

ČESkoslovenská
Socialistická
Republika
(18)



ÚřAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

216666
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
B 22 F 1/00

- [22] Přihlášeno 25 01 74
[21] (PV 497-74)
[32] (31) (33) Právo přednosti od 26 01 78
(P 23 03 697.7)
Německá spolková republika
[40] Zveřejněno 30 06 81
[45] Vydání 15 12 84

(72)
Autor vynálezu

DOMAZER HANS-GÜNTER dr. dipl. ing., ESSEN (NSR)

(73)
Majitel patentu

TH. GOLDSCHMIDT, A. G., ESSEN (NSR)

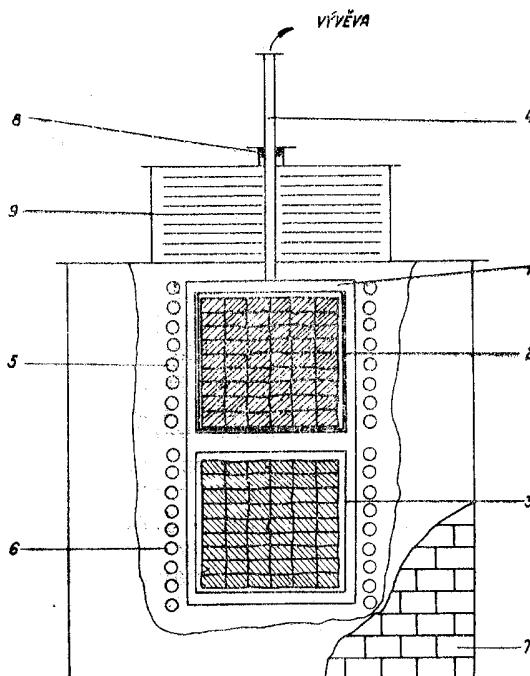
(54) Způsob výroby práškových nebo snadno práškovatelných slitin prvků vzácných zemin s kobaltem a zařízení k provádění tohoto způsobu

1

Způsob výroby práškových nebo snadno práškovatelných slitin prvků vzácných zemin s kobaltem, při němž se směsi jemnozrnných kysličníků prvků vzácných zemin s kobaltem redukuje plyným vápníkem při teplotách 1000 až 1400 °C a tlaku $\leq 1,333$ Pa. Reakční produkt se rozmění mechanicky na částice o velikosti $<100 \mu\text{m}$ a vzniklá slitina se oddělí od vedlejších produktů reakce, zejména od kysličníku vápenatého.

Zařízení k výhodnému provádění způsobu sestává z pece uzavřené proti vnější atmosféře, která obsahuje reakční prostor, který lze evakuovat, a dvě odděleně vyhřívatelné nahoře otevřené reakční nádoby. Ve spodní reakční nádobě se získává reakcí kysličníku vápenatého s hliníkem kovový vápník. Redukční způsob podle vynálezu se uskutečňuje v druhé horní reakční nádobě.

2



Vynález se týká způsobu výroby práškových nebo snadno práškovatelných slitin prvků vzácných zemin s kobalem a zařízení k provádění tohoto způsobu.

Vzácnými zeminami pro použití u způsobu podle vynálezu jsou méně kysličníky prvků třetí skupiny periodického systému, tj. yttria s atomovou hmotností 39 a řady prvků lanthan až lutecium s atomovými hmotnostmi 57 až 71.

K výrobě práškovitých slitin prvků vzácných zemin s kobalem se používá známých tavných a práškových metalurgických pochodů.

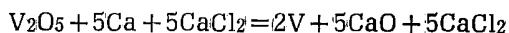
U tavného metalurgického způsobu se vyhází z postupu, že se pod ochranným plynem nebo vakuem vyrábí tavenina prvků vzácné zeminy s kobalem, která se pak více nebo méně nákladným litím převede v nový vhodný kompaktní odlitek. Přitom vzniklé pruty lze pro jejich fyzikální vlastnosti snadno rozmělnit. K rozmělení se používá různých mlecích zařízení a slitiny lze rozmělnit až na částice velikosti 3 až 10 μm . Takto získané práškové slitiny jsou však velmi citlivé na oxidační vlivy, především na vlhký okolní vzduch a musí se proto před dalším zpracováním chránit před napadením kyslíkem nebo vlhkostí.

