

P.- 14.797.-

PH 1.680

**230259**

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N **230259**

en

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 DE LA PRODUCCION DE UN MATERIAL FERROMAGNETICO".

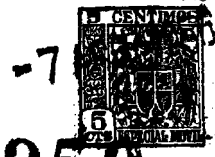
-----

Es sabido que los compuestos de óxido de hierro ferromagnéticos (denominados "ferritas") con estructura de espinela pueden presentar elevados valores de permeabilidad inicial (véase, por ejemplo: J.J. Went y E.W. Gorter "Philips Technical Review", vol. 13, página 181 (1952). Esto no es aplicable, sin embargo, al uso a frecuencias muy altas (por ejemplo de 50 Mc/s y más). Se ha encontrado ahora que un compuesto consistente aproximadamente en 17,6 moles % de BaO, 11,8 moles % de CoO y 70,6 moles % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se distingue de las ferritas con estructura de

71111  
230259

espinela conocidas hasta ahora en que presenta valores comparativamente elevados de la permeabilidad inicial incluso a frecuencias de 50 Mc/s y a menudo a frecuencias materialmente más altas. Los exámenes por rayos X han demostrado que este compuesto se caracteriza por una estructura cristalina cuya célula elemental puede ser reproducida en el sistema cristalino hexagonal por un eje c de unos 52,3 Å y un eje a de unos 5,9 Å. La composición química de este compuesto se puede representar por la fórmula  $Ba_2CoFe_3O_{24}$ . De nuevos exámenes se desprende que en la fórmula anterior los iones Ba pueden ser reemplazados parcialmente por iones semejantes, por ejemplo iones Sr, Ca y Pb o una combinación de estos iones, en no más de una tercera parte.

El material de acuerdo con la invención se puede producir por calentamiento (sinterización) de una mezcla finamente dividida de los óxidos metálicos constituyentes de los nuevos compuestos elegidos en la proporción correcta hasta una temperatura de más de 1200°C,, preferiblemente en una atmósfera gaseosa rica en oxígeno. Uno o más de los óxidos metálicos constituyentes puede ser reemplazado, por supuesto, total o parcialmente por compuestos transformables en los óxidos metálicos durante el proceso de calentamiento, por ejemplo carbonatos, oxalatos y acetatos. Además, los óxidos metálicos componentes pueden ser reemplazados total o parcialmente por uno o más productos de reacción pre-formados de dos o más de los óxi



230259

dos metálicos componentes. En estos casos, parte del material de partida es preferiblemente un producto de reacción que contiene hierro obtenido a baja temperatura, preferiblemente menos de 1100° C., que tenga una estructura cristalina correspondiente a la del mineral magnetoplumbita, por ejemplo BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>. Por la expresión "proporción correcta" se entiende aquí una proporción de las cantidades de los metales en la mezcla de partida que es aproximadamente igual a la existente en los compuestos a producir.

10 Si se desea, el material de partida finalmente dividido se puede pre-sinterizar primero a una temperatura de unos 800°C. a 1100°C., refinándose el producto de reacción, sinterizándose de nuevo el polvo así obtenido y repitiéndose, si es necesario, esta serie de procesos una o más veces. Este método de sinterización es ya conocido por ejemplo para la producción de las ferritas ferromagnéticas antes mencionadas con estructura de espinela. Incluso para la producción de estos compuestos conocidos es práctica corriente realizar la pre-sinterización a una temperatura comparativamente baja (unos 800°C. a 1100°C.).

25 Para facilitar aún más la sinterización se puede hacer uso, desde luego, de medios de sinterización, por ejemplo silicatos o fluoruros. Cuerpos consistentes en los materiales ferromagnéticos antes mencionados se pueden obtener sinterizando la mezcla de partida de los óxidos metálicos directamente en la forma deseada o refi-

7  
230259



nando el producto de reacción de la pre-sinterización, moldeándolo en la forma deseada, si es preciso después de la adición de un aglutinante, y, si es necesario, sinterizándolo después. Cuando se sinteriza a una temperatura que  
5 exceda materialmente de 1200°C. o cuando se sinterice en una atmósfera gaseosa menos rica en oxígeno, se puede formar un compuesto que contenga Fe<sup>II</sup>. Sin embargo, la conductividad eléctrica así producida es muy pequeña comparada con la de los metales ferromagnéticos.

