

P.- 42.687

PHN 3429

Spain

VD/LV

371240

SECCION TECNICA

CLASIFICACION I. P. C.

CLASE C-04 H01

SUBCLASE B F

7 OCT. 1969

**Memoria descriptiva**



para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de N.V. PHILIPS'GLOEILAMPENFABRIEKEN

entidad / ~~de~~ nacionalidad holandesa

con domicilio en Emmasingel 29, Eindhoven, Holanda

por: "UN METODO DE FABRICAR UN CUERPO CERAMICO DE FERRITA DE ESPINELA POLICRISTALINA, MAGNETICAMENTE ANISOTROPICO"  
(Clase Internacional H01f)

2.10.69.

7 OCT



La presente invención se refiere a un método para manufacturar un cuerpo de ferrita espinela cerámico, policristalino, magnéticamente anisótropo, y a un cuerpo de ferrita espinela manufacturado por este método.

5

Como es sabido, las ferritas espinela han sido usadas extensamente, desde hace mucho, como materiales de núcleo magnético en aparatos electrónicos de alta frecuencia. La indicación "ferritas espinela" quiere decir que los materiales en cuestión presentan la misma estructura cristalina (cúbica) que el mineral espinela,  $MgAl_2O_4$ . Son ferritas espinela muy bien conocidas en el ámbito del campo de aplicación que se acaba de mencionar, por ejemplo, las ferritas de níquel cinc (constituídas por cristales mixtos de ferrita de níquel,  $NiFe_2O_4$ , y ferrita de cinc,  $ZnFe_2O_4$ ) y las ferritas de manganeso cinc (constituídas por cristales mixtos de ferrita de manganeso,  $MnFe_2O_4$ , y ferrita de cinc).

10

15

20

Para algunas aplicaciones es deseable disponer de cuerpos de ferrita espinela policristalinos con cierta "textura", es decir, cuerpos de ferrita espinela policristalinos en los que los microcristales estén orientados mutuamente de manera especial. Tales cuerpos son magnéticamente anisótropos.

25

Los cuerpos de ferrita de níquel policristalinos, magnéticamente anisótropos, fueron descritos ya por G.P. Rodrigue y L.A. Crouch en un artículo titulado "Estrechamiento de la anchura de línea por orientación del grano de ferritas cúbicas" (Linewidth Narrowing

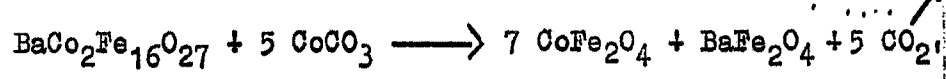
30



through Grain Orientation of Cubic Ferrites", véase  
Journal of Applied Physics, 37, págs. 923 a 925 (1966).  
Estos cuerpos fueron manufacturados comprimiendo ferrita  
de níquel,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , finamente dividida, en un campo  
magnético constante que estaba orientado alternativamente  
en una u otra de dos direcciones que cerraban mutuamente  
un ángulo de  $70^\circ$ . Solo presentaban una débil  
orientación magnética. Se hace referencia adicional a  
la comunicación "Técnicas de alineación y propiedades  
de microonda de materiales cúbicos ferrimagnéticos orientados"  
(Alignment Techniques and Microwave Properties of Oriented  
Ferrimagnetic Cubic Materials) (D.R. Taft, "Bulletin American  
Ceramic Society", 47 (4), pág. 392 (1968)). Por esta  
comunicación, parece que los cuerpos policristalinos,  
orientados magnéticamente, obtenidos por el autor y  
consistentes en, por ejemplo, ferrita de litio, ferrita de  
níquel, ferrita de níquel cobalto y ferrita de magnesio-  
manganeso, muestran, en comparación con los cuerpos  
correspondientes sin orientar magnéticamente, una anchura  
de línea reducida de la resonancia magnética, una resistencia  
reducida de campo resonante, y mejores características de  
rectangularidad del bucle de histéresis.

