

P.- 24.787

PH 17.839  
Spain  
vDo/AvdH  
Rehecha I

30 DIC. 1963



290223

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:

"METODO DE FABRICACION DE CUERPOS DE FERRITO MAGNETICAMENTE BLANDOS"

-----

Es conocido fabricar cuerpos de ferrito policristalinos para usos electromagnéticos sinterizando una mezcla finamente dividida de los óxidos metálicos mediante calentamiento a temperaturas superiores a 1.000°C. La

5 palabra "Ferrito" debe ser entendida en la presente como significando un material sólido magnéticamente blando que consiste substancialmente de cristales cúbicos con una

composición química de acuerdo con la fórmula  $MO.xFe_2O_3$ , o cristales cúbicos mixtos con la composición  $(MO.xFe_2O_3$

10 +  $ZnO.yFe_2O_3$ ), en que M es un metal bivalente, por ejem-



plo, Ni (níquel) o Mn (manganeso) y  $0,8 \leq x \leq 1,5$  y  $0,8 \leq y \leq 1,5$ . Ferritos conocidos en esta realización son, - entre otros, aquellos que consisten substancialmente de cristales mixtos de la clase justamente mencionada, que usualmente son llamados "ferritos de níquel-zinc" y "ferritos de manganeso-zinc" respectivamente. La presente - invención se refiere a cuerpos hechos de ferritos de níquel-zinc.

Como ya es sabido, las propiedades de los cuerpos de ferritos correspondientes que determinan su adaptabilidad para ser usados en la técnica de alta-frecuencia, dependen de varias condiciones de fabricación, tal como el método de molido del material inicial, la técnica de granulación, la presión, la temperatura y la duración del proceso de sinterización y el subsiguiente enfriamiento, el contenido de oxígeno de la atmósfera gaseosa en que - tienen lugar la sinterización y el enfriamiento, y también sobre la presinterización, si fuera deseable, del - material inicial, seguida por enfriamiento, molido del - producto presinterizado, moldeado y resinterización. El proceso de presinterización que puede ser repetido, con enfriamiento y nuevo molido intermedios, usualmente se - lleva a la práctica a temperaturas que son varios cientos de  $^{\circ}\text{C}$  inferiores que aquellas a las cuales se realiza el proceso de sinterización final.

Cuerpos de ferrito de la clase mencionada están sometidos a un intenso desgaste en ciertos usos (especialmente cuando son usados como cabezales magnéticos para - la grabación y/o reproducción de información). De acuerdo con la invención, se ha encontrado que una porosidad



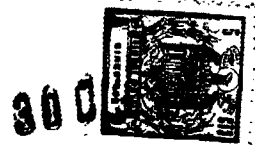
baja es muy importante para una elevada resistencia al -  
 desgaste de los cuerpos de ferrito en dicho uso. Un cuer  
 po que tiene "una porosidad baja" debe ser entendido en  
 la presente como significando un cuerpo que tiene un vo  
 lumen de poros menor que 3% del volumen externo en que -  
 el volumen de los poros está incluido, naturalmente. La  
 porosidad de un determinado cuerpo de ferrito es determi  
 nada mediante la determinación, por un lado, de su densi  
 dad  $d_s$  ( la así llamada "densidad aparente") así como el  
 cociente  $\frac{w}{v}$  de su peso,  $w$ , y su volumen externo,  $v$ , y por  
 otro lado su densidad  $d_r$  ( la así llamada "densidad de -  
 rayos X" o densidad "absoluta"), con la ayuda de rayos X.  
 La porosidad,  $p$ , expresada en porciento del volumen to  
 tal del cuerpo, es así:

$$p = \frac{d_r - d_s}{d_r} \times 100.$$

De acuerdo con la invención una segunda condición  
 para una resistencia elevada al desgaste de los cuerpos  
 de ferrito es que el tamaño medio de los poros ( la pa  
 labra "tamaño" debe ser entendida en la presente como -  
 significando la dimensión mayor medida en cualquier di  
 rección) es menor que 3 micrones. La tercera condición de  
 acuerdo con la invención es que los cuerpos de ferrito -  
 correspondientes no deben tener poros mayores que 5 micro  
 nes.

