



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Numéro de publication: **0 448 482 B1**

12

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

49 Date de publication du fascicule du brevet: **02.11.95** 51 Int. Cl.⁶: **B22D 27/02**

21 Numéro de dépôt: **91420091.0**

22 Date de dépôt: **19.03.91**

54 **Procédé de préparation d'un corps magnétique orienté et texturé.**

30 Priorité: **22.03.90 FR 9003922**

43 Date de publication de la demande:
25.09.91 Bulletin 91/39

45 Mention de la délivrance du brevet:
02.11.95 Bulletin 95/44

84 Etats contractants désignés:
DE GB IT NL SE

56 Documents cités:
WO-A-91/05880
FR-A- 2 211 308
GB-A- 977 596

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 7, no.
29 (M-191)(1174) 5 février 1983, & JP-A-57
184572 (HITACHI LTD.) 13 novembre 82,

JOURNAL DE PHYSIOUE. Colloque C1 vol. 45,
no. 1, janvier 1984, PARIS FR pages 763-766 ;
R. van Kleef et Al.: "Continuous flow separation,
an application of selective magnetose-
dimentation"

73 Titulaire: **CENTRE NATIONAL DE LA RECHER-**
CHE SCIENTIFIQUE (CNRS)
13 Ouai Anatole France
F-75700 Paris (FR)

72 Inventeur: **Tournier, Robert**
L'Archat
F-38850 Billieu (FR)

74 Mandataire: **de Beaumont, Michel**
1bis, rue Champollion
F-38000 Grenoble (FR)

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

La présente invention concerne un procédé de préparation d'un corps magnétique orienté et texturé.

Elle s'applique tout particulièrement à la fabrication de matériaux magnétiques destinés à former des aimants "doux" ou "durs" ou des supraconducteurs haute température.

Le document GB-A-977 596 décrit un procédé de préparation de composés ferromagnétiques faisant appel à une lévitation, à l'action d'un champ d'induction haute fréquence et à une trempe rapide.

Plus particulièrement, la présente invention prévoit un procédé de préparation de corps magnétique orienté et texturé utilisant, en combinaison :

un effet d'orientation par un champ magnétique de germes ou cristallites du corps que l'on cherche à fabriquer, ce corps étant à l'état fondu ou en dispersion dans un corps fondu ;

un effet de sédimentation provoqué par une force magnétique pour que, au cours de leur formation, les germes ou cristallites du corps désiré se rassemblent dans une même zone d'un récipient, généralement au fond, d'où il résulte notamment une action de purification puisque les diverses particules parasites susceptibles d'exister dans la masse fondue ou dans la dispersion et qui présentent une susceptibilité magnétique différente de celle du corps désiré ne sont pas sollicitées avec la même efficacité que le corps désiré ; et

un effet de texturation lié à la création d'un gradient de température dans la région où se produit la sédimentation, de façon à favoriser une agglomération ou une solidification selon les axes de croissance du corps recherché pour l'obtenir sous forme monocristalline ou de cristallites orientées.

Avant d'exposer plus en détail la présente invention, on va rappeler quelques lois générales du magnétisme dont elle fait usage.

Tout d'abord, les corps magnétiques présentent une susceptibilité magnétique χ qui est généralement anisotrope. Par exemple, il existe des substances qui présentent un axe de facile aimantation appelé ci-après axe c, les deux autres axes étant les axes a et b. Ainsi, si χ est la susceptibilité magnétique, la différence de susceptibilité magnétique entre l'axe de facile aimantation (c) et les directions difficiles (a et b) s'écrit :

$$\Delta\chi = \chi_c - \chi_{ab}$$

Si l'on applique un champ magnétique, B, les particules tendent à s'orienter selon leur axe de facile aimantation et il se produit un gain d'énergie

ΔE par rapport au cas d'une substance à répartition aléatoire des axes d'aimantation :

$$\Delta E = V \cdot B^2 \cdot \Delta\chi / 2\mu_0$$

où V est le volume considéré et $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ dans le système d'unités international.

Si l'on veut pouvoir orienter un corps magnétique dans un champ, il faut que ce gain d'énergie ΔE soit nettement supérieur à l'énergie liée à l'agitation thermique, à savoir kT où T est la température absolue et k la constante de Boltzmann.

Il résulte de cette comparaison, la définition de volumes ou domaines élémentaires susceptibles d'être orientés de façon satisfaisante. Par exemple, pour un grain de $YBa_2Cu_3O_7$ de $1 \mu m^3$, qui constitue un supraconducteur à haute température, $\Delta\chi$ sera de l'ordre de 10^{-5} S.I. et l'on arrive à $\Delta E/kT = 10^4$ à $T = 1500^\circ K$ et pour $B = 5$ Teslas, c'est-à-dire $\Delta E \gg kT$. Par contre, $\Delta E/kT$ n'est plus égal qu'à 10 si la taille du grain tombe à $10^{-3} \mu m^3$.

On considère ici seulement le cas le plus simple d'une anisotropie uniaxiale. Toutefois, il est connu que certaines substances magnétiques peuvent avoir plusieurs axes de facile aimantation équivalents ou même un plan de facile aimantation. Cette anisotropie magnétique peut être très élevée lorsque la substance est ordonnée magnétiquement et en particulier quand elle est ferromagnétique. Dans l'état paramagnétique, l'anisotropie magnétique est très faible mais souvent suffisante pour un alignement sous champ.

