

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 536 414**

51 Int. Cl.:

H01F 1/03 (2006.01)

H01L 41/20 (2006.01)

C22C 19/00 (2006.01)

C22C 19/05 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.12.2009** **E 09015426 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.02.2015** **EP 2339595**

54 Título: **Material magnético de aleación con memoria de forma**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.05.2015

73 Titular/es:

ETO MAGNETIC GMBH (100.0%)
Hardtring 8
78333 Stockach, DE

72 Inventor/es:

LAUFENBERG, MARKUS, DR. y
PAGOUNIS, EMMANOUEL, DR.

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 536 414 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Material magnético de aleación con memoria de forma

La presente invención se refiere a un material magnético de aleación con memoria de forma, a un elemento accionador fabricado con un material de aleación con memoria de forma de ese tipo, así como a una utilización de un material de ese tipo, o bien de un elemento accionador de ese tipo.

Del estado de la técnica son conocidos desde hace largo tiempo materiales que modifican su forma como reacción a una aplicación de un campo magnético. Los materiales de ese tipo son denominados típicamente como materiales magnetoplásticos, como MSMA (Magnetic Shape Memory Alloys) o bien como FSMA (Ferromagnetic Shape Memory Alloys); en el sentido de la presente publicación, el concepto de "de aleación magnética con memoria de forma", o bien de "material magnético de aleación con memoria de forma" ha de utilizarse como concepto de un material de aleación que realiza una modificación de longitud y/o de forma con la aplicación de un campo magnético.

Del estado de la técnica son conocidas al respecto distintas aleaciones, en la forma de una aleación (ferro)magnética con memoria de forma, que muestran dilataciones en el campo de algún porcentaje (referido a una dimensión de un cuerpo respectivo del material magnético de aleación con memoria de forma), inducidas a través de un campo magnético externo.

Del estado de la técnica es conocido que aleaciones de FePd, además de las de NiMn-Ga, y también las de NiFeGa-muestran un comportamiento de dilatación de ese tipo, inducido por un campo magnético.

Sin embargo, la temperatura de utilización, así como con ello la utilidad técnica de las aleaciones de ese tipo está limitada a través de la llamada temperatura de Curie (T_c), a partir de la cual el material ya no es ferromagnético, así como está limitada a través de la llamada temperatura de cambio de fase, en la que tiene lugar el cambio de una fase martensítica del material a una fase austenítica. Por encima de cada uno de éstos límites de temperatura ya no aparece el efecto de dilatación proyectado, inducido magnéticamente y quizá utilizado para elementos de regulación, de forma que la más baja de esas dos temperaturas describe el límite de utilización para un respectivo material, o bien de una utilización del mismo a realizar.

En el caso de los materiales magnéticos de aleación con memoria de forma conocidos, la más baja de las dos temperaturas T_C y T_a está situada típicamente en valores de hasta 65°C, de forma que queda excluida especialmente la utilización industrial, o bien la utilización especialmente deseable de los materiales de ese tipo en relación con accionadores en el campo del automóvil; así, las temperaturas aproximadas existentes en el recinto del motor de un automóvil sobrepasarían regularmente ese límite de temperatura, de forma que ya no está garantizado un funcionamiento fiable del accionador con la ayuda de los materiales magnéticos de aleación con memoria de forma.

Del documento JP 2002 285 269 A (Dido Steel Co.Ltd.), y allí especialmente la tabla 6, es conocido un material aleado, el cual presenta Ni, Nn, Ga, y además está presente el Co.

De aquí, el objetivo de la presente invención es conseguir un material (ferro)magnético de aleación con memoria de forma que presente, con respecto al estado de la técnica, una temperatura de Curie incrementada, así como una temperatura incrementada de cambio de fase, y en ello al mismo tiempo elevadas propiedades de dilatación inducida por campo magnético, y con ello que sea apropiado para utilizaciones en ambientes en los que existan temperaturas más elevadas, especialmente temperaturas por encima de 65°C, preferentemente temperaturas por encima de 80°C, y más preferentemente temperaturas por encima de 100°C. Además ha de conseguirse un elemento accionador basado en un material de aleación magnética con memoria de forma de ese tipo, y ha de lograrse una utilización para un elemento accionador de ese tipo, así como para un material de aleación magnética con memoria de forma de ese tipo.

