

5 ENE. 1979



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

(19) ES	(11) NUMERO	(10) A1
(21)	472030	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	26 Julio 1978	

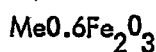
472,030

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C01G	
(64) TITULO DE LA INVENCION		
"Método para la obtención de ferrita de estroncio"		
(71) SOLICITANTE (S)		
Consejo Superior Investigaciones Científicas		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Serrano, 117 - Madrid-6		
(72) INVENTOR (ES)		
D. Aurelio Martín Blanco y D. Francisco Carmona González		
(73) TITULAR (ES)		
Consejo Superior Investigaciones Científicas		
(74) REPRESENTANTE		
D. Javier Trueba Gutiérrez		

MEMORIA DESCRIPTIVA

Son de sobra conocidas las propiedades de las ferritas exagonales de fórmula general



siendo Me alguno de los metales: Sr, Ba, Pb.

5 Estos compuestos, con o sin aditivos, se aplican a la fabricación de imanes permanentes. Su principal atractivo es su bajo coste que, unido a sus características magnéticas intrínsecas, los hacen altamente competitivos frente a otros materiales. - Constituye, por tanto, una importante innovación todo nuevo método de obtención que suponga un abaratamiento, sin detrimento de propiedades magnéticas, o una mejora de propiedades magnéticas sin detrimento en el costo.

10

El método de obtención de ferrita de estroncio que aquí se describe supone, por un lado, menores costes de obtención y, por otro, conduce a materiales de propiedades intrínsecas superiores a las de los obtenidos por métodos convencionales.

Este método transcurre en tres etapas:

15

1a. Etapa. Preparación de las materias primas

La formación de la ferrita tiene lugar, sustancialmente, por la reacción de carbonato de estroncio (SrCO_3) con óxido férrico ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$).

20

La utilización de carbonato de estroncio puro no reporta ventaja alguna y, de hecho, resulta beneficioso utilizar carbonato de estroncio obtenido a partir del mineral celestina, precisamente debido al tipo de impurezas que en este mineral suelen acompañar al sulfato.

Un análisis típico sería el correspondiente a la celestina empleada en el proceso que se menciona más adelante:

25

SrSO_4	93,6 %
BaSO_4	1,9 %
CaSO_4	1,8 %
CaCO_3	1,2 %
SiO_2	1,2 %
Al_2O_3	0,3 %

30

Las impurezas, en la cantidad en que se encuentran presentes, son, unas,

inhibidoras del crecimiento de grano y, otras, beneficiosas con vistas a la sinterización.

Pueden establecerse como límites máximos admisibles los siguientes

5	$BaSO_4$	4 %
	$CaSO_4$	3 %
	$CaCO_3$	3 %
	SiO_2	2 %
	Al_2O_3	2 %

10 pero, en cualquier caso, la suma total del contenido en impurezas no deberá ser superior al 10 %.

Así, pues, el empleo de la celestina constituye un acierto; pero no lo constituye el uso que se hace de este mineral: transformarlo por reducción a sulfuro para, después, transformarlo en carbonato por reacción con carbonato sódico. La transformación del sulfato en carbonato por reacción directa con carbonato sódico es posible e, incluso, recomendable y, sobre todo, en las condiciones que más adelante se detallan.

15 En cuanto a los óxidos de hierro a emplear también cabe hacer consideraciones.

Es de sobra conocido por los investigadores en materiales magnéticos cerámicos que una fórmula tal como αFe_2O_3 es de suyo inexpresiva, pues nada dice, p.ej., acerca de la reactividad del óxido, que influye decisivamente en los parámetros de obtención del material (temperatura de obtención, tamaño de partícula). Sabido es, a este respecto, que un óxido, bajo una etiqueta con la denominación de "químicamente puro" o "para análisis", pudiera muy bien no ser el más recomendable.

25 Existen dos caminos para que el proceso no dependa de la (aleatoria) naturaleza del óxido:

- 1) Utilizar óxidos de procedencia conocida; como son, p.ej., los óxidos minerales de composición definida y reproducible, o los óxidos de desecho de la industria siderúrgica.
- 2) Utilizar óxidos obtenidos por un procedimiento normalizado.

30 Los óxidos minerales contienen impurezas, que pueden resultar beneficiosas a efectos de sinterización.

Son beneficiosos, como ya hemos apuntado en el caso de la celestina, la si

lice y la alúmina. También pueden serlo (en pequeñas cantidades) óxidos tales como el K_2O , Na_2O , MgO , MnO , etc. Ahora bien, no es de esperar que estos últimos se encuentren en el mineral como tales óxidos, sino, más bien, en forma de silicatos.

