

315521



P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

a favor de la razón social

ACEROS ALEADOS, S.A., sociedad española, domiciliada
5 en Badalona (Barcelona), Avenida Alfonso XIII nº 65,

por:

" PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE IMANES MONOCRISTALI-
NOS CONSTITUIDOS POR ALEACIONES DE LA SERIE Fe-Co-Ni-Al-Cu,
EVENTUALMENTE CON ADICION DE Ti y Nb "

10

-o00o-

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

La presente patente de introducción tiene por
objeto, como su enunciado indica, un procedimiento de fabri-
cación de imanes monocristalinos constituidos por aleaciones
15 de la serie Fe-Co-Ni-Al-Cu, eventualmente con adición de Ti
y Nb, cuyo procedimiento determina un nuevo tipo de imanes
de esta naturaleza.

Se sabe desde hace mucho tiempo que los imanes

315521



permanentes constituidos por aleaciones de la serie Fe-Co-Ni-
 20 Al-Cu (adicionados de Ti-Nb y eventualmente de otros elemen-
 tos) se pueden mejorar sensiblemente las características de
 magnetismo permanentes, ya excelentes, en una dirección deter-
 minada por medio de diferentes procedimientos especiales de
 colada y de tratamiento térmico.

25 La dirección considerada se la designa con el
 nombre de "Dirección magnética preferencial" y debe ser para-
 lela a la dirección final de utilización y de sentido idénti-
 co u opuesto.

A título de ejemplo una aleación presentando
 30 la aleación siguiente: C= 0,02%; Si= 0,05%; Mn= 0,04%; S=
 0,03%; Cu= 3,0%; Co= 24,0%; Ni= 14,0%; Al= 8,0%. El resto
 está constituido por hierro, presenta, sin habersele efectua-
 do los tratamientos arriba mencionados, con excepción del
 tratamiento térmico óptimo las características térmicas si-
 35 guientes:

$$\begin{aligned} Br &= 8700 \text{ gauss}; & Hc &= 590 \text{ oersteds}; \\ &= 100\% & &= 100\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (B.H.) \text{ max} &= 2,14 \times 10^6; \\ &= 100\% \end{aligned}$$

40 Sometiendo esta aleación a un tratamiento tér-
 mico de características óptimas en un campo magnético, segui-
 do de un tratamiento térmico a alrededor de 600°C, se puede
 obtener, en producción normal, los valores característicos
 siguientes, que constituyen sensibles mejoras:

45
$$\begin{aligned} Br &= 12900 \text{ gauss}; & Hc &= 650 \text{ oersted}; \\ &= 148\% & &= 110\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (B.H.) \text{ max} &= 5,0 \times 10^6; \\ &= 234\% \end{aligned}$$

Se puede aportar una nueva mejora actuando du-
 50 rante la operación de colada del imán de tal manera que a con



secuencia de una sustracción de calor dirigida de manera apropiada, los cristales que componen el imán, se desarrollan durante la solidificación del mismo, con una orientación tal, que su dirección [100] esté dispuesta según la dirección magnética preferencial, y sometiendo a continuación los imanes brutos de colada así obtenidos a un tratamiento térmico en un campo magnético y después de nuevo a un tratamiento térmico a alrededor de 600°C.

Si la orientación de las dentritas (cristales arborescentes) es perfecta se obtienen entonces los siguientes valores característicos:

$$\begin{aligned} Br &= 13300 \text{ gauss}; & H_c &= 800 \text{ oersteds}; \\ &= 153\% & &= 136\% \end{aligned}$$

65
$$(B.H.)_{\text{max}} = 7,0 \times 10^6; \\ = 327\%$$

Sin embargo no se pueden obtener los valores magnéticos máximos posibles en esta aleación más que en el caso de monocristales cuya dirección de monocristalización [100] en paralela a la dirección de tratamiento térmico en el campo magnético la cual determina la dirección magnética preferencial de estos monocristales.

Se ha llegado ya en la práctica a fabricar tales imanes monocristalinos compuestos de la aleación anteriormente citada haciendo crecer lentamente el monocristal a partir del baño de metal en fusión.

Sin embargo la fabricación de estos imanes monocristalinos a partir del baño de metal en fusión presenta numerosas dificultades y constituye solamente un procedimiento de laboratorio, conocido desde hace mucho tiempo, pero que no es susceptible de aplicación en la fabricación en serie.

