

- 9 SEP.



252212

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

a favor de Soc.p.Az.FIPS, FABBRICA ITALIANA PRODOTTI SINTERIZZATI, entidad italiana, domiciliada en Torino (Italia), Via Sanotis, 27, por "PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR IMANES PERMANENTES MEDIANTE SINTERIZACIÓN DE UNA MEZCLA DE ÓXIDOS METÁLICOS".

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención tiene por objeto un procedimiento para fabricar imanes permanentes mediante la sinterización de una mezcla de óxidos metálicos, así como a los imanes permanentes fabricados de esta manera.

5. Más particularmente, la invención se refiere a los imanes permanentes isotrópicos constituidos por ferritas asociadas con óxidos de varios metales, y tiene por objeto el mejorar las características de tales imanes en relación con los conocidos, y al mismo tiempo reducir sensiblemente su coste de fabricación.
- 10.



252212

Estos resultados se obtienen con una selección oportuna de las materias primas y por una conducción apropiada de las varias fases del procedimiento, tal como será explicado mejor en el transcurso de la presente descripción.

Es sabido que los materiales que tienen una estructura cristalina compleja, y están constituidos por óxidos de hierro asociados con los óxidos de otro metal o de varios metales, son susceptibles de adquirir una magnetización permanente.

Los primeros estudios (G. Aninoff, 1925), demuestran que un mineral (llamado magneto-plumbita) que contiene óxido de hierro y óxido de plomo era atraído fuertemente por una calamita. Luego se encontró (V. Adelsköld, 1938) que la magneto-plumbita tiene una estructura cristalina hexagonal, y que también las estructuras cristalinas complejas en las que el plomo era substituído por bario o estroncio tenían una estructura hexagonal análoga a la de la magneto-plumbita y propiedades magnéticas permanentes.

Los estudios japoneses (1933-1940) demostraron la posibilidad de obtener imanes permanentes ferríticos al cobalto.

En relación con las varias condiciones de empleo u siguiendo diversos métodos de producción, se puede obtener una gran variedad de materiales ferríticos susceptibles de recibir un magnetismo permanente. Los muchos trabajos teóricos y experimentales de los años



252212

- siguientes a la segunda guerra mundial demuestran una decidida orientación hacia las ferritas de estructura magneto-plumbítica, antes que hacia la del cobalto, Estos estudios, que han desentrañado el funcionamiento desde el
5. punto de vista teórico y experimental (Néel 1947, Kittel 1949), han permitido establecer una discreta aproximación las características de los imanes permanentes ferríticos. Su composición química corresponde a la fórmula bruta $MO \cdot 6 Fe_2O_3$, en la cual M indica uno o varios
10. metales; su estructura cristalina es hexagonal, la llamada magnetoplumbítica, y su densidad es de unos 4 gr/cm^3 . Las características mecánicas revelan una dureza muy elevada (superior a la del vidrio), una resiliencia nula, y una resistencia a las sollicitaciones estáticas muy baja.
15. Las características térmicas consisten en un coeficiente de transmisión del calor bastante bajo, acompañado de un coeficiente de dilatación tal que los vuelve muy sensibles al shock térmico. Entre las características eléctricas se debe mencionar la resistividad muy elevada y a menudo superior a 10^6 Ohm/n .
- 20.

En fin interesan sobre todo, las características magnéticas: Campo coercitivo muy elevado, remanencia no muy grande, valor de $(BH)_{\text{max}}$ sensiblemente inferior al de los otros tipos de imanes permanentes.

25. En la figura 1 de los dibujos adjuntos se ha representado a título comparativo, las curvas de desmagnetización de una ferrita y de un ALNICO 400 sinterizado. Como abscisas se tiene los valores del campo magnético H y como ordenadas los valores de la inducción B. El pun-

- 9 SEP



252212

to de Curie de los imanes permanentes feríticos generalmente está comprendido entre 400 y 500°C.

