PCT ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets 5 :		(11) Numéro de publication internationale:
H01F 1/06, 1/053, 41/02	A1	WO 92/00595
		(43) Date de publication internationale: 9 janvier 1992 (09.01.92)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR91/00517

(22) Date de dépôt international: 28 juin 1991 (28.06.91)

(30) Données relatives à la priorité:
90/08582 2 juillet 1990 (02.07.90) FR

(71) Déposant *(pour tous les Etats désignés sauf US)*: CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE - CNRS [FR/FR]; 15, quai Anatole-France, F-75700 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants *(US seulement)* : FRUCHART, Daniel [FR/FR]; 11, allée Sully, F-38130 Echirolles (FR). MIRAGLIA, Salvatore [FR/FR]; 48, boulevard Foch, F-38000 Grenoble (FR). MOLLAR, Paul [FR/FR]; Chemin de la Briot, Murianette, F-38420 Domène (FR). PERRIER DE LA BATHIE, René [FR/FR]; F-73250 S.-Pierre-d'Albigny (FR). FRUCHART, Robert [FR/FR]; 9, chemin des Oiseaux, Corenc Montfleury, F-38700 La Tronche (FR).

(74) Mandataires: LAURENT, Michel etc. ; Cabinet Laurent et Charras, 20, rue Louis-Chirpaz, B.P. 32, F-69131 Ecully Cédex (FR).

(81) Etats désignés: AT (brevet européen), BE (brevet européen), CH (brevet européen), DE (brevet européen), DK (brevet européen), ES (brevet européen), FR (brevet européen), GB (brevet européen), GR (brevet européen), IT (brevet européen), JP, LU (brevet européen), NL (brevet européen), SE (brevet européen), US.

Publiée
Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: METHOD FOR PROCESSING POWDERED MAGNETIC MATERIALS AND PRODUCTS THEREBY OBTAINED

(54) Titre: TRAITEMENT DE MATERIAUX MAGNETIQUES PULVERULENTS ET PRODUITS AINSI OBTENUS

(57) Abstract

A method for improving the magnetic properties of a polyphase product having permanent-magnet-like properties at room temperature, acting as a precursor and having been processed by hydridizing crackling at a low pressure and a low temperature to obtain an intermediate hydride in powdered form. According to the method, the intermediate hydride in powdered form undergoes, after hydridizing, a first partially dehydridizing heat treatment in a vacuum and at a low temperature below its segregation temperature, and the non-segregated product thereby obtained undergoes a second, subsequent intense dehydridizing heat treatment in a vacuum and at a temperature of around 600 °C.

(57) Abrégé

Procédé pour optimiser les propriétés magnétiques d'un produit multiphasé doué de propriétés d'aimant permanent à température ambiante, faisant office de précurseur, ayant subi un traitement de décrépitation par hydruration sous pression faible à basse température en vue d'obtenir un hydrure intermédiaire sous forme pulvérulente, caractérisé: en ce qui l'hydrure intermédiaire pulvérulent subit consécutivement à l'hydruration un premier traitement thermique sous vide de déshydruration partielle à une température inférieure à sa température de démixion, et, en ce que le produit non démixé alors obtenu subit un deuxième post-traitement thermique sous vide de déshydruration poussée à une température voisine de 600 °C.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	**ES**	Espagne	**MG**	Madagascar
AU	Australie	**FI**	Finlande	**ML**	Mali
BB	Barbade	**FR**	France	**MN**	Mongolie
BE	Belgique	**GA**	Gabon	**MR**	Mauritanie
BF	Burkina Faso	**GB**	Royaume-Uni	**MW**	Malawi
BG	Bulgarie	**GN**	Guinée	**NL**	Pays-Bas
BJ	Bénin	**GR**	Grèce	**NO**	Norvège
BR	Brésil	**HU**	Hongrie	**PL**	Pologne
CA	Canada	**IT**	Italie	**RO**	Roumanie
CF	République Centrafricaine	**JP**	Japon	**SD**	Soudan
CG	Congo	**KP**	République populaire démocratique de Corée	**SE**	Suède
CH	Suisse			**SN**	Sénégal
CI	Côte d'Ivoire	**KR**	République de Corée	**SU**	Union soviétique
CM	Cameroun	**LI**	Liechtenstein	**TD**	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	**LK**	Sri Lanka	**TG**	Togo
DE	Allemagne	**LU**	Luxembourg	**US**	Etats-Unis d'Amérique
DK	Danemark	**MC**	Monaco		

TRAITEMENT DE MATERIAUX MAGNETIQUES PULVERULENTS ET PRODUITS AINSI OBTENUS

L'invention concerne un procédé perfectionné destiné à optimiser les propriétés magnétiques d'un matériau doué de propriétés d'aimant permanent, en vue d'obtenir un produit à hautes performances magnétiques et se présentant sous forme finement divisée. Plus spécifiquement, elle concerne un procédé apte à augmenter l'énergie interne magnétique d'un tel matériau, du type alliage terre rare/fer/bore, obtenu après décrépitation par procédure d'hydruration-déshydruration. Enfin, elle concerne également les produits obtenus par ce procédé.

Le besoin de matériaux à hautes propriétés magnétiques, se présentant sous forme pulvérulente devient chaque jour grandissant, notamment dans le cadre de leur utilisation pour la réalisation d'aimants frittés ou liés (injectés ou pressés).

La réalisation d'aimants liés s'effectue fondamentalement par introduction d'une forte quantité de matériau magnétique sous forme la plus divisée possible, dans une matrice continue organique, généralement réalisée en un polymère de synthèse. Cette étape s'effectue de manière traditionnelle au moyen d'une bivis, à la température de fusion du polymère. De la sorte, pour obtenir des aimants liés de hautes performances, on cherche à introduire dans la matrice la plus grande quantité possible de matériau magnétique. Dans le cadre d'une optimisation de tels aimants, le but visé consiste à minimiser la taille des "particules" constitutives du matériau magnétique, tout en augmentant les propriétés magnétiques, et notamment la coercivité desdites "particules". En outre, il importe que la distribution de taille de ces "particules" soit la plus serrée possible, afin notamment d'optimiser les propriétés magnétiques (coercivité, induction) de l'aimant lié.

