

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 42572

N. V. Philip's Gloeilampenfabrieken

Eindhoven, Holandia

Kl. ~~18~~ ~~1~~ 1/01

40 d 5/02

Sposób wytwarzania materiałów ferromagnetycznych używanych w szczególności w urządzeniach mikrofalowych

Patent trwa od dnia 18 października 1958 r.

Pierwszeństwo: 21 października 1957 r. (Holandia)

Wynalazek dotyczy ferromagnetycznych materiałów tlenkowych, używanych w szczególności w urządzeniach mikrofalowych.

Jest ogólnie znaną rzeczą, że związek $\text{BeFe}_{12}^{0,19}$ posiada stałe własności magnetyczne. Związek ten posiada strukturę sześcioboku o osi c około 23,3 Å i osi a równej około 5,9 Å. Kryształy te posiadają anizotropowe własności magnetyczne. Ze względu na dużą anizotropię kryształów magnetycznych w kierunku osi sześcioboku kryształów, ciała zbudowane z takich związków mogą być między innymi użyte w technice mikrofalowej, na przykład w przypadkach rotacji Faraday'a, czy rezonansu magnetycznego. Anizotropia magnetyczna może być opisana przy pomocy efektywnego pola anizotropii, które w danym przypadku wynosi około 17.000 Oerstedów. W wyniku tego, rotacja Faraday'a możliwa jest przy długości fali od 1 do 2 cm (15.000 : 30.000 Mc/s), podczas gdy zastosowania rezonansowe możliwe są przy długości około 6 mm (50.000 Mc/s).

Przyłożenie dodatkowego zewnętrznego pola magnetycznego umożliwia rozszerzenie zakresu zastosowań dc mniejszych długości fal. Rozszerzenie w kierunku długości fal jest niemożliwe. Z drugiej strony znane są inne tlenkowe materiały ferromagnetyczne, które mogą być użyte w urządzeniach mikrofalowych dla mniejszych długości fal, a mianowicie ferryty o spiralowej strukturze. Zakres długości fal jest tu określony w odniesieniu do górnej granicy przez minimalne pole magnetyczne potrzebne do nasycenia tych miękkich materiałów magnetycznych, a odnośnie do dolnej granicy, przez maksymalne pole magnetyczne, które w praktyce może być wytworzone w falowodzie. Zastosowanie rezonansu magnetycznego jest więc możliwe w zakresie długości fal od 3 do 15 cm (2.000 do 10.000 Mc/s). Tak więc pozostaje pewien zakres długości fal, w którym znane tlenkowe materiały magnetyczne nie mogą być użyte lub też mogą być użyte tylko przy zastosowaniu silnych pól magnetycz-

nych i stąd konieczność użycia dużych magnesów.

Wynalazek dotyczy materiałów, które ze względu na swą anizotropię magnetyczną mogą być użyte w szczególności w odnośnych zakresach długości fal bez potrzeby użycia silnych zewnętrznych pól magnetycznych.

Wynalazek dotyczy materiału ferromagnetycznego, składającego się z mieszaniny kryształów mających sześcioboczną strukturę krystaliczną podobną do struktury związku $Ba Fe_{12} O_{19}$ i charakteryzuje się tym, że zmieszane kryształy mają skład odpowiadający formule $Ba (1-a-b-c/$

$Sr_a Pb_b Ca_c D_d Me_{d-e/} Co_e Fe_{12-2-f} Mn^{III}_{0,19}$, w której D jest co najmniej

jednym z czterowartościowych metali Tl, Ge, Zr, Hf i Sn, w którym Me jest co najmniej jednym z dwuwartościowych metali Mn, Ni, Zn, Mg i Cu, i w którym

0	≤	a	≤	1
0	≤	b	≤	1
0	≤	c	≤	0,4
0	≤	d	≤	2,5
0	≤	e	≤	1
0	≤	f	≤	3

Anizotropia magnetyczna tych kryształów może być opisana przy pomocy efektywnych pól anizotropii od 16.000 Oerstedów do niższych wartości w kierunku osi sześcioboku. Ze względu na to, że są to materiały tlenkowe, ich oporność właściwa jest stosunkowo duża. Duża oporność właściwa może mieć miejsce w szczególności w materiałach, w których w miejsce Me podstawione jest co najmniej Cu oraz w materiałach zawierających trójwartościowy mangan ($f = 0$).

