

Octrooiraad



10 A Terinzagelegging 11 8105076

Nederland

19 NL

-
- 54 **Permanente magneet met hoge coercitiefkracht.**
- 51 Int.Cl³.: H01F 1/04, H01F 41/02, C22C 5/04.
- 71 Aanvrager: The Foundation; The Research Institute of Electric and Magnetic Alloys te Sendai City, Japan.
- 74 Gem.: Ir. C.M.R. Davidson c.s.
Octrooibureau Vriesendorp & Gaade
Dr. Kuiperstraat 6
2514 BB 's-Gravenhage.

-
- 21 Aanvraag Nr. 8105076.
- 22 Ingediend 10 november 1981.
- 32 Voorrang vanaf 27 april 1981.
- 33 Land van voorrang: Japan (JP).
- 31 Nummer van de voorrangs-aanvraag: 62546/81 .
- 62 --

-
- 43 Ter inzage gelegd 16 november 1982.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Permanente magneet met hoge coercitiefkracht.

De uitvinding heeft betrekking op een permanente magneet met een hoge coercitiefkracht en een zeer groot maximaal energieprodukt, welke permanente magneet gemakkelijk bewerkbaar is.

Als permanente magneten waarin gebruik wordt gemaakt van een orde-wanorde roostertransformatie zijn magneten bekend vervaardigd uit een legering bestaande uit kobalt (Co) en platina (Pt) in ongeveer een stoechiometrische verhouding. Bij hoge temperaturen heeft de kobalt-platinalegering een wanordelijk α -faserooster van het vlakkengecenterde kubische type, terwijl bij lage temperaturen de legering een geordend γ 1-faserooster van het vlakkengecenterde tetragonale type heeft. Er kunnen bijgevolg in het beginstadium van de transformatie van het wanordelijke α -faserooster tot het geordende γ 1-faserooster dat plaatsvindt bij afkoelen van de legering van α -fase vanaf een hoge temperatuur van 1000° C met een bepaalde snelheid en ontlaten bij 600° C of door afschrikken gevolgd door ontlaten, een ultrahoge coercitiefkracht en een zeer groot maximaal energieprodukt worden bereikt. De bovengenoemde legering heeft echter bezwaren, namelijk dat er grote hoeveelheden platina voor nodig zijn, want de stoechiometrische samenstelling waarmee de grootste waarde voor de coercitiefkracht en het maximale energieprodukt worden bereikt bevat 77,8 gew.% platina, en omdat de ferromagnetische atomen kobaltatomen zijn met een kleiner magnetisch moment dan ijzeratomen en de magnetische eigenschappen van de legeringen niet kunnen worden verbeterd boven bepaalde grenswaarden zoals een restmagnetische fluxdichtheid van 7,2 kG (kilo-Gauss) en een maximaal energieprodukt van 12 MG.Oe (Mega Gauss. Oersted).

De uitvinding heeft nu ten doel de bovengenoemde bezwaren van de stand der techniek te ondervangen door te voorzien in een verbeterde permanente magneet, die in hoofdzaak be-

staat uit platina en ijzer met een kleine hoeveelheid (minder dan 0,5 %) verontreinigingen. De permanente magneet volgens de uitvinding maakt gebruik van de orde-wanordetransformatie van wanordelijk γ -faserooster van het vlakkengecenterde kubische type in geordend γ 1-faserooster van het vlakkengecenterde tetragonale type.

Wat de magnetische eigenschappen van ijzer-platina-legeringen betreft, slaagden Watarai en Shimizu er in 1965 in een maximaal energieprodukt te bereiken van 7,6 MG.Oe (na correctie voor de dichtheid) bij een coercitiefkracht van 7,4 kOe, door een legering bestaande uit 50 atoom% platina (Pt) en de rest ijzer (Fe) te verpoederen om wanordelijke toestanden te verkrijgen, zoals wordt beschreven in het Journal of Japanese Institute of Metallurgists, Vol 29 (1965), blz. 822.

Wat zij vonden waren echter niet anders dan experimentele waarden voor permanent magneet in poedervorm; dergelijke legeringen werden nooit bereid in de vorm van een gegoten lichaam.

Aanvraagster stelde nu vast dat het transformatiepunt van het wanordelijke γ -faserooster in het geordende γ 1-faserooster van een legering bestaande uit 50 atoom% platina en de rest ijzer zo hoog is, namelijk circa 1320° C, dat zelfs afschrikken met water tot een overmatige vorming van geordend rooster kan leiden en goede magneten nauwelijk worden verkregen. Anderzijds kan de temperatuur van het transformatiepunt worden verlaagd tot circa 800° C door de samenstelling van de legering te modificeren, zodat vrij gemakkelijk een wanordelijk γ -faserooster kan worden gevormd. Meer in het bijzonder wordt een overmatig snelle toename van de vorming van een geordend rooster voorkomen door afschrikken, waardoor het beginstadium van de transformatie van wanordelijk γ -faserooster van het kubische type in geordend γ 1-faserooster van het vlakkengecenterde tetragonale type, dat wil zeggen het stadium waarin fijne kristallen van geordend γ 1-faserooster homogeen zijn gedispergeerd in een matrix van wanordelijk γ -faserooster, tot stand kan worden gebracht en gefixeerd bij kamertemperatuur waardoor een

permanente magneet wordt gevormd met een ultrahoge coercitiefkracht en een groot maximaal energieprodukt.

