
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8020080**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Magnetisch anisotropische legeringen door het vervormingsbewerken.**
- ⑤1 Int.Cl³: H01F1/00, H01F1/14.
- ⑦1 Aanvrager: Western Electric Company, Incorporated te New York.
- ⑦4 Gem.: Ir. H.M. Urbanus c.s.
Vereenigde Octrooibureaux
Nieuwe Parklaan 107
2587 BP 's-Gravenhage.

②1 Aanvraag Nr. 8020080.

-
- ⑧6 Aanvraagnummer oorspronkelijke internationale aanvraag. PCT/US80/00149
- ②2 Ingediend 15 februari 1980.
- ③2 Voorrang vanaf 28 februari 1979.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 16115 .
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 31 december 1980.
- ⑧7 Publicatiedatum oorspronkelijke internationale aanvraag 4 september 1980.
- ⑧7 Publicatienummer oorspronkelijke internationale aanvraag. W080/01857
-

Deze octrooiaanvraag werd ingediend als internationale octrooiaanvraag onder de bepalingen van het Verdrag tot samenwerking inzake octrooien (PCT). De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van een Nederlandse vertaling van de oorspronkelijk in een andere taal ingediende beschrijving met conclusie(s) en tekening(en), en van een later ingediend correctievoorstel. De Nederlandse octrooiaanvraag wordt geacht te zijn ingediend op de indieningsdatum van de internationale octrooiaanvraag.

VO 0274

Titel : Magnetisch anisotropische legeringen door het vervormings-
bewerken.

De uitvinding heeft betrekking op magnetische materialen, voorzien van een anisotropisch magnetische structuur, geproduceerd door een thermomechanische behandeling.

Het kiezen van magnetische materialen, die geschikt zijn voor
5 toepassing in relais, bellen en elektro-akoestische overdragers, zoals
luidsprekers en telefoonhorens, stoelt kenmerkend op magnetische eigenschappen, zoals een grote magnetische coërcitiekraft, remanentie en energieprodukt. Onder gevestigde legeringen, die passende magnetische eigenschappen hebben, zijn Fe-Al-Ni, Fe-Al-Ni-Co-, Cu-Ni-Fe- en Cu-Ni-
10 Co-legeringen, waarbij recentelijker legeringen, die Fe, Cr en Co bevatten, zijn onderzocht met het oog op een mogelijke geschiktheid bij de vervaardiging van permanente magneten.

Meer in het bijzonder zijn Fe-Al-Ni-, Fe-Al-Ni-Co-, Cu-Ni-Fe- en Cu-Ni-Co-legeringen en bewerkingen van legeringen geopenbaard in bij-
15 voorbeeld de boeken door Richard M. Bozorth, "Ferromagnetism", Van Nostrand, New York, 1951, blz. 385 - 405 en door D. Hadfield (red.), "Permanent Magnets and Magnetism", John Wiley and Sons, New York 1962, blz. 132 - 155 en blz. 164. Bepaalde ternaire Fe-Cr-Co-legeringen zijn geopenbaard in de verhandeling door H. Kaneko c.s., "New Ductile Permanent
20 Magnet of Fe-Cr-Co-System", AIP Conference Proceedings, No. 5, 1972, blz. 1088 en in het Amerikaanse octrooischrift 3.806.336, "Magnetic Alloys" (verleend aan H. Kaneko c.s. op 23 april 1974). Kwaternaire legeringen, die ferriet-vormende elementen bevatten, zoals bijvoorbeeld Ti, Al, Si, Nb, of Ta naast Fe, Cr en Co zijn geopenbaard in het Ame-
25 rikaanse octrooischrift 3.954.519, "Iron-Chromium-Cobalt Spinodal Decomposition Type Magnetic Alloy Comprising Niobium and/of Tantalum" (verleend aan K. Inoue op 4 mei 1976), het Amerikaanse octrooischrift 3.989.556, "Semihard Magnetic Alloy and a Process for the Production Thereof" (verleend aan N. Iwata c.s. op 2 november 1976), het Amerikaanse
30 octrooischrift 3.982.972, "Semihard Magnetic Alloy and a Process for the Production Thereof" (verleend aan M. Iwata c.s. op 28 september 1976), het Amerikaanse octrooischrift 4.075.437, "Composition, Processing, and Devices Including Magnetic Alloy" (verleend aan G. Y. Chin c.s. op 21 februari 1976), de verhandeling door G. Y. Chin c.s., "New Ductile

Cr-Co-Fe Permanent Magnet Alloys for Telephone Receiver Applications" Journal Applied Physics, Vol. 49, nr. 3, 1978, blz. 2046, de verhandeling door H. Kaneko c.s., "Effect of V and V+Ti Additions on the Structure and Properties of Fe-Cr-Co Ductile Magnet Alloys", IEEE Trans. Mag., Vol. MAG-12, nr. 6, 1976, blz. 977 en de verhandeling door H. Kaneko c.s., "Fe-Cr-Co Ductile Magnet with $(BH)_{\max}$ MGOe", AIP Conf. Proc., No. 29, 1976, blz. 620. Fe-Cr-Co-legeringen, die toevoegingen van zeldzame aarde bevatten, zijn geopenbaard in het Amerikaanse octrooischrift 4.120.704, verleend op 17 oktober 1978 op naam van Richard L. Anderson.

10 Sterk magnetische legeringen hebben gewoonlijk een ontlede veel-fazige structuur, die althans één sterk magnetische fase omvat, en een of meer niet-magnetische of zwak-magnetische fazen. In het geval van Fe-Cr-Co-legeringen bijvoorbeeld, is een sterk magnetische fase α_1 rijk aan Fe en Co, waarbij een zwak magnetische fase α_2 rijk is aan Cr. Op soortgelijke wijze is in het geval van Fe-Ni-Al-legeringen 15 een fase α_1 , die rijk is aan Fe, sterk magnetisch, en een fase α_2 , die rijk is aan Ni en Al, zwak magnetisch. Een andere schrijfwijze wordt gewoonlijk gebruikt in het geval van Cu-Ni-Fe-legeringen, waarbij een sterk magnetische fase, die rijk is aan Fe en Ni, wordt 20 aangeduid als γ_2 , en een zwak magnetische fase, die rijk is aan Cu, door γ_1 . In het algemeen wordt aangenomen, dat het bereiken van een grote coërcitiekraft in dergelijke legeringen wordt bevorderd door de ontwikkeling van een z.g. spinodale structuur, dat wil zeggen een sub-microscopisch fijn ontlede tweefazige structuur, waarin een sterk magnetische fase is doorspikkeld met een zwak magnetische fase. De ontwikkeling 25 van een dergelijke aangenomen spinodale structuur is gewoonlijk het gevolg van een verouderingswarmtebehandeling van de legering op temperaturen, die overeenkomen met een tweefazige evenwichtstoestand, en die op of onder een z.g. spinodale temperatuur liggen.

