



387747

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE H01
SUBCLASE F

MEMORIA DESCRIPTIVA

de la Patente de Introducción, por 10 años, solicitada a favor de D. ALBERTO VILANOVA FONT, de nacionalidad, española, y residente en Barcelona, por:
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE IMANES PERMANENTES".

5 La presente patente de introducción, tiene por objeto garantizar el derecho a la explotación exclusiva, de un procedimiento para la preparación de imanes permanentes, cuyos componentes principales son ferritas de bario, de estroncio, pudiendo también emplearse la ferrita de plomo. Estos materiales se llaman magneto plumbita y cristalizan en el sistema exagonal atribuyéndoseles la fórmula $MnFe_2O_3$, en la cual M puede ser Ba, Sr ó Pb y n indica la relación molecular que en general es igual a -6-.
10 Una de las características de los imanes permanentes es que su fuerza coercitiva H_c y su inducción remanente B_r , son bastante elevadas.

De la forma y valor del circuito magnético del i-



15 mán, se deduce el llamado producto energetico (BH) max,
como expresión de medida de las propiedades magnéticas
permanentes. Es muy importante que estos parametros,
producto energetico, fuerza coercitiva e inducción re-
manente, tengan valores elevados. Se prefiere que sea
20 elevada la fuerza coercitiva con preferencia a una in-
ducción remanente, ya que las dos características no al-
canzan normalmente los valores máximos.

 Son conocidos los procedimientos de preparación
que consisten a precalcinar, durante cuatro horas, a
1.000°C, y después se efectúa un machacado y molido se-
25 guido de una compresión de la materia molturada, termi-
nando el proceso con el calcinado de los productos com-
primidos. También se conocen la utilización del calcio
compuesto de una sola fase que se introduce en la es-
tructura ferrítica, en lugar del bario o del estroncio.
30 La sustitución se efectúa según una relación atómica
comprendida entre 0,4 a 0,6 con relación al elemento
reemplazado. Según estos procesos se han obtenido has-
ta el momento actual, productos energeticos del orden
(BH) max = $1,13 \cdot 10^6 \text{G.Oe}$.

35 Para formar las ferritas se emplean también peque-
ñas cantidades de otros productos, tales como los óxi-
dos de lantano, de bismuto, de boro, de arsenico y de
antimonio, lo cual permite aumentar el producto energe-
tico hasta (BH) max = $2,97 \cdot 10^6 \text{G.Oe}$. si la compresión
40 se efectúa en un campo magnético que permite la forma-
ción de una orientación magnética preferencial.

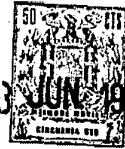
 Empleando como producto de adición 0,1 a 2% en pe-
so de una mezcla de óxidos, del grupo de los óxidos de
aluminio, silico, calcio, titanico ó cromo, y compri-
45 miendo los granos en un campo magnético, y calcinando-



los después, se obtiene un producto energético máximo de (BH) max = $3,44 \cdot 10^6$ G.Oe. Por otra parte se conocen igualmente materiales ferromagnéticos que presentan por una parte, una fase ferromagnética, y por otra parte tienen una fase no ferromagnética, Se conocen igualmente ferritas dulces, que tienen óxidos de manganeso y zinc, ó de níquel, o zinc junto con el óxido de hierro, y en ellos se dá importancia a la fuerza coercitiva y permeabilidad elevadas.

55 Para este tipo de imanes, se emplea la calcinación del polvo de ferrita precalcínada, en una atmósfera reductora, para disminuir la fuerza coercitiva y aumentar la permeabilidad. El producto que se obtiene se expone durante 378 horas a 1.250°C , en una atmósfera de oxígeno lo que permite oxidar completamente la estructura ferrítica. También se conoce la preparación de ferritas con una fuerza coercitiva poco elevada, y permeabilidad elevada por calcinado y enfriamiento en una atmósfera reductora. Esta atmósfera reductora contiene normalmente nitrógeno con adición de 0,05 a 1,5% en peso de grafito coloidal. El calcinado dura 4 horas y se efectúa a 1.240°C . El carbono que tiene la propiedad de transformar el óxido ferrico $\text{Fe} + 3$ en óxido ferroso $\text{Fe} + 2$, desaparece durante el calcinado, y el producto final contiene óxido ferroso divalente Fe O al lado del óxido ferrico trivalente Fe_2O_3 . Los cristales grandes conducen a una permeabilidad elevada y a una fuerza coercitiva reducida.