Par ailleurs, si l'on considère la force magnétique s'exerçant sur un corps dans le cas d'une induction B présentant un gradient dB/dz , le produit $B \cdot dB/dz$ étant de l'ordre de $500 T^2/m$, on peut montrer qu'un composé de terres rares (R) de type $RBa_2Cu_3O_7$ subira à $1500^\circ K$ une force de l'ordre de 7 fois la pesanteur si R est du dysprosium ou de l'erbium, et de l'ordre de 0,5 fois la pesanteur si R est du néodyme. Un composé du type $Nd_2Fe_{14}B$ subira à $1500 K$ une force de 30 fois la pesanteur et, à la température de solidification de l'eutectique, voisine de $1000 K$, une force de 50 fois la pesanteur. Ces ordres de grandeur montrent que les effets de sédimentation associés à la présence d'une force magnétique sur un corps magnétique assurent des performances sensiblement égales à celles que l'on obtient par les techniques de centrifugation.

Les rappels ci-dessus avaient uniquement pour but de remettre en mémoire l'effet d'orientation qui peut être obtenu par l'application d'un champ magnétique, et les effets de sédimentation qui peuvent résulter de l'application d'une force magnétique.

En outre, il est connu que, pour faciliter la solidification d'un corps selon son axe ou son plan

de croissance favorisé, il est souhaitable d'appliquer, lors du refroidissement, un gradient de température dans la direction de cet axe ou de ce plan de croissance. En pratique, ceci signifiera que, étant donné un corps en cours de solidification placé dans un récipient, et se sédimentant au fond de ce récipient, on refroidira préférentiellement le fond ou les parois du récipient lors de la solidification.

Ainsi, l'invention prévoit un procédé de préparation d'un corps magnétique orienté et texturé, comprenant les étapes suivantes :

- a) préparer une composition à une température telle qu'elle comprend des cristallites du corps en présence d'un liquide,
- b) soumettre la composition à une force magnétique produisant une sédimentation des cristallites,
- c) refroidir en présence de la force magnétique tout en appliquant un gradient de température propre à favoriser le développement d'une texture désirée dans la zone de sédimentation.

Selon une première variante de la présente invention, les cristallites de l'étape a) proviennent de particules monocristallines du corps magnétique désiré mélangées à un deuxième corps dont la température de fusion et la susceptibilité magnétique sont inférieures à celle du corps désiré, l'ensemble étant porté à une température supérieure à la température de fusion du deuxième corps et inférieure, mais proche, de la température de fusion du corps magnétique désiré.

Selon une deuxième variante de l'invention, l'étape a) est réalisée en partant du corps magnétique désiré sous forme massive, et en portant ce matériau à l'état liquide sans surchauffe de sorte qu'il reste de nombreux germes de petites tailles du corps désiré.

Selon une troisième variante de l'invention, l'étape a) consiste à partir du corps magnétique désiré sous forme solide, puis à le chauffer à une température supérieure à son point de fusion et à refroidir lentement jusqu'à ce que des premiers germes du corps apparaissent.

Selon une quatrième variante de l'invention, l'étape a) comprend les étapes consistant à partir d'un mélange de corps comprenant des particules solides constitutives du corps magnétique désiré mais n'ayant pas encore réagi, ces particules étant en suspension dans un liquide non réactif, l'ensemble étant porté à une température inférieure à la température de fusion desdites particules constitutives.

Ces objets, caractéristiques et avantages ainsi que d'autres de la présente invention seront exposés plus en détail dans la description suivante de modes de réalisation particuliers et d'exemples d'application de l'invention, faite en relation avec

les figures jointes parmi lesquelles :

la figure 1 illustre très schématiquement un dispositif de mise en oeuvre du procédé selon la présente invention ;

la figure 2 illustre la répartition du champ magnétique et de la force magnétique dans une bobine telle que celle de la figure 1 ;

les figures 3A à 3D illustrent des applications de chacune des quatre variantes de l'invention à la fabrication de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$;

la figure 4 illustre une application de la deuxième variante de l'invention à la fabrication de Sm_2T_{17} ;

les figures 5A à 5D illustrent respectivement des applications de chacune des quatre variantes de l'invention à la fabrication de $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

La figure 1 illustre de façon très schématique un dispositif permettant la mise en oeuvre du procédé selon l'invention. Ce dispositif comprend une bobine 1. Un système d'axes de coordonnées cartésiennes (x, y, z) a son origine au centre de la bobine, à égale distance de ses deux extrémités. Cette bobine est placée de telle sorte que son axe, qui correspond à l'axe z du repère, est orienté selon le champ de gravité, orientation que l'on qualifiera de verticale ci-après.

Un creuset 2 est placé dans la bobine 1 de telle façon que son axe coïncide sensiblement avec l'axe de la bobine. Le creuset 2 peut être déplacé verticalement et est en un matériau non magnétique. Un four (non représenté) est situé à l'intérieur de la bobine et entoure le creuset.

La figure 2 représente l'intensité B de l'induction sur l'axe z en fonction de la hauteur z quand un courant circule dans la bobine 1. L'induction est maximale pour $z = 0$ et elle décroît progressivement quand la valeur absolue de z augmente. Ainsi, il existe sur l'axe de la bobine, pour des valeurs de z différentes de zéro, d'une part une induction magnétique B et d'autre part un gradient d'induction magnétique dB/dz .

