



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

 (51) Int. Cl.³: C 22 C
H 01 F

 19/07
1/04
Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

(12) **FASCICULE DU BREVET** A5

(11)

642 107

(21) Numéro de la demande: 9729/79

(22) Date de dépôt: 30.10.1979

 (30) Priorité(s): 31.10.1978 JP 53-134323
24.07.1979 JP 54-94001

(24) Brevet délivré le: 30.03.1984

 (45) Fascicule du brevet
publié le: 30.03.1984

 (73) Titulaire(s):
Kabushiki Kaisha Suwa Seikosha, Tokyo (JP)

 (72) Inventeur(s):
Kazutomo Kasai, Suwa-shi/Nagano-ken (JP)

 (74) Mandataire:
Bovard AG, Bern 25
(54) **Matériau pour aimant permanent et procédé de fabrication de ce matériau.**

(57) L'aimant permanent est du type R_2Co_{17} avec inclusion de Sm, cette inclusion étant à faible teneur. La teneur du composé R_2Co_{17} atteint 90% et plus en volume et on obtient une force coercitive très élevée dans un domaine où on peut également obtenir une magnétisation de saturation élevée. L'inclusion de Sm est de 24% au maximum. On choisit judicieusement la teneur (faible) des éléments d'addition M et la teneur en fer est élevée. Finalement, on utilise un agent de combinaison.

REVENDICATIONS

1. Matériau pour aimant permanent, caractérisé en ce qu'il comprend une masse d'un alliage magnétique de Sm, Co, Cu, Fe et M composé pour 90% en volume, au moins, d'une phase simple R_2 (Co, Cu, Fe, M)₁₇, dans laquelle M représente un ou plusieurs éléments du groupe formé par Mn, Si, Ti, Nb, Zr, Hf, Ta, Cr, V, Mo et Al, et R est une terre rare.

2. Matériau selon la revendication 1, dans lequel la composition présente les pourcentages suivants:

$$22,0 \leq \text{Sm} < 24,0,$$

$$2,5 \leq \text{Cu} \leq 13,0,$$

$$18,0 < \text{Fe} \leq 39,0,$$

$$0,3 \leq \text{M} \leq 4,0,$$

le reste étant du Co.

3. Matériau selon la revendication 1, dans lequel la composition présente les pourcentages suivants:

$$22,0 \leq \text{Sm} < 24,0,$$

$$2,5 \leq \text{Cu} \leq 10,0,$$

$$5,0 \leq \text{Fe} \leq 18,0,$$

$$0,3 \leq \text{M} \leq 4,0,$$

le reste étant du Co.

4. Matériau selon l'une des revendications 1, 2 ou 3, caractérisé en ce qu'il comprend une poudre dudit alliage magnétique et un agent de liaison, le volume de ce dernier s'élevant à 10% au moins par rapport au volume du matériau.

5. Matériau selon la revendication 1, dans lequel R est formé par un des éléments suivants ou par un mélange de ces éléments: Sm, Y, Pr, Ce.

6. Procédé de fabrication du matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que, pour obtenir ladite masse, on coule un lingot d'un alliage de Sm, Co, Cu, Fe, et M, puis on traite ce lingot thermiquement de telle façon que sa structure métallographique comprend une phase simple R_2 (Co, Cu, Fe, M)₁₇ occupant au moins 90% du volume du lingot.

La présente invention se rapporte à un matériau pour aimant permanent de haute performance, formé sur la base d'une composition contenant Sm et dans lequel le métal de transition forme une phase simple dans un rapport d'environ 2 à 17.