75 También se conocen procedimientos de preparación de ferritas para imanes que supone la adición del 0,01 a 10% en peso de carbono y después con los óxidos de las ferritas se calcina el conjunto durante una hora



80 en oxígeno y a la temperatura de unos 1.025°C. En este caso interesa que no se produzca reducción de ferrita. El carbono se oxida por la atmósfera de oxígeno y no por el oxígeno contenido en la ferrita. Se obtiene una permeabilidad inicial elevada y un bajo coeficiente de temperatura de esta permeabilidad inicial.

85 El procedimiento de la presente Patente subsana los inconvenientes indicados, y con el mismo se somete el polvo de ferrita precalcificada a una reducción esencialmente situada en la superficie de separación de los cristales con lo que se mejora la adherencia.

90 El polvo de ferrita precalcificada se muele finalmente, según el procedimiento reivindicado, y después el polvo se reduce en una atmósfera reductora a alta temperatura. Luego sigue la operación de compresión y se enfría en unas condiciones tales, que la fase secundaria queda preservada. Como producto obtenido
95 con este proceso se llega a un material magnético nuevo, a base de ferrita de bario, estroncio con o sin ferrita de plomo que tiene una estructura de varias fases, caracterizada porque los cristales de ferritas
100 tienen en la superficie de separación y pudiendolo tener en los centros de adición, una fase secundaria que contiene iones Fe^{+2} .

105 En la hoja gráfica adjunta y a título de ejemplo se representa las características del proceso reivindicado.

La figura -1- representa una visra esquemática de la estructura ferrítica del material imán permanente, preparado según el presente proceso. Los cristales -1- se componen de la fase ferrita primaria, en



110 la cual el hierro se incorpora bajo la forma de óxido trivalente $Fe + 3$. En los límites de los granos de estos cristales se encuentran las fases secundarias -2-, de las cuales por lo menos una parte del hierro, se incorpora bajo la forma de óxido bivalente $Fe + 2$.

115 Las figuras -2- y -3- representan un corte indicando el plan de calcinado, es decir la temperatura en función del tiempo, durante el calentamiento, durante el calcinado, y el enfriamiento ulterior.

120 La figura -4- representa una curva de magnetización $4\pi I = f(H)$. La ferrita precalcinaada en polvo se somete a una reducción selectiva, que se produce principalmente solo en la superficie de separación de los cristales.

125 La fase secundaria se produce solo en la superficie de separación de los cristales o en los centros de adición. La reducción se produce de tal manera, que no afecte a toda la estructura cristalina, y así se evita la reoxidación del $Fe + 2$ en $Fe + 3$ que no es conveniente. Según otra característica del proceso reivindicado, se reduce el polvo molido de una forma selectiva, y a la temperatura elevada en un medio reductor líquido, o corriente gaseoso, luego se comprime, calcina, y enfría en condiciones tales que permitan que subsista la fase secundaria. Como gas se usa el CO_2 el H_2 y gases de descomposición corrientes como el gas de agua.

130 reivindicado, se reduce el polvo molido de una forma selectiva, y a la temperatura elevada en un medio reductor líquido, o corriente gaseoso, luego se comprime, calcina, y enfría en condiciones tales que permitan que subsista la fase secundaria. Como gas se usa el CO_2 el H_2 y gases de descomposición corrientes como el gas de agua.

140 Según otra variante el polvo de ferrita precalcinado, molido y comprimido se reduce selectivamente en una atmósfera de gas reductor, luego se calcina y enfría, de manera que se conserve la fase secundaria.



La reducción selectiva puede producirse durante el calentamiento y el calcinado. Con este proceso se pueden preparar imanes de calcinación de volumen reducido.

145 Una variante más se realiza mezclando el polvo de ferrita precalcificada, a temperatura inferior de la temperatura de calcinado, con productos de adición, luego se comprime y calcina, de forma que la reducción selectiva, se produce por el efecto reductor de los productos de adición. Hay que evitar la reoxidación del Fe^{+2} contenido en la fase secundaria, en Fe^{+3} lo que permite mejorar las propiedades magnéticas en especial la fuerza coercitiva. Este modo de realización permite una preparación económica ya que se evita el proceso de reoxidación atmosférica en oxígeno.

155 Como productos de adición se usan los polvos metálicos oxidantes, que fijan una parte del oxígeno de la estructura ferrítica a los límites de los granos de cristales, cuando se produce la reducción selectiva. También se usan nitritos, boritos o cualquier otra combinación inorgánica, y orgánica que se descomponen fácilmente a temperaturas elevadas y que actúan como reductores. Se emplean preferentemente los óxidos que contienen carbón, ó combinación de carbono, como el grafito.

