

226467

P.- 14.185.-

L.T.T. 6/9-I.T. & T.C.

226467



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 INTERNATIONAL TELEPHONE AND TELEGRAPH CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en 63, Broad Street, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América, por:

“MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE UN MATERIAL FERROMAGNETICO CERAMICO”.-



El presente invento se refiere a materiales ferromagnéticos cerámicos, que tienen curvas de histéresis sustancialmente rectangulares y que pueden uti-



226467

5 lizarse en dispositivos registradores magnéticos conocidos como "dispositivos de memoria", elementos de control magnético, amplificadores magnéticos, etc. En estas aplicaciones, los materiales de acuerdo con el invento se utilizan en forma de núcleos generalmente toroidales o por lo menos de circuito magnético cerrado sin entrehierro.

10 Eran ya conocidos los materiales con una curva de histéresis de forma rectangular, particularmente aleaciones de hierro y níquel o de hierro y silicio, cuyas propiedades magnéticas se hacen frecuentemente anisotrópicas, bien por laminación en frío o bien por tratamiento térmico bajo un campo magnético. Estos materiales, en general, tienen una alta inducción de saturación y campos coercitivos bajos.

15 El gran inconveniente de estos materiales metálicos, a pesar de su generalmente alta inducción de saturación, es el bajo valor de su resistividad, lo que conduce a pérdidas considerables por corrientes de Foucault. Estas altas pérdidas dan por resultado un aumento del tiempo de respuesta y una deformación del curvo de histéresis que entonces pierde su caracter rectangular tan pronto como aumenta la frecuencia. Si se desea emplear los núcleos a frecuencias de varios megaciclos por segundo, deben obtenerse en forma muy delgada, del orden de pocas micras, e inmediatamente su precio se hace prohibitivo.

20

25

Antes de explicar el presente invento primeramente daremos algunas definiciones de las magnitudes

226467



relativas a las curvas de histéresis y otras magnitudes magnéticas que se utilizarán en la descripción.

5 Una curva de histéresis sustancialmente rectangular, dibujada para un campo magnético que prácticamente llegue a saturación, está definida por los coeficientes siguientes:

B_s : inducción magnética a saturación, en gauses;

B_r : Inducción magnética remanente correspondiente a la curva en saturación, en gauses.

10 H_c : Campo coercitivo correspondiente al ciclo en saturación, en oersteds.

$\beta = \frac{B_r}{B_s}$: Relación de la inducción remanente a la inducción a saturación.

15 Además, los coeficientes siguientes corresponden a un ciclo de trabajo que va desde un campo máximo H_m al campo $-H_m$:

B_m : Inducción correspondiente al campo H_m , en gauses.

B_{rm} : Inducción remanente, en gauses.

20 H_{cm} : Campo coercitivo, en oersteds.

$\beta = \frac{B_{rm}}{B_m}$: Coeficiente de rectangularidad.

B_{dm} : Valor final de la inducción cuando el campo magnetizante se hace que vaya desde un valor H_m , comprendido entre H_{cm} y $2 H_{cm}$, al valor $(-\frac{H_m}{2})$

25 $R_m = \frac{B_{dm}}{B_m}$: "relación de rectangularidad"



226467

$$K_m = \frac{B_{rm} + B_m}{B_{rm} - B_{dm}} = \frac{1 + \beta_m}{\beta_m - R_m}$$

5 También es posible en ciertos casos, valorar las inclinaciones de los lados sustancialmente vertical y horizontal de la curva de histéresis.

Las cantidades:

$$P_h = \left(\frac{\Delta B}{\Delta H} \right)_h$$

y

10
$$P_v = \left(\frac{\Delta B}{\Delta H} \right)_v$$

en donde ΔB y ΔH son pequeñas variaciones de la inducción y del campo magnético en la proximidad de un punto dado están respectivamente definidas en la proximidad de la intersección de la curva que representa la curva de histéresis con el eje de coordenados, correspondiendo P_h a un campo cero y P_v a una inducción cero.

15 Para un ciclo rectangular ideal, los valores respectivos de P_h y P_v tenderían hacia la unidad y el infinito.

20 La permeabilidad magnética se define como la permeabilidad inicial en estado desmagnetizado.

Los efectos magnetoestrictivos pueden caracterizarse por el valor del coeficiente de magnetoestricción a saturación λ_5 , obtenido extrapolando, para el estado desmagnetizado, la curva de variación relativa de la longitud de la muestra $\frac{\Delta l}{l}$ dibujada para campos muy altos.



226467

El "tiempo de respuesta" se define considerando dos devanados, de constantes de tiempo despreciables, colocados en un núcleo hecho del material magnético en cuestión; este núcleo se somete al campo magnetizante H_m , comprendido entre H_{om} y $2H_{om}$, después al campo ($\frac{H_m}{2}$); después aplicando a uno de los devanados un impulso de corriente cuyo tiempo de crecimiento es muy corto, (por ejemplo, menor de 0,1 microsegundo) y haciendo que el campo magnético pase al valor $(-H_m)$; el "tiempo de respuesta" τ es el tiempo expresado en microsegundos, necesario para que el potencial producido en el otro devanado, empezando por cero, pase a través de un máximo y vuelva al 10% del valor de este máximo.

El fin del invento es obtener materiales ferro-magnéticos cerámicos que tienen, de una parte, curvas de histéresis sustancialmente rectangulares con un coeficiente de rectangularidad β_m por lo menos igual a 0,85 y, de otra parte, altas resistividades ($\rho < 10^3$ ohmios/cm.).

En vista de su alta resistividad, estos materiales tienen pérdidas por corrientes de Foucault, lo cual hace posible utilizarlos a alta frecuencia con tiempos de respuesta muy bajos ($\tau \leq 5$ microsegundos).

Los materiales de acuerdo con el invento, tienen inducciones a saturación B_0 del orden de 1500 a 4500 gauses a unos 20°C, campos coercitivos H_0 comprendidos entre 0,2 y 4 oersteds. El punto curie es siempre su-

220467



perior a 120°C.

De acuerdo con el presente invento, materiales ferromagnéticos cerámicos del tipo de ferrita, con curvas de histéresis sustancialmente rectangulares, se fabrican comprimiendo una mezcla homogénea de polvos finos de óxidos metálicos y sometiendo la mezcla prensada a un tratamiento térmico efectuado a una temperatura comprendida entre 1.200°C y 1.350°C, seguido por un enfriamiento lento en una atmósfera inerte, consistiendo dicha mezcla en óxido férrico y eventualmente en óxidos de metales trivalentes del grupo que comprende aluminio y cromo junto con óxido de manganeso y eventualmente óxidos de metales divalentes del grupo que comprende magnesio, cinc y cadmio, y en los cuales la suma de los porcentajes moleculares de los óxidos de los metales trivalentes en dicha mezcla, está comprendida entre 23 y 52, siendo la suma de los porcentajes moleculares de los óxidos de los metales trivalentes que no sean el hierro por lo menos igual a un cuarto del porcentaje molecular del óxido férrico, la suma del porcentaje molecular del óxido de manganeso convenientemente relacionada con el número de átomos, de manganeso, y del porcentaje molecular del óxido de magnesio está comprendida entre 33 y 77, siendo dicho porcentaje molecular del óxido de magnesio como máximo igual a 20 y la suma de los porcentajes moleculares de los óxidos de cinc y cadmio como máximo igual a 15; la duración de dicho tratamiento térmico se ajusta de modo que los cristales del producto final



226467

así obtenido deben tener, en un ejemplo dado, sustancialmente dimensiones constantes entre 10 y 100 micras, teniendo dicho producto final un coeficiente negativo de magnetoestricción y, en el producto final, los porcentajes moleculares de los óxidos de metales en estado trivalente y óxidos de metales en estado divalente, son sustancialmente iguales.

A fin de facilitar la descripción la mezcla inicial de óxidos se representa convenientemente en adelante por

(x Fe₂ O₃, y Al₂O₃, z Cr₂O₃, u MnO, v MgO, s ZnO, t CdO), en donde x, ys y t son los porcentajes moleculares de modo que

$$x + y + \dots + s + t = 100.$$

Por lo tanto, los porcentajes moleculares de óxidos de la mezcla inicial de acuerdo con el presente invento, corresponden a las condiciones siguientes:

$$\begin{aligned} 23 &\leq x + y + z \leq 52, \\ 0 &\leq y + z \leq 0,25 x, \\ 20 &33 \leq u + v \leq 77, \\ 0 &\leq v \leq 20, \\ 0 &\leq s + t \leq 15, \end{aligned}$$

Materiales ferromagnéticos cerámicos preparados partiendo de composiciones de esta clase, se designan en adelante como del tipo que no sean el hierro, en la composición final, hace que tal expresión sea algo inexacta.



226467

De acuerdo con el invento, la rectangularidad de la curva de histéresis se obtiene por medio de mezclas que producen materiales del tipo de ferrita que tienen un coeficiente negativo de magnetostricción. En el momento de la fusión y enfriamiento de los núcleos de ferrita con coeficiente de magnetostricción sustancialmente negativo, tiene lugar una contracción lineal importante, de por lo menos 8% y que puede llegar hasta el 30% y, por lo tanto, las distensiones mecánicas son esenciales en la forma del invento.

Es bien sabido que la magnetostricción de una mezcla de material de ferrita depende de la magnetostricción de cada una de las ferritas de que está compuesto.

De todas las ferritas, sólo la ferrita de hierro u óxidos magnéticos de hierro $\text{FeO.Fe}_2\text{O}_3$ (ésto es, Fe_3O_4) muestra un coeficiente positivo de magnetostricción, teniendo las otras ferritas un coeficiente negativo de magnetostricción.

