

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

67 976

Patent dodatkowy
do patentu _____

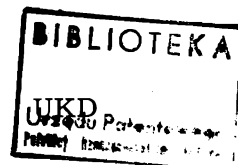
Zgłoszono: 04.VI.1968 (P. 127 345)

Pierwszeństwo: 05.VI.1967 Stany
Zjednoczone
Ameryki

Opublikowano: 10.VII.1973

Kl. 21g,31/01

MKP H01f 1/08



Współtwórcy wynalazku: Karl Strnat, Werner Ostertag, Gary J. Hoffer,
John C. Olsen

Właściciel patentu: Th. Goldschmidt AG, Essen (Niemiecka Republika
Federalna)

Sposób wytwarzania magnesu trwałego

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania magnesu trwałego zawierającego jako składniki o działaniu magnetycznym stopy metali ziem rzadkich i/lub itru i/lub skandu.

Znane są różne rodzaje magnesów trwałych, zawierających jako składniki o działaniu magnetycznym na przykład stopy żelazowo-glinowo-niklowo-kobaltowe wykazujące wartość energii równą $12,5 \text{ MGsOe}$ ($12,5 \cdot 10^6 \text{ Gauss} \times \text{Oersted}$) lub stopy platynowo-kobaltowe wykazujące wartość do $6,5 \text{ MGsOe}$. Stopy platynowo-kobaltowe wykazują w obecnym stanie techniki najwyższą wartość energii dla zwykłych magnesów handlowych równą $9,5 \text{ MGsOe}$.

Znana jest grupa substancji ferromagnetycznych na bazie związków składających się z pierwiastków grupy lantanowców i pierwiastków przejściowych pierwszego długiego okresu i odpowiadających składem ogólnemu wzorowi AB_2 , gdzie A jest pierwiastkiem grupy lantanowców lub itrem, a B jest manganem, kobaltem lub żelazem. Jednak dotychczas opisano jedynie niektóre podstawowe własności krystalograficzne i magnetyczne tych związków ze związkiem $Y(\text{Co}_5)$ włącznie. Ponadto znane są jedynie zupełnie ogólne i powierzchowne opisy typów materiałów magnetycznych. Bliższe dane o ferromagnetyzmie substancji nie umożliwiają jednak jeszcze oceny, czy te związki względnie stopy nadają się szczególnie do wytwarzania magnesów

2

trwałych. Pojęcia „ferromagnetyk” i „magnes trwały” nie są w żadnym przypadku synonimami. Pierwsze pojęcie wskazuje po prostu na istnienie uporządkowanego ukierunkowania atomowych magnetycznych momentów spinu, to jest zjawiska fizycznego, które występuje także w żelazie i wielu innych substancjach. „Magnes trwały” jest natomiast określonym wytworem do stosowania technologicznego. Materiał musi być ferro- lub ferrimagnetyczny, aby nadawał się do zastosowania w magnesach trwałych, jednak własności, których wymaga się od magnesu, nie są zawarte w każdym materiale ferromagnetycznym. Materiał musi posiadać określoną kombinację podstawowych własności, która przez modyfikację, taką jak dodatki pierwiastków stopowych lub obróbkę cieplną może być optymalizowana. Ponadto zazwyczaj niezbędna jest dość skomplikowana przeróbka materiału, aby wyprodukować magnesy trwałe o możliwie najlepszych własnościach.

Niespodziewanie stwierdzono, że określone i wybrane ze względu na ich skład jakościowy i ilościowy stopy wykazują szczególnie wysoką jednoosiową magnetyczną anizotropię kryształów.

Celem i zadaniem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania magnesu trwałego o wartościach energii i/lub sile koercji większej niż wykazują znane magnesy trwałe.

Sposób wytwarzania magnesu trwałego według wynalazku polegający na rozdrobnieniu substancji o wysokiej anizotropii magnetycznej kryształów, ewentualnie dodaniu środka wiążącego, poddaniu mieszaniny proszkowej działaniu pola magnetycznego, a następnie zestalaniu mieszaniny przez prasowanie, spiekanie lub utwardzenie środka wiążącego, charakteryzuje się tym, że jako substancję o wysokiej magnetycznej anizotropii kryształów stosuje się stop składający się z 10 do 25 procent atomowych itru Y, skandu Sc, lantanu La, ceru Ce, prazeodymu Pr, neodymu Nd, samaru Sm, europu Eu, gadolimu Gd, terbu Tb, dysprozu Dy, holmu Ho, erbu Er, tulu Tm, iterbu Yb, lutetu Lu, które to pierwiastki mogą występować osobno lub w mieszaninie oraz 75 do 90 procent atomowych kobaltu Co, w danym przypadku w mieszaninie z jednym lub więcej pierwiastków takich jak Mn, żelazo Fe i nikiel Ni.

Stopy zawarte w magnesie trwałym według wynalazku charakteryzują się dużym nasyceniem magnetycznym, odpowiednio wysoką temperaturą Curie, powyżej 100°C i dużą siłą koercji. Magnes trwały otrzymywany sposobem według wynalazku zawiera cząsteczki o anizotropii magnetycznej zamiast anizotropii kształtu, co pozwala na uniknięcie szeregu wad.