Cette propriété s'avère particulièrement importante dans le cadre de la réalisation d'aimants liés à forte anisotropie. En effet, de cette faible distribution, et de la taille effective des "particules" obtenues, dépendent d'une part, la dispersabilité des poudres, à savoir, leur faculté à se disperser de manière homogène, par exemple dans la matrice ou résine d'enrobage, et d'autre part leur orientabilité, à savoir, leur faculté à s'orienter sous champ magnétique, et plus exactement à aligner leur direction de facile aimantation avec la direction du champ magnétique appliqué, et ce par rotation mécanique.

L'intêret d'obtenir des poudres à hautes propriétés magnétiques de faible granulométrie homogène apparait ainsi de manière claire. Les aimants anisotropes liés réalisés à partir de ces poudres sont susceptibles de présenter une induction rémanente beaucoup plus élevée que ceux réalisés à ce jour avec les poudres aujourd'hui disponibles, et ce, à partir de la même quantité "absolue" de matériau magnétique. L'un des buts de la présente invention est de proposer un procédé apte à fabriquer de telles poudres, présentant une forte coercivité.

S'agissant de l'obtention de matériaux magnétiques se présentant sous forme pulvérulente, on a décrit dans le brevet européen EP-A-0 173 588, un procédé dit de "décrépitation" comprenant au moins un cycle d'hydruration-déshydruration d'un composé répondant à la formule générale $R_2M_{14}B$, où B désigne le bore, R désigne un élément appartenant à la famille des Terres Rares ou l'Yttrium, M désignant essentiellement le fer, et pouvant être partiellement substitué par d'autres éléments métalliques, permettant d'aboutir à un produit de faible granulométrie, et doué de propriétés magnétiques intéressantes au niveau de son aimantation, mais présentant généralement un niveau insuffisant de coercivité.

On a en effet pu montrer que les propriétés magnétiques d'un matériau étaient entre autres liées à la définition de sa microstructure (domaine, grain, texture, etc...). De la sorte,on a cherché à obtenir des matériaux finement divisés en particules de petites tailles, typiquement la dizaine de micromètres et moins, par un procédé facile à mettre en oeuvre, peu coûteux et de manière subsidiaire sans danger pour les expérimentateurs et fabricants. Ce procédé consiste à obtenir la pulvérisation du matériau de base par hydruration. Ce procédé appelé décrépitation, consiste succintement à faire absorber de l'hydrogène par un alliage métallique sous certaines conditions de pression et de température. Cette absorption, dont la réaction chimique de liaison d'hydrogène atomique sur des sites particuliers du matériau provoque un dégagement de chaleur, induit une augmentation du volume de l'alliage, consécutif à la dilatation de la maille cristalline, aboutissant de fait à une dislocation du matériau massif. Celle-ci s'effectue à deux niveaux, à savoir à un niveau inter-granulaire, c'est-à-dire entre les entités de même phase, et à un niveau intra-granulaire, correspondant à l'"éclatement" des entités d'une même phase. On obtient une poudre à l'état aggloméré, qu'il est possible de disperser par simple agitation.

On a constaté, que si certes les produits obtenus présentaient une granulométrie tout à fait en rapport avec le but recherché, en revanche, les propriétés magnétiques obtenues devaient être optimisées pour certaines applications particulières, notamment pour aimants permanents, ou pour les aimants liés. En effet, les poudres obtenues présentent certes une granulométrie voisine de la dizaine de micromètres, voire inférieure, en revanche l'énergie interne magnétique (HB)max développée par celles-ci reste modérée, et en tout cas insuffisante pour être utilisée telles quelles dans la réalisation d'aimants permanents-polymères de forte capacité.

L'objet de l'invention consiste, partant de matériaux présentant des qualités d'aimants permanents - soit intrinsèquement, soit potentiellement (exemple produit amorphe) - à obtenir des poudres ayant les mêmes propriétés magnétiques que leurs précurseurs en appliquant des traitements thermiques répondant à des conditions particulières.L'invention vise également à obtenir des poudres de faible granulométrie homogène, douées de ces propriétés magnétiques. Après décrépitation obtenue par hydruration, puis déshydruration partielle effectuée sous vide primaire et à une température inférieure à la température de démixion de l'hydrure obtenu, température typiquement voisine de 520 °C, suivie éventuellement de paliers thermiques, on applique un deuxième traitement thermique à une température voisine de 600 °C, c'est-à-dire une température supérieure à la température de désorption des hydrures de la phase principale du matériau.

On s'est aperçu que ce post-traitement thermique permet d'obtenir une déshydruration de l'ensemble des phases constitutives de l'alliage de base. En effet, comme on le sait, quel que soit le mode d'obtention de ce dernier, on doit passer par une étape de fusion du matériau de base en vue d'obtenir un alliage sous forme massive. Cette fusion n'étant pas congruente, il existe entre les entités prépondérantes, constitutives de la phase "magnétique" propement dite, une ou plusieurs phases secondaires à comportement eutectique, plus riche en éléments terre rare. De fait, les traitements thermiques ultérieurs visent à déshydrurer cette ou ces phases secondaires. Enfin, par un troisième traitement thermique, on vise à remettre en forme l'enveloppe à concentration riche en éléments terre rare.

Par "vide primaire", on entend au sens de l'invention un vide de préférence inférieur à 10^{-2} à 10^{-4} millimètres de mercure (soit environ 1 à 10^{-2} Pa). Ce vide primaire est destiné à permettre l'évacuation de l'hydrogène gazeux au fur et à mesure de sa formation. La durée des traitements thermiques de déshydruration est d'ailleurs liée à la restauration du vide primaire initial.