5 Tanto la sílice como los silicatos tenderán a reaccionar con el carbonato de estroncio, en detrimento de la formación de ferrita. Luego, si se emplean minerales con sílice y silicatos, la reacción de formación deberá llevarse a cabo añadiendo previamente carbonato sódico, en cantidad suficiente para neutralizar. Esto viene a imponer un límite a las impurezas expresables en SiO_2 , pues si éstas vinieran en forma de silicatos, su neutralización mediante carbonato sódico podría elevar excesivamente el nivel final de Na_2O , que sólo en pequeñas cantidades favorece la sinterización.

10 Por todo ello, el límite máximo de impurezas expresables en SiO_2 se establece en el 2%.

Las consideraciones en el caso de las impurezas expresables en alúmina serían análogas, y el límite máximo se establece, también, en el 2%.

15 Los óxidos de desecho de la industria siderúrgica se obtienen por métodos reproducibles y su composición es bien conocida.

Por su bajo contenido en impurezas, por no precisar trituración previa (como, en cambio, suele ocurrir con los óxidos minerales) y por lo reproducibles que son las fuentes de suministro, los óxidos de decapado constituyen una materia prima de excepcional calidad, y su utilización en la obtención de ferritas duras constituye una de las reivindicaciones de este método. Sus posibles impurezas (que son las que pueden esperarse en aceros al carbono o en aceros de baja aleación), y el grado de oxidación en que se encuentran, redundan en beneficio del proceso.

20 El procedimiento objeto de esta patente consiste, en una primera etapa, en efectuar la reacción del sulfato de estroncio (y particularmente de la celestina) con carbonato sódico en presencia de óxido de hierro. La reacción tiene lugar agitando y, preferiblemente, mientras tiene lugar una suave molienda, con objeto de que el carbonato, conforme va formándose, vaya quedando íntimamente mezclado con el óxido de hierro.

30 Esta mezcla íntima, que se produce conforme el carbonato de estroncio se va formando, contribuye decisivamente a que la ferrita pueda formarse a temperaturas inferiores a las consideradas "normales".

Las cantidades relativas de celestina, óxido de hierro y carbonato sódico, dependerán de la riqueza de los materiales empleados y del método empleado para efectuar la reacción.

5 Así, por ejemplo, si se emplea un óxido de decapado que no haya recibido un lavado previo deberá emplearse el carbonato sódico en exceso correspondiente.

Un proceso típico (el empleado en la obtención de los materiales a los que se hace referencia en las Figs. 1 y 2 y en la Tabla I) es el siguiente,

Oxido de decapado, lavado con agua de grifo hasta pH neutro.
208 g de celestina por cada Kg de óxido
10 0,59 g de carbonato sódico por cada gramo de celestina
2,22 cm³ de agua de grifo por cada gramo de óxido

Molienda suave, en molino de bolas de porcelana, durante 24 horas.

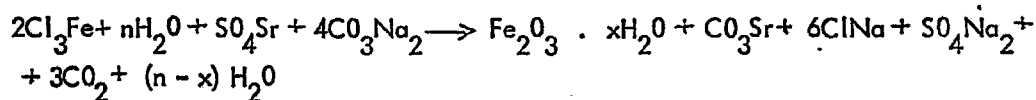
Es evidente que el tiempo de reacción dependerá del método de agitación empleado y, a título orientativo, puede decirse, p.ej., que si con un molino de bolas de porcelana se precisan 12 horas para conseguir la transformación del 92% de la celestina, con un molino centrífugo excéntrico de bolas de carburo de tungsteno no se necesitan más que 2 horas.

20 El producto de la reacción es un polvo formado por una mezcla de óxido de hierro, carbonato de estroncio, restos de sulfato de estroncio, y otros precipitados originados por las impurezas presentes en los materiales de partida, inmerso en un líquido en el que, fundamentalmente, se tiene sulfato sódico en disolución.

Estos restos disueltos se eliminan mediante decantaciones y lavados sucesivos, u otros medios convencionales, y, una vez eliminados, se procede a secar el precipitado.