Les métaux des terres rares et le cobalt formant divers composés tels que RCo_{13} , R_2Co_{17} , RCO_5 , R_5Co_{19} , R_2Co_9 , RCO_3 , RCO_2 , R_2Co_3 , R_4Co_3 , $\text{R}_{23}\text{Co}_{17}$, R_9Co_4 et R_3Co . RCO_5 et R_2Co_{17} ont déjà été utilisés pour des matériaux d'aimants permanents. En particulier, les aimants du type RCO_5 sont utilisés à des fins industrielles et la demande de ces aimants croît avec le temps. L'aimant SmCo_5 , qui est un modèle du type RCO_5 , donne un produit énergétique encore plus élevé que les aimants traditionnels AlNiCo , ferrite et cobalt-platine. En général, R_2Co_{17} a une limite de saturation (M_s) plus élevée que RCO_5 , de sorte que R_2Co_{17} est considéré comme un matériau favorable pour un aimant. Cependant, il conserve une force coercitive H_c réduite. C'est pourquoi on ne connaît pas de tentative pour utiliser pratiquement ce matériau. Toutefois, depuis que l'on sait que la force coercitive augmente par l'addition d'une quantité appropriée de Cu, l'attention des chercheurs s'est portée sur ce matériau.

R_2Co_{17} et R_2Fe_{17} forment un système pseudo-binaire qui sera représenté par $\text{R}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{17}$. M_s augmente de façon correspondante à l'augmentation de X jusqu'à 0,6 et l'anisotropie uniaxiale se maintient. Le champ magnétique anisotropique H_a qui est considéré comme la limite supérieure de la force coercitive est 65 kOe quand X=0. Il diminue à partir d'une valeur de 0,2 pour X et atteint 20 kOe quand X=0,5. Toutefois, en fait, quand Fe est ajouté à $\text{Sm}_2(\text{CoCu})_{17}$ même en dessous de 10% en poids de Fe, on observe une

détérioration considérable de la force coercitive. Ainsi, les avantages dus à l'augmentation de M_s ne sont pas utilisés efficacement.

D'autre part, si on ajoute Cu, la valeur M_s est considérablement réduite, même si la force coercitive augmente. Selon l'expérience de la requérante consistant à remplacer Co par Cu pour autant que $\text{Sm}_2(\text{CoCu})_{17}$ est maintenu, M_s diminue de 12% par le remplacement de 8% en poids de Cu et de 25% par le remplacement de 16% en poids de Cu. La réduction de la force coercitive provoquée par le remplacement du Fe et la diminution de la magnétisation à saturation due au remplacement du cuivre sont améliorées par une faible adjonction de l'autre élément. Même si Cu diminue en dessous de 8% en poids et Fe augmente au-dessus de 15% en poids, on obtient des valeurs de H_c atteignant 6 kOe et plus. Mais dans un aimant permanent qui comporte Zr, le rapport de Sm au métal de transition (appelé ci-après rapport TM) n'est pas de 2 à 17, mais approximativement de 1 à 7. Dans le domaine pris des valeurs TM de 1 à 7, le métal de la phase 1 à 5 du rapport TM 1 à 5 et le métal de la phase 2 à 17 du rapport TM 2 à 17 coexistent.

En comparant SmCo_5 qui forme la phase 1 à 5 fondamentale à $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ qui forme la phase 2 à 17 fondamentale, le M_s de SmCo_5 atteint la valeur très basse de 10,0 kg. Si Fe est remplacé par Co dans le $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, M_s augmente. Mais dans le SmCo_5 , M_s n'est que peu affecté par le remplacement de Fe, selon l'expérience de la requérante. En outre, le fait suivant devient évident par une analyse aux rayons X. La solubilité à l'état solide de Cu dans la phase 1 à 5 est supérieure à celle dans la phase 2 à 17. En particulier, le Cu se dissout davantage dans la phase 1 à 5 dans le domaine de coexistence des deux phases. Ainsi, dans le domaine pris du rapport TM 1 à 7, la phase 1 à 5 dont la magnétisation à saturation M_s est basse se produit en grande quantité. Outre le fait que la phase 1 à 5 a la propriété d'inclure une grande partie du Cu, ce qui provoque la réduction de M_s , le Zr de la phase 1 à 5 capte le Fe et forme un composé avec lui. C'est pourquoi un aimant de haute performance est difficile à obtenir.

