

270125



7 FEB 1962

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

LA PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de S.V. PHILIPS' GLOEDLAMPFABRIEKEN, entidad holandesa establecida en Emsdalingel 29, Eindhoven, Holanda, por:
" MEJORIAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE LAMPAS PERMANENTES "

La presente invención se refiere a imanes permanentes que contienen un compuesto intermetálico. Tales compuestos de hierro y fósforo, son conocidos, así como un gran número de métodos para su fabricación. El compuesto Fe_2P en particular, es conocido que tiene una magnetización de saturación ($4\pi I_s$) muy baja a la temperatura ambiente y que tiene una temperatura Curie un poco mayor que la temperatura ambiente. En pruebas recientes, expuestas en el Journal of the Physical Soc., Japón 18, N° 4, page. 581 a 586, Abril 1960, el punto Curie no sido determinado a 334°C. También es sabido que la estructura cris-

2701257 FEB



talino de Fe_2P es hexagonal con una relación de ejes c/a = 0,89.

Sobre la base de experimentos realizados, la solicitante ha llegado al reconocimiento del hecho de que el compuesto Fe_2P es adecuado para la fabricación de imanes permanentes, dado que se encontró que este compuesto tiene una anisotropía magnética elevada, que ha sido puesta de manifiesto por medio de mediciones de la magnetización como una función de la intensidad de campo. En tales mediciones se ha encontrado que el material es difícil de saturar. Además, se ha encontrado que tal material en la forma de partículas finas, tiene una fuerza coercitiva elevada. De la combinación de la anisotropía magnética elevada y las fuerzas coercitivas elevadas se ha concluido que se estaba en presencia de un material con dirección de magnetización preferida, lo que lo hace particularmente adecuado para la fabricación de imanes permanentes anisotrópicos.

Sobre la base del reconocimiento antes citado, se hizo un imán permanente de acuerdo con la invención de partículas separadas que en si mismas tenían propiedades magnéticas permanentes, siendo la componente de las partículas que es esencial para las propiedades magnéticas, una fase hexagonal cuyo campo de existencia forma un conjunto con el campo de existencia del compuesto binario Fe_2P .

La expresión "campo de existencia" debe ser entendida en la presente como significando un rango de concentración en que la fase hexagonal puede ser realizada en un 10% para una serie continua de compuestos.

Un imán de acuerdo con la invención puede ser usado ya sea en estado magnéticamente isotrópico o en el estado magnéticamente anisotrópico. Para el último fin mencionado las par-

270125



tículas son sometidas a la acción de un campo magnético, como es práctica común en la fabricación de imanes anisotrópicos hechos de partículas pulverulentas antes, y/o durante la compresión, con o sin ligante, y una posible sinterización subsiguiente, en forma de un campo magnético. Un imán de acuerdo con la invención puede tener una fuerza coercitiva intermedia H_c superior a 1000 Oersted. Además el valor $BH_{(max)}$ puede ser al menos 1.000.000 Gauss.Oersted.

De acuerdo con otra característica de la invención, la componente de las partículas que es esencial para las propiedades magnéticas, consiste del compuesto binario Fe_2P , que entre otras, tiene la ventaja de estar formado de componentes que son comparativamente baratos. Como se ha mencionado previamente, el punto Curie de este compuesto es un poco mayor que la temperatura ambiente, de modo que el compuesto no puede ser tenido en cuenta como un portador de propiedades magnéticas permanentes por encima de esta temperatura y por lo tanto su uso práctico parece imposible. Sin embargo, se ha encontrado que la fuerza coercitiva de las partículas es una función de la temperatura, en el sentido de que su valor aumenta a medida que disminuye la temperatura. Dicha función para partículas de aproximadamente 0,5 micrones es mostrada gráficamente en el dibujo acompañado, del que puede verse que la fuerza coercitiva alcanza un valor de 1.600 Oersted a $-150^{\circ}C$. Dado que el uso práctico de materiales a temperaturas muy bajas encuentra actualmente gran interés y ya se han realizado en varios campos de técnicos (amplificadores), la posibilidad de usar el compuesto binario Fe_2P a bajas temperaturas como un componente esencial de un imán permanente, debe ser considerada como de gran importancia para el futuro. No obstante



