

**233159**

PH. 13734



1957

**233159**

27 FNE 1957

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 LA PREPARACION DE MATERIALES FERROMAGNETICOS".

Es sabido que un compuesto BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> tiene propiedades magnéticas permanentes. Este compuesto se caracteriza además por una estructura cristalina exagonal (vease J.J. Went, G.W. Eathenau, E.W. Gorter y G.W. van Oosterhout, Philips Technical Review, 13, 194 (1952)).

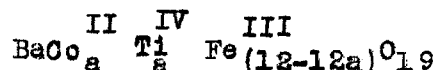
De acuerdo con la presente invención, se ha encontrado que ciertas substituciones de los iones de hierro por otros iones pueden dar por resultado una clase de nuevos compuestos, cuyos cristales mixtos se distinguen del



NE 101

233159

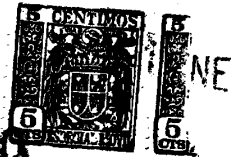
compuesto  $BaFe_{12}O_{19}$  por el hecho de que los cuerpos que  
 contienen estos nuevos compuestos tienen valores de la per-  
 meabilidad inicial que son superiores, y frecuentemente  
 muy superiores a 2, aún para frecuencias de 50 Mc/s y  
 frecuentemente para frecuencias muy superiores, de modo  
 que tales compuestos resultan útiles, entre otros, como  
 materiales para núcleos magnéticos que pueden ser usados  
 para estas frecuencias muy elevadas. Los referidos nue-  
 vos compuestos tienen una estructura cristalina similar  
 a la del compuesto  $BaFe_{12}O_{19}$  y pueden considerarse como  
 haber sido derivados de este último por la substitución  
 en la fórmula dada, de una parte de los  $Fe^{III}$  iones por  
 una combinación de cantidades iguales de  $Co^{II}$  y  $Ti^{IV}$  io-  
 nes. Los nuevos compuestos pueden indicarse por la fórmu-  
 la:



en que  $a$  está comprendido entre los límites 1,0 y 1,6 pre-  
 ferentemente entre los límites 1,2 y 1,45, y en que el ion  
 Ba puede ser substituido total o parcialmente por el ion  
 Br, el ion Pb y/o como máximo, en 40 porcientos atómicos  
 por el ion Ca.

Los materiales de acuerdo con la presente in-  
 vención puede fabricarse calentando (funcionando) en oxi-  
 geno o aire una mezcla adecuadamente proporcionada y fina-  
 mente dividida por los óxidos metálicos constituyentes  
 de los nuevos compuestos a una temperatura superior que  
 1200° C. En este caso, naturalmente, es posible reemplazar

233159



total o parcialmente uno o más de los óxidos metálicos  
constituyentes, por compuestos que se transforman en es-  
tos óxidos metálicos durante el calentamiento, por ejem-  
plo carbonatos, oxelatos y acetatos. Además, los óxidos  
5 metálicos constituyentes pueden ser substituidos total o  
parcialmente por uno o más de los productos de reacción  
previamente obtenidos, de dos o más de los óxidos metáli-  
cos constituyentes, por ejemplo  $BaFe_{12}O_{19}$ . El término  
"adecuadamente proporcionado" deberían comprenderse en es-  
10 ta relación como refiriéndose a la relación de las citadas  
cantidades de metales en la mezcla inicial que es aproxi-  
madamente igual a la del compuesto que debe ser fabricado.

Si fuera deseable, el material inicial finamen-  
te dividido puede ser prefusionado a una temperatura com-  
15 parativamente baja (aproximadamente  $800^{\circ}$  a  $1100^{\circ}C$ ) en aire  
u oxígeno, siendo pulverizado nuevamente el producto de  
reacción y siendo fusionado luego el polvo resultante,  
y esta serie de etapas puede ser repetida una o varias  
veces. Tal método de fusión es conocido de por sí, por ejem-  
20 plo en la fabricación de compuestos de óxido de hierro fe-  
rromagnético (los así llamados ferritos) con estructura  
de espinela.

A fin de facilitar el proceso de fusión, na-  
turalmente es posible agregar agentes fundentes tales como  
25 silicatos o fluoruros. Cuerpos que consisten del material  
ferromagnético citado precedentemente pueden obtenerse por  
fusión de la inicial de los óxidos metálicos y lo similar



233 159

5 inmediatamente en su forma deseada y también por la pulverización del producto de reacción obtenido después de la pre-fusión, llevándolo a la forma deseada, si fuera deseable después de agregarle un agente ligante y sometiendo el pro-  
ducto si fuera deseable, a un tratamiento de fusión o endu-  
recimiento posterior.