Slitinové prášky se pak vpraví do vhodných lisovacích forem při volném násypu a v magnetickém poli se srovnávají s určitým energetickým zhuštěním. Toto zhuštění se provádí buď isostaticky nebo hydrostaticky. Hustota výlisků přitom dosahuje hodnot 75 až 85 % teoretické hustoty příslušné slitiny. Potom následuje pod atmosférou ochranného plynu nebo pod vakuem při teplotách 1180 až 1400 °C slinutí prášků v kompaktní magnety.

Z patentového spisu NSR č. 1958 280 je již znám způsob výroby intermetalických sloučenin pro trvalé magnety z jemných částic, tvořené nejméně jedním 3d-přechodným prvkem a jedním nebo několika kovy vzácných zemin, vyznačený tím, že v stoichiometrickém poměru s práškem přečištěným 3d-přechodným prvkem, slisuje se směs v surový výlisek, který se pak při vyloučení vlivu dusíku, kyslíku a uhlíku slinuje při teplotě 750 až 1250 °C po dobu 4 až 10 hodin. Přitom se vychází například z kovového samaria, které se převede pod proudem vodíku při zvýšených teplotách v hydrid samaria. Jako většina hydridů kovů je také hydrid samaria křehký a dá se snadno rozmělnit. Rozemeleli se jemně zrnitý hydrid samaria s práškem kobaltu a produkty se slinou, získají se rovněž slitiny permanentních magnetů v kompaktním stavu, které se musí stejně jako u odlítých prutů rozmělnit, zmagnetisovat, slisovat a slinout v trvalé magnety.

Z dosavadního stavu techniky je také již známo vyrábět kovy z jejich kysličníků redukcí vápníkem. Tak například již od roku 1927 je známa redukce kysličníku van-

dičného vápníku v přítomnosti chloridu vápenatého podle rovnice



Redukce se provádí v ocelové bombě při teplotách 900 až 950 °C. Přitom se získá kov čistý až 99,80 %. Tototo způsobu se podle uvedeného základního principu, i když po technologické stránce silně zmodernisovaného, používá až dodnes. Místo kysličníku vanadičného bylo již použito také kysličníku zirkonu, titanu, niklu a wolframu.

Redukce kysličníků prvků vzácných zemin vápníkem je sice již známá, avšak nijak se významněji neuplatnila, poněvadž reakční teplo je velmi slabě negativní a od teploty 1873 K se stává slabě pozitivní, takže reakce probíhá se značnou spotřebou tepla, v důsledku čehož se daří jen obtížně získat větší množství příslušného kovu.

Úkolem vynálezu je vyrobit slitiny prvků vzácných zemin s kobalem, které by se daly snadno práškovat nebo které by přímo byly ve tvaru prášků a u nichž by bylo možno molový poměr složek slitiny přesně nastřídit, takže za stejných reakčních podmínek se pak získají slitiny, jejichž struktura a strukturní součásti z hlediska druhu a množství jsou reprodukovatelné. To má pro výrobu slitin permanentních magnetů velkou důležitost, poněvadž obsah magnetický účinné složky struktury má být co největší.

Tento úkol je vyřešen podle vynálezu způsobem výroby práškových nebo snadno práškovatelných slitin prvků vzácných zemin s kobalem, vyznačeným tím, že se směsi jemnozrnných kysličníků prvků vzácných zemin a kobaltu redukují při teplotách 1000 až 1400 °C a při tlaku $\leq 1,333 \text{ Pa}$ plynům vápníkem, reakční produkt se mechanicky rozmění na částice velikosti $< 100 \mu\text{m}$ a vzniklá sliná pruku vzácných zemin a kobaltu se oddělí od vedlejších produktů reakce zpracováním vodnou kyselinou nebo magneticky nebo extrahováním.