Además, ya era conocida la manufactura de cuerpos  
policristalinos ferromagnéticos (incluyendo cuerpos de  
ferrita espinela) con cristales mutuamente orientados,  
por conversión de granos mutuamente orientados magnéticamente,  
de un compuesto de ferrita cristalizada de gran anisotropía  
cristalina magnética axial, con granos no orientados de  
compuestos no magnéticos, en una

reacción llamada "topotáctica" (véase F.K. Lotgering, "Reacciones topotácticas con óxidos ferrimagnéticos que tienen estructuras cristalinas hexagonales" (Topotactical reactions with ferrimagnetic oxides having hexagonal crystal structures), I, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 9, págs. 113-123, febrero 1959, y la memoria descriptiva de la patente francesa nº 1.203.863, particularmente los ejemplos 21 y 22). Sin embargo, este método de manufactura también ha tenido hasta ahora sus objeciones y/o restricciones. Cuando se trabaja, por ejemplo, según el ejemplo 21 de la memoria descriptiva de la patente francesa nº 1.203.863, que se acaba de mencionar, según el cual una mezcla finamente dividida de 1 molécula gramo de BaCo<sub>2</sub>Fe<sub>16</sub>O<sub>27</sub> (llamado "bario-cobalto-W") y 5 moléculas gramo de carbonato de cobalto, CoCO<sub>3</sub> es comprimida en un campo magnético rotatorio, en ángulo recto con la dirección de compresión, y luego es sinterizada por calentamiento a una temperatura de 1250°C, se forma un cuerpo policristalino durante la sinterización según la reacción:



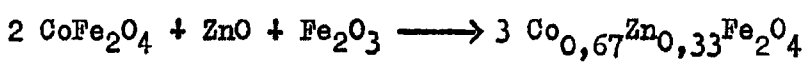
el cual cuerpo contiene ferrita de bario, BaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>' como impureza, además de cristales, mutuamente orientados magnéticamente, de ferrita de cobalto, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Esta impureza, dilución (indeseable) de la fase magnética activa, no puede ser eliminada del cuerpo sinterizado sin perjudicar, incluso más, a la textura del mismo, que es poco pronunciada tal como está.

Según las prescripciones dadas en el ejemplo



7 00

22 de la memoria descriptiva de la patente francesa n<sup>o</sup> 1.203.863, antes mencionada, una mezcla finamente dividida de 2 moléculas gramo de ferrita de cobalto,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , 1 molécula gramo de óxido de cinc,  $\text{ZnO}$ , y 1 molécula gramo de óxido de hierro,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , es comprimida en un campo magnético lineal de corriente continua, paralelo a la dirección de compresión, y luego es sinterizada por calentamiento a una temperatura de 1300°C. Durante la sinterización se forma un cuerpo de ferrita de cobalto-cinc policristalino, según la ecuación de reacción:



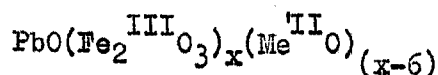
Los cristales de ferrita de cobalto forman el componente magnéticamente orientable de la mezcla de partida. Como es sabido, estos cristales tienen una anisotropía cristalina magnética relativamente grande, en comparación con otros cristales de ferrita espinela. Por tanto, en la práctica, el campo de aplicación de lo prescrito según el antes mencionado ejemplo 22 de la memoria descriptiva de la patente francesa n<sup>o</sup> 1.203.863 está restringido a la manufactura de cuerpos policristalinos consistentes en ferrita de cobalto, o de ferritas mixtas de cobalto que tienen un contenido de cobalto bastante grande.

La invención proporciona un método que permite la manufactura de cuerpos de ferrita espinela policristalinos, magnéticamente anisótropos, de composiciones muy divergentes entre sí, exentos de una segunda fase contaminadora, al tiempo que se usa el principio de

7 OCT. 19



la antes mencionada reacción "topotáctica". Este método, en el que se parte, de manera conocida, de una mezcla que contiene como uno de los componentes un compuesto de ferrita cristalizado que tiene anisotropía cristalina magnética axial o planar, y en el que el otro componente de la mezcla de partida es un óxido que tiene una composición química según la fórmula  $Me^{II}O$ , donde  $Me^{II}$  es al menos un representante del grupo formado por los elementos bivalentes  $Fe^{II}$ ,  $Ni^{II}$ ,  $Mn^{II}$ ,  $Co^{II}$ ,  $Zn$ ,  $Mg$ ,  $Cu^{II}$ , y la combinación bivalente  $\frac{Li^I + Fe^{III}}{2}$ , a la cual mezcla de partida se da la forma deseada de tal manera que los cristales individuales del compuesto de ferrita que tienen anisotropía cristalina axial o planar estén orientados, en cierto grado, paralelamente mutuamente con sus fáciles ejes de magnetización, tras lo cual la mezcla de partida, que ha sido llevada así a la forma deseada, es sinterizada, se caracteriza porque el compuesto de ferrita cristalizada que tiene anisotropía axial o planar tiene una composición química según la fórmula:



donde  $x$  es un número par mayor de 4 y menor de 10, y  $Me^{II}$  es también al menos un representante del grupo formado por los elementos bivalentes  $Fe^{II}$ ,  $Ni^{II}$ ,  $Mn^{II}$ ,  $Co^{II}$ ,  $Zn$ ,  $Mg$ ,  $Cu^{II}$  y la combinación bivalente  $\frac{Li^I + Fe^{III}}{2}$ .