Si un matériau magnétique de susceptibilité magnétique χ est placé dans le creuset 2, il sera soumis d'après les lois de l'électromagnétisme à une force $(\chi/\mu_0) \cdot B \cdot \text{dB}/\text{dz}$ ($\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ dans le système d'unités international). La courbe représentant la quantité $B \cdot \text{dB}/\text{dz}$ a également été représentée sur la figure 2 en fonction de la position z sur l'axe de la bobine. L'induction est toujours positive. Pour des valeurs de z supérieure à zéro, l'induction augmente quand on s'éloigne de $z = 0$ et le gradient de l'induction est négatif. La quantité $B \cdot \text{dB}/\text{dz}$ et ainsi la force magnétique $(\chi/\mu_0) \cdot B \cdot \text{dB}/\text{dz}$ sont donc négatives puisque la susceptibilité magnétique est positive. Elles passent par un maximum pour une position $z = z_m$ correspondant à la région de pente maximale de la courbe de l'induction.

Dans le système d'axes choisi, le poids est négatif. Ainsi, la force magnétique $(\chi/\mu_0) \cdot B \cdot dB/dz$ s'ajoute au poids lorsqu'elle est négative, c'est-à-dire pour les valeurs de z supérieures à zéro.

On utilise par exemple une bobine supraconductrice à multifilaments de niobium-titane (NbTi) et de niobium-étain (Nb₃Sn) pour créer une induction magnétique intense de l'ordre de 12 teslas. Le diamètre interne du bobinage est choisi ici légèrement supérieur au dixième de mètre (0,15 m). La valeur du produit $B \cdot dB/dz$ varie de zéro pour $z = 0$ à une valeur de 500 T²/m pour une hauteur z de l'ordre de 0,1 m (0,08 m) pour une bobine placée dans un cryostat annulaire (non représenté) laissant libre un cylindre de diamètre égal à 0,1 m à la température ordinaire.

Si le creuset 2 est mobile verticalement, on peut ou bien appliquer un champ magnétique à force magnétique sensiblement nulle au voisinage $z = 0$ ou bien appliquer un champ et une force magnétique notable au voisinage de $z = z_m$.

EXEMPLE 1

Préparation de NdFeB

On va décrire ci-après une application de l'invention selon ses quatre variantes pour obtenir un corps tel que NdFeB, qui est un matériau servant à la formation d'aimants permanents. Ce matériau combine à la fois une très forte coercitivité et une très grande énergie magnétique. Il nécessite pour être performant d'être constitué de cristallites de Nd₂Fe₁₄B de faibles dimensions pour accroître la coercitivité dont l'axe c est orienté de façon à produire l'induction rémanente la plus élevée possible.

EXEMPLE 1 - Variante 1

On part d'un mélange sous forme de poudre d'un alliage commercial de NdFeB, de composition typique (en atomes %) 77 Fe, 15,3 Nd, 7,7 B, et d'un alliage eutectique Nd₃Fe, de sorte que la composition atomique en néodyme dans le mélange soit de l'ordre de 40 %.

Comme le montre la figure 3A, l'ensemble est d'abord monté en température de 300 à 1110 °C. L'eutectique Nd₃Fe est liquide à partir de 700 °C tandis que le Nd₂Fe₁₄B n'est pas complètement dissous dans l'eutectique à 1100 °C. Cette étape a de préférence lieu sous atmosphère inerte. Ensuite, on applique un champ pour orienter les cristallines de Nd₂Fe₁₄B puis le creuset est déplacé vers la zone correspondante à l'abscisse z_m pour sédimenter les cristallites de Nd₂Fe₁₄B qui restent orientées et s'assemblent au fond du creuset pour former des grains de Nd₂Fe₁₄B avec du Nd₃Fe en

joint de grains. La majorité du Nd₃Fe se retrouvant à la surface du creuset. On procède ensuite à un refroidissement qui peut être relativement rapide, par exemple durer une heure et demi comme cela est indiqué sur la figure 3A. Une fois ce solide obtenu, on peut par sciage séparer la partie inférieure (Nd₂Fe₁₄B) de la partie supérieure (Nd₃Fe et impuretés).

EXEMPLE 1 - Variante 2

Dans cette variante, on part d'un mélange brut de coulée d'un alliage commercial de NdFeB, de composition typique (en atomes %) 77 Fe, 15,3 Nd, 7,7 B, de sorte que le composé Nd₂Fe₁₄B soit en présence d'un excès d'eutectique Nd₃Fe (environ 10 %).

Comme le représente la figure 3B, la composition, contenue dans le creuset 2, est portée à une température de 1170 à 1185 °C, c'est-à-dire une température supérieure à la température de fusion de Nd₂Fe₁₄B, mais sans surchauffe, d'où il résulte qu'il demeure des germes constitués de cristallites de Nd₂Fe₁₄B.

Sous l'effet du champ magnétique, ces germes s'orientent et, en raison de l'application d'une force magnétique, viennent se sédimenter au fond du creuset.

