

Description

L'invention concerne une méthode d'obtention sous forme divisée de matériaux magnétiques type TR Fe B friables et relativement inertes vis à vis de l'air et conduisant à des aimants à résistance à la corrosion améliorée.

Par matériaux magnétiques type TR Fe B on entend des matériaux essentiellement constitués d'une phase tétragonale magnétique T1, analogue à TR2 Fe14 B, TR désignant une (ou plusieurs) terre(s) rare(s), y compris l'Yttrium, le Fer et le Bore pouvant être partiellement substitués, comme cela est connu, par d'autres éléments comme le cobalt, avec addition ou non de métaux tels que l'aluminium, le cuivre, le gallium, ou de métaux réfractaires. Voir EP-A-101552, EP-A-106948, EP-A-344542, et les demandes françaises de brevet n° 89-16731 et 89-16732.

De préférence, l'essentiel de la terre rare est constitué par le Néodyme pouvant être substitué en partie par le praséodyme et le dysprosium.

Les aimants de cette famille, particulièrement les aimants frittés, possèdent à ce jour, les propriétés magnétiques les plus performantes en particulier en ce qui concerne l'induction rémanente (Br), la coercitivité intrinsèque (H_{ci}) et l'énergie spécifique $[(BH)_{max}]$.

Cependant les matériaux constitutifs de ces aimants présentent un inconvénient qui est celui de leur grande sensibilité à la corrosion, en particulier en atmosphère humide, tant à l'état massif que divisé. Des substitutions partielles de cobalt au fer ont été faites pour réduire cette sensibilité, elles ont donné des résultats insuffisants.

La méthode classique de fabrication des aimants de ce type consiste à obtenir une poudre fine, à la comprimer éventuellement sous champ magnétique et à la friter avant finitions diverses et aimantation finale.

Les poudres sont généralement obtenues par deux voies:

- élaboration par fusion de l'alliage qui est d'abord concassé (morceaux de l'ordre de quelques cm³), pré-broyé jusqu'à une taille de 5/10 mm environ (mécaniquement ou par décrépitation à l'hydrogène) et broyé finement dans un broyeur à jet de gaz (jet mill), ou par attrition dans un milieu humide, jusqu'à une taille inférieure à 50 μ m et de préférence 20 μ m.
- réduction par le calcium des oxydes, en présence de poudres métalliques, la taille maximale des granulés formés par les particules d'alliage ainsi obtenus étant de l'ordre de 300 μ m, les autres étapes du procédé restant les mêmes.

Par décrépitation à l'hydrogène, on entend un procédé de division d'un alliage consistant à soumettre un alliage en morceaux à une atmosphère d'hydrogène dans des conditions de température et de pression dépendant de l'alliage et permettant la conversion au moins partielle en un hydrure, puis à le soumettre à des conditions différentes de température et de pression telles que l'hydrure se décompose. Ce cyclage entraîne souvent une fragmentation bruyante de l'alliage, que l'on dit "se décrépiter". Il est dans son principe assez généralement décrit dans GB 1 313 272 et GB 1 554 384 pour des combinaisons binaires d'une terre rare et d'un métal de transition, principalement le cobalt, combinaisons pour lesquelles ce procédé n'a pas apporté d'avantages majeurs par rapport aux méthodes classiques de broyage, et n'a donc pas reçu d'applications industrielles notables. La même méthode a été appliquée dans FR 2 566 758 pour obtenir des poudres fines et réactives en passant par des hydrures nouveaux TR₂ Fe₁₄ BH_y par hydruration, de préférence à la température ambiante et sous une pression d'hydrogène au moins égale à 20 bars, puis par déshydruration partielle en les chauffant au-dessus de 150°C à la pression ambiante, ou par déshydruration totale en les chauffant à au moins 400°C sous vide primaire.