160 Los productos de adición se añaden en cantidades de grafito, comprendidas entre 0,05 y 1% en peso al polvo de ferrita precalcificada. La mezcla se muele, comprime y calienta rápidamente a la temperatura de calcinado, y después se deja poco tiempo al aire libre. Para evitar la reoxidación puede efectuarse

170



175

el enfriamiento en una atmósfera de argón. El enfriamiento en el aire va bien, cuando la zona de temperatura entre la temperatura de calcinación, y 500°C, puede pasarse rápidamente. Si se produce una débil reoxidación de la fase secundaria esta no actúa desfavorablemente en lo que se refiere a la disminución de la fuerza coercitiva. Como la compresión de la mezcla de polvo se efectúa en un campo magnético, los cristales de ferrita precalcificada que pueden magnetizarse se orientan en la dirección preferente que se desea.

180

185

Si la fase principal se compone de ferrita de bario, y utilizando el proceso de la presente Patente para la preparación de la fase secundaria de Fe^{+2} , la composición obtenida será $BaFe_{18}O_{27}$, $Ba_2Fe_{14}O_{22}$ y/o $Ba_3Fe_{26}O_{41}$. Se calienta de forma, que se llegue rápidamente a la temperatura de calcinado, antes que se produzca una difusión en volumen de los átomos de oxígeno al interior de los cristales, o antes que desaparezca de nuevo la fase secundaria.

190

195

En las ferritas preparadas de acuerdo con la presente Patente, la película de la fase secundaria está finamente repartida, y hace más difícil la formación de germenos y el desplazamiento de las paredes de bloques. Esto supone que la fuerza coercitiva será relativamente elevada, y que se obtendrá una permeabilidad diferencial débil.

200

La dimensión de los granos es uniforme en los imanes permanentes. Esta preparación supone una notable ventaja para alcanzar una favorable relación (B_{Hc}/I_{Hc}) . La inducción permanente aumenta por una



205

disminución del volumen de los poros.

210

El material obtenido de acuerdo con el proceso de la presente Patente posee una fuerza magnética particularmente importante en la orientación magnética preferencial. El producto energético de estos materiales es aproximadamente de 0,5 a 1.10^6 G.Oe, valor superior a los materiales que no presentan una fase secundaria conteniendo Fe $+2$ en los límites de los granos de los cristales.

215

A continuación se reseñan unos ejemplos prácticos de aplicación del proceso reivindicado.

Ejemplo 1..- Los porcentajes se expresan en % en peso:

220

84% de óxido de hierro rojo puro Fe_2O_3 .

14,5% de carbonato de estroncio

1,5% de fluoruro de calcio natural CaF_2 .

225

La mezcla de la composición indicada se le somete a una molienda húmeda, en una solución al 2% de un ácido naftaleno sulfúrico macromolecular, durante unas cuatro horas.

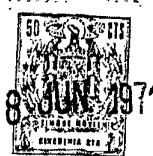
230

Como carbonato de estroncio se emplea un carbonato complejo, que contiene un 5% constituido por $CaCO_3$, $SrSO_4$, $BaSO_4$, SiO_2 , y Al_2O_3 . Este carbonato se prepara a partir del mineral celestina, cuyo componente principal es sulfato de estroncio.

235

La papilla mezclada se seca a una temperatura de $1.100^{\circ}C$ por evaporación del agua en un horno rotativo. La masa seca sufre un calcinado preliminar en un segundo horno durante diez minutos a $1.240^{\circ}C$.

La piezas precalcinadas tienen un momento de saturación de $63 \text{ G. cm}^3/\text{g.}$ por unidad de masa, ya



que después del precalcinado no ha terminado la formación de ferrita, y en las piezas se encuentran todavía un exceso de óxido alcalino terreo.

240 Las piezas precalcinadas se someten durante 48 horas, a una molienda húmeda de solución a 3% de sal de sodio macromolecular, de ácido naftaleno sulfúrico. Al principio de la molienda se añade sobre el peso seco total de las piezas un 0,1% en peso de polvo de grafito. El producto molido se comprime en un filtro prensa, y está sometido a un campo magnético local y muy homogéneo aumentando de 4,2 a 5,8 kOe y a una presión de 300 Kg./cm³. La separación del agua se efectúa por filtración.

