[MJ/m ³]
γ_B spezifische Wandenergie	[erg/cm ²]	$\cdot 10^{-3}$	[J/m ²]
E Energie	[erg]	$\cdot 10^{-7}$	[J]

2.2 Fe-Nd-B-Sintermagnete

Nachdem bis zum Beginn des 19. Jahrhunderts Baustahl (Carbon-Steel) als technisches Magnetmaterial verwendet wurde, löste der Wolfram-Stahl, mit leicht besseren magnetischen Eigenschaften, die nur mit Kohlenstoff legierte Variante ab. Die Einführung des Honda Stahls bzw. Co-Stahls (Fe-W-C) mit 35 % Co im Fe-Anteil verläuft relativ träge, nicht zuletzt durch die hohen Kosten für Co.

Al-Ni-Co

Mit Einführung des MK-Stahls von Mishima (Fe, Al, Ni, Co) wird ein erheblicher technologischer Sprung hinsichtlich der Leistung, aber auch der Wirtschaftlichkeit erreicht, da das teure Co eingespart wird. Einkristalline langgestreckte FeCo-Nadeln werden durch spinodale Entmischung gebildet. Durch die Formanisotropie der langgestreckten Körner entsteht das Koerzitivfeld. Die Ummagnetisierung erfolgt durch den Mechanismus der Keimbildung. Hierauf basierend werden die Systeme Ticonal II (1936) und darauf folgend Ticonal G (1938) entwickelt, wobei diese erstmals eine Formanisotropie in der Mikrostruktur durch Wärmebehandlung in einem magnetischen Feld aufweisen. Mit den darauffolgenden Legierungen Ticonel GG (1949) und Ticonel XX (1956) wird vor allem die Kornorientierung optimiert. Es wird die Erkenntnis gewonnen, dass für höhere Koerzitivfelder eine größere magnetische Anisotropie notwendig ist [31].

Co-Sm

Ab den 1960er Jahren werden Seltenerdmetallverbindungen (RECo_5) eingesetzt. Von Strnat et al. [40] wird berichtet, dass durch die RECo_5 Verbindungen mit SE z.B. Y, Ce oder Sm eine hohe uniaxiale Anisotropie erreicht wird (für SmCo_5 $K = K_1 + K_2 = 7.7 \text{ MJ/m}^3$). Es wird eine hexagonale Kristallstruktur vom CaCu_5 (D_{2d})-Typ gebildet, welche ferromagnetische Eigenschaften besitzt. In der Publikation von Strnat et al. [40] werden die Legierungen gemahlen und in Epoxidharz, unter Anlegen eines magnetischen Feldes zur Ausrichtung der Partikel, eingebettet. Es zeigt sich für SmCo_5 ,

dass H_C mit abnehmender Partikelgröße zunimmt, wohingegen H_C bei z.B. YCo_5 abnimmt. Technisch eingesetzte SmCo_5 -Magnete sind Sintermagnete. Ihr Vorteil besteht unter anderem darin, dass es keine Verluste in der Sättigungspolarisation gibt. Die Ursache hierfür ist die antiparallele Kopplung der Spins des Sm- und des Co-Untergitters (direkte Austauschwechselwirkung über Elektronen der 3d-Atomorbitale). Die Vorteile von $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ (hohe Sättigungspolarisation) und SmCo_5 (magnetische Härte) werden durch Optimierung der Ausscheidungskinetik und Legieren von Fe, Cu und Zr kombiniert. Durch pulvermetallurgische Herstellung der Magnete wird ein $(BH)_{max}$ von 260 kJ/m^3 und ein sehr großes Koerzitivfeld H_C bis zu 2560 kA/m erreicht [31].

Fe-Nd-B

Die hohen Kosten für sowohl Sm als auch Co legen nahe, dass eine Fe-basierte ferromagnetische Legierung wegen den geringen Kosten des Fe von wirtschaftlichem Interesse wäre. SE-Fe mit CaCu_5 Struktur existieren jedoch nicht. $\text{RE}_2\text{Fe}_{17}$ können gebildet werden, jedoch entsteht eine antiferromagnetische Kopplung der magnetischen Momente. Zudem ist die 3d-Anisotropie des Untergitters ungünstig und es kann kein positiver Effekt der SE kristallfeldinduzierten Anisotropie erwartet werden. 1984 wird von Sagawa et al. [41]–[43] und Croat et al. [44], [45] das ternäre Fe-Nd-B-Legierungssystem auf Fe-Basis mit tetragonaler $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Struktur entdeckt. Dieses wird zwar bereits 1979 von Chaban et al. [46] untersucht, aber nicht als Ausgangsmaterial für Permanentmagnete weiterverfolgt. Neben den wirtschaftlichen Vorteilen durch den großen Fe-Anteil im hartmagnetischen Bereich (ca. 2/3) besitzt die Fe-Nd-B-Legierung eine hohe Sättigungspolarisation J_s . Auf die Entstehung der magnetischen Eigenschaften wird in Kapitel 2.2.2 ausführlich eingegangen.

Die Entwicklung der technisch genutzten Permanentmagnete wird getrieben durch die Steigerung des maximalen Energieprodukts $(BH)_{max}$, mit zunehmender Volumeneffizienz bzw. magnetische Energiedichte [31]. Fe-Nd-B-Sintermagnete können theoretisch ein maximales Energieprodukt von 512 kJ/m^3 erreichen [10]. In der Praxis liegt das maximale Energieprodukt im Bereich $> 400 \text{ kA/m}^3$ [10], [47].

In Abbildung 2.15 ist die Entwicklung der Permanentmagnete seit Beginn des 20. Jahrhunderts dargestellt [48].

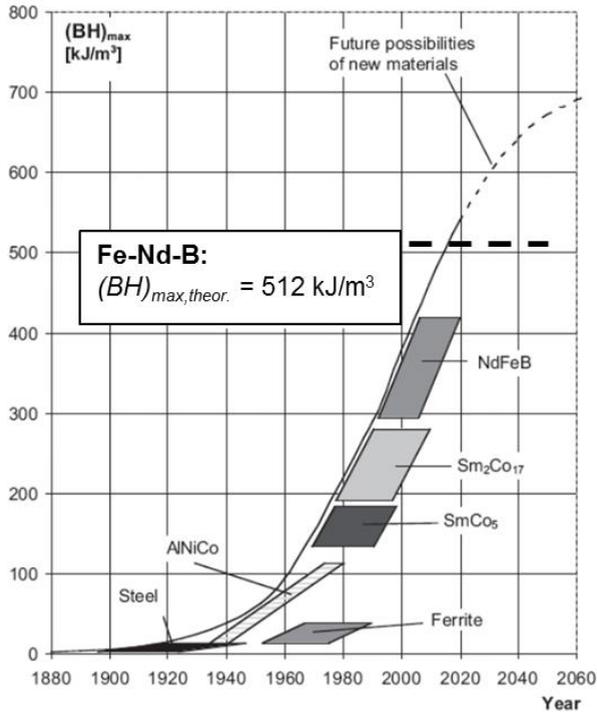


Abbildung 2.15: Entwicklung der Permanentmagnete und der zugehörigen Energiedichten aus [48] ergänzt mit der maximalen theoretischen Energiedichte von Fe-Nd-B $(BH)_{max} = 512 \text{ kJ/m}^3$ [10].

In Tabelle 2 sind die magnetischen Eigenschaften verschiedener Permanentmagnete zusammengetragen [31], [32], [34]–[36].

Tabelle 2: Intrinsische und extrinsische Eigenschaften verschiedener ferromagnetischer Werkstoffe. ^(*):Theoretisches $(BH)_{max}$ berechnet nach Formel (2.20) mit J_S [31], [32], [34]–[36].

Material	T_C [°C]	J_S (20°C) [T]	K_I [MJ/m ³]	J_R [T]	H_C [kA/m]	$(BH)_{max}$ [kJ/m ³]
Alnico 4	850-860	1.20	0.04	-	-	45-72
Alnico 5 anisotrop	860	1.4	-	1.2-1.3	50	40
SmCo₅ gesintert	720	1.05	17	0.9-1.05	1000- 2000	130-210 219 max. ^(*)
Sm₂Co₁₇ gesintert	800	1.29	3.3	-	-	150-250 331 max. ^(*)
Stahl	770	2.15	0.046	ca. 0.8	ca. 0.1	2
Fe-Nd-B gesintert	315	1.61	4.3	1.1-1.5	750- 3000	≤ 415 516 max. ^(*)
Fe-Pr-B	292	1.56	5.6	-	-	484 max. ^(*)
α-Fe	770	2.185	-	-	-	-
Co	1130	1.79	0.45	-	-	-
Ni	354	0.62	-0.0045	-	-	-

2.2.1 Das ternäre Fe-Nd-B-Phasendiagramm

Um sowohl das Sinterverhalten als auch den Wärmebehandlungsprozess zu verstehen, muss das ternäre Phasendiagramm näher betrachtet werden. Das ternäre Phasendiagramm von Fe-Nd-B wird 1985 von Matsuura et al. [49] beschrieben. Hierzu werden verschiedene Zusammensetzungen im Induktionsofen erschmolzen und metallographisch im Lichtmikroskop und REM untersucht. Weitere Analysen im Röntgendiffraktometer (XRD), mittels Electron Probe Microanalysis (EPMA) und Differenz-Thermoanalyse (DTA) werden angefertigt. Der Schmelzpunkt des Systems liegt bei 1428 K/1155 °C. In der Schmelzflächenprojektion nach Matsuura et al. [49] sind für Sintermagnete die wichtigen Hauptphasengebiete T_1 (Fe₁₄Nd₂B),

T_2 ($Fe_7Nd_2B_6$) und T_3 ($Fe_{77}Nd_{15}B_8$) und die eutektischen Punkte E_1 und E_2 sowie der peritektische Punkt p_5 zu beachten (siehe Abbildung 2.16) [49].

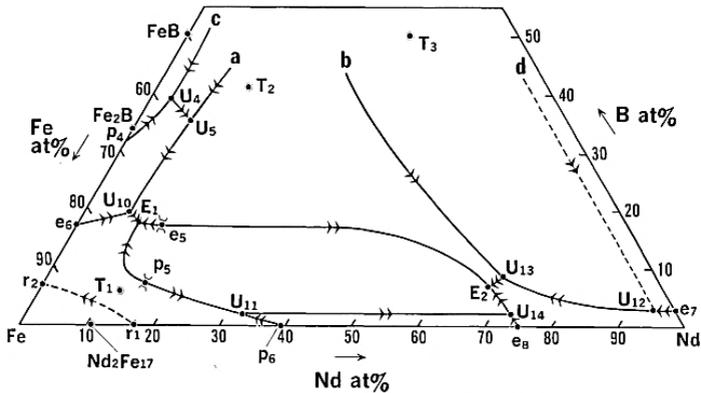


Abbildung 2.16: Schmelzflächenprojektion des ternären Fe-Nd-B Phasendiagramms nach Matsuura et al. [49].

Für Fe-Nd-B-Sintermagnete sind Legierungen mit der Zusammensetzung im Nd-überstöchiometrischen Bereich nahe der Primärkristallisation der hartmagnetischen $Fe_{14}Nd_2B$ -Phase ($Fe_{82.35}Nd_{11.76}B_{5.88}$ in At.-%) mit B-Gehalten zwischen ca. 5 und 7 At.-% und Nd > 11.76 At.-% entscheidend. Die Ausgangslegierungen für Fe-Nd-B-Sintermagnete erstarren aus der Schmelze über folgende Reaktionen (Tabelle 3).

Tabelle 3: Reaktionen bei der Erstarrung des ternären Systems Fe-Nd-B nach Matsuura et al. [49].

Symbol	Reaktionstyp	Reaktion	Zusammensetzung [At.-%]			Temperatur [°C]
			Nd	Fe	B	
p_5	peritektisch	$L + \gamma \leftrightarrow T_1$	14	79	7	1155
E_1	Ternäres	$L \leftrightarrow \gamma + T_1 + T_2$	8	74	18	1090
E_2	Eutektikum	$L \leftrightarrow Nd + T_1 + T_2$	67	26	7	665

Während der peritektischen Reaktion p_5 bei 1155 °C erstarrt die $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase aus Fe und Schmelze (L), die sogenannte Primärkristallisation von $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$. Je nach Zusammensetzung der Schmelze trifft diese über die obere oder untere Schmelzrinne auf die zwei invarianten Punkte E_1 und E_2 . Bei der eutektischen Reaktion E_1 (1090 °C) bilden sich die Phasen $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$, $\text{Fe}_7\text{Nd}_2\text{B}_6$ und Fe. Die restliche Schmelze erstarrt im Eutektikum E_2 bei 665 °C [49].

Im zweidimensionalen Schnitt (siehe Abbildung 2.17) aus Sagawa et al. [50] sieht man die Bereiche für verschiedene Nd-Gehalte, in denen die Erstarrung einer Ausgangslegierung abläuft.

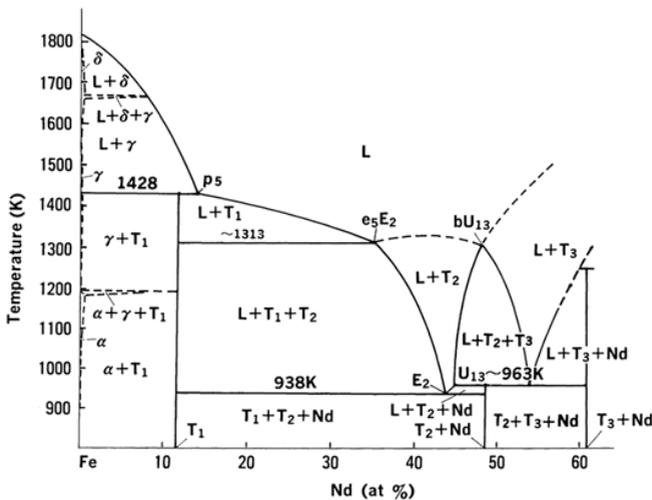


Abbildung 2.17: Vertikaler Schnitt des ternären Fe-Nd-B-Phasendiagramms aus Sagawa et al. [50].

Bei der Erstarrung mit $\text{Nd} > 11.76\text{ At.-%}$ wird Fe als Primärkristall ausgeschieden. Oberhalb 1040 °C koexistiert $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ und Schmelze L und die Fe Primärkristalle werden gelöst. Beim weiteren Abkühlen wird $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ aus der Schmelze gebildet, deren Zusammensetzung sich entlang der monovari-

anten Schmelzrinne (e_3E_2) ändert (Bildung $Fe_{14}Nd_2B$ und $Fe_7Nd_2B_6$). Zuletzt erstarrt die restliche Schmelze im eutektischen Punkt E_2 [50].

Weitere Phasendiagramme sind in der Veröffentlichung von Raghavan et al. aus dem Jahr 2003 zusammengefasst [51]. Die T_2 Phase wird hierin auch als η , die $Fe_{14}Nd_2B$ -Phase als Φ und die T_3 Phase als ρ bezeichnet. Die Zusammensetzung der T_2 Phase wird als $Fe_4Nd_{1.1}B_4$ angegeben. Für diese Arbeit wird diese Zusammensetzung von T_2 in Übereinstimmung mit Schneider et al. [52], Sagawa et al. [50] und Givord et al. [53] verwendet.

Die von Knoch et al. überarbeitete Version der Schmelzflächenprojektion ist in Abbildung 2.18 dargestellt. Im Vergleich zu der Schmelzflächenprojektion von Matsuura et al. ist der Bereich der Primärkristallisationszone von $Fe_{14}Nd_2B$ schmaler ausgebildet und die eutektische Reaktion E_2 nicht vorhanden [51]. Es gibt nahe der Nd Ecke drei Übergangsreaktionen (U-Typ) und die finale Erstarrung findet nahe am binären eutektischen Punkt e der Fe-Nd Seite statt. Vermutlich durchläuft vor der Erstarrung die ternäre eutektische Reaktion E ab: $Nd + Fe_{17}Nd_2 + Fe_{14}Nd_2B$. Auf die Schmelzflächenprojektion von Hallemans et al. aus [51] wird nicht näher eingegangen.

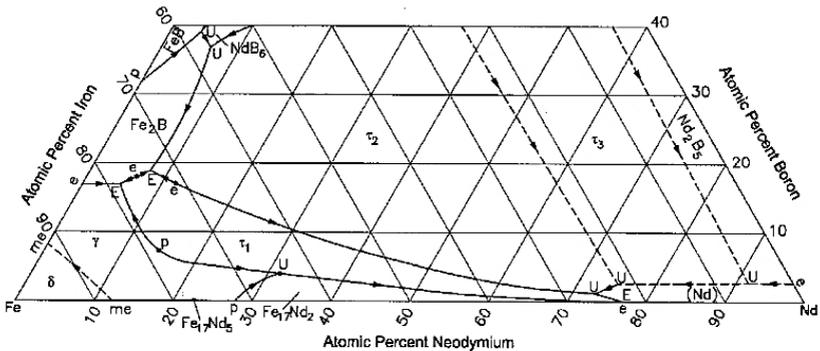


Abbildung 2.18: Fe-Nd-B Schmelzflächenprojektion nach Knoch et al. 1994 aus [51] mit $Fe_{14}Nd_2B$, $Fe_4Nd_{1.1}B_4$, $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ hier als τ_1 , τ_2 , τ_3 .

Aus dem isothermen Schnitt von Hallemans et al. (siehe Abbildung 2.19) aus Raghavan et al. [51] ist zu entnehmen, dass bei Sinteremperatur im Nd-überstöchiometrischen Bereich für Sintermagnete Schmelze + $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase vorliegt [51].

Aus den isothermen Schnitten von Knoch et al. für 1080 °C, 1050 °C und 1000 °C kann schlussgefolgert werden, dass sich die Zusammensetzung der flüssigen Schmelze mit abnehmender Temperatur in Richtung der Nd Ecke verändert, d.h. der Nd-Anteil zunimmt [51].

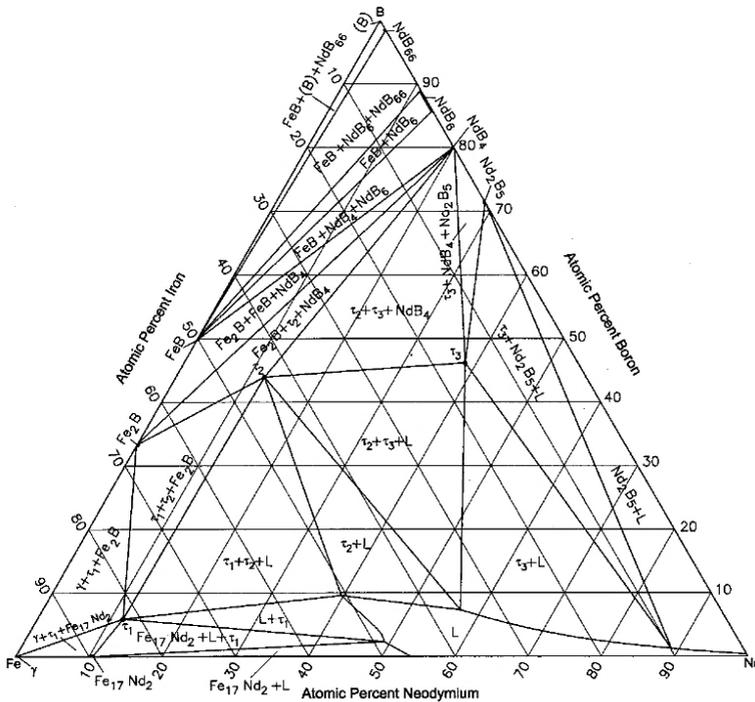
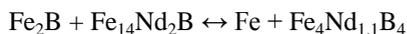


Abbildung 2.19: Fe-Nd-B isothermer Schnitt bei 1000 °C von Hallemans et al. aus [51].

Zur Herstellung von Sintermagneten ist die Nd-reiche Phase wichtig, welche die hartmagnetische $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase entkoppelt. Sie ist zugleich die beim Sintern flüssige Phase, welche für die ausreichende Dichte des Sinterwerkstoffs sorgt. Deshalb wird von der stöchiometrischen Zusammensetzung von $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ in Richtung Nd- und B-Überschuss abgewichen [31]. Um hartmagnetische Eigenschaften zu erreichen, ist es wichtig, dass kein α -Fe in der erstarrten Zusammensetzung vorhanden ist. Hierzu genügt es nicht, sich mit der chemischen Zusammensetzung der Legierung außerhalb des Fe-reichen Bereichs im ternären Phasendiagramm zu befinden. Über 900 °C weichen die Verhältnisse bei der Abkühlung von denen bei niedrigeren Temperaturen ab. Zwischen 1000 °C und 900 °C kann es zu folgender Reaktion kommen [31]:



Nahe der stöchiometrischen Zusammensetzung kann sich somit Fe bilden, unterhalb von 77 At.-% Fe in der Magnetausgangslegierung bildet sich bei der Abkühlung kein freies Fe mehr [31].

Um die Reaktion zu freiem Fe zu unterdrücken, ist es wichtig, den Bereich der Primärkristallisation aus der Schmelze von ca. 1100 °C bei der Abkühlung schnell zu durchlaufen. Henig et al. [54] zeigen, dass durch langsame Abkühlgeschwindigkeiten (5 K/min) ein meta-stabiles Fe-haltiges Eutektikum gebildet wird:



Obwohl dieser Zustand metastabil ist, kann das Fe nicht vollständig durch Wärmebehandlung zwischen 600 und 900 °C gelöst werden [54].

Bei langsamer Abkühlung wird somit überschüssiges B und Nd benötigt, um die Bildung von Fe-Primärkristallen zu unterdrücken. Eine anschließende Wärmebehandlung unterhalb der peritektischen Temperatur von p_5 führt zur Bildung von drei Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht ($\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$, $\text{Fe}_4\text{Nd}_{1,1}\text{B}_4$ und eine Flüssigphase, die reich an Nd und B ist).

Bei Abkühlung von dieser Wärmebehandlung reichern sich $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ und $\text{Fe}_4\text{Nd}_{1,1}\text{B}_4$ an und die Flüssigphase bildet das ternäre Eutektikum E_2 bei $655\text{ }^\circ\text{C}$ [31]:



Das entstehende freie Nd aus dem Eutektikum hat großen Einfluss auf die Korrosionseigenschaften der Sintermagnete [31].

2.2.2 $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ Kristallstruktur

Durch XRD und Neutronenbeugungsuntersuchungen wurde 1984 erstmals von Herbst et al. die Struktur der $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase bestimmt (Abbildung 2.20).

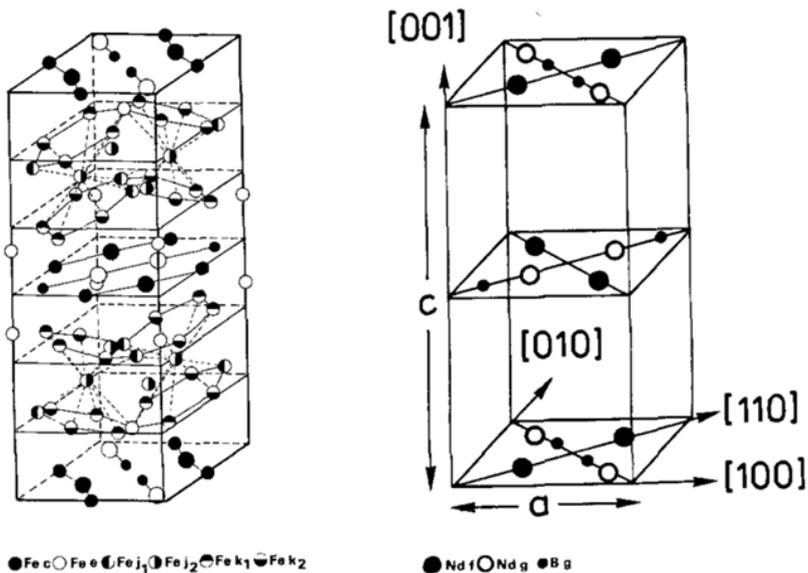


Abbildung 2.20: Kristallstruktur der Einheitszelle $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ nach Herbst et al. 1984 [31].

Die Einheitszelle weist eine tetragonale Kristallstruktur aus 68 Atomen mit der Raumgruppe $P4_2/mnm$ auf [31], [51], [55]. Die $Fe_{14}Nd_2B$ - bzw. Φ -Phase besitzt die Gitterparameter $a = 0.884$ nm und $c = 1.224$ nm [49], [50]. Durch den Verbund der Seltenerdmetallatome (Nd) mit den 3d-Übergangsmetallen (Fe) entsteht eine starke Kopplung der 3d- und 4f-Momente [31]. Fe-Verbindungen zeigen eine bevorzugte Magnetisierung parallel zur c-Achse. Die Seltenerdmetall-Atome zeigen eine Kristallfeld-induzierte Anisotropie als Konsequenz aus der Interaktion des elektrostatischen Feldes der Ladungen, welche die 4f-Elektronen umgeben, und der asymmetrischen Ladungswolke der 4f-Elektronen. Die Unterschiede der zigarrenförmigen Form der 4f-Ladungswolke werden durch den Stevens-Faktor α_j ausgedrückt. Dieser kann positiv oder negativ sein und somit über die Magnetisierungsrichtung der zugehörigen 4f-Momente aussagen (siehe Abbildung 2.21) [32].

R	α_j (10^4)	Preferred magnetization direction	
		$R_2Fe_{14}B$	R_2Co_{17}
Pr	-210.1	$\parallel c$	$\perp c$
Nd	-64.3	$\parallel c$	$\perp c$
Sm	+412.7	$\perp c$	$\parallel c$
Tb	-101.0	$\parallel c$	$\perp c$
Dy	-63.5	$\parallel c$	$\perp c$
Ho	-22.2	$\parallel c$	$\perp c$
Er	+25.4	$\perp c$	$\parallel c$
Tm	+101.0	$\perp c$	$\parallel c$

Abbildung 2.21: Stevens-Faktor α_j zur Aussage der Magnetisierungsrichtung der 4f-Momente [31].

Für negative Stevens-Faktoren der Seltenerdmetalle zeigen diese im $SE_2Fe_{14}B$ -Kristallgitter (SE = Seltenerdmetall) eine parallele Magnetisierungsrichtung. In Verbindungen mit 3d-Übergangsmetallen übernimmt die Magnetisierung die gleiche Richtung wie die resultierende aus den 4f-Momenten. In uniaxialen hexagonalen oder tetragonalen Kristallstrukturen (u.a. auch rhomboedrisch bzw. monolitische Gitter mit hohem c/a Verhältnis [34]) kann die leichte Richtung parallel oder senkrecht zur c-Achse sein. Die Richtung ergibt sich aus dem elektrostatischen Feld, welches die

4f-Ladungswolke umgibt. Dieses wiederum ist abhängig von der Punktsymmetrie der SE-Plätze der zugrundeliegenden Kristallstruktur. Die Größe und bevorzugte Magnetisierungsrichtung wird ausgedrückt durch die Anisotropiekonstante K_I [31].

Die Anisotropiekonstante K_I für $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ bei Raumtemperatur beträgt $4.3 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3$ [30], [34]. Für positive Werte der Anisotropiekonstante K_I orientiert sich die Sättigungspolarisation J_S parallel zur leichten Richtung. K_I ist ein Maß für die notwendige Energie, die aufgebracht werden muss, um die Polarisation J_S aus dieser Richtung zu rotieren [36].

Die Kristallenergie bzw. Energiedichte ϕ_K bezeichnet einen richtungsabhängigen Energieterm Energie pro Volumeneinheit (entnommen aus Hock [56]). Die Kristallenergie muss aufgebracht werden, um eine Verdrehung des Spinsystems gegen den Kristall um einen Winkel Φ zu erreichen, d.h. um den die Magnetisierung aus der Vorzugsrichtung herausgedreht werden soll [34], [50]. Von Hock wird die uniaxiale Kristallenergie (Kristallanisotropieenergie), unter Berücksichtigung der Anisotropiekonstanten höherer Ordnung K_2 und K_3 , in Polarkoordinaten angegeben zu:

$$\phi_K = K_I \sin^2 \phi + K_2 \sin^4 \phi + K_3 \sin^6 \phi \quad (2.22)$$

Eine große Sättigungspolarisation J_S ist die Voraussetzung, um hohe Werte für die Remanenz J_R zu erreichen, wohingegen eine große magnetokristalline Anisotropiekonstante K_I in einem großen Koerzitivfeld resultiert [36]. Die 4f-Elektronen der Seltenerdmetalle spielen die entscheidende Rolle, um die hohe magnetokristalline Anisotropie zu erzeugen (intrinsische Eigenschaften) [12].

$$\mu_0 H_C = \mu_0 \frac{2K_I}{J_S} \alpha - N_{eff} J_S \text{ aus [36]} \quad (2.23)$$

α und N_{eff} sind Mikrostrukturparameter, die den Effekt der intrinsischen Eigenschaften beschreiben [36]. Mit steigendem Wert für K_I nimmt das Koerzitivfeld der Permanentmagnete zu [30].

Fe-Nd-B besitzt eine relativ niedrige Koerzitivfeldstärke (H_C) von ca. 1000 kA/m (12 kOe), was nur 15 % des Anisotropiefelds der $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase entspricht (ca. 6000 kA/m bzw. 75 kOe) [1]. Die maximale Sättigungspolarisation für die hartmagnetische $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Struktur liegt bei $J_S = 1.61 \text{ T}$ [30], [34]. Die Curie-Temperatur von $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ ist $T_C = 315 \text{ }^\circ\text{C}$ bzw. 588 K [30], [31], [34].

2.2.3 Herstellung von Fe-Nd-B-Sintermagneten

Damit aus einer Fe-Nd-B-Basislegierung ein Dauermagnet mit permanentmagnetischen Eigenschaften wird, sind mehrere Prozessschritte notwendig, um die Mikrostruktur und somit die magnetischen Eigenschaften einzustellen (extrinsische Eigenschaften). In Abbildung 2.22 sind schematisch die Schritte der Herstellung eines Fe-Nd-B-Permanentmagneten, welcher in der Industrie in dieser Form angewandt wird, dargestellt.

Fe-Nd-B Sintermagnetherstellung



Abbildung 2.22: Schematische Darstellung des Herstellungsprozesses von kommerziellen Fe-Nd-B-Sintermagneten.

Fe-Nd-B-Ausgangslegierung

Die Ausgangslegierung für Fe-Nd-B-Sintermagnete wird über das induktive Schmelzen der Rohstoffe erreicht. Unter Vakuum- bzw. Schutzgasatmosphäre werden die Rohstoffe über ein Hochfrequenzfeld induktiv aufgeschmolzen und abgegossen. Die Schmelze kann in eine Kokille abgegossen werden, wobei ein Gussblock entsteht. Dieser Prozess wird Book-Molding genannt [34], [50], [57]. Alternativ wird die Schmelze im sogenannten Strip-Casting-Prozess auf ein rotierendes Kupferrad gegossen, wobei kleinere „Flakes“ und feinere Mikrostrukturen entstehen [34], [57]–[72].

Das Book-Mold-Material muss üblicherweise nach dem Gießen noch wärmebehandelt werden, da sich beim Abkühlen aus der Schmelze α -Fe bildet. Das α -Fe wirkt in Sintermagneten als weichmagnetisches Gift. In diesem weichmagnetischen Eisen erfolgt eine Ummagnetisierung bereits bei geringeren Feldern, was zu einer deutlichen Verringerung der Koerzitivfeldstärke und zu einer ausgeprägten Stufe bei der Remanenz. Da beim Strip-Casting die Abkühlgeschwindigkeit viel größer ist als beim Book-Molding, wird beim Erstarren der Schmelze für chemische Zusammensetzungen im Bereich kommerzieller Sintermagnete (mit Nd-Überstöchiometrie) kaum freies α -Fe gebildet. Durch die schnellere Abkühlgeschwindigkeit beim Strip-Casting entsteht zudem eine feinere Mikrostruktur mit schmaleren Dendriten und fein verteilter SE-reicher Phase [57], [60]. Die feinere Mikrostruktur in der Ausgangslegierung führt zu kleineren Korngrößen in Sintermagneten und damit zu gesteigerten hartmagnetischen Eigenschaften ($J_R + 2\%$, $H_C + 12\%$, $(BH)_{max} + 6\%$) bei gleichzeitig um 20 °C verringerter Sintertemperatur (2%) [70]. Eine weitere Möglichkeit, Legierungen sauerstofffrei herzustellen, ist das Erschmelzen im Lichtbogenofen mit Ar-Plasma [73], [74]. Dies bietet sich jedoch nur für kleine Labormengen im Gramm-Maßstab an. Für die Herstellung der Ausgangslegierung ist es wichtig, dass ein ausreichend hoher Nd-Gehalt vorliegt, damit die für die Entkopplung wichtige Nd-reiche Phase entsteht [31]. Um ausreichend entkoppelnde Flüssigphase für das Flüssigphasensintern zur Verfügung zu stellen, muss die ternäre Zusammensetzung mit überstöchiometrischem Nd-Gehalt entsprechend berechnet und hergestellt werden. Zur Steigerung der magnetischen Eigenschaften werden in der Regel

zusätzliche Additive zugegeben, die z.B. die Benetzung durch die flüssige Phase verbessern (siehe 2.2.5).

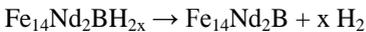
Hydrogen Decrepitation (HD) Prozess

Die erstarrte Ausgangslegierung muss zunächst vor dem Mahlen vorzerkleinert werden. Eine Möglichkeit ist die mechanische Vorzerkleinerung der erstarrten Schmelze, wobei hier die duktilen Nd-reichen Bereiche für den folgenden Mahlvorgang problematisch sind. Daher ist es bei industrieller Fertigung üblich, dass die Fe-Nd-B-Legierung über den Hydrogen-Decrepiation (HD) Prozess vorzerkleinert wird, wobei gleichzeitig die duktile Nd-reiche Phase versprödet wird. Dies verbessert die Feinheit beim Mahlen. Hierbei wird der Effekt ausgenutzt, dass die meisten intermetallischen Verbindungen zwischen Seltenerdmetallen und 3d-Übergangsmetallen in der Lage sind, große Mengen Wasserstoff reversibel zu absorbieren [31]. Die Vorzerkleinerung findet durch die Volumenexpansion während der Aufnahme von Wasserstoff der $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase (Gitterkonstanten +1-2 %) statt, ohne dass die Kristallstruktur nachhaltig verändert wird [31], [75]. Die Hydrierung mit Wasserstoff läuft bereits bei Raumtemperatur und > 1 bar H_2 ab, sofern die Nd-reiche Korngrenzenphase vorhanden ist. Ansonsten sind zur Hydrierung der reinen $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase höhere Temperaturen von 100 bis 150 °C notwendig [76]. Die exotherme Hydrierung kann jedoch auch bei höheren Temperaturen bis ca. 200 °C und höherem H_2 -Druck (bis 40 bar [77], [78]) durchgeführt werden [64], [75]–[77], [79]–[81]. Der erstarrte Guss sollte dafür in Stücken nicht größer als ca. 1 bis 2 cm³ vorliegen [77].

Bei der Hydrierung läuft folgende chemische Reaktion ab [82]:



Nach der vollständigen Hydrierung kann das Pulver bei 500 °C teildehydriert werden, wobei die hartmagnetische $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ Phase von Wasserstoff desorbiert wird und die Nd-reiche Korngrenzenphase weiterhin im hydrierten Zustand verbleibt [82]:





Weiteres Heizen bis ca. 900 °C (mindestens 650 °C [83]) führt zu volldehydrierten Pulvern, wobei auch der Wasserstoff aus der Korngrenzenphase entweicht [82]. Der Großteil des H₂ tritt bei 150 bis 260 °C aus der Fe₁₄Nd₂B Phase und der kleinere Teil zwischen 350 und 650 °C aus der Nd-reichen Korngrenzenphase aus [76], [77].

Durch die HD-Behandlung wird die Partikelgröße beeinflusst. Vollhydrierte und teildehydrierte Pulver ergeben nach dem Mahlprozess feinere Pulver als volldehydrierte Pulver. Jedoch zeigen hydrierte und teildehydrierte Pulver eine größere Oxidationsneigung als volldehydrierte Pulver [82], obwohl der freigegebene Wasserstoff während des Sinterns im Sinterofen eine nicht oxidative Atmosphäre erzeugt [83]. Zudem kann die Sintertemperatur im Vergleich zu nicht HD-behandeltem Pulvern abgesenkt werden [83].

Pulverisieren

Die vorzerkleinerte Ausgangslegierung wird im nächsten Schritt zu feinem Pulver vermahlen. Bei industrieller Fertigung wird hier das Jet-Milling in einer Jet-Mühle (auch Fließbett-Gegenstrahlmühle) in N₂ eingesetzt [59], [62], [64], [79], [84], [85]. Bei diesem Mahlverfahren wird in einem Gasstrom mit ca. 6 bar Überdruck ein Fließbett aus dem vorzerkleinerten Pulver erzeugt. In einer Mahlkammer treffen mehrere Düsenstrahlen aufeinander. Es werden Düsenaustrittsgeschwindigkeiten von ca. 500 m/s erzeugt. Die Zerkleinerung findet bei der Kollision der Partikel in den Düsenstrahlen und im Brennpunkt der Strahlausgänge der einzelnen Düsen in der Mahlkammer statt. Der Feinheitsgrad des Pulvers wird durch ein Sichterrad eingestellt ($D_{50} < 5 \mu\text{m}$ bis 200 μm). Je größer die Drehgeschwindigkeit des Sichterrads, desto feiner die separierte Partikelgröße des Mahlguts. Die nicht separierten groben Partikel verbleiben im Gasstrom (Kreislauf) und werden weiter zerkleinert [86]. Die Pulverpartikel sollten als Einkristalle vorliegen. Üblicherweise wird dies mit Korngrößen der Pulver zwischen 3 und 5 μm erreicht [34]. Alternativ kann das Pulver auch mit einer WC-Co-Kugelmühle (ball mill) vermahlen werden [39], [74], [87]. Anschließend muss das Pulver jedoch noch gesiebt werden, um die Partikel $> 20 \mu\text{m}$ für die Herstellung des Sintermagneten zu entfernen [39], [74].

Pressen und Ausrichten im Feld

Man unterscheidet zwischen drei industriell angewandten Pressmethoden. Das isostatische Pressen in einem Öldruckbehälter zeigt den Vorteil, dass das Pulver durch die homogene Steigerung des Drucks von allen Seiten gleichmäßig komprimiert wird. Somit wird die zuvor erfolgte Ausrichtung des Pulvers nicht signifikant gestört. Bei axial gepressten Grünkörpern findet die Kompression in Richtung des magnetischen Feldes statt. Dies ist eine kostengünstige Produktionsroute für Magnete mit Endkonturgeometrie (z.B. Ringe). Jedoch wird die Ausrichtung der Partikel durch den Pressvorgang gestört. Die Remanenz nimmt im Vergleich zu isostatisch gepressten Sintermagneten um 6 bis 8 % ab. Da beim isostatischen Pressen nach dem Sintern ein Teil der Oberfläche der Magnete abgeschliffen werden muss, steigen die Prozesskosten. Günstiger ist hier das transversale Pressen zu endkonturnahen Grünkörpern. Hierbei liegt das magnetische Feld für die Ausrichtung der Partikel transversal zur Pressrichtung an. Die Störung der Ausrichtung der Körner beim Pressen ist hierbei vernachlässigbar klein. Es werden meist Blöcke gepresst, die nach dem Sintern getrennt und geschliffen werden müssen, um die finale Geometrie der Magnete zu erreichen [34], [48].

Das Pressen findet bei Pressdrücken zwischen 100 und 1000 MPa statt [50], [74], [85]. Die zur Ausrichtung des Pulvers benötigte Feldstärke sollte > 1 T betragen [50], [77].

Flüssigphasensintern und Wärmebehandlung

Die gepressten und ausgerichteten Grünkörper werden anschließend bei 960 bis 1100 °C bis zum Erreichen einer ausreichenden Dichte für z.B. 1 h in Vakuum oder Argon-Schutzgasatmosphäre gesintert [50], [64], [77], [79], [84], [85]. Beim Flüssigphasensintern liegt laut Phasendiagramm die hartmagnetische $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase als Festkörper vor, während die Nd-reichen Phasen flüssig sind [49], [51]. Beim Abkühlen von der Sintertemperatur erstarren die flüssigen intergranularen Bereiche bei der eutektischen Temperatur von 665 °C. Im Anschluss wird durch eine gegebenenfalls mehrstufige Wärmebehandlung zwischen 480 und 900 °C (z.B. bei 600 °C) das Koerzitivfeld optimiert. Hierbei wird die magnetische Entkopplung der hartmagnetischen $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Körner durch die dünne Nd-reiche Entkopplungsphase

verbessert und Defekte werden ausgeheilt (Verringerung Gefahr der Keimbildung) [1], [34], [50], [55], [64], [85], [88], [89]. Je nach chemischer Zusammensetzung des Sintermagneten muss die Wärmebehandlung individuell angepasst werden. Zuletzt muss der fertige Sintermagnet noch in einem externen Magnetfeld magnetisiert werden [84], [90]. Das Kornwachstum beim Flüssigphasensintern wird durch mehrere Parameter beeinflusst, wie z.B. chemische Zusammensetzung, Sintertemperatur, Sinterdauer, Partikelgröße und -verteilung [91].

2.2.4 Mikrostruktur von Fe-Nd-B-Sintermagneten

Die Dichte eines Fe-Nd-B-Sintermagneten liegt bei 7.5 bis 7.7 g/cm³ und wird durch einen hohen Nd-Gehalt begünstigt [74], [91]. Mit zunehmendem Nd-Gehalt steigt das Koerzitivfeld eines Sintermagneten, jedoch nimmt die Remanenz wegen des Anteils an nicht ferromagnetischem Nd ab [74].

Die Gefügestruktur eines über den pulvermetallurgischen Syntheseweg hergestellten Sintermagneten ist schematisch in Abbildung 2.23 dargestellt.

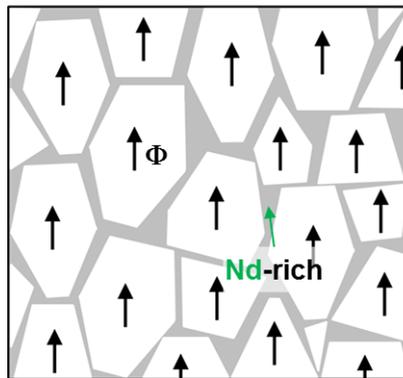


Abbildung 2.23: Schematische Darstellung der Mikrostruktur eines Fe-Nd-B-Sintermagneten. Weiß: $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase (Φ) und Grau: Nd-reiche Phase zur magnetischen Entkopplung (hier zur schematischen Darstellung ausgeprägt dargestellt).

Ein reales Sintermagnetgefüge eines kommerziellen Magneten ist in Abbildung 2.24 dargestellt.

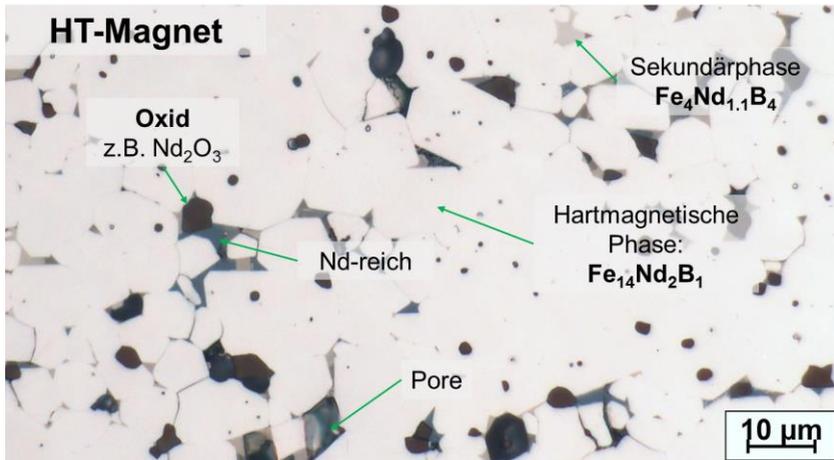


Abbildung 2.24: Kommerzieller Fe-Nd-B-Magnet für den Hochtemperatur-Einsatz (HT): Gefüge im Lichtmikroskop, HF, 1000-fach in Immersionsöl.

Die hohe Koerzitivfeldstärke der Fe-Nd-B-Sintermagneten resultiert aus der magnetischen Entkopplung der hartmagnetischen $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Körner. Die Entkopplung wird durch eine dünne, nicht ferromagnetische, Nd-reiche Schicht von ca. 2 bis 4 nm Dicke erreicht, welche die $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Körner komplett oder teilweise umgibt [1], [30], [74], [92], [93]. Der Grad der Benetzung steigt hierbei mit der Sintertemperatur an [93]. Des Weiteren ist der Ausrichtungsgrad der $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Körner wichtig für die Remanenz und das Koerzitivfeld des Sintermagneten [37]. Matsuura et al. zeigten unlängst, dass mit zunehmendem Orientierungsgrad H_C entgegen den Erwartungen abnimmt. D.h. durch einen gewissen Anteil an fehlorientierten Körnern wird H_C vergrößert, der genaue Mechanismus wird noch diskutiert [94], [95].

Sasaki et al. zeigen dahingegen, dass der Mechanismus der Entmagnetisierung in Sintermagneten besonders von fehlorientierten Körnern ausgeht [96]. Das Neodym, welches die Körner umgibt, sammelt sich in den Kornzwischen-

bereichen und bildet dort die Nd-reichen Phasen, bestehend aus fcc-Nd oder dhcp-Nd, hcp-Nd₂O₃ und fcc-NdO [1], [55], [96]. Ebenfalls kommt es zur Bildung von Sinterporen im Gefüge [93]. Metallische Nd-Phasen in den Kornzwickeln sind an beiden Enden der dünnen Korngrenzenphase zwischen den Körnern zu finden. Sie dienen als Neodym-Pool zur Ausbildung der dünnen Korngrenzenphase durch Kapillarwirkung während der Wärmebehandlung [1], [96].

Korngröße

Mit abnehmender Korngröße nimmt das Koerzitivfeld der Sintermagnete zu [25], [55], [68], [91], [97]–[100]. Hierauf wird ausführlich im Kapitel 5.2.4 eingegangen und die beschriebenen Zusammenhänge werden quantifiziert. Das Kornwachstum steigt ebenso mit längerer Sinterdauer und der Sinterzeit. Die Körner wachsen hierbei senkrecht zur c-Achse. Mit abnehmender Korngröße kann, im Gegensatz zu der Aussage von Pei et al. [70], auch die Remanenz abnehmen. Dies liegt an der eingeschränkten Möglichkeit der Ausrichtung der Körner im magnetischen Feld durch steigende Reibung mit abnehmender Korngröße bzw. umgekehrt proportional zunehmender Kornoberfläche. Größere Spannung zwischen den Körnern während des Pressens der Grünkörper resultieren in einer Reduzierung der Anisotropie [25].

Fremdphasen

Weichmagnetische Phasen, wie beispielsweise Fe₁₇Nd₂, agieren als Keim für die Ummagnetisierung. Große Bereiche nichtmagnetischer Phasen wie Fe₄Nd_{1,1}B₄ (paramagnetisch) limitieren die thermische Stabilität durch ihre entmagnetisierenden Streufelder. Fe₁₇Nd₂ und Fe₂Nd sind intermetallische ferromagnetische Phasen und Bestandteil der Korngrenzenphase. Fe₁₇Nd₂ tritt im Eutektikum, Fe₂Nd als Stäbchenphase in den Kornzwickeln auf. Es gibt 3 verschiedene eutektische Bereiche, grobes “coarse eutectic”, feines “fine eutectic” und federartiges “feathered eutectic” [88].

Oxide

Im Gefüge von Sintermagneten treten annähernd sphärische fcc-NdO- und hcp-Nd₂O₃-Oxide in den Kornzwickeln auf [1], [16], [55], [96]. Wegen des hohen Schmelzpunkts (z.B. Nd₂O₃ von 2320 °C [101]) sind sie während des Flüssigphasensinterns nicht flüssig und beeinflussen die Benetzung mit

Nd-reicher Phase negativ [88]. Da die Nd-Oxide nicht schmelzen, bleiben diese in der Mitte der Kornzwickel [1]. Zudem sind fehlorientierte Körner oft in direktem Kontakt zu Nd-Oxiden. Die magnetischen Eigenschaften nehmen mit steigendem Oxidanteil ab [96], [102]. Mit längerer Mahldauer nimmt der Oxidgehalt im Pulver zu [74], [103].

Ferromagnetische Korngrenzenphase

In jüngeren Publikationen wurde für hochremanente Sintermagnete gefunden, dass die Korngrenzen größtenteils mit einer Phase gefüllt sind, die ferromagnetische Eigenschaften besitzt [1], [96], [97]. Es handelt sich dabei um eine Fe-reiche Phase mit etwa 65 At.-% Fe-Anteil. Da die Phase weichmagnetisch ist, sind in diesem Falle die hartmagnetischen $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Körner nicht magnetisch voneinander entkoppelt, sondern über diese weichmagnetische Phase austauschgekoppelt [1]. Durch Zugabe von Ga in geeigneter Menge kann die Ausbildung der Phase vermieden werden. Hierauf wird in Kapitel 2.2.7 nochmals detaillierter eingegangen. Sintermagnete, bei denen die hartmagnetischen Körner über die Korngrenzphase magnetisch entkoppelt sind, zeigen grundsätzlich größere Koerzitivfelder als Sintermagnete mit austauschgekoppelten hartmagnetischen Körnern [97], [100].

2.2.5 Additive und Wirkung auf die Eigenschaften

Durch Zulegieren verschiedener Seltenerdmetalle oder Übergangsmetalle können Verbesserungen der magnetischen Eigenschaften oder der Hochtemperatureigenschaften erreicht werden. Additive und deren qualitative Wirkung auf die magnetischen Eigenschaften sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Auf die quantitativen Auswirkungen auf die magnetischen Eigenschaften der Elemente Dy und Tb wird in Kapitel 5.2 näher eingegangen.

Tabelle 4: Additive, der Wirkungsort (Φ : hartmagnetische $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase oder KG: Korngrenze) und die Wirkung auf die Eigenschaften der Fe-Nd-B-Sintermagnete.

Element	Φ /KG	Wirkung auf Fe-Nd-B-Sintermagnete
Pr	Φ	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Pr in kommerziellen Magneten durch Verwendung von Rohstoff Didymium (Annahme: Nd und Pr zeigen dasselbe Verhalten) [1] ▪ Ohne Dy: J_R nimmt leicht ab, H_C nimmt zu [103] ▪ Verbindung mit Dy: J_R nimmt zu [104] ▪ Steigerung Temperaturstabilität [104]
Dy	Φ	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Steigerung H_C und HT-Eigenschaften [2], [12], [42], [105] ▪ Größeres H_C wegen antiferromagnetischer Kopplung der Dy Momente, J_S bzw. J_R verringert [30], [50], [55] ▪ Steigerung H_C aufgrund des größeren Anisotropiefelds H_A ($\text{Fe}_{14}\text{Dy}_2\text{B}$: $H_A = 11.9$ MA/m; $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$: $H_A = 6.0$ MA/m) und der kleineren Sättigungspolarisation ($\text{Fe}_{14}\text{Dy}_2\text{B}$ $J_S = 0.72$ T; $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ $J_S = 1.61$ T) [106] ▪ Abnahme J_R mit steigendem Dy-Gehalt [107] ▪ Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit [108]
Tb	Φ	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Steigerung H_C und HT-Eigenschaften [12], [42], [50] ▪ Steigerung H_C um ca. Faktor 2 im Vgl. zu Dy aufgrund des größeren Anisotropiefelds H_A ($\text{Fe}_{14}\text{Tb}_2\text{B}$: $H_A = 17.5$ MA/m) und der kleineren Sättigungspolarisation ($\text{Fe}_{14}\text{Tb}_2\text{B}$ $J_S = 0.70$ T) [106] ▪ Abnahme J_R [109]
Co	KG	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Absenkung H_C [33], [42] ▪ Steigerung T_C [33], [42], [50], [64], [107] ▪ Steigerung T-Koeffizient J_R [42], [64] ▪ Oxidationsbeständigkeit der Sintermagnete nimmt zu [110]
Cu	KG	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Steigerung der Koerzitivfeldstärke nach WB ca. 600 °C [1] ▪ Absenkung T_C [50] ▪ Co + Cu bindet freies Nd in den Korngrenzen, Steigerung Korrosionsbeständigkeit (edleres elektrochemisches Potential) [111]
Al	KG	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Absenkung T_C [50] ▪ Verbesserung Benetzung Φ mit Nd-reicher Phase [64]
Ga	KG	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Steigerung H_C [68], [100], [112] ▪ Verbesserung Benetzung Φ mit Nd-reicher Phase $\rightarrow H_C$ [113] ▪ Entkopplung der hartmagnetischen Körner \rightarrow nach WB 600 °C Erhöhung der Koerzitivfeldstärke [1] ▪ J_S und K_1 und K_2 (Φ) werden nicht beeinflusst [113]

2.2.6 Klassifizierung der Fe-Nd-B-Sintermagnete nach Anwendungen

Die Einteilung der Fe-Nd-B-Magnete erfolgt nach Remanenz, Koerzitivfeld und somit auch ihrer Einsatztemperatur. Schematisch ist dies in Abbildung 2.25 dargestellt.

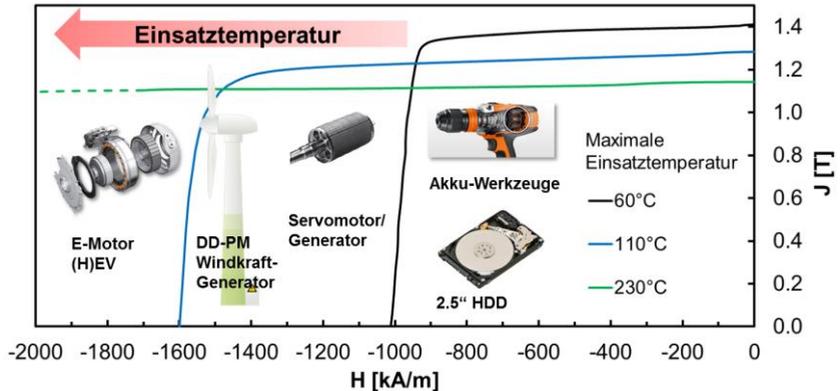


Abbildung 2.25: Schematische Darstellung der magnetischen Eigenschaften nach Einsatztemperatur der Anwendungen (Messungen bei Raumtemperatur).

Für eine hohe Einsatztemperatur muss das Koerzitivfeld bei Raumtemperatur größer sein. Dies wird durch den Einsatz von Dy, Tb oder durch verringerte Korngröße erreicht, wodurch die Remanenz im Fall von Dy und Tb abnimmt. Für Festplatten (HDDs), Lautsprecher und elektronische Anwendungen werden keine Anforderungen an hohe Einsatztemperaturen erhoben. Ein wachsender Markt im Bereich der Automatisierung (Industrie 4.0) sind auch die Synchron-Servomotoren [7]. Stark zunehmend ist auch das Wachstum von elektrisch angetriebenen Zweirädern (0.012 kg Dy pro E-Bike) [108].

Die wichtigsten Anwendungen für die Energiewende, welche aktuell den größten Marktanteil einnehmen, werden im Folgenden erläutert.

Windkraftgeneratoren

Es gibt verschiedene Konzepte für Windkraftgeneratoren. Permanentmagnet-erregte „direct-drive“ Synchron-Generatoren liefern die beste Energieausbeute bei guter Zuverlässigkeit und Wartungsintensität, da kein Getriebe notwendig ist [108], [114]. Auch hier wird Dysprosium eingesetzt, da Dy den Korrosionswiderstand steigert (Einsatz von ca. 4 bis 4.5 Gew.-% Dy bzw. ca. 28 kg/MW) [108]. Die Einsatztemperaturen in Windkraftanlagen steigen bis zu ca. 170 °C [115], somit sollten die Fe-Nd-B-Sintermagneten $\mu_0 H_C \approx 3$ T bei Raumtemperatur aufweisen [55]. Insgesamt sind zwischen 80 und 650 kg PM pro MW Leistung verbaut [116]. Dies entspricht 30 bis 200 kg SE pro MW [6], [7], [108].

E-Motoren für (H)EV

In einem durchschnittlichen (Hybrid-)Elektroauto (ca. 15 Jahre Produktlebenszyklus) sind 1.5 bis 2 kg Permanentmagnete verbaut (ca. 31 bis 33 Gew.-% Seltenerdmetall) [3]–[5]. Beispielsweise beinhaltet ein 80-kW-Motor für ein Elektroauto (EV) 2.1 kg Permanentmagnete und ein Hybrid-Elektroauto (HEV) mit 20 kW 1.4 kg. Dies entspricht ca. 3 Gew.-% des gesamten Motorgewichts [3]. Hier sind bis zu 4 Gew.-% Dy in den Fe-Nd-B-Sintermagneten notwendig (ca. 80 g pro E-Auto) [108]. Neben dem Antriebs-Elektromotor sind in einem Auto 40 bis 100 weitere E-Motoren verbaut [6]. Für Elektromotoren in Hybrid- bzw. Elektrofahrzeugen werden ebenfalls Sintermagnete für hohe Einsatztemperaturen bis 200 °C benötigt ($\mu_0 H_C$ bei Raumtemperatur ca. 3 T) [55], [115]. Eine typische Zusammensetzung eines Sintermagnets für H(EV) Motoren wird von Sepehri-Amin et al. in Gew.-% mit Nd22-Dy11-Fe65-B1-Cu0.1, mit 33 Gew.-% SE, angegeben [16].

Güteklassen

Den Einsatzbereich eines Fe-Nd-B-Sintermagneten kann man meist an seiner Produktbezeichnung bzw. Güteklasse ablesen. Die verschiedenen Hersteller haben teilweise unterschiedliche Bezeichnungen eingeführt. Allgemein bezeichnet die erste Zahl hinter den Anfangsbuchstaben das $(BH)_{max}$ in [MGOe = $10^2/4\pi$ kJ/m³].

2.2.7 Prozesstechnik Trends Fe-Nd-B-Sintermagnete

Korngröße

Die größten Potentiale zur Optimierung von Fe-Nd-B-Sintermagneten werden aktuell in der Steigerung des Koerzitivfelds durch die Verringerung der Korngröße im Gefüge gesehen. Hinsichtlich Kostenoptimierung sollen bei gleicher oder gesteigerter Leistung, auch bei höheren Temperaturen, die teuren schweren Seltenerdmetalle HRE (Dy, Tb) eingespart werden [3], [25], [55]. Nicht nur wegen der hohen Kosten der HRE, sondern auch wegen der begrenzten Rohstoffverfügbarkeit ist es sinnvoll, diese durch alternative Prozessmethoden zu ersetzen [100].

Ce-/La-Substitution

Das SE „Balance Problem“ beschreibt das Ungleichgewicht, welches durch die gemeinsame Förderung der SE-Oxide entsteht. Um die kommerzielle Nachfrage der SE sicherzustellen, wird beispielsweise mehr Ce oder La gefördert als Bedarf besteht. Dies wird durch die Zusammensetzung der Erze bestimmt. Allgemein spricht man hier vom sogenannten Balance-Problem, welches sich auf die Kosten der verschiedenen Rohstoffe auswirkt [9], [10]. Vor diesem Hintergrund bestehen Ansätze, Nd durch Ce oder La in Sintermagneten zu substituieren [10], [25].

Ga-Doping

Durch die Additivzugabe von Ga wird die Koerzitivfeldstärke gesteigert [97]. Durch Ga wird zum einen die Benetzungsfähigkeit der Nd-reichen Phase in den Korngrenzen verbessert. Zum anderen kann in hochremanenten Magneten, wie bereits in Kapitel 2.2.4 beschrieben, die Ausbildung einer weichmagnetischen Korngrenzphase unterbunden werden. Durch die Ga-Zugabe werden in den Kornwickeln drei verschiedene Ga-haltige Phasen beobachtet, die allesamt nicht ferromagnetisch sind [97], [100]. Es zeigt sich dabei, dass durch Ga-Zugabe während der Postsinter-Wärmebehandlung eine 80 % Steigerung des Koerzitivfelds H_C gegenüber dem as-sintered Zustand erreicht werden kann, während ohne Ga-Zugabe die Steigerung nur 25 % ausmacht. Gleichzeitig ist die Hystereseform ohne Ga-Zugabe rechteckiger. Der Unterschied in der Koerzitivfeldstärke (und Hystereseform) lässt sich am jeweils

zugrundeliegenden Ummagnetisierungsmechanismus festmachen. Hochremanente Ga-dotierte Sintermagnete unterliegen mit ihren hartmagnetischen Körnern, die über die unmagnetische Korngrenzphase magnetisch voneinander entkoppelt sind, einem Keimbildungsprozess, bei dem die Körner durch Keimbildung einzeln und damit unabhängig voneinander ummagnetisieren. Hochremanente Ga-freie Sintermagnete sind infolge der auftretenden weichmagnetischen Korngrenzphase durch austauschgekoppelte hartmagnetische Körner gekennzeichnet. Solange die Ausdehnung der Korngrenzphase kleiner ist als die Blochwanddicke der hartmagnetischen Phase $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ (ca. 4.5 nm), ist die Austauschkopplung vollständig und das Keimbildungsfeld entspricht dem Keimbildungsfeld der hartmagnetischen Phase [117]. Für die Ummagnetisierung der Körner wird von Hono et al. [97] eine „lawinenartige“ Fortpflanzung beobachtet, die wie eine Blochwandverschiebung aussieht. Mikromagnetische Rechnungen zeigen, dass es sich hierbei um einen fortgesetzten Keimbildungsprozess benachbarter Körner handelt, die aufgrund der Austauschkopplung mitgezogen und dadurch ummagnetisiert werden [30].

2.2.8 Korngrenzendiffusion

Bei der Korngrenzendiffusion, auch GBD (Grain Boundary Diffusion) [106] oder HAL (High Anisotropy Field Layer) [118], werden durch einen Korngrenzendiffusionsprozess bereits gesinterte Permanentmagnete mit schweren Seltenerdmetallen (HRE) beschichtet und anschließend wärmebehandelt [90]. Nakamura et al. berichten von der Steigerung der magnetischen Eigenschaften durch Beschichtung mit Dy_2O_3 , DyF_3 oder TbF_3 nach Wärmebehandlung bei 800 bis 900 °C (für 1 bis 10 h) und anschließendem Härten bei 500 °C (ca. 1 h) [119][120]. Die HRE diffundieren entlang der Korngrenzen ins Material und bilden HRE-angereicherte Schalen der $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Körner mit $\leq 0.5 \mu\text{m}$ Dicke [25]. Hierbei genügt eine Schichtdicke von wenigen nm, wozu weniger als 1 Gew.-% Dy oder Tb ausreicht [25]. Die HRE-reiche Schale besitzt eine größere magnetokristalline Anisotropie. Diese unterdrückt die Keimbildung umkehrender Domänen an der Grenzfläche zwischen der Nd-reichen Korngrenzphase und der $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase und H_C nimmt zu

[121]. Die Steigerung der Koerzitivfeldstärke bei Raumtemperatur kann hierdurch bis zu 400 bis 820 kA/m betragen. Die Remanenz nimmt durch den gezielten Einsatz der HRE in den Randschichten der $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Körner nur um ca. 0.01 bis 0.1 T ab. Dies verringert den Anteil an HRE für große H_C . Es lassen sich Magnete mit gleicher Koerzitivfeldstärke und 2 bis 4 Gew.-% weniger Dy herstellen [25], [90], [119].

2.3 Stand der Technik: Recycling von Fe-Nd-B-Sintermagneten

Es gibt drei verschiedene Ansätze Fe-Nd-B-Sintermagnete zu recyceln. Die direkte Wiederverwertung, die elementspezifische z.B. (nass-)chemische Recyclingroute und das pulvermetallurgische Recycling [2], [12], [122], [123]. Auf diese Verfahren wird im Folgenden eingegangen.

Bei der direkten Wiederverwendung werden die Permanentmagnete ausgebaut und in einer neuen Anwendung wieder eingesetzt. Dies lohnt sich aber nur in einzelnen Fällen, bei denen keine irreversiblen physikalischen (magnetischen) oder mechanischen Schädigungen vorliegen wie z.B. Korrosion [12], [14], [15], [108], [124]. Durch Aufheizen über die Curie-Temperatur (ca. 350 °C) werden die Magnete gleichzeitig entmagnetisiert und vom Bauteil getrennt (z.B. Klebeverbindungen werden gelöst). Die Magnete müssen den thermisch induzierten Spannungen ohne Schädigung standhalten. In der Anordnung der neuen Anwendung werden die Magnete anschließend wieder magnetisiert [14]. Vorteil dieser Methode ist, dass nur wenige energiearme Prozessschritte anfallen, um die Magnete wiederzuverwenden. Jedoch müssen die magnetischen Eigenschaften sowie die Geometrie der Magnete zur Spezifikation der Anwendung passen. Die sortenreine Sammlung und individuelle Eingangskontrolle der Magnete gestaltet die direkte Wiederverwendung als Herausforderung, um einen Prozess ökonomisch gewinnbringend aufzusetzen.

Das elementspezifische Recycling kann über pyro- und hydrometallurgische Prozesse erfolgen. Diese sind jedoch sehr energieintensiv [2]. Hydrometallurgische Prozesse sind mit großen Mengen Chemikalien (z.B. NH_4Cl [125]) und Abwässern verbunden. Es werden starke mineralische Säuren verwendet, um die Magnete zu lösen. Üblicherweise ist der Aufschluss nicht selektiv und große Mengen an säurekontaminierten Abfällen entstehen [12]. Über Gasphasenextraktion oder andere pyrometallurgische Prozesse können ebenfalls die reinen Elemente zurückgewonnen werden. Diese verursachen zwar keine großen Mengen an kontaminierten Abwässern, aber korrosive Gase. Zudem

werden große Energiemengen benötigt und es fällt eine große Menge Feststoffabfall an [12]. Als Extraktionsmedium werden auch Metallsalze wie z.B. MgCl_2 eingesetzt. Hierbei werden die Fe-Nd-B-Sintermagnete bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ für mehrere Stunden mit dem flüssigen Metallsalz beaufschlagt. Nd und Dy wird in der Metallsalzschnmelze extrahiert und es verbleibt die Fe-B Legierung (Extraktionsraten ca. 80 %). Anschließend werden MgCl_2 und Mg über Vakuumdestillation entfernt und die SE-Chloride können zur weiteren Aufbereitung verwendet werden [126].

2.3.1 Pulvermetallurgisches Recycling

Machbarkeit des Recyclings

In den ersten Versuchen von Rivoirard et al. (2000) [81] wird ein Sintermagnet ($J_R = 1.2\text{ T}$, $H_C = 1237\text{ kA/m}$) mit Hilfe des HD-Prozesses zu Pulver verarbeitet. Die magnetischen Eigenschaften der Pulver werden im Magnetometer gemessen. 2003 wird die Machbarkeit des direkten pulvermetallurgischen Recyclings von Fe-Nd-B-Sintermagneten von Kawasaki et al. (2003) [127] über die Zugabe einer Nd-reichen Legierung belegt. Dabei wird Magnetabfall („scrap material“: $J_R = 1.27\text{ T}$, $H_C = 1600\text{ kA/m}$) mit 0 bis 10 Gew.-% H_2 -versprödeter Nd80-Fe20 (Gew.-%) Legierung gemischt. Die isostatisch gepressten Proben werden für 1 bis 2 h zwischen 1050 und $1150\text{ }^\circ\text{C}$ gesintert und anschließend für 1 h bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ wärmebehandelt [127]. Es zeigt sich, dass durch die Beimischung von 10 Gew.-% Fe-Nd-Legierung das Koerzitivfeld ausreichend wiederhergestellt werden kann (Sintern: 1 h bei $1150\text{ }^\circ\text{C}$). Durch höhere Sintertemperatur nimmt die Dichte der Recyclingmagnete zu, bei längerer Sinterdauer nimmt das Koerzitivfeld auf Grund des Kornwachstums der $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase ab. Beim Sintern nimmt der Sauerstoffgehalt in den Sintermagneten (1.0 bis 1.3 Gew.-%) im Vergleich zu den Ausgangsmaterialien zu (PM scrap powder: 0.60 Gew.-%; Nd-Fe: 0.36 Gew.-%). Aus der Sauerstoff- bzw. Oxidzunahme wird die benötigte Menge an neuem Nd berechnet. Diese entspricht 4 Gew.-% Nd.

Recycling von Niedertemperatur (NT)-Ausgangsmaterial

Zakotnik et al. (2006) berichten, dass die Magnete zum Recycling über einen HD-Prozess zu Pulver vorzerkleinert, anschließend in einer Kugelmühle für

30 Minuten gemahlen, im Magnetfeld ausgerichtet und gepresst werden können [19]. Die besten magnetischen Eigenschaften der Recycling-Sintermagnete werden nach Vakuumsintern für 1 h bei 1080 °C erreicht ($J_R = 1240$ mT, $H_C = 830$ kA/m, $(BH)_{max} = 280$ kJ/m³, $\rho \approx 7.4$ g/cm³). Im Vergleich zum Ausgangsmaterial fallen die Werte um 15 % ($(BH)_{max}$), 10 % (J_R) und 20 % (H_C) ab. Die Sintertemperatur wird zwischen 1030 und 1130 °C variiert. Es wird kein neues Pulver zugegeben, keine Wärmebehandlung durchgeführt und die hohe Dichte > 7.5 g/cm³ wird nur nach langer Sinterdauer von bis zu 20 h erreicht [19]. In einer weiteren Publikation zu denselben Ergebnissen gehen Zakotnik et al. (2008) detaillierter auf das verwendete Ausgangsmaterial und die Prozessparameter ein. Das Fe-Nd-B-Ausgangsmaterial (HDD voice coil motor) enthält 12 At.-% Nd und 0.6 At.-% Dy. Das Pulver wird (nach HD bei 25 °C und 1 bar H₂) isostatisch bei 60 MPa gepresst, für 1 h bei 1080 °C im Vakuum (ca. 10⁻⁵ mbar) gesintert und anschließend im Ofen abgekühlt. Der Sauerstoffgehalt im Ausgangsmaterial wird auf ca. 0.5 Gew.-% bestimmt, für die Recyclingmagnete wird kein Wert angegeben [20]. Des Weiteren veröffentlichen Zakotnik et al. (2009) ihre Arbeiten zum Thema „Multiple Recycling“ von Fe-Nd-B-Sintermagneten [128]. Durch das Mehrfachrecycling (ebenfalls HDD Ausgangsmaterial) nimmt die Dichte der Magnete ab. Es wird NdH_x Pulver zugegeben, um die Verluste an Nd durch Oxidation auszugleichen. Der Vorteil ist, dass sich das spröde Metallhydrid leicht mahlen lässt. Es zeigt sich, dass die Zugabe von 1 At.-% Nd nach dem ersten Recyclingschritt ausreicht, um die magnetischen Eigenschaften und die Dichte auch in den folgenden Recyclingzyklen ausreichend gut zu erreichen. Größere Anteile von Nd₂O₃ mit fortschreitenden Recyclingzyklen begrenzen das Kornwachstum während des Sinterns (1 h bei 1080 °C, Wärmebehandlung bei 650 °C für 1 h) im 3. und 4. Zyklus.

Zunächst werden weitere Arbeiten zum Recycling von Niedertemperatur (NT)-Ausgangsmaterial ($H_C \approx 1200$ kA/m) veröffentlicht. In Abbildung 2.26 sind die magnetischen Eigenschaften J_R und H_C des Ausgangsmaterial und der daraus hergestellten Recyclingmagneten für das NT-Recycling dargestellt.

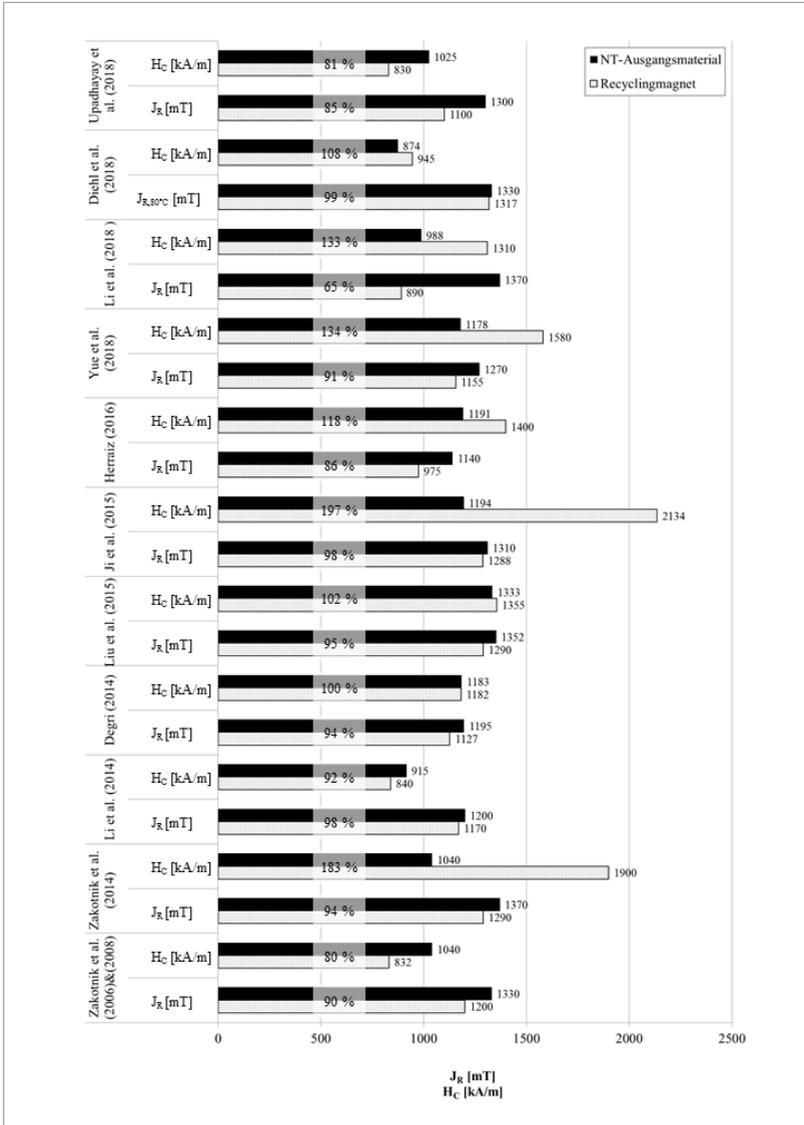


Abbildung 2.26: Übersicht über erreichte magnetische Eigenschaften beim Recycling aus der Literatur [18]–[20], [87], [124], [129]–[136] von Magneten für den Niedertemperatureinsatz.

Zakotnik et al. (2014) stellen nach HD-Prozess isostatisch gepresste Recyclingmagnete mit neuem Nd, Pr und Dy in einem sogenannten „hydrogen-mixing reactor“ her [132]. Im hier beschriebenen „grain boundary modification“ (GBM) Prozess wird eine kleine Menge Seltenerdmetalle in Verbindung mit Übergangsmetallen mit dem Ausgangsmaterial gemischt (U.S. Patent Application No. 14/307,267). Durch die Zugabe von 1.4 Gew.-% Dy wird das Koerzitivfeld des Ausgangsmaterials ($H_C = 1040$ kA/m) um 83 % gesteigert (J_R Abnahme 6 % von 1.37 auf 1.29 T). Gegenüber dem GBD Prozess ist der GBM Prozess nicht auf eine Dicke der Sintermagnete von 6 mm limitiert. 2015 wird ergänzend zu diesen Ergebnissen die Zusammensetzung des Pulvers für die Recyclingmischung angegeben: Co71-Dy12-Cu10-Nd4-Fe3 [131]. Li et al. (2015) zeigen, dass durch Mischen mit 2 Gew.-% Pulver einer seltenerdmetallreichen Speziallegierung Nd15-Dy61-Co20-Cu3-Fe1 das Koerzitivfeld eines N35H-Ausgangsmaterials ($J_R = 1.20$ T, $H_C = 915$ kA/m) um 92 % wiederhergestellt werden kann ($J_R = 97.5\%$, $(BH)_{max} = 93.1\%$) [133]. Auch in der PhD Thesis von Degri (2014) [87] wird das Koerzitivfeld und die Dichte von Fe-Nd-B-Sintermagneten durch 2 At.-% Zugabe von NdH_x wiederhergestellt, die Remanenz nimmt von 1.20 T auf 1.13 T um 6 % ab. Liu et al. (2015) [134] berichten von einer Steigerung des Koerzitivfelds von 1333 kA/m auf 1355 kA/m um 1.7 % durch die Zugabe von 1.0 Gew.-% DyH_3 -Nanopartikeln, wobei durch den erhöhten Dy-Gehalt die Remanenz von 1.35 T auf 1.29 T um 4.6 % abnimmt. Durch die Zugabe von DyH_3 -Nanopartikeln erreichen Ji et al. (2015) [135] die Steigerung des Koerzitivfelds von HDD-Sintermagneten von 1194 kA/m auf 2134 kA/m um 940 kA/m (+78.7 %) bei minimaler Reduzierung der Remanenz (abgelesen aus Hysteresekurve $J_R \approx 1.3$ T) um 1.7 %. In der Dissertation von Herraiz (2016) [18] wird zunächst der Einfluss der Korngröße des HD-vorbehandelten HDD-Ausgangsmaterials ($H_C = 1191$ kA/M, $J_R = 1.14$ T) auf die magnetischen Eigenschaften untersucht. Ohne Zugabe von Nd-haltigem Material nehmen die Dichte und die Remanenz mit abnehmender Korngröße zu, jedoch sinkt die Koerzitivfeldstärke ab. Aus diesem Grund werden auch hier 1 bis 5 At.-% NdH_x zugegeben. Mit 3 At.-% Zugabe NdH_x wird die Koerzitivfeldstärke um 105 % wiederhergestellt ($H_C = 1246$ kA/m) und bei 5 At.-% sogar auf 1400 kA/m um 18 % gesteigert, die Remanenz

nimmt bei allen Versuchen (0 bis 5 At.-% NdH_x Zugabe) von 1.14 T bis zu 14 % bei 5 At.-% NdH_x-Zugabe auf 0.98 T ab. Yue et al. (2018) [136] zeigen einen weiteren Weg über ein Schlickerverfahren und Zugabe von NdH_x und DyH_x (2 h Sintern bei 1100 °C, Wärmebehandlung 2 h bei 900 °C und 1 h bei 650 °C), um dichtgesinterte Recyclingmagnete eines NT-Ausgangsmaterials ($J_R = 1.27$ T, $H_C = 1177.8$ kA/m) herzustellen. Mit 15 Gew.-% DyH_x wird das Koerzitivfeld $H_C = 1580$ kA/m um 34 % gesteigert. Die Remanenz sinkt um 9 % auf $J_R = 1.16$ T. Der Sauerstoffgehalt nimmt im Vergleich zum Ausgangsmaterial um 45 % zu (3500 auf 5100 ppm). Ein weiterer Ansatz wird von Li et al. (2018) [129] präsentiert, bei welchem ein kommerzieller N45-Sintermagnet ($J_R = 1.37$ T, $H_C = 988$ kA/m) durch die Zugabe von 0 bis 10 Gew.-% Dy₂O₃ recycelt wird. Das Dy diffundiert während des Sinterns (1 h bei 700 bis 1040 °C, 1 h bei 800 °C) entlang der Korngrenzen und bildet Dy-reiche Hüllen um die Fe₁₄Nd₂B-Körner. Das Koerzitivfeld wird mit 10 Gew.-% Dy₂O₃ wiederhergestellt ($H_C = 1310$ kA/m (+33%), jedoch nimmt die Remanenz um 35 % deutlich ab ($J_R = 0.89$ T). Dies liegt vor allem an der verringerten Dichte aller Recyclingmagnete dieser Studie ($\rho < 7$ g/cm³). Diehl et al. (2018) [130] mischen NT-Ausgangsmaterial ($H_C(RT) = 874$ kA/m, $J_R(80^\circ\text{C}) = 1.33$ T) mit bis zu 30 Gew.-% neuem Magnetmaterial (Dy: 0.01 Gew.-%). Die Sinterparameter sind 1 h bei 1080 °C mit Wärmebehandlung für 1 h bei 500 °C. Der Sauerstoffgehalt in den Recyclingmagneten steigt nur minimal mit zunehmender Menge an Neumaterial. Mit 10 Gew.-% Neumaterial werden die magnetischen Eigenschaften annähernd wiederhergestellt (108 % $H_C = 945$ kA/m, 99 % $J_R = 1.32$ T). Mit zunehmender Menge an Neumaterial steigt das Koerzitivfeld und die Remanenz nimmt ab. Von Upadhyay et al. (2018) [124] wird ein N42SH-Magnet ($H_C = 1025$ kA/m, $J_R = 1.30$ T) mit 5 At.-% NdH_{2.7} recycelt (isostatisch gepresst und 1 h bei 1080 °C gesintert). Die Magnete werden mit kommerziellen PM verglichen. Die Remanenz nimmt um 15 % auf $J_R = 1.10$ T und H_C um 19 % auf 830 kA/m ab.

Recycling von Hochtemperatur (HT)-Ausgangsmaterial

Das Recycling von hochkoerzitiven Fe-Nd-B-Sintermagneten ($H_C \approx 2000$ kA/m) unterscheidet sich von den NT-Materialien hauptsächlich durch den höheren Gehalt an schweren Seltenerdmetallen (HRE), wie Dys-

prosium und Terbium. Die Unterschiede in den Eigenschaften der Recyclingmagnete im Vergleich zum Ausgangsmaterial hängen stark von der chemischen Zusammensetzung der Recyclingmischung, insbesondere dem Gehalt an HRE, ab. Abbildung 2.27 zeigt eine Übersicht der magnetischen Eigenschaften J_R und H_C des HT-Ausgangsmaterials und der hieraus synthetisierten Recyclingmagnete.

Recycling von Magneten für den Hochtemperatur(HT)-Einsatz wird von Li et al. (2015) an N35SH-Sintermagneten (4 Gew.-% Dy, $H_C = 1876$ kA/m, $J_R = 1.25$ T) durchgeführt [137]. Die Recyclingmagnete zeigen eine geringe Abnahme von $J_R = 1.24$ T und eine Steigerung von $H_C = 1982$ kA/m um 6 %. Das Ausgangsmaterial wird mit 24 Gew.-% $\text{Nd}_3\text{PrFe}_{14}\text{B}$ („ribbons“) gemischt, nach gemeinsamem HD-Prozess isostatisch gepresst, bei 1043 bis 1060 °C für 3 h im Vakuum gesintert ($1 \cdot 10^{-7}$ bar), anschließend 3 h bei 900 °C und 2 h bei 480 °C wärmebehandelt.

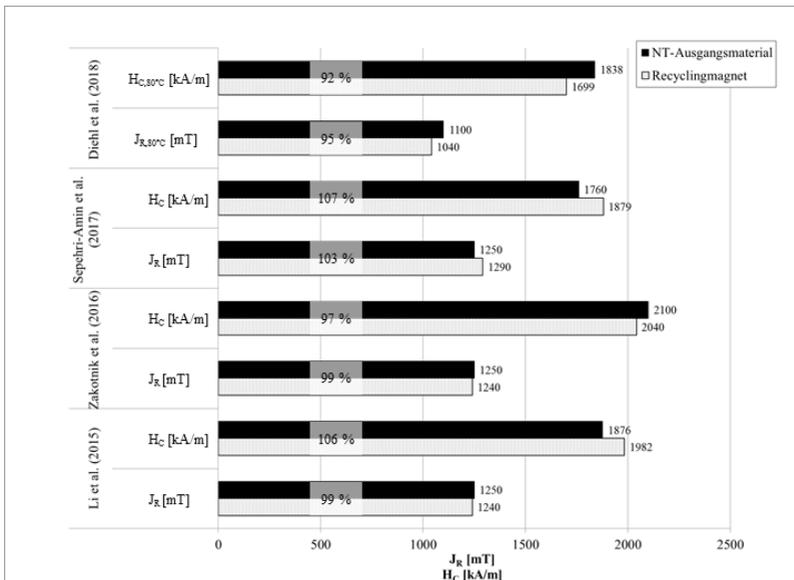


Abbildung 2.27: Übersicht über erreichte magnetische Eigenschaften beim Recycling aus der Literatur [16], [17], [130], [137] von Magneten für den Hochtemperatursinsatz.

Zakotnik et al. (2016) zeigen [17] das Recycling von HT-Magneten ($H_C \approx 2100$ kA/m, $J_R = 1.25$ T) durch Zugabe von 1.9 Gew.-% (Nd,Pr) H_x . Die Recyclingmagnete erreichen ein um ca. 3 % abgeschwächtes $H_C \approx 2040$ kA/m und um ca. 1 % geringeres $J_R \approx 1.24$ T im Vergleich zum Ausgangsmaterial und entsprechen einem kommerziellen N38UH-Sintermagneten. Ebenfalls wird eine heterogene Mischung aus verschiedenen Ausgangsmaterialien (Dy-Gehalte: 1.3 Gew.-% / $H_C \approx 1410$ kA/m, 2.3 Gew.-% / $H_C \approx 1550$ kA/m und 2.6 Gew.-% / $H_C \approx 1640$ kA/m) gemeinsam recycelt, wobei die Koerzitivfeldstärke der Recyclingmagnete größer wird ($H_C \approx 1690$ kA/m). Durch den im Mittel verringerten Dy-Gehalt steigt die Remanenz leicht an (siehe Abbildung 2.28).

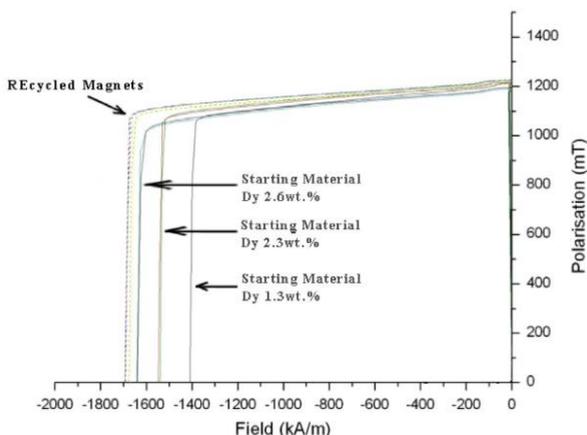


Abbildung 2.28: Entmagnetisierungskurven einer heterogenen Recyclingmischung aus Ausgangsmaterial mit Dy-Gehalten 1.3 Gew.-% / $H_C \approx 1410$ kA/m, 2.3 Gew.-% / $H_C \approx 1550$ kA/m und 2.6 Gew.-% / $H_C \approx 1640$ kA/m) unter Zugabe von 1.9 Gew.-% (Nd,Pr) H_x [17].

Sepehri-Amin et al. (2017) [16] veröffentlichen die Ergebnisse zur Anwendung des GBM-Prozesses durch die Zugabe von 5 Gew.-% “grain boundary modified powder (GBMTM)” Fe_{51.5}-Dy₂₁-Co₁₉-Nd₆-Cu_{2.5}. Das Koerzitivfeld des NMX-43SH-Ausgangsmaterials (4.45 Gew.-% Dy, $J_R = 1.25$ T, $H_C = 1760$ kA/m) wird bei den Recyclingmagneten um 7 % gesteigert

(3.42 Gew.-% Dy, $J_R = 1.29$ T, $H_C = 1879$ kA/m). Die Steigerung des Koerzitivfelds wird zusätzlich zur Wiederherstellung der Korngrenzenphase auf die Bildung einer „Dy-rich shell“ mit ca. 0.8 At.-% Dy zurückgeführt. Diehl et al. (2018) [130] berichten von Recyclingmagneten über HD-Prozess (2 bar H_2 bei Raumtemperatur, anschließend teildehydriert bei 500 °C in Vakuum) des HT-Ausgangsmaterials (Dy: 8.58 Gew.-%, $H_{C,80^\circ C} = 1838$ kA/m, $J_{R,80^\circ C} = 1.11$ T). Dem in der Jetmühle zerkleinerten Pulver wird bis zu 6 Gew.-% NdH_2 beigemischt. Die im Transversalfeld (> 2 T) ausgerichteten Grünkörper werden für 4 h bei 1080 °C gesintert und anschließend für 2 h bei 500 °C wärmebehandelt (Vakuum $3 \cdot 10^{-7}$ mbar). Der Sauerstoffgehalt in den Recyclingmagneten steigt mit NdH_2 -Zugabe. Die Recyclingmagnete mit 2 Gew.-% NdH_2 zeigen die besten wiederhergestellten magnetischen Eigenschaften ($H_C(80^\circ C) = 1699$ kA/m, $J_R(80^\circ C) = 1.04$ T). Dies entspricht einer Verringerung der Remanenz um 6 % und des Koerzitivfelds um 8 %.

Die Recyclingprozesse beinhalten üblicherweise die Vorzerkleinerung des Ausgangsmaterials über Wasserstoffversprödung (HD-Prozess), Jetmahlen sowie oftmals isostatisches Pressen der Pulver zur Steigerung der Remanenz. Sollen ausreichend gute magnetische Eigenschaften erreicht werden, muss eine Mindestmenge an seltenerdhaltigem Neumaterial zugegeben werden. Vor dem Recycling müssen die Magnete entmagnetisiert, demontiert und die Oberfläche gereinigt werden [3], [5], [16], [17], [124]. Während des Prozesses muss darauf geachtet werden, dass die Prozesse in sauerstoffarmer Atmosphäre durchgeführt werden (z.B. Argon-Atmosphäre). Die hohe Oxidationsempfindlichkeit der Pulver kann zur vermehrten Bildung von Oxiden führen, diese verhindern die komplette Benetzung der $Fe_{14}Nd_2B$ -Körner mit Korngrenzenphase. Dies führt zu verringerten Dichten und magnetischen Eigenschaften [5], [55]. Da die Recyclingmagnete wie alle anderen Fe-Nd-B-Sintermagnete korrosionsempfindlich sind, müssen z.B. Oberflächenbeschichtungen aufgetragen werden [138]. Ein Ansatz von Walton et al. (2015) ist, den HD-Prozess auch zur Demontage von Magneten, beispielsweise aus HDD-Festplatten, zu verwenden [139], da hier sonst 8 bis 10 Sicherheitsschrauben manuell geöffnet werden müssten, um die Magnete auszubauen. Die alten Festplatten werden dazu mechanisch vorbelastet, um

die Magnete zu zerbrechen. Dies ermöglicht die Hydrierung während des HD-Prozesses bei Raumtemperatur (2 bar H_2 für 2 bis 4 h). Anschließend werden die hydrierten Pulver durch eine poröse Trommel von den Festplattenrückständen getrennt und weiterverarbeitet.

Mit Blick auf die Nd-Substitution durch Cer („Balance Problem“) stellen Feng et al. (2017) [140] den Ansatz des Fe-Nd-B-Recyclings (N33H: $H_C = 1445$ kA/m, $J_R = 1.18$ T) durch Mischen mit Ce-reicher Legierung vor. Mit 5 Gew.-% Ce-reicher Legierung werden vergleichbare magnetische Eigenschaften in den Recyclingmagneten erreicht: $H_C = 1508$ kA/m, $J_R = 1.17$ T (Sintern bei 1080 °C, Wärmebehandlung 2 h bei 900 °C und 2 h bei 500 bis 600 °C).

2.3.2 Auswirkung auf Elektromotor-Performance

Permanentmagneterregte Synchronmotoren erreichen im Vergleich zu Asynchronmotoren höhere Wirkungsgrade im Voll- und Teillastbereich (> IE3: Premium Efficiency) [141]. Bei hohen Nennleistungen bedeutet dies Wirkungsgrade von > 90 % [142]. Durch den hohen Wirkungsgrad wird Energie während des Betriebs und Material (z.B. Kupfer, Grauguss, Aluminium) während der Herstellung, im Vergleich zu einem Asynchronmotor, eingespart [141].

Eine aktuelle Fragestellung, die sich dem Recycling anknüpft, ist die Auswirkung von Recyclingsintermagneten auf die Performance in Elektromotoren. Prosperi et al. (2018) [143] vergleichen die Motorleistung eines Elektromotors mit Recycling- und neuen Sintermagneten (m2m[®] and GBE[®] (Grain Boundary Engineering) Processing). Trotz 15 % verringertem Dy-Gehalt resultiert ein höheres Drehmoment im E-Motor mit Recycling-Sintermagneten (keine Angabe der Temperatur während der Messungen). Dies liegt an der höheren Remanenz in den Recyclingmagneten. Durch den verringerten Dy-Gehalt im Vergleich zum Ausgangsmaterial wird jedoch die Temperaturbeständigkeit negativ beeinflusst. Gonzales et al. (2018) [144] berichten, dass durch einen Einsatz von Recyclingmagneten eine Reduzierung der Effizienz durch verringerte Remanenz auftritt und der Energiever-

brauch im Elektromotor steigt. Upadhayay et al. (2018) [145] evaluieren einen Energiekostenindex für den gesamten Lebenszyklus eines E-Motors (Annahme: 2 h täglich für 10 Jahre, Gesamtenergieverbrauch 2995 kWh). Die Simulation (Drehmoment vs. Geschwindigkeit) findet mit modellierten Werten eines Neumagneten ($J_R = 1.2$ T) und Recyclingmagneten (-20% $J_R = 0.96$ T) statt. Für beide Magnettypen wird für verschiedene Drehmomente und Geschwindigkeiten die Motor-Effizienz simuliert. In der Annahme verschiedener Kosten der Recycling-Sintermagnete, z.B. der Hälfte kommerzieller Neumagnete (45 €/kg), wird in Abhängigkeit der Energiekosten für verschiedene Szenarien ein Energiekostenindex berechnet. Im Vergleich zu den Neumagneten können mit günstigen Recycling-Sintermagneten Kosten gespart werden, obwohl die Effizienz abnimmt. Der Energiekostenindex erlaubt einen wirtschaftlichen Vergleich in Abhängigkeit der eingesetzten Magnete.

Von Upadhayay et al. (2018) [124] werden am Beispiel eines N42SH-Magneten ($H_C = 1025$ kA/m, $J_R = 1.30$ T) und des daraus hergestellten Recycling-Sintermagneten die Mehrkosten für Energie in einer Klauenpolmaschine berechnet (z.B. Lichtmaschine). Das Drehmoment wird um 5.26 % bis ca. 3000 rpm reduziert. Die Simulation liefert das Ergebnis, dass der Energieverbrauch und somit die Kosten nur ca. 0.5 % durch die Verwendung von Recycling-Sintermagneten ansteigen.

2.3.3 Ökologie und Ökonomie der Recycling-Sintermagnete

Durch das direkte pulvermetallurgische Recycling können Fe-Nd-B-Recyclingsintermagnete mit neuer Geometrie und teilweise maßgeschneider-ten Eigenschaften hergestellt werden. Aus diesem Grund müssen die Recyclingmagnete mit den konventionellen („virgin“) Sintermagneten aus neuer Magnetausgangslegierung wirtschaftlich konkurrieren. Im Folgenden werden die relevanten Publikationen zum Thema Ökologie und Ökonomie des direkten Recyclings zusammengefasst.

Energieverbrauch

Die Notwendigkeit der Einsparung von Primärrohstoffen wird in der Publikation von Koltun et al. (2014) [22] verdeutlicht. In der Lebenszyklusanalyse („cradle-to-gate“) werden u.a. der Energieverbrauch und die Treibhausgasemission durch die Produktion der Seltenerdmetalloxide, am Beispiel der Bayan Obo Produktion in der Inneren Mongolei in China, betrachtet. Schwere Seltene Erden haben eine sehr große Umweltauswirkung. Speziell Tb (Tb_4O_7) und Dy (Dy_2O_3) verursachen hohe Treibhausgasemissionen (siehe Tabelle 5).

Tabelle 5: Treibhausgasemissionen und Gesamtenergieverbrauch (Wärme & Strom) bei der Gewinnung von Seltenerdmetall-Oxiden aus Koltun et al. [22].

	Treibhausgasemission	Gesamtenergieverbrauch Wärme & Strom
	[kg CO ₂ eq / kg SE-Oxid]	[MJ / kg SE-Oxid]
Nd (Nd₂O₃)	66.09	358.45
Dy (Dy₂O₃)	738.45	4153.93
Tb (Tb₄O₇)	1325.42	7455.79

Jin et al. (2016) [8] stellen eine Lebenszyklusanalyse zum direkten Vergleich der Produktion von Sintermagneten aus neuer Magnetausgangslegierung und pulvermetallurgisch hergestellten Recycling-Sintermagneten vor. Die verwendeten Daten für die Neumagnetherstellung werden aus der Publikation von Sprecher et al. (2014) [146] entnommen und mit Industriedaten erweitert. Beim Recycling entstehen weniger radioaktive Nebenprodukte (Thorium oder Uran) als bei der Neuproduktion, außer für die benötigte Menge des Neumaterials zur Wiederherstellung der Korngrenzenphase (3 At.-% in dieser Studie).

Die SE-Produktion läuft in folgenden Schritten ab. Nach der SE-Förderung (4.1 % SEO) durch Bohrungen und Sprengungen folgt die Zerkleinerung und das Mahlen der Erze, gefolgt vom Entfernen des Eisens und anderer Mineralien (z.B. durch magnetische Separierung, Schaumflotation). Die Reinheit der SE-Oxide beträgt bereits 61 %. Durch das „Acid Roasting“ wird das SEO zu

wasserlöslichem $\text{SE}_2(\text{SO}_4)_3$ umgewandelt und extrahiert (92 % SECl_3). Die Separation der einzelnen SEO erfolgt durch Flüssigextraktion, z.B. Nd_2O_3 wird in Fluorid-basierter Salzschnmelze gelöst und Reinigung in einem Elektrolyseprozess zum reinen Nd-Metall [146].

Anschließend werden die Seltenerdmetalle mit den weiteren Elementen gemischt, geschmolzen, im Strip-Casting zur Magnetausgangslegierung und in den nächsten Prozessschritten zu Sinter- bzw. Recycling-Sintermagneten verarbeitet (inkl. HD, Jet-Milling, Mischen, Pressen, Vakuumsintern, Nachbearbeitung). Beim Recycling entfallen die Schritte bis zum HD-Prozess (außer für die Menge an Neumaterial). Die Ausgangsmaterialien werden separiert und gereinigt, bevor sie pulverisiert werden. Die Wirkungskategorien einer Ökobilanz bezeichnen beispielsweise die Auswirkungen auf den Klimawandel im sogenannten „Treibhauspotential“, den Ozonschichtabbau oder die Toxizität für den Menschen. Je nach Wirkungskategorie liegen die Auswirkungen zwischen 31 und 55 % (z.B. 45 % Treibhauspotential [kg CO_2 eq.]) im Vergleich zur Neumagnetherstellung [146].

Zakotnik et al. (2016) [17] ergänzen diese Betrachtung durch einen quantitativen Vergleich des Energieverbrauchs bei beiden Prozessen. Gegenüber der traditionellen Herstellungsrouten (Strip-Casting, HD, Jet-Milling, Ausrichten und Pressen, Sintern und Wärmebehandlung) müssen beim Recycling die Ausgangsmaterialien gesammelt werden („Harvesting“), gefolgt vom Entmagnetisieren und dem Reinigen der Oberfläche. Der darauffolgende Prozess bleibt identisch.

Pulvermischen vor dem Sintern ist auch bei der Neumagnetherstellung nicht unüblich (Dual Alloy). Der Energieverbrauch, von der Förderung bis zur Reduktion der reinen Elemente, wird für die wichtigsten Elemente in Tabelle 6 dargestellt. Der Energieverbrauch der einzelnen Prozessschritte kann der Publikation entnommen werden.

Tabelle 6: Energieverbrauch von der Förderung bis zur Aufreinigung zum reinen Element, entnommen aus Zakotnik et al. [17].

	Nd	Fe	B	Dy	Pr	Al	Cu	Co
Energieverbrauch [kWh/kg]	44.64	6.4	35	359.2	52.8	53.89-63.33	13-30	35-53

Durch das direkte pulvermetallurgische Recycling sind Energieeinsparungen von bis zu 46 % möglich, da das energieintensive Erschmelzen der Ausgangslegierung durch Strip-Casting teilweise eingespart wird. Die energieintensivsten Prozesse, neben Strip-Casting, sind das Jet-Milling und der Sinter- und Wärmebehandlungsprozess.

Jin et al. (2018) [21] stellen eine weitere Lebenszyklusanalyse zum Recycling von Fe-Nd-B-Sintermagneten für den E-Motoreinsatz in EVs vor. Die theoretisch über den Recyclingprozess erreichte Reduktion der Umweltbelastungen liegt, je nach Umweltauswirkung (z.B. Treibhauspotential [kg CO₂ eq.]), zwischen 46 % und 96 %. Bei der Neumagnetproduktion hat der Strip-Casting Prozess, mit 64 bis 96 %, die größte Umweltauswirkung (aller sogenannter Wirkungskategorien). Im Vergleich zum Strip-Casting haben die beim Recycling (0.1 % SE-Einsatz im Vergleich zum Neumaterial) zusätzlich notwendigen Prozesse (z.B. Sammeln, Reinigung) nur 0.4 % der Auswirkung in der Kategorie Treibhauspotential [kg CO₂ eq.].

Marktvolumen

Durch den wachsenden Markt der Elektromobilität wird ebenfalls der Bedarf an Fe-Nd-B-Sintermagneten in den nächsten Jahren zunehmen. Nlebedim et al. (2018) [12] prognostizieren den Marktbedarf 2019 für Fe-Nd-B-Magneten auf 137.2 kt. Auf Basis der Daten von A. Kumar (BCC Research Studie) wird ein Marktvolumen von ca. 140 kt für das Jahr 2020 abgeschätzt. Basierend auf dem Bedarf im Jahr 2015 (80 bis 112 kt) schätzen Schulze et al. [4] ein Wachstumsszenario bis 2030 von Faktor 3 bis 6 (240 bis 633 kt).

Nachdem die Preise von 2009 bis 2011 enorm angestiegen sind (Nd-Oxid 19.1 US\$/kg auf 234.4 US\$/kg; Dy-Oxid 115.7 US\$/kg auf 1449.8 US\$/kg)

ist die Sorge vor einem neuen Preisanstieg bei den Seltenerdmetallen allgegenwärtig [8], [147]. Aktuelle Preise für Seltenerdmetalle bzw. ihre Oxide sind in Tabelle 7 aufgelistet.

Tabelle 7: Preise für SE (2014 – 2018).

	Asian Metal (1.11.2014- 1.11.2015) [9]	Ganguli et al. (2017) [6]	BOMATEC (Stand Oktober 2018) [148] (1RMB = 0.16 US\$)
	US\$/kg SEO	US\$/kg SEO	US\$/kg SE
Nd	50	56-59	63.6
Pr	78	-	-
Pr-Nd Mix (25/75)	-	-	64.8
Dy	283	180-190	264
Tb	574	470-480	612

Schulze et. al (2018) [9] prognostizieren in einer weiteren Studie das Wachstum des Markts für Fe-Nd-B-Recyclingsintermagnete. Bis 2030 wird dieser, abhängig vom Szenario (hohe oder niedrige Nachfrage), mit bis zu 20 bis 45 kt PM-Abfälle zu decken sein. Die Studie zeigt, dass marktseitig Bedarf für die teilweise Deckung (ca. 20 %) mit Recycling-Sintermagneten vorhanden sein wird.

Solange neue Fe-Nd-B-Sintermagnete, bzw. die Rohstoffe, günstig und in ausreichenden Mengen auf dem Markt verfügbar sind, ist es wegen des organisatorischen und technischen Aufwands eine Herausforderung, das Recycling industriell zu verbreiten. In der Betrachtung von Nlebedim et al. [12] wird herausgearbeitet, dass es 2011 wirtschaftlich profitabler gewesen wäre, eine Recycling-Fabrik zu betreiben, als heute (2018 – „normales“ Preisniveau). Sollten die Preise jedoch wieder ansteigen, wäre es ökonomisch von Vorteil, die Technologien einsatzbereit zur Verfügung zu haben.

Hierfür ist es unumgänglich, die jährlichen Gesamtkosten für Rückgewinnung der End-Of-Life-Produkte zu kalkulieren.

In der Publikation von Cong et al. (2015) [26] werden diese Kosten als Summe von purchase cost (C_p), dismantling cost (C_d), inventory cost (C_h), transportation cost (C_t) and facility cost (C_f) modelliert:

$$T_C = C_p + C_d + C_h + C_t + C_f \quad (2.24)$$

Am Beispiel HDD-Festplatten (Nettoertrag 0.5 bis 2.5 US\$/HDD) wirken sich die Lohnkosten für den Ausbau der Magnete am stärksten aus. Ökonomisch sinnvoll wird das hier betrachtete Recycling von Magneten aus HDDs beispielsweise, wenn Firmen große Mengen gleicher Fe-Nd-B-Typen als Ausgangsmaterial beschaffen können (z.B. Google erneuert monatlich 300.000 HDDs) [26]. Damit werden die Kosten für Transport und Bestandsaufnahme reduziert. Hitachi hat eine Anlage entwickelt, die 100 HDDs pro Stunde zerlegen kann. Eine Sensitivitätsanalyse zeigt auf, dass mit 300 HDDs pro Stunde die Kosten gedeckt sind. Signifikante Bedeutung haben immer die Beschaffungskosten für das Ausgangsmaterial, d.h. wenn diese gegen Null gehen oder Gebühren für die Abfallensorgung erhoben werden, steigt die ökonomische Bedeutung des Recyclings [26]. Weitere Studien beschäftigen sich ebenfalls mit der Wirtschaftlichkeit und dem Potential des Recyclings von Fe-Nd-B-Sintermagneten aus HDDs [28], [149], [150].

3 Prozesse, Methoden und modellorientierte Experimente

In diesem Kapitel werden die für die Arbeit verwendeten Geräte und Anlagen, die durchgeführten Methoden sowie der Aufbau der modellorientierten Experimente mit den verschiedenen PM-Ausgangsmaterialien erläutert. Die Spezifikationen der im Rahmen dieser Arbeit beschafften und inbetriebgenommenen Anlagen werden vorgestellt.

3.1 Vorarbeiten

Die zur Machbarkeit des Recycling notwendigen Prozesse und Anlagen werden beschrieben. Die theoretischen Vorüberlegungen zur benötigten Menge neuer Nd-reicher Phase für die Recycling-Sintermagnete werden erläutert.

3.1.1 Anpassung der bestehenden Prozesstechnik an Magnetrecycling

Neumagnet

Der bestehende Laborsinterplatz der Hochschule Aalen ist ursprünglich für die Synthese von Fe-Nd-B-Sintermagneten aus den Ausgangselementen aufgebaut (Neumagnet). Nach Berechnung der Einwaage [Gew.-%] aus der chemischen Zusammensetzung [At.-%] kann mit einem Lichtbogenofen (Eigenbau) die Magnetausgangslegierung synthetisiert werden. Hochreine (annähernd sauerstofffreie) Atmosphäre wird mit einer Turbomolekularpumpe erreicht ($< 10^{-4}$ mbar). Zwischen der Wolfram-Kathode und der Cu-Kokille wird ein Lichtbogen gezündet (ionisiertes Ar). Die Schmelzproben werden aufgeschmolzen und durch 8-maliges Drehen und Umschmelzen homogenisiert. Die Schmelzproben besitzen üblicherweise ein Gewicht von

10 g. Die Oberfläche der Schmelzproben wird mechanisch von Verunreinigungen gereinigt. Anschließend werden diese mit Hilfe eines Bolzenschneiders mechanisch vorzerkleinert (ca. 1 mm) und in eine Glovebox zur weiteren Verarbeitung unter Ar-Atmosphäre ($O_2 < 1$ ppm) eingeschleust. Die vorzerkleinerte Fe-Nd-B-Legierung wird in einer Kugelmühle für 10 bis 45 min zu Pulver vermahlen. Das Pulver wird anschließend in einer mechanischen Siebeinrichtung vom Grobpulver mit einem $20\ \mu\text{m}$ Sieb getrennt. In einer Kupferberyllium(Cu-Be)-Pressmatrize, welche sich in einem Permanentmagnetfeld befindet, wird das Pulver ($< 20\ \mu\text{m}$) bei 500 MPa transversal zu Grünkörpern gepresst. Hierbei wird Stearinsäure als Schmiermittel für die Presswerkzeuge verwendet. Die Grünkörper werden in Tantal-Folie eingepackt und in Quarzampullen bei Unterdruck verschweißt ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar). Die Ampullen können in einem Kammerofen gesintert und wärmebehandelt werden.

Recycling

Für den Recyclingprozess wird dieser Syntheseweg entsprechend angepasst. Zunächst muss das Fe-Nd-B-Sintermagnet-Ausgangsmaterial für das Recycling vorbereitet werden. Um schädliche Einflüsse durch Verunreinigungen zu vermeiden, wird die Beschichtung mechanisch entfernt (Schleifen auf SiC-Papier) und die Oberfläche mit Ethanol gereinigt. Die zusätzlich benötigte Magnetausgangslegierung (Zusatzlegierung), zur Wiederherstellung der Korngrenzenphase, wird ebenfalls oberflächlich gereinigt. Dies unterscheidet sich nicht vom Herstellungsprozess neuer Magnete. Nach Vorzerkleinerung mit dem Bolzenschneider (ca. 1 mm große Stücke), werden die Materialien analog der Synthese von Neumagneten getrennt voneinander in der Glovebox vermahlen und gesiebt (Mahldauer 10 bis 90 min). Die Sieb-Fractionen $< 20\ \mu\text{m}$ werden entsprechend der Mischungsberechnung für die gewünschte chemische Zielzusammensetzung der Recyclingmagnete eingewogen (siehe Kapitel 3.1.2), zur Homogenisierung der Pulvermischung für 10 min in der Kugelmühle gemahlen und direkt im Anschluss gesiebt ($< 20\ \mu\text{m}$). Das Pressen und Ausrichten erfolgt analog der Herstellung von Neumagneten. Die Sintertemperatur und -dauer und die Wärmebehandlung kann variiert werden. Schematisch sind die Prozessschritte in Abbildung 3.1 dargestellt. Der **Neumagnet-Prozess** beinhaltet alle Prozessschritte für die Herstellung

von neuen Fe-Nd-B-Sintermagneten. Der beschriebene Recyclingprozess wird als **Recycling (I)** bezeichnet und die in Kapitel 3.3 beschriebene Erweiterung mit neuen Anlagen als **Recycling (II)**.

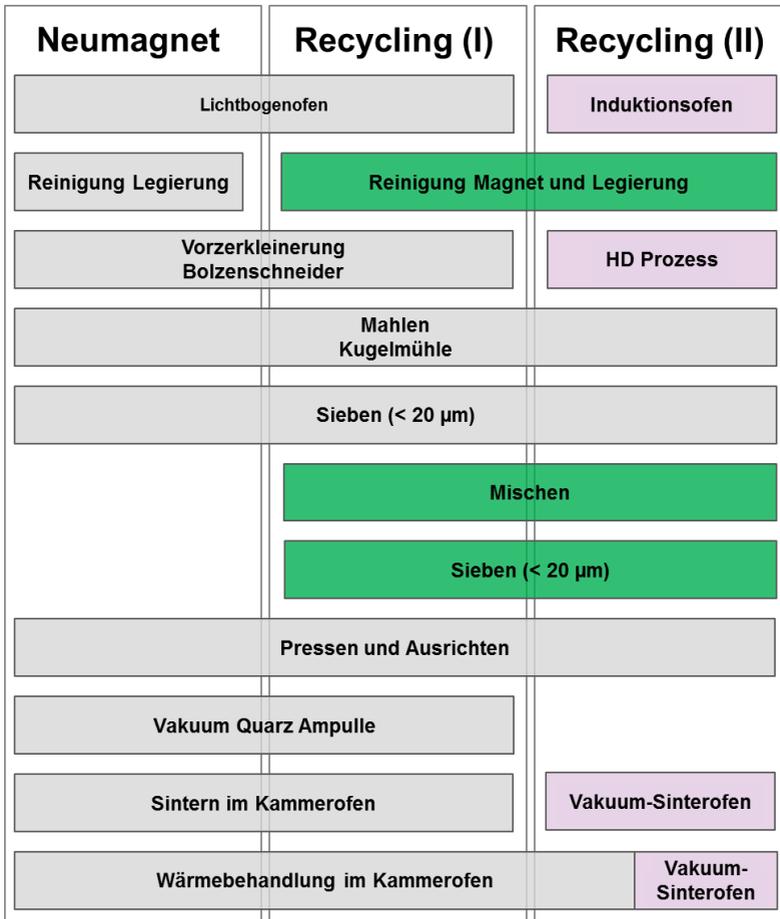


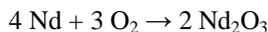
Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der beiden verwendeten Syntheserouten Recycling (I) und (II) im Vergleich zur Herstellung von Neumagneten.

Im weiteren Verlauf der Versuche wird das Erschmelzen der Magnetlegierungen im Induktionsofen in größeren Mengen durchgeführt. Zudem wird der HD-Prozess im speziell angefertigten Wasserstoffrohrföfen zur Vorzerkleinerung und Versprödung des Magnet-Ausgangsmaterials und der Magnetlegierungen verwendet. Um die HD-behandelten Proben während des Sinterprozesses zu dehydrieren, wird dieser im Elevator-Sinterofen unter Vakuum durchgeführt. Die genauere Erläuterung dieser Anlagen erfolgt in Kapitel 3.3.

3.1.2 Berechnung des Nd-Überschusses

Wie aus der Literatur (siehe Kapitel 2.3.1) bekannt ist, muss beim Recyclingprozess ein neuer Anteil an SE-reicher Legierung zugegeben werden, um ausreichend gute magnetische Eigenschaften zu erreichen. Der Nd-Überschuss in den Sintermagneten wird benötigt, um die notwendige Sinteraktivität zu erreichen und ausreichend dichte Sintermagnete herzustellen. Zudem muss ausreichend flüssige Phase beim Sintern vorliegen, um die $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Körner magnetisch zu entkoppeln und hohe H_C zu erreichen. Im PM-Ausgangsmaterial ist dieses Verhältnis bereits durch die chemische Zusammensetzung der Magnetlegierung eingestellt. Beim Recycling geht jedoch ein Teil der Nd-reichen Phase durch Oxidation in Nd-Oxide über und fehlt somit für die Entkopplung der $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Körner. Des Weiteren behindern die Oxide das Sintern. Bei hohen Temperaturen werden in Abhängigkeit des Sauerstoff-Partialdrucks verschiedene Oxide im System Nd-Fe-O gebildet [151].

Für die Überlegung der benötigten Nd-Menge beim Recycling wird vom einfachen Fall der Bildung von Nd_2O_3 aus reinem Neodym in den Korngrenzen ausgegangen. Die Oxidation läuft über folgende Reaktion ab:



Mit Verwendung der Molaren Massen werden aus der Reaktion die entstehenden Massen unter Annahme von 1 g Nd als Edukt berechnet. Über die Dichte werden die Volumen der Edukte und des Produkts bestimmt (siehe Tabelle 8). Der Vergleich der Volumen von Nd und Nd_2O_3 auf Basis der

Stöchiometrie zeigt, dass durch die Volumenzunahme von 1 Vol.-% Nd_2O_3 das hierzu reagierende Nd um 0.9 Vol.-% abnimmt.

Tabelle 8: Berechnung der Volumenzunahme bei der einfachen Reaktion von Neodym mit Sauerstoff zu Neodynoxid über die Molaren Massen und die Stöchiometrie der Reaktionsgleichung.

	Edukte		Produkt
Reaktion	4 Nd	3 O ₂	3 Nd ₂ O ₃
Molare Masse [g/mol]	576.8	96.0	673.0
Masse [g]	1	0.17	1.17
Volumen [g/cm ³]	0.14	-	0.16
Volumenzunahme [Vol.-%]	1		0.9

Dies spricht für eine Volumenexpansion im Sintermagneten durch die Oxidation um 13 %. Aus Vorversuchen ist bekannt, dass der Oxidanteil in Recycling-Sintermagneten um bis zu ca. 5 Vol.-% zunimmt. Nun entsprechen 5 Vol.-% Nd_2O_3 nach dieser Betrachtungsweise 4.4 Vol.-% Nd, die bei der Reaktion umgewandelt werden. In einem 1 cm³ Sintermagnetwürfel ($\rho = 7.5 \text{ g/cm}^3$) entspricht dies einer Abnahme von 0.3 g Nd, welches zu Nd_2O_3 oxidiert, bzw. 4.3 Gew.-%.

In der Literatur wird durch Berechnung der Sauerstoff- bzw. Oxidzunahme von Kawasaki et al. [127] der Wert mit 4 Gew.-% angegeben, was die Herangehensweise bestätigt. Dies bedeutet +2.5 At.-% für eine ternäre Zusammensetzung (Fe82-Nd12-B6).

Die benötigte Menge der Legierungszugabe wird im Folgenden aus der Abschätzung der durch Oxidation verlorenen Menge an Nd bestimmt.

Zur Berechnung der benötigten Menge der Nd-haltigen Zugabe-Legierung nach DIN 1310 [152] muss zunächst die chemische Zusammensetzung des permanentmagnetischen Ausgangsmaterials z.B. aus einer EDX Messung bekannt sein. Alternativ kann man die Menge des Nd-Überschusses auch mit der stöchiometrischen $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Zusammensetzung als Basis berechnen (z.B.

wenn die genaue Zusammensetzung des PM-Ausgangsmaterials nicht bekannt ist).

Der Anteil X_A der Komponente A (PM-Ausgangsmaterial) und X_B der Komponente B (Zugabe-Legierung) auf Basis der Nd-Gehalte in At.-% kann folgendermaßen ermittelt werden. Um die Anteile in Abhängigkeit des gewünschten Nd-Überschusses $\Delta Nd(\dot{U})$ zu berechnen muss $Nd(A)$, der Nd-Gehalt des Ausgangsmaterials und $Nd(B)$, der Nd-Gehalt der Zugabe-Legierung bzw. deren Differenz $\Delta Nd(A,B)$, bekannt sein:

$$\begin{aligned} X_A &= \frac{Nd(A) + \Delta Nd(\dot{U}) - Nd(B)}{Nd(A) - Nd(B)} \cdot 100 \\ &= \left(1 - \frac{\Delta Nd(\dot{U})}{\Delta Nd(A,B)} \right) \cdot 100 \text{ [\%]} \end{aligned} \quad (3.1)$$

$$X_B: 100 - X_A \text{ [\%]}$$

$Nd(A)$: Nd-Gehalt des Ausgangsmaterials [At.-%]

$Nd(B)$: Nd-Gehalt der Zugabe-Legierung [At.-%]

$\Delta Nd(A,B)$: Differenz des Nd-Gehalts (Ausgangsmaterial und Zugabe-Legierung) [At.-%]

$\Delta Nd(\dot{U})$: gewünschter Nd-Überschuss in Recycling-Mischung [At.-%]

Der Anteil in [%] kann nun mit der molaren Masse M_A bzw. M_B [g/mol] in den Gewichtsanteil der Komponente A (Ausgangsmaterial) bzw. B (Zusatzlegierung) [Gew.-%] umgerechnet werden:

$$m_A = \frac{X_A \cdot M_A}{(X_A \cdot M_A) + (X_B \cdot M_B)} \text{ [Gew.-%]} \quad (3.2)$$

$$m_B = 100 - m_A \text{ [Gew.-%]}$$

Weitere Vorversuche haben bestätigt, dass die Zugabe von 2.5 At-% in Form einer ternären Zugabe-Legierung nicht ausreicht, um Recycling-Sintermagnete mit ausreichender Dichte herzustellen. Um die Sinterakti-

vität, durch die Behinderung des gestiegenen Oxidgehalts, weiter zu steigern, wird die Zugabemenge für diese Arbeit auf 5 At.-% erhöht.

In der Beispiel-Berechnung wird dies mit der stöchiometrischen Zusammensetzung durchgeführt ($\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$: Fe82.35-Nd11.76-B5.66 (At.-%)). Bei Verwendung der Zugabe-Legierung Fe67-Nd26-B7 ergibt sich ein Gewichtsanteil des PM-Ausgangsmaterials von $m_A = 61$ Gew.-%.

3.1.3 Machbarkeit des Recyclings

In diesem Kapitel wird die Herangehensweise der ersten Recyclingversuche beschrieben, welche die Machbarkeit des Recyclingprozesses aufzeigen. Das Ziel ist, mit den vorhandenen Prozessanlagen Recyclingmagnete herzustellen, welche eine ausreichend hohe Dichte (ca. 7.5 g/cm^3) und gute magnetische Eigenschaften (J_R , H_C), ähnlich des Ausgangsmaterials, aufzeigen. Die hier gesammelten Erfahrungen dienen als Basis für die Recyclingversuche mit variierenden Prozessparametern.

In den ersten Recycling-Vorversuchen werden Altmagnete, in Anlehnung an den Herstellungsprozess von Sintermagneten aus neuen Magnetlegierungen, vermahlen und gesiebt. Die ersten Versuche werden mit HT-Ausgangsmaterial durchgeführt (siehe Kapitel 3.4). Im Laufe der weiteren Untersuchungen wird das HT-Ausgangsmaterial charakterisiert. Alle Prozessschritte für die Untersuchung der Machbarkeit werden über den **Recycling Prozess (I)** durchgeführt (siehe Kapitel 3.1.1).

3.1.3.1 Ternäre Schmelzproben mit variablem Nd-Gehalt

Die Menge an zusätzlich benötigter schmelzflüssiger Nd-reicher Phase, zur magnetischen Entkopplung der hartmagnetischen Phase in den Recycling-Sintermagneten, wird unter Berücksichtigung der Legierungszusammensetzung (Altmaterial und Zusatzlegierung) theoretisch berechnet (siehe Kapitel 3.1.2). Die Menge an zusätzlichem Nd kann sowohl durch den Nd-Gehalt der Zusatzlegierung, als auch durch die Menge an zugegebener Legierung ge-

steuert werden. Es werden Schmelzproben mit variabler ternärer Fe-Nd-B-Zusammensetzung im Lichtbogenofen hergestellt:

- Fe74-Nd20-B6
- Fe72.5-Nd21.5-B6
- Fe71-Nd23-B6
- Fe67-Nd26-B7

3.1.3.2 Ternäre Schmelzproben mit variablem Nd-Gehalt

Die Mahldauer der Zusatzlegierung wird während den ersten Versuchen konstant bei 45 min belassen. Aus der Synthese von Neumagneten (ohne HD) ist bekannt, dass sowohl die Pulverausbeute, die Partikelgröße und die magnetischen Eigenschaften, durch die erzielte Korngröße in den Sintermagneten, mit dieser Mahldauer die besten Ergebnisse liefern. Die Mahldauer ist ein wichtiger Prozessparameter um die Korngröße der Pulver bei möglichst niedrigem Oxidgehalt einzustellen, dieser steigt mit längerer Mahldauer an.

3.1.3.3 Anpassung der Sintertemperatur

Durch Variation der Sinterparameter (Sintertemperatur und -dauer) können die Dichte, die Korngröße und somit die magnetischen Eigenschaften beeinflusst werden. Bei Sintertemperaturen > 1040 °C nimmt das Kornwachstum während des Sinterns stark zu [80]. Die Sintertemperatur wird für die Voruntersuchungen zwischen 1060 °C und 1100 °C variiert, die Sinterdauer beträgt 1 h. Die anschließende Wärmebehandlung von Sintermagneten und der Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften von Fe-Nd-B-Sintermagneten mit Additiven wird in einer Masterthesis von Frey untersucht [153]. Das Ergebnis zeigt, dass eine zweistufige Wärmebehandlung (2 h bei 800 °C, 2 h bei 500 °C), im Vergleich zu beispielsweise 2 h bei 600 °C, ein größeres Koerzitivfeld ergibt.

3.2 Messtechnik und Charakterisierungsmethoden

Die wärmebehandelten Recycling-Sintermagnete werden über die Dichtebestimmung nach dem archimedischen Prinzip hinsichtlich Eignung des Prozesses bewertet. Die magnetischen Eigenschaften werden über die Messung der Entmagnetisierungskurve im Permagraph bestimmt. An Mikroskopschliffen werden am Lichtmikroskop Aufnahmen der Mikrostruktur im Hellfeld und polarisiertem Licht (Kerr-Effekt) angefertigt, welche über die Quantitative Gefügeanalyse (QGA) hinsichtlich der wesentlichen Gefügekenndaten ausgewertet werden. Die chemische Zusammensetzung kann im Rasterelektronenmikroskop über EDX-Messungen näherungsweise gemessen werden.

3.2.1 Magnetmesstechnik

In einem Fluxmeter wird der magnetische Fluss ϕ gemessen. Da dieser nicht direkt gemessen werden kann, wird die elektrische Spannung über das Induktionsgesetz gemessen. Der Fluss ändert sich mit der Zeit, wodurch eine Spannung u in einer Messspule induziert wird, welche den magnetischen Fluss umgibt [154].

$$u(t) = -N \cdot \frac{d\phi}{dt} \text{ [V]} \quad (3.3)$$

wobei N die Anzahl der Windungen der Spule bezeichnet.

Der magnetische Fluss ergibt sich aus der zeitlichen Änderung zwischen t_1 und t_2 .

$$\phi = -\frac{1}{N} \int_{t_1}^{t_2} u(t) dt + \phi_0 \text{ [Vs]} \quad (3.4)$$

Zunächst wird der zu messende Magnet im Impulsmagnetisierer bei 5 T vollständig magnetisiert (IM-K Impulsmagnetisierer, Magnet-Physik Dr. Steingroever GmbH). Über die magnetometrischen Messungen an der Hyste-

rese-Messanlage (Permagraph C-300, Magnet-Physik Dr. Steingroever GmbH) können bei Raumtemperatur bis 200 °C Entmagnetisierungskurven im 2. Quadranten gemessen werden. Die Messung erfolgt nach DIN EN 10332 [155]. J und H werden simultan gemessen, wofür zwei Integratoren (Fluxmeter) benötigt werden. Hieraus lassen sich die magnetischen Eigenschaften wie z.B. $(BH)_{max}$, J_R und H_C bestimmen.

Aus den Hochtemperatur-Messungen können die Temperaturkoeffizienten α für die Remanenz und β für das Koerzitivfeld berechnet werden [137].

$$\alpha = \frac{J_R(T) - J_R(20^\circ\text{C})}{J_R(20^\circ\text{C}) \cdot (T - 20^\circ\text{C})} \cdot 100 \text{ [%/K]} \quad (3.5)$$

$$\beta = \frac{H_C(T) - H_C(20^\circ\text{C})}{H_C(20^\circ\text{C}) \cdot (T - 20^\circ\text{C})} \cdot 100 \text{ [%/K]} \quad (3.6)$$

3.2.2 Entwicklung von mikroskopischen Auswertemethoden

Von den Recyclingmagneten werden Scheibchen mit ca. 1 mm Dicke in c-Richtung abgetrennt (Präzisionstrennmaschine IsoMet™ Low Speed, Buehler, ITW Test & Measurement GmbH) und in Epoxidharz eingebettet. Mit Hilfe wasserfreier Poliersuspensionen (Struers GmbH) und Politur bis 0.05 μm (RotoPol-31, Struers GmbH) können die oxidationsempfindlichen Proben weitgehend artefaktfrei präpariert werden.

3.2.2.1 Lichtmikroskopie

Repräsentative Stellen können im Lichtmikroskop (Axio Imager.Z2m, Carl Zeiss Microscopy GmbH) korrelativ im Hellfeld und polarisierten Licht bis zu einer Vergrößerung von 1000-fach (in Immersionsöl) aufgenommen werden. Durch das Abtrennen der Scheibchen in c-Richtung und Einbetten dieser parallel zur Schliffebene können Streifendomänen im polarisierten Licht sichtbar gemacht werden (siehe Kapitel 2.1.4). Im Kerr-Effekt können die einzelnen $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Körner sichtbar gemacht werden, wohingegen im

Hellfeld (ohne Ätzung) keine Korngrenzen sichtbar sind. Für die Phasenanalyse und die Bestimmung der Korngröße aus den Kerr-Aufnahmen werden Aufnahmen mit 1000-facher Vergrößerung in Immersionsöl benötigt.

3.2.2.2 Ermittlung der Korngröße

Durch Analyse der Kerr-Aufnahmen kann die Korngröße der hartmagnetischen $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Körner bestimmt werden. Hierzu werden mindestens 200 bis zu 890 Körner je charakterisiertem Sintermagnet, unter Berücksichtigung der Abweichung in Höhe und Breite, von Hand vermessen. Die Vermessung erfolgt über das Längenmess-Tool der Software AxioVision 4.9.1.0 (Carl Zeiss Microscopy GmbH). Der Mittelwert aus Höhe und Breite bildet den mittleren Korndurchmesser eines Korns. Aus allen vermessenen Körnern kann wiederum der Mittelwert gebildet werden, dieser entspricht der mittleren Korngröße in der Probe D_{50} [μm], d.h. 50 % aller Körner sind kleiner als der angegebene Wert.

3.2.2.3 Quantitative Gefügeanalyse (QGA)

Mit Hilfe softwaregestützter Auswertung (AxioVision 4.9.1.0, Carl Zeiss Microscopy GmbH) kann eine Quantitative Gefügeanalyse (QGA) zur Auswertung der Bilder durchgeführt werden. Über die Anzahl und die repräsentative Verteilung der ausgewerteten Aufnahmen über die Probe kann die Qualität und Statistik der Methode verbessert werden. Um eine ausreichende Qualität der Aufnahmen zu erreichen, werden diese in 1000-facher Vergrößerung in Immersionsöl aufgenommen. Über die Intensitätsverteilung der Farben (Rot, Grün, Blau) werden die Phasen definiert und es ergeben sich Schwellwerte. Jedes Pixel der Aufnahme wird über die Schwellwerte einer Phase zugeordnet. Die Aufnahme kann so in die Phasen segmentiert werden. In Abbildung 3.2 ist exemplarisch eine Aufnahme eines in die verschiedenen Phasen segmentierten Sintermagneten dargestellt.

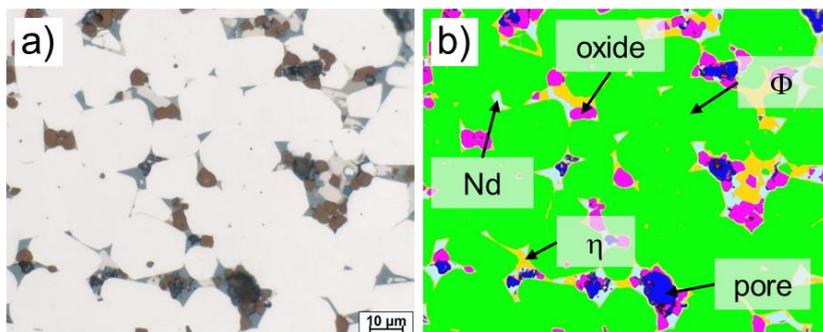


Abbildung 3.2: Recycling-Sintermagnet, 1000-fache Vergrößerung, a) Hellfeld-Aufnahme b) für QGA segmentiert mit Schwellwert-Verfahren (Grün: $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$, Hellblau: Nd, Gelb: $\text{Fe}_4\text{Nd}_{1,1}\text{B}_4$, Pink: Nd-Oxid, Blau: Pore).

Für ein Messprogramm zur Segmentierung in die verschiedenen Phasen werden zunächst die Bildparameter zur Steigerung des Farbkontrasts optimiert (u.a. Helligkeit, Kontrast, Gamma). Im Anschluss werden die Schwellwerte für die die Segmentierung der Phasen definiert (siehe Tabelle 9).

Tabelle 9: Parameter für die Bildoptimierung und definierte Schwellwerte für die Segmentierung der Phasen bei der QGA von Fe-Nd-B-Recyclingsintermagneten.

Helligkeit	-0.5		
Kontrast	1.2		
Gamma	0.5		
Sigmafilter	14		
Schwellwert der Segmentierung	Rot	Grün	Blau
$\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ (Φ)	194 - 255	183 - 255	203 - 255
$\text{Fe}_4\text{Nd}_{1,1}\text{B}_4$ (η)	132 - 219	135 - 210	136 - 209
Poren	40 - 64	39 - 76	46 - 85
Oxide	32 - 146	24 - 112	36 - 114
Nd	97 - 113	116 - 132	128 - 144

Nach einer Kantenglättung wird von der Software ein automatisierter Vorschlag des segmentierten Bildes ausgegeben. Farblich ähnlich erscheinende Phasen, wie beispielsweise schwarze Oxide und Poren sind maschinell schwerer voneinander zu trennen. Die automatische Segmentierung jeder einzelnen Aufnahme wird daher manuell überprüft, gefolgt von einer händischen Korrektur bzw. Zuweisung nicht oder falsch detektierter Phasen.

Die gemessenen Flächen (Phasenanteile) entsprechen dem 3-dimensionalen Volumen der Phase in Volumenprozent [Vol.-%].

3.2.2.4 Rasterelektronenmikroskopie / EDX

Die chemische Zusammensetzung der Ausgangs- und Recyclingmagnete wird mit dem Elektronenmikroskop Carl Zeiss LEO Gemini 1525 (EDAX Analysensystem mit EDX) gemessen. Zur EDX Messung der chemischen Zusammensetzung wird an mindestens 3 Stellen eines Magneten bei 150-facher Vergrößerung ein Flächenscan über den gesamten Bildausschnitt (ca. 0.4 mm^2) angefertigt (20 kV, $120 \mu\text{m}$ Blende, Arbeitsabstand $\text{WD} = 10 \text{ mm}$). Zur Quantifizierung der chemischen Zusammensetzung wird der Mittelwert der Messungen für die einzelnen Elemente gebildet.

3.2.3 Fehlerbetrachtung

Die verschiedenen Messverfahren beinhalten Abweichungen, bzw. Schwankungen, die im Folgenden dargestellt werden.

Die Messung der magnetischen Eigenschaften im Permagraph hängt von der bestimmten Masse und der archimedisch bestimmten Dichte der Probenkörper ab. Die Massen an Luft und in Ethanol werden durch 5-maliges Wiederholen der Messungen bestimmt. Der ermittelte Fehler liegt im Bereich von $\pm 0.002 \text{ g}$. Die Dichte kann mit einer Genauigkeit von $\pm 0.01 \text{ g/cm}^3$ bestimmt werden, die Temperatur während der Messung wird bei der Berechnung berücksichtigt. Aus der Masse, der Dichte und der Höhe wird im Permagraph die Fläche der Probe berechnet. Die Koerzitivfeldstärke wird mit einer Genauigkeit von $\pm 5 \text{ kA/m}$, die Remanenz mit Abweichungen im Bereich von $\pm 0.01 \text{ T}$ gemessen.

Die Quantitative Gefüge Analyse (QGA) zur Bestimmung der Volumenanteile liefert bei Auswertung von 10 bis 20 Aufnahmen mit 1000-facher Vergrößerung einen Mittelwert mit Standardabweichung von bis zu ± 2.5 Vol.-% bei der $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase, welche mit >70 Vol.-% in den Sintermagneten auftritt. Für die Oxide mit kleinerem Anteil von ca. 5 Vol.-% zeigt sich eine Standardabweichung von ca. 1 bis maximal 1.5 Vol.-%.

Die Messung der chemischen Zusammensetzung im REM durch EDX gibt eine quantitative Zusammensetzung des Messbereichs wieder, welche jedoch den B-Gehalt (Ordnungszahl 5) nicht erfasst. Auf die Berücksichtigung des B-Gehalts zur Ermittlung der Gesamtzusammensetzung aus EDX wird in Kapitel 5.2 näher eingegangen. Die erhaltenen Messwerte aus den Flächenscans über die EDX-Analysen zeigen eine Standardabweichung der einzelnen Elemente im Bereich < 0.5 At.-% bei mehrmaliger Wiederholung der Messung.

3.3 Weiterentwicklung und Inbetriebnahme der Prozesstechnik

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Prozesstechnik zur pulvermetallurgischen Herstellung von Sintermagneten mit neuen Anlagen erweitert. Im Gegensatz zum bisherigen Laborsinterplatz für Kleinmengen (ca. 10 g) (siehe Kapitel 3.1.1) entsprechen die neuen Anlagen dem industriellen Stand der Technik, sind jedoch in der Lage, weiterhin Labormengen zu verarbeiten (g bis kg). Hierdurch wird eine große Flexibilität in den Versuchen erreicht, da in kurzer Zeit verschiedene Legierungssysteme bzw. Sintermagnete beim Recycling verarbeitet werden können.

Ein Induktionsofen dient zum Erschmelzen der Ausgangslegierung aus den Rohstoffen, die Schmelze wird in eine Cu-Kokille abgegossen. Im Wasserstoff-Rohofen können die Ausgangslegierungen bzw. Sintermagnete vorzerkleinert und versprödet werden. In einer Jetmühle mit Sicherterrad werden die versprödeten und vorzerkleinerten Pulver vermahlen. In die hydraulische Presse ist ein Elektromagnet integriert. Der Aufbau ermöglicht das transver-

sale Pressen von Grünkörpern mit großer Feldausrichtung. Der Elevator-Sinterofen kann mit den Grünkörpern für das Sintern und die Wärmebehandlung beladen werden. Die erweiterte Prozesstechnik ermöglicht beispielsweise auch die Verarbeitung duktiler Legierungen mit hohem Seltenerdmetallgehalt (z.B. Fe₂₆-Nd₆₇-B₇) durch den HD-Prozess und das Sintern im Elevator-Sinterofen, mit kontinuierlichem Vakuum zur vollständigen Dehydrierung der Grünkörper. Stand der Technik für die Herstellung der Ausgangslegierung ist das Strip-Casting. Diese Anlagen benötigen eine Mindestmenge von mehreren kg Schmelze. Diese Technik kann in der zur Verfügung stehenden Labor-Infrastruktur nicht betrieben werden.

Im Rahmen dieser Arbeit werden der Induktionsofen, der Wasserstoff-Rohofen und der Elevator-Sinterofen in Betrieb genommen. Die Inbetriebnahme erfolgt mit einer quasiternären Legierung, zur direkten Herstellung von Fe-Nd-B-Sintermagneten, der Nd-reichen Legierung Fe₆₇-Nd₂₆-B₇ und der eutektischen Zusammensetzung E₂: Fe₂₆-Nd₆₇-B₇.

Die Inbetriebnahme der neuen Anlagen erfolgt in Abgleich mit der bisherigen Prozessroute (**Recycling I** – siehe Kapitel 3.1.1). Durch Austausch einzelner Komponenten in der Prozessroute wird der Einfluss auf die Sintermagnete untersucht, die Ergebnisse in Bezug auf die Recyclingexperimente sind in Kapitel 4.2 und 4.3 zu finden. Im Folgenden wird vor allem auf die Anlagenfunktion und die Herstellung der Book-Mold-Cast (BMC)-Gussblöcke aus dem Induktionsofen eingegangen.

3.3.1 Induktionsofen: Book-Mold-Cast (BMC)

Es werden zunächst drei Legierungen hergestellt. Die eutektische Zusammensetzung E₂: Fe₂₆-Nd₆₇-B₇ (Abbildung 3.3) wird zur Herstellung von Recycling-Sintermagneten verwendet. Sie kann auf Grund des großen Nd-Gehalts und der damit verbundenen Duktilität nur nach vorangegangene HD-Prozess pulverisiert werden. Die Nd-reiche Phase ist an der graublauen Färbung zu erkennen. Zudem treten drei mit beige/weißer Phase durchzogene eutektische Bereiche auf, das grob lamellare, fein lamellare und federartige Eutektikum. Die hellbraune Fe₄Nd_{1,1}B₄-Phase kommt in größeren

Bereichen vor und es sind schwarz-rötliche Oxide zu sehen (Abbildung 3.3 a)). Die Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme (Abbildung 3.3 b)) zeigt einen typischen Ausschnitt für eine EDX-Messung über einen Flächenscan (150-fache Vergrößerung, ca. 0.4 mm^2) zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung. Auch hier ist über den größeren Bereich der Probe hinweg zu sehen, dass sich die Phasen homogen verteilen. Die großen eutektischen Bereiche sind durch lange schmale und runde $\text{Fe}_4\text{Nd}_{1.1}\text{B}_4$ -Phasen durchzogen, die im Rückstreuelektronen-Kontrast schwarz erscheinen.

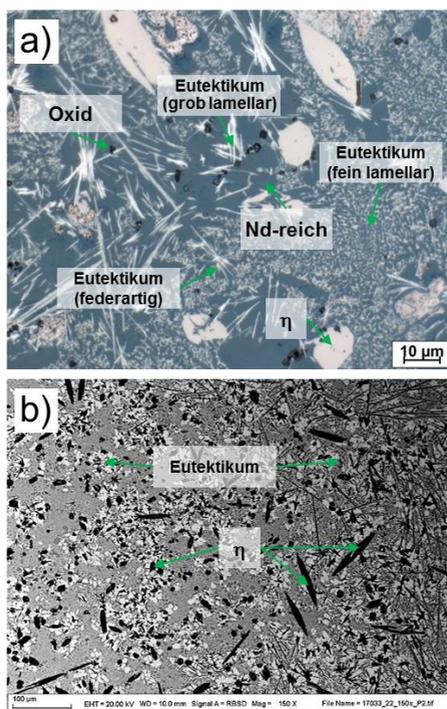


Abbildung 3.3: Induktionsofen (IF)-Gussblock, Fe26-Nd67-B7, a) 1000-fach in Immersionsöl (Hellfeld), b) REM BSE 150-fach (EDX Mittelwert: FeK28.9-NdL71.1).

Aus der in Abbildung 3.4 gezeigten Zusammensetzung Fe_{75.2}Nd_{18.8}B₆ können neue Sintermagnete hergestellt werden (siehe Abbildung 3.6). Die Mikrostruktur besteht aus der beigen hartmagnetischen Fe₁₄Nd₂B-Phase, welche während der Primärkristallisation in langgestreckten Körnern erstarrt (Abbildung 3.4 a)). Dazwischen liegen Nd-reiche Phase sowie Fe₄Nd_{1.1}B₄. Die Ausrichtung der Fe₁₄Nd₂B-Phase kann man in der Kerr-Aufnahme erkennen (Abbildung 3.4 b) c-Achse in Richtung der Streifendomänen). Zusammenhängend dendritisch erstarrte, durch Nd-reiche Phase getrennte, Bereiche erkennt man durch dieselbe Kristallorientierung. Es ist kein freies α -Fe im Gefüge erkennbar. Abbildung 3.4 c) zeigt bei kleineren Vergrößerungen die REM-Aufnahme.

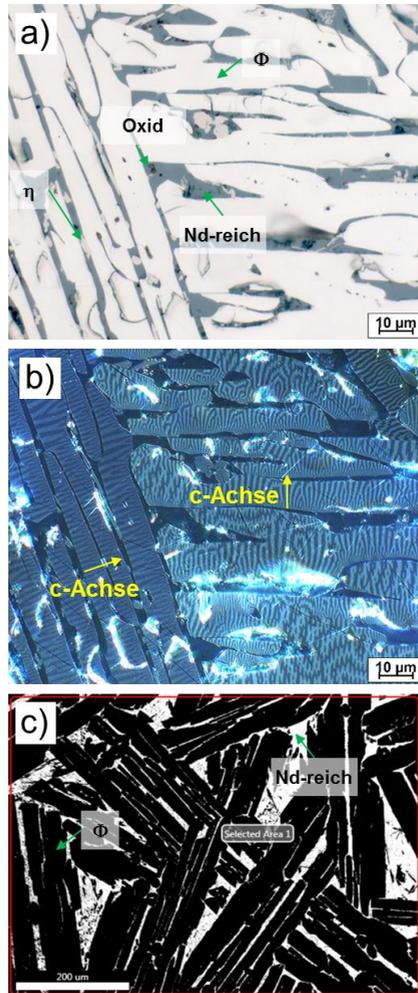


Abbildung 3.4: Induktionsofen (IF)-Gussblock, Fe75.2-Nd18.8-B6, a) 1000-fach in Immersionsöl (Hellfeld), b) Kerr-Effekt, c) REM-BSE 150-fach (EDX Mittelwert: FeK80.7-NdL19.3).

Abbildung 3.5 zeigt die Nd-reiche Zusammensetzung Fe67-Nd26-B7.

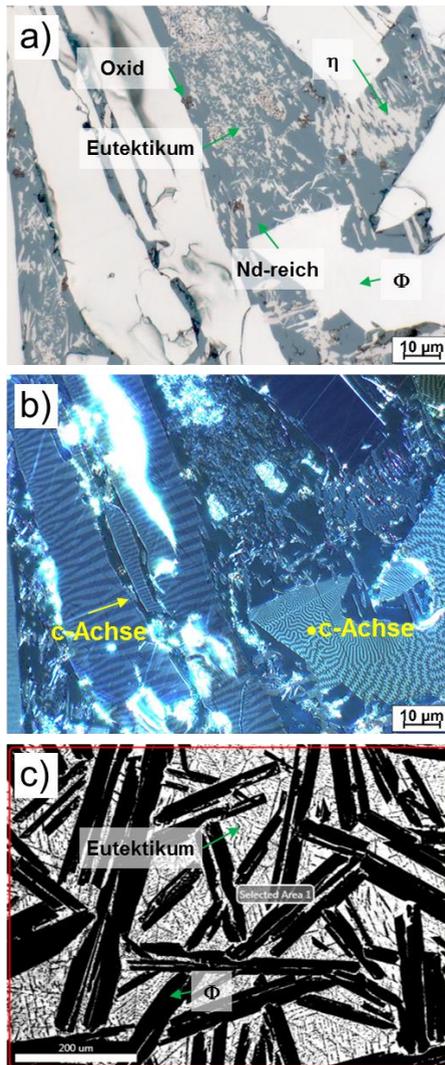


Abbildung 3.5: Induktionsofen (IF)-Gussblock, Fe67-Nd26-B7, a) 1000-fach in Immersionsöl (Hellfeld), b) Kerr-Effekt, c) REM-BSE 150-fach (EDX Mittelwert: FeK74.3-NdL25.7).

Mit ihr werden ebenfalls durch Mischen mit PM-Ausgangsmaterial Recycling-Sintermagnete hergestellt. Der Anteil an hartmagnetischer $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase ist hier wegen des geringeren Fe-Gehalts von 67 At.-% kleiner als bei der Zusammensetzung mit 75.2 At.-% Fe. Die langgestreckten erstarrten Bereiche der $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase sind von großen eutektischen Bereichen durchzogen. Ebenfalls sind Oxide und $\text{Fe}_4\text{Nd}_{1.1}\text{B}_4$ -Phase zu erkennen. Freies α -Fe tritt nicht auf (Abbildung 3.5 a)). In der Kerr-Aufnahme (Abbildung 3.5 b)) sind sowohl Streifendomänen, mit Ausrichtung der c-Achse in der Bildebene, als auch Abschlussdomänen, mit Ausrichtung orthogonal zu dieser, zu sehen. In Abbildung 3.5 c) kann man über einen größeren Bereich die homogene Erstarrung der $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Primärkristalle (schwarz) erkennen, welche von großen eutektischen Bereichen umgeben sind.

Im Rasterelektronenmikroskop wird die chemische Zusammensetzung an mehreren Stellen durch Flächenscans (150-fache Vergrößerung, ca. 0.4 mm^2) gemessen. In Tabelle 10 sind die Mittelwerte aus den Messungen angegeben. Das Verhältnis von Fe/Nd der EDX-Messergebnisse und der tatsächlichen (eingewogenen) chemischen Zusammensetzung (in Klammer) ist angegeben.

Tabelle 10: EDX Messungen der Book-Mold-Cast (BMC) Gussblöcke aus dem Induktionsofen.

	TM (FeK)	SE (NdL)	TM/SE-Verhältnis EDX (chem. Zusammensetzung)
	[At.-%]		[]
Fe75.2-Nd18.8-B6	80.7	19.3	4.2 (4.0)
Fe67-Nd26-B7	74.3	25.7	2.9 (2.6)
E ₂ : Fe26-Nd67-B7	28.9	71.1	0.4 (0.4)

Die Gussblöcke werden im Anschluss an den Guss nicht ausgelagert (as-cast Zustand). Im Lichtmikroskop wird beobachtet, dass durch den gewählten Abguss-Prozess die Homogenität der Proben, ohne sichtbares α -Fe im Gefüge, gewährleistet ist. Dies trifft sowohl auf den Rand der Proben als auch auf die Mitte der Gussblöcke zu.

Aus dem Gussblock Fe75.2-Nd18.8-B6 wird ein Sintermagnet über die pulvermetallurgische Herstellungsrouten „Neumagnet“ hergestellt (siehe Kapitel 3.1.1). Die Ausgangslegierung wird mit dem Induktionsofen hergestellt, das Material wird mechanisch vorzerkleinert (ohne HD-Prozess) und in der Quarzampulle gesintert und wärmebehandelt (1 h bei 1060 °C und 2 h bei 600 °C). Die charakteristische Sintermagnetstruktur mit den hartmagnetischen Körnern, getrennt durch Nd-reiche Phase, Poren, Oxide und teilweise eutektische Bereiche ist in Abbildung 3.6 a) zu sehen. In der Kerr-Aufnahme ist zu erkennen, dass die c-Achse vorzugsweise senkrecht zur Bildebene liegt, d.h. es liegt eine hohe Anisotropie im Sintermagneten vor (Abbildung 3.6 b)).

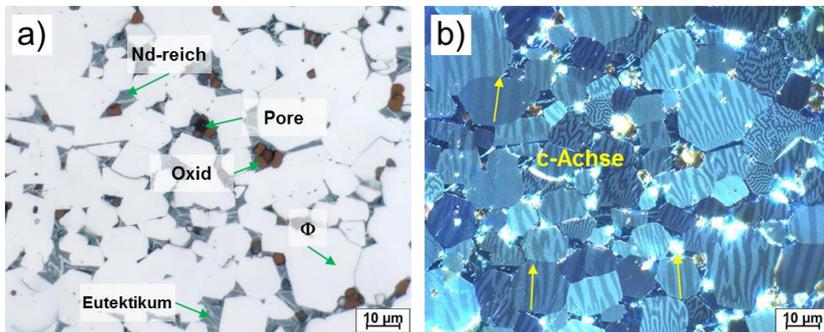


Abbildung 3.6: Sintermagnet aus BMC Fe75.2-Nd26-B6, 1000-fache Vergrößerung, in Öl a) Hellfeld und b) polarisiertes Licht.

Der Sintermagnet ($\rho = 7.44 \text{ g/cm}^3$) zeigt mit $J_R = 1.22 \text{ T}$, $H_C = 740 \text{ kA/m}$ und $(BH)_{max} = 270 \text{ kA/m}$ vergleichbare magnetische Eigenschaften zu Sintermagneten mit Fe-Nd-B-Ausgangsmaterial aus dem Lichtbogenofen (AF). Diese haben eine Dichte $\rho = 7.42$ bis 7.56 g/cm^3 , $J_R = 1.15$ bis 1.20 T und $H_C = 722 - 851 \text{ kA/m}$, abhängig von der Wärmebehandlung (siehe auch Anhang 7.2).

Die magnetischen Eigenschaften, der aus den Gussblöcken hergestellten Sintermagnete, lassen ebenfalls darauf schließen, dass kein α -Fe während der Erstarrung entsteht und eine Auslagerung der Gussblöcke mit SE-Gehalt

≥ 18.8 At.-% nicht notwendig ist. Eine Probe, welche mit einem bei 1150 °C ausgelagerten Gussblock (Fe67-Nd26-B7) hergestellt wird, zeigt keine Steigerung der Koerzitivfeldstärke (siehe Kapitel 4.3.1.2 (REC_HT_8)).

Die magnetischen Eigenschaften der mit den Gussblöcken Fe67-Nd26-B7 und E₂: Fe-26-B67-Nd7 hergestellten Recycling-Sintermagnete sind Kapitel 4.3 zu entnehmen.

Die Inbetriebnahme des Induktionsofens wird als erfolgreich bewertet, da sowohl die abgegossenen Legierungen der erwarteten Mikrostruktur und chemischen Zusammensetzung entsprechen, als auch der hergestellte Sintermagnet aus Fe75.2-Nd18.8-B6 die magnetischen Eigenschaften der Referenzproben aus dem Lichtbogenofen erreicht.

3.3.2 HD-Prozess: Wasserstoffversprödung

Zur Vorzerkleinerung der Magnetausgangslegierung und der PM-Ausgangsmaterialien wird ein Rohrofen in Betrieb genommen. Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Programm zur H₂-Versprödung mit anschließender Teildehydrierung des Pulvers bei 500 °C ist in Abbildung 3.7 dargestellt.

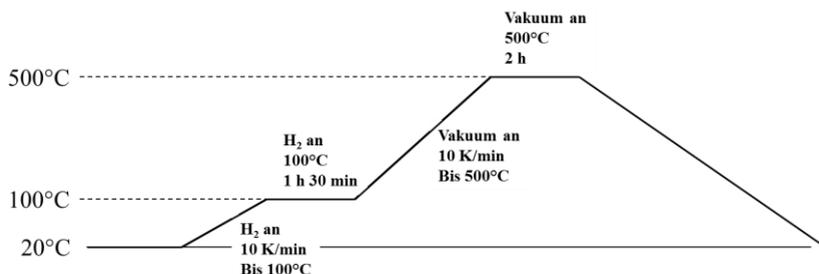


Abbildung 3.7: Programm zur H₂-Versprödung von Fe-Nd-B mit anschließender Teildehydrierung bei 500 °C im Vakuum im H₂-Rohrofen.

Nach Fluten mit H_2 wird bis $100\text{ }^\circ\text{C}$ geheizt und für 1.5 h Wasserstoff eingeleitet. Die Reaktion läuft auch bei Raumtemperatur unter Anwesenheit von H_2 ab, jedoch wird bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ die $Fe_{14}Nd_2B$ -Phase zur Beschleunigung der Reaktion aktiviert. Zur H_2 -Desorption des vorzerkleinerten Pulvers wird im Vakuum bis $500\text{ }^\circ\text{C}$ geheizt. Bei $200\text{ }^\circ\text{C}$ beginnt der Druck rapide anzusteigen (erste H_2 -Desorption). Zur vollständigen Desorption des H_2 aus der $Fe_{14}Nd_2B$ -Phase (Teildehydrierung) wird die Temperatur bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ für 2 h im Vakuum gehalten. Das Pulver liegt anschließend im teildehydrierten Zustand vor und der Ofen kühlt auf Raumtemperatur ab.

3.3.3 Elevator-Sinterofen

Für das Sintern und die Wärmebehandlung der Grünkörper wird ein Kaltwandvakuumofen, auch Elevator-Sinterofen genannt, in Betrieb genommen. HD-versprödete Pulver können nach dem Verpressen im Feld zu Grünkörpern im Elevatorofen unter Ar-Schutzgasatmosphäre oder Vakuum gesintert werden. Es stellt sich heraus, dass nur das Sintern in Vakuum zu ausreichender Dichte der Sintermagneten führt. Sintern in Argon resultiert in ca. 2 % verringerter Dichte (siehe exemplarisch Recycling-Sintermagnet (REC_N52_7) in Kapitel 4.2.2.1 aus N52-Ausgangsmaterial, gesintert für 1 h bei $1100\text{ }^\circ\text{C}$ in Argon). Die Abnahme der Dichte wird durch weitere in Argon gesinterte Proben bestätigt. Diese sind wegen ihrer unzureichenden magnetischen Eigenschaften in dieser Arbeit nicht dargestellt.

Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Temperaturprofil für das Vakuum-sintern von wasserstoffversprödeten Pulvern ist in Abbildung 3.8 dargestellt.

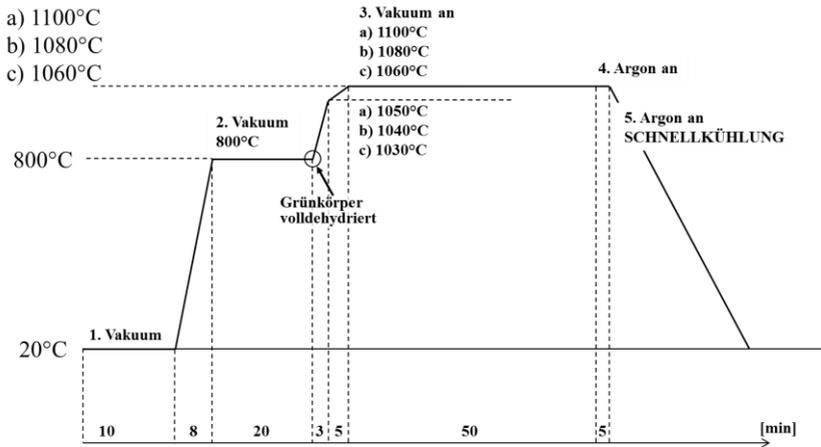


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung des Programms zum Sintern von Fe-Nd-B-Sintermagneten aus HD-Pulver im Elevator-Sinterofen im Vakuum.

Zunächst wird nach Vakuumierung der Ofenkammer mit 100 K/min auf 800 °C geheizt und für 20 min gehalten, um die Grünkörper vollständig zu dehydrieren. Kurz vor Erreichen der gewünschten Sintertemperatur wird die Heizrate von 100 K/min auf 10 K/min verringert, um ein Überspringen der Sintertemperatur durch die große Leistung des Transformators zu vermeiden. Das 5 minütige Heizen auf die gewünschte Endtemperatur a)-c) 1060 bis 1100 °C wird bereits zur Sinterzeit hinzugerechnet. Nach Sintern unter Vakuum für 50 min wird die Temperatur weitere 5 min unter Argon-Spülung gehalten. Nach Ablauf der 60 min Sinterzeit kann das Ofengut aus dem heißen Ofen in die Transferkammer gefahren und mit Gasdüsen abgeschreckt werden (Schnellkühlung).

3.4 Recycling-Experimente mit hochkoerzitiven Dy-haltigen Permanentmagneten

Die ersten Recycling Versuche werden an einem kommerziellen Fe-Nd-B-Sintermagnet Ausgangsmaterial für den Hochtemperatureinsatz (HT-Magnete) durchgeführt ($H_C = 2625 \text{ kA/m}$, $J_R = 1.11 \text{ T}$, $(BH)_{max} = 235 \text{ kJ/m}^3$). Einsatztemperatur dieser Magnete ist bis $230 \text{ }^\circ\text{C}$. Zunächst werden die Magnete über Recyclingroute (I) und im Anschluss durch die Inbetriebnahme der neuen Anlagen über Recycling (II) hergestellt. Die Prozessparameter werden bei beiden Prozessrouten (I)+(II) systematisch variiert, um Recyclingmagnete mit unterschiedlicher Mikrostruktur und daraus resultierenden magnetischen Eigenschaften herzustellen. Der Prozess ist schematisch in Abbildung 3.9 dargestellt.

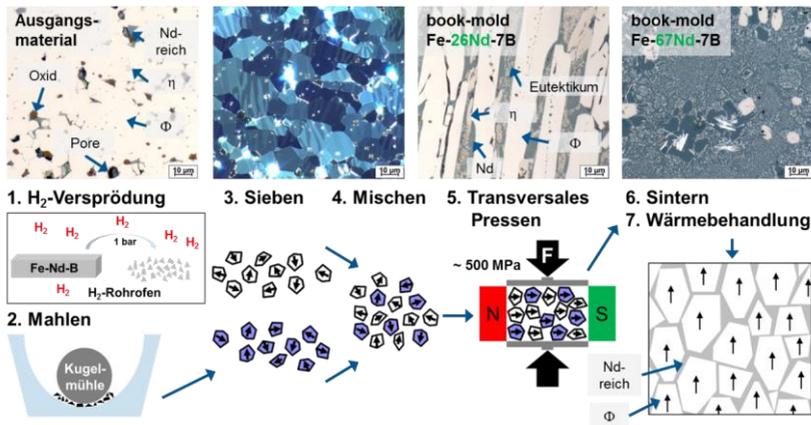


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung des Recyclingprozesses, Recycling (I) ohne HD, Recycling (II) mit HD und Elevator-Sinteröfen.

Die Recycling-Sintermagnete werden mit Nd-reicher Legierung Fe67-Nd26-B7 aus dem Lichtbogenofen und im späteren Verlauf der Arbeit

mit Gusslegierungen (BMC: Book-Mold-Cast) aus dem Induktionsofen hergestellt (BMC: Fe67-Nd26-B7, E₂: Fe26-Nd67-B7 und Fe78.2-Nd10.1-Dy1.0-Pr3.3-Al0.3-Ga0.4-Co1.0-Cu0.1-B5.6). Nach Vorzerkleinerung mit dem Bolzenschneider (mechanisch) oder nach HD-Prozess werden das HT-Ausgangsmaterial sowie die Zusatzlegierung gemahlen. Die Mahldauer variiert zwischen 10 und 45 Minuten. Das Pulver < 20 µm wird nach Mischungsberechnung gemischt und anschließend zu Grünkörpern gepresst. Das Sintern und die Wärmebehandlung erfolgen entweder in einer Quarzampulle oder im Elevator-Sinterofen. Die Sinterparameter werden variiert.

Bei den Recycling-Sintermagneten aus HT-Ausgangsmaterial wird zunächst ohne HD-Prozess die Mahldauer von 10 bis 45 min variiert. Die Sinter Temperatur wird beim Sintern in der Quarzampulle von 1100 °C nach 1080 °C und beim Vakuumsintern im Elevatorofen von 1100 °C nach 1060 °C abgesenkt. Für die Versuche mit der Legierung Fe67-Nd26-B7 aus dem Lichtbogenofen (AF) bzw. Induktionsofen (BMC) wird 40 Gew.-% zugemischt, d.h. es wird ein Recyclinganteil von 60 Gew.-% erreicht.

Der Einfluss des HD-Prozesses wird untersucht, wobei hier für den Abtransport des dehydrierten Wasserstoffs der Vakuum-Sinterofen verwendet werden muss. Sonst kommt es während des Sinterns zur Reaktion mit H₂.

Die Verwendung der BMC Legierung E₂: Fe26-Nd67-B7 ermöglicht die Vergrößerung des Anteils an Recyclingmaterial (HT-PM) auf 85 bis 90 Gew.-%, bei gleichbleibendem Nd-Überschuss in den Recycling-Sintermagneten. Aufgrund des hohen Nd-Anteils von 67 At.-% ist diese Legierung sehr duktil und kann im unhydrierten Zustand nicht vermahlen werden, deshalb wird hier immer der HD-Prozess vorgeschaltet.

Im 3-Komponentenverfahren wird ein Recycling-Sintermagnet aus 50 Gew.-% Ausgangsmaterial, 30 Gew.-% Additiv beinhaltendem BMC (Fe78.2-Nd10.1-Dy1.0-Pr3.3-Al0.3-Ga0.4-Co1.0-Cu0.1-B5.6) und 20 Gew.-% Fe67-Nd26-B7 hergestellt.

Um den Einfluss größerer Abkühlgeschwindigkeiten durch die Wärmebehandlung (WB) in der Quarzampulle zu untersuchen, werden Proben im Vakuum-Sinterofen (VF) gesintert und in der Quarzampulle (SGT) wärmebehandelt (REC_HT_10 und REC_HT_12a).

Die Prozessvariationen und die zugehörigen Probenbezeichnungen sind in Tabelle 11 aufgeführt.

Tabelle 11: Prozessparameter für die Herstellung der Recycling-Sintermagnete aus HT-Magnetausgangsmaterial.

	HD	I Fe-Nd26-B7		Mahldauer		Sintern		Wärmebehandlung
		II Fe-Nd67-B7						
		III *		[min]		[h/°C]		[h/°C(SGT-VF)]
		AF	BMC	PM	BMC	SGT	VF	
REC_HT_1		I/40		10	45	1/1100		2/800+2/500(SGT)
REC_HT_2		I/40		30	45	1/1100		2/800+2/500(SGT)
REC_HT_3		I/40		45	45	1/1100		2/800+2/500(SGT)
REC_HT_4		I/40		10	45	3/1080		2/800+2/500(SGT)
REC_HT_5			I/40	10	45	1/1100		2/800+2/500(SGT)
REC_HT_6			I/40	10	45		1/1100	2/800+2/500(VF)
REC_HT_7	x			10			1/1060	2/800+2/500(SGT)
REC_HT_8	x		I/40	10	45		1/1060	2/800+2/500(VF)
REC_HT_9	x		I/40	10	45		1/1060	2/800+2/500(VF)
REC_HT_10	x		I/40	10	45		1/1060	2/800+2/500(SGT)
REC_HT_11	x		II/15	10	10		1/1060	2/800+2/500(VF)
REC_HT_12	x		II/10	10	10		1/1060	2/800+2/500(VF)
REC_HT_12a								2/800+2/500(SGT)
REC_HT_13	x		II/10	10	10		1/1100	2/800+2/500(VF)
REC_HT_14	x		I/30 III/20	10	45 45		1/1060	2/800+2/500(SGT)

HD: teildehydriert bei 500 °C
 AF: Arc Furnace – Schmelzprobe aus Lichtbogenofen
 BMC: book-mold-cast – Zusatzlegierung aus IF: Induction Furnace - Induktionsofen
 PM: Permanentmagnet Ausgangsmaterial
 SGT: Silica Glass Tube - Sintern in Quarzampulle
 VF: Vacuum Furnace - Sintern im Vakuumofen
 *Fe78.2-Nd10.1-Dy1.0-Pr3.3-Al0.3-Ga0.4-Co1.0-Cu0.1-B5.6 [At.-%]

3.5 Recycling-Experimente mit Dy-freien Permanentmagneten

Als weiteres Magnetausgangsmaterial werden Dy-freie Sintermagnete der Güteklasse N52 für den Niedertemperatureinsatz (NT-Magnete) ausgewählt ($H_C > 876$ kA/m, $J_R = 1.43$ bis 1.48 T, $(BH)_{max} = 398$ bis 422 kJ/m³) [156]. Einsatztemperatur dieser Magnete ist bis 60 °C.

Mit 40 Gew.-% der Nd-reichen Legierung Fe67-Nd26-B7 aus dem Lichtbogenofen (AF) und im späteren Verlauf der Arbeit mit Legierungen aus dem Induktionsofen (BMC: 40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7, 15 bis 25 Gew.-% E₂: Fe26-Nd67-B7) werden Recycling-Sintermagnete hergestellt. Der Anteil des N52-Recyclingmaterials kann durch die Verwendung der BMC Legierung E₂, bei gleichbleibendem Nd-Überschuss in den Recycling-Sintermagneten, auf 85 Gew.-% erhöht werden. Die Vorzerkleinerung erfolgt durch den Bolzenschneider (mechanisch) oder den HD-Prozess. Im Anschluss werden das HT-Ausgangsmaterial sowie die Zusatzlegierung gemahlen. Die Proben werden zunächst ohne HD-Prozess hergestellt und die Mahldauer des N52 Ausgangsmaterials und der Zusatzlegierung wird zwischen 10 und 90 min variiert. Über den des HD-Prozess werden das NT-Ausgangsmaterial und die Zusatzlegierungen versprödet und vorzerkleinert.

Das Pulver < 20 µm wird nach Mischungsberechnung gemischt und anschließend Grünkörper gepresst. Das Sintern und die Wärmebehandlung erfolgen in einer Quarzglasampulle (SGT) oder im Elevator-Sinterofen (VF). Die Sinterparameter werden zwischen 1060 und 1100 °C variiert. Um den Einfluss größerer Abkühlgeschwindigkeiten durch Wärmebehandlung (WB) in der Quarzampulle der HD-behandelten und im Vakuum-Sinterofen hergestellten Proben zu untersuchen, werden ausgewählte Sintermagnete nach Sintern im Vakuum-Sinterofen (VF) in der Quarzampulle (SGT) nachträglich wärmebehandelt (REC_N52_10a und REC_N52_16a).

In Tabelle 12 sind die Variationen der Prozessparameter der hergestellten und charakterisierten Recyclingmagnete aus N52 NT-Ausgangsmaterial dargestellt.

Tabelle 12: Prozessparameter für die Herstellung der Recycling-Sintermagnete aus N52 NT-Magnetausgangsmaterial.

	HD	I Fe-Nd26-B7		Mahldauer		Sintern		Wärmebehand- lung
		II Fe-Nd67-B7						
		[-/Gew.-%]		[min]		[1 h/°C]		[h/°C(SGT-VF)]
		AF	IF	PM	BMC	SGT	VF	
REC_N52_1		I/40		10	45	1100		2/800+2/500(SGT)
REC_N52_2		I/40		10	90	1100		2/800+2/500(SGT)
REC_N52_3		I/40		30	90	1100		2/800+2/500(SGT)
REC_N52_4		I/40		45	90	1100		2/800+2/500(SGT)
REC_N52_5		I/40		90	90	1100		2/800+2/500(SGT)
REC_N52_6			I/40	30	90	1100		2/800+2/500(SGT)
REC_N52_7	x		I/40	30	45		1100 Ar	2/800+2/500(VF) in Ar
REC_N52_8	x		I/40	30	45		1100	2/800+2/500(VF)
REC_N52_9	x		I/40	10	45		1080	2/800+2/500(VF)
REC_N52_10	x		I/40	10	45		1060	2/800+2/500(VF)
REC_N52_10a								2/800+2/500(SGT)
REC_N52_11	x		II/15	30	45		1100	2/800+2/500(VF)
REC_N52_12	x		II/15	10	10		1080	2/800+2/500(VF)
REC_N52_13	x		II/15	30	10		1080	2/800+2/500(VF)
REC_N52_14	x		II/15	10	10		1060	2/800+2/500(VF)
REC_N52_15	x		II/25	10	10		1060	2/800+2/500(VF)
REC_N52_16	x		II/15	30	10		1060	2/800+2/500(VF)
REC_N52_16a								2/800+2/500(SGT)

HD: teildehydriert bei 500 °C
 AF: Arc Furnace – Schmelzprobe aus Lichtbogenofen
 BMC: book-mold-cast – Zusatzlegierung aus IF: Induction Furnace - Induktionsofen
 PM: Permanentmagnet Ausgangsmaterial
 SGT: Silica Glass Tube - Sintern in Quarzampulle
 VF: Vacuum Furnace - Sintern im Vakuumofen

3.6 Recycling Experimente mit Dy-Korngrenzendiffusions-PM

Mit höchstkoerzitären GBD (Grain Boundary Diffusion)-Sintermagneten mit Dy-Korngrenzendiffusion als Ausgangsmaterial werden die Erfahrungen aus den HT- und NT-Recycling-Sintermagneten auf ein komplexes Magnetmaterial übertragen. Die Magnete werden von BOMATEC bezogen und haben die Bezeichnung N38AH/ST ($H_C = 2776$ kA/m, $J_R = 1.25$ T, $(BH)_{max} = 297$ kJ/m³) mit N38EH/ST als Grundmaterial [47], [157].

Die Herstellung der Recycling-Sintermagnete erfolgt mit 33 Gew.-% der Nd-reichen Legierung Fe67-Nd26-B7 aus dem Induktionsofen (IF). Das Ausgangsmaterial und die BMC Gusslegierung werden durch den HD-Prozess vorzerkleinert und versprödet. Nach 10 min (GBD-PM) bzw. 45 min (BMC) Mahlen in der Kugelmühle werden die Pulver < 20 µm nach Mischungsberechnung mit 5 At.-% Nd-Überschuss (33 Gew.-% Fe67-Nd26-B7) gemischt und anschließend zu Grünkörpern gepresst. Das Sintern erfolgt im Elevator-Vakuum-Sinterofen und die Wärmebehandlung, wegen der erhöhten Abkühlgeschwindigkeit beim Abschrecken in Wasser, in einer Quarzglasampulle im Kammerofen. In Tabelle 13 sind die Prozessparameter des hergestellten und untersuchten Recycling-Sintermagnets aus dem Dy-Korngrenzendiffusionsmagnet N38AH/ST dargestellt.

Tabelle 13: Prozessparameter für die Herstellung des Recycling-Sintermagnets aus Dy-Korngrenzendiffusions-Ausgangsmaterials (N38AH/ST).

	HD	Fe-Nd26-B7	Mahldauer		Sintern	Wärmebehandlung
		[Gew.-%]	[min]		[h/°C]	[h/°C]
		IF	PM	BMC	VF	SGT
REC_GBD_1	x	33	10	45	1/1060	2/800+2/500
HD: teildehydriert bei 500 °C BMC: book-mold-cast – Zusatzlegierung aus IF: Induction Furnace - Induktionsofen PM: Permanentmagnet Ausgangsmaterial SGT: Silica Glass Tube - Sintern in Quarzampulle VF: Vacuum Furnace - Sintern im Vakuumofen						

4 Ergebnisse

In Kapitel 4.1 werden zunächst die Ergebnisse der Vorversuche zur Machbarkeit des Magnetrecyclings über die pulvermetallurgische Prozessroute (direktes Recycling) gezeigt. Ziel war es, einen Sintermagneten mit einer Dichte $\rho > 7.5 \text{ g/cm}^3$, $J_R > 1.0 \text{ T}$ und $H_C > 500 \text{ kA/m}$ herzustellen. Die Ergebnisse zur Untersuchung des Einflusses der Variation der Prozessparameter auf die Mikrostruktur werden dargestellt (Kapitel 4.2). Die wesentlichen Gefügekenngößen werden über die Quantitative Gefügeanalyse (QGA) ermittelt und die chemische Zusammensetzung mittels EDX näherungsweise gemessen. Durch die Messung der Entmagnetisierungskurven werden die magnetischen Eigenschaften bestimmt (Kapitel 4.3). Bei ausgewählten Recyclingmagneten werden durch Messung der Entmagnetisierungskurven bei höheren Temperaturen bis zu $200 \text{ }^\circ\text{C}$ die Temperaturkoeffizienten ermittelt.

Es werden Recycling-Sintermagnete aus kommerziellem Hochtemperatur(HT)-, N52 Niedertemperatur(NT)-Ausgangsmaterial sowie aus einem Dy-Korngrenzendiffusion-Permanentmagneten (N38AH/ST) hergestellt und charakterisiert.

4.1 Machbarkeit Recyclingprozess

Auf Grundlage der theoretischen Überlegung zur Mischungsberechnung für das Magnetrecycling (siehe Kapitel 3.1) werden unter Zugabe verschiedener Mengen neuer Fe-Nd-B-Ausgangslegierung Recycling-Sintermagnete hergestellt. Die Schmelzproben werden zunächst im Lichtbogenofen (AF: Arc Furnace) synthetisiert. Die Prozessparameter werden gezielt variiert, um Sintermagnete mit ausreichender Dichte herzustellen.

4.1.1 Variation des Nd-Gehalts

Für die Recyclingversuche hinsichtlich der Machbarkeit werden Schmelzproben im Lichtbogenofen hergestellt. Diese haben einen Nd-Gehalt zwischen 20 und 26 At.-%. In Abbildung 4.1 sind die Schmelzproben aus dem Lichtbogenofen mit Nd-Gehalt zwischen 21.5 und 26.0 At.-% dargestellt.

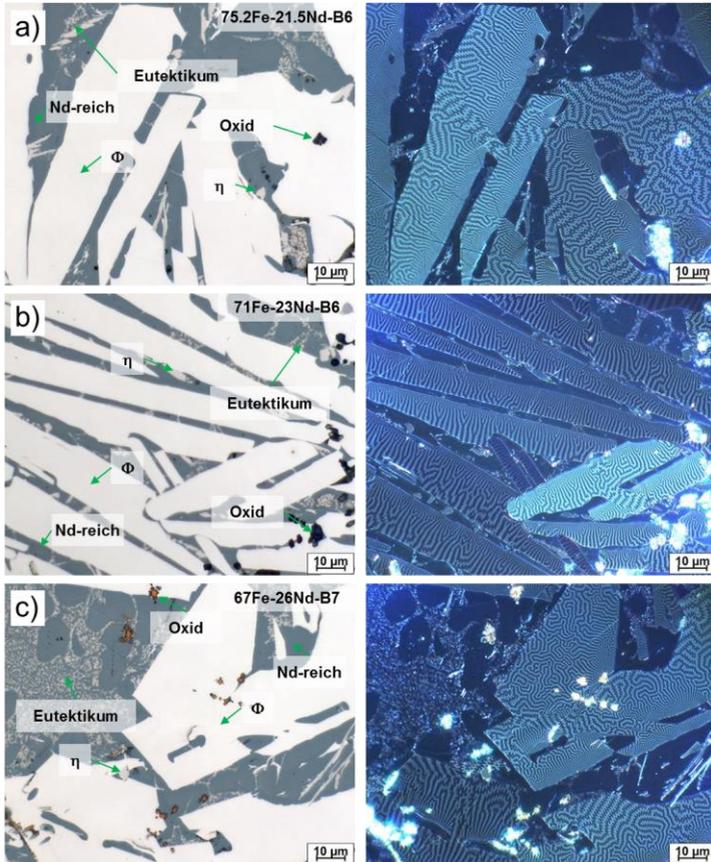


Abbildung 4.1: Fe-Nd-B-Schmelzproben aus dem Lichtbogenofen bei 1000-facher Vergrößerung, in Immersionsöl, im Hellfeld (links) und Kerr-Effekt im polarisierten Licht (rechts), der Zusammensetzung a) 75.2Fe-21.5Nd-B6, b) Fe71-Nd23-B6 und c) Fe67-Nd26-B7.

Alle Proben beinhalten die hartmagnetische beige-farbene $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase, wobei deren Körner durch Nd-reiche Phase voneinander getrennt sind (a) – c)). Dabei nimmt mit steigendem Nd-Anteil von 21.5 bis 26 At.-% der Anteil der $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase ab und der Nd-reichen Phase zu. Alle Proben beinhalten ebenfalls eutektische Bereiche, $\text{Fe}_4\text{Nd}_{1,1}\text{B}_4$ -Phase und schwarz bzw. rot erscheinende Nd-Oxide. Die Zusammensetzung wird durch EDX-Messung (Flächenscans 150-fache Vergrößerung, ca. 0.4 mm^2) nachgewiesen (siehe Tabelle 14).

Tabelle 14: EDX-Messungen der Fe-Nd-B-Schmelzproben (Nd-Gehalt: 21.5-26 At.-%) aus dem Lichtbogenofen.

	TM (FeK)	SE (NdL)	TM/SE Verhältnis EDX (chem. Zusammensetzung)
	[At.-%]		[]
Fe72.5-Nd21.5-B6	78.2	21.8	3.6 (3.4)
Fe71-Nd23-B6	76.5	23.5	3.3 (3.1)
Fe67-Nd26-B7	74.1	25.9	2.9 (2.6)

Für die Machbarkeit werden die Recycling-Sintermagnete nach Recycling-Route I hergestellt, d.h. ohne HD-Prozess mit mechanischer Vorzerkleinerung (siehe Kapitel 3.1.1). Es wird jeweils 0 bis 40 Gew.-% neue Legierung über pulverisierte Schmelzproben (AF) $< 20 \mu\text{m}$ zugegeben und die Mahldauer des PM-Ausgangsmaterials variiert. Es zeigt sich, dass ohne Zugabe neuer Legierung sowie durch Verwendung von Schmelzproben mit Nd-Gehalt $< 26 \text{ At.-%}$ keine ausreichende Dichte (ca. 7.5 g/cm^3) erreicht werden kann. Die Grünkörperdichte der gepressten Sintergrünkörper wird während der Herstellung in der Glovebox bestimmt. Mit Schmelzproben $< 26 \text{ At.-% Nd}$ ist die Grünkörperdichte $< 5 \text{ g/cm}^3$, wohingegen diese mit der AF-Legierung Fe67-Nd26-B7 $> 5 \text{ g/cm}^3$ ist. Sie steigt mit kürzerer Mahldauer des PM-Ausgangsmaterials. Die magnetischen Eigenschaften der Vorversuche zur Machbarkeit mit Sintermagnetdichte $\rho < 7.5 \text{ g/cm}^3$ sind in Anhang 7.1 aufgeführt.

4.1.2 Sintertemperatur

In den Vorversuchen mit Fe67-Nd26-B7 ohne HD-Prozess mit HT-Ausgangsmaterial zeigt sich, dass die Sintertemperatur auf 1100°C erhöht werden muss, um bei einer Sinterdauer von 1 h Sintermagnete mit einer ausreichenden Dichte von $\rho \approx 7.5 \text{ g/cm}^3$ herzustellen. In Abbildung 4.2 sind die Entmagnetisierungskurven von Recycling-Sintermagneten identischer Zusammensetzung (40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7) bei Sintertemperaturen zwischen 1060 und 1100 °C dargestellt (wärmebehandelt 2 h bei 800 °C, 2 h bei 500 °C).

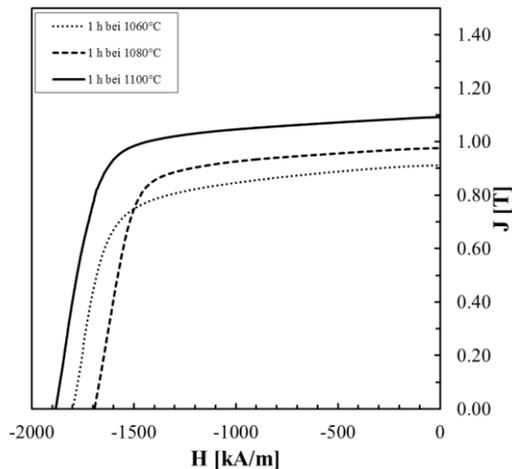


Abbildung 4.2: Entmagnetisierungskurven vom Recycling-Sintermagneten (10 min Mahldauer PM-Ausgangsmaterial, 40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7) bei Sintertemperaturen zwischen 1060°C und 1100°C (wärmebehandelt).

Es wird deutlich, dass H_C bei allen drei Sintertemperaturen $> 1700 \text{ kA/m}$ wiederhergestellt werden kann, $J_R > 1.0 \text{ T}$ jedoch nur durch Sintern bei 1100 °C. Die Dichte nimmt mit steigender Sintertemperatur zu, die Porosität ab (siehe Abbildung 4.3).

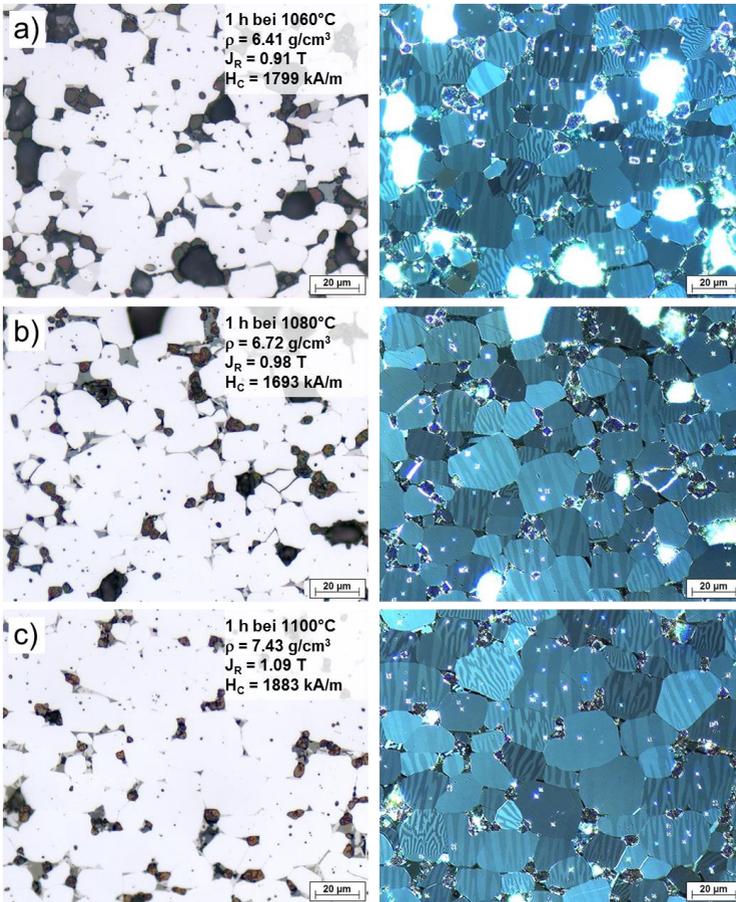


Abbildung 4.3: Mikrostruktur von Recycling-Sintermagneten aus HT-Ausgangsmaterial mit 40 Gew.-% Fe₆₇-Nd₂₆-B₇ bei 500-facher Vergrößerung im Hellfeld (links) und Kerr-Effekt im polarisierten Licht (rechts), nach Sintern für 1 h bei a) 1060 °C b) 1080 °C und c) 1100 °C, (a – c) wärmebehandelt 2 h bei 800 °C, 2 h bei 500 °C).

Bei allen 3 Sintertemperaturen 1060 °C, 1080 °C und 1100 °C (Abbildung 4.3 a) bis c)) kann man neben der hartmagnetischen Fe₁₄Nd₂B-Phase die Fe₄Nd_{1,1}B₄-Phase, Oxide, Nd-reiche Phase und Poren erkennen. Im Vergleich

mit den Entmagnetisierungskurven (Abbildung 4.2) wird deutlich, dass bei qualitativ gleichem Ausrichtungsgrad (Vgl. Kerr-Aufnahmen) und größerer Korngröße die magnetischen Eigenschaften J_R von 0.91 T auf 1.09 T um 20 % und H_C von 1693 kA/m auf 1883 kA/m zunehmen, wobei die Zunahme von H_C keine lineare Abhängigkeit von der Sintertemperatur zeigt. Durch Sintern für 1 h bei 1100 °C (in Quarzampulle im Kammerofen – SGT: silica glass tube) werden Recyclingmagnete mit ausreichend hoher Dichte $\rho \approx 7.5 \text{ g/cm}^3$ hergestellt.

In Abbildung 4.4 sind der Einfluss der Sintertemperatur, des Nd-Gehalts und der Grünkörperdichte auf die Dichte der Recycling-Sintermagnete dargestellt. Die Grünkörperdichte wird über Geometrie und Masse der gepressten Grünkörper in der Glovebox vor dem Sintern bestimmt.

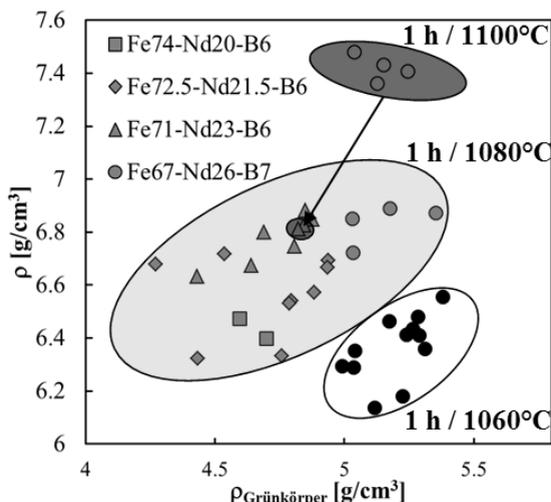


Abbildung 4.4: Grünkörperdichte, Nd-Gehalt und Sintertemperatur als Einfluss auf die Dichte der Recycling-Sintermagnete.

Zunächst wird deutlich, dass die Grünkörperdichte $> 5 \text{ g/cm}^3$ nur durch die SE-reiche Legierung Fe67-Nd26-B7 erreicht werden kann. Mit den Legie-

rungen mit Nd-Gehalt 20 bis 23 At.-% liegt die Grünkörperdichte bei allen hergestellten Proben der Vorversuchsreihe $< 5 \text{ g/cm}^3$. Durch die ovalen Flächen in Abbildung 4.4 werden die Proben den Sintertemperaturen zugeordnet. Hierbei kennzeichnet weiß Sintern für 1 h bei 1060 °C, hellgrau Sintern für 1 h bei 1080 °C und dunkelgrau Sintern für 1 h bei 1100 °C. Die hohe Dichte eines Fe-Nd-B-Sintermagneten von ca. 7.5 g/cm^3 wird nur durch Steigerung der Sintertemperatur auf 1100 °C und durch Verwendung der Nd-reichen Legierung Fe67-Nd26-B7 erreicht. Weitere Versuche mit Fe71-Nd23-B6 (schwarzer Pfeil) belegen, dass auch eine Erhöhung der Sintertemperatur von 1080 °C auf 1100 °C für 1 h bei Grünkörperdichte $< 5 \text{ g/cm}^3$ nicht zur benötigten Sintermagnetdichte von ca. 7.5 g/cm^3 führt.

4.1.3 Pulverausbeute

Während der Vorversuche und der Recyclingversuche mit HT- und NT-Ausgangsmaterial werden zur Prozesskontrolle die Pulverausbeute der einzelnen Pulver in Abhängigkeit der Mahldauer nach dem Sieben ($< 20 \mu\text{m}$) erfasst. Das mechanisch vorzerkleinerte und 45 min in der WC-Co-Kugelmühle pulverisierte Mahlgut (Fe67-Nd26-B7) wird exemplarisch in Abbildung 4.5 gezeigt (ohne HD-Prozess).

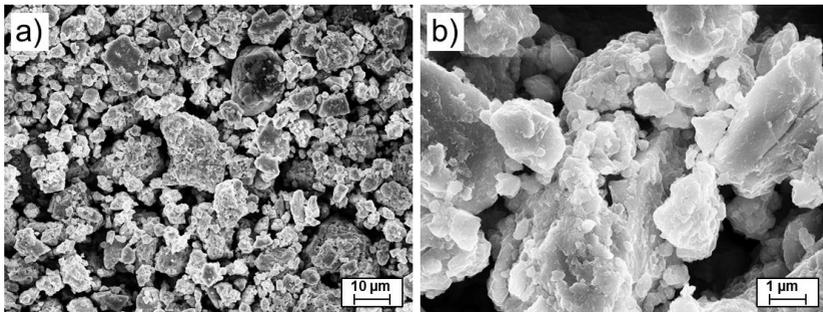


Abbildung 4.5: REM Aufnahmen (InLens) a) 1.000-fache und b) 10.000-fache Vergrößerung von 45 min gemahlenem Pulver: Fe67-Nd26-B7, nach Sieben $< 20 \mu\text{m}$.

Das Pulver besteht nach dem Sieben mit dem 20 µm-Sieb sowohl aus größeren Partikeln im Bereich > 10 µm, als auch feinem Pulver < 10 µm (Abbildung 4.5 a)). In Abbildung 4.5 b) bei 10.000-facher Vergrößerung wird beobachtet, dass feinere Partikel im Bereich von ca. 1 bis 5 µm auf der Oberfläche der größeren Partikel agglomerieren.

Ohne HD-Prozess liegt die Nd-reiche Phase in duktilem Zustand vor. Dies beeinflusst den Mahlprozess. In Abbildung 4.6 ist die Pulverausbeute in Abhängigkeit des Nd-Gehalts (18.8 bis 26 At.-%) verschiedener Fe-Nd-B-Legierungen aufgetragen. Ohne HD-Prozess nimmt die Ausbeute mit steigendem Nd-Gehalt im Mittelwert von 52 % mit 18.8 At.-% Nd auf 39 % mit 26 At.-% Nd ab. Durch den HD-Prozess steigt die Ausbeute der SE-reichen Legierung Fe67-Nd26-B7 im Mittelwert von 39 % auf 69 %.

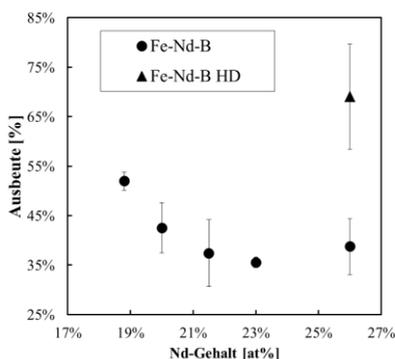


Abbildung 4.6: Pulverausbeute nach ≥ 45 min Mahlen in der Kugelmühle < 20 µm der ternären Fe-Nd-B Legierungen mit 18.8 bis 26 At.-% Nd; für Fe67-Nd26-B7 ist der Einfluss des HD-Prozess dargestellt.

Das kommerzielle HT-Ausgangsmaterial zeigt ohne HD-Prozess eine Ausbeute von bis zu ca. 70 % nach 60 min Mahlen (Abbildung 4.7 a)). Durch den HD-Prozess steigt die Ausbeute bei 10 min Mahlen auf im Mittelwert 72 %.

Das kommerzielle N52 NT-Ausgangsmaterial zeigt ein ähnliches Verhalten. Bei längerer Mahldauer steigt die Pulverausbeute nach dem Sieben (Abbildung 4.7 b). Der HD-Prozess steigert die Ausbeute von im Mittelwert 51 % auf 79 % nach 30 min Mahldauer.

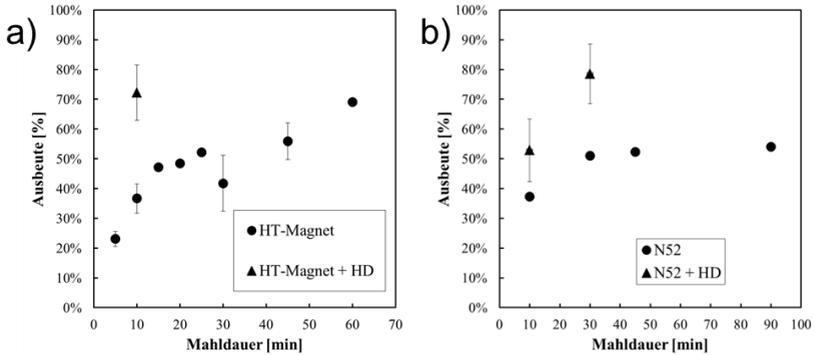


Abbildung 4.7: Pulverausbeute in Abhängigkeit der Mahldauer in der Kugelmühle < 20 µm und des HD-Prozesses von a) HT-Ausgangsmaterial und b) N52 NT-Ausgangsmaterial.

4.2 Quantifizierung der wesentlichen Gefügekenngößen

Die Ergebnisse der Auswertung der Mikrostruktur der Ausgangsmaterialien und der Recycling-Sintermagnete werden im Folgenden dargestellt. Als Ausgangsmaterial werden ein Hochtemperatur (HT)-Magnetmaterial (Dy-haltig) und Dy-freie N52-Magnete für den Niedertemperatur (NT)-Einsatz verwendet. Für einen weiteren Versuch wird ein Dy-GBD-Magnet mit Korngrenzendiffusion recycelt. Es werden die hergestellten Recycling-Sintermagnete mit ausreichend hoher Dichte im Bereich von ca. 7.5 g/cm^3 gezeigt. Zunächst werden die lichtmikroskopischen Gefügaufnahmen im Hellfeld und polarisierten Licht beschrieben. An den Hellfeldaufnahmen werden die Flächenanteile der hartmagnetischen $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase und der Oxide, über die Quantitative Gefügeanalyse (QGA), bestimmt. Wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben, werden die mittlere Korngröße (D_{50}), die Dichte ρ und die chemische Zusammensetzung durch EDX (ohne B) gemessen. Den Recyclingmagneten werden eindeutige Probenbezeichnungen mit fortlaufender Nummerierung zugeordnet (siehe Tabelle 11 (Kapitel 3.4), Tabelle 12 (Kapitel 3.5) & Tabelle 13 (Kapitel 3.6)), damit eine Gegenüberstellung der quantifizierten Mikroskopaufnahmen und der Entmagnetisierungskurven bzw. der aus den Messungen ermittelten Daten erleichtert wird (siehe Kapitel 5.1 & 5.3).

4.2.1 Recycling HT-Magnet

Im Folgenden werden die Lichtmikroskop-Aufnahmen (Hellfeld, Kerr) des HT-Ausgangsmaterials und der daraus hergestellten Recycling-Sintermagnete gezeigt. Da der Aufbau der Fe-Nd-B-Sintermagnetgefüge (vgl. Kapitel 2.2.4) bezüglich der Phasenbestandteile identisch ist, wird bei der qualitativen Interpretation der Gefügaufnahmen besonders auf spezielle Auffälligkeiten eingegangen. Neben den in Kapitel 4.2.1.1 getroffenen quantitativen Zusammenhängen zur Gefügeentwicklung sind die vollständigen quantifizierten Gefügekenngößen in Kapitel 4.2.1.2 dargestellt. Die Anteile der $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase und der Oxide wird durch die QGA bestimmt und gemein-

sam mit der Dichte und der mittleren Korngröße in Tabelle 15 gezeigt. Die chemische Zusammensetzung wird über EDX gemessen (Kapitel 4.2.1.3).

4.2.1.1 Lichtmikroskopie an recycelten HT-Sintermagneten

Die Mikroskopaufnahmen werden bei 1000-facher Vergrößerung in Immersionsöl aufgenommen. Das HT-Ausgangsmaterial ist in Abbildung 4.8 dargestellt.

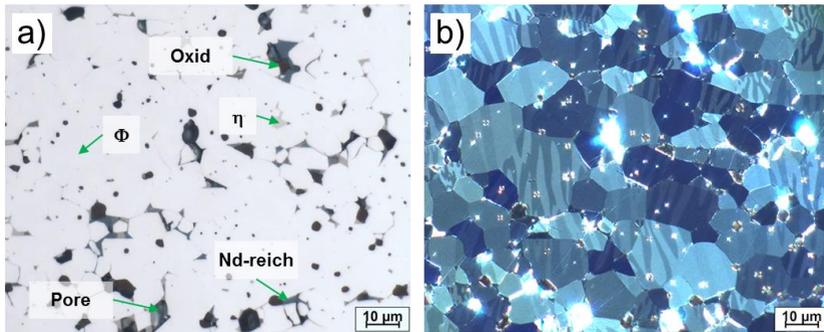


Abbildung 4.8: Ausgangsmaterial kommerzieller HT-Magnet ($\rho = 7.63 \text{ g/cm}^3$), a) Hellfeld 1000-fache Vergrößerung in Immersionsöl, b) im polarisierten Licht (Kerr-Effekt).

Das Ausgangsmaterial ist für den Hochtemperatureinsatz bis $230 \text{ }^\circ\text{C}$ in (H)EV-Elektromotoren ausgelegt ($H_C = 2625 \text{ kA/m}$, $J_R = 1.11 \text{ T}$, $(BH)_{max} = 235 \text{ kJ/m}^3$). Die Dichte der HT-Magnete beträgt $\rho = 7.63 \text{ g/cm}^3$. Der Hauptbestandteil des Sintermagneten, die hellgraue bis beige-farbene hartmagnetische $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase wird durchzogen von dunkelgrauer bis bläulicher Nd-reicher Phase, welche die $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Körner voneinander magnetisch entkoppelt. In den Kornwickeln sind Poren zu finden, welche typisch für einen pulvermetallurgisch hergestellten Werkstoff sind. Besonders in den Kornwickeln und im Bereich der Poren sind Nd-Oxide zu sehen, welche über die komplette Probe zu beobachten sind. Die paramagnetische $\text{Fe}_4\text{Nd}_{1.1}\text{B}_4$ -Phase (hellgrau bräunlich) ist in Ansammlungen kleiner als die $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Körner zu sehen. Sie limitiert die thermische Stabilität durch ihre

entmagnetisierenden Streufelder (vgl. Kapitel 2.2.4). Die Quantifizierung der Flächenanteile der hartmagnetischen $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase und der Oxide des Ausgangsmaterials sowie der Recycling-Sintermagnete erfolgt in Kapitel 4.2.1.2.

Die Recyclingversuche (REC_HT_1-6) werden ohne HD-Prozess mit mechanischer Vorzerkleinerung durchgeführt. Es wird jeweils 40 Gew.-% der Legierung Fe67-Nd26-B7 zugegeben. Die Mahldauer und die Sintertemperatur werden variiert, die Wärmebehandlung bleibt konstant für 2 h bei 800 °C und 2 h bei 500 °C. Das HT-Ausgangsmaterial wird für 10 min gemahlen. Die Zusatzlegierung Fe67-Nd26-B7 wird im Lichtbogenofen (AF) synthetisiert. Nach Sintern in der Quarzampulle (SGT) für 1 h bei 1100 °C und anschließender Wärmebehandlung besitzt der Recycling-Sintermagnet (REC_HT_1) eine Dichte von $\rho = 7.43 \text{ g/cm}^3$ (Abbildung 4.9). Durch den erneuten Sinterschritt beim Recycling und die hohe Sintertemperatur sieht man, dass die Korngröße im Vergleich zum Ausgangsmaterial um 85 % vergrößert ist. Zudem sind mehr Oxide und Nd-reiche Phase als im Ausgangsmaterial zu sehen. Durch die Recyclingmischung mit Nd-reicher Legierung Fe67-Nd26-B7 wird der Anteil an Nd-reicher, beim Sintern flüssiger Phase, vergrößert. Um einen dichten Sintermagneten herzustellen, wird neue Nd-reiche Phase benötigt, da ihr Anteil durch Oxidation während Mahlen und Sintern beim Recyclingprozess abnimmt.

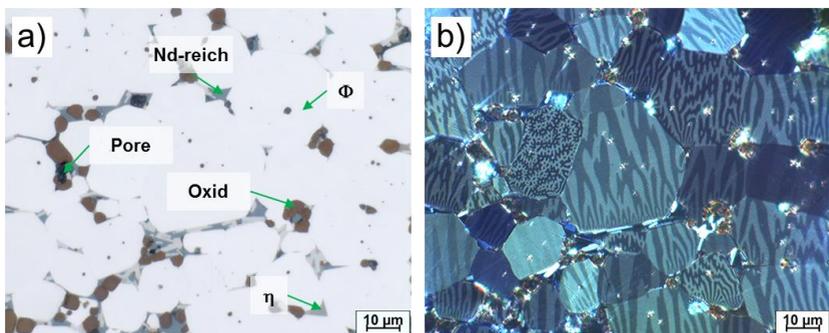


Abbildung 4.9: HT-Recycling-Sintermagnet (REC_HT_1), 40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7 (AF), 10 min Mahlen HT-PM, Sintern 1 h bei 1100 °C + WB (SGT), $\rho = 7.43 \text{ g/cm}^3$, 1000-fache Vergrößerung a) Hellfeld, b) Kerr-Effekt.

Die Mahldauer des HT-Ausgangsmaterials wird auf 30 min gesteigert. Der Recycling-Sintermagnet mit der Dichte $\rho = 7.47 \text{ g/cm}^3$ ist in Abbildung 4.10 dargestellt (REC_HT_2). Durch die längere Mahldauer von 30 min wird die Korngröße, im Vergleich zum Recyclingmagneten mit 10 min Mahldauer des Ausgangsmaterials, um 10 % verringert. Der Anteil der Oxide ist im Vergleich um 22 % ebenfalls leicht größer.

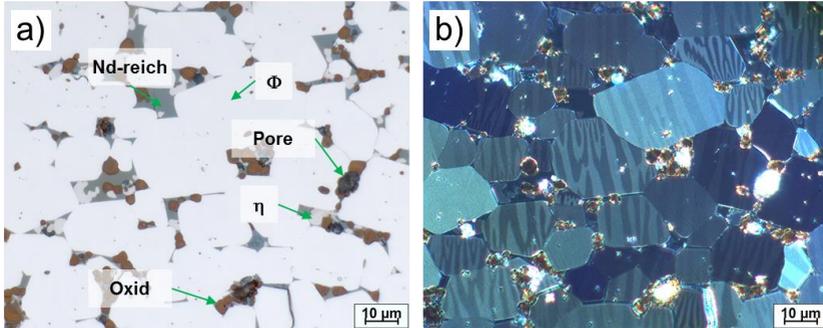


Abbildung 4.10: HT-Recycling-Sintermagnet (REC_HT_2), 40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7 (AF), 30 min Mahlen HT-PM, Sintern 1 h bei 1100 °C + WB (SGT), $\rho = 7.47 \text{ g/cm}^3$, 1000-fache Vergrößerung a) Hellfeld, b) Kerr-Effekt.

Die Mahldauer des HT-Ausgangsmaterials wird auf 45 min gesteigert wodurch ein Recycling-Sintermagnet (REC_HT_3) mit der Dichte von $\rho = 7.48 \text{ g/cm}^3$ erreicht wird (Abbildung 4.11). Im Vergleich zum Recycling-Sintermagnet mit 30 min Mahldauer des Ausgangsmaterials wird durch 45 min Mahlen eine weitere Verringerung der Korngröße um 6 % erreicht. Auffällig sind jedoch die um 22 % größeren Mengen der Oxide in den Kornzwickeln im Vergleich zum Recycling-Sintermagnet mit 30 min Mahldauer.

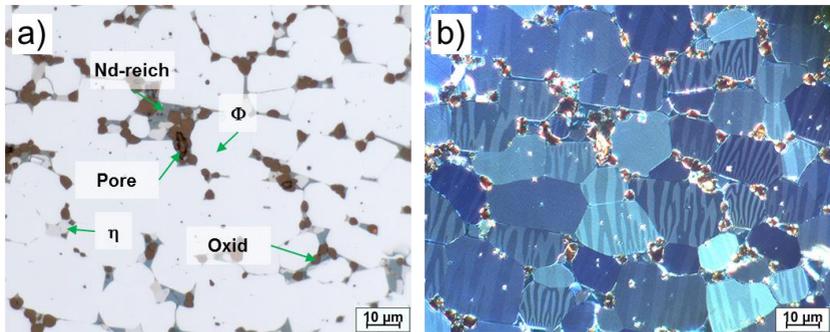


Abbildung 4.11: HT-Recycling-Sintermagnet (REC_HT_3), 40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7 (AF), 45 min Mahlen HT-PM, Sintern 1 h bei 1100 °C + WB (SGT), $\rho = 7.48 \text{ g/cm}^3$, 1000-fache Vergrößerung a) Hellfeld, b) Kerr-Effekt.

Der Einfluss der Sintertemperatur und -dauer wird durch Absenkung der Temperatur auf 1080 °C und Verlängerung der Sinterzeit auf 3 h untersucht (REC_HT_4: 10 min Mahldauer PM, $\rho = 7.44 \text{ g/cm}^3$ (Abbildung 4.12)). Das Ziel ist, die Korngröße abzusinken und hierdurch eine Steigerung von H_C zu erreichen. Durch reine Absenkung der Sintertemperatur auf 1080 °C lässt sich jedoch kein Magnet mit ausreichender Dichte herstellen (vgl. Kapitel 4.1.2).

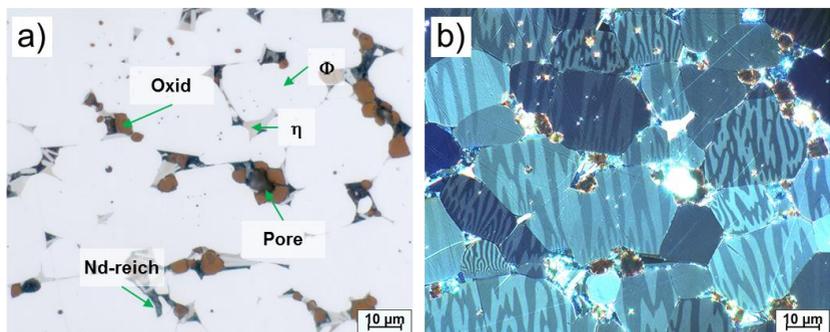


Abbildung 4.12: HT-Recycling-Sintermagnet (REC_HT_4), 40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7 (AF), 10 min Mahlen HT-PM, Sintern 3 h bei 1080 °C + WB (SGT), $\rho = 7.44 \text{ g/cm}^3$, 1000-fache Vergrößerung a) Hellfeld, b) Kerr-Effekt.

Dies wird durch Verlängerung der Sinterzeit auf 3 h bei 1080 °C erreicht. Auch hier ist die um Faktor 2 gesteigerte Korngröße im Vergleich zum HT-Ausgangsmaterial auffällig.

Das Ausgangsmaterial für die Zusatzlegierung aus dem Lichtbogenofen (AF) wird durch Book-Mold-Cast (BMC)-Gussmaterial aus dem Induktionsofen (IF) ersetzt (REC_HT_5). Das HT-Ausgangsmaterial wird für 10 min gemahlen. Nach Sintern in der Quarzampulle (SGT) für 1 h bei 1100 °C und anschließender Wärmebehandlung besitzt der Recycling-Sintermagnet eine Dichte von $\rho = 7.50 \text{ g/cm}^3$ (siehe Abbildung 4.13).

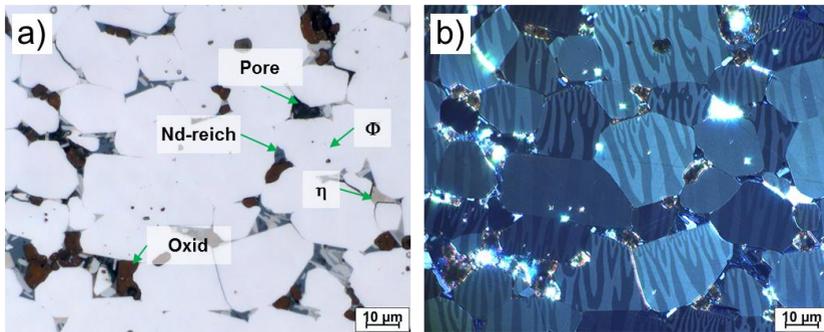


Abbildung 4.13: HT-Recycling-Sintermagnet (REC_HT_5), 40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7 (BMC), 10 min Mahlen HT-PM, Sintern 1 h bei 1100 °C + WB (SGT), $\rho = 7.50 \text{ g/cm}^3$, 1000-fache Vergrößerung a) Hellfeld, b) Kerr-Effekt.

Die Korngröße ist vergleichbar mit dem Magneten (REC_HT_1) mit Zusatzlegierung aus dem Lichtbogenofen (AF). Die Menge der Oxide liegt im Vergleich um -17 % leicht niedriger.

Um den Einfluss des Vakuum-Prozesses zu untersuchen, werden das Sintern und die Wärmebehandlung im Elevator-Sinterofen (VF) durchgeführt (REC_HT_6). Das HT-Ausgangsmaterial wird für 10 min gemahlen und die Fe67-Nd26-B7 BMC-Legierung aus dem Induktionsofen (IF) verwendet. Sintern für 1 h bei 1100 °C führt zur Dichte von $\rho = 7.62 \text{ g/cm}^3$ (Abbildung 4.14). Diese Probe ist sehr porenarm, was ebenfalls durch die hohe Dichte

widergespiegelt wird. Die Korngröße ist um 3 % niedriger im Vergleich zu der des Recycling-Sintermagneten mit 10 min Mahldauer des Ausgangsmaterials und Sintern in der Quarzampulle (REC_HT_5). Der Oxidgehalt verändert sich in derselben Betrachtung nur geringfügig um 3 %.

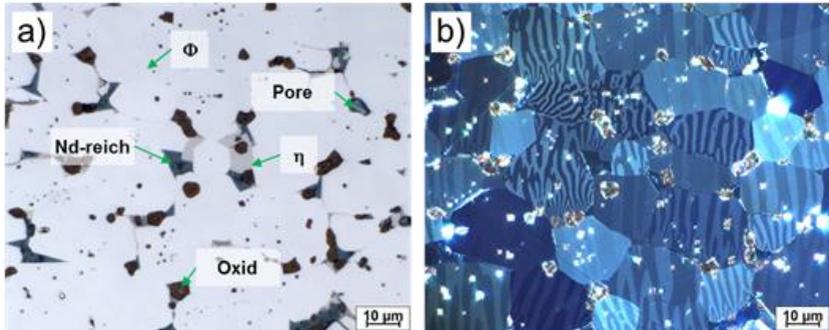


Abbildung 4.14: HT-Recycling-Sintermagnet (REC_HT_6), 40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7 (BMC), 10 min Mahlen HT-PM, Sintern 1 h bei 1100 °C + WB (VF), $\rho = 7.62 \text{ g/cm}^3$, 1000-fache Vergrößerung a) Hellfeld, b) Kerr-Effekt.

Für die Herstellung der weiteren Recycling-Sintermagnete wird zusätzlich der HD-Prozess verwendet und die Mahldauer des HT-Ausgangsmaterials bleibt konstant bei 10 min (REC_HT_7-14). Das Sintern erfolgt im Elevator-Sinterofen für 1 h bei 1060 °C in Vakuum. Zunächst wird ein Recycling-Sintermagnet aus HD-Pulver des HT-Ausgangsmaterials ohne Zusatzlegierung hergestellt (REC_HT_7). Die Wärmebehandlung wird in der SGT durchgeführt. Der Recycling-Sintermagnet zeigt viele Poren und eine verringerte Dichte von $\rho = 6.17 \text{ g/cm}^3$ (Abbildung 4.15). Es ist kaum Nd-reiche Phase zu erkennen, da dieser Recycling-Sintermagnet ohne Zusatzlegierung hergestellt wird.

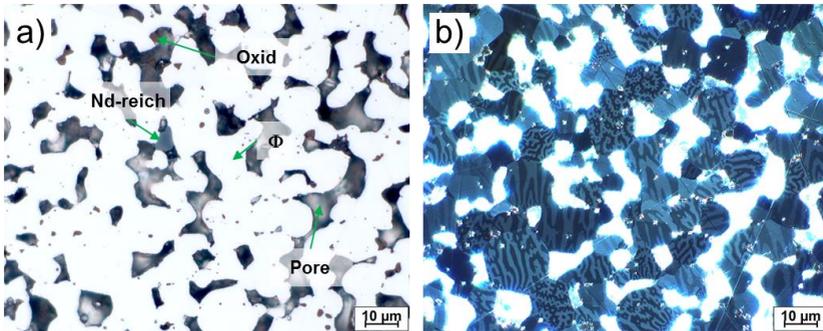


Abbildung 4.15: HT-Recycling-Sintermagnet (REC_HT_7), HD, 100 Gew.-% HT-PM, 10 min Mahlen HT-PM, Sintern 1 h bei 1060 °C (VF) + WB (SGT), $\rho = 6.17 \text{ g/cm}^3$, 1000-fache Vergrößerung a) Hellfeld, b) Kerr-Effekt.

Zur Überprüfung des Einflusses einer zusätzlichen Auslagerung des BMC-Gussblocks Fe67-Nd26-B7 wird dieser für 1 h bei 1150 °C wärmebehandelt.

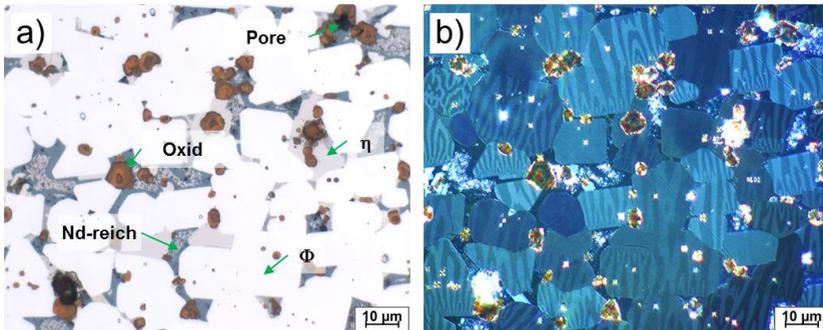


Abbildung 4.16: HT-Recycling-Sintermagnet (REC_HT_8), HD, 40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7 (BMC – ausgelagert), 10 min Mahlen HT-PM, Sintern 1 h bei 1060 °C + WB (VF), $\rho = 7.56 \text{ g/cm}^3$, 1000-fache Vergrößerung a) Hellfeld, b) Kerr-Effekt.

Der hergestellte Recycling-Sintermagnet (REC_HT_8) wird für 1 h bei 1060 °C gesintert und anschließend wärmebehandelt (VF) (Abbildung 4.16). Die Dichte liegt bei $\rho = 7.56 \text{ g/cm}^3$. Besonders auffällig, im Vergleich zum Recycling-Sintermagneten ohne HD (REC_HT_6), ist hier der gleichbleibende Anteil der Oxide (+2 %) mit deutlich größeren Körnern. Ebenfalls sind im Vergleich zu den anderen Sintermagneten große Bereiche mit Nd-reicher Phase und $\text{Fe}_4\text{Nd}_{1,1}\text{B}_4$ zu erkennen.

Ohne Auslagerung wird bei gleichen Prozessparametern ein Recycling-Sintermagnet (REC_HT_9) mit einer Dichte von $\rho = 7.55 \text{ g/cm}^3$ hergestellt (Abbildung 4.17). Die Sinter Temperatur wird hier auf 1060 °C abgesenkt, wodurch sich zeigt, dass mit Verwendung des HD-Prozesses auch Recycling-Sintermagnete mit hoher Dichte, sogar $\rho > 7.5 \text{ g/cm}^3$, hergestellt werden können. Zudem wird schnell deutlich, dass die Korngröße durch die geringere Temperatur weniger stark anwächst (+60 % im Vergleich zum Ausgangsmaterial).

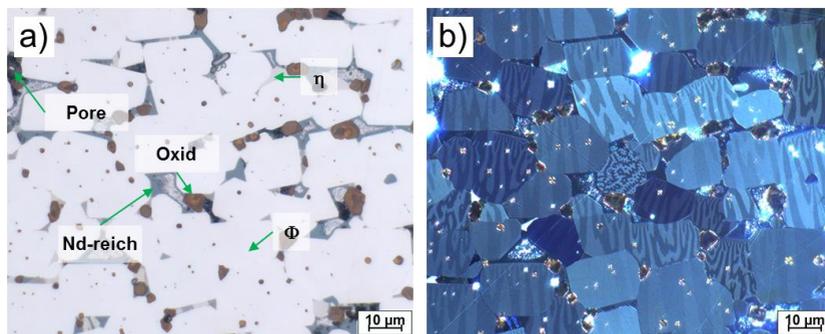


Abbildung 4.17: HT-Recycling-Sintermagnet (REC_HT_9), HD, 40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7 (BMC), 10 min Mahlen HT-PM, Sintern 1 h bei 1060 °C + WB (VF), $\rho = 7.55 \text{ g/cm}^3$, 1000-fache Vergrößerung a) Hellfeld, b) Kerr-Effekt.

Um den Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit bei der Wärmebehandlung zu untersuchen, wird die Wärmebehandlung bei der Probe REC_HT_10 in der Quarzampulle (SGT) durchgeführt. Die restlichen Herstellungsparameter sind identisch mit REC_HT_9. Durch Abschrecken der Ampulle in Wasser nach

Entnahme aus dem Kammerofen können sehr große Abkühlgeschwindigkeiten erreicht werden. Die Dichte liegt bei $\rho = 7.56 \text{ g/cm}^3$ (Abbildung 4.18). Der Sintermagnet zeigt keine großen Abweichungen gegenüber REC_HT_9 bezüglich der Korngröße (+5 %), der Oxidgehalt ist um 22 % verringert. Auf die Unterschiede der magnetischen Eigenschaften wird in Kapitel 4.3.1 eingegangen.

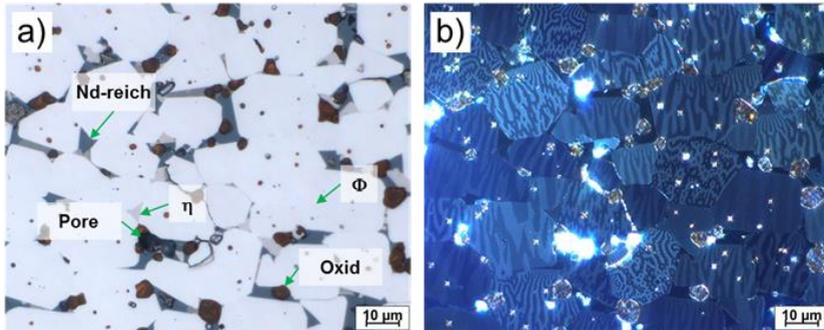


Abbildung 4.18: HT-Recycling-Sintermagnet (REC_HT_10), HD, 40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7 (BMC), 10 min Mahlen HT-PM, Sintern 1 h bei 1060 °C (VF) + WB (SGT), $\rho = 7.56 \text{ g/cm}^3$, 1000-fache Vergrößerung a) Hellfeld, b) Kerr-Effekt.

Durch die Zugabe der eutektischen BMC Gusslegierung E₂: Fe26-Nd67-B7 kann der Anteil des HT-Ausgangsmaterials auf 85 bis 90 Gew.-% erhöht werden (REC_HT_11-13). Die Recycling-Sintermagnete werden mit HD-Prozess und Sintern sowie Wärmebehandlung im Elevator-Sinterofen hergestellt.

Mit 15 Gew.-% E₂ und Sintern für 1 h bei 1060 °C wird ein Recycling-Sintermagnet (REC_HT_11) mit $\rho = 7.57 \text{ g/cm}^3$ hergestellt (Abbildung 4.19). Die Korngröße ist wegen der geringen Sinter Temperatur von 1060 °C im Vergleich zum Ausgangsmaterial um 58 % nur schwach angestiegen. Es sind große Bereiche mit Nd-reicher Phase zu erkennen, in welcher 3 % Oxide, d.h. nur 4 % mehr als beim Ausgangsmaterial, vorkommen.

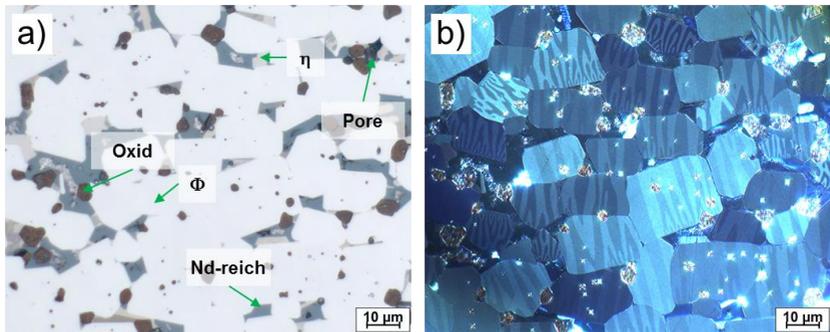


Abbildung 4.19: HT-Recycling-Sintermagnet (REC_HT_11), HD, 15 Gew.-% Fe26-Nd67-B7 (BMC), 10 min Mahlen HT-PM, Sintern 1 h bei 1060 °C + WB (VF), $\rho = 7.57 \text{ g/cm}^3$, 1000-fache Vergrößerung a) Hellfeld, b) Kerr-Effekt.

Um die großen Bereiche mit Nd-reicher Phase zu reduzieren, welche in den Kornzwickeln keine Funktion in Bezug auf Entkopplung der hartmagnetischen Phase erfüllen, wird der Anteil der BMC E₂-Legierung auf 10 Gew.-% verringert (Abbildung 4.20). Die Dichte des Recycling-Sintermagneten (REC_HT_12) liegt bei $\rho = 7.42 \text{ g/cm}^3$.

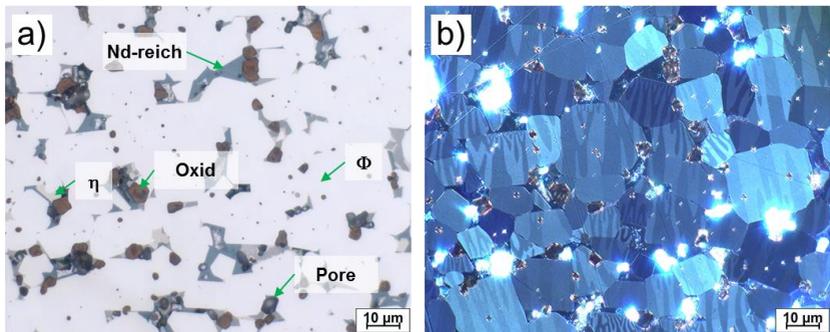


Abbildung 4.20: HT-Recycling-Sintermagnet (REC_HT_12), HD, 10 Gew.-% Fe26-Nd67-B7 (BMC), 10 min Mahlen HT-PM, Sintern 1 h bei 1060 °C + WB (VF), $\rho = 7.42 \text{ g/cm}^3$, 1000-fache Vergrößerung a) Hellfeld, b) Kerr-Effekt.

Der Anteil an Nd-reicher Phase in den Kornzwickeln ist im Vergleich zum REC_HT_11 mit 15 Gew.-% E₂ leicht verringert.

Für den Einfluss der Sintertemperatur auf die Mikrostruktur wird der Recycling-Sintermagnet mit 10 Gew.-% E₂ (REC_HT_13) für 1 h bei 1100 °C gesintert. Die Dichte des Sintermagneten steigt auf $\rho = 7.60 \text{ g/cm}^3$ (Abbildung 4.21). Die Korngröße steigt im Vergleich zum Sintern bei 1060 °C (REC_HT_12) um 16 %. Der Anteil der Oxide nimmt um 21 % durch die um 40 K höhere Sintertemperatur zu.

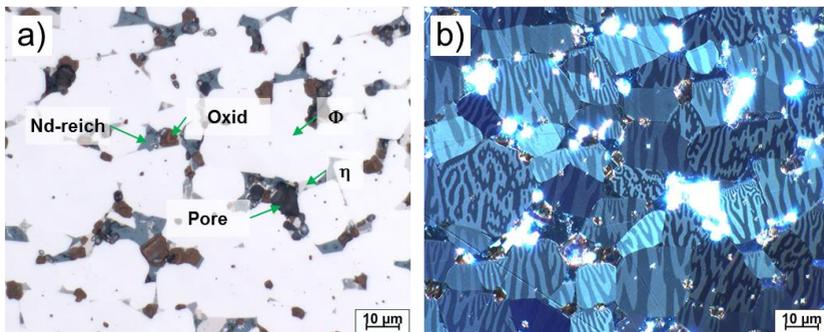


Abbildung 4.21: HT-Recycling-Sintermagnet (REC_HT_13), HD, 10 Gew.-% Fe₂₆-Nd₆₇-B₇ (BMC), 10 min Mahlen HT-PM, Sintern 1 h bei 1100 °C + WB (VF), $\rho = 7.60 \text{ g/cm}^3$, 1000-fache Vergrößerung a) Hellfeld, b) Kerr-Effekt.

Um den Einfluss von Additiven auf die Mikrostruktur und die magnetischen Eigenschaften zu untersuchen, wird bei der Herstellung des Recycling-Sintermagneten (REC_HT_14) 20 Gew.-% der Additiv beinhaltenden BMC-Legierung beigemischt (Abbildung 4.22). Die eingewogene Zusammensetzung des BMC-Gussblocks mit Additiven (Al, Ga, Co, Cu) wird durch EDX-Messung, nach Auslagerung für 24 h bei 1120 °C, bestätigt (siehe Anhang 7.3). Der Anteil an BMC Fe₂₆-Nd₆₇-B₇ beträgt 30 Gew.-% und 50 Gew.-% HT-Ausgangsmaterial. Die Mischung ist so berechnet, dass dem HT-Ausgangsmaterial derselbe SE-Überschuss durch Fe₆₇-Nd₂₆-B₇ zugegeben wird, wie in den vorangegangenen Versuchen (z.B. REC_HT_10).

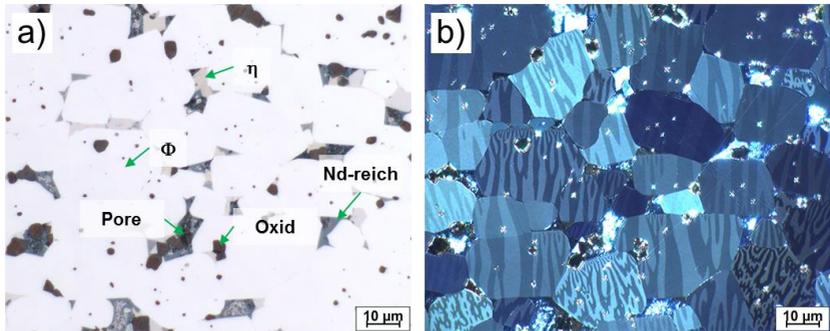


Abbildung 4.22: HT-Recycling-Sintermagnet (REC_HT_14), HD, 30 Gew.-% Fe67-Nd26-B7 (BMC), 20 Gew.-% BMC mit Additiven, 10 min Mahlen HT-PM, Sintern 1 h bei 1060 °C (VF) + WB (SGT), $\rho = 7.51 \text{ g/cm}^3$, 1000-fache Vergrößerung a) Hellfeld, b) Kerr-Effekt.

Durch 20 Gew.-% Beimischung des BMC-Gussblocks mit Additiven (Fe78.2-Nd10.1-Dy1.0-Pr3.3-Al0.3-Ga0.4-Co1.0-Cu0.1-B5.6) werden dem Recycling-Sintermagnet 0.06 At.-% Al, 0.08 At.-% Ga, 0.20 At.-% Co und 0.02 At.-% Cu zugegeben. Nach Sintern bei 1060 °C im VF und Wärmebehandlung in der SGT ergibt sich eine Dichte von $\rho = 7.51 \text{ g/cm}^3$. Es sind wenige Poren aufgrund der hohen Dichte erkennbar. Der geringe Gehalt an Oxiden von 4.1 % liegt mit -1 % im Bereich der bezüglich Prozessparameter vergleichbaren Probe ohne Additive (REC_HT_10). Es gibt keine großen Bereiche mit überschüssiger Nd-reicher Phase in den Kornzwickeln.

4.2.1.2 QGA der HT-Recycling-Sintermagnete

Die wesentlichen Gefügekenndaten, der Anteil der $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase, der Anteil der Oxide, der mittlere Korndurchmesser D_{50} und die Dichte ρ , des HT-Ausgangsmaterials und der Recycling-Sintermagnete werden mit der Quantitativen Gefügeanalyse (QGA) ermittelt und in Tabelle 15 aufgelistet.

Es wird deutlich, dass der Anteil der hartmagnetischen Phase bei den Recycling-Sintermagneten ca. 10 Vol.-% unter dem Anteil des Ausgangsmaterials (89 Vol.-%) liegt. Eine weitere Absenkung < 80 Vol.-% erkennt man durch

Beimischen der eutektischen Legierung E₂ (REC_HT_11-13). Der Oxidgehalt nimmt mit der Sintertemperatur und der Mahldauer des Ausgangsmaterials zu. Durch den HD-Prozess kann der Oxidgehalt leicht verringert werden. Eine weitere Verringerung wird durch Beimischen der eutektischen Legierung E₂ erreicht. Die Probe REC_HT_14 mit Additiven zeigt, neben einem hohen Anteil an Fe₁₄Nd₂B-Phase, einen geringen Oxidgehalt bei vergleichbarer Korngröße zu Recycling-Sintermagneten mit gleichen Prozessparametern (Mahlen und Sintern).

Tabelle 15: QGA (Flächenanteil Fe₁₄Nd₂B und Oxide), mittlere Korngröße D_{50} der hartmagnetischen Fe₁₄Nd₂B-Phase und Dichte ρ des HT-PM und der Recycling-Sintermagnete.

	Fe ₁₄ Nd ₂ B	Oxide	D_{50} (Fe ₁₄ Nd ₂ B)	ρ
	[Vol.-%]	[Vol.-%]	[μm]	[g/cm ³]
HT-PM	89	3.2	8.7	7.63
REC_HT_1	78	4.7	16.1	7.43
REC_HT_2	81	5.7	14.5	7.47
REC_HT_3	81	6.9	13.7	7.48
REC_HT_4	83	5.9	17.3	7.44
REC_HT_5	82	3.9	16.8	7.50
REC_HT_6	83	4.0	16.3	7.62
REC_HT_7	68	-	8.3	6.17
REC_HT_8	74	4.1	14.6	7.56
REC_HT_9	78	5.2	13.9	7.55
REC_HT_10	78	4.1	14.6	7.56
REC_HT_11	77	3.4	13.7	7.57
REC_HT_12	79	3.0	12.7	7.42
REC_HT_13	80	3.7	14.7	7.60
REC_HT_14	86	4.1	16.1	7.51

4.2.1.3 EDX Untersuchungen an recycelten HT-Sintermagneten

Durch mindestens drei Flächenscans bei 150-facher Vergrößerung wird die chemische Zusammensetzung des HT-Ausgangsmaterials und der Recycling-Sintermagnete näherungsweise gemessen. Der kommerzielle HT-Magnet enthält 3.8 At.-% Dy (ca. 9 Gew.-%). Die Ergebnisse sind in Tabelle 16 zusammengefasst.

Tabelle 16: Chemische Zusammensetzung [At.-%] aus EDX Flächenscans (150-fache Vergrößerung) des HT-Ausgangsmaterials und der Recycling-Sintermagnete. SE: Gesamtgehalt aller Seltenerdmetalle, TM/SE: Verhältnis Übergangsmetalle/SE.

	Chemische Zusammensetzung [At.-%]						SE	TM/SE
	FeK	NdL	DyL	AlK	CoK	CuK	[At.-%]	[]
HT	81.3	12.0	3.8	1.6	1.3	0.1	15.8	5.2
REC_HT_1	78.8	16.5	2.4	1.3	0.8	0.1	18.9	4.2
REC_HT_2	79.8	16.2	2.4	1.4	0.1	0.1	18.6	4.3
REC_HT_3	79.3	16.3	2.5	1.6	0.1	0.1	18.8	4.2
REC_HT_4	79.2	16.2	2.6	1.6	0.3	0.2	18.8	4.2
REC_HT_5	79.2	15.9	2.4	1.7	0.8	0.1	18.3	4.4
REC_HT_6	79.9	15.3	2.3	1.6	0.8	0.1	17.6	4.6
REC_HT_7	81.5	12.0	4.1	1.5	0.9	0.0	16.1	5.1
REC_HT_8	77.3	19.0	2.3	1.2	0.1	0.1	21.3	3.6
REC_HT_9	77.8	17.6	2.2	1.7	0.7	0.1	19.8	4.0
REC_HT_10	78.6	17.4	2.3	1.4	0.3	0.1	19.7	4.0
REC_HT_11	77.3	16.8	3.4	1.8	0.5	0.2	20.2	3.9
REC_HT_12	78.2	15.4	3.3	1.9	1.1	0.1	18.7	4.2
REC_HT_13	79.2	15.3	3.5	1.5	0.4	0.1	18.8	4.2
REC_HT_14	79.9	15.6 (PrL0.9)	2.1	1.1	0.3	0.1 (GaK0.2)	18.5	4.3

Durch das Recycling wird der Nd-Gehalt im Vergleich zum HT-Ausgangsmaterial (12 At.-%) erhöht. Laut Mischungsberechnung wird über die Menge an Zusatzlegierung ein Nd-Überschuss von 5 At.-% beigegeben. Bei den Proben ohne HD-Prozess, REC_HT_1-6, werden maximal 4.5 At.-% Nd-Überschuss im Vergleich zum Ausgangsmaterial gemessen. Ohne HD-Prozess ist die Legierung, die man als Pulver zugibt, an Nd verarmt. Beim Reinigen der Mahlwerkzeuge (Mahlkugel und -behälter) wird beobachtet, dass sich ein duktiler metallischer Rückstand am Boden der Kugelmühle und an der Kugel bildet, welcher aufwendig mechanisch entfernt werden muss. Hierbei handelt es sich vermutlich um kaltverschweißtes Nd aus dem Mahlgut. Durch den HD-Prozess kann der Nd-Überschuss auf bis zu 7 At.-% im Vergleich zum Ausgangsmaterial gesteigert werden (REC_HT_8). Die Additive (Al, Co, Cu) werden in entsprechend geringerer Konzentration gemessen. Durch die Zugabe der eutektischen Legierung E₂

wird der 5 At.-% Nd-Überschuss erreicht, es zeigt sich jedoch in der Mikrostrukturanalyse, dass mit E₂ auch eine Zugabemenge von 10 Gew.-% ausreicht, um ein dichtes Gefüge ohne überschüssige Nd-Ansammlungen mit ca. 3 At.-% Nd-Überschuss herzustellen (REC_HT_12-13). Die Probe REC_HT_7 entspricht der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials, da hier keine Zusatzlegierung zugemischt wird. Der Gesamt SE-Gehalt gibt die Summe von Nd und Dy an. Über den TM/SE-Gehalt wird deutlich, dass durch das Recycling das Verhältnis im Vergleich zum PM-Ausgangsmaterial verringert wird, da zusätzliche SE-reiche Legierung zugemischt wird.

4.2.2 Recycling NT-Magnet (N52)

Die Recycling-Sintermagnete des NT-Ausgangsmaterials werden im Lichtmikroskop im Hellfeld und polarisiertem Licht (Kerr-Aufnahmen) untersucht, welche in diesem Kapitel gezeigt werden. Die quantifizierten Gefügebestandteile sind in Kapitel 4.2.2.2 in Tabelle 17 zusammengefasst und die im EDX gemessene chemische Zusammensetzung wird in Kapitel 4.2.2.3 in Tabelle 18 gezeigt.

4.2.2.1 Lichtmikroskopie an recycelten NT-Sintermagneten

Die Mikroskopaufnahmen werden bei 1000-facher Vergrößerung in Immersionsöl aufgenommen. Das N52 NT-Ausgangsmaterial ist in Abbildung 4.23 dargestellt. Es ist für den Einsatz bis 60°C ausgelegt ($H_C > 876$ kA/m, $J_R = 1.43$ bis 1.48 T, $(BH)_{max} = 398$ bis 422 kJ/m³). Die Dichte der N52-Magnete liegt bei $\rho = 7.47$ g/cm³. Der Anteil der hartmagnetischen Fe₁₄Nd₂B-Phase ist mit 91 % sehr dicht und homogen über die Probe verteilt (Abbildung 4.23 a)). Zudem sind 1.7 % schwarz erscheinende Oxide, kleinere Ansammlungen dunkelgrauer Nd-reicher Phase, wenige Poren und Fe₄Nd_{1,1}B₄ zu erkennen. Die Korngröße des NT-Ausgangsmaterials ist mit 5.0 µm im Vergleich zum HT-Magneten um 63 % kleiner, was durch die Domänenstruktur in der Kerr-Aufnahme deutlich wird (Abbildung 4.23 b)).

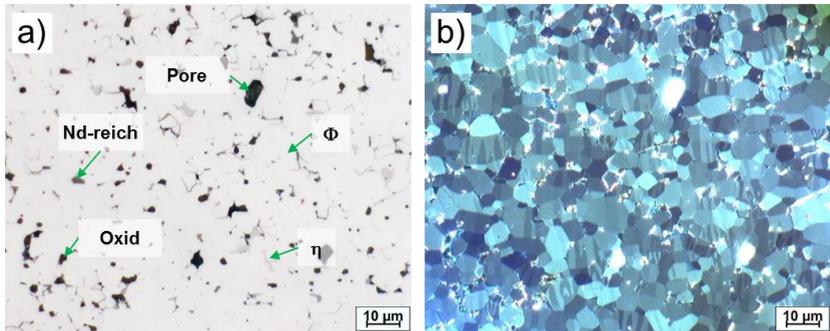


Abbildung 4.23: Ausgangsmaterial kommerzieller N52-Magnet ($\rho = 7.47 \text{ g/cm}^3$), 1000-fache Vergrößerung in Immersionsöl, a) Hellfeld, b) im polarisierten Licht (Kerr-Effekt).

Die Recyclingversuche werden zunächst ohne HD-Prozess mit mechanischer Vorzerkleinerung durchgeführt (REC_N52_1-6). Es wird jeweils 40 Gew.-% der Legierung Fe67-Nd26-B7 zugegeben und die Mahldauer des N52-Ausgangsmaterials und der Zusatzlegierung wird variiert. Die Wärmebehandlung bleibt konstant für 2 h bei 800 °C und 2 h bei 500 °C.

Das N52-Ausgangsmaterial wird für 10 min gemahlen (REC_N52_1). Die Zusatzlegierung Fe67-Nd26-B7 aus dem Lichtbogenofen (AF) wird für 45 min gemahlen. Nach Sintern in der Quarzampulle (SGT) für 1 h bei 1100 °C und anschließender Wärmebehandlung besitzt der Recycling-Sintermagnet eine Dichte von $\rho = 7.43 \text{ g/cm}^3$ (Abbildung 4.24). Im Vergleich zum Ausgangsmaterial sieht man, dass die Korngröße um 80 % stark ansteigen ist. Der Gehalt an Oxiden nimmt um Faktor 3.5 erheblich zu. Durch die Zusatzlegierung sind in den Kornzwickeln Ansammlungen von Nd-reicher Phase und $\text{Fe}_4\text{Nd}_{1.1}\text{B}_4$ zu erkennen.

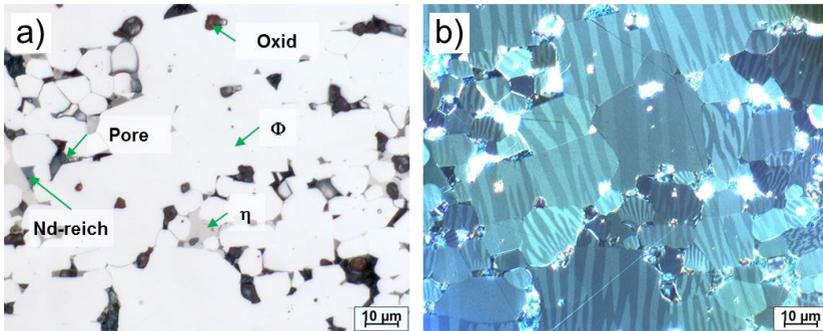


Abbildung 4.24: N52-Recycling-Sintermagnet (REC_N52_1), 40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7 (AF) 45 min Mahlen, 10 min Mahlen N52, Sintern 1 h bei 1100 °C + WB (SGT), $\rho = 7.43 \text{ g/cm}^3$, 1000-fache Vergrößerung, a) Hellfeld, b) Kerr-Effekt.

Die Mahldauer der Fe67-Nd26-B7-Legierung wird auf 90 min erhöht, wodurch REC_N52_2 eine Dichte von $\rho = 7.35 \text{ g/cm}^3$ erreicht (Abbildung 4.25)). Die Korngröße wird durch längere Mahldauer im Vergleich zu REC_NT_1 um 22 % von 9.0 μm auf 7.1 μm deutlich reduziert.

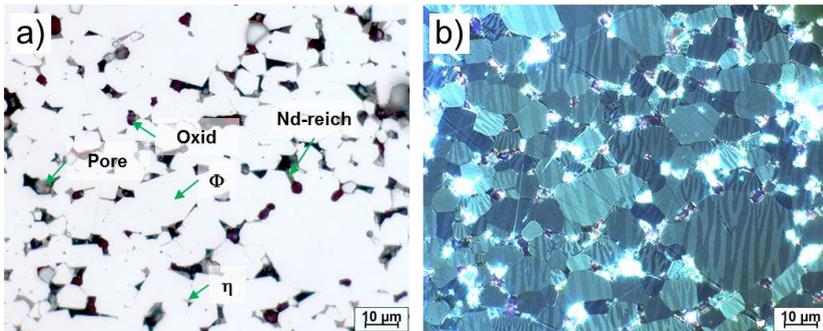


Abbildung 4.25: N52-Recycling-Sintermagnet (REC_N52_2), 40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7 (AF) 90 min Mahlen, 10 min Mahlen N52, Sintern 1 h bei 1100 °C + WB (SGT), $\rho = 7.35 \text{ g/cm}^3$, 1000-fache Vergrößerung, a) Hellfeld, b) Kerr-Effekt.

Die 90 Minuten Mahldauer der Zusatzlegierung (AF) wird für die weiteren Versuche ohne HD-Prozess beibehalten (REC_N52_2-6). Die Mahldauer des Ausgangsmaterials wird auf 30 min gesteigert (REC_N52_3), wodurch der Recycling-Sintermagnet die Dichte $\rho = 7.50 \text{ g/cm}^3$ erreicht (Abbildung 4.26). Die Korngröße wird dadurch mit +2 % nicht signifikant beeinflusst und die Mikrostruktur von REC_NT_2 und REC_NT_3 ähneln sich stark. Der Anteil der Oxide nimmt jedoch von 3.7 % auf 4.6 % um 24 % zu.

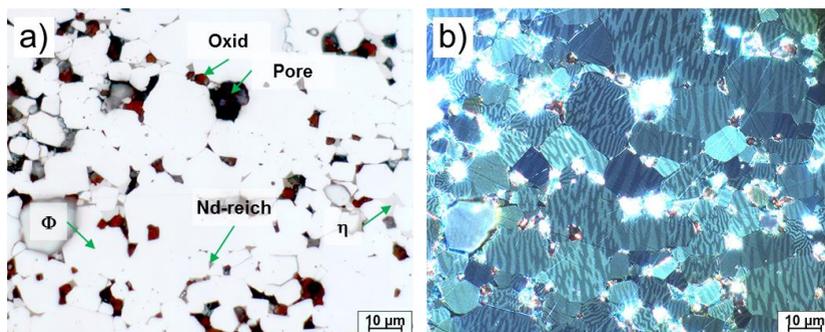


Abbildung 4.26: N52-Recycling-Sintermagnet (REC_N52_3), 40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7 (AF) 90 min Mahlen, 30 min Mahlen N52, Sintern 1 h bei 1100 °C + WB (SGT), $\rho = 7.50 \text{ g/cm}^3$, 1000-fache Vergrößerung, a) Hellfeld, b) Kerr-Effekt.

Durch Steigerung der Mahldauer auf 45 min wird ein Recycling-Sintermagnet (REC_N52_4) mit der Dichte $\rho = 7.41 \text{ g/cm}^3$ hergestellt (Abbildung 4.27). Dieser zeigt eine vermehrte Anzahl kleinerer Körner, umgeben von einzelnen größeren, welcher insgesamt nur eine leichte Verringerung der Korngröße um 4 % auf 7.0 µm aufweist. Der Oxidgehalt im Gefüge ist um 2 % größer als bei den Recycling-Sintermagneten mit 30 min Mahldauer des Ausgangsmaterials.

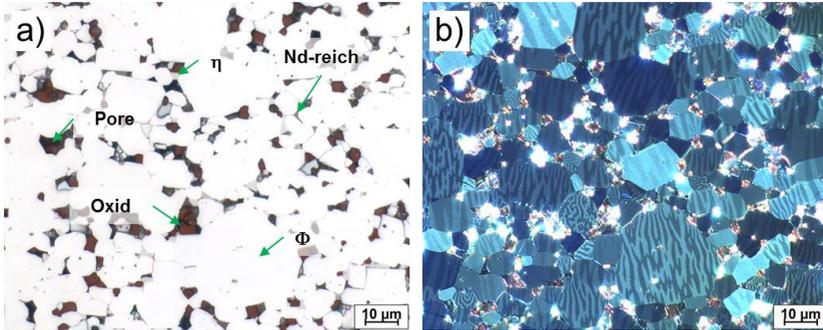


Abbildung 4.27: N52-Recycling-Sintermagnet (REC_N52_4), 40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7 (AF) 90 min Mahlen, 45 min Mahlen N52, Sintern 1 h bei 1100 °C + WB (SGT), $\rho = 7.41 \text{ g/cm}^3$, 1000-fache Vergrößerung, a) Hellfeld, b) Kerr-Effekt.

Durch 90 min Mahldauer des N52 wird die Dichte $\rho = 7.38 \text{ g/cm}^3$ im Recycling-Sintermagneten (REC_N52_5) erreicht (Abbildung 4.28). Im Vergleich zu den vorherigen Sintermagneten (REC_N52_1-4) mit geringerer Mahldauer von 45 min ist die Korngröße mit $6.2 \mu\text{m}$ nochmals um 12 % kleiner. Der Oxidgehalt ist mit 4.7 % nur um 1 % gestiegen.

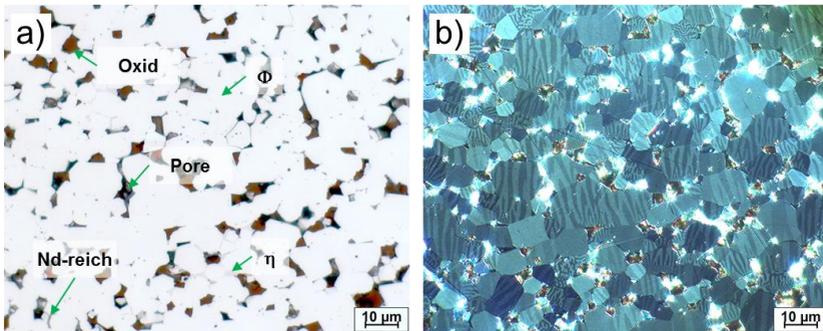


Abbildung 4.28: N52-Recycling-Sintermagnet (REC_N52_5), 40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7 (AF) 90 min Mahlen, 90 min Mahlen N52, Sintern 1 h bei 1100 °C + WB (SGT), $\rho = 7.38 \text{ g/cm}^3$, 1000-fache Vergrößerung, a) Hellfeld, b) Kerr-Effekt.

Jedoch sind über den gesamten Probenbereich hinweg deutlich mehr Poren zu sehen, wodurch die geringe Dichte des Recycling-Sintermagneten erklärt werden kann. Größere Bereiche mit Nd-reicher Phase oder $\text{Fe}_4\text{Nd}_{1,1}\text{B}_4$ fallen nicht auf.

Die Zusatzlegierungen für die weiteren Recycling-Sintermagnete (REC_N52_6-16) werden im Induktionsofen (IF) als Book-Mold-Cast (BMC)-Gussblock hergestellt. Für die Herstellung des ersten Recycling-Sintermagneten mit BMC Fe67-Nd26-B7 (REC_N52_6) wird der N52 für 30 min gemahlen. Der Recycling-Sintermagnet erreicht die Dichte $\rho = 7.47 \text{ g/cm}^3$ (Abbildung 4.29).

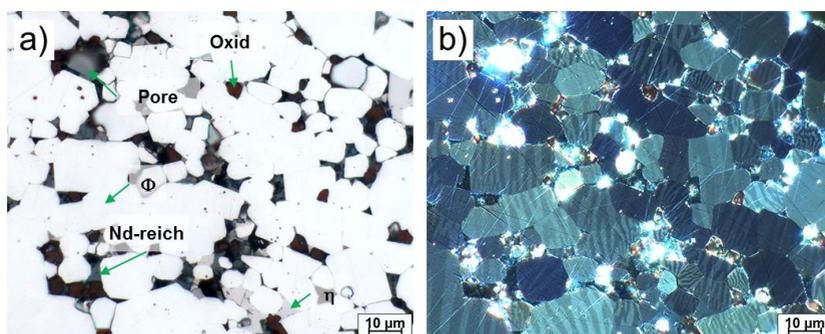


Abbildung 4.29: N52-Recycling-Sintermagnet (REC_N52_6), 40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7 (BMC) 90 min Mahlen, 30 min Mahlen N52, Sintern 1 h bei 1100 °C + WB (SGT), $\rho = 7.47 \text{ g/cm}^3$, 1000-fache Vergrößerung, a) Hellfeld, b) Kerr-Effekt.

Im Vergleich zum Recycling Sintermagneten mit gleichen Herstellungsparametern und Zusatzlegierung aus dem Lichtbogenofen (REC_N52_3) zeigt die Probe aus dem Induktionsofen einen um 51 % kleineren Oxidgehalt von 2.3 %. Dahingegen steigt die Korngröße von 7.2 μm auf 10.2 μm um 42 % an.

Die folgenden Recycling-Sintermagnete (REC_N52_7-17) werden alle mit dem in Kapitel 3.3.2 beschriebenen HD-Prozess hergestellt, die Mahldauer

des BMC Fe67-Nd26-B7 auf 45 min festgelegt (10 min E₂) und im Elevator-Sinterofen gesintert. Zunächst wird ein Recycling-Sintermagnet (REC_N52_7) mit 30 min gemahlenem N52 HD-Pulver für 1 h bei 1100 °C gesintert. Das Sintern erfolgt bei dieser Probe in Argon und führt zu einer verringerten Dichte von $\rho = 7.08 \text{ g/cm}^3$ (Abbildung 4.30). Im Gefüge sind große Poren zu sehen, ebenfalls sind die Bereiche mit Nd-reicher Phase und Fe₄Nd_{1,1}B₄ stark ausgeprägt. Die Korngröße dieser Probe ist im Vergleich zu den vorherigen Proben (REC_N52_1-6) mit 11.1 μm , +122 % des Ausgangsmaterials, sehr groß.

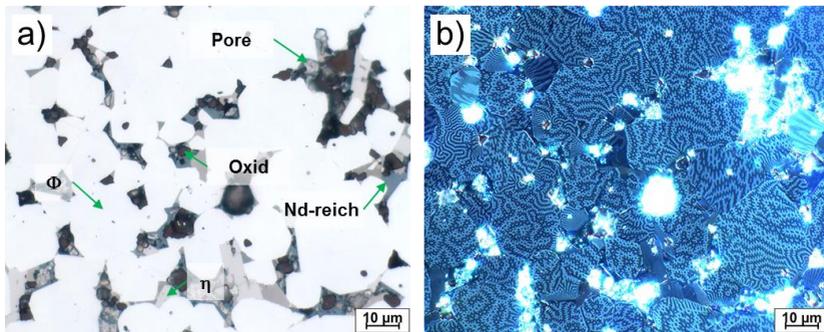


Abbildung 4.30: N52-Recycling-Sintermagnet (REC_N52_7), HD, 40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7 (BMC) 45 min Mahlen, 30 min Mahlen N52, Sintern 1 h bei 1100 °C + WB (VF 1 bar Argon), $\rho = 7.08 \text{ g/cm}^3$, 1000-fache Vergrößerung, a) Hellfeld, b) Kerr-Effekt.

Das Sintern in Vakuum bei gleichen Prozessparametern führt zu einem Recycling-Sintermagnet (REC_N52_8) mit einer Dichte von $\rho = 7.43 \text{ g/cm}^3$ (Abbildung 4.31). Die Korngröße ist mit 11.3 μm vergleichbar mit der in Argon gesinterten Probe. Es sind nur 2.9 % Oxide zu erkennen und die Bereiche Nd-reicher Phase und Fe₄Nd_{1,1}B₄ in den Kornzwickeln klein.

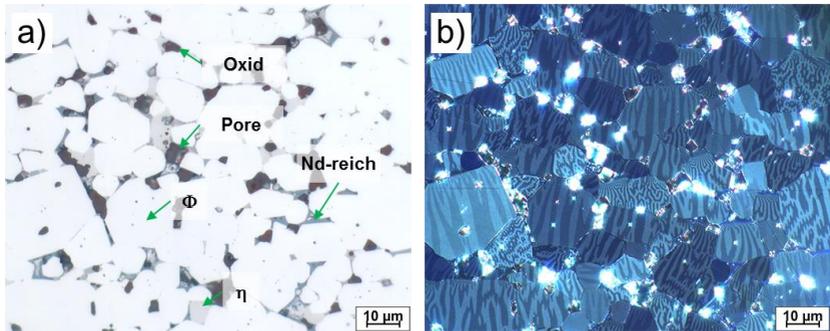


Abbildung 4.31: N52-Recycling-Sintermagnet (REC_N52_8), HD, 40 Gew.-%
 Fe67-Nd26-B7 (BMC) 45 min Mahlen, 30 min Mahlen N52, Sintern 1 h bei
 1100 °C + WB (VF), $\rho = 7.43 \text{ g/cm}^3$, 1000-fache Vergrößerung, a) Hellfeld,
 b) Kerr-Effekt.

Die Reduzierung der Mahldauer des N52-Ausgangsmaterials auf 10 min und der Sintertemperatur auf 1080 °C führt zum Recycling-Sintermagnet (REC_N52_9) mit einer Dichte von $\rho = 7.48 \text{ g/cm}^3$ (Abbildung 4.32).

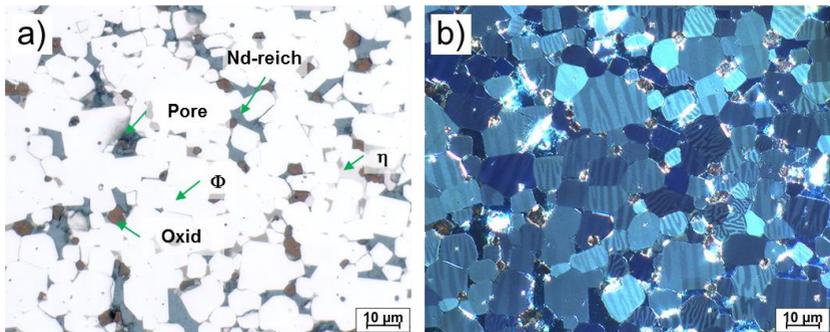


Abbildung 4.32: N52-Recycling-Sintermagnet (REC_N52_9), HD, 40 Gew.-%
 Fe67-Nd26-B7 (BMC) 45 min Mahlen, 10 min Mahlen N52, Sintern 1 h bei
 1080 °C + WB (VF), $\rho = 7.48 \text{ g/cm}^3$, 1000-fache Vergrößerung, a) Hellfeld,
 b) Kerr-Effekt.

Die Korngröße ist im Vergleich zu den HD vorbehandelten Sintermagneten, welche bei 1100 °C gesintert werden, um 32 % auf 7.7 µm deutlich reduziert. Besonders auffällig bei dieser Probe sind die stark ausgeprägten Nd-reichen Bereiche. Die $\text{Fe}_4\text{Nd}_{1,1}\text{B}_4$ Phase ist nur an wenigen Stellen erkennbar.

Die Sintertemperatur wird auf 1060 °C reduziert (REC_N52_10), was zu einer Dichte von $\rho = 7.51 \text{ g/cm}^3$ führt (Abbildung 4.33). Im Vergleich zum vorherigen Sintermagneten (REC_N52_9), welcher bei 1080 °C gesintert wird, ist die Korngröße mit 7.3 µm um weitere 5 % deutlich reduziert. Auch hier fallen die stark ausgeprägten Bereiche mit Nd-reicher Phase und das geringe Vorkommen der $\text{Fe}_4\text{Nd}_{1,1}\text{B}_4$ Phase auf.

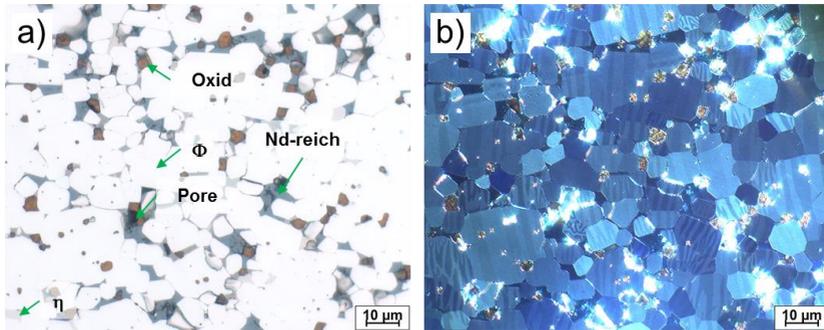


Abbildung 4.33: N52-Recycling-Sintermagnet (REC_N52_10), HD, 40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7 (BMC) 45 min Mahlen, 10 min Mahlen N52, Sintern 1 h bei 1060 °C + WB (VF), $\rho = 7.51 \text{ g/cm}^3$, 1000-fache Vergrößerung, a) Hellfeld, b) Kerr-Effekt.

Die folgenden Recycling-Sintermagnete (REC_N52_11-16) werden mit der Zugabe von 15 Gew.-% der BMC-Legierung E₂: Fe26-Nd67-B7 hergestellt. 45 min Mahlen des N52 HD-Pulvers und Sintern für 1 h bei 1100 °C (VF) führt zu einer Dichte im Recycling-Sintermagneten (REC_N52_11) von $\rho = 7.40 \text{ g/cm}^3$ (Abbildung 4.34). Die Korngröße von 11.5 µm ist im Vergleich zum Recycling-Sintermagneten mit vergleichbaren Prozessparametern und 40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7 (REC_N52_8) um 2 % größer. Die Körner < 10 µm sind von Ansammlungen Nd-Phase und $\text{Fe}_4\text{Nd}_{1,1}\text{B}_4$ umgeben.

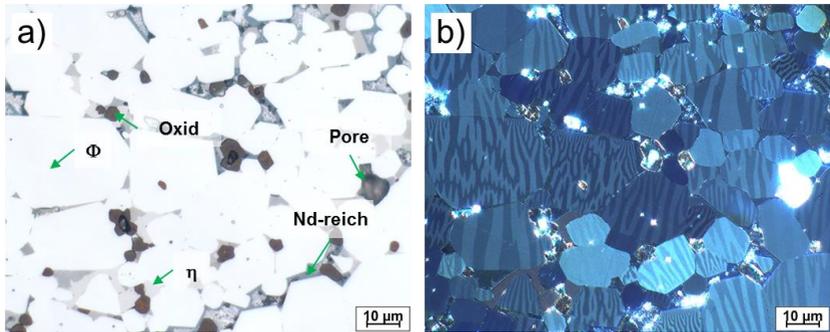


Abbildung 4.34: N52-Recycling-Sintermagnet (REC_N52_11), HD, 15 Gew.-% Fe26-Nd67-B7 (BMC) 10 min Mahlen, 45 min Mahlen N52, Sintern 1 h bei 1100 °C + WB (VF), $\rho = 7.40 \text{ g/cm}^3$, 1000-fache Vergrößerung, a) Hellfeld, b) Kerr-Effekt.

Reduzieren der Sintertemperatur auf 1080 °C mit 10 min Mahldauer des N52 führt zu einer Dichte des Recycling-Sintermagneten (REC_N52_12) von $\rho = 7.47 \text{ g/cm}^3$ (Abbildung 4.35).

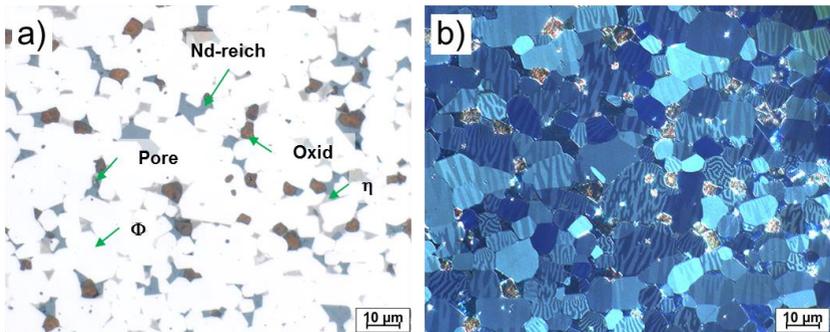


Abbildung 4.35: N52-Recycling-Sintermagnet (REC_N52_12), HD, 15 Gew.-% Fe26-Nd67-B7 (BMC) 10 min Mahlen, 10 min Mahlen N52, Sintern 1 h bei 1080 °C + WB (VF), $\rho = 7.47 \text{ g/cm}^3$, 1000-fache Vergrößerung, a) Hellfeld, b) Kerr-Effekt.

Durch die 20 °C Verringerung der Sintertemperatur, im Vergleich zur vorherigen Probe (REC_N52_11), wird eine deutliche Verringerung der Korngröße um 38 % auf 7.1 µm erreicht. Es sind vermehrt Bereiche mit Nd-reicher Phase in den Kornzwicken zu erkennen. Der Oxidgehalt nimmt um 8 % auf 3.3 Vol.-% nur leicht zu.

Die Steigerung der Mahldauer des N52 auf 30 min bei gleichbleibender Sintertemperatur (1080 °C) ergibt einen Recycling-Sintermagnet (REC_N52_13) mit der Dichte $\rho = 7.44 \text{ g/cm}^3$ (Abbildung 4.36). Eine weitere Verringerung der Korngröße wird hierdurch nicht erreicht, sondern eine geringfügige Steigerung um 18 % auf 8.4 µm im Vergleich zu 10 min Mahldauer des Ausgangsmaterials (REC_N52_12). Es fallen wiederum die großen Bereiche mit Nd-reicher Phase auf.

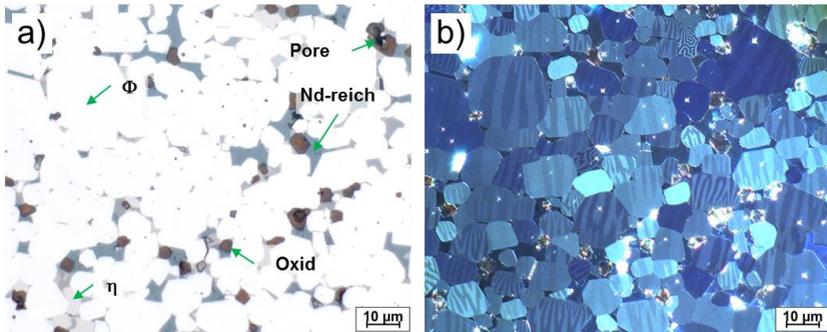


Abbildung 4.36: N52-Recycling-Sintermagnet (REC_N52_13), HD, 15 Gew.-% Fe₂₆-Nd₆₇-B₇ (BMC) 10 min Mahlen, 30 min Mahlen N52, Sintern 1 h bei 1080 °C + WB (VF), $\rho = 7.44 \text{ g/cm}^3$, 1000-fache Vergrößerung, a) Hellfeld, b) Kerr-Effekt.

Die Reduzierung der Sintertemperatur auf 1060 °C und 10 min Mahlen des N52 (REC_N52_14) ergibt eine Dichte $\rho = 7.48 \text{ g/cm}^3$ (Abbildung 4.37). Bei dieser Probe wird deutlich, dass durch die kurze Mahldauer des N52-Ausgangsmaterials große Körner im Gefüge verbleiben. Die Korngröße beträgt nach Verringerung der Sintertemperatur 7.7 µm, was einer leichten

Steigerung um 9 % im Vergleich zur Probe mit denselben Prozessparametern, gesintert bei 1080 °C, entspricht (REC_N52_12).

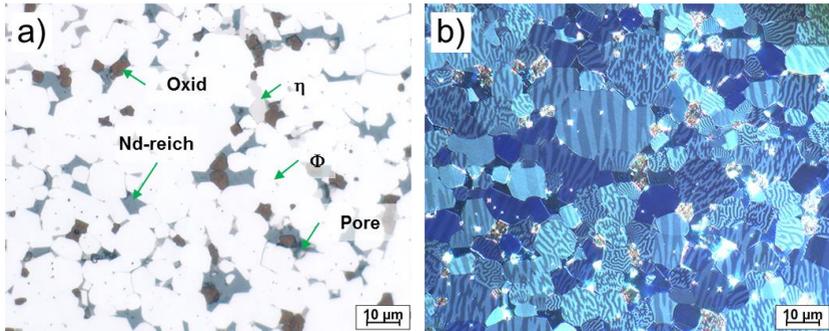


Abbildung 4.37: N52-Recycling-Sintermagnet (REC_N52_14), HD, 15 Gew.-% Fe26-Nd67-B7 (BMC) 10 min Mahlen, 10 min Mahlen N52, Sintern 1 h bei 1060 °C + WB (VF), $\rho = 7.48 \text{ g/cm}^3$, 1000-fache Vergrößerung, a) Hellfeld, b) Kerr-Effekt.