Cette méthode a été ensuite reprise dans EP A-0280372, où l'on ajoute à l'hydrogène un gaz neutre comme l'argon ou l'azote, pour réduire les risques d'explosion. Si les conditions de déshydruration y sont décrites comme dans FR 2 566 758 (début de déshydruration de Nd₂ Fe₁₄ BH_y vers 150-280°C, le reste de l'hydrogène partant vers 350-650°C), les conditions d'hydruration sont plus floues, en se bornant à rester en-dessous de 300°C pour éviter un risque de décomposition de l'alliage ("disproportionation" en anglais) avec la formation de fer très divisé. Dans cette demande, on y forme la poudre en aimant permanent à cru par compression, lorsqu'elle est à l'état hydruré car on la dit moins réactive envers l'oxygène en air sec. La déshydruration se fait dans le four de frittage, ce qui, pour des charges industrielles, représente des quantités élevées de gaz à évacuer par pompage soutenu.

Bien que les opérations de broyage, compression, frittage peuvent être effectuées sous atmosphères protectrices, les poudres s'oxydent en partie au cours de leurs transformations avant la densification (frittage) par réaction avec les teneurs résiduelles en O₂ et/ou H₂O desdites atmosphères. Cette oxydation est particulièrement forte lorsque la surface développée du matériau est importante, par exemple dans les étapes de pré-broyage, broyage, stockage, compression des poudres, et durant la montée en température de frittage. Comme la Demanderesse l'a constaté par elle-même, la méthode de décrépitation à l'hydrogène ne permet pas, dans l'art décrit plus haut, de résoudre ces inconvénients.

Cette oxydation, qui affecte essentiellement la (ou les) terre(s) rare(s) (TR) contenues dans le matériau, se traduit par les inconvénients suivants:

- cette réaction consomme la TR, diminuant ainsi la fraction de phase intermétallique riche en TR active.
- la présence d'oxydes (ou d'hydroxydes) entraîne des difficultés au frittage (densification moindre)
- elle diminue les propriétés magnétiques de l'aimant final, en particulier la rémanence Br, l'énergie spécifique $(BH)_{max}$ et peut accroître considérablement sa sensibilité à la corrosion atmosphérique.
- elle augmente le coût du produit fini: nécessité d'accroître le taux initial de TR de l'alliage et d'utiliser des équipements protégés complexes.

Pour toutes ces raisons, la demanderesse a cherché une méthode réduisant considérablement la réactivité de ces matériaux vis-à-vis des atmosphères, en particulier celles contenant de l'oxygène et/ou de la vapeur d'eau, et conduisant pour les aimants frittés à une résistance accrue à la corrosion.

Elle a trouvé que d'autres conditions que celles décrites antérieurement permettaient de préparer par traitement à l'hydrogène des matériaux friables, utilisables après broyage pour la fabrication d'aimants permanents, relativement passifs vis-à-vis de l'air atmosphérique à la température ambiante, donc plus aisés à manipuler lors des différentes étapes du procédé, ne nécessitant que des traitements de dégazage réduits dans le four de frittage, et surtout conduisant à des aimants remarquablement résistants à la corrosion.

Le procédé selon l'invention consiste à traiter le matériau (lingot concassé ou granulés issus de réduction d'oxydes) dans un réacteur où l'on introduit de l'hydrogène dans des conditions particulières de température (T) et pression (P) définies ci-après, au moins dans une phase finale.

"Patm." désignant la pression atmosphérique normale (1 bar, soit 0,1 MPa).

- Si $P = < Patm.$ on doit avoir $250 < T^{\circ}C < 550$
- Si $P > Patm.$ on doit avoir :
 $250 + 100 \log (P/Patm.) < T^{\circ}C < 550 + 100 \log (P/Patm.)$; (log base 10).