Tandis que le refroidissement s'opère, ces germes s'accumulent progressivement. On construit le four contenant le creuset utilisé de sorte que le refroidissement s'établisse depuis la périphérie vers le coeur. On obtient ainsi le corps désiré avec une structure orientée d'axe c vertical. On notera en outre que ce procédé présente l'avantage de laisser à la surface de la composition au cours du refroidissement d'éventuelles impuretés (il en serait d'ailleurs de même pour les autres variantes du procédé décrit ici).

EXEMPLE 1 - Variante 3

On part du même mélange que dans la variante 2.

Le cycle thermique est illustré en figure 3C. L'ensemble est chauffé au-delà de la température de fusion, de façon à avoir surchauffe et à éliminer les germes. On opère ensuite un refroidissement lent jusqu'à 1050 °C sous une force magnétique, par exemple à un rythme de 20 °C par heure pour solidifier de façon directionnelle le matériau sédimementé au fond du creuset. En outre, un gradient de température horizontal est imposé de la périphérie vers le centre du creuset pour solidifier de manière directionnelle le matériau progressivement de la périphérie vers le coeur. L'application de la force magnétique $H \cdot dH/dz$ a eu pour effet de placer les résidus éventuels de fer γ à la surface du liquide.

Après solidification, on retrouve des traces de fer α à la surface du lingot solidifié, les cristallites de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ étant orientés suivant l'axe c vertical.

EXEMPLE 1 - Variante 4

Dans ce cas, on part de poudres fines d'eutectique Fe_3Nd , de Fe_2B et de fer suivant la composition minimale 15,3 Fe_3Nd , 7,7 Fe_2B , 15,8 Fe, avec un excès d'eutectique Fe_3Nd .

Comme le représente la figure 3D, le mélange est porté à une température de 920°C pendant une heure sous un champ d'environ 1 tesla, par exemple, pour obtenir des cristallites orientées dont la taille est de l'ordre du micromètre et présentant un fort champ coercitif. Un refroidissement dans le four sous HdH/dz de l'ordre de $10 \text{ T}^2/\text{m}$ permet de sédimenter $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ et d'avoir l'eutectique en excès en surface d'où on peut ensuite l'éliminer. On obtient ainsi un élément constitué de particules orientées de tailles voisines du micromètre et à fort champ coercitif.

EXEMPLE 2

FABRICATION D'AIMANT PERMANENT Sm_2T_{17}

On considère ici la fabrication d'aimants permanents de formule générale Sm_2T_{17} où T correspond à un mélange de métaux des séries de transition (série du fer et du zirconium). On considérera par exemple $\text{Sm}_x\text{-Co}_y\text{-Cu}$ (7% en atomes)-Fe (22% en atomes)-Zr (2% en atomes) où x est compris entre 11 et 12% et y entre 58 et 57%. Ces matériaux ont une température de Curie voisine de 1200 K et un axe de facile aimantation confondu avec l'axe c de la structure cristallographique.

Ce produit peut être fabriqué en utilisant la variante 2 du procédé selon l'invention.

Comme le représente la figure 4, l'échantillon est recuit à 1190°C pendant une 1/2 heure sous $\text{HdH/dz} = 10 \text{ T}^2/\text{m}$. Il est ensuite refroidi de 1190°C à 1150°C sous la même force magnétique. Au cours du refroidissement, les particules du composé Sm_2T_{17} , entraînées par la force magnétique se déposent au fur et à mesure de leur apparition au fond du creuset. Le liquide lui s'enrichit en samarium. Quand on est arrivé à 1150°C , on opère une trempe qui peut être suivie d'un recuit pendant une durée de quelques heures à 800°C pour renforcer le champ coercitif.

La force magnétique permet de réaliser une sédimentation du corps recherché au fur et à mesure de son apparition lors du refroidissement et facilite le frittage de la phase Sm_2T_{17} avec une structure orientée. La phase SmT_5 en excès est expulsée au cours du frittage et reste concentrée au-dessus de Sm_2T_{17} car sa susceptibilité est plus

faible que celle de Sm_2T_{17} . Les oxydes de samarium vont flotter à la surface car leur susceptibilité est beaucoup plus faible que celle des autres éléments.

EXEMPLE 3

FABRICATION DE $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

On va maintenant étudier la fabrication de certains matériaux supraconducteurs à basse température qui ont, à haute température, une susceptibilité magnétique anisotrope.

Pour obtenir des courants critiques élevés, les matériaux doivent être texturés de telle sorte que les courants circulent dans les plans ab de la structure cristallographique plutôt que dans la direction de l'axe c.

On considérera plus particulièrement ici la formation de composés du type $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ où R est une terre rare ou un mélange de terres rares. La susceptibilité magnétique de ces composés est maximale selon l'axe c dans des cas tels que celui du $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ou dans le plan ab dans des cas tels que $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Dans ces composés, la croissance cristalline est maximum dans la direction des plans ab.

Deux cas de figure peuvent donc se présenter pour des orientations respectives du champ par rapport au gradient de température ΔT .

Si l'axe de facile aimantation est parallèle à l'axe c, ΔT est horizontal et le champ vertical. On pourra par exemple, dans un four vertical, utiliser le gradient radial naturel du four qui survient dès que le refroidissement démarre.

Pour un plan de facile aimantation parallèle à ab, on adoptera une configuration telle que ΔT soit parallèle à l'axe vertical. On pourra par exemple, dans un four vertical, déplacer l'échantillon suivant l'axe vertical afin de déplacer verticalement le front de solidification.

