

JB.

G. FUCHS, E.O. Caso 3-3

389949



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C 21</u>
SUBCLASE <u>D</u>

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de

WESTERN ELECTRIC COMPANY, INCORPORATED, de nacionalidad norteamericana, domiciliada en 195, Broadway - NEW YORK N.Y. (E.E.UU.)

por:

"Método para el endurecimiento por oxidación de aleaciones metálicas"

M e m o r i a d e s c r i p t i v a

La presente invención se refiere a aleaciones bifásicas endurecidas interiormente por oxidación, y más concretamente a un método para producirlas.

Es sabido que puede darse mayor resistencia y  
5 dureza a aleaciones en solución sólida que consten de

389949

29 MAR. 1971



metales disolventes que tienen temperaturas relativa-  
mente bajas para la formación de óxidos y metales di-  
sueルトos que tienen temperaturas relativamente elevadas,  
calentando las aleaciones en un medio que oxide los me-  
5 tales disueltos, y no oxide relativamente los metales di-  
solventes. Se consigue así endurecer por oxidación  
interna del metal disuelto, o sea por precipitación  
de pequeñas partículas de óxido de dicho metal en la  
matriz del metal disolvente. Tal endurecimiento es de  
10 un tipo dispersivo, conocido como endurecimiento por  
oxidación interna.

Entre las aleaciones que han sido endurecidas  
por oxidación según la citada técnica, se cuentan las  
de cobre y plata. Un grave inconveniente del método  
15 es que el metal disuelto tiende a difundirse hacia la  
superficie de la aleación para encontrarse con el óxi-  
geno que se difunde hacia dentro. Esta tendencia ori-  
gina con frecuencia una estructura en capas, que hace  
quebradiza la aleación. En casos extremos, se oxida  
20 así por la superficie, con el consiguiente fallo del  
mecanismo de endurecimiento. En cierto caso, se con-  
fiaba en técnicas metalúrgicas caras a base de polvos,  
para reducir al mínimo la difusión en una aleación de  
óxido de cobre-berilio endurecida interiormente por  
25 oxidación. Tal procedimiento se describe en la paten-  
te EUA número 3.184.835, otorgada a Charles D. Come y  
otros el 25 de mayo de 1965.

Otro inconveniente al tratar de mejorar las  
propiedades mecánicas de tales aleaciones consiste en



que su caracter de solución disminuye de modo apreciable las conductividades eléctricas de los metales disolventes. Cualquier metal disuelto que no se oxide durante el tratamiento térmico subsiguiente, queda en el metal disolvente, y reduce en grado apreciable la conductividad del cuerpo final.

Siguen buscándose medios económicos y convenientes para mejorar las condiciones mecánicas de esos metales y aleaciones, manteniendo lo más altas posible las conductividades eléctricas.

Se ha descubierto ahora que metales endurecibles interiormente por oxidación, como cobre, plata, oro y sus aleaciones, se pueden endurecer así formando en su interior partículas discretas de una segunda fase que contenga un metal relativamente oxidable y calentando la aleación resultante en una atmósfera bastante oxidativa para producir en su seno partículas de óxido. Los metales Cu, Ag, Au y sus aleaciones, endurecidos por oxidación, muestran conductividades eléctricas más altas que las obtenibles antes para aleaciones de esos metales endurecidos por oxidación monofásica, y sirven para múltiples aplicaciones, como resortes y cables electroconductivos, contactos de interruptores y puntas de soldadura.

Quando la segunda fase forma una red continua en una matriz de la primera, pueden obtenerse partículas discretas de aquélla enfriando rápidamente la aleación fundida o tratando mecánicamente la misma una vez solidificada. En una variante preferida, pueden

389949

29 MAR. 1977



emplearse ambos recursos, solos o combinados, para reducir el tamaño de las partículas discretas antes de la oxidación, a fin de obtener el mayor grado de endurecimiento oxidativo.

5                   Otras variantes comprenden una nueva mejora de las propiedades mecánicas combinando otros métodos de endurecimiento con el de oxidación. En consecuencia, pueden utilizarse ingredientes y prácticas, después de oxidar, para obtener endurecimientos por disolución sólida, precipitación y medios mecánicos.

