

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y

P A T E N T U T Y M C Z A S O W E G O

81949

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 31.03.1972 (P. 154445)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 31.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 25.11.1975

Kl. 80b,8/135

MKP C04b 35/28

Twórcy wynalazku: Jacek Kulikowski, Andrzej Leśniewski, Stefan Makolągwa
Uprawniony z patentu tymczasowego: Za kład Materiałów Magnetycznych „Polfer”,
Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania ferrytów niklowo-cynkowych o dużej gęstości pozornej

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania ferrytów niklowo-cynkowych o dużej gęstości pozornej dla głowic zapisu magnetycznego poprzez: dobór odpowiedniej temperatury ferrytyzacji mieszaniny surowców, przeprowadzenie bardzo skutecznego przemiatu sferrytyzowanej masy i dobór odpowiedniej temperatury spiekania sprasowanych kształtek.

Ferryt na rdzenie do magnetycznych głowic elektronicznych maszyn cyfrowych, magnetofonów, magneto-widów itp. urządzeń zapisu magnetycznego musi odznaczać się jak najmniejszą porowatością, dużą indukcją magnetyczną nasycenia, wąską pętlą histerezy magnetycznej, dużą rezystywnością oraz małymi stratami na przemagnesowanie w żądanym zakresie częstotliwości. Ponadto wymaga się do materiału, aby był on bardzo jednorodny, wytrzymały mechanicznie, odporny na ścieranie, a jednocześnie dający się obrabiać mechanicznie, umożliwiając wykonanie elementów o żądanym kształcie i bardzo wąskich tolerancjach wymiarowych, szczególnie w odniesieniu do powierzchni czołowej głowicy i jej szczeliny niemagnetycznej.

Znane są sposoby otrzymywania klasycznych ferrytów niklowo-cynkowych, w których na drodze normalnej technologii ceramicznej — mieszania surowców, ferrytyzacji mieszaniny w 700–1200°C, przemiatu sferrytyzowanej masy i prasowania kształtek i spiekania w zakresie temperatur 1250–1350°C — otrzymuje się ferryt stosunkowo dobrze zagęszczony, jednak o gęstości pozornej nie większej od 97% gęstości teoretycznej, o niekontrolowanej wielkości krystalitów, dużej niejednorodności materiału i o dużych stratach, a przy tym wykazujący niekorzystne cechy mechaniczne jak kruchość, ścieralność oraz zła obrabialność szczególnie przy szlifowaniu i polerowaniu kształtek. Takie ferryty, zwane klasycznymi, nie nadają się na rdzenie głowic magnetycznych wyższej jakości, jakimi są na przykład głowice do elektronicznych maszyn cyfrowych oraz głowice wizyjne, gdyż nie spełniają wymienionych wyżej wymagań, stawianych dla materiału na tego rodzaju rdzenie. Wymagania takie spełniają monokrystaliczne elementy z ferrytu Ni—Zn oraz polikrystaliczne ferryty spiekane pod ciśnieniem, czyli tak zwane prasowane na gorąco, jak też spiekane w wysokich temperaturach rzędu 1250–1350°C w tlenie kształtki sprasowane izostatycznie. Opis patentowy St. Zjed. Am nr. 3472780. W tym ostatnim przypadku trudno jednak uzyskać kontrolowany wzrost ziarn materiału, a jeszcze trudniej odpowiednią stałość modułów zespolonej przenikalności magnetycznej w żądanym zakresie częstotliwości.

Wszystkie opisane wyżej metody wytwarzania są pracochłonne i kosztowne, w produkcji masowej nie do zrealizowania bez ogromnych nakładów inwestycyjnych. Cechą wspólną dotychczasowych metod otrzymywania

polikrystalicznych ferrytów niklowo-cynkowych o dużej gęstości jest stosowanie, jak to jest przyjęte w klasycznej technologii ceramicznej, względnie niskiej, od 850°C do 1030°C , temperatury ferrytyzacji mieszaniny składników wyjściowych, podczas gdy temperatura spiekania kształtek jest o ponad 200°C od niej wyższa patrz np opis patentowy St. Zjed. Am nr 3472780, opisy patentowe NRF nr 2010761, nr 1696425.

Celem wynalazku jest opracowanie prostej, ceramicznej metody wytwarzania kształtek z polikrystalicznego ferrytu Ni-Zn na rdzenie do głowic zapisu magnetycznego — która swą prostotą dorównywałaby technologii ferrytów klasycznych, a jednocześnie umożliwiała otrzymanie materiału o własnościach użytkowych równorzędnych do własności ferrytu spiekanego pod ciśnieniem. Cel ten osiągnięto przez zastosowanie znacznie wyższej niż dotąd stosowano temperatury ferrytyzacji mieszaniny składników wyjściowych, a wynoszącej zależnie od składu i przeznaczenia ferrytu od 1120°C do 1280°C ; bardzo dokładne zmielenie sferrytyzowanej masy, gwarantujące otrzymanie średniej średnicy ziarn mniejszej od $1\mu\text{m}$; odpowietrzenie masy i prasowanie z niej kształtek w warunkach uniemożliwiających zapowietrzenie, a następnie spiekanie tych kształtek przez dostatecznie długi czas w temperaturze od 1100°C do 1270°C , jednakże niższej lub co najwyżej równej od temperatury ferrytyzacji mieszaniny składników wyjściowych. Dzięki temu, że w wyniku wysokiej temperatury ferrytyzacji otrzymana masa stanowi przereagowany ferryt, zawierający ponad 95% fazy spinelowej — podczas spiekania kształtek zachodzą już tylko procesy zagęszczania się materiału i wzrostu krystalitów; w związku z tym, dobierając odpowiednio czas spiekania procesy te można kontrolować w celu uzyskania materiału jednorodnego, bez naprężeń wewnętrznych, o dobrze wykształtowanych ziarnach krystalicznych, a co za tym idzie — korzystnych użytkowo własnościach magnetycznych i mechanicznych; osiągnięcie tego jest szczególnie łatwe, gdy doboru czasu spiekania dokonuje się przy założeniu najniższej możliwej do przyjęcia temperatury spiekania. Obniżenie temperatury spiekania kształtek, zwiększenie wielkości ziarn krystalicznych materiału oraz zmniejszenie strat jak również uzyskanie korzystniejszego kształtu pętli histerezy można osiągnąć przez wprowadzenie do mieszaniny wyjściowej lub sferrytyzowanej masy — niewielkich ilości takich tlenków jak CoO , CuO , MnO , SiO_2 i podobnych dodatków uszlachetniających i topnikowych.