Ici, nous étudions si un lingot ne pourrait pas être formé entièrement de la phase simple 2 à 17. Les expériences ont donné pour résultat que le lingot est formé de la phase simple dans une plage de rapport TM allant de 1 à 8,1 à 1 à 8,3.

En outre, la phase 2 à 17 produit une force coercitive élevée, même si la teneur du composant Cu est inférieure à celle incluse dans l'alliage 1:7. Ce fait est vérifié par l'aimant permanent fait du lingot de la phase simple 2 à 17. Dans la phase 2 à 17, le lingot contenant 5,6% en poids de Cu peut avoir une force coercitive intrinsèque supérieure à 5 kOe. Originellement, la phase 2 à 17 a un M_s élevé et l'inclusion de Cu peut être faible. C'est pourquoi l'alliage à haut M_s est réalisé par la phase simple 2 à 17. La valeur de M_s de l'aimant fritté atteint 11 kg pour l'alliage 1 à 7 et 12 kg pour l'alliage 2 à 17.

L'inventeur de la présente invention a encore étudié ce problème et développé un nouvel aimant permanent du type SmCuFeCo comme alliage dans lequel sont ajoutées de petites quantités de Mn, Zr et Ti. L'invention a été présentée dans la demande de brevet japonais N° 14323/78.

L'objet de la présente invention, présenté ici, résulte d'un développement ultérieur des études à la base de l'invention précédente. Selon cette invention, on a trouvé qu'il était possible d'augmenter encore la teneur en Fe.

Ainsi, un premier objet de l'invention consiste en un matériau pour aimant permanent, caractérisé en ce qu'il comprend une masse d'un alliage magnétique de Sm, Co, Cu, Fe et M composé pour 90% en volume, au moins, d'une phase simple R_2 (Co, Cu, Fe, M)₁₇, dans laquelle M représente un ou plusieurs éléments du groupe formé par Mn, Si, Ti, Nb, Zr, Hf, Ta, Cr, V, Mo et Al, et R est une terre rare.

Un autre objet de l'invention est un procédé de fabrication du matériau, caractérisé en ce que, pour obtenir ladite masse, on coule un lingot d'un alliage de Sm, Co, Cu, Fe, et M, puis on traite ce lingot thermiquement de telle façon que sa structure métallographi-

que comprend une phase simple R_2 (Co, Cu, Fe, M)₁₇ occupant au moins 90% du volume du lingot.

Les aimants obtenus au moyen de ce matériau présentent des propriétés que l'on peut définir en disant que la force coercitive intrinsèque du lingot coulé est égale ou supérieure à $iH_c = 5$ kOe, tandis que la limite de saturation magnétique est égale ou supérieure à $M_s = 12,0$ kg.

On va expliquer ci-après en détail comment l'invention peut être réalisée et donner différents exemples d'exécution.

Quand Sm diminue en dessous de 22% en poids, la phase 2 à 17 coexiste avec FeCo qui produit une faible force coercitive, de sorte que l'on ne peut obtenir un iH_c de plus de 5,0 kOe. Quand la teneur du Cu inclus est 2,5% en poids et moins, la force coercitive atteint plus de 5,0 kOe. En outre, le Cu doit atteindre 13,0% en poids ou moins pour que M_s soit de 12,0 kg ou plus.