25 El precipitado, lavado y seco, constituye la materia prima a partir de la cual se obtiene la ferrita.

La obtención del óxido de hierro puede realizarse también de la siguiente manera: Conjuntamente con el proceso de reacción del sulfato de estroncio (y particularmente de la celestina) con carbonato sódico, donde se precipita el carbonato de estroncio, se coprecipita Fe⁺⁺⁺, a partir de una sal férrica, preferentemente cloruro, en forma de carbonato básico, el cual posteriormente por hidrólisis se descompone en óxido férrico hidratado y CO₂ resultando finalmente la reacción:



5 Especialmente favorable para la formación de la ferrita resulta el calentar entre 60 y 70 °C la disolución de cloruro férrico, lo que da lugar por hidrólisis a la formación de FeOOH, que influye decisivamente en la reactividad del óxido de hierro a fin de formar la ferrita con bajas temperaturas de presinterización.

10 El producto de la reacción estará formado por una mezcla de óxido de hierro hidratado, carbonato de estroncio, restos de sulfato de estroncio y otras impurezas insolubles, todo ello en suspensión en un líquido en el que, fundamentalmente, se tiene cloruro sódico y sulfato sódico en disolución.

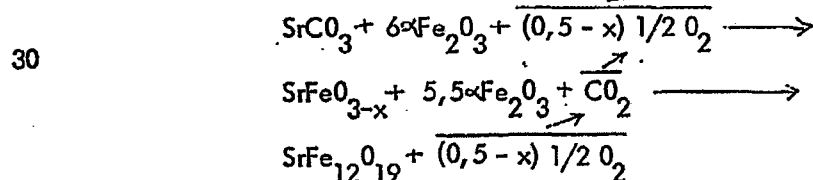
15 Otro camino consiste en precipitar previamente con amoníaco la sal férrica, preferentemente cloruro férrico, obteniendo así un gel de hidróxido férrico, el cual, una vez decantado y sin desecar, se mezcla por agitación o suave molienda con la celestina y CO_3Na_2 durante el proceso de reacción de estos dos últimos componentes, con objeto de que el CO_3Sr , conforme va formándose, vaya quedando íntimamente mezclado con el óxido de hierro. Según el proceso seguido, las cantidades relativas de carbonato sódico a emplear dependerán de que la sal férrica se haya precipitado o no previamente con amoníaco.

20 Tanto en una como otro proceso, los restos disueltos se eliminan mediante decantación y lavados sucesivos, u otros medios convencionales, procediendo a continuación a secar el precipitado que constituye la materia prima a partir de la cual se obtiene la ferrita.

2a. Etapa. Obtención de la ferrita

25 En esta etapa tiene lugar la formación de la ferrita mediante tratamiento térmico, en atmósfera no reductora, de la mezcla obtenida en la etapa 1.

Parece probado que la reacción del carbonato de estroncio con el óxido de hierro, en presencia de aire, que da lugar a la formación de ferrita de estroncio, tiene lugar de acuerdo con el mecanismo siguiente:



y que la reacción, que comienza a unos 900 °C no se completa hasta los 1100 °C. Es decir, que, si la reacción se interrumpe antes de los 1100 °C, el producto que se obtiene constará de una mezcla de ferrita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y la fase intermedia SrFeO_{3-x} . Parecería, pues, conveniente llevar a cabo la obtención a temperaturas elevadas, para garantizar que la transformación ha sido completa. Y, efectivamente, los métodos convencionales de obtención se basan, precisamente, en una reacción previa a temperatura elevada. La desventaja de estos métodos reside en que, puesto que la ferrita comienza a formarse a unos 900 °C, los núcleos formados a temperatura baja experimentan un crecimiento al verse sometidos a temperaturas superiores, con el resultado de que se obtiene una gama muy extensa de tamaños de partícula con gran cantidad de cristales groseros, lo cual va en detrimento de las propiedades magnéticas. Esto obliga a que en los métodos convencionales la reacción de obtención haya de ir seguida de una trituración enérgica, la cual hace disminuir el tamaño de partícula, pero inevitablemente produce defectos en los cristales, lo que a su vez va en detrimento de las propiedades magnéticas. El sinterizado final, a temperaturas elevadas, de hasta 1400 °C, subsana estos defectos, pero da, de nuevo, lugar a un crecimiento de grano.