Es posible emplear uno o varios recocidos parciales o totales en cualquier fase de la obtención, de acuerdo con la adecuada práctica metalúrgica.

En los dibujos indican:

15                   La figura 1, una gráfica de tenacidad ( $\text{Kg}/\text{cm}^2 \times 10^3$ ) en función de reducción en frío después de endurecer por oxidación, expresada en reducción de superficie y diámetro por 100, para tres distintas aleaciones según la invención;

20                   La figura 2, una gráfica de tenacidad ( $\text{Kg}/\text{cm}^2 \times 10^3$ ) en función de temperatura de recocido ( $^{\circ}\text{C}$ ) para tres distintas aleaciones endurecidas por oxidación según la invención, después de una reducción de superficie de 99%, y para cobre estirado en frío; y

25                   La figura 3, una perspectiva de una forma de estructura de una aleación conforme a la invención.

Las siglas en las figuras significan:

RS%           Reducción de superficie (%).

T             Tenacidad.



- RD Reducción de diámetro
- TR(2C) Temperatura de recocido en 2C.
- CEF Cobre estirado en frio.

5 Los metales y aleaciones que se benefician del método de endurecimiento por oxidación interna según la invención comprenden cualquier metal relativamente inoxidable y permeable al oxígeno, entre ellos los notoriamente usados en aplicaciones que requieren conductividades eléctricas buenas a excelentes, como cobre, 10 plata, oro y sus respectivas aleaciones, con la mayoría de los elementos aleadores, agregados por diversas razones conocidas entre los expertos en metalurgia. Son aleadores nocivos, entre otros, los que muestran más de una limitada solubilidad en los metales o alea- 15 ciones que interesa endurecer, y que sean relativamente oxidables, como Be y Al, tratándose de cobre. Tales elementos deben evitarse en lo posible, y en ningún caso han de rebasar un 0,05% en peso del total.

20 Cuando convenga obtener conductividades eléctricas óptimas en las aleaciones que interesen, el total de elementos aleadores, exdeptuando los endurecedores por oxidación, se mantendrá por debajo de un 1% en peso del total.

25 Aunque la presencia de cantidades menores de impurezas imprevistas en las aleaciones no compromete el mecanismo del endurecimiento por oxidación, deben evitarse, para conductividades óptimas, elementos tales como Fe, As y P, y en todo caso, no excederán en general de un 0,02% en peso del total.



Para la práctica eficaz de la invención, es esencial que el elemento aleador que haya de ser interiormente oxidado no sea sólo relativamente oxidable, sino que muestre además solubilidad limitada en el metal o la aleación que deba endurecerse, y participe así en la formación de una segunda fase en su interior. Para Cu, Ag, Au y sus aleaciones, estos elementos comprenden Zr, Hf, el grupo IVB de lantánidos o tierras raras (Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) y el grupo IVB de actínidos (Th, Pa, U). De éstos se prefiere el Zr por su fácil adquisición y economía.

Estos elementos, en general, tienden a formar compuestos intermetálicos con Cu, Au, y Ag. Aunque no forman necesariamente parte de esta descripción, se mencionan algunos de los compuestos formados con cobre:  $ZrCu_3$ ,  $Hf_2Cu$ ,  $CeCu_6$ ,  $PrCu_6$ ,  $UCu_5$ ,  $DyCu_4$ ,  $GdCu_5$ ,  $PaCu_{11}$ ,  $SmCu_5$ . Estos elementos no deben estar presentes en la aleación en proporción mayor de un 1% en peso del total, pasada la cual puede desarrollarse una estructura que reduzca apreciablemente la conductividad. Además, por encima de 1% en peso se favorece la formación de algunas partículas grandes de óxido, que reducirían las propiedades mecánicas. En general, se prefieren proporciones de 0,1 a 0,6% en peso, por debajo de las cuales no se obtiene un endurecimiento adecuado por oxidación, y las superiores no favorecen ya la uniformidad estructural ni la pequeñez de las partículas.