30 Het is beseft, dat magnetische eigenschappen van Fe-Cr-Co-legeringen kunnen worden verbeterd door het produceren van anisotropie in een ontlede tweefazige structuur door een verouderingswarmtebehandeling in de aanwezigheid van een magnetisch veld. Zoals geopenbaard in de verhandeling door J. W. Cahn, "Magnetic Aging of Spinodal Alloys", 35 Journal Applied Physics, Vol. 34, no. 12 (1963), blz. 3581, wordt een dergelijke behandeling kenmerkend uitgeoefend op legeringen, waarvan de spinodale temperatuur dicht bij de Curie-temperatuur ligt. Een dergelijke

8020080

behandeling kan echter minder toepasselijk zijn voor legeringen, waarvan de spinodale temperatuur aanzienlijk hoger ligt dan de Curie-temperatuur, zoals bijvoorbeeld het geval is voor cobaltvrije Fe-Al-Ni-, weinig cobalt bevattende Fe-Al-Ni-Co-, Cu-Ni-Fe-, weinig cobalt bevattende Fe-Cr-Co-legeringen en andere legeringen, zoals geopenbaard door F. E. Luborsky, "Permanent Magnets in Use Today", Journal Applied Physics, Vol. 37, No. 3, blz. 1091 (1966). Omdat Co betrekkelijk kostbaar is als een component in magnetische legeringen, zijn middelen voor het produceren van een sterke anisotropie in weinig cobalt bevattende en cobaltvrije legeringen commercieel wenselijk.

Overeenkomstig de uitvinding wordt anisotropie van een ontlede veelfazige structuur in magnetische legeringen geproduceerd door een behandeling, die de stappen omvat van het geregeld koelen van een legering in afwezigheid van een magnetisch veld vanaf een eerste temperatuur, waarop de legering zich in een in hoofdzaak enkelfazige toestand bevindt, naar een tweede temperatuur, waarop de faze zich in een veelfazige toestand bevindt, en het vervormen van de legering voor het veroorzaken van een oppervlakteverkleining van bij voorkeur althans 30%. Onder legeringen, waarop een dergelijke behandeling met voordeel kan worden toegepast, zijn bijvoorbeeld Cu-Ni-Fe-, Cu-Ni-Co-, Fe-Al-Ni-, Fe-Al-Ni-Co- en Fe-Cr-Co-legeringen, en meer in het algemeen legeringen, die een fazeontleding ondergaan bij een geregeld koelen vanuit een enkele faze naar een veelfazig bereik, resulterende in een fijnschalige veelfazige structuur. Daaruit voortkomende voorwerpen hebben gewenste magnetische eigenschappen, zoals bijvoorbeeld een coërcitiekraft in het bereik van 100-1500 Oersted, een remanentie in het bereik van 6000-14000 Gauss, een vierkantsfactor van de remanentie tot de verzadiging van meer dan 0,9 en een maximum energieprodukt in het bereik van 0,6-8 MGOe. Van deze overeenkomstig de uitvinding behandelde legeringen gemaakte magneten kunnen bijvoorbeeld worden gebruikt in elektroakoestische overdragers, zoals luidsprekers en telefoonhorens, in relais en in bellen.

In de tekening :

Fig. 1 is een grafiek, die schematisch tot voorbeeld dienende functionele verbanden voorstelt tussen de tijd en de temperatuur voor het overeenkomstig de uitvinding bewerken;

Fig. 2 is een grafiek, die grafisch de magnetische eigenschap-

pen voorstelt als een functie van de eerste koelsnelheid voor een legering, bestaande uit 33 gew% Cr, 11,5 gew% Co en de rest Fe, en bewerkt overeenkomstig werkwijzen binnen de strekking van de uitvinding.

Fig. 3 is een grafiek, die grafisch de magnetische eigenschappen voorstelt als een functie van het percentage verkleining in dwarsdoorsnede-oppervlak door het draadtrekken voor een legering, bestaande uit 33 gew% Cr, 11,5 gew% Co en de rest Fe, en bewerkt overeenkomstig werkwijzen binnen de strekking van de uitvinding.

Fig. 4 is een evenwichtsfazegrafiek volgens de verbindingslijn van het (Fe, Co) - Cr pseudobinaire stelsel.

Fig. 5 is een evenwichtsfazegrafiek volgens de verbindingslijn van het Fe- (Ni, Al) pseudobinaire stelsel.

Fig. 6 is een evenwichtsfazegrafiek volgens de verbindingslijn van het (Fe, Ni)-Cu pseudobinaire stelsel.

Het overeenkomstig de uitvinding bewerken is gericht op het produceren van magnetische anisotropie in legeringen, die bij het koelen een faze-ontleding ondergaan vanuit een enkelvoudige fazetoestand naar een veelfazige toestand. Faze-ontleding kan bijvoorbeeld door kernvorming en groei zijn of door spinodale ontleding, welke laatste de voorkeur verdient in het belang van sterk magnetische eigenschappen in bewerkte legeringen. Overeenkomstig de uitvinding wordt een legering op een geregelde wijze en in afwezigheid van een magnetisch veld gekoeld, en vervormd voor het zodoende produceren van magnetische anisotropie.

Legeringen van de uitvinding kunnen op gebruikelijke wijze worden bereid uit samenstellende elementen door bijvoorbeeld gieten uit een smelt of door poedermetallurgie. In het geval van een gieteling, gegoten uit een smelt, kunnen bewerkingsstappen, zoals bijvoorbeeld het met warmte bewerken, het met koude bewerken en oplossingsontharding zijn opgenomen voor doeleinden, zoals korrelveredeling, vorming of de ontwikkeling van menselijke mechanische eigenschappen in de legering.

Zoals weergegeven in fig. 1 wordt het overeenkomstig de uitvinding bewerken aangevallen op een eerste temperatuur boven een kritische faze-overgangstemperatuur T_1 , d.w.z. op een temperatuur, waarop de legering zich in een overheersend enkelfazige toestand bevindt. De werkwijze vereist een eerste verouderingsbehandeling, gedurende welke de temperatuur op een geregelde wijze wordt verlaagd vanaf een dergelijke eerste temperatuur boven T_1 naar een tweede temperatuur beneden T_1 .

8020080

d.w.z. naar een temperatuur, waarop de legering zich in een veelfazige toestand bevindt. De verwarmingssnelheid voor het bereiken van de eerste temperatuur is niet kritisch en kan op gebruikelijke wijze in het bereik liggen van $10^2 - 10^6$ graden C per uur, waarbij het op de eerste tempe-
 5 ratuur houden bij voorkeur wordt voortgezet totdat een in hoofdzaak enkel-
 zelfazige toestand is geproduceerd door de gehele legering heen, en kan afhankelijk zijn van een tijdsbegrenzing in het belang van het tot een minimum beperken van de ontwikkeling van een ongewenste faze, zoals bij-
 voorbeeld een sigmafaze, die in bepaalde Fe-Cr-Co-legeringen kan worden
 10 ontwikkeld.