250 Después del secado el producto se somete a un calentamiento hasta 600°C, con una velocidad de calentamiento entre 50 y 100°C/hora. A partir de este punto que se indica con la letra -A- de la figura -2-, se continúa el calentamiento hasta la temperatura de calcinado de 1.280°C, con una velocidad de calentamiento de cerca de 1.000°C/hora. Esta operación se hace en un horno de cerámica y en una atmósfera de aire. La velocidad elevada de calentamiento se alcanza porque los productos comprimidos después de llegar a los 600°C. se introducen en un horno cuya temperatura es de 255 1.350°C. Al alcanzar la temperatura de 1.280°C. los granos calcinados se extraen del horno con lo que el calcinado dura solo aproximadamente un minuto. Los puntos -B- y -C- de la figura -2-, son muy próximos y representan el principio y fin del calcinado, El 260 enfriamiento se produce al aire libre y corresponde aproximadamente a la velocidad de calentamiento. Estas clases de imanes permanentes tienen los valores 265



siguientes:

270	Inducción remanente	B_r	= 4,47 kG
	fuerza coercitiva	I^{H_c}	= 2,39 kOe
	producto energético	$(BH)_{max}$	= 4,9 M.GOe
	permeabilidad	μ_{diff}	= 1,00 G/Oe
	relación	(B^{H_c}/I^{H_c})	= 0,99

275 Es destacable la permeabilidad diferencial de solo 1,0 G/Oe.

280 La figura -4- representa una materia de este tipo indicándose el comportamiento de magnetización según la curva α . La pendiente de la curva de desmagnetización partiendo de la inducción remanente B_r es casi nula. Por tanto la permeabilidad es casi la unidad. En el imán permanente preparado según la presente Patente el % en peso de $Fe + ^2$ es de 0,2.

285 Ejemplo 2.- Se utiliza el procedimiento del ejemplo -1- con la diferencia de que se suprime la adición de grafito. El imán obtenido tiene las propiedades siguientes:

290	Inducción remanente	B_r	= 4,32 kG
	fuerza coercitiva	I^{H_c}	= 2,04 kOe
	producto energético	$(BH)_{max}$	= 4,3 M.GOe
	permeabilidad	μ_{diff}	= 1,02 G/Oe
	relación	(B^{H_c}/I^{H_c})	= 0,98

La curva de desmagnetización es la β de la figura -4-.

295 Ejemplo 3.- Se aplica el proceso del ejemplo -1- con la diferencia que se emplea un indicador de calcinado según la figura -3-. Esto significa que el calentamiento desde 600°C hasta la temperatura de calcinado de 1.260°C, se efectúa con la velocidad de 130°C/hora, y la duración del calcinado a 1.260°C es de

300 diez minutos. Los imanes permanentes obtenidos según este proceso tienen las siguientes propiedades:

- inducción remanente B_r = 4,20 kG
- fuerza coercitiva I^H_c = 1,91 kOe
- producto energético (BH) max = 4,1 M.GOe
- 305 permeabilidad μ_{diff} = 1,02 G/Oe
- relación $(B^H_c/I^H_c) = 0,98$

La curva γ de la figura -4-, es la de desmagnetización del presente ejemplo.

310 En virtud de la fuerte presión parcial de óxige no en el horno y la velocidad de calentamiento relativamente pequeña, el polvo de grafito de los productos comprimidos se consume antes que den comienzo la contracción y el calcinado. En consecuencia no se formará la fase secundaria con Fe^{+2} . Por ello el
315 grafito solo, no es suficiente para alcanzar las ferritas objeto del proceso.

Si se varia el proceso del ejemplo -1- actuando en el contenido de grafito, se observa que si este está entre 0,1 y 0,3% se comunica a los imanes unas
320 propiedades excelentes, en lo que se refiere al producto energético. Es posible sin embargo que en el filtrado se pierda un poco de grafito y que en el producto comprimido seco el contenido de grafito sea ligeramente inferior a la cantidad añadida.

325 Variando simultaneamente la velocidad de calentamiento y el contenido en grafito, se ha visto que un calentamiento más lento exige un contenido en grafito más elevado, para alcanzar los resultados deseados, pero que la preferencia debe darse a un contenido en grafito menor, y a un calentamiento rápido.
330 En efecto con un calentamiento lento existe el ries

387747



- 12 -

go de una difusión de los átomos de oxígeno.

335 Si los productos comprimidos con adiciones de grafito, se exponen a distintos tratamientos térmicos antes del calcinado, se observan variaciones importantes en las características de los imanes.