Quando se usa el método según la invención, el compuesto de ferrita formado es estable a la temperatura de sinterización. Se forma monóxido de plomo  $PbO$ , co-

7 OCT.



5 mo producto secundario de la reacción topotáctica, y es liberado durante la sinterización, en forma de vapor, y escapa. Sorprendentemente, la textura deseada para los cuerpos sinterizados formados no es perjudicada por el escape de monóxido de plomo, de manera que estos cuerpos, según el grado de orientación de las partículas cristalinicas que tienen anisotropía cristalina magnética axial o planar, en la mezcla de partida, muestran una anisotropía magnética más o menos fuerte, con las propiedades físicas asociadas antes mencionadas, que son favorables para usos particulares.

10 La mezcla de partida se lleva preferiblemente a la forma deseada comprimiéndola en un campo magnético orientador. Sin embargo, la mezcla de partida, tras la adición de un aglutinante, puede ser también tratada para formar placas, hojas, láminas o tiras, por laminación o extrusión. En realidad, los cristales de ferrita que tienen anisotropía cristalina magnética axial o planar tienen una superficie límite fuertemente desarrollada en ángulo recto respecto a la dirección del eje fácil de magnetización, o paralela al plano magnético preferido, de manera que la orientación paralela mutua, en cierto grado, de los ejes fáciles de magnetización de los cristales puede ser conseguida también mediante fuerzas mecánicas, en vez de mediante fuerzas magnéticas, como es de por sí conocido, por ejemplo por la memoria descriptiva de la patente EE.UU. nº 2.999.275, Las placas, hojas, láminas o tiras obtenidas por laminación son sinterizadas luego, tras quemar el aglutinante.

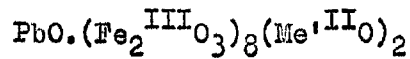
30 Según la invención, se obtienen muy buenos re-

7 OCT 1969



sultados particularmente partiendo de una mezcla en la que el compuesto de ferrita cristalizada que tiene anisotropía cristalina magnética axial o planar tenga una composición química según la fórmula:

5



10

donde el símbolo  $\text{Me}^{\text{II}}$ , de nuevo, tiene el significado antes mencionado, El uso de la clase de compuestos definida por esta fórmula (los llamados "compuestos de plomo-W"), como componentes de la mezcla de partida, cuando se usa el método según la invención, permite obtener una variedad de cuerpos de ferrita espinela policristalinos, magnéticamente anisótropos, de una variedad de composiciones químicas, de manera sencilla y en estado puro.

15

20

Sin salir del ámbito de la invención, el  $\text{Fe}^{\text{III}}$  del compuesto de ferrita cristalizada que tiene anisotropía cristalina magnética axial o planar puede ser reemplazado parcialmente por al menos un representante del grupo formado por los elementos trivalentes Al y  $\text{Cr}^{\text{III}}$  y la combinación trivalente  $\frac{\text{Me}^{\text{II}} + \text{Me}^{\text{IV}}}{2}$ , donde  $\text{Me}^{\text{II}}$  tiene el significado antes definido, y  $\text{Me}^{\text{IV}}$  es al menos uno de los elementos  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  y  $\text{Sn}^{\text{IV}}$ . Además, el otro componente de la mezcla de partida, es decir, el óxido que tiene una composición química según la fórmula  $\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$ , puede ser reemplazado total o parcialmente por uno o más compuestos que se conviertan en un óxido  $\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$  por calentamiento. Como tales compuestos, por ejemplo, se pueden mencionar los carbonatos. Los dos tipos de sustitutos que se acaban de mencionar son en general cono-

25

30

7 Oct. 1969



cidos en relación con otras cosas, y por tanto no forman parte de la presente invención, en sí mismos.