Le fer a ainsi pour effet d'augmenter la valeur de M_s et cet effet prend une apparence évidente au-dessus de 18%. D'autre part, le iH_c diminue. Toutefois, cet effet est couvert en choisissant des conditions de traitement thermique convenables. Dans ces conditions, on peut ajouter Fe jusqu'à 39%. Parmi les éléments M, on en choisit un ou plusieurs de façon particulière, tels que manganèse (Mn), silicium (Si), titane (Ti), niobium (Nb), hafnium (Hf), chrome (Cr), vanadium (V), molybdène (Mo), aluminium (Al), zirconium (Zr). Ces éléments sont ajoutés indépendamment ou en combinaison. Ainsi, on peut améliorer le iH_c . L'effet n'est pas toujours le même, mais toute adjonction augmente la force coercitive. Il semble que cela favorise la réduction de la phase riche en Cu dans la phase simple 2 à 17 au cours du traitement thermique de l'alliage et le contrôle de la dispersion afin de promouvoir l'effet de pinning sur les frontières des domaines. Ces éléments commencent à produire leurs effets à partir

du moment où leur inclusion dépasse 1,3%. Toutefois, en fonction de l'augmentation de leur teneur, le M_s se détériore. Considérant ces divers effets limitatifs, on prévoit que l'élément en question sera compris entre 0,3 et 4%.

Cette dernière valeur représente la somme totale des éléments ajoutés indépendamment ou en combinaison sans que les proportions individuelles soient fixées.

Comme on le voit, pour satisfaire la condition de l'invention qui vise à obtenir un aimant de M_s élevé et dont l'énergie magnétique est élevée, la phase 2 à 17 doit correspondre à 90% ou plus de la composition. Ainsi, dès le début, cet aimant diffère des aimants traditionnels qui comportent la coexistence des phases 1 à 5 et 2 à 17.

Ci-dessous sont décrites trois formes de réalisation d'une première formule pour l'obtention de l'aimant permanent selon l'invention.

Première forme de réalisation

L'alliage se compose fondamentalement de 23,0% Sm, 8,0% Cu, 21,0% Fe, 0,5% M et le reste Co. Cet alliage est fondu, puis moulu minutieusement en une poudre de 2 à 50 μ dans des conditions qui évitent l'oxydation. Puis cette matière est mise en forme dans un champ magnétique, frittée à 1220°C, traitée par solubilisation à 1140°C, puis vieillie pendant 14 h à 820°C. De cette façon, on obtient un aimant permanent.

Le tableau 1 montre les résultats de mesures du magnétisme de cet aimant. Quand la structure métallographique de l'aimant fritté est observée, on trouve 90% et plus de la phase 2 à 17 et, pour le reste, des phases riches en FeCo et des phases oxydantes (analyse aux rayons X).

Tableau 1

Caractéristiques M élément rapport	M_s	Br	$i H_c$	B Hmax
0	13,5 kg	7,5 kg	3,2 kOe	11,5 mgOe
Ti	13,2	10,8	5,9	24,0
1/1 Nb + Mn	13,5	10,8	6,1	24,3
1/1 Zr + Si	13,1	11,6	6,8	30,2
2/1 Ti + Nb	12,9	10,9	6,5	27,2

Dans ce tableau, un des éléments M est représenté. Cependant, les autres éléments M forment le même effet.

Deuxième forme de réalisation

L'alliage est composé fondamentalement de 23,0% Sm, 8,0% Cu, 21,0% Fe, le reste étant Co, et on y ajoute comme élément M le Ti dont la teneur varie de 0,5 à 3,5%. La caractéristique magnétique

qui change en fonction de la teneur de l'addition Ti est montrée dans le tableau suivant. Le reste du procédé de fabrication de l'aimant est le même que pour la première forme de réalisation.

Tableau 2

Caractéristiques Quantité de Ti	M_s	Br	$i H_c$	B $\times$ Hmax
0	13,5 kg	7,5 kg	3,2 kOe	11,5 mgOe
0,5	13,3	10,7	5,7	22,5
1,0	13,2	10,8	5,9	24,1
2,5	13,2	10,8	5,9	24,0
3,5	12,9	10,7	7,4	25,5
4,5	12,5	10,5	7,0	25,0

Troisième forme de réalisation

Le lingot coulé avec 2,5% Ti subit un traitement thermique approprié, puis il est réduit par moulage en une poudre fine de 3 à 50 μ . Une quantité de 1,7% en volume d'une résine époxy liquide est mélangée à cette poudre, l'ensemble est pressé et mis en forme dans un champ magnétique, puis chauffé de façon à solidifier le tout par polymérisation. La caractéristique magnétique de cet aimant était $M_s = 8,8$ kg, $B_r = 8,1$ kg, $1 H_c = 5,9$ kOe, $bH_c = 5,5$ kOe et $B \times H_{max} = 15,2$ mgOe.

