

22 12 70

nocidos como material ferromagnetico para imanes permanentes de fuerza coercitiva elevada (vease Philips Technical Review, Vol. 13, nº 7, paginas 194 a 208 (1952) y patente francesa Nº 1.048792).

- 5 Esta fuerza coercitiva está intimamente relacionada con las dimensiones de las partículas microcristalinas de las cuales se compone el imán en un sentido tal que la fuerza coercitiva es maxima cuando estas partículas tienen el tamaño de los
- 10 dominios de Weiss de las substancias en consideración, a saber cuando estas partículas son inferiores que lo  $\mu$ . Comparando con los imanes de acero conocidos que en la mayoria contienen cobalto y niquel, los referidos imanes oxidicos poseen una remanencia comparativamente reducida. La remanencia
- 15 varia entre otros con la densidad (peso especifico) del imán en un sentido tal que para un tamaño promedio determinado dado de las partículas microcristalinas un aumento de la densidad está acompañado por un aumento de la remanencia. En general para
- 20 los imanes en consideración se usa una densidad superior que 4,0 por ejemplo 4,6 a 5,0.

- 25 Los imanes oxidicos en consideración se fabrican calentando una mezcla pulverulenta o compuestos de los metales en consideración, sea de los oxidos o de substancias capaces de ser convertidas en los oxidos al ver calentadas hasta una tempera-

22 12 70



tura comprendida entre 1100 y 1400°C, (la así llamada fusión). Durante esta etapa de fusión se presenta la dificultad de que un tratamiento térmico demasiado intenso produzca una recristalización, mientras que se obtienen cristales que, con miras a la fuerza coercitiva de los imanes son demasiado grandes. Por otra parte un tratamiento térmico cuya intensidad no es adecuada, da por resultados la formación de un producto de reacción comparativamente poroso que, consecuentemente, tiene una intensidad comparativamente reducida, la que naturalmente es detrimental con respecto a la remanencia elevada deseada de los imanes.

Imanes permanentes isotrópicos de este tipo de materiales poseen un valor de  $(BH)_{max}$  no superior que aproximadamente  $1,1 \times 10^6$  Gauss-Oersteds pueden obtenerse valores de  $(BH)_{max}$  considerablemente superiores mediante una orientación paralela relativa de las componentes, es decir de los imanes cristalinos microscópicamente pequeños, durante la fabricación de los imanes permanentes, de modo que se obtienen imanes permanentes anisotrópicos (vease "Zeitschrift für Physik 133, páginas 250 a 260 (1952) y Elektrotechnische Zeitschrift Vol. 13, Julio, 1º 1953, páginas 388 a 389). Mediante esta orientación de los imanes cristalinos puede mejorarse considerablemente la remanencia de los



195

22 12 70

imanes permanentes, en la mayoría de los casos en algún grado a expensas de la fuerza coercitiva, de modo que pueden lograrse valores de  $(BH)_{\max}$  de  $1,75 \times 10^6$  Gauss-Oersted y superiores. En este caso el

5 procedimiento es el siguiente: Una mezcla pulverulenta de los óxidos metálicos, preferentemente en una relación molecular de  $MO:Fe_2O_3$  de aproximadamente 1:6 (si bien pueden usarse, si fuera deseable relaciones de 1:9 y 1:3) es calentada a una temperatura comprendida

10 entre 1.100 y 1.400°C hasta que la misma es convertida en su mayor parte en un compuesto  $MO.6Fe_2O_3$ , siendo enfriado y molido finamente el producto de reacción (el así llamado producto de prefusión) y luego comprimido, preferentemente en la forma de una suspensión

15 en un líquido indiferente, por ejemplo agua, en un campo magnético para llevarlo a la configuración que se desea dar al imán permanente, siendo calentado nuevamente el cuerpo moldeado así obtenido a una temperatura comprendida entre 1.100 y 1.400°C. Se logran

20 valores de  $(BH)_{\max}$  superiores que  $2 \times 10^6$  Gauss-Oersted hasta casi  $3 \times 10^6$  Gauss-Oersted al agregarse al producto de prefusión antes de que el mismo sea comprimido en un campo magnético y trabajado de la manera descrita precedentemente para formar un imán permanente,

25 una cantidad pequeña (por ejemplo entre 0'01 a 1 % en peso) de por lo menos una sustancia, la así llamada "modificadora". Tales modificadores son por

221270



55

ejemplo, el carbonato de calcio, óxido de calcio, ferrito de calcio, carbonato de bario, sulfato de bario, ferrito de bario, óxido de lantano, óxido de bismuto, ácido bórico, trióxido de arsénio y pentóxido de antimonio.