De acuerdo con el invento, se obtiene un material con una curva de histéresis sustancialmente rectangular, formando una ferrita que no tiene o tiene muy poco hierro divalente. Además, en la ferrita preparada partiendo de una mezcla de óxidos en la que el porcentaje molecular de Fe_2O_3 es menor o igual a 52, todo tiene lugar, en el producto finalmente obtenido, como si una parte del óxido de manganeso estuviese en forma de Mn_2O_3 , de tal modo que sustancialmente hay igualdad entre el número de moléculas que contienen metales en estado tri-



226467

valente y en número de moléculas que contienen metales en estado bivalente.

5 En efecto, el análisis químico ha confirmado que aquellas ferritas cuya curva de histéresis muestra una forma sustancialmente rectangular son siempre oxidantes, como lo demuestran los resultados de análisis dados en la siguiente tabla, columna 4.

10 Para diferentes condiciones iniciales, el exceso de oxígeno posteriormente definido e indicado en la columna 4 debe ser diferente, pues el defecto de Fe_2O_3 sería tal que más ó menos Mn_2O_3 se formaría.

15 El exceso de oxígeno se define como la cantidad de oxígeno en tanto por ciento y en peso, que ha sido liberado, a fin de que todo el manganeso de una muestra pase al estado bivalente. El exceso de oxígeno se determina por un ataque de ácido hidrociorídrico sobre la muestra en presencia de cierta cantidad de sulfato ferroso en una atmósfera inerte. Parte del sulfato ferroso se convierte en sulfato férrico, cuya concentración se determina.

20 Comenzando con la cantidad de oxígeno en exceso, es posible calcular la composición molecular en tanto por ciento, suponiendo que este exceso de oxígeno hace que una parte de MnO pase al estado de Mn_2O_3 .

25 La columna 9 muestra que el número de moléculas que contienen metales en estado trivalente, se aproxima mucho a 30 incluso comenzando con composiciones que solo contienen 25% de Fe_2O_3 .



226467

T A B L A

Composición inicial en % de moléculas.			Exceso de oxígeno en % de peso.	Composición calculada en % de moléculas.				Número de moléculas que contienen metales trivalentes	Número de moléculas que contienen metales bivalentes
Fe ₂ O ₃	MnO	ZnO		Fe ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	MnO	ZnO		
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
48	45,2	6,8	0,06	48,7	0,40	44,1	6,8	49,1	50,9
45	48,2	6,8	0,54	47,1	3,70	42,2	7,0	50,8	49,2
40	53,2	6,8	1,00	43,4	6,90	42,5	7,2	50,3	49,7
35	58,2	6,8	1,60	39,2	11,00	42,4	7,4	50,2	49,8
30	63,2	6,8	2,10	35,5	14,20	42,6	7,7	49,7	50,3
25	68,2	6,8	2,70	30,5	18,70	42,8	8,0	49,2	50,8

5 También se ha estudiado la estructura granular de materiales de acuerdo con el invento. A fin de mostrar esta estructura se ha procedido como sigue: después de pulido y ataque de la superficie de una muestra por medio de una solución compuesta de 75% de ácido hidroclo- rídrico y 25% de alcohol durante 30 minutos, se ha exa- minado la superficie así preparada a través de un micros- copio.

10 Se ha observado que, mientras que en una ferrita blanda los granos son pequeños, con dimensiones menores de 20 micras, las ferritas con curvas de histé- resis rectangular tienen una estructura homogénea y es- tán formadas por granos gruesos cuyas dimensiones están comprendidas entre 10 y 100 micras. Estos granos están
15 separados unos de otros por uniones de un espesor del



200 467

orden de una micra.

En toda la descripción que sigue, las composiciones indicadas son las composiciones iniciales antes de que el óxido se reduzca a polvo por molienda.

5 El aumento en el contenido de hierro debido al desgaste del molino siendo para un molino de tipo medio de aproximadamente 0,8 moléculas de Fe_2O_3 por cada 100 moléculas de material molido, las composiciones de Fe_2O_3 después del molido han de aumentarse en esta cantidad; tenien-
10 do que hacerse correcciones si se utilizase un molino que se desgastase más lentamente o más rápidamente.

El invento se describirá con más detalle a continuación por medio de los adjuntos dibujos, en los cuales:

15 La figura 1 representa una curva de histéresis sustancialmente rectangular.

La figura 2 representa, para ejemplos de materiales de acuerdo con el invento, las variaciones de algunas características en función del porcentaje molecular
20 de MgO .

La figura 3 representa curvas de histéresis de materiales de acuerdo con el invento con diferentes porcentajes moleculares de Al_2O_3 .

Las figuras 4 y 5 representan, para un material de una composición dada, las variaciones de algunas
25 características y las curvas de histéresis en función de la presión de la matriz.



467

La figura 6 representa las variaciones de algunas características en función de la temperatura de recocido.

5 La figura 7 representa curvas de histéresis para un material compuesto de 50% de Fe_2O_3 y 50% de MnO .

10 Las figuras 8, 9 y 10 representan, para un material compuesto de 50% de Fe_2O_3 de MnO , curvas de histéresis para diferentes temperaturas de funcionamiento, las variaciones de B_m y H_{cm} en función de la temperatura de funcionamiento y la variación de R_m en función de H_m para diferentes temperaturas de funcionamiento.

15 Las figuras 11, 12, 13 y 14 representan curvas de histéresis para ejemplos de materiales de acuerdo con el invento.

La figura 15 representa, para un material de acuerdo con el invento, la variación de algunas características en función del campo máximo H_m .

20 Las figuras 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22 y 23 representan curvas de histéresis para materiales de composiciones diferentes.

25 En la figura 1, que representa una curva de histéresis rectangular que corresponde a un campo H_m , se indican las características anteriormente definidas, esto es, la inducción $B_m = OR$, la inducción remanente $B_{rm} = OP$, la inducción $B_{dm} = OS$ que corresponde al campo $(-\frac{H_m}{2})$ así como también el campo coercitivo H_{om} .



228467

El "coeficiente de rectangularidad" es

$$\beta_m = \frac{B_{rm}}{B_m} = \frac{OP}{OR}$$

para la "relación de rectangularidad"

5
$$R_m = \frac{B_{dm}}{B_m} = \frac{OS}{OR}$$

y para la relación K_m :

$$K_m = \frac{B_{rm} + B_m}{B_{rm} B_m} = \frac{OP + OT}{OP - OS}$$

10 Deberá observarse que si $\beta_m = 1 - \alpha$, resulta que

$$R_m \leq 1 - \frac{3}{2} \alpha$$

15 Los óxidos metálicos sustanciales en una mezcla de óxido destinada a formar un material ferromagnético de acuerdo con el invento, son el óxido férrico y el óxido de manganeso.

20 La adición de óxido de cinc o de óxido de magnesio, dentro de ciertos límites, no tiene prácticamente influencia sobre la reatangularidad de la curva de histéresis, pero permite actuar sobre otras propiedades del material ferromagnético tal como la inducción a saturación y campo coercitivo; lo mismo ocurre con la sustitución de parte del óxido férrico por otro óxido metálico trivalente, que hace posible aumentar el valor del campo
25 coercitivo.

En el caso en que la mezcla de óxidos inicial destinada a formar un material ferromagnético de acuerdo con el invento incluya óxido de zinc, el porcen-



226467

taje molecular de este óxido debe ser como máximo igual a 15, si el porcentaje molecular del óxido de magnesio es como máximo igual a 8, pero si el porcentaje molecular del óxido de magnesio está comprendido entre 8 y 20, el porcentaje molecular del óxido de zinc debe estar comprendido entre 5 y 15.

En el caso en que la mezcla inicial de óxidos no comprenda ni óxido de zinc ni óxidos de metales trivalentes que no sean el óxido férrico, los porcentajes moleculares de óxido férrico, óxido de manganeso y óxido de magnesio, deben estar comprendidos dentro de los límites siguientes:

$$50.2 \leq x \leq 52; \quad 40 \leq u \leq 48.6; \quad v \leq 8;$$

$$47 \leq x \leq 52; \quad 4.47 \leq u \leq 53; \quad v \leq 1,$$

Ha de observarse que en todas las composiciones iniciales dadas, el óxido de zinc puede sustituirse, total o parcialmente, por óxido de cadmio sin que esta sustitución altere prácticamente las propiedades indicadas del producto obtenido.

En las indicaciones de la presente especificación ha de quedar entendido que el porcentaje molecular de óxido de manganeso convenientemente se refiere al número de átomos de manganeso; en consecuencia, en la descripción que sigue, el óxido de manganeso estará convenientemente representado por MnO , aunque, en la práctica podrían utilizarse diferentes óxidos, tales como MnO_2 ,



226467

Mn_3O_4 , etc.

La adición de un determinado porcentaje de óxido de zinc a una mezcla de óxido férrico y óxido de manganeso que, como se ha dicho, no ejerce influencia so
5 bre la rectangularidad de la curva de histéresis, hace posible aumentar la inducción B_m obtenida para un campo H_m dado; a su vez, la edición de un porcentaje molecular de óxido de magnesio, comprendida dentro de ciertos lími-
10 tes, que no tiene influencia sobre el coeficiente de rec- tangularidad β_m , disminuye la inducción B_m , pero aumen- ta el campo coercitivo H_{cm} como se muestra en la figura 2, que dá las características B_m , H_{cm} y β_m , para $H_m = 2$ oersteds, en función del porcentaje molecular de MgO sus- tituído con respecto al mismo porcentaje de MnO para las
15 siguientes composiciones iniciales;

50% de Fe_2O_3	50% de MnO (curvas continuas)
45% de Fe_2O_3	50% de MnO, 5% CnO (curvas de puntos).