10 Las propiedades de alta frecuencia de los mate-  
riales de acuerdo con la presente invención pueden mejorar-  
se considerablemente en muchos casos al asegurarse que duran-  
te al fabricación de tales materiales el tamaño de los cris-  
talitos individuales no se torne demasiado grande. Esto pue-  
de asegurarse mediante una pulverización cuidadosa del mate-  
rial inicial e, impidiendo que se produzca un crecimiento  
15 indebido de cristales durante la fusión. Un crecimiento pre-  
nunciado de cristales puede evitarse recurriendo a un pro-  
ceso de fusión que es comparativamente moderado, es decir  
que en la mayoría de los casos es de corta duración. Debe-  
ría considerarse como una circunstancia sorprendente que las  
propiedades de alta frecuencia de los materiales en conside-  
20 ración pueden mejorarse de la manera indicada. Es cierto  
que tal método era ya conocido en la fabricación de mate-  
riales con propiedades de imanes permanentes de la fórmula  
 $HO.67e_2O_3$  (en que M representa bario, estroncio o plomo)  
(véase patente francesa nº 1.048.792), pero en esta patente  
25 se considera la fabricación de materiales magnéticos per-  
manentes en los cuales los procesos de magnetización debido  
a los desplazamiento de la pared de Bloch son limitados en  
lo que sea posible con el fin de mantener la fuerza coerciti-  
va de los materiales a un valor elevado. Sin embargo, los



233,59

materiales de acuerdo con la presente invención no tienen propiedades magnéticas permanentes.

5 Será evidente que en el método de fabricación descrito precedentemente, pueden ocurrir pequeñas cantidades de impurezas en el producto de reacción obtenidos. Ejemplos de tales impurezas son el óxido de hierro y compuestos con estructura de espinela.

10 En la fabricación de cuerpos ferromagnéticos para ser usados a frecuencias de 50 Mc/s y superiores, naturalmente es posible utilizar los materiales de acuerdo con la presente invención en combinación con otros materiales que tienen aproximadamente las mismas propiedades en relación con la permeabilidad inicial y pérdidas electromagnéticas.

15 Tal como se ha mencionado previamente, los nuevos compuestos citados precedentemente se distinguen por valores de la permeabilidad inicial que son superiores y frecuentemente muy superiores a 2, aún para frecuencias de 50 Mc/s y frecuentemente para frecuencias muy superiores.  
20 En los cuerpos que consisten sustancialmente de este compuesto, las pérdidas electromagnéticas (expresadas con el factor de pérdidas  $\tan \delta$ ), especialmente para frecuencias superiores que 50 Mc/s son generalmente inferiores que aquellas de los cuerpos que consisten de los ferritos conocidos con estructura de espinela.  
25

Para explicar la "tan  $\delta$ ", usada en el párrafo anterior, se puede expresar lo siguiente:



233 159

Un campo magnético alterno de amplitud reducida generalmente produce una inductancia de variación casi senoidal en un cuerpo ferromagnético. Debido a las pérdidas electromagnéticas, existe una diferencia de fase entre la intensidad de campo y la inductancia. Consecuentemente, es práctica común representar la permeabilidad inicial de un cuerpo ferromagnético con un valor complejo. Este es expresado por la relación:

$$\mu = \mu' - j\mu''$$

Esta relación indica que la inductancia puede considerarse como compuesta por dos componentes, de las cuales una está en fase con el campo aplicado y la otra está atrasada en 90° con respecto a este último. El valor  $\mu'$  es la parte real de la permeabilidad inicial. Este será especificado en los ejemplos que siguen más adelante. El ángulo de pérdidas  $\delta$  está dado por la fórmula:

$$\tan \delta = \mu'' / \mu'$$

Este tan es llamado el factor de pérdida de los materiales ferromagnéticos.

#### EJEMPLO I.-

39,8 gr., de carbonato de bario (69,1% en peso de bario) 31,8 gr. de carbonato de cobalto (44,5% en peso de cobalto), 19,3 gr. de óxido de titanio (99,9% en peso de  $TiO_2$ ) y 156,8 gr. de óxido férrico (99,6% en peso de  $Fe_2O_3$ ) son mezclados entre sí. Estas cantidades son ele-



233159

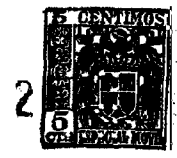
gidas de manera tal que en la fórmula dada precedentemente a tiene un valor de 1,2. Esta mezcla es molida a bolas giratorio en alcohol durante 15 horas. Después de secado, la mezcla es prefusionada a 1100°C durante dos horas y nuevamente molida de la misma manera. Luego, el polvo es nuevamente molido con alcohol en un molino de bolas vibrantes durante 4 horas. Se moldea un anillo con el polvo obtenido después del secado, a una presión de 1,5 ton/cm<sup>2</sup>, y este anillo es fusionado en oxígeno haciéndolo pasar a través de un horno. La zona de temperatura máxima (1280°C) tiene un largo de 10 cm y es atravesada en 6 minutos.

EJEMPLO II (a = 1,35)

39,8 gr. de carbonato de bario, 35,8 gr. de carbonato de cobalto, 21,6 gr. de óxido de titanio y 151,9 gr. de óxido férrico son molidos de la manera indicada en el ejemplo I, prefusionados y molidos nuevamente. Se moldea un anillo con el polvo obtenido y este anillo es fusionado a 1280°C (anillo A) y otro anillo es moldeado y fusionado a una temperatura de 1350°C (anillo B), ambos en oxígeno en un horno descrito en el Ejemplo I.