5 Los monocristales de ferritas espinela ferromagnéticas tienen cuatro ejes fáciles de magnetización mutuamente equivalentes, en las cuatro dirección en ángulo recto respecto a los planos de un octaedro regular, una de las formas básicas del sistema cristalino cúbico (o "regular"). La representación cristalográfica de estas direcciones es "111" o "hhh". Mediante examen por difracción de rayos X, se puede establecer en qué medida está presente una cierta textura en un cuerpo dado de ferrita espinela policristalina. Para tal fin, un modelo de difracción de rayos X del cuerpo de ferrita espinela en cuestión es comparado con el de un cuerpo de ferrita espinela sin textura, de la misma composición y constituido por el mismo tipo de cristales. En ambos casos se suman: a) las intensidades de las cuatro reflexiones hhh, y b) las intensidades de todas las reflexiones (reflexiones hkl), incluyendo las reflexiones hhh mencionadas en a).

10

15

20

La suma de las intensidades mencionadas en a) es indicada por el símbolo " $\sum I_{(hhh)}$ ", y la de las intensidades mencionadas en b) es indicada por el símbolo " $\sum I_{(hkl)}$ ".

25 Se introducen ahora las magnitudes p y p<sub>0</sub>, que se definen como sigue:

$$p = \frac{\sum I_{(hhh)}}{\sum I_{(hkl)}} , \text{ para el cuerpo cuya}$$

30 textura se ha de ensayar;



$$p_0 = \frac{\sum I(hhh)}{\sum I(hkl)}, \text{ para un cuerpo sin textura.}$$

5 Como medida de la textura de un cuerpo dado de ferrita espinela, sirve el llamado "factor direccional",  $f$ , que se define por la relación:

$$f = \frac{p - p_0}{1 - p_0}$$

10 Para un cuerpo que tenga una textura máxima (cuerpo dirigido "idealmente"), se cumple que  $\sum I(hhh) = \sum I(hkl)$ , es decir,  $p = 1$ , y por tanto  $f = 1$ , mientras que, naturalmente, para un cuerpo sin textura se cumple que  $p = p_0$ , de manera que  $f = 0$ .

15 Para que la invención se pueda llevar fácilmente a efecto, se describirán a continuación, con mayor detalle, unos pocos ejemplos de la misma.

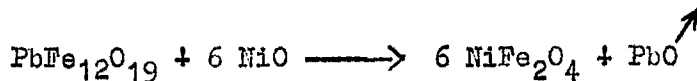
EJEMPLO I.

20 Una mezcla de  $PbFe_{12}O_{19}$  y  $NiO$ , en relación mutua de 1 mol de  $PbFe_{12}O_{19}$  y 6 moles de  $NiO$ , fué moli-  
da en un molino vibratorio, con acetona, durante 2 horas. El componente  $PbFe_{12}O_{19}$  estaba presente en esta mezcla en forma de cristales orientables magnéticamente, que  
25 tenían una dirección magnética preferida paralela al eje  $c$  hexagonal. La mezcla fué tamizada en húmedo, y una parte de la suspensión formada fué comprimida hasta formar una tableta cilíndrica que tenía un diámetro de 35  
30 mm y una altura de 15 mm, en un campo magnético constante, de corriente continua, que tenía una intensidad de

7 OCT.



5 campo de 4000 oersted, paralelamente a la dirección de  
compresión a una presión de 0,5 ton/cm<sup>2</sup> (se ha de en-  
tender que por campo magnético de corriente continua se  
quiere decir aquí un campo magnético cuyas dirección e  
intensidad no varían). La tableta fué secada, compri-  
mida después isostáticamente a una presión de 1000 atm,  
y calentada durante 4 horas a 1250°C, en oxígeno en cir-  
culación, que era suministrado en cantidad de 2 litros/  
min. El transcurso de la reacción que tiene lugar se  
10 puede representar por la ecuación:



15 La corriente de gas fué lo suficientemente  
grande para disipar el PbO que se evaporaba durante la  
reacción, y para recogerlo en la parte fría del horno.  
Se hizo un modelo de difracción de rayos X de la table-  
ta sinterizada, de un plano que se extendía en ángulo  
recto respecto a la dirección de la tableta en que, du-  
rante la compresión como etapa de la manufactura de la  
20 tableta, se efectuó la compresión. Esta dirección de la  
tableta será denominada en lo sucesivo, brevemente, "di-  
rección de compresión".