340 Si durante 16 horas se mantienen los productos a 700° se produce una fuerza coercitiva I^H_c muy elevada y una débil inducción remanente Br. Durante el tratamiento por el calor a 700°C⁸⁸ quema la mayor parte del grafito.

345 Si se emplean combinaciones con contenido de carbono, como las que se reproducen a continuación, se consiguen notables mejoras en las propiedades de los imanes permanentes. Así por ejemplo en lugar del grafito se ha añadido:

- 0,8 % en peso de carburo de titanio
- 2,5 % en peso de carburo de tungsteno
- 1,2 % en peso de fundición.

350 La fundición además del hierro tiene los componentes siguientes:

- 4,25% en peso de C
- 1,14% en peso de Si
- 0,22% en peso de Mn
- 355 0,019% en peso de S
- 0,033% en peso de P.

360 El proceso reivindicado es aplicable no solo a los derivados de ferrita de estroncio, sino también a las ferritas de plomo. Así pues, como elemento de partida puede emplearse la composición:

- 81,4 % en peso de óxido rojo de hierro Fe_2O_3
- 18,6 % en peso de carbonato de bario $CaCO_3$.

En este caso se efectúa adición de grafito o



de otras sustancias reductoras análogas,

365

Para el presente procedimiento de preparación de imanes se emplearán los componentes, dispositivos y operaciones básicas propias de la industria, pudiendo variar en cuantos detalles no alteren, cambien o modifiquen la esencialidad del proceso.

==== N O T A ====

370

Se reivindica;-

375

1ª.- Procedimiento para la preparación de imanes permanentes, caracterizado por emplear ferritas de bario, de estroncio y de plomo, cuyo polvo precalcinado se somete a una reducción localizada principalmente, en la superficie de separación de los cristales, con lo que se mejora notablemente la adherencia. Después se efectúa la fase de molturación del polvo de ferrita precalcina da, que se reduce en una atmósfera reductora a elevada temperatura. En una fase posterior, se comprime ^{el polvo} y se enfría adecuadamente para conservar la segunda fase.

380

La estructura es de diferentes fases, y los cristales de ferrita presentan en la superficie de separación una fase secundaria con iones Fe^{+2} , cuyo contenido está comprimido entre 0,1 a 3% en peso en relación con el peso del material.

385

390

2ª.- Procedimiento para la preparación de imanes permanentes, según reivindicación primera, caracterizado por que la reducción se efectúa en una atmósfera gaseosa y la reducción selectiva, se produce durante el calcinado de la siguiente forma. Primero se efectúa un proceso de descomposición a temperatura inferior a la de calcinado, posterior al cual, se mezcla el polvo de ferrita a unos productos adicionales oxidantes debidamente molturados, prensados, ó tratados de forma que se efec

Refi.



395

túa una reducción selectiva en la acción reductora de estas sustancias adicionadas. Como producto de adición se emplean polvos metálicos susceptibles de oxidación, o también carbón o compuestos de carbón.

400

3a.- Procedimiento para la preparación de imanes permanentes, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque, al polvo de ferrita precalcinado se le añade polvo de grafito molido, en la proporción comprendida entre 0,05 y 1 % en peso (especialmente entre 0,1 a 0,3 %). El conjunto se comprime llevándolo a la temperatura de calcinado, operación que se efectúa al aire durante un tiempo corto.

405

4a.- Procedimiento para la preparación de imanes permanentes, según reivindicaciones anteriores, caracterizado, porque a la ferrita puede adicionarsele grafito en una proporción de 0,1 a 1 % en peso, llevando el conjunto a una temperatura de unos 600°C, a una velocidad de calentamiento de cerca de 50°C/hora a cerca de 100°C/hora. Después la temperatura se eleva desde 600°C a la temperatura de calcinado que oscila alrededor de 1.280°C. Esta elevación de temperatura de calcinado que oscila alrededor de 1.280°C, se produce con una velocidad de unos 1.000°C/hora, después se calcina el producto durante un minuto y se enfría rápidamente. El enfriado suele efectuarse en atmósfera de argón. La compresión se efectúa en un campo magnético de forma que se obtenga una orientación preferencial.

410

415

420

424

5a.- Procedimiento para la preparación de imanes permanentes.

Consta

Ref.



la presente memoria descriptiva de quince hojas fo-
liadas escritas por una sola cara.

Barcelona, 18 de Junio de 1.971

P.A.

