

P.- 45.769

PHN 4327

Spain

VD/AL

383757

ACIO. C.

CLASE *H01*

SUBCLASE *f*

22



Memoria descriptiva

383757

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de N.V. PHILIPS'GLOEILAMPENFABRIEKEN

entidad / ~~de nacionalidad~~ holandesa

con domicilio en Emmasingel 29, Eindhoven, Holanda

por: "UN METODO DE PRODUCIR UN CUERPO QUE TIENE PROPIEDADES MAGNETICAS PERMANENTES, ANISOTROPAS" (Clase - Internacional H01f)

18.10.70



La invención se refiere a un método de fabricación de un cuerpo que tiene propiedades magnéticas permanentes anisótropas, siendo el constituyente esencial - para dichas propiedades un compuesto que tiene una estructura cristalina hexagonal, cuyo campo de existencia forma un conjunto con el campo de existencia del compuesto M_5R que aparece en el sistema M-R, en el que M es Co o una combinación de Co con uno o más de los elementos Fe, Ni y Cu, y R es uno o más de los elementos de las tierras raras y/o Th, por sinterización de un polvo que está constituido por un compuesto de M y R.

En relación con esto, se considera que el elemento Y debe incluirse en los elementos de las tierras raras.

Un tal método se conoce por la solicitud de patente holandesa publicada número 6.807.894. El cuerpo magnético resultante es magnéticamente anisótropo cuando las partículas de polvo, antes de sinterizarse, se orientan en un campo magnético.

Es también conocida la fabricación de imanes permanentes constituidos a partir del compuesto M_5R por compresión de M_5R en forma de polvo. En la "Revista Técnica de Philips" ("Philips' Technical Review"), 29 (1968), pág. 336 y sigs., se describe, por ejemplo, cómo fabricar de este modo un imán de $SmCo_5$ que tiene propiedades magnéticas permanentes muy satisfactorias.

Comparado con el método en el que se comprime polvo de M_5R para convertirlo en un cuerpo de imán, el método de sinterización presenta varias ventajas. Ante todo, el método de sinterización es mucho más económico para la

383757



producción en serie de imanes M_5R : no se precisa en absoluto una prensa poderosa, por ejemplo. En segundo lugar, la fuerza coercitiva de los imanes M_5R sinterizados es considerablemente mayor que la de imanes M_5R comprimidos que tienen los mismos M y R . En tercer lugar, la fuerza -

5 coercitiva de un imán M_5R sinterizado puede ser aproximadamente constante en tanto que la de un imán M_5R comprimido disminuye en función del tiempo --el denominado "envejecimiento".

10 No obstante, cuando, por ejemplo, se comprime polvo de composición $SmCo_5$ que tiene una estructura - cristalina hexagonal y un tamaño de grano menor de 100 micras, y se sinteriza luego a una temperatura comprendida entre 800°C y 1250°C, si se desea en presencia de una sus-

15 tancia adsorbente de gases adecuada, por ejemplo Th, se encuentra que un cuerpo magnético así formado tiene una - fuerza coercitiva muy baja, por ejemplo de 100 oersted. Esto es resultado del hecho de que, además de $SmCo_5$, se ha formado el compuesto Sm_2Co_{17} (por ejemplo 70-90%) como un

20 compuesto de Sm y Co después de la sinterización, compuesto que tiene propiedades magnéticas permanentes deficientes.

Una medida evidente que puede dar por resultado un mejoramiento de las propiedades magnéticas del - cuerpo magnético arriba mencionado es que no se utiliza

25 polvo de $SmCo_5$ como material de partida, sino que el material de partida elegido es una mezcla de polvo que es más rica en Sm, por ejemplo, una mezcla en la cual la proporción atómica Sm:Co = 1:3,8.

30 Se encuentra que después de sinterizar una tal mezcla, ya no queda nada de Sm_2Co_{17} presente en el -



cuerpo sinterizado. Se ha encontrado que el único compuesto Sm-Co existente es el SmCo_5 deseado. Debe observarse que algunas veces se encuentra una pequeña cantidad de Sm_2Co_7 además de SmCo_5 lo cual, sin embargo, no es perjudicial, ya que Sm_2Co_7 posee también propiedades magnéticas permanentes. Una fuerza coercitiva de 36.000 oersted se midió en un cuerpo sinterizado obtenido de esta manera (la sinterización se lleva a cabo generalmente en presencia de, por ejemplo, TK como sustancia adsorbente de gases.

