

NORGE



STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

Utlegningskrift nr. 122852

Int. Cl. H 01 f 1/08 Kl. 21g-31/01

Patentsøknad nr. 168.582 Inngitt 13.VI 1967

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII 1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 23.VIII 1971

Prioritet begjært fra: 16.VI 1966 Nederland,
nr. 6608335

N.V.Philips' Gloeilampenfabrieken,
Kastanjelaan 1, Eindhoven, Nederland.

Oppfinnere: Kurt Heinz Jürgen Buschow
og
Wilhelmus Antonius Johannes Josephus Velge,
begge Emmasingel, Eindhoven, Nederland.

Fullmektig: Mag.scient Knud-Henry Lund.

Permanentmagnet oppbygget av fine partikler som helt eller hovedsakelig består av en forbindelse med sammensetningen M_5R samt fremgangsmåte til dens fremstilling.

Oppfinnelsen vedrører en permanentmagnet oppbygget av fine partikler med i seg selv permanentmagnetiske egenskaper hvor de nevnte partikler helt eller hovedsakelig består av en forbindelse med sammensetningen M_5R og hvor M betegner enten Co eller en kombinasjon av Co med et eller flere av elementene Fe, Cu og Ni. Videre vedrører oppfinnelsen en fremgangsmåte til fremstilling av en slik permanentmagnet.

De magnetiske egenskaper er målt på mange intermetalliske forbindelser med den støkiometriske sammensetning M_5R . Eksempelvis er mange forbindelser med formelen Co_5Z undersøkt hvor Z betegner et element fra de sjeldne jordarter som også betraktes som

122852

omfattende yttrium Y. De sjeldne jordarter utgjør en gruppe av elementer som også betegner "lanthanoider". På slike forbindelser har man målt i magnetiske momenter og temperaturavhengigheten av metningsmomentene. Videre har man bestemt de magnetiske egenskaper hos forbindelsene Co_4CuTb , Co_4NiDy , GdYCo_5 og GdNdCo_5 . Alle disse forbindelser har en heksagonal struktur av CaCu_5 -typen.

Med hensyn til undersøkelse av forbindelsene Co_5Z måtte det gjøres en unntagelse med Co_5La da denne forbindelse ikke kunne fremstilles uansett det faktum at den er omtalt i "Transactions of the American Metallurgical Society" (1961), 53, 497-500. Dette menes å skyldes at ioneradien av La med mindre det tas spesielle forholdsregler, vil være for stor for dannelse av nevnte forbindelse.

De ovennevnte undersøkelser har vist at Co_5Y har en høy uniaksial magnetisk anisotropi og også en høy metningsmagnetisering. I finelt tilstand har Co_5Gd en høy verdi for H_c hvilket også angir en høy uniaksial anisotropi. En høy metningsmagnetisering fantes imidlertid ikke. Målinger på de øvrige forbindelser Co_5Z ble bare foretatt med hensyn til metningsmagnetisering, men ikke med hensyn til magnetisk anisotropi.

Magnetiske egenskaper hos forbindelsen Co_5Y er omtalt i Paper nr. 11.5, publisert i "Abstracts of the Intermag Conference", 1966. På Co_5Y -monokrystaller som har en heksagonal struktur, målt ved værelsetemperatur en meget høy uniaksial anisotropi ($5,7 \times 10^7$ erg/cm³), et høyt metningsmoment ($\sigma_k = 114$ erg/g. ørsted) og en Curie-temperatur på 630°C. Denne kombinasjon av egenskaper gir anledning til den antagelse at Co_5Y er et utmerket råmateriale for fremstilling av småpartikkelmagneter med et høyt energiprodukt.

I forbindelse med foreliggende oppfinnelse er det funnet at man i forbindelser Co_5R med en lignende struktur som Co_5Y kan oppnå nevnte kombinasjon av magnetiske egenskaper som gjør forbindelsen til et godt råmateriale for fremstilling av permanente magneter (høy uniaksial anisotropi for fine partikler av forbindelsen kombinert med høy metningsmagnetisering), hvis to betingelser er oppfylt med hensyn til elektronstrukturen hos den omhandlede forbindelse.

For det første skal geometrien av elektronene i Co-ionene sammenlignet med den i forbindelsen Co_5Y ikke endres vesentlig av R, hvilket vil si at besetningen av 3-d-skallet i Co-ionen forblir i det vesentlige den samme.

For det annet må det totale magnetiske moment

for forbindelsen som er oppbygget fra bidrag fra både Co og R, ikke påvirkes skadelig av bidraget fra R.

Den første betingelse oppfylles vanligvis ved for R å velge de elementer som med Co kan danne forbindelser av den relevante struktur, og som foreligger som trivalente ioner i disse forbindelser. Videre har Th, Ce og Yb såvel som visse kombinasjoner av elementer vist seg å oppfylle den første betingelse.