De keuze van de eerste koelsnelheid voor het geregeld koelen vanaf een eerste temperatuur in een enkelvoudig bereik naar een tweede temperatuur in een veelfazig bereik wordt gemotiveerd door het optimaal maken van uiteindelijke magnetische eigenschappen, die op hun beurt
 15 afhankelijk zijn van de uiteindelijke grootte van de sterk magnetische deeltjes. Omdat de werkwijze na het koelen het vervormen vereist van de legering, verdienen bovenmaatse deeltjes voorafgaande aan de vervorming, de voorkeur. Afhankelijk van de mate van aan te brengen vervorming, wordt de korrelgrootte bij voorkeur zodanig gekozen, dat deeltjes het
 20 gevolg zijn, die bij het vervormen een dikte hebben in een voorkeurs-
 bereik van 200 - 2000 Angstrom (20 - 200 nanometer). Positieve informatie met betrekking tot de korrelgrootte wordt zowel voor als na het vervormen met voordeel verkregen door microscopische analyse met over-
 brenging door elektronenbundel. Het koelen kan bijvoorbeeld worden uit-
 25 gevoerd voor het zodoende resulteren in een rechtlijnige vermindering van de temperatuur, zoals weergegeven door de getrokken lijn in fig. 1 of voor het zodoende resulteren in een exponentiële vermindering, zoals weergegeven door de onderbroken kromme in fig. 1. Indien het koelen wordt uitgevoerd door bijvoorbeeld het rechtlijnig verlagen van de oven-
 30 temperatuur, kan het voordelig zijn een houdstap op te nemen op een temperatuur in het veelfazige bereik, gebruikelijk voor een tijdsduur tot aan één uur teneinde een regelmatige temperatuursverdeling te bereiken in de legering voorafgaande aan de vervorming.

Volgende op het koelen vanaf een eerste temperatuur naar een
 35 tweede temperatuur en het mogelijk op een dergelijke tweede temperatuur houden, zoals hiervoor beschreven, vereist de geopenbaarde werkwijze een plastische vervorming. Maten van vervorming worden met voordeel uitge-

8020080

uitgedrukt in verkleining van dwarsdoorsnede-oppervlak of als equivalent in slankheid (gedefinieerd als de verhouding van dikte tot lengte) van vervormde deeltjes. In het belang van het ontwikkelen van magnetische eigenschappen, produceert de vervorming bij voorkeur een oppervlakteverkleining van althans 30%, overeenkomende met een slankheid van 1 : 1,7. 5
 Hoewel een vergrote vervorming in het algemeen leidt naar een vergrote coërcitiekraft en remanentie, leidt sterke vervorming tot evenredig minder aanzienlijke versterkingen van de magnetische eigenschappen. Dienovereenkomstig kan een vervorming van meer dan een oppervlakteverkleining van 80% (overeenkomende met een slankheid van ongeveer 1 : 10) in de 10
 praktijk onnodig zijn, en worden vrijwel optimale eigenschappen zelfs bij slankheden in de nabijheid van 1 : 5 bereikt, overeenkomende met een vervorming, die een oppervlakteverkleining tot gevolg heeft van ongeveer 65%. Gedurende het vervormen kan de temperatuur in hoofdzaak gelijkblijvend zijn, zoals weergegeven in fig. 1, alternatieven (a) en (c) 15
 of de temperatuur kan veranderlijk zijn, bijvoorbeeld zoals geïllustreerd door het alternatief (b). De zigzaglijnen in fig. 1 worden niet gebruikt voor het weergeven van temperatuursveranderingen maar om vervorming aan te duiden. Verder is de tijdschaal zeer sterk niet-rechthoekig en weggelaten. 20

Vervorming kan worden uitgevoerd door vlakvervormen, zoals door plaat- of strookwalsen of bij voorkeur door eenassig vervormen, zoals door het stangwalsen, het draadtrekken, het extruderen of, minder voordelig, door het in zadels smeden. Gedurende het vervormen ligt de temperatuur gewoonlijk op of beneden de eindtemperatuur van het eerste 25
 verouderen. Het vervormen kan bijvoorbeeld worden uitgevoerd op of nabij kamertemperatuur, in welk geval de legering bij voorkeur snel wordt geblust na het eerste verouderen teneinde het bros worden tot een minimum te beperken.

Voor dun caliberdraad- of dunne stangvormige magneten, is het vervormen door draadtrekken voordelig en snel. Het stangwalsen of stangtrekken, in het bijzonder bij uitvoering op hogere temperaturen in een veelzijdig bereik, is een voorkeurswerkwijze voor het op grote schaal en met hoge snelheid produceren van dikke stang- of staaftvormige magneten. 30
 Vervorming na veroudering kan een gewenste gedaante tot gevolg hebben, zoals bijvoorbeeld bij de vervaardiging van stangmagnetten. Ook kan een gewenste gedaante worden geproduceerd door het aanvullend vervormen, zo- 35

8020080

als bijvoorbeeld door het buigen, planeren of machinaal bewerken. Bij de vervaardiging van bekervormige telefoonhoornmagneten bijvoorbeeld, kan vervorming plaats vinden door het extruderen van een buis en het aanvullend vormen door het doorsnijden en vormen van bekervormers.

5 Na het vervormen en een naar keuze aanvullend vormen, kan een legering bij voorkeur een aanvullende, laatste verouderingsbehandeling ondergaan, gericht op het verbeteren van samenstellingsdifferentiatie door diffusie tussen de fazen in een veelfazige structuur. Een dergelijke veroudering kan worden uitgevoerd door het koelen van de legering
10 naar een eindtemperatuur T_f , zoals weergegeven in fig. 1, welke eindtemperatuur T_f empirisch voldoende laag wordt gekozen voor het tot een optimum opvoeren van de magnetische eigenschappen en toch verschaffen van voldoende diffusiesnelheid. Een exponentiële temperatuurverlaging, zoals weergegeven door de getrokken krommen in fig. 1, is wenselijk in
15 het belang van fazescheiding, waarbij als alternatief een dergelijke kromme kan worden benaderd door een aantal gescheiden stappen of door een rechtlijnige of in gedeelten rechtlijnige kromme, gevolgd door het op de eindtemperatuur houden gedurende een tijdsduur van 0 - 10 uur.

Bij het voltooiën van een dergelijke laatste verouderingsbehandeling, kan de legering aan de lucht worden gekoeld of met water worden
20 geblust tot kamertemperatuur. Aanvullend vormen, zoals bijvoorbeeld door slijpen of machinaal bewerken kan eveneens plaats vinden na het laatste verouderen. Plastische vervorming is, hoewel niet uitgesloten, op dit punt moeilijker.

