



⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt : **94420016.1**

⑤① Int. Cl.⁵ : **H01F 1/053, H01F 41/02**

㉔ Date de dépôt : **19.01.94**

③① Priorité : **22.01.93 FR 9300840**

④③ Date de publication de la demande :
27.07.94 Bulletin 94/30

⑧④ Etats contractants désignés :
AT CH DE ES GB IT LI NL SE

⑦① Demandeur : **UGIMAG S.A.**
Avenue d'Uriage
BP 2
F-38830 Saint-Pierre-d'Allevard (FR)

⑦② Inventeur : **Sagawa, Masato**
12-17 Jige-cho,
Matsumuro
Nishikyo-ku, Kyoto 615 (JP)
Inventeur : **Vial, Fernand**
26, rue du Champ Rochas
F-38240 Meylan (FR)

⑦④ Mandataire : **Mougeot, Jean-Claude et al**
PECHINEY
28, rue de Bonnel
F-69433 Lyon Cedex 03 (FR)

⑤④ **Procédé de protection de poudres magnétiques et aimants permanents densifiés type Fe Nd B contre l'oxydation et la corrosion atmosphérique.**

⑤⑦ Cette invention concerne une méthode de protection de poudres magnétiques et d'aimants permanents contenant au moins une terre rare, au moins un métal de transition et du bore contre l'oxydation et la corrosion atmosphérique par introduction de fluor gazeux lors du broyage des poudres.

Elle est caractérisée en ce que le fluor est introduit par un mélange $F_2 + N_2$ lors du broyage fin des poudres, ce mélange contenant entre 1 et 100 ppm (en vol.) de fluor, et de préférence entre 1 et 10 ppm. Les poudres ainsi obtenues sont nettement moins réactives et les aimants densifiés sont nettement plus résistants à la corrosion atmosphérique que les poudres non fluorées et les aimants obtenus à partir de celles-ci.

Cette invention concerne une méthode de protection des poudres magnétiques et des aimants permanents de type métal de transition - métal de terre rare contre l'oxydation et la corrosion atmosphérique par introduction de fluor gazeux lors du broyage des poudres. Elle s'applique plus particulièrement aux poudres et aimants de la famille métal de transition - terre rare - bore, où le métal est essentiellement du fer, et la terre rare essentiellement du néodyme et/ou praséodyme.

L'introduction de fluor dans les aimants frittés type Fe Nd B est connue, notamment par les demandes de brevet JP 3-188241 de SUMITOMO, dans lequel le fluor est introduit via un fluorure de Li au cours du broyage de pulvérisation ou encore JP 62-188757 dans lequel l'aimant contient un fluorure de Ba, Sr, Ca ou Pb.

Cependant, ces aimants et la méthode de production possèdent les inconvénients suivants :

La dispersion de façon homogène d'une poudre représentant une faible proportion d'un mélange donné est une opération difficile à réaliser. Ces ajouts introduisent des tiers éléments réactifs (Li, Ba, Sr, Ca) dont le comportement à l'oxydation et à la corrosion est incertain, et probablement néfaste.

Pour éviter ces inconvénients, selon l'invention, le procédé, ici illustré à titre d'exemple, consiste à introduire lors de l'étape de broyage fin, par exemple, dans un broyeur à jet de gaz (jet mill) un mélange $N_2 + F_2$, pouvant contenir entre 1 et 100 ppm en vol. de fluor, et de préférence entre 1 et 10 ppm, avec les débits de gaz vecteur et temps de broyage habituels pour cette opération (par exemple 100 Nm³/h d'azote sous une pression relative de 0,5 Pa, pendant 3 h).

La teneur optimale en fluor des poudres et aimants frittés est comprise entre 600 et 2000 ppm. Au-dessous de 600 ppm, la résistance à l'oxydation des poudres et à la corrosion en atmosphère humide des aimants est insuffisante ; au-delà de 2000 ppm, on constate des défauts de densification lors de la densification et des champs coercitifs intrinsèques plus faibles.

Les aimants densifiés obtenus avec ce procédé présentent sur les aimants de l'art antérieur les avantages suivants :

- l'introduction de fluor sous forme gazeuse permet de passiver de façon uniforme et efficace toute la surface développée de la poudre
- l'introduction de fluor diminue d'un facteur 2 env. la prise d'oxygène durant la phase de broyage.

Il en résulte qu'il est possible de diminuer la teneur en terres rares (TR), non piégées sous forme d'oxydes, ce qui permet un gain d'environ 0,04 T sur la rémanence par % de réduction de la teneur totale en terres rares.