Los cuerpos de ferrito de acuerdo con la invención  
 son notables no solamente por su elevada resistencia al  
 desgaste, sino también por una buena adaptación al traba  
 jado mecánico, lo que naturalmente es muy importante en  
 la fabricación de un cabezal magnético con un entrehierro

2000223



comparativamente pequeño, por ejemplo, menor que 10 micrones, como se utiliza usualmente en la técnica de grabación y reproducción moderna. Ellos tampoco son inferiores, en relación a su adaptabilidad para usos de alta frecuencia en general, a los cuerpos de ferrito de una composición química correspondiente que son utilizados usualmente en ingeniería.

De acuerdo a los métodos conocidos de fabricación de los cuerpos de ferrito correspondientes, la masa que puede ser presinterizada, si fuera deseable, es pulverizada en estado humedecido, el producto molido es granulado ( para hacer la masa más fácilmente compresible) en la mayoría de los casos el producto molido que aún está húmedo es hecho pasar a través de un tamiz de malla fina), comprimido en el molde y sinterizado. Cuando se usan los métodos de molienda convencionales ( con el uso de molinos de bolas o molinos vibrantes ) se ha encontrado, sin embargo, que después del secado se forman aglomerados duros en el producto molido que impiden la formación de un producto sinterizado homogéneo con pocos poros. Además, los métodos de granulación convencionales da lugar a la formación de poros comparativamente grandes en el producto sinterizado.

La presente invención se refiere a un método que permite la fabricación de cuerpos de ferrito policristalinos que satisfacen las condiciones precedentemente mencionadas de resistencia al desgaste y facilidad de trabajo mecánico bajo las condiciones previamente descritas y que no son inferiores, en relación a su adaptabilidad para usos de alta frecuencia en general, a los cuerpos



30

de ferrito de una composición química correspondiente -  
fabricados por los métodos convencionales. En el método  
de acuerdo con la invención se parte de la manera cono-  
cida de una mezcla de óxidos de níquel, óxido de zinc -  
5 y óxido de hierro (óxidos que, como también es conocido,  
pueden ser cada uno reemplazado total o parcialmente si  
fuera deseable, por otros compuestos de los metales co-  
rrespondientes cuando son intensamente calentados). Di-  
cha mezcla es presinterizada primero, si fuera deseable,  
10 por ejemplo a una temperatura de 900 a 1.100 °C seguido  
por enfriamiento del producto presinterizado. La mezcla  
de óxidos o su producto presinterizado es puesta ahora,  
de acuerdo con uno de los métodos de molienda convencio-  
nales, en contacto con agua o cualquier otro líquido -  
15 adecuado de molido, por ejemplo, etanol, y pulverizada  
hasta un tamaño promedio de partícula de como máximo 0,5  
micrones. Dicho polvo es secado y tratado posteriormen-  
te durante algún tiempo en un dispositivo mezclador a -  
hélice, de modo que es desaglomerado, es decir, que los  
20 aglomerados duros formados durante el secado de la sus-  
pensión molida son intensamente desmenuzados. La granu-  
lación usualmente empleada en los métodos de fabricación  
normales es omitida en este caso. El polvo seco, desa-  
glomerado es comprimido a una presión de al menos 0,2 -  
25 ton/cm<sup>2</sup>. De acuerdo con la invención dicha compresión -  
usualmente se realiza "isostáticamente", preferentemente  
a una presión de al menos 1 ton/cm<sup>2</sup>. La expresión com-  
presión "isostática" del polvo debe ser entendida en la  
presente como significando que se ejerce presión desde  
30 todos los lados sobre el polvo, por ejemplo, sumergien-



do un saco de goma que contiene el polvo, en agua y -  
comprimiendo la masa de agua ( la así llamada compresión  
hidrostática). Preferentemente el polvo es precomprimi-  
do en un molde de presión antes de la presión isostática.  
5 La masa pulverizada comprimida es eventualmente sin-  
terizada por calentamiento a una temperatura de 1.200 -  
a 1.350 °C, preferiblemente de 1.250 a 1.300 °C.