On va décrire l'application aux corps du type $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ de la présente invention selon ses quatre variantes.

EXEMPLE 3 - Variante 1

On part d'une assemblée de cristallites de $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ orientées ou non à la température ordinaire, ces particules sont mélangées à de la poudre fine d'oxyde d'argent (30 à 40 %) puis pressées à froid sous 200 MPa, environ.

Comme le représente la figure 5A, on place le mélange dans un creuset et on le chauffe à 1050°C pendant une demi heure dans un champ homogène de plusieurs teslas. Le composé de départ n'est pas totalement fondu, seul l'oxyde d'argent étant en fusion.

On déplace ensuite le creuset vers la position de force magnétique maximale pour réaliser une sédimentation du corps recherché. On effectue alors un refroidissement lent, par exemple de l'ordre du °C par heure jusqu'à une température (950 °C) inférieure à la température de solidification de l'argent, après quoi on peut refroidir plus rapidement.

Le résultat de l'opération est que l'on obtient en fond de creuset du $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ solide. L'argent en excès se retrouve au-dessus du supraconducteur. Les phases parasites comme le carbonate de baryum et l'oxyde de cuivre se retrouvent à la surface de l'argent.

EXEMPLE 3 - Variante 2

On part du même produit de départ que dans le cadre de la variante 1 mais sans argent. On utilise alors le cycle de la figure 5B, c'est-à-dire sensiblement le même cycle que celui de la figure 5A mais avec des paliers plus élevés, de sorte que le corps recherché vienne en fusion sans surchauffe.

EXEMPLE 3 - Variante 3

On part du même matériau que dans le cas de la variante 2. On effectue une surchauffe rapide jusqu'à 1200 °C et on refroidit rapidement jusqu'à 1050 °C.

Comme l'illustre la figure 5C, on effectue un recuit d'homogénéisation à 1050 °C sous un champ de quelques teslas pour homogénéiser et orienter. On refroidit lentement, de l'ordre de 1 °C par heure jusqu'à 1020 °C (non représenté), puis on déplace le creuset vers la position de force magnétique maximale et l'on descend progressivement de 1020 °C à 980 °. Ensuite, on passe à un refroidissement plus rapide.

On obtient un solide texturé dès que lors que les gradients de température sont convenablement orientés par rapport à la direction de facile aimantation.

EXEMPLE 3 - Variante 4

En ce cas, on cherche à synthétiser le supraconducteur dans un flux liquide. On peut par exemple partir de l'eutectique $\text{BaCuO}_2\text{-CuO}$ (BaO 28 %, CuO 72 % par mole).

Comme le représente la figure 5D, on chauffe jusqu'à 1050 °C un mélange intime de poudres de composition $8 \text{ BaCuO}_2 + 4 \text{ CuO} + \text{R}_2\text{O}_3$ avec une valeur de HdH/dz de l'ordre de 200 T²/m. On refroidit ensuite à raison de 1 °C par heure jusqu'à 980 ° puis rapidement jusqu'à température ordinaire.

On obtient un solide $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ texturé en bas du creuset. Le liquide eutectique a été maintenu dans le creuset grâce à la force magnétique. Il est solidifié au-dessus du composé supraconducteur $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. On peut séparer le supraconducteur de l'eutectique par découpage comme cela a été exposé précédemment.

On a décrit ci-dessus diverses variantes du procédé selon l'invention, il est clair que d'autres variantes pourront apparaître à l'homme de l'art dès lors qu'il en utilise les aspects fondamentaux à savoir :

- orientation de cristallites d'un corps dans une phase liquide en présence d'un champ,
- sédimentation en présence d'une force magnétique,
- texturation en raison de l'application d'un gradient de température choisi.

Revendications

1. Procédé de préparation d'un corps magnétique orienté et texturé, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
 - a) préparer une composition à une température telle qu'elle comprend des cristallites du corps en présence d'un liquide,
 - b) soumettre la composition à une force magnétique produisant une sédimentation des cristallites,
 - c) refroidir en présence de la force magnétique tout en appliquant un gradient de température propre à favoriser le développement d'une texture désirée dans la zone de sédimentation.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la force magnétique résulte de la présence d'un champ magnétique à gradient élevé dans la direction de la pesanteur.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il comprend, entre les étapes a) et b), une étape consistant à appliquer un champ à gradient pratiquement nul.
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les cristallites de l'étape a) proviennent de particules monocristallines du corps magnétique désiré mélangées à un deuxième corps dont la température de fusion et la susceptibilité magnétique sont inférieures à celles du corps désiré, l'ensemble étant porté à une température supérieure à la température de fusion du deuxième corps et inférieure, mais proche, de la température de fusion du corps magnétique désiré.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape a) est réalisée en partant du corps magnétique désiré sous forme massive, et en portant ce matériau à l'état liquide sans surchauffe de sorte qu'il reste de nombreux germes de petites tailles du corps désiré. 5
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape a) consiste à partir du corps magnétique désiré sous forme solide, puis à le chauffer à une température supérieure à son point de fusion et à refroidir lentement jusqu'à ce que des premiers germes du corps apparaissent. 10
7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape a) comprend les étapes consistant à partir d'un mélange de corps comprenant des particules solides constitutives du corps magnétique désiré mais n'ayant pas encore réagi, ces particules étant en suspension dans un liquide non réactif, l'ensemble étant porté à une température inférieure à la température de fusion desdites particules constitutives. 15 20 25