De façon préférentielle, et pour mieux contrôler la cinétique de réaction, on choisit la température T comprise entre $350^{\circ}C$ et $550^{\circ}C$ et en particulier entre 350 et $500^{\circ}C$ si $P < Patm.$ et les conditions $350 + 100 \log P/Patm. < T < 550 + 100 \log (P/Patm.)$ et en particulier $350 + 100 \log (P/Patm.) < T < 500 + 100 \log (P/Patm.)$ si $P > Patm.$

De façon encore préférée, la température est tenue supérieure à $400^{\circ}C$.

Il a été en effet curieusement constaté que l'exothermicité de la réaction est d'autant plus faible que la température initiale est plus élevée, ce qui constitue un facteur de sécurité d'utilisation et de longévité des appareillages.

Par ailleurs, pour que la cinétique de réaction soit suffisante, il est préférable d'opérer avec une pression P supérieure ou égale à 50,6 kPa (0,5 atm.) ; de plus, pour des questions de sécurité et de simplicité de construction de l'enceinte de traitement, en particulier en ce qui concerne son étanchéité, il est préférable d'opérer au-dessous de 101,3 kPa (1 atm.).

Par pression d'hydrogène P, on entend sa pression absolue s'il s'agit d'une atmosphère de gaz seul, ou sa pression partielle dans le cas d'un mélange de gaz contenant de l'hydrogène ou d'un corps apportant de l'hydrogène naissant comme l'ammoniac NH_3 . Par température T à laquelle on introduit H_2 , on entend la température minimum à laquelle est porté le produit par une source de chaleur, indépendamment de l'échauffement pouvant résulter de la réaction exothermique d'hydruration ; la température réelle du matériau est celle atteinte par celui-ci au cours de sa transformation.

La durée du traitement dépend des conditions opératoires utilisées ; on considère que la réaction est terminée lorsque la pression d'hydrogène et la température sont devenues constantes.

Le réacteur contenant le produit est ensuite ramené aux conditions de température, de pression et d'atmosphère habituelles.

Il est remarquable de constater que dans des conditions extérieures au domaine revendiqué ci-dessus, le traitement à l'hydrogène conduit à des matériaux extrêmement sensibles à l'oxydation, comme le montrent certains exemples donnés plus loin.

Il est possible que la plus grande sensibilité des poudres préparées par les méthodes déjà décrites dans l'art antérieur, de décrépiation par l'hydrogène, soit à relier à la formation effective de l'hydrure stable associé à la phase magnétique $TR_2 Fe_{14} BHy(0 < y < 5)$, dont la décomposition ultérieure doit générer beaucoup de sites actifs vis-à-vis de l'environnement.

Cette décomposition peut d'ailleurs, dans certaines conditions de température et de pression conduire à la destruction de la phase magnétique $TR_2 Fe_{14} B$ ("disproportionation") avec formation de $\alpha - Fe$ très divisé, de Fe_2B , de $TR_2 Fe_{17}$ et de TR. La demanderesse a constaté, dans les conditions qu'elle a explorées, que cette disproportionation n'intervient pas et elle l'attribue à l'absence de formation de l'hydrure stable de la phase magnétique, laquelle absorberait et transmettrait l'hydrogène par simple diffusion solide, sans création, ou faiblement, de sites actifs.

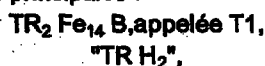
Il est connu que les hydrures de terres rares ne sont pas des composés définis stricts, mais dont la stoe-

chiométrie peut varier dans de larges proportions. Ainsi, il est connu que ces hydrures, de formule $TR H_x$ ont une valeur de x pouvant varier de façon continue de 1,8 à 3.

Poursuivant ses recherches, la demanderesse a cependant constaté que lors de l'hydruration selon l'invention, il se forme essentiellement un hydrure de TR de formule $TR H_x$ avec x compris entre 1,8 et 2,45 - désigné ici par "TRH2" - à l'exclusion de tout autre ; en particulier il n'a pas été détecté, dans les conditions de l'invention, la formation d'un hydrure de formule type



ou de α -Fe ou d'un hydrure plus hydrogéné tel que NdH_3 . Le matériau à l'issue du traitement à l'hydrogène est essentiellement constitué de 3 phases principales :



et une phase riche en bore déjà décrite dans l'art antérieur. On attribue à la formation de cet hydrure riche en terre-rare l'apparition d'une friabilité appréciable des produits hydrogénés stables et passifs, et ceci sans création de la phase hydrurée de T1. Cependant, cette friabilité ne constitue pas un désavantage pour la santé du comprimé lors de la montée en température vers le frittage, car cette phase est minoritaire en volume en face de T_1 .