De uitvinding heeft nu ten doel te voorzien in een permanente magneet met een ultrahoge coercitiefkracht en een
5 groot maximaal energieprodukt, welke permanente magneet bestaat uit 33,5-47,5 atoom% (63,76-75,96 gew.%) platina en de rest ijzer met minder dan 0,5 % verontreiniging.

Een werkwijze voor de bereiding van de bovengenoemde permanente magneten omvat de volgende combinatie van warmte-
10 behandelingen:

(A) Een legering bestaande uit 33,5-47,5 atoom% platina en voor de rest uit ijzer wordt gesmolten in een geschikte smeltoven en de gesmolten legering wordt grondig geroerd om een smelt van de legering te vormen met een homogene samenstelling.
15 De smelt wordt in een gewenste vorm gebracht door hem uit te gieten in een gietvorm met een gewenste vormgeving of door verder bewerken door trekken, smeden of walsen. Het zo in gewenste vorm gebrachte voorwerp wordt 1 min tot 100 h verwarmd op $900-1400^{\circ}\text{C}$ om een gehomogeniseerde vaste oplossing te verkrijgen en daarna afgeschrikt, waardoor het beginstadium van
20 transformatie van wanordelijk γ -faserooster van vlakkengecenterd kubisch type tot geordend γ_1 -faserooster van vlakkengecenterd tetragonaal type, dat wil zeggen het stadium waarin fijne kristallen van geordend γ_1 -faserooster homogeen zijn gedispergeerd in een matrix van wanordelijk γ -faserooster wordt afgekoeld tot kamertemperatuur en bij kamertemperatuur wordt gefixeerd.
25

(B) Na de afschrikbehandeling van trap (A) vindt plastisch bewerken plaats met een vermindering van het oppervlak
30 van de dwarsdoorsnede van niet minder dan 90 %, door trekken of walsen.

(C) Na het plastisch bewerken in trap (B) met een vermindering van het oppervlak van de dwarsdoorsnede van niet minder dan 90 % wordt het bewerkte voorwerp gedurende 1 min tot
35 300 h verwarmd op $400-700^{\circ}\text{C}$ en daarna afgekoeld. Deze behandeling

dient om het bewerkte voorwerp na het plastisch bewerken van trap (B) te ontlaten van door het bewerken ontstane inwendige spanningen en zo in de gewenste permanente magneet uitstekende eigenschappen tot stand te brengen. Het afkoelen bij deze behandeling kan hetzij snel of langzaam geschieden.

De redenen voor het kiezen van de bovengenoemde omstandigheden bij de warmtebehandeling zijn als volgt: het afkoelen na de homogeniseerde oplossingsvoorbehandeling bij 900-1400° C ter vorming van het wanordelijke enkel γ -faserooster kan plaatsvinden in water, aan de lucht of in een oven maar bij voorkeur moet dit koelen zo snel mogelijk geschieden. Daarna kan voor legeringen met bepaalde samenstellingen het uitgloeien achterwege blijven, maar indien nodig vindt uitgloeien plaats door te verwarmen op een temperatuur van 400° C of hoger (bij voorkeur 425-650° C) gedurende tenminste 1 minuut maar minder dan 300 h (bij voorkeur 20 min tot 200 h) om plaatselijke spanningen die zijn opgetreden in het beginstadium van de transformatie van de vaste oplossing van wanordelijk γ -faserooster tot geordend γ 1-faserooster weg te nemen. Zo kan een permanente magneet met een ultrahoge coercitiefkracht en een zeer groot maximaal energieprodukt worden vervaardigd.

Als de ontlaattoemperatuur groter is dan 700° C, wordt in overmatige mate een geordende rooster gevormd wat leidt tot een vermindering van de bovengenoemde magnetische eigenschappen. Daarom is gloeien bij meer dan 700° C niet gewenst. Anderszijds wordt, als de vloeitemperatuur lager is dan 400° C, de tijdsduur die nodig is langer dan 300 h. Een dergelijke uitzonderlijk lange verwarmingstijd is niet slechts onekonomisch maar is ook niet effectief voor het verbeteren van de magnetische eigenschappen. Daarom wordt, als een gloeibehandeling nodig is, bij voorkeur gegloeid bij 400-700° C.

Voor een beter begrip van de uitvinding wordt deze beschreven aan de hand van de tekeningen.

Figuur 1 geeft een evenwichtsdiagram weer voor ijzer-platina (Fe-Pt) legeringen;

Figuur 2 is een grafiek die het verband weergeeft tussen de gloeitemperatuur en de magnetische eigenschappen van vijf monsters van ijzer-platinalegeringen die 33,5-47,5 atoom% platina bevatten volgens de uitvinding;

5 Figuur 3 is een grafiek die het verband weergeeft tussen de tijdsduur van het gloeien op een konstante temperatuur en de magnetische eigenschappen van vier typische monsters van legeringen volgens de uitvinding;

10 Figuur 4 is een grafiek die het verband weergeeft tussen de chemische samenstelling en de magnetische eigenschappen van de ijzer-platina (Fe-Pt) legeringen volgens de uitvinding en

15 Figuur 5 geeft demagnetisatiekrommen weer van typische monsters van legeringen volgens de uitvinding, namelijk monsters no. 3(a), no 4(d) en no 7(a) uit tabel A.