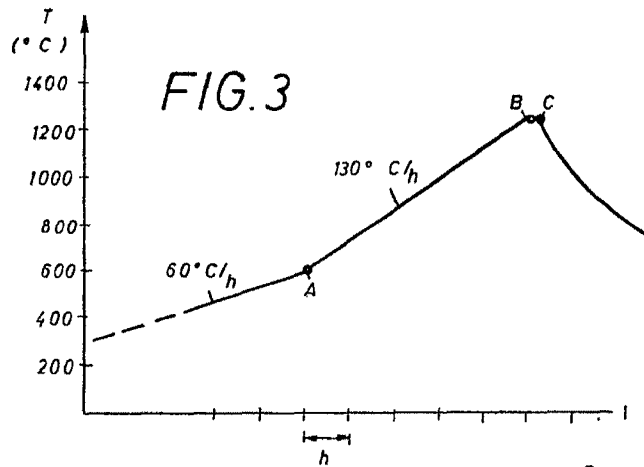
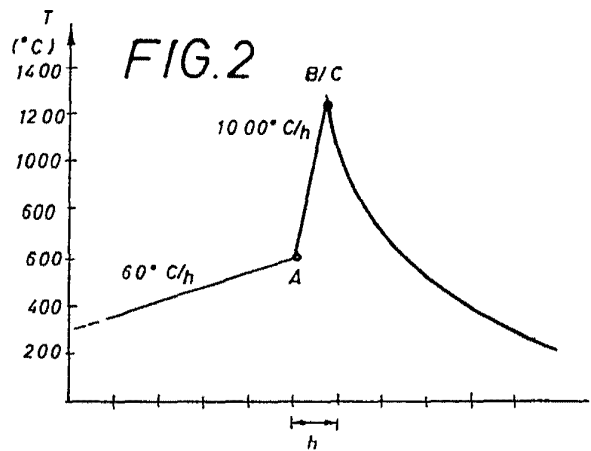
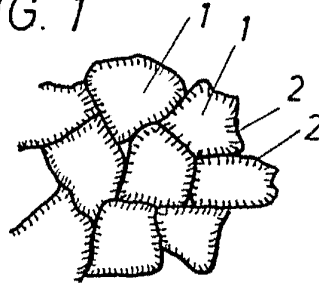
M. LLORT

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'M. Llort', written over a horizontal line.

A handwritten mark or signature in the bottom left corner of the page, possibly a name or initials.

387747

FIG. 1



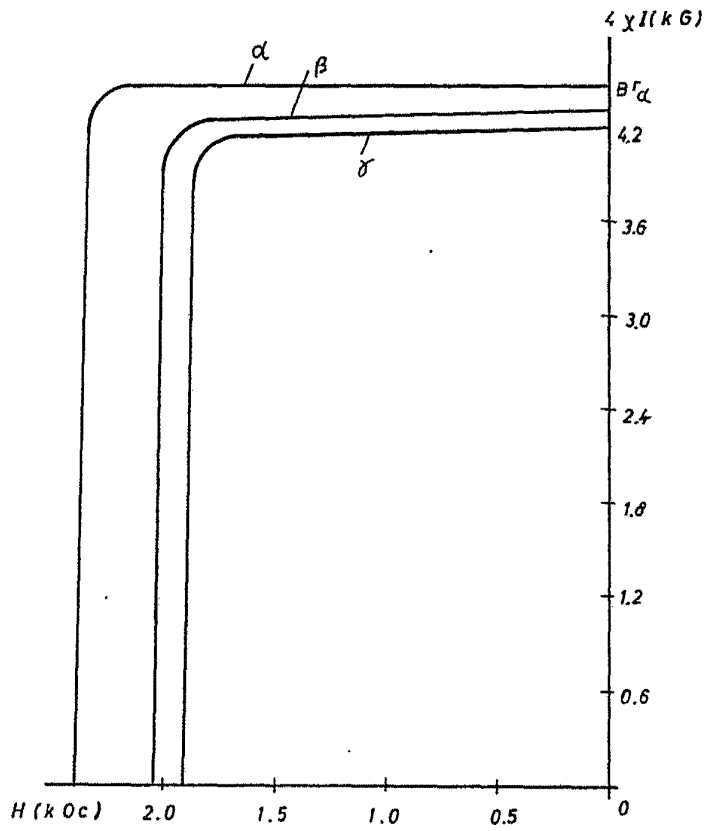
BARCELONA 18 DE JUNIO DE 1941

P. A.
M. LLORI

ESCALA VARIABLE

387747

FIG. 4



BARCELONA 18 DE Junio DE 1971
P. A.

M. LLOR

ESCALA VARIABLE.