Přitom se využije odlišných termodynamických poměrů kysličníků prvků vzácných zemin a kobaltu. Zatímco, jak shora uvedeno, probíhá kalciotermická redukce kysličníku prvků vzácných zemin slabě exotermicky, probíhá redukce kysličníku nebo kysličníků kobaltu silně exotermicky, tepelná bilance redukce se stane pozitivní a směs kysličníků lze redukovat rychle, kvantitativně a při únosných tepelných podmínkách. Tento kalciotermický způsob s dvojí reakcí při redukci je nový.

Jako kysličníky kobaltu přicházejí v úvahu zejména kysličník kobaltitý Co_2O_3 a kysličník kobaltnatokobaltitý Co_3O_4 .

Směs kysličníků kovů vzácných zemin s kobalem se zvolí podle žádané struktury slitiny a její stavby. Poněvadž v podstatě jsou žádány hlavně sloučeniny kovu vzácných zemin Co_7 , kovu vzácných zemin Co_5

a kovu vzácných zemin Co₁₇, je účelné podle výhodné složky struktury redukovat směs kysličníků kovů vzácných zemin a kobaltu v takovém poměru, aby výsledný atomový poměr byl 1:3 až 1:9. Poněvadž zpravidla se dává přednost fázi kov vzácných zemin Co₅, je také atomový poměr kovů vzácných zemin ke kobaltu 1:5.

Co se týče volby prvků vzácných zemin, závisí na ceně energetickém produktu vzniklých magnetových materiálů, zda se použije jako kysličníků prvků vzácných zemin poměrně levných kysličníků lanthanu a ceru nebo jiných kysličníků prvků vzácných zemin nebo čistého nebo téměř čistého kysličníku samaritěho, který je obzvláště vhodný k výrobě materiálů pro permanentní magnety.

Reakce probíhá při teplotách 1000 až 1400 °C, přičemž tlak se udržuje nejvýše na 1,333 Pa.

Kalciotermická redukce se provádí vápníkem v plynném stavu. Jakmile začne reakce probíhat, její průběh ve směsi kysličníků je již při uvedených teplotách snadný, a kvantitativní. Vzniká práškovitý až kompaktní reakční produkt. Je-li produkt kompaktní, dá se snadno práškovat. Produkt kromě vzniklé slitiny prvků vzácných zemin s kobaltem obsahuje jako znečištění hlavně kysličník vápenatý. Tuto znečištění lze se sloučením prvků vzácných zemin s kobaltem odstranit jednoduchým způsobem. Po mechanickém rozmělnění reakčního produktu na částice velikosti <100 μm, vylouží se kysličník vápenatý zředěnou kyselinou, například zředěnou kyselinou solnou nebo octovou, nebo se odlučí magnetovým odlučovačem nebo známým extrakčním postupem.

Z četných starších německých patentových spisů je již známo, že lze určité podíly kobaltu v slitinách prvků vzácných zemin s kobaltem nahradit jedním nebo více prvky jako jsou železo, nikl, mangan a měd. Výroba takových mcdifikovaných slitin je možná i u nového redukčního způsobu podle vynálezu, u něhož se až 60 molových procent kysličníku kobaltitého nahradí jedním nebo více prvky, jako železem, niklem, mangarem, mědí nebo jejich kysličníky.

U redukce podle vynálezu vznikají velmi jemné prášky v rozsahu velikostí částic >0 až <20 μm. Tento rozsah je prakticky dán různými podíly kysličníku prvků vzácných zemin, kysličníku kobaltu a vápníku. Pro další zpracování i k dosažení jiných vlastností prášků může být podle okolnosti také výhodné zhrubnutí prášku. Hrubozrnností prášku lze dosáhnout například třemi odlišnými opatřeními, prováděnými buď jednotlivě, nebo v kombinaci. Jedním z těchto opatření je částečné nahrazení kysličníku kobaltu kobaltovým práškem. Čím větší množství kysličníku kobaltu se nahradí kobaltovým práškem, tím hrubozrnnější bude výsledný prášek. Nahrazování kysličníku kobaltu kobaltovým práškem jsou však kladený meze

termodynamikou způsobu výroby prášků, takže prakticky nelze nahradit více než 80 % kysličníku kobaltu práškovitým kobalem. Přitom zhrubnou částice prášku až asi na 200 až 300 μm.