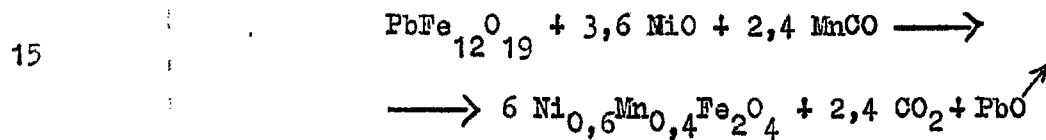
25 Se preparó, sustancialmente de la misma mane-  
ra, otra tableta de ferrita de níquel, con la diferen-  
cia de que, durante la preparación, se prescindió del  
tratamiento con campo magnético. También se hizo un mo-  
delo de difracción de rayos X de esta tableta, de un pla-  
no en ángulo recto con la dirección de compresión. Com-  
parando los dos modelos se halló, de la manera antes  
30 descrita, un valor igual a 0,8 para el factor direccional,



f, de la primera de las tabletas mencionadas.

EJEMPLO II

5 Se prepararon dos tabletas del compuesto  $Ni_{0,6}Mn_{0,4}Fe_2O_4$ , a partir de una mezcla de  $PbFe_{12}O_{19}$ ,  $NiO$  y  $MnCO_3$ , en relación mutua de 1 mol de  $PbFe_{12}O_{19}$ , 3,6 moles de  $NiO$  y 2,4 moles de  $MnCO_3$ , de la manera descrita en el ejemplo 1, calentando la mezcla durante 6 horas, a una temperatura de 1320°C, en nitrógeno en circulación, que se suministraba en cantidad de 2 litros/min. El transcurso de la reacción que tiene lugar se puede representar por la ecuación:



20 Se hizo un modelo de difracción de rayos X de cada una de las dos tabletas, de una cara en ángulo recto con la dirección de compresión. Comparando los dos modelos se halló un valor igual a 0,6 para el factor direccional, f, de la tableta durante cuya manufactura se usó un campo magnético durante la compresión (con una intensidad de campo de 4000 oersted).

25 EJEMPLO III

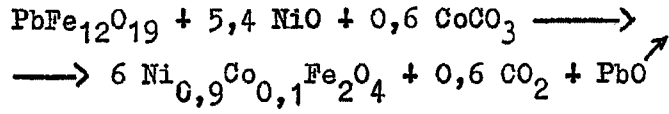
30 De la manera descrita en el ejemplo 1, se prepararon dos tabletas del compuesto  $Ni_{0,9}Co_{0,1}Fe_2O_4$ , a partir de una mezcla de  $PbFe_{12}O_{19}$ ,  $NiO$  y  $CoCO_3$ , en rela-

700



ción mutua de 1 mol de  $PbFe_{12}O_{19}$ , 5,4 moles de NiO y 0,6 moles de  $CoCO_3$ , por calentamiento de la mezcla durante 6 horas a una temperatura de  $1260^{\circ}C$ , en oxígeno en circulación que se suministraba a razón de 2 litros/min.

5 El curso de la reacción que tiene lugar se puede representar por la ecuación:



10 Por comparación de los dos modelos de difracción de rayos X, se halló que la tableta durante cuya  
... manufactura se usó, durante la compresión, un campo magnético constante de corriente continua (con intensidad de campo de 4000 oersted), mostró un factor direccional, f, igual a 0,5.

EJEMPLO IV

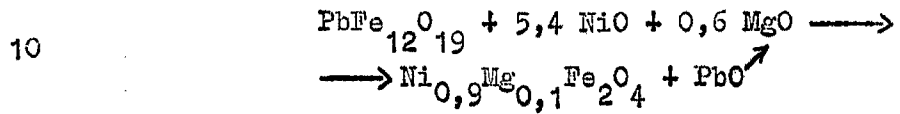
20 Sustancialmente de la misma manera descrita en el ejemplo 3, se prepararon dos tabletas de la misma composición, en las que la forma de preparación difirió de la descrita en el ejemplo 3, en que, esta vez, el calentamiento se efectuó durante 6 horas y a  $1320^{\circ}C$ , en nitrógeno en circulación que se suministraba en cantidad  
25 de 2 litros/min. Esta vez se halló un factor direccional, f, igual a 0,8, para la tableta en la que se produce textura por el tratamiento con campo magnético.