No obstante, se encontró que la inducción magnética remanente B_r medida en el cuerpo sinterizado era comparativamente baja, a saber, de aproximadamente 6000 G. Como se sabe, un valor inferior de B_r da por resultado un producto de energía más bajo $(BH)_{\text{máx}}$ del imán permanente final.

Se ha encontrado que, sorprendentemente, la causa de esta B_r comparativamente baja es la presencia de una cantidad comparativamente alta (40 % en vol.) de Sm_2O_3 en el cuerpo sinterizado. Esto no es sorprendente en absoluto, porque ello significa que tienen que haber estado presentes en el polvo porcentajes en peso muy altos de oxígeno y/o agua, a saber, 1,6% en peso de O_2 ó 1,7% en peso de H_2O .

Una vez que se conoce que está presente gran cantidad de Sm_2O_3 en el cuerpo sinterizado, pueden utilizarse métodos conocidos con los cuales se impide la formación de Sm_2O_3 durante la sinterización. Esto puede hacerse, por ejemplo, moliendo la mezcla de partida bajo tolueno seco a fin de obtener un polvo anhidro. Esto pue-

22 OCT



de realizarse alternativamente recociendo el polvo, posiblemente en presencia de un adsorbente de oxígeno, por ejemplo, Ca, a fin de separar el oxígeno de aquél. Dichos métodos conocidos no han logrado dar resultados satisfactorios. El resultado deseable se obtiene realmente cuando las piezas coladas de las que se parte --si se desea, después de haberlas molido primero toscamente-- se pulverizan en una atmósfera protectora contra la oxidación, por ejemplo, en una atmósfera de un gas raro, en la cual están presentes como máximo 100 partes por millón de vapor de agua y/o oxígeno o una mezcla de los mismos. Se ha encontrado que la pérdida de Sm como resultado de la formación de Sm_2O_3 durante la sinterización se reduce considerablemente. En un cuerpo formado por sinterización de un polvo de la composición $\text{SmCo}_{4,9}$ en las condiciones últimamente mencionadas, solamente ha resultado estar presente de 1 a 2% de Sm_2O_3 además del SmCo_5 magnético.

Se ha encontrado, sin embargo, que la ganancia en retentividad B_r y por tanto en $(BH)_{\text{máx}}$ del imán permanente final, que se esperaba después de la eliminación del compuesto no magnético Sm_2O_3 del cuerpo sinterizado, no se producía. La causa de ello parece ser que el aumento de densidad del SmCo_5 magnético permanente, que usualmente se produce después de sinterizar dicho polvo, no se produjo en este caso, es decir después de molienda y sinterización en dicha atmósfera que es pobre en oxígeno y vapor de agua.

Se ha encontrado sorprendentemente ahora que, cuando el polvo de partida se muele, orienta, comprime y sinteriza en condiciones exentas de oxígeno y de vapor

19.10.70

- 5 -

383757



de agua, puede obtenerse sin embargo una mayor densidad del SmCo_5 cuando se utiliza durante la sinterización un material de partida constituido por una mezcla pulverizada compuesta por un componente que es rico en Co y un componente que es pobre en Co. Un B_r mayor es el resultado de dicha mayor densidad. Cuando, en particular, ambos componentes citados pueden orientarse fácilmente en un campo magnético, el valor de B_r aumenta aún más.

El método de acuerdo con la invención se caracteriza por el hecho de que primeramente se fabrican piezas coladas, teniendo al menos una de ellas una proporción atómica $M:R < 5$ y teniendo otra una proporción atómica $M:R > 5$, las cuales se pulverizan y mezclan en una atmósfera protectora contra la oxidación y que contiene más de 100 partes por millón de oxígeno y/o vapor de agua, y por el hecho de que en la misma atmósfera dicho polvo se orienta luego en un campo magnético, se comprime y se sinteriza entre 800°C y 1250°C .

Por consiguiente, es esencial para la invención que la molienda, orientación, compresión y sinterización se llevan a cabo en una atmósfera que es pobre en oxígeno y vapor de agua mientras que el material de partida no está constituido por un único compuesto sino al menos por dos compuestos en tal proporción que finalmente, después de la sinterización, se obtiene el compuesto M_5R deseado.

Una realización preferida del método de acuerdo con la invención se caracteriza por el hecho de que tanto el polvo de la proporción atómica $M:R < 5$ como el de la relación atómica $M:R > 5$ pueden orientarse fácilmente



en un campo magnético.

