

286 348

P.- 23.980

29 MAR. 1963

PH 17.645 Spain vDo/AvdH

286348



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

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:

"METODO DE FABRICACION DE UN CUERPO SINTERIZADO DE FERRITO FERROSO DE MANGANESO-ZINC"

=====

Como es sabido, los cuerpos sinterizados que consisten de ferritos ferrosos de manganeso-zinc magnéticamente blandos, son usados frecuentemente en las técnicas de alta frecuencia. Para este fin ellos deben cumplir en general requerimientos estrictos tanto con respecto al así llamado "factor de calidad" (que es una medida de las pérdidas electromagnéticas) como con respecto a la permeabilidad inicial y la dependencia de la temperatura de la misma. Consecuentemente, en la literatura técnica se ha prestado especial atención a los métodos de fabricación de este tipo de cuer-

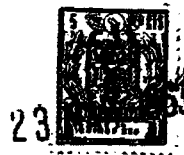
286348

23



pos sinterizados. Desde hace mucho tiempo es conocido que el oxígeno como un constituyente de la atmósfera gaseosa en que tiene lugar la sinterización y el siguiente enfriamiento, puede ejercer una influencia perturbadora sobre las propiedades electromagnéticas de los productos sinterizados, particularmente debido a la oxidación de parte del manganeso en la etapa de valencia que excede de 2, pero también debido a que la relación de las cantidades de hierro bivalente y trivalente es desplazada a valores menos favorables. Por esto puede explicarse que en la fabricación de los cuerpos sinterizados en cuestión, en que una mezcla de óxidos de manganeso, zinc y hierro, óxidos cada uno de los cuales puede ser reemplazado total o parcialmente por otros compuestos de dichos metales que durante el calentamiento a una temperatura superior a 800° C pueden ser convertidos en los óxidos, es presinterizado seguido por enfriamiento y pulverización del producto presinterizado, conformado y finalmente sinterizado para formar un cuerpo, la sinterización final y el enfriamiento subsiguiente a menudo son realizados en una atmósfera gaseosa que es pobre en oxígeno, por ejemplo en una atmósfera de nitrógeno que contiene una pequeña cantidad de oxígeno. Lo que interesa en particular es que la presión de disociación de oxígeno del cuerpo de ferrito que debe ser sometido a la sinterización final durante el total del tratamiento térmico al que es sometido, esté tanto como sea posible en equilibrio con la presión parcial del oxígeno en la atmósfera gaseosa del ambiente, de modo que el cuerpo de ferrito no sufra una reducción indeseada, ni una oxidación indeseada. Sobre la base de este reconocimiento se ha tratado

286348



de adaptar esta tensión parcial del oxígeno continuamente tanto como sea posible, a la presión de disociación de oxígeno del cuerpo que debe ser sometido a la sinterización final a la temperatura prevaleciente en el instante correspondiente. Se ha reconocido además que a temperaturas de calentamiento comparativamente altas, por ejemplo de aproximadamente 1400° C o mayores, la presencia de oxígeno no tiene una influencia perturbadora debido a que a estas temperaturas la presión de disociación de oxígeno de los cuerpos de ferrito en cuestión, alcanza valores comparativamente altos justamente como es conveniente. A estas temperaturas es posible sinterizar los cuerpos de ferrito hasta la compactidad en alto grado, en una atmósfera gaseosa que consiste de oxígeno substancialmente puro, de modo que los cuerpos de ferrito sometidos a sinterización final son solamente muy poco porosos. Tal cuerpo que tiene un volumen de poros comparativamente pequeño muestra una tendencia sólo comparativamente pequeña a absorber gases desde la atmósfera ambiente durante el enfriamiento después de la sinterización final. Sin embargo, si el cuerpo de ferrito es sometido a la sinterización final en una atmósfera gaseosa que es menos rica en oxígeno, por ejemplo en una mezcla de oxígeno y nitrógeno, se obtiene un producto final más poroso que, durante el enfriamiento, puede absorber gases bastante fácilmente desde la atmósfera ambiente. Como ya se ha mencionado precedentemente, el peligro de una absorción de oxígeno indeseada, sustancialmente existe sólo durante el enfriamiento de los cuerpos sinterizados. Si estos cuerpos son sinterizados hasta la compactidad en alto grado a una temperatura comparativamente elevada, en una atmósfera gaseosa que consiste de oxígeno substancial-

253348

23



mente puro, y si en adición el contenido de oxígeno de la atmósfera gaseosa es drásticamente reducido durante el enfriamiento, la absorción de oxígeno indeseada por el cuerpo sinterizado, puede ser evitada de manera substancialmente completa. Todo esto ya era conocido. De hecho ya se ha sugerido someter los cuerpos a la sinterización final en oxígeno a temperaturas de 1400° C o superiores y enfriarlos luego en una atmósfera gaseosa que es marcadamente pobre en oxígeno. De esta manera resulta posible fabricar cuerpos de ferrito con excelentes propiedades electromagnéticas.

