

30 JUN 1974



387748

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, calle Mallorca nº 289, por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE MATERIALES DE MAGNETISMO PERMANENTE".

La presente Patente de Introducción tiene por objeto garantizar el derecho a la explotación de un procedimiento para la fabricación de materiales de magnetismo permanente que, en especial, se aplica al tipo de ferrita de bario-plomo.

5

Estos materiales se designan normalmente como magnetoplumbitos, cristalizan en el sistema exagonal, y puede ser descritos por la formula  $M_n Fe_2O_3$  en la cual M puede representar uno o varios de los elementos Ba, Pb y Sr, n es la relación en moles del óxido de hierro a los óxidos bivalentes de metales (Mo) y que en general es igual a 6.

10

Son conocidos los imanes en magnetoplumbito y se utilizan carbonatos de hierro naturales o carbonatos



15

ú óxidos de plomo naturales como productos de partida para hacer el óxido de plomo y óxido de hierro que se tratan con ácido silícico para fabricar los imanes permanentes. Estos imanes quedan con una composición de 65 a 85 mols % de  $Fe_2O_3$ , 35 a 10 mols % de  $PbO$  y 0,5 a 8 mols % de  $SiO_2$ . Del material de partida pueden reemplazarse hasta 75 mols % de carbonato de plomo por carbonato de bario o de estroncio.

20

25

Las sustancias de partida después de la mezcla se calcinan a elevada temperatura para que reaccionen produciendo una ferrita de la composición indicada. Las operaciones de tratamiento en este caso:

30

35

- 1.- Mezclado
- 2.- Granulación
- 3.- Compresión en pastillas
- 4.- Calcinado preparatorio
- 5.- Pulverización
- 6.- Molienda
- 7.- Secado
- 8.- Granulación
- 9.- Compresión
- 10.- Calcinado
- 11.- Imantación.

Las operaciones más costosas son las de calcinado y molienda.

40

45

Hasta el presente se ha buscado efectuar la formación de ferrita en el curso del calcinado preliminar, o sea, hacer posible una reacción al 100 % de los óxidos que sirvan para la formación de la ferrita. La temperatura de calcinado de estas ferritas se sitúa en general por encima de  $1.200^{\circ}C$  y más particularmente alrededor de  $1.300^{\circ}C$  y aún por encima de ese

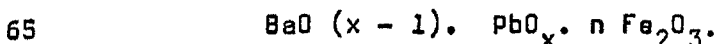


valor. Para alcanzar estas temperaturas se precisan hornos especiales con gran capacidad térmica y grandes cantidades de energía calorífica.

50 El presente proceso se caracteriza porque sucesivamente se efectúan la mezcla, el calcinado preparatorio y una molienda de las primeras materias para formar una ferrita de bario plomo, después se comprime el polvo precalcinado en virutas, y éstas se  
55 calcinan, lo que permite obtener un material con magnetismo considerable.

Siguiendo una característica de la Patente, se emplean 8,5 a 14,5 %, en peso, de  $BaCO_3$ , 7,5 a 14,0% en peso, de  $PbO$  y como complemento óxido de hierro o  
60 compuestos de hierro que libren el óxido de hierro en una proporción correspondiente.

La Patente se extiende a un material de magnetismo permanente obtenido a partir de ferrita de bario y plomo, de fórmula:



siendo  $x = 0,35$  a  $0,50$  y  $n = 4,0$  a  $5,5$  (preferentemente 5 a 5,5).

El material obtenido puede presentarse en forma de polvo, de tiras de magnetismo permanente, alojado  
70 o embebido en aglomerantes.