Todos los procedimientos de fabricación utilizados corrientemente se condensan substancialmente al ciclo siguiente:

5. Las mezclas de minerales metálicos, que tienen las proporciones adecuadas para obtener la composición deseada, son mezcladas con un aglutinante. Luego la mezcla es comprimida en pastillas que son composición deseada, son mezcladas con un aglutinante. Luego la mezcla es comprimida en pastillas que son cocidas a una temperatura comprendida entre 900 y 1300°C, y después pulverizadas hasta reducir las al estado de polvo.

10. El polvo así obtenido es comprimido después en la matriz definitiva, la cual tiene la forma del imán que se desea obtener; las piezas prensadas son sinterizadas definitivamente en aire a temperaturas que normalmente están comprendidas entre los 1000 y 1200°C.

15. De este modo se obtiene imanes permanentes que tienen las características máximas indicadas anteriormente, y valores de $(BH)_{max}$ comprendidos entre $0,7 \times 10^6$ y $1,0 \times 10^6$ Gauss - Oersted,

20. Las características de los imanes obtenidos dependen principalmente de los diversos parámetros del procedimiento de fabricación. En particular son determinantes la naturaleza y el porcentaje del aglutinante empleado, las temperaturas y la permanencia en los ciclos de tratamiento térmico, así como las dimensiones de los

- 25.



252212

gránulos de polvo obtenidos con la trituration subsiguiente a la cochura de las pastillas.

5. Los aglutinantes, de hecho, son compuestos orgánicos que, durante la cochura, se combinan con el oxígeno dando lugar a residuos carbonosos que no sólo son inertes desde el punto de vista magnético, sino que también pueden producir una reducción parcial de los óxidos.

10. Las temperaturas, la conservación y las dimensiones de los gránulos de polvo, a su vez influyen en la formación de cristales en el imán, y las dimensiones de los cristales tienen una notable influencia sobre las propiedades magnéticas del material.

15. Se ha demostrado teórica y experimentalmente que el valor del campo coercitivo crece rápidamente cuando las dimensiones de los cristales tienden a un valor crítico que es del orden de una milésima de milímetro.

20. Los métodos de fabricación de imanes permanentes de ferritos conocidos hasta la fecha, y condensables substancialmente al ciclo descrito anteriormente, presentan inconvenientes de naturaleza tecnológica que, o no han sido superados, o han sido superados con medidas que pueden influenciar en sentido negativo las características del producto.

25. Los inconvenientes más graves pueden ser agrupados de la siguiente manera:

1) La preparación de la mezcla inicial de minerales de hierro y de otros metales. Es fundamental, para



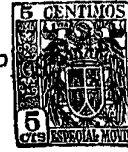
- 9 SEP 1951

252212

- obtener un producto regular, que la mezcla sea tan homogénea como sea posible. En los procedimientos conocidos se trata de obtener este resultado mezclando íntimamente los varios constituyentes de la mezcla con un aglutinante oportuno. La operación es llevada a cabo en un mezclador de polvos del tipo que es empleado incluso en otros campos de la técnica. Pero, ya sea la presencia en el producto final de los residuos de este aglutinante, ya sea y su acción de naturaleza química, influyen desfavorablemente las características de los imanes obtenidos. En la fase siguiente tiene lugar la compresión en pastillas de la mezcla así obtenidas, para pasarla al horno de cochura. La compresión se efectúa en las prensas apropiadas, en las que se tienen la carga automática de los polvos dispuestos previamente en una tolva y que descienden por gravedad para llenar las matrices de modo intermitente. Aquí la presencia del aglutinante hace que los polvos sean poco móviles, y en muchos casos se ha de recurrir a la carga manual de las matrices, lo cual resulta lento y costoso.
5.
10.
151
20.

- Por otra parte también es posible aumentar la movilidad de los polvos sometidos a la desecación, pero en este caso se elimina en parte y se altera el aglutinante, el cual pierde su propiedad de mantener juntos los varios constituyentes de la mezcla: por consiguiente los varios polvos tienden a estratificarse dando lugar a un producto algo irregular.
- 25.

2) La preparación del polvo para el prensado final de los imanes en la forma definitiva.