Una de las ventajas del método objeto de esta patente reside, precisamente, en que la reacción previa de formación pueda realizarse (debido a la calidad de los óxidos empleados y/o a la mezcla íntima lograda mientras tiene lugar la obtención del carbonato) a baja temperatura, entendiendo por baja una temperatura que puede, incluso, no superar los 900 °C. La reacción de los materiales de partida no es completa, pero se obtienen tamaños medios de partícula inferiores a los obtenidos en los procesos convencionales, y la trituración subsiguiente no precisa ser tan enérgica. En el sinterizado final se completa la reacción y se alcanza la densidad deseada. El que la reacción se complete en el sinterizado final también contribuye a que el tamaño medio de partícula no crezca excesivamente, lo cual redundaría a favor de las propiedades magnéticas intrínsecas.

Esta segunda etapa consiste en un calentamiento, a velocidad que puede ser de hasta 10 °C/min, hasta una temperatura igual o superior a 900 °C; un mantenimiento a dicha temperatura máxima no inferior a 15 min., y un enfriamiento a velocidad igual o inferior a 10 °C/min.

En la Fig. 1 se recogen unas medidas por difracción de rayos X que ponen

de manifiesto cómo influyen las temperaturas y tiempos de obtención en la cantidad de ferrita formada, y cómo a 950 °C la cantidad de ferrita formada es notable.

En la Fig. 2 damos cuenta de lo que, en principio, pudiera resultar sorprendente: el campo coercitivo intrínseco de la ferrita obtenida a temperaturas bajas no sólo no disminuye, si no que experimenta un aumento al ser triturada.

3a. Etapa. Operaciones finales

La trituración y ulterior procesado de la ferrita dependerá tanto del equipo de producción de que se disponga como del proceso de obtención que se haya seguido.

Si se han empleado óxidos minerales, óxidos de decapado u otros óxidos que admitan la denominación de convencionales, se deberá simplemente obtener por molienda el tamaño de partícula más adecuado, teniendo en cuenta el proceso que haya de seguirse: prensado, con o sin orientación con o sin aditivos, etc. seguido de un tratamiento térmico de sinterización.

Si se han empleado óxidos obtenidos por técnicas especiales que permitan obtener, de partida, ferrita de propiedades intrínsecas óptimas, el proceso óptimo a seguir, para no destruir tales propiedades y, al propio tiempo, obtener productos finales de densidad óptima, será el prensado en caliente.

El haber obtenido el material a baja temperatura conlleva la posibilidad de sinterizar a temperaturas también relativamente bajas.

En la Tabla I se reseñan algunos ensayos de sinterización, sin orientación previa. Todos los ensayos se realizaron empleando testigos de ferrita de estroncio convencional; y se pone de manifiesto no sólo la superioridad de los materiales obtenidos (en campo coercitivo intrínseco, en producto máximo de energía y en densidad) con respecto al material convencional, si no el hecho notable de que los materiales obtenidos a 950°C sean de propiedades comparables, y en algún aspecto, mejores que los obtenidos a 1050 °C.

Los materiales obtenidos a partir de óxidos especiales presentan propiedades intrínsecas muy próximas a las ideales. Pero la obtención de estos materiales sí que requiere temperaturas de formación que garanticen la total transformación de los materiales de partida; y esto a su vez implica que cualquier operación posterior, tal como una molienda enérgica, o un sinterizado final destinado a densificar el polvo, irá en

perjuicio de las ideales propiedades ya conseguidas.

5 Esto se soluciona sometiendo el polvo a un proceso que, aparte de eliminar operaciones costosas (en energía y tiempo), no altera sustancialmente las propiedades intrínsecas del material. Este proceso es el prensado en caliente: el material se calienta hasta una temperatura que, a lo sumo, será algo superior a la temperatura de obtención, y esta temperatura se mantiene (mientras se somete el material a presión) durante un tiempo muy corto (del orden de 5-30 segundos). Se obtienen así densidades próximas a la densidad de rayos X, pero el tiempo durante el cual el material se ve sometido a temperatura elevada es demasiado corto como para que se produzca un crecimiento de los granos.

10 Lo costoso de la obtención de los óxidos, y del tratamiento de formación a temperaturas convencionales, se ve sobradamente compensado por el hecho de que se suprime la sinterización final y, sobre todo, por el hecho de que se puedan obtener materiales de propiedades magnéticas que, por procedimientos convencionales, no se podrían obtener.

15 El método supone un ahorro tal en cuanto a operaciones finales, que resulta atractivo, también para procesar materiales que, en origen, no presenten propiedades ideales, pues la idea central es la siguiente: a un menor costo, el prensado en caliente permite obtener, con el mismo material de partida, un imán mejor.