Los materiales de magnetismo permanente obtenidos según la Patente, tienen, en relación con los conocidos, la ventaja de un efecto de magnetismo permanente más importante, que corresponde a un elevado producto de energía. En el caso de materiales obtenidos de acuerdo con la patente, o sea precalcificados, comprimidos en campo magnético y sometidos al calcinado final, se llega a productos energéticos del orden de (BH)



80 max =  $4 \cdot 10^6$  G. Oe. Si se renuncia a la orientación  
del campo magnético se obtiene un efecto anisotrópico  
en el sentido de la compresión y todavía el producto  
de energía alcanza valores del orden de  $(BH)_{max} = 1,8 \cdot 10^6$   
85 G. Oe. Entonces la inducción permanente es más débil  
en el sentido perpendicular al sentido de la compresión  
y la fuerza coercitiva es más grande que en el sentido  
de la compresión.

El procedimiento reivindicado que somete a las ferritas  
bafío plomo a una mezcla, precalcinado, molienda,  
compresión y calcinado final se basa fundamentalmente  
90 en que las sustancias de partida no son precalcina-  
das en ferrita más que en relación de 85 a 95 % y que  
la composición se elige de manera que el material  
presenta la composición molecular entre los límites de  
la fórmula siguiente:

95  $BaO_{0,5 \text{ a } 0,65} \cdot PbO_{0,5 \text{ a } 0,35} \cdot (4,0 \text{ a } 5,5) \cdot Fe_2O_3$ .

100 Siguiendo un modo de realización del procedimiento se  
emplea, como sustancias de partida, aproximadamente  
8,5 a 14,5 % en peso de  $BaCO_3$ , aproximadamente  
7,5 a 14 % en peso de  $PbO$  y el resto de óxido de  
hierro, o de las combinaciones de hierro que dan el  
óxido de hierro en una relación correspondiente. Estas  
sustancias se calientan previamente entre 900 y 1.200°C,  
durando la operación unos diez minutos. Después del  
105 calcinado previo, se molturan las piezas a un tamaño  
de partículas de 5µ.

Es posible eliminar el calcinado preparatorio, pero  
en este caso se produce una pérdida de producto de  
energía magnética ya que la formación de ferrita  
no es completa.

110 La formación de ferrita viene a ser del 85-95%.



Renunciando al calcinado previo incompleto, se calcina la mezcla manteniendola a 1.150°C. durante 30 minutos. Además de prescindir del precalcinado, se elimina la larga y costosa operación de molienda. Mediante prensas rápidas, se efectúa la compresión de la mezcla granulada de polvos. Las piezas comprimidas se calcinan directamente a menos que están húmedas. En tal caso se intercala una operación de secado. La progresión del calentamiento para llegar a la temperatura de calcinado está comprendida entre 100°C/hora y 500°C/hora o más, después que los comprimidos alcanzan la temperatura por encima de los 600°C. El calentamiento debe progresar a 50°C/hora antes de alcanzar los 600°C.

Los tiempos más largos de calcinación, unos treinta minutos, se utilizan para las temperaturas de calcinado más bajas, o sea de 900 a 950°C., mientras que a las temperaturas de 1.050°C a 1.150°C, basta con uno a diez minutos. A 1.000°C. se considera satisfactorio el tiempo de calcinado de 15 minutos.

Conviene añadir, a los imanes de la presente patente hasta un 2% de un aditivo escogido en el grupo de  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $MgO$  y  $CaO$ . En las condiciones de calcinado de temperaturas bajas y duraciones breves, queda sin reacción una proporción considerable, por lo menos el 20% y normalmente el 50% en peso, de los aditivos. Así se forma una segunda fase de no equilibrio en el cuerpo del imán, mejorando considerablemente la fuerza coercitiva de los imanes, que se producen de acuerdo con esta Patente.

Para comparar el procedimiento reivindicado con los procedimientos conocidos, cuyas fases se han gene



realizado anteriormente, se reproducen las operaciones de proceso:

- 145
- 1.- Mezcla
  - 2.- Granulación
  - 3.- Compresión
  - 4.- Calcinado
  - 5.- Imantación

150 Las operaciones de mezcla y circulación, pueden reemplazarse por la de molienda húmeda, que supone hacer una papilla que se vierte en los moldes.

