

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

PATENTU TYMCZASOWEGO

113423

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 24.12.75 (P. 186002)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 18.07.77

Opis patentowy opublikowano: 27.02.1982

Int. Cl.⁸ H01F 41/02

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
P.R. w J. Instytutu Nauk i Techniki

Twórcy wynalazku: Jacek Kulikowski, Stefan Makolągwa

Uprawniony z patentu tymczasowego: Kombinat Produkcyjno-Naukowy Podzespołów
Elektronicznych Zakład Materiałów Magnetycznych
„Polfer”, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania ferrytów niklowo-cynkowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania ferrytów niklowo-cynkowych o ulepszonych parametrach magnetycznych i mechanicznych, szczególnie o liniowej zależności początkowej przenikalności magnetycznej od temperatury, niskich stratach magnetycznych i wysokiej odporności mechanicznej na wykruszenie i złamanie, przeznaczonych na rdzenie elementów indukcyjnych pracujących przy wysokich częstotliwościach do pasm UKF włącznie.

Znane są sposoby wytwarzania małostratnych niklowo-cynkowych ferrytów przez zastosowanie dodatku kobaltu lub na drodze spiekania kształtek w możliwie niskich temperaturach. Pierwsza metoda pozwala na obniżenie energii anizotropii magneto-krystalicznej materiału w zakresie temperatur użytkowych, ale jej wynikiem jest niekorzystny „siodełkowy” kształt temperaturowej charakterystyki przenikalności magnetycznej.

W przypadku drugiej metody, niska temperatura spiekania kształtek zapobiega tworzeniu się jonów Fe^{2+} w materiale, które są źródłem strat magnetycznych i elektrycznych, ułatwia kontrolę nad rozrostem ziaren krystalitów w czasie spiekania materiału, utrudnia natomiast uzyskanie zadawalającego zagęszczenia spieku a co się z tym łączy obniża wytrzymałość mechaniczną rdzeni na wykruszanie i łamanie. Wiadomo, że rdzenie z ferrytów niklowo-cynkowych przeznaczone do pracy w zakresie wielkich częstotliwości w przypadkach gdy ich gęstość d_r , nie przekracza 80% gęstości teoretycznej d_x materiału w przypadku rdzeni o małych wymiarach rurkowych lub walcowych przeznaczonych do miniaturowych cewek, pękają i kruszą się w czasie obróbki mechanicznej i wtryskowej oraz przy montażu podzespołów. Problem wytrzymałości występuje również w przypadku długich rdzeni prętowych, rdzeni muszlowych i innych.

Z francuskiego opisu patentowego nr 1232764 znany jest sposób obniżania strat ferrytów niklowo-cynkowych przez stosowanie jednocześnie dodatku kobaltu i pięciotlenku wanadu, a z opisu patentowego USA nr 3472780 znany jest sposób zwiększania gęstości spiekanych kształtek ferrytowych przez zastosowanie bardzo drobnociągnistego proszku ferrytowego do prasowania izostatycznego oraz spiekania sprasowanych elementów w temperaturze 1250°C – 1300°C w atmosferze tlenu.

Żaden z tych sposobów nie zapewnia uzyskania elementów o wszystkich wymienionych na wstępie parametrach technicznych. Wynika to stąd, że w znanych metodach wytwarzania niklowo-cynkowych lub niklowych ferrytów nie uwzględnia się czynników decydujących o wynikowym rozmieszczeniu jonów w podsięciach ferrosplinu.

Istotą wynalazku jest także prowadzenie procesu spiekania, w którym przy dobrym zagęszczaniu kształtek wszystkie jony Ni^{2+} zajmują położenie oktaedryczne.