10 Como se ha dicho antes, los nuevos compuestos presentes se distinguen por valores de la permeabilidad inicial mayores que 2 y a menudo mucho mayores que 2, incluso cuando se usan a frecuencias de 50 Mc/s y a menudo a frecuencias considerablemente superiores. En cuerpos  
15 hechos principalmente de estos compuestos las pérdidas electromagnéticas (expresadas por el factor de pérdida tgδ), particularmente a frecuencias que excedan de 50 Mc/s, son, en general, inferiores a las que se producen en cuerpos hechos de los compuestos ferromagnéticos con estructura de  
20 espinela conocidos.

El término "tg δ" antes empleado se puede explicar por lo siguiente. En el cuerpo ferromagnético un campo magnético alternativo produce, en general, una inductancia que varía casi sinusoidalmente. Debido a las pérdidas  
25 electromagnéticas que produce una diferencia de fase entre la intensidad del campo y la inductancia. Por esto, es corriente representar la permeabilidad inicial del cuer



230259

po ferromagnético por una magnitud compleja. Esto se expresa por la relación:  $\mu = \mu' - j\mu''$ . De esta relación se deduce que la inductancia puede considerarse como formada por dos componentes, una de las cuales está en fase con el campo aplicado, mientras que la otra se retrasa en fase en 90° con respecto a la primera. La magnitud  $\mu'$  designa la parte real de la permeabilidad inicial. Se aludirá a esta magnitud en los Ejemplos. El ángulo de pérdida  $\delta$  viene dado por la expresión  $\text{tg } \delta = \mu''/\mu'$ . Esta  $\text{tg } \delta$  designa en este caso el factor de pérdida  $\text{tg } \delta$  de los materiales ferromagnéticos y se indicará como función de la frecuencia en las figuras relacionadas con los Ejemplos.

Ejemplo 1

Una mezcla de 62,7 g. de BaCO<sub>3</sub>, 197,5 g. de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 25,1 g. de CoCO<sub>3</sub> se muele durante media hora con alcohol etílico en un molino de bolas de porcelana. Después de secar, la mezcla de óxidos se calienta durante 15 horas al aire a una temperatura de unos 1000° C. El producto de reacción se muele de nuevo durante media hora. Luego, se moldean anillos a partir de él, anillos que tienen un diámetro externo de unos 35 mm., un diámetro interno de unos 25 mm. y una altura de unos 4 mm. Estos anillos se sinterizan durante una hora en oxígeno a una temperatura de 1280° C. Las propiedades de los anillos sinterizados se indican en la Tabla en el número. 1.

Ejemplo 2

De una mezcla de 62,7 g. de BaCO<sub>3</sub>, 200 g.



7

230259

de  $\text{Fe O}_2$  y 21,3 g. de  $\text{CoCO}_3$  se moldean anillos; estos anillos se sinterizan de la manera descrita en el Ejemplo 1. Las propiedades de los anillos sinterizados se mencionan en la Tabla en el número. 2. La fig. 1 se refiere también a estas propiedades.

### Ejemplo 3

Una mezcla de 23,0 g. de  $\text{BaCO}_3$ , 72,5 g. de  $\text{Fe O}_2$  y 7,95 g. de  $\text{CoCO}_3$  se muele durante media hora con alcohol etílico en un molino de bolas de porcelana. La mezcla seca se calienta durante 15 horas. El polvo obtenido se calienta durante una hora en oxígeno a 1200° C. El producto de reacción se vuelve a moler durante una hora. Del polvo se moldean anillos, después de la adición de una pequeña cantidad de un aglutinante orgánico; durante tres horas estos anillos se calientan en oxígeno a 1275° C., luego se enfrían a 1200° C., se mantienen a esta temperatura durante una hora y después se enfrían a la temperatura ambiente en 4 horas. Las propiedades de estos anillos se indican en la Tabla en el núm. 3 y, además, en la Fig. 2.

