



Patent dodatko-  
wy do patentu: \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 15. XI. 1963 (P 102 984)

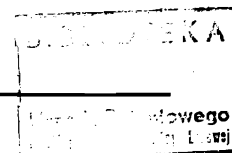
Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Opublikowano: 26. I. 1965

Kl. 21g, 31/03

MKP H 01 **f 1102**

UKD



Twórca wynalazku: mgr inż. Fryderyk Foniok

Właściciel patentu: Zakład Materiałów Magnetycznych „Polfer” Przed-  
siębiorstwo Państwowe, Warszawa (Polska)

## Sposób wytwarzania tlenkowych materiałów ferromagnetycznych stosowanych w układach wielkiej częstotliwości

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu wytwarza-  
nia tlenkowych materiałów ferromagnetycznych —  
ferrytów, stosowanych w układach wielkiej czę-  
stotliwości, szczególnie w układach mikrofalowych.  
Kształtki z tych materiałów o dobranych gabary-  
tach, umieszczone w określony sposób w prowad-  
nicach mikrofalowych, służą do konstrukcji ferry-  
towych układów mikrofalowych, takich jak: izo-  
latory małej i dużej mocy, cyrkulatory, przesuw-  
niki fazy itd.

Wiadomo, że specjalne rodzaje ferrytów — tlen-  
kowych materiałów ferromagnetycznych o spinelo-  
wym typie siatki krystalicznej — poddane oddziały-  
waniu stałego pola magnetycznego, o kierunku  
prostopadłym lub równoległym do kierunku propa-  
gacji fali elektromagnetycznej w ferrycie, wykazują  
własności żyromagnetyczne. Wykorzystanie tych  
własności ferrytów, umieszczonych w prowadnicach  
mikrofalowych, pozwala na konstrukcję ferryto-  
wych układów mikrofalowych o odwracalnym lub  
nieodwracalnym przenoszeniu energii fali elektro-  
magnetycznej.

W zakresie niższych częstotliwości mikrofalowych,  
tj. od 4000 MHz do około 1000 MHz oraz przy du-  
żym poziomie energii fali elektromagnetycznej (moc  
impulsowa większa od 1 MW, moc średnia większa  
od 1 kW) należy stosować specjalne ferryty mikro-  
falowe, które muszą spełniać następujące warunki:  
po pierwsze,

zgodnie ze znanym wzorem na minimalną

częstotliwość „bezstratnego” (ze względu na na-  
sycenie magnetyczne) przenoszenia energii:

$$f_{\min} = \frac{\gamma_{sk}}{2\pi} (4\pi M_s + H_A)$$

muszą wykazywać niską wartość magnetyzacji  
nasycenia  $4\pi M_s$  (od 1400 do 400 Gs), możliwe  
zerowe pole anizotropii magnetokrystalicznej  $H_A$   
i możliwe niską wartość skuteczną współczyn-  
nika żyromagnetycznego  $\gamma_{sk}$ , po drugie — wy-  
kazywać małe straty magnetyczne, określone  
przez szerokość linii rezonansowej ferrytu  
„ $\Delta H$ ”. Dla układów małej mocy wartość  
„ $\Delta H$ ” winna być jak najniższa, dla układów  
dużej mocy minimalna wartość „ $\Delta H$ ” ograniczo-  
na jest „krytyczną” wielkością składowej ma-  
gnetycznej  $h_{x_{kr}}$  fali elektromagnetycznej, zgod-  
nie ze wzorem:

$$\Delta H_{\min} = \sqrt{4h_{x_{kr}} \cdot 4\pi M_s}$$

po trzecie — wykazywać małe straty dielek-  
tryczne, wpływające na wielkość „strat włas-  
nych” ferrytowego podzespołu mikrofalowego,  
szczególnie niepożądanych w układach dużej  
mocy; ponieważ straty dielektryczne są tym  
mniejsze im elektryczna oporność właściwa ma-  
teriału jest większa, ferryty winny wykazywać  
oporność właściwą większą od 0,5 MΩcm i po-  
czwarte — dla układów dużej mocy wykazywać  
wartość temperatury punktu Curie większą od

150°C, gdyż absorbowanie mocy fali elektromagnetycznej (straty własne) powoduje nagrzewanie się ferrytu do stosunkowo wysokich temperatur.

Znane są sposoby na spełnienie poszczególnych warunków wymienionych powyżej. Obniżenie magnetyzacji nasycenia ferrytów uzyskuje się przez zastąpienie części magnetycznych jonów żelaza w siatce spinelu przez jony niemagnetyczne (np.  $\text{Al}^{3+}$ ), lub jony o mniejszym momencie spinowym (np.  $\text{Cr}^{3+}$ ), wtedy najczęściej jednak rośnie wartość pola anizotropii  $H_A$  i współczynnika żyromagnetycznego  $\gamma_{sk}$ . Niską wartość szerokości linii rezonansowej ferrytów „ $\Delta H$ ” poprzez otrzymanie dużej gęstości tworzywa, uzyskuje się na drodze długotrwałego spekania mieszaniny aktywnych tlenków w odpowiednio dobranych temperaturach lub przez dodanie odpowiednich środków ułatwiających spekanie, np.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CuO}$  itp. Uzyskanie odpowiednio wysokiej wartości temperatury punktu Curie jest trudne szczególnie dla materiałów o niskiej wartości magnetyzacji nasycenia ( $4\pi M_s = 500$  Gs), ze względu na rozluźnienie wiązań między magnetycznymi jonami żelaza przez wtrącone jony niemagnetyczne (lub jony o mniejszym momencie spinowym).

Niedogodności te w decydującej mierze usuwa sposób wytwarzania ferrytów według wynalazku. Przez dobór odpowiedniej proporcji jonów trójwartościowych  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{Cr}^{3+}$  w ferrochromicie magnezu o wzorze ogólnym:

$$x_1(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot x_2(\text{Cr}_2\text{O}_3) \cdot y_1(\text{MgO}) \cdot y_2(\text{CuO}) \cdot y_3(\text{MnO})$$

$$(x_1 + x_2 + y_1 + y_2 + y_3 = 1)$$

uzyskano odpowiednio niską wartość magnetyzacji nasycenia i wystarczającą wartość temperatury Curie, co przy równoczesnym doborze sumy tych składników, większej od 50% molowych ( $x_1 + x_2 > 0,5$ ), pozwoliło na uzyskanie niskich wartości pola anizotropii i współczynnika żyromagnetycznego  $\gamma_{sk}$ . Dodatkowo przez dobór odpowiednich surowców i ich wstępną obróbkę cieplną jak również przez dobór temperatury spekania i sposobu studzenia uzyskano niską wartość szerokości linii rezonansowej dla układów małej mocy, a przez zastąpienie części tlenku  $\text{MgO}$  w mieszance wyjściowej przez  $\text{CuO}$  i  $\text{MnO}$  uzyskano podwyższenie wartości oporności właściwej ferrytu o dwa rzędy wielkości przy równoczesnym uzyskaniu założonej wartości szerokości linii rezonansowej „ $\Delta H$ ”.

Wkładki do urządzeń mikrofalowych z materiałów wykonanych sposobem według wynalazku wykazały doskonałe własności użytkowe, co uwidoczniło w podanych przykładach.

Przykład 1. Techniczny wodorotlenek żelaza przepraża się w obrotowym piecu rurowym w temperaturze 750°C, a otrzymany tlenek o zawartości 99,8% wagowych  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , techniczny tlenek chromu  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  i techniczny zasadowy węgiel magnezu  $\text{MgCO}_3$  wzięte w stosunku molowym (w przeliczeniu na czyste tlenki) 35:17,5:47,5 miesza się w ciągu 24 godzin w stalowym młynie kulowym. Uzyskaną mieszaninę speka się wstępnie w temperaturze 1050°C przez okres 5 godzin, rozdrabnia się i miele w stalowym młynie kulowym przez okres 32 godzin. Z uzyskanej masy z dodatkiem wody jako plastifikatora prasuje się pod ciśnieniem

1,5 t/cm<sup>2</sup> pastylki o średnicy 25 mm i wysokości 6 mm. Pastylki te speka się w temperaturze 1345°C przez okres 10 godzin i studzi liniowo do temperatury 150°C z szybkością 100°C/godz. a następnie szlifuje się na szlifierkach płaskich i bezkłowych dla uzyskania krążków o średnicy około 17 mm i wysokości 3 mm. Własności materiałowe uzyskanego ferrytu wyznaczone przez pomiar pastylek, kulek o średnicy 0,8 mm wykonanych z tych pastylek lub na próbkach sproszkowanych, były następujące:  $\Delta H = 260$  Oe;  $\gamma_{sk} = 17,6$  MHz/Oe;  $4\pi M_s = 680$  Gs;  $T_c = 183^\circ\text{C}$ ;  $\rho_0 = 1,06$  MΩcm.

Dwie takie pastylki pomierzone przy małym poziomie mocy w układzie dopasowanego (WFS  $\leq 1,25$ ) cyrkulatora typu „Y” na linii paskowej w pasmie „S”, przy polaryzującym polu magnetycznym o natężeniu 860 Oe wykazały w 7% pasmie przenoszonych częstotliwości tłumienie separacji większe od 20 dB i tłumienie strat mniejsze od 0,3 dB.

Przykład 2. Tlenek żelaza uzyskany w sposób podany w przykładzie 1, techniczny tlenek chromu  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , techniczny zasadowy węgiel magnezu  $\text{MgCO}_3$ , dwutlenek miedzi  $\text{Cu}_2\text{O}$  marki „cz.d.a.” oraz techniczny węgiel manganu  $\text{MnCO}_3$  wzięte w stosunku molowym (w przeliczeniu na czyste tlenki  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CuO}$  i  $\text{MnO}$ ) 35:17,5:40:5:2,5 miesza się, speka wstępnie i rozdrabnia się w sposób identyczny z podanym w przykładzie 1. Z uzyskanej masy z dodatkiem wody jako plastifikatora prasuje się ciśnieniem 1,0 t/cm<sup>2</sup> płytki prostokątne o wymiarach 220 × 15 × 4. Płytki te speka się w temperaturze 1280°C przez okres 20 godzin i studzi liniowo do temperatury 150°C z szybkością 80°C/godz., a następnie szlifuje na szlifierkach płaskich na płytki o wymiarach 160 × 11 × 2,3 mm zakończone ścięciami klinowymi na długości 20 mm.

Własności materiałowe uzyskanego ferrytu wyznaczone przez pomiar płytek, kulek o średnicy 0,8 mm, wykonanych z tych płytek lub na próbkach sproszkowanych, były następujące:  $\Delta H = 260$  Oe;  $\gamma_{sk} = 18,1$  MHz/Oe;  $4\pi M_s = 715$  Gs;  $T_c = 225^\circ\text{C}$ ;  $\rho_0 = 138$  MΩcm.

Dwie takie płytki umieszczone wraz z odpowiednimi płytkami dielektrycznymi ( $\epsilon' = 7$ ,  $\text{tg } \delta \leq 5 \cdot 10^{-4}$ ) w nieobniżonej przewodnicy falowej, spolaryzowane stałym polem magnetycznym o natężeniu 1950 Oe wykazały w 10% pasmie przenoszonych częstotliwości pasma „S” tłumienie zaporowe większe od 22 dB, tłumienie przepustowe mniejsze od 0,6 dB i współczynnik fali stojącej mniejszy od 1,06. Pomiar przeprowadzono na dużym poziomie mocy.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania tlenkowych materiałów ferromagnetycznych stosowanych w szczególności w układach wielkiej częstotliwości małej i dużej mocy (szczególnie przy częstotliwościach  $f \leq 4000$  MHz), znamienny tym, że mieszaninę wyjściową, przeliczoną w odniesieniu do czystych tlenków

$$x_1(\text{Fe}_2\text{O}_3) + x_2(\text{Cr}_2\text{O}_3) + y_1(\text{MgO}) + y_2(\text{CuO}) + y_3(\text{MnO})$$

w której  $x_1 + x_2 + y_1 + y_2 + y_3 =$

= 1, gdzie udział molowy  $x_1, x_2, y_1, y_2, y_3$  zawiera się w następujących granicach:

$$0,34 < x_1 < 0,40$$

$$0,17 < x_2 < 0,25$$

$$0,24 < y_1 < 0,49$$

$$0 \leq y_2 < 0,07$$

$$0 \leq y_3 < 0,04$$

korzystnie  $x_1 = 0,35; x_2 = 0,175; y_1 = 0,40;$  10  
 $y_2 = 0,05; y_3 = 0,025$  dla układów wielkiej częstotliwości dużej mocy i  $y_1 = 0,35; x_2 = 0,175;$   
 $y_1 = 0,475$  — dla układów wielkiej częstotliwości małej mocy, spieka się wstępnie w temperaturze powyżej  $950^\circ\text{C}$ , poddaje się przemiałowi, 15

prasuje się pod ciśnieniem 0,5 do 2 t/cm<sup>2</sup> i spieka przez 5 do 20 godzin w temperaturze 1200 do  $1380^\circ\text{C}$  w atmosferze utleniającej a następnie studzi się liniowo w atmosferze utleniającej z szybkością nie większą od  $150^\circ\text{C}/\text{godzinę}$ .

- 5 2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako substancje wyjściowe stosuje się przeprażone tlenowe połączenia reagentów w postaci tlenków o czystości powyżej 97% wagowych.
- 10 3. Odmiana sposobu według zastrz. 1—2, znamienna tym, że jako substancje wyjściowe stosuje się tlenek żelaza i tlenek chromu oraz połączenia tlenowe magnezu, miedzi i manganu, które w trakcie procesu przechodzą w tlenki.