

5 ABR. 1963

P.- 23.756



PH 17477
Spain-vDo/MD

5 ABR

283884

283884

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
d e

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

formulada el 3 de Enero de 1.963, con el núm. 283.884

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, Holan
da, por:

"UN METODO DE FABRICAR UN NUCLEO MAGNETICO"

La presente invención se refiere a un método de
fabricación de un núcleo magnético para ser usado como
elemento de memoria y a un núcleo magnético fabricado por
este método. Tales núcleos magnéticos tienen la propiedad
5 que la forma del lazo de histéresis es aproximadamente
rectangular. Los elementos de memoria son usados, por ejem
plo, en computadores electrónicos.

Cuando se usan núcleos magnéticos como elementos
de memoria, es deseable limitar la ocurrencia de corrien
10 tes de Foucault tanto como sea posible, de modo que como

283884



materia prima para estos núcleos se hace uso cada vez más de materiales oxidicos magnéticamente blandos que, como es sabido tienen muy poca conductividad eléctrica.

5 El uso de los núcleos magnéticos en cuestión como elementos de memoria se basa en una diferencia significativa entre la "señal cero" y la "señal uno" (en la tecnología de computadores se distingue la señal uno "no perturbada", uVI y la señal uno "perturbada" rVI; sin embargo en un buen elemento de memoria estas cantidades difieren poco entre sí). Para este fin es necesario, además de una rectangularidad suficientemente grande del lazo de histéresis, que para un tiempo de crecimiento determinado de la corriente de control, el lapso de tiempo entre el comienzo del impulso de corriente de control y el instante de tiempo en que la tensión de salida de una señal alcanza su valor máximo son substancialmente constante. Por razones prácticas preferentemente no se toma como base el comienzo del impulso de la corriente de control sino al instante de tiempo en que la corriente de control alcanza una intensidad de 10% de su valor máximo. La expresión "tiempo de cresta" (T_p) de un núcleo magnético debe entenderse como refiriéndose al lapso de tiempo entre el instante de tiempo en que la corriente de control alcanza una intensidad de 10% de su valor máximo y el instante de tiempo en que la tensión de salida de una señal que es producida por el impulso de corriente control en cuestión ha alcanzado su máximo. Este tiempo de cresta naturalmente depende del tiempo de crecimiento (τ_r) del impulso de corriente de control. En las investigaciones que han dado como resultado la presente invención este tiempo de creci

10

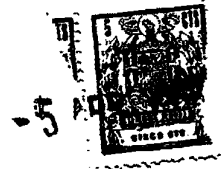
15

20

25

30

283884



muerto era siempre de 0,15 microsegundos.

Hasta ahora, las variaciones en las características del impulso de corriente de los elementos de memoria que ocurren como resultado de variaciones de la temperatura, en la mayoría de los casos han sido corregidas variando la intensidad de la corriente de control. Como alternativa, todo el conjunto de elementos de memoria ha sido colocado en un termóstato para prevenir las variaciones de temperatura perturbadoras. Sin embargo, estos métodos son complicados y engorrosos. Además ellos son inútiles si durante el funcionamiento del conjunto se producen diferencias de temperatura entre los elementos de memoria individuales debido a que un elemento es conmutado un número mayor de veces que otro en un lapso de tiempo determinado. Por lo tanto es de gran importancia disponer de elementos de memoria que exhiban no solamente una razón de rectangularidad suficientemente grande del lazo de histéresis, sino también cuya tensión de salida de una señal, y también el tiempo de cresta, dependen sólo ligeramente de la temperatura en un rango amplio de temperaturas (preferentemente entre -50°C y $+120^{\circ}\text{C}$).

En las investigaciones que han dado por resultado la presente invención, se ha encontrado que núcleos magnéticos que consisten de ferrito de litio-níquel en un rango de composiciones que será definido más adelante y fabricados de acuerdo con un método que se describirá más adelante, tienen tiempos de cresta que, en un rango de temperatura extenso, dependen mucho menos de la temperatura que los tiempos de cresta de los núcleos magnéticos convencionales que consisten de ferritos de manganeso-magnesio-

283884



-zinc o ferritos de manganeso-cobre-zinc, mientras que en otros aspectos sus propiedades son exactamente iguales.