5

En el método descrito precedentemente para la fabricación de imanes permanentes oxidicos anisotrópicos, pueden distinguirse por lo tanto las siguientes etapas:

10

1ª) la prefusión. Esta conduce a la formación de un producto de reacción ferromagnético.

15

2ª) la orientación magnética. Durante esta etapa el producto de reacción obtenido mediante la prefusión es comprimido, en estado finamente dividido en un campo magnético, siendo moldeado simultáneamente.

20

3ª) Fusión final del cuerpo comprimido. Resultó una sorpresa encontrar que durante esta fusión final la anisotropía magnética obtenida mediante la segunda etapa se mantiene y aún se aumenta.

25

La presente invención se basa en el reconocimiento del hecho de que en la segunda etapa del proceso es posible partir de un polvo que está constituido solamente en parte por el producto de prefusión obtenido mediante la primera etapa. Sorprendentemente se encontró que resulta posible, en la segunda etapa, reemplazar el producto de prefusión en gran parte por un material inicial no convertido a saber por óxidos metálicos MO y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (en que M designa nuevamente por

22 12 70



lo menos uno de los metales Ba, Sr, Pb, que pueden ser reemplazados por calcio en una fracción no superior que 40 % atómicos de la cantidad total) o por compuestos que, durante la fusión, pueden ser convertidos en tales óxidos, sin que quede disminuido considerablemente el valor  $(BH)_{max}$  del imán permanente final debido a esta substitución. Aún si 80% en peso del producto de prefusión son reemplazados por material inicial no convertido, puede lograrse un imán permanente anisotrópico cuyo valor de  $(BH)_{max}$  es considerablemente superior que el valor  $(BH)_{max}$  que puede obtenerse con imanes permanentes isotrópicos de composición química correspondiente. Es evidente que esto significa una economía apreciable de los gastos, ya que de acuerdo con la presente invención solamente una parte del material inicial que debe ser transformado en los imanes, debe ser prefusionado de modo que para la parte restante puede descartarse la primera etapa del procedimiento especificado precedentemente.

En el material inicial no convertido naturalmente la relación de M : Fe no tiene que ser igual a la de la mezcla pulverulenta prefusionada. Además es evidente que aún con el empleo de la presente invención pueden usarse ventajosamente los modificadores, tales como el carbonato de calcio, en el cuerpo comprimido que debe ser sometido a la fusión final.



22 12 70

EJEMPLO I

Una mezcla de carbonato de bario  $BaCO_3$ , y óxido de hierro (hematita)  $Fe_2O_3$ , en relación molecular de 1 : 5,5 es molida en seco en un molino vibrante durante tres horas. La mezcla pulverulenta así obtenida está designada en la tabla siguiente por la referencia "A". Parte de la misma es prefusionada por calentamiento a una temperatura aproximada de  $1280^{\circ}C$  durante aproximadamente 30 minutos; luego la misma es enfriada y, en presencia de agua, es molida en un molino de bolas durante 25 horas, luego secada y zarandeada. El producto de prefusión que es obtenido así en estado finamente dividido está indicado por la referencia "B" en la tabla siguiente.