W zastosowaniach opisanych wyżej materiałów użyto naturalnie ciał zbudowanych z tych materiałów. Ze względu na to, iż w pewnych przypadkach pożądane jest, aby ciała były anizotropowe pod względem magnetycznym, użyto ciał przejawiających pewną strukturę, t. zn. ciał w których cząsteczki są stosunkowo mniej więcej uporządkowane.

Ciała, składające się z materiału ferromagnetycznego zgodnie z wynalazkiem, a w szczególności te, które przejawiają pewną określoną strukturę, mogą być użyte w technice mikrofalowej.

Ze względu na pole anizotropowe tych materiałów, możliwe jest zastosowanie rezonansu magnetycznego w zakresie długości fal od 6 do 30

mm (10.000 — 50.000 Mc/s). O zakresie tym decyduje nie tylko anizotropia, ale również demagnetyzacja.

Przy użyciu ferrytów o strukturze sześciobocznej krystalicznej według wynalazku, dolna granica długości fal może być jeszcze obniżona przez przyłożenie zewnętrznego pola magnetycznego i wówczas długość fali jest określona przez pole anizotropii, demagnetyzację oraz zewnętrzne pole magnetyczne.

Zgodnie z wynalazkiem materiały te wytwarza się przez spiekanie zmielonej odpowiednio dobranej mieszaniny tlenków metali.

Możliwe jest całkowite lub częściowe zastąpienie jednego lub więcej składowych tlenków metali przez związki, które pod wpływem podgrzewania mogą zmienić się w tlenki metali, jak na przykład węglany, szczawiany, i acetyany.

Możliwe jest również całkowite lub częściowe zastąpienie składowych tlenków metali przez jeden lub więcej produktów reakcji dwóch lub więcej składowych tlenków metali, jak np. $Ba Fe_{12} O_{19}$.

Przez określenie „właściwa proporcja”, należy rozumieć stosunek ilości metali w pierwotnej mieszaninie równy stosunkowi w materiałach, które mają być wyprodukowane.

W miarę potrzeby, można najpierw wstępnie podgrzać mieszaninę, sproszkować w ten sposób otrzymany produkt i ponownie podgrzać otrzymany próczek. Ta seria zabiegów może w miarę potrzeby być raz lub kilkakrotnie powtórzona.

Temperaturę podgrzewania (spiekania), czy też procesu ostatecznego podgrzania określa się na około 1000°C do 1450°C, oraz 1200°C do 1350°C. Dla ułatwienia procesu podgrzewania, można dodać czynników spiekających takich jak krzemiany i fluorki.

Opisywane ciała z materiałów ferromagnetycznych mogą być wytwarzane w dwojaki sposób: przez spiekanie mieszaniny tlenków metali itp. przy jednoczesnym nadawaniu im pożądanego kształtu lub

przez sproszkowanie produktu wstępnego podgrzewania i w miarę potrzeby po dodaniu czynnika wiążącego, formowaniu ich w pożądanym kształcie, a następnie ponowne spiekanie.

Ciała, które składają się z opisanych materiałów ferromagnetycznych i wykazują pewną strukturę, można wytwarzać przez skierowanie cząsteczek materiału ferromagnetycznego w określonym kierunku przy pomocy pola magnetycznego, które w stosunku do siebie w pewnym stopniu mogą się swobodnie poruszać, i utworzenie z nich określonego ułożonego

zespołu kryształów. Podgrzanie cząsteczek ułożonych w taki zespół umożliwia utworzenie spójnego ciała.

Najlepiej jest, jeżeli proszek składa się z cząsteczek o pojedynczych kryształach.

Z drugiej strony możliwe jest wykonanie ciał składających się z opisanych powyżej materiałów ferromagnetycznych i przejawiających pewną strukturę, w ten sposób, iż cząsteczki zmielonej i odpowiednio dobranej mieszaniny charakteryzującej się tym, że składa się z tlenków metali i/lub związków, które zmieniają się na tlenki metali w wyniku spiekania oraz/lub związków dwóch lub więcej tlenków składowych metali i że zawiera co najmniej jeden związek ferromagnetyczny, z którego ciało może być wyprodukowane przy pomocy procesu nadania cząsteczkom określonego kierunku w którym to ciele cząsteczki są w stanie pewnego zorientowania skierowuje się w kierunku pola magnetycznego, przy czym cząsteczki te mogą nadal zmieniać wzajemne położenie, a następnie mieszaninę spieka się w ciało stałe.