Zaskakujące własności podstawowe magnesu trwałego według wynalazku można najlepiej przedstawić za pomocą wartości energii. Teoretycznie przy 100% gęstości upakowania doskonale zorientowanych cząsteczek jednodomenowych wynosi ona na przykład 28,1 MGsOe dla $\text{Y}(\text{Co})_5$ i 31,4 MGsOe dla $\text{Pr}(\text{Co})_5$, a przy 79% teoretycznie możliwej gęstości upakowania — zawsze jeszcze 13,8 MGsOe względnie 15,4 MGsOe dla wyżej wymienionych substancji.

Korzystnie stosuje się stopy kobaltu z itrem, cerem, samarem lub stopy złożone miszmetal — stopu z grupy Ce-La-Dy-Fe bogatego w itr, lantan, lub samar i kobalt.

Według wynalazku substancje o własnościach magnesu trwałego otrzymuje się ogólnie przez stapianie dwóch podstawowych składników, jak na przykład itru Y i kobaltu Co, w ochronnej atmosferze gazu szlachetnego lub w próżni. Można to wykonać przez stapianie w łuku elektrycznym w piecu z płytami miedzianymi chłodzonymi wodą, przez stapianie indukcyjne w czystych tyglach alundowych lub dla zmniejszenia zanieczyszczeń materiałem tygla, przez topienie w fazie fluidalnej. Otrzymany stop, na przykład $\text{Y}(\text{Co})_5$, wytworzony z reguły w ilości około 30 g, jest następnie rozdrobniony, po czym zmielony w młynie kulowym lub wibracyjnym. Na przykład po 24 godzinach mielenia w młynie kulowym wszystkie cząstki są mniejsze niż $53\text{ }\mu\text{m}$, a po dalszym mieleniu można otrzymać cząstki o średnicy od $0,3$ do $3\text{ }\mu\text{m}$ i zadowalająco je stosować w przedstawionym sposobie obróbki. Mielenie w młynie wibracyjnym jest znacznie szybsze i uzyskuje się nawet cząstki 1 do $5\text{ }\mu\text{m}$ w ciągu $1/2$ do 10 godzin przy wsadzie 1 do 25 g $\text{Y}(\text{Co})_5$. Należy jednak zaznaczyć, że cząstki te są stosunkowo duże w porównaniu do wartości średnio 100

do $1000\text{ }\text{\AA}$ odpowiedniej dla cząstek wykazujących anizotropię kształtu o porównywalnym nałożeniu powściągającym koercji.

Następnie cząstki stopu wiąże się ze sobą, co osiąga się różnymi sposobami, na przykład przez zastosowanie organicznej żywicy lub syntetycznego środka wiążącego, jak żywica epoksydowa, mocznikowa, fenelowa lub melaminowo-formaldehydowa, otrzymuje się magnes stabilny, łatwo się formujący i odporny na korozję. Magnesu tego nie można jednak stosować w temperaturze znacznie wyższej od temperatury pokojowej. Przydatność magnesu w wysokich temperaturach osiąga się przez spiekanie lub prasowanie na gorąco proszku bez środka wiążącego lub ze spoiwem nieorganicznym, jak azotek boru lub proszek metaliczny. W każdym przypadku trzeba jednak stosować przed lub podczas zestalania pole magnetyczne o wartości co najmniej kilku kOe, kiedy chce się uzyskać anizotropowy magnes o optymalnych własnościach magnetycznych. Tak więc formuje się na przykład silnie rozdrobniony proszek $\text{Y}(\text{Co})_5$ w magnesy, stosując trzy następujące różne metody i następnie mierzy się własności magnesu w laboratorium badawczym, proszek miesza się ze stopioną parafiną, a następnie mieszaninę utwardza się w polu magnetycznym 14 kOe ; — proszek zagęszcza się do gęstości upakowania około 60% objętościowo przy pomocy prasy hydraulicznej w polu 6 kOe i otrzymany magnes nasycy roztworem polistyrenu i suszy; — proszek miesza się z szybko wiążącą żywicą epoksydową, która twardnieje gdy magnes znajduje się w jednorodnym polu 20 kOe .

Magnesy trwałe otrzymane sposobem według wynalazku znajdują zastosowanie w urządzeniach łącznościowych, aparatach kontrolnych, instrumentach nawigacyjnych, pomocniczych generatorach prądu i tym podobnych. Szczególnie korzystne zastosowanie magnesów trwałych według wynalazku następuje przy powlekaniu stopami taśm lub płyt do utrwalania impulsów magnetycznych, na przykład taśm magnetofonowych, a szczególnie technicznych taśm magnetycznych, przy czym stopy mogą być stosowane jako proszki lub cienkie warstwy. Dalsze przykłady zastosowania obejmują przyrządy oparte na zasadzie galwanometrów, małe silniki elektryczne i generatory, lampy mikrofalowe (w magnetronach i jako magnesy ogniskujące w lampach o fali bieżącej), magnesy drgające do przekazywania, mikrofonów, telefonów i głośników. Zastosowanie magnesów trwałych zastępujących zwykle stosowane uzwojenie stojanów w silnikach znajduje szybko uznanie. Podczas gdy do niedawna budowano tym sposobem tylko nisko obrotowe maszyny elektryczne, to obecnie magnesy trwałe wchodzić także w dziedzinę silników średniej mocy. Aktualnie badane są nowe tendencje rozwojowe wyposażenia w magnesy trwałe środków lokomocji wodnej, powietrznej i przestrzeni kosmicznej, które wymagają silnego, o dużej przestrzeni i stałego w czasie pola magnetycznego, jak na przykład magnetohydrodynamiczne przetworniki energii, aparaty kierujące strumieniem go-