Los polvos A y B son mezclados entre si en relaciones distintas, moliendolos conjuntamente en un molino vibrante durante media hora. Luego se agrega una cantidad de agua en aproximadamente 60% en peso de la mezcla pulverulenta y de la suspensión obtenida, que es ubicada entre los polos de un electroimán de potencia elevada, el agua es expelida por compresión. El cuerpo comprimido así obtenido es calentado a una temperatura comprendida entre  $1240$  y  $1250^{\circ}C$ , durante aproximadamente 10 minutos. La Tabla I muestra la relación que existe entre las relaciones de mezcla de los polvos A y B y las propiedades características de los imanes permanentes obtenidos. A título



221270

explicativo debería notarse que "la relación de orientación"  $\frac{B_r //}{B_r \perp}$  es una medida de la anisotropía de los imanes obtenidos.  $B_r //$  designa la remanencia medida en la dirección del campo magnético exterior que es aplicado durante la compresión;  $B_r \perp$  designa la remanencia medida en una dirección perpendicular a la anterior.

LO	Composición del cuerpo comprimido		Remanencia $B_r$ en Gauss	Fuerza coercitiva ( $H_c$ ) en Oersted	$(BH)_{max}$ en Gauss Oersted	Densidad	Relación de orientación $\frac{B_r //}{B_r \perp}$
	% en peso A	% en peso B					
	+	100	3050	2020	$2.03 \times 10^6$	4.58	2.13
	10	90	3050	1950	$2.03 \times 10^6$	4.66	2.13
	20	80	3120	1820	$2.04 \times 10^6$	4.72	2.18
15	40	60	3180	1800	$2.03 \times 10^6$	4.69	2.16
	60	40	2840	1800	$1.65 \times 10^6$	4.72	1.77
	80	20	2440	1710	$1.21 \times 10^6$	4.65	1.37
	100	-	1900	1500	$0.75 \times 10^6$	4.45	1.00

#### EJEMPLO II

20 Una mezcla de carbonato de bario  $BaCO_3$  y óxido de hierro  $Fe_2O_3$  en la relación molecular de 1:5,5 es molida en seco en un molino vibrante durante 3 horas. La mezcla pulverulenta obtenida está designada por la referencia "A" en la tabla siguiente. Parte de  
25 la misma es prefusionada mediante un calentamiento hasta una temperatura aproximada de  $1280^\circ C$  durante aproximadamente 10 minutos; luego la misma enfriada y,



221270

después de agregarle una cantidad de carbonato de calcio  $\text{CaCO}_3$  de aproximadamente 0,5% en peso del producto de prefusión y en presencia de agua como liguido de molido, la misma es molida durante 24 horas y luego secada y zarandeada. El producto de prefusión finamente molido, obtenido de esta manera está designado por la referencia "A" en la tabla siguiente. De la misma manera descrita en el ejemplo 1 se preparan imanes permanentes de una pluralidad de mezclas de los polvos A y B con distintas relaciones de mezcla. La Tabla II muestra la relación que existe entre las relaciones de mezcla de los polvos A y B y las propiedades características de los imanes obtenidos.

15

TABLA II

Composición del cuerpo comprimido % en peso	% en peso	Remanencia $B_r$ en Gauss	Fuerza coercitiva ( $B^H_C$ ) en Oersted	coercitiva en Gauss	(BH) <sup>max</sup> en Oersted	Densidad	Relacion
							de orientación $B_r // Y$
+	100	3690	1260	2,53x10 <sup>6</sup>	5,00	3.80	
10	90	3670	1300	2,58x10 <sup>6</sup>	5.03	3.78	
20	80	3640	1300	2.55x10 <sup>6</sup>	4.97	3.96	
40	60	3500	1370	2.38x10 <sup>6</sup>	4,89	3.71	
60	40	3030	1620	1.86x10 <sup>6</sup>	4.63	2.55	
80	20	2450	1540	1.14x10 <sup>6</sup>	4.65	1.46	
100	-	1900	1500	0.75x10 <sup>6</sup>	4.41	1.00	

20

25



221270

De los ejemplos precedentemente descriptos, resulta evidente que:

5 a) Con una relación de 40% en peso de A y 60% en peso de B se obtiene un imán cuyo valor de  $(BH)_{max}$  no es apreciablemente inferior que el de un imán obtenido de un polvo profusionado completamente (100% en peso de B)

10 b) Aun en presencia de no más que 20% en peso de polvo profusionado en el cuerpo comprimido se obtiene un valor  $(BH)_{max}$  que es considerablemente superior que el de un imán isotropico del mismo material.