La composición del material inicial es elegida -  
preferentemente de modo que en el cuerpo de ferrito -  
10 cristalino de acuerdo con la invención la relación de -  
las cantidades de níquel, zinc o hierro presentes, con-  
vertida en mol. % de los óxidos NiO, ZnO y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, está  
comprendida entre los límites siguientes:

15 de 15 a 35 mol. % de NiO

de 15 a 35 mol. % de ZnO, y

de 49 a 50 mol. % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Debe tenerse en cuenta la tolerancia derivada del  
hecho que, debido al desgaste de los molinos durante la  
20 molienda, los productos molidos pueden contener partí-  
culas de hierro sueltas de modo que debe efectuarse una  
corrección del contenido de hierro del material.

La invención será explicada a continuación más -  
detalladamente con referencia a algunos Ejemplos con -  
25 las microfotografías asociadas. Las últimas han sido to-  
madas con la ayuda de un microscopio de metal (amplifi-  
cación 400 x). Los puntos negros de las fotografías co-  
rresponden a los poros presentes en las preparaciones.

#### Ejemplo I

30 Una mezcla que consiste de 11,3% en peso de NiO,

290223



30 Días

21,8% en peso de ZnO y 66,9% en peso de  $Fe_2O_3$  es molida con agua en un molino de bolas durante 4 horas. Después de filtrado y secado, la mezcla es presinterizada a una temperatura de 1.030 °C durante 4 horas. El producto pre-sinterizado es pulverizado y luego molido con agua en un molino de bolas durante 10 horas. El tamaño medio de partículas del producto molido resultante es 0,6 micrones. Este producto molido es intensamente molido posteriormente en el molino vibrante durante 48 horas. El tamaño medio de partículas es entonces de solamente 0,4 micrones.

Para compensar las partículas de hierro desprendidas del molino agregadas al producto, la composición del producto molido, después de análisis, es corregida hasta alcanzar el valor deseado, si fuera necesario siendo mezcladas por molienda las componentes de reacción. Si fuera deseable, la corrección puede efectuarse ya en la composición de la mezcla inicial.

Después de filtrado y secado del producto molido, una determinada cantidad del polvo obtenido es post-tratada en un dispositivo mezclador a hélice y luego moldeada en una matriz de acero para formar una briqueta. Esta briqueta es puesta en un saco de goma que es evacuado y comprimido en un recipiente de compresión hidrostática - a una presión de 1 ton/cm<sup>2</sup>. La briqueta es luego sinterizada en oxígeno a una temperatura de 1.250 °C durante 24 horas. La densidad aparente del cuerpo sinterizado resultante es 5,263 g/cm<sup>3</sup>. Esto significa que el cuerpo sinterizado (siendo la densidad absoluta de 5,33 g/cm<sup>3</sup>) tiene un volumen de poros de 1,26%. De la microfotografía "KV 464 P" (ver el dibujo) puede verse que el tamaño medio de

30 DIV 

poros del cuerpo sinterizado es menor que 3 micrones y que el cuerpo no tiene poros de más de 5 micrones.

### Ejemplo II

5 Se parte de un polvo de ferrito obtenido por presinterización, molienda en un molino de bolas y un molino vibrante, post-tratamiento en un dispositivo mezclador a hélice, filtrado y secado, todo ésto como se describe en el Ejemplo I. El polvo secado es vertido en un saco de goma -  
10 que es evacuado y luego comprimido hidrostáticamente a una presión de 10 ton/cm<sup>2</sup>. La briqueta resultante es sinterizada a una temperatura de 1.230 °C durante 30 minutos.

El cuerpo sinterizado resultante tiene una densidad aparente de 5,255 g/cm<sup>3</sup>. Teniendo en cuenta que la densidad absoluta  $d_p$  del cuerpo sinterizado es 5,33 g/cm<sup>3</sup>, esto  
15 significa que la porosidad del cuerpo es 1,41%. De la microfotografía "KV61 - T - 48 - 2 S 12" ( ver el dibujo) puede verse que el tamaño medio de poros del cuerpo sinterizado es inferior a 3 micrones y que el cuerpo no tiene poros  
20 mayores que 5 micrones.