Druhá možnost, jak zvýšit hrubozrnnost prášku, spočívá v tom, že se ke směsi kysličníku prvků vzácných zemin s kysličníkem kobaltu přidá až 50 obj. % chloridu vápenatého. Chlorid vápenatý vytváří během redukce kapalnou fázi a proto podporuje růst zrna.

Ještě další možností je přídavek až 10 obj. procent síry do směsi kysličníků. Je to odůvodněno tím, že exotermický tvoří sirník vápenatý, čímž se příslušně zvyšuje teplota.

Jak chlorid vápenatý, tak také vznikající sirník vápenatý lze snadno z reakčního produktu vyprat nebo jinak oddělit.

Jak již bylo uvedeno, provádí se redukce vápníkem v plynném stavu. Přitom je účelné vyrábět plynný vápník v reakčním prostoru, ve kterém také probíhá redukce směsi kysličníku prvků vzácných zemin s kysličníkem kobaltu. Přitom se však pro výrobu plynného vápníku použije v reakčním prostoru zvláštní reakční nádoby. K uvolnění vápníku ve větším množství se hodí reakce jemnozrnného kysličníku vápenatého s práškovým hliníkem při teplotách 100 až 1500 °C. Současná výroba vápníku před redukcí kysličníku prvků vzácných zemin s kysličníkem kobaltu nebo během redukce je zvláště výhodná k provádění způsobu podle vynálezu.

Tento výhodný způsob redukce se s výhodou provádí ve speciálním zařízení, tvořeném pecí uzavřenou vůči vnější atmosféře a opatřenou s výhodou uprostřed umístěným reakčním prostorem, vyčerpaným vývěvou na tlak <1,333 Pa až 0,1333 Pa, který obsahuje dvě od sebe oddělené, vytápěné nahoře otevřené reakční nádoby. Jedna z nich slouží k umístění směsi kysličníků prvků vzácných zemin s kobaltem, druhá k umístění směsi kysličníku vápenatého a hliníku.

Přitom je zvláště výhodné, je-li reakční nádoba pro reakci kysličníku vápenatého s hliníkem uspořádána pod reakční nádobou obsahující směs kysličníků prvků vzácných zemin s kobaltem. Reakční prostor je vyroben účelně z chromoniklové oceli a také reakční nádoba obsahující směsi kysličníků prvků vzácných zemin a kysličníku kobaltu. S výhodou je tato reakční nádoba vyložena kysličníkem vápenatým. Tím se zabrání tomu, aby prvky vzácných zemin nenapadaly stěny nádoby. Naproti tomu zcela postačí, je-li reakční nádoba, ve které se vyrábí vápník reakcí kysličníku vápenatého s hliníkem, vyrobena ze železa.

Reakční prostor má v závislosti na velikosti reakčních nádob v něm obsažených určitý průměr. Odsávací potrubí, sahající z reakčního prostoru až k vývěvě, má mít vzhledem k průměru reakčního prostoru malý vnitřní průměr, maximálně 10 mm. Uvolní-

-li se při reakci kysličníku vápenatého s práškovým hliníkem vápník v plynném stavu, kondensuje část vápníku v chladnější části odsávacího potrubí, až nakonec uzavře reakční prostor vyčerpaný až na tlak $\leq 1,333$ Pa malou vápníkovou zátkou, takže celá soustava se samočinně utěsní. Účelně se s výhodou odsávací potrubí obklopí v horní části peci chladicími součástmi, jako např. ochranými štíty proti sálání tepla.

Aby se působilo proti deformacím reakčního prostoru působeným podtlakem v němž udržovaným, je účelné umístit pec, obklopující reakční nádoby, v prostoru evakuovaném na podtlak 13,33 Pa.

Příklad provedení zařízení podle vynálezu je znázorněn schematicky na výkresu.

