

7278



600-339

24.217

memoria descriptiva

SECCION TECNICA
REGISTRACION I. P. C.
CLASE <u>H-01</u>
SUBCLASE <u>F</u>

CLASE DE REGISTRO

PATENTE DE INVENCION

NOMBRE Y NACIONALIDAD DEL SOLICITANTE

GENERAL ELECTRIC COMPANY

-Estadounidense-

RESIDENCIA Y DOMICILIO

New York, N.Y. 10016 (U.S.A.)
159 Madison Avenue

OBJETO

-Procedimiento para la producción de un compuesto de cobalto-tierra rara en una forma en que tiene fuerza coercitiva superior.-



1

El presente invento se refiere generalmente a la técnica de fabricar imanes permanentes y concierne más particularmente a nuevos polvos de material magnético, que tienen características únicas y especialmente a un nuevo procedimiento para producir estos polvos.

5

10

Se reconoce generalmente que las propiedades de imán permanente de materiales magnéticos a granel, que tienen grandes anisotropías magnetocristalinas, pueden mejorarse reduciéndoles a polvos. También es de conocimiento común que tales polvos pueden ser incorporados en medios de trabazón para procurar imanes permanentes compuestos, teniendo propiedades sustancialmente superiores a las de los materiales de origen a granel. Estas ventajas, sin embargo, son anuladas en grado sustancial en algunos casos, en que la reducción del tamaño de partícula va acompañada por molturación. Así, un valor comparativamente bajo de fuerza coercitiva puede disminuir sustancialmente las ventajas, que pueden ganarse al convertir el cuerpo a granel en un polvo, y fabricar un artículo compuesto acabado en forma de polvo.

15

20

25

De acuerdo con el presente invento, los efectos perjudiciales de la molturación sobre las características magnéticas de los materiales de cobalto-tierras raras pueden eliminarse y la fuerza coercitiva de materiales mecánicamente reducidos de esta clase puede mejorarse a una extensión sorprendente. En esencia, el procedimiento de este invento se centra en la fase clave de tratar químicamente el material magnético, finamente dividido, molido, con un ácido, en un periodo de contacto suficiente para incrementar la fuerza

30



1 coercitiva del polvo significativamente. Aunque el mecanis-
mo exacto no es seguro, parece ser probable que el ácido
produce agujeros o canales en las partículas, de tal modo
que la forma de la partícula es modificada con un correspon-
5 diente incremento en la fuerza coercitiva.

El presente invento, por lo tanto, se centra en
el concepto de someter estos materiales molidos a un trata-
miento con ácido para eliminar los efectos degradantes de
la molienda sobre sus propiedades magnéticas. El invento
10 también está basado en el descubrimiento de que tal trata-
miento puede dar por resultado incrementos sorprendentemente
grandes en fuerza coercitiva de estos materiales de cobalto-
tierra rara.

15 Los ácidos, que se emplean en este caso, son dife-
rentes en composición y aparentemente en efecto, de aquellos
descritos y reivindicados en la solicitud de patente de EE.
UU. Nº 701.840 presentada el 31 de Enero de 1968 y referida
a la presente solicitante. El efecto pulidor, que conduce
20 al incremento sustancial en la fuerza coercitiva del polvo,
tratado de acuerdo con el anterior invento, se encuentra en
contraste con el ataque y erosión del ácido sobre las par-
tículas, que produce el incremento sustancial en el valor de
la fuerza coercitiva de acuerdo con el procedimiento del
25 presente invento.

Como una propuesta general, el tratamiento químico
es realizado de acuerdo con este invento poniendo en contac-
to material magnético de cobalto-tierra-rara con un ácido,
sumergiéndose el material en forma de polvo preferentemente
30



369

1

5

10

15

20

25

30

en el ácido durante el periodo de tiempo de contacto requerido y después prontamente se extrae y lava para liberarle de aquel ácido con el fin de detener el ataque del ácido.

El tiempo, la temperatura y la concentración del ácido son factores interrelacionados en este procedimiento. Se ha hallado, sin embargo, que los alcances de operación prácticos de estas variables son tan amplios que puede evitarse fácilmente la necesidad para un control preciso del procedimiento. Así, con excepción de condiciones de umbral o marginales de tiempo, temperatura y concentración, las condiciones operativas o una combinación de estas condiciones no son críticas para el éxito o fracaso del procedimiento en términos de los productos obtenidos. Se prefiere que el ácido esté a temperatura ambiente, pero puede estar el mismo a cualquier temperatura a la que el ácido sea un líquido. A temperatura ambiente, es decir, 25°C, el periodo de contacto generalmente va desde algunos segundos a noventa minutos, El periodo de contacto específico , necesario para obtener una máxima fuerza coercitiva para un polvo particular, es determinable empíricamente y depende grandemente del tamaño de la partícula, el ácido específico usado y su concentración y la temperatura del ácido. Generalmente, se requieren periodos de contacto más breves, cuando se usan partículas menores o cuando se usan ácidos más concentrados o ácidos sustancialmente por encima de la temperatura ambiente. Sin embargo, un contacto prolongado del ácido puede conducir a disminuir significativamente los rendimientos de material magnético, particularmente si la temperatura del ácido de tratamiento está sustancialmente por encima de la