En los imanes monocristalinos cuya composición

315521



es la indicada, se pueden encontrar los valores característicos siguientes, después de tratamiento térmico óptimo en un campo magnético seguido de un tratamiento a alrededor de 600°C
 85 según la dirección [100]:

$$\begin{aligned} Br &= 13900 \text{ gauss}; & Hc &= 860 \text{ oersteds}; \\ &= 160\%; & &= 146\%; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\text{B.H.}) \text{ max} &= 10,2 \times 10^6; \\ &= 477\%; \end{aligned}$$

90 Resulta pues de los datos de los que se dispone actualmente que el valor de la energía (B.H.) max de un imán monocristalino admite un aumento de 477% en relación a la aleación colada según el método normal, sometida al tratamiento térmico óptimo, pero sin ningún tratamiento especial.

95 El objeto de esta patente es fabricar imanes monocristalinos según un procedimiento utilizable industrialmente, basado sobre la aplicación de procedimientos de cristalización acumulativa (recristalización secundaria) en la que se produce un crecimiento de los granos talmente enérgico que
 100 al fin del proceso, un cristal absorbe todos los otros y un imán colado normalmente bajo una forma policristalina se convierte finalmente en un imán monocristalino. Según este procedimiento, se ha llegado además a regular el crecimiento de los cristales de tal manera que la dirección [100] del monocristal
 105 tal sea paralela a la dirección magnética preferencial. Se sabe por ejemplo, que en el caso de hierro muy puro se llega a producir cristales de muy grandes dimensiones e incluso monocristales, calentando el hierro a una temperatura un poco por encima del punto crítico A_3 , siempre que el hierro haya sido
 110 sometido anteriormente a un estirado crítico en frío. La significación teórica de este efecto es muy discutida pero, sin embargo, se puede dar por cierto que los dos factores siguientes son necesarios para asegurar un fuerte crecimiento de los



315521

cristales:

115 1º - Una temperatura de calentamiento determinada para el tratamiento térmico de recristalización, y

120 2º - La presencia de tensiones internas de carácter mecánico en la masa del metal, es decir una fuerte diferencia entre el valor de la energía del retículo cristalino perturbado por estas tensiones y la de la energía de un retículo no perturbado.

125 La satisfacción de la condición primera, es decir el calentamiento a una temperatura dada y el mantenimiento a esta temperatura no ofrece ninguna dificultad, incluso en el caso de la aleación para imanes anteriormente mencionada.

130 Por el contrario es del todo imposible, en el caso de esta aleación, de desarrollar tensiones internas en el metal por estirado en frío, incluso por laminación en frío, puesto que los imanes compuestos por aleaciones de esta serie son extraordinariamente duros y frágiles y en consecuencia toda posibilidad de formarlos en frío está completamente excluida.

135 Conocido este hecho, se ha buscado, según este procedimiento un medio posible de desarrollar tensiones internas en el metal sin recurrir a acciones mecánicas externas y se ha finalmente descubierto que el camino que ofrece el máximo de posibilidades consiste en utilizar procedimientos metalúrgicos.

140 El diagrama de estado representado en la figura 1, del dibujo anexo, y que es el de la aleación compuesta 24,0% de Co; 14,0% de Ni; 3,0% de Cu; 8,0% de Al; el resto hierro, (observese la línea vertical de trazos C_x), de-



muestra que esta aleación presenta una estructura del tipo
145 alfa puro, tanto a temperaturas superiores a 1.200°C como
en el intervalo de temperaturas comprendidas entre 900 y
930°C aproximadamente.

Para que las aleaciones de este tipo posean
buenas características de magnetismo permanente, es preciso
150 tratarlas, es decir que se las debe llevar al campo magnético
a partir del estado estructura alfa puro. Cualquiera que
sea el tratamiento en campo magnético aplicado a las tempe-
raturas comprendidas en el intervalo que tiene por límites
aproximados 930 y 1.150°C, este tratamiento conduce a resul-
155 tados negativos en el caso de la aleación indicada puesto
que en este intervalo de temperaturas no está presente la
estructura alfa pura. A las temperaturas de calentamiento
comprendidas en el intervalo 930 - 1.150°C, se observa, al
principio en la superficie que rodea los granos, después en
160 el interior de los cristales, la segregación de una segunda
fase gama. En el intervalo que va de 1.175 a alrededor de
1.200°C, se observa de nuevo una disolución de esta segunda
fase gama.

