

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



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) NÚMERO 77487	(10) A 1
(20) FECHA DE PRESENTACION	- 6 FEB. 1978	

PATENTE DE INVENCION

(21) PRIORIDADES: (31) NÚMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
876.355	9 de Febrero de 1.978	EE. UU. de A.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL H 01 F	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(64) TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE UN IMAN PERMANENTE.

(71) SOLICITANTE (S)
AIMANTS UGIMAG S.A.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Avenue d'Uriage, 38.830 SAINT-PIERRE-d'ALLEVARD (Francia)

(72) INVENTOR (ES)
Henri LEMAIRE, Ing., Jean-Marie BOEUF, Ing., Pierre GEREST, Ing.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO y POMBO

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de polvos de ferritas destinadas a ser incorporadas en un aglutinante termoplástico, ó termoendurecible, ó elastómero, para realizar, después de una conformación que permite la -
5 orientación mecánica y/o magnética de las partículas, imanes - permanentes aglomerados flexibles ó rígidos de elevadas características magnéticas, y a los imanes permanentes preparados con el polvo de ferrita óbtenido según este procedimiento.

Para preparar dichos polvos han sido señaladas dos técnicas. La más antigua consiste en calcinar a elevada temperatura, entre 1.200 y 1.300°C, una mezcla de óxido de hierro $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ y de carbonato de bario, de estroncio ó de plomo, de una asociación de estos diversos carbonatos. A la salida del horno de calcinación, la ferrita, en virtud de la elevada temperatura a la -
10 que se ha formado, está fuertemente sinterizada. Es preciso por tanto proceder a una trituración pulsada para conseguir un polvo cuya granulometría esté próxima del micron. Se está entonces -
15 obligado, para regenerar las propiedades magnéticas parcialmente destruidas durante la trituración, a practicar un tratamiento de revenido entre 800 y 1.100°C. El polvo de ferrita está entonces
20 listo para su empleo.

La otra técnica, más reciente, consiste en incorporar a la mezcla de óxidos de hierro y de carbonatos, antes de la -
calcificación, un fundente a fin de favorecer la formación de la -
25 ferrita, a baja temperatura. O bién, este fundente se introduce en una cantidad importante a fin de obtener al calentar un vidrio fundido, como se ha descrito, por ejemplo, en la patente francesa nº 2.048.413, donde el fundente añadido es óxido bórico B_2O_3 en una proporción molar de 26,5 % del total de la mezcla. Esta -
30 técnica conduce a un precio de costo elevado en virtud del cos-

to y de la cantidad importante del fundente de la necesidad imperiosa de eliminarlo del polvo obtenido.

Por el contrario, puede ocurrir que el fundente -y sería más exacto en este caso hablar "de mineralizador"-, se introduzca en la mezcla en una cantidad reducida, del orden de algún %.

5 Se puede así concluir la formación de la ferrita por debajo de 1.100°C, incluso 1.000°C, y ya no es útil practicar una trituración; una simple disgregación, seguida de un lavado ácido con enjuagado es suficiente para que el polvo esté fresco para su -

10 utilización.

En la patente inglesa nº 1.022.969, se han indicado -diversas sales que descienden la temperatura de reacción, por ejemplo, halogenuros (en particular fluoruros) ó cromatos ó boratos y utilizadas para descender la temperatura de calcinación

15 cuando se trata de imanes de ferrita sinterizados (no calandrados).

Aunque los polvos así obtenidos no hayan sido anteriormente ensayados en forma de imán "compuesto" (polvo + aglutinante), pueden ser incorporados a un elastómero y tras el calandrado,

20 que permite conseguir una orientación preferente de las partículas de ferritas, los productos obtenidos tienen características magnéticas expresadas por la energía específica BH max, que se sitúa entre 1 y 1,4 10⁶ G-Oe.

Se ha intentado obtener imanes flexibles que presentan características magnéticas superiores a 1,4 10⁶ G-Oe mejorando este procedimiento.

25

Así pues, la patente francesa nº 2.104.252 describe la utilización como mineralizador de una mezcla NaF + PbO. Pero, - para obtener buenas características magnéticas, es preciso partir

30 de un óxido de hierro particular Fe₂O₃ acicular, de gran superfi

cie específica ($> 20 \text{ m}^2/\text{g}$) que constituye una materia prima costosa. Además, el empleo del óxido de plomo es bastante delicado, en virtud de su gran toxicidad.

La patente francesa nº 2.104.251 propone añadir como mineralizador ó bien una mezcla $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{NaF}$, ó bien cloruro de bario BaCl_2 . Se consiguen características magnéticas interesantes, pero los procedimientos descritos ponen de manifiesto graves inconvenientes desde el momento mismo que se les traslada al terreno industrial. Así pues, Bi_2O_3 presenta el mismo inconveniente que PbO , puesto que es bastante tóxico.