1 temperatura ambiente:

5 Son representativos entre los ácidos útiles en el presente invento, ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico y ácido acético. La concentración del ácido usado puede variar ampliamente. En general, cuanto más diluido esté un ácido, tanto más largo es el tiempo de contacto requerido para producir una máxima fuerza coercitiva.

10 Para fines experimentales, ha sido usado material magnético de cobalto-tierra rara del tamaño de partícula, que va desde menos de 30 micras hasta -100 + 170 mallas (entre 88 y 147 micras) (tamaños de cribas normalizadas de EE.UU.). Los materiales de esta clase, sin embargo, pueden ser tratados de acuerdo con este invento, con los resultados precedentes, cuando las partículas son doble de grandes, pero la máxima fuerza coercitiva obtenible es más baja, por el hecho de que la fuerza coercitiva generalmente varía inversamente al tamaño de la partícula. Partículas mucho más finas pueden ser tratadas análogamente, de acuerdo con este procedimiento, pero a costa de menores rendimientos de producto, a causa de la proporción relativamente mayor de cada partícula disuelta en el ataque del ácido.

20 Este método del invento se ha encontrado que en la práctica efectiva es particularmente beneficioso en el tratamiento de materiales magnéticos permanentes en base de cobalto, incluyendo Co_5Y , Co_5Sm y Co_5M (metal de misch rico en cerio).

30 Sin proponer ninguna limitación en las reivindicaciones



1 ciones, se cree que los resultados, obtenidos por la aplica
ción de este procedimiento a materiales magnéticos permanen-
tes de cobalto-tierra-rara, pueden explicarse sobre la base
de que el ácido produce agujeros y canales en las partículas,
5 de tal manera que la forma de la partícula es modificada
con un correspondiente incremento en fuerza coercitiva.
La mejora en la característica de fuerza coercitiva de pol-
vos de tales materiales, tratados de acuerdo con este proce-
dimiento, es tal que da apoyo a esta teoría y no parece exis-
10 tir ninguna explicación alternativa para este notable cambio
en esta propiedad clave de estos materiales. Además, no
parece existir ningún cambio químico producido en los mate-
riales magnéticos por el tratamiento con ácido de este pro-
cedimiento.

15 Los siguientes ejemplos ilustrativos, pero no li-
mitativos, de operaciones, que incorporan este invento, se
ofrecen con el fin de describir con más detalle el presente
nuevo procedimiento para los expertos en la materia.

20 EJEMPLO 1

Un lingote de cobalto-samarium (Co_5Sm) se trituró
con mortero a mano. El polvo resultante se tamizó y la frag-
ción, se pasó a través de un tamiz de malla -325, se selec-
cionó para ensayo. Porciones sustancialmente iguales de
25 este polvo fino se usaron en la preparación de cuatro mues-
tras:

Una muestra fué preparada introduciendo una por-
ción del polvo en un cuerpo de cera de parafina fundida y
enfriando la cera en un campo magnético alineador de 21.000
30



1 oersteds hasta que se solidificó.

Otra porción del polvo se sumergió en ácido nítrico al 2% a temperatura ambiente, es decir alrededor de 25°C.

5 Al final de 30 segundos, el polvo se extrajo del ácido, se lavó con agua y con acetona y se dejó secar al aire. Porciones adicionales del polvo fueron tratadas de la misma manera, excepto que se sumergieron en el ácido nítrico al 2% durante 60 segundos y 90 segundos respectivamente. Cada una de las porciones tratadas, secadas, del polvo después se montó en parafina como se ha descrito arriba.

10 La fuerza coercitiva de cada muestra fué medida después de magnetización en un campo de 30.000 oersteds. Los resultados se indican en la tabla I.

15

TABLA I

<u>Muestra N°</u>	<u>Material</u>	<u>Tamaño</u>	<u>Acido</u>	<u>Tiempo (segundos)</u>	<u>Fuerza coercitiva (oersteds)</u>
1	Co ₅ Sm	malla -325 (< 43 micras)	Ninguno	0	7500
20 2	Co ₅ Sm	malla -325 (< 43 micras)	2% HNO ₃	30	8450
3	Co ₅ Sm	malla -325 (< 43 micras)	2% HNO ₃	60	9650
4	Co ₅ Sm	malla -325 (< 43 micras)	2% HNO ₃	90	11.450

25

Como se ha ilustrado en la Tabla I, la fuerza coercitiva aumentó significativamente después de periodos relativamente breves de inmersión en el ácido nítrico.