rającej plazmy lub cząstek wokół pojazdów kosmicznych. Podczas gdy w znanej aparaturze stosowano głównie elektromagnesy, to zastosowanie magnesów trwałych o znacznie wyższych gęstościach energii niż dotychczas uzyskiwana, pozwala na duże uproszczenie aparatury i zmniejszenie ciężaru wyposażenia dzięki dużej sprawności mocy w wysokich temperaturach.

Przedmiot wynalazku jest przedstawiony szczegółowo w przykładach wykonania na podstawie rysunku na którym fig. 1 przedstawia wykres krzywych namagnesowania monokryształu $Y(Co)_5$ o kształcie kulistym w kierunku łatwej względnie trudnej magnetyzacji, fig. 2 wykres siły koercji magnetycznej MH_c proszku $La(Co)_5$ krzywa a) oraz $Sm(Co)_5$ krzywa b) otrzymanych przez mielenie w młynie z alundowymi cylindrami, zmierzonej na próbkach ustawionych w polu magnetycznym magnesującym 12,7 kOe, w zależności od czasu mielenia i wielkości ziarna podanej w μm , fig. 3 przedstawia siły koercji MH_c i remanencji $M_r(M_m)$ prostokątności pętli histerezy, zmierzona na próbkach ustawionych w polu magnetycznym po przyłożeniu pola magnesującego 17,6 kOe w zależności od czasu mielenia (proszek miszmetal — Co_5 otrzymano w młynie kulowym), fig. 4 przedstawia wykres zmian MH_c i M_r/M_m zmierzony na ustawionych w polu magnetycznym próbkach proszkowych po przyłożeniu 17,6 kOe w zależności od czasu mielenia (proszek miszmetal Co_5 otrzymano w młynie wibracyjnym), fig. 5 przedstawia wykres zmian MH_c M_r/M_m w czasie mielenia (proszek $Sm(Co)_5$ otrzymano przez mielenie w alundowym młynie z alundowymi cylindrami).

Z przedstawionych na fig. 1 krzywych pomiarowych magnesowania w funkcji pola, które przyłożono do kulistego monokryształu o średnicy około 1 mm w kierunku osi c i kierunku prostopadłym do niej można wyznaczyć stałe anizotropii magnetycznej $Y(Co)_5$. YCo_5 ma zatem jeden jedyny kierunek łatwej magnetyzacji — oś c, a nie wykazuje żadnej mierzalnej anizotropii w płaszczyźnie podstawowej, w której kryształ najtrudniej się namagnesowuje. Największe zastosowane pole zewnętrzne około 45 kOe było jeszcze nie wystarczające, aby nasycić kryształ w jakimkolwiek kierunku w płaszczyźnie podstawowej. Ekstrapolacja liniowa krzywej namagnesowania w płaszczyźnie podstawowej za pomocą pola zewnętrznego daje dla nasycenia pole około 130 kOe (także dla wspomnianego „pola anizotropowego”). Na podstawie tej ekstrapolacji można obliczyć ekstremalnie wysoką stałą anizotropii $X=5,5 \cdot 10^7$ erg/cm³.

Przykład 1. Metale: itr Y i kobalt Co (produkty handlowe o czystości 99,9% miesza się w proporcji wagowej 1:3,31 (zawartość atomowa 1:5). Stosuje się kawałki wielkości grochu lub wióry z tokarki. W drugim przypadku okazuje się korzystne wstępne zagęszczenie wsadu, aby przeszkodzić stratom wiórów w czasie topnienia. Wsadę 5 do 10 g topi się we fluidalnym piecu do topnienia następnie odlewa i szybko studzi przez wylanie stopu do cienkościennego tygla porcela-

nowego o objętości 5 cm³. Podczas topnienia temperatura osiąga wartość powyżej 1600°C: aby zapobiec reakcji itru z tlenem lub azotem z powietrza, stosuje się atmosferę ochronną oczyszczanego argonu o ciśnieniu około 0,5 ata. Otrzymane kawałki zawija się w folię tantalową, zatapia pod próżnią w ampulkach kwarcowych i przetrzymuje 100 godzin w temperaturze około 1000°C celem homogenizacji stopów; szlify metalograficzne przedstawiają obraz jednofazowy i grubokryształiczny. Następnie rozdrabnia się kawałki w moździerz z twardej stali do wielkości ziarn poniżej 250 m.