Proces ten jest ułatwiony w przypadku gdy spieczony ferryt posiada strukturę zdefektowaną. Osiągnięcie zdefektowanej struktury krystalicznej jest możliwe przy znacznym stężeniu jonów Fe^{2+} w spiekającym materiale, takim by przy danym całkowitym udziale jonów żelaza zawartość tlenu w ferrytycie była większa od stechiometrycznej. Ponieważ struktura ferrytów niklowych i niklowo-cynkowych wykształca się w zakresie temperatur niższych od 1000°C , a nawet od 900°C natomiast wysokie zagęszczenie spieku uzyskuje się w temperaturach znacznie wyższych, dlatego w celu uzyskania odpowiedniej struktury krystalicznej, a przez to dla zmniejszenia strat materiału i dla poprawy liniowości zmian przenikalności magnetycznej w funkcji temperatury – wygrzewa się spieczone elementy przez minimum 30 minut w 900°C a następnie schładza się je do temperatury pokojowej w taki sposób, aby obniżanie się temperatury od 900°C do 500°C trwało nie krócej niż 4 godziny, korzystnie 4,5 godziny w atmosferze bogatej w tlen. Istnieje możliwość skrócenia czasu przebywania spieczonych elementów ferrytowych w temperaturze 900°C na tyle, że operacja wygrzewania jako dodatkowa może być w ogóle wyeliminowana, realizuje się to poprzez stosowania dodatków takich pierwiastków jak wanad, mangan, tytan zwiększających stężenie defektów sieciowych w ferrytach podczas ich spiekania, przy wyraźnej nadmiarowej niestechiometrii tlenowej materiału podczas spiekania, rdzeni w temperaturach nie wyższych niż 900°C . A proces schładzania rdzeni do temperatury 500°C prowadzi się w czasie możliwie krótkim, korzystnie 2-godzinny, uzależnionym jedynie od konieczności zabezpieczenia rdzeni przed pękaniem podczas szybkiego schładzania.

Zalety wytwarzania ferrytów niklowych i/lub niklowo-cynkowych sposobem według wynalazku obrazują poniższe przykłady.

P r z y k ł a d I. Mieszaninę tlenków, niklu i kobaltu wziętych w proporcji:

Fe_2O_3	– 50,2% mol
NiO	– 42,8% mol
ZnO	– 6,2% mol
CoO	– 0,8% mol

w której uwzględniono domiał metalicznego żelaza, jaki ma miejsce w czasie mielenia, poddano procesowi ferrytyzacji w tunelowym piecu płytkowym w temperaturze 1000°C przez okres około 4 godz. Do otrzymanego proszku dodano 0,5% wag. V_2O_5 i całość poddano przemiałowi na mokro w młynie kulowym typu Attritor przez 4 godziny aby uzyskać średnią średnicę ziarn zmielonego proszku mniejszą od $0,8\ \mu\text{m}$. Po odwodnieniu otrzymanego po przemiale proszku i po dodaniu do niego plastyfikatora, wyprasowano z niego kształtki walcowe o wymiarach $\phi 2,6 \times 6\ \text{mm}$ oraz rdzenie pierścieniowe $\phi 23 \times \phi 14 \times 6\ \text{mm}$.

Gęstość wyprasek była $2,9\ \text{g/cm}^3$. Spiekano je w temperaturze 830°C przez 4 godziny w atmosferze powietrza, szybkość chłodzenia w zakresie temperatur do 500°C była ok. $200^\circ\text{C/godzinę}$.

Otrzymane rdzenie pierścieniowe charakteryzowały się następującymi właściwościami:

przenikalność początkowa	$d_v = 4,8\ \text{g/cm}^3/\text{ok. } 0,9\ d_x/$
	$\mu_i = 26$
zredukowany tangens kąta strat	$\frac{\text{tg}\sigma}{\mu_i} = \begin{matrix} 55 \cdot 10^{-6} \text{ przy } 3\ \text{MHz} \\ 470 \cdot 10^{-6} \text{ przy } 40\ \text{MHz} \end{matrix}$
temperaturowy współczynnik przenikalności początkowej	$\alpha_F = \begin{matrix} 9 \cdot 10^{-6} \text{ dla } T = -20^\circ\text{C}, +20^\circ\text{C} \\ 11 \cdot 10^{-6} \text{ dla } T = +20^\circ\text{C}, +70^\circ\text{C} \end{matrix}$
rezystowność	$\rho_0 = 10^8\ \Omega\text{cm}$

Tak wykonane kształtki walcowe po oszlifowaniu ich wymiarów $\phi 2,3 \times 5,9$ zastosowano do miniaturowych filtrów radiofonicznych o dużej stabilności pracy.