20

T A B L A I

Temperatura obtención (°C)	Temperatura sinterización (°C)	H _{ci} (oersted)	(BH) _M (gaussx ⁶ oerstedx10 ⁶)	d (g cm ⁻³)
950	1200	3270	0.94	4.26
	1250	3160	1.21	4.48
1000	1200	3830	0.90	4.19
	1250	3690	1.10	4.50
1050	1200	3960	0.95	4.16
	1250	3800	1.10	4.56
30 Ferrita	1200	3140	0.62	3.94
	Convencional	1250	2940	0.74

REIVINDICACIONES

Se reivindica como de nueva y propia invención la propiedad y explotación exclusiva de:

5

1) "METODO PARA LA OBTENCION DE FERRITA DE ESTRONCIO"

10

caracterizado porque en una primera etapa tiene lugar la reacción en medio acuoso del sulfato de estroncio con carbonato sódico, para obtener carbonato de estroncio, en presencia de óxido de hierro; la reacción se favorece mediante agitación y, preferiblemente, suave molienda, con lo cual se consigue una mezcla íntima de los productos de la reacción; el producto de esta reacción (que es una mezcla íntima de óxido de hierro, carbonato de estroncio, y otros posibles precipitados que pudieran originar las impurezas) convenientemente lavado y secado constituye el material de partida para la ulterior obtención de la ferrita.

15

2) Un método, de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizado por el empleo, como material de partida, de sulfato de estroncio en forma de mineral, conocido con el nombre de celestina, y algún óxido de hierro; la riqueza de la celestina en sulfato de estroncio no deberá ser inferior al 90%; se consideran impurezas aceptables: el bario, el calcio, la sílice, la alúmina.

20

3) Un método, de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por el empleo, como material de partida, de óxidos de hierro obtenidos como subproducto en la industria siderúrgica, y, preferentemente, los óxidos obtenidos en operaciones de decapado. Los óxidos pueden utilizarse tras haber recibido un lavado previo. Sino reciben un lavado previo la cantidad de carbonato sódico a emplear en la reacción deberá ser la adecuada para neutralizar los restos de ácido presentes en el óxido.

25

4) Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por el empleo, como material de partida, de óxidos de hierro obtenidos por técnicas especiales de precipitación química; estas técnicas comprenden:

30

- la coprecipitación del hidróxido de hierro a partir de una sal férrica, preferentemente cloruro, con carbonato sódico, conjuntamente con el proceso de reacción del sulfato de estroncio para formar carbonato de estroncio.
- la precipitación previa con amoníaco del hidróxido de hierro a partir de la sal férrica, preferentemente cloruro previamente hidrolizado a 60 - 70 °C.

5) Método de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2 caracterizado por el empleo, como material de partida, de óxidos de hierro minerales; se consideran impurezas aceptables las equivalentes a $\leq 2\%$ en SiO_2 y a $\leq 2\%$ en Al_2O_3 ; son en general aceptables todas aquellas impurezas que puedan favorecer el ulterior proceso de sinterización.

6) Método caracterizado porque en una segunda etapa tiene lugar la formación de ferrita mediante tratamiento térmico, en atmósfera no reductora, de la mezcla obtenida de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5; el tratamiento constará de un calentamiento, a velocidad que puede ser de hasta $10^\circ\text{C}/\text{min}$, hasta una temperatura igual o superior a 900°C ; un mantenimiento a dicha temperatura máxima no inferior a 15 min., y un enfriamiento a velocidad igual o inferior a $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

7) Método, de acuerdo con las reivindicaciones anteriores, caracterizado por la trituración del producto obtenido en la reivindicación 6 hasta obtener un polvo que, mezclado o no con un aglutinante, es compacto y recibe la forma que convenga antes de recibir la sinterización final.

8) Método, de acuerdo con las reivindicaciones anteriores, caracterizado por la orientación del polvo con anterioridad al prensado, al objeto de obtener un imán anisótropo.

9) Método, de acuerdo con las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el prensado en caliente, del polvo; este prensado en caliente se lleva a cabo calentando el material hasta una temperatura que no sobrepasa en 100°C a la temperatura de obtención de la ferrita, y manteniendo dicha temperatura durante un tiempo que podrá variar entre 5 y 30 segundos, mientras se aplica la presión necesaria para compactar el material.