Den annen betingelse oppfylles ved for R å velge de elementer eller kombinasjoner av elementer hvis totale magnetiske momenter er rettet parallelt med momentene for Co-ionene, eller som ikke bidrar til det magnetiske moment.

Når de to betingelser er kombinert, har det for R foruten de kjente elementer og kombinasjoner av elementer, vist seg å foreligge et stort antall av substitusjonsmuligheter.

Oppfinnelsen er basert på den overraskende erkjennelse at en gruppe av forbindelser med sammensetning Co_5R , hvor R betegner visse bestemte av nevnte mulige elementer eller kombinasjoner av elementer i meget findeilt tilstand viser meget høy uniaksial anisotropi i kombinasjon med en høy koercitivkraft som gjør dem meget godt egnet som utgangsmaterial for permanentmagneter oppbygget av fine partikler. Det har videre vist seg at det i stedet for Co kan anvendes en kombinasjon av Co med et eller flere andre elementer.

En permanentmagnet ifølge oppfinnelsen er således som nevnt av den type som er oppbygget av fine partikler med i seg selv permanentmagnetiske egenskaper hvor de nevnte partikler helt eller hovedsakelig består av en forbindelse med sammensetningen M_5R og hvor M betegner enten Co eller en kombinasjon av Co med et eller flere av elementene Fe, Cu og Ni, og permanentmagneten er ifølge oppfinnelsen karakterisert ved at R betegner enten La, Th eller en kombinasjon av Th med et eller flere av elementene fra de sjeldne jordarter eller en kombinasjon av minst tre sjeldne jordarter og at partikeldiameteren for de fine partikler hvorav permanentmagneten er oppbygget, er på under ca. 100 μ .

Det er oppnådd gode permanentmagneter når ifølge oppfinnelsen M betegner Co, og R betegner La, og når ifølge oppfinnelsen M betegner Co, og R betegner $La_{0,33}Sm_{0,33}Th_{0,34}$, samt når likeledes ifølge oppfinnelsen M betegner Co og R betegner $La_{0,5}Ce_{0,25}Sm_{0,25}$.

De partikler hvori M betegner en kombinasjon

122852

av Co med et eller flere av elementene Fe, Cu og Ni, viser vanligvis mindre tendens til variasjon i verdiene for koercitivkraft og metningsmagnetisering ved en eventuell deformasjon fremkalt av den ene eller annen grunn.

Den grad hvori Co kan være erstattet av et eller flere av elementene Fe, Cu og Ni under opprettholdelse av de ovennevnte gunstige magnetiske egenskaper, avhenger av betydningen av R og også av hvilke av elementene Fe, Cu og Ni som det er tale om. Eksempelvis har det vist seg at hvis R betegner La og M betegner en kombinasjon av Co og Fe, kan det høyst være 5 atom% Fe til stede, mens det maksimale innhold av Fe kan være 60 atom% hvis R betegner Th. Hvis Fe-innholdet overstiger de angitte prosent, foreligger ikke lenger den nødvendige heksagonale struktur, hvilket resulterer i et brått fall i magnetiske egenskaper. I andre forbindelser kan imidlertid de magnetiske egenskaper forminskes gradvis idet det går ut fra en viss atomprosent av substituenten.

Oppfinnelsen vedrører videre en fremgangsmåte til fremstilling av de omhandlede permanentmagneter oppbygget av fine partikler med i seg selv permanentmagnetiske egenskaper, hvor de nevnte partikler helt eller hovedsakelig består av en forbindelse med sammensetningen M_5R , og hvor M betegner enten Co eller en kombinasjon av Co med et eller flere av elementene Fe, Cu og Ni idet fremgangsmåten er av den type hvor utgangsforbindelsene sammensmeltes hvorefter det avkjøles og pulveriseres, og det derved dannede pulver om ønsket etter sintring, formes til et magnetlegeme, om ønsket i et magnetfelt. Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er karakterisert ved at der anvendes utgangsmaterialer hvori R betegner enten La, Th eller en kombinasjon av Th med et eller flere av elementene fra de sjeldne jordarter eller en kombinasjon av minst tre sjeldne jordarter og at det innen pulveriseringen foretas en utglødning av produktet i en atmosfære som beskytter mot oksiderende innvirkning ved en temperatur som ligger så nær som mulig under smeltepunktet og deretter avkjøles til værelsestemperatur, fortrinnsvis ved bråavkjøling og at den etterfølgende pulverisering gjennomføres til det er oppnådd fine partikler med en partikkeldiameter under ca. 100 μ .

