

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 476 516

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 81 02994**

(54) Procédé de préparation d'aimants par traitement par métallurgie des poudres.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). B 22 F 3/12; C 22 C 38/30 // H 01 F 41/02.

(22) Date de dépôt 16 février 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : EUA, 22 février 1980, n° 123,691.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 35 du 28-8-1981.

(71) Déposant : Société dite : WESTERN ELECTRIC COMPANY, INCORPORATED, résidant aux
EUA.

(72) Invention de : Martin Laurence Green et Richard Curry Sherwood.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Flechner,
63, av. des Champs-Elysées, 75008 Paris.

La présente invention concerne le traitement des matières magnétiques par métallurgie des poudres.

La technique, connue sous le nom de métallurgie des poudres, est particulièrement avantageuse pour la préparation de parties métalliques enchevêtrées. Cette technique comprend des stades de compression de poudres métalliques, ou de précurseurs de telles poudres, afin de les mettre à la forme souhaitée et de frittage ou de fusion pour obtenir un corps métallique cohérent. Dans certains cas, un produit compact de particules métalliques peut avoir une cohérence suffisante ou "résistance à vert" après compression, pour en permettre la manipulation ; mais, dans d'autres cas, un liant est ajouté avant compression pour assurer une résistance à vert adéquate.

Le traitement par métallurgie des poudres a été utilisé pour la fabrication des aimants, comme décrit par exemple au brevet des Etats-Unis d'Amérique No. 3.901.742. Ce brevet décrit plus particulièrement la fabrication d'aimants de cobalt plus terres rares, par les stades de compression d'une poudre, à laquelle est ajouté un liant organique, d'enlèvement du liant à l'aide d'un solvant, et de frittage.

En raison surtout de l'augmentation des prix du cobalt, l'intérêt s'est porté récemment sur des matières magnétiques comprenant des quantités faibles de cobalt. Parmi ces matières, figurent des alliages qui comprennent du fer, du chrome et du cobalt et qui ont des propriétés magnétiques à champ coercitif élevé, à induction rémanente élevée et à produit d'énergie spécifique élevé, comme décrits aux brevets des Etats-Unis d'Amérique No. 4.075.437, et No. 4.174.983.

Jusqu'ici, ces alliages ont été préparés par fusion et par traitement thermomécanique ; mais il serait souhaitable de préparer des aimants à constituants Fe, Cr et Co enchevêtrés par un traitement par métallurgie des poudres.

L'invention vise un procédé de préparation d'articles magnétiques Fe-Cr-Co à partir de poudres qui comprennent des particules élémentaires ou préalliées. Une poudre comprend de préférence au moins 50 % en poids de Fe, au moins 10 % en poids de Cr et au moins 1 % en poids de Co, et est mélangée, suivant l'invention, à un liant organique ne se carbonisant pas. De préférence, le liant représente de 0,1 à 10 % en poids, avec une préférence pour le bas de cette gamme quand on utilise des

poudres métalliques élémentaires.

On compacte sous pression un mélange de particules métalliques et de liant dans un moule ayant la forme souhaitée et on enlève à peu près complètement le liant en chauffant. On 5 effectue le frittage en chauffant à des températures qui correspondent de préférence à, d'une manière prépondérante, un état unique en phase alpha de l'alliage. Après frittage, on développe les propriétés magnétiques par un traitement thermique de vieillissement qui peut s'effectuer en la présence d'un champ 10 magnétique. Les aimants obtenus contiennent, typiquement, moins de 1 % en poids de phases non magnétiques indésirables, et ont un produit d'énergie spécifique maximum d'au moins 7957,7 T(A/m).

On prépare les articles magnétiques à partir de poudres comprenant les constituants élémentaires ou préalliés que 15 sont Fe, Cr et Co, de préférence en des quantités d'au moins 50 % en poids de Fe, d'au moins 10 % en poids de Cr et d'au moins 1 % en poids de Co. En plus de ces quantités de Fe, Cr et Co telles que mentionnées, les alliages peuvent comprendre des éléments, tels que par exemple Cu, Ni, Zr, Mo, Nb, V, Ti, 20 Al, Mn, Si, Mg ou Ca, comme on en a incorporé à des alliages forgés à diverses fins. En outre, il peut se trouver inévitablement des traces d'éléments indésirables, telles que par exemple C, N, S et O, quand on utilise des matières premières de qualités techniques. Les poudres peuvent comprendre des particules pré- 25 alliées ayant une composition souhaitée ; elles peuvent comprendre des particules élémentaires en toutes proportions souhaitées ; mais elles peuvent comprendre aussi un mélange de particules préalliées et de particules élémentaires.