La presencia de esta segunda fase gama se opo-
165 ne muy energicamente a la formación de una dirección magné-
tica preferencial y provoca, incluso en una proporción muy
débil, una disminución tan considerable de los valores magné-
ticos que los imanes son inutilizables. Se ha observado que
la presencia de una proporción de fase gama aproximadamente
170 igual al 7% reduce en un 25% aproximadamente el valor del
(B.H.) max.

Resulta de las más recientes adquisiciones de
la ciencia sobre esta materia, que la formación de una direc-



ción magnética preferencial en el campo magnético debe ser
175 atribuida a segregaciones submicroscópicas, orientadas, de
una segunda fase alfa (alfa prima) a una temperatura infe-
rior a 900°C mientras que la formación normal de una direc-
ción magnética preferencial está dificultada por la presen-
cia de una débil cantidad de una fase gama. De este hecho,
180 se ha deducido la conclusión que, según este procedimiento,
se puede provocar por segregaciones de la fase gama pertur-
baciones considerables del retículo cristalino, y con estas
perturbaciones, el nacimiento de fuertes tensiones internas
de naturaleza mecánica.

185 Se deberá pues calentar en un primer tiempo,
los imanes normales policristalinos para llevarlos a una tem-
peratura comprendida en el intervalo 930-1.150°C, a fin de
provocar segregaciones de la fase gama, y a consecuencia de
estas segregaciones, perturbaciones del retículo y el naci-
190 miento de tensiones internas en el metal.

Como resulta del diagrama de la figura 1, que
corresponde a la aleación indicada anteriormente, un calenta-
miento efectuado para llevar la aleación a una temperatura supe-
rior a 1.200°C debe poner de nuevo en solución las segrega-
195 ciones de fase gama y llevar otra vez la estructura cristali-
na a una estructura del tipo alfa puro. Este proceso de diso-
lución requiere sin embargo un cierto tiempo de manera que se
pueda llevar el imán tratado a la temperatura crítica de re-
cristalización secundaria antes de que se acabe el proceso de
200 disolución de la fase gama (se ha comprobado que esta tempera-
tura se encuentra en el intervalo comprendido entre 1.260 y
1.310°C). Según este procedimiento se satisfacen las dos con-
diciones primera y segunda citadas anteriormente y se tiene



la posibilidad de obtener un crecimiento espontáneo de los
205 cristales hasta el estado de monocristal.

Sin embargo, es en general necesario llevar muy rápidamente los imanes en los cuales la fase gama se ha separado de la temperatura de la zona alfa-gama a la zona de la recristalización secundaria pues, si el calentamiento se produce lentamente, la fase gama pasa en solución antes del proceso de crecimiento espontáneo de los granos cristalinicos no comience.

En consecuencia, se ha buscado el medio de mantener estable más tiempo la fase gama ya separada incluso a
215 temperaturas superiores a 1.200°C. Se ha comprobado que los elementos que amplian la zona de la fase gama del hierro, es decir los elementos siguientes: C, N, Mn, Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir, Pt, Au, añadidos a la aleación definida al principio de la presente memoria determinan en el intervalo de temperaturas
220 de 930 a 1.150°C una segregación de la fase gama con una facilidad particular y que además la fase gama así separada permanece estable por más tiempo a temperaturas superiores a 1.200°C y que en consecuencia esta fase no entra tan fácilmente en solución, de manera que se conserva por más tiempo las tensiones
225 necesarias al crecimiento rápido de los granos cristalinicos, que es la característica que se buscaba.

Hasta ahora estos elementos de adición habían sido considerados como extraordinariamente perjudiciales para la serie de aleaciones del tipo Alnico que hemos definido al
230 principio y hasta este momento en la fabricación de los imanes se tomaban las precauciones más estrictas para que los contenidos de estos elementos en las aleaciones citadas fueran rebajadas hasta el máximo dentro de los límites de las posibili-

315521



dades prácticas; en lo que se refiere al carbono por ejemplo,
235 se ha prescrito el mantener su contenido, dentro de los límites de lo posible, a un valor que no sea superior a 0.035% pues un contenido en carbono de 0,07% se traduce ya por valores magnéticos muy inferiores.

