

AÑO 1958

Expediente núm. \_\_\_\_\_



244783

# REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN

## MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una PATENTE DE INVENCIÓN por VEINTE años, en España

a favor de

N.V. PHILIPS'GLUEILAMPENFABRIEKEN, de nacionalidad holandesa domiciliado en Emmasingel 29, Eindhoven, ~~carretera~~ Holanda. ~~NÚMERO~~

por:

UN METODO DE FABRICAR UN MATERIAL FERROMAGNETICO"

Nº 10625

Agente Sr. ELZABURU

24 ENE 1956

P.- 17.386.-

PH. 14.728.



244763

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:

" UN METODO DE FABRICAR UN MATERIAL FERROMAGNETICO".

La presente invención se refiere a materiales oxídicos ferromagnéticos usados más particularmente en equipos de microondas.

Es sabido que el compuesto  $Ba Fe_{12}O_{19}$  tiene propiedades magnéticas permanentes. La estructura cristalina de este compuesto es similar a la del mineral magneto-plumbita, que es la estructura hexagonal con un eje  $c$  de aproximadamente  $23,3 \text{ \AA}$  y un eje  $a$  de aproximadamente  $5,9 \text{ \AA}$ . Estos cristales tienen propiedades magnéticas anisotrópicas. Teniendo en cuenta la gran anisotropía cristalina magnética en la dirección del eje hexagonal de los cristales, pueden hacerse cuerpos de tales compuestos que pueden ser usados entre otros, para varias aplicaciones de microondas, por ejemplo en los casos en que se utiliza la rota-

244763



tación de Faraday o la resonancia magnética. La anisotropía magnética puede ser descrita por medio de un campo de anisotropía efectiva que en este caso es de aproximadamente 17.000 Oersted. Consecuentemente la rotación de Faraday es posible en la región de 1 a 2 cms. (15.000 a 30.000 Mc/s), mientras que las aplicaciones de resonancia son posibles a aproximadamente 6 mms. (50.000 Mc/s). Si, además, es aplicado un campo magnético externo, es posible la extensión del rango de aplicación de longitudes de onda más pequeñas. Sin embargo, no es posible una extensión para longitudes de onda mayores. Por otro lado son conocidos otros materiales oxidicos ferromagnéticos que pueden ser usados en equipos de micro-ondas para longitudes de onda más pequeñas, a saber ferritos con estructura de espinela. El rango de longitud de onda cubierto es ahora determinado, en relación a su límite superior, por el campo magnético mínimo necesario para la saturación de estos materiales magnéticamente blandos y, en relación a su límite inferior, por el campo magnético máximo que en la práctica puede ser producido en una guía de ondas. Así son posibles aplicaciones de la resonancia magnética en un rango de 3 a 15 cm. (2.000 a 10.000 Mc/s). Así queda un rango de longitudes de onda en el que los materiales oxidicos ferromagnéticos no pueden ser usados o solamente pueden ser usados con campos magnéticos intensos y por lo tanto son requeridos imanes grandes. La presente invención se refiere a materiales que teniendo en cuenta su anisotropía magnética pueden ser usados más particularmente en el rango relevante de longitudes de onda sin que sean requeridos campos magnéticos externos intensos.

La presente invención se refiere a un material ferromagnético que consiste de cristales mixtos de compuestos que tienen

244763<sup>24</sup>

una estructura cristalina hexagonal similar a la del compuesto  $BaFe_{12}O_{19}$  y se caracteriza por el hecho de que los cristales mixtos tienen una composición que corresponde a la fórmula.

5  $Ba_{(1-a-b-c)} Sr_a Pb_b Ca_c D_d Me_{(d-e)} CO_e Fe_{(12-2d-f)} Mn_{f}^{III} O_{19}$   
 en que D es por lo menos uno de los metales tetravalentes Ti, Ge, Zr, Hf y Sn, en que Me es por lo menos uno de los metales bivalentes Mn, Ni, Zn, Mg y Cu, y en que

$$0 \leq a \leq 1$$

$$0 \leq b \leq 1$$

10

$$0 \leq c \leq 0,4$$

$$0 \leq d \leq 2,5$$

$$0 \leq e \leq 1$$

$$0 \leq f \leq 3$$

15 La anisotropía magnética de estos cristales puede ser descrita por medio de campos de anisotropía cristalina desde 16.000 Oersted hasta valores bajos en la dirección del eje hexagonal. Dado que los materiales son oxídicos, su resistencia específica tiene un valor comparativamente elevado. Valores elevados para la resistencia específica pueden producirse más particularmente en materiales en que Me representa por lo menos Cu y  
 20 en aquellas que contienen manganeso trivalente ( $f \neq 0$ ).

