

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

49817

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszony: 18. II. 1964 (P 103 772)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 11. IX. 1965

Kl. 12 n, 49/06

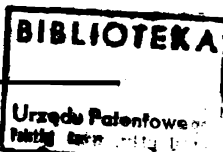
MKP C 01 g

UKD

49/06

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Stefan Makolągwa, mgr inż. Jędrzej Jaworski

Właściciel patentu: Zakład Materiałów Magnetycznych „Polfer”,
Warszawa (Polska),



Sposób wytwarzania ferrytów, zwłaszcza ferrytów manganowo-cynkowych

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania ferrytów, zwłaszcza ferrytów manganowo-cynkowych na drodze syntezy w powietrzu lub w atmosferach kontrolowanych tlenków poszczególnych metali z tlenkiem żelaza, otrzymanym przez utlenianie produktów elektrochemicznego rozpuszczania żelaza w roztworach soli amonowych, prażonym w zakresie temperatur poniżej temperatury syntezy ferrytu.

Przy stosowaniu do produkcji ferrytów, taniego, technicznego tlenku żelaza nie osiąga się wysokich charakterystyk technicznych wytwarzanych materiałów. Produkcja ferrytów z czystych tlenków poszczególnych metali i tlenku żelaza — otrzymanych na przykład przez rozkład termiczny szczawianów lub siarczanów, pozwala osiągnąć wysokie charakterystyki techniczne tworzyw, lecz ze względu na ceny surowców jest droga i w przypadku stosowania siarczanów kłopotliwa technologicznie.

Sposób wytwarzania ferrytów, zwłaszcza ferrytów manganowo-cynkowych według wynalazku pozwala w sposób nie kłopotliwy technologicznie produkować ferryty o wysokich charakterystykach technicznych taniej niż przy dotychczasowych metodach produkcji takich ferrytów.

Tlenek żelaza stanowi ponad połowę udziału wagowego w masie ferrytu. Generalne potanie istniejących metod produkcji ferrytów o wysokich charakterystykach technicznych uzyskuje się dzie-

2

ki zmianie tych metod przez całkowite lub częściowe zastosowanie w produkcji zamiast drogiego tlenku żelaza otrzymywanego przez termiczny rozkład siarczanu czy szczawianu, — taniego, a równie korzystnego pod względem uzyskiwanych własności materiałowych ferrytu, tlenku żelaza otrzymywanego na drodze utleniania produktów elektrochemicznego rozpuszczania żelaza w roztworach soli amonowych, prażonego w temperaturach niższych od temperatury syntezy ferrytu.

W przypadku produkcji ferrytów manganowo-cynkowych według wynalazku tworzywa stabilne uzyskuje się stosując technologię ceramiczną. Praży się tlenek żelaza otrzymany elektrochemicznie w temperaturach 100 — 1200°C. Z kolei tlenek ten miesza się i miele z czystymi tlenkami manganu i cynku w ilościach potrzebnych dla osiągnięcia żadanego składu w zakresie $50 \pm 10\%$ mol. Fe_2O_3 , $30 \pm 10\%$ mol. MnO i $15 \pm 10\%$ mol. ZnO przy zastosowaniu domieszki 0 — 0,5% wagowo tlenku wapnia w przypadku jeśli naturalna zawartość tlenku wapnia w stosowanych surowcach jest niedostateczna.

Zmieloną mieszaninę tlenków formuje się w żądane kształtki stosując ciśnienie prasowania 0,3 — 10 t/cm². Wyprasowane detale syntetyzuje się w zakresie temperatur 1000 — 1400°C przez okres 0,5 — 10 godzin w ochronnej atmosferze azotu lub innego gazu obojętnego z domieszką 0 — 21% tlenu lub w próżni.

Przy wytwarzaniu według wynalazku ferrytów manganowo-cynkowych o wysokich charakterystykach technicznych, potaniecie produkcji uzyskać można również przez zastąpienie, w przypadku syntezy szeregu ferrytów, drogich, czystych tlenków manganu i cynku otrzymywanych na przykład ze szczawianów, tlenkiem manganu uzyskiwanym przez termiczny rozkład węglanu manganu i tlenkiem cynku ze złotą lub farmaceutyczną pieczęcią. Ferryty manganowo-cynkowe syntetyzowane z czystego tlenku żelaza i wspomnianych wyżej tanich tlenków manganu i cynku posiadają własności magnetyczne porównywalne z własnościami ferrytów syntetyzowanych wyłącznie z czystych tlenków.

Przykład: Tlenek żelaza otrzymany elektrochemicznie z żelaza ARMCO E w 0,15 n roztworze chlorku amonu przy gęstości anodowej prądu 0,1 A/cm² prażono w 600°C przez 1 godzinę. Wyprażony tlenek żelaza zmieszano z tlenkiem manganu otrzymanym przez rozkład szczawianu manganu w temperaturze 1050°C przez 2 godziny oraz z tlenkiem cynku otrzymanym przez rozkład szczawianu cynku w temperaturze 550°C przez 1 godzinę. Do mieszaniny wprowadzono domieszkę tlenku wapnia.