EJEMPLO V

30 De la manera descrita en el ejemplo 1, se pre-



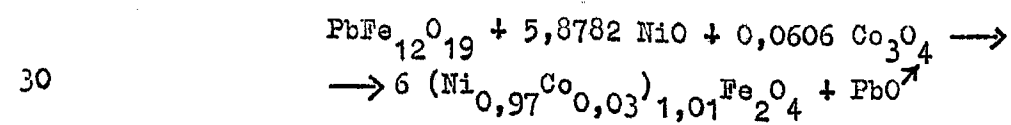
pararon dos tabletas del compuesto  $Ni_{0,9}Mg_{0,1}Fe_2O_4$  a partir de una mezcla de  $PbFe_{12}O_{19}$ ,  $NiO$  y  $MgO$ , en relación mutua de 1 mol de  $PbFe_{12}O_{19}$ , 5,4 moles de  $NiO$  y 0,6 moles de  $MgO$ , por calentamiento de la mezcla a una temperatura de 1320°C durante 6 horas, en oxígeno en circulación que se suministraba en cantidad de 2 litros/min. El curso de la reacción que tiene lugar se puede representar por la ecuación:



Por comparación de los dos modelos de rayox X, se halló que la tableta durante cuya manufactura se usó, durante la compresión un campo magnético constante de corriente continua (con intensidad de campo de 4000 oersteds), mostró un factor direccional, f, igual a 0,8.

EJEMPLO VI

Se prepararon dos tabletas del compuesto  $(Ni_{0,97}Co_{0,03})_{1,01}Fe_2O_4$ , de la manera descrita en el ejemplo 1, a partir de una mezcla de  $PbFe_{12}O_{19}$ ,  $NiO$  y  $Co_3O_4$ , en relación mutua de 1 mol de  $PbFe_{12}O_{19}$ , 5,4 moles de  $NiO$  y 0,0606 moles de  $Co_3O_4$ , por calentamiento de la mezcla a una temperatura de 1300°C durante 4 horas, en oxígeno en circulación que se suministraba en cantidad de 2 litros/min. El curso de la reacción que tiene lugar se puede representar por la ecuación:





En este caso se halló para la tableta en la que se produjo textura, por tratamiento con campo magnético, un factor direccional, f, igual a 0,8.

5

EJEMPLO VII

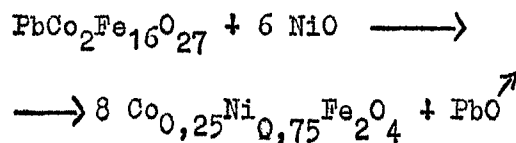
Una mezcla de  $\text{PbCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$  y  $\text{NiO}$ , en relación mutua de 1 mol de  $\text{PbCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$  y 6 moles de  $\text{NiO}$ , fué molida en un molino vibratorio, durante 2 horas, con acetona. El componente  $\text{PbCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$  estaba presente en esta mezcla en forma de cristales orientables magnéticamente, que tenían un plano magnético preferido en ángulo recto con el eje c hexagonal. La mezcla fué tamizada en húmedo, y una parte de la suspensión formada fué comprimida hasta formar una tableta cilíndrica que tenía un diámetro de 35 mm y una altura de 15 mm, en un campo magnético rotatorio de 3 rotaciones por segundo, y que se extendía en ángulo recto con la dirección de compresión. El campo magnético rotatorio tenía una intensidad constante de campo igual a 3600 oersted. La tableta fué secada, comprimida después isostáticamente a una presión de 1000 atm, y calentada a 1250°C durante 6 horas, en oxígeno en circulación, que era suministrado en cantidad de 2 litros/min. El curso de la reacción que tiene lugar se puede representar por la ecuación:

10

15

20

25



Se hizo otra tableta de la misma suspensión, pero sin usar campo magnético. Se hizo un modelo de difracción de rayos X de cada una de las tabletas, de un

30



plano en ángulo recto con la dirección de compresión. Comparando los dos modelos, se halló un valor igual a 0,9 para el factor direccional, f, de la primera de las tabletas mencionadas.

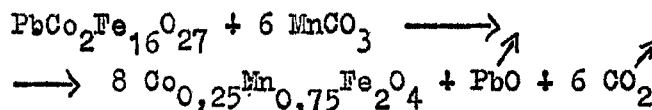
5

EJEMPLO VIII

Sustancialmente de la misma manera descrita en el ejemplo 7, se prepararon dos tabletas del compuesto  $Co_{0,25}Mn_{0,75}Fe_2O_4$ , calentando una mezcla de 1 mol de  $PbCo_2Fe_{16}O_{27}$  y 6 moles de  $MnCO_3$ , a una temperatura de 1300°C, durante 6 horas, en oxígeno en circulación que se suministraba en cantidad de 2 litros/mjn. El curso de la reacción que tiene lugar se puede representar por la ecuación:

10

15



De nuevo, se hizo un modelo de difracción de rayos X de cada tableta, de un plano en ángulo recto con la dirección de compresión. Comparando los dos modelos, se halló un valor igual a 0,5 para el factor direccional, f, de la tableta durante cuya manufactura se usó el campo magnético rotatorio.