50 g tego grubego proszku wraz ze 100 ml heksanu i 12 cylindrami alundowymi o średnicy zewnętrznej 2 cm i długości 2,7 cm miele się w alundowym młynie, o prześwicie 13,5 cm i takiej samej długości, w czasie 50 godzin. Otrzymaną zawiesinę usuwa się z bębna, suszy przez odparowanie heksanu w temperaturze pokojowej i cząstki proszku zostają następującymi sposobami. Według jednego ze sposobów 8 g proszku wysypuje się do cylindrycznej mosiężnej formy do prasowania (matrycy) o średnicy 1,35 cm, celem sprasowania między dwoma osiowymi stemplami z utwardzonej stali węglowej. Osiowo pole magnetyczne przykładają się do matrycy za pomocą przystawionych cewek magnetycznych. Pole włącza się przed przyłożeniem nacisku w czasie prasowania utrzymuje się je w celu ukierunkowania cząstek proszku osiami łatwej magnetyzacji nawzajem równolegle. Ponieważ stemple prasy działają także jako nadbiegunniki, pole wzrasta od początkowej wartości około 6000 Oe do około 9000 Oe. Stosuje się ciśnienie 3500 kg/cm². W wyniku otrzymuje się cylindryczny magnes o gęstości 4,5 g/cm³ 60% w stosunku do litego $Y(Co)_5$, o powierzchni chropowatej i następujących własnościach magnetycznych: $B_r=3680$ G; $MH_c=1180$ Oe; $BH_c=930$ Oe; $(BH)_{max}=1,1 \cdot 10^6$ Oe.

Według innego sposobu 10 g proszku z 2,5 cm³ żywicy akrylowej uciera się tłuczkiem w moździerzu porcelanowym otrzymując roztwór koloidalny o zawartości 12% ciała stałego. Mieszanie suszy się dokładnie ciepłym powietrzem o temperaturze 50°C i ponownie proszkuje w moździerzu. Proszek zagęszcza się jak wyżej opisano, z tym wyjątkiem, że stosuje się matrycę i stempel prasy o długości 2,7 cm, a pole waha się między 11000 i 15000 Oe. W wyniku otrzymuje się magnes płytowy o grubości około 3 mm, 62% gęstości względem litego $Y(Co)_5$, który jest znacznie bardziej wytrzymały mechanicznie niż magnes otrzymany bez środka wiążącego. Własności zmierzone w kierunku namagnesowania odpowiadającym kierunkowi prasowania, prostopadle do powierzchni płytki wynoszą: $B_r=3500$ G; $MH_c=960$ Oe; $BH_c=750$ Oe, $(BH)_{max}=0,7 M_s GO_e$.

Według jeszcze innego sposobu, niezbędny nieorganiczny środek wiążący zastosowano przy doświadczeniu stosowania magnesu w wysokich temperaturach, mieszając w porcelanowym moździerzu 10 g proszku $Y(Co)_5$ z 2,0 g proszku azotku boru o granulacji poniżej 44 μm . Mieszanie zagęszcza się jak w opisanym pierwszym sposobie. Pro-

dukt ma lepszą wytrzymałość mechaniczną i siłę spójności niż magnes bez środka wiążącego, ale gorszą niż wiązany przy pomocy żywicy akrylowej przy niższych od obu wartościach magnetycznych.

Przykład 2. W przeciwieństwie do sposobu opisanego w przykładzie 1, stop $Y(Co)_5$ otrzymuje się przez stapianie składników stopowych Y i Co w piecu łukowym z wodnym chłodzeniem miedzianych płyt posiadających wgłębienia i nie topiącymi się elektrodami wolframowymi. Stapianie prowadzi się w atmosferze ochronnej czystego argonu lub mieszaniny argonu i helu w szarżach 30 do 60 g. Każdą szarżę, aby zapewnić dobre wymieszanie, topi się trzy lub czterokrotnie i ponownie zestala. Otrzymana bryłka rozpada się zwykle wskutek naprężeń termicznych na szereg kawałków, które przetrzymuje się w próżni przez 5 dni w temp. 1100°C. Tak otrzymany materiał rozdrabnia się znowu na gruby proszek w moździerzu stalowym. 100 g proszku miele się jak opisano w przykładzie 1, w młynie kulowym, ale dodaje się początkowo więcej mielników (20 alundowych cylindrów) i 100 ml heksanu. Próbkę proszku pobiera się w jednakowych odstępach czasu dla zmierzenia siły koercji i dalej dolewa się odpowiednią ilość heksanu, aby otrzymać jednakową konsystencję zawiesiny.

Próbki pomiarowe dla oznaczenia siły koercji robi się przez zmieszanie małej ilości (200–300 mg) wysuszonego proszku z około pięciokrotną ilością wagową żywicy epoksydowej, następnie wprowadza się uzyskaną lepka ciecz do cylindrycznej teflonowej formy odlewniczej o średnicy wewnętrznej 1,1 cm i długości 1,6 cm i utwardza żywicę epoksydową w temperaturze około 70°C w polu magnetycznym o wartości około 15000 Oe celem zorientowania cząstek w kierunku osi. Pomiar siły koercji namagnesowania (zwanej także siłą koercji) w kierunku uprzywilejowanym jako funkcji czasu mielenia i średniej oszacowanej wielkości cząstek przedstawia fig. 2. Największa wartość $M_{H_c} = 3850$ Oe dla cząstek około $5\mu m$ maleje przy dłuższym mieleniu; przypisuje się to deformacji, która niszczy korzystną symetrię magnetyczną. Ten niezamierzony efekt „przemielania” może być usunięty, jeżeli proszki wyżarzy się w próżni w temperaturze między 300°C i 600°C lub kiedy otrzymuje się je przy zastosowaniu techniki unikającej formowania plastycznego, na przykład przez mielenie w temperaturze pokojowej, gdyż siła koercji proszków, które otrzymuje się przez rozdrobnienie w młynie kulowym w temperaturze pokojowej, jest tym efektem ograniczona.