### Ejemplo 4

Una mezcla de 98,7 g. de  $\text{BaCO}_3$ , 326,6 g. de  $\text{Fe O}_2$  y 43,3 g. de  $\text{CoCO}_3$  (con 45,4% en peso de Co) se muele durante 16 horas con alcohol etílico en un molino de bolas de hierro. La mezcla seca se presinteriza durante dos horas a 1050° C. y el producto de reacción se vuelve a moler de nuevo durante 16 horas. Del polvo seco se moldean



-7-

230259

anillos que tienen un diámetro externo de unos 35 mm., un diámetro interno de unos 25 mm. y una altura de unos 4 mm. Estos anillos se sinterizan durante dos horas a 1260° C. en oxígeno. Una examen por rayos X demostró que el producto de reacción consiste totalmente en cristales con la estructura deseada. Sus propiedades se indican en la tabla en el núm. 4.

Ejemplo 5

El compuesto  $BaFe_{12}O_{19}$  se produce previamente calentando una mezcla de  $BaCO_3$  y  $Fe_2O_3$  en la proporción correcta a 1000° C. durante 15 horas. Junto con  $BaCO_3$  y  $CoCO_3$  este producto se mezcla en la proporción de 2 moles de  $BaFe_{12}O_{19}$ , 1 mol de  $BaCO_3$  y 2 moles de  $CoCO_3$ , que corresponde a la fórmula deseada  $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$ . La mezcla se muele con alcohol en un molino de vibración durante 4 horas. Se moldean anillos de este producto estos anillos se tratan por el calor durante una hora a 1270° C. en oxígeno. El examen por rayos X demostró que el producto de reacción está formado por cristales con la estructura deseada. Las propiedades de los anillos se indican en la Tabla en el núm. 5.

Ejemplo 6

El compuesto  $Ba_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{12}O_{19}$  se produce previamente calentando una mezcla de  $BaCO_3$ ,  $SrCO_3$  y  $Fe_2O_3$  en la proporción correcta durante 15 horas a 1000° C. Junto con  $BaCO_3$  y  $CoCO_3$ , este producto se mezcla en una proporción de 2 moles de  $Ba_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{12}O_{19}$ , 1 mol de  $BaCO_3$  y 2 moles de  $CoCO_3$ , que corresponde al compuesto deseado  $Ba_{2,2}Sr_{0,8}$ .



230259

Co Fe O . La mezcla se muele durante 4 horas con alcohol  
2 24 41  
en un molino de vibración. Se moldean anillos de este pro-  
ducto. Estos anillos se tratan por el calor durante una hora  
a 1260° C. en oxígeno. El examen de rayos X demostró que el  
5 producto de reacción consistía en cristales con la estructura  
deseada. Las propiedades de los anillos se indican en la  
Tabla en el número. 6.

En la Tabla de la columna 2, bajo el encabe-  
zamiento de "Constituyente principal", se indica una fór-  
10 mula química que procede de la composición de la mezcla de  
partida y del examen por rayos X. Todos los resultados men-  
surables se obtienen realizando mediciones en anillos en es-  
tado desmagnetizado a la temperatura ambiente por el método  
descrito por C.M. van der Burgt, M. Gevers y H.P.J. Wijn en  
15 "Philips Technical Review" 14, 245 (1952-1953). Las propie-  
dades de las preparaciones nums. 2 y 4 se indican más amplia-  
mente en las Figuras 1 y 2 respectivas. Estas Figuras ilus-  
tran la influencia de la frecuencia mensurable sobre  $\mu'$  y  $tg$   
 $\delta$ .



0. 1956

230259

T A B L A

Nº	Constituyente principal	$\frac{d}{g/cm^3}$	$\rho$ g/cm	W baja frecuencia	$\mu'$ 50Mc/s	$\mu'$ 500Mc/s	Fig.
1	$Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$	4,5	$10^6$	12	10		
2	$Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$	4,1	$10^6$	10	9	11	1
3	$Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$	4,1	$10^7$	7	7	7	
4	$Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$			21	19	15	2
5	$Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$			9,5	9,5	9,6	
6	$Ba_{2.2}Sr_{0.8}Co_2$ $\cdot Fe_{24}O_{41}$			8,9	8,2	8,9	

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, el 10 de Agosto de 1955, bajo el nº 199.609, se acoge al artículo 51 del vigente Estatuto Ley sobre Propiedad Industrial.





