

P - 9.155.-

PH. 11131.-

199174



1951 199174

10 AGO. 1951

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de N.V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN, entidad holandesa, establecida en Emmasingel 29, Eindhoven, Holanda, por:

" MEJORAS INTRODUCIDAS EN LOS MATERIALES FERROMAGNETICOS ".-

Este invento se refiere a materiales ferromagnéticos, a cuerpos hechos con los mismos, a imanes permanentes producidos a partir de tales cuerpos, y a métodos de fabricación, y también se refiere a dispositivos que comprenden tales imanes permanentes.-

5

Se sabe (véase, por ejemplo, C. Kittel, Review

199174



of Modern Physics, 21, No. 4, páginas 541-583), Octubre 1.949
y H. Fahlenbrach, Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure
92, No. 21, páginas 565-570, 1950) que polvos ferromagnéticos
que tienen una fuerte anisotropia magnética debida a anisotro-
pía del cristal, anisotropia de forma y/o anisotropia de
tensiones, es decir, que exhiben una gran diferencia en la iman-
tabilidad en direcciones diferentes, resultan más adecuados
como imanes permanentes, con tamaño decreciente de grano,
aunque el mismo material (por ejemplo, hierro) en estado
compacto debe considerarse como perteneciente a la clase de
materiales ferromagnéticos "blandos". Estos materiales desa-
rollan propiedades magnéticas permanentes con tanta mayor
claridad cuanto que los tamaños de grano resultan igual a los
de los dominios individuales de Weiss.-

El invento crea una clase de materiales ferro-
magnéticos que tienen propiedades adecuadas para la fabricación
de imanes permanentes y con la utilización de la técnica an-
terior procedente de las mencionadas publicaciones.-

De acuerdo con el invento, un material ferro-
magnético tiene una intensidad de campo de desaparición H_c
de al menos 700 Oersteds y una remanencia B_r de al menos
1200 Gauss y comprende, como constituyente esencial para ob-
tener dicha remanencia, cristales no cúbicos de polióxidos
de hierro y al menos uno de los metales bario, estroncio y
plomo, siendo posible que una fracción atómica de a lo sumo
2/5 de la cantidad de bario y/o de estroncio y/o de plomo
sea sustituida por calcio en los cristales.-



199174

La intensidad de campo de desaparición H_c ha de entenderse que significa la intensidad de campo a la cual la magnetización I , después de magnetización preliminar a saturación, alcanza el vapor cero. En dichos materiales, difiere usualmente en magnitud considerable de la intensidad de campo coercitivo H_c , que es la intensidad de campo a la cual la inductancia B , después de magnetización preliminar a saturación, alcanza el valor cero.-

El invento permite con frecuencia alcanzar valores para la intensidad de campo de desaparición H_c y la remanencia B_r que son considerablemente más altos que los antes mencionados. A fin de dar una impresión de las posibilidades que crea el invento, se menciona que se han obtenido materiales con un valor $(BH)_{max}$ de aproximadamente $1,1 \times 10^6$.-

La estructura cristalina no cúbica es, como norma, hexagonal. En muchos casos, por ejemplo, ocurre una denominada "estructura de magnetoplumbita". La expresión "estructura de magnetoplumbita" ha de entenderse significativa de una estructura cristalina hexagonal inherente al mineral magnetoplumbita, que ha sido descrito por G. Aminoff, Geologiska Föreningens Förhandlingar, 47 III, páginas 283-289, 1925. La estructura cristalina ha sido determinada por V. Adaloköld, Arkiv für Kemi, Mineralogi och Geologi, 12a, No. 29. El nombre "magnetoplumbita" fué sugerido por Aminoff en razón del ferromagnetismo del mineral comprobado por él (Véase Aminoff, L.c., pág. 286). Aminoff, sin embargo, men-



1951

199174

ciona solamente que el mineral es fuertemente atraído por un imán. Adelsköld, l.c., llega entre otras cosas a la conclusión de que la fórmula química de la magnetoplumbita debe ser $PbO \cdot 6Fe_2O_3$ y menciona además que los compuestos $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ y $SrO \cdot 6Fe_2O_3$ también examinados por él tienen una estructura cristalina similar a la de la magnetoplumbita. Sin embargo, el autor no da ninguna información acerca del ferromagnetismo de dichos tres compuestos. El compuesto $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ fabricado a partir de Fe_2O_3 y carbonato de bario, ha sido mencionado luego por M. Erchak, jr., I. Fankuchen y R. Ward, Journal of the American Chemical Society, 68, pags. 2085-2093 (1946 II) pero, en lo referente a las propiedades ferromagnéticas, solo dicen que el sistema $BaO-Fe_2O_3$ contiene fases ferromagnéticas.-

El material ferromagnético de acuerdo con el invento puede tener una estructura de magnetoplumbita y ser de la composición $MO \cdot 6Fe_2O_3$, donde M representa al menos uno de los metales bario, estroncio, plomo y calcio. En cuanto han sido reivindicados derechos exclusivos para tales materiales y su producción en la solicitud de Patente número 198.834, estos derechos se exceptúan de los exclusivos reivindicados en la presente solicitud.-

Otra estructura hexagonal no descrita hasta ahora, que ocurre en dichos sistemas, es una que tiene una célula elemental con ejes de $5,8 \text{ \AA}$ (eje a) y 33 \AA (eje c). En cuanto se refiere al sistema $BaO-Fe_2O_3$, $-FeO$ los cristales tienen la composición aproximada $BaFe_{18}O_{27}$. Por consi-