El objetivo se alcanza a través de un material de aleación magnética con memoria de forma con las características de las reivindicaciones 1 y 3, del elemento con memoria de forma (elemento accionador) según la reivindicación independiente 11, así como de la utilización según las reivindicaciones 12 y 13; perfeccionamientos ventajosos de la invención están descritos en las reivindicaciones subordinadas.

De forma ventajosa, según la invención, el material de aleación magnética con memoria de forma posee una base compuesta por NiMnGa, con proporciones en atom-% definidas a través de los parámetros a, b, c, según la reivindicación principal. Adicionalmente, el material de aleación según la invención presenta al menos Co, pudiendo estar presente el Co también en combinación con Fe y/o Cu, según las proporciones en atom-% predeterminadas en la reivindicación principal con los parámetros d, e, f, presentando la base, compuesta por NiMnGa, una proporción (en atom-%) de al menos un 85%, y sin haber tenido en cuenta en la práctica las típicas impurezas que aparecen con otros elementos en las composiciones proporcionales.

Es decir, que de forma ventajosa según la invención ha resultado que una porción de cobalto (limitada, es decir, situada por debajo del 15%) en la aleación con memoria de forma repercute positivamente sobre una alta

temperatura de Curie, así como sobre una temperatura de cambio de fase, apareciendo además una dilatación inducida por campo magnético. En el perfeccionamiento según la invención se han significado como especialmente favorables y ventajosas las porciones de cobalto (en atom-%) de menos del 6% del conjunto de la aleación, y aún más de < 3% del conjunto de la aleación, habiéndose obtenido resultados especialmente buenos cuando el cobalto apareció en la aleación bien sin Fe y sin Cu, o bien estaba presente solamente en combinación con Fe en la aleación, en unión con la base de NiMnGa predefinida según la reivindicación.

En la práctica pudo realizarse de esa forma una temperatura de Curie, así como una temperatura de cambio de fase del material ferromagnético de aleación con memoria de forma que estaba situada por encima de 65°C, situándose combinaciones especialmente favorables por encima de 80°C, por encima de 100°C, o incluso por encima de 120°C, de forma que, a este respecto, una utilización en entornos a alta temperatura por primera vez mediante un accionador basado en aleaciones magnéticas con memoria de forma aparece como factible y oportuna.

Además, en el marco de la invención pudo observarse, de forma ventajosa, que los materiales de aleaciones magnéticas con memoria de forma fabricados según la invención posibilitan sin problemas dilataciones proporcionales (referidas a una medida de partida a lo largo de al menos una dimensión, sin la acción de un campo magnético) en el campo entre un 0,1% y más del 6% (dilatación libre inducida por un campo magnético), siendo este comportamiento de dilatación dependiente de la temperatura en la forma esperada, y alcanzándose las dilataciones mínimas citadas especialmente por encima de las temperaturas críticas de 65°C, o bien de 80°C. También pueden alcanzarse dilataciones comparables, inducidas por campos magnéticos a las temperaturas citadas, bajo una tensión mecánica previa, típicamente > 0,1 Mpa, preferentemente > 0,5 Mpa, y más preferentemente > 2 Mpa.

Con ello, la presente invención es apropiada, de forma especialmente favorable, para fabricar un elemento accionador, el cual puede ser utilizado como elemento (magnético) de regulación a través de una combinación adecuada con un generador de campo magnético, por ejemplo una unidad de bobina, para finalidades múltiples de regulación en los campos del automóvil, industriales y otros, posibilitando las características favorables de temperatura, como se ha indicado anteriormente, una utilización por encima de los 65°C, preferentemente por encima de los 80°C, y más preferentemente por encima de los 100°C.