En el caso de BaCl_2 , se forma durante la calcinación, ácido clorhídrico que puede provocar la destrucción parcial de la ferrita. En ambos casos y, más en particular en el segundo, la temperatura de calcinación es bastante elevada, superior a 1.000°C , y la disgregación del producto calcinado se efectúa difícilmente. Para conseguir las características magnéticas indicadas, es necesario proceder a una trituración, lo que obliga a practicar un revenido del polvo calcinado que constituyen por tanto una operación suplementaria.

La presente invención se propone remediar estos inconvenientes: en efecto permite obtener polvos de ferritas incorporables en un aglutinante termoplástico, ó termoendurecible, ó elastómero, a fin de realizar imanes permanentes aglomerados flexibles ó rígidos de elevadas características magnéticas que pueden incluso ir hasta una energía específica BH mas de $1,8 \cdot 10^6 \text{ G-Oe}$, utilizando para preparar la mezcla:

- óxidos de hierro corrientes de procedencias variadas (óxidos naturales, sintéticos ó de recuperación), ó mezclas de estos óxidos,

- productos de adición no tóxicos

sin proceder ni a una trituración ulterior, ni a un revenido de polvos calcinados, y todo ello en condiciones económicas satisfactorias.

Según la invención, el procedimiento de preparación de polvos de ferritas de Ba, Sr y/o Pb, destinados a incorporarse en un aglutinante termoplástico, ó termoendurecible, ó elastómero, para obtener, después de una conformación que permita la orientación mecánica y/o magnética de las partículas de ferrita, imanes permanentes aglomerados flexibles ó rígidos de elevadas características magnéticas, consiste en partir de una mezcla de óxidos de hierro Fe_2O_3 , y de un carbonato de Ba, Sr y/o Pb, en calcinar esta mezcla, en lavarla con ácido, en enjuagarla y en secarla, y se caracteriza porque se añade a la mezcla de partida uno ó varios halogenuros alcalinos y/o alcalino-terreos en proporción total de 0,5 a 15 % (preferentemente uno a 10 %) del peso total de la mezcla y uno ó varios compuestos oxigenados del boro, en particular boratos alcalinos y alcalino-terreos en proporción de 0,2 a 7 % (preferentemente 0,5 a 3 %) del peso total de la mezcla y porque la calcinación se realiza entre 850 y 1.100°C (preferentemente 900 - 1000°C) durante al menos 15 minutos; los imanes permanentes aglomerados obtenidos con los polvos hechos según este procedimiento, presentan características magnéticas notablemente mejoradas, que los distinguen fácilmente de los preparados según el arte anterior.

La entidad solicitante ha comprobado en efecto con sorpresa que la asociación de estos dos mineralizadores presentaba un efecto sinérgico bastante marcado, es decir que los polvos realizados según la invención permiten alcanzar para los imanes aglomerados cualidades magnéticas sensiblemente superiores a las que se obtendrían con cada uno de los mineralizadores tomados por

separado.

La utilización conjunta de estos dos mineralizadores conduce a partículas monocampo independientes del orden de $1 \mu\text{m}$, que poseen una forma caracterizada por una anisotropía elevada, en particular útil para la orientación mecánica.

Además, la introducción de la pequeña cantidad de boro ó de fluor en la red de átomos de oxígeno, puede ser útil para impedir la aparición de defectos durante el calandrado, defectos que cumplen una misión mayor en la inversión de la imantación.

El polvo de material magnético preparado según la invención, presenta una curva de distribución granulométrica que une la coercividad intrínseca de cada tamaño de granos a su fracción volúmica, pudiendo ser controlada esta curva de tal modo que después de haber incorporado el polvo a un aglutinante y calandrado, presente menos de 15 % en volumen de la cantidad de granos con una coercividad intrínseca inferior a 300 Oersteds ó menos de 30 % en volumen de la cantidad de granos con una coercividad de menos de 2.500 Oersteds. En estas condiciones, los imanes presentan siempre una coercividad intrínseca superior a 2.400 Oersteds.

El halogenuro utilizado preferentemente es fluoruro de sodio. El borato utilizado preferentemente es el tetraborato de sosa hidratado $\text{B}_4\text{O}_7\text{Na}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ que se presenta en polvo imperceptible al tacto de gran superficie específica. Se consiguen excelentes resultados cuando la proporción en peso en la mezcla de partida del fluoruro de sodio es de 2 a 5 veces aproximadamente la proporción ponderal en tetraborato y, más particularmente, cuando se tiene de 0,5 a 3 % de $\text{B}_4\text{O}_7\text{Na}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ y 3 a 10 % de NaF .