Además de los ferritos de litio-níquel precedentemente mencionados, los ferritos mixtos de los mismos con ferrito de zinc y/o ferrito de cobre deben ser considerados como materiales de partida para los núcleos magnéticos fabricados de acuerdo con la invención. La fabricación de los núcleos magnéticos en cuestión es realizada sinterizando una masa de óxidos de litio, níquel, hierro y posiblemente zinc y/o cobre y/o compuestos de estos metales que pueden ser convertidos en los óxidos cuando son intensamente calentados, masa que es comprimida en la forma deseada y pueda ser pre-sinterizada, y se caracteriza porque las cantidades relativas de los metales antes citados en la masa que debe ser sinterizada, expresadas en mol. % de los óxidos de Li_2O , NiO , Fe_2O_3 y posiblemente ZnO y CuO , asciendan a:

- 2 - 20 mol. % de Li_2O
- 0,5 - 45 mol. % de NiO
- 50 - 85 mol. % de Fe_2O_3
- 0 - 3 mol. % de ZnO
- y 0 - 8 mol. % de CuO

y que la sinterización tiene lugar a una temperatura comprendida entre 1200-1400°C en aire o en una mezcla de aire y oxígeno.

Los mejores resultados son obtenidos si la masa que es sinterizada por calentamiento a una temperatura comprendida entre 1200 y 1400°C es enfriada primero a una razón de como máximo 30°C por minuto hasta una temperatura que es de 100 a 600°C inferior, y luego templada o si

283884

-5



la masa que es sinterizada por calentamiento a una temperatura comprendida entre 1200 y 1400°C es enfriada a una razón de más de 30°C por minuto hasta una temperatura que es inferior en 100 a 600°C, es mantenida a esta temperatura inferior durante al menos cinco minutos y luego templada.

En relación a la composición de los núcleos magnéticos en cuestión debe mencionarse que pueden lograrse las propiedades óptimas en un rango de composiciones con cantidades relativas de litio, níquel e hierro que corresponden a:

14 - 15 mol. % de Li_2O

5 - 7 mol. % de NiO

y 78 - 80 mol. % de Fe_2O_3

Ya eran conocidos núcleos con un lazo de histéresis substancialmente rectangular y hechos de ferrito de litio-níquel. Sin embargo, ellos eran fabricados mediante calentamiento a una temperatura comprendida entre 1100 y 1200°C y son menos adecuados como elementos de memoria que los fabricados de acuerdo con la presente invención, debido a que con ellos, la diferencia entre la tensión de salida de la señal cero y la de la señal uno es mucho menor. Se ha creído hasta ahora que la volatilidad del óxido de litio impedía el uso de temperaturas de calentamiento mayores que 1200°C. Sin embargo, se ha encontrado que éste no es el caso, siempre que se asegure que la sinterización tenga lugar en una atmósfera gaseosa que no contenga, o al menos substancialmente no contenga, vapor de agua.

A fin de que la invención pueda ser fácilmente llevada a la práctica, la misma será descripta a continuación



más detalladamente a título de ejemplo, con referencia al ejemplo específico siguiente.

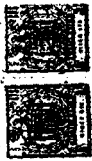
EJEMPLO.-

5 Mezclas de carbonato de litio, Li_2CO_3 , carbonato de níquel NiCO_3 , óxido de hierro Fe_2O_3 y posiblemente óxi-
do de zinc ZnO u óxido de cobre CuO , fueron molidas en
10 etanol en un molino de bolas durante cuatro horas. Los pro-
ductos molidos fueron presinterizados en aire, enfriados
a temperatura ambiente y molidos en etanol en un molino
de bolas durante 16 horas. Los productos resultantes, des-
pués de la adición de un agente ligante orgánico, fueron
granulados y comprimidos para formar anillos bajo una pre-
sión de $1,5 \text{ t/cm}^2$ con un diámetro exterior de 1,63 mm, un
15 diámetro interno de 0,94 mm y una altura de 0,38 mm. Estos
anillos fueron sinterizados en aire mediante calentamien-
to a una temperatura comprendida entre 1200 y 1400°C.