Technologia według wynalazku jest prosta i wydajna i może być prowadzona z wykorzystaniem klasycznych urządzeń technologicznych — jest więc również bardzo tania. Zalety technologii wytwarzania ferrytów „gęstych” Ni-Zn, sposobem według wynalazku widoczne są z poniższego przykładu.

P r z y k ł a d I. Mieszaninę tlenków żelaza, niklu, cynku i kobaltu wziętą w proporcji

Fe_2O_3	— 48,8% mol.
NiO	— 18,0% mol.
ZnO	— 31,5% mol.
CoO	— 0,5% mol.

w której uwzględniono domiał metalicznego żelaza, jaki zajdzie w czasie przemiatu masy sferrytyzowanej, poddano procesowi ferrytyzacji w tunelowym piecu płytkowym w temperaturze 1220°C przez okres 5 godzin, otrzymując po ferrytyzacji w pełni przereagowany materiał, zawierający prawie 96% fazy spinelowej, wykazują-

cy wartość namagnesowania właściwego równą $58 \frac{\text{Gscm}^3}{\text{g}}$. Otrzymany produkt ferrytyzacji poddano przemiatu-

wi na mokro w młynach kulowych typu Attritor, a sam proces przemiatu prowadzono tak długo, dopóki zmielony proszek nie wykazał 95% frakcji o średnicy ziarna mniejszej od $0,4\mu\text{m}$ — trwał on 4 godziny. Skład chemiczny tego proszku był: 49,8% mol. Fe_2O_3 , 18,2% mol. NiO , 31,5% mol. ZnO i 0,5% mol. CoO . Z tak zmielonego proszku, na drodze prasowania na mokro odpowietrzonej zawiesiny wodnej proszku, wykonano wypraski, które po dowolnym i dokładnym wysuszeniu, spiekano w tunelowym piecu elektrycznym w temperaturze 1200°C przez okres 24 godzin. Otrzymane kształtki wykazały pozorną gęstość postaciową równą $5,28 \text{ G/cm}^3$, to znaczy gęstość równą 0,99 wartości gęstości rentgenowskiej oraz średnią średnicę ziarna równą $20,3\mu\text{m}$.

Własności magnetoelektryczne otrzymanych kształtek były następujące:

przenikalność początkowa μ_p	= 520 Gs/Oe
indukcja nasycenia przy $H = 20 \text{ Oe}$, B_{20}	= 4260 Gs
natężenie powściągające H_c	= 0,6 Oe
rezystywność dla prądu stałego ρ_0	= $10^4 \Omega \text{ cm}$
temperaturę punktu Curie T_c	= 305°C
zredukowany tangens kąta strat $\frac{\text{tg}\delta}{\mu_p}$	= $100 \cdot 10^{-6}$ przy $f = 1 \text{ MHz}$
	= $250 \cdot 10^{-6}$ przy $f = 2 \text{ MHz}$
	= $300 \cdot 10^{-6}$ przy $f = 4 \text{ MHz}$

z tak wykonanych kształtek producenci głowic wykonali głowice magnetyczne do pamięci taśmowej e.m.c. i głowice do magnetowidu telewizji czarno-białej, które swymi właściwościami i żywotnością nie ustępowały głowicom zawierającym rdzenie wykonane techniką prasowania na gorąco.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania ferrytów niklowo-cynkowych o gęstości pozornej bliskiej gęstości teoretycznej, zawierających oprócz Fe_2O_3 , NiO i ZnO w razie potrzeby dodatki CoO , CuO , MnO , SiO_2 , lub i podobne, który polega na mieszaniu składników wyjściowych, ferrytyzacji mieszaniny, mieleniu sferrytyzowanej masy, a następnie prasowaniu z niej kształtek i ich spiekaniu, z n a m i e n n y t y m, że proces ferrytyzacji mieszaniny prowadzi się w zakresie temperatur $1120-1280^\circ\text{C}$, zależnie od składu chemicznego mieszaniny, przy których następuje pełne przereagowanie ze sobą składników wyjściowych, a produkt ferrytyzacji, zawierający więcej niż 95% fazy spinelowej, miele się aż do uzyskania średniej średnicy ziarna mniejszej od $1\text{ }\mu\text{m}$, korzystnie mniejszej od $0,4\text{ }\mu\text{m}$, a następnie otrzymaną masę odpowietrza się i prasuje się z niej kształtki w warunkach uniemożliwiających zapowietrzenie prasówek, po czym spieka się je w temperaturze w zakresie $1100-1270^\circ\text{C}$, zawsze jednak niższej, korzystnie o $20-30^\circ\text{C}$, lub co najwyżej równej, temperaturze ferrytyzacji mieszaniny składników wyjściowych.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że czas spiekania kształtek dobiera się tak, aby uzyskać żadaną średnią wielkość ziarna spieczonego wyrobu, korzystnie przez okres wystarczająco długi przy najniższej optymalnej temperaturze spiekania.