Quando los requisitos de resistencia o dureza para una aplicación particular no se pueden satisfacer



mediante endurecimiento por oxidación interna, es posible aumentarlas empleando uno o más mecanismos suplementarios de endurecimiento, por disolución sólida, precipitación o medios mecánicos. Hasta 1% en peso de uno o más elementos de endurecimiento por precipitación o por disolución sólida, como Cd, Zn o Sn, se pueden añadir; la proporción exacta se determina no sólo por requisitos de resistencia y dureza, sino también por los de conductividad, pues se cuenta con que ésta disminuye algo al añadir uno o varios de esos elementos. El tratamiento térmico a baja temperatura necesario para endurecer por precipitación puede efectuarse después del de oxidación, y con preferencia antes de cualquier endurecimiento mecánico, para conseguir la mejora deseada de propiedades mecánicas. Las condiciones del endurecimiento por precipitación son bien conocidas, y no hace falta exponerlas aquí. Sin embargo, los tratamientos típicos podrían abarcar de 150°C a 350°C, durante dos a veinte horas.

Una vez efectuado el endurecimiento por oxidación interna (y cualquier otro suplementario por disolución sólida o precipitación), es posible mejorar más las propiedades por medios mecánicos.

Aunque lo saben bien los entendidos en la materia, se advierte que unos recocidos bien controlados y después de cualquiera de las fases de endurecimiento aunque reducen algo el aumento de resistencia y dureza permiten recuperar al menos parcialmente la ductilidad o conductividad perdida al endurecer. A fin de ayudar



al profesional, se incluyen en los ejemplos algunos datos obtenidos para condiciones suplementarias de endurecimiento y recocido típicas de las aleaciones de la invención.

5           La formación de las aleaciones bifásicas re-  
queridas puede ocasionar a veces en la segunda fase  
una distribución por toda la masa de ellas en forma de  
red continua. Esta segunda fase debe obtenerse o ser  
convertida en partículas discretas, mejor diminutas  
10 y muy próximas. Para el sistema de aleación Cu-Zr,  
se ha comprobado que son preferibles partículas de una  
micra o menores, con intersticios de 0,5 micra aproxi-  
madamente, para que el endurecimiento por oxidación  
resulte eficaz. La producción de tales partículas dis-  
15 cretas puede lograrse enfriando rápidamente la aleación  
fundida, o empleando medios mecánicos después de la  
solidificación. Este enfriamiento puede hacerse median-  
te fundición en molde, atomización u otro método ade-  
cuado, siempre que su ritmo no baje de 1000°C por mi-  
20 nuto. El trabajo mecánico (por cualquiera de los mé-  
todos conocidos de laminación, estampación, estirado  
etc), debe ser equivalente a una reducción de super-  
ficie de al menos 90%, o de un 0,3% de diámetro. La  
reducción de diámetro se expresa por  $d/\underline{d}_0$ , donde  $\underline{d}$   
25 es el diámetro final y  $\underline{d}_0$  el inicial. La reducción  
de superficie por lámina y banda se expresa por

$$A = \frac{t_0 - t}{t_0} \times 100, \quad (1)$$

donde  $t_0$  es el espesor inicial y  $t$  el final. Para

389949



conseguir propiedades óptimas, es preferible obtener una dispersión lo más fina y uniforme posible de la segunda fase, de acuerdo con una adecuada práctica metalúrgica.

5                   Es posible obtener partículas de óxido a expensas de partículas discretas calentando la aleación en una atmósfera que contenga oxígeno. Para aleaciones a base de cobre, esto puede hacerse a una temperatura aproximada de 700°C a 960°C, y una presión parcial de oxígeno de 10<sup>-5</sup> a 10<sup>-10</sup> atmósferas, de modo que las presiones de oxígeno más altas correspondan a las temperaturas más elevadas. Por encima de 960°C, puede producirse una fusión parcial de la aleación, mientras que por debajo de 700°C es excesivamente lento el ritmo de la oxidación interna. A una presión parcial de oxígeno superior a 10<sup>-5</sup> atmósferas, en atmósferas de calentamiento, es probable que se endurezca la capa de óxido de la aleación, mientras que a menos de 10<sup>-10</sup> atmósferas se hace inadmisiblemente lento el ritmo de la oxidación interna.