Claims

1. A method for preparing an oriented and textured magnetic compound, characterized in that it comprises the following steps: 30
- a) preparing a composition at a temperature such that it comprises crystallites of said compound in the presence of a liquid,
 - b) subjecting said composition to a magnetic force producing sedimentation of crystallites, 35
 - c) cooling down said composition in the presence of said magnetic force while applying a suitable temperature gradient for improving the development of a desired texture in the sedimentation area. 40
2. A method according to claim 1, characterized in that said magnetic force results from the presence of a magnetic field with a high gradient in the gravity-direction. 45
3. A method according to claim 1 or 2, characterized in that it comprises, between steps a) and b) a step consisting of applying a magnetic field with a practically null gradient. 50
4. A method according to claim 1, characterized in that the crystallites of step a) originate from single-crystal particles of said desired magnetic compound mixed with a second material, the melting temperature and magnetic suscep-

tibility of which are lower than those of said desired compound, the mixture being heated at a temperature higher than the melting temperature of said second material and lower than, but close to, the melting temperature of said desired magnetic compound.

5. A method according to claim 1, characterized in that step a) consists of starting from said desired magnetic compound in bulk form and by heating said compound up to the liquid state, without overheating, so that there remains numerous small-size seeds of the desired compound. 15
6. A method according to claim 1, characterized in that step a) consists of starting from said desired magnetic compound in solid state, then heating said compound at a temperature higher than its melting point and allowing it to slowly cool down until first seeds of the compound appear. 20
7. A method according to claim 1, characterized in that step a) comprising the steps consisting of starting from a mixture of materials comprising solid particles constitutive of said desired magnetic compound but which have not yet reacted, said particles being in suspension in a non-reactive liquid, said mixture being heated at a temperature lower than the melting temperature of said constitutive particles. 25

Patentansprüche

1. Verfahren zum Präparieren bzw. Herstellen einer orientierten und texturierten magnetischen Zusammensetzung bzw. Verbindung, dadurch gekennzeichnet, daß es die folgenden Schritte aufweist:
- a) Präparieren einer Zusammensetzung bei einer Temperatur, so daß sie Kristallite der Zusammensetzung aufweist, und zwar in der Anwesenheit einer Flüssigkeit,
 - b) Aussetzen der Zusammensetzung einer magnetischen Kraft, die eine Sedimentation der Kristallite erzeugt,
 - c) Abkühlen der Zusammensetzung in der Anwesenheit der magnetischen Kraft, während man einen geeigneten Temperaturgradienten anlegt, um die Entwicklung einer gewünschten bzw. erforderlichen Textur in dem Sedimentationsgebiet zu verbessern.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Magnetkraft aus der Anwesenheit eines magnetischen Feldes mit einem hohen Gradienten in der Schwerkraftsrichtung

resultiert.