10) Método, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por la sinterización final del polvo prensado (con o sin aglutinante, orientado o no); la temperatura de sinterización final dependerá de la densidad final que se desee, pero, dado que el proceso reivindicado en esta patente permite sinterizar a temperaturas relativamente bajas, se considerarán como temperaturas de sinterización todas las superiores a 1150°C .

11) "METODO PARA LA OBTENCION DE FERRITA DE ESTRONCIO",

tal y como se describe en el cuerpo de esta memoria y reivindicaciones que consta de doce páginas escritas por una sola cara y dos dibujos.

Juan Pérez

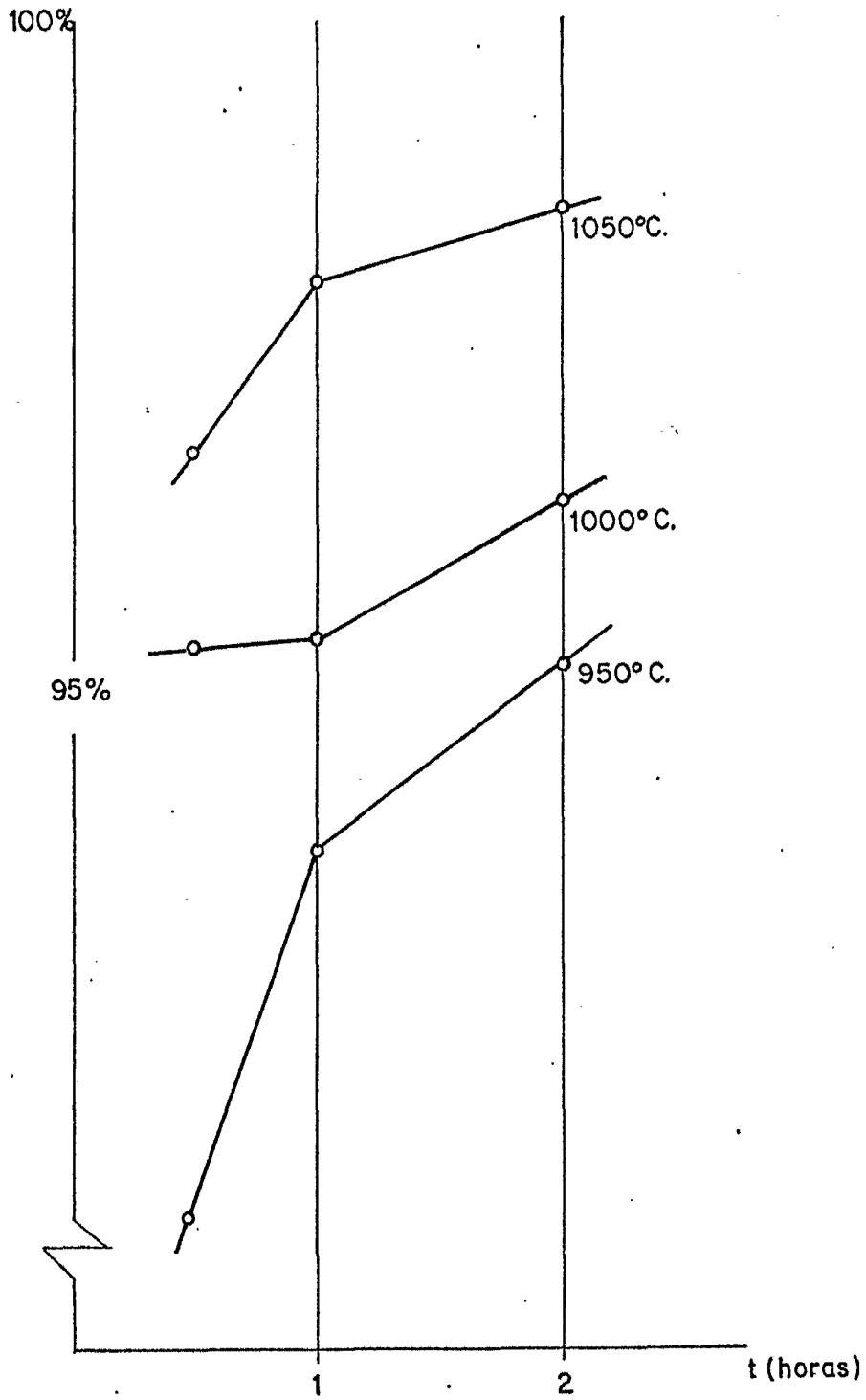


FIG. 1

Madrid, 26 de Julio de 1978