199174



guiente, una pequeña parte del hierro está contenida en él en estado bivalente.-

5 Se menciona que, como norma, incluso cantidades bastante grandes de impurezas son admisibles en los materiales de acuerdo con el invento. A este respecto debe establecerse distinción entre las impurezas que ocurren como fases separadas además de la fase cristalina esencial y aquellas que están disueltas en la fase cristalina esencial. En este último caso, la cantidad de impureza admisible depende
10 mucho del carácter de la impureza en cuestión. Frecuentemente, incluso cantidades de hasta 40% en volumen de impurezas que ocurran como fases separadas, además de la fase cristalina esencial, son admisibles, obteniendo al propio tiempo, no obstante, los mencionados valores para la intensidad de campo de desaparición H_c y la remanencia B_r .-

15 En los experimentos que condujeron al invento, los materiales en cuestión se fabricaron usualmente calentando a una temperatura desde 900 a 1450° C., con preferencia de 1100 a 1450° C., una mezcla consistente en al menos los óxidos
20 BaO, SrO, y PbO y, además, posiblemente CaO y/o una sustancia o sustancias que puedan cambiar a uno o más de dichos óxidos al calentarse, y Fe₂O₃ y/o una sustancia o sustancias que cambie o cambien a Fe₃O₄ al calentarse, siendo posible una tolerancia bastante grande en la selección de la composición
25 cuantitativa de la mezcla inicial, en vista del hecho de que cantidades bastante grandes de impurezas en el producto final no impedirán necesariamente la consecución de las propiedades



199174

magnéticas deseadas. Según se empleén en la fabricación una temperatura de calentamiento mayor o menor y/o un calentamiento más largo o más corto, se obtiene un producto más o menos compacto con un volumen de poros relativo mayor o menor.-

5 Un volumen de poros relativo bajo (menor de 15% del volumen total) da un gran valor para la remanencia B_r . Esto parecería abogar en favor del intenso calentamiento en general, si el calentamiento intenso no pudiera dar en algunos casos un valor indebidamente bajo (menor de 700 Oerstedes) para la intensidad de campo de desaparición I_{H_c} , debido probablemente a la formación de cristales demasiado grandes. Sin embargo, es posible combinar un gran valor de la densidad aparente (y de la remanencia B_r) con un gran valor de la intensidad de campo de desaparición I_{H_c} , con el uso de un calentamiento relativamente corto, es decir, de 10 menos de una hora, por ejemplo, y en el caso de la fabricación de un cuerpo relativamente pequeño, de menos de media hora, a una temperatura que sea suficientemente alta para que el cuerpo dentro de dicho corto periodo reduzca el volumen de 15 poros relativo a un valor por debajo de 15% del volumen total. Esta temperatura depende, no sólo de la composición del material inicial, sino también en gran medida de la actividad de las sustancias reaccionantes. Cuando se hace uso de material inicial "activo", es decir, de material inicial que 20 tiene un contenido de energía incrementado debido a una división extremadamente fina (energía de superficie total incrementada) o a perturbaciones en la retícula cristalina, tal 25



199174

5 estructura compacta puede obtenerse con un proceso de calentamiento considerablemente menos intenso que con el uso de material inicial relativamente inactivo. Por consiguiente, es muy posible que los volúmenes relativos de poros de dos preparaciones obtenidas calentando dos mezclas de composiciones similares a la misma temperatura y durante el mismo periodo, difieran materialmente debido a una diferencia en actividad entre los constituyentes de las dos mezclas iniciales. Además, la composición de la mezcla inicial puede afectar en gran manera al proceso y al resultado del calentamiento. Se menciona que en la fabricación de polióxidos que contienen plomo, debe darse margen para la volatilidad relativamente grande de algunos compuestos de plomo. Esto puede hacerse, por ejemplo, usando material inicial que tenga un contenido de plomo ligeramente mayor que el deseado en el material ferromagnético a fabricar.-

10
15
20 Los materiales ferromagnéticos a que se hace referencia más arriba pueden llevarse a la forma de cuerpos ferromagnéticos, por ejemplo, calentando el material inicial en la forma deseada para el cuerpo, o moldeando el producto final de reacción en estado finamente dividido a su forma final.-

25 Los cuerpos hechos de materiales de acuerdo con el invento, después de haber sido imantados, pueden usarse como cuerpos magnéticos permanentes. Es cierto que tales cuerpos tienen una saturación magnética relativamente baja, al menos más baja que la de algunos cuerpos magnéticos per-



1951

199174

manentes consistentes en metal, y por tanto, un valor $(BH)_{max}$ menor que el de los mejores imanes permanentes conocidos hasta ahora. El inconveniente de la baja saturación magnética y del menor $(BH)_{max}$ que el de los mejores cuerpos de imán permanente que consisten en metal es compensado, sin embargo, por diversas ventajas tales como los valores sorprendentemente altos de I_c (de modo que los imanes permanentes que consisten en los materiales según el invento pueden desimantarse con gran dificultad solamente) y de B_c , un peso específico relativamente bajo, precios muy reducidos de las materias primas (los modernos imanes metálicos contienen en la mayoría de los casos cantidades considerables de cobalto y níquel, que son materias primas relativamente costosas) y, además, que incluso cantidades relativamente grandes de impurezas, no afectan a las propiedades magnéticas permanentes, al paso que los imanes metálicos han de satisfacer fuertes requisitos en cuanto se refiere a la pureza de la materia prima y a la composición.-