252212

- Para obtener valores convenientes del campo coercitivo, es necesario que los cristales de ferrita compleja tengan dimensiones cercanas a las del valor crítico (cerca de 1/1000 mm.). La formación del grano está influenciada entre otros, por las dimensiones de los gránulos del polvo a prensar, Se ha demostrado experimentalmente que está influencia es determinante . Por otra parte, un polvo subdividido tan finamente, tienen una movilidad tan baja que es totalmente imposible hacerlo descender por gravedad desde la tolva de carga hasta las matrices. La consecuencia es que se puede obtener una buena productividad con polvos de granos más bien grandes, y, por tanto, con características reducidas, o bien se obtiene imanes con buenas características pero a costa del tiempo de elaboración, esto es, del tiempo de compresión del polvo en la matriz que tiene la forma definitiva del imán, con relleno manual de la matriz.
- 5.
- 10.
- 15.

3) Tratamiento térmico.

20. Se ha señalado el hecho de que los imanes ferríticos son muy sensibles al shock térmico, o sea que presentan la tendencia a agrietarse. La consecuencia es que su enfriamiento, que termina el ciclo de sinterización de la pieza terminada, debe ser lentísima a fin de que resulte posible encontrar el equilibrio justo entre el estado de coacción debido a las dilataciones, y a la posibilidad de evacuación del calor almacenado durante la fase de calentamiento. La sensibilidad al shock térmico,
- 25.

9 SEP



252212

asimismo, un elemento que influencia desfavorablemente la tarabajabilidad de los imanes ferríticos de los imanes ferríticos, los cuales a menudo deben ser sometidos a operaciones de rectificación.

5. Finalmente, estas características negativa de los imanes ferríticos hace que sea necesario recurrir a hornos provistos de cámaras de enfriamiento bastante largas (se trata, en general, de hornos de paso, del tipo utilizado para la cochura de la porcelana) y por tanto
10. muy costosos, sobre todo por la complicación que implica en todas las partes mecánicas de la instalación. (los carros sobre los que se apoyan las piezas a sintetizar son arrastrados generalmente por una cadena que se desplaza continuamente, la cual los engancha por debajo y
15. los transmite a través de todo el horno propiamente dicho, y luego por un circuito de retorno). O bien, trabajando con hornos de dimensiones reducidas, se disminuye la productividad a fin de aumentar la permanencia. Los inconvenientes que se presentan en las operaciones de
20. rectificación son obviadas con una refrigeración abundantísima y manteniendo el espesor de metal eliminado a cada pasada, dentro de límites muy modestos.

25. En el procedimiento de acuerdo con la presente invención se evita todos estos convenientes mencionados anteriormente.

De hecho, en primer lugar se prescinde del aglutinante y se evita la estratificación de los componentes, durante la preparación de las pastillas, sometiendo pre-



252212

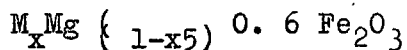
viamente el polvo a un tratamiento mecánico que es descrito más adelante.

5. Luego se evita el inconveniente relativo a la preparación de los polvos para el prensado final, ya que trabajando con polvos finísimos, éstos son vueltos oportunamente "compactos", o sea casi alomerados, formando unidades de dimensiones mayores, mediante un procedimiento de decantación en un líquido.

10. Finalmente se elimina una excesiva sensibilidad al enfriamiento con una apropiada selección de los metales y de los minerales de partida.

El procedimiento según la invención consiste en efectuar el siguiente ciclo de operaciones:

15. a) se toma una mezcla de óxidos metálicos molidos finamente y correspondiente a la siguiente fórmula:



en la que M indica un metal tomado del grupo que comprende de el bario, plomo y estroncio, y x representa un número comprendido entre 0,7 y 1;

20. b) se adiciona a esta mezcla una pequeña cantidad de óxido de un metal comprendido en el primer grupo de la clasificación periódica de Mendeleev, comprendiendo dicho grupo, en particular, la plata y el cobre;

25. c) se prensa enérgicamente los materiales de carga, sometiéndolos simultáneamente a un movimiento no uniforme, a fin de producir una aglomeración estable;

d) se carga la mezcla tratada del modo indicado, en las matrices de una prensa y se la comprime en