Redukční pec má uvnitř reakční prostor 1, v němž jsou uspořádány dvě reakční nádoby 2 a 3, z nichž horní reakční nádoba 2 je vyložena kysličníkem vápenatým a slouží k uložení směsi kysličníků prvků vzácných zemin a kobaltu, účelně slisovaných do tvaru výlisků. Spodní reakční nádoba 3 slouží k uložení směsi kysličníku vápenatého a práškového hliníku. Tenkým odsávacím potrubím 4 vyrobeným z ocele a umístěným na horním konci reakčního prostoru 1 lze reakční prostor evakuovat až na tlak 1,333 Pa. Pec je plynотěsná a vůči vnější atmosféře je utěsněna utěsněním 8 umístěným ve výstupu odsávacího potrubí 4. V horní části peci jsou umístěny ochranné štíty 9, které odražejí resp. pohlcují teplo z reakčního prostoru, takže odsávací potrubí 4 může být chladnější než reakční prostor 1. Vně reakčního prostoru jsou uspořádány dvě, nezávisle na sobě zapojitelné topné soustavy 5, 6 pro vyhřívání horní reakční nádoby 2 a spodní reakční nádoby 3. Pecní vyzdívka 7 je účelně tvořena magnezitovými cihlami, spojovanými beze spár.

Pec podle vynálezu pracuje následujícím způsobem.

Z technického bezvodého kysličníku vápenatého s maximální velikostí zrn 50μ a jemnozrnného práškového hliníku, jehož 75% má velikost zrna $< 60 \mu$ se vylisují výliský

lisovací tlakem 392 MPa, o průměru 30 mm a výšce 30 mm. Tyto výliský se navrství do spodní reakční nádoby 3, která se vloží do reakčního prostoru. Horní reakční nádoba 2 se vyloží kysličníkem vápenatým a pak se naplní výliský ze směsi kysličníku prvků vzácných zemin a kysličníku kobaltu. Tato horní reakční nádoba 2 se postaví na spodní reakční nádobu 3 a potom se celý reakční prostor vakuově těsně uzavře přírubami horního víka peci. Vnitřní vakuum v reakčním prostoru 1 a vnější vakuum v peci se vytvoří současně, přičemž vnitřní vakuum má mít hodnotu asi 1,333 Pa, je-li to možné až 0,333 Pa. Po dosažení předepsaného vakuua se zapojí topná soustava 6 spodní reakční nádoby 3 i topná soustava 5 horní reakční nádoby 2. Ve spodní reakční nádobě 3 nastane reakce již při teplotě 600°C , při které vzniká vápník. Za stálého evakuování reakčního prostoru se teploty obou topných soustav stále zvyšují. V závislosti na tlaku ve spodní reakční nádobě 3 začnou se tvořit od teploty 900°C páry vápníku, které stoupají do horní části reakčního prostoru a poněvadž tam je přebytek redukovadla, pomalu uzavírají tenké přívodní potrubí, poněvadž páry vápníku v rozmezí teplot 600 až 620°C kondensují. Po zkondensovaní par vápníku panuje v reakčním prostoru 1 vysoké vakuum. Poněvadž všude jsou přítomny páry vápníku, začne působit přídavné getrování vápníku, které vede k vázání plynných zbytků.

Účinná doba reakce je asi 2 hodiny. Po této účinné periodě se vypne topení a celá pecní soustava se ochladí na teplotu místnosti. Potom se otevře víko peci, ochranné štíty proti sálání tepla se vyjmou a z reakčního prostoru se vyjmou reakční nádoby. Reakční prostor nádoby se otevře a reakční produkt v horní nádobě 2 se může přivádět k dalšímu zpracování. Je to kyprý až středně tvrdý půroviný koláč a dá se snadno vyjmout z reakční nádoby.

Vlastnosti slinutého prášku, vyrobeného způsobem podle vynálezu, jsou uvedeny v následujících tabulkách obsahujících výsledky provedených zkoušek.

Tabulka 1

Vlastnosti slinutého prášku samaria s kobaltem, zpracovaného chemicky za mokra.

Reakční produkt byl rozemlet a byl vyprán zředěnou kyselinou solnou až do odstra-

nění vápníku. Přebytečná kyselina solná byla pak odstraněna dodatečným vypráním destilovanou vodou.