25 De hiervoor beschreven werkwijze kan bijvoorbeeld worden toegepast op Fe-Cr-Co-, Fe-Al-Ni-, Fe-Al-Ni-Co-, Cu-Ni-Fe-, Cu-Ni-Co- en andere legeringen, die een faze-ontleding ondergaan, waarbij specifieke waarden voor de fazegrenstemperatuur met voordeel beschikbaar zijn uit de fig. 4, 5 en 6 en de hiervoor geciteerde verhandeling door Luborsky. In fig. 4
30 is bijvoorbeeld te zien, dat de fazegrenstemperatuur voor Fe-Cr-Co-legeringen, die 20 - 40 gew% Cr bevatten, in de nabijheid ligt van 650° C. Dienovereenkomstig worden dergelijke legeringen overeenkomstig de geopenbaarde werkwijze bewerkt door het verwarmen tot een de voorkeur verdienende eerste temperatuur boven 650° C. Hoewel veel hogere, eerste tem-
35 peraturen niet zijn uitgesloten, worden temperaturen boven ongeveer 775° C minder praktisch geacht. Het koelen tot in het veelfazige gebied gaat bij voorkeur voort tot een temperatuur, die in de nabijheid ligt van

8020080

600° C en in afhankelijkheid van de legeringsamenstelling in een voorkeursbereik van 575 - 625° C. Het koelen tot temperaturen onder ongeveer 555° C wordt minder wenselijk geacht in het belang van het handhaven van bewerkbaarheid in de koude.

- 5 De koelsnelheid voor het produceren van overbemeten deeltjes kan worden gekozen in een voorkeursbereik van 0,5 - 100,0° C per uur, en in het bijzonder in het belang van het tot een maximum opvoeren van het energieprodukt, in een voorkeursbereik van 2 - 60° C per uur. De voorkeur verdienende koelsnelheden zijn afhankelijk van de legeringsamenstelling, waarbij de voorkeur verdienende snelheden hoger liggen
10 voor bijvoorbeeld hogere gehalten aan Co. In het bijzonder verdienen snelheden in het bereik van 4 - 8° C per uur de voorkeur wanneer het cobaltgehalte ongeveer 7 gew% is, waarbij snelheden in het bereik van 30 - 50° C per uur de voorkeur verdienen wanneer het cobaltgehalte
15 ongeveer 12 gew% is. Voorkeursbereiken, overeenkomende met andere gehalten aan Co kunnen gemakkelijk worden verkregen door een benaderde, rechtlijnige interpolatie tussen de grenzen van de voorkeursbereiken bij 7 en 12% Co.

- Het de voorkeur verdienende laatste verouderen van Fe-Cr-Co-
20 legeringen is van een temperatuur in een voorkeursbereik van 575 - 625° C naar een eindtemperatuur in het voorkeursbereik van 470 - 570° C met voorkeurssnelheden, die 30° C per uur niet overschrijden met als gevolg een verbeterde samenstellingsscheiding van de fazen. Om praktische redenen is de koelsnelheid bij voorkeur niet minder dan 2° C per uur.

- 25 Fig. 2 illustreert de invloed van de eerste koelsnelheid op de magnetische eigenschappen van een bepaalde legering, die 33 gew% Cr, 11,5 gew% Co en voor de rest Fe bevat. De weergegeven metingen zijn uitgevoerd aan stangmonsters, die werden bewerkt door het op een temperatuur van 680° C houden gedurende 30 minuten, het onafgebroken koelen tot 600° C met de aangeduide snelheden en het met water koelen.
30 Monsters werden vervolgens onderworpen aan draadtrekken met als gevolg een 70% verkleining in oppervlak, opnieuw verwarmd tot een temperatuur van 600° C, gekoeld met snelheden, die exponentieel afnamen van 15 - 2° C per uur tot een temperatuur van 480° C, en tenslotte aan de lucht gekoeld. In fig. 2 is te zien, dat hoewel het energieprodukt tot een maximum wordt opgevoerd wanneer een eerste koelsnelheid van ongeveer 40° C
35 per uur wordt gekozen, de coërcitiekraft voortdurend toeneemt wanneer

8020080

de koelsnelheid afneemt.

Fig. 3 toont de uitwerking van verschillende maten van vervorming op de magnetische eigenschappen voor een als voorbeeld dienende legering, die 33 gew% Cr, 11,5 gew% Co en voor de rest Fe bevat. Het bewerken was, zoals hiervoor beschreven met betrekking tot fig. 2, behalve dat alle monsters werden gekoeld met een vaste snelheid van 40° C per uur, maar vervormd in verschillende maten. In fig. 3 is te zien, dat het volgens de uitvinding bewerken, dat het vervormen omvat, resulteert in aanzienlijk verbeterde magnetische eigenschappen in vergelijking met het bewerken, waarin geen vervormen is vervat.

Samenstellende elementen Fe, Cr en Co moeten bij voorkeur in combinatie aanwezig zijn in de legering in een hoeveelheid van althans 95 gew%, waarbij de rest van ten hoogste 5 gew% een of meer elementen kan omvatten, zoals bijvoorbeeld ferriet-vormende elementen Zr, Mo, V, Nb, Ta, Ti, Al, Si of W, zeldzame aardtoevoegingen of verontreinigingen van N, C, O of Mn. In het belang van het tot een minimum beperken van een ongewenste niet-magnetische gammafase, moeten verontreinigingen in de legering bij voorkeur aanwezig zijn in hoeveelheden van minder dan 0,05 gew% N, minder dan 0,05 gew% C, minder dan 0,1 gew% O, minder dan 0,5 gew% Mn. Ferriet-vormende elementen kunnen worden toegevoegd voor het tegengaan van gammavorming in hoeveelheden van althans 0,1 gew%, waarbij echter voor het tot een minimum beperken van de ontwikkeling van een ongewenste sigmafase, hun aanwezigheid in de legering niet de volgende voorkeursgrenzen mag overschrijden: 1 gew% Zr, 5 gew% Mo, 5 gew% V, 3 gew% Nb, 3 gew% Ta, 5 gew% Ti, 3 gew% Al, 3 gew% Si en 5 gew% W.

In het belang van voldoende ontleding van de fazen, is het Cr-gehalte bij voorkeur althans 20 gew%, en in het belang van het tot een minimum beperken van de vorming van een sigmafase is het Cr-gehalte bij voorkeur niet meer dan 40 gew% van het gecombineerde Fe-Cr-Co-gehalte van de legering. In het belang van voldoende kinetische aanspreking, is het Co-gehalte bij voorkeur althans 3 gew%, en in het belang van het tot een minimum beperken van de vorming van een gammafase is het Co-gehalte bij voorkeur niet meer dan 20 gew% van het gecombineerde Fe-Cr-Co-gehalte van de legering.

Uitstekende magnetische eigenschappen worden bereikt wanneer het Co-gehalte althans 5 gew% is. Voor het tot een minimum beperken van de vorming van een niet-magnetische gammafase mag het Co-gehalte in afwezig-

heid van ferriet-vormende elementen bij voorkeur 15 gew% niet overschrijden.