Una ventaja particular de los materiales según el invento para ciertos usos es la gran resistencia específica que puede obtenerse. Pueden obtenerse fácilmente valores de 10^6 ohm. cm. para la resistencia específica.-

Algunos de los materiales de acuerdo con el invento, previstos sobre o sin soporte, pueden usarse para fines de registro magnético.-

El invento se explicará ahora con más detalle con referencia a ejemplos del mismo. Los ejemplos describen

10 AGO. 1951



1951

099174

5 ensayos en los cuales las composiciones de los materiales
iniciales son muy diferentes. Por consiguiente, además de
la fase cristalina esencial para obtener los altos valores
de remanencia, pueden ocurrir grandes cantidades de impurezas
en los materiales fabricados, tales como cantidades de óxido
metálico que no han reaccionado u otros productos de reacción
no esenciales de dichos óxidos.-

E J E M P L O I.-

15 Una mezcla consistente en 201,1 grs. de car-
bonato de bario (% en peso de Ba = 68,3) y 400,5 grs. de
Fe₂O₃ (% en peso de Fe = 69,8) se muele durante 13,5 horas
con alcohol en un molino de bolas. Después de secar y tami-
zar, 300 grs., de la mezcla tamizada se preparan con el uso
de un aglutinante comunmente usado en la industria cerámica
para formar una masa amasable a partir de la cual se hacen
20 varillas de 3 mm., en sección por extrusión. Dichas varillas
se secan durante 24 horas al aire y luego se llevan a través
de un horno eléctrico. La zona de calentamiento del horno,
que tiene una longitud de 10 cm., está a una temperatura de
1310° C. La varilla atraviesa esta zona a una velocidad de
5 mm./min., de modo que el tiempo de sinterización es de 20
minutos. El proceso de sinterización tiene lugar en aire.
25 Después de haber pasado por el horno, la varilla es enfriada,
después de lo cual se miden su remanencia B_r y su intensidad
de campo de desaparición $\frac{1}{I}H_c$. Similarmente que en los ejem-



199174

10A60

Los siguientes, las mediciones se realizan a la temperatura ambiente. Los resultados son $B_r = 1.200$ Gauss, $I_{H_c} = 1940$ Oerstedts.-

5

E J E M P L O II.-

10

En una forma similar a la descrita en el Ejemplo I, una mezcla consistente en 201,1 grs., de carbonato de bario (% en peso de Ba = 68,3) y 480,6 grs., de Fe_2O_3 (% en peso de Fe = 69,8) se muele, seca y tamiza, preparándose luego con el uso de un aglutinante a la forma de una masa amasaable, expulsándose para formar varillas de 3 mm., en sección. Las varillas se sinterizan en el horno descrito en el Ejemplo I, a una velocidad de 5 mm., y a una temperatura de 1330° C. Como en el Ejemplo I, el proceso de sinterización tiene lugar en aire. La longitud de la zona de calentamiento es de 10 cm., y, por tanto, el periodo de sinterización es de 20 minutos. Las varillas así obtenidas tienen una remanencia B_r de 1510 Gauss y una intensidad de campo de desaparición I_{H_c} de 2080 Oerstedts.-

15

20

E J E M P L O III.-

25

Los materiales iniciales están constituidos por una mezcla consistente en 201,1 grs., de carbonato de bario (% en peso de Ba = 68,3) y 560,7 grs., de Fe_2O_3 (% en peso de Fe = 69,8) y se tratan en una forma similar a



199174

la descrita en el Ejemplo II. La sinterización tiene lugar al aire a 1330° C., y dura 20 minutos. Las varillas obtenidas tienen una remanencia B_r de 1600 Gauss y una intensidad de campo de desaparición H_c de 1990 Oersteds.-

E J E M P L O IV.-

Una mezcla consistente en 99,2 grs., de carbonato de bario (% en peso de Ba = 69,2) y 564,9 grs., de Fe_2O_3 (% en peso de Fe = 68,4) se muele durante 15,5 horas con alcohol en un molino de bolas. Después de secar y tamizar 300 grs., de la mezcla pasada por el tamíz, junto con un aglutinante comunmente usado en la industria cerámica, se preparan para formar una masa amasable y se expulsan para formar varillas, en una forma similar a la descrita en el Ejemplo III. Las varillas se sinterizan en aire en una estufa a una temperatura de 1330° C., a una velocidad de paso de 10 mm./min., lo cual da un tiempo de sinterización de 10 minutos. Dichas varillas tienen una remanencia B_r de 2040 Gauss y una intensidad de campo de desaparición H_c de 2380 Oersteds. La "densidad aparente" (el peso dividido por el volumen total) es de 4,87. El diagrama de rayos X mostró que se había formado una fase de magnetoplumbita y, además, un poco de α - Fe_2O_3 . Como quiera que estas dos fases tienen una "densidad a los rayos X" de 5,3, el volumen relativo de poros es, por consiguiente, $(1 - \frac{4,87}{5,3}) \times 100 = 8\%.-$