La durée du traitement de déshydruration est fonction du matériau de base utilisé. Il est suivi d'un refroidissement à vitesse constante, vitesse dépendant également du produit de départ.

Dans d'autres applications, ce premier post-traitement peut être suivi d'un palier thermique, puis de traitements thermiques ultérieurs, dont le but est similaire au premier.

Le deuxième traitement de déshydruration poussée, ainsi que celui de recuit à haute température (troisième traitement) ne peut s'opérer directement sur des aimants liés, compte tenu de la faible température de fusion de leur matrice. De la sorte, afin d'augmenter les propriétés magnétiques des aimants liés, il importait d'accroître les performances magnétiques des poudres obtenues par décrépitation, selon le procédé décrit dans le document EP-A-0 173 588 déjà cité.

Dans la publication TAKESHITA et al (N° 18P0216 des 10th International Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications, Kyoto, Japon, 16-19 Mai 1989), on a certes montré, qu'en soumettant un lingot d'un alliage Nd-Fe-B à un courant d'hydrogène gazeux à une température comprise entre 750 et 900 °C pendant une durée comprise

entre une et trois heures, suivi d'une phase d'environ une heure sous vide, à la même température, et enfin d'une trempe jusqu'à température ambiante, on pouvait obtenir des poudres de relativement bonnes propriétés magnétiques. En revanche, un tel procédé conduit à la démixion de la phase principale du matériau multiphasé de base, et ne peut conduire qu'à la production de produits magnétiquement isotropes, quel que soit le précurseur.

En effet, seules les poudres à caractéristiques magnétiques anisotropes permettent d'obtenir par orientation sous champ magnétique, des matériaux frittés ou liés, dont la rémanence s'accroît par effet de l'orientation selon une direction parallèle des particules. Au contraire, l'utilisation de poudres magnétiquement isotropes ne permet pas d'augmenter l'aimantation (la rémanence) des matériaux frittés ou liés réalisés à partir de celles-ci, lorsqu'elles sont orientées sous champ magnétique.

A ce jour, on ne sait pas préparer des poudres fines et homogènes d'alliages Terres Rares/Fer/Bore, présentant une très forte anisotropie et de hautes propriétés magnétiques, permettant par exemple un accroissement de plus de 60 à 80 % de leur aimantation par orientation sous champ, et adaptées à la réalisation d'aimants liés à très forte aimantation et coercivité.

Diverses méthodes ont cependant été proposées pour préparer des poudres présentant un certain degré d'anisotropie. L'une d'entre elles, décrite par exemple dans le document EP-A-0 302 947, consiste à broyer mécaniquement un alliage massif anisotrope ayant subi préalablement un traitement mécanique approprié. Si certes les produits obtenus présentent une certaine anisotropie magnétique,

inhérente au produit de départ, et non ou peu altérée par le traitement qu'il subit, en revanche, la coercivité qu'ils développent après traitement est relativement faible, celle-ci étant fortement altérée par les traitements de réduction granulométrique, notamment mécaniques. Il ressort ainsi, que le broyage mécanique s'avère particulièrement mal adapté à l'obtention de poudres fines homogènes, compte tenu des dégradations considérables des propriétés magnétiques du précurseur qu'il engendre.

Une autre approche, décrite notamment dans le document EP - A - 0 304 054, consiste au contraire à partir d'une poudre isotrope de granulométrie fine et uniforme, obtenue par exemple par décrépitation à l'hydrogène à très haute température (600 à 900 °C), puis à soumettre cette poudre à un traitement de type déformation plastique à chaud (analogue à celui effectué dans le cas précédent au niveau du précurseur) destiné à induire dans ladite poudre un certain degré d'anisotropie sans risquer cependant de provoquer son frittage. On aboutit certes à des poudres de faible granulométrie, mais dont les propriétés magnétiques, notamment l'anisotropie éventuelle du précurseur, sont considérablement amoindries voire annulées, du fait de la séparation des phases magnétiques constitutives de la structure magnétique de base, cette séparation étant inhérente au traitement sous hydrogène à haute température.

Au contraire, dans le cadre de la présente invention, on a visé un mode de traitement associé à une composition de précurseur appropriés permettant d'induire un taux maximum d'anisotropie magnétique au niveau de ce précurseur. On a fait appel à une technique de réduction granulométrique, telle que la décrépitation à l'hydrogène pratiquée dans des conditions modérées de température, suivie d'un post-traitement approprié de déshydrogénation, apte à préserver de façon intégrale la très forte anisotropie du précurseur mis en oeuvre à cet effet.

Le produit de départ joue donc un rôle fondamental aussi bien au niveau de sa composition que de son caractère isotrope ou anisotrope, ce dernier se trouvant préservé au travers des étapes successives de la décrépitation et des post-traitements. De fait, ce produit est avantageusement un alliage terre-rare/fer/bore, le fer pouvant être partiellement substitué par le cobalt ou par d'autres éléments de transition (3d, 4d, 5d). Avantageusement, et lorsque l'on désire obtenir des propriétés magnétiques optimum, on peut substituer partie de ces éléments fer ou cobalt par d'autres éléments tels que le cuivre ou l'aluminium.

Pour la réalisation ultérieure d'aimants frittés ou liés orientés, il est indispensable de partir d'un précurseur à propriétés magnétiques anisotropes, de manière à obtenir une poudre décrépitée fortement anisotrope, dont les particules sont susceptibles de s'orienter sous l'effet d'un champ magnétique externe. Dans ce cas, cette orientation va en effet contribuer à accroitre de façon considérable l'induction rémanente de l'aimant fritté ou lié ainsi réalisé, tandis que dans le cas d'un produit à propriétés magnétiques isotropes, le traitement d'orientation sous champ magnétique resterait sans effet.