En algunos casos no se realizó la pre-sinteriza-
ción. En la Tabla que sigue a continuación se dan los res-
20 tantes detalles sobre la composición química y las condi-
ciones de preparación de los núcleos magnéticos fabrica-
dos, así como un número de los resultados medidos. La ten-
sión de salida de la señal cero y la de la señal uno per-
turbada (r_{V1}) así como el tiempo de cresta (T_p) para un
25 tiempo de crecimiento (T_r) del impulso de corriente de
control de 0,15 microsegundos, fueron medidos siempre. To-
das las mediciones se realizaron a 25°C. También se midie-
ron los coeficientes de temperatura de la señal uno no per-
turbada (u_{V1}) y el tiempo de cresta (T_p) de algunos núcleos
30 magnéticos.

283.884

283884



Número de identificación en Mol.% de los óxidos
 Fe₂O₃ MnO ZnO CuO Fe₂O₃

Temperatura de pre-sinterización y enfriamiento

Modo de sinterización y enfriamiento

RESULTADOS MEDIDOS

Coeficiente de expansión térmica de la cerámica de la temperatura de la sinterización, tiempo de calentamiento y tiempo de enfriamiento, en el rango de temperatura de la sinterización y enfriamiento.

Número de identificación	Composición en Mol.% de los óxidos	Temperatura de pre-sinterización y enfriamiento	Modo de sinterización y enfriamiento	Tensión de salida de la sonda (milivolts)	Tensión de salida de la sonda (milivolts)	Tiempo de cruce (microsegundos)	Coeficiente de expansión térmica de la cerámica de la temperatura de la sinterización, tiempo de calentamiento y tiempo de enfriamiento, en el rango de temperatura de la sinterización y enfriamiento.
1	13,43 5,25 - - 79,22	800	Pasado a través del horno a una razón de 2 cm por minuto. En la zona de calentamiento del horno, 8 cm de largo, prevalece una temperatura de 1243°C	14	42	0,13	0,0 desde +25°C a +60°C 0,56 desde +25°C a +60°C
2	14,55 6,45 - - 79,0	750	Pasado a través del horno a una razón de 2 cm por min. En la zona de calentamiento del horno 8 cm de largo, prevalece una temperatura de 1250°C	32	85	0,58	
3	15,76 4,04 - - 80,2	800	Calentado a 1258°C durante 10 minutos, enfriado con el horno a 1000°C y luego templado	13	48	0,43	0,0 desde +20°C a +60°C 0,6 desde +20°C a +60°C
4	16,3 1,2 - - 82,5	750	Calentado a 1540°C durante 5 min., enfriado con el horno a 900°C y luego templado	14	64	0,44	
5	14,55 6,45 - - 79,0	750	Calentado a 1340°C durante 10 min., enfriado con el horno a 1000°C y luego templado	18	94	0,36	0,0 desde +10°C a +110°C 0,53 desde +10°C a +160°C
6	14,55 6,45 - - 79,0	625	Calentado a 1280°C durante 5 min., enfriado rápidamente a 980°C, mantenido a 900°C durante 15 min. y luego templado	25	108	0,27	
7	14,55 6,45 - - 79,0	-	Calentado a 1340°C durante 5 minutos, enfriado con el horno a 1000°C y luego templado	29	114	0,26	
8	14,55 6,45 - - 79,0	-	Calentado a 1350°C durante 5 min., enfriado rápidamente a 1020°C, mantenido a 1020°C durante 10 min. y luego templado	36	118	0,25	
9	14,55 5,45 1,0 - 79,0	775	Calentado a 1337°C durante 5 minutos, enfriado con el horno a 1000°C y luego templado	14	61	0,6	0,0 desde -10°C a +100°C 0,55 desde -10°C a +160°C