20

25

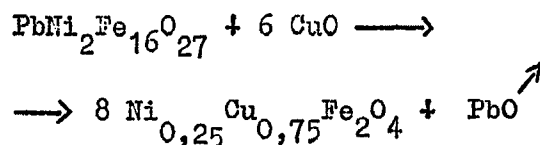
EJEMPLO IX

Una mezcla de  $PbNi_2Fe_{16}O_{27}$  y  $CuO$ , en relación mutua de 1 mol de  $PbNi_2Fe_{16}O_{27}$  y 6 moles de  $CuO$ , fué molida en un molino vibratorio, con acetona, durante 2

30



horas. El componente  $\text{PbNi}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$  estaba presente en esta mezcla en forma de cristales orientables magnéticamente, que tenían una dirección magnética preferida paralela al eje c hexagonal. La mezcla fué tamizada en húmedo, y una parte de la suspensión resultante fué comprimida a presión de  $0,5 \text{ Ton/cm}^2$ , hasta formar una tableta cilíndrica que tenía un diámetro de 35 mm y una altura de 15 mm, en un campo magnético constante de corriente continua, que tenía una intensidad de campo de 4000 oersted, paralelamente a la dirección de compresión. La tableta fué secada y comprimida después isostáticamente, a una presión de 1000 atm. Luego se calentó la tableta durante 60 horas a una temperatura de  $1150^\circ\text{C}$ , en oxígeno en circulación que se suministraba en cantidad de 2 litros/min. El curso de la reacción que tiene lugar se puede representar por la ecuación:



De manera sustancialmente enteramente igual, se manufacturó otra tableta a partir de la misma suspensión, con la diferencia de que, durante la manufactura de esta segunda tableta, se prescindió del tratamiento con campo magnético. También se hizo de esta tableta un modelo de difracción de rayos X, de un plano en ángulo recto con la dirección de compresión. Comparando los dos esquemas, se halló un valor del factor de dirección, f, igual a 0,8, para la primera de las tabletas mencionadas.

30

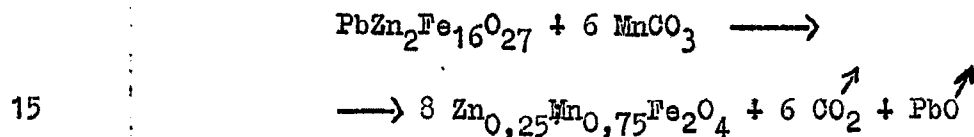


70

EJEMPLO X

De la misma manera descrita en el ejemplo 9, se prepararon dos tabletas consistentes en el compuesto  
5  $Zn_{0,25}Mn_{0,75}Fe_2O_4$ , partiendo de una mezcla de 1 mol de  $PbZn_2Fe_{16}O_{27}$  y 6 moles de  $MnCO_3$ .

Durante la manufactura de ambas tabletas, el calentamiento se efectuó durante 6 horas, a una temperatura de 1350°C, en nitrógeno en circulación que se suministraba en cantidad de 2 litros/min. El curso de la  
10 reacción que tiene lugar se puede representar por la ecuación:



Comparando los dos modelos de difracción de rayos X, se halló un valor igual a 0,50 para el factor direccional, f, de la tableta durante cuya manufactura se usó el campo magnético de corriente continua.

20

EJEMPLO XI

65,5 partes en peso de una mezcla de  $PbFe_{12}O_{19}$  y NiO, en relación mutua de 1 mol de  $PbFe_{12}O_{19}$  y 6 moles  
25 de NiO, fueron tratadas hasta formar una masa laminable con 24 partes en peso de una solución (consistente en 1 parte en peso de poliestireno y 3 partes en peso de tricloroeteno) y 4,8 partes en peso de fosfato de tricresilo. Luego se eliminó el tricloroeteno por secado  
30 de la masa. La masa seca fué laminada para formar una



película. Esta película fué doblada en la dirección de laminación, y laminada de nuevo, operación que se repitió hasta que se obtuvo una película con textura máxima (factor direccional, f, entre 0,6 y 0,8). Una película  
5 manufacturada de esta manera fué calentada lentamente hasta una temperatura de 900°C, como resultado de lo cual se quemó el aglutinante orgánico. Luego se efectuó un calentamiento durante 4 horas a una temperatura de 1250°C, en oxígeno en circulación que era suministrado en cantidad de 2 litros/min. Durante la sinterización tuvo lugar una reacción cuyo curso se puede representar por la ecuación:



15 Otro cuerpo sinterizado fué manufacturado a partir de la misma masa, sin la operación de laminación. Se hizo un modelo de difracción de rayos X del primer cuerpo sinterizado mencionado, de un plano paralelo a la dirección de laminación. También se hizo un modelo de difracción de rayos X de un plano arbitrario del segundo  
20 cuerpo sinterizado. Comparando los dos modelos, se halló un valor del factor direccional, f, igual a 0,3 para el primer cuerpo sinterizado.