On obtient un précurseur fortement anisotrope (sur le plan de ses caractéristiques magnétiques) si l'on utilise des matériaux issus de la "métallurgie des poudres", technique décrite plus en détail dans le document EP-A-0 101 552, ou si l'on part de chutes d'aimants massifs. Les précurseurs issus d'un traitement de corroyage à chaud du type martelage ou pressage, décrit dans le document WO 87/07425, présentent également ces caractéristiques de forte anisotropie magnétique. Il existe également des tels précurseurs à anisotropie magnétique, issus d'un traitement d'hypertrempe spécifique.

Des précurseurs massifs ou en rubans présentant au contraire des propriétés magnétiques isotropes sont obtenus dans le cadre de processus de corroyage à chaud effectué par filage, également décrit dans le document WO 87/07425, ou dans le procédé d'hypertrempe sur rouleaux, décrit notamment dans le document EP-A-0 108 474.

L'invention concerne également le produit obtenu. Il s'agit d'un produit présentant de bonnes propriétés magnétiques, typiquement une énergie interne (HB)max supérieure ou égale à 80 kJ/m^3 pour les poudres isotropes et 240 kJ/m^3 pour les poudres anisotropes, avec une faible granulométrie homogène, typiquement voisine de la dizaine de micromètres, ou moins, et en tout état de cause inférieure à quinze (15) micromètres. Avantageusement, ces produits présentent une aimantation rémanente, typiquement d'au moins 40 Am^2/kg pour les poudres isotropes et 80 Am^2/kg pour les poudres anisotropes orientées, et une coercivité importante d'au moins 700 kA/m. En outre, lorsque le précurseur est réalisé par corroyage à chaud, les grains des produits obtenus présentent un faciès caractéristique sous forme de cristallites cassés, typique de la morphologie issue de ce procédé de rélisation.

Il était certes connu d'obtenir des matériaux présentant des propriétés magnétiques importantes, tel que par exemple une énergie interne magnétique supérieure ou égale à 200 kJ/m^3. Ce type de matériau est par exemple décrit dans la publication SHIMODA et al (J. APPL. PHYS. 64 10) dans laquelle on a proposé de réaliser des aimants permanents à base d'un mélange praséodyme/fer/bore/cuivre et ce avec un faible taux de réduction, notamment inférieur à 90%. Ce procédé de réalisation s'effectue par pressage à chaud, à une température d'environ 1 000 °C.

Les aimants obtenus présentent certes des propriétés magnétiques élevées, toutefois leur taille est faible. De plus, compte tenu de leur procédé de réalisation, notamment par laminage sous gaine, on obtient certes un affinement des grains (toutefois insuffisant avec un tel taux de réduction inférieur à 90%), et surtout une granulométrie et une microstructure hétérogènes. Enfin, les bonnes propriétés magnétiques ne peuvent être obtenues qu'en utilisant du praséodyme. En effet, il est clairement indiqué qu'en remplaçant le praséodyme par le néodyme, les propriétés magnétiques tendent à chuter drastiquement. Or l'inconvénient de l'usage du praséodyme réside dans son coût élevé compte tenu de sa faible proportion dans la nature comparativement au néodyme.

On connait également des produits doués de propriétés magnétiques, présentant une granulomètrie homogène et faible, dont la limite peut être inférieure à 0,1 µm. Ces produits sont par exemple obtenus au moyen du procédé décrit dans le document déjà cité EP-A-0 173 588. Comme déjà dit, la décrépitation des produits par hydruration-déshydruration permet certes d'obtenir des produits de faible granulométrie mais avec une perte importante des propriétés magnétiques.

On a alors pensé à appliquer des traitements mécaniques en vue de diminuer la granulométrie sur des produits obtenus par trempe et présentant de bonnes propriétés magnétiques. Ces produits se présentent par exemple sous la forme de plaquettes pré-orientées, aboutissant à une certaine anisotropie. Toutefois, il s'avère à l'usage que l'application d'un broyage mécanique altère également les qualités magnétiques, notamment à cause des chocs mécaniques. En conséquence, il n'existe pas à ce jour de produits pulvérulents présentant simul-

tanément une faible granulométrie homogène, de l'ordre de dix micromètres, voire inférieure, et des hautes propriétés magnétiques, en particulier pour les poudres fortement anisotropes, qui développent une induction rémanante sous forme orientée $Br_{orientée}$ telle que le rapport :

$$\frac{Br_{orientée} - Br_{non\ orientée}}{Br_{orientée}}$$

soit supérieur ou égale à 80 %.

Le matériau de départ est un matériau présentant à l'état massif déjà des propriétés magnétiques élevées. Le procédé conforme à l'invention vise, suite à une décrépitation ayant réduit ses propriétés magnétiques, à les restaurer pour aboutir à des propriétés magnétiques, notamment en coercivité, et induction rémanente, voisines de celles du produit brut de départ.

Selon le procédé, le produit de départ est un alliage polyphasé isotrope ou anisotrope en fonction de la destination du produit final, de composition terre-rare/fer/bore. De manière connue, le fer peut être substitué par du cobalt, notamment en vue d'augmenter le point de Curie du produit final ou par d'autres métaux de transition 3d, comme le cuivre, ou 4d et 5d. En outre, le fer peut également être partiellement substitué par d'autres éléments métalliques tels que l'aluminium, et ce de manière cumulative avec les éléments de transition. On peut avantageusement substituer partie des atomes de terre rare par d'autres, comme le dysprosium, selon les qualités des propriétés magnétiques requises.

Cet alliage se présente, comme déjà dit, sous forme polyphasée, respectivement une phase magnétique à haute anisotropie, répondant à la formule générale R_2-M_{14}-B, et une ou plusieurs autres phases à concentration majoritaire en éléments terre rare, consécutif au mode de réalisation du matériau de base.