On peut préparer commodément les poudres dans une 30 installation d'atomisation qui sert à rompre un courant de matière fondu en gouttelettes, à l'aide d'un fort courant gazeux. On peut typiquement charger un courant de matière fondu par un orifice et envoyer du gaz à la circonference de l'orifice, ce gaz ayant une composante de vitesse vers le bas. 35 Les gouttelettes se solidifient et on recueille les particules obtenues dans un réceptacle. La dimension des particules peut aller de 1 à 1000 microns et, notamment, de 10 à 300 microns, avec une préférence pour des particules qui passent au tamis de 0,287 mm d'ouverture de mailles.

40 On ajoute à la poudre de particules métalliques

au moins un liant organique, les liants préférés suivant l'invention ne se carbonisant pas pour l'essentiel en ce sens que l'élimination du liant par chauffage ne donne pas de résidus appréciables de carbone. Un liant a typiquement une masse moléculaire supérieure ou égale à 180, et, dans le cas d'un liant acide, la masse moléculaire par groupe acide est supérieure à 180 ou égale à 180. Le cas échéant, on peut dissoudre le liant dans un solvant convenable.

Parmi les liants qui conviennent figurent des acides gras, des amides d'acides gras et des esters d'acides gras (mono- et polyfonctionnels) ; dont des exemples particuliers sont l'acide stéarique, le stéaramide, l'érucamide, le N,N'-éthylène-bis-stéaramide, le N,N'-éthylène-bis-oléamide et les tryglycérides saturés. Convient aussi des polymères qui ne se carbonisent pas, tels que par exemple les polyméthacrylates et les polyéthylèneglycols. Ces polymères se distinguent de liants moins désirables qui se carbonisent, tels que par exemple les polymères acryliques.

Le liant représente, de préférence de 0,1 à 10 % et, mieux, de 0,1 à 6 % du poids du mélange obtenu. Des quantités de liants se trouvant à l'extrémité inférieure de la gamme préférée, et plus particulièrement inférieures à 1 % en poids, sont suffisantes quand on utilise des poudres se présentant d'une manière prépondérante sous forme de poudres élémentaires. Ces poudres qui sont de manière prépondérante élémentaires tendent à être plus molles, à avoir une plasticité plus grande, et à développer donc des résistances à vert au moins en partie, par soudure à froid des particules. Mais, pour des poudres comprenant une quantité importante de particules préalliées, on préfère que le liant représente au moins 1 % en poids en vue d'obtenir une résistance à vert suffisante. Des quantités excessives de liants tendent à provoquer l'effondrement du produit compact au cours du chauffage à la température de frittage.

On compacte le mélange de liants et de particules métalliques sous pression dans un moule ayant la configuration souhaitée pour obtenir un corps compacté dans lequel la densité des constituants métalliques associés représente typiquement de 50 à 75 % de la densité du corps métallique solide plein. La pression de compactage préférée est supérieure ou égale à 40 $137.896.000 \text{ N/m}^2$; on peut effectuer le compactage à des températures

supérieures à la température ambiante.

On chauffe un produit compact de manière à en éliminer le liant, avant le frittage, l'élimination essentiellement complète du liant étant dans l'intérêt des propriétés magnétiques finales d'un aimant fritté et vieilli. L'élimination essentiellement complète du liant peut s'effectuer au cours d'un chauffage suffisamment lent jusqu'à la température de frittage ; en variante, on peut effectuer cette élimination dans un stade de chauffage distinct avant le frittage. Dans ce cas comme dans l'autre, il vaut mieux effectuer le chauffage en atmosphère non oxydante.

Suivant l'invention, l'utilisation d'un liant ne se carbonisant pratiquement pas est avantageuse, compte tenu de l'influence néfaste du carbone résiduel sur les propriétés magnétiques d'un article fritté. Plus particulièrement, à faible teneur en cobalt et, en particulier, à des teneurs en cobalt inférieures à 10 % en poids environ, le carbone résiduel semble agir essentiellement comme un diluant, ce qui réduit les propriétés magnétiques que sont l'induction rémanente et le produit d'énergie spécifique. À des teneurs en carbone plus élevées, l'influence nuisible du carbone résiduel est encore plus prononcée et semble être due à la stabilisation de phases non magnétiques indésirables, telle que par exemple des phases sigma et gamma, et de carbures complexes dont la présence peut être décelée par des techniques telles que par exemple la métallographie, l'analyse aux rayons X ou au microscope électronique. C'est pourquoi, dans le dessein de préparer des aimants ayant un produit d'énergie spécifique le plus grand possible, d'au moins 7957,7 T(A/m), on préfère limiter les phases non magnétiques indésirables à des quantités inférieures à 1 % en poids.