Cuando las partículas de polvo se han orientado magnéticamente, el B_r que ha aumentado ya debido a la mayor densidad del SmCo_5 en el cuerpo sinterizado, -
5 aumentará aún más.

Una realización preferida ulterior del método de acuerdo con la invención se caracteriza por el -
hecho de que la atmósfera protectora contra la oxidación
10 contiene menos de 5 partes por millón de oxígeno y/o vapor de agua.

La invención comprende ulteriormente cuerpos que poseen propiedades magnéticas permanentes anisótropas fabricados por cualquiera de los métodos arriba
mencionados.

15 Con objeto de que la invención pueda llevarse a cabo fácilmente, se describirá ahora con mayor detalle, por vía de ejemplo, con referencia a los siguientes ejemplos específicos.

EJEMPLO I

20 Se fabricaron dos piezas coladas, cuyas proporciones atómicas Sm:Co eran (1:5,4) y (2:7), respectivamente, por fusión y posterior solidificación. Debe observarse que inmediatamente por debajo del punto de solidificación de la masa fundida en la que Sm:Co = 1:5,4,
25 se forma un compuesto $\text{SmCo}_{5,4}$ que constituye una sola fase con el compuesto SmCo_5 . El enfriamiento ulterior de dicho compuesto sin que sean necesarias precauciones especiales se produce ya con tanta rapidez que dicha fase única se mantiene y no tiene lugar separación alguna en SmCo_5
30 y $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$.



Las piezas coladas se muelen groseramente.

De estas fracciones groseramente molidas, 3,0 g de $\text{SmCo}_{5,4}$ y 1,5 g de Sm_2Co_7 se molieron en un mortero hasta que el diámetro medio de las partículas fue menor de 30 micras.

5 El procedimiento de molienda en el mortero tuvo lugar en una denominada "guanterera" en la cual reinaba una atmósfera de Ar que contenía aproximadamente 1 parte por millón de oxígeno y aproximadamente 1 parte por millón de vapor de agua.

10 El polvo molido, todavía en la "guanterera", se transfirió a una bolsa de caucho en la que se hizo el vacío, que se cerró seguidamente y se sacó de la "guanterera". Dicha bolsa se introdujo luego en un campo magnético de 40.000 oersted en el cual se orientó el polvo. Se comprimó el polvo a una densidad de 82% bajo una presión hidrostática de 20 Kb. La bolsa que contenía el polvo así orientado y comprimido se transfirió nuevamente a la "guanterera" en la cual el polvo, junto con Th que durante el procedimiento de sinterización actúa como adsorbente de gases, se envolvió en una hoja delgada de molibdeno que se encerró en una cápsula de hierro. La cápsula se recoció luego a 1120°C durante 30 minutos, en el cual se sinterizó el polvo. Después de la sinterización, el cuerpo sinterizado resultó constituido por SmCo_5 en un 99% aproximadamente, 15 y por Sm_2O_3 en un 1% aproximadamente. Se encontró que la densidad había aumentado a 95% durante la sinterización. 20 25

Después de imantar el cuerpo sinterizado, se midieron los siguientes valores magnéticos del imán permanente resultante:



$$H_c = 36.000 \text{ Oe};$$

$$B_r = 8.200 \text{ G};$$

$$(BH)_{\text{máx}} = 16,1 \text{ MGOe.}$$

EJEMPLO II

5 El material de partida fueron dos piezas co-
ladas de proporción atómica Sm:Co = 1:5,4 y 1:3,8, respec-
tivamente. La pieza colada mencionada en último lugar -
estaba constituido por los compuestos Sm_2Co_7 y SmCo_5 -
(aproximadamente 70% en volumen y aproximadamente 30% en
10 volumen, respectivamente), de tal modo que la mezcla de
polvo que se sinterizó finalmente estaba constituida por
polvo de $\text{SmCo}_{5,4}$, polvo de Sm_2Co_7 y polvo de SmCo_5 , encon-
trándose éstos en la proporción en peso de 29:10:4,2.

15 Las condiciones de molienda, orientación y -
compresión fueron iguales a las descritas en el ejemplo I.

Después de sinterizar, se encontró que esta-
ban presentes aproximadamente 99% de SmCo_5 y aproxima-
mente 1% de Sm_2O_3 de nuevo en el cuerpo sinterizado, mien-
tras que debido a la sinterización la densidad había aumen-
20 tado de 82% a 94%.