En las aplicaciones de los materiales precedentemente descritos naturalmente se utilizan cuerpos hechos de estos materiales. Dado que en ciertos casos es deseable que los cuerpos sean  
 25 anisotrópicos en relación al magnetismo, entonces se hace uso más particularmente de cuerpos que muestran una cierta textura, es decir cuerpos en que las partículas están presentes en una condición relativamente más o menos orientada.

Cuerpos que consisten de un material ferromagnético de acuer-

244763



do con la invención y más particularmente aquellos en que está presente una cierta textura, pueden ser usados en conjuntos de transmisión para micro-ondas. Teniendo en cuenta el campo de anisotropía de estos materiales son posibles aplicaciones de resonancia magnética en el rango de 6 a 30 mms. (10.000 - 50.000 Mc/s). Este rango está determinado no solamente por la anisotropía, sino también por desmagnetización. Como con el uso antes descrito de ferritos con estructura de espinela, cuando se usan los cuerpos de acuerdo con la invención, el límite inferior de la longitud de onda puede aún ser llevado a valores más bajos aplicando un campo magnético externo siendo entonces determinada la longitud de onda por el campo de anisotropía, la desmagnetización y el campo magnético externo.

Los materiales de acuerdo con la invención son fabricados preferentemente por calentamiento (fusión) de una mezcla finamente dividida y de proporciones aproximadamente correctas de los óxidos metálicos componentes de los nuevos compuestos. Naturalmente es posible que uno o más de los óxidos metálicos componentes sea reemplazado total o parcialmente por compuestos que pueden convertirse en los óxidos metálicos durante el calentamiento, por ejemplo carbonatos, oxalatos y acetatos. También es posible que los óxidos metálicos componentes sean sustituidos total o parcialmente por uno o más productos de reacción de dos o más de los óxidos metálicos componentes por ejemplo  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ .

La expresión "relación correcta" debe ser entendida en este caso como significando una relación de las cantidades de los metales en la mezcla inicial igual a la de los materiales que deben ser fabricados. Si fuera deseable, es posible primero pre-fusionar la mezcla inicial finamente dividida, pulverizar el pro-

244763

24



ducto de reacción y fusionar nuevamente el polvo resultante. Esta serie de tratamientos, si fuera deseable, puede ser repetida una o varias veces.

5 La temperatura de la etapa o etapa final de fusión es elegida entre aproximadamente 1000°C y aproximadamente 1450°C, por ejemplo entre 1200°C y 1350°C. A fin de facilitar la etapa de fusión, es posible agregar agentes fundentes tales como silicatos y fluoruros. Cuerpos hechos de los materiales ferromagnéticos precedentemente descritos pueden ser fabricados fusionando la mezcla inicial de los óxidos metálicos o lo similar dándole ya desde el comienzo la forma deseada y también pulverizando el producto de reacción del proceso de pre-fusión y, si fuera deseable después de la adición de un agente ligante, conformándolo en la forma deseada, seguido por una post-fusión.

15 Cuerpos que consisten de los materiales ferromagnéticos descritos y que exhiben una cierta textura pueden ser obtenidos orientando las partículas del material ferromagnético, que pueden moverse libremente en cierto grado una con respecto a la otra, en un campo magnético y fijándolas en un conjunto coherente. También es posible que las partículas fijadas en un conjunto coherente sean fusionadas para formar un cuerpo compacto. El polvo preferentemente consiste tanto como sea posible de partículas monocristalinas.

25 Como alternativa es posible fabricar los cuerpos que consisten de los materiales ferromagnéticos descritos y que exhiben una cierta textura en que las partículas de una mezcla inicial finamente dividida y correctamente proporcionada, que consiste de óxidos metálicos y/o compuestos que se convierten en estos óxidos metálicos durante el calentamiento y/o compuestos de dos o más de los óxidos metálicos componentes y que contiene

244763

24



por lo menos un compuesto ferromagnético, de que puede ser fabricado un cuerpo por medio de un proceso de orientación en que las partículas están presentes en una condición relativamente orientada, son orientadas en un campo magnético mientras son aún libremente movibles en cierto grado una con respecto a la otra y el conjunto es fusionado para formar un cuerpo compacto. En este caso también, el polvo preferentemente consiste tanto como sea posible de partículas monocristalinas tanto como se refiera a dicho compuesto ferromagnético. Este método proporciona la ventaja que el proceso de orientación puede ser aplicado a partículas que tienen una anisotropía más elevada que la de las partículas de las cuales es hecho el cuerpo ferromagnético que debe ser fabricado.