A l'opposé, à l'extérieur du domaine revendiqué, la demanderesse a constaté que le traitement à l'hydrogène conduit aussi à des matériaux friables mais comportant des quantités importantes de l'hydrure de T1, de l'hydrure NdH_3 , ou de α -Fe. Ces matériaux n'ont pas permis d'obtenir des aimants résistant bien à la corrosion, voir les exemples hors invention.

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

Des essais ont été effectués sur des matériaux obtenus par fusion, ayant la composition suivante (en at%), non limitative, qui contient une faible teneur en TR afin d'obtenir les rémanences les plus élevées. Ils ont permis de tester la passivité des matériaux obtenus dans différentes conditions selon l'invention et hors invention et la qualité de résistance à la corrosion des aimants finaux. Le procédé décrit dans cette invention a été appliqué avec succès à d'autres compositions en TR ou en B, ou comportant des substitutions et/ou additions décrites dans l'art antérieur (voir EP-A-101552, EP-A-106558, EP-A-344542), ou encore à des granulés venant du procédé dit de réduction diffusion.

	Nd	Dy	B	Al	Fe
Cl	13,5	1,5	8	0,75	reste

La friabilité a été mesurée par le spectre granulométrique (% en poids passant au tamis, sans contrainte externe) du matériau obtenu après le traitement d'hydruration.

La nature des phases présentes dans le matériau hydruré a été déterminée par diffraction de rayons X.

Les caractéristiques magnétiques - B_r et H_{cJ} - ont été déterminées sur les aimants frittés, préparés selon le procédé rappelé dans l'introduction, et sans précautions extrêmes pour les atmosphères de manipulation.

La teneur en oxygène des aimants obtenus se situe en fonction de leur composition dans le domaine le plus souhaitable pour l'utilisation particulière de ceux-ci. On sait que l'art antérieur préconise soit des teneurs en oxygène relativement élevées afin d'améliorer la résistance à la corrosion, c'est le cas du brevet US 4,588,439 ; soit au contraire des taux très faibles, comme dans le brevet EP 0.197.712, si l'on veut atteindre des propriétés magnétiques (B_r , $(BH)_{max}$) élevées.

La résistance à la corrosion des aimants frittés a été estimée par leur durée de vie en autoclave à 115°C, sous 0,175 MPa à 100% d'humidité relative. Dans tous les cas, les aimants ont été revêtus avant essai dans des conditions identiques, par une résine époxy après une préparation de surface (phosphatation). La tenue du revêtement a été estimée par examen visuel (cloques) et par le test des rayures croisées (cross-cutting test).

Les résultats sont reportés dans les Tableaux 1 à 8 (suivants).

Les exemples 1, 6 et 7 sont relatifs à l'art antérieur, ou à des conditions hors invention, les autres essais (exemples 2 à 5 et 8) sont relatifs à l'invention.

EXEMPLE 1

HYDRURATION A 25°C SOUS P = 0,1 MPa d'H₂ (hors invention)

Composition	C1
	% (en poids)
Granulométrie 0 - 100 µm	1,6
100 - 500 µm	8,5
500-1000 µm	89,9
1000 et au-delà	0
Phases principales en présence	(NdDy) ₂ Fe ₁₄ BH ₃ (NdDy) H ₃ Nd Fe ₄ B ₄
Masse volumique (g/cm ³)	7,4
Rémanence (T)	1,14
Coercitivité (kA/m)	1480
Durée de vie en autoclave (jours)	4