Il ne va pas être décrit en détail le mode d'obtention de ces matériaux de départ. Comme déjà dit, ils peuvent être obtenus selon la technique dite de "trempe rapide", du broyage mécanique à chaud ou corroyage, voire par la technique de la métallurgie des poudres, c'est à dire de poudres frittées préalablement orientées sous champ magnétique.

Une fois ce matériau de base obtenu, il est tout d'abord hydruré par absorption d'hydrogène sous pression (1 à 5 MPa) par exemple dans un autoclave réalisé en acier spécial, et généralement à température ambiante. Toutefois, dans certains cas, une activation thermique s'avère nécessaire. Quoi qu'il en soit, un ou quelques cyclages thermiques au cours de la phase d'hydrogénation assurent une meilleure homogénéïté chimique et granulométrique du matériau. Cette hydruration aboutit à la fragmentation du matériau, qui devient ainsi très facilement dispersable. La révélation de la forme pulvérulente du matériau peut être obtenue par une simple agitation mécanique, ou par simple broyage.

Le matériau pulvérulent hydrogéné subit, selon le procédé de l'invention, trois phases de traitement :

Au cours d'une première phase, on effectue une déshydruration partielle, qui concerne la phase principale hydrurée R_2-M_{14}-B-H_x (où x est compris entre 1 et 5), cette dernière se transformant en R_2-M_{14}-B .

En effet, les hydrures formés étant du type métastables, la déshydruration doit s'effectuer sous vide primaire à une température inférieure à leur température de démixion, faute de quoi, on observe la formation d'hydrures de terres rares, de fer et d'une phase mal définie fer-bore, les propriétés magnétiques du matériau étant alors définitivement et rédhibitoirement altérées.

La température de cette déshydruration partielle, qui peut commencer sous vide primaire vers 150 °C, et qui s'amplifie vers 300 °C, ne doit pas dépasser 520 °C, température de démixion des hydrures R_2-M_{14}-B-H_x.

Au cours d'une deuxième phase du traitement, qui s'effectue à une température de l'ordre de 600 °C, la déshydruration complète du matériau décrépité peut être menée à bien, en particulier au niveau de la phase eutectique riche en terres rares, qui constitue l'enveloppe pelliculaire des domaines magnétiques. Cette seconde phase s'effectue également sous vide primaire.

Enfin, la poudre déshydrurée ainsi obtenue peut être soumise dans une troisième phase, à un traitement de recuit entre 450 et 1000 °C, visant à restaurer complètement les propriétés magnétiques, en particulier la coercivité.

On constate qu'en traitant les matériaux sous cette échelle de températures, on évite tout risque de frittage du matériau résiduel, résultat qui irait à l'encontre de la morphologie recherchée.

Le traitement peut avantageusement être complété d'une passivation in-situ en introduisant de l'argon sous pression normale, avant de ramener le produit à sa température normale.

Les traitements thermiques finals (paliers thermiques) ont pour but l'optimisation au niveau des particules élémentaires de la cohésion de la matière granulaire, à savoir la phase de type R_2-M_{14}-B et de son enveloppe intergranulaire eutectique. Les différents paramètres de ces traitements thermiques, respectivement température, durée, cycle, sont fonction de la composition du matériau de base et de leur procédé de synthèse métallurgique.

On choisit différents types de matériaux de départ (au sens de la métallurgie de leur préparation), selon que l'on désire privilégier les propriétés d'aimantation ou des propriétés de coercivité. De même, et comme déjà dit, le choix du matériau de départ dépend également de l'anisotropie désirée du produit final. Ce choix intervient tant dans sa composition que dans son procédé de synthèse.

On a représenté sur la figure 1, un schéma synoptique des différentes étapes entrant dans la réalisation d'un aimant lié. Outre les étapes mentionnées ci-dessus, les poudres obtenues après les différents traitements thermiques sont dispersées avant d'être enrobées dans une résine, puis orientées sous champ.

Afin d'illustrer le procédé conforme à l'invention, on a décrit ci-après différents exemples de réalisation de produits avec les propriétés magnétiques résultantes.

Exemple 1 : Phase a

On utilise comme matériau précurseur un composé isotrope répondant à la formule chimique suivante :

$$Nd_{14}Dy_{1,5}Nb_{0,7}Fe_{76,8}B_7$$

obtenu par hyper-trempe à la vitesse de 50 m/s. Fritté sous forme massive, un tel matériau est connu pour présenter de bonnes propriétés magnétiques, telles que :

. induction rémanente : 85 Am^2/kg

. Champ coercitif : 1.250 kA/m

Ce matériau subit un traitement de décrépitation par hydruration, et la désorption est menée par un traitement thermique au delà de 180°C. Ce traitement, visant à désorber l'hydrogène de la phase principale, s'effectue à la vitesse de 300°C/heure. Il constitue la phase dite de déshydruration, effectuée sous vide primaire. Il est suivi d'un palier thermique pendant 1 heure à 520°C et enfin d'un refroidissement à la vitesse de 150°C/heure.

On obtient pour ce matériau finement divisé isotrope une induction rémanente de 42 Am^2/kg, mais un champ coercitif très diminué de 120 kA/m, qui rend ce matériau non utilisable pour la mise en forme à l'état d'aimant lié.

Exemple 1 : Phase b

On répète le même traitement que la phase a, à partir du même matériau puis on fait subir à ce dernier une seconde phase de chauffage à 600°C, température obtenue à la vitesse de 300°C/heure. Ce traitement est suivi d'un chauffage à 640°C, température obtenue à la vitesse de 50°C/heure, le palier thermique à 640°C étant maintenu pendant 30 minutes. Cette phase est suivie d'un refroidissement rapide jusqu'à 600°C, à la vitesse de 1000°C/heure, suivie d'une descente en température de 150°C/heure.