Dado que para ciertas aplicaciones es preferible usar cuerpos que tienen una densidad comparativamente elevada, esto debe ser tomado en cuenta en la fabricación, por ejemplo pulverizando la mezcla inicial y, si fuera necesario, el cuerpo de la etapa de pre-fusión a una fineza extremada y fusionando el cuerpo a una temperatura comparativamente alta. Sin embargo, esto último puede presentar la desventaja que una pequeña proporción del hierro se cambia a la condición bivalente, de modo que la resistencia específica del cuerpo tiene un valor bajo y aún posiblemente un valor indeseablemente bajo.

#### EJEMPLO I.-

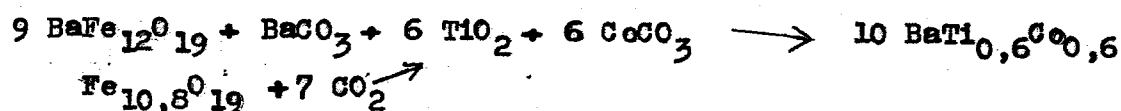
Una mezcla que consiste de  $BaFe_{12}O_{19}$ ,  $BaCO_3$ ,  $TiO_2$  y  $CoCO_3$  en una relación de 0,9 mol. de  $BaFe_{12}O_{19}$ , 0,1 mol. de  $BaCO_3$ , 0,6 mol. de  $TiO_2$  y 0,6 mol. de  $CoCO_3$ , que corresponde al compuesto deseado  $BaTi_{0,6}Fe_{10,8}O$  fué molido en alcohol en un molino vibrante durante 8 horas. El producto molido fué suspendido en acetona y una porción del mismo fué moldeado a una presión de aproxi-

244763



madamente 1 ton/cm<sup>2</sup> en una tableta en un campo magnético continuo que tiene una intensidad de campo de 1000 Oersted paralelo a la dirección de moldeo. Es posible aplicar un proceso de orientación a esta mezcla, dado que puede ser fabricado un cuerpo del compuesto ferromagnético BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, en que las partículas están presentes en una condición relativamente orientada. La tableta fué calentada desde la temperatura ambiente hasta 500°C dentro de 16 horas y desde 500°C a 1210°C dentro de 5 horas y subsecuentemente fusionado a 1210°C en oxígeno durante 2 horas.

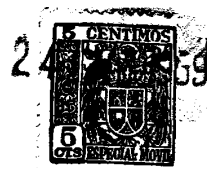
La reacción puede ser representada por la ecuación:



La densidad de esta tableta era 3,9 g/cm<sup>3</sup> y su resistencia específica 2,10<sup>6</sup> Ohm/cm. Por medio de un método de torsión similar al descrito en Physica 8, 562-565, 1941, se determinó la anisotropía magnética de esta tableta en la dirección del campo magnético durante el moldeo. Su valor, expresado en un campo efectivo H<sub>A</sub> era 9800 Oersted. Por medio de un difractor a rayos X, se confirmó, como en los ejemplos que siguen más adelante, que la tableta estaba formada de partículas que tenían una estructura cristalina similar a la del compuesto BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> y que las partículas estaban presentes en el cuerpo en una condición relativamente casi por completo orientada.

Una pequeña placa de 10 x 3 x 0,15 mm. fué cortada de la tableta de modo que el lado de 3 mms. era paralelo a la dirección del campo magnético durante el moldeo de la tableta. Esta placa fué pegada sobre una pequeña placa de cuarzo de forma trapezoidal de 0,7 mm. de espesor. El conjunto fué dispuesto en una guía de ondas rectangular de 7,1 x 3,55 mm. en paralelo a la pared lateral corta que tenía una altura de 3,55 mms.