EJEMPLO 2

30

En este ejemplo, el procedimiento fué el mismo



1959

1

que el expuesto en el Ejemplo 1, excepto que el cobalto-samarrio fué triturado a un tamaño menor de 30 micras y se usó ácido nítrico al 1%. Los resultados se indican en la Tabla II.

5

TABLA II

<u>Muestra N°</u>	<u>Material</u>	<u>Tamaño</u>	<u>Acido</u>	<u>Tiempo (segundos)</u>	<u>Fuerza coercitiva (oersteds)</u>
5	Co ₅ Sm	< 30 micras	Ninguno	0	10,200
6	Co ₅ Sm	< 30 micras	1% HNO ₃	30	11,480
7	Co ₅ Sm	< 30 micras	1% HNO ₃	60	11,580
8	Co ₅ Sm	< 30 micras	1% HNO ₃	120	11,690

10

15

Como se ha ilustrado en la Tabla II, la fuerza coercitiva del polvo de cobalto-samarrio de menos de 30 micras puede ser incrementada significativamente por breves periodos de inmersión en un ácido tan diluido como ácido nítrico al 1%.

EJEMPLO 3

20

En este ejemplo, el procedimiento fué el mismo expuesto en el Ejemplo 1, excepto que la fracción triturada de cobalto-samarrio pasó una malla de 250 y retornó sobre una criba de malla 325, y se seleccionó para el ensayo y se usó ácido nítrico al 1%. Los resultados fueron indicados en la Tabla III.

25

sigue la Tabla III - - - - -

30



1969

- 8.-

1

TABLA III

<u>Muestra Nº</u>	<u>Material</u>	<u>Tamaño</u>	<u>Acido</u>	<u>Tiempo (minutos)</u>	<u>Fuerza coercitiva (oersteds)</u>
5 9	Co ₅ Sm	-250 + 325 malla	Ninguno	0	1835
10	Co ₅ Sm	-250 + 325 malla	1% HNO ₃	2	4730

10

Como se ha ilustrado en la Tabla III, la fuerza coercitiva del polvo de cobalto-samarium tan grueso como la malla -250 + 325 se incrementó significativamente después de una breve inmersión en un ácido tan diluido como ácido nítrico al 1%.

EJEMPLO 4

15

En este ejemplo se usó cobalto-itrinio (Co₅Y). El procedimiento fué el mismo descrito en el Ejemplo I, excepto que se usó ácido nítrico al 1% y la fuerza coercitiva se midió después de magnetización en un campo magnético de 21.000 oersteds.

20

Los resultados se indican en la Tabla IV.

TABLA IV

<u>Muestra Nº</u>	<u>Material</u>	<u>Tamaño</u>	<u>Acido</u>	<u>Tiempo (segundos)</u>	<u>Fuerza coercitiva (oersteds)</u>
12	Co ₅ Y	malla -325	Ninguno	0	370
13	Co ₅ Y	malla -325	1% HNO ₃	30	1450
25 14	Co ₅ Y	malla -325	1% HNO ₃	60	2450
15	Co ₅ Y	malla -325	1% HNO ₃	90	2730
16	Co ₅ Y	malla -325	1% HNO ₃	120	2770

30

Como se ha ilustrado en la Tabla IV, la fuerza



1959

1 coercitiva del polvo de cobalto-itrio se incrementa significativamente después de periodos relativamente breves de inmersión en el ácido.

5 EJEMPLO 5

5 En este ejemplo se utilizó cobalto-itrio (Co_5Y). El procedimiento en este ejemplo fué el mismo expuesto en el ejemplo 1, excepto que se usaron los ácidos dados en la Tabla V, y la fuerza coercitiva fué medida después de magnetización en un campo de 21.000 oersteds.

10

TABLA V

<u>Muestra N°</u>	<u>Acido</u>	<u>Tiempo</u>	<u>Fuerza coercitiva (oersteds)</u>
17	Ninguno	0	460
18	20% HCl	30 segundos	489
19	20% HCl	5 minutos	534
20	20% HCl	20 minutos	652
21	20% HCl	90 minutos	1770
22	20% HNO_3	10 segundos	1775
23	20% H_2SO_4	1 minuto	756
24	20% H_2SO_4	5 minutos	2300
25	20% H_3PO_4	5 minutos	1675
26	20% CH_3COOH	5 minutos	560
27	20% CH_3COOH	50 minutos	1250

25 La tabla V ilustra el número de diferentes ácidos, que pueden usarse para incrementar la fuerza coercitiva del polvo, y las proporciones aproximadas, en que estos ácidos particulares incrementan tal fuerza. Específicamente, una

30



10 1969

1

comparación del Ejemplo 22 de la Tabla V, en que se utilizó ácido nítrico al 20% con el Ejemplo 13 de la Tabla IV, en que se usó ácido nítrico al 1%, demuestra cuanto más rápidamente se elevó la fuerza coercitiva por el ácido más concentrado.