20 Uit het evenwichtsdiagram van figuur 1 ziet men dat, als een ijzer-platina (Fe-Pt) legering 50 atoom% ijzer bevat, het transformatiepunt van de legering van het wanordelijke γ -faserooster naar het geordende γ_1 -faserooster circa 1320°C bedraagt. Vanwege die hoge temperatuur van het transformatiepunt, is het moeilijk om goede magnetische eigenschappen te verkrijgen bij gebruik van ijzer-platinalegeringen die 50 atoom% platina bevatten.

25 Met de uitvinding wordt de bovengenoemde moeilijkheid ondervangen doordat wordt voorzien in een verbeterde legering.

30 Er volgt nu een beschrijving van voorkeursuitvoeringsvormen van de legering. Als uitgangsmaterialen werden elektrolytisch ijzer met een zuiverheid van 99,9 % en platina gebruikt. Om een monster te bereiden voor experimentele doeleinden, werden de uitgangsmaterialen afgewogen zodat 10 g van een mengsel werden verkregen met een gewenste chemische samenstelling en werd dat mengsel in een Tammann oven van aluminiumoxyde gebracht en in de Tammann oven gesmolten terwijl er argongas doorheen
35 werd geleid. Het gesmolten mengsel werd grondig geroerd zodat

een homogene gesmolten legering werd verkregen die dan in een kwartsbuis werd gezogen met een diameter van cirka 3-3,5 mm. De zo gevormde ronde staaf werd tot 25 mm lange monsters gesneden. Andere monsters met een andere chemische samenstelling werden op soortgelijke wijze bereid zoals is weergegeven in tabel A. De monsters werden gedurende 1 h verwarmd op 900-1400° C en met water afgeschrikt waarna de volgende proeven werden uitgevoerd:

Vijf monsters die aan een dergelijke warmtebehandeling waren onderworpen, namelijk de monsters no 2, no 4, no 5, no 7 en no 10 werden gegloeid door ze 40 h te verwarmen op verschillende temperaturen in het traject van 400-700° C. De magnetische eigenschappen van de zo gegloeide monsters zijn weergegeven in figuur 2. Figuur 3 geeft het verband weer tussen de tijdsduur van het gloeien bij konstante temperatuur en de magnetische eigenschappen van het legeringsmonster volgens de uitvinding en figuur 4 geeft het verband weer tussen de chemische samenstelling en de magnetische eigenschappen van de legeringsmonsters volgens de uitvinding. Zoals blijkt uit de figuren varieert de gloeitemperatuur waarbij een hoge coercitiefkracht wordt bereikt met de samenstelling van de legeringen. Bij een hoog ijzergehalte, bijvoorbeeld de monsters no 2 en no 4, leidde gloeien bij 600-650° C tot een enorme verbetering van de coercitiefkracht. Bij hogere platinagehalten, bijvoorbeeld de monsters no 5 en no 7 waren de geschikte gloeitemperaturen lager dan in het geval van de legeringen met lagere platinagehalten. Bij verdere verhoging van het platinagehalte, zoals het geval was bij monster no 10, gaf de gloeibehandeling geen bijzonder gunstige effecten zo er al enig effect optrad. Als ze werden gegloeid bij een temperatuur tussen 675 en 900° C hadden de legeringen in het algemeen een aanzienlijk kleinere coercitiefkracht.

De bovengenoemde proefresultaten leren het volgende: met de onderhavige uitvinding worden ultrahoge coercitiefkrachten verkregen door toepassen van hetzij het geordende γ 1-fase-

- rooster dat in gespannen toestand wordt gehouden door afschrikken met water, of een legering met een zodanige samenstelling dat niet een volledig geordend rooster wordt gevormd na de orde-wanordetransformatie en een hoge coercitiefkracht wordt
- 5 ontwikkeld door de legering gedurende een bepaalde tijd bij een temperatuur in een traject van $400-700^{\circ}$ C te gloeien.

Tabel A

monster no.	samenstelling			afschrik- omstandig- heden (zie opmerkingen onder de tabel)	gloeioomstandigheden		magnetische eigenschappen		
	ijzer (Fe) (Atm%)	platina (Pt) (Atm%)	platina (Pt) (gew.%)		temperatuur (°C)	tijdsduur (h)	coercitief- kracht H_c (kOe)	rest magne- tische flux- dichtheid, Br (kG)	Maximum energie- produkt (BH) _{max} (MG.Oe)
2	66	34	64,3	a d	650 650	100 80	1,25 1,50	7,80 8,00	3,28 3,53
3	65	35	65,3	a d	625 625	200 170	2,50 3,00	8,40 9,00	7,02 8,20
4	64	36	66,3	a d	625 625	100 85	3,50 3,65	9,00 9,50	10,48 11,04
5	63	37	67,2	a d	550 geen	100 gloeien	4,23 2,00	9,30 6,40	13,78 4,37
6	62,5	37,5	67,7	a	525	100	4,45	9,40	15,42
7	62	38	68,2	a a b c	500 geen 500 geen	20 gloeien 20 gloeien	4,60 4,30 3,90 2,00	9,20 9,40 9,00 6,50	16,03 14,01 14,20 4,12
8	61,5	38,5	68,6	a	500	25	4,58	9,10	15,71
9	60,5	39,5	69,6	a	500	25	4,48	9,09	15,61