De geopenbaarde verouderings-vervormings-verouderingswerkwijze, zoals toegepast bij Fe-Cr-Co-legeringen, kan worden beschouwd als leidend naar de produktie van een anisotropische, fijnschalige, ontlede

5 tweefazige structuur, die een ijzerrijke fase en een chroomrijke fase omvat. Een dergelijke structuur kan in hoofdzaak het gevolg zijn van kernvorming en groei of kan bij voorkeur het gevolg zijn van het in hoofdzaak spinodaal ontleden, zoals wenselijk in het belang van het ont-

10 wikkelen van een hoge vierkantsfactor van de hysteresis en een grote coërcitiekraft in de legering. Uitgedrukt in een dergelijke structuur, is zowel de korrelgrootte als de morfologie van de ijzerrijke fase tot een optimum opgevoerd, voorafgaande aan het tot een optimum opvoeren van het samenstellingsverschil tussen de fazen door een verouderings-

15 behandeling, gevolgd door een plastische vervorming, die de deeltjes uitrekt in de richting van de vervorming, en de deeltjesdiameter of -dikte verkleint tot de optimum waarde. Het aanvullend uiteindelijk verouderen vergroot de samenstellingsuitgestrektheid van de uitgerekte deeltjes en verbetert de magnetische eigenschappen. Als gevolg van de

20 langwerpige korrelgedaante, wordt een sterke magnetische anisotropie ontwikkeld, die een opvallende verhoging tot gevolg heeft van de vierkantsfactor van de hysteresislus en het magnetische energieprodukt.

Magnetische eigenschappen, verkregen in magnetische Fe-Cr-Co-legeringen zijn in het algemeen een coërcitiekraft in het bereik van

25 100 - 1500 Oersted, een remanentie in het bereik van 9000 - 14000 Gauss, een vierkantsfactor van de verhouding van remanentie tot verzadiging in het bereik van 0,90 - 0,99 en een maximum energieprodukt in het bereik van 0,6 - 8 MGoe. Als gevolg van de plastische vervorming zijn bovendien de korrels langwerpig voor het zodoende resulteren in slankheden in

30 een voorkeursbereik van 1 : 1,7 tot 1 : 20.

Er is een aantal aspecten van de geopenbaarde werkwijze, die deze in het bijzonder geschikt maken voor grootschalige industriële toepassing. De eerste temperatuur en houdtijd kunnen bijvoorbeeld binnen betrekkelijk brede bereiken veranderlijk zijn, welke kenmerken voordelig

35 zijn wanneer zware ladingen worden bewerkt, waarbij langdurig verwarmen nodig is voor het bereiken van evenwichtstemperatuur, en waarbij zelfs op de evenwichtstemperatuur er enige onregelmatigheid kan zijn van de

8020080

temperatuur in een grote oven. Ook worden kleine schommelingen in de legeringssamenstelling, zoals deze van lading-tot-lading kunnen optreden, gemakkelijk opgenomen. Verder zijn de voornaamste voordelen van de nieuwe werkwijze het gemak van bewerken in afwezigheid van een magnetisch veld en toepasbaarheid voor legeringen, waarvoor de Curie-temperatuur aanzienlijk lager ligt dan de spinodale temperatuur, welk laatste kenmerk in het bijzonder voordelig is in het geval van legeringen, waarvan de Curie-temperatuur met althans 20°C lager ligt dan de spinodale temperatuur. In het geval van Fe-Cr-Co-legeringen worden sterk magnetische eigenschappen bereikt bij betrekkelijk lage cobaltgehalten, waarbij bijvoorbeeld in een legering, die 11,5 gew% Co bevat, een maximum energieprodukt $(BH)_{\text{max}}$ van meer dan 5 MGOe, een coërcitiekraft van 800 Oersted en een remanentie van 12000 Gauss worden bereikt. Dergelijke eigenschappen zijn vergelijkbaar met die, verkrijgbaar in

15 wijd verbreid gebruikte Fe-Al-Ni-Co-legeringen voor permanenten magneten met een hoge energie, welke legeringen aanzienlijk grotere hoeveelheden Co bevatten en die een ingewikkelde magnetisch veld-warmtebehandeling vereisen.

Naast het gevolg zijn van het uittrekken van een tweefazige ontlede structuur, kunnen verbeterde eigenschappen het gevolg zijn van andere fysische gevolgen, zoals bijvoorbeeld textuurvorming, vergroting van dichtheden van dislocaties en puntfouten, veroorzaakt door plastische vervorming bij betrekkelijk lage temperaturen. Volgens H. Trauble "The Influence of Crystal Defects on Magnetisation Process in Ferromagnetic Single Crystals", Magnetism and Metallurgy, Vol. 2, blz. 621, 1969 (A. Berkowitz en E. Kneller, redacteurs) leidt een vergroting van dislocaties en puntfouten tot een vergroting coërcitiekraft. Bovendien kan de door vervorming teweeg gebrachte verbeterde kinetika van de faseontleding gedurende het uiteindelijk verouderen eveneens de eigenschappen verbeteren. Tenslotte dragen gevolgen, zoals korreluittrekking, verkleining van korreldiameter of -dikte en grote dichtheid van dislocaties en puntfouten alle bij tot een vergroting mechanische sterkte, die in het belang van stijfheid en stabiliteit tijdens bedrijf, een belangrijke factor kan zijn, in het bijzonder in dunne magneten of magneten

35 met een kleine diameter.

Magnetten, gemaakt uit de legering van de uitvinding met door vervorming teweeg gebrachte anisotropie kunnen bijvoorbeeld dienen als

magneten in erelais, bellen, elektro-akoestische overdragers, zoals luidsprekers en telefoonhorens.

In de volgende voorbeelden werd de voorbereiding van de legering-monsters uitgevoerd door het gebruikelijke smelten, gieten, met warmte bewerken, met koude bewerken en het oplossingsontharden. Magnetische eigenschappen, overeenkomende met elk monster, zijn opgenomen in tabel I.

Voorbeeld 1

Aan 0,1 inch (2,54 mm) diameter stangmonsters van een legering, die 27 gew% Cr, 10,5 gew% Co en voor de rest Fe bevatte, werd een eerste verouderingsbehandeling gegeven door het gedurende een uur op 700° C houden, een onafgebroken koelen met een snelheid van 15° C per uur en een blussen. De monsters werden vervolgens vervormd door draadtrekken met als gevolg een oppervlakteverkleining van 55%. De legering werd weer verwarmd tot een temperatuur van 600° en gekoeld met snelheden, die exponentieel afnamen van 15 tot 2° C per uur tot een eindtemperatuur van 480° C, gevolgd door het aan de lucht koelen.

Voorbeeld 2

Monsterafmeting, -samenstelling en bewerking waren dezelfde als in voorbeeld 1, behalve dat het in zadels lassen werd gebruikt in plaats van het draad trekken.

Voorbeeld 3

0,1 Inch (2,54 mm) diameter stangmonsters van een legering, die 33 gew% Cr, 11,5 gew% Co en voor de rest Fe bevatte, werden op 680° C gehouden gedurende 30 minuten, onafgebroken afgekoeld tot 600° C met een snelheid van 40° C per uur en met water gekoeld. De monsters werden onderworpen aan draad trekken met als gevolg een verkleining in oppervlakte van 67%, en aan een laatste verouderings-warmtebehandeling, zoals in voorbeeld 1.