270.27

el fin de la solicitante ha sido fabricar aleaciones de esta clase que tienen una temperatura Curie superior a la temperatura ambiente. La solicitante ha tenido éxito en lograr esto si la componente esencial de las partículas consiste del compuesto ternario $(Fe,Co)_2P$. Como se ha mencionado, previamente, es conocido que el Fe_2P tiene una magnetización de saturación muy baja a temperatura ambiente, mientras que la solicitante ha encontrado que el Co_2P puro no es magnético ni a temperatura ambiente ni por debajo de esta temperatura. Del diagrama ternario Fe-Co-P es conocida una sección casi binaria con Fe_2P y Co_2P como componentes finales. De esta sección resulta que la estructura hexagonal del Fe_2P es mantenida hasta aproximadamente 15% de cobalto (Archiv. für das Eisenhüttenwesen, Marzo abril 1.951, pags. 131 a 134). De esta publicación no surge nada sobre la conducta magnética de esta fase y por lo tanto nada sobre la posibilidad de usar $(Fe,Co)_2P$ para imanes permanentes, ni puede encontrarse allí una indicación que en relación con esto se hayan determinado los puntos Curie posibles de los compuestos. Sin embargo, la solicitante ha encontrado que la estructura cristalina hexagonal es retenida hasta e incluyendo la composición hierro;cobalto = 80 : 20 y también que la temperatura Curie, partiendo del compuesto Fe_2P aumenta con un contenido en aumento de cobalto hasta que es obtenido un valor de cresta a aproximadamente 180° C con una relación hierro-cobalto = 70 : 20. Finalmente, la solicitante ha encontrado que el compuesto $(Fe,Co)_2P$ de una proporción hierro-cobalto de 80 : 20 hasta una proporción 80 : 40 y con un contenido en fósforo comprendido entre 20% y 22%, contiene todavía la fase hexagonal y por lo tanto, en cuanto a la temperatura Curie, saturación magnética y fuerza coercitiva se refiere, permanece adecuado para la fabricación de imanes permanentes con un valor



27012

BH(max) de al menos 1.000.000 Gauss. Centímetros.

Los compuestos Fe_2F o $(Fe,Co)_2F$ deseados pueden ser obtenidos produciendo un cuerpo moldeado de los componentes constitutivos Fe y F o Fe, Co y F. El cuerpo moldeado es subsiguientemente molido hasta que es obtenido el tamaño de partículas requerido, después de lo cual las partículas son comprimidas, por ejemplo de una manzara ya conocida, para formar un cuerpo magnético.

Sin embargo, en este método, a menudo resulta difícil obtener el compuesto de la composición estequiométrica. El cuerpo moldeado usualmente contiene, además de la fase requerida, otras fases que son indeseables para obtener las propiedades magnéticas óptimas. Esta desventaja puede ser obviada tratando el cuerpo moldeado que consiste de Fe y F o Fe, Co y F con un ácido diluido o concentrado, tal como por ejemplo, H_2SO_4 o HNO_3 , de modo que las fases indeseables son disueltas. Otra ventaja de este método es que, después de lejivado, el compuesto Fe_2F o $(Fe,Co)_2F$ está directamente disponible en la forma de partículas finas. En lugar de lejivar el cuerpo moldeado sólido la etapa de lejivado puede ser aplicada, como alternativa, a las partículas finas obtenidas moliendo el cuerpo moldeado.