5

EJEMPLO 6

10

En este ejemplo se usó cobalto-itrio (Co_5Y). El procedimiento de este ejemplo fué el mismo expuesto en el Ejemplo 5, excepto que la fracción molida, que pasaba a través de un tamiz de malla 100 y se hizo retornar sobre un tamiz de malla 170, fué utilizada para el ensayo y el ácido fué ácido nítrico al 2%.

15

Una muestra del polvo, tal como estaba triturado, es decir no tratado con ácido, tuvo una fuerza coercitiva de 71 oersteds. Una muestra del polvo se sumergió en ácido nítrico al 2% a temperatura ambiente durante seis minutos. Al cabo de este tiempo, su fuerza coercitiva fué medida, teniendo 1100 oersteds.

20

Estos datos ilustran que, aún en este caso, en que el tamaño de partícula inicial era tan grande, la fuerza coercitiva fué todavía significativamente incrementada después de un breve periodo de inmersión en el ácido.

EJEMPLO 7

25

Co_5M , en que M es metal de misch rico en cerio, se utilizó en este ejemplo. El procedimiento de este ejemplo fué el mismo expuesto en el Ejemplo 1, excepto que la fuerza coercitiva fué medida después de magnetización en un campo de 21.000 oersteds. Una muestra del polvo según está

30



1 triturado, es decir no tratado con ácido, tuvo una fuerza
coercitiva de 795 oersteds. Una muestra del polvo fué su-
5 mergida en ácido nítrico al 2% a temperatura ambiente duran-
te 30 segundos. Al cabo de este tiempo, su fuerza coercitiva
fué medida, teniendo 1725 oersteds.

EJEMPLO 8

En este ejemplo se utilizó cobalto-itrio (Co_5Y).
El procedimiento usado en este ejemplo fué el mismo expues-
10 to en el Ejemplo 5, excepto que la fracción molida, que pa-
saba a través de un tamiz con una malla de 250 y se hizo
retornar sobre un tamiz con malla de 325 se utilizó para el
ensayo y el ácido era ácido nítrico al 2%.

Una muestra del polvo, tal como estaba triturado,
15 es decir no tratado con ácido, tuvo una fuerza coercitiva
de 103 oersteds. Esta muestra fué colocada bajo un micros-
copio óptico y se hizo una fotografía aumentada de la misma.
Una muestra del polvo fué sumergida en el ácido nítrico al
2% a temperatura ambiente durante dos minutos. Al cabo de
20 este tiempo su fuerza coercitiva fué medida, teniendo 1860
oersteds. Esta muestra también fué colocada bajo el micros-
copio óptico y se hizo una fotografía aumentada de la misma.
Una comparación de las dos fotografías mostró que la mues-
tra no tratada consistía en partículas sólidas, mientras que
25 en la muestra tratada con ácido, las partículas eran porosas
en cierta extensión y sus superficies tenían hoyos.

Siempre que se mencionan tantos por ciento o pro-
porciones en esta memoria descriptiva, los resultados se
hacen respecto a la base de volumen más que a la base de
30 peso.



1

N O T A . -

5

= = = = =

La presenta patente de invención, comprende las siguientes reivindicaciones:

10

1.- Procedimiento para la producción de un compuesto de cobalto-tierra rara en una forma, en que tiene fuerza coercitiva superior, incluyendo las fases de formar un cuerpo a granel de dicho compuesto y de reducir el cuerpo a granel a un polvo, caracterizado por la combinación de la operación de poner en contacto el resultante material de partícula fina con un ácido durante un periodo de tiempo suficiente para incrementar la fuerza coercitiva de dicho compuesto.

15

20

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el cuerpo a granel es reducido a un polvo por una operación de molturación.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el compuesto es Co_5Y .

25

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el compuesto es Co_5Sm .

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el compuesto es Co_5M , en que M es metal de misch rico en cerio.

30

6.- Procedimiento según las reivindicaciones pre-



1 cedentes, caracterizado porque el material molido, de partícula fina, alcanza un tamaño de menos de 30 micras hasta 147 micras.

5 7.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el ácido es un miembro del grupo consistente en ácido nítrico, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico y ácido acético.

10 8.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el ácido está a temperatura ambiente.

9.- Procedimiento para la producción de un compuesto de cobalto-tierra rara en una forma en que tiene fuerza coercitiva superior.

15 Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, cuyo texto consta de trece hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 13 Mayo 1969

CARLOS ROEB

20 

25

30