Zkouška čís.	Obsah samaria hmot. %	Obsah kobaltu hmot. %	Obsah vápníku hmot. %	Obsah kyslíku (ppm)
1	33,12	66,03	0,011	1280
2	32,94	67,00	0,280	830
3	33,18	66,00	0,180	940
4	33,15	66,49	0,045	650
5	33,05	66,30	0,072	610
6	33,45	66,39	0,145	780
7	33,40	66,26	0,070	500
8	32,92	66,70	0,063	1240
9	33,18	66,31	0,710	1000
10	33,28	66,14	0,130	590

Z výsledků analýsy lze ihned usuzovat, že se dá dosáhnout poměrně dobré reproducovatelnosti složení slitiny.

Větší odchylky jsou jen v obsahu vápníku. Obsahy vápníku se mění v rozmezí 630 až

2800 ppm, kdežto u obsahů kyslíku nevznikají žádná příliš velká rozmezí změn. Je to podmíněno použitím samočinně se uzavírajícím reakčním prostorem a redukcí přes prostředí par vápníku.

Tabulka 2

Vlastnosti slinutého prášku samaria s kobalem, zpracovaného magnetovým oddělováním.

V tomto případě byl práškový reakční produkt oddělován přes magnetový oddělovač

Zkouška čís.	Obsah samaria hmot. %	Obsah kobaltu hmot. %	Obsah vápníku hmot. %	Obsah kyslíku (ppm)
1	32,84	66,34	0,284	2820
2	33,09	66,16	0,650	1940
3	32,75	66,40	0,123	1130
4	32,98	66,10	0,134	2000
5	32,75	66,26	0,298	1660
6	33,18	66,10	0,359	1540
7	33,00	65,95	0,099	980
8	32,91	65,92	0,834	1900
9	32,78	66,30	0,810	1530
10	32,77	66,48	0,243	1400

Z výsledků zkoušek s magnetovým oddělováním složek slitiny od nezmagnetizovaného podílu vyplývá, že podíl kysličníku vápenatého je vyšší než ve slitinových prášcích zpracovaných chemicky za mokra. Mimoto jsou také větší odchylky v obsazích samaria a kobaltu.

Obtíž dosáhnout větších stupňů čistoty slitinového prášku spočívá v tom, že vzdor intensivnímu rozmělňování reakčních produktů vznikají vždy znova slitinové prášky obsahující uvnitř kysličníkové všechny.

Je-li tento oxidický podíl malý nebo daleko menší než magnetovatelný kovový podíl, je při oddělování magnetickým polem tento

oxidický podíl přiřazen kovovému podílu a objeví se přirozeně při analýze znova ve slitině prvků vzácných zemin s kobalem resp. ve slitině samaria s kobaltem.

V tabulce 3 jsou uvedeny další fyzikální vlastnosti slitin samaria s kobalem, které byly z redukčních produktů vyextrahovány chemicky za mokra. Důležité je, jak známo, aby kovové svislatelné a slinutelné prášky, které se zpracují v kompaktní slinuté produkty, měly vlastnosti jako sypnou hustotu, hustotu po setřesení a průměrnou velikost částic, které lze stanovit známými zkušebními metodami.

Tabulka 3

Fyzikální vlastnosti slitin samaria s kobalem, zpracovaných chemicky za mokra.

Zkouška čís.	Sypná hustota (g.cm ⁻³)	Hustota po setřesení (g.cm ⁻³)	Průměrná velikost částic (μm)
1	2,85	3,24	25 ± 15
2	3,24	3,85	35 ± 17
3	4,25	4,64	10 ± 3
4	4,30	4,73	12 ± 4
5	2,95	3,90	29 ± 13
6	3,85	4,19	103 ± 28
7	3,20	3,60	150 ± 35
8	4,10	4,45	210 ± 43
9	4,22	4,48	155 ± 25
10	3,45	3,88	160 ± 20

Pokusy 1 až 5 byly prováděny s materiélem 1 gramatomem samaria a 5 gramatomu kobaltu, které byly redukovány ve tvaru jejich kysličníků, pokusy 6 až 10 naproti tomu s 1 gramatomem samaria v podobě kysličníku, se 4 gramatomy kovového kobaltu

a s 1 gramatomem kobaltu ve tvaru kysličníku. Proto také zdě byly zjištěny větší průměrné velikosti částic.

V tabulce 4 jsou uvedeny hodnoty fyzikálních kovových prášků zpracovaných magneticky.