Après élimination du liant, on effectue le frittage en chauffant à des températures qui sont inférieures au point de fusion et qui sont typiquement d'au moins 1100°C, des températures plus élevées étant préférables pour des teneurs de cobalt plus élevées. Des températures de frittage qui sont préférées correspondent à un état à phase unique alpha d'un alliage ; en variante, on peut développer la phase alpha après le frittage à basse température par un recuit supplémentaire à température élevée. Le frittage peut mettre en oeuvre la formation d'une phase liquide, d'un constituant de l'alliage, le

cas échéant, par exemple quand une poudre métallique comprend des particules d'un alliage à bas point de fusion Cr-Co.

L'atmosphère de frittage est de préférence non oxydante ; des atmosphères neutres ou réductrices, comprenant 5 par exemple Ar, N, He, de l'ammoniac craqué, ou H conviennent bien.

Au cours du frittage, un article mis en forme se rétracte, la densité finale représentant typiquement de 85 à 10 95 % de la densité du corps métallique plein. Dans l'intérêt des propriétés magnétiques qui sont souhaitées, la densité à l'état fritté est rendue maximale. Une densité élevée à l'état fritté est bénéfique aussi pour la résistance mécanique d'un article fritté, comme c'est le cas par exemple quand des aimants sont utilisés sous une contrainte due à une rotation rapide. 15 Un corps fritté est de préférence soumis à un traitement de vieillissement qui s'effectue de préférence en la présence d'un champ magnétique, de manière à obtenir les propriétés magnétiques optimales.

Des exemples particuliers sont donnés ci-dessous 20 pour illustrer la préparation d'articles magnétiques en Fe-Cr-Co suivant l'invention. Les propriétés magnétiques obtenues sont considérées comme typiques, mais peuvent être encore améliorées en rendant optimum les paramètres de traitement, tels que la durée de vieillissement et la température de vieillissement.

25 EXEMPLE 1

On mélange des poudres élémentaires de Fe, Cr et Co à de l'acide stéarique au broyeur à boulets pendant 2 heures, en utilisant des boulets d'alumine. On met en oeuvre 31 % en 30 poids de chrome (dimension des particules 2 microns), 5 % en poids de Co (dimension des particules de 44 microns), le reste étant essentiellement du fer ayant une dimension de particules de 74 microns ; l'acide stéarique représente 1 % du poids du mélange. On comprime le mélange en un cylindre compacté ayant un diamètre de 0,986 cm et une longueur de 1,27 cm, par compactage uniaxial à une pression de $482.636.000 \text{ N/m}^2$. On place le produit compacté dans un four tubulaire, dans une atmosphère 35 d'hydrogène purifié s'écoulant à raison de 0,8 litre à la minute. Le liant est volatilisé à l'instant où la température atteint 600°C environ ; on effectue le frittage à 1410°C pendant 40 8 heures.

On développe les propriétés magnétiques par un traitement de vieillissement à la chaleur consistant à chauffer à une température de 630°C, à refroidir à raison de 0,9°C à l'heure à une température de 500°C, et à refroidir à l'air à la température ambiante. On effectue le vieillissement dans un champ magnétique de 99.471 A/m ayant la direction de l'axe de l'échantillon. L'aimant obtenu a une densité relative de 96,8 %, un champ coercitif H_c de 39.788,5 A/m, une induction rémanente B_r de 1,23 T et un produit d'énergie spécifique maximum $(BH)_{max}$ de 34.616 T(A/m).

EXEMPLE 2

On mélange des poudres élémentaires de Fe, Cr, Co et une poudre préalliée de Fe-Ti 68,5 % en poids à de l'acide stéarique au broyeur à boulets pendant 2 heures, en utilisant des boulets d'alumine. Les constituants métalliques sont Cr à 30 % en poids, Co à 5 % en poids, Ti à 0,5 % en poids, le reste étant essentiellement du fer. Le Cr pulvérulent a une dimension de particules de 2 microns, le Co pulvérulent a une dimension de particules de 44 microns, le Fe pulvérulent a une dimension de particules de 74 microns et la poudre Fe-Ti a une dimension de particules de 149 microns. L'acide stéarique représente 0,5 % du poids du mélange.