En ello, la presente invención no está limitada a la fabricación de elementos accionadores como cuerpos mono- o policristalinos, mas bien la invención abarca, y en su perfeccionamiento es posible fabricar el material como un cuerpo espumado, un polvo, una capa (fina) de película, una banda, o de otra forma, por ejemplo en combinación con otros materiales como material compuesto.

Como resultado, a través de la presente invención puede incrementarse significativamente hacia arriba, de forma sorprendente y sin embargo sencilla, el límite de temperatura de los materiales magnéticos usuales de aleación con memoria de forma, de manera que los materiales magnéticos de aleación con memoria de forma realizados según la invención, o bien los accionadores realizados con los mismos, se abran a nuevas aplicaciones de regulación, especialmente en entornos a altas temperaturas.

Otras ventajas, características y detalles de la invención se desprenden de la siguiente descripción de ejemplos preferidos de ejecución, así como de las citadas recetas y aplicaciones del procedimiento.

Ejemplo 1:

Un material con memoria de forma

Ni_{49,4} Mn_{27,6} Ga_{20,9} Co_{2,0}

Es decir: a = 49,4; b = 27,6; c = 20,9; d = 2,0; e = 0; f = 0 en el sentido de la reivindicación principal, fue fabricado en primer lugar como una mezcla, a través de pesaje, a partir de materiales elementales de partida, y después fundido mediante fusión por inducción.

Con la ayuda del llamado procedimiento Bridgman (véase por ejemplo D.L. Schlägel, Y.L. Wu, W. Zhang, TA Lograsso: Chemical segregation during bulk single crystal preparation of Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape memory alloys, Journal of Crystal Growth, vol. 312 (2000), páginas 77-85, o bien A.J. Elliott, T.M. Pollock: Thermal analysis of the Bridgman and Liquid-Metal-Cooled directional solidification Investment casting processes, Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 38 (2007), páginas 871-882, ambas fuentes son válidas en cuanto a las formas de proceder para la fabricación de cristales, descritas en las mismas, como pertenecientes a la invención en la presente publicación), se fabricó un cuerpo monocristalino. Este cuerpo fue sometido a tratamiento térmico a una temperatura por encima de 700°C, con el fin de su homogeneización química. A continuación se cortó de ese cuerpo, mediante electroerosión por hilo, un elemento rectangular de memoria de forma. Se analizó a continuación la modificación de la forma de ese elemento, inducida por un campo magnético a distintas temperaturas. Para ello se midieron las dimensiones geométricas del paralelepípedo antes y después de someterlo a un campo magnético, y de ahí se determinó la variación relativa de longitud del elemento rectangular a distintas temperaturas.

El elemento mostraba una dilatación libre, inducida por campo magnético, de >1,0% en todas las temperaturas medidas entre 25°C y 102 °C. La temperatura de Curie T_c estaba situada en 107°C, y la temperatura T_A de cambio

de fase estaba situada en 112°C.

Ejemplo 2:

Otros materiales con memoria de forma, según la tabla adjunta, se fabricaron de forma análoga al procedimiento según el ejemplo 1, y presentaron las características de temperatura indicadas:

5

Ni (atom%)	Mn (atom%)	Ga (atom%)	Co (atom%)	Fe (atom%)	Cu (atom%)	T _c fC)	T _A (°C)
47,4	25,8	21,6	5,1	0,0	0,0	136 °C	103 °C
48,7	27,8	19,4	2,0	2,1	0,0	129 °C	136 °C
48,2	27,1	20,7	2,9	1,1	0,0	127 °C	107 °C