(vervolg) Tabel A

monster no.	samenstelling			afschrik- omstandig- heden (zie opmerkingen onder de tabel)	gloeiomstandigheden		magnetische eigenschappen		
	ijzer (Fe) (Atm%)	platina (Pt) (Atm%)	platina (Pt) (gew.%)		temperatuur (°C)	tijdsduur (h)	coercitief- kracht H_c (kOe)	rest magne- tische flux- dichtheid, Br (kG)	Maximum energie- produkt (BH) _{max} (MG.Oe)
10	60	40	70,0	a b c	500 500 geen gloeien	30 30	3,85 3,70 1,50	8,10 7,80 5,50	10,78 9,75 2,45
12	58	42	71,7	a	geen gloeien		2,65	5,40	6,42
14	55	45	74,1	a	geen gloeien		2,00	5,00	3,00

opmerkingen: a, met water afgeschrikt; b, gekoeld aan de lucht; c, als gegoten;

d, na afschrikken met water tot draad getrokken

Tabel A laat ook zien de magnetische eigenschappen van monsters no 2, no 3 en no 4, welke monsters met water werden afgeschrikt na verwarmen gedurende 1 uur op circa 1000°C of hoger en daarna werden ontlaten door trekken tot draad met een
5 snelheid van circa 90 % of meer. Zoals blijkt uit tabel A verbeterde het trekken tot draad de magnetische eigenschappen van alle monsters. In het bijzonder van de legering van monster no 4 die 36 atoom% platina bevatte een maximum coercitiefkracht van 3,65 kOe en de legering met die maximum coercitiefkracht had
10 een restmagnetische fluxdichtheid van 9,5 kG en een maximum energieprodukt van 11,04 MG.Oe.

Figuur 5 geeft demagnetisatiekrommen weer van drie monsters, namelijk monster no 3(a) (in de met water afgeschrikte toestand) dat een betrekkelijk hoge restmagnetische fluxdicht-
15 heid bezat, monster no 4(d) (in de tot draad getrokken toestand na afschrikken met water) en monster no 7(a) dat de hoogste coercitiefkracht te zien gaf. De legeringen van deze monsters waren gemakkelijk bewerkbaar en in het bijzonder geschikt voor vervaardiging van kleine magneten van ingewikkelde vorm.

20 Bij de onderhavige uitvinding is het platinagehalte beperkt tot 33,5-47,5 atoom%, omdat met deze grenzen niet slechts de hoeveelheid platina kleiner is dan bij de stoechiometrische ijzer-platinalegeringen die 50 atoom% platina bevat, maar ook uitstekende magnetische eigenschappen geven, zoals de bovengenoemde hoogste coercitiefkracht van 4,6 kOe. Bovendien bleken
25 legeringssamenstellingen buiten het bovengenoemde traject inferieure magnetische eigenschappen te geven in vergelijking met de legeringen volgens de uitvinding, ongeacht de condities bij de bereiding. Bij voorkeur varieert het platinagehalte in de
30 legering volgens de uitvinding tussen 34 en 39,5 atoom%. Zoals hiervoor beschreven worden de permanente magneten volgens de uitvinding gekenmerkt door de eenvoud van de warmtebehandeling bij de vervaardiging ervan, door de hoge bewerkbaarheid als gevolg van de binaire ijzer-platinasamenstelling van de legeringen
35 en door de uitstekende magnetische eigenschappen waaronder een

ultrahoge coercitiefkracht en het zeer grote maximale energie-
produkt.

De uitvinding werd hiervoor beschreven aan de hand
van specifieke uitvoeringsvormen maar het zal duidelijk zijn
5 dat er allerlei variaties en modificaties mogelijk zijn zonder
buiten het kader van de uitvinding te komen.

10

8105076

C O N C L U S I E S .

1. Permanente magneet met een coercitiefkracht van niet minder dan 500 Oe, een restmagnetische fluxdichtheid van niet minder dan 5 kG en een maximaal energieprodukt van niet minder dan 2 MG.Oe, met het kenmerk dat deze permanente magneet
5 bestaat uit een legering van 33,5-47,5 atoom% (63,76-75,96 gew.%) platina en voor de rest ijzer met minder dan 0,5 % verontreinigingen en deze permanente magneet een beginstadium vertoont van homogene dispersie van γ_1 -fase van het vlakkengecenterde tetragonale type in een matrix van γ -fase van het vlakkengecenterde
10 kubische type.

2. Werkwijze voor de vervaardiging van een permanente magneet met een ultrahoge coercitiefkracht en een groot maximaal energieprodukt, met het kenmerk dat het een legering is die bestaat uit 33,5-47,5 atoom% platina en voor de rest uit
15 ijzer met een kleine hoeveelheid verontreinigingen gedurende 1 min tot 100 h verwarmt op 900-1400° C om een gehomogeniseerde vaste oplossing te vormen en de legering afschrikt in water of aan de lucht met een snelheid van 30° C/min tot 2000° C/s.