Voorbeeld 4

0,1 Inch (2,54 mm) diameter stangmonsters van een legering, die 29 gew% Cr, 13,5 gew% Co en voor de rest Fe bevatte, werden op 680° C gehouden gedurende 30 minuten, gekoeld tot 605° C met snelheden, die afnamen van 80 tot 40° C per uur en gedurende 30 minuten daarop gehouden, voorafgaande aan het met water blussen. Na het draad trekken tot een oppervlakteverkleining van 60%, werd een laatste verouderingsbehandeling gegeven, zoals in voorbeeld 1.

8020080

Voorbeeld 5

Een aantal 0,1 inch (2,54 mm) dikke monsters van een legering, voorzien van dezelfde samenstelling als de legering van voorbeeld 1, werd op 660 - 720° C gehouden gedurende tijden in het bereik van 10
 5 minuten tot een uur. Monsters werden voortdurend afgekoeld tot een temperatuur in het bereik van 585 - 615° C met een snelheid van 25° C per uur en met water gekoeld. Na een tussenvervorming met als gevolg een verkleining van 50 - 70% van het oppervlak door het koud walsen, werd aan de monsters een laatste veroudering gegeven, zoals in voor-
 10 beeld 1.

Voorbeeld 6

0,8 Inch (20,3 mm) diameter stangen van een legering, die 33 gew% Cr, 11,7 gew% Co en voor de rest Fe bevatte, werden op 680° C gehouden gedurende een uur, onafgebroken gekoeld met een snelheid van
 15 40° C per uur tot 605° C, gekoeld tot 400° C en warm in zadels gesmeed bij die temperatuur tot 0,50 inch (12,7 mm) diameter stangen met als gevolg een oppervlakteverkleining van 61%, en aan de lucht gekoeld. Een laatste verouderingswarmtebehandeling werd gegeven zoals in voorbeeld
 1.

20 Voorbeeld 7

Aan 0,1 inch (2,54 mm) diameter monsters van een legering, die 30 gew% Cr, 10 gew% Co, 0,7 gew% Si en voor de rest Fe bevatte, werd een eerste verouderingsbehandeling gegeven door het op 670° C houden, het onafgebroken afkoelen met een snelheid van 15° C per uur en het blussen.
 25 Monsters werden vervormd door draadtrekken met als gevolg een oppervlakteverkleining van 60%, weer verwarmd tot een temperatuur van 600° en gekoeld met snelheden, die exponentieel afnamen van 15 - 2° C per uur tot een eindtemperatuur van 480° C.

Voorbeeld 8

30 0,1 Inch (2,54 mm) diameter stangmonsters van een legering, die 25 gew% Cr, 8 gew% Co, 1,3 gew% Si en voor de rest Fe bevatte, werden bewerkt, zoals beschreven in voorbeeld 7.

Voorbeeld 9

35 0,1 Inch (2,54 mm) diameter stangmonsters van een legering, die 29 gew% Cr, 15 gew% Co, 1 gew% Al, 0,4 gew% Zr en voor de rest Fe bevatte, werden bewerkt zoals beschreven in voorbeeld 7, behalve dat het eerste koelen plaats vond met een snelheid van 50° C per uur, en het

8020080

uiteindelijke koelen plaats vond met snelheden, die afnamen van 30 - 2° C per uur.

Voorbeeld 10

- 0,1 Inch (2,54 mm) diameter stangmonsters van een legering, die
 5 33 gew% Cr, 7 gew% Co en voor de rest Fe bevatte, werden bewerkt door
 verwarming tot 650° C, onafgebroken koelen tot 590° C met een snelheid
 van 4° C per uur, en blussing. Monsters werden op kamertemperatuur vervormd
 door draadtrekken met als gevolg een oppervlakteverkleining van 65%,
 opnieuw verwarmd tot 585° C en onafgebroken gekoeld tot 500° C met
 10 een snelheid van 8° C per uur.

TABEL I

	Voorbeeld	B_r	B_r/B_s	H_c	$(BH)_{max}$
		Gauss		Oersted	MG0e
15	1	133000	0,99	500	4,2
	2	13200	0,98	450	3,4
	3	12000	0,99	785	5,3
	4	13000	0,99	570	4,8
	5	12500	0,91	450	3,1
20	6	11780	0,99	660	4,5
	7	11700	0,98	500	4,2
	8	12210	0,98	250	2,0
	9	12600	0,98	470	3,7
	10	11900	0,99	460	3,5

8020080

CONCLUSIES :

1. Werkwijze voor het produceren van een magnetisch voorwerp, welke werkwijze het behandelen omvat van een legering voor het verbeteren van zijn magnetische eigenschappen, welke legering een kenmerkende temperatuur heeft, aangeduid als T_1 , zodat de legering zich in
5 een vaste, in hoofdzaak enkelfazige toestand bevindt op temperaturen in een eerste temperatuursbereik, waarvan de onderste grens gelijk is aan T_1 , en dat de legering zich in een veelfazige toestand bevindt op temperaturen in een tweede temperatuursbereik, waarvan de bovenste grens gelijk is aan T_1 , welke behandeling de stappen omvat van a) het in de
10 legering ontwikkelen van deeltjes van een sterk magnetische fase door het geregeld verlagen van de temperatuur van de legering vanaf een eerste temperatuur in het eerste bereik naar een tweede temperatuur in het tweede bereik, en b) het ontwikkelen van magnetische anisotropie in de legering en, naar keuze, c) het verouderen van de legering, gekenmerkt
15 door het uitvoeren van het ontwikkelen van de magnetische anisotropie door het onderwerpen van de legering aan plastische vervorming, hetgeen een verkleining van dwarsdoorsnede-oppervlakte tot gevolg heeft van althans 30% wanneer de temperatuur van de legering zich in het tweede
20 bereik bevindt, waardoor de deeltjes worden vervormd met als gevolg een deeltjesdikte in het bereik van 200 - 2000 Angstrom.
2. Werkwijze volgens conclusie 1 gekenmerkt door het kiezen van de legering uit Cu-Ni-Fe, Cu-Ni-Co, Fe-Al-Ni, Fe-Al-Ni-Co en Fe-Cr-Co.
3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2 gekenmerkt door het gedurende de plastische vervormingsstap op de tweede temperatuur houden van
25 de legering.
4. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2 met het kenmerk, dat de legering, voorafgaande aan de plastische vervormingsstap wordt geblust tot een temperatuur, die geschikt is voor het uitvoeren van de plastische vervorming, zoals de kamertemperatuur.
- 30 5. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2 of 3 of 4, met het kenmerk, dat, wanneer althans 95 gew% van de samenstelling van de legering bestaat uit Fe, Cr en Co, waarbij het Cr-gehalte van de legering in het bereik ligt van 20,40 gew% van deze hoeveelheid en het Co-gehalte van de legering in het bereik ligt van 3 - 20, bij voorkeur 5 - 15 gew% van
35 deze hoeveelheid, en welke legering aanvullend, althans één ferriet-vor-

8020080

mend element kan bevatten, gekozen uit 0,1 - 1 gew% Zr, 0,1 - 5 gew% Mo, 0,1 - 5 gew% V, 0,1 - 3 gew% Nb, 0,1 - 3 gew% Al, 0,1 - 3 gew% Si en 0,1 - 5 gew% W, het geregeld verlagen van de temperatuur van de legering vanaf de eerste naar de tweede temperatuur wordt uitgevoerd met een snelheid, die over in hoofdzaak het gehele bereik van temperaturen tussen de eerste temperatuur en de tweede temperatuur in het bereik ligt van 0,5 - 100,0, bij voorkeur van 1 - 60° C per uur.