P r z y k ł a d II. Mieszaninę tlenków żelaza, niklu, cynku, kobaltu i manganu wziętych w takiej proporcji, aby ich udział w zmielonym proszku wynosił procentowo:

Fe_2O_3	– 53% mol
NiO	– 20,9% mol
ZnO	– 22,3% mol
CoO	– 0,8% mol
MnO	– 3,0% mol

poddano procesowi ferrytyzacji i przemiałowi jak w przykładzie I (lecz bez dodatku wanadu). Z otrzymanego proszku przygotowano masę plastyczną, z której wytłoczono pręty antenowe o średnicy 11,2 mm. Przygotowanie masy plastycznej i wykonanie z niej prętu odbywało się ogólnie stosowanymi metodami. Wytłoczone pręty spiekano w temperaturze 1220°C, a chłodzono w taki sposób, aby czas ich przebywania w zakresie temperatur od 900°C do 500°C nie był krótszy od 5 godzin. Spieczone pręty, przeznaczone na rdzenie antenowe zakresu średnich i długich fal odbiorników radiowych odznaczały się dużą dobrocią i dużą stabilnością przenikalności w funkcji temperatury.

Ich własności materiałowe były następujące:

gęstość	$d_v = 4,5 \text{ g/cm}^3$
przenikalność początkowa	$\mu_i = 240$
zredukowany tangens kąta	$\text{tg}\sigma = 35 \cdot 10^{-6}$ przy 1 MHz $\mu_i = 60 \cdot 10^{-6}$ przy 2 MHz
temperaturowy współczynnik	$\alpha_F = 2 \cdot 10^{-6}$ dla $T = -20^\circ\text{C}, +20^\circ\text{C}$ $4 \cdot 10^{-6}$ dla $T = +23^\circ\text{C}, +70^\circ\text{C}$
rezystowność	$\rho_0 = 10^7 \text{ cm}$

Przy długości anteny $l=160-170$ mm zmiana indukcyjności cewki ΔL antenowej w zakresie temperatur T od -20°C do $+70^\circ\text{C}$ wyniosła

$$\frac{\Delta L}{L \cdot \Delta T} = (50-180) \cdot 10^{-6}$$

P r z y k ł a d III. Do mieszaniny tlenków żelaza, niklu, cynku, kobaltu wziętych w takiej proporcji, aby ich udział w zmielonym proszku wynosił procentowo:

Fe_2O_3	— 51,5% mol
NiO	— 34,5% mol
ZnO	— 23,3% mol
CoO	— 0,7% mol

dołączono 1% wagowo węglanu manganu oraz 0,2% wagowo krzemionki (SiO_2).

Całość poddano ferrytyzacji w 1000°C przez 4 godziny, a następnie po dodaniu 0,2% wagowo V_2O_5 — przemiałowi jak w przykładzie I, lecz przez 1 godzinę.

Z wysuszonego proszku, po dodaniu plastyfikatora, wykonano granulaty stosując w tym celu suszarkę rozpyłową.

Z granulatu wyprasowano kształtki muszlowe oraz pierścienie o średnicy zewnętrznej: $a/D_z=23$ mm; $b/D_z=12$ mm.

Wszystkie wypraski spiekano w 1180°C przez 4 godziny, chłodząc po spiekaniu w taki sposób, aby spadek temperatury od 900°C do 500°C odbywał się w czasie nie krótszym od 4 godzin.