3. Werkwijze voor de vervaardiging van een permanente magneet met een ultrahoge coercitiefkracht en een groot maximaal energieprodukt met het kenmerk dat men een legering bestaande uit 33,5-47,5 atoom% platina en voor de rest uit ijzer met een kleine hoeveelheid verontreinigingen gedurende 1 min tot 100 h verwarmt op 900-1400° C om een gehomogeniseerde vaste
25 oplossing te vormen, de legering afschrikt, de afgeschrikte legering opnieuw gedurende 1 min tot 100 h verwarmt op 400-700° C en de herwarmde legering afkoelt.

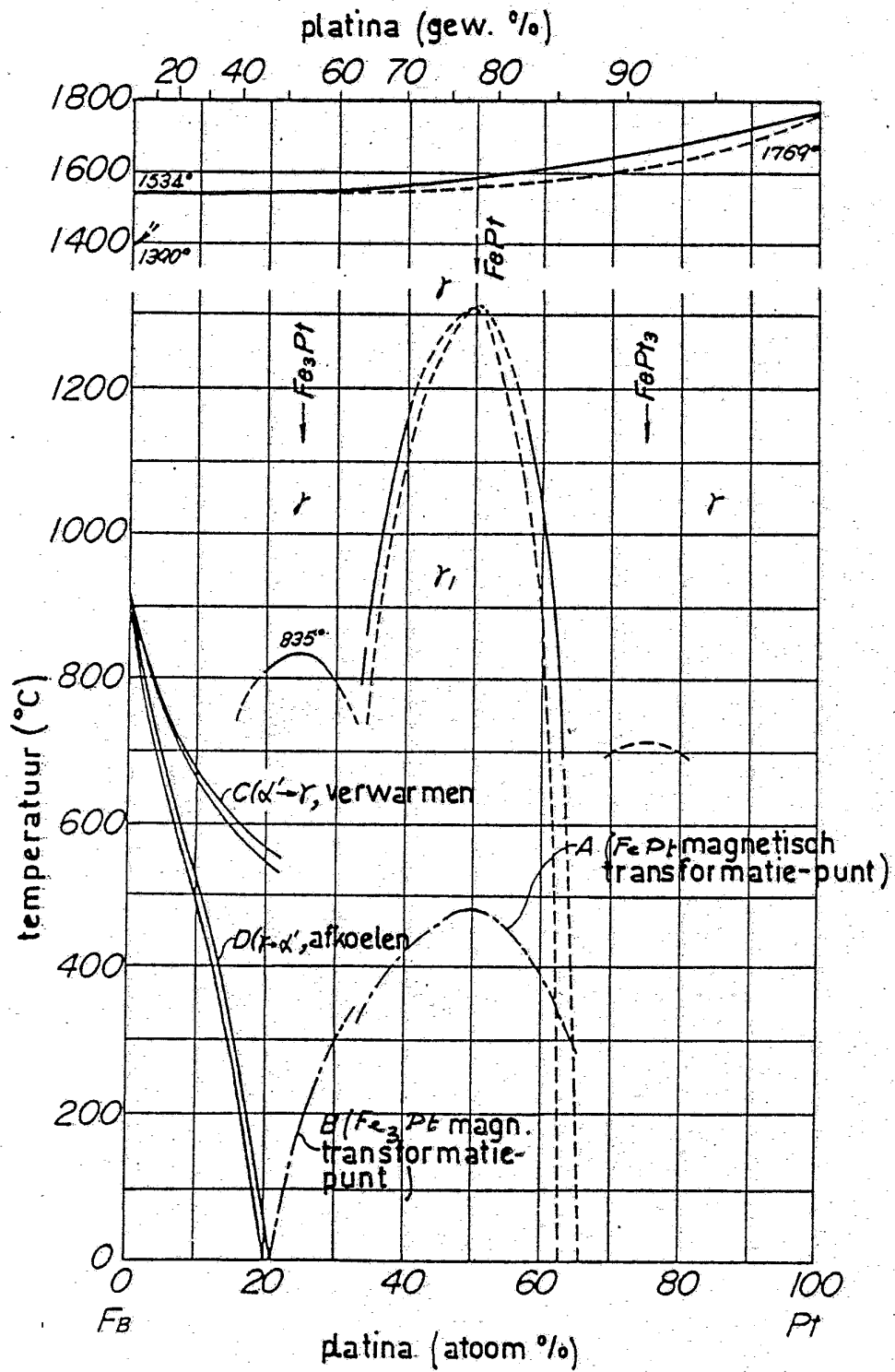
4. Werkwijze voor de vervaardiging van een permanente magneet met een ultrahoge coercitiefkracht en een groot maximaal energieprodukt, met het kenmerk dat men een legering die
30 33,5-47,5 atoom% platina bevat en voor de rest bestaat uit ijzer met een kleine hoeveelheid verontreinigingen gedurende 1 min tot 100 h verwarmt tot 900-1400° C om een gehomogeniseerde

vaste oplossing te vormen, de legering afschrikt in water of aan de lucht met een snelheid van 30°C/min tot 2000°C/s , de zo afgeschrikte legering onderwerpt aan een plastische bewerking waarbij een vermindering van het oppervlak van de dwars-
5 doorsnede optreedt van niet minder dan 90 %, door de legering tot draad te trekken of te walsen, de bewerkte legering gedurende 1 min tot 300 h herverwarmt op $400-700^{\circ}\text{C}$ en de herverwarmde legering afkoelt.