On comprime le mélange en un produit cylindrique compacté ayant un diamètre de 0,986 cm et une longueur de 1,27 cm par compactage uniaxial sous une pression de 482.636.000 N/m². On place le produit compacté dans un four tubulaire dans une atmosphère d'argon purifiée s'écoulant à raison de 0,8 litres à la minute. Le liant se volatilise lorsque la température atteint 600°C environ ; on fritte à 1240°C pendant 2 heures, puis à 1340°C pendant 8 heures.

On fait apparaître des propriétés magnétiques par un traitement de vieillissement à la chaleur consistant à chauffer à une température de 630°C, à refroidir à raison de 0,9°C à l'heure, à une température de 500°C, et en refroidissant à l'air jusqu'à la température ambiante. On effectue le vieillissement dans un champ magnétique de 79.577 A/m ayant la direction de l'axe de l'échantillon. L'aimant obtenu a une densité relative de 94,2 %, un champ coercitif H_c de 34.218 A/m, une induction rémanente B_r de 1,17 T et un produit d'énergie spécifique maximum $(BH)_{max}$ de 22.998 T(A/m).

EXAMPLE 3

On prépare une poudre préalliée dont la dimension des particules est de 149 microns et comprenant 29,5 % en poids de Cr, 5 % en poids de Co, 3 % en poids de Mo, le reste étant essentiellement du fer, en atomisant une masse fondue à l'aide d'un courant d'argon gazeux. On mélange la poudre à 4 % en poids de N,N'-éthylène-bis-stéaramide servant de liant, par broyage aux boulets pendant 2 heures en utilisant des boulets d'alumine. On comprime le mélange en un produit compacté cylindrique ayant un diamètre de 0,986 cm et une longueur de 1,27 cm, par compactage uniaxial sous une pression de 597.089.680 N/m². On met le produit compact dans un four tubulaire, dans une atmosphère d'argon purifié s'écoulant à raison de 0,8 litre à la minute. Le liant se volatilise au moment où la température atteint 600°C environ ; on fritte à une température de 1310°C pendant 50 heures. On enlève le corps fritté du four sous une couverture d'argon et on le trempe dans un mélange d'eau et de glace.

On fait apparaître des propriétés magnétiques en faisant un traitement de vieillissement à la chaleur de la manière suivante : on chauffe à 640°C pendant 2 heures, on refroidit au four à 600°C pendant 2 heures, on refroidit au four à 580°C pendant 2 heures, on refroidit au four à 550°C pendant 16 heures et on refroidit à l'air jusqu'à la température ambiante. On effectue le vieillissement dans un champ magnétique de 79.577 A/m, ayant la direction de l'axe de l'échantillon. L'aimant obtenu a une densité relative de 94,5 %, un champ coercitif H_c de 63.661,6 A/m, une induction rémanente B_r de 0,96 T et un produit d'énergie spécifique maximum $(BH)_{max}$ de 27.136 T(A/m).

EXAMPLE 4

On prépare une poudre préalliée ayant une dimension de particules de 149 microns et comprenant 29,5 % en poids de Cr, 25 % en poids de Co, 3 % en poids de Mo, le reste étant essentiellement du fer, en atomisant une masse fondue à l'aide d'un courant d'argon gazeux. On mélange la poudre à 5 % en poids de triglycérides saturés servant de liant, par broyage aux boulets pendant 2 heures, en utilisant des boulets d'alumine. On comprime le mélange en un produit compacté cylindrique d'un diamètre de 0,986 cm et d'une longueur de 1,27 cm, par compactage uniaxial sous une pression de 299.234.320 N/m². On place

le produit compacté dans un four tubulaire, dans une atmosphère d'argon purifiée s'écoulant à raison de 0,8 litre à la minute. On volatilise le liant lorsque la température a atteint 600°C environ ; on effectue le frittage à une température de 1310°C pendant 50 heures. On défourne le corps fritté sous atmosphère d'argon et on le trempe dans un mélange d'eau et de glace.

On fait apparaître des propriétés magnétiques par un traitement de vieillissement à la chaleur se déroulant de la manière suivante : 640°C pendant 30 minutes, refroidissement au four jusqu'à 600°C pendant 2 heures, refroidissement au four jusqu'à 580°C pendant 2 heures, refroidissement au four jusqu'à 550°C pendant 16 heures, et refroidissement à l'air jusqu'à la température ambiante. On effectue le vieillissement dans un champ magnétique de 79.577 A/m ayant la direction de l'axe de l'échantillon. L'aimant obtenu a une densité relative de 92,5 %, un champ coercitif H_c de 75.200 A/m, une induction rémanente B_r de 0,9 T et un produit d'énergie spécifique maximum $(BH)_{max}$ de 28.011 T(A/m).