EXEMPLE 2

HYDRURATION A 300°C SOUS P = 0,1 MPa D'H₂ (invention)

Composition	C1
	% (en poids)
Granulométrie 0 - 100 µm	1,0
100 - 500 µm	11,3
500 - 1000 µm	87,7
1000 et au-delà	0
Phases principales en présence	(Nd,Dy) ₂ Fe ₁₄ B "(Nd,Dy) H ₂ " Nd Fe ₄ B ₄
Masse volumique (g/cm ³)	7,5
Rémanence (T)	1,16
Coercitivité (kA/m)	1616
Durée de vie en autoclave (jours)	9

EXEMPLE 3

HYDRURATION A 400°C SOUS P = 0,1 MPa D'H₂ (invention)

Composition	C1
	% (en poids)
Granulométrie 0 - 100 µm	1,2
100 - 500 µm	11,1
500 - 1000 µm	87,7
1000 et au-delà	0
Phases principales en présence	(Nd,Dy) ₂ Fe ₁₄ B "(Nd,Dy)H ₂ " Nd Fe ₄ B ₄
Masse volumique (g/cm ³)	7,5
Rémanence (T)	1,16
Coercitivité (kA/m)	1608
Durée de vie eu autoclave (jours)	8

EXEMPLE 4

HYDRURATION A 400°C SOUS P = 0,01 MPa D'H₂ (invention)

Composition	C1
	% (en poids)
Granulométrie 0 - 100 µm	1,0
100 - 500 µm	12,2
500 - 1000 µm	86,8
1000 et au-delà	0
Phases principales en présence	(Nd,Dy) ₂ Fe ₁₄ B "(Nd,Dy) H ₂ " Nd Fe ₄ B ₄
Masse volumique (g/cm ³)	7,5
Rémanence (T)	1,16
Coercitivité (kA/m)	1600
Durée de vie en autoclave (jours)	9

EXEMPLE 5

HYDRURATION A 400°C SOUS P = 0,001 MPa D'H₂ (invention)

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Composition	C1
	% (en poids)
Granulométrie 0 - 100 µm	0,8
100 - 500 µm	9,1
500 - 1000 µm	90,1
1000 et au-delà	0
Phases principales en présence	(Nd,Dy) ₂ Fe ₁₄ B "(Nd,Dy) H ₂ " Nd Fe ₄ B ₄
Masse volumique (g/cm ³)	7,5
Rémanence (T)	1,16
Coercitivité (kA/m)	1600
Durée de vie en autoclave (jours)	8

EXEMPLE 6

HYDRURATION A 550°C SOUS P = 0,1 MPa D'H₂ (hors invention)

Composition	C1
	% (en poids)
Granulométrie 0 - 100 µm	0
100 - 500 µm	0
500-1000 µm	30,2
1000 et au-delà	69,8
Phases principales en présence	(Nd,Dy) ₂ Fe ₁₄ B (Nd,Dy) Nd Fe ₄ B ₄
Masse volumique (g/cm ³)	7,1
Rémanence (T)	0,82
Coercitivité (kA/m)	320
Durée de vie en autoclave (jours)	1

EXEMPLE 7

HYDRURATION A 250°C SOUS P = 100 BAR (10 MPa) D'H₂ (hors invention)

Composition	C1
	% (en poids)
Granulométrie 0% 100 µm	1,2
100% 500 µm	10,0
500% 1000 µm	88,8
1000%	0
Phases principales en présence	(Nd,Dy) ₂ Fe ₁₄ BH ₃ (Nd,Dy) H _{2,9} Nd Fe ₄ B ₄
Masse volumique (g/cm ³)	7,3
Rémanence (T)	1,13
Coercitivité (kA/m)	1380
Durée de vie en autoclave (jours)	4

EXEMPLE 8

HYDRURATION A 700°C SOUS P = 100 BAR (10 MPa) D'H₂ (invention)