Otrzymane rdzenie miały następujące własności materiałowe:

$$\mu_i = 90, \alpha_F = (5 \dots 6) \cdot 10^{-6} \quad \text{w każdym przedziale temperatur w zakresie od } -20^\circ\text{C} \text{ do } +70^\circ\text{C}$$

$$\frac{\text{tg}\sigma}{\mu_i} = \frac{30 \cdot 10^{-6}}{90 \cdot 10^{-6}} \quad \begin{matrix} \text{przy 1 MHz} \\ \text{przy 10 MHz} \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} \rho_0 = 10^8 \Omega\text{cm} \\ d_v = 4,8 \text{ g/cm}^3 \end{matrix}$$

Dla porównania: przy ograniczeniu czasu chłodzenia w zakresie temperatur 900°C–500°C do ok. 2 godzin, jak w przykładzie I. Otrzymane rdzenie wykazywały większą nieliniowość charakterystyki zmian przenikalności w funkcji temperatury oraz prawie dwukrotnie większą wartość współczynnika strat w zakresie częstotliwości $f=10$ MHz.

Jak to zostało udowodnione procesy spiekania i/lub wygrzewania rdzeni sposobem według wynalazku pozwalają na wytworzenie niskostratnych dostatecznie zagęszczonych rdzeni z ferrytów niklowych i/lub niklowo-cynkowych, których temperaturowe współczynniki początkowej przenikalności magnetycznej mają zbliżone do siebie wartości w każdym przedziale temperatur w zakresie od -20°C do $+70^{\circ}\text{C}$ lub szerszym. Z kolei wymienione cechy materiału umożliwiają stosowanie tych rdzeni do obwodów rezonansowych LC o dużej dobroci, od których wymaga się dużej stabilności temperaturowej. Zmiany indukcyjności L, będące następstwem zmian przenikalności rdzenia, kompensuje się, zmianami pojemności odpowiednio dobranego kondensatora ceramicznego. Uzyskuje się również dużą wytrzymałość mechaniczną rdzeni, tak że mogą one być wykonywane o małych gabarytach, a następnie poddawane operacjom szlifowania, polerowania czy łączenia z materiałami termoplastycznymi metodą wtryskiwania.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania ferrytów niklowo-cynkowych o liniowej zależności początkowej przenikalności magnetycznej od temperatury, niskich stratach magnetycznych i wysokiej odporności mechanicznej na wykruśzanie i złamanie, przeznaczonych na rdzenie elementów indukcyjnych pracujących przy wysokich częstotliwościach do pasm UKF włącznie, polegający na spiekaniu kształtek uformowanych z przereagowanego proszku ferrytowego w temperaturach powyżej 1000°C i schładzania kształtek w końcowej fazie obróbki termicznej podczas ich schładzania lub osobnym procesie termicznym, zwanym wygrzewaniem, z n a m i e n n y t y m, że rdzenie przetrzymuje się w temperaturze 900°C przez krótki okres, korzystnie przez 30 minut a dalsze schładzanie do 500°C prowadzi się w czasie co najmniej 4,5 godziny w atmosferze bogatej w tlen.

2. Sposób wytwarzania ferrytów niklowo-cynkowych, polegający na spiekaniu kształtek uformowanych z przereagowanego proszku ferrytowego w temperaturach nie wyższych niż 900°C , przy wprowadzeniu dodatków związku manganu, tytanu, wanadu, krzemu i innych do składu podstawowego, które to dodatki oprócz ułatwiania procesu spiekania zwiększają stężenie defektów sieciowych, przy wyraźnej nadmiarowej niestechiometrii tlenowej materiału, z n a m i e n n y t y m, że proces schładzania kształtek ferrytowych do temperatury 500°C prowadzi się w czasie możliwie krótkim, korzystnie 2-godzinnym uzależnionym jedynie od konieczności zabezpieczenia rdzeni przed pękaniem podczas szybkiego schładzania.