Los valores magnéticos del imán permanente -
encontrados fueron:

$$H_c = 32.000 \text{ Oe};$$

$$B_r = 8.100 \text{ G};$$

$$25 \quad (BH)_{\text{máx}} = 16,0 \text{ MGOe.}$$

EJEMPLO III

El material de partida fue una mezcla de pol-
vo constituida por 1,2 g de $\text{SmCo}_{5,4}$ y 2,6 g de Sm_2Co_7 que
se había obtenido por molienda en una "guantera" que con-
30 tenía 600 partes por millón de oxígeno y/o vapor de agua.

19.10.70

383757



Después de la orientación y compresión a una densidad de 82%, una cápsula de hierro que contenía el polvo con la sustancia adsorbente de gases en una hoja delgada de molibdeno se recoció a 1120°C durante 30 minutos. El cuerpo sinterizado resultante tenía aproximadamente 85% de SmCo_5 y aproximadamente 15% de Sm_2O_3 , teniendo una densidad de 95%.

Los valores magnéticos encontrados en el imán permanente fueron:

$$H_c = 35.000 \text{ Oe ;}$$

$$B_r = 7.200 \text{ G ;}$$

$$(BH)_{\text{máx}} = 12,0 \text{ MGOe.}$$

Comparando con los resultados del ejemplo I, es evidente la influencia desfavorable de la presencia del oxígeno y/o vapor de agua durante la molienda, a partir de estos resultados.

EJEMPLO IV

El material de partida fue un polvo de composición $\text{SmCo}_{4,8}$. El polvo se había obtenido por molienda en una "guantera" como en el ejemplo I y se orientó y comprimió hasta una densidad de 82% en las mismas condiciones. Se llevó luego a cabo la sinterización a 1100°C. Se encontró que el cuerpo sinterizado contenía aproximadamente 99% de SmCo_5 y aproximadamente 1% de Sm_2O_3 . Durante la sinterización, la densidad no había aumentado, siendo todavía de 82%.

En el imán permanente fabricado a partir de este cuerpo sinterizado, se encontraron los siguientes valores magnéticos:



$$I^H_c = 35.000 \text{ Oe} ;$$

$$B_r = 7.200 \text{ G} ;$$

$$(BH)_{\text{máx}} = 11,8 \text{ MGOe.}$$

De estos resultados se deduce que cuando el polvo de partida no está constituido por una mezcla de polvos con $\text{Co:Sm} < 5$ y $\text{Co:Sm} > 5$, no se produce el aumento deseable de densidad y por consiguiente el B_r no alcanza el alto valor deseable.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda el 20 de Septiembre de 1.969, bajo el número 6914311, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre la Propiedad Industrial.

15

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1ª.- Un método de producir un cuerpo que tiene propiedades magnéticas permanentes, anisótropas, siendo el componente esencial para dichas propiedades un compuesto que tiene una estructura cristalina hexagonal cuyo margen de existencia forma un conjunto con el margen de existencia del compuesto M_5R que aparece en el sistema $M - R$, en que M es Co o una combinación de Co con uno o más de los elementos Fe , Ni y Cu , y en que R es uno o más de los elementos de las tierras raras y/o Th , por sinterización de

30

19.10.70

383757



un polvo que consiste en un compuesto de M y R, caracterizado porque se producen primeras piezas coladas, teniendo una al menos una proporción atómica $M : R < 5$ y teniendo otra una proporción atómica $M : R > 5$, las cuales son pulverizadas y mezcladas en una atmósfera que protege contra la oxidación y que contiene menos de 100 p.p.m. de oxígeno y/o vapor de agua, porque en la misma atmósfera dicho polvo es orientado luego en un campo magnético, comprimido y sinterizado entre 800°C y 1250°C.

2a.- Un método según la reivindicación 1 caracterizado porque tanto el polvo con la proporción atómica $M : R < 5$ como el que tiene la proporción atómica $M : R > 5$ pueden ser orientados con facilidad en un campo magnético.

3a.- Un método según las reivindicaciones 1 ó 2 caracterizado porque la atmósfera que protege contra la oxidación contiene menos de 5 p.p.m. de oxígeno y/c vapor de agua.

4a.- Un método según las reivindicaciones 2 ó 3, caracterizado porque el polvo de partida consiste en una mezcla de Sm_2Co_7 y $\text{SmCo}_{5,4}$.

5a.- Un método de producir un cuerpo que tiene propiedades magnéticas permanentes, anisótropas.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de trece hojas escritas

19.10.70

383757

22



a máquina por una sola cara.

Madrid,

22 OCT. 1970

P.A.

Alberto Elorza
For Fodor

19.10.70 IFG

383757