Para que el producto de energía sea elevado, es preciso que las virutas se compriman en un campo magnético antes del calcinado definitivo. Este campo magnético debe ser superior a 1 kOe.

155

A continuación se reproducen algunos ejemplos del proceso de la patente.

Ejemplo 1.- Las materias primas siguientes se mezclan con agua y moltura durante cuatro horas.

160

77,5 % en peso de  $Fe_2O_3$  (Pureza 99,1%)

11,5 % en peso de  $PbO$  (Pureza 99 %)

11,0 % en peso de  $BaCO_3$  (Pureza 99 %)

Cada dos partes en peso de mezcla de polvo, supone el empleo de una parte de agua. La mezcla dura diez minutos y se procede a un calcinado preparatorio a 1.100°C. en un horno tubular giratorio. Las piezas precalcinadas, reaccionan en un 94 % pasando a ferrita solo el porcentaje indicado. Se muelen las piezas precalcinadas a una granulometría de unos cinco micrones.

165

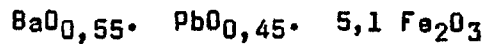
170

La molienda húmeda dura 80 horas. Luego se comprimen las virutas bajo una presión de 250 Kg/cm<sup>2</sup> y en presencia de un campo magnético de 3 kOe. Final-



175 mente se produce el calcinado a 1.150°C. que dura unos treinta minutos.

Los materiales fabricados tienen aproximadamente la composición siguiente:



180 o sea que aproximadamente 10% PbO y aproximadamente 5 mols % de BaO se pierden después del calcinado previo y precisamente en la molienda húmeda. El material obtenido presenta las características magnéticas siguientes:

185  $B_r = 4,12 \text{ kG}$   
 $I_{H_c} = 2,35 \text{ kOe}$   
 $(BH)_{max} = 4,0 \text{ MGOe.}$

190 Ejemplo 2.- Se aplica el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, con la diferencia de que el calcinado previo se efectúa a 1.300°C, en lugar de 1.100°C. La reacción de los óxidos para formar la ferrita alcanza hasta un 100%. El producto de energía medido es de  $(BH)_{max} = 2,4 \text{ a } 2,6 \text{ MGOe.}$

195 Ejemplos 3 a 7.- Se sigue el proceso del primer ejemplo, con la diferencia de las composiciones que varían en función de las mezclas de partida. En la siguiente tabla se reproducen los datos de estos diversos ejemplos:

Ejemplo Nº	Composición de partida.			Relación en mols del material calcinado.		(BH) MGOe
	PbO	BaCO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	x	n	
200 3 .....	0	30	70	0	3	2,1
4 .....	28	0	72	1	3	3,0
5 .....	11,5	8,5	80	0,5	6	2,4
6 .....	20	0	80	1	6	2,3
205 7 .....	0	18,5	81,5	0	6	3,4

Ejemplo 8.- Se sigue el mismo procedimiento que



en el 1, salvo que se prescinde de la existencia del campo magnético durante la compresión.

210 En el material calcinado se comprueba que una anisotropía magnética sigue el sentido de compresión. Las características magnéticas son:

$B_r = 3 \text{ kG}$   
 $1H_c = 3 \text{ KOe}$   
 $(BH) \text{ max} = 1,8 \text{ MGOe.}$

215 Ejemplo 9.- Se aplica el mismo proceso que en el ejemplo 7 con la diferencia de que no hay campo magnético presente en la compresión. Entonces se obtiene:

$B_r = 2,3 \text{ kG}$   
 $1H_c = 2,9 \text{ KOe}$   
 $(BH) \text{ max} = 1,2 \text{ MGOe.}$

220 Ejemplo 10.- Se usan las mismas materias primas que en el ejemplo 1, no se efectúa calcinado previo, haciéndose la mezcla, molienda y la compresión sin campo magnético, calcinado durante 30 minutos a 1.100°C. Los valores obtenidos son:

$B_r = 2,3 \text{ kG}$   
 $1H_c = 3 \text{ KOe.}$   
 $(BH) \text{ max} = 1,2 \text{ MGOe.}$

230 Estos valores prueban de que, como se reivindica en esta Patente, es posible simplificar el proceso de fabricación, prescindiendo del calcinado previo, y reduciendo simultáneamente la energía calorífica a consumir, y que a pesar de ello, los resultados son buenos.