Se ha observado que bajo ciertas condicio-
nes puede mantenerse un alto coeficiente de rectangulari-
20 dad en lo que respecta a la sustitución de 20% de MgO en vez de MnO.

En cualquier caso, los ejemplos que se
dán más adelante en la descripción muestran que la pre-
sencia de MgO no es necesaria para obtener un alto coe-
25 ficiente de rectangularidad.

Además, se ha observado que es posible mien-
tras se conserva la rectangularidad de la curva, obtener



226467

5 un material con un alto campo coercitivo, sustituyendo parte de las moléculas de Fe_2O_3 por un número igual de moléculas de otros óxidos de metales trivalentes: Al_2O_3 , Cr_2O_3 . El efecto es similar al de la sustitución de un determinado número de moléculas de HgO por un número igual de moléculas de MnO .

10 En realidad, se ha observado que para un aumento de porcentaje molecular de Al_2O_3 que sustituye al mismo porcentaje de Fe_2O_3 , el coeficiente de rectangularidad β_m permanece prácticamente constante, la inducción B_m que corresponde a un campo H_m dado disminuye y el campo coercitivo H_{om} aumenta. El porcentaje molecular de Al_2O_3 que puede sustituir al Fe_2O_3 debe por lo tanto limitarse, si la inducción B_m no ha de tener valor
15 demasiado bajo, especialmente si el material ferromagnético ya contenía una determinada cantidad de moléculas de HgO .

20 La figura 3 representa las curvas de histéresis tomadas para un campo H_m de 200ersteds, de cuatro materiales preparados con mezclas de las siguientes composiciones iniciales:

50% Fe_2O_3 , 50% MnO ;
48% Fe_2O_3 , 2% Al_2O_3 ; 50% MnO ;
45% Fe_2O_3 , 5% Al_2O_3 ; 50% MnO ;

25 y

40% Fe_2O_3 , 10% Al_2O_3 , 50% MnO .

La influencia de la sustitución de un determinado porcen-



467

taje de óxido de cromo Cr_2O_3 en vez del mismo porcentaje de Fe_2O_3 , es similar a la sustitución de Al_2O_3 en vez de Fe_2O_3 .

METODO DE FABRICACION:

5 Composición y naturaleza de los óxidos utilizados.-

En las mezclas de óxido férrico Fe_2O_3 , óxido de manganeso salino Mn_3O_4 u otro óxido de manganeso y eventualmente óxido de cinc ZnO , óxido de aluminio Al_2O_3 , óxido de cromo Cr_2O_3 que puede obtenerse del anhídrido crómico CrO_3 , óxido de magnesio MgO , son utilizados.

10

Estos óxidos deben de ser puros y la mezcla no debe contener más de 0,5% de impurezas.

El óxido de magnesio que puede utilizarse se obtiene de magnesia más o menos hidratada, que se calcina a $500^{\circ}C$ a fin de convertirla en MgO .

15

Molido.

La mezcla de óxidos se muele en un molino de hierro, con bolas de acero, generalmente durante 12 a 24 horas, con aproximadamente doble de su peso de agua destilada.

20

El molido, prensado y tratamiento térmico no se modifican por la presencia eventual de óxido Al_2O_3 ó Cr_2O_3 . Cuando los óxidos se someten a molido, el aumento del contenido de hierro debido al desgaste de las muelas, que es para un molino de tipo medio de aproximadamente 0,8 moléculas de Fe_2O_3 por cada 100 moléculas de material molido, los porcentajes moleculares de

25



229467

Fe_2O_3 indicados para las composiciones antes de ser molidas, deben aumentarse en esta cantidad a fin de obtener los porcentajes moleculares después del molido.

Prensado.

5 La influencia de la presión ejercida en la operación de prensado es considerable. Debe ser lo suficientemente grande para que la inducción a saturación del producto final sea lo suficientemente alta y por otra parte, suficientemente baja, para que la contracción durante la fusión sea considerable.

10 Una presión de aproximadamente cinco toneladas por cm^2 , que corresponde a una contracción lineal de aproximadamente 15%, ha dado buenos resultados; es posible pasar de 0,5 a 15,0 toneladas por cm^2 .

15 La figura 4 da las propiedades B_m (para $H_m=2$ oersteds), β_m y la contracción r en función de la presión ejercida en la operación de prensado para la composición 46,8% de Fe_2O_3 ; 32,8 MnO; 13,5% MgO; 6,9% ZnO.

20 La figura 5 represente, para esta composición, la curva de histéresis que corresponde a diferentes presiones ejercidas en la operación de prensado.

Tratamientos térmicos.

25 El producto así obtenido se somete a un tratamiento térmico que dura de 2 a 6 horas a una temperatura comprendida entre 1.200°C y 1.350°C en nitrógeno puro con la adición de 0 a 2% en volumen de oxígeno, seguido de un enfriamiento lento efectuado durante 15 horas en nitrógeno puro.



226467

A fin de obtener las propiedades óptimas, la temperatura de recocido debe ajustarse experimentalmente para cada composición.

5 En general, cuanto más óxido de magnesio MgO esté contenido en la ferrita, tanto más necesita el recocido a alta temperatura.

10 Para un contenido cero de óxido de magnesio MgO, se obtienen muy buenos resultados a aproximadamente 1.250°C; para menos de 10% de MgO, el recocido debe de ser a unos 1.275°C y para 16% una temperatura de 1.300°C da resultados satisfactorios.

15 Las curvas de la figura 6 dan variaciones de las características B_m , H_{cm} , A_m , R_m y K_m (para $H_m=0,9$ oersteds), cuando la temperatura varía de 1.220 a 1.350°C para una mezcla de la siguiente composición:

(46.8% Fe_2O_3 ; 32.8% FeO ; 13.5% MgO 6,9% ZnO).

20 Se verá que para esta ferrita la temperatura óptima está entre 1.275 y 1.300°C. Es por lo tanto conveniente recocer a unos 1.290°C, temperatura óptima a la cual es más baja la dispersión de las propiedades.

En otra forma del invento el polvo molido puede sufrir antes del prensado, una fusión previa entre 900 y 1000°C, ser de nuevo molido, antes del prensado y tratamiento térmico final.

25 La temperatura de esta fusión previa, debe ajustarse de tal modo que la contracción final del material sea por lo menos superior al 6%, condicionando esta con-



220467

trección las fuerzas internas y por lo tanto las propiedades de la rectangularidad.

5 Se ha observado que, para una mezcla, normalmente ~~tatada~~, muestra buenas propiedades de rectangularidad, una fusión previa a temperatura excesiva ($\geq 1.200^{\circ}\text{C}$, por ejemplo), que proporciona una contracción del orden del 4%, proporciona materiales que no tienen curva de histéresis rectangular.

EJEMPLOS

10 Ejemplo 1.

La figura 7 representa las curvas de histéresis, tomadas con corriente continua para campos máximos de 2 oersteds y 10 oersteds en un toroide de las dimensiones siguientes:

15 Diámetro exterior: 34,1 mm.
Diámetro interior: 26,9 mm.
Altura: 12,2 mm.

20 La composición de principio del material corresponde a la fórmula siguiente en porcentaje molecular:

(50% Fe_2O_3 , 50% MnO).

25 El molido se efectúa durante 48 horas en un molido de hierro con una capacidad de 16 litros, que contenga unos 3 kilos de mezcla, unos 6 litros de agua y unos 20 kilos de bolas.

El recocido se efectúa a 1.240°C durante cuatro horas, en nitrógeno puro conteniendo 1% de oxígeno



226467

y el enfriamiento se efectúa en nitrógeno puro.

La contracción es 14,8%

Este material muestra, para $H_m=10$ oersted:

Un campo coercitivo bajo $H_m=0,5$ oersted,

5 Una inducción $B_m=3.660$ gauses,

Un "coeficiente de rectangularidad" $\beta_m =$
 $= \frac{B_{rm}}{B_m} = 0,97$

$P_h=30$ y

10 $P_v=30.000.$

El coeficiente de magnetostricción a saturación de este material es aproximadamente $\lambda_s=4 \cdot 10^{-6}$ y el análisis ha mostrado que el material no contiene hierro ferroso.

15 El punto Curie θ_c es aproximadamente 280°C.

La figura 8 da las curvas de histéresis de este material tomadas para dos oerstedes y a diferentes temperaturas de funcionamiento.

20 La figura 9 representa las variaciones de B_m y H_{cm} en función de la temperatura de funcionamiento.

La figura 10 que representa la variación de la "proporción de rectangularidad" R_m en función del campo H_m para diferentes temperaturas de funcionamiento, muestra la influencia de la temperatura en la elección del campo H_m para el que la rectangularidad es óptima.

25 Para utilización en dispositivos registrados magnéticos de los tipos de "Memoria", la proporción R_m

F6



226467

debe variar tan poco como sea posible con la temperatura, a fin de tener un funcionamiento adecuado, Las ferritas que son objeto del presente invento han sido diseñadas particularmente para este fin. La "proporción de rectangularidad" R_m varía poco con la temperatura.

Este material se utiliza en forma de toroides en miembros de control magnético, conmutadores magnéticos, amplificadores magnéticos, etc.

Ejemplo 2:

La figura 11 representa la curva de histéresis obtenida con corriente continua con relación a la composición de principio en porcentaje molecular.