Ahora bien, se ha comprobado con sorpresa que
240 según este procedimiento, la adición de estos elementos que hasta ahora se los consideraba como perjudiciales, favorece la formación de imanes monocristalinos a partir de imanes brutos de colada del tipo policristalinos y que la presencia de estos elementos, permite mejorar las características mag-
245 néticas.

Se han colado normalmente magnéticas elaboradas voluntariamente con un tanto por ciento elevado en carbono (0.08 a 0,15%) de manera que se han obtenido imanes policristalinos de cristales no orientados; se han calentado a con-
250 tinuación a una temperatura comprendida en el intervalo 930-1.150°C preferentemente en el intervalo 1.000 a 1.050°C durante un período máximo de 30 á 60 minutos y se ha provocado de esta manera una fuerte segregación de una segunda fase gamma y con este hecho la aparición de tensiones internas en el
255 metal. En seguida se han llevado rápidamente los imanes así tratados a la temperatura de 1.280°C y después del transcurso de un período de 30 minutos de calentamiento a esta temperatura se ha podido constatar que sobre el 80% de los imanes el crecimiento de los granos cristalinos se había desarrollado has-
260 ta la formación de un monocristal y que para el resto de los imanes es decir un 20% era necesario preveer un mantenimiento algo más largo a esta temperatura.

Este tratamiento de recristalización a tempera-

315521



265 turas comprendidas en el intervalo 1.250 a 1.310°C había teni-
do por efecto poner en solución todas las segregaciones de la
segunda fase gama, sin excepción ninguna y de manera que el
metal presentaba la estructura alfa pura, es decir una estruc-
tura que constituye una buena condición para la formación de
la dirección magnética preferencial del campo magnético.

270 Sin embargo en el transcurso del enfriamiento
a partir de la temperatura del tratamiento de recristaliza-
ción, la aleación recorre de nuevo la zona alfa+gama del dia-
grama y del hecho que como ya se ha indicado anteriormente,
la aleación a la cual se ha hecho las adiciones permite una
275 segregación de la fase gama con una rapidez y una facilidad
sensiblemente aumentadas, se ha debido atravesar muy rapida-
mente el intervalo de temperatura que va de 1.200 a 900°C.

Se ha comprobado que en el caso de bloques que
pesan aproximadamente 100 gramos un enfriamiento rápido por
280 una corriente de aire basta para evitar las segregaciones de
la fase gama. Inmediatamente se han calentado los imanes para
llevarlos a la temperatura de 920°C que es el valor máximo
después, a partir de esta temperatura se les ha enfriado en
un campo magnético. Después del tratamiento sucesivo efectua-
285 do a una temperatura aproximadamente de 600°C, se ha compro-
bado que los imanes monocristalinos obtenidos de imanes poli-
cristalinos brutos de colada y presentando una dirección mag-
nética preferencial paralela a la dirección [100] presentaba
los valores magnéticos siguientes:

290 Aleación de base:

24% Co; 14% Ni; 8% Al; 3% Cu; el resto de hierro.

Adición 0,08% C:

Br = 13.800 a 14.200 gauss; Hc = 840 a 880 oersteds; (B.H.)

315521



max = 9,2 a 10,6 x 10⁶.

295 Adición 0,35% Mn con débil cantidad en C:

Br= 13.900 a 14.100 gauss; Hc = 830 a 865 oersteds; (B.H.) max=
9,8 a 10,1 x 10⁶.

Aunque no haya sido posible efectuar experien-
cias con otros elementos de adición mas que en débil medida
300 y aunque no se haya podido precisar el valor óptimo de las
adiciones se ha comprobado sin embargo con toda certeza que
estos elementos producen sensiblemente los mismos efectos.

Sin embargo como se haya indicado al principio
de la presente memoria para obtener los valores característi-
305 cos máximos es indispensable que el eje [100] del monocristal
sea paralelo a la dirección del campo magnético y a la direc-
ción de utilización posterior del imán, es decir a la direc-
ción llamada "Dirección magnética preferencial". Se debe pues
operar de manera que, en el proceso de formación de los mono-
310 cistales a partir de los imanes brutos de colada policrista-
linos, el crecimiento del cristal parta del cristal que ya
sea correctamente orientado desde el momento de la colada.