EXEMPLE 5

On mélange de la poudre élémentaire de fer et une poudre préallierée de chrome et de 20 % en poids de Co à de l'acide stéarique par broyage aux boulets pendant 2 heures en utilisant des boulets d'alumine. Les constituants métalliques sont le chrome, à raison de 26 % en poids, le Co à raison de 6,6 % en poids, le reste étant essentiellement du fer. La poudre de fer a une dimension de particules de 74 microns et la poudre de Cr-Co a une dimension de particules de 104 microns. L'acide stéarique représente 1 % du poids du mélange. On comprime le mélange en un produit compacté cylindrique ayant un diamètre de 0,986 cm et une longueur de 1,27 cm par compactage uniaxial sous une pression de 482.636.000 N/m².

On place le produit compacté dans un four tubulaire sous une atmosphère d'hydrogène purifié s'écoulant à raison de 0,8 litre à la minute. On volatilise le liant lorsque la température atteint 600°C environ ; on effectue le frittage à une température de 1350°C pendant 8 heures. On défourne le corps fritté sous atmosphère d'hydrogène et on le trempe dans un mélange d'eau et de glace.

On fait apparaître des propriétés magnétiques par un traitement de vieillissement à la chaleur consistant à

chauffer à une température de 650°C, à refroidir à raison de 2°C à l'heure jusqu'à 500°C, et à refroidir à l'air jusqu'à la température ambiante. Le vieillissement s'effectue dans un champ magnétique de 79.577 A/m ayant la direction de l'échan-
5 tillon. L'aimant obtenu a une densité de 98,7 %, un champ coercitif H_c de 21.963 A/m, une induction rémanente B_r de 1,35 T et un produit d'énergie spécifique maximum $(BH)_{max}$ de 14.642 T(A/m).

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un corps magnétique qui consiste à comprimer un mélange comprenant des particules métalliques et un liant en un produit compacté, à enlever le liant pratiquement complètement du produit compacté, et à fritter et à vieillir celui-ci, caractérisé en ce que le mélange comprend au moins 50 % en poids de Fe, au moins 10 % en poids de Cr, au moins 1 % en poids de Co et au moins 0,1 % en poids du liant, ce dernier étant au moins pour l'essentiel un liant organique ne se carbonisant pas qui, par chauffage, ne donne pas de résidus carbonés appréciables ; et on enlève le liant en chauffant le produit compacté avant le frittage.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le liant représente jusqu'à 10 % du poids du mélange et, de préférence, jusqu'à 6 % du poids du mélange.

3. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que le liant représente au moins 1 % du poids du mélange quand on utilise des particules métalliques préalliées d'une manière prépondérante.

4. Procédé suivant l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser des particules métalliques ayant de 1 à 10 000 microns et, de préférence, celles qui passent au tamis de 297 microns.

5. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser un liant ayant une masse moléculaire égale à 180, ou supérieure à 180, et, pour un liant acide, ayant une masse moléculaire par groupe acide égal à 180 ou supérieur à 180.

6. Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce qu'il consiste à choisir le liant parmi les acides gras, les amines d'acides gras et les esters d'acides gras (à la fois monofonctionnels et polyfonctionnels), et les polymères ne se carbonisant pas, tels que les polyméthacrylates et les polyéthylèneglycols.

7. Procédé suivant la revendication 6, caractérisé en ce que le liant est l'acide stéarique, le stéaramide, l'érucamide, le N,N'-éthylène-bis-stéaramide, le N,N'-éthylène-bis-oléamide, ou un triglycéride saturé.

8. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il consiste à inclure dans le mélange au

moins l'un de Cu, Ni, Zr, Mo, Nb, V, Ti, Al, Mn, Si, Mg, Ca.

9. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il consiste à limiter la présente de phases non magnétiques nuisibles qui peuvent inclure des impuretés que l'on n'a pas voulu incorporer, telles que par exemple C, N, S, O, en une quantité inférieure à 1 % en poids quand on prépare un corps ayant un produit d'énergie spécifique maximum qui est supérieur à 7.957,7 T(A/m) ou égal à 7.957,7 T(A/m).

10. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il consiste à comprimer le mélange sous une pression qui est supérieure à 137.896.000 N/m², ou égale à 137.896.000 N/m².