199174



951

EJEMPLO V.-

Partiendo de una mezcla consistente en 79,4 grs., de carbonato de bario (% en peso de Ba = 69,2) y 516,4 grs., de Fe_2O_3 (% en peso de Fe = 68,4), se fabrican varillas por extrusión en una forma similar a la descrita en el Ejemplo IV, cuyas varillas se conducen a través del horno descrito en el Ejemplo I a una velocidad de 5 mm., por minuto, lo cual da un tiempo de sinterización de 20 minutos. El proceso de sinterización tiene lugar en aire a una temperatura de 1330° C. Las varillas tienen una remanencia B_r de 1220 Gauss y una intensidad de campo de desaparición de I_c de 1900 Oersteds.-

EJEMPLO VI.-

Usando una mezcla consistente en 79,4 grs., de carbonato de bario (% en peso de Ba = 69,2) y 580,9 grs. de Fe_2O_3 (% en peso de Fe = 68,4), se expulsan varillas que se sinterizan en forma similar a la descrita en el Ejemplo V. La remanencia B_r de las varillas es de 1200 Gauss y la intensidad de campo de desaparición I_c es de 1950 Oersteds.-

EJEMPLO VII.-

Una mezcla consistente en 29,5 grs., de carbonato de estroncio puro y 176,1 grs., de Fe_2O_3 (% en peso de



199174

5 Fe = 69,8) después de secada a 200° C., se muele durante 4 horas con alcohol en un molino de bolas. Después de secado ulterior, el polvo se pre-sinteriza a 1100° C., en aire durante 3½ horas. Después de añadir un aglutinante, como se ha descrito en el Ejemplo I, se expuisan varillas de esta mezcla, y después de secadas durante 12 horas, se sinterizan en un horno en aire a temperatura de 1280° C., a una velocidad de paso de 10 mm./min., lo que corresponde a un tiempo de sinterización de 10 minutos. Las varillas así obtenidas
10 tienen una remanencia B_r de 2.155 Gauss y una intensidad de campo de desaparición H_c de 2.500 Oersteds. La densidad aparente* es de 4,67 grs./c.c. El diagrama de rayos X mostró que se había formado una fase de magnetoplumbita y que no había presente sustancialmente ninguna otra fase. La densidad a los rayos X de la fase de magnetoplumbita era de
15 aproximadamente 5,2 por lo que el volumen de poros relativo es aproximadamente de $(1 - \frac{4.67}{5.2}) \times 100 = 10\%.$

E J E M P L O VIII.-

25 Similarmente a como se ha descrito en el Ejemplo VII, una mezcla consistente en 14,8 grs. de carbonato de estroncio puro y 112,1 grs., de Fe_2O_3 (% en peso de Fe = 69,8) se lleva a la forma de varillas que se sinterizan en la forma descrita en el Ejemplo VII. La remanencia B_r de las varillas es de 1.535 Gauss y la intensidad de campo de desaparición H_c es de 2.880 Oersteds.-



199174

EJEMPLO IX.-

5 Una mezcla consistente en 147,6 grs., de es-
troncio puro (% en peso de Sr = 59,4) y 403,4 grs., de
Fe₂O₃ (% en peso de Fe = 68,4) se trata, después de secado
a 200° C., en la forma descrita en el Ejemplo IV. El proce-
so de sinterización tiene lugar en aire en un horno que tiene
una zona de calentamiento de 3 a 5 cm. La temperatura en la
zona de calentamiento es de 1200° C., y la velocidad de paso
10 es de 10 mm./min., de modo que la duración de sinterización
es de 3 a 5 minutos. Dichas varillas tienen una remanencia
de 1.555 Gauss y una intensidad de campo de desaparición I_{H_c}
de 3.160 Oersteds.-

15 EJEMPLO X.-

Una mezcla consistente en 147,6 grs., de car-
bonato de estroncio puro (% en peso de Sr = 59,4) y 484,1
grs., de Fe₂O₃ (% en peso de Fe = 68,4) se lleva a la for-
ma de varillas, por expulsión, en la forma descrita en el
20 Ejemplo IV. Las varillas se sinterizan en un horno (longitud
de la zona de calentamiento, 10 cm.) a 1220° C., en aire.
La velocidad de paso es de 10 mm./min., lo cual da un tiempo
de sinterización de 10 minutos. La remanencia B_r de las va-
rillas así sinterizadas es de 1.790 Gauss y la intensidad de
25 campo de desaparición I_{H_c} es de 3260 Oersteds.-

199174



951

E J E M P L O X I . -

En una forma similar a la descrita en el
Ejemplo X, una mezcla de 118,1 grs., de carbonato de estron-
cio puro (59,4% en peso de Sr) y 510,9 grs. de Fe_2O_3 (69,8
% en peso de Fe) se lleva a la forma de varillas que luego
se sinterizan a 1280° C., en aire en un horno que tiene una
zona de calentamiento de 10 cm., de longitud. La velocidad
de paso es de 10 mm./min., y por tanto el tiempo de sinte-
rización es de 10 minutos. Las varillas así sinterizadas tie-
nen una remanencia B_r de 1730 Gauss y una intensidad de cam-
po de desaparición I_{H_c} de 3090 Oersteds.-

E J E M P L O X I I . -

Usando una mezcla consistente en 103,3 grs.,
de carbonato de estroncio puro (59,4% en peso de Sr) y
503 grs., de Fe_2O_3 (69,8% en peso de Fe), se fabrican vari-
llas y se sinterizan en una forma similar a la descrita en el
Ejemplo XI. Las varillas así obtenidas tienen una remanen-
cia B_r de 1.955 Gauss y una intensidad de campo de desapari-
ción I_{H_c} de 2.900 Oersteds.-