Forbindelser med formelen M_5R har i vanligvis ikke et skarpt smeltepunkt, men et smelteintervall. Som følge herav forekommer under stivning også andre forbindelser av R og M enn M_5R . Under glødningen av støpningen ved en temperatur som ligger like under smeltetemperaturen, vil alle de under størkning dannede forbindelser

bli omdannet til forbindelsen M_5R hvilket vil si, bli homogenisert. Temperaturen velges derfor maksimalt, blant annet for å gi partiklene den størst mulige bevegelighet, hvilket fremmer en effektiv omdannelse til M_5R .

Homogeniseringen etterfølges av avkjøling til værelsetemperatur. Denne avkjøling kan finne sted ved en lav hastighet, hvis det ikke under denne prosess fremkommer uønskede faser. Hvis imidlertid uønskede faser forekommer, vil støpningen bli bråavkjølt til værelsetemperatur etter homogeniseringen.

Bråavkjølingen innebærer den ytterligere fordel at støpningen blir mere skjør, hvilket er fordelaktig for den etterfølgende pulverisering.

I det følgende er det anført magnetiske egenskaper målt i partikkelformet materiale med den angitte sammensetning for anvendelse til permanentmagneter ifølge oppfinnelsen. T_c angir Curie-temperatur, σ_k angir metningsmagnetisering i et magnetfelt på $k\phi$ og I_H angir koercitivkraften.

	T_c ($^{\circ}K$)	σ_k (erg/g. ϕ .)	I_H (ϕ .)
Co_5La	850	90	3600
Co_5Th	635	51	2000
Co_4CuLa	690	60	3000
Co_3Fe_2Th	690	70	1900
$Co_5Th_{0,2}Y_{0,8}$	810	77	2200
$Co_5La_{0,33}Sm_{0,33}Th_{0,34}$	825	80	6100
$Co_5La_{0,5}Ce_{0,25}Sm_{0,25}$	835	89	6550

Det maksimale energiprodukt $(BH)_{max}$ målt på en permanentmagnet oppbygget av partikler med sammensetningen $Co_5La_{0,5}Ce_{0,25}Sm_{0,25}$ var 5×10^6 Gauss-Ørsted.

P a t e n t k r a v :

1. Permanentmagnet oppbygget av fine partikler med i seg selv permanentmagnetiske egenskaper, hvor de nevnte partikler helt eller hovedsakelig består av en forbindelse med sammensetningen M_5R og hvor M betegner enten Co eller en kombinasjon av Co med et eller flere av elementene Fe, Cu og Ni, k a r a k t e r i s e r t ved at R betegner enten La, Th eller en kombinasjon av Th med et eller flere av elementene fra de sjeldne jordarter eller en kombinasjon av minst

122852

tre sjeldne jordarter, og at partikkeldiameteren for de fine partikler hvorav permanentmagneten er oppbygget, er på under ca. 100 μ .

2. Permanentmagnet ifølge krav 1, k a r a k - t e r i s e r t ved at M betegner Co og R betegner La.

3. Permanentmagnet ifølge krav 1, k a r a k - t e r i s e r t ved at M betegner Co, og R betegner $\text{La}_{0,33}\text{Sm}_{0,33}\text{Th}_{0,34}$.

4. Permanentmagnet ifølge krav 1, k a r a k - t e r i s e r t ved at M betegner Co, og R betegner $\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,25}\text{Sm}_{0,25}$.

5. Fremgangsmåte til fremstilling av en permanentmagnet ifølge krav 1, hvilken permanentmagnet er oppbygget av fine partikler med i seg selv permanentmagnetiske egenskaper, hvor de nevnte partikler helt eller hovedsakelig består av en forbindelse med sammensetningen M_5R , og hvor M betegner enten Co eller en kombinasjon av Co med et eller flere av elementene Fe, Cu og Ni, og ved hvilken utgangsforsbindelsene sammensmeltes, hvorefter det avkjøles og pulveriseres og det derved dannede pulver hvis ønsket etter sintring, formes til et magnetlegeme hvis ønsket i et magnetfelt, k a r a k t e r i s e r t ved at det anvendes utgangsmaterialer hvori R betegner enten La, Th eller en kombinasjon av Th med et eller flere av elementene fra de sjeldne jordarter eller en kombinasjon av minst tre sjeldne jordarter, og at der før pulveriseringen foretas en utglødning av produktet i en atmosfære, som beskytter mot oksiderende innvirkninger ved en temperatur som ligger så nær som mulig under smeltepunktet og deretter avkjøles til værelsestemperatur, fortrinnsvis ved bråavkjøling og at den etterfølgende pulverisering gjennomføres til å oppnå fine partikler med en partikkeldiameter under ca. 100 μ .

Anførte publikasjoner:
Fransk patent nr. 1.293.370
U.S.patent nr. 3.102.002
Canadisk patent nr. 168.582