Les poudres traitées au fluor sont plus stables vis-à-vis de l'oxydation atmosphérique.

La résistance à la corrosion atmosphérique humide des aimants densifiés est considérablement augmentée.

Le broyage des poudres est plus aisé.

L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples suivants :

Exemple 1

Une poudre magnétique de composition chimique suivante (en poids %)

Nd	Pr	Dy	B	Nb	Al	Cu	Fe
28,6	0,3	2,75	1,07	0,97	0,37	0,039	Reste

obtenue par traitement sous H_2 à 400° C de lingots broyés mécaniquement à une granulométrie moyenne de 500 μm , a été pulvérisée dans un broyeur à jet de gaz comportant une chambre d'environ 2 litres par un mélange $N_2 + F_2$ à raison de 100 m³/h sous la pression relative de 0,5 MPa pendant 3 heures, dans les conditions données au Tableau I.

Le débit du mélange $F_2 + N_2$ gazeux était contrôlé par un ajutage calibré et par la différence de pression amont et aval de l'ajutage.

Des essais comparatifs ont été effectués sans introduction de fluor.

Les poudres ainsi obtenues ont été comprimées axialement sous champ axial de 1,1 T, à la pression de 1,6 t/cm² en échantillons cylindriques de 15 mm de diamètre et de 12 mm de haut.

Dans ces exemples, la densification a été obtenue par frittage effectué sous vide à des températures comprises entre 1060 et 1090° C pendant 4 heures.

Les ébauches ainsi obtenues ont subi les traitements thermiques habituels de durcissement magnétique, ajustés selon la teneur en terre rare.

On a relevé :

- la prise d'oxygène à l'air ambiant (23°C, 55 % humidité relative) des poudres broyées jusqu'à 24 h (Tableau II)

- les caractéristiques magnétiques des aimants densifiés (Tableau III)
- leur résistance à la corrosion en milieu humide a été caractérisée par la perte de poids des échantillons nettoyés aux ultra-sons, après maintien dans les conditions suivantes :
115° C, 0,15 MPa, 100 % humidité relative, jusqu'à 120 h (Tableau IV)

Tableau I

Essai N°	Dilution fluor dans azote (en vol.)	Pression atm	Ajutage mm	Débit du mélange (l/h)	Débit du fluor (l/h)	Dilution du fluor dans la chambre (ppm) (en vol)*
1	2,5%	0,5	7/100	4,0	0,1	1,0
2	2,5%	4	8/100	15,7	0,4	4,0
3	10%	1,8	8/100	7,0	0,7	7,0
4	0%	-	-	-	-	-

* avec un débit d'azote de 100 m³/h.

Tableau II

5

10

15

20

Essai n°	Granulo- métrie	Fluor ppm	Oxygène (ppm)			
			t = 0	t = 1 h	t = 7 h	t = 24 h
	*	**				
1	4,6	580	3660	4040	4200	4300
2	4,6	1500	3040	2900	3220	3600
3	5,4	2070	2773	3060	3030	3310
4	5,0	70	3940	4090	4200	4560

* Fisher sub size sieve

25

** sur poudres

30

35

40

45

50

55

Tableau III

Essai N°	Fluor* ppm	Frittage T (°C)	Dernier revenu T (°C)	Densité	Br kG	Hcj kOe
1	630	1060 1070 1080 " " " 1090	580 580 560 580 600 620 580	7,56 7,58 7,56 7,56 7,56 7,56 7,57	11,6 11,6 11,6 11,6 11,6 11,6 11,6	18,7 17,0 15,6 18,1 18,6 17,5 17,5
2	1500	1060 1070 1080 " " " 1090	580 580 560 580 600 620 580	7,40 7,47 7,53 7,53 7,53 7,53 7,54	11,6 11,6 11,8 11,8 11,8 11,8 11,8	18,1 14,5 14,9 16,5 17,4 15,9 17,2
3	2100	1060 1070 1080 " " " "	580 580 560 580 600 620 580	7,25 7,32 7,39 7,39 7,39 7,39 7,50	11,4 11,4 11,4 11,4 11,4 11,4 11,7	14,9 14,2 13,8 14,9 15,9 15,6 15,1
4	60	1060 1070 1080 1090	580 580 580 580	7,54 7,55 7,57 7,57	11,7 11,7 11,7 11,7	18,1 18,0 18,1 18,0