252212

pastillas;

5. c) se cuece las pastillas así obtenidas en ambiente oxidante y a una temperatura comprendida entre 1200 y 1300°C durante un tiempo comprendido entre 30 y 120 minutos ;

f) se muele el material reduciéndolo a un polvo de dimensiones cercanas a una micra;

10. g) se obtiene un "compacto", esto es, una masa en estado de agregación inicial, haciendo decantar el polvo en un líquido;

h) se muele este compacto, obteniendo una masa pulverulenta;

15. i) se carga esta masa en las matrices y se comprime los imanes sin añadir a la masa ningún lubricante o aglutinante;

j) se efectúa la sinterización atmósfera oxidante, a una temperatura comprendida entre 1050 y 1300°C con una permanencia comprendida entre 20 y 60 minutos.

20. Preferiblemente, el óxido del metal del primer grupo es adicionado en la medida del 0,3 a 0,5% en peso del material que constituye la mezcla.

25. El tratamiento mecánico de los polvos, referido en el punto cR, puede ser efectuado ventajosamente comprimido los polvos e imprimiendo a los varios granos velocidades variables de punto a punto, las cuales pueden ser obtenidas mediante un par de discos giratorios alrededor de ejes paralelos, no coincidentes, con velocidades distintas y apretados el uno contra el otro.



252212 -9 SEP

A más claridad se hace referencia al dibujo adjunto, en el cual

la figura 1 es un diagrama que representa las propiedades magnéticas del material;

5. la figura 2 es un dibujo esquemático del aparato de compresión de los polvos;

la figura 3 es un esquema del aparato de carga de una prensa para comprimir los polvos, y

10. la figura 4 es un esquema de la lubricación de las matrices.

De la figura 1 resultan las características magnéticas de los imanes ferríticos obtenidos con el procedimiento según la invención, comparadas con las características de los imanes del tipo ALNICO.

L)= En la figura 2 se ha representado un modo preferente de realización de un aparato para aglomerar entre sí los diversos constituyentes de la mezcla inicial.

20. Los dos discos -1- y -2- giran con las velocidades W_1 y W_2 respectivamente, alrededor de sus ejes que son paralelos entre sí y están situados a cierta distancia; las dos velocidades W_1 y W_2 son diferentes.

El material es apretado entre el disco que son apretados fuertemente el uno contra el otro.

25. Después de un tiempo suficiente de este tratamiento, efectuado en seco, se obtiene una mezcla homogénea y que no tiene tendencia a separarse, la cual es suficientemente móvil y permite la carga de las matrices simplemente por gravedad.

252212



Esta operación está ilustrada en la figura 3: la matriz -3- recibe el polvo de la tolva -4- a través de un alimentador -5-, dotado de movimiento alterno.

5. Luego el alimentador -5- se retira de modo que no recubre la embocadura de la matriz, y el punzón -6- desciende para comprimir el polvo.

Tales movimientos del punzón -6- y del alimentador -5- están sincronizados entre sí por medios mecánicos no representados.

10. Tal como se indica, las pastillas obtenidas por compresión y subsiguiente cochura, deben ser molidas teniendo presentes dos exigencias principales, por un lado conviene que la molturación, efectuada con medios conocidos, sea efectuada en un primertiempo hasta obtener
15. granos de dimensiones del orden de magnitud de una micra; pero unos polvos tan finos no tendrían la posibilidad de ser cargados por gravedad de la manera descrita con referencia a la figura 3.

Por consiguiente se toma medidas para reunir
20. nuevamente estos polvos a fin de formar un compacto, o sea un bloque de partículas que se adhieren entre sí.

Según la invención el compacto se obtiene haciendo descantar el polvo en un líquido: sobre el fondo del recipiente que contiene el líquido se forma el compacto que es extraído, secado y molido hasta una granulometría tal que proporcione la movilidad deseada en las
25. matrices.