10

15

20

Este ritmo, en cilindros o alambres de las aleaciones, puede expresarse por la siguiente ecuación:

25

$$\frac{(r_1)^2}{2} - (r_2)^2 \left[ \ln\left(\frac{r_1}{r_2}\right) + \frac{1}{2} \right] = D \frac{\%O}{\%Zr} \cdot \frac{91.2}{16} t, \quad (2)$$

donde r<sub>1</sub> es el radio del alambre en centímetros; r<sub>2</sub>, el radio del núcleo no oxidado en centímetros; D, el



coeficiente de difusión de oxígeno en cobre, en centímetros cuadrados por segundo para la temperatura particular; %O, la concentración de oxígeno disuelto en la superficie de la muestra, % en peso; %Zr, el contenido inicial en circonio de la aleación, % en peso y  $t_1$ , el tiempo de reacción en segundos. Tomando  $r_2$  igual a cero en la anterior ecuación, el tiempo  $t_0$  de penetración total es:

19 
$$t_0 = \frac{8}{91.2} \frac{\%Zr}{\%O} \frac{r_1^2}{D} \quad (3)$$

Aunque no hay límite para el tamaño de un cuerpo que pueda ser endurecido por oxidación interna, consideraciones prácticas pueden aconsejar un espesor máximo, pasado el cual se considera excesivo el tiempo que exige una oxidación substancial. Debe advertirse que este tiempo se puede abreviar aumentando la temperatura del tratamiento térmico o la presión parcial del oxígeno, o ambos factores, dentro de los límites ya expuestos. Estos aumentos elevan el coeficiente de difusión D y la concentración de oxígeno %O, en las ecuaciones (2) y (3). Por ejemplo, a 900°C, y con una presión parcial de oxígeno de  $10^{-6}$  atmósferas, una varilla de cobre de 6 mm. de diámetro con 0,6% en peso de circonio se puede endurecer por oxidación casi totalmente en unas ochenta horas, mientras que a 960°C, con la misma presión parcial de oxígeno, el tiempo se reduce a unas 24 horas. Puede ser preferible conseguir propiedades mecánicas óptimas en la aleación que inte-

389949<sup>29</sup>



rese, y para ello se prefiere una temperatura baja de  
tratamiento, que promueve la formación de partículas  
pequeñas de óxido. Por eso debe elegirse de ordinario  
una temperatura que proporcione las mejores propieda-  
5 des mecánicas compatibles con un tiempo de tratamien-  
to comercialmente aceptable.

Se conocen diversos métodos para obtener una  
cantidad controlada de oxígeno en la atmósfera de tra-  
tamiento térmico, y no es necesario describirlos aquí.  
10 Pero si se advierte que pueden ser preferibles varias  
mezclas de gases, como la de helio/dióxido de carbono,  
que suministra presiones parciales adecuadas de oxígeno  
con proporciones fácilmente ajustables de los componen-  
tes iniciales. Cuando convengan presiones parciales  
15 de oxígeno próximas al límite inferior antes citado,  
por ejemplo, para reducir al mínimo la probabilidad de  
oxidación de otros elementos aleadores, puede ser ven-  
tajoso emplear una mezcla de monóxido de carbono/dióxi-  
do de carbono.

20 Ejemplo 12.

Se prepararon aleaciones para oxidación inter-  
na fundiendo mezclas de circonio muy puro con cobre en  
un horno de inducción, con atmósfera de helio. Se ob-  
tuvieron masas fundidas con 0,3, 0,6 y 1,0% en peso de  
25 circonio, es decir, con proporciones de este elemento  
superiores a su solubilidad máxima en cobre. Las por-  
ciones insolubles se mostraban en forma de compuesto in-  
termetálico  $ZrCu_3$ . Estas masas fundidas se colaron  
como barras de 0,95 cm. de diámetro por 15 cm. de lon-

389949



gitud, las cuales se comprimieron y estiraron en forma de alambre de 0,14 cm. de diámetro, correspondiente a una reducción de superficie de 99%. Estos alambres se sometieron a oxidación interna en un horno de tubos con atmósfera regulada, a 900°C. El horno contenía una mezcla gaseosa de 2 partes de helio y 1 parte de dióxido de carbono, que correspondía a una presión parcial de oxígeno de  $10^{-6}$  atmósferas. Durante las diversas fases de preparación, se tomaron una serie de fotomicrografías de secciones transversales pulimentadas de las aleaciones. Las fotomicrografías de la estructura tosca revelaban una red de  $ZrCu_3$  rodeada de una matriz de aleación de cobre. Las de los alambres obtenidos por medios mecánicos mostraban que la red de  $ZrCu_3$  se había fragmentado en partículas discretas del orden aproximado de 1 micra de diámetro. Las electronmicrografías electrónicas de los alambres, después de la oxidación interna, presentaban una dispersión de partículas esféricas de  $ZrO_2$  de un diámetro variable entre 0,02 y 0,1 micras.