* sur aimants frittés

Tableau IV

N°	Fluor ppm	Oxygène ppm	Temps d'exposi- tion (h)	Perte de poids			Vitesse de perte de poids (g/m ² /h)
				10 ⁻⁵ (g)	%	(g/m ²)	
4	60	3750	24	65	0,07	10,0	0,40
			48	102	0,11	15,0	0,31
			96	557	0,59	82,9	0,85
			120	660	0,71	100,0	0,83
2	1500	2440	24	68	0,07	10,0	0,40
			48	265	0,27	39,0	0,80
			96	107	0,12	16,0	0,16
			120	240	0,25	36,0	0,30

Exemple 2

Des poudres d'alliages de la composition initiale donnée au Tableau V ont été élaborées et broyées au broyeur à gaz avec ou sans introduction de fluor, dans des conditions analogues à celles de l'exemple 1, la teneur en fluor dans la chambre de broyage étant de 1 ppm (en vol.) dans de l'azote.

On a contrôlé la prise d'oxygène durant le broyage, la stabilité des poudres vis à vis de l'oxydation à l'air, dans les mêmes conditions que l'exemple 1, ainsi que les propriétés magnétiques des aimants densifiés préparés dans les mêmes conditions que l'exemple 1.

Tableau V

5

10

15

Essai N°	Nd + Pr	Dy	B	Nb	Al	Cu	TTR*
6	27,6	1,43	1,05	-	0,25	0,0295	29,03
7	28,7	1,47	0,95	-	0,24	0,034	30,17
8	29,10	1,46	0,94	-	0,24	0,032	30,56
9	28,50	2,62	1,10	1,0	0,37	0,040	31,50

20

* TTR = total terres rares

25

Tableau VI - Prise d'oxygène (ppm)

30

35

40

45

50

Essai N° *		Au cours du broyage	A l'air			
			= 0 h	= 1 h	= 7 h	= 24 h
6	F	1156	3055	3046	3763	3563
	-	1856	3743	4060	4672	4587
7	F	1100	2500	2513	3361	4027
	-	1302	2710	4139	4267	4598
8	F	572	2451	2780	3750	4060
	-	1078	2957	4045	4031	4723
9	F	912	2185	2700	3360	3505
	-	1327	2600	4138	4267	4598

55

* F: avec fluor - : sans fluor

Tableau VII

5 Propriétés magnétiques et teneurs en fluor, azote et oxygène

Essai N°	d	Br (T)	H _{cj} (kA/m)	Oxygène (ppm)	Azote (ppm)	Fluor (ppm)
6 F	7,52	1,27	960	2350	175	1400
-	5,2	-	-	5450	192	0
7 F	7,55	1,22	1090	2000	198	1500
-	6,90	-	-	4380	303	0
8 F	7,56	1,24	1010	2868	234	1600
-	7,46	1,20	986	3030	261	0
9 F	7,52	1,18	1289	2767	161	1600
-	7,44	1,16	1312	2698	216	0

On constate que l'introduction de fluor durant le broyage fin confère aux poudres une bonne stabilité à l'air et conduit à des aimants à hautes caractéristiques magnétiques, particulièrement pour des teneurs totales en terres rares inférieures à 30%.

Le présent procédé a été illustré dans la gamme de production de poudres et d'aimants par frittage de ces poudres de type TR₂ Fe₁₄ B enrichis en terre rare. En général, ces poudres fines sont obtenues à partir de lingots d'alliage, mais elles peuvent également être obtenues à partir de poudres grossières obtenues par le procédé dit de réduction-diffusion.

Revendications

1. Méthode de protection de poudres magnétiques et d'aimants permanents densifiés contenant au moins une terre rare, au moins un métal de transition et du bore contre l'oxydation et la corrosion atmosphérique, caractérisée en ce que on introduit du fluor par un mélange gazeux F₂ + N₂ au cours du broyage fin des poudres, ce mélange gazeux contenant de 1 à 100 ppm (en vol.) de fluor.
2. Méthode selon la revendication 1, caractérisée en ce que la teneur en fluor du mélange gazeux est comprise entre 1 et 10 ppm.
3. Poudre obtenue selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle contient entre 600 et 2000 ppm de fluor.
4. Aimant permanent densifié obtenu à partir de la poudre selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il contient entre 600 et 2000 ppm de fluor.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 94 42 0016

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.5)
6 A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 509 (E-846)15 Novembre 1989 & JP-A-01 205 502 (SEIKO EPSON CORP.) 17 Août 1989 * abrégé *	1	H01F1/053 H01F41/02
9 A	--- JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY vol. 117, no. 4, Avril 1970, MANCHESTER, NEW HAMPSHIRE US pages 537 - 540 J.H.SWISHER ET AL -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5)
			H01F
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lien de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 11 Avril 1994	Examineur Decanniere, L
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)