Les résultats obtenus sont respectivement :

- une induction rémanente de 56 Am^2/kg sur un échantillon non orienté de compaction 0,4 ;
- et un champ coercitif de 1.100 kA/m.

On peut remarquer que l'influence du deuxième traitement sur le matériau permet de restaurer en quelque sorte les propriétés magnétiques de départ.

Exemple 2 : Phase a

On part d'un matériau précurseur isotrope répondant à la formule :

$$Nd_{16}Fe_{77}AlB_6$$

obtenu par corroyage à chaud par filage, avec un taux de corroyage de 12. Ce matériau présente à l'état massif les caractéristiques magnétiques suivantes :

- Induction rémanente : 75 Am^2/kg
- Champ coercitif : 950 kA/m

Ce matériau est décrépité puis traité thermiquement, de la même manière que celle décrite dans l'Exemple 1 phase a. L'induction rémanente de l'échantillon non orienté de compaction 0,4 est de 43 Am^2/kg, le champ coercitif étant seulement de 320 kA/m.

Exemple 2 : Phase b

Le même matériau précurseur ayant subi le traitement de l'exemple 1 (phase a), subit alors un chauffage à 600°C, température obtenue à la vitesse de 300°C/heure. Il est ensuite traité selon le même processus que celui indiqué dans l'exemple 1 phase b.

L'induction rémanente mesurée sur un échantillon non orienté de compaction 0,4 est de 43 Am^2/kg, et le champ coercitif de 880 kA/m. Comme dans le cas précédent, les caractéristiques magnétiques isotropes du matériau massif, sont donc en grande partie restaurées.

Exemple 3

On part d'un matériau précurseur anisotrope répondant à la formule brute :

$$Nd_{15}DyFe_{78}B_6$$

obtenu par filage et forgeage par corroyage à chaud (taux de corroyage : 10). Les caractéristiques magnétiques initiales du matériau sous forme massive sont respectivement :

. induction rémanente : 75 Am^2/kg
. Champ coercitif : 1.430 kA/m

Le matériau est décrépité par hydruration, puis chauffé à 520°C sous vide primaire, température obtenue à la vitesse de 300°C/heure. Il subit un palier thermique d'une durée de une heure à cette température puis est chauffé à 600°C, température obtenue à la vitesse de

300°C/heure. Il est ensuite chauffé à 680 °C, obtenu à la vitesse de 100 °C/heure. Il subit alors un palier thermique de 20 minutes à 680°C, puis est refroidi rapidement jusqu'à 600°C à la vitesse de 600°C/heure, suivi d'une descente en température à 150°C/heure.

L'échantillon, sous forme de poudre anisotrope non orientée de compaction 0,4, présente une induction rémanente de 40 Am^2/kg pour un champ coercitif de 1.200 kA/m.

Les caractéristiques magnétiques initiales du matériau sont une nouvelle fois restaurées.

Exemple 4

On part d'un matériau précuseur anisotrope répondant à la formule brute :

$$Nd_{16}Cu_2Fe_{76}B_6$$

obtenu par forgeage par corroyage à chaud, avec un taux de corroyage de 10. Les caractéristiques magnétiques initiales de ce matériau sous forme massive sont respectivement :

. Induction rémanente : 116 Am^2/kg
. Champ coercitif : 1.030 kA/m

Ce matériau est alors traité comme indiqué dans l'Exemple 3. On obtient comme propriétés magnétiques de la poudre ainsi obtenue, à l'état non orienté, de compaction 0,4 :

. Induction rémanente : 53 Am^2/kg
. Champ coercitif : 720 kA/m.

Cette poudre est alors traitée thermiquement à 1000°C puis à 500°C et est ensuite enduite dans une résine sous champ magnétique. Les caractéristiques de la poudre orientée ainsi introduite deviennent :

. Induction rémanente : 96 Am^2/kg
. Champ coercitif : 720 kA/m.

De la sorte, il ressort des exemples précédents que les produits obtenus de granulométrie typique, voisine de la dizaine de micromètres, présentent des propriétés magnétiques tout à fait intéressantes, dès lors qu'un traitement thermique approprié leur est appliqué. On constate notamment les très bonnes valeurs obtenues pour la coercivité, valeurs qui approchent les valeurs obtenues pour cette grandeur avec les produits massifs précurseurs. Il apparait donc clairement le rôle fondamental joué par le matériau précurseur, notamment lorsque l'on désire privilégier la coercivité.

Tous ces matériaux présentent une induction rémanente importante, qui a été caractérisée sur échantillon pulvérulent non orienté, de compacité relative voisine de 0,4.

Les poudres ainsi obtenues, compte tenu de leur faible granulométrie homogène d'une part, et de leur hautes propriétés magnétiques d'autre part, ont permis la réalisation d'aimants liés anisotropes, pour lesquels l'induction rémanente mesurée est accrue de 30 à 40 % par rapport aux aimants liés anisotropes aujourd'hui disponibles, et ce pour sensiblement la même charge de matériau magnétique.

REVENDICATIONS

1/ Procédé pour optimiser les propriétés magnétiques d'un produit multiphasé doué de propriétés d'aimant permanent à température ambiante, faisant office de précurseur, ayant subi un traitement de décrépitation par hydruration sous pression faible à basse température en vue d'obtenir un hydrure intermédiaire sous forme pulvérulente, caractérisé :

- en ce que l'hydrure intermédiaire pulvérulent subit consécutivement à l'hydruration un premier traitement thermique sous vide de déshydruration partielle à une température inférieure à sa température de démixion,
- et, en ce que le produit non démixé alors obtenu subit un deuxième post-traitement thermique sous vide de déshydruration poussée à une température voisine de 600°C.

2/ Procédé pour optimiser les propriétés magnétiques d'un produit multiphasé isotrope selon la revendication 1, caractérisé en ce que le précurseur est un matériau isotrope obtenu par le procédé choisi dans le groupe constitué par l'hypertrempe telle que la trempe sur roue et le corroyage à chaud (avec un taux de corroyage au moins égal à 10) .