EJEMPLO III

15 Una mezcla de carbonato de estroncio  $SrCO_3$  y de oxido de hierro  $Fe_2O_3$  en una relación molecular de 1:5 es molida en seco en un molino vibrante durante 4 horas. La mezcla pulverulenta obtenida está designada con "A" en la Tabla III que sigue a continuación. Parte de la mezcla es profusionada mediante un calentamiento a una temperatura aproximada de 1280°C  
20 durante aproximadamente 30 minutos; luego la misma es enfriada y, en presencia de agua como liquido de molido, la misma es molida en un molino de bolas durante 40 horas y luego es secada y zarandeada. El producto de profusión finamente molido que se obtiene  
25 de esta manera está designado con B en la Tabla III.

Los polvos A y B son mezclados entre si en distintas relaciones moliendolos conjuntamente en un



22 12 70

molino vibrante durante 1 hora. Luego se agrega una cantidad de agua de aproximadamente 60% en peso de la mezcla pilverulenta y de la suspensión obtenida se expelle el agua por compresión habiendo sido dis-  
 5 puesta la suspensión entre los polos de un electroi-  
 man de potencia elevada. El cuerpo comprimido obte-  
 nido de esta manera es calentado a una temperatura de aproximadamente 1275°C durante aproximadamente 10 minutos. La Tabla III indica la relación que  
 lo existe entre las relaciones de mezcla de los polvos y las propiedades características de los imanes pe-  
 manentes obtenidos.

TABLA III

Lb	Composición del cuerpo comprimido		Remanencia $B_r$ en Gauss	Fuerza coercitiva (H <sub>c</sub> ) en Oersted	(BH) <sub>max</sub> en Gauss Oersted	Densidad	Relación de orientación $\frac{B_r}{B_s}$
	% en peso A	% en peso B					
	-	100	3300	1560	$2,34 \times 10^6$	4,85	2,3
20	40	60	3620	1600	$2,46 \times 10^6$	4,66	3,6
	80	20	3160	1860	$2,21 \times 10^6$	4,66	3,8
	100	-	2160	1600	$0,96 \times 10^6$	4,83	10

EJEMPLO IV

25 Una mezcla de carbonato de bario  $BaCO_3$  y óxido de hierro  $Fe_2O_3$ , en una relación molecular de 1 : 6,1, es molida con alcohol en un molino de bolas



221270

durante 18 horas luego el alcohol es evaporado. La mezcla pulverulenta obtenida está designada con "A" en la Tabla IV. Una mezcla de carbonato de bario  $BaCO_3$  y oxido de hierro  $Fe_2O_3$  en una relación molecular de 1 : 5,6, es molida en seco durante 15 minutos. Luego se agrega 5% de agua y la etapa de molido es continuada durante otros 10 minutos. A continuación la mezcla es comprimida para formar tabletas con un diametro aproximado de 7 cm. y un espesor de 2 a 4 cm. Estas tabletas son calentadas a una temperatura aproximada de  $1280^{\circ}C$  durante aproximadamente 15 minutos. Después del enfriamiento, las tabletas son quebradas y molidas en seco durante 15 minutos. Luego la etapa de molido es continuada durante 4 horas en un molino vibrante usando alcohol como liquido de molido. A continuación el alcohol es evaporado. El producto de prefusión finamente molido obtenido de esta manera está designado por la referencia "B" en la Tabla IV.

20 De la misma manera como la indicada en el ejemplo I se preparan imanes permanentes de una pluralidad de mezclas de los polvos A y B con distintas proporciones de mezcla. La temperatura de calentamiento de los cuerpos comprimidos era  $1275^{\circ}C$ .

25 La Tabla IV ilustra la relación que existe entre las proporciones de mezcla de los polvos A y B y las propiedades características de los imanes permanentes obtenidos.