Se ha dicho que, conduciendo la operación de



252212^{-9 SEP}

la menra descrita, no se debe añadir al polvo que es comprimido (ya sea para obtener las pastillas, ya sea para obtener los imanes definitivos) ningún aglutinante o lubricante. No obstante, es conveniente lubricar las paredes de la matriz para evitar que la misma se desgaste demasiado rápidamente.

5.

Para evitar que se pierdan, a lo menos en parte, las ventajas del procedimiento según la invención, lo que ocurriría si se aplicase cantidades apreciables de lubricante sólido o líquido sobre las paredes de las matrices, estas paredes son lubricadas muy frecuentemente por nebulización de un lubricante disuelto en un líquido muy volátil, por ejemplo alcohol o éter.

10.

15.

La operación está ilustrada en la figura 4: en los momentos en que la matriz -3- está vacía, los agujeros -7- y -8- conectados con una tubería de lubricante apropiada, lanzan contra las paredes de la matriz un chorro de una solución de lubricante en un líquido volátil: la cantidad inyectada es reducida al mínimo posible.

20.

25.

Los imanes obtenidos mediante el procedimiento según la invención tienen una densidad comprendida entre 4,6 y 4,8 g/cm³, un valor de (BH)_{max} comprendido entre 1,0 x 10⁶ y 1,5 x 10⁶ Gauss-Oersted, y una notable insensibilidad al shock térmico, tal como permite apreciar un enfriamiento relativamente rápido durante la fabricación y una eventual elaboración mecá-



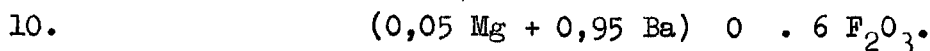
452212

nica subsiguiente sin necesidad de adoptar medias particulares.

El punto de Curie de estos imanes está comprendido entre 450 y 500°C.

5. Ejemplo de aplicación del procedimiento.

Se toma una mezcla de minerales que tiene una composición tal que dé lugar, después de la cohuera en atmósfera oxidante, a un material correspondiente a la fórmula bruta siguiente:



El producto contiene, pues, un óxido de bario y de magnesio aparte del óxido de hierro.

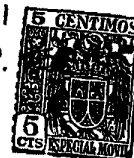
Se añade a la mezcla una cantidad de CuO correspondiente al 0,5% de su peso.

15. La composición, íntimamente mezclada, es reducida al estado de polvo, después de sometida durante 30 minutos al efecto de la compresión ejercida por discos giratorios dispuestos de la manera correspondiente a la figura 2.

20. La mezcla tratada es comprimida formando pastillas paralelepípedicas con un peso de aproximadamente 0.5 Kg cada una, las cuales son introducidas en un horno de varillas de Silite, mantenido a 1250°C, durante 150 minutos. Después son extraídas del horno, son dejadas enfriarse y se las tritura.

25. Esta operación es realizada preferiblemente en dos fases: la primera es efectuada con un desintegrador normal y se prolonga hasta obtener partículas

9 SEP.



252212

de dimensiones inferiores a 3 mm; la segunda, efectuada con un molino de palas que trabaja con esferas de metal duro, es continuada durante unos 30 minutos.

5. El polvo así obtenido es seleccionado por ventilación; se descarta la partículas que tienen dimensiones superiores a 1,5 micras, las cuales son devueltas al molino.

10. El polvo fino es, por el contrario, sumergido en un molde de yeso lleno de agua, y dejado descantarse: se deposita sobre el fondo del molde formando un compacto. Parte del agua es absorbida por el molde de yeso, y el residuo es eliminado por desecación del compacto obtenido destruyendo el molde de yeso.

15. El compacto, una vez secado, es introducido en un desintegrador que lo reduce a un polvo que tiene las partículas de dimensiones comprendidas entre 40 y 250 micras, apto para llenar por gravedad las matrices en las que es comprimida hasta la forma definitiva.

20. Se procede luego a la sinterización en atmósferas oxidante, a 1190°C durante 30 minutos.

La densidad, después de la sinterización, de los imanes obtenidos de esta menra, es de unos 4,7 g/cm³.