3/ Procédé pour optimiser les propriétés magnétiques d'un produit multiphasé anisotrope selon la revendication 1, caractérisé en ce que le précurseur est un matériau anisotrope obtenu par orientation sous champ magnétique et frittage de poudres, ou par forgeage d'un matériau massif ou issu d'une chute de fabrication d'aimants.

4/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le produit déshydruré obtenu subit un troisième post-traitement thermique sous atmosphère neutre ou sous vide, à une température comprise entre 450 et 1.000 °C, les deux post-traitements pouvant être séparés ou non d'un palier thermique.

5/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le précurseur répond majoritairement à la phase quadratique R_2-M_{14}-B, dont la température de démixion est voisine de 520 °C, dans laquelle :

- B désigne le bore ;
- R désigne un élément de la famille des terres rares ou l'Yttrium,
- et M désigne le fer, éventuellement partiellement substitué par un élément de transition, tel que le cobalt, et/ou par d'autres éléments métallique, tel que notamment l'aluminium et le cuivre.

6/ Composés magnétiques obtenus selon le procédé défini dans la revendication 5, de morphologie homogène de phase majoritaire quadratique R_2-M_{14}-B, dans laquelle:

- B désigne le bore ;
- R désigne un élément de la famille des terres rares ou l'Yttrium,
- et M désigne le fer, éventuellement partiellement substitué par un élément de transition, tel que le cobalt et/ou d'autres éléments métalliques ,

caractérisés en ce qu'ils se présentent sous la forme d'une poudre de granulométrie homogène de dimension moyenne inférieure ou égale à quinze micromètres, et en ce qu'ils développent un champ coercitif d'au moins 700 kA/m et une induction rémanente d'au moins 40 Am^2/kg.

7/ Composés magnétiques selon la revendication 6,

caractérisés en ce qu'ils sont magnétiquement isotropes .

8/ Nouveaux composés magnétiques selon la revendication 6, caractérisés en ce qu'ils sont magnétiquement anisotropes en ce qu'ils développent une induction rémanente sous forme orientée $Br_{orientée}$ telle, que le rapport :

$$\frac{Br_{orientée} - Br_{non\ orientée}}{Br_{orientée}}$$

soit supérieur ou égale à 80 %.

9/ Composés magnétiques selon l'une des revendications 6 à 8, caractérisé en ce que les grains qui les constituent contiennent en majorité des cristallites de la phase R_2-M_{14}-B, dont la morphologie est identique à celle des grains du précurseur.