Un método de lejivado para obtener Fe_2F ha sido descrito por Maronneau en Comptes Rendus 130, 1.900, pag. 637. Se partió del sistema ternario Fe-Co-F y se obtenía un compuesto binario Fe₂F en la forma de cristales en forma de agujas. Lo solicitante ha encontrado, sorprendentemente, que este método es particularmente selectivo con respecto a la separación de las diferentes fases y que también es utilizable para obtener compuestos $(Fe,Co)_2F$. Entonces puede seguirse



6125

el siguiente procedimiento. Polvo de hierro electrolítico y fragmentos de cobalto en una relación de peso determinada son agregados a un baño fundido de fósforo-cobre (90 % de Cu, 10 % de P) en un crisol de tierra refractaria de modo de obtener un baño, por ejemplo de la composición 98 % de fósforo-cobre y 2 % de hierro y cobalto. El material fundido es luego vertido en un molde de acero. La aleación es rica en cobalto son leivados con ácido nítrico débil y las aleaciones ricas en hierro con ácido nítrico fuerte en dependencia de la composición del baño, quedando entonces cristales mixtos de $(Fe,Co)_2P$ en forma de agujas. También pueden obtenerse partículas finas del compuesto Fe_2P o $(Fe,Co)_2P$ deseado, haciendo pasar vapor de fósforo sobre polvo de hierro o polvo de cobalto-hierro.

Para la producción de los compuestos generalmente se hace uso de materias primas técnicamente pures de modo que están presentes ciertas impurezas. También es posible que las impurezas sean introducidas durante la producción, por ejemplo, por reacción con el crisol de fusión. Tales impurezas son permisibles hasta un porcentaje tal que no resulte perjudicada la obtención de la fase hexagonal. Como regla es permisible un porcentaje total de hasta 3 %.

EJEMPLOS:

1.- En un crisol de tierra refractaria se obtuvo una masa fundida que consiste de 98 % de fósforo-cobre y 2 % de hierro, bajo una atmósfera protectora de una mezcla de H_2 o N_2 . El fósforo-cobre consistía de 90 % de Cu y 10 % de P. El metal fundido fué vertido en un molde de acero para formar una varilla de aproximadamente 200 mm. de largo y

2701



aproximadamente 15 mm. de diámetro. Subsecuentemente la varilla fué quebrada en trozos de menos de 15 mm. de diámetro, que fueron lejívados en HNO_3 químicamente puro, gravedad específica 1,37, durante 4 horas. La solución fué luego filtrada con ayuda de un filtro Whatman Nº 380 y lavada con agua de temperatura ambiente.

El polvo resultante con un tamaño de partícula menor que 100 micrones fué luego secado a $100^\circ C$ durante 12 horas. El análisis químico dió 21,5 % de fósforo y 77,0 % de hierro, lo que corresponde a Fe_2P . Los diagramas de rayos X del polvo confirmaron que se trataba realmente de Fe_2P .

Medida de la magnetización como una función de la temperatura, se determinó la temperatura Curie a $50^\circ C$. La intensidad magnética por gramo en una resistencia de campo de 5.000 Oersted T_{ok} a $-150^\circ C$ era 50 erg./oo.g.

El polvo fué secado directamente en un campo magnético de 8.000 oersted a una temperatura de $-100^\circ C$ y comprimido para formar un imán. Las propiedades magnéticas a esta temperatura en una dirección paralela a la dirección del campo eran $B_r = 4.100$ Gauss $H_c = 1.750$ Oersted, $B^H_c = 1.235$ Oersted y $(BH)_{max} = 1,45 \times 10^6$ Gauss.Oersted.

II.- De manera similar a la del Ejemplo I, se obtuvo una masa fundida que consistió de 95 % de fósforo-cobre, 4,28 % de hierro y 0,72 % de cobalto. La etapa de lejívado fué realizada ahora con HNO_3 diluido (1 : 1) con calentamiento a aproximadamente $80^\circ C$.

El análisis del polvo seco dió 21,1 % de P, 10,8 % de Co, el resto Fe.

