

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

10 ES	11	NUMERO	10 A1
	21	482453	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		12 JUL 1978	

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
924.138	13 de Julio de 1.978	Norteamerica.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C22F 1/11	

64 TITULO DE LA INVENCION
Procedimiento para la obtención de un artículo de fabricación que comprende una masa de aleación magnética de Fe-Cr-Co.

71 SOLICITANTE (S)
WESTERN ELECTRIC COMPANY, INCORPORATED.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
222 Broadway, New York, New York 10038, EE.UU. de A.

72 INVENTOR (ES)
SUNGHO JIN.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. Ignacio Gómez-Acebo.

La invención se refiere a materiales magnéticos de Fe-Cr-Co.

5. Los materiales magnéticos apropiados para ser utilizados en relés, timbres y transductores electroacústicos, como altavoces y receptores telefónicos, presentan característicamente valores elevados de coercividad magnética, remanencia, y producto energético.

10. Entre las aleaciones establecidas que tienen propiedades magnéticas apropiadas se encuentran las aleaciones de Al-Ni-Co-Fe- y Cu-Ni-Fe que son miembros de un grupo de aleaciones que se consideran experimentan una descomposición espinodal dando por resultado una microestructura bifásica de escala fina. Recientemente, se han investigado aleaciones que contienen Fe-Cr- y Co con relación a su idoneidad posible en la fabricación de imanes permanentes. De un modo específico, ciertas aleaciones ternarias de Fe-Cr-Co han descritas por H. Kaneko et al, "nuevo iman permanente dúctil de sistema de Fe-Cr-Co", Actas de la Conferencia de AIP Nº 5 1972, página 1088, y en la patente Estadounidense 3.806.336, "aleaciones magnéticas". Las aleaciones cuaternarias también elementos formadores de ferrita como, v.g., Ti, Al, Si, Nb o Ta además de Fe, Cr y Co se describen en la patente Estadounidense 3.954.519, "aleación magnética de tipo de descomposición espinodal de hierro-cromo-cobalto que comprende Niobio y/o Tantaló", en la patente Estadounidense 3.989.556, "aleación magnética semidura y procedimiento para su producción", en la patente Estadounidense 3.982.972, "aleación magnética semidura y procedimiento para su producción" y en la patente Estadounidense 4.075.437, "composición, elaboración y dispositivos que comprenden aleación magnética".

30. El empleo de elementos formadores de ferrita como, v.g,

Ti, Al, Si, Nb o Ta en aleaciones cuaternarias se ha defendido especialmente con mayores niveles de Co o en presencia de impurezas como, v.g., C, N u O, para facilitar la producción de una estructura de fase alta de grano fino preliminar por recodido a baja temperatura.

5.

La invención comprende la fabricación de una aleación magnética de Fe-Cr-Co esencialmente ternaria cuyo tamaño de grano es suficientemente fino para dar por resultado por lo menos 3000 grano por milímetro cúbico y que tiene una fuerza coerciva del orden de 300-600 Oerstedios, una remanencia del orden de

10.

8000-13000 Gausios y un producto energético magnético máximo del orden de 1-6 MGOe. La aleación consiste esencialmente en 25-29 % en peso de Cr, 7-12 % en peso de Co, y el resto Fe y se produce convenientemente por un procedimiento que comprende recocido

15.

por solubilización a una temperatura del orden de 650-1000°C para producir una estructura alfa esencialmente simple de grano fino, seguido por formación en frío y envejecimiento. Los imanes hechos de dichas aleaciones se pueden emplear, v.g., en transductores electroacústicos cojo altavoces y receptores telefónicos, en relés y en timbres.

20.

La figura 1 representa diagramas de fase de dos sistemas de aleación de Fe-Cr-Co que contienen un 9 % en peso de Co y un 11% en peso de Co respectivamente.

25.

La figura 2 es una fotomicrografía que representa la estructura del grano, ampliada 100 veces, de una aleación magnética de Fe-Cr-Co que contiene un 28 % de Cr y un 11% en peso de Co que se recoció por solubilización 900°C; y

30.

La figura 3 es una fotomicrografía que presenta una estructura de grano, ampliada 100 veces, de una aleación magnética de Fe-Cr-Co que contiene un 28% en peso de Cr y un 11 % en peso

de Co que se recoció por solubilización a 1300°C.