Ahora bien la experiencia demuestra que en los
imanes prismáticos de formas variadas incluso en el caso de
315 una colada normal con arena, sin sustracción de calor según
una orientación dada, todos los elementos cristalinos situa-
dos en la proximidad de las superficies frontales son orienta-
dos paralelamente al eje longitudinal de los prismas es decir
dispuestos de tal manera que su eje [100] está orientado se-
320 gún la dirección deseada, tal como se ha representado de mane-
ra esquemática en la figura 2 del dibujo adjunto, en la cual se
ve en -1- un tal imán que puede servir de base de partida y en
-2- el eje [100] . El crecimiento del monocristal debe pues

-12-315521



partir de los elementos cristalinos -3- puesto que los elemen-
325 tos cristalinos -4-, que están situados sobre las superficies
laterales, están orientados de tal manera que su eje [100] está
en ángulo recto con la dirección deseada y que los elementos
cristalinos -5- que se encuentran en la zona central del ele-
mento prismático presentan direcciones orientadas al azar.

330 Prácticamente se provoca el crecimiento de los
elementos cristalinos -3- situados en las superficies fronta-
les del imán aplicando a estas superficies frontales un calen-
tamiento extremadamente rápidos que los lleva a la temperatura
de recristalización (1.280°C), lo que se realiza disponiendo
335 por ejemplo el imán prismático en posición vertical en el in-
terior del horno (Ver fig. 3) y calentando el fondo -6- del
horno de manera particularmente intensiva. Se ha podido esta-
blecer con certeza que en esta disposición, el crecimiento del
cristal se había regularmente desarrollado a partir de un ele-
340 mento cristalino de la superficie frontal del imán (Flechas -7-
de las fig. 3 y 4) que se encontraba en contacto con la placa
de fondo -6- del horno y hay que hacer notal este procedimien-
to no presenta ninguna dificultad técnica.

La figura 4 representa el imán de partida des-
345 pués de un tratamiento de una duración aproximada de 20 minu-
tos mientras que la figura 5 representa el imán monocristali-
no -8- obtenido finalmente.

Sin embargo es posible aún utilizar otros procedi-
mientos con el mismo éxito operando siempre según la invención
350 a título de ejemplo un calentamiento suplementario de las su-
perficiees frontales por alta frecuencia e incluso el simple ca-
lentamiento con un soplete normal da excelentes resultados.

N O T A



Se declara de novedad en España el contenido de
355 las siguientes

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de fabricación de imanes monocristalinos constituidos por aleaciones de la serie Fe-Co-Ni-Al-Cu, eventualmente con adición de Ti y Nb, en los cuales la dirección [100] del monocristal o de la parte monocristalina es paralela a la dirección magnética preferencial, caracterizado porque, en un primer tiempo se someten los imanes policristalinos, colados normalmente en molde de arena o en coquilla, y constituidos por una aleación de la serie citada anteriormente a un tratamiento térmico a una temperatura comprendida en el intervalo de 920 a 1.175°C, para provocar la segregación de una segunda fase gama, después inmediatamente e un calentamiento que nos lleva a una temperatura comprendida en el intervalo de 1.220 a 1.320°C y en la que por este último calentamiento se crean los imanes monocristalinos o de estructura monocristalina predominante por crecimiento cristalino a partir de imanes policristalinos.

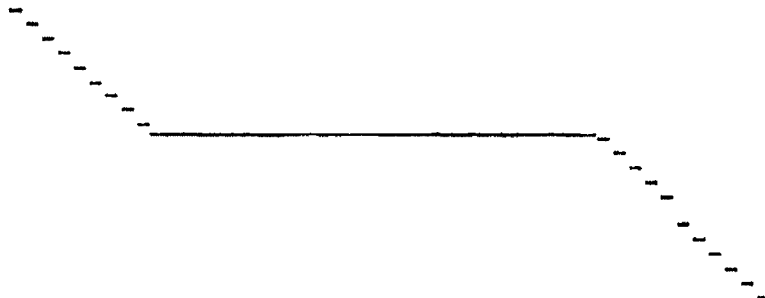
2.- Procedimiento de fabricación de imanes monocristalinos constituidos por aleaciones de la serie Fe-Co-Ni-Al-Cu, eventualmente con adición de Ti y Nb, según la primera reivindicación, que se caracteriza porque la segregación de la 2ª fase gama en el intervalo de temperatura de 920 a 1.175 °C, se facilita por adición de uno o varios de los elementos siguientes: C, N, Mn, Ru, Rh, Re, Pd, Os, Ir, Pt, Au, de preferencia en proporciones comprendidas en la gama que va de 0,03% a 1,8% lo que mejora la estabilidad de la fase separada a temperaturas superiores a 1.200°C así como el crecimiento de los granos cristalinos de los bloques policristalinos para llegar