El objeto de la presente invención consiste en proveer otra realización y mayor precisión del método antes mencionado que hace posible obtener cuerpos de ferrito que son de una calidad aún mejor que aquellos conocidos hasta ahora. El método de acuerdo con la invención se caracteriza por la combinación de un número de medidas que deben ser realizadas en la secuencia descrita a continuación:

- a) Durante la sinterización final que tiene lugar en una atmósfera que consiste de oxígeno en al menos 99% en volumen, la temperatura es aumentada a un máximo comprendido entre 1375° C y 1450° C.
- b) La temperatura de la atmósfera gaseosa mencionada bajo a, es disminuida a un nivel comprendido entre 1250° C y 1350° C;
- c) Después que se ha alcanzado el nivel de temperatura inferior mencionado bajo b, el contenido de oxígeno de la atmósfera gaseosa es reducido a un

203348

23



valor comprendido entre 0,1 y 0,5% en volumen;

- 5
- d) La temperatura de la atmósfera gaseosa es mantenida a un valor comprendido entre 1250° C y 1350° C durante al menos 30 minutos;
- 10
- e) En los primeros 15 minutos antes del instante en que comienza el restante enfriamiento del cuerpo sinterizado, y a más tardar en dicho instante, se inicia otra disminución gradual del contenido de oxígeno de la atmósfera gaseosa, de modo que en el instante en que la atmósfera gaseosa alcanza una temperatura de 900° C este contenido de oxígeno ha disminuido a un valor inferior a 0,01% en volumen.

15

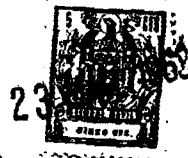
Con respecto a e se menciona que los valores más altos de la permeabilidad inicial son alcanzados cuando el instante en que es comenzado el restante enfriamiento del cuerpo sinterizado, coincide aproximadamente con el instante en que es iniciada la restante disminución gradual del contenido de oxígeno de la atmósfera gaseosa es comenzada algo antes, sin embargo, se obtienen cuerpos sinterizados que se reconoce tienen un valor algo inferior de la permeabilidad inicial - aunque es aún un valor comparativamente muy elevado - pero tienen un valor extremadamente bajo del factor de temperatura de la permeabilidad inicial.

20

25

De acuerdo con una de las realizaciones de la invención usada con muy buenos resultados en la práctica, es fabricado un cuerpo sinterizado con una composición expresada en mol.% de los óxidos MnO, ZnO y Fe₂O₃ de 26-30 mol.% de MnO, 17-20 mol.% de ZnO y 52-55 mol.% de Fe₂O₃, aumentando, durante la sinterización final, la temperatura de

30



23

33348

la atmósfera gaseosa a un máximo comprendido entre 1410° C y 1430° C y reduciendo luego esta temperatura a un nivel comprendido entre 1270° C y 1290° C, reduciendo luego el contenido de oxígeno de la atmósfera gaseosa a un valor comprendido entre 0,1 y 0,3% en volumen, manteniendo la temperatura de la atmósfera gaseosa a un valor comprendido entre 1270° C y 1290° C durante 2½ a 3½ horas y enfriando luego el cuerpo sinterizado y disminuyendo aún más el contenido de oxígeno de la atmósfera gaseosa.

A fin de que la invención pueda ser fácilmente llevada a la práctica la misma será descrita a continuación más detalladamente, a título de ejemplo, con referencia a los ejemplos específicos que siguen a continuación.

Ejemplo 1

Una mezcla finamente dividida de 548 gr. de óxido de hierro Fe_2O_3 , 227 gr de carbonato de manganeso, $MnCO_3$ y 93 gr de óxido de zinc ZnO fué pre-sinterizada calentandola a una temperatura de 900 - 1000° C durante 60 minutos. El producto presinterizado enfriado fué pulverizado, mezclado con un ligante, granulado y comprimido para formar anillos, bajo una presión de 0,5 tn/cm², con un diámetro externo de 7,5 mm., un diámetro interno de 5,0 mm y una altura de 3,0 mms. Estos anillos fueron trasladados a un horno a prueba de gases. La temperatura en el horno, en que prevalecía una atmósfera gaseosa que consistía de oxígeno substancialmente puro, fué aumentada a un máximo de 1420° C en un período de tiempo de 5 a 6 horas. La temperatura en el horno fué luego disminuida a 1270° C y el oxígeno fué

283348



reemplazado en la mayor parte por nitrógeno de la misma temperatura, de modo que el contenido de la atmósfera gaseosa en el horno era aún de solamente 0,2% en volumen. La temperatura en el horno fué mantenida al nivel antes mencionado de 1270° C durante otras 3 horas. Luego la temperatura fué disminuida a la temperatura ambiente en un período de tiempo de 15 horas. En el instante en que comenzó la disminución de la temperatura, fué reducido aún más, también, el contenido de oxígeno en la atmósfera gaseosa en el horno. La reducción en cuestión del contenido de oxígeno de esta atmósfera gaseosa fué realizada de una manera tal, que ella ascendía a menos de 0,01% en volumen cuando la temperatura en el horno había disminuido a 900° C.