Die Erhöhung des Anteils der BMC-Legierung E_2 auf 25 Gew.-% und Sintern für 1 h bei 1060 °C erzielt eine Dichte im Recycling-Sintermagneten (REC_N52_15) von $\rho = 7.46 \text{ g/cm}^3$ (Abbildung 4.38). Bei dieser Probe sind die Nd-reichen Bereiche in den Kornwickeln stärker ausgeprägt als bei den Recycling-Sintermagneten mit 15 Gew.-% E_2 . Die Korngröße steigert sich bei dieser Probe um 27 % auf 9.8 μm . Der Oxidgehalt nimmt ebenfalls um 11 % auf 3.6 Vol.-% zu.

Die Steigerung der Mahldauer des N52 HD-Pulvers auf 30 min (15 Gew.-% E_2) und Sintern für 1 h bei 1060 °C erzielt einen Recycling-Sintermagnet (REC_N52_16) mit einer Dichte von $\rho = 7.49 \text{ g/cm}^3$ (Abbildung 4.39). Der Magnet zeigt eine um 4 % verfeinerte Korngröße von 7.4 μm und einen um 25 % deutlich verringerten Oxidgehalt von 2.5 % im Vergleich zum Recycling-Sintermagneten mit 10 min Mahldauer. Zudem sind nur wenige Poren zu erkennen, dies resultiert in der großen Dichte des Sintermagneten.

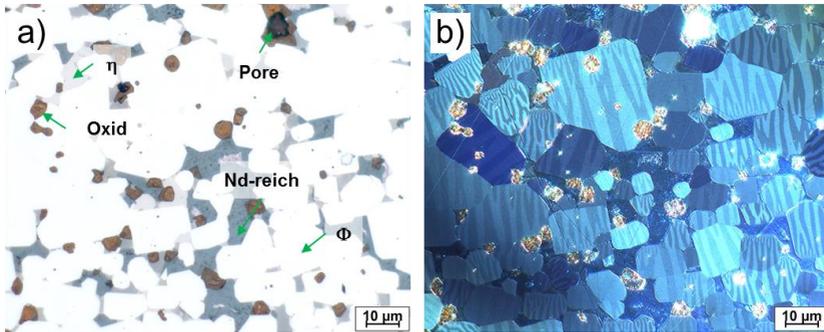


Abbildung 4.38: N52-Recycling-Sintermagnet (REC_N52_15), HD, 25 Gew.-% Fe26-Nd67-B7 (BMC) 10 min Mahlen, 10 min Mahlen N52, Sintern 1 h bei 1060 °C + WB (VF), $\rho = 7.46 \text{ g/cm}^3$, 1000-fache Vergrößerung, a) Hellfeld, b) Kerr-Effekt.

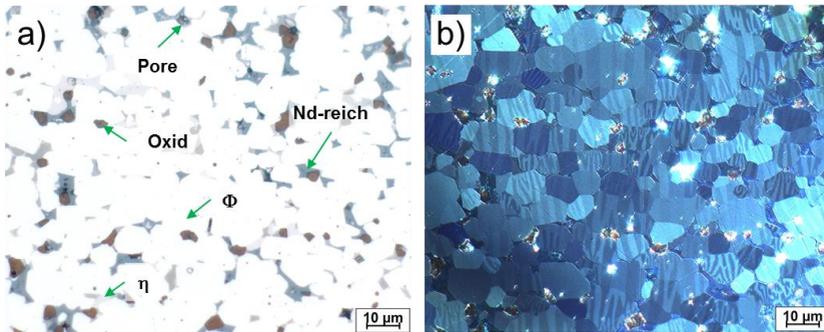


Abbildung 4.39: N52-Recycling-Sintermagnet (REC_N52_16), HD, 15 Gew.-% Fe26-Nd67-B7 (BMC) 10 min Mahlen, 30 min Mahlen N52, Sintern 1 h bei 1060 °C + WB (VF), $\rho = 7.49 \text{ g/cm}^3$, 1000-fache Vergrößerung, a) Hellfeld, b) Kerr-Effekt.

4.2.2.2 QGA der NT-Recycling-Sintermagnete

Die wesentlichen Gefügekenndaten des N52 NT-Ausgangsmaterials und der Recycling-Sintermagnete, der Anteil der $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase und der Anteil der

Oxide werden mit der Quantitativen Gefügeanalyse (QGA) ermittelt und in Tabelle 17 mit D_{50} und der Dichte ρ aufgelistet.

Tabelle 17: QGA (Flächenanteil $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ und Oxide), mittlere Korngröße D_{50} der hartmagnetischen $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase und Dichte ρ des N52 und der Recycling-Sintermagnete.

	$\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$	Oxide	D_{50} ($\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$)	ρ
	[Vol.-%]	[Vol.-%]	[μm]	[g/cm^3]
N52 NT-PM	91	1.7	5.0	7.47
REC_N52_1	78	5.8	9.0	7.43
REC_N52_2	84	3.7	7.1	7.35
REC_N52_3	76	4.6	7.2	7.50
REC_N52_4	77	4.7	7.0	7.41
REC_N52_5	82	4.7	6.2	7.38
REC_N52_6	79	2.3	10.2	7.47
REC_N52_7	76	3.3	11.1	7.08
REC_N52_8	83	2.9	11.3	7.43
REC_N52_9	78	3.2	7.7	7.48
REC_N52_10	74	2.6	7.3	7.51
REC_N52_11	80	3.1	11.5	7.40
REC_N52_12	79	3.3	7.1	7.47
REC_N52_13	78	3.3	8.4	7.44
REC_N52_14	79	3.3	7.7	7.48
REC_N52_15	72	3.6	9.8	7.46
REC_N52_16	78	2.5	7.4	7.49

Der Anteil der hartmagnetischen $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase liegt bei allen Sintermagneten mit 40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7 und 15 Gew.-% E_2 ca. 10 Vol.-% niedriger als beim N52-Ausgangsmaterial. Das N52-Ausgangsmaterial hat einen sehr geringen Oxidgehalt von < 2 Vol.-%. Durch den Recyclingprozess nimmt der Oxidgehalt in allen Sintermagneten zu. Den stärksten Einfluss auf die Korngröße in den Recycling-Sintermagneten hat eine niedrige Sintertemperatur von $1060\text{ }^\circ\text{C}$, welche über den vorgeschalteten HD-Prozess realisiert werden kann. Die Vergrößerung der Mahldauer des N52-Ausgangsmaterials führt ebenfalls zu einer Verringerung der Korngröße, dabei steigt jedoch der

Oxidgehalt leicht an (REC_N52_5). Durch den HD-Prozess bleibt der Oxidgehalt auch bei längerer Mahldauer niedriger (REC_N52_7-10).

4.2.2.3 EDX Untersuchungen an recycelten NT-Sintermagneten

Durch mindestens drei Flächenscans bei 150-facher Vergrößerung wird die chemische Zusammensetzung des NT-Ausgangsmaterials und der Recycling-Sintermagnete ermittelt. Der kommerzielle N52-Magnet ist Dy-frei und enthält 2.7 At.-% Pr (ca. 6 Gew.-%). Die Messergebnisse sind in Tabelle 18 zusammengefasst.

Tabelle 18: Chemische Zusammensetzung [At.-%] aus EDX-Flächenscans (150-fache Vergrößerung) des NT-Ausgangsmaterials und der Recycling-Sintermagnete. SE: Gesamtgehalt aller Seltenerdmetalle, TM/SE: Verhältnis Übergangsmetalle/SE.

	Chemische Zusammensetzung [At.-%]					SE	TM/SE
	FeK	NdL	PrL	AlK	CoK	[At.-%]	[]
NT	81.6	12.0	2.9	1.7	1.8	14.9	5.6
REC_N52_1	79.5	15.7	1.8	1.9	1.1	17.5	4.6
REC_N52_2	79.4	16.0	1.8	1.8	1.1	17.8	4.5
REC_N52_3	79.3	15.9	1.8	1.8	1.2	17.8	4.5
REC_N52_4	78.6	15.9	2.0	2.2	1.4	17.9	4.5
REC_N52_5	79.3	16.0	1.9	1.8	1.1	17.8	4.5
REC_N52_6	79.8	16.0	1.8	1.8	0.6	17.8	4.5
REC_N52_7	79.8	16.2	2.1	1.9	0.7	18.3	4.4
REC_N52_8	80.1	15.3	2.1	2.2	0.4	17.4	4.6
REC_N52_9	79.4	16.6	1.9	1.5	0.6	18.5	4.3
REC_N52_10	78.9	17.2	1.9	1.5	0.5	19.1	4.2
REC_N52_11	78.6	15.6	2.5	2.4	1.0	18.0	4.4
REC_N52_12	77.8	16.4	2.6	2.3	0.9	19.0	4.1
REC_N52_13	77.2	16.7	2.7	2.6	0.9	19.3	4.0
REC_N52_14	77.6	16.5	2.3	2.7	0.9	18.8	4.2
REC_N52_15	73.7	20.8	2.4	2.4	0.7	23.2	3.2
REC_N52_16	77.5	16.6	2.6	2.4	0.9	19.2	4.1

Bei den Proben ohne HD-Prozess mit Zumischen von 40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7 (REC_N52_1-6) wird ca. 4 At.-% Nd-Überschuss im Ver-

gleich zum N52-Ausgangsmaterial gemessen. Über den HD-Prozess ist eine Steigerung um bis zu 5.2 At.-% auf 17.2 At.-% Nd nachweisbar, dies entspricht dem Ziel der Mischungsberechnung für die Zugabe der 40 Gew.-% Zusatzlegierung. Über die Zugabe der eutektischen Legierung E₂ (REC_N52_11-16) wird v.a. bei den niedrigeren Sintertemperaturen 1080 °C und 1060 °C (REC_N52_12, 13, 14, 16) der 5 At.-% Nd-Überschuss erreicht. Die Probe REC_N52_15 beinhaltet wegen der großen Menge von 25 Gew.-% E₂ knapp 9 At.-% Nd-Überschuss. Da über die Zusatzlegierungen kein Pr, Al und Co zugegeben werden, sinken die Gehalte in den Recycling-Sintermagneten ab. Über den SE-Gehalt wird die Summe von Nd und Pr angegeben (19 At.-% SE Zielwert für die Recycling-Sintermagnete).

4.2.3 Recycling Dy-GBD (N38AH/ST)

Durch licht- und elektronenmikroskopische Aufnahmen werden sowohl das Dy-GBD-Ausgangsmaterial, als auch der hieraus hergestellte Recycling-Sintermagnet charakterisiert. Nach der Interpretation der Gefüge sind die quantifizierten Bestandteile (Fe₁₄Nd₂B-Phase und Oxide) sowie die mittlere Korngröße D_{50} und die Dichte dargestellt (Kapitel 4.2.3.2). Die chemische Zusammensetzung der Proben wird im EDX gemessen (Kapitel 4.2.3.3).

4.2.3.1 Lichtmikroskopie an recycelten Dy-GBD Magneten

Das Dy-GBD-Ausgangsmaterial N38-AH/ST (Abbildung 4.40) ist für den Hochtemperatureinsatz bis 230 °C in Elektromotoren ausgelegt ($H_C = 2776$ kA/m, $J_R = 1.25$ T, $(BH)_{max} = 297$ kJ/m³). Die Dichte der HT-Magnete ist $\rho = 7.62$ g/cm³.

Der Sintermagnet besteht aus der hartmagnetischen hellgrauen Fe₁₄Nd₂B-Phase (88 %), welche von wenigen kleineren Poren und wenigen Oxiden (2.2 %) durchwachsen ist. Im Sintermagnetgefüge finden sich daneben kleinere Ansammlungen von Nd-reicher Phase und Fe₄Nd_{1,1}B₄.

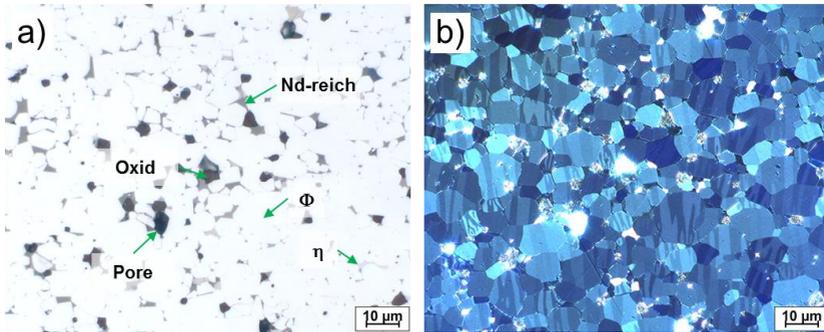


Abbildung 4.40: Ausgangsmaterial kommerzieller Dy-GBD N38-AH/ST HT-Magnet, $\rho = 7.62 \text{ g/cm}^3$, 1000-fache Vergrößerung in Immersionsöl, a) Hellfeld, b) im polarisierten Licht (Kerr-Effekt).

Nach dem HD-Prozess des GBD-Ausgangsmaterials und der Fe67-Nd26-B7 BMC-Legierung werden diese für 10 bzw. 45 min gemahlen. Die Grünkörper werden für 1 h bei 1060 °C im Elevator-Sinterofen im Vakuum gesintert und in der Quarzampulle (SGT) wärmebehandelt. Der hergestellte Recycling-Sintermagnet (REC_GBD_1) erzielt eine Dichte von $\rho = 7.49 \text{ g/cm}^3$ (Abbildung 4.41).

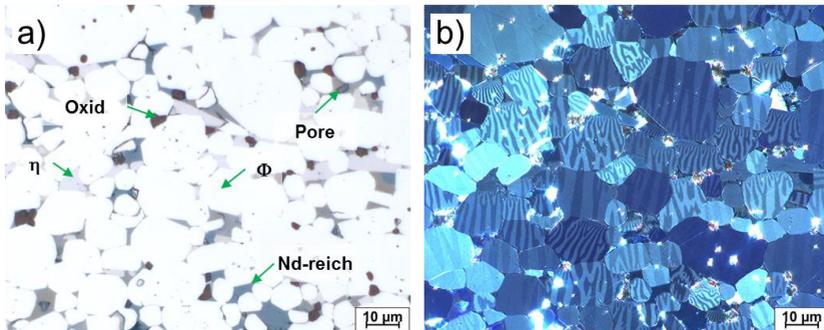


Abbildung 4.41: N38AH/ST-Recycling-Sintermagnet (REC_GBD_1), HD, 33 Gew.-% Fe67-Nd26-B7 (BMC) 45 min Mahlen, 10 min Mahlen N38AH/ST, Sintern 1 h bei 1060 °C (VF) + WB (SGT), $\rho = 7.49 \text{ g/cm}^3$, 1000-fache Vergrößerung, a) Hellfeld, b) Kerr-Effekt.

Es ist deutlich zu sehen, dass durch den Recycling-Prozess die Korngröße im Vergleich zum Ausgangsmaterial von 5.6 auf 8.5 μm um 52 % zunimmt. Es ist nur ein um 26 % leicht gesteigerter Anteil der Oxide von 2.7 Vol.-% im Gefüge zu erkennen. Auffällig sind die größeren Bereiche mit Nd-reicher Phase und $\text{Fe}_4\text{Nd}_{1.1}\text{B}_4$ in den Kornwickeln.

4.2.3.2 QGA der Dy-GBD N38AH/ST Recycling-Sintermagnete

Die wesentlichen Gefügekenndaten des N38-AH/ST-Ausgangsmaterials und des Recycling-Sintermagnets werden mit der Quantitativen Gefügeanalyse (QGA) ermittelt (Anteil $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase und der Oxide) und in Tabelle 19 aufgelistet. Die Dichte der Proben ist ebenfalls zusammengefasst. Der mittlere Korndurchmesser D_{50} (vgl. Kapitel 3.2.2) und die Dichte ρ befinden sich ebenfalls in der Übersicht. Auch beim Recycling der Dy-GBD-Sintermagnete nimmt der Anteil der $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase im Vergleich zum Ausgangsmaterial von 88 % auf 79 % um 10 % ab.

Tabelle 19: QGA und D_{50} der hartmagnetischen $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase.

	$\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$	Oxide	D_{50} ($\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$)	ρ
	[Vol.-%]	[Vol.-%]	[μm]	[g/cm^3]
N38AH/ST	87.71	2.16	5.6	7.62
REC_GBD_1	79.09	2.73	8.5	7.49

Der Anteil der Oxide bleibt mit < 3 Vol.-% auch beim Recycling-Sintermagneten sehr gering. Durch den erneuten Sintervorgang steigt die mittlere Korngröße D_{50} um 52 % an. Die Dichte nimmt leicht ab, dies liegt vermutlich an dem geringeren HRE-Gehalt in den Recyclingmagneten. Es fällt keine größere Porosität auf.

4.2.3.3 EDX Untersuchungen an recycelten Dy-GBD Magneten

Durch mindestens drei Flächenscans bei 150-facher Vergrößerung wird die chemische Zusammensetzung des N38AH/ST-Ausgangsmaterials und des Recycling-Sintermagnets ermittelt. Der kommerzielle N38AH/ST ist ein

Dy-Korngrenzendiffusionsmagnet (siehe Kapitel 2.2.8) mit 1.3 At.-% Dy (3 Gew.-%). Die Messergebnisse sind in Tabelle 20 zusammengefasst.

Tabelle 20: Chemische Zusammensetzung [At.-%] aus EDX Flächenscans (150-fache Vergrößerung) des GBD-Ausgangsmaterials und des Recycling-Sintermagnets. SE: Gesamtgehalt aller Seltenerdmetalle, TM/SE: Verhältnis Übergangsmetalle/SE.

	Chemische Zusammensetzung [At.-%]								SE	TM
	FeK	NdL	DyL	PrL	TbL	AlK	CoK	CuK	[At.-%]	[]
GBD	80.3	9.8	1.3	3.2	1.3	1.5	2.4	0.2	15.6	5.3
REC_GBD_1	77.9	14.8	0.9	2.3	0.9	1.6	1.5	0.1	18.9	4.2

Der Nd-Gehalt wird mit genau 5 At.-% Überschuss in dem Recyclingmagneten gemessen, was der Einwaage und der Mischungsberechnung entspricht. Am Beispiel des Messwertes von Al im Recycling-Sintermagneten zeigt sich, dass bei geringen Konzentrationen das EDX Messsystem ungenauere Ergebnisse liefert, die eher qualitativ zu diskutieren sind.

4.3 Charakterisierung der Hysteresekurven

Aus den Messungen der Entmagnetisierungskurven der Ausgangsmaterialien (HT, N52 und Dy-GBD) und der daraus hergestellten Recycling-Sintermagnete werden die charakteristischen magnetischen Eigenschaften (J_R , H_C und $(BH)_{max}$) bestimmt (siehe Kapitel 3.2.1). Ausgewählte Recycling-Sintermagnete werden als Funktion der Temperatur bis 200 °C vermessen.

4.3.1 Recycling HT-Magnet

Das HT-Ausgangsmaterial wird für die Recyclingversuche sowohl ohne als auch mit HD-Prozess verarbeitet. Als Zusatzlegierung für die Wiederherstellung der SE-reichen Entkopplungsphase wird die Legierung Fe67-Nd26-B7 (mit und ohne HD-Prozess), als auch das Eutektikum E₂: Fe26-Nd67-B7 (mit HD-Prozess) verwendet. Um den Einfluss von Additiven auf die magnetischen Eigenschaften zu untersuchen, wird in einem weiteren Versuch eine Additiv beinhaltende BMC-Legierung zum BMC Fe67-Nd26-B7 zugegeben.

4.3.1.1 HT-Ausgangsmaterial

Die Entmagnetisierungskurven des HT-Ausgangsmaterials werden im Permagraph zwischen Raumtemperatur (20 °C) und 200 °C gemessen (Abbildung 4.42). Die magnetischen Eigenschaften sind in Tabelle 21 dargestellt. Mit zunehmender Temperatur nimmt H_C von > 2024 kA/m (Datenblatt: $H_C(20^\circ\text{C}) = 2625$ kA/m [90]) bei Raumtemperatur bis auf 643 kA/m bei 200 °C um 68 % (75 %) ab. Die Werte für H_C bei Raumtemperatur und 50 °C liegen außerhalb des Messbereichs des Permagraphen. Die Remanenz sinkt von $J_R = 1.14$ T bei Raumtemperatur (Datenblatt: $J_R(20^\circ\text{C}) = 1.11$ T) auf 0.90 T bei 200 °C um 21 % (19 %) ab. Die Temperaturkoeffizienten liegen je nach Temperaturbereich, welcher für die Berechnung nach Formel (3.5) bzw. (3.6) herangezogen wird, zwischen $\alpha = -0.07$ und -0.13 (Datenblatt: $\alpha = -0.09$ bis -0.10) bzw. $\beta = -0.29$ und -0.51 (Datenblatt: $\beta = -0.46$ bis -0.50).

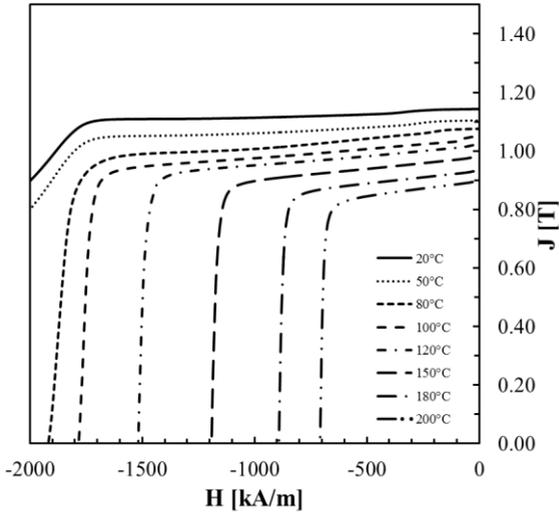


Abbildung 4.42: Entmagnetisierungskurven des HT-Ausgangsmaterials von Raumtemperatur (20 °C) bis 200 °C.

Tabelle 21: Magnetische Eigenschaften des HT-Ausgangsmaterials bei Raumtemperatur (20°C) und höheren Temperaturen bis 200 °C sowie die Temperaturkoeffizienten bei den verschiedenen Temperaturbereichen.

T [°C]	20	50	80	100	120	150	180	200
H_C [kA/m]	>2024	>2014	1919	1783	1518	1191	892	643
J_R [T]	1.14	1.10	1.08	1.05	1.02	0.98	0.94	0.90
$(BH)_{max}$ [kJ/m ³]	252	234	219	204	195	179	162	148
T -Bereich	20 – 150 °C		80 – 150 °C			80 – 200 °C		
	$\alpha(J_R)$	$\beta(H_C)$	$\alpha(J_R)$	$\beta(H_C)$	$\alpha(J_R)$	$\beta(H_C)$		
	-0.09	-0.42	-0.07	-0.29	-0.13	-0.51		

4.3.1.2 Recyclingmagnete HT-Magnet + Fe67-Nd26-B7

Die SE-reiche BMC-Legierung Fe67-Nd26-B7, welche als Nd-reiche Zusatzlegierung zur Herstellung der Recycling-Sintermagnete verwendet wird, ist durch ihre chemische Zusammensetzung theoretisch zur Herstellung von

neuen Sintermagneten geeignet. Es wird ein Sintermagnet aus 100 Gew.-% Fe67-Nd26-B7 hergestellt, welcher nach Sintern für 1 h bei 1060 °C hartmagnetische Eigenschaften mit $J_R = 1.0$ T, $H_C = 789$ kA/m und näherungsweise eine rechteckige Hysteresekurve zeigt (Abbildung 4.43 - Mikrostruktur siehe Anhang 7.4).

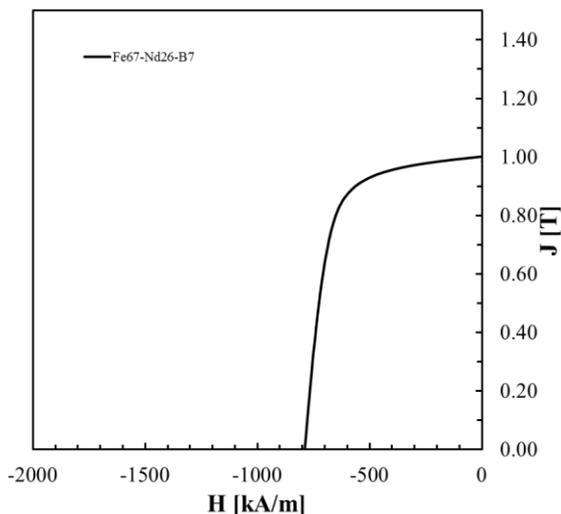


Abbildung 4.43: Entmagnetisierungskurve des Sintermagneten aus BMC Fe67-Nd26-B7 bei Raumtemperatur (21 °C), wärmebehandelt (2 h bei 600 °C).

Die magnetischen Eigenschaften des aus der ternären BMC-Legierung hergestellten Sintermagnets sind Tabelle 22 zu entnehmen.

Tabelle 22: Magnetische Eigenschaften des Sintermagnets aus Fe67-Nd26-B7 bei Raumtemperatur (20 °C).

	J_R	H_C	$(BH)_{max}$
	[T]	[kA/m]	[kJ/m ³]
Fe67-Nd26-B7	1.00	789	184

Die Entmagnetisierungskurven der HT-Recycling-Sintermagnete, ohne HD-Prozess (REC_HT_1-6) bei Raumtemperatur, werden in Abbildung 4.44 gezeigt.

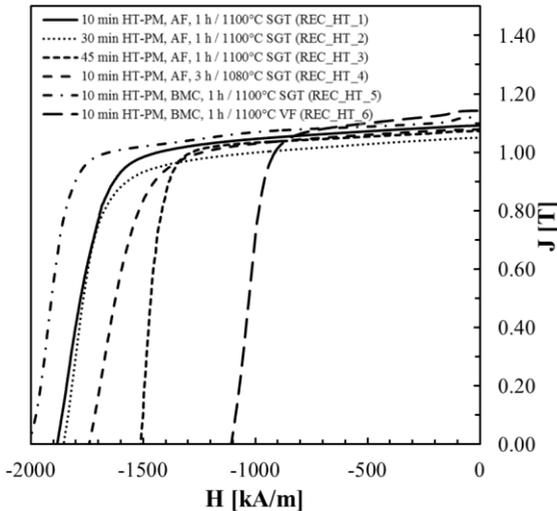


Abbildung 4.44: Entmagnetisierungskurven der HT-Recycling-Sintermagnete ohne HD-Prozess (REC_HT_1-6), 40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7 (Lichtbogenofen (AF)/ Induktionsofen (BMC)), Variation Sintern in Quarzampulle (SGT)/ Vakuum-Sinterofen (VF), wärmebehandelt (2 h bei 800 °C, 2 h bei 500 °C).

Die Mahldauer des HT-Ausgangsmaterials (10 bis 45 min), die Sintertemperatur (1080 bis 1100 °C) und der Prozess der Zugabe-Legierungsherstellung (AF/BMC) für Fe67-Nd26-B7 werden variiert (siehe Tabelle 23). Durch die Steigerung der Mahldauer von 10 auf 45 min des HT-Ausgangsmaterials aus dem Lichtbogenofen (AF) sinkt H_C von 1883 kA/m auf 1512 kA/m um 19 %.

Durch die Zusatzlegierung aus dem Induktionsofen (BMC) wird bei Sintern und Wärmebehandlung in der Quarzampulle (SGT) eine Steigerung von H_C von 1883 kA/m auf 2010 kA/m um 7 % erreicht. Sintern und Wärmebehandlung im Vakuum-Sinterofen (VF) führt zur Absenkung von H_C mit gleichen

Prozessparametern (10 min Mahlen HT-PM) von 2010 kA/m auf 1108 kA/m um 45 %. Die Remanenz variiert von $J_R = 1.05$ bis 1.14 T, wobei mit der Zusatzlegierung aus dem Induktionsofen (BMC) im Vergleich zum Lichtbogenofen (AF) um 5 % höhere Werte erreicht werden können.

Tabelle 23: Magnetische Eigenschaften der HT-Recycling-Sintermagnete ohne HD-Prozess (REC_HT_1-6) bei Raumtemperatur (20 °C).

Probe	J_R [T]	H_C [kA/m]	$(BH)_{max}$ [kJ/m ³]
10 min HT-PM, AF, 1 h / 1100°C SGT (REC_HT_1)	1.09	1883	230
30 min HT-PM, AF, 1 h / 1100°C SGT (REC_HT_2)	1.05	1854	212
45 min HT-PM, AF, 1 h / 1100°C SGT (REC_HT_3)	1.07	1512	222
10 min HT-PM, AF, 3 h / 1080°C SGT (REC_HT_4)	1.08	1741	225
10 min HT-PM, BMC, 1 h / 1100°C SGT (REC_HT_5)	1.12	2010	237
10 min HT-PM, BMC, 1 h / 1100°C VF (REC_HT_6)	1.14	1108	243

Die Probe mit den besten magnetischen Eigenschaften bei Raumtemperatur (REC_HT_5) wird bei Temperaturen bis 200 °C gemessen (Abbildung 4.45). Sie enthält 40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7 aus dem Induktionsofen (BMC) und wird für 1 h bei 1100 °C in der Quarzampulle (SGT) gesintert. Die magnetischen Eigenschaften (20 bis 200 °C) sind in Tabelle 24 aufgeführt.

Das Koerzitivfeld sinkt von 2010 kA/m bei Raumtemperatur auf 324 kA/m bei 200 °C um 84 % ab. Die Remanenz nimmt von 1.12 T bei Raumtemperatur auf 0.84 T bei 200 °C um 25 % ab. Die Temperaturkoeffizienten variieren je nach betrachtetem Temperaturbereich von $\alpha = -0.07$ bis -0.15 %/K und $\beta = -0.36$ bis -0.58 %/K.

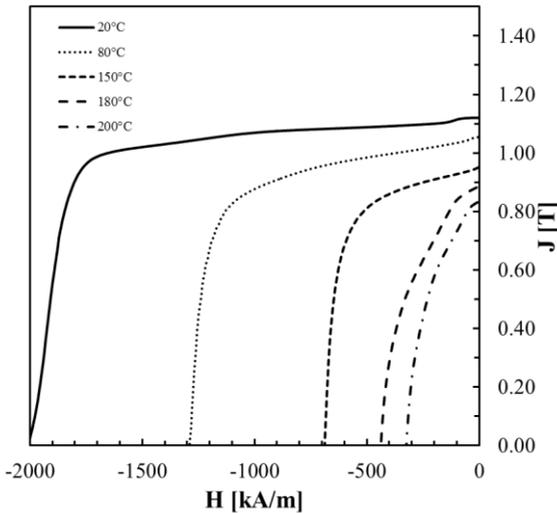


Abbildung 4.45: Entmagnetisierungskurven des HT-Recycling-Sintermagneten mit 10 min Mahlen des Ausgangsmaterials (REC_HT_5), 40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7 (BMC) gesintert 1 h bei 1100 °C (SGT), wärmebehandelt (2 h bei 800 °C, 2 h bei 500 °C), von 20 °C bis 200 °C.

Tabelle 24: Magnetische Eigenschaften aus Abbildung 4.45 (REC_HT_5) bei 20 – 200 °C.

T [°C]	20	80	150	180	200	
H_C [kA/m]	2010	1289	688	437	324	
J_R [T]	1.12	1.05	0.95	0.89	0.84	
$(BH)_{max}$ [kJ/m ³]	237	198	154	91	71	
T -Bereich	20 – 150 °C		80 – 150 °C		80 – 200 °C	
	$\alpha(J_R)$	$\beta(H_C)$	$\alpha(J_R)$	$\beta(H_C)$	$\alpha(J_R)$	$\beta(H_C)$
	-0.12	-0.51	-0.07	-0.36	-0.15	-0.58

In Abbildung 4.46 sind die Entmagnetisierungskurven der HT-Recycling-Sintermagnete mit vorangegangenem HD-Prozess zur Vorzerkleinerung und Versprödung des PM-Ausgangsmaterials und der BMC-Legierung (Fe67-Nd26-B7) dargestellt (REC_HT_7-10). Ebenfalls ist der Recycling-

Sintermagnet REC_HT_14 (20 Gew.-% Zugabe BMC mit Additiven) aufgeführt (magnetische Eigenschaften siehe Tabelle 25).

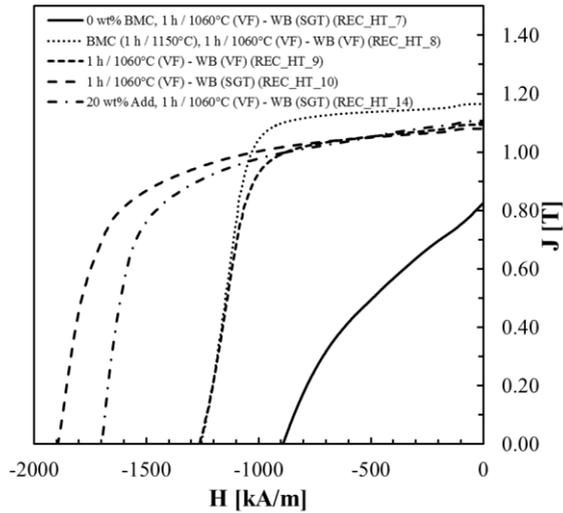


Abbildung 4.46: Entmagnetisierungskurven der HT-Recycling-Sintermagnete mit HD-Prozess (REC_HT_7-10), 0-40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7 (Induktionsofen (BMC)) und mit Additiven (REC_HT_14), Sintern in Vakuum-Sinterofen (VF), wärmebehandelt (SGT) / (VF) (2 h bei 800 °C, 2 h bei 500 °C).

Tabelle 25: Magnetische Eigenschaften der HT-Recycling-Sintermagnete mit HD-Prozess REC_HT_7-10 und mit Additiven REC_HT_14 bei Raumtemperatur (20 °C).

Probe	J_R [T]	H_C [kA/m]	$(BH)_{max}$ [kJ/m ³]
0 Gew.-% BMC, 1 h / 1060 °C (VF) - WB (SGT) (REC_HT_7)	0.83	891	90
BMC (1 h / 1150 °C), 1 h / 1060 °C(VF) - WB(VF) (REC_HT_8)	1.16	1257	258
1 h / 1060 °C (VF) - WB (VF) (REC_HT_9)	1.09	1263	224
1 h / 1060 °C (VF) - WB (SGT) (REC_HT_10)	1.08	1893	222
20 Gew.-% Add, 1 h / 1060 °C (VF) - WB (SGT) (REC_HT_14)	1.11	1698	226

Ohne Beimischung von Zusatzlegierung zum HT-Ausgangsmaterial werden die magnetischen Eigenschaften nicht wiederhergestellt und die Hysteresekurve zeigt einen linearen Verlauf, wodurch deutlich wird, dass der Ausrichtungsgrad der hartmagnetischen $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Körner nicht hoch ist (REC_HT_7). Durch Auslagerung der BMC-Zusatzlegierung für 1 h bei 1150 °C zum Ausglühen von potentiell freiem α -Fe vor dem Mahlen und Beimischen zum Recycling-Sintermagneten (REC_HT_8) wird eine um 5 % höhere Remanenz $J_R = 1.16$ T im Vergleich zum Ausgangsmaterial (1.11 T) erreicht. H_C liegt hier jedoch nur bei 1257 kA/m, d.h. 38 % niedriger als beim Recycling-Sintermagneten (REC_HT_5), welcher die höchsten magnetischen Eigenschaften mit 40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7 zeigt. Auch ohne Auslagerung zeigt der Sintermagnet (REC_HT_9) ein ähnliches Koerzitivfeld. Durch Sintern des HD-Pulvers im Vakuum-Sinterofen (VF) und Wärmebehandlung in der Quarzglasampulle (SGT - hohe Abkühlgeschwindigkeit) wird eine Steigerung von H_C auf 1893 kA/m erreicht und ist somit vergleichbar zu den Proben ohne HD-Prozess (REC_HT_1, REC_HT_5). Bei der Probe mit Additiven (REC_HT_14) wird die Remanenz zu 100 % im Vergleich zum HT-Ausgangsmaterial wiederhergestellt. $H_C = 1698$ kA/m ist um 16 % geringer als beim Recycling-Sintermagneten mit dem höchsten wiederhergestellten $H_C = 2010$ kA/m bei gleichen Prozessparametern (REC_HT_5).

Die Entmagnetisierungskurven des Recycling-Sintermagneten mit HD-Prozess und Wärmebehandlung in der Quarzampulle (REC_HT_10, siehe Abbildung 4.47) werden bei Temperaturen bis 200 °C gemessen. Die magnetischen Eigenschaften sind Tabelle 26 zu entnehmen.

Es fällt auf, dass die Hysteresekurve bei Raumtemperatur keinen rechteckigen Verlauf zeigt. Die Remanenz sinkt von 1.08 T bei 20 °C auf 0.79 T bei 200 °C um 27 % ab. Das Koerzitivfeld nimmt von 1893 kA/m auf 246 kA/m um 87 % ab. Im Vergleich zur Probe REC_HT_5 ohne HD-Prozess, bei welcher die Hysteresekurve einen rechteckigeren Verlauf zeigt, sind die Temperaturkoeffizienten vergleichbar.

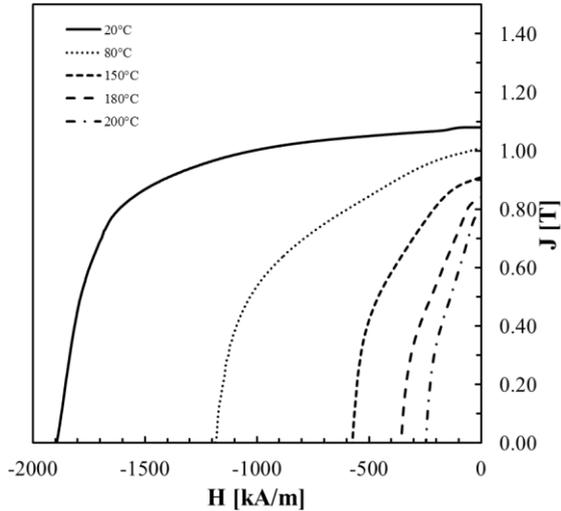


Abbildung 4.47: Entmagnetisierungskurven des HT-Recycling-Sintermagneten mit HD-Prozess (REC_HT_10), 10 min Mahlen des Ausgangsmaterials, 40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7 (BMC) gesintert 1 h bei 1060 °C (VF), wärmebehandelt (SGT) (2 h bei 800 °C, 2 h bei 500 °C), von 20 °C bis 200 °C.

Tabelle 26: Magnetische Eigenschaften aus Abbildung 4.47 (REC_HT_10) bei 20 – 200 °C.

T [°C]	20	80	150	180	200	
H_C [kA/m]	1893	1185	574	357	246	
J_R [T]	1.08	1.01	0.91	0.84	0.79	
$(BH)_{max}$ [kJ/m ³]	222	167	113	67	47	
T -Bereich	RT - 150 °C		80 - 150 °C		80 - 200 °C	
	$\alpha(J_R)$	$\beta(H_C)$	$\alpha(J_R)$	$\beta(H_C)$	$\alpha(J_R)$	$\beta(H_C)$
	-0.12	-0.54	-0.08	-0.40	-0.17	-0.61

Für den Recycling-Sintermagneten mit HD-Prozess und Wärmebehandlung in der Quarzampulle und mit Zugabe der BMC-Legierung mit Additiven (REC_HT_14, siehe Abbildung 4.48) werden bei Temperaturen bis 200 °C die magnetischen Eigenschaften gemessen (Tabelle 27). H_C sinkt von 1698 kA/m (20 °C) auf 247 kA/m um 84 % bei 200 °C. Auch hier liegen die

Temperaturkoeffizienten trotz der Additive wieder in einem vergleichbaren Bereich zum REC_HT_5 ohne HD-Prozess.

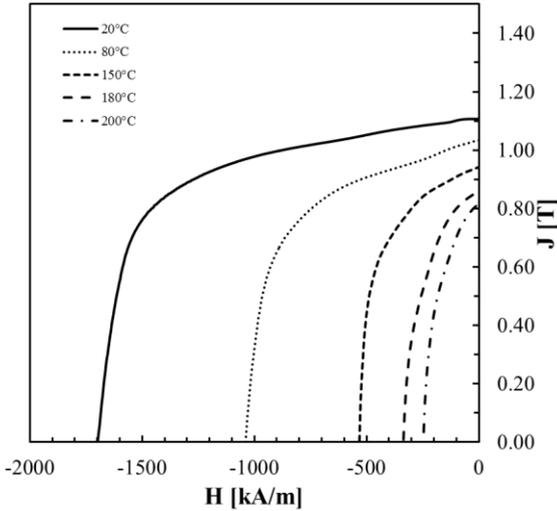


Abbildung 4.48: Entmagnetisierungskurven des HT-Recycling-Sintermagneten mit HD-Prozess (REC_HT_14), 10 min Mahlen des Ausgangsmaterials, 30-Gew.-% Fe67-Nd26-B7, 20 Gew.-% BMC(+Additive), gesintert 1 h bei 1060°C (VF), wärmebehandelt (SGT) (2 h bei 800 °C, 2 h bei 500 °C), von 20 - 200 °C.

Tabelle 27: Magnetische Eigenschaften aus Abbildung 4.48 (REC_HT_14) bei 20 – 200 °C.

T [°C]	20	80	150	180	200	
H_C [kA/m]	1698	1039	532	336	247	
J_R [T]	1.11	1.03	0.94	0.86	0.82	
$(BH)_{max}$ [kJ/m ³]	226	176	132	85	62	
T -Bereich	RT - 150 °C		80 - 150 °C		80 - 200 °C	
	$\alpha(J_R)$	$\beta(H_C)$	$\alpha(J_R)$	$\beta(H_C)$	$\alpha(J_R)$	$\beta(H_C)$
	-0.12	-0.53	-0.07	-0.38	-0.16	-0.59

4.3.1.3 Recyclingmagnete HT-Magnet + E₂: Fe₂₆-Nd₆₇-B₇

Die Entmagnetisierungskurven der Recycling-Sintermagnete mit Zugabe der eutektischen BMC Legierung E₂: Fe₂₆-Nd₆₇-B₇ sind in Abbildung 4.49 und die magnetischen Eigenschaften in Tabelle 28 dargestellt.

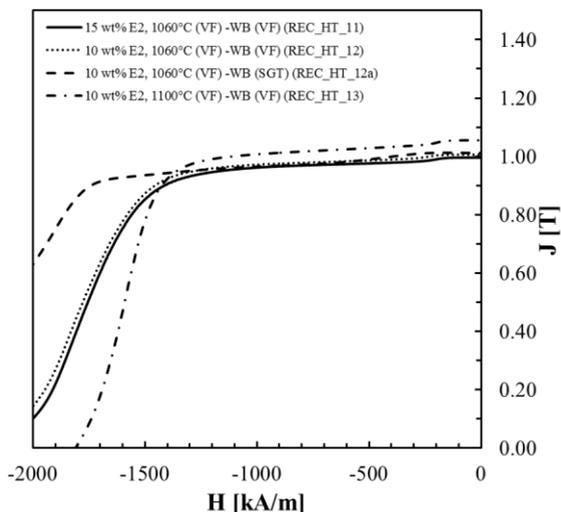


Abbildung 4.49: Entmagnetisierungskurven der HT-Recycling-Sintermagnete mit HD-Prozess (REC_HT_11-13), 10-15 Gew.-% E₂:Fe₂₆-Nd₆₇-B₇ (BMC), Sintern in Vakuum-Sinterofen (VF), wärmebehandelt (SGT) / (VF) (2 h bei 800 °C, 2 h bei 500 °C).

Tabelle 28: Magnetische Eigenschaften der HT-Recycling-Sintermagnete mit HD-Prozess und E₂: Fe₂₆-Nd₆₇-B₇ (REC_HT_11-13) bei Raumtemperatur (20 °C).

	J_R	H_C	$(BH)_{max}$
	[T]	[kA/m]	[kJ/m ³]
15 Gew.-% E ₂ , 1060°C (VF) -WB (VF) (REC_HT_11)	1.00	>2010	191
10 Gew.-% E ₂ , 1060°C (VF) -WB (VF) (REC_HT_12)	1.01	>2015	195
10 Gew.-% E ₂ , 1060°C (VF) -WB (SGT) (REC_HT_12a)	1.01	>2024	199
10 Gew.-% E ₂ , 1100°C (VF) -WB (VF) (REC_HT_13)	1.06	1809	212

Die Werte für H_C liegen teilweise außerhalb des Messbereichs des Permagraphs. Die größten Werte für H_C werden durch 10 Gew.-% Zugabe von E_2 und Sintern bei 1060 °C und Wärmebehandlung in der Quarzglasampulle (SGT) erreicht. Durch die größere Abkühlgeschwindigkeit wird eine Steigerung der Koerzitivfeldstärke erreicht. Da H_C außerhalb des Messbereichs des Permagraphen liegt (> 2000 kA/m) kann der genaue Wert nicht angegeben werden. Die Remanenz steigt durch die Sintertemperatur von $J_R = 1.01$ T bei 1060 °C auf 1.06 T bei 1100 °C Sintertemperatur um 5 %.

Der Recycling-Sintermagnet mit 10 Gew.-% E_2 und nachträglicher Wärmebehandlung in der Quarzglasampulle (REC_HT_12a) wird bei Temperaturen bis 200 °C gemessen (Abbildung 4.50). Die magnetischen Eigenschaften sind in Tabelle 29 dargestellt.

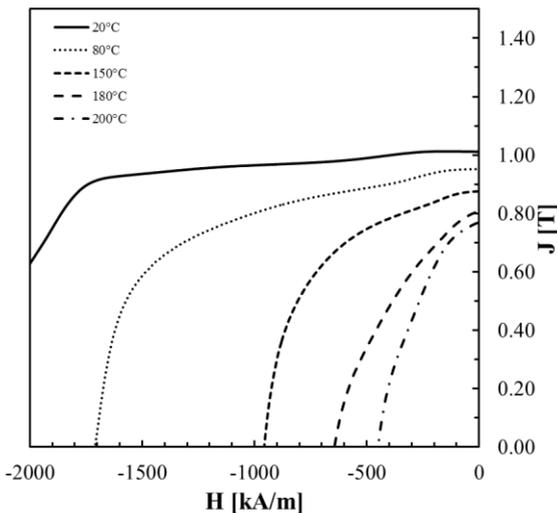


Abbildung 4.50: Entmagnetisierungskurven des HT-Recycling-Sintermagneten mit HD-Prozess (REC_HT_12a), 10 min Mahlen des Ausgangsmaterials, 10 Gew.-% E_2 :Fe26-Nd67-B7, gesintert 1 h bei 1060 °C (VF), wärmebehandelt (SGT) (2 h bei 800 °C, 2 h bei 500 °C), von 20 °C bis 200 °C.

Die Koerzitivfeldstärke liegt bei Raumtemperatur außerhalb des messbaren Bereichs deutlich > 2000 kA/m und sinkt bei 200 °C auf $H_C = 450$ kA/m ab. Die Remanenz sinkt von 1.01 T auf 0.77 T ab und liegt damit bereits bei Raumtemperatur (20 °C) um 9% niedriger als das HT-Ausgangsmaterial. Die Temperaturkoeffizienten sind vergleichbar wie die der Recycling-Sintermagnete mit Fe67-Nd26-B7.

Tabelle 29: Magnetische Eigenschaften aus Abbildung 4.50 (REC_HT_12a) bei $20 - 200\text{ °C}$.

T [°C]	20	80	150	180	200	
H_C [kA/m]	>2024	1710	957	644	450	
J_R [T]	1.01	0.95	0.88	0.81	0.77	
$(BH)_{max}$ [kJ/m ³]	199	164	130	87	76	
T-Bereich	RT - 150 °C		$80 - 150\text{ °C}$		$80 - 200\text{ °C}$	
	$\alpha(J_R)$	$\beta(H_C)$	$\alpha(J_R)$	$\beta(H_C)$	$\alpha(J_R)$	$\beta(H_C)$
	-0.10	-	-0.06	-0.34	-0.15	-0.57

4.3.2 Recycling NT-Magnet (N52)

Das NT-Ausgangsmaterial wird für die Recyclingversuche sowohl ohne als auch mit HD-Prozess verarbeitet. Als Zusatzlegierung, für die Wiederherstellung der SE-reichen Entkopplungsphase, wird die Legierung Fe67-Nd26-B7, als auch das Eutektikum E₂: Fe26-Nd67-B7 (mit HD) verwendet.

4.3.2.1 NT-Ausgangsmaterial

Die Entmagnetisierungskurven des NT-Ausgangsmaterials werden im Permagraph zwischen Raumtemperatur (20 °C) und 180 °C gemessen (Abbildung 4.51). Die magnetischen Eigenschaften sind in Tabelle 30 dargestellt. Die Remanenz sinkt um 23% von 1.41 T bei Raumtemperatur auf 1.09 T bei 180 °C ab und H_C von 1012 kA/m auf 137 kA/m um 87% . Die Temperaturkoeffizienten liegen für die Remanenz zwischen $\alpha = -0.8$ und -0.14% /K und für das Koerzitivfeld zwischen $\beta = -0.44$ und -0.61% /K.

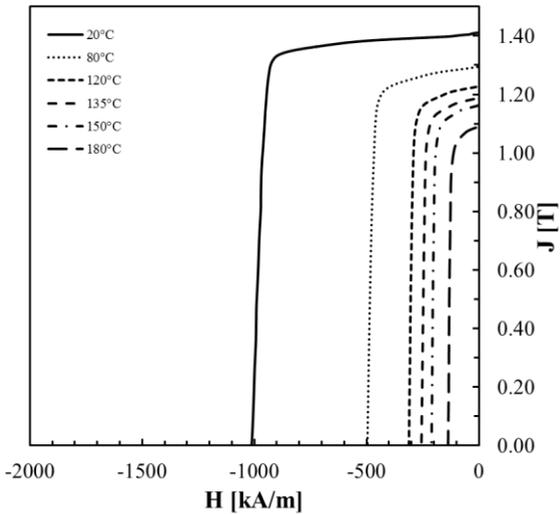


Abbildung 4.51: Entmagnetisierungskurven des N52 NT-Ausgangsmaterials von Raumtemperatur (20 °C) bis 180 °C.

Tabelle 30: Magnetische Eigenschaften des N52 NT-Ausgangsmaterials bei Raumtemperatur (20 °C) und höheren Temperaturen bis 180 °C.

T [°C]	23	80	120	135	150	180
H_C [kA/m]	1012	496	311	256	211	137
J_R [T]	1.41	1.30	1.23	1.19	1.16	1.09
$(BH)_{max}$ [kJ/m ³]	379	289	214	179	151	97
T -Bereich	RT – 150 °C			80 – 150 °C		
	$\alpha(J_R)$		$\beta(H_C)$		$\alpha(J_R)$	
	-0.14		-0.61		-0.08	
					$\beta(H_C)$	
					-0.44	

4.3.2.2 Recyclingmagnete NT-Magnet + Fe67-Nd26-B7

Die Entmagnetisierungskurven der Recycling-Sintermagnete aus N52-Ausgangsmaterial und Fe67-Nd26-B7 ohne HD-Prozess (REC_N52_1-6) sind in Abbildung 4.52 dargestellt (magnetische Eigenschaften siehe Tabelle 31).

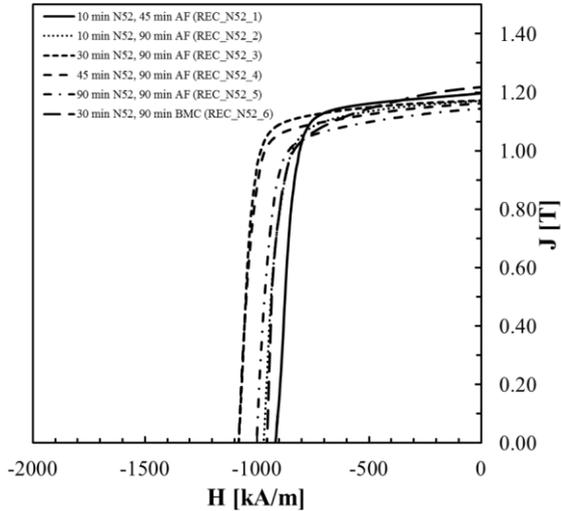


Abbildung 4.52: Entmagnetisierungskurven der N52-Recycling-Sintermagnete ohne HD-Prozess (REC_N52_1-6), 40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7 (AF/ BMC), Sintern in Quarzampulle bei 1100 °C (SGT), wärmebehandelt (2 h bei 800 °C, 2 h bei 500 °C).

Tabelle 31: Magnetische Eigenschaften der N52-Recycling-Sintermagnete ohne HD-Prozess (REC_N52_1-6) bei Raumtemperatur (20 °C).

	J_R	H_C	$(BH)_{max}$
	[T]	[kA/m]	[kJ/m ³]
10 min N52, 45 min AF (REC_N52_1)	1.20	918	270
10 min N52, 90 min AF (REC_N52_2)	1.17	970	259
30 min N52, 90 min AF (REC_N52_3)	1.17	1082	264
45 min N52, 90 min AF (REC_N52_4)	1.16	1082	255
90 min N52, 90 min AF (REC_N52_5)	1.14	1001	244
30 min N52, 90 min BMC (REC_N52_6)	1.22	956	266

Die Koerzitivfeldstärke aller Recyclingmagnete liegt über dem angegebenen Wert des N52-Magneten aus dem Datenblatt $H_C > 876 \text{ kA/m}$ [156]. Es wird beobachtet, dass H_C mit längerer Mahldauer ansteigt, jedoch ab einer be-

stimmten Zeit (> 45 min Mahldauer N52) wieder von 1082 kA/m auf 956 kA/m um 12% abnimmt. Die Remanenz nimmt mit längerer Mahldauer des Ausgangsmaterials und der Zusatzlegierung ab. Mit Verwendung der Zusatzlegierung aus dem Induktionsofen (BMC) wird die höchste Remanenz $J_R = 1.22 \text{ T}$ erreicht, welche 14% unter dem gemessenen Wert des N52-Ausgangsmaterials liegt ($J_R = 1.41 \text{ T}$).

Der Recycling-Sintermagnet (REC_N52_3) mit 30 min Mahldauer des N52 und 90 min Mahlen der Fe67-Nd26-B7-Legierung aus dem Lichtbogenofen (AF) wird bei Temperaturen bis $200 \text{ }^\circ\text{C}$ gemessen (Abbildung 4.54). Die magnetischen Eigenschaften sind in Tabelle 32 aufgelistet. Die Koerzitivfeldstärke sinkt von 1082 kA/m bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ auf 139 kA/m bei $200 \text{ }^\circ\text{C}$ um 88% . Die Remanenz sinkt von 1.17 T auf 0.86 T um 27% .

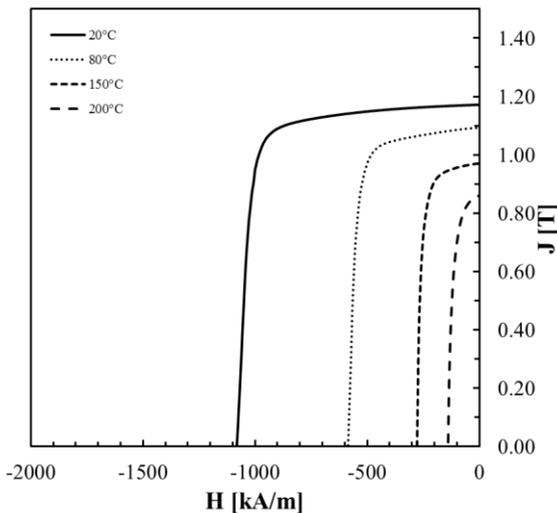


Abbildung 4.53: Entmagnetisierungskurven des N52-Recycling-Sintermagneten mit 30 min Mahlen des Ausgangsmaterials (REC_N52_3), 40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7 (AF), gesintert 1 h bei $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ (SGT), wärmebehandelt (2 h bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$, 2 h bei $500 \text{ }^\circ\text{C}$), von $20 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $200 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabelle 32: Magnetische Eigenschaften aus Abbildung 4.53 (REC_N52_3) bei 20 – 200 °C.

T [°C]	20	80	150	200		
H_C [kA/m]	1082	585	278	139		
J_R [T]	1.17	1.09	0.97	0.86		
$(BH)_{max}$ [kJ/m ³]	264	217	132	57		
T -Bereich	RT – 150 °C		80 – 150 °C		80 – 200 °C	
	α (J_R)	β (H_C)	α (J_R)	β (H_C)	α (J_R)	β (H_C)
	-0.13	-0.57	-0.08	-0.40	-0.16	-0.59

In Abbildung 4.54 sind die Entmagnetisierungskurven der N52-Recycling-Sintermagnete mit Verwendung des HD-Prozesses zur Versprödung und Vorzerkleinerung des N52-Ausgangsmaterials und der BMC Legierung (Fe67-Nd26-B7) dargestellt (REC_N52_7-10). Die BMC-Legierung wird konstant für 45 min gemahlen (Magnetische Eigenschaften siehe Tabelle 33).

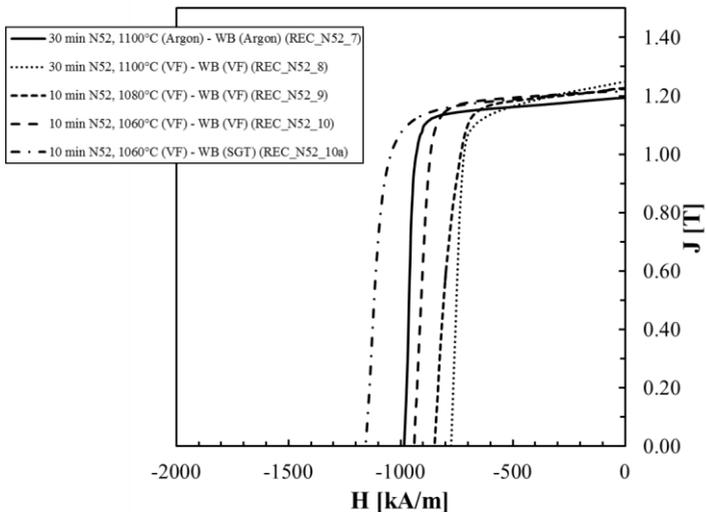


Abbildung 4.54: Entmagnetisierungskurven der N52-Recycling-Sintermagnete mit HD-Prozess (REC_N52_7-10/10a), 40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7 (BMC) 45 min Mahlen, Sintern in Argon bzw. Vakuum Sinterofen (VF), wärmebehandelt (2 h bei 800 °C, 2 h bei 500 °C) in Quarzampulle (SGT) bzw. (VF).

Tabelle 33: Magnetische Eigenschaften der N52-Recycling-Sintermagnete mit HD-Prozess (REC_N52_7-10/10a) bei Raumtemperatur (20 °C).

	J_R	H_C	$(BH)_{max}$
	[T]	[kA/m]	[kJ/m ³]
30 min N52, 1100°C (Argon) – WB (Argon) (REC_N52_7)	1.19	985	270
30 min N52, 1100°C (VF) - WB (VF) (REC_N52_8)	1.25	775	275
10 min N52, 1080°C (VF) - WB (VF) (REC_N52_9)	1.23	849	280
10 min N52, 1060°C (VF) - WB (VF) (REC_N52_10)	1.22	940	284
10 min N52, 1060°C (VF) - WB (SGT) (REC_N52_10a)	1.21	1157	282

Obwohl der in Argon gesinterte Recycling-Sintermagnet (REC-N52_7) keine ausreichende Dichte aufweist ($\rho = 7.08 \text{ g/cm}^3$), wird H_C im Vergleich zum Wert aus dem N52-Datenblatt ($H_C > 876 \text{ kA/m}$) wiederhergestellt. Durch niedrigere Sintertemperatur von 1060 °C im Vergleich zu 1100 °C und kürzerer Mahldauer des Ausgangsmaterials werden höhere Werte für H_C erreicht. Die Remanenz steigt mit höherer Sintertemperatur.

Durch die nachträgliche Wärmebehandlung in der Quarzampulle mit größerer Abkühlgeschwindigkeit in Wasser (REC_N52_10a) erhöht sich H_C von 940 kA/m auf 1157 kA/m um 23 %. Der Recycling-Sintermagnet wird bei Temperaturen bis 200 °C gemessen (Abbildung 4.55). Die magnetischen Eigenschaften sind Tabelle 34 zu entnehmen.

Die Koerzitivfeldstärke sinkt von 1157 kA/m bei 20 °C auf 152 kA/m bei 200 °C um 87 %. Die Remanenz sinkt von 1.21 T auf 0.87 T. Die Werte für die Temperaturkoeffizienten sind für die Remanenz vergleichbar mit dem N52-Ausgangsmaterial.

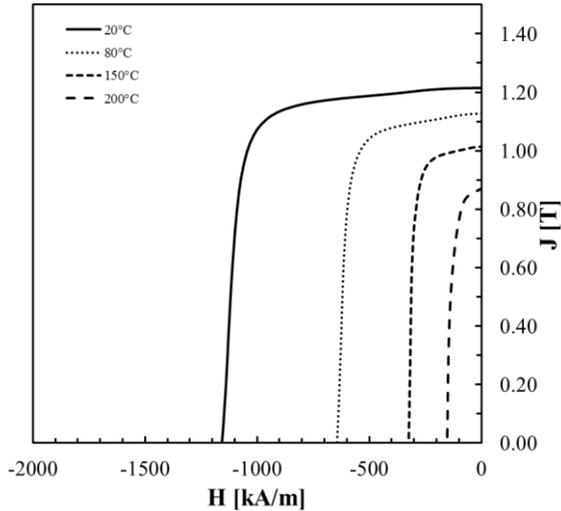


Abbildung 4.55: Entmagnetisierungskurven des N52-Recycling-Sintermagneten mit 10 min Mahlen des Ausgangsmaterials (REC_N52_10a), 40 Gew.-Fe67-Nd26-B7 (BMC), gesintert 1 h bei 1060 °C (VF), wärmebehandelt (SGT: 2 h bei 800 °C, 2 h bei 500 °C), von 20 °C bis 200 °C.

Tabelle 34: Magnetische Eigenschaften aus Abbildung 4.55 (REC_N52_10a) 20 – 200 °C.

T [°C]	20	80	150	200		
H_C [kA/m]	1157	644	324	152		
J_R [T]	1.21	1.13	1.01	0.87		
$(BH)_{max}$ [kJ/m ³]	282	230	156	64		
T -Bereich	RT – 150 °C		80 – 150 °C		80 – 200 °C	
	$\alpha (J_R)$	$\beta (H_C)$	$\alpha (J_R)$	$\beta (H_C)$	$\alpha (J_R)$	$\beta (H_C)$
	-0.13	-0.55	-0.08	-0.38	-0.18	-0.59

4.3.2.3 Recyclingmagnete NT-Magnet + E₂: Fe26-Nd67-B7

Die Entmagnetisierungskurven der Recycling-Sintermagnete mit HD-Prozess und 15 Gew.-% Zugabe der eutektischen BMC-Legierung E₂: Fe26-Nd67-B7 sind in Abbildung 4.56 dargestellt (Magnetische Eigenschaften Tabelle 35).

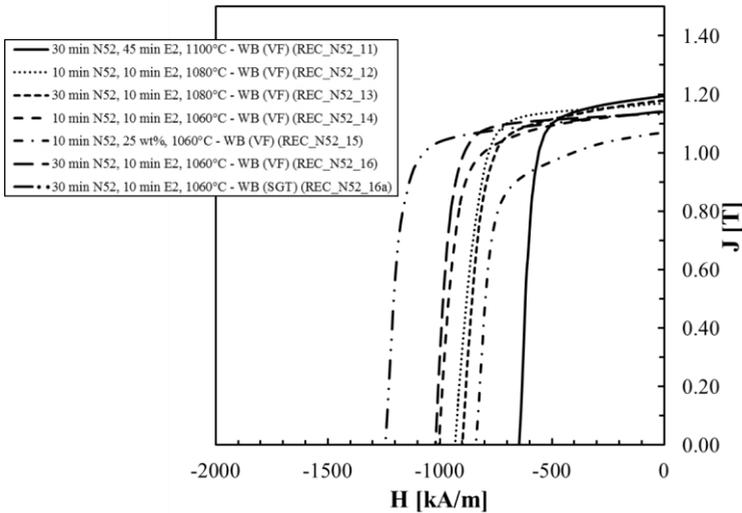


Abbildung 4.56: Entmagnetisierungskurven der N52-Recycling-Sintermagnete mit HD-Prozess (REC_N52_11-16/16a), 15-25 Gew.-% E₂ (BMC), Sintern in Vakuum Sinterofen (VF), wärmebehandelt (VF/SGT: 2 h bei 800 °C, 2 h bei 500 °C).

Tabelle 35: Magnetische Eigenschaften der N52-Recycling-Sintermagnete mit HD-Prozess und E₂: Fe₂₆-Nd₆₇-B₇ (REC_N52_11-16/16a) bei Raumtemperatur (20 °C).

	J_R	H_C	$(BH)_{max}$
	[T]	[kA/m]	[kJ/m ³]
30 min N52, 45 min E ₂ 1100°C (VF) – WB (VF) (REC_N52_11)	1.19	647	255
10 min N52, 10 min E ₂ , 1080°C (VF) - WB (VF) (REC_N52_12)	1.17	932	260
30 min N52, 10 min E ₂ , 1080°C (VF) - WB (VF) (REC_N52_13)	1.18	900	252
10 min N52, 10 min E ₂ , 1060°C (VF) - WB (VF) (REC_N52_14)	1.14	1004	242
10 min N52, 25 Gew.-% E ₂ , 1060°C (VF) - WB (VF) (REC_N52_15)	1.07	840	202
30 min N52, 10 min E ₂ , 1060°C (VF) - WB (VF) (REC_N52_16)	1.14	1020	248
30 min N52, 10 min E ₂ , 1060°C(VF) - WB(SGT) (REC_N52_16a)	1.13	1244	244

Die Koerzitivfeldstärke erhöht sich durch Absenkung der Sintertemperatur von 1100 °C auf 1060 °C von 647 kA/m auf 1020 kA/m um 58 %. Die

Remanenz nimmt jedoch durch Verringerung der Sintertemperatur von 1.19 T auf 1.14 T um bis zu 4 % ab.

Durch die nachträgliche Wärmebehandlung des Recycling-Sintermagneten in der Quarzampulle (REC_N52_16a) erhöht sich H_C um 22 %. Dieser Recycling-Sintermagnet wird bis 200 °C gemessen (Abbildung 4.53).