REIVINDICACIONES

1. Material magnético de aleación con memoria de forma, con una temperatura de Curie (TC), así como con una temperatura de cambio de fase (TA) desde una fase martensítica a una fase austenítica, presentando Ni, Mn y Ga en su composición, así como al menos Co:
- 5 $\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Ga}_c\text{Co}_d\text{Fe}_e\text{Cu}_f$, estando indicados los valores a, b, c, d, e y f en atom-%, y cumpliendo las siguientes condiciones:
- 10 $44 \leq a \leq 51$;
 $19 \leq b \leq 30$;
 $18 \leq c \leq 24$;
 $0,1 \leq d < 3$;
 $0 \leq e \leq 14,9$;
 $0 \leq f \leq 14,9$;
 $d+e+f \leq 3$;
 $a+b+c+d+e+f = 100$;
- 15 2. Material según la reivindicación 1, **caracterizado por que** o bien es válido $e > 0$ y $f = 0$, o bien $e = 0$ y $f > 0$.
3. Material magnético de aleación con memoria de forma, con una temperatura de Curie (TC), así como con una temperatura de cambio de fase (TA) desde una fase martensítica a una fase austenítica, presentando Ni, Mn y Ga en su composición, así como al menos Co:
- 20 $\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Ga}_c\text{Co}_d\text{Fe}_e\text{Cu}_f$, estando indicados los valores a, b, c, d, e y f en atom-%, y cumpliendo las siguientes condiciones:
- 25 $44 \leq a \leq 51$;
 $19 \leq b \leq 30$;
 $18 \leq c \leq 24$;
 $0,1 \leq d < 15$;
 $0 \leq e \leq 14,9$;
 $0 \leq f \leq 14,9$;
 $d+e+f \leq 15$;
 $a+b+c+d+e+f = 100$;
- 30 **caracterizado por que**
- 35 o bien es válido $e > 0$ y $f = 0$,
o bien es válido $e = 0$ y $f > 0$,
o bien es válido $e > 0$ y $f > 0$,
o bien es válido $d \leq 5,1$.
4. Material según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** es válido $0,5 \leq d+e+f \leq 3$.
5. Material según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** la temperatura de Curie y la temperatura de cambio de fase desde una fase martensítica a una fase austenítica están situadas respectivamente por encima de 65°C, preferentemente por encima de 80°C, más preferentemente por encima de 100°C, y más preferentemente por encima de 120°C.
- 40 6. Material según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** la temperatura de Curie es más elevada que la temperatura de cambio de fase, preferentemente en al menos 10K, más preferentemente en al menos 20K.
- 45 7. Material según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** un cuerpo fabricado con el material, bajo la acción de un campo magnético de un máximo de 2T, y de una temperatura por encima de 65°C, preferentemente por encima de 80°C, más preferentemente por encima de 100°C, y más preferentemente por encima de 120°C, presenta una dilatación libre, inducida por el campo magnético, de $> 0,1\%$, preferentemente $> 1\%$, más preferentemente $> 3\%$, y más preferentemente $> 6\%$.
- 50 8. Material según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** un cuerpo fabricado con el material, bajo la acción de un campo magnético de un máximo de 2T, y de una temperatura por encima de 65°C, preferentemente por encima de 80°C, más preferentemente por encima de 100°C, y más preferentemente por encima de 120°C, presenta una dilatación libre, inducida por el campo magnético, de $> 0,1\%$, preferentemente $> 1\%$, más preferentemente $> 3\%$, y más preferentemente $> 6\%$, bajo una tensión previa de al menos 0,05 Mpa, y preferentemente bajo una tensión previa de 2Mpa.

9. Material según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** el material está fabricado como material monocristalino, especialmente con la utilización de un procedimiento Bridgman.
10. Material según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** el material es un material oligocristalino, policristalino o amorfo.
- 5 11. Elemento con memoria de forma, fabricado con el material según una de las reivindicaciones 1 a 10, para su utilización como elemento accionador en un elemento accionador y/o como elemento sensor en un sensor.
12. Utilización del material según una de las reivindicaciones 1 a 8 para la fabricación de un material compuesto, de un polvo, de una estructura de capa fina, de una banda, de fibras, o bien de espumas.
- 10 13. Utilización de un material con memoria de forma según la reivindicación 11 para la realización de un dispositivo de regulación y/o de un dispositivo sensor para la técnica del automóvil, para la técnica de la industria o de la medicina, y/o para la técnica de la medición.