(48% Fe_2O_3 , 45.2% MnO , 6.8% ZnO);

para $H_m = 2$ oersteds,

las características obtenidas son:

μ	=	330,
B_m	=	3.580 gauses.
H_{cm}	=	0.35 oersteds.
β_m	=	0.94
B_{rm}	=	3.300 gauses.
θ_o	=	260°C,

El método de fabricación es igual que para el ejemplo 1; la adición de cinz tiene el efecto de reducir el campo coercitivo H_{cm} .

Ejemplo 3.

La figura 12 representa la curva de histéresis obtenida con corriente continua para un campo $H_m = 2$



222467

cersteds en un núcleo toroidal similar al del ejemplo 1.

La composición de la mezcla inicial en porcentaje molecular, corresponde a la fórmula siguiente:

(50% Fe₂O₃, 40% MnO, 5% MgO, 5% ZnO).

5. El método de fabricación es igual que para el ejemplo 1. Para una curva tomada para H_m = 2 cersteds las características obtenidas son:

	B _m	=	3,260 gauses.
	B _{rm}	=	3,120 gauses.
10	H _{cm}	=	0,45 cersteds.
	β _m	=	0,96.

Ejemplo 4.

15 La figura 13 representa las curvas obtenidas en corriente continua respectivamente para H_m = 2 cersteds y para el campo óptimo H_m = 1,4 cersteds en un núcleo toroidal similar al del ejemplo 1.

La composición de la mezcla inicial corresponde a la fórmula (en porcentaje molecular):

40% Fe₂O₃, 45% MnO, 8% ZnO, 7% MgO.

20 El material se trata en la misma forma que para el ejemplo 1.

Para este material, las características obtenidas son:

-para una curva referida a H_m = 2 cersteds:

25	B _m	=	2,300 gauses.
	B _{rm}	=	2,140 "
	H _{cm}	=	0,9 cersteds



228467

$$\beta_m = 0,93$$

-para una curva referida al campo óptimo $H_m = 1,4$

oersteds:

5	B_m	=	2,100 gauses,
	B_{rm}	=	1,960 "
	H_{om}	=	0,8 oersteds
	β_m	=	0,93
	R_m	=	0,77
	K_m	=	12,0

10 Ejemplo 5.

La figura 14 corresponde a curvas de histéresis para un material de composición inicial en porcentaje molecular como sigue:

(46,8% Fe_2O_3 , 32,8% MnO , 13,5% MgO , 6,9% ZnO).

15 Habiéndose efectuado el recocido a 1.300°C bajo las mismas condiciones que para el ejemplo 1.

La figura 15 muestra la importancia de la elección del campo H_m para el valor de R_m y de K_m .

20 En el óptimo, es decir, para $H_m = 0,9$ oersteds (curva interior de la figura 14), el "coeficiente de rectangularidad" β_m alcanza 0,97 y la proporción $K_m = 70$.

El punto Curie es $\theta_c = 260^\circ C$.

Ejemplo 6.

25 La figura 16 representa curvas obtenidas con corriente continua respectivamente para $H_m = 9$ oersteds y $H_m = 10$ oesterds con un núcleo toroidal similar al del ejemplo 1; la composición de la mezcla inicial corresponde

220467



a la fórmula (en porcentaje molecular):

(51% Fe_2O_3 , 44% MnO , 5% HgO)

El tratamiento de molido y térmico son iguales que para el ejemplo 1.

5

El material presenta las siguientes características magnéticas:

-para una curva referida a $H_m = 10$ oersteds:

$$H_{om} = 0,6 \text{ oersteds}$$

$$B_m = 3,500 \text{ gauses}$$

10 $\beta_m = 0,92$

-para una curva referida a $H_m = 2$ oersteds:

$$H_{om} = 0,6 \text{ Oersteds}$$

$$B_m = 3,060 \text{ gauses}$$

$$\beta_m = 0,95$$

15

Ejemplo 7.

La fig. 17 representa la curva con corriente continua respectivamente $H_m = 3$ oersteds y para el campo óptimo $H_m = 1,8$ oersteds con un núcleo toroidal similar al del ejemplo 1.

20

La composición de la mezcla inicial corresponde a la fórmula siguiente (en porcentaje molecular)

(40% Fe_2O_3 , 55% MnO , 5% Al_2O_3)

El molido y el tratamiento térmico son iguales que para el ejemplo 1.

25

El material muestra las siguientes características magnéticas:

- para una curva referida a $H_m = 3$ oersteds:



228467

$$H_{om} = 1,15 \text{ oersteds}$$

$$B_m = 2,260 \text{ gauses}$$

$$\beta_m = 0,94$$

-para el campo óptimo de $H_m = 1,8$ oersteds;

5 $H_{om} = 1,0$ oersteds

$$B_m = 1,960 \text{ gauses}$$

$$\beta_m = 0,94$$

$$R_m = 0,77$$

$$K_m = 12$$

10 Las curvas de histéresis de algunos ejemplares de materiales ferromagnéticos que comprenden moléculas de Fe_2O_3 , Al_2O_3 y MnO se han representado en la figura 3, para diferentes porcentajes moleculares de Al_2O_3 a fin de mostrar el efecto de los mismos.

15 Ejemplo 8.

La fig. 16 representa las curvas en corriente continua respectivamente para $H_m = 3$ oersteds y para el campo óptimo $H_m = 2$ oersteds con un núcleo toroidal similar al del ejemplo 1.

20 La composición inicial de la mezcla de óxidos corresponde a la fórmula siguiente (en porcentaje molecular)

(45% Fe_2O_3 , 50% MnO , 5% Cr_2O_3)

25 El material se trata en la misma forma que para el ejemplo 1.

Para este material las características obtenidas son:

-para una curva referida a $H_m = 3$ oersteds;



226467

B_m	=	2,200 gauses
H_{cm}	=	1.40 oersteds
β_m	=	0,94

-para una curva referida a $H_m = 2$ oersteds;

5	B_m	=	1,680 gauses
	H_{cm}	=	1,15 oersteds
	β_m	=	0,93
	R_m	=	0,70

Ejemplo 9.

10 La figura 19 representa la curva de histéresis con corriente continua, para el campo óptimo $H_m = 2$ oersteds con un núcleo toroidal similar al del ejemplo 1.

La composición inicial de la mezcla corresponde (en porcentaje molecular)

15 (41,7% Fe_2O_3 , 5% Cr_2O_3 , 32,8% MnO , 13,5% MgO , 7% ZnO)

El tratamiento térmico se efectúa durante 4 horas a $1.270^{\circ}C$, en nitrógeno puro con la adición de 1% de oxígeno y el enfriamiento se efectúa en unas 15 horas en nitrógeno puro; las condiciones de molido son las mismas que para el ejemplo 1.

20

El material presenta las siguientes características magnéticas para $H_m = 2$ oersteds:

	H_{cm}	=	1,2 oersteds
	B_m	=	1,960 gauses
25	β_m	=	0,93
	R_m	=	0,77
	K_m	=	12



226467

Ejemplo 10.

La figura 20 representa la curva de histéresis con corriente continua para el campo $H_m = 1$ oersted en un núcleo similar al del ejemplo 1.

5

La composición inicial de la mezcla corresponde a la fórmula siguiente (en porcentaje molecular)

(36% Fe_2O_3 , 9% Al_2O_3 , 25% MnO , 15% MgO , 15% ZnO)

Las condiciones de molido son las mismas que para el ejemplo 1.

10

El tratamiento térmico se efectúa durante 4 horas a $1,300^\circ C$, en nitrógeno puro con adición de 1% de oxígeno y el enfriamiento se efectúa en unas 15 horas en nitrógeno puro.

15

El material presenta las siguientes características magnéticas para $H_m = 1$ oersted:

H_{om}	=	0,25 oersted
B_m	=	1,320 gauss
β_m	=	0,91

Ejemplo 11.

20

La figura 21 representa la curva de histéresis con corriente continua para el campo óptimo $H_m = 2$ oersteds en un núcleo toroidal similar al del ejemplo 1.

La composición inicial de la mezcla corresponde a la siguiente fórmula (en porcentaje molecular)

25

(45% Fe_2O_3 , 5% Al_2O_3 , 42% MnO , 5% MgO , 3% ZnO)

Las condiciones de molido y tratamiento térmico son las mismas que para el ejemplo, 1.



228467

El material presenta las siguientes características magnéticas para $H_m = 2$ oersteds:

5	H_{cm}	=	1,2 oersted
	B_m	=	2,320 gauses
	β_m	=	0,94
	R_m	=	0,74
	K_m	=	10,0

Ejemplo 12.

La figura 22 representa la curva de histé-
10 resis con corriente continua, para el campo óptimo $H_m = 2,4$
oersteds, en un núcleo toroidal similar al del ejemplo 1.

La composición inicial de la mezcla corres-
ponde a la siguiente fórmula (en porcentaje molecular)

(45% Fe_2O_3 , 5% Cr_2O_3 , 42% MnO , 5% MgO , 3% ZnO).

15 Las condiciones de molido y tratamiento tér-
mico son las mismas que para el ejemplo 1.

El material presenta las siguientes caracte-
rísticas magnéticas para $H_m = 2,4$ oersteds.

20	H_{cm}	=	1,5 oersted
	B_m	=	1,800 gauses
	β_m	=	0,91
	R_m	=	0,73
	K_m	=	10,7

Ejemplo 13.

25 Este ejemplo se refiere a la adición de
óxido de calcio. La adición de una pequeña cantidad de óxi-
do de calcio, hasta 5%, no altera el coeficiente de rectan-



206467

gularidad, pero hace posible obtener un campo coercitivo más bajo sin aumentar la temperatura de recocido. La curva de trazo continuo de la fig. 23 representa una curva de histéresis de un material cuya composición inicial, en porcentaje molecular, corresponde a la fórmula siguiente:

(45% Fe_2O_3 , 31,7% MnO , 16,7% MgO , 6,6% ZnO),

recocido a $1,240^{\circ}C$ bajo las mismas condiciones que para el ejemplo 1.