Przykład 3. Przez stapianie w łuku elektrycznym jak w przykładzie 2, otrzymuje się stop 28,3% wagowych bogatego w itr miszmetal (Y-MM) i 71,7% wagowych Co i wyżarza w próżni w ciągu 160 godzin w 1000°C. Otrzymany materiał jest w 95% jednofazowy i kruchy. Rozdrabnia się go w moździerzu do granulacji poniżej $250\mu m$, małą część proszku zadaje się żywicą epoksydową jako środkiem wiążącym i utwardza się w polu magnetycznym, jak opisano

w przykładzie 2. Dla tak otrzymanej próbki proszku mierzy się magnetyzację w kierunku uprzywilejowanym i prostopadłym przy zastosowaniu maksymalnego pola 45 kOe. Krzywe magnesonowania są podobne do krzywych dla monokryształów $Y(Co)_5$ (fig. 1). Dla powyższych stopów oznaczono następujące wartości pomiarowe w temperaturze pokojowej:

B_s (indukcja nasycenia) około 9500 G

H_A (natężenie pola anizotropowego) około 142 kOe
 $K_1 + N_2$ (stałe anizotropii) około $5,4 \cdot 10^7$ erg/cm³
 d (gęstość) 8,06 g/cm³

Z powyższych wyników wyciągnięto wniosek, że $(Y-MM)Co_5$ w postaci silnie rozdrobnionego materiału stosowany do wyrobu magnesów stałych zachowuje się w zasadzie jak $Y(Co)_5$. Górna granica wartości energii wynosi $(BH)_{max} = (B_s/12)^2 = 22,5 \cdot 10^6$ G²Oe. Zastąpienie czystego itru miszmetalem daje znaczne obniżenie kosztów materiału wyjściowego przy tylko nieznacznych stratach skuteczności działania magnetycznego.

Typowa analiza bogatego w itr chemicznego miszmetal (Y-MM) przedstawia się następująco:

Pierwias- tek	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy	Ho	Er	Yb	Ca
% wago- wy (w przy- bliże- niu)	57	4	8	0,5	3	3	3	4	1	4	4	7

Ponadto występują w nim jeszcze ślady innych metali ziem rzadkich i dalszych pierwiastków.

Przykład 4. Stop bogatego w cer miszmetal (MM) z kobaltem o stosunku wagowym MM: Co = 1:2,1 odpowiadający stosunkowi molowemu 1:5 wszystkich metali ziem rzadkich do kobaltu, otrzymuje się w ten sposób, że 1 kg metalu w większej części topi się dwukrotnie, następnie w piecu łukowym rozбивa na elementy o ciężarze około 50 do 75 g, kawałki wielkości grochu z powrotem miesza się, a następnie całą szarżę stapia się razem w tyglu alundowym w piecu indukcyjnym, w ochronnej atmosferze argonu w temperaturze powyżej 1500°C. Po dość szybkim ochłodzeniu w piecu otrzymuje się niecałkowicie jednorodny stop, którego szlif metalograficzny przedstawia dwie dodatkowe fazy, stanowiące razem około 5% objętościowych. Stop proszkuje się bez dalszego wyżarzania. Przemiał prowadzi się za pomocą laboratoryjnego młyna kulowego o dwulitrowym bębnie, prześwicie 13,5 cm do którego załadowuje się 2,8 kg utwardzonych kul stalowych o średnicy 6 mm, 250 ml heksanu, 200 g stopu magnetycznego, młyn wykonuje 70 obrotów na minutę. Stop rozdrabnia się uprzednio w moździerzu i stosuje tylko ziarna o granulacji w przedziale od 149 do 250 μm . Podczas mielenia pobiera się w regularnych odstępach czasu próbki proszku i jak w przykładzie 2, polaryzuje magnetycznie w żywicy epoksydowej i utrzuwa. Zmierzono dla tych próbek

krzywe magnesowania, których otrzymano następnie podane na fig. 3 wartości siły koercji $M_r H_c$ i względne wartości M_r/M_m remanencji, przy czym M_m namagnesowanie osiągnięte przy maksymalnym przyłożonym polu 17,6 kOe, M_r — pozostałość magnetyczna po wyłączeniu tego pola. Po ośmiogodzinnym mieleniu osiąga się optymalną wartość remanencji $M_r/M_m=0,91$. Przy dalszym mieleniu M_r/M_m zmienia się nieznacznie, podczas gdy siła koercji wzrasta dalej i po 16 godzinach osiąga wartość $M_r H_c=2520$ Oe.