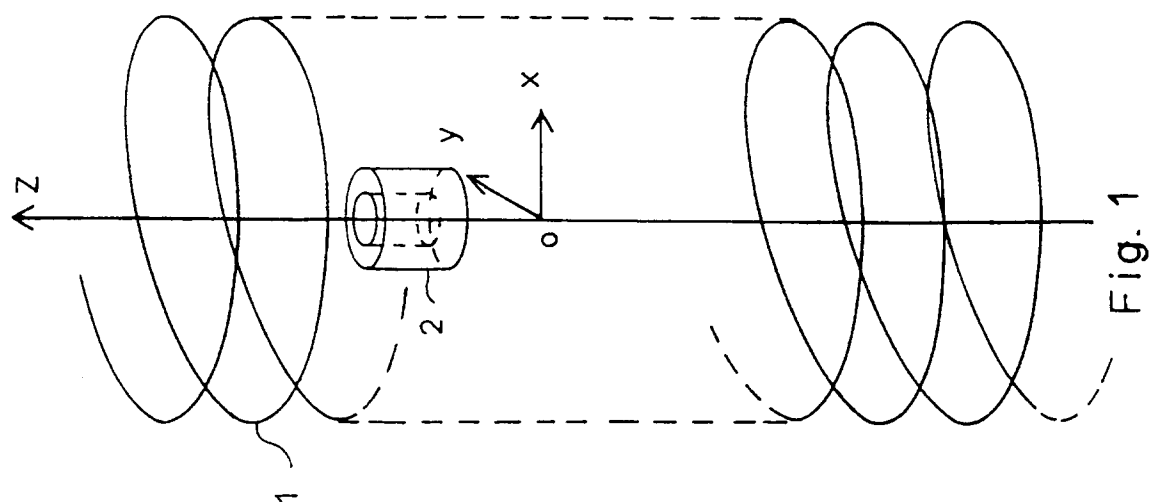
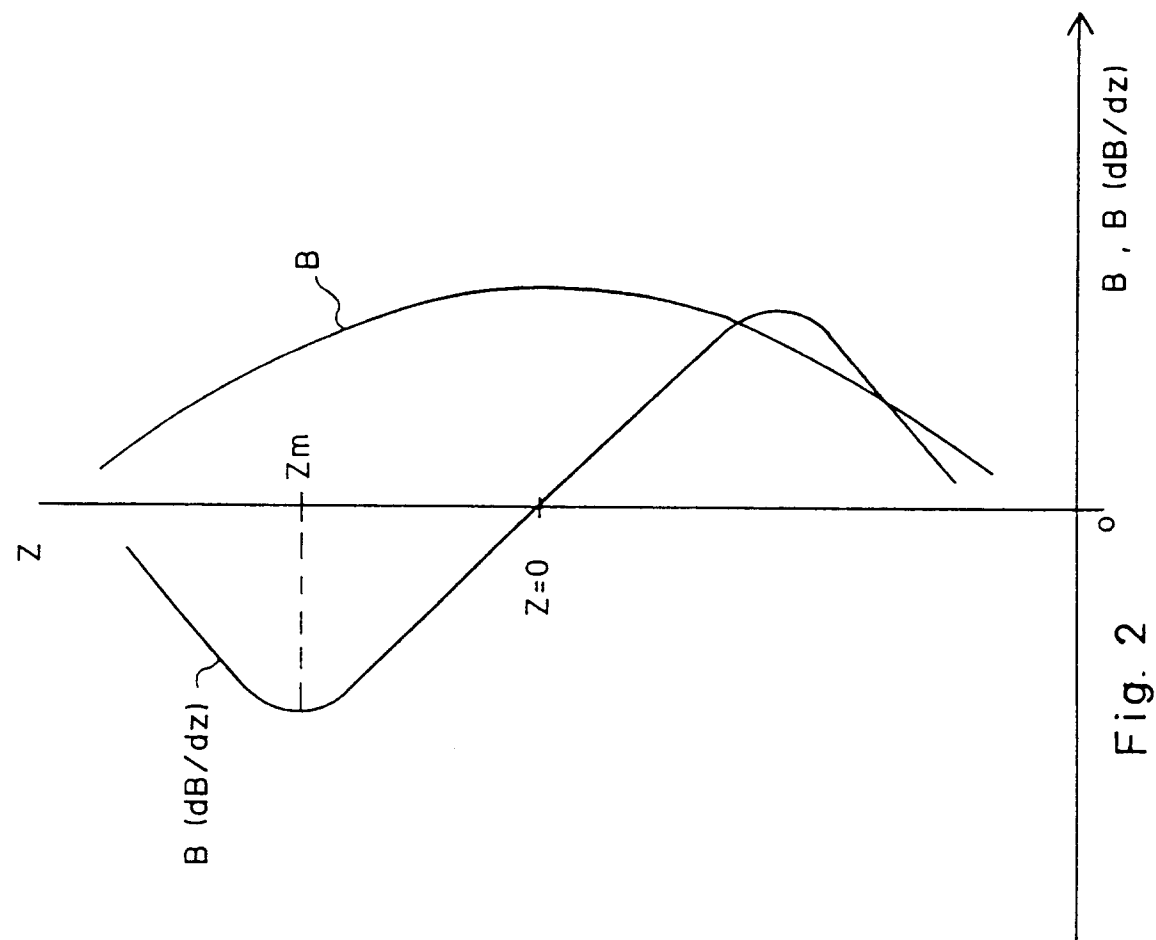
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es ferner zwischen den Schritten a) und b) folgenden Schritt aufweist: Anlegen eines magnetischen Felds mit einem praktischen Nullgradienten. 5

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kristallite des Schrittes a) aus Einkristallpartikeln bzw. -teilchen der gewünschten bzw. erforderlichen magnetischen Zusammensetzung gemischt mit einem zweiten Material, dessen Schmelztemperatur und magnetischem Suszeptibilität kleiner als diejenigen der gewünschten Zusammensetzung sind, wobei die Mischung auf eine Temperatur erwärmt wird, die höher als die Schmelztemperatur des zweiten Materials und niedriger als, aber dichter bei, der Schmelztemperatur der gewünschten magnetischen Zusammensetzung ist, bestehen. 10
15
20

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Schritt a) folgendes aufweist: Ausgehen bzw. Starten von der gewünschten magnetischen Zusammensetzung in einer Bulkform bzw. in einer massiven Form und Erwärmen der Zusammensetzung bis zu dem Flüssigzustand, und zwar ohne zu überhitzen, so daß zahlreiche Keime der gewünschten Zusammensetzung von kleiner Größe verbleiben. 25
30

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Schritt a) folgendes aufweist: Ausgehen bzw. Starten von der gewünschten magnetischen Zusammensetzung in dem Festzustand und dann erwärmen der Zusammensetzung auf eine Temperatur höher als ihr Schmelzpunkt und ihr gestatten langsam abzukühlen, bis erste Keime der Zusammensetzung erscheinen. 35
40

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Schritt a) folgende Schritte aufweist: Ausgehen bzw. Starten von einer Mischung aus Materialien, die solide bzw. feste Partikel aufweisen, die die gewünschte magnetische Zusammensetzung aufbauen, die aber noch nicht reagiert haben, wobei die Teilchen in Suspension in einer nicht reaktiven Flüssigkeit sind, wobei die Mischung auf eine Temperatur niedriger als die Schmelztemperatur der aufbauenden bzw. konstitutiven Teilchen ist. 45
50
55