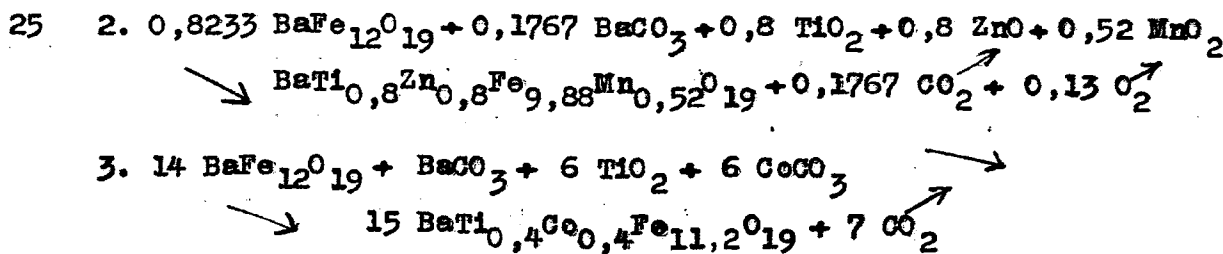
244763



En una dirección perpendicular a la placa ferromagnética, se aplicó un campo magnético  $H_p$  que estaba ajustado para una absorción máxima de energía en la dirección de retorno a una frecuencia de 35.000 Mc/s. Subsecuentemente, la distancia entre la placa y la pared lateral corta fué variada en la presencia del campo  $H_p$  hasta que el amortiguamiento en la dirección de paso era mínimo, lo que era el caso con una distancia de aproximadamente 0,6 mm. El mencionado amortiguamiento es el amortiguamiento de las micro-ondas en la dirección de propagación. Luego se determinó la relación de amortiguamiento  $d_v$  esto es la relación entre el amortiguamiento de las micro-ondas en la dirección opuesta a la dirección de propagación y el amortiguamiento de las micro-ondas en la dirección de propagación.  $d_v$  era 12,0 y  $H_p$  era 700 Oersted.

Se fabricaron tabletas de una manera similar de acuerdo con la ecuación de reacción especificada más adelante, siendo fusionadas las tabletas a las temperaturas indicadas en la tabla. Se determinó la densidad, resistencia específica y el campo de anisotropía efectiva  $H_A$  de estas tabletas. Una pequeña placa fué cortada de varias de estas tabletas de la manera indicada y probada en la forma precedentemente descrita. Los valores de la relación de amortiguamiento  $d_v$  y del campo magnético aplicado  $H_p$  también están especificadas en la tabla.

TABLA

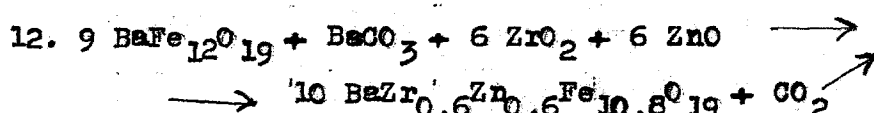
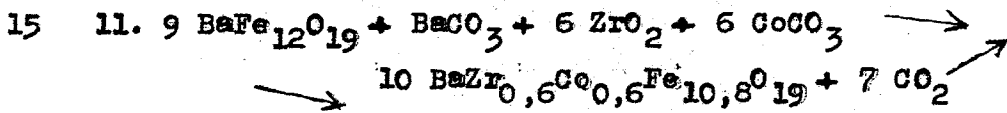
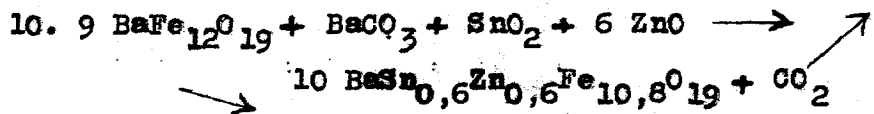
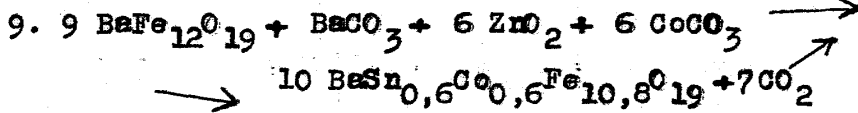
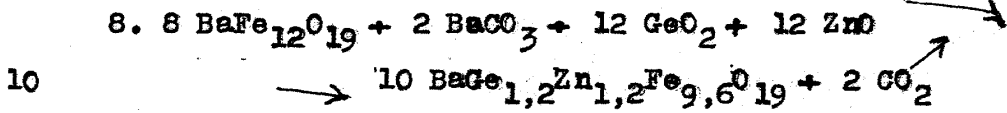
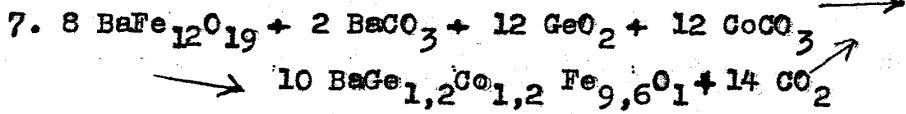
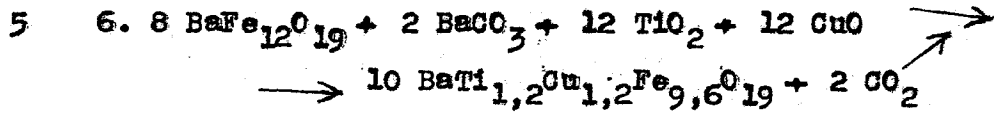
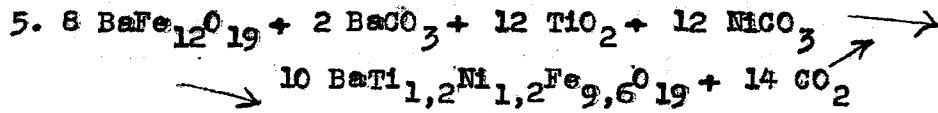
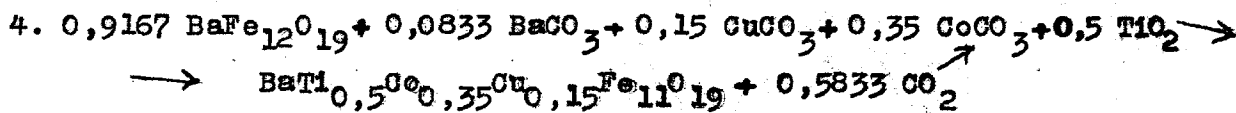