Teraz dodaje się 2% wagowo alkoholu poliwinylowego PVA jako środka wiążącego i dla wewnętrznego wymieszania miele się dalej jeszcze kilka minut. Następnie usuwa się proszek z młyną, odparowuje heksan w próżni i wysuszony proszek, podobnie jak w przykładzie 1, prasuje w polu magnetycznym. Otrzymane pod ciśnieniem 3400 kG cylindryczne płytki magnetyczne o ciężarze 1,5 g i gęstości 5,12 g/cm³ wykazują po namagnesowaniu polem 17,6 kOe następujące własności:

$$B_r=4060 \text{ G}, M_r/M_m=0,89, M_r H_c=1620 \text{ Oe}, \\ (BH)_{\max}=2,34 \text{ MG}_s \text{ Oe}$$

Jeżeli do mielenia zastosuje się zamiast młyną kulowego młyn vibracyjny, to osiąga się wyższe siły koercji, do 4000 Oe, ale kosztem magnetycznej zdolności ukierunkowania cząstek (fig. 4). Tak otrzymane próbki są ulepszone przez staranną obróbką cieplną w wysokiej próżni, około 10⁻⁶ Tr. Wypalanie proszku, który po mieleniu wykazuje $H_c=3770$ Oe i $M_r/M_m=0,65$ w ciągu 16 godzin w 300°C, po namagnesowaniu 17,3 kOe podwyższa $M_r H_c$ do 4600 Oe przy $M_r/M_m=0,68$. Wypalanie poprzedzone jest wielogodzinnym odgazowaniem w 100°C. Domieszka gruboziarnistego miszmetal lub wiórów itrowych jako geteru w ilości porównywalnej z ciężarem proszku jest wskazana wówczas, gdy stosuje się pompę próżniową o niewielkiej wydajności. Wióry po wypaleniu oddziela się przez odsiewanie i ponownie używa.

Jako środek wiążący można przy prasowaniu stosować zamiast podanego wyżej alkoholu poliwinylowego PVA, również proszek aluminiowy w cząstkach o wielkości od 0,1 do 1 μm. Uzyskane magnesy mają porównywalne lub nieco gorsze własności magnetyczne, są jednak o wiele trwałe mechanicznie niż przy użyciu PVA lub przy użyciu innych organicznych środków wiążących.

Zastosowanie jako składnika stopu magnetycznego bogatego w cer miszmetal jako zawierającego ziemie rzadkie przynosi znaczne korzyści gospodarcze, ponieważ ten miszmetal jest najtańszy spośród metalicznych produktów ziem rzadkich.

Analiza wykazała następujący skład procentowy:

Pierwiastek	La	Ce	Pr	Nd	Y	Inne zie- mie rzad- kie	Inne me- tale	Gazy N ₂ , O ₂
Procent wagowy	26	55	5	13	0,3	0,1	0,5	0,25

Otrzymany z tego stop pięciokobaltowy ma następujące własności: gęstość $d=8,35$ g/cm³, indukcja nasycenia 4 II $M_s=8900$ G w 25°C, temperatura Curie $T_C \approx 500^\circ\text{C}$, natężenie pola anizotropowego $H_A \approx 180$ kOe. Przy tym, w idealnym przypadku, wartość energii powinna wynosić $(BH)_{\max}=19,8 \text{ MG}_s \text{ Oe}$ dla magnesu o 100% gęstości, a 9,7 MG_sOe — dla magnesu o 70-procentowej gęstości upakowania.

Inne mieszaniny ziem rzadkich bogate w cer, lantan, praeodym albo samaryt mogą w podobny sposób być korzystnie zastosowane. Nd(Co)₅ i stop kobaltowy neodymu (75% neodymu Nd, 25% praeodymu Pr) nie nadają się do stosowania jako składnik stopu magnetycznego, ponieważ ich anizotropia i siły koercji osiągają minimum w temperaturze nieco poniżej pokojowej. Jednakże małe domieszki neodymu Nd do ceru Ce, miszmetal lub innych ziem rzadkich mogą być stosowane dla poprawienia stałej temperaturowej siły koercji i innych własności magnetycznych w zakresie temperatury pokojowej.

Wyróżniająca się odmiana sposobu według wynalazku jest znamienna tym, że stosuje się stop kobaltu z mieszaniną metali ziem rzadkich, których zawartość dla neodymu leży między 5 i 25% atomowych, przy czym uzyskuje się w szczególności dobrą stałość siły koercji i remanencji w przedziale temperatur w pobliżu temperatury pokojowej.

Przykład 5. Stop samarytu Sm i kobaltu Co o przybliżonym składzie Sm(Co)₅ stapia się w ilościach 33,8% wagowo Sm i 66,2% wagowo Co w tyglu alundowym w piecu indukcyjnym w atmosferze argonu, przy czym traci się nieco samarytu Sm wskutek odparowania. Strata ta, wynikająca z dużej prężności pary Sm, może być zmniejszona przez stapianie w gazie pod ciśnieniem wynoszącym wiele atmosfer, ale wskazane jest zastosowanie w każdym przypadku nadmiaru samarytu, aby zabezpieczyć żądany skład stechiometryczny. Stop wyżarza się przez 90 godzin w temperaturze 1000°C w wysokiej próżni lub w atmosferze gazu szlachetnego, poczem wykazuje on około 20% drugiej fazy Sm₂Co₁₇. Stop najpierw rozdrabnia się w moździerzu na ziarna o wielkości około 1/4 mm, a następnie miele się jak Y(Co)₅ w przykładzie 2, otrzymuje się proszek o własnościach przedstawionych na fig. 5. Po 40 godzinach mielenia siła koercji osiąga większą wartość niż dla wszystkich innych omówionych stopów, to jest $M_r H_c=7300$ Oe dla proszku magnetycznie uporządkowanego, który magnesowano polem 23,8 kOe. Również dla najdłuższego w tym doświadczeniu czasu mielenia — 40 godzin, siła koercji jeszcze wzrasta, co wskazuje, że przy dłuższym mieleniu można oczekiwać jeszcze znacznie wyższych wartości H_c . Łatwiej niż z innych stopów można otrzymać magnesy trwałe o wysokiej koercji z Sm(Co)₅, stosując prostą metodę rozdrabniania mechanicznego, a następnie prasowania w polu magnetycznym. (Prasowanie może tutaj zachodzić, jak w innych przypadkach, także bez stosowania pola, jeżeli uważa się