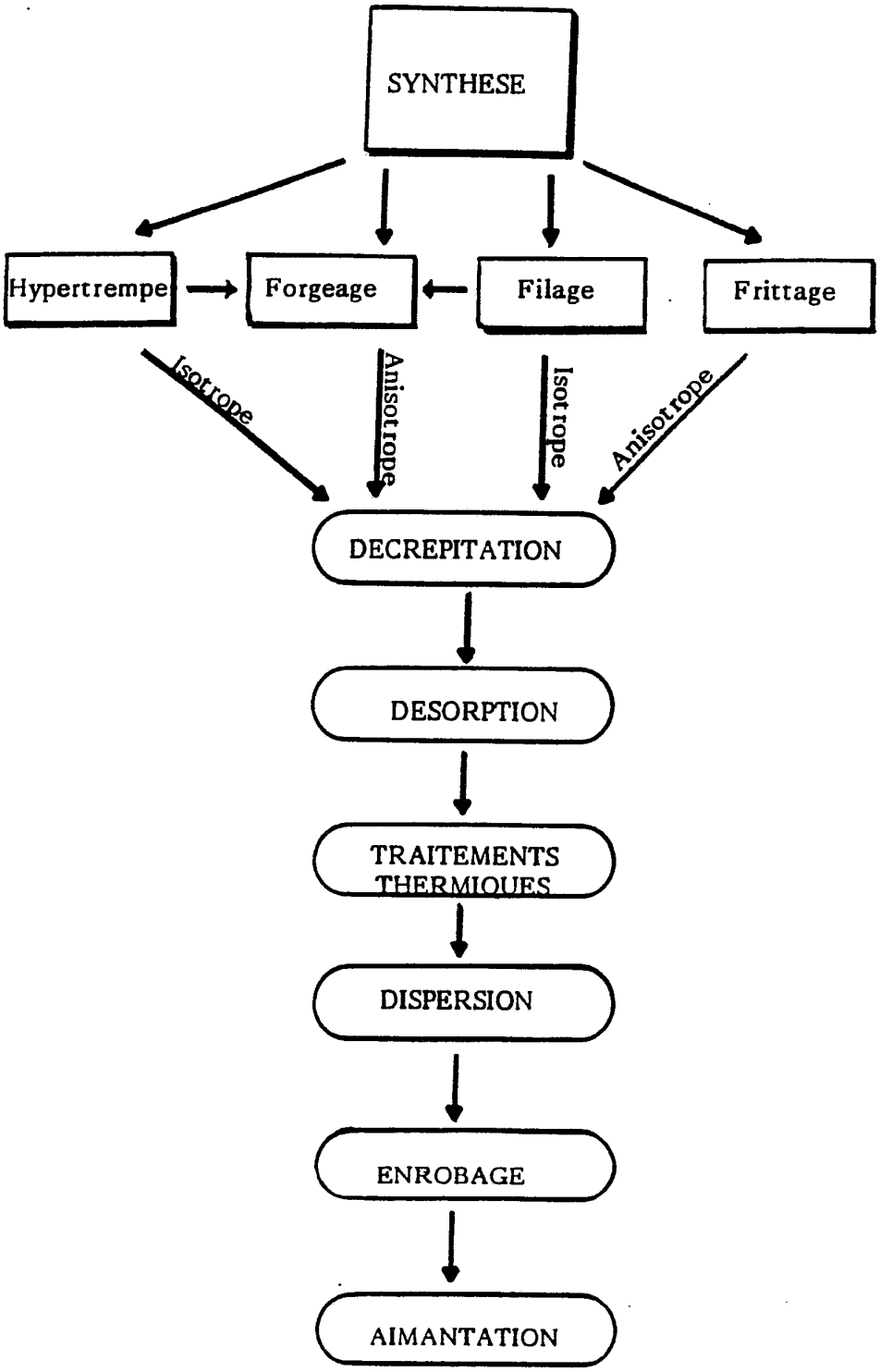

SYNTHESE
Hypertrempe
Forgeage
Filage
Frittage
Isotrope
Anisotrope
Isotrope
Anisotrope
DECREPITATION
DESORPTION
TRAITEMENTS THERMIQUES
DISPERSION
ENROBAGE
AIMANTATION

FIG 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/FR 91/00517

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) [6]

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int.cl.[5] H01F1/06 ; H01F1/053 ; H01F41/02

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched [7]

Classification System	Classification Symbols
Int.cl.[5]	H01F

Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched [8]

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT [9]

Category *	Citation of Document, [11] with indication, where appropriate, of the relevant passages [12]	Relevant to Claim No. [13]
X	EP,A,0304054 (MITSUBISHI) 22 February 1989 see claims 1,4,7,12, see page 9, line 6 - page 10, line 4; figure 10 (cited in the application)	1, 4-6
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Vol. 13, No.246 (E-769)(3594) 8 June 1989, & JP-A-1 48406 (MITSUBISHI) 22 February 1989 see the whole document	1, 5, 6
A		9
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Vol 13, No. 238 (C-603)(3586) 5 June 1989, & JP-A-1 47841 (TDK CORP) 22 February 1989, see the whole document	1, 5, 6
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Vol.9, No. 277 (E-355)(2000) 6 November 1985, & JP-A-60 119701 (SUMITOMO) 27 June 1985,	1, 5, 6

../...

* Special categories of cited documents: [10]

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report
13 September 1991(13.09.91)	04 October 1991 (04.10.91)
International Searching Authority	**Signature of Authorized Officer**
EUROPEAN PATENT OFFICE	

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)

Category *	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No
	see the whole document ---	
A	EP,A,0173588 (CNRS) 05 March 1986 (cited in the application) ---	
A	US,A,4760966 (R.D.FINNEGAN) 02 August 1988 ---	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Vol.13, No. 243 (E-768)(3591) 07 June 1989, & JP-A-1 45103 (TDK CORP.) 17 February 1989, (see the whole document ---	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Vol. 12, No. 324 (E-653)(3171) 02 September 1988, & JP-A-63 90104 (TDK CORP.) 21 April 1988, see the whole document -------	

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. FR 9100517

SA 48909

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 13/09/91

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0304054	22-02-89	JP-A- 1132106	24-05-89
		JP-A- 2004901	09-01-90
		US-A- 4981532	01-01-91
EP-A-0173588	05-03-86	FR-A- 2566758	03-01-86
		DE-A- 3564557	29-09-88
		JP-A- 61031303	13-02-86
		US-A- 4663066	05-05-87
US-A-4760966	02-08-88	None	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No PCT/FR 91/00517

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) [7]

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

CIB 5 H01F1/06 ; H01F1/053 ; H01F41/02

II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée[8]

Système de classification	Symboles de classification
CIB 5	H01F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté[9]

III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS[10]

Catégorie *	Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire,[12] des passages pertinents[13]	No. des revendications visées [14]
X	EP,A,0304054 (MITSUBISHI) 22 février 1989 voir revendications 1, 4, 5, 7, 12 voir page 9, ligne 6 - page 10, ligne 4; figure 10 (cité dans la demande)	1, 4-6
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 246 (E-769)(3594) 8 juin 1989, & JP-A-1 48406 (MITSUBISHI) 22 février 1989, voir le document en entier	1, 5, 6
A		9
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 238 (C-603)(3586) 5 juin 1989, & JP-A-1 47841 (TDK CORP) 22 février 1989, voir le document en entier	1, 5, 6

-/--

* Catégories spéciales de documents cités:[11]

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

IV. CERTIFICATION

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
13 SEPTEMBRE 1991	04 OCT 1991
Administration chargée de la recherche internationale	**Signature du fonctionnaire autorisé**
OFFICE EUROPEEN DES BREVETS	DECANNIERE L.

III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS[14] (SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR LA DEUXIEME FEUILLE)

Catégorie °	Identification des documents cités, [16] avec indication, si nécessaire des passages pertinents [17]	No. des revendications visées [18]
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 9, no. 277 (E-355)(2000) 6 novembre 1985, & JP-A-60 119701 (SUMITOMO) 27 juin 1985, voir le document en entier	1, 5, 6
A	EP,A,0173588 (CNRS) 05 mars 1986 (cité dans la demande)	
A	US,A,4760966 (R.D.FINNEGAN) 02 août 1988	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 243 (E-768)(3591) 7 juin 1989, & JP-A-1 45103 (TDK CORP.) 17 février 1989, voir le document en entier	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12, no. 324 (E-653)(3171) 2 septembre 1988, & JP-A-63 90104 (TDK CORP.) 21 avril 1988, voir le document en entier	

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.

FR 9100517

SA 48909

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 13/09/91
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0304054	22-02-89	JP-A- 1132106	24-05-89
		JP-A- 2004901	09-01-90
		US-A- 4981532	01-01-91
EP-A-0173588	05-03-86	FR-A- 2566758	03-01-86
		DE-A- 3564557	29-09-88
		JP-A- 61031303	13-02-86
		US-A- 4663066	05-05-87
US-A-4760966	02-08-88	Aucun	

EPO FORM P0472