Las curvas de rayas representan las curvas de histéresis de un material de la misma composición inicial que se indica arriba, con la adición de una cantidad de óxido de calcio (CaO) de 2% en moléculas, siendo igual el tratamiento térmico.

La adición de óxido de calcio hace posible efectuar el recocido a una temperatura inferior a $1,300^{\circ}C$, permitiendo por lo tanto obtener buenos resultados a $1,240^{\circ}C$.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Francia con fecha 3 de Febrero de 1955, bajo el número 684.899, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- O - N O T A - O -

Los puntos de invención, propia y nueva que



226467

se reivindican para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5 1.^a.- Mejoras introducidas en la fabricación de un material ferromagnético cerámico que tiene una curva de histéresis sustancialmente rectangular caracterizadas porque se hace por compresión y fusión de una mezcla de óxidos de un metal o metales trivalentes y por lo menos un óxido de un metal bivalente incluyendo manganeso y opcionalmente también uno del grupo consistente en magnesio zinc y cadmio, consistiendo los porcentajes moleculares en dicha mezcla, de entre 23 y 52 de óxidos de metales trivalentes, de los cuales por lo menos tres cuartos es óxido férrico, siendo la suma de los de manganeso (basada en el número de átomos de manganeso presentes), y magnesio, si lo hay, entre 33 y 77 y el óxido de mangesio, si lo hay, no excediendo de 20, teniendo el material final un coeficiente negativo de magnetoestricción, un tamaño de grano entre 10 y 100 micras y una composición molecular en la que los porcentajes de óxidos de los metales en estado trivalente y los de los metales en estado bivalente son sustancialmente iguales.

15 2.^a.- Mejoras según el punto 1, según las cuales el óxido férrico es el único óxido de un metal trivalente presente en la mezcla inicial y el material final contiene óxido de manganeso trivalente.

25 3.^a.- Mejoras según el punto 1 según las cuales la mezcla inicial en un porcentaje molecular que

E6 FEB 22 1967
226467
5 CENTIMOS

no excede de 8, contiene óxido de magnesio y por lo menos un óxido seleccionado del grupo que consiste en óxido de cinc y óxido de cadmio, estando la suma de tales óxidos últimamente mencionados presentes en un porcentaje molecular entre 1 y 15.

4^a.- Mejoras según el punto 1 según las cuales la mezcla inicial contiene óxido de magnesio en porcentaje molecular entre 8 y 20 y por lo menos un óxido seleccionado del grupo que consiste de óxido de zinc y óxido de cadmio, estando la suma de los porcentajes moleculares de tales óxidos entre 5 y 15.

5^a.- Mejoras según el punto 1 según las cuales la mezcla inicial consiste en óxido férrico en porcentaje molecular entre 50,2 y 52, óxido de manganeso entre 40 y 48,8 y óxido de magnesio entre 1 y 8.

6^a.- Mejoras según el punto 1, según las cuales la mezcla inicial consisten en óxido férrico en porcentaje molecular entre 47 y 52, óxido de manganeso entre 47 y 53 y menos de 1% de óxido de magnesio.

7^a.- Mejoras según cualquiera de los puntos 1 a 4, según las cuales los óxidos de metales trivalentes que no sean el óxido férrico, consisten en óxido de aluminio u óxido crómico o ambos.

8^a.- Mejoras introducidas en la fabricación de materiales ferromagnéticos cerámicos que tienen sustancialmente curvas de histéresis rectangulares, que comprenden molar una mezcla inicial de óxidos según el pun-



226467

5 to 1, prensar la mezcla nólida para formar un núcleo a una presión entre 0,5 y 15 toneladas métricas por cm^2 , calentar el núcleo prensado a una temperatura entre 1.200°C y 1.350°C en una atmósfera de nitrógeno conteniendo hasta 5% de oxígeno durante un período de 2 a 6 horas y finalmente enfriar en nitrógeno puro durante un período de 15 horas.

9ª.- Mejoras introducidas en la fabricación de un material ferromagnético cerámico.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, ilustrada con los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

Esta memoria consta de treinta y tres hojas escritas a máquina por una sola cara.

15 Madrid, 26 FEB. 1956

P.A.

014121

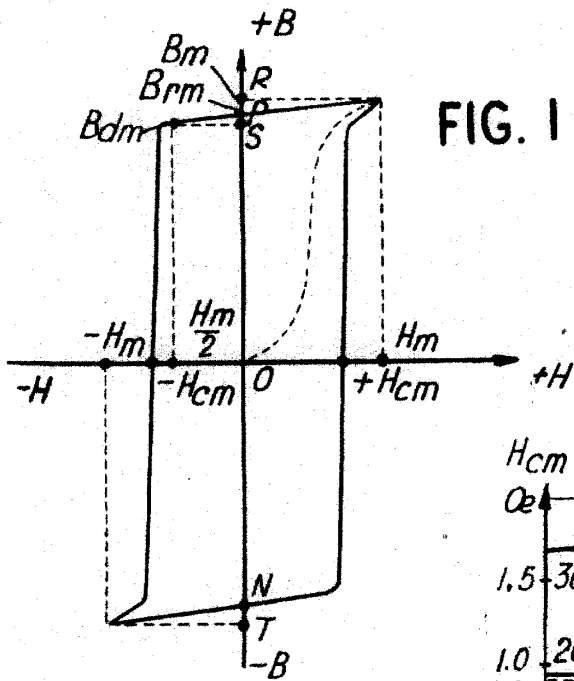


FIG. 1

220467

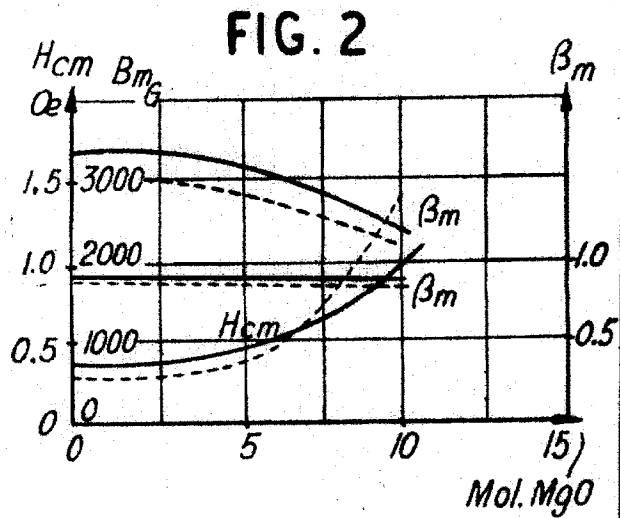


FIG. 2

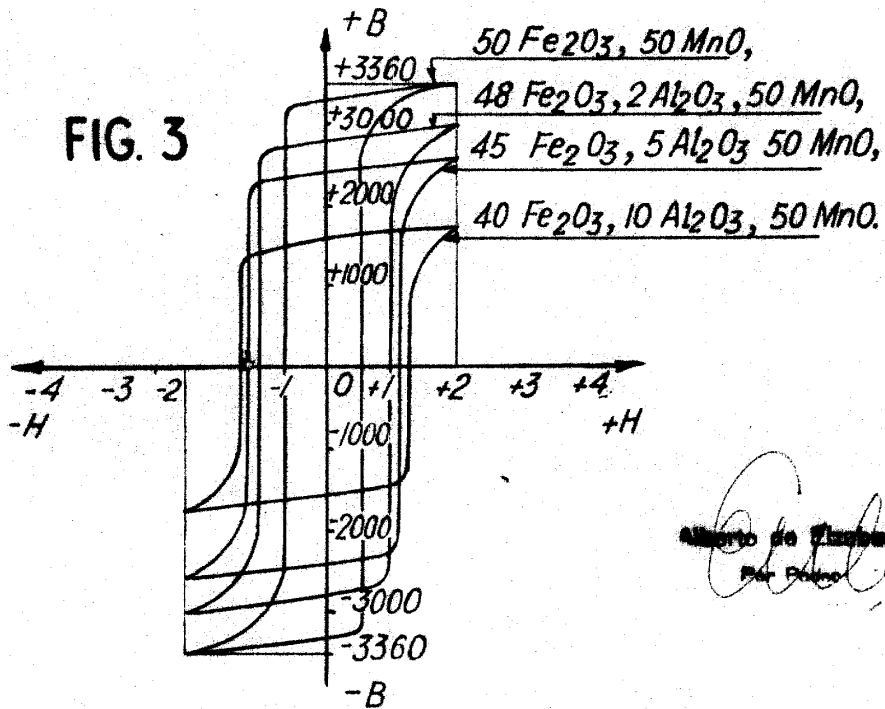
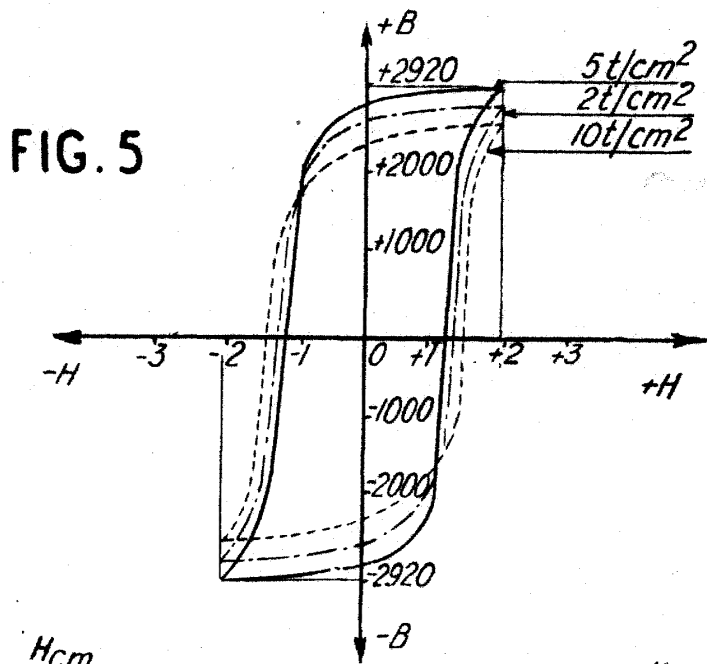
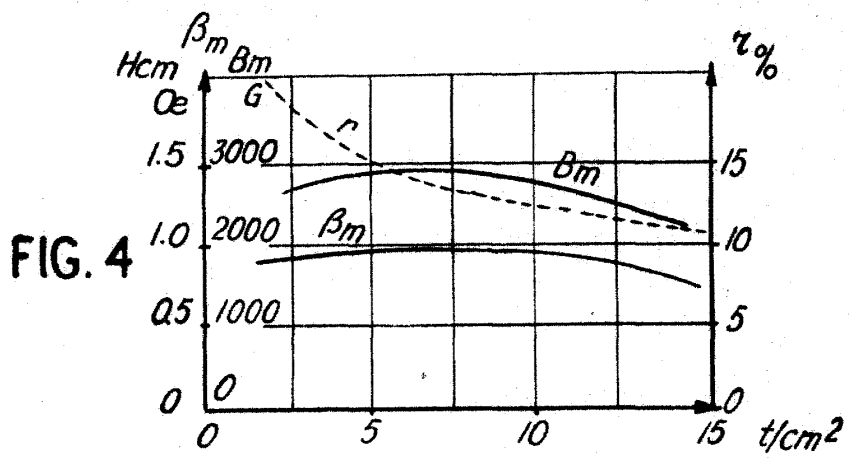