za zadowalające magnesy izotopowe o mniejszej energii).

Własności magnetyczne czystego, litego $\text{Sm}(\text{Co})_5$ są następujące: $d=8,61 \text{ cm}^3$, $4 \Pi M_s=9500 \text{ G}$ w temperaturze 25°C , $T_C=747^\circ\text{C}$, $H_A \approx 250 \text{ kOe}$. Przy tym są osiągane następujące wartości energii: $(\text{BH})_{\text{max}}=22,6 \text{ MG}_s\text{Oe}$ w przypadku idealnym, dla magnesów o 100-procentowej gęstości oraz $11,1 \text{ MG}_s\text{Oe}$ — dla wyprasek o 70-procentowej gęstości.

Wyżej wymienione mieszaniny służą jedynie jako przykłady zastosowania w opisanym wynalazku. Można także stosować inne tworzywa sztuczne lub żywice jako środki wiążące. Ogólnie środek wiążący, stosowany korzystnie w wyżej wymienionym sposobie (przykład 1) w zagęszczonych magnesach, powinien mieć postać roztworu rzeczywistego lub zawiesiny koloidalnej o średnicy wielkości cząstek poniżej $0,1 \mu\text{m}$, lepkość w stanie stosowania powinna wynosić poniżej 100 centypuazów cP, korzystnie w rzędzie wielkości 1 cP, temperatura wrzenia rozpuszczalnika powinna leżeć poniżej 150°C , korzystnie — około 50°C , warstwa pozostająca na cząstkach po odparowaniu rozpuszczalnika powinna pod ciśnieniem około 24 kG/cm^2 w temperaturze poniżej 70°C przechodzić w ciało stałe, otrzymane ciało, zawierające tworzywo sztuczne, nie powinno absorbować pary wodnej z atmosfery.

Przykładowo, stosuje się koloidalny roztwór metakrylanu metylu w octanie butylu z 40% składnika stałego.

Z drugiej strony, żywica skuteczna jako środek wiążący lub podłoże dla próbek do pomiarów siły koercji (przykład 2), powinna wykazywać następujące ogólne własności: układ chemiczny utwardzający, złożony z dwóch cieczy bez wypełniaczy, o niskiej lepkości w stanie stosowanym (poniżej 5000 cP w 25°C) i czasie wiązania powyżej 15 minut. Utwardzanie do ciała stałego (a nie substancji gumopodobnej) powinno zachodzić co najmniej w ciągu 2 godzin w temperaturze pokojowej i co najwyżej w ciągu 30 minut w 70°C . Tworzywo sztuczne nie powinno absorbować gazów lub par z atmosfery.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania magnesu trwałego polegający na rozdrobnieniu substancji o wysokiej magnetycznej anizotropii kryształów, dodaniu środka wiążącego, poddaniu mieszaniny proszkowej działaniu pola magnetycznego a następnie utwardzeniu mieszaniny przez prasowanie, spiekanie lub utwardzanie środka wiążącego, **znamienny tym**, że jako substancję o wysokiej magnetycznej anizotropii kryształów stosuje się stop złożony z 10 do 25 procentów atomowych itru Y, skandu Sc, lantanu La, ceru Ce, prazeodymu Pr, neodymu Nd, samaru Sm, europu Eu, gadolinu Gd, terbu Tb, dysprozu Dy, holmu Ho, erbu Er, tulu Tu, iterbu Yb, lutetu Lu, przy czym pierwiastki te występują osobno lub w mieszaninie oraz 75 do 90 procentów atomowych kobaltu Co, w mieszaninie z jednym lub więcej pierwiastkami takimi jak mangan Mn, żelazo Fe i nikiel Ni, jako składnikami o działaniu magnetycznym.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję o wysokiej magnetycznej anizotropii kryształów stosuje się stop itru z kobaltem Y—Co.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję o wysokiej magnetycznej anizotropii kryształów stosuje się stop miszmetal i kobaltu Co, przy czym podstawowym składnikiem miszmetal jest itr, cer lub lantan.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję o wysokiej magnetycznej anizotropii kryształów stosuje się stop kobaltu z mieszaniną metali ziem rzadkich, której przeważającym składnikiem jest samar.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję o wysokiej magnetycznej anizotropii kryształów stosuje się stop kobaltu z mieszaniną metali ziem rzadkich, w której zawartość neodymu wynosi od 5 do 25 procentów atomowych.