25. Se obtiene imanes que presentan una remanencia de $2,2 \times 10^3$ Gauss, un campo coercitivo de $1,8 \times 10^3$ Oersted y un valor de $(BH)_{\max}$ comprendido entre $1,1$ y $1,2 \times 10^6$ Gauss-Oersted.



252212

N O T A

Se reivindica como objeto de la presente patente de invención:

1. Procedimiento para fabricar imanes permanentes mediante sinterización de una mezcla de óxidos metálicos, caracterizado por el hecho de que se parte de una mezcla de óxidos metálicos molidos finamente y correspondiente a la fórmula bruta siguiente:
$$M_x Mg_{(1-x)} O \cdot 6 Fe_2O_3$$
en la que M indica un metal seleccionado del grupo que comprende bario, plomo y estroncio, y x representa un número comprendido entre 0,7 y 1; se adiciona a esta mezcla una pequeña cantidad de óxido de un metal comprendido en el primer grupo de la clasificación periódica de Mendelleev, comprendiendo dicho grupo en particular la plata y el cobre; se prensa enérgicamente los materiales de carga y al mismo tiempo se los somete a un movimiento no uniforme, a fin de producir una aglomeración estable; se carga la mezcla tratada de la manera indicada en las matrices de una prensa, comprimiéndola en pastillas; se cuecen las pastillas así obtenidas, en ambiente oxidante y a una temperatura comprendida entre 30 y 120 minutos; se muele el material reduciéndolo a un polvo de unas dimensiones de aproximadamente una micra; se aglomera los granos a fin de obtener una masa al estado de agregación inicial, denominada "compacta"; se muele este compacto
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



252212

- obteniendo una masa pulverulenta; se carga esta masa en las matrices y se comprime los imanes sin adición de ningún lubricante o aglomerante a la masa; se efectúa la sinterización en atmósfera oxidante, a una temperatura comprendida entre 1050 y 1300°C, con una permanencia comprendida entre 20 y 60 minutos.
- 5.
2. Procedimiento para fabricar imanes permanentes mediante sinterización de una mezcla de óxidos metálicos, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que dicho óxido de un metal del primer grupo está presente en un porcentaje comprendido entre el 0,3 y 0,5% del peso total de la masa.
- 10.
3. Procedimiento para fabricar imanes permanentes mediante sinterización de una mezcla de óxidos metálicos, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que entre una carga y la siguiente se lubrica las paredes de la matriz mediante un chorro nebulizado de lubricante en un líquido volátil.
- 15.
4. Procedimiento para fabricar imanes permanentes mediante sinterización de una mezcla de óxidos metálicos, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que entre una compresión de los materiales que son cargados en las matrices es efectuada mediante dos discos giratorios no coaxiales, apretados el uno contra el otro.
- 20.
5. Procedimiento para fabricar imanes permanentes mediante sinterización de una mezcla de óxidos metálicos, según la reivindicación 1, caracterizado por
- 25.



252212

el hecho de que la citada aglomeración del polvo obtenido moliendo las pastillas, se realiza dejando depositar dicho polvo en un recipiente que contiene agua.

5. 6. Procedimiento para fabricar imanes permanentes mediante sinterización de una mezcla de óxidos metálicos.

La presente memoria descriptiva consta de dieciocho hojas foliadas, escritas a máquina por una sola cara.

10.

Barcelona, a 9 de septiembre de 1959

Soc.p.Az.FIPS, FABBRICA ITALIANA
PRODOTTI SINTERIZZATI

p.a.