Las propiedades mecánicas y eléctricas de las aleaciones endurecidas por oxidación interna se examinaron antes y después de diversos grados de elaboración en frío, y después de reducir 99% su superficie y recocer durante una hora en hidrógeno a diversas temperaturas. Se obtuvieron tenacidades empleando una técnica normal de ensayo. La figura 1 muestra el cambio de tenacidad según el grado de elaboración en frío de alambres internamente oxidados. Las obtenidas antes,

389949



sólo endureciendo por oxidación interna, eran de 2461 a 2953 kg por cm<sup>2</sup>, mejores que las obtenibles para cobre, aproximadamente 2250 a 2461 kg/cm<sup>2</sup>. Se ve que las tenacidades aumentan con el grado de trabajo en frío hasta 5765 a 6047 kg/cm<sup>2</sup> para 99% de reducción de superficie. Las tenacidades típicas para cobre estirado en frío son sólo de 3516 a 4570 kg/cm<sup>2</sup>. Las curvas de las aleaciones con 0,6% en peso de circonio (1,30% en volumen de ZrO<sub>2</sub>) y con 0,3% en peso de circonio (0,65% en volumen de ZrO<sub>2</sub>) son casi paralelas, y la primera viene a ser 281 kg/cm<sup>2</sup> más resistente en toda su masa. La aleación con 1,0% en peso de circonio (2,16% en volumen de ZrO<sub>2</sub>) era algo más resistente que las otras antes del trabajo en frío, pero de igual solidez tras reducciones grandes.

Las tenacidades de cobre estirado en frío y de las mismas tres aleaciones, después de reducir 99% la superficie por tracción y de recocer una hora en hidrógeno a diversas temperaturas, se exponen comparadas en la figura 2. Se aprecia que mientras que el cobre crudo estirado comenzó a ablandarse a 150°C, y estaba completamente blando después de recocer una hora a 600°C, las aleaciones endurecidas por oxidación se mantenían substancialmente tenaces hasta 1000°C. Esto indica que las aleaciones de la invención sirven para ciertas aplicaciones a temperatura elevada.

Se han obtenido datos respecto al alargamiento por cien de aleaciones endurecidas por oxidación interna con 0,3 y 0,6% en peso de circonio, después de re-



ducir 99% su superficie y después de recocer además durante una hora en hidrógeno a 600°C y a 1000°C, respectivamente. Los resultados se exponen en la tabla I.

Tabla I

	Composición de la aleación (% en peso de Zr	Tratamiento después de endurecer por oxidación	Alargamiento % (10,2 cm.)
5	0,3 0,6	Reducción de 99% de superficie en cada caso	1,0 1,0
10	0,3 0,6	Reducción de 99% de superficie y una hora de recocido a 600°C en cada caso	15,0 4,0
15	0,3 0,6	Reducción de 99% de superficie y una hora de recocido a 1000°C en cada caso	17,0 10,0

Por consiguiente, recociendo las aleaciones de la invención se recupera virtualmente la ductilidad perdida al trabajar en frío, sin pérdida substancial de la tenacidad.

Estas propiedades mecánicas son similares a las obtenidas para aleaciones endurecidas por oxidación interna según técnicas anteriores, como la de óxido de berilio/cobre antes mencionada.

Se ha medido la conductividad eléctrica aplicando técnicas de ensayo normales, en aleaciones endurecidas por oxidación interna con 0,3 y 0,6% en peso de circonio, después de reducir 99% su superficie, y de recocer además una hora a 600°C y a 1000°C, respectivamente. En la tabla II se indican los resultados en

389949



porcientos del Patrón Internacional de Cobre Recocido (IACS).