Las características que son más importantes como una medida de la conveniencia de los anillos de ferrito resultantes para ser usados en las técnicas de alta frecuencia resulta de los valores siguientes:

Factor de calidad Q (a 4Kc/s y a temperatura ambiente) 230
 " " (a 100 Kc/s y a temperatura ambiente) 23
 permeabilidad inicial, μ_0 (a temperatura ambiente) 6300
 factor de temperatura de la permeabilidad inicial

$$\frac{1}{\mu_0} = \frac{\Delta \mu_0}{\Delta T}$$

en el rango de temperatura comprendido entre ± 20 y $\pm 70^\circ$ C
 $40,8 \times 10^{-6}$

Ejemplo 2

El método descrito en el Ejemplo 1 fué seguido substancialmente con esta diferencia, que quince minutos antes

285348



de que se iniciara la disminución de la temperatura en el
horno desde el nivel de 1270° C, había comenzado ya la re-
ducción del contenido de oxígeno en la atmósfera por deba-
jo de un valor de 0,2%. La reducción del contenido de oxígeno
5 de la atmósfera gaseosa en este caso fué realizada también
de modo que ella ascendía a menos de 0,01% en volumen cuan-
do la temperatura en el horno había descendido a 900° C.

Los anillos de ferrito así obtenidos mostraron te-
ner las siguientes propiedades:

10 Factor de calidad Q (a 4Kc/s y a temperatura ambiente) 160
" " " (a 100 kc/s y a temperatura ambiente) 23
permeabilidad inicial/ μ_0 (a temperatura ambiente)
Factor de temperatura de la permeabilidad inicial

15

$$\frac{1}{\mu_0} \cdot \frac{\Delta \mu_0}{\Delta T}$$

en el rango de temperatura comprendido entre + 20° C y 70° C
..... + 0,4 x 10⁻⁶

20

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en
Holanda el 26 de Marzo de 1962, bajo el número 276.431, se
acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatu-
to sobre Propiedad Industrial.

N O T A

25

Los puntos de invención propia y nueva que se pre-
sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente
de Invención en España, por VEINTE años, son los siguien-
tes:

30

1.- Método de fabricación de un cuerpo sinterizado

286348



de ferrito ferroso de manganeso zinc, presinterizando una mezcla de óxidos de manganeso, zinc y hierro - óxidos cada uno de los cuales puede ser reemplazado total o parcialmente por otros compuestos de dichos metales que pueden ser convertidos en los óxidos bajo las condiciones prevalecientes durante la presinterización - seguido por enfriamiento y pulverización del producto presinterizado, conformación y sinterización final del cuerpo conformado, caracterizado por la combinación de un número de medidas que deben ser realizadas en la secuencia descripta a continuación:

- a)- Durante la sinterización final que tiene lugar en una atmósfera que consiste de oxígeno en al menos 99% en volumen, la temperatura es aumentada hasta un máximo comprendido entre 1375° C y 1450° C;
- b)- La temperatura de la atmósfera gaseosa establecida bajo a, es disminuída a un nivel comprendido entre 1250° C y 1350° C;
- c)- Después que es alcanzado el nivel de temperatura inferior mencionado bajo b, el contenido de oxígeno de la atmósfera gaseosa es reducido a un valor comprendido entre 0,1 y 0,5 % en volumen;
- d)- La temperatura de la atmósfera gaseosa es mantenida a un valor comprendido entre 1250° C y 1350° C durante al menos 30 minutos;
- e)- Como lo más temprano 15 minutos antes del instante en que se comienza el restante enfriamiento del cuerpo sinterizado y a más tardar en dicho instante, se inicia una reducción gradual del contenido de oxígeno de la atmósfera gaseosa de modo que en el instante en que la atmósfera gaseosa alcanza una temperatura de 900° C

286348

23



este contenido de oxígeno ha disminuido a un valor inferior a 0,01% en volumen.

5
2.- Método de acuerdo con la reivindicación 1, para la fabricación de un cuerpo sinterizado con una composición expresada en mol.% de los óxidos MnO, ZnO y Fe₂O₃; de 26-30 mol.% de MnO 17-20 mol.% de ZnO y 52-55 mol.% de Fe₂O₃, caracterizado por el hecho que durante la sinterización final la temperatura de la atmósfera gaseosa es aumentada a un máximo comprendido entre 1410° C y 1430° C y es luego reducida a un nivel comprendido entre 1270° C y 1290° C, luego el contenido de oxígeno de la atmósfera gaseosa es reducida a un valor comprendido entre 0,1 y 0,3% en volumen, después de lo cual la temperatura de la atmósfera gaseosa es mantenida a un valor comprendido entre 1270° C y 1290° C durante 2½ a 3½ horas antes de comenzar el restante enfriamiento del cuerpo sinterizado y la restante reducción del contenido de oxígeno de la atmósfera gaseosa.

15
3.- Método de fabricación de un cuerpo sinterizado de ferrito ferroso de manganeso-zinc.

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

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

Madrid,

23 MAR. 1963

P. A.

[Handwritten signature]
Alberto de Ezpeleta
de Ezpeleta