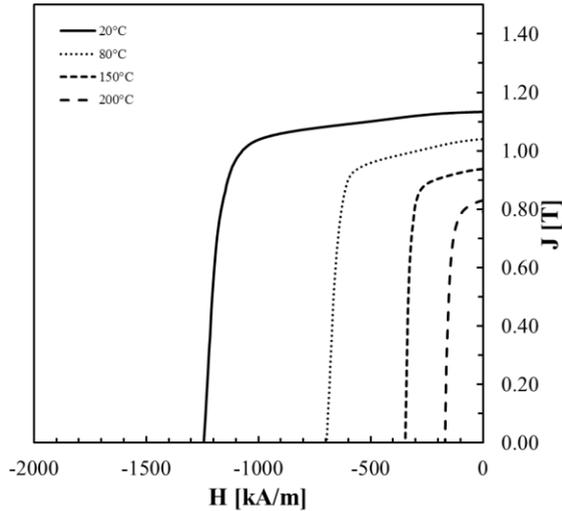


Abbildung 4.57: Entmagnetisierungskurven des N52-Recycling-Sintermagneten mit 10 min Mahlen des Ausgangsmaterials (REC_N52_16a), 15 Gew.-% E₂: Fe₂₆-Nd₆₇-B₇ (BMC), gesintert 1 h bei 1060 °C (VF), wärmebehandelt (SGT: 2 h bei 800 °C, 2 h bei 500 °C), von 20 °C bis 200 °C.

Tabelle 36: Magnetische Eigenschaften aus Abbildung 4.55 (REC_N52_16a) 20 – 200 °C.

T [°C]	20	80	150	200		
H_C [kA/m]	1244	697	346	168		
J_R [T]	1.13	1.04	0.94	0.83		
$(BH)_{max}$ [kJ/m ³]	244	193	144	71		
T-Bereich	RT – 150 °C		80 – 150 °C		80 – 200 °C	
	$\alpha(J_R)$	$\beta(H_C)$	$\alpha(J_R)$	$\beta(H_C)$	$\alpha(J_R)$	$\beta(H_C)$
	-0.13	-0.56	-0.07	-0.39	-0.16	-0.58

Die Koerzitivfeldstärke sinkt von $H_C = 1244$ kA/m bei Raumtemperatur auf 168 kA/m bei 200 °C um 87 % ab. Die Remanenz sinkt von 1.13 T auf 0.83 T bei 200 °C um 27 %.

4.3.3 Recycling Dy-GBD (N38AH/ST)

Das N38AH/ST-Ausgangsmaterial mit Dy-Korngrenzendiffusion zur Steigerung des Koerzitivfelds wird zum Recycling mit HD-Prozess versprödet. Zur Wiederherstellung der SE-reichen Entkopplungsphase wird nach HD-Prozess 33 Gew.-% der BMC Legierung Fe67-Nd26-B7 hinzugemischt.

4.3.3.1 N38AH/ST-Ausgangsmaterial

Die Entmagnetisierungskurven des N38AH/ST-Ausgangsmaterials werden im Permagraph zwischen Raumtemperatur (20 °C) und 180 °C gemessen (Abbildung 4.58).

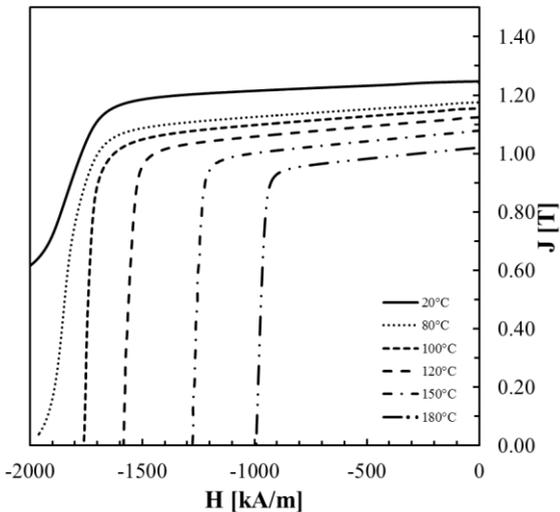


Abbildung 4.58: Entmagnetisierungskurven des N38AH/ST-Ausgangsmaterials von Raumtemperatur (20 °C) bis 180 °C.

Die magnetischen Eigenschaften bei den gemessenen Temperaturen sind in Tabelle 37 dargestellt. Das Koerzitivfeld des Dy-GBD-Magnet sinkt von $H_C = 2776$ kA/m (Datenblatt [157]) auf 992 kA/m bei 180 °C um 74 % ab. Die Remanenz nimmt von 1.25 T auf 1.05 T bei 180 °C um 16 % ab.

Tabelle 37: Magnetische Eigenschaften des N38AH/ST-Ausgangsmaterials bei Raumtemperatur (20 °C) und höheren Temperaturen bis 180 °C.

T [°C]	23	80	100	120	150	180
H_C [kA/m]	2776*	>1963	1761	1583	1277	992
J_R [T]	1.25	1.19	1.17	1.14	1.10	1.05
$(BH)_{max}$ [kJ/m ³]	297*	265	254	239	219	195
T -Bereich	RT – 150 °C		80 – 150 °C		80 – 200 °C	
	$\alpha(J_R)$	$\beta(H_C)$	$\alpha(J_R)$	$\beta(H_C)$	$\alpha(J_R)$	$\beta(H_C)$
	-0.09	-0.42	-0.06	-	-	-

* Datenblatt [157]

4.3.3.2 Recyclingmagnete GBD-Magnet + Fe67-Nd26-B7

Die Entmagnetisierungskurven des Recycling-Sintermagnets aus dem Dy-GBD Ausgangsmaterial (REC_GBD_1) von Raumtemperatur (20 °C) bis 200 °C sind in Abbildung 4.59 dargestellt.

Die magnetischen Eigenschaften des Recycling-Sintermagnets bei den entsprechenden Temperaturen werden in Tabelle 38 dargestellt.

Die Remanenz des Recycling-Sintermagneten sinkt von 1.11 T auf 0.84 T bei 200 °C um 24 %. Die Koerzitivfeldstärke sinkt um 80 % von 1850 kA/m auf 373 kA/m. Die Temperaturkoeffizienten für die Remanenz α liegen im Vergleich zu Dy-GBD-Ausgangsmaterial höher.

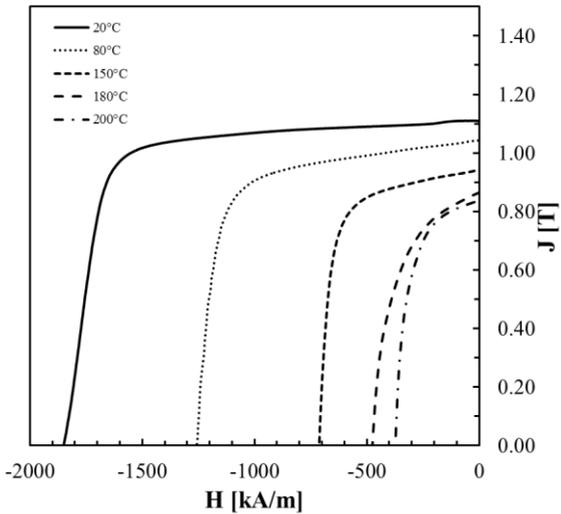


Abbildung 4.59: Entmagnetisierungskurven des N38AH/ST-Recycling-Sintermagneten mit 10 min Mahlen des Ausgangsmaterials (REC_GBD_1), 33 Gew.-% Fe67-Nd26-B7 (BMC), gesintert 1 h bei 1080 °C (VF), wärmebehandelt in Quarzglasampulle (SGT) (2 h bei 800 °C, 2 h bei 500 °C), von 20 °C bis 200 °C.

Tabelle 38: Magnetische Eigenschaften aus Abbildung 4.59 (REC_GBD_1) bei 20 – 200 °C.

T [°C]	20	80	150	180	200	
H_C [kA/m]	1850	1257	712	475	373	
J_R [T]	1.11	1.04	0.94	0.86	0.84	
$(BH)_{max}$ [kJ/m ³]	237	200	157	107	102	
T -Bereich	RT – 150 °C		80 – 150 °C		80 – 200 °C	
	$\alpha(J_R)$	$\beta(H_C)$	$\alpha(J_R)$	$\beta(H_C)$	$\alpha(J_R)$	$\beta(H_C)$
	-0.12	-0.47	-0.07	-0.33	-0.15	-0.54

5 Diskussion

Zunächst wird in Kapitel 5.1 die Korrelation der Prozessparameter (Mahldauer, Sintertemperatur, HD-Prozess, Variation der Prozessanlagen) und der magnetischen Eigenschaften, bei der Herstellung der Recycling-Sintermagnete, vorgestellt. Durch das Verständnis dieser Abhängigkeiten kann der Prozess auf den zu recycelnden Fe-Nd-B-Magnettyp angepasst werden. In Kapitel 5.2 wird, mit Hilfe von Modellen aus der Literatur, für die Zusammenhänge der Mikrostruktur und der magnetischen Eigenschaften von Fe-Nd-B-Sintermagneten sowie der chemischen Zusammensetzung ein Prognose-Modell für das Recycling entwickelt. Die Ergebnisse des Prognose-Modells werden mit den realen Recycling-Sintermagneten verglichen und die Grenzen des Modells betrachtet. Zusammenfassend werden in Kapitel 5.3 die hergestellten Recycling-Sintermagnete aus HT-, N52- und N38AH/ST-Ausgangsmaterial, unter Berücksichtigung der theoretisch zu erreichenden Werte aus dem Modell, bewertet und Optimierungspotentiale aufgezeigt. Auf Basis des erarbeiteten Kenntnisstands zur Entstehung der magnetischen Eigenschaften werden für alle drei Magnettypen Rezepte zum bestmöglichen Recycling über den in dieser Arbeit verwendeten Ansatz vorgeschlagen (Kapitel 5.4). Durch Heranziehen der Daten zur ökologischen Belastung, durch die Förderung der Seltenerdmetalle und die energieintensiven Prozesse, aus der Literatur und durch Recherche aktueller Kosten wird ein Modell zur Bewertung der Nachhaltigkeit und Ökonomie, für die in dieser Arbeit durchgeführten Recycling-Prozesse (HT- und NT-Magnete), erstellt (Kapitel 5.5).

5.1 Korrelation der Prozessparameter, Mikrostruktur und magnetischen Eigenschaften

Aus den quantifizierten Gefügebestandteilen (Kapitel 4.2) und den magnetischen Eigenschaften (Kapitel 4.3) werden Eigenschaftszusammenhänge, in Abhängigkeit der Variation der Prozessparameter, abgeleitet. Ein idealer Recycling-Sintermagnet aus HT-Ausgangsmaterial sollte im besten Fall ein großes Koerzitivfeld $H_C > 2000$ kA/m, einen großen Anteil an $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase bei geringem Anteil an Nd-Oxiden und größtmöglicher Remanenz ($J_R > 1.1$ T) besitzen. Beim Recycling von N52 NT-Ausgangsmaterial soll vor allem die große Remanenz ($J_R > 1.4$ T) bei gleichbleibendem Koerzitivfeld ($H_C \approx 1000$ kA/m) wiederhergestellt werden.

5.1.1 HT-Magnet

Für die Recycling-Sintermagnete des HT-Ausgangsmaterials ergeben sich die in Abbildung 5.1 dargestellten Zusammenhänge in Abhängigkeit der Mahldauer des HT-Ausgangsmaterials (PM), der Sintertemperatur und der Prozessvariationen unter Berücksichtigung der Werte des Ausgangsmaterials (schwarzer Balken).

In Abbildung 5.1 a) ist die mittlere Korngröße D_{50} über die Mahldauer des PM-Ausgangsmaterials aufgetragen. Es wird gezeigt, dass mit steigender Mahldauer des Ausgangsmaterials, zwischen 10 und 45 min, die erzielte Korngröße im Recycling-Sintermagneten von $16.1 \mu\text{m}$ nach $13.7 \mu\text{m}$ um 15 % abnimmt (für REC_HT_1-3 ohne HD). Die Korngröße nimmt mit längerer Sinterdauer auf $17.3 \mu\text{m}$ zu (3 h bei 1080°C , REC_HT_4). Die Verwendung von Fe67-Nd26-B7 (BMC) aus dem Induktionsofen (IF) führt zu 4 % größeren $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Körnern mit $D_{50} = 16.8 \mu\text{m}$ (REC_HT_5), im Vergleich zu $16.1 \mu\text{m}$ mit Schmelzproben aus dem Lichtbogenofen (AF). Sintern im Vakuum-Sinterofen (VF), anstelle der Quarzampulle im Kammerofen (SGT), beeinflusst die mittlere Korngröße D_{50} nur in vernachlässigbarem Bereich ($-0.5 \mu\text{m}$ in REC_HT_6).

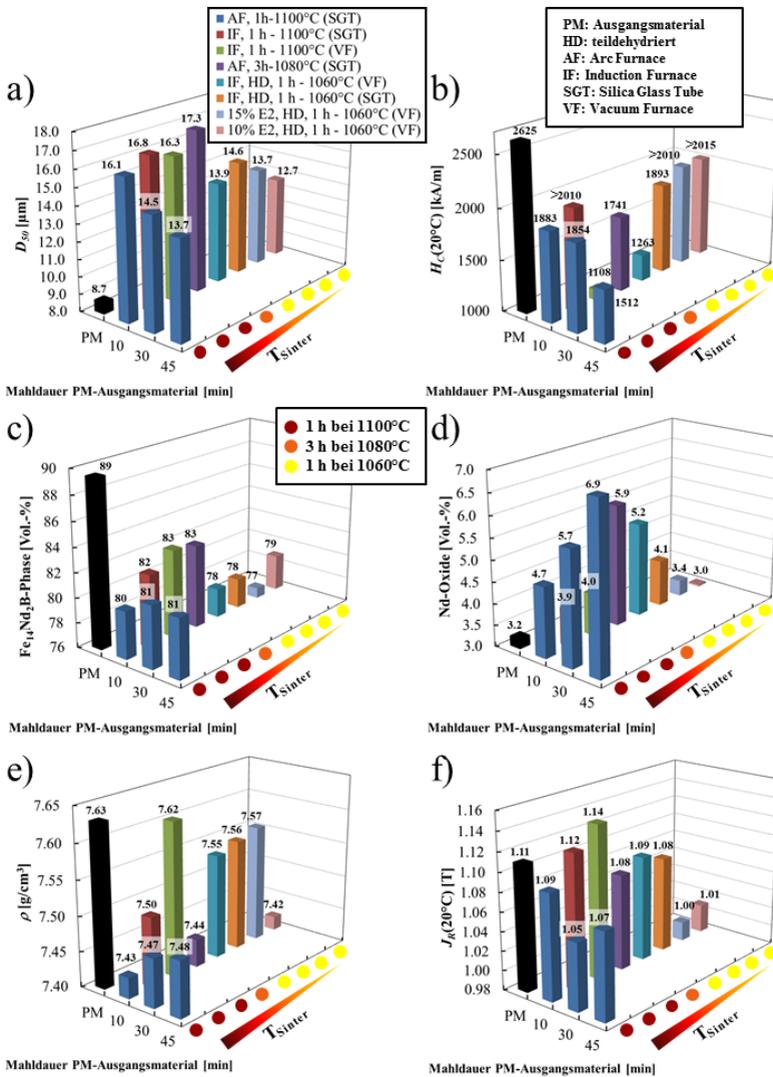


Abbildung 5.1: Korrelation der Mahldauer des HT- PM Ausgangsmaterials mit a) D_{50} , b) $H_c(20^\circ\text{C})$, c) Anteil $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase, d) Anteil Nd-Oxide, e) der Dichte und f) $J_R(20^\circ\text{C})$ in Abhängigkeit der Prozessparameter (AF/BMC: Fe67-Nd26-B7, E₂: Fe26-Nd67-B7), HD-Prozess, Sintern / Wärmebehandlung (SGT / VF).

Das Kornwachstum wird durch den Einsatz des HD-Prozesses um bis zu 13 % verringert (REC_HT_9: $D_{50} = 13.9 \mu\text{m}$), da bei niedrigeren Temperaturen ($1060 \text{ }^\circ\text{C}$) gesintert werden kann [83]. Die kleinsten Korngrößen können durch den Einsatz des BMC E_2 erreicht werden, da keine neuen hartmagnetischen $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Körner zugemischt werden, welche mit der WC-Co-Kugelmühle nicht auf dieselbe Korngröße des PM-Ausgangsmaterials gemahlen werden können. Es zeigt sich zudem, dass ein geringerer Anteil des BMC E_2 im Recycling-Sintermagnet zu um 7 % kleineren Körnern bei ansonsten gleichbleibenden Prozessparametern führt (REC_HT_12: $D_{50} = 12.7 \mu\text{m}$, REC_HT_11: $D_{50} = 13.7 \mu\text{m}$).

In Abbildung 5.1 b) ist die Koerzitivfeldstärke über die Mahldauer des PM-Ausgangsmaterials aufgetragen. Die Koerzitivfeldstärke nimmt mit längerer Mahldauer des Ausgangsmaterials von 45 min $H_C = 1883 \text{ kA/m}$ auf $H_C = 1512 \text{ kA/m}$ um 20 % ab. Größere Koerzitivfelder können durch die Verwendung von BMC Fe67-Nd26-B7 aus dem Induktionsofen sowie durch E_2 erreicht werden. Der HD-Prozess in Verbindung mit Fe67-Nd26-B7, Sintern und Wärmebehandlung im Vakuum-Sinterofen führt zu deutlich kleineren Koerzitivfeldern $H_C < 1300 \text{ kA/m}$. Die HT-Recycling-Sintermagnete, welche in der Quarzglasampulle wärmebehandelt werden, erreichen bei gleichen Prozessparametern um 50 % deutlich höhere Koerzitivfelder (REC_HT_9: $H_C = 1263 \text{ kA/m}$, REC_HT_10: $H_C = 1893 \text{ kA/m}$). Der Recycling-Sintermagnet mit dem kleineren H_C zeigt einen um 1 Vol.-% größeren Oxidgehalt und beide haben annähernd die gleiche mittlere Korngrößenverteilung D_{50} von ca. $14 \mu\text{m}$. Der Vergleich zu den anderen HT-Recycling-Sintermagneten erklärt jedoch das stark verringerte H_C bei sonst gleichen Prozessparametern – abseits der Wärmebehandlung bzw. der Abkühlgeschwindigkeit – nicht. Es wird somit schlussgefolgert, dass es einen signifikanten Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit nach der Wärmebehandlung auf die Größe des Koerzitivfelds geben muss. Sintern im Vakuum-Sinterofen ist mit Verwendung des teildehydrierten Pulvers (nach HD-Prozess) unumgänglich, da der Wasserstoff während des Sinterns durch das kontinuierlich anliegende Vakuum abtransportiert werden muss, um Reaktionen mit der $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase bei höheren Temperaturen zu vermeiden [158].

In Abbildung 5.1 c) wird der Anteil der hartmagnetischen $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase in Abhängigkeit der Mahldauer aufgetragen. Die Mahldauer hat keinen signifikanten Einfluss auf den Volumenanteil der $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase. Längeres Sintern sowie die Verwendung von BMC aus dem Induktionsofen (IF) führen zu um ca. 4 % größeren Anteilen der $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase von ca. 83 Vol.-% im Vergleich zu ca. 80 Vol.-%. Durch das Mischen mit dem BMC E_2 verringert sich der Anteil der $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase auf ca. 78 bis 79 Vol.-%, da mit der Zugabe des Eutektikums keine neue hartmagnetische $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase in die Recycling-Mischung hinzugefügt wird, wie bei $\text{Fe}_{67}\text{-Nd}_{26}\text{-B}_7$. Insgesamt ist der Anteil der $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase bei den Recycling-Sintermagneten ca. 10 % niedriger als beim HT-Ausgangsmaterial.

Der Anteil der Nd-Oxide in Abhängigkeit der Mahldauer ist in Abbildung 5.1 d) aufgetragen. Dieser steigt mit längerer Mahldauer des Ausgangsmaterials [74], [103] von 4.7 Vol.-% auf 6.9 Vol.-% um 49 % und mit Verlängerung der Sinterdauer auf 3 h von 4.7 Vol.-% auf 5.9 Vol.-% um 26 %. Wie in Kapitel 3.1.2 beschrieben wird, entspricht das einer Verringerung des Nd-Anteils um ca. 0.9 Vol.-% pro Zunahme des Oxidgehalts um 1 Vol.-%, bezogen auf den gesamten Magneten im Vergleich des Ausgangsmaterials zum Recycling-Sintermagneten nach Mahlen, Sintern und Wärmebehandlung. Das in Oxide umgewandelte Nd steht beim Flüssigphasensintern des Recycling Prozesses nicht mehr zur Verfügung und behindert in Form der Oxide zudem die Sinteraktivität. Durch den HD-Prozess und v.a. die Zugabe von E_2 kann der Oxidanteil in der Mikrostruktur auf Werte zwischen 3 und 4 Vol.-% verringert werden, was dem Wert des HT-Ausgangsmaterials entspricht (3.2 Vol.-%).

Die Dichte der Sintermagnete ist in Abbildung 5.1 e) dargestellt und zeigt, dass diese mit längerer Sinterdauer, höherer Sintertemperatur und mit Einsatz des HD-Prozesses zunimmt. Z.B. liegt REC_HT_6 mit Zusatzlegierung aus dem Induktionsofen und nach Sintern für 1 h bei 1100 °C bei $\rho = 7.62 \text{ g/cm}^3$, was 99.9 % der Dichte $\rho = 7.63 \text{ g/cm}^3$ des Ausgangsmaterials entspricht.

Die Remanenz der Recycling-Sintermagnete wird in Abbildung 5.1 f) gezeigt und verdeutlicht, dass diese durch längere Mahldauer von 30 min

($J_R = 1.05$ T) um 4 % im Vergleich zur Mahldauer 10 min ($J_R = 1.09$ T) abnimmt. Durch die Verringerung des Anteils der $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase durch Zumischen von E_2 nimmt die Remanenz auf $J_R = 1.0$ T beim Sintern bei 1060 °C ab. Durch Sintern bei 1100 °C steigt die Remanenz um 6 % auf $J_R = 1.06$ T. Durch das Kornwachstum bei höheren Temperaturen nimmt jedoch das Koerzitivfeld ab ($H_C = 1809$ kA/m). Der HD-Prozess und BMC Fe67-Nd26-B7 aus dem Induktionsofen führt zu Steigerung der Remanenz auf bis zu 1.14 T (+3 %) und 1.16 T (+5 %) nach Auslagerung der BMC-Legierung im Vergleich zum HT-Ausgangsmaterial (1.11 T). Im Vergleich zu Abbildung 5.1 d) ist dies vermutlich ebenfalls auf den verringerten Anteil nicht-ferromagnetischer Nd-Oxide zurückzuführen [96], [102]. Der kleinere Dy-Gehalt von -1.5 At.-% könnte zudem, nach Abschätzung aus dem Modell (Kapitel 5.2.2), für die Steigerung im Bereich von +0.1 T verantwortlich sein.

In Abbildung 5.2 werden Zusammenhänge zwischen Prozessparametern, magnetischen Eigenschaften und Gefügekenndaten für die HT-Recyclingmagnete anhand der Trendlinien aus den Datenpunkten herausgearbeitet, ohne dabei auf die detaillierten Prozessschritte (z.B. Sintertemperatur) Bezug zu nehmen. Der Anteil der Nd-Oxide ist über die Gesamtmahldauer (Summe aus Mahldauer des HT-Ausgangsmaterials, der Mahldauer der Zusatzlegierung und des Mischens beider Komponenten in der Kugelmühle) in Abbildung 5.2 a) aufgetragen, um zu verdeutlichen, dass mit längerer Mahldauer der Anteil der Nd-Oxide ansteigt. In Abbildung 5.2 b) ist die Koerzitivfeldstärke über den Anteil der Nd-Oxide aufgetragen. Es wird deutlich, dass mit steigendem Oxidanteil die Koerzitivfeldstärke, wegen der Behinderung der Benetzung der $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Körner durch die Oxide und die damit verbundene schlechtere magnetische Entkopplung der Körner abnimmt [96].

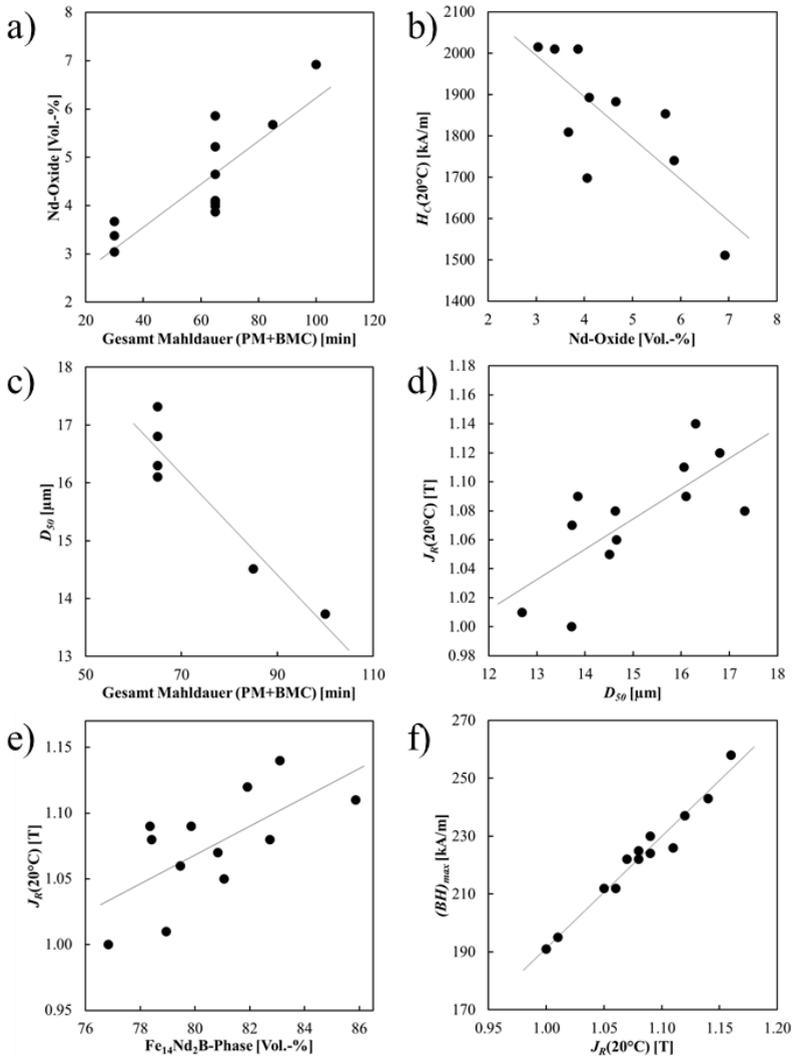


Abbildung 5.2: Darstellung der Zusammenhänge (Trendlinien aus den Datenpunkten)
 a) Nd-Oxid in Abh. Gesamtmahldauer (BMC+PM), b) $H_c(20^\circ\text{C})$ / Anteil Nd-Oxide, c) D_{50} in Abhängigkeit Gesamtmahldauer (BMC+PM) ohne HD-Prozess, d) $J_R(20^\circ\text{C})$ / D_{50} , e) $J_R(20^\circ\text{C})$ / $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase, f) $(BH)_{\text{max}}$ / $J_R(20^\circ\text{C})$.

Die Proben mit HD-Prozess und Wärmebehandlung im Vakuum-Sinterofen (REC_HT_8+9) werden hierfür vernachlässigt, da deren geringere Werte für H_C auf die langsame Abkühlrate während der Wärmebehandlung zurückzuführen sind. In Abbildung 5.2 c) ist die mittlere Korngröße D_{50} über die Gesamtmahldauer aufgetragen. Durch längeres Mahlen kann sowohl die Korngröße verringert werden, als auch die Ausbeute des Pulvers $< 20 \mu\text{m}$. Die Auftragung beweist für die direkt vergleichbaren Werte der Recycling-Sintermagnete ohne HD-Prozess (REC_HT_1-6), dass die Korngröße im Sintermagnet mit längerer Mahldauer in der Kugelmühle abnimmt. Die Remanenz ist in Abbildung 5.2 d) über die mittlere Korngröße der Recycling-Sintermagnete dargestellt. J_R steigt in den Sintermagneten mit zunehmender Korngröße der $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase an. Ein Zusammenhang mit der Dichte lässt sich nicht herstellen. Ergänzend hierzu ist in Abbildung 5.2 e) die Remanenz in Abhängigkeit des Anteils der $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase dargestellt. Mit größerem Anteil der hartmagnetischen Phase nimmt die Remanenz zu, ebenfalls mit der Korngröße. Eine mögliche Erklärung könnte die bessere Ausrichtung großer hartmagnetischer $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Körner im magnetischen Feld während des Pressens sein. Da diese in der Gesamtmenge im Vergleich zu kleinen Körnern eine geringere Gesamtoberfläche aufweisen müssen sie bei der Ausrichtung weniger Reibungswiderstand überwinden. Zur Verdeutlichung der Abhängigkeit des Energieprodukts $(BH)_{\text{max}}$ von der Remanenz ist für die Recycling-Sintermagnete in Abbildung 5.2 f) $(BH)_{\text{max}}$ über J_R dargestellt. Man erkennt, dass das gemessene $(BH)_{\text{max}}$ linear von J_R abhängt (vgl. Formel (2.20) und (2.21)). Die Zusammenhänge zwischen D_{50} und H_C werden nicht gezeigt, da sich hier keine näherungsweise Abhängigkeit ableiten lässt (Im Gegensatz zu N52 Ausgangsmaterial siehe Abbildung 5.4 e)). Da hier kein Zusammenhang ersichtlich ist, kann für Recycling-Sintermagnete mit Dy-Gehalt schlussgefolgert werden, dass die chemische Zusammensetzung und der Oxidgehalt im Vergleich zur Korngröße die bestimmenden Faktoren für H_C sind.

Fazit

Folgende Aussagen lassen sich für die HT-Recyclingmagnete ableiten: Der Oxidgehalt steigt mit der Gesamtmahldauer der Pulver aus den PM-Ausgangsmaterialien und der Zusatzlegierung. Durch geringe Oxidgehal-

te können größeren H_C erreicht werden, da die Oxide die Benetzung mit der entkoppelnden Nd-reichen Phase während des Sinterns behindern, d.h. die Sinteraktivität wird abgesenkt. Zudem steht das zu Nd-Oxid reagierte Nd nicht mehr zur Entkopplung der hartmagnetischen $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase zur Verfügung. Kleinere Korngrößen in Sintermagneten werden mit langer Mahldauer erreicht, steigern jedoch für den hier betrachteten HT-PM H_C nicht. Die Remanenz steigt mit der Korngröße in den Recycling-Sintermagneten und dem Anteil der $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase (proportional zu ρ). $(BH)_{max}$ steigt linear mit der Remanenz an.

5.1.2 NT-Magnet

Aus der Betrachtung der Recycling-Sintermagnete, hergestellt aus dem N52 NT-Ausgangsmaterial, ergeben sich Korrelationen zwischen den Prozessvariationen (Mahldauer, Sintertemperatur, HD-Prozess) und der Entwicklung der Gefüge- und Materialeigenschaften, welche in Abbildung 5.3 gezeigt werden.

In Abbildung 5.3 a) ist die mittlere Korngröße D_{50} in Abhängigkeit der Mahldauer des Ausgangsmaterials aufgetragen. Mit steigender Mahldauer des Ausgangsmaterials (ohne HD-Prozess), zwischen 10 und 90 min, nimmt die Korngröße in den Recycling-Sintermagneten von $9.0 \mu\text{m}$ auf $6.2 \mu\text{m}$ um 31 % ab (REC_N52_1-5). Durch den HD-Prozess steigt die Korngröße ohne Absenkung der Sintertemperatur auf bis zu $11.3 \mu\text{m}$ (REC_N52_7, REC_N52_8) um 57 % im Vergleich zu (REC_N52_3: $D_{50} = 7.2 \mu\text{m}$). Die Absenkung der Sintertemperatur auf 1080 bzw. 1060 °C führt wiederum zu einer vergleichbaren Korngröße $D_{50} = 7.3$ bis $7.7 \mu\text{m}$ (REC_N52_9,10,12,14,16). Die Absenkung der Sintertemperatur ist auf die hohe Reaktivität des teildehydrierten Fe-Nd-B-Pulvers zurückzuführen [83]. Die Verwendung von Fe67-Nd26-B7 (BMC) aus dem Induktionsofen (IF), anstatt der Schmelzproben aus dem Lichtbogenofen (AF), führt zu 42 % größeren $\Phi\text{-Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Körnern (REC_N52_6: $D_{50} = 10.2 \mu\text{m}$). Durch den Überschuss von E_2 mit 25 Gew.-%, statt der rechnerisch benötigten 15 Gew.-% (vgl. Kapitel 3.1.2), wird um 27 % größeres Kornwachstum von $7.7 \mu\text{m}$ auf $9.8 \mu\text{m}$ beobachtet.

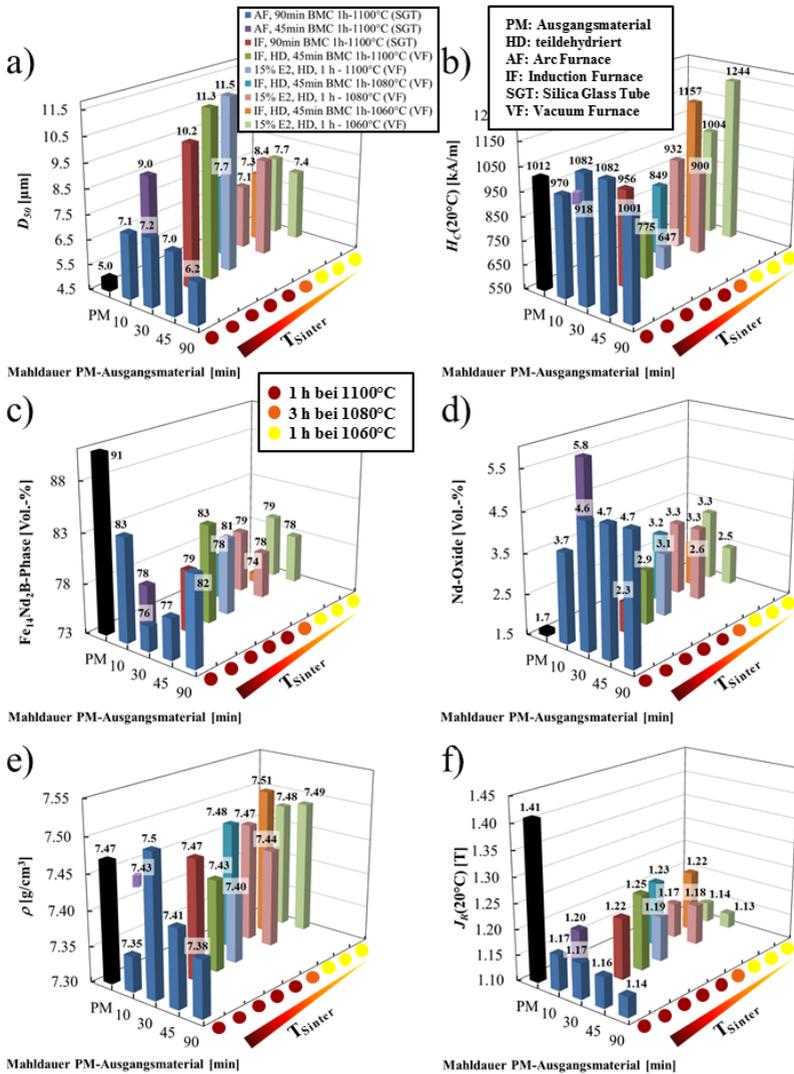


Abbildung 5.3: Korrelation der Mahldauer des N52 NT-Ausgangsmaterials mit a) D_{50} , b) $H_C(20^\circ\text{C})$, c) Anteil $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase, d) Anteil Nd-Oxide, e) der Dichte und f) $J_R(20^\circ\text{C})$ in Abhängigkeit der Prozessparameter (AF/BMC: Fe67-Nd26-B7, E2: Fe26-Nd67-B7), HD-Prozess, Sintern / Wärmebehandlung (SGT / VF).

Abbildung 5.3 b) zeigt die Koerzitivfeldstärke bei Raumtemperatur in Abhängigkeit der Mahldauer des Ausgangsmaterials. Die Koerzitivfeldstärke des N52-Ausgangsmaterials (Messwert $H_C = 1012$ kA/m) wird, ohne HD-Prozess durch Mahlen für 30 bzw. 45 min, mit $H_C = 1082$ kA/m zu 107 % wiederhergestellt (REC_N52_3+4). Zumischen von E_2 bei geringer Sintertemperatur führt ebenfalls zu größeren Werten von bis zu $H_C = 1244$ kA/m (REC_N52_16a). Durch die hier durchgeführte nachträgliche Wärmebehandlung in der Quarzampulle wird das Koerzitivfeld um 22 % (REC_N52_16a) im Vergleich zur Wärmebehandlung mit langsamer Kühlrate (VF) gesteigert. Mit HD-Prozess und BMC Fe67-Nd26-B7 und Wärmebehandlung in der Quarzampulle kann die Koerzitivfeldstärke um 23 % von $H_C = 940$ kA/m auf $H_C = 1157$ kA/m gesteigert werden (REC_N52_10a).

In Abbildung 5.3 c) ist der Anteil der $Fe_{14}Nd_2B$ -Phase über die Mahldauer des Ausgangsmaterials aufgetragen. Zunächst nimmt mit längerer Mahldauer des Ausgangsmaterials der Anteil der $Fe_{14}Nd_2B$ -Phase auf 76 Vol.-% ab. Durch Sintern bei hohen Temperaturen (1100 °C) und der Verwendung von BMC-Gusslegierung (Fe67-Nd26-B7 und E_2) steigt der Anteil wiederum auf > 80 Vol.-% an.

In Abbildung 5.3 d) ist der Anteil der Nd-Oxide in Abhängigkeit der Mahldauer des Ausgangsmaterials dargestellt. Mit längerer Mahldauer nimmt der Anteil der Oxide von 3.7 auf 4.7 Vol.-% um 27 % zu [74], [103]. Durch die Verwendung des HD-Prozesses und den BMC-Gusslegierungen nimmt der Anteil an Oxiden auf Werte < 3.5 Vol.-% ab. Durch den HD-Prozess entsteht im Sinterofen durch den freigesetzten H_2 eine nicht oxidative Atmosphäre, was möglicherweise die Verringerung der Oxide zur Folge hat [83].

In Abbildung 5.3 e) ist die Dichte über die Mahldauer des Ausgangsmaterials aufgetragen. Es wird gezeigt, dass für die Dichte bei den Recycling-Sintermagneten aus N52-Ausgangsmaterial keine direkten Zusammenhänge in Bezug auf die Mahldauer rückgeschlossen werden können. Eine Steigerung der Dichte um 0.5 % auf bis zu $\rho = 7.51$ g/cm³ (REC_N52_10), im Vergleich zum N52-Ausgangsmaterial ($\rho = 7.47$ g/cm³), wird jedoch bereits

bei geringeren Sintertemperaturen (1060 bis 1080 °C) mit BMC-Gusslegierungen erreicht.

Die Remanenz in Abhängigkeit der Mahldauer des Ausgangsmaterials ist in Abbildung 5.3 f) dargestellt. Sie zeigt, dass mit längerer Mahldauer des Ausgangsmaterials die Remanenz von 1.20 T auf 1.14 T um 5 % sinkt. Durch die Verwendung von E_2 nimmt diese von 1.19 T (REC_N52_11: 1100 °C Sintern) um 5 % auf bis zu 1.13 T (REC_N52_16a mit 15 Gew.-% E_2) bzw. 1.07 T um 10 % bei 25 Gew.-% Zugabe (REC_N52_15) ab. Die zugemischte Nd-reiche E_2 -Legierung beinhaltet weniger Fe, während des Sinterns der Recycling-Sintermagneten kann somit weniger hartmagnetische $Fe_{14}Nd_2B$ -Phase gebildet werden und die Remanenz sinkt. Die Remanenz nimmt durch die Verwendung von BMC-Gusslegierungen und den HD-Prozess auf bis zu 1.25 T um 4 % zu. Durch die großen $Fe_{14}Nd_2B$ -Körner sinkt die Koerzitivfeldstärke auf $H_C = 775$ kA/m. Der verringerte Anteil der nicht-ferromagnetischen Nd-Oxide mit HD-Prozess < 3.5 Vol.-% (siehe d)) hat ebenfalls einen Einfluss hierauf [96], [102].

In Abbildung 5.4 sind Abhängigkeiten aus der Gegenüberstellung von Prozessparametern, magnetischen Eigenschaften und Gefügekenndaten für die N52 NT-Recycling-Sintermagnete über Trendlinien der Punkte dargestellt. In Abbildung 5.4 a) wird der Anteil der Nd-Oxide über die Gesamtmahldauer (Summe aus Mahldauer des N52-Ausgangsmaterials, der Mahldauer der Zusatzlegierung und des Mischens beider Komponenten in der Kugelmühle) dargestellt. Es wird gezeigt, dass der Oxidgehalt mit längerer Mahldauer zunimmt. In Abbildung 5.4 b) ist die Abhängigkeit von H_C über den Anteil der Nd-Oxide aufgetragen. Eine deutliche Tendenz zu größeren H_C mit abnehmendem Oxidgehalt kann der Auftragung nicht entnommen werden. Der Datenpunkt > 5 Vol.-% Nd_2O_3 bestätigt jedoch die Aussage von Abbildung 5.2 b) und Sasaki et al. [96], dass mit größerem Oxidgehalt die Koerzitivfeldstärke abnimmt. Dies bedeutet für die N52-Recyclingmagnete, dass der Oxidgehalt hier nicht der dominierende Parameter für die Wiederherstellung der magnetischen Eigenschaften ist. Die mittlere Korngröße D_{50} ist in Abbildung 5.4 c) in Abhängigkeit der Gesamtmahldauer aufgetragen.

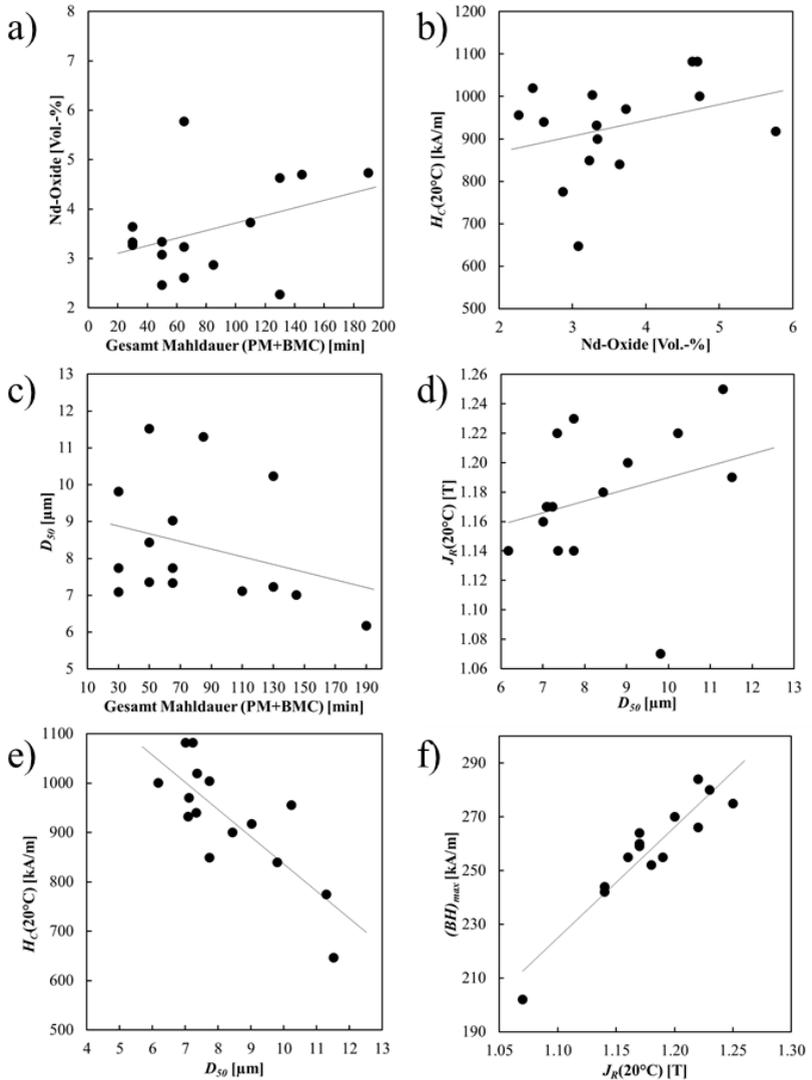


Abbildung 5.4: Darstellung der Zusammenhänge (Trendlinien aus den Datenpunkten)
a) Nd-Oxid in Abh. Gesamtmahldauer (BMC+PM), b) $H_c(20^\circ\text{C})$ / Anteil Nd-Oxide, c) D_{50} in Abhängigkeit Gesamtmahldauer (BMC+PM),
d) $J_R(20^\circ\text{C})$ / D_{50} , e) $H_c(20^\circ\text{C})$ / D_{50} , f) $(BH)_{\text{max}}$ / $J_R(20^\circ\text{C})$.

Die Darstellung zeigt, dass die Korngröße in den Recycling-Sintermagneten mit längerer Mahldauer abnimmt. Die Remanenz in Abhängigkeit der mittleren Korngröße D_{50} zeigt Abbildung 5.4 d). Mit zunehmender Korngröße in den Sintermagneten steigt J_R . Das Koerzitivfeld in Abhängigkeit der mittleren Korngröße D_{50} ist in Abbildung 5.4 e) dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass H_C mit abnehmender mittlerer Korngröße von $D_{50} = 11.5 \mu\text{m}$ (REC_N52_11) auf $6.2 \mu\text{m}$ (REC_N52_5) von 647 kA/m auf 1001 kA/m um 55% zunimmt. Die Abhängigkeit des $(BH)_{max}$ von der Remanenz wird für die Recycling-Sintermagnete in Abbildung 5.4 f) gezeigt (vgl. Formel (2.20) und (2.21)). Sie nimmt mit steigender Remanenz zu.

Die Zusammenhänge zwischen J_R und dem Anteil der $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase sind nicht dargestellt, da sich hier keine Abhängigkeit ableiten lässt (im Gegensatz zum HT-Magneten siehe Abbildung 5.2 e)).

Fazit

Folgende Aussagen lassen sich somit für die NT-Recyclingmagnete ableiten: Größere H_C werden nicht maßgeblich von niedrigen Oxidgehalten dominiert. Der Oxidgehalt steigt mit der Mahldauer. Kleinere Korngrößen in Recycling-Sintermagneten werden mit längerer Mahldauer erreicht und führen zu Steigerung von H_C . Die Remanenz steigt mit der Korngröße in den Sintermagneten, ein Zusammenhang zur Dichte ρ lässt sich nicht ableiten. $(BH)_{max}$ steigt linear mit der Remanenz.

5.2 Prognose-Modell: Verknüpfung intrinsischer und extrinsischer Eigenschaften

Die hergestellten Recycling-Sintermagnete sollen hinsichtlich den magnetischen Eigenschaften im Abgleich mit den theoretisch erwarteten Werten bewertet werden. Die Abweichungen von diesen erwarteten Prognose-Werten können vor dem Hintergrund der Prozesstechnik (z.B. Oxidgehalt) diskutiert werden. Die Korrelation der Mikrostruktur und der magnetischen Eigenschaften stellt die Zusammenhänge, vor dem Hintergrund der Variation von Prozessparametern, dar. Durch das in diesem Kapitel vorgestellte Prognose-Modell können die magnetischen Eigenschaften, auf Basis der chemischen Zusammensetzung bzw. der zu erwartenden Korngröße des Recyclingmagneten und der Recycling-Mischung (Gew.-% Anteil Zusatzlegierung), näherungsweise vorhergesagt werden. Dafür muss mindestens die chemische Zusammensetzung des Fe-Nd-B-Ausgangsmaterials (z.B. aus einer EDX-Messung) bekannt sein (intrinsische Eigenschaften). Sofern noch nicht beispielsweise durch einen Stichversuch bekannt, kann die Mikrostruktur durch Annahmen modelliert und die magnetischen Eigenschaften aus dem Modell abgeleitet werden (extrinsische Eigenschaften). Die Verknüpfung mit den Prozessparametern entsteht durch die Annahme, dass beispielsweise durch längere Mahldauer die Korngröße im Recyclingmaterial kleiner wird und durch längere Sinterdauer zunimmt, wie in Kapitel 5.1 gezeigt wird.

Zur Modellierung der magnetischen Eigenschaften können zu Beginn eines Recyclingvorhabens nur wenige bereits verfügbare Daten in ein Modell eingegeben werden. Die Basis des Modells bildet die chemische Zusammensetzung des Ausgangsmaterials und der Book-Mold-Cast (BMC)-Legierungen, die beim Recycling zugegeben werden müssen. Der gewünschte Nd-Überschuss [At.-%] kann ebenfalls über das Modell automatisch ausgegeben werden (Berechnung siehe Kapitel 3.1.2). Somit kann die theoretische Menge der gewählten BMC-Zusatzlegierung festgelegt werden. Ist die Koerzitivfeldstärke bei Raumtemperatur nicht bekannt, z.B. aus dem

Datenblatt oder einer Permagraph-Messung, kann auf Basis der chemischen Zusammensetzung ein Wert aus dem Modell zur vorläufigen Berechnung herangezogen werden. Im Folgenden werden die einzelnen Modell-Berechnungen erläutert. Je mehr Daten über Mikrostruktur und magnetische Eigenschaften des Ausgangsmaterials bekannt sind, desto genauer kann die Prognose erfolgen.

Der Anteil der hartmagnetischen $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase wird in Kapitel 5.2.1 aus der chemischen Zusammensetzung über das ternäre Phasendiagramm nach Matsuura berechnet. Die Sättigungspolarisation wird aus dem Volumenanteil der $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase und ihren intrinsischen magnetischen Eigenschaften (z.B. durch Dy-Gehalt beeinflusst) abgeleitet. Den Volumenanteil der $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase kann man thermodynamisch bestimmen, wie in Kapitel 5.2.2 gezeigt wird. Im Folgenden wird gezeigt, wie H_C in Abhängigkeit des Dy-Gehalts (Kapitel 5.2.3), der Korngröße (Kapitel 5.2.4) und des Nd-Gehalts (Kapitel 5.2.5) bestimmt werden kann.

Das Modell arbeitet auf der Basis von Annahmen, z.B. der Vereinfachung, dass der Einfluss des tatsächlichen Oxidgehalts vernachlässigt wird. Der Ausrichtungsgrad der $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Körner und der Einfluss der Wärmebehandlung werden als identisch angesehen (Kapitel 5.2.6). Im Falle der Bestimmung der chemischen Zusammensetzung des Ausgangsmaterials durch EDX wird der B-Gehalt nicht gemessen. Hier muss eine Annahme getroffen werden. Ein gängiger B-Gehalt in Fe-Nd-B-Sintermagneten ist 6 At.-%. Die EDX Messwerte der anderen Elemente werden um diesen Faktor korrigiert. Der Korrekturfaktor k_{Bor} wird im Modell automatisch auf den angenommenen B-Wert [At.-%] angepasst.

$$k_{\text{Bor}} = 1 - \frac{B[\text{at}\%]}{100} \quad (5.1)$$

Durch Festlegen der Recycling-Mischung, z.B. 60 Gew.-% Permanentmagnet-Ausgangsmaterial mit 40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7 Zugabe-Legierung wird die chemische Zusammensetzung automatisch in [At.-%] berechnet.

5.2.1 Abschätzung des Volumenanteils der $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase aus der chemischen Zusammensetzung

Aus der Schmelzflächenprojektion bzw. dem ternären Phasendiagramm von Matsuura et al. [49] wurde versucht, den Volumenanteil der $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase im thermodynamischen Gleichgewicht abzuschätzen. Wegen der großen Fehler der chemischen Zusammensetzung, die durch die in dieser Arbeit verwendeten EDX-Messungen zustande kommen, kann das Modell nur in Näherung verwendet werden. Hierzu wird zum Hebelgesetz im ternären Phasendiagramm der Schwerpunktsatz im Gibbs-Dreieck hinzugezogen. Die Flächen, die sich aus den Phasen $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ (T_1), $\text{Fe}_4\text{Nd}_{1,1}\text{B}_4$ (T_2) und Nd sowie dem Legierungszustandspunkt L ergeben, entsprechen den Anteilen der Phasen der ternären Zusammensetzung L. Zur Berechnung werden, wie in Abbildung 5.5 dargestellt, zunächst die Längen der Konoden a, b und c bestimmt. Wenn der Legierungszustandspunkt auf einer der Konoden liegt bedeutet dies, dass der Anteil der gegenüberliegende Phase null ist [159]. Im Anschluss können die Längen d, e und f ermittelt werden. Das Verhältnis der gegenüberliegenden Fläche einer Phase zur Gesamtfläche (abc) ergibt den theoretischen Phasenanteil im thermodynamischen Gleichgewicht. Für das Modell wird diese geometrische Betrachtung über Vektorberechnung in Excel übertragen und automatisiert. Zur Anwendung auf nicht-ternäre Zusammensetzungen der Recycling-Mischung wird der TRE (Total Rare Earth Metal)-Gehalt, bestehend aus Nd, Pr, Dy und Tb und der TM (Transition Metal)-Gehalt, bestehend aus Fe und Co, für die Berechnung herangezogen.

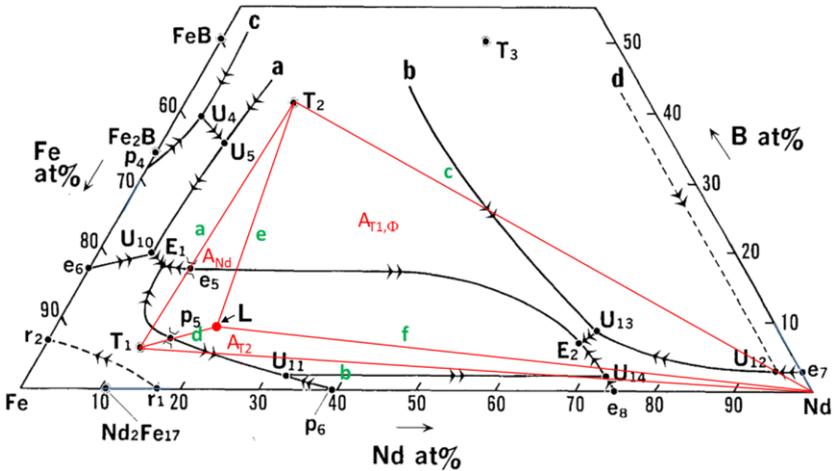


Abbildung 5.5: Geometrie des mit dem Schwerpunktsatz erweiterten Hebelgesetzes im ternären Phasendiagramm Fe-Nd-B nach Matsuura et al. [49].

Sofern der B-Gehalt der Legierung bekannt ist, wird der Legierungszustandspunkt im Excel-Modell (siehe Abbildung 5.6) mit dem Punkt L in Koordinaten dargestellt. Diese setzen sich wie folgt zusammen:

$$\mathbf{L}: x_L = \text{TRE} + (B \cdot \cos 30^\circ), y_L = B \text{ [At.-%]}$$

Sofern der B-Gehalt als Annahme erfolgt, wird der Legierungszustandspunkt S als Schnittpunkt des TRE-Gehalts und des TM-Gehalts berechnet. Hierzu bedarf es geometrischer Hilfspunkte.

1. TRE [At.-%] auf der x-Achse ($x = \text{TRE}, y = 0$)
2. L unter B-Annahme (siehe oben)
3. $P3 = 2 \cdot y_{\text{TM}}$
4. TM ($x = \sin 30^\circ \cdot (100 - \text{TM}), y = \cos 30^\circ \cdot (100 - \text{TM})$)

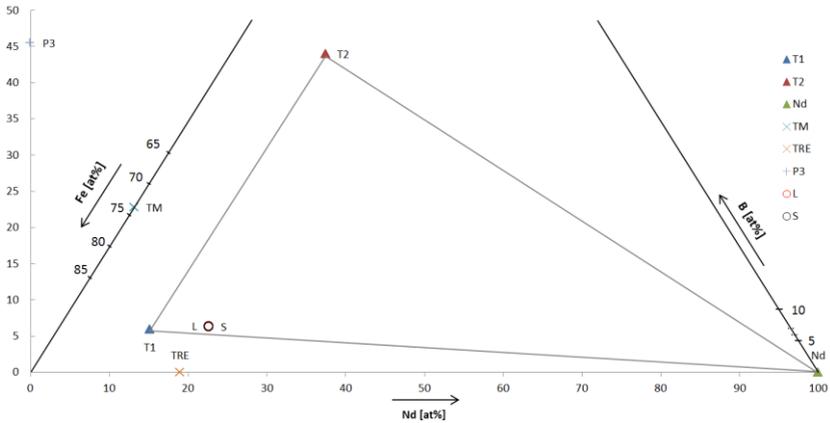


Abbildung 5.6: Excel-Modell zur Berechnung des Legierungszustandpunktes L (mit bekanntem B-Gehalt) bzw. S (mit B-Gehalt als Annahme).

Aus dem Vektor TRE-L und TM-P3 kann der geometrische Schnittpunkt S gebildet werden. In dieser alternativen Berechnung hat der B-Gehalt als Annahme einen kleineren Einfluss auf die chemische Zusammensetzung als in der Berechnung des Legierungszustandpunktes L (B-Gehalt als y-Koordinate). Durch Bildung der Vektoren T1-L bzw. T1-S, T2-L (T2-S) und Nd-L (Nd-S) werden die Längen d, e und f berechnet. Mit den Längen a bis f kann die Fläche des Dreiecks T1-T2-Nd (abc), sowie die zu den Phasen zugehörigen Flächen berechnet werden. Über den Schwerpunktsatz werden die Verhältnisse zueinander ermittelt. Das Ergebnis ist der theoretische Phasenanteil von $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ (T_1), $\text{Fe}_4\text{Nd}_{1,1}\text{B}_4$ (T_2) und Nd beim Legierungszustandpunkt L bzw. S im thermodynamischen Gleichgewicht, unter Vernachlässigung weiterer Phasen in einem Sintermagnetgefüge.

5.2.2 Berechnung J_s aus Volumenanteil $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase

Zunächst ist der Einfluss von Legierungselementen wie Dy auf die Sättigungspolarisation zu berücksichtigen. Hier wird das Beispiel Dy ausgeführt. Die Remanenz nimmt mit zunehmendem Dy-Gehalt ab [160]. Aus der

linearen Abhängigkeit werden Koordinaten einzelner Punkte ausgelesen und hieraus die Remanenz in Abhängigkeit des Dy-Gehalts über die ermittelte Formel (5.2) aufgetragen (Abbildung 5.7).

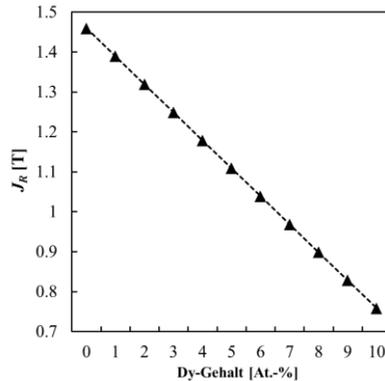


Abbildung 5.7: Abhängigkeit der Remanenz vom Dy-Gehalt, berechnet mit den Daten aus dem Modell aus [160].

$$J_R = -0.0701 \cdot Dy + 1.4592 \text{ [T]} \quad (5.2)$$

mit dem Dy-Gehalt des Sintermagneten in [At.-%].

Zur Berechnung der Sättigungspolarisation J_S kann entweder der theoretische Volumenanteil der $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase aus Kapitel 5.2.1 oder es können, sofern verfügbar, die realen Daten aus der QGA verwendet werden. Die maximale Sättigungspolarisation der $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase liegt bei 1.61 T [30], [34]. Dieser Wert wird mit dem Volumenanteil der hartmagnetischen $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase multipliziert.

$$J_S = 1.61 \text{ T} \cdot \frac{T_1}{100} \quad (5.3)$$

mit T_1 dem Gesamtvolumenanteil der $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase [Vol.-%].

Die Korrektur für J_S ergibt sich aus dem Verhältnis des theoretisch berechneten J_R aus Formel (5.2) und dem maximalen Wert für J_R des Modells aus

[160] (0 At.-% Dy). Mit diesem Faktor wird $J_S = 1.61$ multipliziert, um den Dy-korrigierten Wert für J_S zu erhalten. Der Wert J_S [T] darf nicht mit der Remanenz J_R [T] gleichgesetzt werden.

5.2.3 Abschätzung H_C in Abhängigkeit des Dy-Gehalts

Sofern vom Permanentmagnet-Ausgangsmaterial ein Wert für H_C zur Verfügung steht, wird dieser zur weiteren Berechnung als Ausgangswert verwendet. Ein theoretischer Wert kann mit Hilfe der Abhängigkeit aus [160], unter Verwendung des Dy-Gehalts, ermittelt werden (Abbildung 5.8). Durch Auslesen von Koordinaten einzelner Punkte kann der lineare Zusammenhang mit Formel (5.4) beschrieben werden.

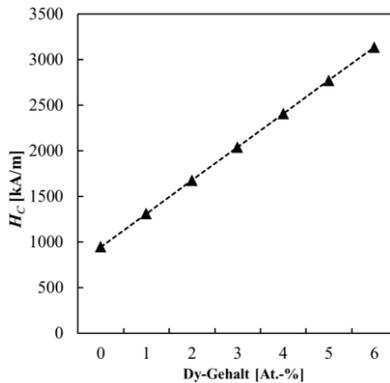


Abbildung 5.8: Abhängigkeit des Koerzitivfelds vom Dy-Gehalt, berechnet mit den Daten aus dem Modell von [160].

Aus den Daten wird eine Formel zur Berechnung der Koerzitivfeldstärke erstellt:

$$H_C = 356.4 \cdot \text{Dy} + 948.2 \text{ [kA/m]} \quad (5.4)$$

mit dem Dy-Gehalt des Sintermagneten in [At.-%].

Aus dieser Formel kann der theoretische Abfall bzw. die Zunahme von H_C berechnet werden. Das HRE Terbium (Tb) kann für eine näherungsweise Abschätzung mit Faktor 2 zum Dy-Gehalt hinzugerechnet und somit durch Formel (5.4) berücksichtigt werden. Es kann für die Abschätzung der Wirkung auf H_C als die doppelte Menge des Dy betrachtet werden, da das Anisotropiefeld der $\text{Fe}_{14}\text{Tb}_2\text{B}$ -Phase um Faktor 3 und der $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Phase um Faktor 2 im Vergleich zur $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase vergrößert ist [106].

5.2.4 Abschätzung H_C in Abhängigkeit der Korngröße

Zur Ermittlung der Koerzitivfeldstärke, in Abhängigkeit der Korngröße von Sintermagneten, stehen mehrere Modelle aus der Literatur zur Verfügung [55], [68], [97]. Für diese Arbeit wird die Berechnung anhand der beiden Datensätze von Hono et al. [55], [97] und der Daten aus Ding et al. [68] durchgeführt. Die Modelle von Uestuener et al. [91] und Rodewald et al [99] werden ebenfalls betrachtet, jedoch decken diese nur den Korngrößenbereich D_{50} von 3 bis 8 μm bzw. 4 bis 10 μm ab. Die theoretischen Werte für die Korngröße vor bzw. nach dem Recycling werden berechnet und die prozentuale Änderung auf die gemessene Koerzitivfeldstärke des Ausgangsmaterials übertragen.

Aus den Literaturdaten von Hono et al. (2012) [55], Hono et al. (2018) [97] und Ding et al. (2018) [68] werden die Koordinaten aus den linearen Trendlinien ausgelesen und die folgenden logarithmischen Zusammenhänge Formel (5.5), (5.6) und (5.7) abgeleitet. Die entsprechende graphische Darstellung kann (Abbildung 5.9 a) – c)) entnommen werden. Diese gelten für Korngrößen zwischen $D_{50} = 1$ bis 20 μm . Für die Berechnungen wird die dimensionslose Größe x_{D50} eingeführt, welche dem Betrag von D_{50} in μm entspricht.

D_{50} : 1 bis 20 μm

Hono et al. (2012) [55]:

Fe-Nd-B-Sintermagnete

$$H_C = -303.7 \cdot \ln x_{D50} + 1743.7 \text{ [kA/m]} \quad (5.5)$$

Hono et al. (2018) [97]:

Fe-Nd-B-Sintermagnete (austauschgekoppelt)

$$H_C = -294.3 \cdot \ln x_{D50} + 1708.6 \text{ [kA/m]} \quad (5.6)$$

Ding et al. (2018) [68]:

Dy-freie Fe-Nd-B-Sintermagnete

$$H_C = -299.3 \cdot \ln x_{D50} + 1776.8 \text{ [kA/m]} \quad (5.7)$$

Als Ergebnis im Prognose-Modell wird der arithmetische Mittelwert der Ergebnisse der drei Berechnungen für den Bereich $D_{50} = 1$ bis $20 \mu\text{m}$ ausgegeben (siehe Abbildung 5.9 d). Von Uestuener et al. (2006) wird ein Modell für den engeren Korngrößenbereich 3 bis $8 \mu\text{m}$ und jeweils eine spezifischere Fe-Nd-B Zusammensetzung vorgestellt. Die dargestellte Formel (5.8) für Dy-freie Sintermagnete wird in der Veröffentlichung bereits in dieser Form genannt und wird in Abbildung 5.9 e) gezeigt.

D_{50} : 3 bis 8 μm :

Uestuener et al. (2006) [91]: Nd14.3-Fe78.9-TM1.2-B5.6 (TM: Co, Cu, Al, Ga)

$$H_C = 2177.6 \cdot x_{D50}^{-0.44} \text{ [kA/m]} \quad (5.8)$$

Von Rodewald et al. (2004) wird für Dy-haltige Fe-Nd-B-Sintermagnete H_C in Abhängigkeit von der Korngröße über Formel (5.9) gezeigt. Diese gilt für einen Korngrößenbereich von 4 bis $10 \mu\text{m}$ (Abbildung 5.9 f)).