235 Ejemplo 11.- 3.875 g (77,5% en peso) de polvo rojo de óxido de hierro  $Fe_2O_3$ , 575 g (11,5% en peso) de polvo de óxido de plomo  $PbO$  y 550 g. (11,0 % en peso) de polvo de carbonato de bario  $BaCO_3$  se mezclan en se



240 co durante diez minutos en un mezclador. Los tamaños  
de cada producto son: 0,75 micrones para el polvo ro-  
jo de  $Fe_2O_3$ , 1,1 micrones para el  $PbO$  y 5,0 micrones  
para el  $BaCO_3$ . A la mezcla de polvos se le añaden  
400  $cm^3$  de una emulsión de cera (con 46 % de cuerpos  
sólidos) y 100  $cm^3$  de agua. El conjunto se mezcla du-  
245 rante 20 minutos hasta que los polvos se granulan bien  
para constituir granulos mixtos de 1,6 mm. diámetro  
medio. La mezcla de granulos se comprime bajo una pre-  
sión de 1.050  $Kg/cm^2$  obteniéndose probetas cilindri-  
cas para ensayo. Las probetas se calcinan al aire du-  
250 rante 15 minutos y 1.020°C. El ascenso de temperatu-  
ra se produce a 170°C/hora. Las piezas calcinadas se  
enfrian al aire y se imantan.

El imán obtenido presenta las siguientes caracte-  
rísticas:

255  $B_r = 2,05 \text{ kG}$   
 $1H_c = 2,8 \text{ kOe}$   
 $4 I_s = 3,55 \text{ kG}$   
(BH) max = 0,8 MGOe.

$I_s$  es el magnetismo de saturación medido a 15,0 Oe.  
260 Es sorprendente observar que la relación  $B_r/4 I_s$  es me-  
yor que 1/2. Esto significa que el imán obtenido es  
ligeramente anisotropico, en el sentido de la compresión.

Ejemplo 12,- Los imanes se preparan como en el  
265 ejemplo 11, con la excepción que la temperatura de cal-  
cinado es de 980°C. El imán obtenido tiene las caracte-  
rísticas siguientes.

270  $B_r = 1,85 \text{ kG}$   
 $1H_c = 3,1 \text{ kOe}$   
 $4 I_s = 3,3 \text{ kG}$   
(BH) max = 0,65 MGOe.



275 Ejemplo 13.- 775 gr. (77,5 % en peso) de polvo rojo de óxido de hierro  $Fe_2O_3$ , 115 gr. (11,5 % en peso) de polvo de óxido de plomo  $PbO$ , 110 gr. (11,0 % en peso) de polvo de carbonato de bario,  $BaCO_3$  y 500  $cm^3$  de una solución acuosa al 3% de nafto-sulfonato de sodio, se someten a una molienda húmeda durante cuatro horas: La papilla obtenida, se comprime en probetas cilíndricas para ensayar. La compresión se 280 efectúa a una prensa de filtrado bajo la presión de 210  $Kg/cm^2$ .

Las piezas brutas de prensa se calcinan como en el ejemplo 11. El imán presenta las características siguientes:

285

$$\begin{aligned} B_r &= 2,02 \text{ kG} \\ I_{H_c} &= 2,95 \text{ kOe} \\ 4I_s &= 3,5 \text{ kG} \\ (BH)_{max} &= 0,8 \text{ MGOe.} \end{aligned}$$

290 Este ejemplo muestra que se obtienen imanes de características sensiblemente iguales tanto si se comprime la papilla como si se comprime la mezcla de polvos.