6. Werkwijze volgens conclusie 5 in samenhang met conclusie 3, gekenmerkt door het uitvoeren van de plastische vervormingsstap, wanneer de tweede temperatuur in het bereik ligt van 575 - 625° C.

7. Werkwijze volgens conclusie 5 of 6 gekenmerkt door het uitvoeren van het verouderen van de legering na de plastische vervormingsstap door het verlagen van de temperatuur van de legering vanaf een tweede temperatuur in het bereik van 575 - 625° C naar een derde temperatuur in het bereik van 470 - 570° C met een snelheid, die over in hoofdzaak het gehele bereik van temperaturen tussen de tweede en de derde temperatuur, loopt van 2 - 30° C per uur.

8. Werkwijze volgens conclusie 5 of 6 of 7 gekenmerkt door het beginnen met het geregeld verlagen van de temperatuur (stap a) vanaf een eerste temperatuur, die bij voorkeur in het bereik ligt van 650 - 775° C.

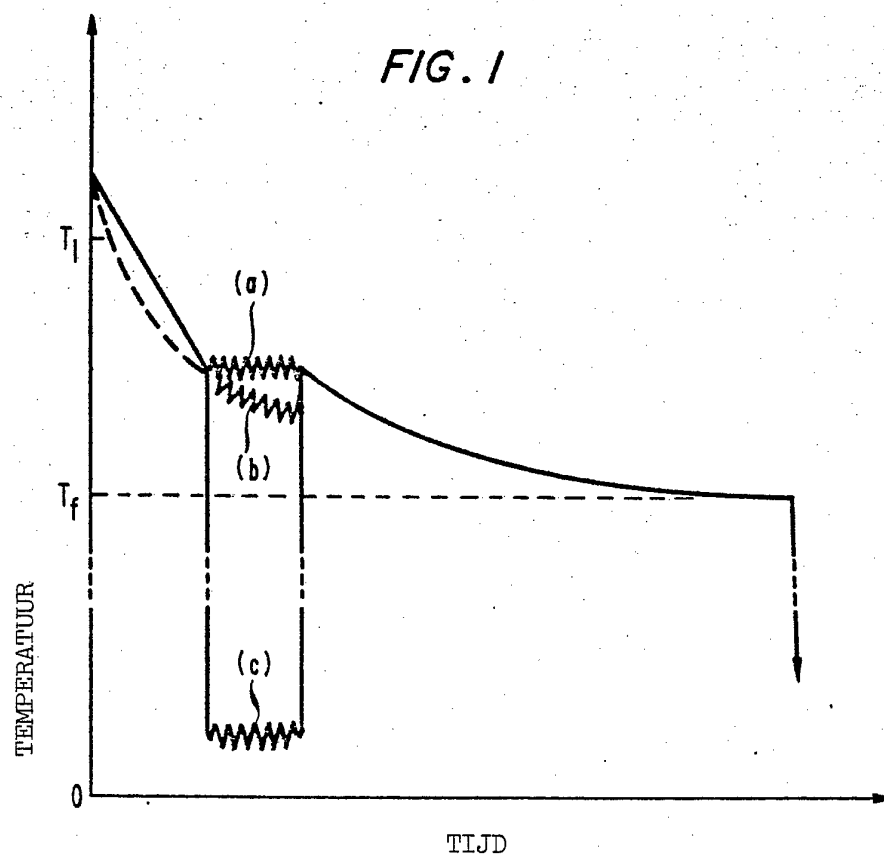
9. Werkwijze volgens een der voorgaande conclusies 1 - 8 gekenmerkt door het a) in hoofdzaak rechtlijnig of b) in hoofdzaak exponentieel uitvoeren van het verlagen van de temperatuur vanaf de eerste temperatuur naar de tweede temperatuur.

10. Magnetisch voorwerp, dat een lichaam omvat van een legering, die een kenmerkende temperatuur T_1 heeft, zodat de legering zich in een vaste, in hoofdzaak enkelfazige toestand bevindt op temperaturen binnen een bereik boven T_1 , en in een veelfazige toestand op temperaturen binnen een tweede bereik beneden T_1 , met het kenmerk, dat de microstructuur en de korrels van de legering worden uitgerekt ten opzichte van een niet-behandelde legering voor het zodoende hebben van een slankheid in het bereik van 1 : 1,7 tot 1 : 20, waardoor de legering een coërcitiekraft heeft in het bereik van 100 - 1500 Oersted, een remanentie in het bereik van 9000 - 14000 gauss, een vierkantsfactor van remanentie tot verzadiging van althans 0,9 en een maximum energieprodukt in het bereik van 0,6 - 8 MGOe.

8020080

8020080

1.



Western Electric Company, Incorporated.