E J E M P L O X I I I . -

Usando una mezcla consistente en 88,6 grs.,
de carbonato de estroncio puro (59,4% en peso de Sr) y 479



199174

grs., de Fe_2O_3 (69,8% en peso de Fe) se fabrican varillas y se sinterizan en una forma similar a la descrita en el Ejemplo XI. Las varillas así obtenidas tienen una remanencia B_r de 2.100 Gauss y una intensidad de campo de desaparición I_c de 2.800 Oerstedes.-

E J E M P L O X I V . -

Una mezcla consistente en 59,1 grs., de carbonato de estroncio puro (59,1% en peso de Sr.) y 580 grs., de Fe_2O_3 (68,4% en peso de Fe) se muele con alcohol en un molino de bolas durante 15 horas. Después de secada, la mezcla se expulsa para formar varillas en una forma similar a la descrita en el Ejemplo I. Después de secadas durante 12 horas, las varillas se sinterizan a 1270°C ., en aire en un horno que tiene una zona de calentamiento de 10 cm., de longitud. La velocidad de paso es de 5 mm./min., lo que corresponde a una duración de sinterización de 20 minutos. Las varillas así obtenidas tienen una remanencia B_r de 1290 Gauss y una intensidad de campo de desaparición I_c de 3080 Oerstedes.-

E J E M P L O X V . -

Una mezcla consistente en 71,1 grs., de PbO_2 (determinados por análisis) y 192,1 grs., de Fe_2O_3 (69,8% en peso de Fe) se muele con alcohol en un molino de bolas



951

199174

5 durante 4 horas. Después de secado, el polvo se moldea para formar pastillas, que se pre-sinterizan primero a 700° C., durante 3 horas y luego a 900° C., durante 3 horas. Después las pastillas se pulverizan en un mortero, siendo moldeado el polvo para formar varillas bajo una presión de 1,5 ton/cm². Las varillas se sinterizan en un horno a 1.150° C., en aire. La longitud de la zona de calentamiento es de 3 a 5 cm., y la rapidez de paso es de 10 mm./min., lo cual corresponde a un tiempo de sinterización de 3 a 5 minutos. Las varillas así obtenidas tienen una remanencia B_r de 1630 Gauss y una intensidad de campo de desaparición I_{H_c} de 1.000 Oersteds.--

10

E J E M P L O XVI.--

15 Una mezcla consistente en 71,1 grs., de PbO₂ (determinados por análisis) y 240,1 grs., de Fe₂O₃ (69,8% en peso de Fe) se muele con alcohol en un molino de bolas durante 4 horas. Después de secado, el polvo se moldea para formar pastillas. Las pastillas se pre-sinterizan primero a 700° C., durante 3 horas y luego a 900° C., durante 3 horas. Después, las pastillas se pulverizan en un mortero, siendo moldeado el polvo para formar varillas bajo una presión de 1,5 ton/cm². Las varillas se sinterizan en aire en un horno a una temperatura de 1.150° C. La longitud de la zona de calentamiento es de 3 a 5 cm., y la rapidez de paso es de 10 mm./min., lo cual corresponde a una duración de sinterización de 3 a 5 minutos. Las varillas así obtenidas tienen una re-

20

25

199174



951

manencia B_r de 1.420 Gauss y una intensidad de campo de desaparición I_{H_c} de 1.685 Oerstedes.-

E J E M P L O XVII.-

Una mezcla consistente en 35,9 grs., de PbO_2 (determinados por análisis) y 144,1 grs., de Fe_2O_3 (69,8% en peso de Fe) se muele con alcohol en un molino de bolas de hierro durante 4 horas. Después de secada en un horno secador a $150^\circ C.$, la mezcla en polvo se presinteriza a $900^\circ C.$, durante 2 horas, y luego se moldea para formar una varilla bajo una presión de $1,5 \text{ ton/cm}^2$. La varilla se sinteriza a $1,150^\circ C.$, en aire en un horno que tiene una zona de calentamiento de 3 a 5 cm., de longitud. La rapidez de paso es de 10 mm./min., lo cual corresponde a una duración de sinterización de 3 a 5 minutos. La varilla así obtenida tiene una remanencia B_r de 1.420 Gauss y una intensidad de campo de desaparición I_{H_c} de 1.830 Oerstedes. Ha de observarse que la temperatura de sinterización en este Ejemplo y en los Ejemplos XV y XVI se mantiene intencionadamente relativamente baja a fin de evitar pérdidas importantes de plomo.-

E J E M P L O XVIII.-

Una mezcla consistente en 18.74 grs., de carbonato de bario (determinados por análisis), 0,5 grs. de carbonato de calcio (determinados por análisis) y 95,55 grs.