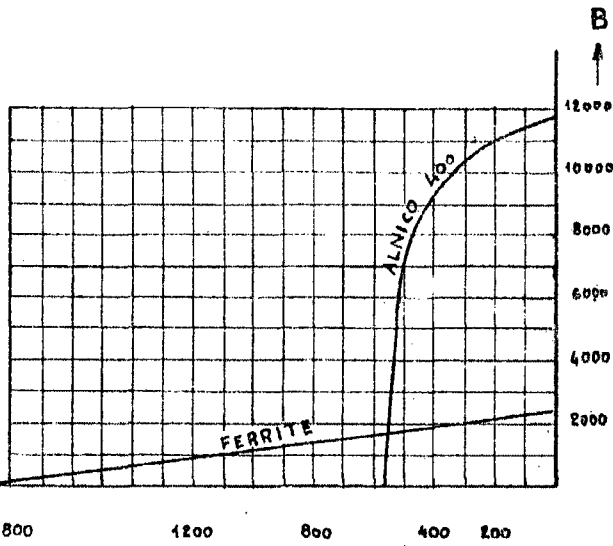


Fig. 1

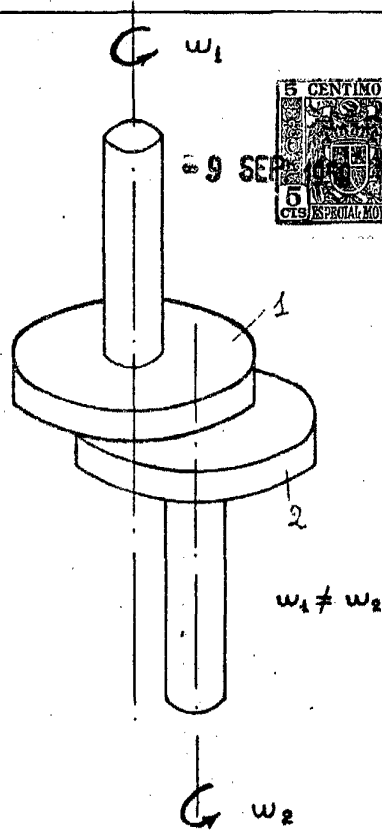


Fig. 2

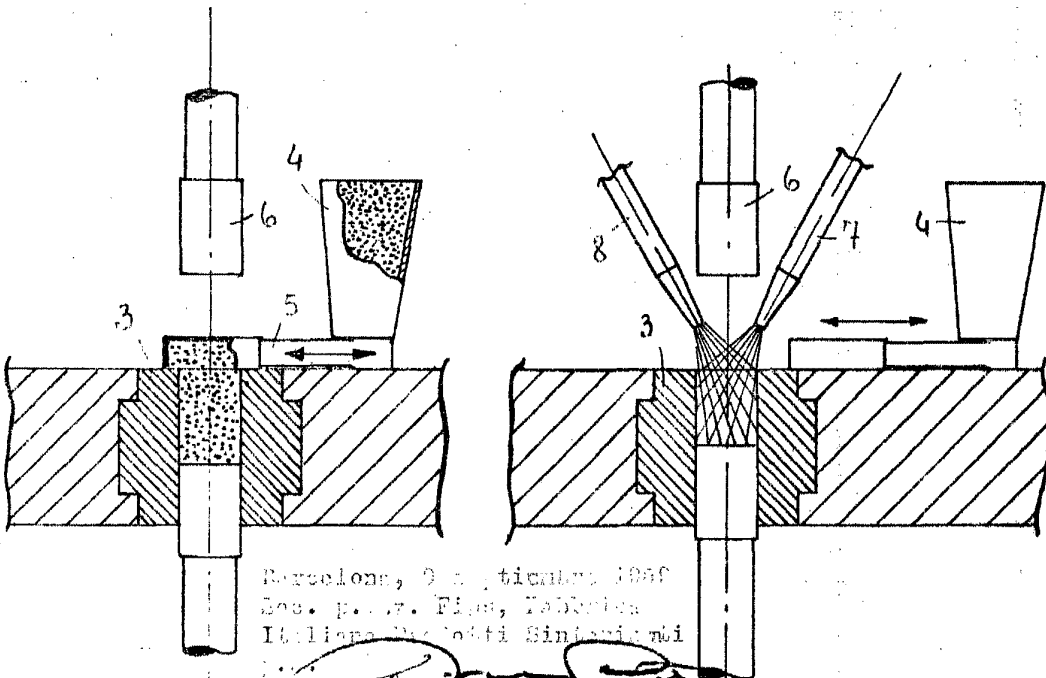


Fig. 3

Fig. 4

Barcelona, 9 settembre 1951
 Soc. p. r. Fisa, Fabbrica
 Italiana di Prodotti Sinterizzati