Również w tym przypadku związek ferromagnetyczny, wchodzący w skład proszku powinien składać się z cząsteczek monokrystalicznych.

Zaletą tej metody jest to, że stosuje się proces nadawania kierunku w stosunku do cząsteczek o wyższej anizotropii niż anizotropia cząsteczek wytwarzanego ciała ferromagnetycznego.

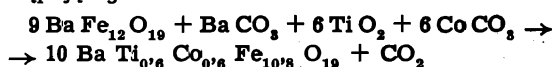
Dla pewnych zastosowań wskazane jest użycie ciał o stosunkowo dużej gęstości. Wymagane to należy uwzględnić w procesie produkcji, a pożądany efekt osiąga się na przykład przez bardzo miłąkie sproszkowanie odpowiednio dobranej mieszaniny oraz wstępne spiekanie w stosunkowo wysokiej temperaturze. Jednakże ten ostatni sposób może mieć ujemne skutki ze względu na to, że pewna mała część żelaza przybiera postać dwuwartościową tak, iż oporność właściwa ciała nadmiernie maleje.

Przykład. Mieszaninę, składającą się z Ba $\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, Ba CO_3 , Ti O_2 i Co CO_3 w stosunku 0,9 mola Ba $\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, 0,1 mola Ba CO_3 , 0,6 mola Ti O_2 i 0,6 mola Co CO_3 co odpowiada związkowi Ba $\text{Ti}_{0,6}\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{10,8}\text{O}_{19}$ miele się z alkoholem we wstrząsanej rozdrabniarce (młynku) przez 8 godzin. Z otrzymanego produktu wykonuje się zawieszinę w acetonie i część jej pod ciśnieniem 1 t/cm² formuje się w płytkę w polu magnetycznym o natężeniu 1000 oerstedów równoległym do kierunku formowania.

Do omawianej mieszaniny możliwe jest zastosowanie procesu nadawania cząsteczkom kierunku, ponieważ w skład jego wchodzi związek Ba

$\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, w którym cząsteczki są w stanie pewnego zorientowania. Płytkę została podgrzana od temperatury pokojowej do 500°C w ciągu 16 godzin oraz od 500°C do 1210°C w ciągu 5 godzin, a następnie spiekania przy temperaturze 1210°C w tlenie przez 2 godziny.

Reakcję tę można przedstawić za pomocą następującego równania:



Gęstość tej płytki wynosiła 3,9 g/cm³, a cporność właściwa 2,10⁴ ohm X cm.

Przy pomocy metody skręcania, (opisanej w Physica No 8 str. 562—565, 1941 r.) uzyskano w czasie formowania azotropię magnetyczną płytki o kierunku pola magnetycznego. Wartość jej wyrażona w efektywnym polu H_A wynosiła 9800 Oerstedów. Przy użyciu dyfraktometra fal stwierdzono na szeregu przykładach, że płytki były zbudowane z cząsteczek o strukturze kryształicznej, podobnej do struktury związku Ba $\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ i że cząsteczki były w stanie prawie całkowicie zorientowanym.

Z płytki wycięto kawałek o rozmiarach 10x3 x 0,15 mm tak, iż trzymilimetrový brzeg był równoległy do kierunku pola magnetycznego w czasie formowania płytki. Płytkę tę przyklejono do małej czworokątnej płytki kwarcowej o grubości 7 mm. Całość umieszczono w prostokątnym falcwodzie 7,1x3,55 mm równoległe do ściany bocznej o wysokości 3,55 mm.

W kierunku prostopadłym do płytki ferromagnetycznej przyłożono pole magnetyczne H_p , dopasowując je do maksymalnego pochłaniania energii w kierunku wstecznym przy częstotliwości 35 000 Mc/s. Następnie zmieniano odległość między płytką i krótszą ścianą boczną w obecności pola H_p aż do osiągnięcia minimalnego tłumienia, co nastąpiło przy odległości 0,6 mm. Omawiane tłumienie jest tłumieniem mikrofal w kierunku propagacji. Wówczas określono stosunek tłumienia d_v , tj. stosunek tłumienia mikrofal w kierunku odwrotnym do kierunku propagacji, do tłumienia w kierunku propagacji i otrzymano, że d_v wynosiło 12,0 a H_p równało się 700 Oerstedów.