199174



1951

5 de Fe_2O_3 (68,4% en peso de Fe) se muele con alcohol en un molino de bolas durante 4 horas. Después de secada al aire a 150° C., tiene lugar la pre-sinterización en aire a 1000° C., durante 2 horas. Esta va seguida por nueva molienda con alcohol en un molino de bolas durante 4 horas, secándose el polvo obtenido. Se moldea una varilla desde este polvo bajo una presión de 1,5 ton/cm² y se sinteriza en un horno con una zona de calentamiento de 10 cm., de longitud. La temperatura de sinterización es de 1.330° C., y la rapidez de paso es de 10 mm./min., lo cual corresponde a un tiempo de sinterización de 10 minutos. La varilla así obtenida tiene una remanencia B_r de 1.680 Gauss y una intensidad de campo de desaparición I_{H_c} de 1.110 Oersteds. El diagrama a los rayos X muestra que está presente una fase de magnetoplumbita, solamente.-

E J E M P L O I X X . -

20 En una forma similar a la descrita en el Ejemplo XVIII, una mezcla consistente en 17.76 grs., de carbonato de bario (determinados por análisis), 1.001 grs., de carbonato de calcio (determinados por análisis) y 95,55 grs., de Fe_2O_3 (68,4% en peso de Fe) se lleva a la forma de una varilla y se sinteriza. La varilla sinterizada tiene una remanencia B_r de 1.705 Gauss y una intensidad de campo de desaparición I_{H_c} de 1.110 Oersteds. El diagrama a los rayos X muestra que solamente está presente una fase de magnetoplumbita.-

199174



E J E M P L O X X . -

5 En una forma similar a la descrita en el Ejem-
plo XVIII, una mezcla consistente en 15,79 grs., de carbona-
to de bario, 2,002 grs., de carbonato de calcio y 95,55 grs.,
de Fe_2O_3 se moldea a la forma de una varilla, que se sinteri-
za al aire a $1.290^{\circ} C.$, en una estufa que tiene una zona de
calentamiento de 10 cm., de largo y a una rapidez de paso de
20 mm./min., lo cual corresponde a una duración de sinteriza-
10 ción de 5 minutos. La varilla tiene una remanencia B_r de
1.615 Gauss, y una intensidad de campo de desaparición I_{H_c} de
1.550 Oerstedts, y una densidad aparente de 4,52. El diagra-
ma a los rayos X muestra que el material obtenido consiste
casi únicamente en una fase de magnetoplumbita que tiene una
15 densidad a los rayos X de 5,2, siendo el volumen de poro re-
lativo de aproximadamente 13%.-

E J E M P L O X X I . -

20 Similarmente a como se ha descrito en los
ejemplos XVIII, XIX y XX, una mezcla consistente en 11,84
grs., de carbonato de bario, 4.004 grs., de carbonato de cal-
cio y 95,55 grs., de Fe_2O_3 se muele con alcohol en un molino
de bolas durante 4 horas. Después de secada, esta mezcla se
25 pre-sinteriza en oxígeno a $1000^{\circ} C.$, durante 2 horas, segui-
do por nueva molienda con alcohol en el molino de bolas du-
rante 4 horas. Después de secada, la mezcla se moldea bajo



199174

5 una presión de $1,5 \text{ ton/cm}^2$ a la forma de una varilla que se sinteriza a 1.200° C. , en un horno que tiene una zona de calentamiento de 10 cm., de longitud. La velocidad de paso es de 10 mm./min., lo cual corresponde a un tiempo de sinterización de 10 minutos. La varilla así obtenida tiene una remanencia B_r de 1.660 Gauss y una intensidad de campo de desaparición I_{H_c} de 1.210 Oersteds.-

E J E M P L O XXII.-

15 Una mezcla consistente en 59,5 grs., de carbonato de bario (69,2% en peso de Ba), 30,2 grs., de carbonato de calcio (40% en peso de Ca) y 500 grs., de Fe_2O_3 (69,4% en peso de Fe) se muele con alcohol en un molino de
20 bolas durante 15 horas. Después de secada, se moldea una varilla a partir de esta mezcla bajo una presión de $1,5 \text{ ton/cm}^2$ y se sinteriza en un horno a 1.280° C. El horno tiene una zona de calentamiento de 10 cm., de largo, siendo conducida la varilla a través del horno a una velocidad de 10 mm./min.,
25 lo cual corresponde a una duración de sinterizamiento de 10 minutos. La varilla así obtenida tiene una remanencia B_r de 1.595 Gauss y una intensidad de campo de desaparición I_{H_c} de 1.890 Oersteds.-

E J E M P L O XXIII.-

En una forma similar a la descrita en los Ejem

199174



plos XVIII a XXI, una mezcla consistente en 11,81 grs., de carbonato de estroncio (59,3% en peso de Sr) 2,002 grs. de carbonato de calcio y 95,55 grs., de Fe_2O_3 se lleva a la forma de una varilla por molienda, secado y moldeo. La varilla se sinteriza a $1.280^\circ C.$, en un horno que tiene una zona de calentamiento de 10 cm., de largo. La velocidad de paso es de 10 mm./min., lo que corresponde a un tiempo de sinterización de 10 minutos. La varilla así obtenida tiene una remanencia B_r de 2.320 Gauss y una intensidad de campo de desaparición H_c de 1.395 Oerstedes.-

EJEMPLO XXIV.-

Usando una mezcla consistente en 8,86 grs., de carbonato de estroncio (59,3% en peso de Sr) 4.004 grs., de carbonato de calcio y 95,55 grs., de Fe_2O_3 , se manufactura una farilla por molienda, secado, moldeo y sinterización en una forma similar a la descrita en el ejemplo XXIII. Esta varilla tiene una remanencia B_r de 2.120 Gauss y una intensidad de campo de desaparición H_c de 1.950 Oerstedes.-

