

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

67 693

Patent dodatkowy
do patentu _____

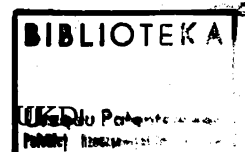
Zgłoszono: 18.VII.1969 (P 134 923)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 15.VI.1973

Kl. 21g,31/03

MKP H01f 1/34



Twórca wynalazku: Fryderyk Foniok

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

Sposób wytwarzania ferrytów i granatów mikrofalowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania ferrytów i granatów mikrofalowych z masy uzyskanej z przemiału własnokulowego kul, wykonanych z masy ferrytowej o zdefiniowanym składzie chemicznym.

W technologii tlenkowych materiałów magnetycznych własności ostateczne kształtek po spieczeniu końcowym zależą nie tylko od proporcji kationów poszczególnych pierwiastków biorących udział w reakcji w fazie stałej, ale również i od tego, w postaci jakiego związku chemicznego występują poszczególne reagenty oraz od historii technologicznej tych reagentów-temperatury spiekania wstępnego, stopnia rozdrobnienia itp.

Znane są sposoby zabezpieczenia odpowiedniej proporcji kationów poszczególnych reagentów i zabezpieczenia w składzie masy prasowniczej tej proporcji. Przy prowadzeniu procesów mieszania tlenków i przemiału masy sferrytyzowanej w stalowych młynach kulowych z kulami stalowymi jako produkt końcowy otrzymuje się mieszaninę rozdrobnionej masy sferrytyzowanej i drobnych cząstek metalicznego żelaza — do 5—6% wagowych, pochodzących z domiatu ze ścian bębna młynowego i z kul stalowych stosowanych przy przemiale.

Przy wytwarzaniu mas z wykorzystaniem bębnowyłożonych wykładziną gumową z kulami ferrytowymi o zdefiniowanym końcowym składzie chemicznym, obok cząstek masy mielonej — nisko spieczonej, występują cząstki masy pochodzące ze

2

ścierania się kul ferrytowych, w ilości do 40% wagowych, spieczonej bardzo wysoko. W obu więc przypadkach mamy do czynienia z niejednorodną substancją — z mieszaniną cząstek o różnych własnościach spiekalniczych i lub o różnych własnościach chemicznych, przy czym własności krystalizacji materiału, a w efekcie i końcowe własności magnetyczne spieczonych z tych mas detali ulegają dość znacznym rozrzutom, co jest zjawiskiem zdecydowanie niekorzystnym w produkcji.

Celem wynalazku jest opracowanie metody wytwarzania ferrytów i granatów mikrofalowych, pozwalającej na uzyskanie masy prasowniczej o zdefiniowanym składzie chemicznym, jednorodnej zarówno chemicznie jak i co do własności krystalizacyjnych, pozwalającej równocześnie na przeprowadzenie syntezy kształtek w stosunkowo niskich temperaturach, rzędu 1360°C—1420°C.

Cel ten został osiągnięty przez wykonanie masy ferrytowej o zadanej proporcji kationów poszczególnych reagentów, wykonanie z tej masy kul, które spieczone w temperaturze 1360°C—1420°C stanowią materiał do wytwarzania jednorodnej, pod wszystkimi uprzednio wspomnianymi względami, masy ferrytowej. Samą masę uzyskuje się przez przemiał „własnokulowy” ww kul ferrytowych w młynach planetarnych, których ściany wewnętrzne zabezpieczono warstwą materiału organicznego trudnościeralnego. Przemiał własny kul ferrytowych odbywa się w ośrodku wodnym,

a produkt przemiału własnego kul suszy się, prasuje na kształtki i spieka w zakresie temperatur, zbliżonym do temperatury spiekania kul ferrytowych, przy przedłużonym od 0 do 300% czasie spiekania kształtek. Korzyści wynikające z zastosowania technologii wytwarzania ferrytów i granatów mikrofalowych sposobem według wynalazku obrazują poniższe przykłady.

Przykład 1. Metodą kontrolowanego domiału wykonano w stalowych młynach kulowych z bębniami, z wykładziną gumową i kulami stalowymi, poprzez mieszanie tlenków, wysuszenie i spieczenie wstępne tej mieszaniny oraz następującym po tych operacjach przemiale w warunkach jak przy mieszanii — masę ferrytową, w której proporcje kationów poszczególnych reagentów były następujące: $Y:Fe:Al=3:3,96:1,04$. Optymalne własności materiałowe kształtek wykonanych z tej masy, które spiekano w temperaturze $1490^{\circ}C$ przez okres 10 godz. w atmosferze tlenu i które schłodzono po spiekaniu w atmosferze tlenu do temperatury $250^{\circ}C$ były następujące:

magnetyzacja nasycenia $4\pi M_s = 426 \text{ Gs}$
szerokość linii rezonansowej $\Delta H = 58 \text{ Oe}$
skuteczny wsp. żyromagnetyczny $g_{sk} = 2,02$
przenikalność elektryczna $\epsilon = 12,5$
tangens kąta strat dielektrycznych $\text{tg } \delta = 14,3 \cdot 10^{-4}$