230259

se calienta a una temperatura de más de 1200°C. en una atmósfera gaseosa rica en oxígeno.

3º.- Mejoras tal como se reivindican en la reivindicación 2, caracterizadas porque uno de los productos de reacción previamente obtenidos de dos o más de los óxidos metálicos componentes en un producto de reacción que contiene hierro que se obtiene a baja temperatura, preferiblemente inferior a 1100°C., y que tiene una estructura cristalina correspondiente a la del mineral magnetoplumbita.

4º.- Mejoras tal como se reivindican en las reivindicaciones 2 ó 3, caracterizadas porque la mezcla finamente dividida de los óxidos metálicos componentes y/o los compuestos que los sustituyen se presinteriza a una temperatura comprendida entre unos 800° C. y unos 1100°C., realizándose la conversión química en su mayor parte durante este calentamiento, moliéndose después el producto de reacción hasta un estado de gran finura y sinterizándose luego a una temperatura de más de 1200° C. , preferiblemente en una atmósfera gaseosa rica en oxígeno o endureciéndose, si se desea, después de moldeado el producto, con o sin el uso de un aglutinante, en la forma deseada para el cuerpo ferromagnético.

5º.- "Mejoras introducidas de la producción de un material ferromagnético".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado por el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.



230259

Esta Memoria consta de doce hojas escritas  
por una sola cara.

Madrid, 7 AGO. 1956

P.A.

Alberto de Elzabura

Por Poder

GE/.