D_{50} : 4 - 10 μm : Rodewald et al. (2004) [99]:

Nd12.8-x-Dy0.74-Fe79.52-TM1.36-B5.58 Sintermagnete (TM: Co, Cu, Al, Ga, $x = 0$ bis 2.0) und Nd12.9-Dy0.74-Fe79.52-TM1.26-B5.58

$$H_C = 2243 \cdot x_{D50}^{-0.19} \text{ [kA/m]} \quad (5.9)$$

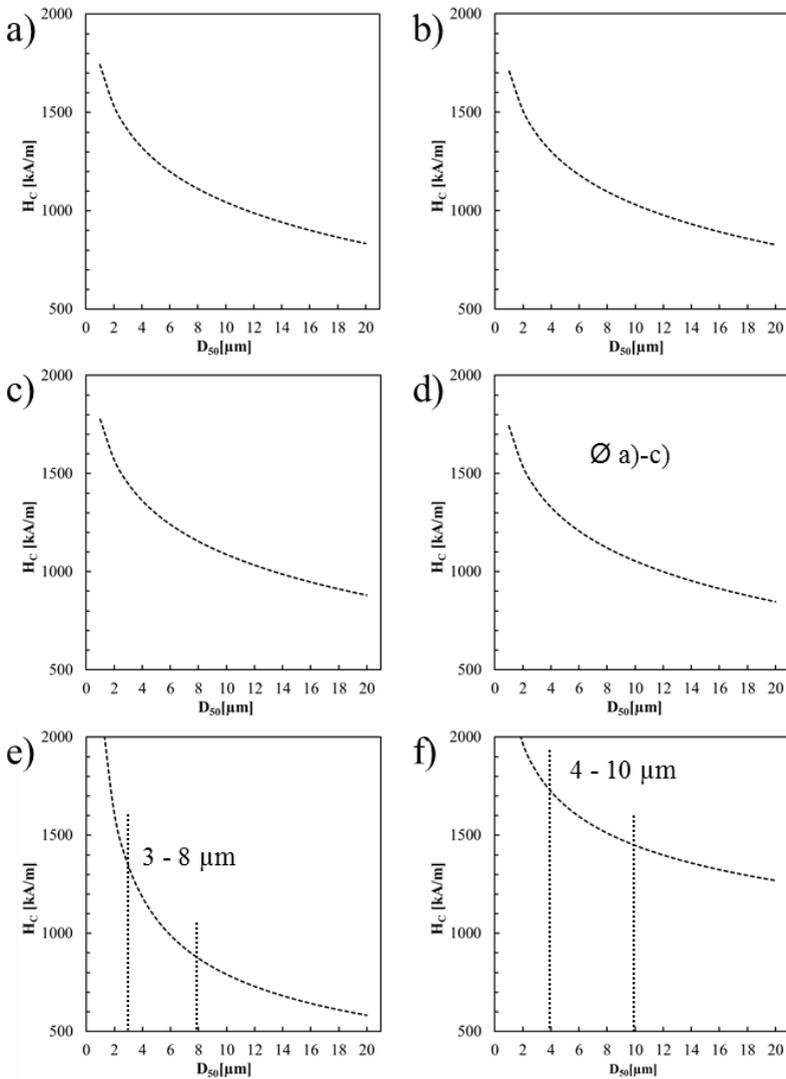


Abbildung 5.9: Koerzitivfeldstärke in Abhängigkeit der Korngröße, erstellt aus Literaturdaten a) Hono et al. [55], b) Hono et al. [97], c) Ding et al. [68], d) Mittelwert aus a)-c), e) direkte Modelle aus Uestuener et al. (3 - 8 μm) [91] und f) Rodewald et al. (4 - 10 μm) [99].

5.2.5 Abschätzung H_C in Abhängigkeit des Nd-Gehalts

Die Koerzitivfeldstärke nimmt mit steigender Entkopplung der hartmagnetischen Körner durch die Nd-reiche Korngrenzenphase zu. Dieser Zusammenhang wird im Rahmen der Master-Thesis von Frey an ternären Fe-Nd-B-Sintermagneten untersucht [153]. Der Nd-Gehalt wird zwischen 14 und 25 At.-% variiert (Abbildung 5.10 a)). In der Dissertation von Schneider wird die Koerzitivfeldstärke in Abhängigkeit des Nd-Gehalts zwischen 15 und 20 At.-% experimentell bestimmt (Abbildung 5.10 b)) [39]. Auf die anderen Einflussgrößen, z.B. die Korngröße oder die chemische Zusammensetzung bzw. Additive als Einfluss für H_C , wird an dieser Stelle hingewiesen, jedoch nicht näher eingegangen.

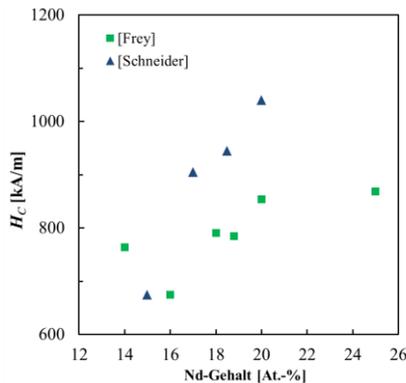


Abbildung 5.10: Koerzitivfeldstärke in Fe-Nd-B-Sintermagneten in Abhängigkeit des Nd-Gehalts 14 - 25 At.-% nach Frey [153] und 15 - 20 At.-% Nd nach Schneider [39].

Der Zusammenhang aus den Daten von Frey ergibt:

$$H_C = 14.211 \cdot \text{Nd} + 524.88 \text{ [kA/m]} \quad (5.10)$$

mit dem Nd-Gehalt des Sintermagneten in [At.-%].

Aus den Daten von Schneider lässt sich folgender Zusammenhang ableiten:

$$H_C = 70.091 \cdot \text{Nd} - 344.11 \text{ [kA/m]} \quad (5.11)$$

mit dem Nd-Gehalt des Sintermagneten in [At.-%].

Die Werte von Frey [153] werden für das Prognose-Modell verwendet, da sie einen größeren Bereich von 14 bis 25 At.-% Nd abdecken. Zudem wird durch den Recycling-Sintermagnet aus der Schmelzprobe Fe67-Nd26-B7 ($H_C = 789 \text{ kA/m}$) bewiesen, dass eine Extrapolation von H_C über den Nd-Gehalt des betrachteten Bereichs von Schneider [39] hinaus nicht zulässig ist (siehe Kapitel 4.3.1.2 - Abbildung 4.43). Mit 26 At.-% Nd wäre nach dem extrapolierten Modell von Schneider [39] $H_C = 1478 \text{ kA/m}$ und somit doppelt so groß. Die Modelle können nicht mehr als 1 At.-% über den betrachteten Bereich hinaus extrapoliert werden. Die prozentuale Änderung, hervorgerufen durch Änderung des Nd-Gehalts, wird auf die Koerzitivfeldstärke übertragen.

5.2.6 Annahmen und vernachlässigte Parameter

Zur Bestimmung der Remanenz J_R aus der Sättigungspolarisation J_S sind weitere Parameter notwendig, die im Prognose-Modell in dieser Arbeit nicht berücksichtigt werden. Mit steigendem Ausrichtungsgrad der $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Körner, d.h. der Grad der Anisotropie der Kornorientierung in der leichten magnetischen Richtung, nimmt die Remanenz zu, während die Koerzitivfeldstärke H_C abnimmt [37], [94], [95].

Der Einfluss des Volumenanteils der Oxide in den Sintermagneten wird ebenfalls vernachlässigt, jedoch kann qualitativ ein Absinken von H_C erklärt werden (siehe Kapitel 5.1). In der Nähe der Oxide finden sich oft fehlorientierte $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Körner [96]. Dies wiederum hat Einfluss auf den Ausrichtungsgrad und somit die magnetischen Eigenschaften. Die Wärmebehandlung nach dem Sintern hat einen großen Einfluss auf die Ausbildung des Koerzitivfelds, da die Nukleation entgegengesetzter Domänen vorwiegend an den Korngrenzen stattfindet. Die Steigerung der Koerzitivfeldstärke durch die

Wärmebehandlung wird durch strukturelle Änderungen in der Korngrenze und in der Nd-reichen Phase erreicht [89], [161]. Dieser Einfluss kann im Prognose-Modell, auf Basis der chemischen Zusammensetzung und der Eingabe der wesentlichen Gefügekenndaten, nicht dargestellt werden.

5.2.7 Abgleich der Modelle mit Recycling-Sintermagneten

Die theoretisch ermittelten Werte aus dem Modell werden mit den Recycling-Sintermagneten aus HT-Magneten, N52 NT-Magnetausgangsmaterial und mit den Recycling-Sintermagneten aus dem Dy-GBD Sintermagnetmaterial N38AH/ST verglichen und diskutiert.

5.2.7.1 Vergleich der Modellergebnisse mit HT-Recycling-Sintermagneten

Für den Abgleich des entwickelten Prognose-Modells mit den erreichten Gefüge- und Magneteigenschaften der Recycling-Sintermagnete wird der Magnet mit 40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7 mit den höchsten magnetischen Eigenschaften herangezogen (Tabelle 39).

Tabelle 39: Magnetische Eigenschaften des Recycling-Sintermagneten mit 40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7, ohne HD, Sintern für 1 h bei 1100°C in der Quarzampulle inkl. Wärmebehandlung (2h bei 800 °C, 2 h bei 500 °C) (REC_HT_5).

	ρ [g/cm ³]	J_R [T]	H_C [kA/m]	$(BH)_{max}$ [kJ/m ³]
REC_HT_5	7.50	1.12	2010	237

Als Basis für die Prognose-Modell Berechnung wird die Koerzitivfeldstärke des HT-Ausgangsmaterials ($H_C = 2625$ kA/m), die Dichte ($\rho = 7.63$ g/cm³) und die mittlere Korngröße ($D_{50} = 8.7$ µm) eingetragen. Um einen möglichst exakten Wert für die korngößenabhängige H_C und J_S zu bekommen, wird die ausgemessene Korngröße ($D_{50} = 16.8$ µm) und der Volumenanteil der Fe₁₄Nd₂B-Phase aus der QGA (82 Vol.-%) des Recycling-Sintermagneten verwendet. Die theoretische Berechnung der chemischen Zusammensetzung

mit B-Korrektur und die im EDX gemessene Zusammensetzung sind in Tabelle 40 zusammengefasst.

Tabelle 40: Chemische Zusammensetzung des Recycling-Sintermagneten mit 40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7 aus der Modell-Berechnung und der EDX-Messung.

	Chemische Zusammensetzung [At.-%]						
	FeK	NdL	DyL	AlK	CoK	CuK	B
Modell: 40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7	72.7	17.2	2.1	0.9	0.7	0.1	6.4
EDX: REC_HT_5	79.2	15.9	2.4	1.7	0.8	0.1	-

Der für die magnetischen Eigenschaften des HT-Materials maßgebliche Dy-Gehalt wird im Rahmen der EDX Messgenauigkeit relativ genau bestimmt. Der gemessene Nd-Gehalt ist kleiner als erwartet (Modell: 17.2 At.-%). Während des Mahlens in der Kugelmühle ohne vorangegangenen HD-Prozess und dem anschließenden Sieben kommt es zu einer Entmischung, duktile Nd-reiche Bestandteile bleiben im Mahlgefäß zurück. Durch den Einsatz des HD-Prozesses erreicht man die gewünschten Nd-Gehalte in den Recycling-Sintermagneten (vgl. Kapitel 4.2.1.3: REC_HT_9,10).

Die Berechnung der Sättigungspolarisation J_S ergibt für die 3 Volumenanteile, aus chemischer Zusammensetzung der Modellberechnung, EDX-Messung des Recycling-Sintermagnets und Volumenanteil aus QGA, folgende Werte (Tabelle 41):

Tabelle 41: Vergleich J_S , errechnet aus den Volumenanteilen der $Fe_{14}Nd_2B$ -Phase für den HT Recycling-Sintermagnet mit 40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7 (REC_HT_5).

	$Fe_{14}Nd_2B$ -Phase	J_S
	[Vol.-%]	[T]
Modell-Berechnung	85	1.24
EDX Recycling-Sintermagnet	87	1.26
QGA Recycling-Sintermagnet	82	1.20

Die Werte für J_S werden zwischen 1.20 und 1.26 T aus dem Modell für den Recycling-Sintermagneten berechnet. Berücksichtigt man z.B. die Korrektur durch den Ausrichtungsgrad von ca. 94 % im Sintermagneten, erhält man unter Vernachlässigung der weiteren Einflussfaktoren für die Remanenz Werte zwischen 1.13 und 1.19 T. Mit dem Volumenanteil der QGA werden Ergebnisse für die Sättigungspolarisation geliefert, welche nahe bei den gemessenen Werten der Recycling-Sintermagnete liegen (1.04 bis 1.16 T).

Für die Koerzitivfeldstärke ergeben sich (mit der Berechnung der chemischen Zusammensetzung aus dem Modell mit Zugabe 40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7 – nicht mit gemessener chemischer Zusammensetzung aus EDX) folgende Ergebnisse (Tabelle 42):

Tabelle 42: H_C Prognose-Modelldaten in Abh. des Dy-Gehalts, Nd-Gehalts und der Korngröße für den HT Recycling-Sintermagnet mit 40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7 (REC_HT_5).

	H_C
	[kA/m]
H_C in Abhängigkeit Dy-Gehalt (geeignet)	2023
H_C in Abhängigkeit Nd-Gehalt (nicht geeignet)	2945
H_C in Abhängigkeit D_{50} (nicht geeignet)	2152

Der gemessene Wert des Recycling-Sintermagneten REC_HT_5 liegt bei $H_C = 2010$ kA/m. Der Wert des Modells aus der Dy-Abhängigkeit liegt nur ca. 10 kA/m über dem gemessenen Wert des Recycling-Sintermagneten. Für das Recycling des HT-Ausgangsmaterials ist dieses Modell geeignet.

Zudem wird das Prognose-Modell mit dem Recycling-Sintermagnet mit 10 Gew.-% Fe26-Nd67-B7 mit den höchsten magnetischen Eigenschaften herangezogen (Tabelle 43).

Tabelle 43: Magnetische Eigenschaften des Recycling-Sintermagneten mit 10 Gew.-% Fe₂₆-Nd₆₇-B₇, HD, Sintern für 1 h bei 1060 °C im VF inkl. Wärmebehandlung in Quarzampulle (2 h bei 800 °C, 2 h bei 500 °C) (REC_HT_12a).

	ρ [g/cm ³]	J_R [T]	H_C [kA/m]	$(BH)_{max}$ [kJ/m ³]
REC_HT_12a	7.42	1.01	>2024	199

Die Korngröße (REC_HT_12: $D_{50} = 12.7 \mu\text{m}$) und der Volumenanteil der Fe₁₄Nd₂B-Phase aus der QGA (79 %) werden zur Berechnung des Modells des korngößenabhängigen J_S und H_C verwendet. Für die HT-Recycling-Sintermagnete errechnet sich J_S zu 1.09 T. Auf Basis der vom Modell errechneten chemischen Zusammensetzung ergeben sich folgende Werte für H_C (Tabelle 44):

Tabelle 44: H_C Prognose-Modelldaten in Abh. des Dy-Gehalts, Nd-Gehalts und der Korngröße für den HT Recycling-Sintermagnet mit 10 Gew.-% Fe₂₆-Nd₆₇-B₇ (REC_HT_12a).

	H_C
	[kA/m]
H_C in Abhängigkeit Dy-Gehalt (geeignet)	2474
H_C in Abhängigkeit Nd-Gehalt (nicht geeignet)	2928
H_C in Abhängigkeit D_{50} (geeignet)	2352

Der Wert für H_C bei Raumtemperatur lässt sich aus der Permagraph-Messung nicht bestimmen (siehe Abbildung 4.50). Bei 80 °C wird das Koerzitivfeld mit $H_C = 1710 \text{ kA/m}$ gemessen. Mit dem Temperaturkoeffizienten $\beta = -0.50 \text{ \% / K}$ kann der Wert von ca. 2223 kA/m abgeschätzt werden. Der Wert für β wird aus Kapitel 4.3.1 von anderen HT-Recycling-Sintermagneten für den Bereich zwischen 20 und 150 °C abgeleitet, da für diesen Magneten der Wert nicht bestimmbar ist. Die Werte für die Korngößenabhängigkeit und die Abhängigkeit vom Nd-Gehalt entsprechen somit vermutlich in Näherung den Werten des Recycling-Sintermagneten. Sie sind geeignet für die Abschätzung von H_C . Der Wert für die Nd-Abhängigkeit des H_C entspricht, auf Grund des sehr hohen H_C durch den Dy-Gehalt nicht der Realität und ist somit nicht geeignet.

5.2.7.2 Vergleich der Modellergebnisse mit NT-Recycling-Sintermagneten

Die Recycling-Sintermagnete aus N52-NT-Ausgangsmaterial werden mit den Ergebnissen des Modells für den Recycling-Sintermagnet mit den besten magnetischen Eigenschaften verglichen (REC_N52_10a) (siehe Tabelle 45).

Tabelle 45: Magnetische Eigenschaften des Recycling-Sintermagneten mit 40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7, HD, Sintern für 1 h bei 1060 °C im VF, inkl. Wärmebehandlung Quarzampulle (2h bei 800 °C, 2 h bei 500 °C) (REC_N52_10a).

	ρ [g/cm ³]	J_R [T]	H_C [kA/m]	$(BH)_{max}$ [kJ/m ³]
REC_N52_10a	7.51	1.21	1157	282

Die chemische Zusammensetzung nach Modell-Berechnung und EDX-Messung ist in Tabelle 46 dargestellt.

Tabelle 46: Chemische Zusammensetzung des Recycling-Sintermagneten mit 40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7 aus der Modell-Berechnung und der EDX-Messung.

	Chemische Zusammensetzung [At.-%]					
	FeK	NdL	PrL	AlK	CoK	B
Modell: 40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7	72.8	17.2	1.6	1.0	1.0	6.4
EDX: REC_N52_10a	78.9	17.2	1.9	1.5	0.5	-

Aus der QGA ergibt sich der Anteil der Fe₁₄Nd₂B-Phase zu 74 %, das Prognose-Modell resultiert in $J_S = 1.19$ T. Die Abschätzung des Volumenanteils der Fe₁₄Nd₂B-Phase aus der chemischen Zusammensetzung der Modell-Berechnung ergibt $J_S = 1.30$ T und aus der EDX-Zusammensetzung $J_S = 1.38$ T (Tabelle 47).

Für die Remanenz des N52 Recycling-Sintermagneten ($J_R = 1.21$ T) sind die Ergebnisse der Modell-Berechnung ($J_S = 1.36$) unter Berücksichtigung des Ausrichtungsgrads in guter Näherung erfüllt. Das J_S für die QGA Daten fällt auf Grund des geringen Volumenanteils der Fe₁₄Nd₂B-Phase gering aus.

Tabelle 47: Vergleich J_s in Abh. $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase für den N52 Recycling-Sintermagnet mit 40 Gew.-% $\text{Fe}_{67}\text{-Nd}_{26}\text{-B}_7$ (REC_N52_10a).

	$\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase	J_s
	[Vol.-%]	[T]
Modell-Berechnung	85	1.36
EDX Recycling-Sintermagnet	86	1.38
QGA Recycling-Sintermagnet	74	1.19

Für die Koerzitivfeldstärke ergeben sich (mit der Berechnung der chemischen Zusammensetzung aus dem Modell) folgende Ergebnisse (Tabelle 48):

Tabelle 48: H_C Prognose-Modelldaten in Abh. des Dy-Gehalts, Nd-Gehalts und der Korngröße für den N52 Recycling-Sintermagnet mit 40 Gew.-% $\text{Fe}_{67}\text{-Nd}_{26}\text{-B}_7$ (REC_N52_10a).

	H_C
	[kA/m]
H_C in Abhängigkeit Dy-Gehalt (nicht geeignet)	1012
H_C in Abhängigkeit Nd-Gehalt (geeignet)	1135
H_C in Abhängigkeit D_{50} (nicht geeignet)	921

Der reale Wert des Recycling-Sintermagneten REC_N52_10a liegt bei $H_C = 1157$ kA/m. Der Wert für die Abhängigkeit des H_C vom Nd-Gehalt deckt sich mit dem Modell und ist für den hier betrachteten Dy-freien N52-Magneten geeignet. Die Betrachtung in Abhängigkeit des Dy-Gehalts kann hier nicht verwendet werden. Dasselbe gilt für die Betrachtung in Abhängigkeit D_{50} , da die Korngröße beim Sintern der Recycling-Sintermagneten im Vergleich zum Ausgangsmaterial zunimmt, kann die gemessene Steigerung von H_C hierüber nicht abgebildet werden.

Für das Recycling des N52 mit 15 Gew.-% E_2 ergibt das Modell die Ergebnisse $J_s = 1.30$ T ($\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$: 81 Vol.-% auf Basis Modell chemischer Zusammensetzung) bzw. $J_s = 1.25$ T (QGA: 78 Vol.-% $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$) und $H_C = 1187$ kA/m für die Berechnung über die Steigerung des Nd-Gehalts.

Das H_C stimmt in Näherung mit dem realen Wert überein (REC_N52_16a: $H_C = 1244$ kA/m, $J_R = 1.13$ T).

5.2.7.3 Vergleich der Modellergebnisse mit GBD-Recycling-Sintermagneten

Der Recycling-Sintermagnet aus GBD N38AH/ST-Ausgangsmaterial wird mit dem Prognose-Modell überprüft. Die magnetischen Eigenschaften des Recycling-Sintermagneten sind in Tabelle 49 zusammengefasst.

Tabelle 49: Magnetische Eigenschaften des GBD-Recycling-Sintermagneten mit 33 Gew.-% Fe67-Nd26-B7, HD, Sintern für 1 h bei 1060 °C im Vakuum-Sinterofen, inkl. Wärmebehandlung in Quarzampulle (2h bei 800 °C, 2 h bei 500 °C) (REC_GBD_1).

	ρ [g/cm ³]	J_R [T]	H_C [kA/m]	$(BH)_{max}$ [kJ/m ³]
REC_GBD_1	7.49	1.11	1850	237

Die chemische Zusammensetzung des Recycling-Sintermagneten aus dem Modell in Abgleich mit der EDX-Messung ist Tabelle 50 zu entnehmen.

Tabelle 50: Chemische Zusammensetzung des GBD-Recycling-Sintermagneten mit 33 Gew.-% Fe67-Nd26-B7 aus der Modell-Berechnung und der EDX-Messung.

	Chemische Zusammensetzung [At.-%]								
	FeK	NdL	DyL	PrL	TbL	AlK	CoK	CuK	B
Modell: 33 Gew.-% Fe67-Nd26-B7	72.7	14.8	0.8	2.0	0.8	0.9	1.5	0.1	6.3
REC_GBD_1 EDX	77.9	14.8	0.9	2.3	0.9	1.6	1.5	0.1	-

Die Sättigungspolarisation J_S wird auf Basis der vom Modell errechneten Volumenanteile der Fe₁₄Nd₂B-Phase, von der im Modell berechneten chemischen Zusammensetzung und der im EDX gemessenen Zusammensetzung sowie des Volumenanteils aus der QGA berechnet (Tabelle 51).

Tabelle 51: Vergleich J_s in Abhängigkeit des Anteils der $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase für den GBD-Recyclingmagnet (REC_GBD_1).

	$\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase	J_s
	[Vol.-%]	[T]
Modell-Berechnung	85	1.23
EDX Recycling-Sintermagnet	86	1.14
QGA Recycling-Sintermagnet	79	1.12

Der reale Wert der Remanenz liegt bei 1.11 T, d.h. der Mittelwert der Ergebnisse der Modell-Berechnung liegt im Bereich der realen J_s .

In Tabelle 52 sind die errechneten Koerzitivfelder für den Dy-GBD Magneten dargestellt. Die Dy-Abhängigkeit wird zum einen über den Ausgangswert $H_C = 2776$ kA/m aus dem Datenblatt [157] berechnet, bei welchem der Dy-Gehalt im GBD-Magnetgefüge für die hohe H_C sorgt. Zum anderen wird als Ausgangswert eine im Modell errechnete $H_C = 2254$ kA/m ohne Korngrenzendiffusion angenommen, um einen angenäherten Ausgangswert für den Recycling-Sintermagneten zu erhalten, bei welchem durch das Sintern der Mechanismus der Korngrenzendiffusion nicht mehr vorliegt.

Tabelle 52: H_C Prognose-Modelldaten in Abhängigkeit des Dy-Gehalts, Nd-Gehalts und der Korngröße für den GBD-Recyclingmagnet (REC_GBD_1).

	H_C
	[kA/m]
H_C in Abhängigkeit Dy-Gehalt (nicht geeignet) (Basis Datenblatt [157]: $H_C = 2776$ kA/m)	2245
H_C in Abhängigkeit Dy-Gehalt (geeignet) (Basis Modell: $H_{C,Dy-Modell} = 2254$ kA/m)	1823
H_C in Abhängigkeit Nd-Gehalt (nicht geeignet)	3109
H_C in Abhängigkeit D_{50} (nicht geeignet)	2493

Als Ausgangswert für die Prognose darf nicht das reale $H_C = 2776$ kA/m, welches durch den GBD-Mechanismus ermöglicht wird, verwendet werden. Der herangezogene Ausgangswert aus dem Modell (ohne

GBD-Mechanismus) von $H_C = 2254$ kA/m) als Startbasis, welcher davon ausgeht, dass die HRE homogen verteilt sind, ergibt einen Prognosewert für H_C aus dem Dy-Modell von $H_C = 1823$ kA/m für den Recycling-Sintermagneten. Der Wert des GBD-Recycling-Sintermagneten liegt bei $H_C = 1850$ kA/m und somit sehr nahe beim errechneten Wert.

5.2.7.4 Anmerkungen zum Modell

Die Genauigkeit der gemessenen Elementgehalte unterliegt den bekannten Limitierungen des EDX-Messprinzips.

Das erstellte Modell funktioniert aber bereits mit der Genauigkeit, die die EDX-Methode liefert. Eine weitere Verfeinerung des Modells wird möglich mit genaueren Angaben der Elementgehalte, z.B. ermittelt mit WDX (10-fach bessere Auflösung, Quantifizierung von B) oder chemischem Nassaufschluss oder Elementanalyse mit speziellen Detektoren, die speziell für die Analyse niederenergetischer Röntgenquanten entwickelt wurden und somit eine Analyse heterogener Phasen aus leichten und schweren Elementen erlauben.

5.3 Bewertung der Recyclingmagnete

Die hergestellten Recyclingmagnete werden hinsichtlich der magnetischen Eigenschaften, im Abgleich mit den theoretisch erwarteten Werten auf Basis des Prognose-Modells, bewertet. Abweichungen werden auf dem Hintergrund der Prozesstechnik diskutiert.

5.3.1 Bewertung der HT-Recycling-Sintermagnete

Die Recycling-Sintermagnete erreichen nicht die Koerzitivfeldstärke des Ausgangsmaterials. Mit dem verringerten Dy-Gehalt in den Recycling-Sintermagneten ist dies nicht möglich. Die Remanenz wird wiederhergestellt und teilweise übertroffen ($J_R > 1.11$ T). Mit steigender Sinterdauer wächst die Korngröße und H_C nimmt ab (REC_HT_4) [39]. Die durch den HD-Prozess erzielten kleineren Korngrößen haben keinen Effekt auf die Steigerung von H_C . Auf Grund der Verringerung des Dy-Gehalts kann bei 5 At.-% Nd-Überschuss durch 40 Gew.-% Zugabe der Fe67-Nd26-B7 BMC-Gusslegierung keine weitere Steigerung von H_C erreicht werden. Laut dem Berechnungsmodell kann die Zugabemenge auf 36.9 Gew.-% abgesenkt werden, wodurch der Dy-Gehalt im Recycling-Sintermagneten und somit H_C laut Prognose-Modell um weitere 2 % von 2023 auf ca. 2070 kA/m erhöht werden könnte.

Mit Einsatz des HD-Prozesses kann die Korngröße in den Recycling-Sintermagneten verringert werden, jedoch ist diese immer noch größer als beim HT-Ausgangsmaterial. Die kleine Verringerung des Kornwachstums wird überlagert vom Einfluss des Dy-Gehalts auf H_C , wie der Vergleich der Recycling-Sintermagnete mit und ohne HD-Prozess zeigt. Durch den Einsatz einer Jet-Mühle kann die Korngröße im Sintermagneten verringert werden ($D_{50} < 8.7$ μm) [91]. Eine weitere Steigerung des H_C ist somit vorstellbar. Der Oxidgehalt in den Recycling-Sintermagneten wird v.a. durch die Mahldauer des Ausgangsmaterials erhöht. Der Abgleich der Recycling-Sintermagnete mit Wärmebehandlung im Vakuum-Sinterofen (VF) mit langsamerer Ab-

kühlrate (ca. 50 K/min), im Gegensatz zur Quarzampulle (SGT) (Schätzung: Abschrecken in H₂O ca. 500 K/min bis 500 °C) zeigt, dass schnelle Abkühlraten notwendig sind, um größere Koerzitivfelder zu erreichen (vgl. [89], [161]). Die Güteklasse eines durch die magnetischen Eigenschaften vergleichbaren Neumagneten ist N30UH ($J_{R,min} = 1.08$ T, $H_{C,min} = 1989$ kA/m, bis 180 °C, $\alpha = -0.11$ bis -0.12 %/K, $\beta = -0.46$ bis -0.59 %/K) [47].

Da die Remanenz beim Recycling mit der eutektischen Legierung E₂ stark abnimmt, wird diese Recycling-Route für einen wirtschaftlichen Einsatz nicht empfohlen. Die Güteklasse N25BH ($J_{R,min} = 0.98$ T, $H_{C,min} = 3000$ kA/m, bis 240 °C, $\alpha = -0.105$ bis -0.120 %/K, $\beta = -0.45$ bis -0.70 %/K) besitzt eine vergleichbar geringe Remanenz, jedoch bei sehr großem H_C , welches von diesen Recycling-Sintermagneten mit 10 Gew.-% E₂ (REC_HT_12a) nicht erreicht wird [47].

Die in Kapitel 2.3.1 beschriebenen Arbeiten für HT-Recycling, wie z.B. von Sephiri-Amin et al. [16], erreichen größere Koerzitivfelder nur durch Zugabe Dy-haltigen Materials (z.B. 5 Gew.-% sogenanntes grain boundary modified powder (GBMTM)).

5.3.2 Bewertung der NT-Recycling-Sintermagnete (N52)

In den Recycling-Sintermagneten wird die Koerzitivfeldstärke des Ausgangsmaterials wiederhergestellt und von 1012 kA/m bis 1157 kA/m um bis zu 14 % übertroffen (REC_N52_10a). Durch den erhöhten Nd-Gehalt in den Sintermagneten wird die Entkopplung der Fe₁₄Nd₂B-Phase verbessert. Durch den HD-Prozess (teildehydriert Vgl. [82], [112]) wird die Korngröße in den Recycling-Sintermagneten verringert, wodurch eine weitere Steigerung von H_C ermöglicht wird. Die EDX-Messungen mit HD-Prozess weisen eine leichte Steigerung des Nd-Gehalts auf. Die Remanenz kann nicht wiederhergestellt werden. Ursachen hierfür sind möglicherweise das vermehrte Vorkommen von Oxiden und Poren, welche die die Remanenz absenken [74]. Bei hohen Sintertemperaturen (1100 °C) zeigen die feineren HD-Pulver, im Gegensatz zu gröberen (ohne HD), die Neigung zu großem Kornwachstum

[91]. Die Güteklasse eines durch die magnetischen Eigenschaften vergleichbaren Neumagneten ist N35M ($J_{R,min} = 1.17$ T, $H_{C,min} = 1114$ kA/m, Einsatzbereich bis 100 °C, $\alpha = -0.11$ bis -0.12 %/K, $\beta = -0.58$ bis -0.72 %/K) [47]. Beim Vergleich der Wärmebehandlungen bestätigt sich, dass schnelle Abkühlraten notwendig sind, um größere Koerzitivfelder zu erreichen (vgl. [89], [161]).

Bei den Recycling-Sintermagneten mit Zugabe von E_2 zeigt sich, dass bei niedrigeren Sintertemperaturen feinere Pulver eher die Neigung besitzen Sintermagnete mit größerer Dichte (ca. 7.5 g/cm³) zu bilden. Je feiner das Pulver, desto höher ist die Sinteraktivität, da die Oberflächenenergie vergrößert ist [91]. In der Versuchsreihe wird deutlich, dass H_C mit steigender Korngröße abnimmt [39]. Der Recycling-Sintermagnet mit 15 Gew.-% E_2 und Wärmebehandlung in der Quarzampulle (REC_N52_16a) ist vergleichbar mit der Güteklasse N33M ($J_{R,min} = 1.13$ T, $H_{C,min} = 1114$ kA/m, bis 100 °C, $\alpha = -0.11$ bis -0.12 %/K, $\beta = -0.58$ bis -0.72 %/K) [47].

Die in Kapitel 2.3.1 beschriebenen Arbeiten für NT-Recycling z.B. von Zaktonik et al. [132], Liu et al. [134] und Yue et al. [136] erreichen größere Koerzitivfelder nur durch Dy-Zugabe.

5.3.3 Bewertung der Dy-GBD-Recycling-Sintermagnete (N38AH/ST)

Die magnetischen Eigenschaften der N38AH/ST Dy-GBD-Magnete können durch das Recycling nicht wiederhergestellt werden, da durch den Sinterprozess bei 1060 °C die Dy-reiche-Schale der $Fe_{14}Nd_2B$ -Körner in das Korninnere diffundiert. Die Dy-Menge als homogen verteilte Zugabe zur Legierung kann das H_C nicht in derselben Größenordnung steigern. Des Weiteren sinkt die Remanenz durch das ins Korninnere diffundierte Dy. In Abgleich mit dem Ergebnis des Prognose-Modells wird der Wert für H_C auf 30 kA/m genau erreicht. Der Oxidgehalt nimmt im Vergleich zum Ausgangsmaterial nur minimal zu und liegt beim Recycling-Sintermagnet < 3 %. Die Güteklasse eines durch die magnetischen Eigenschaften vergleichbaren Neumagneten liegt knapp bei N30UH ($J_{R,min} = 1.08$ T, $H_{C,min} = 1989$ kA/m, bis 180 °C,

$\alpha = -0.11$ bis -0.12 %/K, $\beta = -0.46$ bis -0.59 %/K) [47]. Um H_C auf die für die Güteklasse benötigte Größe zu steigern, könnte versucht werden, die Menge der Zusatzlegierung weiter abzusenken. Der Dy-Gehalt und somit H_C steigt im Recycling-Sintermagneten. Für das Recycling von Korngrenzendiffusionsmagneten liegen zum aktuellen Zeitpunkt keine Publikationen vor. Die Ergebnisse sind jedoch im Einklang mit der beschriebenen Mikrostruktur der GBD-Magnete (siehe Kapitel 2.2.8).

5.4 Rezepte für Magnetrecycling

Nach der Auswertung und Diskussion der Recycling-Sintermagnete aus HT-, NT- (N52) und Korngrenzendiffusion-GBD-Ausgangsmaterial (N38AH/ST) werden Rezepte für die optimale Herstellung über die verwendete Recycling-Route vorgeschlagen.

5.4.1 Rezept für HT-Magnet Recycling

Für das Recycling der Dy-haltigen HT-Sintermagnete wird in Tabelle 53 der im Rahmen dieser Arbeit vielversprechendste Syntheseweg gezeigt.

Tabelle 53: Rezept für das Recycling von HT-Sintermagneten ($H_C = 2625$ kA/m).

	Anlage	Prozessparameter (Besonderheiten)
Entmagnetisierung	Kammerofen / Vakuum-Sinterofen	15 - 30 min bei 350 °C (Schutzgasatmosphäre)
Reinigung der Oberfläche PM	SiC Papier + Ethanol	Entfernen der Beschichtung
HD-Prozess	H ₂ -Rohofen	90 min H ₂ bei 100 °C Teildehydrierung bei 500 °C
Mahlen PM (+ 30 min Sieben 20 µm)	WC-Co Kugelmühle	10 min
Mahlen BMC (+ 30 min Sieben 20 µm)	WC-Co Kugelmühle	Fe67-Nd26-B7 / 45 min
Mischen Recycling-Einwaage (+ 30 min Sieben 20 µm)	WC-Co Kugelmühle	40 Gew.-% BMC, 60 Gew.-% PM → 10 min Mischen
Pressen + Ausrichten	Nelke Hydraulikpresse Cu-Be Matrize	250 bar / 500 MPa
Sintern	Vakuum-Sinterofen	1 h bei 1060 °C Schnellabschrecken in Ar
Wärmebehandlung	SGT (Quarzampulle) in Kammerofen	2 h bei 800 °C Schnellabschrecken in H ₂ O 2 h bei 500 °C Schnellabschrecken in H ₂ O

Der Recycling-Sintermagnet ohne HD-Prozess (REC_HT_5) zeigt zwar die besten magnetischen Eigenschaften, jedoch werden bei der Probe mit HD-Prozess, gesintert bei 1060 °C und wärmebehandelt in der Quarzglasampulle und mit schneller Abkühlung (REC_HT_10), ähnliche Magneteigenschaften erreicht. Ziel ist es, Recycling-Sintermagnete mit ungefähr den Eigenschaften eines N30UH ($J_{R,min} = 1.08$ T, $H_{C,min} = 1989$ kA/m) herzustellen. Der HD-Prozess ist zur Verzerkleinerung größerer Magnetmengen unumgänglich. Wichtig ist, darauf zu achten, dass die Wärmebehandlung mit möglichst großer Abkühlrate durchgeführt wird, wie etwa in der Quarzglasampulle (SGT).

5.4.2 Rezept für NT-Magnet (N52) Recycling

Beim Recycling des N52 NT-Ausgangsmaterials ist es wichtig, das Kornwachstum während der Recycling-Sintermagnet-Herstellung so klein wie möglich zu halten. Das Recycling kann sowohl mit der Zugabe von Fe67-Nd26-B7 als auch E₂: Fe26-Nd67-B7 empfohlen werden. Es werden Recycling-Sintermagnete der Güteklasse N35M ($J_{R,min} = 1.17$ T, $H_{C,min} = 1114$ kA/m) bzw. N33M ($J_{R,min} = 1.13$ T, $H_{C,min} = 1114$ kA/m) hergestellt. Die optimalen Prozessparameter sind in Tabelle 54 zusammengefasst.

Tabelle 54: Rezept für das Recycling von N52 NT-Sintermagneten ($H_C = 1012$ kA/m) mit Zugabe von a) 40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7 und b) 15 Gew.-% E₂: Fe26-Nd67-B7.

	Anlage	Prozessparameter (Besonderheiten)
Entmagnetisierung	Kammerofen / Vakuum-Sinterofen	15 - 30 min bei 350 °C (Schutzgasatmosphäre)
Reinigung der Oberfläche PM	SiC Papier + Ethanol	Entfernen der Beschichtung
HD-Prozess	H ₂ -Rohröfen	90 min H ₂ bei 100 °C Teildehydrierung bei 500 °C
Mahlen PM (+ 30 min Sieben 20 µm)	WC-Co Kugelmühle	a) 10 min b) 30 min
Mahlen BMC (+ 30 min Sieben 20 µm)	WC-Co Kugelmühle	a) Fe67-Nd26-B7 / 45 min b) E ₂ : Fe26-Nd67-B7 / 10 min
Mischen Recycling-Einwaage (+ 30 min Sieben 20 µm)	WC-Co Kugelmühle	a) 40 Gew.-% BMC b) 15 Gew.-% BMC → 10 min Mischen
Pressen + Ausrichten	Nelke Hydraulikpresse Cu-Be Matrize	250 bar / 500 MPa
Sintern	Vakuum-Sinterofen	1 h bei 1060 °C Schnellabschrecken in Ar
Wärmebehandlung	SGT (Quarzampulle) in Kammerofen	2 h bei 800 °C Schnellabschrecken in H ₂ O 2 h bei 500 °C Schnellabschrecken in H ₂ O

5.4.3 Rezept für Dy-GBD-Magnet Recycling

Da keine Prozessparameter für das Dy-GBD-Magnetrecycling variiert werden, kann nur auf Grund der Erfahrungen der Prozessvariationen des HT- und NT-Ausgangsmaterials rückgeschlossen werden. Da das Ergebnis der GBD-Recycling-Sintermagnete ziemlich genau den Berechnungen des Prognose-Modells entspricht, wird dieses Rezept in Tabelle 55 vorgeschlagen.

Tabelle 55: Rezept für das Recycling von N38AH/ST Dy-GBD-Sintermagneten
($H_c = 2776$ kA/m) mit Zugabe von 33 Gew.-% Fe67-Nd26-B7.

	Anlage	Prozessparameter (Besonderheiten)
Entmagnetisierung	Kammerofen / Vakuum-Sinterofen	15 - 30 min bei 350 °C (Schutzgasatmosphäre)
Reinigung der Oberfläche PM	SiC Papier + Ethanol	Entfernen der Beschichtung
HD-Prozess	H ₂ -Rohofen	90 min H ₂ bei 100 °C Teildehydrierung bei 500 °C
Mahlen PM (+ 30 min Sieben 20 µm)	WC-Co Kugelmühle	10 min
Mahlen BMC (+ 30 min Sieben 20 µm)	WC-Co Kugelmühle	Fe67-Nd26-B7 / 45 min
Mischen Recycling-Einwaage (+ 30 min Sieben 20 µm)	WC-Co Kugelmühle	33 Gew.-% BMC → 10 min Mischen
Pressen + Ausrichten	Nelke Hydraulikpresse Cu-Be Matrize	250 bar / 500 MPa
Sintern	Vakuum-Sinterofen	1 h bei 1060 °C Schnellabschrecken in Ar
Wärmebehandlung	SGT (Quarzampulle) in Kammerofen	2 h bei 800 °C Schnellabschrecken in H ₂ O 2 h bei 500 °C Schnellabschrecken in H ₂ O

5.5 Bewertung der Nachhaltigkeit und Ökonomie des Recyclings

Wie bereits in Kapitel 2.3.3 dargestellt, können durch das direkte pulvermetallurgische Recycling von Fe-Nd-B-Sintermagneten Treibhausgase und Energiekosten eingespart werden. Der Vergleich des Energieverbrauchs für die einzelnen Prozessschritte beim Recycling von Zakotnik et al. [17] wird auf die Recycling-Sintermagnete übertragen (HT: Kapitel 5.5.1 und N52: Kapitel 5.5.2). Das HT-Ausgangsmaterial ist auf Grund des hohen Dy-Gehalts von ca. 9 Gew.-% von großer wirtschaftlicher und ökologischer Bedeutung. Des Weiteren wird der Treibhausgasausstoß zur Herstellung der SE-Oxide bei der SE-Förderung und Aufreinigung (siehe Koltun et al. [22]) in die Betrachtung mit einbezogen. Die Betrachtung beginnt bei der Rohstoffaufbereitung der reinen elementaren Metalle aus den SE-Oxiden. Dieser Anteil überwiegt die anderen Prozessschritte (auch Strip-Casting) bei der Sintermagnetherstellung. Bei dem Recycling der HT-Magnete handelt es sich durch die Verdünnung des Dy-Anteils um ein Downgrading des PM-Ausgangsmaterials. Jedoch besitzen gerade diese Recycling-Sintermagnete, im Vergleich zu neuen PM mit vergleichbarem Dy-Gehalt, ein sehr großes Potential für Energie- und Kosteneinsparungen. Dies resultiert aus dem großen Einfluss, sowohl der Kosten, als auch der Umweltauswirkungen, des HRE Dy.

5.5.1 HT-Recycling-Sintermagnete

Für die Berechnung werden drei Magnetlegierungen betrachtet (siehe Tabelle 56). Für das Recycling werden die SE-reichen Zusatzlegierungen Fe67-Nd26-B7 und E₂: Fe26-Nd67-B7 benötigt. Die Modell-Zusammensetzung eines Neumagneten enthält 3 At.-% Dy, womit ein Koerzitivfeld von ca. 2017 kA/m, vergleichbar zu den Ergebnissen der HT-Recyclingmagneten, erreicht werden kann (Kapitel 5.2.3). Der Gesamt-

energieverbrauch für die Herstellung der Reinelemente der Legierungszusammensetzungen ist aufgeführt.

Tabelle 56: Chemische Zusammensetzung und Gesamtenergieverbrauch zur Herstellung der elementaren Rohstoffe für Neumagnetlegierung und Zusatzlegierungen fürs Recycling der HT-Magnete nach Zakotnik et al. [17].

	Dy	Nd	Fe	B	Gesamtenergieverbrauch bei der Aufbereitung der Rohstoffe
	Gew.-%				kWh/kg
Fe67-Nd26-B7 (At.-%)	-	49.6	49.4	1.0	25.6
E ₂ : Fe26-Nd67-B7 (At.-%)	-	86.3	13.0	0.7	39.6
Fe79-Nd12-Dy3-B6 (At.-%)	7.3	25.8	65.9	1.0	42.3

Die Betrachtung der Prozessschritte und des resultierenden Energieverbrauchs erfolgt unter Vernachlässigung des Sammelns und Sortierens des Ausgangsmaterials (Sortenreinheit in Güteklassen). Des Weiteren werden für das Pressen die Daten des isostatischen Pressens verwendet. Pro kg PM ändern sich diese Prozesskosten ohnehin nicht durch das Recycling, im Vergleich zur Neumagnetherstellung.

Der Vergleich des Energieverbrauchs der drei Prozessrouten ist in Abbildung 5.11 dargestellt.

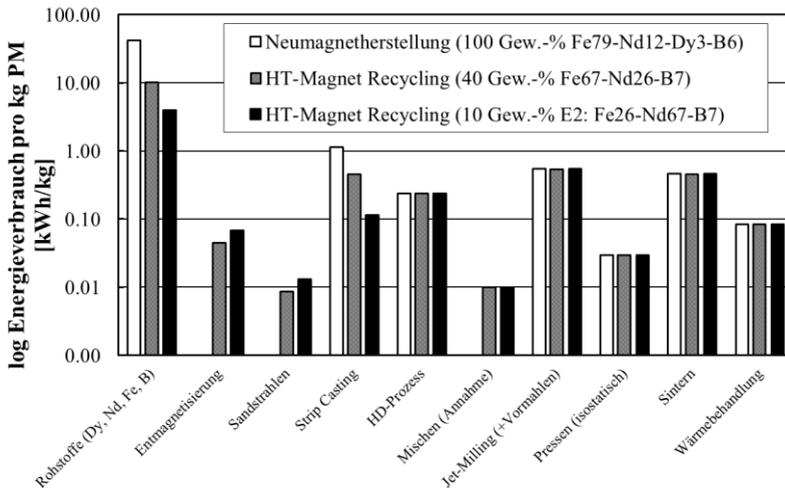


Abbildung 5.11: Energieverbrauch für die Herstellung der Rohstoffe und die Prozessschritte bei der Neumagnetherstellung und des Recyclings von HT-Ausgangsmaterial (40Gew.-% Fe67-Nd26-B7 und 10 Gew.-% E₂) (Daten zur Berechnung: Zakotnik et al. [17] und Koltun et al. [22]).

Der Energieverbrauch bei der Herstellung der Rohstoffe ist im Vergleich zum Energieverbrauch bei den anderen Prozessschritten am größten. Die Neumagnetherstellung, für welche 100 % Ausgangslegierung benötigt wird, verursacht den größten Energieverbrauch (42.25 kWh/kg). Zudem muss bei der Neumagnetherstellung das gesamte Rohstoffmaterial zunächst über Strip-Casting (1.15 kWh/kg [17]) zur Magnetausgangslegierung verarbeitet werden. Das Entmagnetisieren und die Reinigung des PM Ausgangsmaterials für das Recycling über Sandstrahlen sowie das Mischen der Pulver (Annahme: 0.01 kWh/kg) werden bei der Neumagnetherstellung nicht benötigt. Die restlichen Prozessschritte pro kg Sintermagnet bleibt für alle Prozessrouten gleich (siehe Tabelle 57).

Tabelle 57: Energieverbrauch der Prozessrouten für die Neumagnetherstellung und HT-Recycling (Daten zur Berechnung: Zakotnik et al. [17] und Koltun et al. [22]).

	Neumagnet-herstellung	Recycling I 40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7		Recycling II 10 Gew.-% Fe26-Nd67-B7	
	Fe79-Nd12-Dy3-B6	HT-PM	Fe-Nd-B	HT-PM	Fe-Nd-B
Anteil [Gew.-%]	100	60	40	90	10
	[kWh/kg] (Recycling-)Sintermagnet				
Rohstoffe (Dy, Nd, Fe, B)	42.25	-	10.25	-	3.96
Entmagnetisierung	-	0.05	-	0.07	-
Sandstrahlen	-	0.01	-	0.01	-
Strip Casting	1.15	-	0.46	-	0.11
HD-Prozess	0.24	0.14	0.10	0.22	0.02
Mischen (Annahme)	-	0.01	0.004	0.01	0.001
Jet-Milling (+Vormahlen)	0.54	0.32	0.22	0.49	0.05
Pressen (isostatisch)	0.03	0.02	0.01	0.03	0.003
Sintern	0.46	0.28	0.18	0.41	0.05
Wärmebehandlung	0.08	0.05	0.03	0.08	0.01
GESAMT	44.75	12.13		5.52	

Der Gesamtenergieverbrauch für die Modellbetrachtung ergibt sich für die Neumagnetherstellung zu 44.75 kWh/kg, für das Recycling mit 40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7 zu 12.13 kWh/kg und mit 10 Gew.-% E₂ zu 5.52 kWh/kg. Aus der Betrachtung der Prozesse für Sintermagnete mit $H_C \approx 2000$ kA/m, ergibt sich durch das Recycling 73 % (40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7) bzw. 88 % (10 Gew.-% E₂) Energieeinsparung im Vergleich zur Neumagnetherstellung.

Der Treibhausgasausstoß zur Herstellung der SE-Oxide bei der SE-Förderung und Aufreinigung aus Koltun et al. [22] wird bei der Neumagnetherstellung zu 70.86 kg CO₂ eq./kg berechnet. Durch die beiden Recyclingrouten verringert sich der Ausstoß um 82 % (40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7) bzw. um 92 %

(10 Gew.-% E₂). Die großen Einsparungen kommen zustande, da die Zusatzlegierungen kein Dy enthalten. Zur Berechnung wird der Anteil der neuen Magnetausgangslegierung für die Prozessrouten und die chemische Zusammensetzung [Gew.-%] verwendet (siehe Tabelle 56).

Der mittlere Strompreis der letzten 3 Jahre (2015 bis 2017) in Deutschland für die Industrie liegt bei gerundet 8 €/kWh [162]. Die Kosten für die Rohstoffe können Tabelle 7 entnommen werden, es werden die Preise (Stand Oktober 2018) von BOMATEC verwendet. Die Kosten für Fe und B werden vernachlässigt (ca. 1 €/kg). Aus einer Magnetbestellung im Rahmen dieser Arbeit geht hervor, dass 1 neuer Sintermagnet mit ca. 10 g Masse etwa 3 € kostet. Als Annahme für die Berechnung werden 5 % des Neupreises als Kosten für Beschaffung, Transport und Logistik angesetzt (15 €/kg Fe-Nd-B-PM Schrott). Die Ergebnisse werden in Abbildung 5.12 gezeigt.

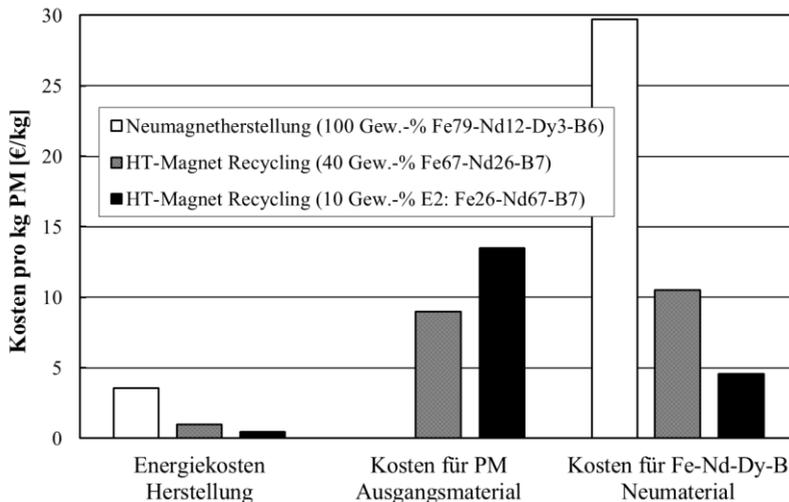


Abbildung 5.12: Kosten für die Herstellung der Sintermagnete, das für das Recycling benötigte HT-PM-Ausgangsmaterial (Annahme 15 €/kg) und die Rohstoffe [148] für die Neumagnetherstellung und des Recyclings von HT-Ausgangsmaterial (40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7 und 10 Gew.-% E₂: Fe26-Nd67-B7).

Die Werte der zugrunde liegenden Berechnung sind in Tabelle 58 dargestellt. Mit abnehmenden Beschaffungskosten für das PM-Ausgangsmaterial werden die Gesamtkosten beim Recycling weiter gesenkt. Es ergibt sich eine Kosteneinsparung in Höhe von 39 % für die Recyclingroute mit 40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7 und 44 % mit 10 Gew.-% E₂.

Tabelle 58: Kostenberechnung pro kg Sintermagnet (PM) für die Neumagnetherstellung und des Recyclings von HT-Ausgangsmaterial (40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7 und 10 Gew.-% E₂) mit durchschnittlichem Industriestrompreis von 8 €ct/kWh [162].

	Neumagnet-herstellung	Magnet Recycling I	Magnet Recycling II
	Fe79-Nd12-Dy3-B6	40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7	10 Gew.-% E ₂ :Fe26-Nd67-B7
	[€/kg] (Recycling-)Sintermagnet		
Herstellungsprozess	3.58	0.97	0.44
PM-Ausgangsmaterial	0	9	13.5
Fe-Nd-Dy-B Legierung	29.72	10.51	4.58
GESAMT	33.30	20.48	18.52

5.5.2 N52-Recycling-Sintermagnete

Für die Berechnung des N52 Recyclings werden analog des HT Recyclings drei Magnetlegierungen betrachtet (siehe Tabelle 59). Neben den SE-reichen Zusatzlegierungen Fe67-Nd26-B7 und E₂: Fe26-Nd67-B7, wird eine Nd-reiche Legierung mit einer Modell-Zusammensetzung eines Neumagneten (0.6 At.-% Dy) gezeigt (theoretisches $H_C = 1162$ kA/m). Dieses ist vergleichbar zum Koerzitivfeld der N52-Recyclingmagnete. Für die Berechnung der Modell-Zusammensetzung wurde bewusst die Dy-Zugabe gewählt, da nach dem Modell ansonsten ein sehr hoher Nd-Gehalt > 25 At.-% notwendig wäre. Dies wiederum hätte Auswirkungen auf die Remanenz bzw.

Sättigungspolarisation, welche nach HRE-Korrektur bei $J_{S,Modell} = 1.20$ T liegt.

Tabelle 59: Chemische Zusammensetzung und Gesamtenergieverbrauch zur Herstellung der elementaren Rohstoffe für die Neumagnetlegierung und Zusatzlegierungen fürs Recycling der N52-Magnete nach Zakotnik et al. [17].

	Dy	Nd	Fe	B	Gesamtenergieverbrauch
	Gew.-%				kWh/kg
Fe67-Nd26-B7 (At.-%)	-	49.6	49.4	1.0	25.6
E ₂ : Fe26-Nd67-B7 (At.-%)	-	86.3	13.0	0.7	39.6
Fe81.4-Nd12-Dy0.6-B6 (At.-%)	1.5	26.9	70.6	1.0	22.3

Der Vergleich des Energieverbrauchs der drei Prozessrouten ist in Abbildung 5.13 dargestellt.

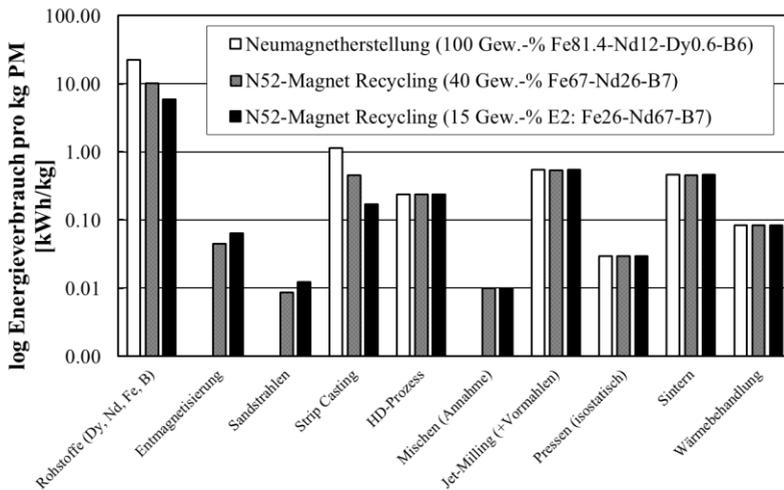


Abbildung 5.13: Energieverbrauch für die Herstellung der Rohstoffe und die Prozessschritte bei der Neumagnetherstellung und des Recyclings von N52-Ausgangsmaterial (40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7 und 15 Gew.-% E₂) (Daten zur Berechnung: Zakotnik et al. [17] und Koltun et al. [22]).

Durch den geringeren Dy-Gehalt von 0.6 At.-% bei der Modell-Zusammensetzung für die Betrachtung der Neumagnetherstellung liegt der Energieverbrauch für die Rohstoffherstellung mit 22.31 kWh/kg nur noch um ca. Faktor 2 höher, als bei den Recyclingmagneten (40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7: 10.25 kWh/kg, 15 Gew.-% E₂: 5.94 kWh/kg) (siehe Tabelle 60). Bei den HT-Recycling-Sintermagneten (Dy-Gehalt: 3 At.-% bei der Modell-Zusammensetzung) liegt der Faktor bei ca. 4.

Tabelle 60: Energieverbrauch der Prozessrouten für die Neumagnetherstellung und N52-Recycling (Daten zur Berechnung: Zakotnik et al. [17] und Koltun et al. [22]).

	Neumagnet-herstellung	Recycling I 40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7		Recycling II 15 Gew.-% Fe26-Nd67-B7	
	Fe81.4-Nd12-Dy0.6-B6	N52	Fe-Nd-B	N52	Fe-Nd-B
Anteil [Gew.-%]	100	60	40	85	15
	[kWh/kg] (Recycling-)Sintermagnet				
Rohstoffe (Dy, Nd, Fe, B)	22.31	-	10.25	-	5.94
Entmagnetisierung	-	0.05	-	0.06	-
Sandstrahlen	-	0.01	-	0.01	-
Strip Casting	1.15	-	0.46	-	0.17
HD-Prozess	0.24	0.14	0.10	0.20	0.04
Mischen (Annahme)	-	0.01	0.004	0.01	0.001
Jet-Milling (+Vormahlen)	0.54	0.32	0.22	0.46	0.08
Pressen (isostatisch)	0.03	0.02	0.01	0.03	0.004
Sintern	0.46	0.28	0.18	0.39	0.07
Wärmebehandlung	0.08	0.05	0.03	0.07	0.01
GESAMT	24.81	12.13		7.56	

Das Strip-Casting, welches bei der Neumagnetherstellung zu 100 % der verwendeten Legierung eingerechnet wird, liegt mit 1.15 kWh/kg um 150 % höher als der Energieverbrauch für die Herstellung der 40 Gew.-%

Fe67-Nd26-B7 Zugabe (0.46 kWh/kg) und für 15 Gew.-% Fe26-Nd67-B7 um 576 % höher (0.17 kWh/kg). Die restlichen Prozesse fallen in der Energiebilanz bis auf die Entmagnetisierung und das Sandstrahlen, was bei der Neumagnetherstellung nicht notwendig ist, bei allen drei betrachteten Legierungen zu gleichen Teilen an.

Für die Neumagnetherstellung liegt der Gesamtenergieverbrauch bei 24.81 kWh/kg. Für das Recycling mit 40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7 wird dieser um 51 % auf 12.13 kWh/kg und mit 10 Gew.-% E₂ um 70 % auf 7.56 kWh/kg reduziert.

Des Weiteren ist eine Reduzierung des Treibhausgasausstoßes, bei der Herstellung der SE-Oxide während SE-Förderung und Aufreinigung, durch Betrachtung der Daten von aus Koltun et al. [22] möglich. In Abbildung 5.14 ist der Vergleich der Herstellungskosten dargestellt.

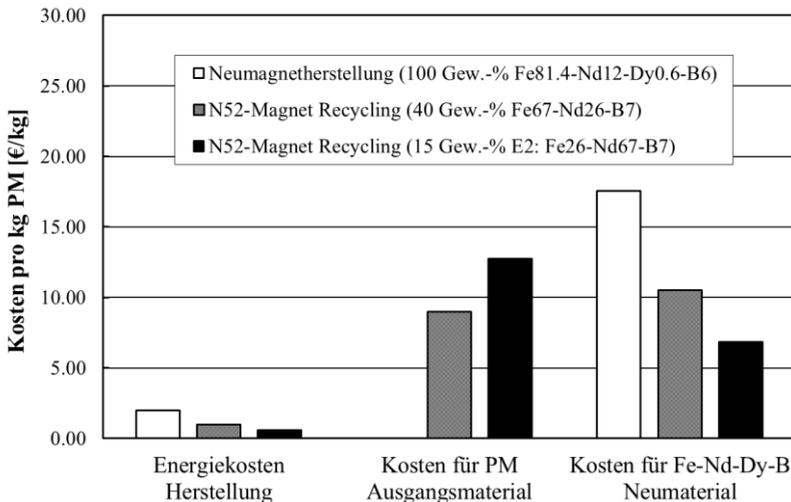


Abbildung 5.14: Kosten für die Herstellung der Sintermagnete, das für das Recycling benötigte N52-Ausgangsmaterial (Annahme 15 €/kg) und die Rohstoffe [148] für die Neumagnetherstellung und des Recyclings von N52-Ausgangsmaterial (40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7 und 15 Gew.-% E₂).

Bei der Neumagnetherstellung liegt dieser bei 28.95 kg CO₂ eq./kg. Der Ausstoß lässt sich durch das Recycling mit 40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7 um 55 % auf 13.10 kg CO₂ eq./kg, bzw. um 70 % (15 Gew.-% E₂) auf 8.56 kg CO₂ eq./kg, reduzieren. Die Berechnung erfolgt mit dem Anteil der neuen Magnetausgangslegierung für die Prozessrouten und der chemischen Zusammensetzung [Gew.-%] aus Tabelle 59.

Die Berechnung erfolgt analog der Betrachtung für die HT-Recycling-Sintermagnete (siehe Abbildung 5.12).

Die Kosten für den Herstellungsprozess, das PM-Ausgangsmaterial und die neue Fe-Nd-B-Legierung sind in Tabelle 61 dargestellt. Für die Herstellungskosten liegt die Neumagnetherstellung mit 1.98 €/kg um 104 % höher als beim Recycling mit 40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7 (0.97 €/kg) und 230 % höher als beim Recycling mit 15 Gew.-% E₂. Beim Recycling fallen Beschaffungskosten für das PM-Ausgangsmaterial von 9 €/kg bzw. 12.75 €/kg steigend mit der Menge des Recyclinganteils an.

Tabelle 61: Kostenberechnung pro kg Sintermagnet (PM) für die Neumagnetherstellung und des Recyclings von N52-Ausgangsmaterial (40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7 und 15 Gew.-% E₂) mit durchschnittlichem Industriestrompreis von 8 €ct/kWh [162].

	Neumagnet-herstellung	Magnet Recycling I	Magnet Recycling II
	Fe81.4-Nd12-Dy0.6-B6	40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7	15 Gew.-% E ₂ :Fe26-Nd67-B7
	[€/kg] (Recycling-)Sintermagnet		
Herstellungsprozess	1.98	0.97	0.60
PM-Ausgangsmaterial	0	9.00	12.75
Fe-Nd-Dy-B Legierung	17.58	10.51	6.87
GESAMT	19.56	20.48	20.22

Die Gesamtkosten belaufen sich bei der Neumagnetherstellung auf 19.56 €/kg, beim Recycling mit 40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7 um 5 % mehr auf 20.48 €/kg mit E₂ um 3 % mehr auf 20.22 €/kg. Es wird deutlich, dass sofern nicht eine große Menge Dy im Gegensatz zur Neumagnetherstellung durch das Recycling eingespart werden kann (Vgl. HT Recycling), die Recyclingkosten extrem von den Beschaffungskosten des PM Ausgangsmaterials abhängig sind (Vgl. Cong et al. (2015) [26]).

6 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der Arbeit ist es, die magnetischen Eigenschaften der kommerziellen Fe-Nd-B-Ausgangsmaterialien in den Recycling-Sintermagneten, über den direkten pulvermetallurgischen Recyclingprozess, größtmöglich wiederherzustellen. Als kommerzielle Ausgangsmaterialien werden ein Dy-haltiger Hochtemperatur(HT)-Magnet ($H_C = 2625$ kA/m), ein Dy-freier N52 Nieder-temperatur(NT)-Magnet ($H_C = 1012$ kA/m) und ein Dy-Korngrenzen-diffusionsmagnet (Dy-GBD) ($H_C = 2776$ kA/m) ausgewählt.

Nach den Vorarbeiten zur Ermittlung der Mindestmenge an neuer schmelzflüssiger SE-reicher Phase, welche beim Recycling zugemischt werden muss, wird als Zusatzlegierung die ternäre Zusammensetzung Fe67-Nd26-B7 (40 Gew.-%) und die eutektische Zusammensetzung E_2 : Fe26-Nd67-B7 (10 bis 15 Gew.-%) bestimmt. Die Prozessparameter werden mit dem Ziel variiert, die magnetischen Eigenschaften in den Recycling-Sintermagneten zu optimieren (z.B. Mahldauer, Sintertemperatur, HD-Prozess). Ohne HD-Prozess bzw. Wasserstoffversprödung muss die Sintertemperatur von 1060 °C auf 1100 °C erhöht werden, um die hohe Dichte in den Recycling-Sintermagneten ($\rho = 7.5$ g/cm³) und somit gute magnetische Eigenschaften zu erreichen. Durch den HD-Prozess und die Verwendung teildehydrierter Fe-Nd-B-Pulver kann die Sintertemperatur auf 1060 °C abgesenkt werden, wodurch das während des Sinterns im Recyclingprozess auftretende Kornwachstum verringert wird. Die wesentlichen Gefügekenngößen (Korngröße, Anteil hartmagnetischer Fe₁₄Nd₂B-Phase und Oxide) werden über softwaregestützte Quantitative Gefügeanalyse (QGA) bestimmt. Die Entmagnetisierungskurven werden bei bis zu 200 °C zur Auswertung der magnetischen Eigenschaften gemessen. Die chemische Zusammensetzung kann näherungsweise durch EDX-Messungen ermittelt werden.

Bei Dy-haltigen Ausgangsmaterialien wird der Dy-Gehalt in den Recycling-Sintermagneten durch Mischung mit den ternären Fe-Nd-B-

Zusatzlegierungen verringert. Dies zeigt sich durch kleinere Werte der magnetischen Eigenschaften.