Composition	C1
	% (en poids)
Granulométrie 0% 100 µm	2,2
100% 500 µm	12,3
500% 1000 µm	85,5
1000%	0
Phases principales en présence	(Nd, Dy) ₂ Fe ₁₄ B "(Nd,Dy) H ₂ " Nd Fe ₄ B ₄
Masse volumique (g/cm ³)	7,5
Rémanence (T)	1,16
Coercitivité (kA/m)	1650
Durée de vie en autoclave (jours)	9

L'exemple 1 montre que dans des conditions voisines de celles de l'art antérieur (25°C à environ 0,1 MPa d'H₂), et pour la composition exemplifiée une durée de 4 jours est le maximum que peut endurer l'aimant revêtu en autoclave, avant que ne survienne la formation de cloques, signe de la corrosion.

L'exemple 2 montre que l'hydruration à 300°C dans des conditions représentatives de l'invention conduit à une durée de vie en autoclave considérablement augmentée (+100%) par rapport à l'exemple 1, qui est peut-être liée à une compacité améliorée.

Un résultat similaire est obtenu en hydrurant à 400°C sous 0,1 MPa d'H₂ (exemple 3), sous 0,01 MPa d'H₂ (exemple 4), ou bien sous 10⁻³ MPa d'H₂ (exemple 5).

L'exemple 6 montre qu'à 550°C, il n'y a plus de fragilisation. Un prébroyage mécanique est alors nécessaire. La densification devient difficile ; les durées de vie en autoclave sont extrêmement réduites ainsi que les propriétés magnétiques sans doute en raison de la présence de nombreuses porosités ouvertes.

A 250°C sous 100 bar (10MPa) - exemple 7- et de façon identique à l'exemple 1, on retrouve une corrosion aisée.

A 700°C (exemple 8), les propriétés magnétiques ainsi que la résistance à la corrosion sont optimales, similaires à celles de l'exemple 2.

Outre la grande passivité des matériaux obtenus et la résistance améliorée à la corrosion des aimants qui sont préparés avec eux, le procédé selon l'invention apporte les avantages économiques et techniques suivants :

- moindre consommation d'H₂ puisque la phase riche en terre-rare, qui occupe quelques % de la structure, est hydrurée à son niveau le plus bas
- faible désorption de l'H₂ en cours de frittage, ce qui évite l'apparition de défauts tels que soufflures ou

fissurations, et permet l'obtention de pièces de volume unitaire important

- facilité de broyage des matériaux passivés
- absence de formation d'une phase ferromagnétique $\text{Fe } \alpha$ par suite de la réaction de "disproportionation", décrite dans l'art antérieur
- 5 - moindre consommation de TR
- sécurité améliorée par le volume réduit d' H_2 à mettre en oeuvre.

Revendications

10

1. Méthode d'obtention sous forme divisée d'un matériau magnétique type Fe TR B friable et relativement inerte contenant au moins la phase T1, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ et un hydruure de terre-rare, TR H_x avec x compris entre 1,8 et 2,45, permettant de faire des aimants permanents frittés résistant bien à la corrosion, dans une atmosphère contenant de l'hydrogène, caractérisé en ce que les conditions de pression absolue (P) et de température T (°C) sont les suivantes :

15

si $P \leq \text{Patm.}$, $250 < T < 550^\circ\text{C}$

si $P > \text{Patm.}$, $250 + 100 \log (P/\text{Patm.}) < T < 550 + 100 \log (P/\text{Patm.})$

formules dans lesquelles Patm. désigne la pression atmosphérique et log le logarithme à base 10.