Los óxidos de hierro utilizados pueden ser de naturaleza muy variada, lo que permite aprovisionarlos en las mejores -

condiciones económicas del momento. Pueden ser óxidos naturales, óxidos sintéticos, óxidos obtenidos por recuperación de productos siderúrgicos (óxidos "expickling") por ejemplo chascando a elevada temperatura una solución de cloruro de hierro, hidróxidos de hierro ó una mezcla de estos diversos óxidos ó hidróxidos. Estos óxidos son triturados hasta llevarlos a una superficie específica superior a $5 \text{ m}^2/\text{g}$. Además podría conformarse con superficies específicas a un más reducidas, si únicamente interesase las características magnéticas de remanencia.

Los óxidos y los carbonatos pueden mezclarse en forma de polvos, en medio líquido y sólido. El carbonato es, preferentemente, carbonato de bario y la relación molar $n = \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{BaCO}_3}$ se sitúa entre 4,6 y 6,2.

Los mineralizadores pueden introducirse en la mezcla ya sea en seco ó bien por vía húmeda.

La mezcla óxido-carbonato-borato-halogenuro, es entonces calcinada entre 900 y 1.000°C en un horno de circulación de aire durante un tiempo que vá de 15 minutos a algunas horas según los materiales de partida. El producto obtenido es entonces disgregado y después lavado por ejemplo con ácido clorhídrico diluido al 5 %, siendo llevado el conjunto durante 15 minutos a ebullición. Finalmente es enjuagado hasta conseguir un pH prácticamente neutro y secado. El polvo es incorporado a una matriz elastómera, termoplástica ó termoendurecible que sirve de aglutinante merced a un mezclador interno. La mezcla polvo-aglutinante sufre entonces una operación de conformación por calandrado, extrusión, inyección ó compresión, que confiere a las partículas de ferrita una orientación mecánica y dá al producto la forma deseada. Esta operación puede realizarse, eventualmente, en presen

cia de un campo magnético, lo que mejora todavía las características magnéticas.

La invención será ilustrada mediante un cierto número de ejemplos particulares procedentes de experiencias hechas por la entidad solicitante, en las condiciones operatorias siguientes:

- mezcla del óxido de hierro, del carbonato de bario del halogenuro por remoción rápida en seco,

- adición de borato disuelto en agua. Se obtiene un lodo que se remueve cuidadosamente antes de secarlo y de disgregarlo,

- calcinación en el horno durante una hora a 950°C y disgregación,

- lavado en una solución de HCl al 5 % llevada al ebullición durante 15 minutos,

- enjuagados sucesivos de 15 minutos en agua a ebullición,

- secado del polvo en una estufa a 150°C,

- introducción en caucho a razón de 90 % de polvo para 10 % de caucho en peso y calandrado.

Las proporciones de los diferentes constituyentes están expresadas en % del peso total de la mezcla de partida. Las características magnéticas obtenidas para el imán flexible, son expresadas con las unidades siguientes:

- | | |
|--|--|
| - inducción remanente después de la saturación | Br en Gauss |
| - Campo coercitivo | Hc en Oersteds |
| - Coercitividad intrínseca | iHc en Oersteds |
| - Energía específica | BHmax en Gauss -
Oersteds X 10 ⁶ |

EJEMPLO 1

En este ejemplo, se ha comparado los resultados obtenidos introduciendo borato solo (A), fluoruro solo (B) y una mezcla borato + fluoruro (C).

5

CUADRO I

10

15

		A	B	C
Mezcla de partida	Fe ₂ O ₃	80,7	77,0	75,8
	BaCO ₃	17,8	17,0	16,7
	NaF	---	6,0	6,0
	B ₄ O ₇ Na ₂	1,5	---	1,5
Resultados.	Br	2520	2460	2650
	Hc	2220	2250	2370
	iHc	3800	4400	3200
	BHmax	1,50	1,43	1,77

20

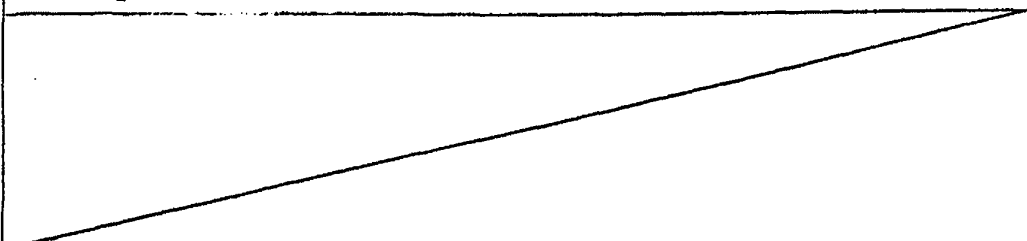
Se comprueba el efecto sinérgico acentuado de la adición fluoruro + borato con respecto a las adiciones de uno ó del otro de los mineralizadores. Este efecto es claro tanto en la inducción como en el campo coercitivo y se traduce por excelencia en la energía específica.