Wymienione wyżej tlenki w ilościach odpowiadających składowi (Fe₂O₃)_{0,530} (MnO)_{0,294} (ZnO)_{0,175} (CaO)_{0,001} mieszano i mielono w środowisku wody destylowanej przez 24 godziny w młynku kulowym przy zachowaniu stosunku mieszanina: kule: woda = 1:6:3. Zmieloną na mokro mieszaninę tlenków wysuszone w 150°C i zmielono na sucho w ciągu 24 godzin w młynku kulowym przy zachowaniu stosunku mieszanina: kule = 1:6.

Po suchym przemiale mieszaninę tlenków nawilżono wodnym roztworem alkoholu poliwinylowego, sprasowano wstępnie i zgranulowano. Z tak przygotowanej masy wyprasowano pierścienie o średnicy zewnętrznej 31 mm, średnicy wewnętrznej 6 mm i wysokości 12 mm.

Wyprasowane pierścienie wysuszone w temperaturze pokojowej i syntetyzowano w piecu komorowym z atmosferą ochronną w temperaturze 1285°C przez cztery godziny. Nagrzewanie i chłodzenie pieca prowadzono w atmosferze azotu. Syntezę w temperaturze szczytowej prowadzono w atmosferze azotu z 5% domieszką tlenu. Po ochłodzeniu razem z piecem pierścienie poddano pomiarom.

Razem z próbkami otrzymanymi według wynalazku syntetyzowano w ten sam sposób przygotowane pierścienie z masy, do której zamiast taniego tlenku żelaza otrzymanego elektrochemicznie w roztworze wodnym chlorku amonu — użyto drogi tlenek żelaza uzyskany przez rozkład szczawianu żelaza w 600°C przez jedną godzinę. Otrzymane wyniki magnetyczne dla próbek ferrytu otrzymanego według wynalazku są w pełni porównywalne z wynikami uzyskanymi dla ferrytu syntetyzowanego z zastosowaniem tlenku żelaza pochodzącego z termicznego rozkładu szczawianu żelaza. Wyniki te podane porównawczo w poniższej tablicy świadczą o możliwości

produkcji według wynalazku ferrytów o wysokich charakterystykach technicznych.

Parametr mierzony	Jednostka	Warunki pomiaru	Pierścienie wykonane według wynalazku	Pierścienie wykonane przy użyciu tlenków żelaza, manganu i cynku pochodzenia szczawianowego
1	2	3	4	5
Początkowa przenikalność magnetyczna μ_0	Gs/Oe	f=100 kHz H=5 mOe	2260	2250
Współczynnik strat na histerezę Φ_n	1/Oe	f=100 kHz H=5-20 mOe	510.10 ⁻³	410.10 ⁻³
Zredukowany tangens kąta strat w rdzeniu $\frac{\text{tg} \delta}{\mu_0}$	—	f=100 kHz H=5 mOe	6,2.10 ⁻⁶	5,1.10 ⁻⁶
Współczynnik przyrostu przenikalności przy wzroście pola 5-20 mOe $\delta 20$	1/Oe	f=100 kHz H=5-20 mOe	0,80	1,02
Współczynnik przyrostu przenikalności przy wzroście pola 20-100 mOe $\delta 100$	1/Oe	f=100 kHz H=20-100 mOe	0,64	0,75
Indukcja nasycenia B_s	Gs	układ statyczny H = 10 Oe	3950	3790
Natężenie powściągające H_c	Oe	układ statyczny H = 10 Oe	0,19	0,18
Maksymalna przenikalność statyczna μ_{max}	Gs/Oe	układ statyczny	3310	3580

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania ferrytów, zwłaszcza ferrytów manganowo-cynkowych, **znamienny tym**, że jako tlenek żelaza używany do syntezy ferrytów stosuje się tlenek żelaza otrzymany na drodze utleniania produktów elektrochemicznego rozpuszczania żelaza w roztworach soli amonowych — prażony w temperaturach 100—1200°C, zaś pozostałymi tlenkami są, czysty tlenek manganu i czysty tlenek cynku, korzystnie tlenek manganu uzyskany przez rozkład szczawianu manganu w temperaturze

poniżej 1300°C i tlenek cynku uzyskany przez rozkład szczawianu cynku w temperaturze poniżej 900°C przy czym ciśnienie prasowania kształtek z masy prasowalniczej wynosi 0.3—10 t/cm², temperatura syntezy wynosi 1000—1400°C, a atmosferę ochronną stanowi azot lub inny gaz obojętny z domieszką 0—21% tlenu.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1 **znamienna tym**, że zamiast czystego tlenku manganu o-

trzymywanego ze szczawianu lub siarczanu, do syntezy ferrytów manganowo-cynkowych stosuje się tlenek manganu uzyskany przez termiczny rozkład węglanu manganu.

3. Odmiana sposobu według zastrz. 1 i 2 **znamienna tym**, że zamiast czystego tlenku cynku otrzymawanego ze szczawianu lub siarczanu, do syntezy ferrytów manganowo-cynkowych stosuje się tlenek cynku z pieczęcią złotą lub farmaceutyczną.