5. Según la invención, se ha comprobado que las aleaciones de Fe-Cr-Co que contienen Cr en una gama preferida del 25-29 % en peso, Co en una gama preferida de 7-12 % en peso, y el resto esencialmente Fe, se pueden producir para que presenten simultáneamente un producto energético máximo del orden de 1-6 MGOe y un tamaño de grano correspondiente por lo menos a 3000 granos por milímetro cúbico, siendo dicha estructura de grano particularmente beneficiosa cuando la aleación se conforma en frío. Puede ser preferible una gama estrecha de contenido de Cr y, específicamente, en interés de optimizar la formabilidad de la aleación, un límite superior del 28 % en peso y, en interés de optimizar las propiedades magnéticas, un límite inferior del 26 % en peso de Cr.
10. Las aleaciones del producto de la invención se obtienen, preparando una colada de un fundido de elementos componentes Fe, Cr y Co o sus aleaciones en un crisol u horno como, v.g., un horno de inducción. Como variante, una masa metálica con una composición dentro de la gama especificada se puede preparar por pulvimetalurgia. La preparación de una aleación y, en particular, la preparación por colada a partir de un fundido exige cuidado contra la inclusión de cantidades excesivas de impurezas, que pueden ser originativas de las materias primas, del horno o de la atmósfera por encima del fundido. Si se tiene dicho cuidado:
15. y, en particular, si se tiene suficiente cuidado para reducir al mínimo la presencia de impurezas como, v.g., nitrógeno, se puede prescindir de la adición de elementos formadores de ferrita. Para reducir al mínimo la oxidación o inclusión excesiva de nitrógeno, es conveniente preparar un fundido con protección contra
20. la escoria, en vacío, o en una atmósfera inerte como, v.g., una
- 25.
- 30.

atmósfera de argón. Los niveles de impurezas específicas se mantienen preferiblemente por debajo de 0,05 % en peso C, 0,05 % en peso N, 0,2 % en peso Si, 0,5 % en peso Mg, 0,1 % en peso Ti, 0,5 % en peso Ca, 0,1 % en peso Mg, 0,1 % en peso Ti, 0,5 % en peso Ca, 0,1 % en peso Al, 0,5 % en peso Mn, 0,05 % en peso S y 0,05 % en peso O.

La elaboración normal de la aleación después de la colada se efectúa como sigue: La aleación se somete a termodifusión a una temperatura a la cual la aleación se encuentra en un estado alfa más gamma, bifásica, durante un periodo de 1-10 horas, siendo las temperaturas del orden de 1100-1300°C generalmente apropiadas para esta finalidad. A partir de la figura 1 se pueden obtener límites preferibles más específicos de dicha temperatura correspondientes a las aleaciones que contiene, respectivamente, 9 % en peso de Co y 11 % en peso de Co. La aleación se trabaja entonces en caliente en dicho estado bifásico, v.g., por laminación en caliente, forja o extrusión para descomponer la estructura según sale de fundición y, si se desea, la aleación se puede conformar por trabajo en frío. Para desarrollar una estructura de grano uniformemente fino, la aleación se recuece entonces por solubilización a una temperatura a la cual la aleación se encuentra en un estado alfa esencialmente de fase única y que generalmente es del orden de 650-1000°C. Se pueden obtener los límites superiores preferibles de la temperatura de recocido para aleaciones específicas por interpolación lineal aproximada entre los valores siguientes: 950°C para una aleación que contenga 25 % en peso de Cr y 7 % en peso de Co, 875°C para una aleación que contenga 25 % en peso de Cr y 12 % en peso de Co, 1100°C para una aleación que contenga 29 % en peso de Cr y 7 % en peso de Co y 975°C para una aleación que contenga 29 % en peso de Cr y 12 % en

peso de Co, siendo además necesario que no se exceda de 1000°C en interes de reducir al mínimo el desarrollo del grano. Con objeto de mejorar la cinética, es preferible un límite inferior de 800°C y, con el fin de reducir al mínimo la fase gamma, se obtienen límites superiores preferibles por interpolización lineal aproximada entre valores respectivos de 925°C , 850°C , 1075°C , y 950°C , y también con la previsión adicional de que la temperatura de recocido no exceda de 1000°C .