El diagrama con rayos X del polvo mostró que existía solamente una fase con la misma estructura hexagonal que la



270125

de Fe_2P y que así podía ser considerado como $(Fe,Co)_2P$. La temperatura Curie era 150°C. El T_{8k} a temperatura ambiente era 51 erg/oe.g

Se fabricaron imanes permanentes anisotrópicos del polvo, comprimiendo el polvo en un campo magnético a temperatura ambiente. Las propiedades magnéticas paralelamente a la dirección del campo a esta temperatura fueron: $B_r = 4.750$ Gauss, $H_d = 1860$ Oersted, $B^H_c = 1.320$ Oersted y $(BH)_{max} = 2 \times 10^6$ Gauss-Oersted.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda el 29 de Agosto de 1.960 con el número 255.359 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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.- Mejoras introducidas en la fabricación de imanes permanentes, caracterizadas por el hecho de que están hechos de partículas separadas que en sí mismas tienen propiedades magnéticas, siendo una fase hexagonal la componente de las partículas que es esencial para las propiedades magnéticas, cuyo campo de existencia forma un conjunto con el campo de existencia del compuesto binario Fe_2P .

2ª.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas por el hecho de que la componente esencial es el compuesto binario Fe_2P mismo.



270125

38.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas por el hecho de que la componente esencial es el compuesto $(Fe, Co)_2P$.

39.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizadas por el hecho de que la relación de peso hierro:cobalto del compuesto es como máximo 60 : 40.

40.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 3 o 4, caracterizadas por el hecho de que el contenido de fósforo está comprendido entre 20 % y 32 %.

41.- Mejoras introducidas en la fabricación de imanes permanentes.

Y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de nueve hojas escritas e máquina por una sola cara.

Madrid, - 7 FEB. 1962

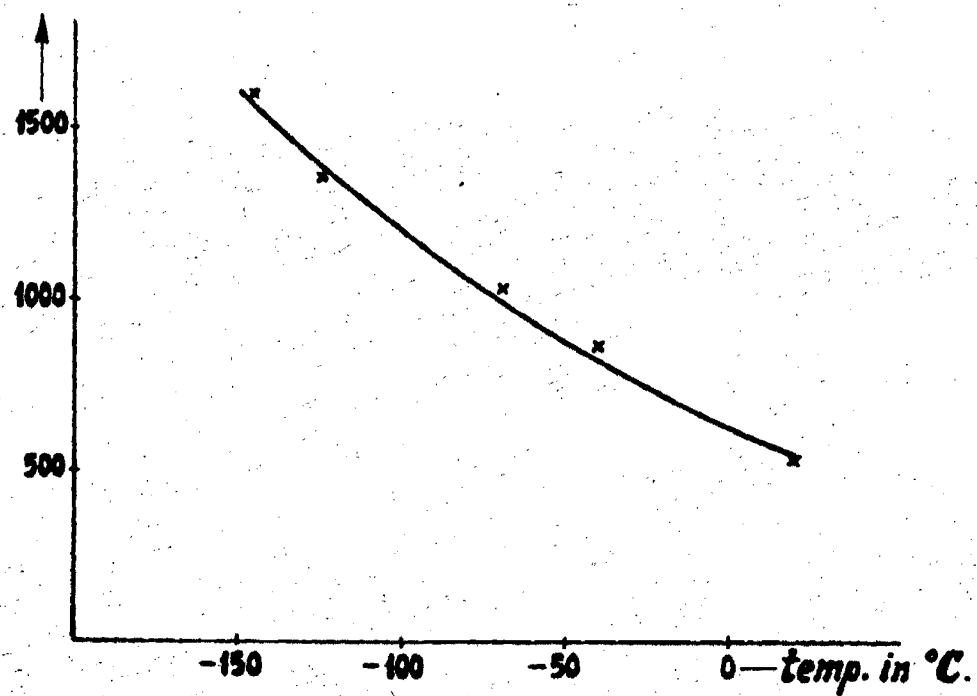
Alberto de Elzaburu
Por Poder

I/I



270125

$I H_c$ in Oe



Handwritten signature or initials.