Tabla II

Composición de la aleación (% en peso de Zr)	Tratamiento después de endurecer por oxidación	Conductividad (% del IACS)
0,3	Reducción de 99% de superficie en cada caso	97,4
0,6		90,6
0,3	Reducción de 99% de superficie y una hora de recocido en H <sub>2</sub> a 600°C en cada caso	98,9
0,6		96,7
0,3	Reducción de 99% de superficie y una hora de recocido en H <sub>2</sub> a 1000°C en cada caso	92,9
0,6		87,8
0,3	Reducción de 99% de superficie y una hora de recocido en CO + 10% de CO <sub>2</sub> a 1000°C en cada caso	97,4
0,6		96,4

Estas conductividades son notablemente mayores que las obtenibles con técnicas ya conocidas para aleaciones de cobre endurecidas por oxidación interna. Por ejemplo, la de óxido de berilio/cobre antedicha, tratada una hora a 700°C, presentaba sólo una conductividad de casi 85% del IACS.

EJEMPLO 22.

Se preparó como en el ejemplo 1º una aleación de 0,6% de circonio, 0,5% de cadmio y el resto de cobre, colada en forma de barra de 25 mm. de diámetro, y

389949



reducida en frío a una varilla de 6 mm. de diámetro (reducción de 94% de superficie). Luego se endureció por oxidación interna calentando en una atmósfera que contenía monóxido y dióxido de carbono a 1:10, a

5 980°C, durante unas cien horas. La aleación endurecida por oxidación se redujo en frío a 0,13 mm. de diámetro (más de 99% de reducción de superficie). La conductividad del cuerpo final era de un 82% del IACS, frente a 91% de una aleación tratada de idéntico modo

10 sin adición de cadmio; esta adición mejoró notablemente la resistencia elástica, como muestra la tabla III.

Tabla III

	Sin Cd	Con 0,5% en peso de Cd
15 Tenacidad (kg/cm <sup>2</sup> )	6047	6287
Resistencia elástica (Kg/cm <sup>2</sup> ) 0,01%	3305	4218

La figura 3 expone un cuerpo electroconductor

10 de una aleación conforme a la invención.

20 Se ha descrito la invención a base de un número limitado de variantes. Pero como ilustra esencialmente el endurecimiento de una aleación bifásica por oxidación interna, pueden concebirse otras formas de realización. Por ejemplo, en ciertas aplicaciones, puede

25 preferirse hacer más resistente o dura la porción superficial sólo de una aleación de la invención, de modo que baste calentar en una atmósfera oxidante menos tiempo del requerido para un endurecimiento completo por oxidación. Además, como las únicas condiciones



exigidas a los metales y aleaciones se reducen a ser relativamente permeables al oxígeno, pero más bien inoxidables, la invención no se limita a los metales y aleaciones distinguidos por su conductividad eléctrica. Por ejemplo, el níquel y sus aleaciones, muy usados como materiales magnéticos, se pueden tratar conforme a la invención para aumentar su dureza magnética o fuerza coercitiva. Debe advertirse a este propósito que es posible en general la fuerza coercitiva a partir de partículas de óxido del orden de tres veces el tamaño requerido para un eficaz endurecimiento mecánico.

Como es notorio en la especialidad, se puede endurecer asimismo mediante formación de carburos y nitridos, como de óxidos, en la aleación matriz. En tales casos, se mantienen las ventajas inherentes al uso de un sistema de aleación bifásico.

N O T A

Se reivindica como objeto de la presente patente:

1.- Método para el endurecimiento por oxidación de aleaciones metálicas, que comprende calentar una masa de aleación que contenga por lo menos un elemento relativamente inoxidable y hasta un 1% en peso de uno o unos elementos relativamente oxidables dicho calentamiento es realizado en una atmósfera suficientemente oxidante para oxidar al menos parcialmente los elementos relativamente oxidables, caracterizado por elegir

*ME*



dicho elemento relativamente no oxidable entre Cu, Ag y Au, y dichos uno o más elementos relativamente oxidables entre Zr, Hf, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, Pa y U, y en que dichos elementos relativamente oxidables se hallan presentes en partículas de una segunda fase.

2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque, cuando el elemento relativamente inoxidable es cobre, se calienta la masa a una temperatura de 700°C a 960°C y una presión parcial de oxígeno de 10<sup>-5</sup> a 10<sup>-10</sup> atmósferas.