295 Imanes isotrópicos a ferrita de bario plomo de doble calcinado, en los cuales las materias primas estaban precalcinadas a 980°C durante treinta minutos se someten a una molienda húmeda durante 45 minutos. Luego se secaron, granularon y compactaron en probetas cilíndricas y calcinados como se describe en el ejemplo 11, obteniéndose finalmente el imán de las ca 300 racterísticas siguientes:

$$\begin{aligned} B_r &= 2,25 \text{ kG} \\ I_{H_c} &= 3,2 \text{ kOe} \\ 4I_s &= 3,9 \text{ kG} \\ (BH)_{max} &= 1,2 \text{ MGOe.} \end{aligned}$$



305 Los imanes isotropicos a ferrita de bario simple  
calcinado, se confeccionan como en el ejemplo 1, salp  
vo en las excepciones siguientes: La mezcla inicial  
de polvos supone 81,4 % en peso de  $Fe_2O_3$  y 18,6 % en  
peso de  $BaCO_3$ . La temperatura de calcinado es de  
310 1.220°C. Un imán de estas características presenta  
las características siguientes:

$B_r = 1,7 \text{ kG}$   
 $lH_c = 2,7 \text{ kOe}$   
 $4I_s = 3 \text{ kG}$   
315  $(BH)_{max} = 0,55 \text{ MGDe}$

A pesar de que la temperatura de calcinado es re  
lativamente elevada ya que superan en 200°C, a la de  
los imanes de la Patente, los imanes isotrópicos a fe  
rrita de bario con un solo calcinado, no presentan  
320 las propiedades de los imanes isotrópicos a la ferrita  
de bario plomo de un solo calcinado. Además sus  
propiedades mecánicas resultan inferiores.

El elevado contenido en óxido de plomo de los im  
nes, conforme a la patente, mejora las característi-  
cas mecánicas, ya que actúa como fundente.  
325

La temperatura de calcinado para los imanes a la  
ferrita de bario o de calcinado simple, conforme a la  
presente patente, es 200°C, inferior a la de los ima-  
nes a ferrita de bario fabricados según la técnica co  
nocida. El procedimiento de la presente patente re-  
330 quiere hornos menos costosos.

Como se precisa óxido de plomo, es evidente que  
pueden emplearse los compuestos tales como el carbona  
to de plomo, y el hidróxido de plomo que por el calor  
se descomponen dando el óxido de plomo. El carbonato  
335 de bario se utiliza como fuente de óxido de bario por



lo que se comprende que pueda utilizarse el óxido de bario directamente, ú otro compuesto que admita descomposición como ocurre con el nitrato de bario.

340

El procedimiento reivindicado es de costo reducido para la fabricación de imanes cerámicos isotrópicos en ferrita de bario plomo. Los imanes a ferrita de estroncio plomo, pueden igualmente elaborarse por este proceso a base de sustituir el carbonato de bario por el de estroncio.

345

La figura -1- muestra un imán permanente en forma de disco circular de base -1- y superficie lateral -2- presentando una dirección magnética preferencial en el sentido de la doble flecha -3-. La figura -2- es un corte de un cuerpo de magnetismo permanente en el cual las partículas están en el interior de una masa de materia sintética -4-. La base inferior del imán se indica en -5-.

350

355

El presente procedimiento no se limita a los ejemplos de realización indicados y en el mismo se emplean los materiales, utillajes y operaciones fundamentales de la industria de fabricación de imanes pudiendo variar en cuantos detalles no alteren, cambien o modifiquen su esencialidad.