315521



al estado del monocristal; después de haber provocado la
385 segregación de la segunda fase gama se someten los imanes,
en el curso de un segundo tratamiento térmico efectuado a
temperaturas comprendidas en el intervalo de 1.270 a 1.320°C a un
aporte de calor de una intensidad particularmente fuerte sobre las
superficies cuyos elementos cristalinicos están ya orientados,
390 desde el estado bruto de colar de tal manera que su dirección
cristalina [100] esté dispuesta según la dirección magnética
preferencial de empleo ulterior del imán, esto con el objeto de
provocar el crecimiento de uno de estos elementos cristalinicos
395 y determinar así la formación del monocristal de tal manera que
este monocristal una vez formado presente su dirección cristalina
[100] paralelamente a la dirección magnética preferencial, pudiendo
ser efectuado este aporte intensivo de calor por 400
combustibilidad térmica, por radiación, o por generación de calor
suplementaria por alta frecuencia, o por medio de la llama de un
soplete normal.

3.- PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE IMANES
MONOCRISTALINOS CONSTITUIDOS POR ALEACIONES DE LA SERIE
405 Fe-Co-Ni-Al-Cu, EVENTUALMENTE CON ADICION DE Ti y Nb.



-15- 315521



Todo ello tal y como se describe y reivindicada en la presente memoria que consta de quince hojas mecanografiadas por una sola de sus caras y se muestra en la lámina de dibujos adjunta.

410

Barcelona, 10 de Julio de 1965.

315521

LA UNICA



Fig. 2

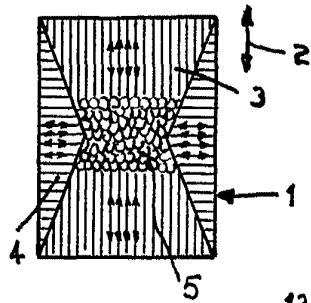


Fig. 1

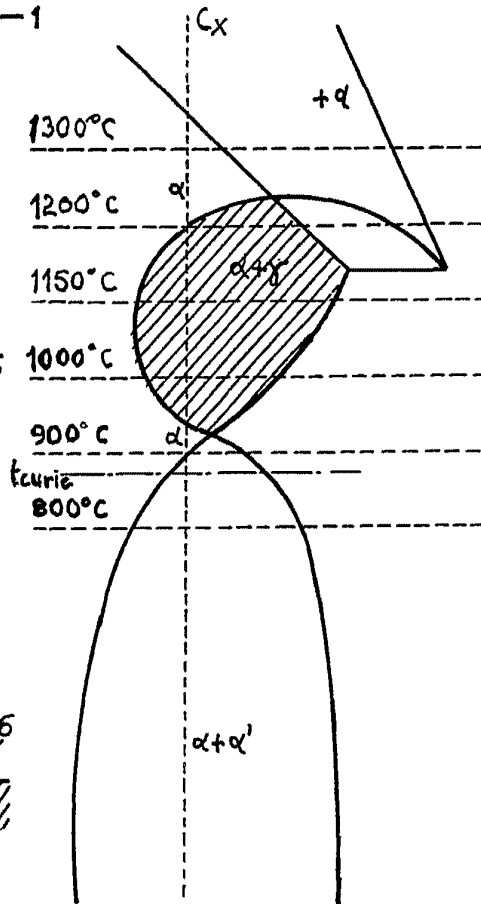


Fig. 3

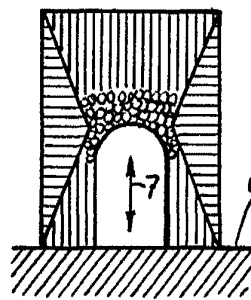


Fig. 4

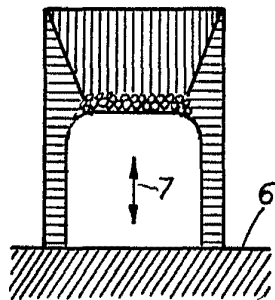
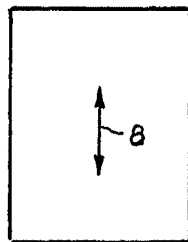


Fig. 5



ESCALA VARIABLE

Barcelona, 10 de Julio de 1965.