3.- Método según las reivindicaciones 1 ó 2 caracterizado por producir las partículas de la segunda fase reduciendo mecánicamente la masa en proporción equivalente a una reducción superficial de al menos 90% donde la reducción superficial viene definida por la ecuación  $A = \frac{t_0 - 1}{t_0} \times 100$ .

4.- Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por incluir además en la masa hasta aproximadamente 1% en peso de uno o más elementos elegidos entre Cd, Zn y Sn.

5.- Método según la reivindicación 4, caracterizado por incluir Cd en proporciones de hasta 0,5% en peso.

6.- Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por incluir los elementos relativamente oxidables en proporciones de 0,1 a 0,6% en peso.

7.- Método según cualquiera de las reivindicaciones

ME

- 10 -  
389949

29 MAR. 1971



ciones precedentes, caracterizado porque dichas partículas de óxido de los elementos relativamente oxidables están presentes en proporciones de hasta 2,0% en volumen del volumen total de la masa aleada.

8.- Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dichas partículas de óxido son de hasta una décima de micra de diámetro.

9.- Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la fase de calentamiento en una atmósfera oxidante va seguida de al menos una fase de trabajo mecánica y al menos una fase de recocido.

10.- Método para el endurecimiento por oxidación de aleaciones metálicas.

Esta memoria consta de diecinueve páginas escritas por una sola cara.

BARCELONA, 29 MAR. 1971

P.A.

ME

389949

FIG. 1  
R 5 %

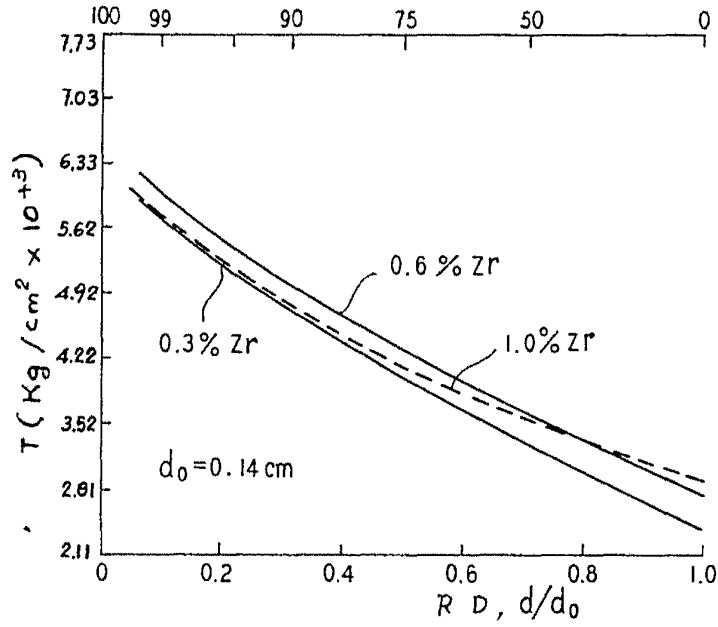


FIG. 2

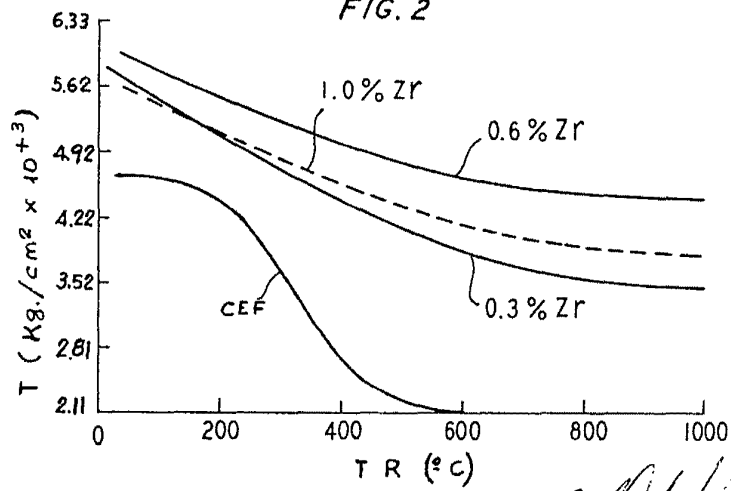
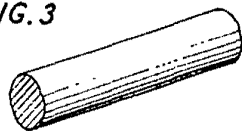


FIG. 3



FOR AUTHORIZATION