283.884

283884



Mi- cilo No	Composición en Mol. % de los óxidos	Temperat. de pre- sinteri- zco. °C	Modo de sinterización y enfriamiento	Tensión de salida de la señal de la señal de la señal de la señal (milivolts)	Tiempo de cresca y tiempo de cre- sca (micro- segundos)	RESULTADOS MEDIDOS Coeficiente de temperatura del tiempo de cre- sca, % por °C en el rango de temperatura
10	14,55 4,45 2,0 - 79,0	775	Calentado a 1300°C du- rante 5 minutos, rápi- damente enfriado a 1100 °C, mantenido a 1100°C durante 40 minutos y luego templado	18	0,5	
11	8,8 17,7 - 5,9 67,6	750	Calentado a 1540°C du- rante 5 min., enfriado con el horno a 970°C y luego templado	95	0,23	
12	12,3 6,25 - 5,25 75,0	750	Calentado a 1262°C duran- te 7 min., enfriado rápi- damente a 970°C, manteni- do a 970°C durante 15 mi- nutos y luego templado	110	0,22	
13	15,03 5,23 - - 79,74	900	Pasado a través del horno a una razón de 2 cm por min. En la zona de calen- tamiento del horno, 8 cm de largo, prevaleció una temperatura de 1235°C	14	0,3	0,46 desde +20°C a +60°C
14	13,43 5,35 - - 79,22	800	Calentado a 1218°C duran- te 10 min., enfriado con el horno a 1050°C y lue- go templado.	15	0,44	

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, el 5 de Enero de 1962, bajo el número 273.242, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1. - Método de fabricación de un núcleo magnético con un lazo de histéresis substancialmente rectangular y que consiste de material de ferrito ferromagnético mixto, en que es sinterizada una masa que puede ser pre-sinterizada y que es comprimida en la forma deseada y consiste de óxido de litio, níquel, hierro y posiblemente zinc y/o cobre y/o compuestos de estos metales que pueden ser convertidos en los óxidos cuando son intensamente calentados, caracterizado porque las cantidades relativas de los metales precedentemente mencionados en la masa que debe ser sinterizada, expresadas en mol. % de los óxidos de Li_2O , NiO , Fe_2O_3 , ZnO y CuO , son:

- 2 - 20 mol. % de Li_2O
- 0,5 - 45 mol. % NiO
- 50 - 85 mol. % Fe_2O_3
- 0 - 3 mol. % de ZnO
- 0 - 8 mol. % de CuO

y que la sinterización es realizada a una temperatura com

283884



prendida entre 1200 y 1400°C en aire o en una mezcla de
aire y oxígeno.

5
2.- Método de acuerdo con la reivindicación 1,
caracterizado porque la masa que es sinterizada por calen-
tamiento a una temperatura comprendida entre 1200 y 1400°C
es primero enfriada a una razón de como máximo 30°C por
minuto hasta una temperatura inferior en 100 a 600°C y lue-
go es templada.

10
3.- Método de acuerdo con la reivindicación 1, ca-
racterizado porque la masa que es sinterizada por calenta-
miento a una temperatura comprendida entre 1200 y 1400°C
es enfriada de una razón de más de 30°C por minuto hasta
una temperatura inferior en 100 a 600°C, luego es manteni-
da a esta temperatura inferior durante al menos 5 minutos
15 y luego es templada.

4.- Método de acuerdo con una de las reivindica-
ciones 1 a 3, caracterizado porque las cantidades relati-
vas de litio, níquel y hierro en la masa que debe ser sin-
terizada, expresadas en mol. % de los óxidos Li_2O , NiO y
20 Fe_2O_3 , son:

14 - 15 mol. % de Li_2O

5 - 7 mol. % de NiO

78 - 80 mol. % de Fe_2O_3

25 5.- Un método de fabricar un núcleo magnético.

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

283884



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

Madrid, 5 ABR. 1963

Alberto de Ezpeleta
Por Poder.

G.D.S.