La presente solicitud, que corresponde a la  
25 presentada en Holanda, el 7 de Septiembre de 1.968, bajo el N° 6812815, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- REIVINDICACIONES -

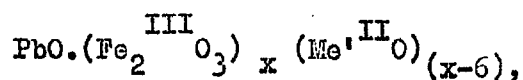
30 Los puntos de invención propia y nueva, que se

7 OCT.



presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un método de fabricar un cuerpo cerámico de ferrita de espinela policristalina, magnéticamente anisotrópico, en el cual, la mezcla de partida contiene, como uno de los componentes, una composición de ferrita cristalizada que tiene anisotropía magnética, axial o planar de los cristales, mientras que el otro componente de la mezcla de partida es un óxido con una composición química de acuerdo con la fórmula  $Me^{II}O$ , donde  $Me^{II}$  es al menos un representante del grupo formado por los elementos divalentes  $Fe^{II}$ ,  $Ni^{II}$ ,  $Mn^{II}$ ,  $Co^{II}$ ,  $Zn$ ,  $Mg$ ,  $Cu^{II}$  y la combinación divalente  $(Li^I + Fe^{III})/2$ , a cuya mezcla de partida se le da la forma deseada de tal modo que los cristales individuales del compuesto de ferrita con anisotropía cristalina axial o planar queden orientados en cierta medida mutuamente paralelos con sus ejes fáciles de magnetización o planos magnéticos preferidos, después de lo cual se sinteriza la mezcla de partida que ha sido así llevada a la forma deseada, caracterizado porque el compuesto de ferrita cristalizado con anisotropía cristalina magnética axial o planar, tiene una composición química de acuerdo con la fórmula



donde x es un número par mayor que 4 y menor que 10 y  $Me^{II}$  es, análogamente, representativo de al menos uno del grupo formado por los elementos bivalente  $Fe^{II}$ ,  $Ni^{II}$ ,

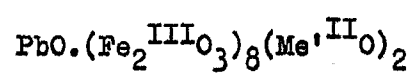


Mn<sup>II</sup>, Co<sup>II</sup>, Zn, Mg, Cu<sup>II</sup> y la combinación divalente (Li<sup>I</sup> + Fe<sup>III</sup>)/2.

5 2.- Un método según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la mezcla de partida se lleva a la forma deseada comprimiéndola en un campo magnético direccional.

10 3.- Un método según la reivindicación 1ª caracterizado porque la mezcla de partida, después de añadirle un aglutinante, es laminada o extruída en forma de placas, hojas, tiras, después de lo cual se quema el aglutinante y se sinterizan las placas, hojas, láminas o tiras.

15 4.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª caracterizado porque la composición de ferrita cristalizada con anisotropía magnética cristalina axial o planar tiene una composición química según la fórmula



20 5.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª caracterizado porque el Fe<sup>III</sup> de la composición de ferrita cristalizada con anisotropía cristalina magnética axial o planar se sustituye en parte por al menos uno de los elementos del grupo formado por los elementos trivalentes Al y Cr<sup>III</sup> y las combinaciones trivalentes (Me<sup>II</sup> + Me<sup>IV</sup>)/2, donde Me<sup>II</sup> tiene el significado definido en la reivindicación, 1ª, y Me<sup>IV</sup> representa por lo menos uno de los elementos Ti<sup>IV</sup> y Sn<sup>IV</sup>.

30 6.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque, en la mezcla

7 OCT



de partida, el óxido que tiene una composición química según la fórmula  $Me^{II}O$  está sustituido al menos en parte por lo menos por un compuesto, que al calentarse, se convierte en dicho óxido.

7.- Un método de fabricar un cuerpo cerámico de ferrita de espinela policristalina, magnéticamente anisotrópico.

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

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

7 OCT. 1969

Madrid,  
P.A.

Alberto de Eizaburu  
Por Poder  
*Alta*

4.10.69.

MJP/-