244763



24

9





1959

244763

TABLA

Nº	Constituyentes	Temp. fusión °C	densidad g/cm <sup>3</sup>	resistencia específica Ohm. cm.	H <sub>A</sub> Oersted.	d <sub>v</sub>	H <sub>p</sub> Oersted
1	BaTi <sub>0,6</sub> Co <sub>0,6</sub> Fe <sub>10,8</sub> O <sub>19</sub>	1210	3,9	2.10 <sup>6</sup>	9800	12.0	700
2	BaTi <sub>0,8</sub> Zn <sub>0,8</sub> Fe <sub>9,88</sub> Mn <sub>0,52</sub> O <sub>19</sub>	1330	5,0	5.10 <sup>7</sup>	9200	15.0	1760
3	BaTi <sub>0,4</sub> Co <sub>0,4</sub> Fe <sub>11,2</sub> O <sub>19</sub>	1240	4,1	3.10 <sup>6</sup>	8200	18.5	0
4	BaTi <sub>0,5</sub> Co <sub>0,35</sub> Cu <sub>0,15</sub> Fe <sub>11</sub> O <sub>19</sub>	1260	4,3	8.10 <sup>6</sup>	8000	16.8	0
5	BaTi <sub>1,2</sub> Ni <sub>1,2</sub> Fe <sub>9,6</sub> O <sub>19</sub>	1275	4,2	3.10 <sup>4</sup>	5000		
6	BaTi <sub>1,2</sub> Cu <sub>1,2</sub> Fe <sub>9,6</sub> O <sub>19</sub>	1275	4,6	2.10 <sup>4</sup>	7600		
7	BaGe <sub>1,2</sub> Co <sub>1,2</sub> Fe <sub>9,6</sub> O <sub>19</sub>	1275	5,1	7.10 <sup>3</sup>	7400		
8	BaGe <sub>1,2</sub> Zn <sub>1,2</sub> Fe <sub>9,6</sub> O <sub>19</sub>	1275	5,1	3.10 <sup>2</sup>	10000		
9	BaSn <sub>0,6</sub> Co <sub>0,6</sub> Fe <sub>10,8</sub> O <sub>19</sub>	1275	4,3	5.10 <sup>4</sup>	6780		
10	BaSn <sub>0,6</sub> Zn <sub>0,6</sub> Fe <sub>10,8</sub> O <sub>19</sub>	1275	4,3	3.10 <sup>4</sup>	5330		
11	BaZr <sub>0,6</sub> Co <sub>0,6</sub> Fe <sub>10,8</sub> O <sub>19</sub>	1275	4,2	5.10 <sup>5</sup>	6900		
12	BaZr <sub>0,6</sub> Zn <sub>0,6</sub> Fe <sub>10,8</sub> O <sub>19</sub>	1275	4,1	3.10 <sup>5</sup>	4.500		



244763 245 1959

Esta solicitud, que corresponde a la Presentada en Holanda, el 21 de Octubre de 1957, bajo el Número 221.785, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto Ley sobre Propiedad Industrial.