Cette réalisation montre un cas où le moulage sous pression utilise le durcissement de la résine à la chaleur. Les résines plastiques à la chaleur peuvent aussi être utilisées comme agent de combinaison. L'aimant est formé non seulement par le moulage sous pression, mais aussi par moulage en injection et par moulage en imprégnation. La quantité de l'agent de combinaison sera faible par rapport aux caractéristiques magnétiques, mais forte par rapport aux propriétés de moulage et à la rigidité du moulage. Quand l'agent de combinaison atteint 10% en volume et moins, le produit n'est pas suffisamment rigide. Mais quand le rapport de l'agent de combinaison dépasse 50% en volume, la caractéristique magnétique de l'aimant décroît considérablement. Cependant, il y a un cas dans lequel l'aimant ayant au-dessus de 50% en volume de l'agent de combinaison ne tombe pas dans l'objet de cette invention.

On décrira maintenant la seconde série des formes de réalisation possibles dans le cadre de l'invention.

Comme on l'a vu, si la teneur en Sm décroît en dessous de 22% en poids, la phase 2 à 17 coexiste avec FeCo et on a une force coercitive faible. Le $1H_c$ de 5,0 kOe et plus ne peut pas être obtenu. Quand la quantité de Cu incluse est inférieure à 2,5% en poids, la force coercitive obtenue est plus de 5,0 kOe. En outre, le Cu doit être inférieur à 10,0% en poids, afin que M_s soit supérieur à 12,0 kg.

Une quantité de Fe supérieure à 5% a pour effet d'augmenter la valeur M_s . Toutefois, au-dessus de 18%, la teneur en Fe diminue considérablement la valeur de $1H_c$. De ce fait, l'inclusion de Fe est limitée à 5 à 18%. On choisit un ou plusieurs éléments d'addition M dans le groupe déjà mentionné plus haut et comprenant Mn, Si, Ti, Nb, Hf, Cr, V, Mo, Al, Zr. Les effets sont les mêmes que précédemment. Ces éléments commencent à produire un effet au-dessus de 0,3%. Le domaine d'inclusion sera limité de 0,3 à 4%.

Pour satisfaire les conditions de l'invention qui tend à obtenir un aimant ayant un M_s élevé et une forte énergie magnétique, la phase 2 à 17 est déterminée pour faire 90% et plus de la composition. De ce fait, dès le début, l'aimant tend à être différent des aimants permanents traditionnels qui utilisent la coexistence de la phase 1 à 5 et de la phase 2 à 17. Cette invention résulte ainsi de développements ultérieurs à partir des demandes de brevets japonais Nos 79332/78 et 80746/78, dans lesquelles seul le Zr est choisi parmi les éléments M et est ajouté indépendamment. C'est pourquoi on renoncera ici à la description des données expérimentales sur les composants fondamentaux et on décrira encore deux ou trois réalisations de la présente invention avec addition de divers éléments M.

Quatrième forme de réalisation

L'alliage composé fondamentalement de 23,3% Sm, 4,9% Cu, 15,0% Fe, 2% M et le reste Co est fondu, puis broyé en poudre fine de 2 à 30 μ sous protection contre l'oxydation. Puis il est mis en forme dans un champ magnétique, fritté à 1200°C, traité en solubilisation à 1180°C et vieilli pendant 2 h à 850°C. De cette manière, on obtient un aimant permanent.