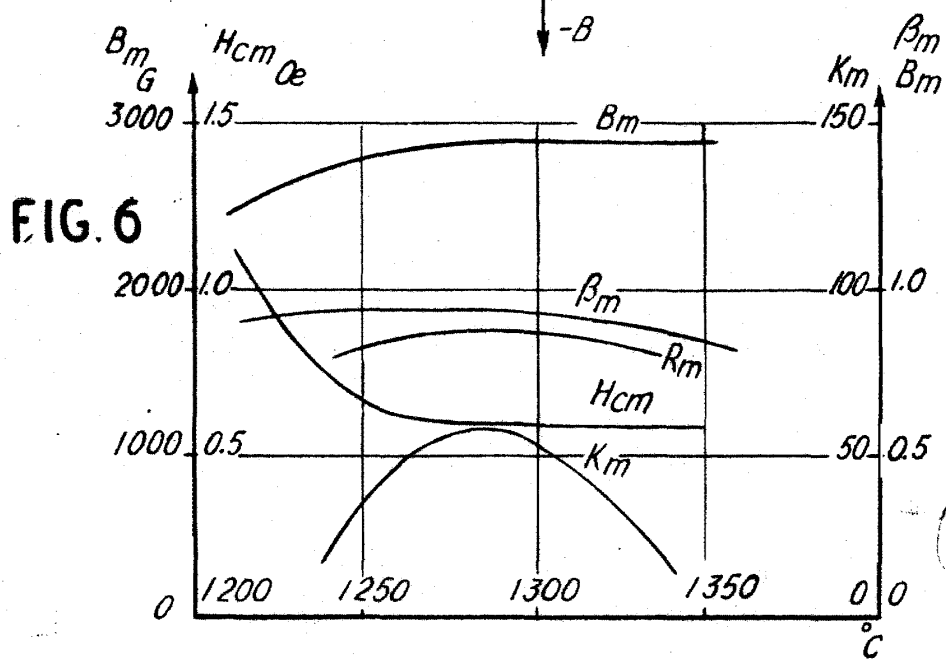
FIG. 3

Alberto de las Casas
 Por Distinguido

II/111
 P/14785



228467



Call

Handwritten signature or initials

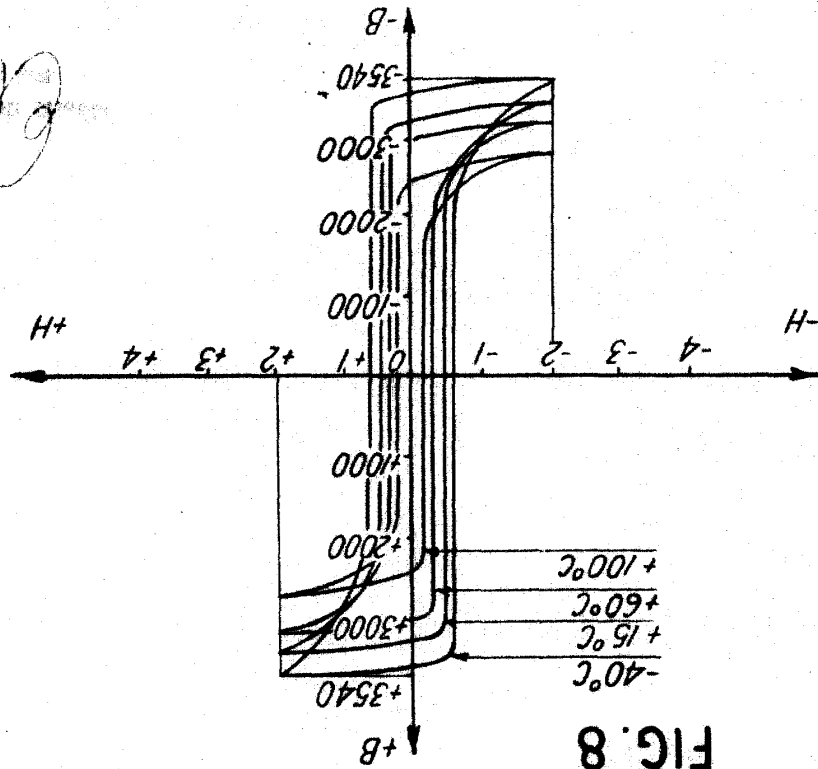


FIG. 8

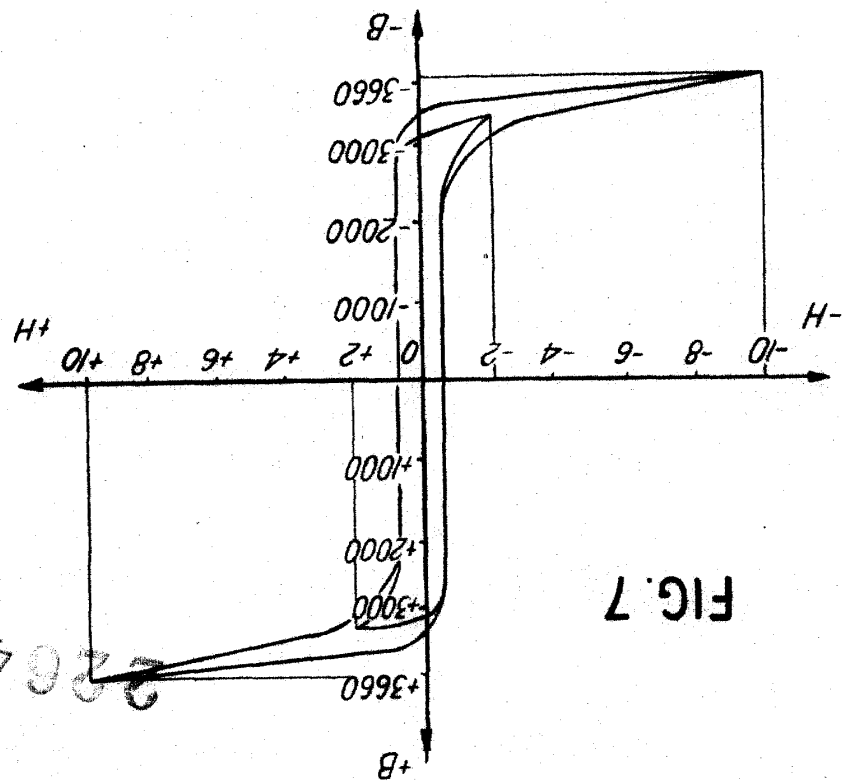


FIG. 7



014185
III/VIII

ESCALA VARIABLE



FIG. 9

226467

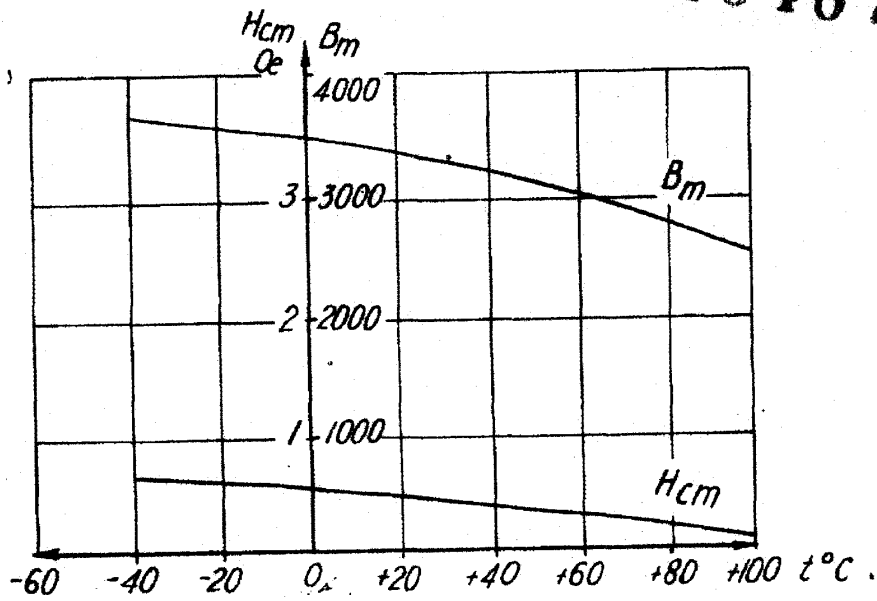
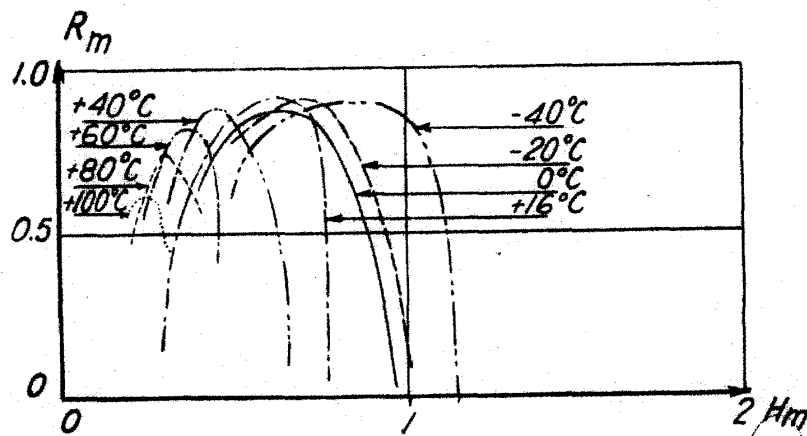