T a b u l k a 4

Fyzikální vlastnosti magneticky zpracovaných slitin samaria s kobaltem.

Zkouška čís.	Sypná hustota (g.cm ⁻³)	Hustota po setřesení (g.cm ⁻³)	Průměrná velikost částic (μm)
1	3,10	3,65	50 ± 10
2	3,60	3,92	41 ± 8
3	4,25	4,75	30 ± 6
4	3,00	3,35	25 ± 5
5	3,10	3,55	19 ± 3
6	4,00	4,25	48 ± 5
7	4,25	4,75	69 ± 7
8	3,95	4,35	75 ± 8
9	4,10	4,40	53 ± 6
10	4,65	4,90	44 ± 5

Hodnoty zkoušek 1 až 5 byly získány rovněž redukcí směsi kysličníků, sestávajících z 1 gramatomu samaria a 5 gramatomu kobal-

tu, vztaženo na kysličník. U zkoušek 6 až 10 byly 4 gramatomy oxidického kobaltu nahrazeny práškem kovového kobaltu.

P R E D M Ě T V Y N Ā L E Z U

1. Způsob výroby práškových nebo snadno průškovatelných slitin prvků vzácných zemin s kobaltem, vyznačený tím, že se směsi jemnozrnných kysličníků prvků vzácných zemin s kobaltem redukují plyným vápníkem při teplotách 1000 až 1400 °C a tlaku ≤ 1,333 Pa, vzniklý reakční produkt se mechanicky rozmělní v částice o velikosti <100 μm a vzniklá slinita prvku vzácných zemin s kobaltem se oddělí od vedlejších produktů reakce zpracováním vodnou kyselinou nebo magneticky nebo extrahováním.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se vzájemně smísí směsi kysličníku prvků vzácných zemin a kobaltu v takovém poměru, aby výsledný atomový poměr vznikající slitiny činil 1 : 3 až 1 : 9, s výhodou 1 : 5.

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že se zpracovává jako kysličník prvků vzácných zemin kysličník samarity.

4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačený tím, že se zpracovává směs, ve které je maximálně 80 % hmot. kysličníku kobaltu nahrazeno práškovým kobaltem.

5. Způsob podle bodů 1 až 4, vyznačený tím, že se zpracovává směs s přísadou až 50 obj. % chloridu vápenatého.

6. Způsob podle bodů 1 až 5, vyznačený tím, že se zpracovává směs s přísadou až 10 obj. % síry.

7. Způsob podle bodů 1 až 6 vyznačený tím, že se zpracovává směs, ve které je na-

hrazeno až 60 molových % kysličníku kobaltu jedním nebo více prvky z řady železo, nikl, mangan a měď, nebo jejich kysličníky.

8. Zařízení k provádění způsobu podle bodů 1 až 7, vyznačené tím, že sestává z pece, uzavřené proti vnější atmosféře, která obsahuje s výhodou uprostřed umístěný reakční prostor, vyčerpaný vývěvou až na podtlak ≤ 1,333 Pa až 0,1333 Pa, ve kterém jsou umístěny dvě od sebe oddělené, nahore otevřené vytápěné reakční nádoby (2, 3).

9. Zařízení podle bodu 8, vyznačené tím, že reakční nádoba (3) pro zreagování kysličníku vápenatého s hliníkem je umístěna pod reakční nádobou (2), obsahující směs kysličníku prvků vzácných zemin a kobaltu.

10. Zařízení podle bodů 8 a 9, vyznačené tím, že reakční nádoba (2), obsahující směs kysličníku prvků vzácných zemin a kobaltu, je vyložena kysličníkem vápenatým.

11. Zařízení podle bodu 8, vyznačené tím, že hrdlo odsávacího potrubí (4) reakčního prostoru pece má maximální světlý průměr 10 mm.

12. Zařízení podle bodu 11, vyznačené tím, že hrdlo odsávacího potrubí (4) je obklopeno chladicími součástmi, jako například ochrannými štíty (9) proti sálání tepla.

13. Zařízení podle bodu 8, vyznačené tím, že pec, obklopující reakční nádoby (2, 3), je umístěna v prostoru, evakuovaném na podtlak 13,33 Pa.

216666