8020080

FIG. 2

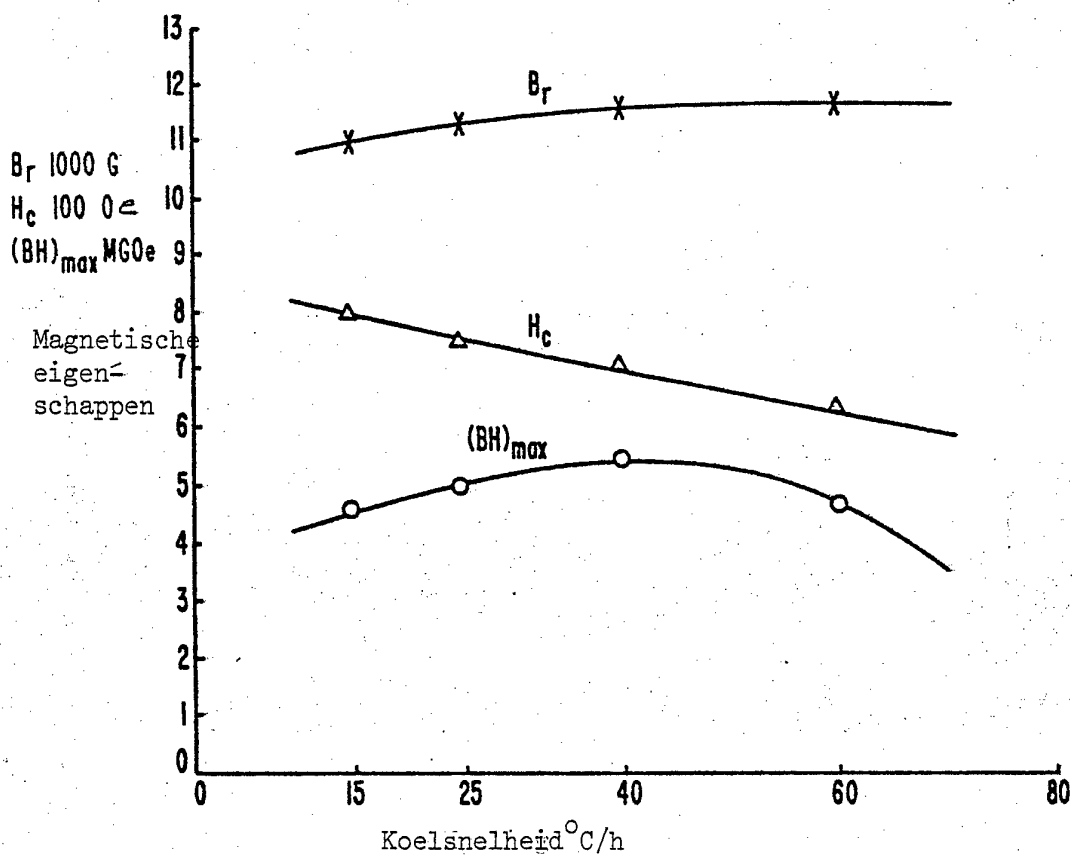


FIG. 3

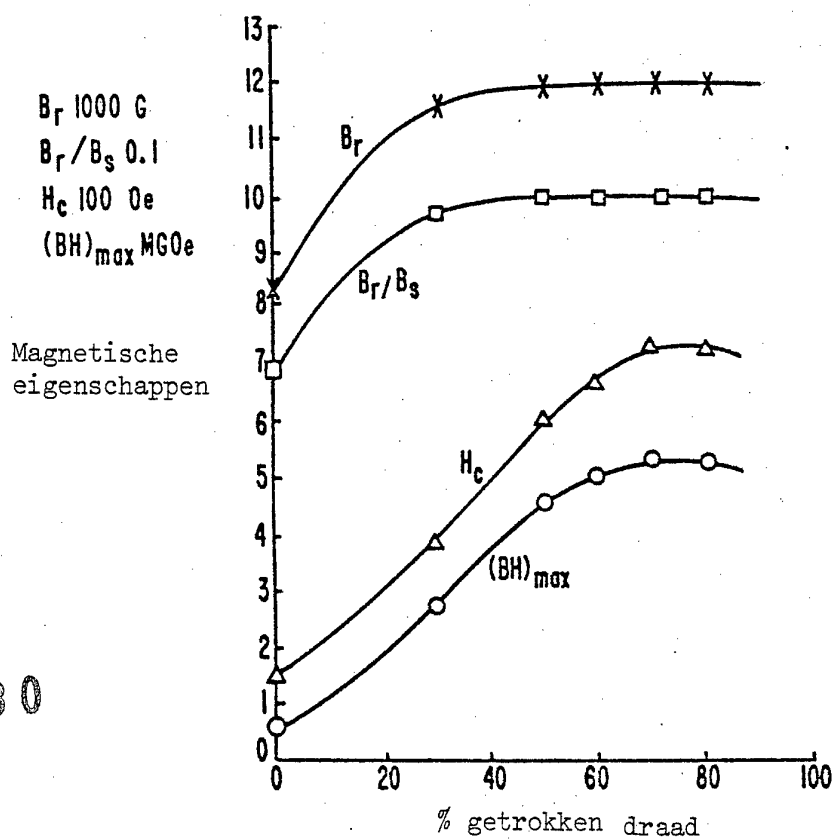


FIG. 4

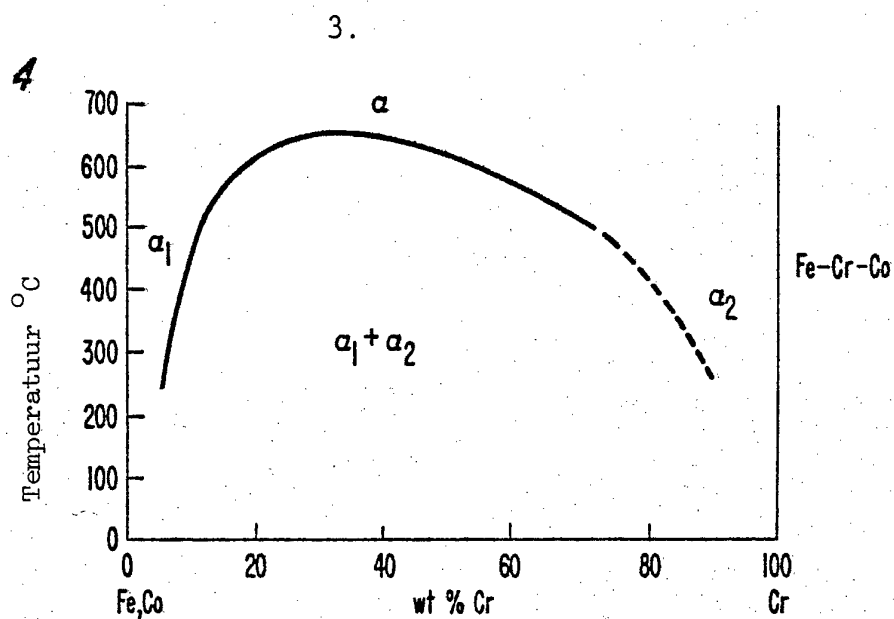


FIG. 5

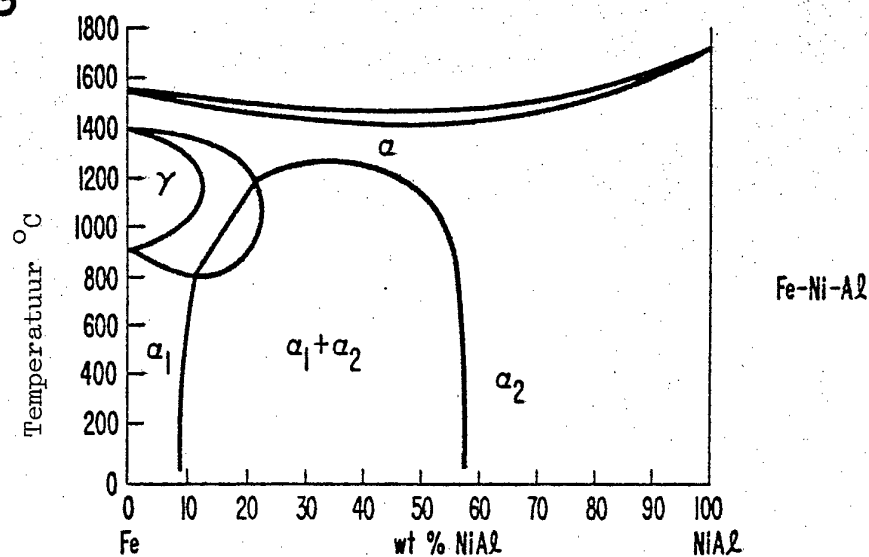


FIG. 6