5. Permanente magneet en werkwijze voor de vervaar-
10 diging daarvan, in hoofdzaak als beschreven in de beschrijving en/of de voorbeelden.

15

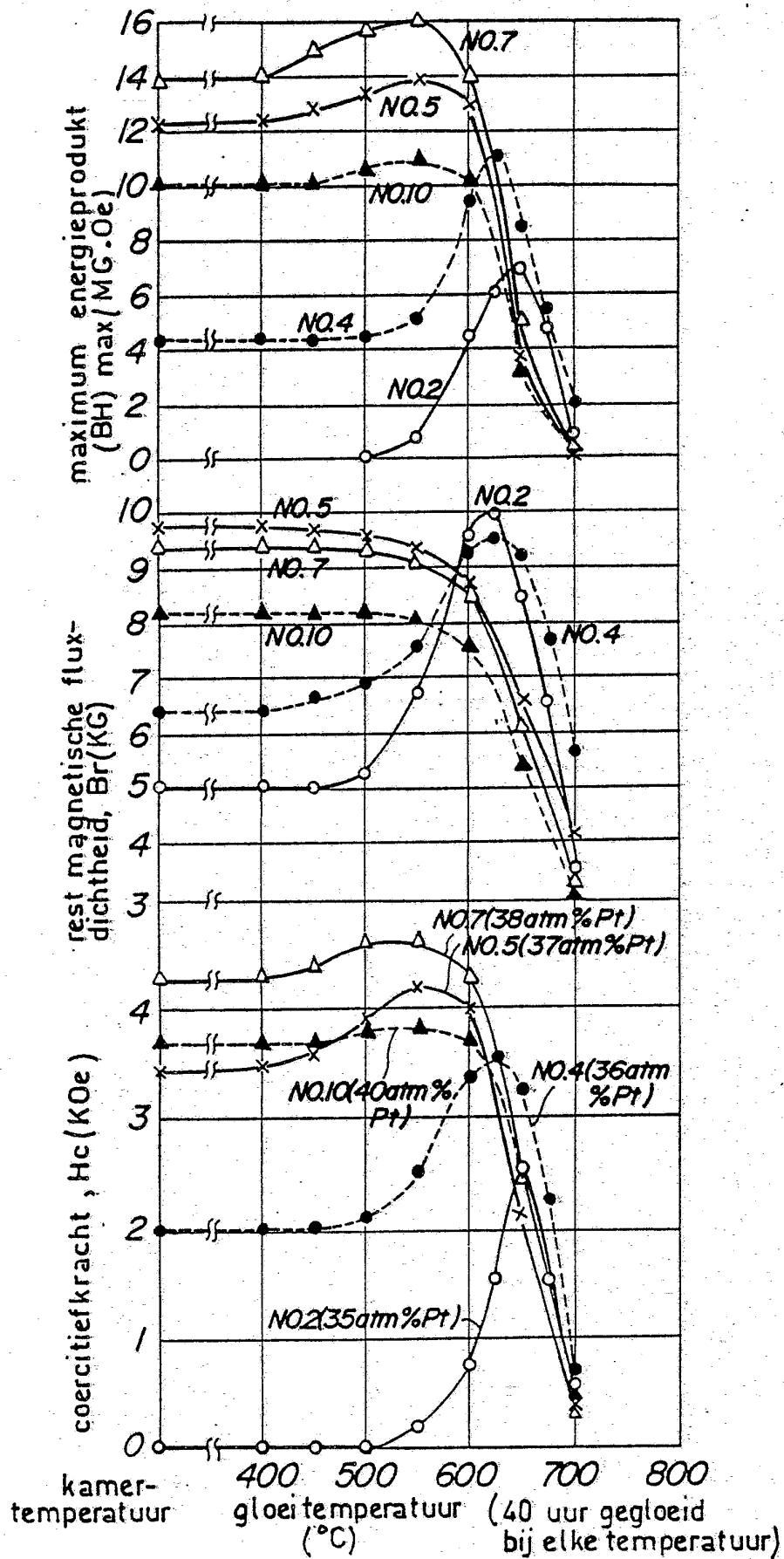
FIG. 1



THE FOUNDATION: THE RESEARCH INSTITUTE OF ELECTRIC AND MAGNETIC ALLOYS, Sendai City, Japan.