EJEMPLO XXV.-

Una mezcla consistente en 59,05 grs., de carbonato de estroncio puro secado a $100^\circ C.$, (59,3% en peso de Sr) y 127,5 grs., de Fe_2O_3 (69,8% en peso de Fe) se muele con alcohol en un molino de bolas durante 7 horas. Después de secar a $110^\circ C.$, la mezcla se pre-sinteriza previamente a $1000^\circ C.$, en aire durante 4 horas. Después de otra molienda con alcohol y secado a $110^\circ C.$, se moldea una varilla a partir de la mezcla bajo una presión de $1,5 \text{ ton/cm}^2$ y se sinte-



199174

5 riza a 1.150° C., en un horno que tiene una zona de calentamiento de 4 cm., de longitud. La varilla se conduce a través del horno a una velocidad de 10 mm./min., lo cual corresponde a un tiempo de sinterización de 4 minutos. La varilla así obtenida tiene una remanencia B_r de 1.200 Gauss y una intensidad de campo de desaparición I_{H_c} de 3.710 Oerstedts.-

E J E M P L O XXVI.-

10 En una forma similar a la descrita en el Ejemplo XXV, una mezcla consistente en 14,76 grs., de carbonato de estroncio y 159,7 grs., de Fe_2O_3 se lleva a la forma de una varilla por molienda, secado y moldeo, siendo dicha varilla sinterizada a 1.280° C., en un horno que tiene una zona
15 de calentamiento de 10 cm., de longitud. La varilla se lleva a través del horno a una velocidad de 10 mm./min., lo cual corresponde a un tiempo de sinterización de 10 minutos. La varilla así sinterizada tiene una remanencia B_r de 1.200 Gauss y una intensidad de campo de desaparición I_{H_c} de 3.610 Oerstedts.-
20

E J E M P L O XXVII.-

25 Una mezcla consistente en 44,3 grs., de carbonato de estroncio (59,3% de peso de Sr), 30,2 grs., de carbonato de calcio (39,8% en peso de Ca) y 500 grs., de Fe_2O_3 (69,3% en peso de Fe) se muele con alcohol en un molino de bolas durante 15 horas. Después de secar, se produce una varilla a partir de la mezcla bajo una presión de 1,5



199174

ton/cm², siendo esta varilla sinterizada a 1.280° C., en un
horno que tiene una zona de calentamiento de 10 cm., de lon-
gitud. La varilla se conduce a través del horno a una velo-
cidad de 10 mm./min., lo cual corresponde a un tiempo de
5 sinterización de 10 minutos. La varilla así sinterizada tie-
ne una remanencia B_r de 1.645 Gauss y una intensidad de campo
de desaparición I_{H_c} de 2.460 Oerstedes.-

E J E M P L O XXVIII.-

Una mezcla consistente en 99,2 grs., de car-
bonato de bario (69,2% en peso de Ba), 73.8 grs., de carbo-
nato de estroncio (59,4% en peso de Sr) y 483,3 grs., de
15 Fe_2O_3 (69,4% en peso de Fe) se muele con alcohol en un mo-
lino de bolas durante 15 horas. Después de secar, se moldea
una varilla a partir de la mezcla y se sinteriza a 1.260° C.,
en un horno que tiene una zona de calentamiento de 10 cm.,
de longitud. La varilla se conduce a través del horno a una
velocidad de 5 mm./min., lo cual corresponde a un tiempo de
20 sinterización de 20 minutos. La varilla así sinterizada tie-
ne una remanencia B_r de 1.665 Gauss y una intensidad de campo
de desaparición I_{H_c} de 3.235 Oerstedes.-

E J E M P L O XXIX.-

En una forma similar a la descrita en el Ejem-

199174



5 plo 28, una mezcla consistente en 99,2 gras., de carbonato de bario, 73,8 grs., de carbonato de estroncio y 402 grs., de Fe_2O_3 se lleva por molienda, secado y moldeo a la forma de una varilla que se sinteriza a $1240^{\circ} C.$, en un horno que tiene una zona de calentamiento de 10 cm., de longitud. La varilla se lleva a través del horno a una velocidad de 10 mm./min., lo cual corresponde al tiempo de sinterización de 10 minutos. La varilla así calentada tiene una remanencia B_r de 1.550 Gauss y una intensidad de campo de desaparición I_c de 3.410 Oersteds.-

E J E M P L O X X X . -

15 Una mezcla consistente en 41,7 grs., de carbonato de bario (69,2% de peso de Ba), 13,3 grs., de carbonato de estroncio (59,4% en peso de Sr) y 435,5 gra., de Fe_2O_3 (69,4% en peso de Fe) se lleva por molienda, secado y moldeo a la forma de una varilla en una manera similar a la descrita en el Ejemplo XXVIII, siendo esta varilla sinterizada a $1.300^{\circ} C.$, en aire en un horno que tiene una zona de calentamiento de 10 cm., de longitud. La varilla se conduce a través del horno a una velocidad de 10 mm./min., lo cual corresponde a un tiempo de sinterización de 10 minutos. La varilla así sinterizada tiene una remanencia B_r de 1.245 Gauss y una intensidad de campo de desaparición I_c de 2.370 Oersteds.-