### Ejemplo III

Una mezcla que consiste de 12,5% en peso de NiO, 23,0% en peso de ZnO y 64,5% en peso de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es molida húmeda -  
25 en un molino vibrante durante 72 horas y, después de filtrado, secada. El tamaño medio de partículas del polvo así obtenido es 0,3 micrones. En la composición de la mezcla inicial se han tenido en cuenta las tolerancias para las partículas del molino agregadas a los productos. El polvo -  
30 resultante es post-tratado en un dispositivo mezclador a -

29 0223



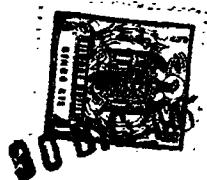
5  
10  
hélice durante 60 segundos. Luego, es comprimido en una matriz de acero para formar una briqueta. Esta briqueta es puesta en un saco de goma que es evacuado, atado y comprimido en un recipiente de compresión hidrostática a una presión de 1 ton/cm<sup>2</sup>. El cuerpo moldeado es subse-  
cuentemente sinterizado a una temperatura de 1.250 °C - durante 2 horas. El cuerpo sinterizado resultante tiene una densidad aparente  $d_g$  de 5,20 g/cm<sup>3</sup> y una densidad - absoluta de 5,33 g/cm<sup>3</sup>; su porosidad es así 2,5%. De la microfotografía "KV 259 A" (ver el dibujo) puede verse que el tamaño medio de poros del cuerpo sinterizado es mucho menor que 3 microms y que el cuerpo no tiene poros mayores que 3 micrones.

15  
Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Holanda, con fecha 25 de julio de 1.962, bajo el número 281.410, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

#### 20 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:

25  
30  
1ª.- Método de fabricación de cuerpos de ferrito magnéticamente blandos, caracterizado porque se prepara un cuerpo de ferrito de níquel-cinc policristalino con un volumen de poro menor de un 3% y un tamaño medio de poro menor de 3 micras, cuyo cuerpo no tiene poros mayores de 5 micras, y en cuyo cuerpo la re



lación de las cantidades de níquel, cinc y hierro convertidas en porcentajes molares de los óxidos NiO, ZnO y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, está comprendida entre

- 5
- 15 y 35 mol. % de NiO
  - 15 y 35 mol. % de ZnO
  - y 49 y 50 mol. % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

10 pulverizando hasta un tamaño de partícula medio de 0,5 micras como máximo, una mezcla de óxido de níquel, óxido de cinc y óxido férrico, cuya mezcla, según los casos, ha sido presinterizada, desaglomerando la mezcla en un dispositivo amasador de hélice y comprimiéndola a continuación - isostáticamente a una presión de por lo menos 0,2 ton/cm<sup>2</sup>, sinterizándose a continuación el cuerpo moldeado a una temperatura de 1.200 °C a 1.350 °C.

15

2º.- Un método como se reivindica en el punto 1º, caracterizado porque uno o más de los óxidos metálicos del material inicial es o son reemplazados por otros compuestos de los mismos metales, cuyos compuestos pueden ser transformados en los óxidos por calentamiento.

20

3º.- Un método como se reivindica en cualquiera de los puntos 1º y 2º, caracterizado porque el polvo es comprimido isostáticamente a una presión de 1 ton/cm<sup>2</sup> por lo menos.

25 4º.- Un método como se reivindica en cualquiera de los puntos 1º a 3º, caracterizado porque el polvo es pre-comprimido en un molde de compresión antes de ser comprimido isostáticamente.

30 5º.- Un método como se reivindica en cualquiera de los puntos 1º a 4º, caracterizado porque el proceso de sin

30 DIC 

terización tiene lugar a una temperatura de 1.250 °C a -  
1.350°C.

5 6º.- Un método como se reivindica en uno de los puntos 1º a 5º caracterizado porque el proceso de sinterización tiene lugar en una atmósfera de oxígeno.

7º.- Método de fabricación de cuerpos de ferrito magnéticamente blandos.

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

10 Esta Memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

30 DIC. 1963

P.A.

Alberto de Elizaburu  
Por Poder

290223