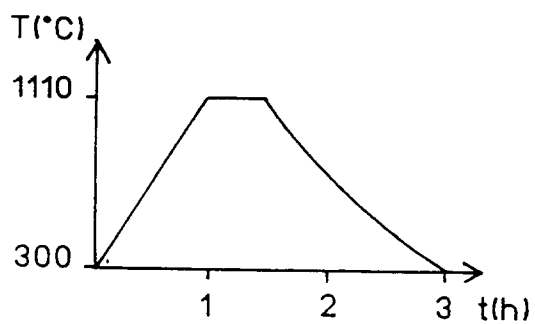


Fig. 3A

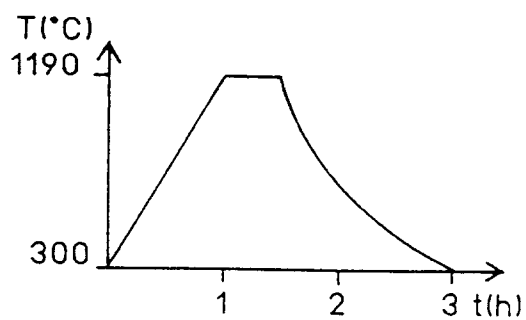


Fig. 3B

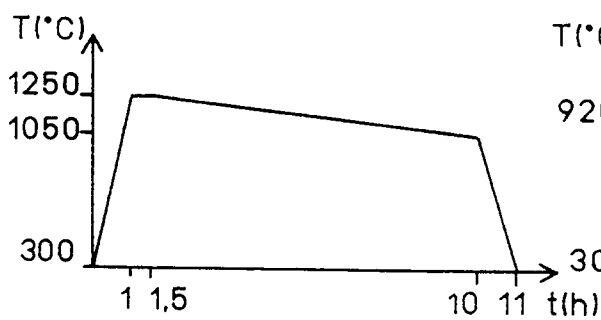


Fig. 3C

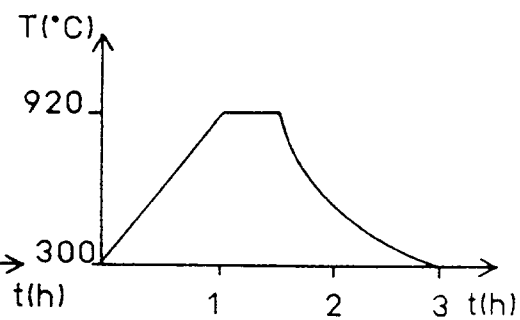


Fig. 3D

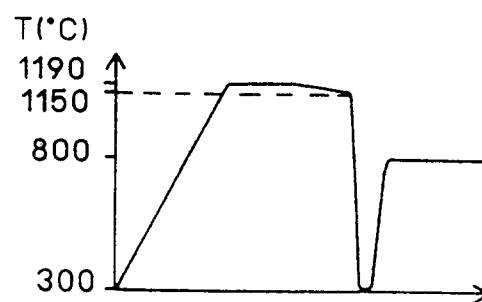


Fig. 4

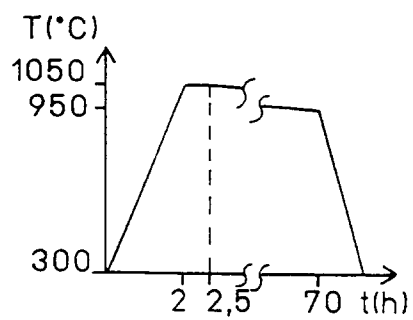


Fig. 5A

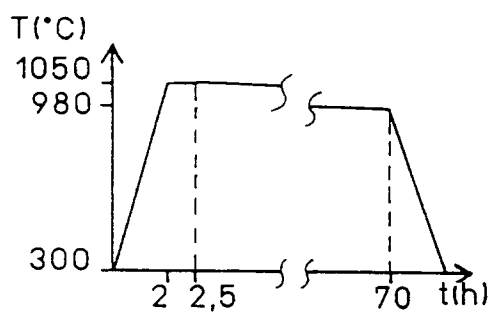


Fig. 5B

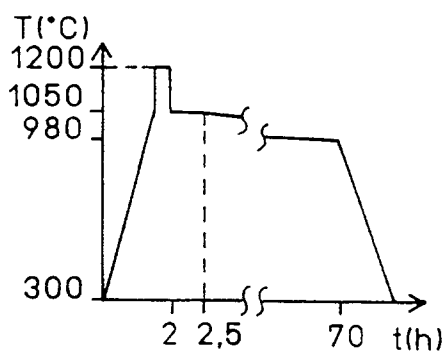


Fig. 5C

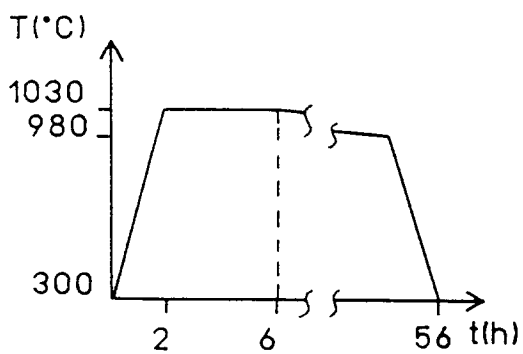


Fig. 5D