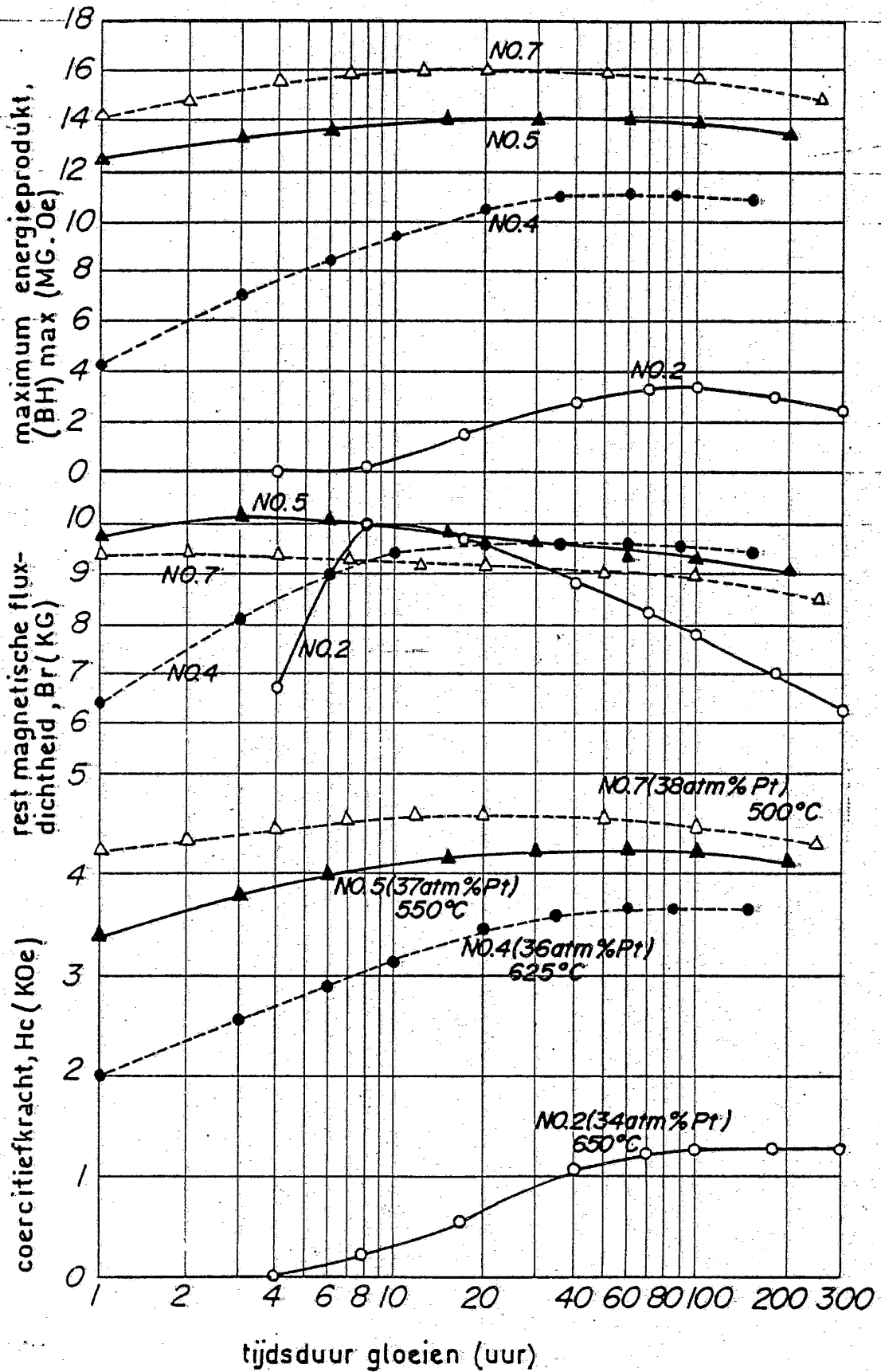
8105076

FIG.2



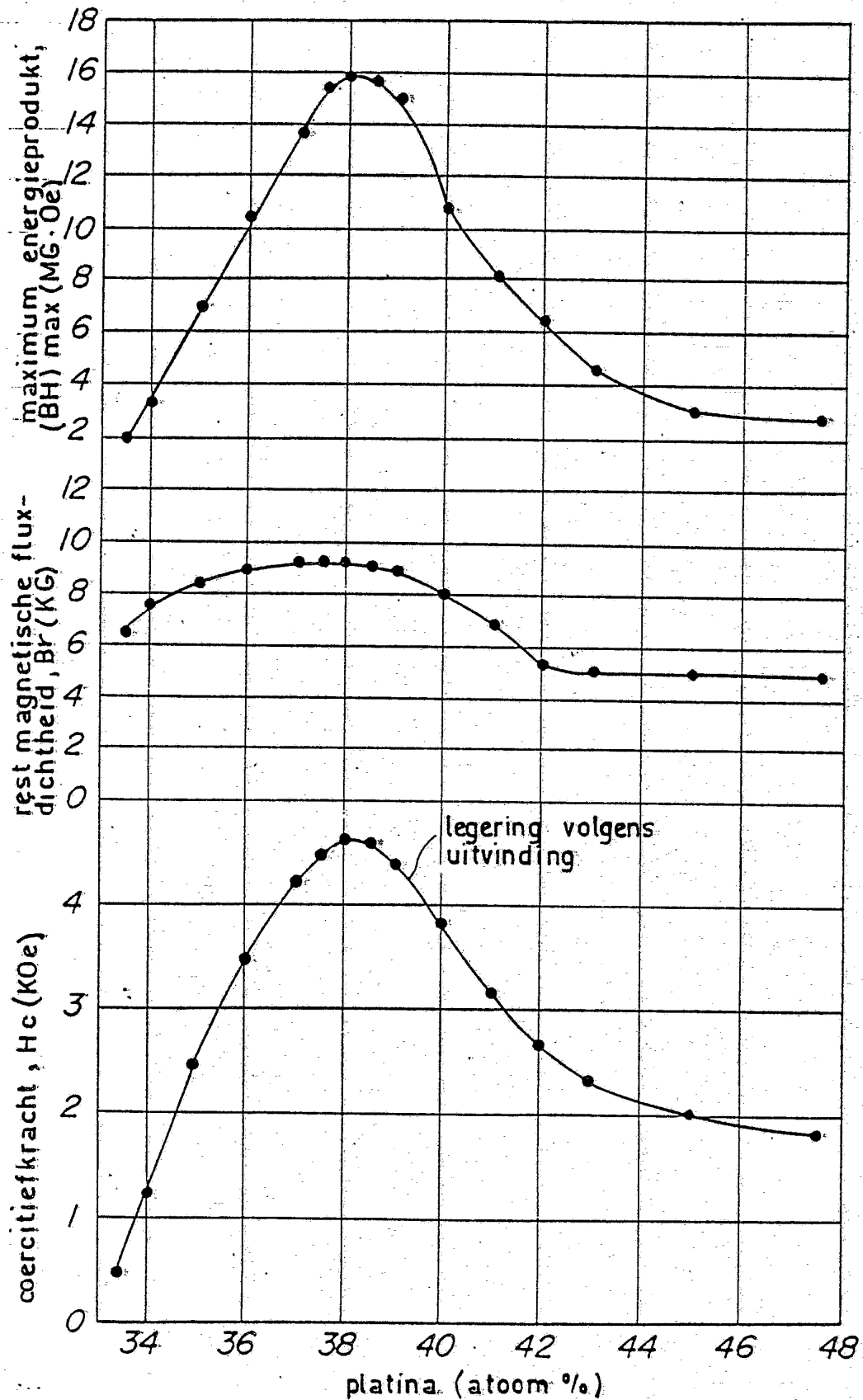
8105076

FIG.3



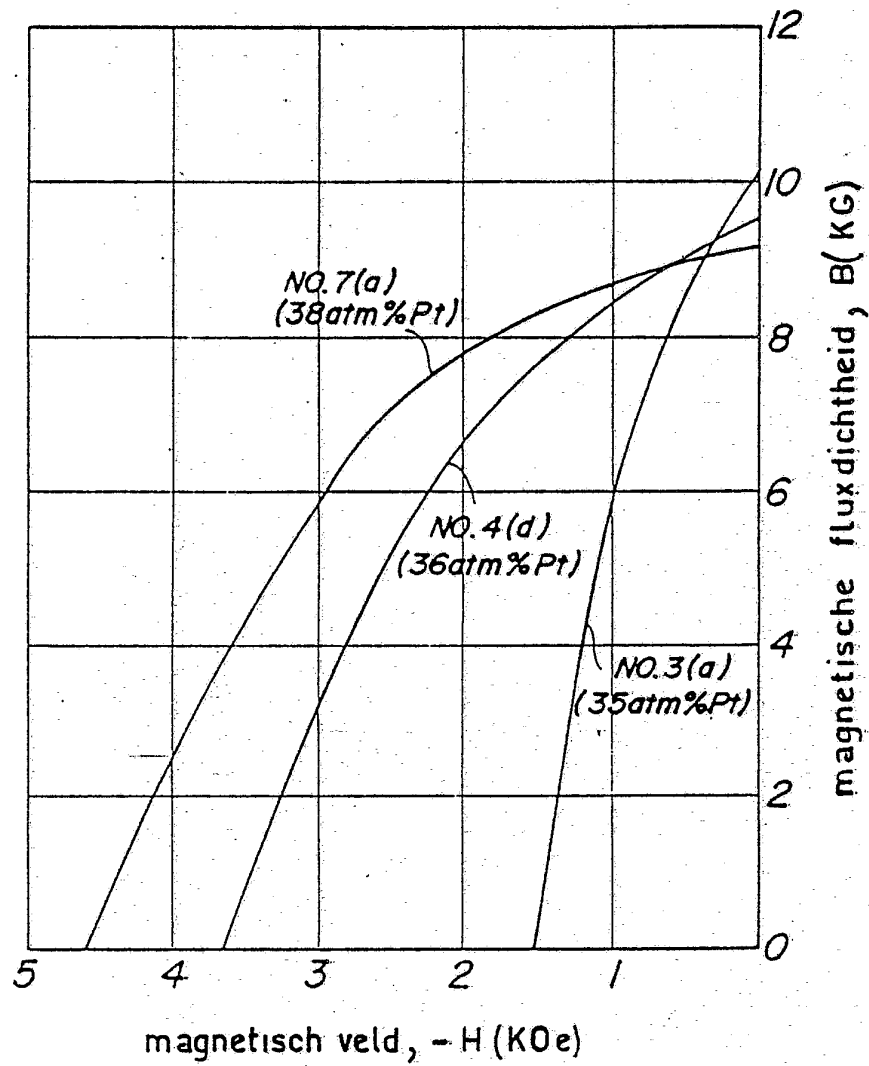
8105076

FIG. 4



8105076

FIG. 5



THE FOUNDATION: THE RESEARCH INSTITUTE OF ELECTRIC AND MAGNETIC ALLOYS, Sendai City, Japan.

8105076