5

- 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, son los siguientes:

1º. Un método de fabricar un material ferromagnético que consiste en cristales mezclados de compuestos que tienen una estructura cristalina hexagonal similar a la del compuesto  $BaFe_{12}O_{19}$ , caracterizado porque sinterizando a una temperatura entre alrededor de  $1000^{\circ}C$  y alrededor de  $1450^{\circ}C$ , preferentemente entre  $1200^{\circ}C$  y  $1350^{\circ}C$  se produce a partir de una mezcla inicial de óxidos metálicos finamente divididos y/o compuestos que se transforman en estos óxidos metálicos durante la sinterización y/o compuestos de dos o más de los óxidos metálicos componentes, un material consistente en cristales mezclados que tienen una composición que corresponde a la fórmula:

20  $Ba_{(1-a-b-c)} Sr_a Pb_b Ca_d Me_{(d-e)} Co_e Fe_{(12-2d-f)} Mn^{III}_f O_{19}$   
en que D es por lo menos uno de los metales tetravalentes Ti, Ge, Zr, Hf y Sn, en que Me es al menos uno de los metales bivalentes Mn, Ni, Zn, Mg y Cu y en que

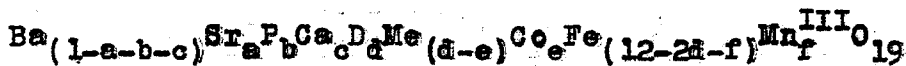
25

$$\begin{aligned} 0 &\leq a \leq 1 \\ 0 &\leq b \leq 1 \\ 0 &\leq c \leq 0,4 \\ 0 &\leq d \leq 2,5 \\ 0 &\leq e \leq 1 \\ 0 &\leq f \leq 3 \end{aligned}$$

244763<sup>24</sup>



2º. Un método de fabricar un cuerpo ferromagnético que muestra una cierta textura y que consiste en cristales mezclados de compuestos que tienen una estructura cristalina hexagonal similar a la del compuesto BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, y que tiene una composición que corresponde a la fórmula:



en que D es por lo menos uno de los metales tetravalentes Ti, Ge, Zr, Hf y Sn, en que Me es al menos uno de los metales bivalentes Mn, Ni, Zn, Mg y Cu y en que

10

$$0 = a = 1$$

$$0 = b = 1$$

$$0 = c = 0,4$$

$$0 = d = 2,5$$

$$0 = e = 1$$

15

$$0 = f = 3$$

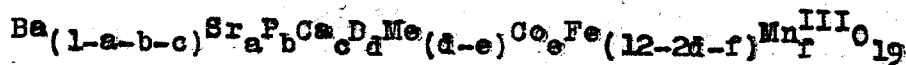
20

caracterizado porque las partículas del material ferromagnético producido por el método del punto 1º. que se pueden mover libremente en un cierto grado unas respecto a otras, son dirigidas en un campo magnético y fijadas subsiguientemente en un conjunto coherente.

3º. Método de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque las partículas fijadas en un conjunto coherente son sinterizadas para formar un cuerpo compacto.

25

4º. Un método de fabricar un cuerpo ferromagnético que muestra una cierta textura y que consiste en cristales mezclados de compuestos que tienen una estructura cristalina hexagonal similar a la del compuesto BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, y que tiene una composición que corresponde a la fórmula:



30

en que D es por lo menos uno de los metales tetravalentes Ti.

244763



Ge, Zr, Hf y Sn, en que Me es al menos uno de los metales bivalentes Mn, Ni, Zn, Mg y Cu y en que

5

- $O = a = 1$
- $O = b = 1$
- $O = c = 0,4$
- $O = d = 2,5$
- $O = e = 1$
- $O = f = 3$

10

15

20

25

caracterizado porque las partículas de una mezcla inicialmente dividida correctamente proporcionada que consiste de los óxidos metálicos y/o compuestos que se transforman en estos óxidos metálicos durante el calentamiento y/o compuestos de dos o más de los óxidos metálicos componentes y que contienen por lo menos un compuesto ferromagnético, del cual puede ser fabricado un cuerpo por medio de un procedimiento de orientación, en que las partículas están presentes en una condición relativamente orientada, son orientadas en un campo magnético mientras aún son libremente movible en un cierto grado una con respecto a otra, y el conjunto es fusionado para formar un cuerpo compacto.

5º. Un método de fabricar un material ferromagnético.

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

Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

24 ENE 1959

P. A.