FIG. 10



Card

Handwritten scribble

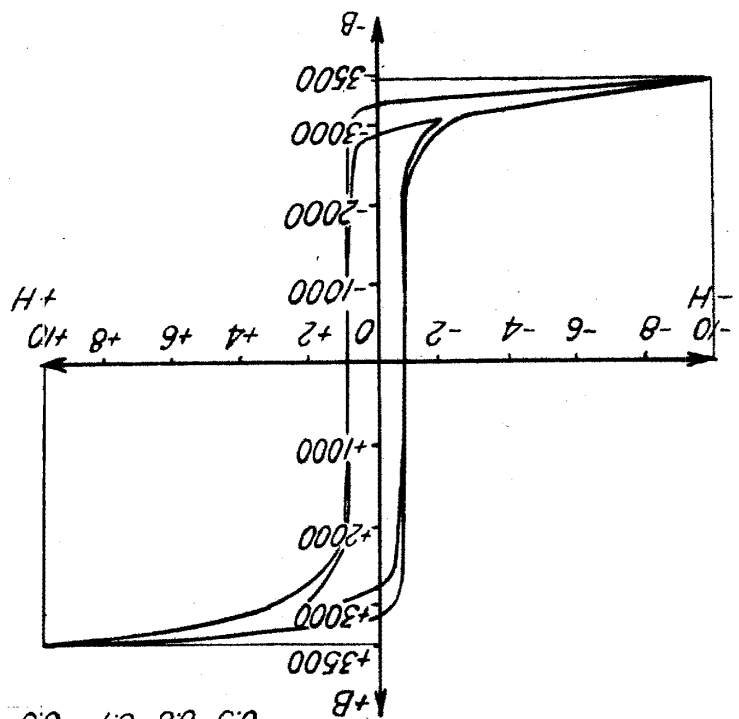


FIG. 16

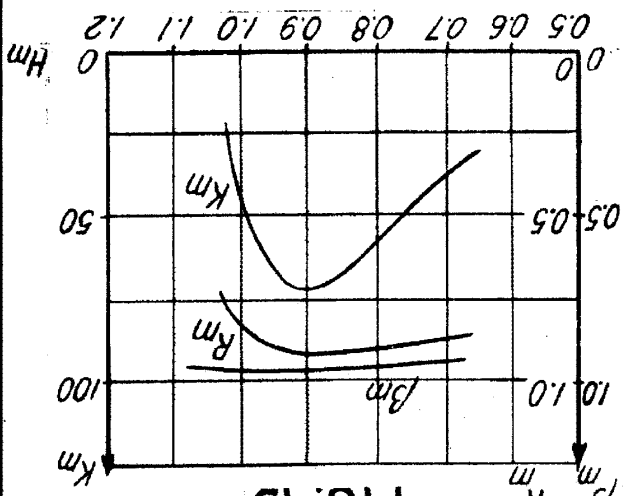


FIG. 15

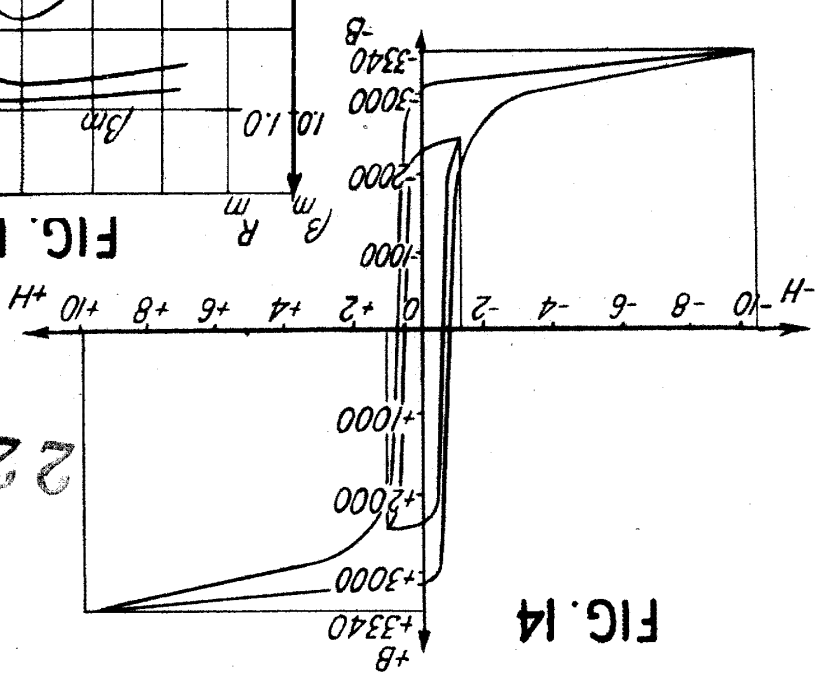


FIG. 14

226467



ESCALA VARIABLE

INTERNATIONAL TELEPHONE AND TELEGRAPH CONVENTION

ITALIA

PH 445



226467

FIG. II

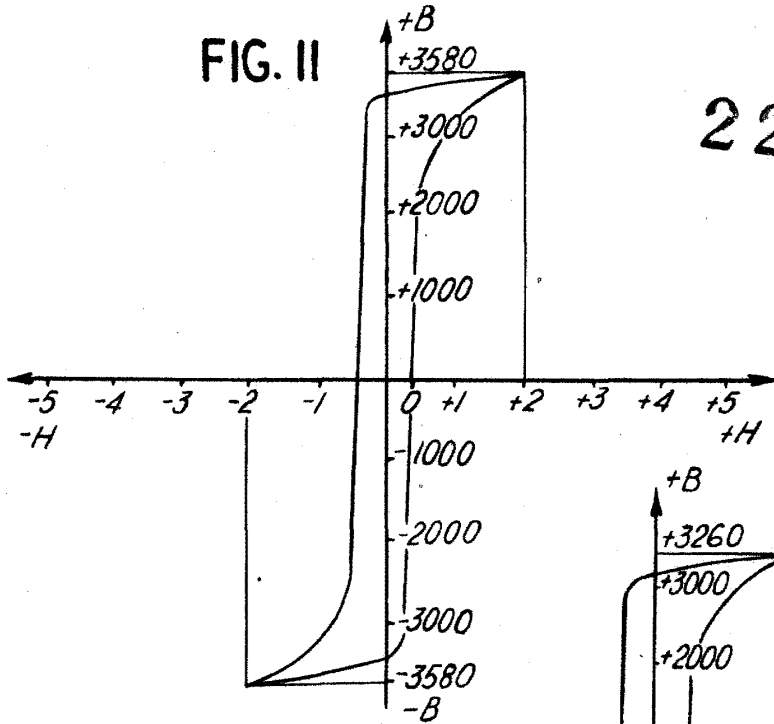


FIG. 12

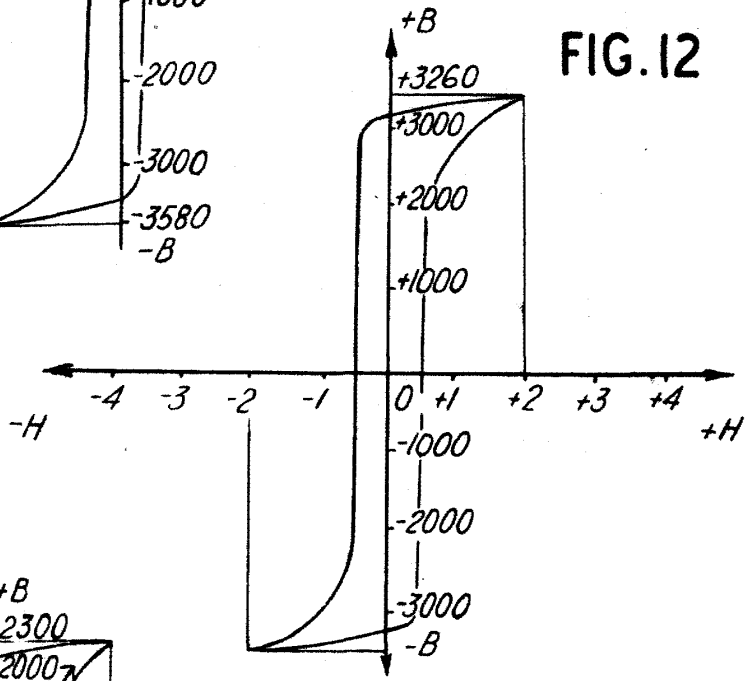
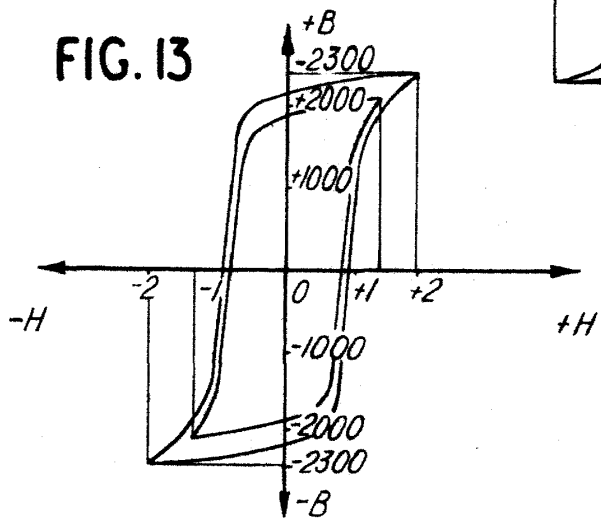


FIG. 13



Handwritten signature