20

2. Méthode selon la revendication 1 caractérisée en ce que :

si $P \leq \text{Patm.}$, $350 < T < 550^\circ\text{C}$

si $P > \text{Patm.}$, $350 + 100 \log (P/\text{Patm.}) < T < 550 + 100 \log (P/\text{Patm.})$

25

3. Méthode selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisée en ce que :

si $P \leq \text{Patm.}$, $350 < T < 500^\circ\text{C}$

si $P > \text{Patm.}$, $350 + 100 \log (P/\text{Patm.}) < T < 500 + 100 \log (P/\text{Patm.})$

30

4. Méthode selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la température est $> 400^\circ\text{C}$.

5. Méthode selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la pression P est supérieure à 50,6 kPa (0,5 atmosphère).

6. Méthode selon la revendication 5 caractérisée en ce que la pression P est inférieure à 101,3 kPa (1 atmosphère).

35

Patentansprüche

40

1. Verfahren zur Herstellung eines bröckligen und relativ inerten magnetischen Materials des Fe-Seltenerd-B-Typs in unterteilter Form, das wenigstens die Phase T1, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ und ein Seltenerdhydrid, TR H_x mit x im Bereich von 1,8 bis 2,45 enthält, wobei die Herstellung gesinterter Dauermagnete ermöglicht wird, die gut gegen die Korrosion in einer Wasserstoff enthaltenden Atmosphäre beständig sind, dadurch gekennzeichnet, daß die Bedingungen absoluten Drucks (P) und der Temperatur T (°C) die folgenden sind:

wenn $P \leq P_{\text{atm}}$, $250 < T < 550^\circ\text{C}$

wenn $P > P_{\text{atm}}$, $250 + 100 \log (P/P_{\text{atm}}) < T < 550 + 100 \log (P/P_{\text{atm}})$,

45

in welchen Formeln P_{atm} den atmosphärischen Druck und log den Logarithmus mit Basis 10 bedeuten.

2. Verfahren nach dem Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß:

wenn $P \leq P_{\text{atm}}$, $350 < T < 550^\circ\text{C}$

wenn $P > P_{\text{atm}}$, $350 + 100 \log (P/P_{\text{atm}}) < T < 550 + 100 \log (P/P_{\text{atm}})$.

50

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß:

wenn $P \leq P_{\text{atm}}$, $350 < T < 500^\circ\text{C}$

wenn $P > P_{\text{atm}}$, $350 + 100 \log (P/P_{\text{atm}}) < T < 500 + 100 \log (P/P_{\text{atm}})$.

55

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur $> 400^\circ\text{C}$ ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck P über 50,6 kPa (0,5 at) ist.



fissurations, et permet l'obtention de pièces de volume unitaire important

- facilité de broyage des matériaux passivés
- absence de formation d'une phase ferromagnétique $Fe \alpha$ par suite de la réaction de "disproportionation", décrite dans l'art antérieur
- moindre consommation de TR
- sécurité améliorée par le volume réduit d' H_2 à mettre en oeuvre.

Revendications

1. Méthode d'obtention sous forme divisée d'un matériau magnétique type $Fe TR B$ friable et relativement inerte contenant au moins la phase $T1$, $Nd_2 Fe_{14} B$ et un hydruure de terre-rare, $TR H_x$ avec x compris entre 1,8 et 2,45, permettant de faire des aimants permanents frittés résistant bien à la corrosion, dans une atmosphère contenant de l'hydrogène, caractérisé en ce que les conditions de pression absolue (P) et de température T ($^{\circ}C$) sont les suivantes :

si $P \leq P_{atm.}$, $250 < T < 550^{\circ}C$

si $P > P_{atm.}$, $250 + 100 \log (P/P_{atm.}) < T < 550 + 100 \log (P/P_{atm.})$

formules dans lesquelles $P_{atm.}$ désigne la pression atmosphérique et $\log$ le logarithme à base 10.

2. Méthode selon la revendication 1 caractérisée en ce que :

si $P \leq P_{atm.}$, $350 < T < 550^{\circ}C$

si $P > P_{atm.}$, $350 + 100 \log (P/P_{atm.}) < T < 550 + 100 \log (P/P_{atm.})$

3. Méthode selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisée en ce que :

si $P \leq P_{atm.}$, $350 < T < 500^{\circ}C$

si $P > P_{atm.}$, $350 + 100 \log (P/P_{atm.}) < T < 500 + 100 \log (P/P_{atm.})$

4. Méthode selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la température est $> 400^{\circ}C$.

5. Méthode selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la pression P est supérieure à 50,6 kPa (0,5 atmosphère).