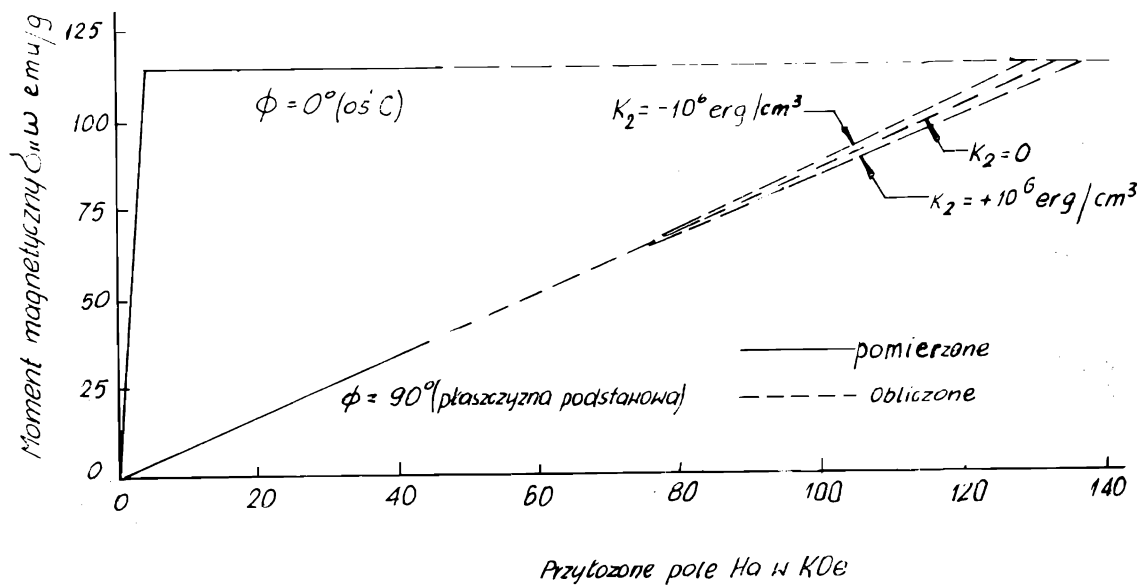


Fig. 1

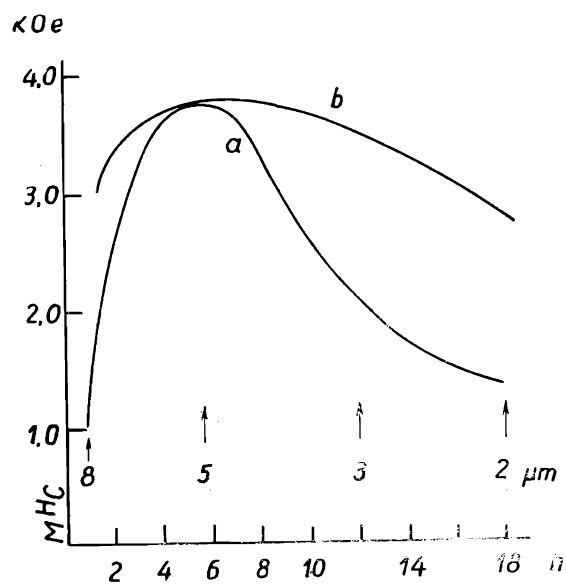


Fig. 2

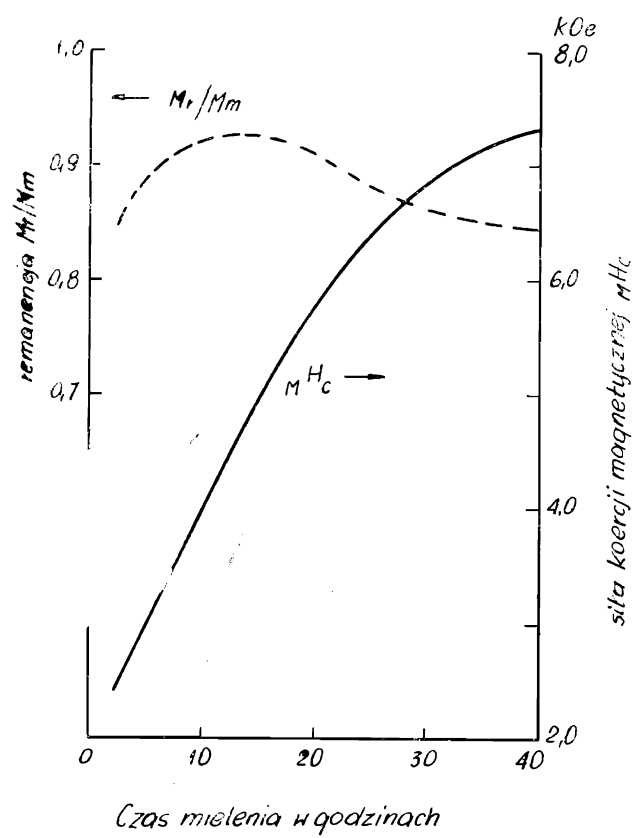


Fig. 5