1955

221270

221270

TABLA IV

Composicion del cuerpo comprimido % en A	% en B	Remanen- cia B <sub>r</sub> en Gauss	Fuerza coerci tiva (B <sup>H</sup> C)en Oersted	(BH) <sub>max</sub> en Gauss Oersted	Densi dad	Relación
						de orien- tación B <sub>r</sub> //
						B <sub>r</sub> +
-	100	3760	1800	2,86x10 <sup>6</sup>	4,95	3,5
20	80	3660	1580	2,84x10 <sup>6</sup>	4,77	3,8
40	60	3380	1950	2,65x10 <sup>6</sup>	4,64	3,2
60	40	3150	2300	2,20x10 <sup>6</sup>	4,37	2,9
10 80	20	2680	1800	1,50x10 <sup>6</sup>	3,94	2,2
100 Y	-	1530	1300	0,52x10 <sup>6</sup>	3,50	1,0

Esta solicitud que corresponde a la presen-  
tada en Holanda, el 20 de abril de 1954, con el No  
15 186.899, se avoge a los beneficios del artículo 51  
del vigente Estatuto, sobre propiedad Industrial.

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que  
se presentan para que sean objeto de esta Patente de  
Invención en España, por VEINTE años, son los si-  
guientes:

- 13 -



221270

Habiendo así particularmente descrito y determinado la naturaleza y alcance de la presente invención y la manera como la misma puede ser llevada a la practica, se declara reivindicar como de propiedad y derecho exclusivo:

1.- Metodo de fabricación de una imán permanente anisotropico con una densidad superior que 4,0 hecho principalmente de cristales hexagonales de un tamaño inferior que lo /u de un compuesto  $MO.6Fe_2O_3$  en que M designa por lo menos uno de los metales bario, estroncio o plomo, metales que pueden ser reemplazados por calcio en una fracción no superior que 40 por cientos atómicos, mediante un calentamiento a una temperatura comprendida entre 1100 y 1400 °C (la así llamada profusión) de un material inicial que consiste de una mezcla pulverulenta de un oxido MO y oxido de hierro  $Fe_2O_3$  y/o compuestos que pueden ser convertidos en estos oxidos mediante fusión, enfriando y comprimiento el producto de reacción, finamente dividido en un campo magnético para formar imanes permanentes de la configuración deseada, después de lo cual el cuerpo comprimido es calentado a una temperatura comprendida entre 1100 y 1400°C, caracterizado por el hecho de que el producto de reacción de la profusión, antes de ser comprimido en un campo magnético y antes de ser trabajado para formar núcleos magneticos, es mezclado con no más de cuatro veces el peso de

material inicial no convertido, en el cual la relación M a Fe es distinta de la que existe en la mezcla pulverulenta mencionada.

5 2.- Metodo de acuerdo con la reivindicación 1, con la particularidad de que el polvo prefusionado antes de ser comprimido en un campo magnetico y trabajada para formar núcleos magneticos, tambien es mezclado con una pequeña cantidad de por lo menos un modificador.

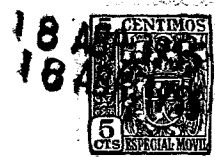
10 3.- Metodo de acuerdo con la reivindicación 2, con la particularidad de que el modificador está constituido por carbonato de calcio.

15 4.- Metodo de acuerdo con cualquier de las reivindicaciones que anteceden, con la particularidad de que el iman es fabricado partiendo de una mezcla pulverulenta de oxido de bario  $BaO$  y/o un compuesto que es capaz de ser convertido en  $BaO$  al ser calentado, y oxido de hierro  $Fe_2O_3$  y/o un compuesto de hierro capaz de ser convertido en  $Fe_2O_3$   
20 al ser fusionado.

5.- Metodo de acuerdo con la reivindicación 4, con la particularidad de que el material inicial es una mezcla pulverulenta de carbonato de bario  $BaCO_3$  y oxido de hierro  $Fe_2O_3$ .

25 56.- Metodo de fabricación de un iman permanentemente anisotropico.

Tal y como se ha descrito en la Memoria



que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de quince hojas y la presente, escritas a maquina por una sola de sus caras.

Madrid, 18 ABR 1951

P. A.

Alberto de Elzaburu  
Por Poderes  
*[Signature]*