6. Méthode selon la revendication 5 caractérisée en ce que la pression P est inférieure à 101,3 kPa (1 atmosphère).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines bröckligen und relativ inerten magnetischen Materials des Fe-Seltenerd-B-Typs in unterteilter Form, das wenigstens die Phase $T1$, $Nd_2 Fe_{14} B$ und ein Seltenerdhydrid, $TR H_x$ mit x im Bereich von 1,8 bis 2,45 enthält, wobei die Herstellung gesinterter Dauermagnete ermöglicht wird, die gut gegen die Korrosion in einer Wasserstoff enthaltenden Atmosphäre beständig sind, dadurch gekennzeichnet, daß die Bedingungen absoluten Drucks (P) und der Temperatur T ($^{\circ}C$) die folgenden sind:

wenn $P \leq P_{atm.}$, $250 < T < 550^{\circ}C$

wenn $P > P_{atm.}$, $250 + 100 \log (P/P_{atm.}) < T < 550 + 100 \log (P/P_{atm.})$,

in welchen Formeln $P_{atm.}$ den atmosphärischen Druck und $\log$ den Logarithmus mit Basis 10 bedeuten.

2. Verfahren nach dem Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß:

wenn $P \leq P_{atm.}$, $350 < T < 550^{\circ}C$

wenn $P > P_{atm.}$, $350 + 100 \log (P/P_{atm.}) < T < 550 + 100 \log (P/P_{atm.})$.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß:

wenn $P \leq P_{atm.}$, $350 < T < 500^{\circ}C$

wenn $P > P_{atm.}$, $350 + 100 \log (P/P_{atm.}) < T < 500 + 100 \log (P/P_{atm.})$.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur $> 400^{\circ}C$ ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck P über 50,6 kPa (0,5 at) ist.



6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck P unter 101,3 kPa (1 at) ist.

Claims

5

1. Method of obtaining a friable and relatively inert Fe TR B type magnetic material in divided form containing at least the T1, Nd₂ Fe₁₄ B phase and a rare earth hydride, TR H_x wherein x is between 1.8 and 2.45, allowing highly corrosion resistant sintered permanent magnets to be formed in a hydrogen-containing atmosphere, characterised in that the conditions of absolute pressure (P) and temperature T (°C) are as follows:

10

if $P \leq P_{atm.}$, $250 < T < 550^{\circ}\text{C}$

if $P > P_{atm.}$, $250 + 100 \log (P/P_{atm.}) < T < 500 + 100 \log (P/P_{atm.})$

in which formulae $P_{atm.}$ denotes atmospheric pressure and log the logarithm of base 10.

15

2. Method according to claim 1, characterised in that

if $P \leq P_{atm.}$, $350 < T < 550^{\circ}\text{C}$

if $P > P_{atm.}$, $350 + 100 \log (P/P_{atm.}) < T < 550 + 100 \log (P/P_{atm.})$

3. Method according to one of claims 1 or 2, characterised in that

20

if $P \leq P_{atm.}$, $350 < T < 500^{\circ}\text{C}$

if $P > P_{atm.}$, $350 + 100 \log (P/P_{atm.}) < T < 500 + 100 \log (P/P_{atm.})$

4. Method according to one of claims 1 to 3, characterised in that the temperature is $> 400^{\circ}\text{C}$.

25

5. Method according to one of claims 1 to 4, characterised in that the pressure P is higher than 50.6 kPa (0.5 atmosphere).

6. Method according to claim 5, characterised in that the pressure P is lower than 101.3 kPa (1 atmosphere).

30

35

40

45

50

55