199174



E J E M P L O X X X I . -

5 Una mezcla consistente en 17,9 grs., de carbonato de bario (69,2% de peso de Ba), 31 grs., de carbonato de estroncio (59,4% en peso de Sr) y 435,5 grs., de Fe_2O_3 (69,4% en peso de Fe) se lleva por molienda, secado y moldeo a la forma de una varilla en una manera similar a la descrita en el Ejemplo XXVIII, siendo dicha varilla sinterizada a $1300^{\circ} C.$, en aire en un horno que tiene una zona de calentamiento de 10 cm., de longitud. La varilla se lleva a través del horno a una velocidad de 10 mm./min., lo cual corresponde a un tiempo de sinterización de 10 minutos.. La varilla así sinterizada tiene una remanencia B_r de 1.340 Gauss y una intensidad de campo de desaparición I_{H_c} de 2.640 Oersted.-

10

15

E J E M P L O X X X I I . -

20 Una mezcla consistente en 70,2 grs., de carbonato de bario (69,2% en peso de Ba), 72,5 grs., de dióxido de plomo PbO_2 (55,7% en peso de Pb) y 531,6 grs., de Fe_2O_3 (69,3% en peso de Fe) se muele con alcohol en un molino de bolas durante 15,5 horas. Después de secar, la mezcla se pre-sinteriza por calentamiento lento a $900^{\circ} C.$, y mantenimiento a esta temperatura durante 2 horas. Luego, la mezcla se moldea a la forma de una varilla que se sinteriza en aire a $1.145^{\circ} C.$, en un horno que tiene una zona de calenta-

25

199174



miento de 4 cm., de longitud. La varilla se conduce a través del horno a una velocidad de 10 mm./min., lo cual corresponde a un tiempo de sinterización de 4 minutos. La varilla así sinterizada tiene una remanencia B_r de 1,785 Gauss y una intensidad de campo de desaparación I_{H_c} de 2.840 Oerstedts.-

E J E M P L O X X X I I I . -

Una mezcla consistente en 79,4 grs., de carbonato de bario (% en peso de Ba = 69,2), y 580,9 grs., de Fe_2O_3 (% en peso de Fe = 68,4), se muele con alcohol en un molino de bolas durante 15,5 horas y se moldea, después de secada, para formar una pastilla que se calienta a 1300° C., en una atmósfera de dióxido de carbono durante 1 hora. Después de enfriar, la pastilla se pulveriza y se muele con alcohol en un molino de bolas durante 14 horas. El polvo obtenido se moldea de nuevo para formar una pastilla con el uso de un aglutinante como es común en la industria cerámica. La pastilla se pulveriza, moldeándose una varilla del polvo resultante, bajo una presión de 12 ton/cm². Esta varilla tiene una remanencia B_r de 1260 Gauss y una intensidad de campo de desaparación I_{H_c} de 700 Oerstedts.-

El diagrama a los rayos X mostró que el material consiste casi únicamente en cristales hexagonales que tienen un eje a de aproximadamente 5,8 Å y un eje c de aproximadamente 33 Å. Los cristales tienen aproximadamente la com

199 174

27 NOV



posición $BaFe_{18}C_{27}$.-- Una pequeña parte del hierro está presente en ellos en el estado bivalente, lo cual puede ser debido al calentamiento en atmósfera de dióxido de carbono, es decir, en una atmósfera pobre en oxígeno.-

5 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Holanda, con fecha 23 de Abril de 1.951, bajo el número 160.732, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto-Ley sobre Propiedad Industrial.-

- N O T A -

10 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15 1º.- Mejoras introducidas en los materiales ferromagnéticos que tienen una intensidad de campo de desaparición H_c de al menos 700 Oersteds y una remanencia B_r de al menos 1200 Gauss, y, como constituyente esencial para obtener dicha remanencia, cristales no cúbicos de polióxidos de hierro y al menos uno de los metales bario, estroncio y plomo, en los cuales en los cristales una fracción de átomo
20 de a lo sumo 0,4 de la cantidad de bario y/o estroncio y/o plomo, puede estar reemplazada por calcio.



199174

2^o.- Mejoras según se reivindican en el punto 1^o, caracterizadas porque los cristales tienen una estructura hexagonal.-

5 3^o.- Mejoras según se reivindican en el punto 2^o, caracterizadas porque los cristales son aproximadamente de la composición $MFe_{18}O_{27}$, donde M representa al menos uno de los metales bario, estroncio, plomo y calcio.-

10 4^o.- Mejoras según se reivindican en el punto 3^o, caracterizadas porque los cristales tienen virtualmente la composición $BaFe_{18}O_{27}$ y tienen una célula elemental con un eje e de aproximadamente 5,8 Å y un eje c de aproximadamente 33 Å.-

15 5^o.- Mejoras según se reivindican en uno de los puntos 1^o a 4^o, caracterizadas porque el volumen de poros relativo es menor del 15% del volumen total.-

6^o.- Mejoras según se reivindican en el punto 5^o, caracterizadas porque los cristales tienen una estructura de magnetoplumbita y una composición $MO.6Fe_2O_3$, representando M al menos uno de los metales bario, estroncio, plomo y calcio.

20 7^o.- Mejoras introducidas en los materiales ferromagnéticos según se reivindican en los puntos 1^o a 6^o, caracterizadas porque una mezcla que consiste en, al menos, uno de los óxidos BaO, SrO y PbO y/o compuestos aptos para ser convertidos en dichos óxidos al calentarse, y Fe_2O_3 y/o
25 al menos un compuesto apto para convertirse en Fe_2O_3 al calentarse, y en cuya mezcla la cantidad de bario y/o estroncio y/o plomo puede ser sustituida en parte por calcio, se calienta a una temperatura comprendida entre 900 y 1.450° C.-