- 5.
10. Si la aleación se ha trabajado en frio, el recocido por solubilización para recristalizar sustancialmente y homogenizar la aleación, puede precisar de 10 minutos a dos horas dependiendo de la temperatura de recocido y tamaño del lingote. De un modo más normal, el tiempo necesario es del orden de 30-90 minutos. El recocido por solubilización puede realizarse en aire o, en interes de reducir al mínimo la oxidación superficial, con exclusión de oxígeno.
- 15.

20. El recocido por solubilización se termina con un enfriamiento rápido, v.g., enfriamiento rápido con agua o salmuera o, cuando se trata de tiras delgadas, por enfriamiento rápido al aire y preferiblemente con un régimen de enfriamiento de por lo menos 1000°C por minuto en toda la aleación. En este punto, la aleación se encontrará a temperatura ambiente o casi a temperatura ambiente, v.g., a una temperatura que no exceda de 100°C , y tenga un tamaño de grano fino esencialmente uniforme que no exceda de 70 micrómetros (correspondientes por a 3000 granos por milimetro cúbico). Dicha estructura de grano se ilustra en la figura 2 y se puede constatar con la estructura hasta obtenida por aleación a temperatura elevada según se ilustra en la figura 3.
- 25.

30. A una temperatura que no exceda de 100°C , la aleación se

- puede formar en frío, v.g., por dobladura, trefilado, embutición profunda o recalado. Se obtienen beneficios particulares de la estructura de grano fino si la aleación se forma en frío por trefilado, embutición profunda o dobladura, v.g., por una técnica
5. que produzca deformación por tracción al menos local. En virtud de la estructura de grano uniformemente fino de la aleación, según se recuece y enfría, el estiramiento puede ser de una magnitud correspondiente a una reducción de área de sección transversal esencialmente por lo menos del 50 %. De un modo similar, la
10. dobladura puede dar por resultado un cambio de dirección de por lo menos 30°, siendo de tal naturaleza el radio de curvatura resultante que no exceda de un valor que sea inversamente proporcional al cambio de dirección, que para un cambio de dirección de 30° es igual al espesor de la pieza que se dobla, y que para
15. un cambio de dirección de 90° es igual a cuatro veces el espesor de la pieza que se dobla.

- La elaboración, según se ha descrito anteriormente, comprende característicamente una fase de mantener la aleación a una temperatura correspondiente a un estado alfa de fase esencialmente
20. única. La variante de elaboración así caracterizada puede efectuarse, v.g., por trabajo en caliente con una temperatura de acabado en una gama alfa de fase esencialmente única, enfriamiento y formación. Además, la formación se puede llevar a cabo por etapas con recocido intermedio adicional por solubilización y en
25. friamiento rápido. No se excluyen las etapas adicionales de elaboración como, v.g., mecanización por taladrado, torneado o fresado o después de la formación.

- La aleación configurada se somete finalmente a tratamiento de envejecimiento para desarrollar endurecimiento magnético.
30. Dicho tratamiento de envejecimiento puede seguir a cualquiera de

una variedad de programa, por ejemplo según se describe en la patente Estadounidense 4.075.437 que permite la producción de imanes con remanencia magnética de 8000-13000 Gausios, coercividad magnética de 300-600 Oerstedios, y producto de energía magnética de 1-6 millones de Gausios-Oerstedios. Por consiguiente, dichas aleaciones pueden servir, después de la imanación en un campo magnético, como imanes para relés timbres y transductores electroacústicos como altavoces y receptores telefónicos.

5.

10.

15.

En los ejemplos que sigue, la estructura de la fase y tamaño de grano se determinaron por análisis de difracción de rayos X, mediciones de dureza y análisis metalográficos de la microestructura después del recocido por solubilización y enfriamiento rápido, pero antes de la conformación en frío. El promedio del tamaño del grano era del orden de 25-40 micrómetros según se indica en la tabla I. Asimismo, se representa en la tabla I la remanencia magnética B_r , coercividad H_c y producto energético $(BH)_{max}$ determinado después del envejecimiento de las aleaciones.

Ejemplo 1

20.

25.

30.