EJEMPLOS 2 a 9

25

Durante otra serie de experiencias, se ha hecho variar simultáneamente las proporciones de NaF y de B₄O₇Na₂. Los resultados aparecen en el cuadro II.

30



CUADRO II

Ejemplos nº	2	3	4	5	6	7	8	9
5 Fe ₂ O ₃	78,2	77,8	77,4	77,0	76,6	76,2	75,8	75,4
BaCO ₃	17,3	17,2	17,1	17,0	16,9	16,8	16,7	16,6
NaF	4,0	4,0	4,0	4,0	6,0	6,0	6,0	6,0
B ₄ O ₇ Na ₂	0,5	1,0	1,5	2,0	0,5	1,0	1,5	2,0
10 Br	2550	2630	2500	2480	2580	2650	2690	2670
Hc	2300	2350	2080	2090	2360	2420	2410	2340
iHc	3400	3200	3700	3700	3500	3650	3000	3250
BHmax	1,55	1,68	1,44	1,43	1,60	1,70	1,75	1,71

EJEMPLOS 10 a 12

15 Se ha sustituido NaF por un cloruro (NaCl) y un yoduro (IK) y el tetraborato de Na, por un diborato de Ca. Los resultados están recogidos en el cuadro III.

CUADRO III

Ejemplos nº	10	11	12
20 Fe ₂ O ₃	76,2	79,5	77,8
BaCO ₃	16,8	17,5	17,2
NaF	6,0	IK 1,5	NaCl 4,0
Ca (BO ₂) ₂	1,0	B ₄ O ₇ Na ₂ 1,5	B ₄ O ₇ Na ₂ 1,0
25 Br	2610	2630	2650
Hc	2370	2230	2390
iHc	3530	3110	3420
BHmax	1,65	1,64	1,71

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, -
así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse -
constar que las disposiciones anteriormente indicadas son sus-
ceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su
principio fundamental.

5

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la fabricación de un imán permanente, de elevada característica magnética a partir de un polvo de ferrita de estructura magnetoplumbita que comprende la incorporación de este polvo en un aglutinante elastómero, termoplástico ó termoendurecible, y una alineación de este polvo por medios mecánicos y/o magnéticos, consistiendo este procedimiento a partir de una mezcla de óxidos de hierro Fe_2O_3 y de al menos un carbonato de Ba, Sr y/o Pb, en calcinar la mezcla, caracterizado porque se añade a la mezcla inicial al menos un halogenuro alcalino y/o alcalino-térreo, en proporción total de 0,5 a 15 % -preferentemente de 1 a 10 %- del peso total de la mezcla y uno ó varios compuestos oxigenados del boro, en particular boratos alcalinos y/o alcalino-térreos en proporción de 0,2 a 7 % -preferentemente 0,5 a 3 %- del peso total de la mezcla y porque la calcinación se realiza entre 850 y 1.100°C -preferentemente 900-1000°C- durante al menos 15 minutos.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el halogenuro alcalino es NaF.

3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el borato alcalino es $B_4O_7Na_2, 10H_2O$.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la proporción ponderal en NaF en la mezcla, está comprendida entre 2 y 5 veces la proporción de tetraborato.

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la cantidad de tetraborato es de 0,5 a 3 % en peso de la mezcla y porque NaF está presente entre 3 y 10 % del peso de la mezcla.

6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el compuesto oxigenado del boro se in-

roduce en estado disuelto.

5 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el material magnético preparado por el procedimiento según la invención tiene su curva de distribución granulométrica de tal forma que después de la introducción de un aglutinante y el calandrado, menos del 15 % en volumen de los granos tenga una coercividad intrínseca inferior a 300 Oerstedes y/o menos del 30 % -en volumen- de los granos tenga una - coercividad intrínseca inferior a 2.500 Oerstedes.

10 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el imán obtenido tiene su coercividad intrínseca superior a 2.400 Oerstedes.

15 9.- Procedimiento para la fabricación de un imán permanente; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina - por una sola cara.

Madrid, - 8 FEB 1979

20 ~~ALMANTIS UGIMAG S.A.~~
J. M. GOMEZ ACEBO Y ROMBU
o. p. Firmados J. Suarez Diaz

25

30