Le tableau 3 montre les résultats des mesures du magnétisme de cet aimant. Quand la structure métallurgique de l'aimant est observée, on trouve 95% et plus de phase 2 à 17 et d'autres phases riches en FeCo et des phases d'oxydation (analyse aux rayons X).

Tableau 3

Caractéristiques M élément rapport	M_s	B_r	$1H_c$	$B \times H_{max}$
0	12,9 kg	10,0 kg	4,7 kOe	15,9 mgOe
Ti	12,7	10,8	6,8	26,3
Si	12,7	11,0	7,2	21,1
1/1 Zr + Cr	12,5	11,0	7,2	27,9
1/2 Ti + Mo	12,7	10,8	6,6	26,6

Dans ce tableau, un des éléments M est représenté. Les autres éléments ont le même effet.

Cinquième forme de réalisation

L'alliage est composé fondamentalement de 23,5% Sm, 7,5% Cu, 9,0% Fe et le reste Co. Comme élément M, on ajoute Ti en variant la teneur de 0,5% à 3,5%. Les caractéristiques magnétiques

qui se modifient en fonction de l'adjonction de Ti sont représentées dans le tableau 4. Le reste de la procédure de fabrication de l'aimant est pareil à ce qui est décrit dans la forme d'exécution 1.

Tableau 4

Caractéristiques M élément rapport	M_s	B_r	$1H_c$	$B \times H_{max}$
0	12,7 kg	10,1 kg	5,0 kOe	18,3 mgOe
0,5	12,7	10,5	5,7	20,7
1,5	12,5	10,8	6,7	27,2
2,5	12,4	10,8	6,8	25,8
3,5	12,0	10,1	8,2	20,3

Sixième forme de réalisation

Un lingot ayant 1,5% Ti, formé selon la réalisation précédente, est soumis au traitement thermique voulu, puis broyé en poudre fine de 3 à 50 μ . 20% en volume d'une résine époxy liquide est mélangée à cette poudre, pressée et mise en forme dans le champ magnétique. Finalement, le mélange est chauffé pour durcir la résine par polymérisation. Les caractéristiques magnétiques de cet aimant sont: $M_s = 8,2$ kg, $B_r = 7,6$ kg, $iH_c = 6,7$ kOe, $bH_c = 6,0$ kOe et $B \times H_{max} = 14,1$ mgOe.

Cette réalisation montre un exemple de moulage sous pression utilisant une résine durcissant à chaud. La résine plastique à la chaleur peut aussi être utilisée comme agent de combinaison. L'aimant n'est pas formé seulement par moulage sous pression, mais aussi, si on le désire, par moulage, en injection ou par moulage en imprégnation. La teneur en agent de combinaison est faible pour ce qui est du Ti. La caractéristique magnétique est élevée par rapport à la coulabilité, qui est aussi très élevée, et par rapport à la rigidité de forme, qui est aussi élevée. Quand la proportion de l'agent de com-

binaison est de 10% en volume ou inférieure, le produit n'est pas suffisamment rigide. Mais quand cette proportion dépasse 50% en volume, la caractéristique magnétique de l'aimant diminue considérablement.

Cependant, il y a un cas dans lequel l'aimant a plus de 50% en volume d'agent de combinaison et il ne rentre pas dans le cadre de cette invention.

L'invention permet de produire un aimant ayant un haut produit énergétique et s'applique largement dans l'industrie, par exemple pour des moteurs de montres électroniques, des microphones de petites dimensions, des émetteurs acoustiques, des petits moteurs, etc.

L'invention réside principalement dans le fait que l'on a une seule phase R_2Co_{17} , et s'applique non seulement au Sm comme décrit ci-dessus, mais aussi bien à toutes les terres rares telles que Y, Pr, Ce, etc. En outre, une partie du Sm peut être remplacée par d'autres terres rares. Les éléments M facilitent le broyage de l'alliage et augmentent la fluidité de l'alliage fondu, au moment de la coulée.