Z masy tej normalną technologią ceramiczną mieszania z plastifikatorem i kształtowania wykonano kule ferrytowe, które następnie spieczono w temperaturze $1410^{\circ}C$ przez okres 30 godzin w atmosferze tlenu i schłodzono do $250^{\circ}C$ w tej atmosferze. Kule te oczyszczano z naleciałości powierzchniowych i umieszczano w bębnie planetarnego młyna kulowego, którego wewnętrzna ściana wyłożona była wykładziną gumową, a następnie bęben młyna wypełniono wodą destylowaną do 3/4 jego objętości. Przy uruchomieniu młyna przeprowadzono przemiał „własnokulowy” kul uzyskując wydajność procesu około 6% masy całkowitej kul/1 godzinę przemiału — przy załadunku kul równym 300 g, po 10 godzinach przemiału uzyskano 180 g masy „własnokulowej”. Zdjęcia masy „własnokulowej” z mikroskopu elektronowego przy powiększeniu $4500\times$ wykazały wysoką jakość przemiału własnokulowego — rozdrobnienie było doskonałe — ziarna masy miały wymiary od 0,2 do $0,8 \mu\text{m}$. Z tak uzyskanej masy „własnokulowej” wykonano wypraski, które spiekano w temperaturze $1410^{\circ}C$ przez okres 30 godz. w atmosferze tlenu i studzono w tlenie do $300^{\circ}C$.

Własności materiałowe spieczonych kształtek były następujące:

magnetyzacja nasycenia $4\pi M_s = 428 \text{ Gs}$
szerokość linii rezonansowej $\Delta H = 45 \text{ Oe}$
skuteczny wsp. żyromagnetyczny $g_{sk} = 2,01$
przenikalność elektryczna $\epsilon = 12,0$
tangens kąta strat dielektrycznych $\text{tg } \delta = (3-4) \cdot 10^{-4}$

Widać stąd zdecydowanie korzystne oddziaływanie sposobu wytwarzania materiału sposobem według wynalazku.

Przykład 2. Wytworzono masę ferrytową i kule ferrytowe o następującej proporcji kationów poszczególnych reagentów: $Y:Gd:Fe:Al=1,585:1,415:4,76:0,24$. Kształtki z tej masy spieczono w optymalnych warunkach, tj. w temperaturze $1420^{\circ}C$ przez okres 30 godzin w atmosferze tlenu i schłodzone do $250^{\circ}C$ w tej atmosferze wykazały następujące własności materiałowe:

magnetyzacja nasycenia $4\pi M_s = 728 \text{ Gs}$
szerokość linii rezonansowej $\Delta H = 218 \text{ Oe}$
skuteczny wsp. żyromagnetyczny $g_{sk} = 1,975$
przenikalność elektryczna $\epsilon = 14,3$
tangens kąta strat dielektrycznych $\text{tg } \delta = 29,0 \cdot 10^{-4}$

Kule ferrytowe w ilości 300 g umieszczono w wyłożonym gumą bębnie młyna planetarnego, bęben wypełniono wodą destylowaną do 3/4 jego objętości i przeprowadzono przemiał „własnokulowy” kul przez okres 12 godzin, uzyskując po tym okresie 187 g masy „własnokulowej” — czyli wydajność 5,2% wagi kul/1 godz. przemiału. Z masy tej po jej wysuszeniu sprasowano kształtki cylindryczne i pastylki, które spiekano następnie w temperaturze $1400^{\circ}C$ przez okres 30 godzin w atmosferze tlenu i studzono w tej atmosferze do $250^{\circ}C$. Wykazały one następujące własności:

magnetyzacja nasycenia $4\pi M_s = 762 \text{ Gs}$
szerokość linii rezonansowej $\Delta H = 172 \text{ Oe}$
skuteczny wsp. żyromagnetyczny $g_{sk} = 2,00$
przenikalność elektryczna $\epsilon = 12,3$
tangens kąta strat dielektrycznych $\text{tg } \delta = 9,7 \cdot 10^{-4}$

I w tym przypadku uzyskano znaczną poprawę parametrów materiałowych próbek.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania ferrytów i granatów mikrofalowych w którym z masy ferrytovej, w której zachowana jest żądana proporcja kationów poszczególnych reagentów, wytwarza się na drodze normalnej technologii ceramicznej kule ferrytowe, **znamienny tym**, że kule te spieka się w warunkach zbliżonych do optymalnych dla danego rodzaju materiału, a następnie kule te poddaje się przemiałowi „własnemu” w młynach kulowych, korzystnie w planetarnych młynach kulowych, których bębny wyłożone są warstwą materiału organicznego trudnościeralnego, a z uzyskanej w taki sposób masy wykonuje się znanymi sposobami kształtki, które spieka się w warunkach optymalnych dla danego rodzaju materiału ferrytowego, korzystnie w temperaturze zbliżonej do temperatury spiekania kul ferrytowych z których wykonano tę masę.