Se preparó una colada de un lingote de una aleación que contenía 26,8 % en peso de Cr, 9,4 % en peso de Co y el resto esencialmente Fe. Las dimensiones del lingote eran un espesor de 31,8 mm, una anchura de 127 mm, y una longitud de 304,8 mm. El lingote de fundición se calentó a una temperatura de 1250°C se laminó en caliente para formar una placa de 6,4 mm y se enfrió en agua. Se laminaron en frío secciones de la placa a temperatura ambiente formando tiras que tenían un espesor de 2,5 mm y una anchura de 15,9 mm. Las tiras se recocieron a 900°C durante 30 minutos y se enfriaron en agua. Las tiras se recalentaron a 630°C, se mantuvieron a esta temperatura durante una hora, se enfriaron a un régimen esencialmente constante de 15°C/hora hasta una tem-

peratura de 500°C, se mantuvieron a 540°C por espacio de 3 horas y se mantuvieron a 525°C por espacio de 4 horas.

Ejemplo 2

5. Se prepararon tiras de una aleación que contenía 27,7 % en peso de Cr, 10,9 % en peso de Co y el resto esencialmente Fe por fundición, trabajo en caliente, enfriamiento rápido, recocido con solubilización, enfriamiento, y laminación como se ha descrito en el ejemplo 1. Las tiras se recalentaron a 635°C, se mantuvieron a esta temperatura por espacio de 3 minutos, se enfriaron a un régimen esencialmente constante de 15°C/hora hasta 555°C, se mantuvieron a 540°C durante 3 horas y se mantuvieron a 525°C durante 4 horas.

Ejemplo 3

15. Se prepararon tiras de una aleación que contenía 27,3 % en peso de Cr, 7,2 % en peso de Co y el resto esencialmente Fe, según se describe en el ejemplo 1. Las tiras se recalentaron a 620°C, se mantuvieron a esta temperatura durante 1 hora, se enfriaron a un régimen esencialmente constante de 15°C/hora hasta 555°C, se mantuvieron a 555°C durante 2 horas, a 540°C durante 3 horas y a 525°C durante 16 horas.

Ejemplo 4

25. Se prepararon tiras de una aleación que contenía 26,8 % en peso de Cr, 10,6 % Co y el resto esencialmente Fe, según se describe en el ejemplo 1. Las tiras eran blandas y dúctiles y se podían doblar fácilmente en cualquier dirección en un ángulo de 90° sobre un borde afilado que tenía un radio de curvatura de 0,08 mm se estiraron para dar por resultado un 99 % de reducción de área. Las tiras se envejecieron manteniendo la aleación a una temperatura de 680°C durante 30 minutos, enfriando rápidamente a un primer régimen de 140°C/hora hasta 615°C, y enfriando después

a regímenes de reducción exponencial de 20 a 2°C/hora hasta una temperatura del orden de 525°C.

Ejemplo 5

5. Se prepararon varillas de 17,8 mm de diámetro de una aleación que contenía 27,9 % en peso de Cr, 10,7 % en peso de Co y el resto Fe por fundición, trabajo en caliente, recocido por solubilización y enfriamiento rápido. Las varillas se estiraron en frío hasta un alambre de 1,78 mm de diámetro (cuya área en sección transversal se había reducido un 99 %), se recoció por solubilización a 930°C por espacio de 30 minutos y se enfriaron hasta alcanzar la temperatura ambiente. Se llevó a cabo un tratamiento térmico de envejecimiento manteniendo el alambre trefilado por espacio de 30 minutos a 700°C enfriando hasta 615°C a un régimen de 30°C/hora en un campo magnético de 1000 Oerstedios, y enfriando hasta una temperatura de 480°C a regímenes en reducción exponencial desde 20 a 2°C/hora.

TABLA I

Ex	Grano		B _r	H _c	(BH) _{max}		
	Cr	Co					
	Wt %	Wt %	Tamaño	G	Oe	MGOe	
			µm				
20.	1	26,8	9,4	30	10010	380	1,55
	2	27,7	10,9	25	9750	400	1,72
	3	27,3	7,2	40	9280	300	1,10
	4	26,8	10,6	40	10010	370	1,76
25.	5	27,9	10,7	30	12750	570	5,03

30. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la obtención de un artículo de fabricación que comprende una masa de aleación magnética de Fe-Cr-Co con las etapas que comprenden formación en frío y envejecimiento, caracterizado porque comprende someter una aleación consistente en 25-29 % en peso Cr, 7-12 % en peso Co y el resto Fe, excepto en la pequeña cantidad citada de impurezas involuntarias, al tratamiento siguiente: (1) someter la masa a una temperatura de recocido elegida para obtener en la aleación un promedio de tamaño de grano que no exceda de 70 micrómetros, cuya temperatura de recocido no excede de 1000°C y que es del orden de: (a) 650-950°C cuando la aleación contiene 25 % en peso de Cr y 7 % en peso Co, (b) 650-875°C cuando la aleación contiene 25 % en peso Cr y 12 % en peso Co, (c) 650-1100°C cuando la aleación contiene 29 % en peso Cr y 7 % en peso Co, (d) 650-795°C cuando la aleación contiene 29 % en peso Cr y 12 % en peso Co, y (e) en una gama cuyos límites se obtienen por interpolación lineal aproximada a niveles intermedios de Cr y Co; (2) dar la forma deseada a dicha masa a una temperatura que no exceda de 100°C por trefilado o embutición profunda en una magnitud correspondiente a una reducción del área de sección transversal de por lo menos el 50 % o por embutición profunda o dobladura para dar por resultado un cambio de dirección de por lo menos 30°, siendo el radio de curvatura resultante el necesario para que no exceda de un valor que sea proporcional al cambio de dirección, que para un cambio de dirección de 30° es igual al espesor de la pieza que se dobla, y que para un cambio de dirección de 90° es igual a cuatro veces el espesor de la pieza que se dobla; y (3) envejecer la aleación.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado

do porque la aleación consiste en 25-29, preferiblemente 26-28%, en peso de Cr, 7-12 % en peso de Co y el resto, excepto en una pequeña cantidad de impurezas involuntarias, es esencialmente Fe y tiene por lo menos 3000 granos por milímetro cúbico, una fuerza coerciva del orden de 300-600 Oerstedios, una remanencia del orden de 8000-13000 Gausios y un producto de energía magnética del orden de 1-6 MGOe.

5.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque por lo menos las siguientes impurezas involuntarias se restringen a menos del 0,05 % en peso C, 0,05 en peso N, 0,2% en peso Si, 0,5 % en peso Mg, 0,1 % en peso Ti, 0,5 % en peso Ca, 0,1 % en peso Al, 0,5% en peso Mn, 0,5 % en peso S y 0,05% en peso O.

10.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura de recocido es preferiblemente del orden de 800-925°C, 800-850°C, 800-1075°C y 800-950°C para las composiciones de las aleaciones (a), (b), (c) y (d), respectivas.

15.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 4, caracterizado porque la etapa (1) se efectúa según por lo menos uno de los modos siguientes: (a) recocido por solubilización, ó (b) trabajo en frío que termina a la temperatura de recocido.

20.

6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 4 ó 5, caracterizado porque adicionalmente se trata la aleación, antes de la etapa (1), en por lo menos uno de los modos siguientes: (a) someter a termodifusión la aleación a una temperatura del orden de 1100-1300°C, ó (b) después de la termodifusión, trabajar en caliente adicionalmente la aleación a una temperatura del orden de 1100-1300°C; o (c) después del trabajo en caliente, trabajar en frío adicionalmente la masa.

25.

7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 4, 5 ó 6,

30.

caracterizado porque se lleva a cabo la formación por etapas con recocido por solubilización intermedio adicional y enfriamiento rápido.

5. 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 4 a 7, caracterizado porque se realiza el envejecimiento por: (a) enfriamiento a un régimen esencialmente constante, ó (b) enfriamiento a un primer promedio de régimen rápido seguido por enfriamiento a un segundo promedio de régimen más lento.

10. 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se lleva a cabo el envejecimiento en presencia de un campo magnético.

15. 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se mecaniza adicionalmente la masa: a) después de la etapa (1) y antes de la etapa (2), y/o b) después de la etapa (2) y antes de la etapa (3).

11.- Procedimiento para la obtención de un artículo de fabricación que comprende una masa de aleación magnética de Fe-Cr-Co, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria y en los dibujos adjuntos.

Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina
por una sola cara.

Madrid, 12 JUL 1979 .

WESTERN ELECTRIC COMPANY, INCORPORATED.