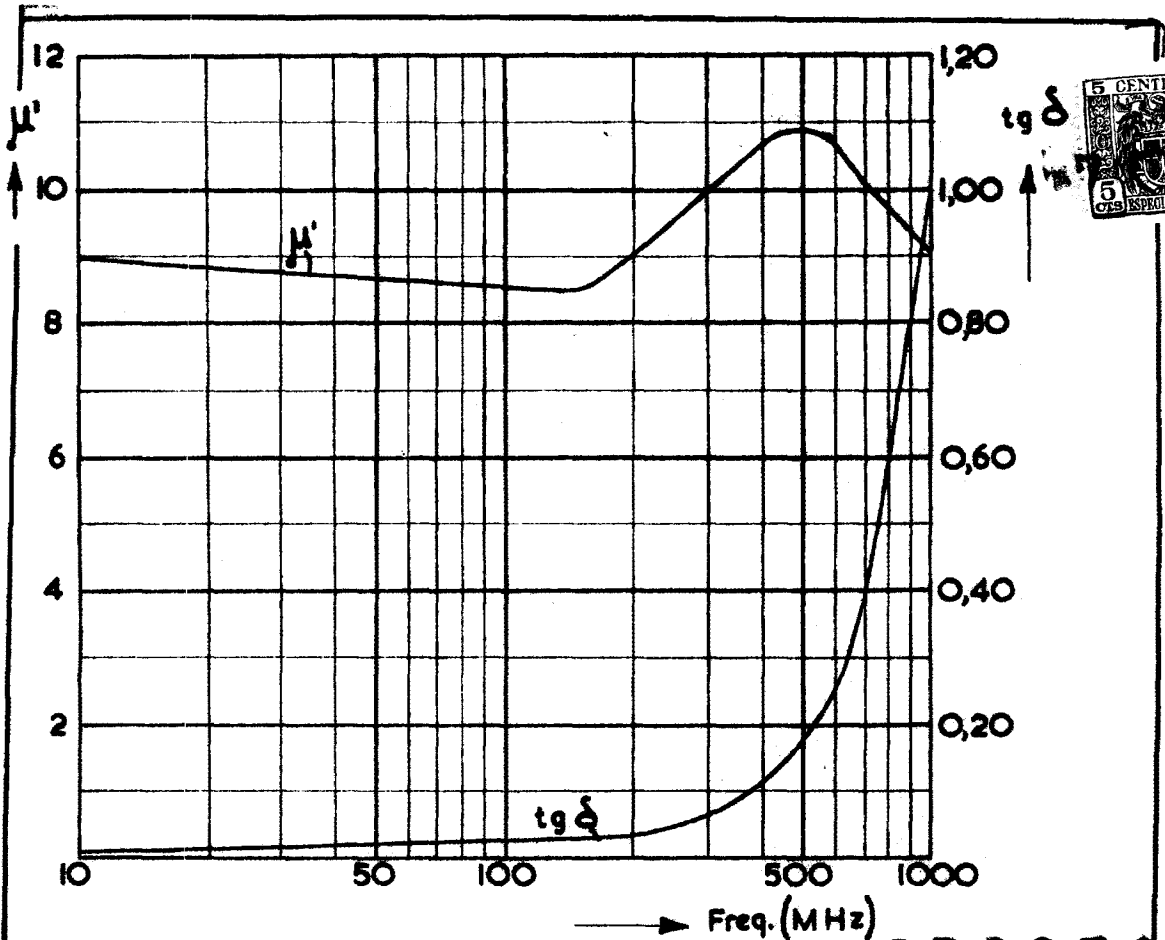
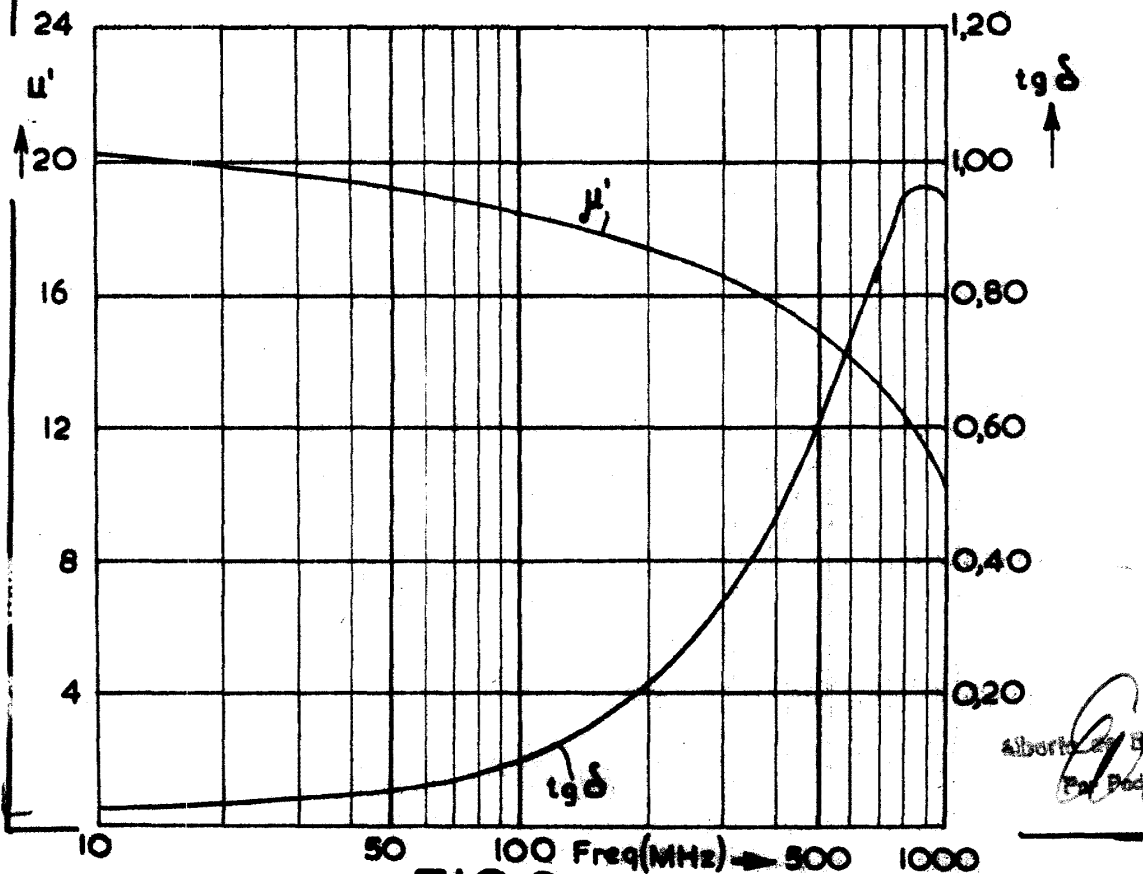


FIG. 1

230259



Albertus van der ...  
Philips

FIG. 2