EJEMPLO III (a = 1,45)

39,8 gr. de carbonato de bario, 38,4 gr. de carbonato de cobalto, 23,2 gr. de óxido de titanio y 148,6 gr. de óxido férrico son tratados similarmente a los descritos en los ejemplos precedentes. El proceso de fusión final se



233 159

lleva a cabo a 1350°C en oxígeno.

EJEMPLO IV (a = 1,6)

5 50,1 gr. de carbonato de bario, 52,0 gr. de  
 carbonato de cobalto 32,0 gr. de óxido de titanio y 179,6 gr.  
 de óxido férrico son molidos de la manera descripta preceden-  
 10 temente y, después del secado, la mezcla es prefusionada a  
 1050°C durante 2 horas y nuevamente molida en un molino de  
 bolas giratorio durante 15 horas. El polvo es moldeado para  
 formar un anillo a una presión de 1,5 ton/cm<sup>2</sup>, siendo fusio-  
 nado el anillo durante 2 horas en un horno estacionario a  
 1320°C en oxígeno y luego enfriado lentamente con el horno.

TABLA

PROPIEDADES MAGNETICAS

15

Ejemplo	a	/u' baja frecuencia	83 mc/s		145 mc/s		275 mc/s		5000mc/s	
			/u'	tan δ	/u'	tan δ	/u'	tan δ	/u'	tan δ
I	1,2	19	19	0,06	20	0,17	20	0,5	-	-
II	1,35	19	17	0,08	17	0,12	18	0,4	-	-
(anillo A)										
II	1,35	45	35	0,29	29	0,5	25	0,6		
(anillo B)										
III	1,45	23	23	0,28	-	-	-	-	-	-
IV	1,6	6,2	-	-	-	-	-	-	5,2	0,18

233 159

233 59



Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, el 24 de Enero de 1.956, bajo el núm. 203.910, se acoge a los beneficios del artículo 51, del vigente Estatuto-Ley sobre Propiedad Industrial.

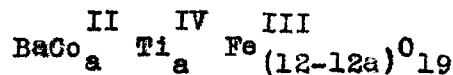
5

- oOo - N O T A -oOo-

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 siguientes:

10 1.- Mejoras introducidas en la preparación de materiales ferromagnéticos, más en particular para cuerpos ferromagnéticos usados a frecuencias de por lo menos 50 Mc/s caracterizadas porque consisten sustancialmente en cristales mixtos con una estructura similar a la del compuesto  $BaFe_{12}O_{19}$  y con la fórmula:

15



en que  $a$  está comprendido entre 1,0 y 1,6 y en que el ion bario puede ser reemplazado total o parcialmente por un ion Sr, el ión Pb y/o en como máximo 40% atómicos por el ión Ca.

2.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1,



233159

con la particularidad de que en la fórmula dada a está comprendido entre 1, 2 y 1,45.

5 3.- Mejoras introducidas en la preparación de materiales ferromagnéticos de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, o de cuerpos ferromagnéticos, por el calentamiento de una mezcla adecuadamente proporcionada y finamente dividida de los óxidos metálicos constituyentes que pueden ser reemplazados total o parcialmente por compuestos que se transforman en óxidos metálicos durante el calentamiento y/o por productos de reacción previamente obtenidos de 10 dos o más de los óxidos metálicos constituyentes, caracterizadas por el hecho de que la mezcla finamente dividida de los óxidos metálicos constituyentes y/o de los compuestos reemplazantes es prefusionada a una temperatura comprendida 15 entre aproximadamente 300°C y aproximadamente 1100°C con lo que ocurre substancialmente la conversión química, siendo luego pulverizado el producto de reacción y, una vez llevado a la forma deseada para el cuerpo ferromagnético, si fuera deseable con ayuda de un agente ligante, después de una 20 prefusión a una temperatura superior a 1200°C preferentemente en una atmósfera gaseosa rica en oxígeno.

25 4.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, mediante el calentamiento de una mezcla adecuadamente proporcionada y finamente dividida de los óxidos metálicos constituyentes que pueden ser reemplazados total o parcialmente por compuestos que se transforman en óxidos metálicos durante el calentamiento y/o por productos de reacción previamente obtenidos de dos o más de los óxidos metálicos

21 E



233 159

constituyentes, caracterizadas por el hecho de que la  
mezcla finamente dividida de los óxidos metálicos cons-  
tituyentes y/o de los compuestos reemplazados es prefusio-  
nada a una temperatura comprendida entre aproximadamente  
5 800°C y aproximadamente 1100°C, con lo que se produce subs-  
tancialmente la conversión química, siendo luego pulveriza-  
do el producto de reacción y, después de haber sido llevado  
a la forma deseada para el cuerpo ferromagnético con el  
uso de un agente ligante, el cuerpo es sometido a un tre-  
10 tamiento de endurecimiento.

5.- Mejoras introducidas en la preparación  
de materiales ferromagnéticos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria  
que antecede y para los fines que se han especificado.

15 La presente Memoria consta de once hojas  
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 21 ENE. 1951

P. A.

Alberto de Ezpeleta  
Dir. Gen.