IGNACIO GOMEZ-ACERO

p. p. Firmado: A. Hernández Cosarrubias

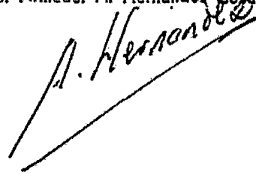
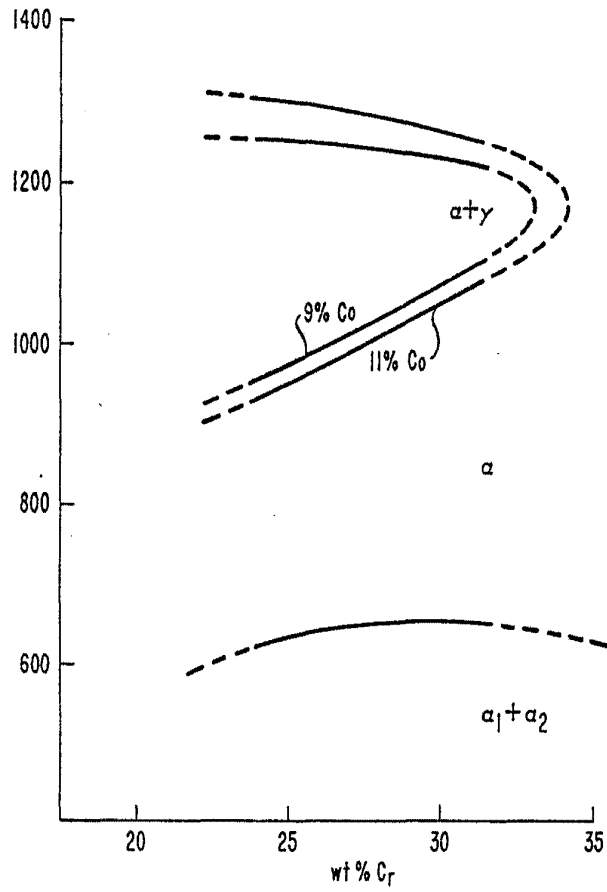
A handwritten signature in dark ink, appearing to read "A. Hernández", written over a horizontal line.

FIG. 1



ESCALA
VARIABLE

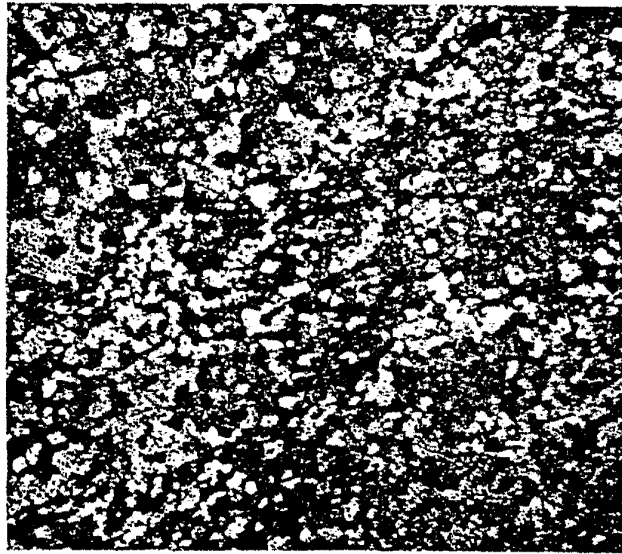
12 JUL 1979

Madrid

IGNACIO GOMEZ-ACEBO

p. p. Firmado: A. Hernández Carrubias

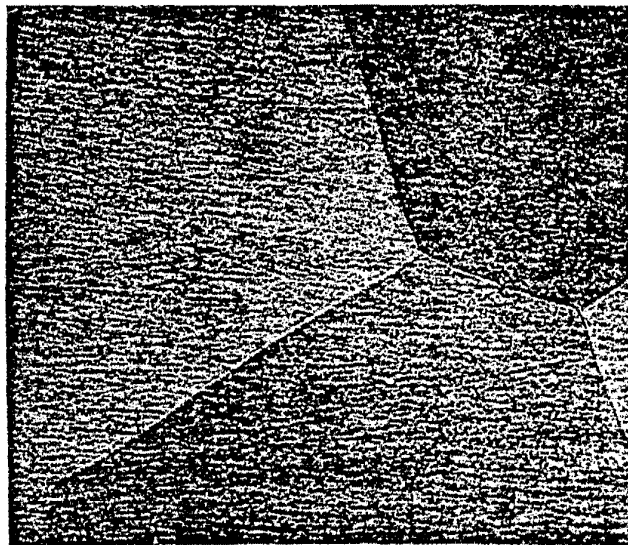
FIG. 2



900° C

X100

FIG. 3



1300° C

X100

ESCALA
VARIABLE

Madrid 12 III 1975

IGNACIO GOMEZ-ACEBO

P. p. Firmado: A. J. Hernández G. y J. Subías