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

360

Se reivindica;-

365

1.- Procedimiento para la fabricación de materiales de magnetismo permanente, caracterizado por una operación inicial de mezclado de los componentes, a la que sigue un calcinado preparatorio y una molturación de las primeras materias, que permite formar una ferrita de bario y plomo. Después se comprime el polvo, o virutas, calcinadas previamente, efectuando un nuevo

*Handwritten signature*



- 370 calcinado de los residuos, con lo que el material obtenido alcanza un magnetismo considerable. El calcinado preparatorio es de corta duración alrededor de diez minutos y se efectúa entre 1.000 y 1.200°C.
- 375 2ª.- Procedimiento para la fabricación de materiales de magnetismo permanente, según reivindicación primera, caracterizado porque como componentes se emplea de 8,5 a 14,5 % en peso de  $BaCO_3$ , 7,5 a 14,0 % en peso de  $PbO$ , utilizando finalmente como complementos, óxido de hierro o compuestos de hierro, que liberan el óxido de hierro en una proporción correspondiente.
- 380 3ª.- Procedimiento para la fabricación de materiales de magnetismo permanente, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la operación de molienda a que se someten los ladrillos precalcificados, se efectúa hasta que quedan reducidos a un tamaño de grano de unos cinco micrones.
- 385 4ª.- Procedimiento para la fabricación de materiales de magnetismo permanente, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la granulación y compresión según la forma deseada se hace a partir de las primeras materias, en forma de polvo y debidamente mezcladas según la proporción de 8,5 a 14,5 % en peso de  $BaCO_3$ , 7,5 a 14 % en peso de  $PbO$  y el resto en  $Fe_2O_3$  ya que los desperdicios comprimidos solo son calcinados una vez entre 90°C y 1.150°C. luego se enfrían y magnetizan.
- 390 5ª.- Procedimiento para la fabricación de materiales de magnetismo permanente, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el granulado se efectúa mediante un agente aglomerante líquido, tal como el caucho, una materia sintética, ó análoga. La veloci-
- 395

*[Handwritten signature]*



400 dad de puesta a temperatura es por lo menos de 100°C/  
hora en el intervalo de temperatura que va desde  
600°C. hasta la temperatura de calcinado, y la dura-  
ción de esta última operación se escoge hasta 30 mi-  
nutos.

405 6ª.- Procedimiento para la fabricación de materiales  
de magnetismo permanente, según reivindicaciones an-  
teriores, caracterizado porque el material de magne-  
tismo permanente que se obtiene a partir de la ferrita  
de bario plomo, se caracteriza por la formula:

410  $BaO (x - 1)_x \cdot PbO \cdot n Fe_2O_3$ , en la cual los coeficien-  
tes tienen los siguientes valores  $X = 0,35$  a  $0,50$  y  
 $n = 4,0$  a  $5,5$  siendo de preferencia entre  $5,0$  a  $5,5$ .  
La ferrita queda embebida en un material envolvente  
tal como el caucho o una materia sintética.

415 7ª.- Procedimiento para la fabricación de materiales  
de magnetismo permanente, según reivindicaciones an-  
teriores, caracterizado porque la estructura de la  
ferrita después del calcinado preparatorio y antes  
del calcinado final está formada de una manera incom-  
pleta y concretamente entre el 85 y el 95 %.

420 8ª.- Procedimiento para la fabricación de materiales  
422 de magnetismo permanente.

Consta la presente memoria descriptiva de catorce ho-  
jas foliadas escritas por una sola cara.

Barcelona, 30 de Junio de 1.971

P.A.  
M. LLORI

387748

FIG. 1

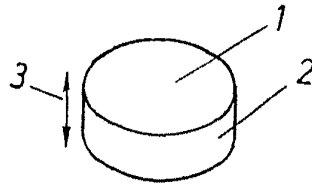
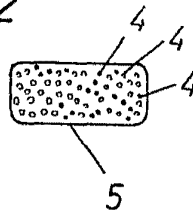


FIG. 2



BARCELONA 30 DE Junio DE 1971  
P. A.

M. LLORI