226467

FIG. 17

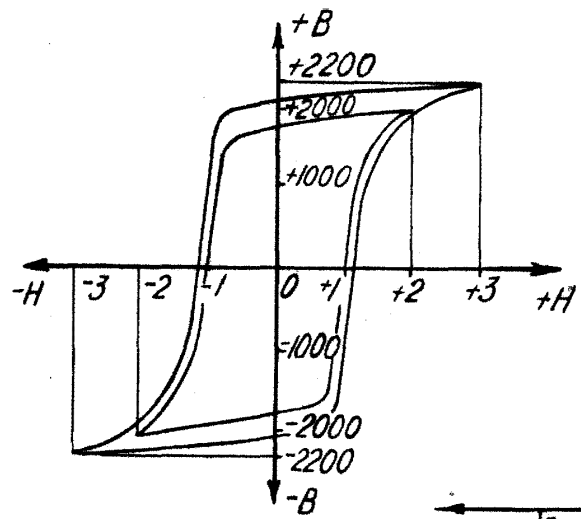


FIG. 18

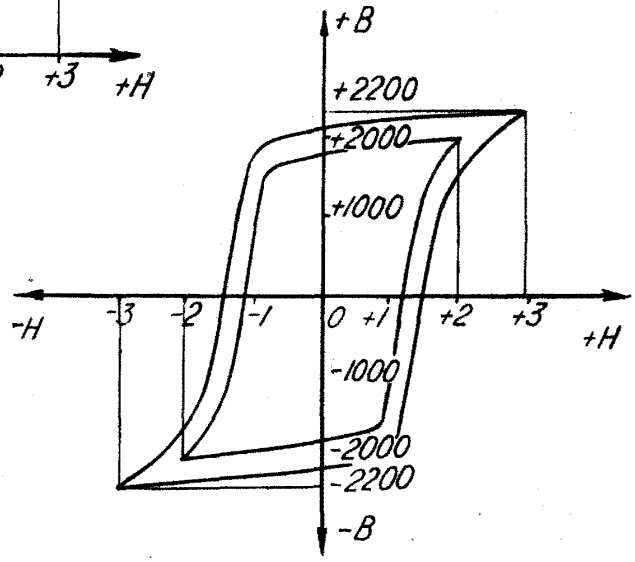


FIG. 19

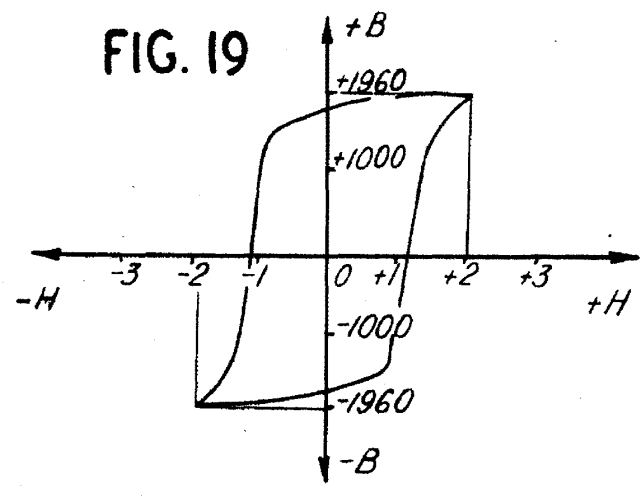
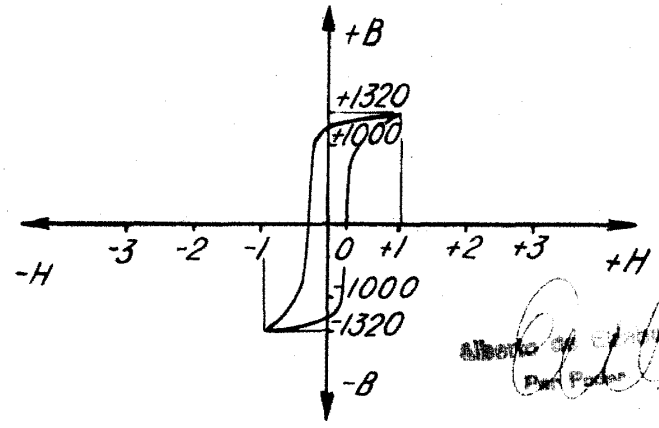


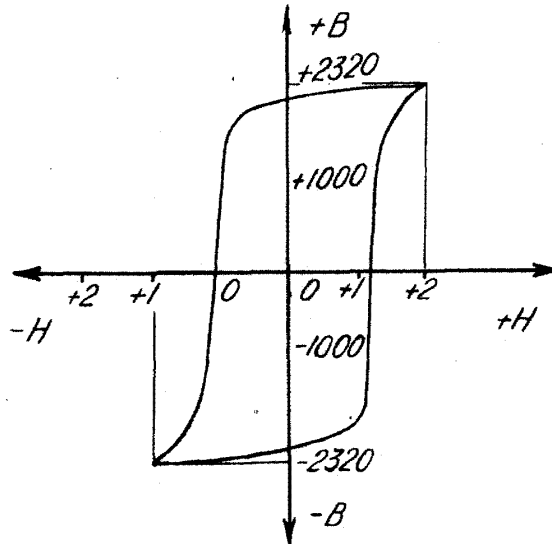
FIG. 20



Alberto de...
Dir. P...
[Handwritten signature]



FIG. 21



226467

FIG. 22

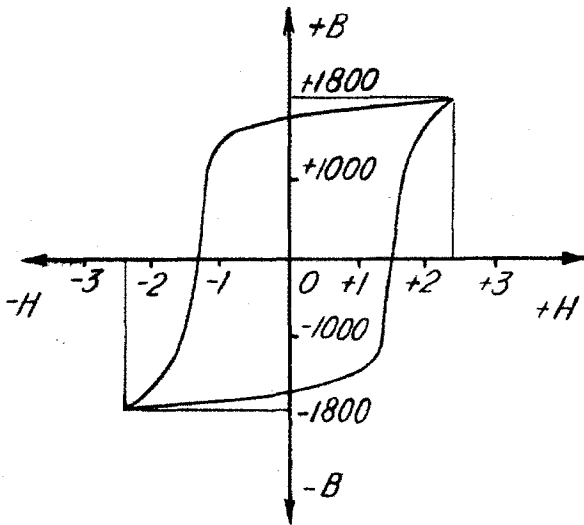
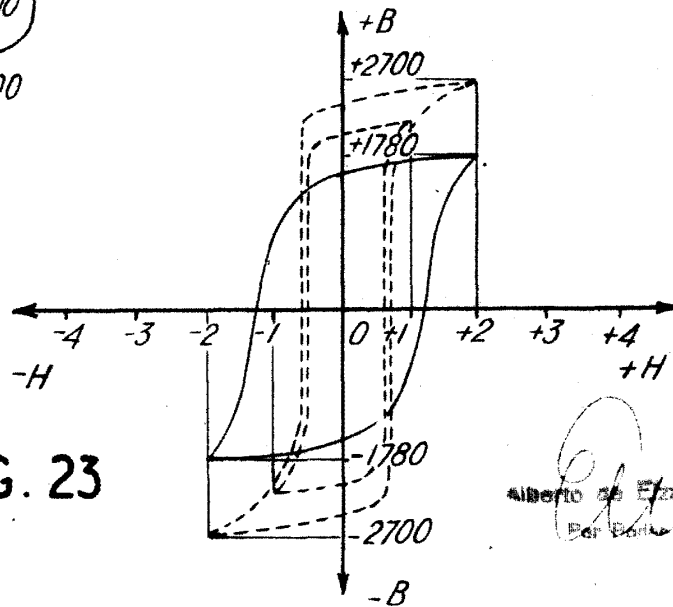


FIG. 23



Alberto de Ezaguirre
Per Dato