- Beim Recycling des HT-Ausgangsmaterials werden das Koerzitivfeld von 2625 kA/m auf 2010 kA/m zu 77 % und die Remanenz $J_R = 1.11$ T zu 100 % wiederhergestellt.
- Die Koerzitivfeldstärke des N52 NT-Ausgangsmaterials wird von 1012 kA/m auf 1157 kA/m zu 114 % durch die Zugabe von 40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7 wiederhergestellt. Die Remanenz sinkt durch die Verringerung des Anteils der hartmagnetischen $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase ab.
- Beim Recycling des Dy-Kornzendiffusionsmagneten (N38AH/ST) mit N38EH/ST als Grundmaterial (Dy- und Tb-haltig) werden die magnetischen Eigenschaften $H_C = 2776$ kA/m um 33 % auf 1850 kA/m und $J_R = 1.25$ T um 11 % auf 1.11 T abgesenkt. Dies liegt an der Diffusion des Dy aus der für GBD-Magnete typischen Dy-Hülle der $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Körner ins Korninnere während des Sinterns.

Durch die Korrelation der magnetischen Eigenschaften, der Mikrostruktur und der Prozessparameter können für den Recyclingprozess allgemein folgende Aussagen getroffen werden:

- Der Oxidgehalt steigt mit der Mahldauer des PM-Ausgangsmaterials.
- Geringe Oxidgehalte begünstigen große Werte des H_C .
- Durch längere Mahldauer des PM-Ausgangsmaterials und der Zusatzlegierung wird die Korngröße in den Recycling-Sintermagneten verringert. Durch längere Mahldauer steigt jedoch gleichzeitig der Oxidgehalt, wodurch H_C abnehmen kann.
- Die Remanenz steigt mit der Korngröße in den Recycling-Sintermagneten und dem Anteil der hartmagnetischen $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase.

- Für Dy-freie NT-Recycling-Sintermagnete führen kleinere Korngrößen ($D_{50} = 11.5 \mu\text{m}$ auf $6.2 \mu\text{m}$) in Recycling-Sintermagneten zur Steigerung von H_C von 647 kA/m auf 1001 kA/m um 55% .
- $(BH)_{max}$ steigt linear mit der Remanenz.

Das Prognose-Modell berechnet, auf Basis gängiger Abhängigkeiten und Modellen der Literatur für die Zusammenhänge der magnetischen Eigenschaften mit der Mikrostruktur, die Werte der Recycling-Sintermagnete in Näherung zuverlässig. Über die chemische Zusammensetzung kann über das ternäre Fe-Nd-B-Phasendiagramm nach Matsuura und das Hebelgesetz, in Verbindung mit dem Schwerpunktsatz im Gibbs-Dreieck, der Volumenanteil der hartmagnetischen $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ -Phase abgeschätzt werden. Aus diesem Anteil lässt sich die Sättigungspolarisation J_S ableiten und in Abhängigkeit des Anteils schwerer Seltenerdmetalle (HRE: Dy und Tb) in der Legierung korrigieren. Das Koerzitivfeld kann in Abhängigkeit des Dy-Gehalts bzw. HRE-Gehalts, der mittleren Korngröße bzw. dem Verhältnis im Vergleich zum PM-Ausgangsmaterial und dem Nd-Gehalt berechnet werden.

Die Koerzitivfeldstärke ändert sich auf Basis der Werte bzw. relativen Änderung durch Recycling im Modell beispielweise in Abhängigkeit von:

- Die Verringerung des Dy-Gehalts von 3.6 auf 2.1 At.-% um 42% bei HT-Magneten führt zur Absenkung von H_C von 2625 kA/m auf 2010 kA/m um 33% .
- Die Absenkung der mittleren Korngröße D_{50} bei NT-Magneten um 30% von 10 auf $7 \mu\text{m}$ in den Recyclingmagneten (im Vergleich zu $5 \mu\text{m}$ im Ausgangsmaterial) führt zur Steigerung von H_C um 10% von 845 kA/m auf 931 kA/m .
- Die Zunahme des Nd-Gehalts bei NT-Magneten um 5 At.-% bewirkt z.B. eine Steigerung von H_C um 11% von 1012 kA/m auf 1119 kA/m .

Je nach Ausgangsmaterial müssen die verwendeten Modelle zur Berechnung variiert und angepasst werden, worauf ausführlich eingegangen wird.

Die Betrachtung der Ökologie wird mit Literaturdaten für den Energieverbrauch der einzelnen Prozessschritte ab der Herstellung der reinen metallischen Seltenerdmetall-Rohstoffe durchgeführt. Für die Recyclingrouten des HT-Ausgangsmaterials, in Abgleich mit einer Modelllegierung zur Neumagnetherstellung mit gleichem H_C (Dy-haltig), wird der Gesamtenergieverbrauch berechnet:

- Gesamtenergieverbrauch Neumagnetherstellung: 44.75 kWh/kg PM.
- 73 % Energieeinsparung durch Beimischen von 40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7 (12.13 kWh/kg PM).
- 88 % Energieeinsparung (5.52 kWh/kg PM) durch Zugabe von 10 Gew.-% E₂: Fe26-Nd67-B7.

Auf Basis aktueller Preise für Seltenerdmetalle und dem mittleren Industriestrompreis in Deutschland (2015 bis 2017) werden die Kosten des betrachteten Szenarios berechnet. Es ergibt sich eine Kosteneinsparung in Höhe von 39 % für die Recyclingroute mit 40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7 und 44 % mit 10 Gew.-% E₂.

Für die Treibhausgasemission bedeutet dies, dass im Vergleich zur Neumagnetherstellung (70.86 kg CO₂ eq./kg) durch die beiden Recyclingrouten Einsparungen um 82 % (40 Gew.-% Fe67-Nd26-B7) bzw. 92 % (10 Gew.-% E₂) erreicht werden können.

Die Berechnung der Ökologie und Wirtschaftlichkeit wird ebenfalls für die NT-Recyclingmagnete durchgeführt. Es ergeben sich folgende Werte für den Gesamtenergieverbrauch:

- Gesamtenergieverbrauch Neumagnetherstellung: 24.81 kWh/kg PM.
- 51 % Energieeinsparung sind durch 40 Gew.-% Zugabe von Fe67-Nd26-B7 möglich: 12.13 kWh/kg PM.

- 70 % Energieeinsparung durch 15 Gew.-% E₂: Fe₂₆-Nd₆₇-B₇ (7.56 kWh/kg PM).

Eine Reduzierung des Treibhausgasausstoßes kann im Vergleich zur Neumagnetherstellung von 28.95 kg CO₂ eq./kg um 55 %, durch das Recycling mit 40 Gew.-% Fe₆₇-Nd₂₆-B₇ (13.10 kg CO₂ eq./kg) und um 70 % auf 8.56 kg CO₂ eq./kg (15 Gew.-% E₂), erreicht werden.

Bei dieser Betrachtung wird deutlich, dass Recycling von HT- und NT-Magneten, mit Beimischen von 40 Gew.-% Fe₆₇-Nd₂₆-B₇, jeweils dieselbe Energiemenge von 12.13 kWh/kg PM benötigt wird. Durch den Vergleich der hergestellten Recycling-Sintermagneten mit Neumagneten vergleichbarer magnetischer Eigenschaften kann gezeigt werden, dass das Energieeinsparpotential mit größerem Dy-Gehalt zunimmt. Im direkten Vergleich ergibt sich hier eine Steigerung der Einsparungen von 12.68 kWh/kg PM (NT-Magnete) auf 32.62 kWh/kg PM (HT-Magnete) um 157 %. Die Einsparung des Treibhausgasausstoßes nimmt von 15.92 kg CO₂ eq./kg (NT-Magnete) auf 58.11 kg CO₂ eq./kg (HT-Magnete) um 265 % zu.

Weitere Arbeiten sollten sich mit der Steigerung der Remanenz der Recycling-Sintermagnete beschäftigen. Die Absenkung wird hauptsächlich durch den verringerten Anteil der Fe₁₄Nd₂B-Phase verursacht. Um den Einfluss verschiedener benetzungsfördernder Additive (z.B. Cu, Al) zu untersuchen, sollten diese im nächsten Schritt den Zusatzlegierungen bei der Synthese direkt beigemischt werden. Es hat sich gezeigt, dass die Abkühlgeschwindigkeit im Anschluss an die Wärmebehandlung von ca. 600 bis 800 °C auf Raumtemperatur der Recycling-Sintermagnete einen großen Einfluss auf H_C hat. Es muss darauf geachtet werden, dass diese so groß wie möglich ist, um die optimalen magnetischen Eigenschaften durch die Wärmebehandlung sicherzustellen. Eine wissenschaftliche Erklärung hierfür konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht gefunden werden.

Abschließend kann eine Empfehlung für das Recycling der GBD-Magnete ausgesprochen werden. Durch das Recycling entsteht zwar ein Downcycling der magnetischen Eigenschaften, jedoch können durch Zugabe von Dy-freien

Zusatzlegierungen hohe magnetische Eigenschaften erreicht werden, welche auch durch aufwändigere Recyclingmethoden (z.B. Dy-Zugabe) nicht in wirtschaftlichem Maße gesteigert werden können.

Das Prognose-Modell funktioniert grundlegend, sollte jedoch um wichtige Parameter, wie z.B. dem Ausrichtungsgrad, erweitert werden. Zudem wird die Genauigkeit durch exaktere Eingabe der chemischen Zusammensetzung inklusive B- und ggf. O-Gehalt weiter gesteigert. Möglicherweise können weitere Phasen wie z.B. die Menge und der Einfluss der $\text{Fe}_4\text{Nd}_{1,1}\text{B}_4$ -Phase die Genauigkeit des Modells steigern.

7 Anhang

7.1 Recyclingmagnete Vorversuche

Probe	Mahldauer PM	Zusatzleistung	Mahldauer Guss		Grünkörper dichte	Sinterprog		Dicke	Magnetische Eigenschaften			
			Guss	Anteil		ramm	Wärmebehandlung		H _c [kA/m]	H _{c,red} [%]	J _r [T]	(BH) _{max} [W/m ³]
	[min]		[min]	[wt%]	[g/cm ³]			[H/cm ³]				
REC_VAC890_1_a	40	-	40	0		1h/1080°C	2h/800°C//2h/500°C	6,21	34,1	0,0%	0,32	2,6
REC_VAC890_2_b	45	-	45	0		1h/1080°C	2h/800°C//2h/500°C	5,75	36,8	1,4%	0,37	3,3
REC_VAC890_3_a	10 Fe74-ND20-86		10 Fe74-ND20-86	45	4,596	1h/1080°C	2h/800°C//2h/500°C	6,46	37,8	14,4%	0,89	142
REC_VAC890_4_a	10 Fe74-ND20-86		10 Fe74-ND20-86	45	4,699	1h/1080°C	2h/800°C//2h/500°C	6,47	137,9	52,5%	0,99	191
REC_VAC890_4_b	10 Fe72,5-ND21,5-86		10 Fe72,5-ND21,5-86	45	4,757	1h/1080°C	2h/800°C//2h/500°C	6,33	144	0,0%	-	-
REC_VAC890_5_a	10 Fe72,5-ND21,5-86		10 Fe72,5-ND21,5-86	45	4,433	1h/1080°C	2h/800°C//2h/500°C	6,32	111	4,2%	0,93	42
REC_VAC890_5_b	10 Fe72,5-ND21,5-86		10 Fe72,5-ND21,5-86	45	4,888	1h/1080°C	2h/800°C//2h/500°C	6,57	173,8	66,2%	1,00	194
REC_VAC890_5_c	10 Fe72,5-ND21,5-86		10 Fe72,5-ND21,5-86	45	4,272	1h/1080°C	2h/800°C//2h/500°C	6,68	175,3	66,8%	1,03	203
REC_VAC890_6_c	10 Fe72,5-ND21,5-86		10 Fe72,5-ND21,5-86	45	4,537	1h/1080°C	2h/800°C//2h/500°C	6,72	178,3	67,9%	1,03	204
REC_VAC890_7_a	(S)10 Fe72,5-ND21,5-86		(S)10 Fe72,5-ND21,5-86	45	4,794	1h/1080°C	2h/800°C//2h/500°C	6,54	159,6	60,8%	0,93	167
REC_VAC890_7_b	(S)10 Fe72,5-ND21,5-86		(S)10 Fe72,5-ND21,5-86	45	4,788	1h/1080°C	2h/800°C//2h/500°C	6,53	116,1	44,2%	0,24	9,5
REC_VAC890_8_a	(S)10 Fe71-ND23-86		(S)10 Fe71-ND23-86	45	4,877	1h/1080°C	2h/800°C//2h/500°C	6,85	173,2	66,0%	1,01	199
REC_VAC890_8_b	(S)10 Fe71-ND23-86		(S)10 Fe71-ND23-86	45	4,849	1h/1080°C	2h/800°C//2h/500°C	6,88	182,2	69,4%	1,01	199
REC_VAC890_9_a	15 Fe71-ND23-86		15 Fe71-ND23-86	45	4,808	1h/1080°C	2h/800°C//2h/500°C	6,70	152,9	58,2%	1,01	196
REC_VAC890_9_b	15 Fe71-ND23-86		15 Fe71-ND23-86	45	4,690	1h/1080°C	2h/800°C//2h/500°C	6,85	159,0	60,6%	1,02	198
REC_VAC890_10_a	(S)25 Fe72,5-ND21,5-86		(S)25 Fe72,5-ND21,5-86	45	4,938	1h/1080°C	2h/800°C//2h/500°C	6,69	162,9	62,1%	1,02	203
REC_VAC890_10_b	(S)25 Fe72,5-ND21,5-86		(S)25 Fe72,5-ND21,5-86	45	4,934	1h/1080°C	2h/800°C//2h/500°C	6,67	162,3	61,8%	0,99	191
REC_VAC890_11_a	5-5 Fe71-ND23-86		5-5 Fe71-ND23-86	45	4,430	1h/1080°C	2h/800°C//2h/500°C	6,63	171,7	65,4%	0,93	22
REC_VAC890_11_b	5-5 Fe71-ND23-86		5-5 Fe71-ND23-86	45	4,639	1h/1080°C	2h/800°C//2h/500°C	6,67	171,7	65,4%	0,95	175
REC_VAC890_12_a	45 Fe67-ND26-87		45 Fe67-ND26-87	45	5,239	1h/1080°C	2h/800°C//2h/500°C	6,413	129,5	49,3%	0,92	162
REC_VAC890_12_b	45 Fe67-ND26-87		45 Fe67-ND26-87	45	5,173	1h/1080°C	2h/800°C//2h/500°C	6,464	119,9	45,7%	0,94	170
REC_VAC890_12_c	45 Fe67-ND26-87		45 Fe67-ND26-87	45	5,116	1h/1080°C	2h/800°C//2h/500°C	6,137	94,8	36,1%	0,87	128
REC_VAC890_13_a	15 Fe67-ND26-87		15 Fe67-ND26-87	45	5,284	1h/1080°C	2h/800°C//2h/500°C	6,48	170,5	60,5%	0,93	164
REC_VAC890_13_b	15 Fe67-ND26-87		15 Fe67-ND26-87	45	5,266	1h/1080°C	2h/800°C//2h/500°C	6,435	179,7	68,5%	0,91	159
REC_VAC890_15_a	10 Fe67-ND26-87		10 Fe67-ND26-87	45	5,29	1h/1080°C	2h/800°C//2h/500°C	6,410	179,9	68,5%	0,91	160
REC_VAC890_15_b	10 Fe67-ND26-87		10 Fe67-ND26-87	45	5,38	1h/1080°C	2h/800°C//2h/500°C	6,554	176,2	67,1%	0,94	172
REC_VAC890_16_a	20 Fe67-ND26-87		20 Fe67-ND26-87	45	5,041	1h/1080°C	2h/800°C//2h/500°C	6,353	162,8	62,1%	0,90	156
REC_VAC890_16_b	20 Fe67-ND26-87		20 Fe67-ND26-87	45	5,312	1h/1080°C	2h/800°C//2h/500°C	6,359	156,1	59,5%	0,90	158
REC_VAC890_17_a	30 Fe67-ND26-87		30 Fe67-ND26-87	45	5,038	1h/1080°C	2h/800°C//2h/500°C	6,290	171,5	65,3%	0,89	153
REC_VAC890_17_b	30 Fe67-ND26-87		30 Fe67-ND26-87	45	4,991	1h/1080°C	2h/800°C//2h/500°C	6,295	169,9	64,5%	0,89	151
REC_VAC890_18_b	10 Fe67-ND26-87		10 Fe67-ND26-87	45	5,034	1h/1080°C	2h/800°C//2h/500°C	6,273	169,3	64,5%	0,88	184
REC_VAC890_19_a	10 Fe67-ND26-87		10 Fe67-ND26-87	45	5,353	1h/1080°C	2h/800°C//2h/500°C	6,872	202,1	71,0%	0,99	191
REC_VAC890_19_b	10 Fe67-ND26-87		10 Fe67-ND26-87	45	5,176	1h/1080°C	2h/800°C//2h/500°C	6,69	188,3	76,9%	0,98	186
REC_VAC890_21_a	10 Fe67-ND26-87		10 Fe67-ND26-87	45	5,151	1h/1100°C	2h/800°C//2h/500°C	7,431	200,8	71,7%	1,09	230
REC_VAC890_21_b	10 Fe67-ND26-87		10 Fe67-ND26-87	45	5,246	1h/1100°C	2h/800°C//2h/500°C	7,408	183,8	70,0%	1,07	222

7.2 Sintermagnete Fe75.2-Nd-18.8-B6

Probe	Zusatzlegierung	Mahldauer	Grünkörper	Sinterprog	Wärmebehandlung	Dichte	Magnetische Eigenschaften			
		Guss	dichte	ramm				H _c	H _{c,ret}	J _R
		[min]	[g/cm ³]			[g/cm ³]	[KA/m]	[%]	[T]	[kJ/m ³]
SMP-301_Sin_1	Fe75,2-Nd18,8-B6	45	-	1h/1060°C	2h/600°C	7.53	818		1.20	271
SMP-301_Sin_2	Fe75,2-Nd18,8-B6	45	-	1h/1060°C	2h/600°C	7.42	808		1.15	247
SMP 302_Sin_1	Fe75,2-Nd18,8-B6	45		1h/1060°C	2h/600°C	7.49	750		1.19	263
SMP 302_Sin_2	Fe75,2-Nd18,8-B6	45		1h/1060°C	2h/600°C	7.50	722		1.18	258
SMP 303_Sin_1	Fe75,2-Nd18,8-B6	45		1h/1060°C	2h/600°C	-			-	-
SMP 303_Sin_2	Fe75,2-Nd18,8-B6	45		1h/1060°C	2h/600°C	-			-	-
MAG-IMFAA_1_a	Fe75,2-Nd18,8-B6	45	4.714	1h/1060°C	2h/600°C	7.44	837	31.9%	1.17	253
MAG-IMFAA_1_b	Fe75,2-Nd18,8-B6	45	4.881	1h/1060°C	2h/600°C	7.44	819	31.2%	1.17	261
MAG-IMFAA_1_c	Fe75,2-Nd18,8-B6	45	4.475	1h/1060°C	2h/800°C // 2h/500°C	7.56	851	32.4%	1.20	265
MAG-IMFAA_3_a	Fe75,2-Nd18,8-B6	45	5.03	1h/1060°C	2h/600°C	7.45	726		1.21	250
MAG-IMFAA_3_b	Fe75,2-Nd18,8-B6	45	5.21	1h/1060°C	2h/600°C	7.443	740		1.22	271

7.3 EDX Gussblock mit Additiven

Einwaage in At.-%: [156]

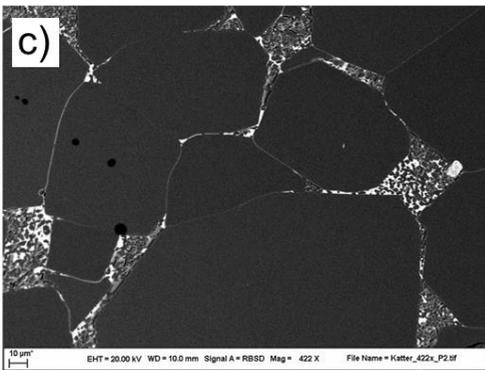
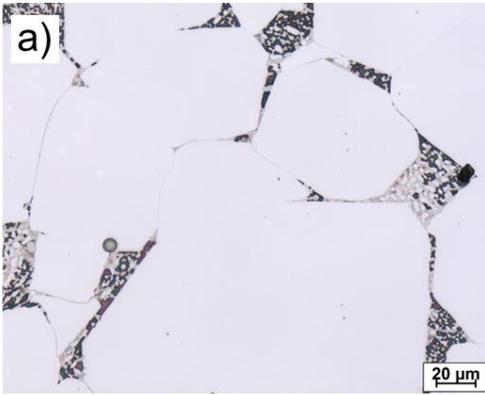
Fe78.2-Nd10.1-Dy1.0-Pr3.3-Al0.3-Ga0.4-Co1.0-Cu0.1-B5.6

EDX-Messung vom ausgelagerten Gussblock 24h 1120°C:

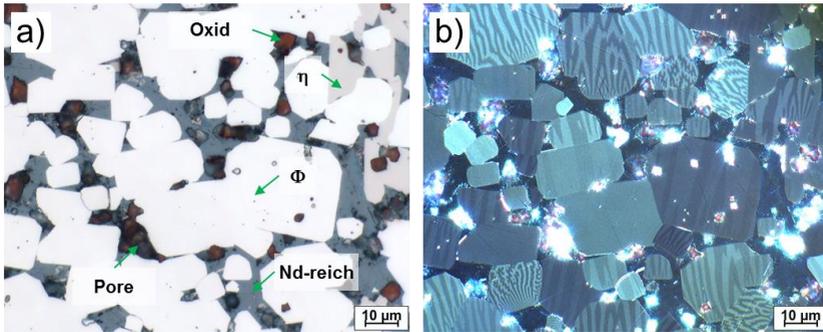
	Chemische Zusammensetzung [At.-%]							
	FeK	NdL	PrL	DyL	AlK	CoK	CuK	GaK
HT	82.99	10.15	3.23	1.04	1.35	0.73	0.09	0.43

ausgelagerten Gussblock 24h 1120°C

- Lichtmikroskop 500x
- Kerr-Effekt
- BSE-Aufnahme REM



7.4 Sintermagnet Fe67-Nd26-B7



7.5 Publikationsliste

* *Geburtsname: Joklitschke*

D. Goll, D. Vogelgsang, U. Pflanz, D. Hohs, T. Grubesa, J. Schurr, T. Bernthaler, D. Kolb, H. Riegel, G. Schneider, “**Refining the microstructure of Fe-Nd-B by Selective Laser Melting**”, *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, pp. 1-5, 2018.

D. Vogelgsang, U. Pflanz, D. Hohs, J. Schurr, G. Martinek, H. Riegel, D. Goll, G. Schneider, “**Refining the microstructure of Fe-Nd-B by selective laser melting**”, *Rare Earth Permanent Magnets and Advanced Magnetic Materials and Their Applications - REPM 2018*, Peking, 26.-30. August 2018.

D. Joklitschke*, U. Pflanz, R. Stein, D. Goll, G. Schneider, “**Direct recycling of high coercivity Fe-Nd-B based sintered magnets by doping with Nd-rich alloy**”, *Intermag 2017*, Dublin, 24.-28. April 2017.

K.-F. Becker, D. Joklitschke*, T. Braun, M. Koch, T. Thomas, T. Schreier-Alt, V. Bader, J. Bauer, T. Nowak, O. Bochow-Ness, R. Aschenbrenner, M. Schneider-Ramelow, K.-D. Lang, “**Transfer Molding Technology for Smart Power Electronics Modules: Materials and Processes**”, *Journal of Microelectronics and Electronic Packaging*, vol. 9, no. 2, pp. 78-86, 2012.

R. Krueger, D. Joklitschke*, U. Gbureck, A. Ewald, “**Development and Cytocompatibility Testing of Trimagnesium Phosphate and Struvite Foams**”, 4th Congress on Regenerative Biology and Medicine - *Tissue Engineering Part A*, vol. 17, no. 3-4, pp. 562-562, 2011.

Literaturverzeichnis

- [1] H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, T. Shima, and K. Hono, "Grain boundary and interface chemistry of an Nd-Fe-B-based sintered magnet," *Acta Mater.*, vol. 60, no. 3, pp. 819–830, 2012.
- [2] O. Diehl, E. Brouwer, A. Buckow, R. Gauß, and O. Gutfleisch, "Efficient Recycling of Rare Earth Permanent Magnets Applications and Present Situation," *Wiley Analytical Science Magazine*, 2016. [Online]. Available: <https://analyticalscience.wiley.com/do/10.1002/gitlab.14517>. [Accessed: 25-May-2021].
- [3] T. Elwert, D. Goldmann, F. Roemer, and S. Schwarz, "Recycling of NdFeB Magnets from Electric Drive Motors of (Hybrid) Electric Vehicles," *J. Sustain. Metall.*, vol. 3, no. 1, pp. 108–121, 2017.
- [4] R. Schulze and M. Buchert, "Estimates of global REE recycling potentials from NdFeB magnet material," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 113, pp. 12–27, 2016.
- [5] Y. Yang, A. Walton, R. Sheridan, K. Güth, R. Gauß, O. Gutfleisch, M. Buchert, B.-M. Steenari, T. Van Gerven, P. T. Jones, and K. Binnemans, "REE Recovery from End-of-Life NdFeB Permanent Magnet Scrap: A Critical Review," *J. Sustain. Metall.*, vol. 3, pp. 122–149, 2017.
- [6] R. Ganguli and D. R. Cook, "Rare earths: A review of the landscape," *MRS Energy Sustain.*, vol. 5, no. i, p. E9, 2018.
- [7] M. Buchert, A. Manhart, and J. Sutter, "Studie - Untersuchung zu Seltenen Erden: Permanentmagnete im industriellen Einsatz in Baden-Württemberg," *Abschlussbericht*, 2014. [Online]. Available: file:///C:/Users/03046/AppData/Local/Temp/38075-Untersuchung_zu_seltenen_Erden_Permanentmagnete_im_industriellen_Einsatz_in_Baden-Württemberg-1.pdf. [Accessed: 25-May-2021].
- [8] H. Jin, P. Afiuny, T. McIntyre, Y. Yih, and J. W. Sutherland, "Comparative Life Cycle Assessment of NdFeB Magnets: Virgin Production versus Magnet-to-Magnet Recycling," *Procedia CIRP*, vol. 48, pp. 45–50, 2016.
- [9] R. Schulze, B. P. Weidema, L. Schebek, and M. Buchert, "Recycling and its effects on joint production systems and the environment – the case of rare earth magnet recycling – Part I — Production model," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 134, pp. 336–346, 2018.

- [10] K. Binnemans, P. T. Jones, T. Müller, and L. Yurramendi, "Rare Earths and the Balance Problem: How to Deal with Changing Markets?," *J. Sustain. Metall.*, vol. 8, pp. 126–146, 2018.
- [11] R. T. Nguyen, T. Fishman, F. Zhao, D. D. Imholte, and T. E. Graedel, "Analyzing critical material demand: A revised approach," *Sci. Total Environ.*, vol. 630, pp. 1143–1148, 2018.
- [12] I. C. Nlebedim and A. H. King, "Addressing Criticality in Rare Earth Elements via Permanent Magnets Recycling," *JOM*, vol. 70, no. 2, pp. 115–123, 2018.
- [13] A. Topf, "Mountain Pass sells for \$20.5 million." [Online]. Available: <http://www.mining.com/mountain-pass-sells-20-5-million/>. [Accessed: 25-Sep-2018].
- [14] S. Högberg, J. Holbøll, N. Mijatovic, B. B. Jensen, and F. B. Benedixen, "Direct Reuse of Rare Earth Permanent Magnets - Wind Turbine Generator Case Study," in *International Conference on Electrical Machines (ICEM) XXII, Lausanne*, 2016, pp. 1625–1629.
- [15] T. Klier, F. Risch, and J. Franke, "Disassembly, recycling, and reuse of magnet material of electric drives," in *Proceedings - IEEE International Symposium on Assembly and Manufacturing, ISAM, Xi'an China*, 2013, pp. 88–90.
- [16] H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, M. Zakotnik, D. Prospero, P. Afiuny, C. O. Tudor, and K. Hono, "Microstructure and magnetic properties of grain boundary modified recycled Nd-Fe-B sintered magnets," *J. Alloys Compd.*, vol. 694, pp. 175–184, 2017.
- [17] M. Zakotnik, C. O. Tudor, L. T. Peiró, P. Afiuny, R. Skomski, and G. P. Hatch, "Analysis of energy usage in Nd-Fe-B magnet to magnet recycling," *Environ. Technol. Innov.*, vol. 5, no. January, pp. 117–126, 2016.
- [18] E. Herraiz Lalana, "Production of Sintered NdFeB Magnets From Scrap Alloy Powders," 2017. [Online]. Available: https://etheses.bham.ac.uk//id/eprint/7609/1/Herraiz_Lalana17PhD.pdf. [Accessed: 25-May-2021].
- [19] M. Zakotnik, E. Devlin, I. R. Harris, and a. J. Williams, "Hydrogen Decrepitation and Recycling of NdFeB-type Sintered Magnets," *J. Iron Steel Res. Int.*, vol. 13, no. SUPPL. 1, pp. 289–295, 2006.
- [20] M. Zakotnik, I. R. Harris, and a. J. Williams, "Possible methods of recycling NdFeB-type sintered magnets using the HD/degassing process," *J. Alloys Compd.*, vol. 450, no. 1–2, pp. 525–531, 2008.

- [21] H. Jin, A. Peter, S. Dove, G. Furlan, M. Zakotnik, Y. Yih, and J. W. Sutherland, "Life Cycle Assessment of Neodymium-Iron-Boron Magnet-to-Magnet Recycling for Electric Vehicle Motors," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 52, pp. 3796–3802, 2018.
- [22] P. Koltun and A. Tharumarajah, "Life Cycle Impact of Rare Earth Elements," *ISRN Metall.*, vol. 2014, pp. 1–10, 2014.
- [23] B. Sprecher, I. Daigo, W. Spekkink, M. Vos, R. Kleijn, S. Murakami, and G. J. Kramer, "Novel Indicators for the Quantification of Resilience in Critical Material Supply Chains, with a 2010 Rare Earth Crisis Case Study," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 51, pp. 3860–3870, 2017.
- [24] E. Poskovic, L. Ferraris, F. Franchini, M. A. Grande, and E. Pallavicini, "A different approach to rare-earth magnet recycling," in *IEEE International Conference on Environment and Electrical Engineering and IEEE Industrial and Commercial Power Systems Europe, Palermo*, 2018, pp. 1–6.
- [25] H. Nakamura, "The current and future status of rare earth permanent magnets," *Scr. Mater.*, vol. 154, pp. 273–276, 2018.
- [26] L. Cong, H. Jin, P. Fitsos, T. McLntyre, Y. Yih, F. Zhao, and J. W. Sutherland, "Modeling the value recovery of rare earth permanent magnets at End-of-Life," *Procedia CIRP*, vol. 29, pp. 680–685, 2015.
- [27] H. Jin, B. D. Song, Y. Yih, and J. W. Sutherland, "Sustainable Value Recovery of NdFeB Magnets: A Multi-Objective Network Design and Genetic Algorithm," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 4, pp. 4767–4775, 2018.
- [28] J. R. Peeters, E. Bracquene, D. Nelen, M. Ueberschaar, K. Van Acker, and J. R. Du, "Forecasting the recycling potential based on waste analysis: A case study for recycling Nd-Fe-B magnets from hard disk drives," *J. Clean. Prod.*, vol. 175, pp. 96–108, 2018.
- [29] L. Kronmüller, C. Schaefer, and H. Gobrecht, "Kapitel 8 Magnetismus in Festkörpern," in *Bergmann Schaefer: Lehrbuch der Experimentalphysik Band 6 - Festkörper (2. überarbeitete Auflage)*, Berlin: Walter De Gruyter, 2005, pp. 401–484.
- [30] H. Kronmüller and M. Fähnle, *Micromagnetism and the Microstructure of Ferromagnetic Solids*. New York: Cambridge university press, 2003.
- [31] E. P. Wohlfarth and K. H. J. Buschow, *Handbook of Magnetic Materials*, vol. 4. Amsterdam: North Holland, 1988.
- [32] K. H. J. Buschow and F. R. de Boer, *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*. New York: Springer US, 2003.

- [33] J. Lucas, P. Lucas, T. Le Mercier, A. Rollat, and W. Davenport, "Rare Earth-Based Permanent Magnets Preparation and Uses - Chapter 13," in *Rare Earths*, Amsterdam: Elsevier Inc., 2014, pp. 213–230.
- [34] R. Hilzinger and W. Rodewald, *Magnetic Materials - Fundamentals, Products, Properties, Applications*. Erlangen: Publicis Publishing, 2012.
- [35] D. Goll, *Mikrostruktur und magnetische Eigenschaften nanokristalliner und nanostrukturierter Hochleistungsdauermagnete*. Göttingen: Cuvillier Verlag, 2001.
- [36] D. Goll and H. Kronmüller, "High-performance permanent magnets," *Naturwissenschaften*, vol. 87, pp. 423–438, 2000.
- [37] R. W. Gao, D. H. Zhang, H. Li, and J. C. Zhang, "Effects of the degree of grain alignment on the hard magnetic properties of sintered NdFeB magnets," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 67, no. 3, pp. 353–356, 1998.
- [38] U. Hannemann, "Wachstum , Mikrostruktur und hartmagnetische Eigenschaften von Nd-Fe-B-Schichten," 2004. [Online]. Available: <https://tud.qucosa.de/api/qucosa%3A24414/attachment/ATT-0/>. [Accessed: 25-May-2021].
- [39] G. Schneider, *Konstitution und Sinterverhalten von Hartmagnetwerkstoffen auf Fe-Nd-B-Basis*. Stuttgart: Universität Stuttgart, 1988.
- [40] K. Strnat, G. Hoffer, J. Olson, W. Ostertag, and J. J. Becker, "A family of new cobalt-base permanent magnet materials," *J. Appl. Phys.*, vol. 38, no. 3, pp. 1001–1002, 1967.
- [41] M. Sagawa, Y. Matsuura, and H. Yamamoto, "Magnetic Properties of a new Permanent Magnet based on a Nd-Fe-B Compound (Neomax)," *J. Magn. Mater.*, vol. 46, no. 1–2, pp. 151–156, 1984.
- [42] M. Sagawa, S. Fujimura, H. Yamamoto, and Y. Matsuura, "Permanent Magnet Materials Based on the Rare Earth Iron Boron Tetragonal Compounds," in *IEEE Transactions on Magnetism*, 1984, vol. 20, no. 5, pp. 1584–1589.
- [43] M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto, and Y. Matsuura, "New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe (invited)," *J. Appl. Phys.*, vol. 55, no. 6, pp. 2083–2087, 1984.
- [44] J. J. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee, and F. E. Pinkerton, "High-energy product Nd-Fe-B permanent magnets," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 44, no. 1, pp. 148–149, 1984.

- [45] J. J. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee, and F. E. Pinkerton, "Pr-Fe and Nd-Fe-based materials: A new class of high-performance permanent magnets (invited)," *J. Appl. Phys.*, vol. 55, no. 6, pp. 2078–2082, 1984.
- [46] N. F. Chaban, Y. B. Kuzfma, N. S. Bilonizhko, O. O. Kachmar, and N. V. Petriv, "Ternary {Nd,Sm,Gd}-Fe-B Systems," *Dopov. Akad. Nauk URSR Ser. A. Fiz.-Mat. Tekh. Nauk*, vol. 10, pp. 875–877, 1979.
- [47] "BOMATEC Fe-Nd-B Products." [Online]. Available: <https://www.bomatec.com/produkte/ndfeb-magnete/>. [Accessed: 02-Nov-2018].
- [48] M. Weickhmann, "Nd-Fe-B Magnets Properties and Applications, Vacuumschmelze GmbH & Co. KG, Hanau," 2009. [Online]. Available: https://www.sekels.de/fileadmin/PDF/Englisch/30_NdFeB_Magnets__Properties_and_Applications_revised_13_03_09.pdf. [Accessed: 25-May-2021].
- [49] Y. Matsuura, S. Hirose, H. Yamamoto, S. Fujimura, M. Sagawa, and K. Osamura, "Phase Diagram of the Nd-Fe-B Ternary System," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 24, no. Part 2, No. 8, pp. L635–L637, 1985.
- [50] M. Sagawa, S. Hirose, H. Yamamoto, S. Fujimura, and Y. Matsuura, "Nd - Fe - B Permanent Magnet Materials," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 26, no. 6, pp. 785–800, 1987.
- [51] V. Raghavan, "B-Fe-Nd (Boron-Iron-Neodymium)," *J. Phase Equilibria*, vol. 24, no. 5, pp. 451–454, 2003.
- [52] G. Schneider, E.-T. Henig, G. Petzow, and H. Stadelmaier, "Phase Relations in the System Fe-Nd-B," *Zeitschrift für Met.*, vol. 77, pp. 755–761, 1986.
- [53] D. Givord, J. M. Moreau, and P. Tenaud, "Nd₅Fe₁₈B₁₈(Nd_{1.11}Fe₄B₄), a new nowotny-like phase. structural and magnetic properties," *Solid State Commun.*, vol. 55, no. 4, pp. 303–306, 1985.
- [54] E.-T. Henig, G. Schneider, and H. Stadelmaier, "Metastable Solidification of Fe-Rich Iron-Neodymium-Boron Alloys," *Zeitschrift für Met.*, vol. 78, pp. 818–820, 1987.
- [55] K. Hono and H. Sepehri-Amin, "Strategy for high-coercivity Nd-Fe-B magnets," *Scr. Mater.*, vol. 67, no. 6, pp. 530–535, 2012.
- [56] S. Hock, *Züchtung und magnetische Eigenschaften von (Fe,Al)₁₄(Nd,Dy)₂B - Einkristallen*. Stuttgart: Universität Stuttgart, 1988.
- [57] Y. Kaneko, F. Kuniyoshi, and N. Ishigaki, "Proven technologies on high-performance Nd-Fe-B sintered magnets," *J. Alloys Compd.*, vol. 408–412, pp. 1344–1349, 2006.

- [58] K. Yamamoto, M. Matsuura, and S. Sugimoto, "Microstructure Formation in Strip-Cast RE-Fe-B Alloys for Magnets," *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 48, no. 7, pp. 3482–3489, 2017.
- [59] X. Yu, M. Zhu, W. Liu, Y. Li, J. Zhang, M. Yue, and W. Li, "Intrinsic evolution of novel (Nd, MM)2Fe14B-system magnetic flakes," *Appl. Phys. A*, vol. 124, no. 1, p. 15, 2018.
- [60] L. Q. Yu, M. Yan, J. M. Wu, W. Luo, X. G. Cui, and H. G. Ying, "On the cooling rate of strip cast ingots for sintered NdFeB magnets," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 393, no. 1–2, pp. 1–5, 2007.
- [61] D. Y. Vasilenko, A. V. Shitov, A. V. Vlasyuga, A. G. Popov, and N. V. Kudrevatykh, "Microstructure And Properties Of Nd-Fe-B Alloys Produced By Strip Casting And Of Permanent Magnets Fabricated From Them," *Met. Sci. Heat Treat.*, vol. 56, no. 11–12, pp. 585–590, 2015.
- [62] A. G. Popov, N. B. Kudrevatykh, V. P. Vyatkin, T. Z. Puzanova, and E. G. Gerasimov, "Preparation of High Power Permanent Magnets from Platelike Nd – Fe – B Alloys," *Phys. Met. Metallogr.*, vol. 109, no. 3, pp. 238–246, 2010.
- [63] A. G. Popov, D. Y. Vasilenko, T. Z. Puzanova, A. V. Vlasyuga, and V. P. Vyatkin, "Highly Coercive Sintered Magnets From (Nd,Dy)-Fe-B Alloys Fabricated by the Method of Strip Casting," *Met. Sci. Heat Treat.*, vol. 55, no. 1–2, pp. 78–82, 2013.
- [64] G. H. Yan, R. J. Chen, Y. Ding, S. Guo, D. Lee, and A. R. Yan, "The preparation of sintered NdFeB magnet with high-coercivity and high temperature-stability," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 266, pp. 1–5, 2011.
- [65] B. L. Guo, B. Li, D. Wang, X. Yu, and J. F. Hu, "Influence of Cooling Rate on Microstructure of NdFeB Strip Casting Flakes," *Mater. Sci. Forum*, vol. 475–479, pp. 2169–2172, 2005.
- [66] H. Chen, W. Xu, Z. Ye, Y. Yao, J. Qu, F. Yun, J. A. Warner, Z. Cheng, J. Liu, S. P. Ringer, M. Ferry, and R. Zheng, "Microstructural and texture evolution of strip cast Nd-Fe-B flake," *Cryst. Growth Des.*, vol. 17, no. 12, pp. 6550–6558, 2017.
- [67] H. Chen, W. Xu, Z. Ye, Y. Yao, J. Qu, and F. Yun, "Microstructural and Texture Evolution of Strip Cast Nd-Fe-B Flake," 2006. [Online]. Available: https://pubs.acs.org/doi/suppl/10.1021/acs.cgd.7b01213/suppl_file/cg7b01213_si_001.pdf. [Accessed: 25-May-2021].

- [68] G. Ding, S. Guo, L. Chen, J. Di, J. Song, R. Chen, D. Lee, and A. Yan, "Coercivity enhancement in Dy-free sintered Nd-Fe-B magnets by effective structure optimization of grain boundaries," *J. Alloys Compd.*, vol. 735, pp. 795–801, 2018.
- [69] M. Kursa, V. P. Menushenkov, N. B. Kolchugina, A. A. Lukin, Y. S. Koshkid'ko, K. Skotnicová, and T. Čegan, "Microstructure and magnetic properties of sintered Nd-Fe-B magnets," in *METAL 2014 - 23rd International Conference on Metallurgy and Materials, Brno, 2014*, pp. 1305–1309.
- [70] W. Pei, C. He, F. Lian, G. Zhou, and H. Yang, "Structures and magnetic properties of sintered Nd-Fe-B magnets produced by strip casting technique," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 239, no. 1–3, pp. 475–478, 2002.
- [71] D. W. Scott, B. M. Ma, Y. L. Liang, and C. O. Bounds, "Microstructural control of NdFeB cast ingots for achieving 50 MGOe sintered magnets," *J. Appl. Phys.*, vol. 79, no. 8, p. 4830, 1996.
- [72] J. Wang, Y. Meng, H. Zhang, H. Tang, R. Lin, C. Sun, C. Wu, and F. Xie, "The characteristic of crystal growth of Nd-Fe-B cast strips during the rapid solidification process," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 396, pp. 283–287, 2015.
- [73] A. F. Petrakov, V. P. Piskorskii, G. S. Burkhanov, M. V. Repina, and S. I. Ivanov, "Special Features of Nd(Pr)-Dy-Fe-Co-B Magnets with high Content of Co," *Met. Sci. Heat Treat.*, vol. 54, no. 7–8, pp. 323–329, 2012.
- [74] G. Schneider, E.-T. Henig, F. P. Missell, and G. Petzow, "Microstructure of Sintered Fe-Nd-B Magnets," *Sonderdruck aus Zeitschrift für Met.*, vol. 81, pp. 322–329, 1990.
- [75] J. M. Cadogan and J. M. D. Coey, "Hydrogen absorption and desorption in Nd₂Fe₁₄B," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 48, no. 6, pp. 442–444, 1986.
- [76] I. R. Harris, P. J. McGuinness, D. G. R. Jones, and J. S. Abell, "Nd-Fe-B Permanent Magnets : Hydrogen Absorption / Desorption Studies (HADS) on Nd₁₆Fe₇₆B₈ and Nd₂Fe₁₄B," *Phys. Scr.*, vol. T19, pp. 435–440, 1987.
- [77] P. J. McGuinness, I. R. Harris, E. Rozendaal, J. Ormerod, and M. Ward, "The production of a Nd-Fe-B permanent magnet by a hydrogen decrepitation / attritor milling route," *J. Mater. Sci.*, vol. 21, pp. 4107–4110, 1986.
- [78] I. R. Harris, C. Noble, and T. Bailey, "The hydrogen decrepitation of an Nd₁₅Fe₇₇B₈ magnetic alloy," *J. Less-Common Met.*, vol. 106, pp. 1–4, 1985.

- [79] P. J. McGuiness, E. Devlin, I. R. Harris, E. Rozendaal, and J. Ormerod, "A study of Nd-Fe-B magnets produced using a combination of hydrogen decrepitation and jet milling," *J. Mater. Sci.*, vol. 24, pp. 2541–2548, 1989.
- [80] P. J. McGuiness and I. R. Harris, "The use of hydrogen in the production and characterization of NdFeB magnets," *J. Appl. Phys.*, vol. 64, no. (10), pp. 5308–5310, 1988.
- [81] S. Rivoirard, J. G. Noudem, P. de Rango, D. Furchart, S. Liesert, and J. L. Soubeyroux, "Anisotropic and coercive NdFeB powder for bonded magnets," in *Proceedings of the Sixteenth International Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications, Sendai, 2000*, pp. 347–354.
- [82] M. A. R. Önal, J. Christian, W. Zhou, T. Van Gerven, M. Guo, A. Walton, and B. Blanpain, "Comparative oxidation behavior of Nd-Fe-B magnets for potential recycling methods: Effect of hydrogenation pre-treatment and magnet composition," *J. Alloys Compd.*, vol. 728, pp. 727–738, 2017.
- [83] A. Williams, "The use of hydrogen in the processing of permanent magnets: Future prospects," in *Advanced Magnetic Materials and their Applications, Pori, 2007*, pp. 1–66.
- [84] ShinEtsu, "Sintering Process." [Online]. Available: <http://www.shinetsu-rare-earth-magnet.jp/e/masspro/>. [Accessed: 30-Oct-2018].
- [85] W. Schatt, K. Wieters, and B. Kieback, *Pulvermetallurgie - Technologien und Werkstoffe*. Berlin/Heidelberg: Springer, 2006.
- [86] "Hosokawa Alpine Fließbett-Gegenstrahlmühle AFG." [Online]. Available: <https://www.hosokawa-alpine.de/verfahrenstechnik/maschinen/spiralstrahlmuehlen-und-fliessbett-gegenstrahlmuehlen/afg-fliessbett-gegenstrahlmuehle/>. [Accessed: 01-Nov-2018].
- [87] M. J. J. Degri, "The Processing and Characterisation of Recycled NdFeB-type Sintered Magnets By A thesis submitted to the University of Birmingham School of Metallurgy and Materials," *Ph.D. Diss. Univ. Birmingham Sch. Metall. Mater.*, 2014.
- [88] D. Goll, S. Schweizer, C. Wegierski, and G. Schneider, "Towards a better understanding of intergranular phases in Fe – Nd – B sintered magnets," *Phys. Status Solidi RLL*, vol. 6, no. No. 9-10, pp. 388–390, 2012.
- [89] F. Vial, F. Joly, E. Nevalainen, M. Sagawa, K. Hiraga, and K. T. Park, "Improvement of coercivity of sintered NdFeB permanent magnets by heat treatment," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 242–245, pp. 1329–1334, 2002.

- [90] Vacuumschmelze GmbH & Co. KG Hanau, "Selten-Erd-Dauermagnete VACODYM VACOMAX," 2014. [Online]. Available: https://vacuumschmelze.de/Assets-Web/VACODYM-VACOMAX-dt_12112014.pdf. [Accessed: 25-May-2021].
- [91] K. Uestuener, M. Katter, and W. Rodewald, "Dependence of the Mean Grain Size and Coercivity of Sintered Nd-Fe-B Magnets on the Initial Powder Particle Size," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 42, no. 10, pp. 2897–2899, 2006.
- [92] H. Kronmüller and T. Schrefl, "Interactive and cooperative magnetization processes in hard magnetic materials," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 129, no. 1, pp. 66–78, 1994.
- [93] B. B. Straumal, Y. O. Kucheev, I. L. Yatskovskaya, I. V. Mogilnikova, G. Schutz, A. N. Nekrasov, and B. Baretzky, "Grain boundary wetting in the NdFeB-based hard magnetic alloys," *J. Mater. Sci.*, vol. 47, no. 24, pp. 8352–8359, 2012.
- [94] Y. Matsuura, "Coercivity Mechanism Derived from Alignment Dependence of Coercivity in Nd-Fe-B Sintered Magnets," in *IEEJ Technical Meeting, Nagasaki, 2017*, no. MAG-17-094, p. 1.
- [95] Y. Matsuura, T. Nakamura, K. Sumitani, K. Kajiwarra, R. Tamura, and K. Osamura, "Angular dependence of coercivity in isotropically aligned Nd-Fe-B sintered magnets," *AIP Adv.*, vol. 8, no. 5, pp. 8–15, 2018.
- [96] T. T. Sasaki, T. Ohkubo, and K. Hono, "Structure and chemical compositions of the grain boundary phase in Nd-Fe-B sintered magnets," *Acta Mater.*, vol. 115, pp. 269–277, 2016.
- [97] K. Hono and H. Sepehri-Amin, "Prospect for HRE-free high coercivity Nd-Fe-B permanent magnets," *Scr. Mater.*, vol. 151, pp. 6–13, 2018.
- [98] K. Hono, T. Ohkubo, and H. Sepehri-Amin, "Microstructure-Coercivity Relationships of Nd-Fe-B Base Permanent Magnets," *J. Japan Inst. Met.*, vol. 76, no. 1, pp. 2–11, 2012.
- [99] W. Rodewald, M. Katter, and K. Uestuener, "Coercivity and Mechanical Properties of Nd-Fe-B Magnets in Dependence on the Average Grain Size," in *18th Workshop on High Performance Magnets & their Applications, Annecy, 2004*, pp. 486–492.
- [100] T. T. Sasaki, T. Ohkubo, Y. Takada, T. Sato, A. Kato, Y. Kaneko, and K. Hono, "Formation of non-ferromagnetic grain boundary phase in a Ga-doped Nd-rich Nd-Fe-B sintered magnet," *Scr. Mater.*, vol. 113, pp. 218–221, 2016.

- [101] S. M. Lakiza and L. M. Lopato, "Phase diagram of the Al₂O₃-ZrO₂-Nd₂O₃ system," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 26, no. 16, pp. 3725-3732, 2006.
- [102] D. W. Scott, B. M. Ma, Y. L. Liang, and C. O. Bounds, "The effects of average grain size on the magnetic properties and corrosion resistance of NdFeB sintered magnets," *J. Appl. Phys.*, vol. 79, no. 8, p. 5501, 1996.
- [103] N. A. Dormidontov, A. G. Dormidontov, A. S. Lileev, A. V. Kamynin, and A. A. Lukin, "Effect of partial substitution of Neodymium with Praseodymium on the magnetic and process properties of sintered magnets of type NdFeB," *Met. Sci. Heat Treat.*, vol. 58, no. 9-10, pp. 608-613, 2017.
- [104] E. N. Kablov, A. F. Petrakov, V. P. Piskorskii, R. A. Valeev, and E. B. Chabina, "Effect Of Praseodymium On Magnetic Properties And Phase Composition Of A Material Of The Nd-Pr-Dy-Fe-Co-B System," *Met. Sci.*, vol. 47, no. 5-6, pp. 227-231, 2005.
- [105] F. Xu, L. Zhang, X. Dong, Q. Liu, and M. Komuro, "Effect of DyF₃ additions on the coercivity and grain boundary structure in sintered Nd-Fe-B magnets," *Scr. Mater.*, vol. 64, no. 12, pp. 1137-1140, 2011.
- [106] "ShinEtsu - New alloying process by grain boundary diffusion." [Online]. Available: <http://www.shinetsu-rare-earth-magnet.jp/e/rd/grain.html>. [Accessed: 01-Nov-2018].
- [107] S. Arai, T. Shibata, N. Koshizuka, and M. Nagakura, "Magnetic Properties and Microstructure of (Nd,Dy)-(Fe,Co)-B System Magnets," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 23, no. 5, pp. 2299-2301, 1987.
- [108] S. Hoenderdaal, L. Tercero Espinoza, F. Marscheider-Weidemann, and W. Graus, "Can a dysprosium shortage threaten green energy technologies?," *Energy*, vol. 49, no. 1, pp. 344-355, 2013.
- [109] A. A. Lukin, N. B. Kol, G. S. Burkanov, N. E. Klyueva, and K. Skotnitseva, "Role of Terbium Hydride Additions in the Formation of Microstructure and Magnetic Properties of Sintered Nd-Pr-Dy-Fe-B Magnets," *Inorg. Mater. Appl. Res.*, vol. 4, no. 3, pp. 256-259, 2013.
- [110] E. N. Kablov, O. G. Ospennikova, I. I. Rezchikova, R. A. Valeev, V. P. Piskorskii, and E. A. Sul, "Effect of Cobalt on the Oxidation Resistance of Pr (Nd)- Dy - Fe - Co - B Materials," vol. 2016, no. 7, pp. 625-629, 2016.
- [111] W. Rodewald, M. Katter, and G. W. Reppel, "Fortschritte bei pulvermetallurgisch hergestellten Neodym-Eisen- Bor Magneten," in *Hagener Symposium Pulvermetallurgie (Band 18)*, 2002, pp. 1-21.

- [112] A. G. Popov, T. Z. Puzanova, V. S. Gaviko, D. Y. Vasilenko, and V. P. Vyatkin, "Formation of a High-Coercive State in Sintered Nd-Fe-B-Ga Magnets by Thermocycling," *Phys. Met. Metallogr.*, vol. 101, no. 6, pp. 538–546, 2006.
- [113] M. Seeger, J. Bauer, H. Kronmüller, J. Bernardi, and J. Fidler, "Magnetic and microstructural properties of sintered FeNdB-based magnets with Ga and Nb additions," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 138, pp. 294–300, 1994.
- [114] O. Gutfleisch, M. A. Willard, E. Brück, C. H. Chen, S. G. Sankar, and J. P. Liu, "Magnetic materials and devices for the 21st century: Stronger, lighter, and more energy efficient," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 7, pp. 821–842, 2011.
- [115] "Urban Mining Co." [Online]. Available: <http://urbanminingco.com/index.php?cat=about>. [Accessed: 02-Nov-2018].
- [116] C. C. Pavel, R. Lacał-Arántegui, A. Marmier, D. Schüler, E. Tzimas, M. Buchert, W. Jenseit, and D. Blagoeva, "Substitution strategies for reducing the use of rare earths in wind turbines," *Resour. Policy*, vol. 52, no. May, pp. 349–357, 2017.
- [117] T. Leineweber and H. Kronmüller, "Micromagnetic examination of exchange coupled ferromagnetic nanolayers," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 176, no. 2–3, pp. 145–154, 1997.
- [118] "HAL." [Online]. Available: https://product.tdk.com/info/en/techlibrary/archives/techjournal/vol08_hal/contents04.html. [Accessed: 02-Nov-2018].
- [119] K. Hirota, H. Nakamura, T. Minowa, and M. Honshima, "Coercivity Enhancement by the Grain Boundary Diffusion Process to Nd-Fe-B Sintered Magnets," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 42, no. 10, pp. 2909–2911, 2006.
- [120] H. Nakamura, K. Hirota, M. Shimaō, T. Minowa, and M. Honshima, "Magnetic properties of extremely small Nd-Fe-B sintered magnets," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 41, no. 10, pp. 3844–3846, 2005.
- [121] T. H. Kim, S. R. Lee, S. J. Yun, S. H. Lim, H. J. Kim, M. W. Lee, and T. S. Jang, "Anisotropic diffusion mechanism in grain boundary diffusion processed Nd-Fe-B sintered magnet," *Acta Mater.*, vol. 112, pp. 59–66, 2016.
- [122] K. Binnemans, P. T. Jones, B. Blanpain, T. Van Gerven, Y. Yang, A. Walton, and M. Buchert, "Recycling of rare earths: A critical review," *J. Clean. Prod.*, vol. 51, pp. 1–22, 2013.

- [123] U. Bast, R. Blank, M. Buchert, T. Elwert, F. Finsterwalder, G. Hörnig, T. Klier, S. Langkau, F. Marscheider-Weidemann, J.-O. Müller, C. Thürißen, F. Treffer, and T. Walter, "Recycling von Komponenten und strategischen Metallen aus elektrischen Fahrtrieben (MORE)," 2014. [Online]. Available: http://publica.fraunhofer.de/eprints/urn_nbn_de_0011-n-3323621.pdf. [Accessed: 25-May-2021].
- [124] P. Upadhayay, A. Lebouc, M. Awais, M. Degri, A. Walton, and A. Boulle, "Applicability of Direct Reuse and Recycled Rare Earth Magnets in Electro-mobility," in *Proceedings 7th International Conference on Renewable Energy Research and Applications (ICRERA), Paris, 2018*, pp. 846–852.
- [125] T. Lorenz and B. Martin, "Recycling of Rare Earth Elements," *Phys. Sci. Rev.*, vol. 2, no. i, pp. 7–11, 2017.
- [126] S. Shirayama and T. H. Okabe, "Selective Extraction and Recovery of Nd and Dy from Nd-Fe-B Magnet Scrap by Utilizing Molten MgCl₂," *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.*, vol. 49, no. 3, pp. 1–11, 2018.
- [127] T. Kawasaki, M. Itoh, and K. Machida, "Reproduction of Nd-Fe-B Sintered Magnet Scraps Using a Binary Alloy Blending Technique," *Mater. Trans.*, vol. 44, no. 9, pp. 1682–1685, 2003.
- [128] M. Zakotnik, I. R. Harris, and a. J. Williams, "Multiple recycling of NdFeB-type sintered magnets," *J. Alloys Compd.*, vol. 469, no. 1–2, pp. 314–321, 2009.
- [129] C. Li, S. Aizhi, T. Zhenya, X. Zhang, and B. Ma, "Efficient reuse of the waste sintered NdFeB magnet with Dy₂O₃ addition," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 462, pp. 41–45, 2018.
- [130] O. Diehl, M. Schönfeldt, E. Brouwer, A. Dirks, K. Rachut, J. Gassmann, K. Güth, A. Buckow, R. Gauß, R. Stauber, and O. Gutfleisch, "Towards an Alloy Recycling of Nd-Fe-B Permanent Magnets in a Circular Economy," *J. Sustain. Metall.*, vol. 4, pp. 163–175, 2018.
- [131] M. Zakotnik and C. O. Tudor, "Commercial-scale recycling of NdFeB-type magnets with grain boundary modification yields products with 'designer properties' that exceed those of starting materials.," *Waste Manag.*, vol. 44, pp. 48–54, 2015.
- [132] M. Zakotnik and C. O. Tudor, "Mass Production of Recycled NdFeB-type Sintered Magnets and a Novel Grain Boundary Modification Process," in *Proceedings of 23rd International Workshop on Rare Earth Permanent Magnets & Their Applications, Annapolis, 2014*.

- [133] C. Li, W. Q. Liu, M. Yue, Y. Q. Liu, D. T. Zhang, and T. Y. Zuo, "Waste Nd-Fe-B sintered magnet recycling by doping with rare earth rich alloys," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 50, no. 12, pp. 3–5, 2014.
- [134] W. Liu, C. Li, M. Zakotnik, M. Yue, D. Zhang, and X. Huang, "Recycling of waste Nd-Fe-B sintered magnets by doping with dysprosium hydride nanoparticles," *J. Rare Earths*, vol. 33, no. 8, pp. 846–849, 2015.
- [135] W. Ji, W. Liu, M. Yue, D. Zhang, and J. Zhang, "Coercivity enhancement of recycled Nd-Fe-B sintered magnets by grain boundary diffusion with DyH₃ nano-particles," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 476, pp. 147–149, 2015.
- [136] M. Yue, X. Yin, X. Li, M. Li, X. Li, W. Liu, Y. Wu, D. Zhang, J. Chen, X. Yi, and T. Zuo, "Recycling of Nd-Fe-B Sintered Magnets Sludge via the Reduction-Diffusion Route to Produce Sintered Magnets with Strong Energy Density," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 5, pp. 6547–6553, 2018.
- [137] X. T. Li, M. Yue, W. Q. Liu, X. L. Li, X. F. Yi, X. L. Huang, D. T. Zhang, and J. W. Chen, "Large batch recycling of waste Nd-Fe-B magnets to manufacture sintered magnets with improved magnetic properties," *J. Alloys Compd.*, vol. 649, pp. 656–660, 2015.
- [138] X. T. Li, W. Q. Liu, M. Yue, X. L. Li, X. F. Yi, X. L. Huang, D. T. Zhang, and J. W. Chen, "Corrosion evaluation for recycled Nd-Fe-B sintered magnets," *J. Alloys Compd.*, vol. 699, pp. 713–717, 2017.
- [139] A. Walton, H. Yi, N. A. Rowson, J. D. Speight, V. S. J. Mann, R. S. Sheridan, A. Bradshaw, I. R. Harris, and A. J. Williams, "The use of hydrogen to separate and recycle neodymium-iron-boron-type magnets from electronic waste," *J. Clean. Prod.*, vol. 104, pp. 236–241, 2015.
- [140] H. Feng, Y. Zhang, A. Li, Y. Zhao, and W. Li, "Microstructure and Magnetic Properties of Recycled Nd-Fe-B Magnets with Blending of Ce-Rich Alloy," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 53, no. 11, pp. 1–4, 2017.
- [141] "Permanentmagneterregte Synchronmotoren für Umrichterbetrieb." [Online]. Available: https://www.vem-group.com/fileadmin/content/pdf/Download/Kataloge/Kataloge/pm_d_e.pdf. [Accessed: 14-Dec-2018].
- [142] "Wirkungsgradsklassen von Normmotoren." [Online]. Available: <http://www.energie.ch/energiesparmotor>. [Accessed: 14-Dec-2018].
- [143] D. Prospero, A. I. Bevan, G. U. Rosillo, C. O. Tudor, G. Furlan, S. Dove, P. Lucia, and M. Zakotnik, "Performance comparison of motors fitted with magnet-to-magnet recycled or conventionally manufactured sintered NdFeB," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 460, pp. 448–453, 2018.

- [144] A. G. Gonzalez, A. K. Jha, Z. Li, P. Upadhayay, and P. Rasmussen, "Validation of Efficiency Maps of an Outer Rotor Surface Mounted Permanent Magnet Machine for Evaluation of Recyclability of Magnets," *2018 IEEE Int. Magn. Conf. (INTERMAG), Singapore*, pp. 1–6, 2018.
- [145] P. Upadhayay, A. G. Garcia, Z. Li, A. K. Jha, P. O. Rasmussen, A. Kedous-, and J. Mipo, "Evaluation of Energy Cost Index for an Electric Vehicle Motor over a particular Drive Cycle with Recycled Magnet Concept," *2018 XIII Int. Conf. Electr. Mach. (ICEM), Alexandroupoli*, pp. 738–744, 2018.
- [146] B. Sprecher, Y. Xiao, A. Walton, J. Speight, R. Harris, R. Kleijn, G. Visser, and G. J. Kramer, "Life cycle inventory of the production of rare earths and the subsequent production of NdFeB rare earth permanent magnets," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 48, no. 7, pp. 3951–3958, 2014.
- [147] A. Golev, M. Scott, P. D. Erskine, S. H. Ali, and G. R. Ballantyne, "Rare earths supply chains: Current status, constraints and opportunities," *Resour. Policy*, vol. 41, no. 1, pp. 52–59, 2014.
- [148] "Preisverlauf RE-Metalle BOMATEC (Oktober 2018)." [Online]. Available: https://gallery.mailchimp.com/42341d80d9b65e7a9c54b6ca7/files/60d27eb2-b4bf-434a-a131-01830a285458/201810_Verlauf.pdf. [Accessed: 31-Oct-2018].
- [149] A. Dańczak, I. Chojnacka, S. Matuska, K. Marcola, A. Leśniewicz, M. Węlna, A. Żak, Z. Adamski, and L. Rycerz, "The recycling-oriented material characterization of hard disk drives with special emphasis on NdFeB magnets," *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, vol. 54, no. 2, pp. 363–376, 2018.
- [150] H. Jin, Y. Yih, and J. W. Sutherland, "Modeling operation and inventory for rare earth permanent magnet recovery under supply and demand uncertainties," *J. Manuf. Syst.*, vol. 46, pp. 59–66, 2018.
- [151] M. Nakamoto, K. Kubo, Y. Katayama, Toshihiro Tanaka, and Takaiku Yamamoto, "Extraction of rare earth elements as oxides from a neodymium magnetic sludge," *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.*, vol. 43, no. 3, pp. 468–476, 2012.
- [152] *DIN 1310:1984-02 (Zusammensetzung von Mischphasen (Gasgemische, Lösungen, Mischkristalle); Begriffe, Formelzeichen)*. Berlin: DIN e.V. Beuth Verlag, 1984.
- [153] C. Frey, "Masterthesis: Systemmatische Untersuchung des Einflusses der Zusammensetzung auf das Temperaturverhalten der Magneteigenschaften von Fe-Nd-B-Magneten," Hochschule Aalen, Institut für Materialforschung, 2015.

- [154] E. Steingroever and G. Ross, *Messverfahren der Magnettechnik*. Köln: MAGNET-PHYSIK Dr. Steingroever GmbH, 2009.
- [155] *DIN EN 10332:2004-03, Magnetische Werkstoffe – Dauermagnet- (hartmagnetische) Werkstoffe – Verfahren zur Messung der magnetischen Eigenschaften*. Berlin: DIN e.V. Beuth Verlag, 2004.
- [156] "Magnetmax.de - Physikalische Daten." [Online]. Available: https://www.magnetmax.de/Physikalische-Daten-Magnete_:76.html. [Accessed: 19-Dec-2018].
- [157] Bomatec AG, "BOMATEC Conformity Report N38AH/ST (mitgeliefertes Datenblatt)," Höri, 2018.
- [158] O. Brooks, A. Walton, W. Zhou, and I. R. Harris, "The Hydrogen Ductilisation Process (HyDP) for shaping NdFeB magnets," *J. Alloys Compd.*, vol. 703, pp. 538–547, 2017.
- [159] Institut für Materialphysik im Weltraum - DLR, "Ternäre Systeme Dreistoffsysteme." [Online]. Available: <https://www.dlr.de/mp/Portaldata/22/Resources/lehrveranstaltungen/Dreistoffsysteme-HetGleich-k.pdf>. [Accessed: 25-May-2021].
- [160] J. B. Hedrick, "Rare Earth-Based Permanent Magnets Preparation and Uses - Chapter 14," in *Rare Earths*, Amsterdam: Elsevier Inc., 2015, pp. 231–249.
- [161] S. H. Pi, J. M. Choi, and Y. G. Kim, "Effects of heat treatments on coercivity and microstructure in Nd₁₅Fe₇₇B₈ sintered magnets," *Mater. Sci. Eng.*, vol. 32, no. 1–2, pp. 89–91, 1995.
- [162] "Industriestrompreis in Deutschland in den Jahren 2000 bis 2017 (in Euro-Cent pro Kilowattstunde)." [Online]. Available: <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/155964/umfrage/entwicklung-der-industriestrompreise-in-deutschland-seit-1995/>. [Accessed: 14-Dec-2018].