W podobny sposób wyprodukowano płytki według reakcji opisanej poniżej, przy czym płytki spiekano w temperaturach, podanych w tabeli. Określono gęstość, oporność właściwą i efektywne pole anizotropowe H_A .

Przy pomocy wyżej opisanej metody zbadano szereg fragmentów płytek. Tabela podaje również wartość tłumienia d i wielkość przyłożonego pola magnetycznego.

Lp	Składniki	Temperatura spiekania °C	Gęstość g/cm ³
1.	BaTi _{0,6} Co _{0,6} Fe _{10,8} O ₁₉	1210	3.9
2.	BaTi _{0,8} Zn _{0,8} Fe _{9,88} Mn _{0,52} O ₁₉	1330	5.0
3.	BaTi _{0,4} Co _{0,4} Fe _{11,2} O ₁₉	1240	4.1
4.	BaTi _{0,5} Co _{0,35} Cu _{0,15} Fe ₁₁ O ₁₉	1260	4.3
5.	BaTi _{1,2} Ni _{1,2} Fe _{9,6} O ₁₉	1275	4.2
6.	BaTi _{1,2} Cu _{1,2} Fe _{9,6} O ₁₉	1275	4.6
7.	BaGe _{1,2} Co _{1,2} Fe _{9,6} O ₁₉	1275	5.1
8.	BaGe _{1,2} Zn _{1,2} Fe _{9,6} O ₁₉	1275	5.1
9.	BaSn _{0,6} Co _{0,6} Fe _{10,8} O ₁₉	1275	4.3
10.	BaSn _{0,6} Zn _{0,6} Fe _{10,8} O ₁₉	1275	4.3
11.	BaZr _{0,6} Co _{0,6} Fe _{10,8} O ₁₉	1275	4.2
12.	BaZr _{0,6} Zn _{0,6} Fe _{10,8} O ₁₉	1275	4.1

cporność właściwa Ω cm	HA Oe	d _v	H _p Oe
2.10 ⁶	9800	12.0	700
5.10 ⁷	9200	15.0	1760
3.10 ⁸	8200	18.5	0
8.10 ⁸	8000	16.8	
3.10 ⁴	5000		
2.10 ⁴	7600		
7.10 ³	7400		
3.10 ²	10000		
5.10 ⁴	6780		
3.10 ⁴	5330		
5.10 ⁵	6900		
3.10 ⁵	4500		

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania materiałów ferromagnetycznych, składających się z mieszaniny krystalicznych związków o sześciobocznej krystalicznej strukturze podobnej do budowy

związku BaFe₁₂O₁₉, znamienny tym, że w mieszaninie kryształów posiadającej skład o następującej formule Ba_{1-a-b-c}/Sr_aP_bCa_cD_dMe_{d-e}/Co_eFe_{12-2d-f}Mn^{III}₀₁₉

w miejsce D podstawia się przynajmniej jeden z trójwartościowych metali Ti, Ge, Zr, Hf i Sn, a w miejsce Me podstawia się jeden w dwuwartościowych metali Mn, Ni, Zn, Mg i Cu, i w którym

$$\begin{array}{lcl} O & \leq & a \leq 1 \\ O & \leq & b \leq 1 \\ O & \leq & c \leq 0,4 \\ O & \leq & d \leq 2,5 \\ O & \leq & e \leq 1 \\ O & \leq & f \leq 3 \end{array}$$

2. Sposób wytwarzania materiałów ferromagnetycznych, według zastrz. 1, znamienny tym, że zmielona odpowiednio dobrana mieszanina tlenków metali i związków, które zmieniają się w tlenki metali pod wpływem spiekania i związków dwu lub więcej tlenków metali, podgrzewa się do temperatury od 1000°C do 1450°C, a najlepiej od 1200°C do 1350°C.
3. Sposób wytwarzania materiałów magnetycznych ciał, według zastrz. 1, znamienny tym, że cząsteczki zmielonej odpowiednio dobranej pierwotnej mieszaniny wprowadza się w pole magnetyczne, przy czym cząsteczki te mogą nadal zmieniać wzajemne położenie, a następnie spieka się je dla uformowania odpowiedniego przedmiotu, przy czym pierwotna mieszanina składa się z tlenków metali i związków, które w wyniku spiekania stają się tlenkami metali, i zawiera co najmniej jeden składnik ferromagnetyczny, z którego materiał może być wyprodukowany przez nadanie cząsteczkom kierunku i w którym cząsteczki są w stanie pewnego zorientowania krystalicznego.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy