Warszawa, dnia 5 grudnia 1953 roku.

C 22c 33/02

URZĄD PATENTOWY

BIBL... Urzędu Patentowego Rzeczypospolitej Polskiej

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 35218 Kl. ~~18 d, 2/10~~

406 33/02

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken
(Eindhoven, Niderlandy)

Sposób wytwarzania ferrytowego materiału magnetycznego

Udzielono patentu z mocą od dnia 30 grudnia 1947 r.

Pierwszeństwo: 31 maja 1943 r. (Niderlandy)

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu wytwarzania ferrytowego materiału magnetycznego, który przy niewielkiej indukcji i wysokich częstotliwościach wykazuje małą stratność. Materiał taki nadaje się zwłaszcza do wyrobu rdzeni do zastosowania w dziedzinie telefonii i telegrafii, np. do cewek filtrowych, Pupina itd.

Wiadomo, że magnetyczne ferryty o budowie sześciennej, posiadają zazwyczaj duży elektryczny opór właściwy, np. wynoszący 1000 Ω cm lub więcej. Ponieważ przy oporze właściwym około 10 — 100 Ω cm występują bardzo słabe prądy wirowe, przeto takie materiały nie wykazują praktycznie biorąc, żadnych strat wskutek prądów wirowych. Okazało się jednak, że jakkolwiek straty wskutek prądów wirowych są prawie zerowe, to jednak mogą występować inne znaczne straty.

Wynalazek niniejszy polega na stwierdzeniu, że straty te stoją w związku z zawartością tlenu w materiale ferrytowym.

Wiadomo, że ferryt przy ogrzaniu do wysokiej temperatury, stosowanej np. przy jego wytwarzaniu, może wydzielać tlen. W celu uniknięcia niedoboru tlenu ogrzewano materiał w czystym tlenie.

Obecnie stwierdzono, że nawet w przypadku stosowania ogrzewania w czystym tlenie podczas wytwarzania materiału lub z innego powodu, niejednokrotnie występował nieznany niedobór tlenu. Stwierdzono, że nawet nieznaczny niedobór tlenu, wynoszący wagowo zaledwie kilka setnych procentu, wywierał duży wpływ na zwiększenie strat.

Wynalazek polega na tym, że przy wytwarzaniu magnetycznego tworzywa o budowie sześciennego ferrytu i o dużym oporze właściwym (wyższym niż 1000 Ω cm) dąży się do tego, iż ferryt zawiera tyle tlenu, aby współczynnik stratności $\operatorname{tg} \delta$ w zakresie częstotliwości 10 — 100 kHz wynosił mniej niż 0,06. Wielkość $\operatorname{tg} \delta$ równa się $\frac{R}{\omega L}$, gdzie R oznacza opór strat, mierzony w ten sposób, że unika się strat dielektrycznych

mniej opór przy prądzie stałym, L zaś oznacza indukcyjność cewki nawiniętej na pierścieniowy rdzeń z ferrytu, a ω — częstotliwość.

Żądaną zawartość tlenu można uzyskać w różny sposób, zależnie od rodzaju i składu ferrytu.

Zasadniczo najprostszy sposób polega na tym, że pracuje się w takich warunkach, aby można było stosować dostatecznie niską temperaturę ogrzewania, niezbędną przy wytwarzaniu ferrytu.

Na przykład przy wytwarzaniu ferrytu przez ogrzewanie mieszaniny stałych tlenków tworzących ferryt, temperatura zależy od stopnia drobnoziarnistości tych tlenków oraz od szybkości rozdrabniania wytwarzanej mieszaniny. Przy mieszaninie bardzo drobno zmielonej uzyskuje się jednorodny produkt, w którym reakcja przebiega całkowicie w niższych temperaturach, w przeciwieństwie do mieszaniny mniej rozdrobnionej, mielonej w ciągu krótszego czasu. Ze względu na początkową przenikalność magnetyczną ostatecznego produktu, całkowity przebieg reakcji jest nadzwyczaj ważny, co będzie bardziej szczegółowo objaśnione w dalszej części opisu.

Ponadto stwierdzono, że w niektórych przypadkach można temperaturę spiekania nieco obniżyć przez zmniejszenie w mieszaninie zawartości tlenku żelaza.

Jakkolwiek przy doborze warunków przygotowywania materiału ferrytowego posiada się pewną swobodę w wyborze wymaganej temperatury ogrzania, to jednak w praktyce często jest trudne osiągnięcie w czasie przygotowywania ferrytu dostatecznej zawartości w nim tlenu. Według wynalazku można doprowadzić do ferrytu o niedostatecznej zawartości tlenu, który więc nie jest nasycony, brakujący tlen w niższej temperaturze.

Warunki pracy, zwłaszcza temperatura w jakiej ferryt pobiera tlen, zależą od różnych czynników, np. od ilości tlenu, która musi być pochłonięta w celu osiągnięcia dostatecznie niskiej wartości $\operatorname{tg}\delta$ od łatwości dostępu tlenu do wszystkich części mieszaniny, od stopnia rozdrobnienia mieszaniny, czyli jej porowatości, jak również od rodzaju i składu chemicznie użytych materiałów.

Poza tym stwierdzono, że stopień pochłaniania tlenu przy jego stałej prężności wzrasta przy obniżaniu temperatury. Z drugiej zaś strony szybkość pochłaniania tlenu zwykle zmniejsza się przy obniżaniu temperatury. Szybkość ta zależy poza tym w znacznym stopniu od drobnoziarnistości i porowatości wytwarzanego materiału. Z powyższych powodów, jak również ze względu na czas wymagany do pochłaniania tlenu, pożądanym jest stosować materiały do wytwarzania ferrytu w postaci drobnoziarnistej i porowatej.

Stwierdzono, że można wytwarzać materiał ferrytowy w stanie dostatecznie ściśle spieczonym, który nadaje się do wyrobu rdzeni magnetycznych, przy równoczesnym zachowaniu ich dostatecznej porowatości.

Należy również uwzględnić początkową przenikalność magnetyczną gotowego wyrobu, albowiem jakość rdzenia magnetycznego uwarunkowana jest głównie wartością ułamka $\frac{\operatorname{tg}\delta}{\mu}$, wyżej określonego współczynnika stratności tg δ oraz początkowej przenikliwości magnetycznej, mierzonej na rdzeniu pierścieniowym. Dużą wartość posiadają rdzenie o dużej magnetycznej przenikalności początkowej i małych stratach. Dlatego też przy wyrobie takich rdzeni dąży się do tego, aby uzyskać pożądaną zawartość tlenu podczas zabiegu wytwarzania początkowej wysokiej przenikalności magnetycznej, przy czym należy zważać, aby środki te zmierzające do wytworzenia obu właściwości nie stały z sobą w sprzeczności.

Stwierdzono, że w celu uzyskania wysokiej przenikalności początkowej, należy uważać, aby ostateczny produkt był zbliżony jaknajbardziej do stanu pojedynczej fazy jednorodnej, tj. aby mieszanina wyjściowa tworząca ferryt dobrze przereagowała. Ponadto należy unikać, aby utworzony już ferryt po przebiegu reakcji wydzielał inną fazę przy ochładzaniu się. Następuje to wówczas, gdy podczas ochładzania ferrytu wydziela się jeden z tworzących tlenków, który w wysokiej temperaturze pozostaje w nasyconym stałym roztworze lub też, gdy ferryt przy ochładzaniu dąży do rozpadnięcia się na tlenki składowe.

O ile zachodzi niebezpieczeństwo wydzielania drugiej fazy, to można temu zapobiec przez szybkie ochładzanie, chociaż należy unikać ochładzania szybszego niż np. 10^0C na min., gdyż może to spowodować powstawanie niekorzystnych dla przenikalności magnetycznej naprężeń wewnętrznych. Najkorzystniejszą szybkość schładzania można w każdym poszczególnym przypadku łatwo określić za pomocą prób. Z powyższego wynika poza tym, że doprowadzanie tlenu powinno następować najlepiej w temperaturze

wyższej, niż temperatura tworzenia się drugiej fazy.

Ponadto stwierdzono również, że podobnie jak przy innych tworzywach magnetycznych, magnetyczna przenikalność początkowa wykazuje często wartość maksymalną, nieco poniżej punktu Currie. Bardzo korzystny jest z tego względu ferryt, posiadający punkt Currie w temperaturze 40 — 250°C. Taki ferryt uzyskuje się np. przez połączenie ferrytu cynkowego, posiadającego niski punkt Currie, z jednym albo kilku innymi ferrytami, np. ferrytem niklowym, posiadającym wysoki punkt Currie, dzięki czemu powstają kryształy mieszane.

Przez zmianę zawartości w ferrycie tlenku żelaza można również wpływać na jego punkt Currie, poza tym wpływa nań również zawartość tlenu. Pod określeniem punkt Currie rozumie się temperaturę, w której ferryt przechodzi w stan, który z punktu widzenia magnetycznej przenikalności początkowej można określić jako niemagnetyczny.

W celu osiągnięcia dużej magnetycznej przenikalności początkowej należy zastosować materiał bardzo czysty.

Jak już zaznaczono wyżej zachodzi niebezpieczeństwo, że zabiegi zmierzające do uzyskania dużej przenikalności początkowej mogą stać w sprzeczności z zabiegami doprowadzania żądanej ilości tlenu. W celu uzyskania żądanej magnetycznej przenikalności początkowej należy na ogół ogrzewać materiał do wysokiej temperatury w celu umożliwienia całkowitego przebiegu reakcji i wytworzenia fazy jednorodnej. Temperatura ogrzewania ferrytu przy możliwie dużej jego przenikalności początkowej w większości przypadków jest tak wysoka, że zawartość tlenu w ferrycie zmniejsza się, przez co trudne jest znaczne zmniejszenie strat. W tym przypadku należy zastosować rozwiązanie kompromisowe.

W celu uzyskania potrzebnej zawartości tlenu nie powinno się np. przy wytwarzaniu ferrytu, albo też gdy zachodzi potrzeba ogrzania go, stosować zbyt wysoką temperaturę. Jednak przy stosowaniu niższej temperatury często trudno jest uzyskać najkorzystniejszą przenikalność. W tym przypadku najlepiej jest stosować, jak wspomniano wyżej, kompromisowe rozwiązanie.

Poza tym okazało się, że przy zastosowaniu wyższej temperatury spiekania jest jeszcze możliwe uzyskanie takiej zawartości w ferrycie tlenu, że współczynnik stratności $\operatorname{tg}\delta$ w zakresie nieco niższych częstotliwości jest mniejszy niż 0,06. Przy wyższych częstotliwościach współczynnik stratności przekracza tę granicę.

Materiał spiekany w wyższych temperaturach różni się od tworzywa spiekanego w temperaturach niższych między innymi także swą strukturą.

Tego rodzaju materiał magnetyczny, wykazujący przy częstotliwościach niższych niż 1000 kHz współczynnik stratności większy od 0,06, który nie jest wprawdzie w wielu przypadkach odpowiedni do zastosowania w radiofonii, lecz w technice telegraficznej i telefonicznej może się jednak z powodzeniem nadawać. Poza tym wykazuje on tę korzyść, że w wielu przypadkach osiąga się wskutek wyższej dopuszczalnej temperatury spiekania większą przenikalność początkową.

Osiągalne wartości przenikalności początkowej różnią się między sobą dlatego, że różne rodzaje ferrytów niejednakowo wydzielają przy ochładzaniu drugą fazę. Okazało się, że przy zastosowaniu ferrytu o odpowiednim składzie chemicznym można w wielu przypadkach wytworzyć tworzywo magnetyczne, którego wartość $\frac{\operatorname{tg}\delta}{\mu}$ jest mniejsza niż 0,001, w zakresie częstotliwości 10 — 100 kHz. Tego rodzaju tworzywo nadaje się do zastosowania w technice telegraficznej i telefonicznej, np. do wyrobu cewek filtrowych, do częstotliwości 10 — 100 kHz, do cewek Pupina, które stosuje się zazwyczaj przy częstotliwościach 300 — 2000 kHz. Bardzo dobre wyniki można według wynalazku osiągnąć przy zastosowaniu tworzywa ferrytowego, zawierającego mniej niż 50% molowych tlenku żelaza.

Jak już wspomniano wyżej zdatność tworzywa magnetycznego uwarunkowana jest głównie wartością ułamka $\frac{\operatorname{tg}\delta}{\mu}$.

W celu wyjaśnienia należy tu wspomnieć, że wielkość ta dla tego okazała się odpowiednią do określenia materiału magnetycznego, że w obwodzie magnetycznym, posiadającym jedną albo kilka tak zwanych szczelin powietrznych, ułamek $\frac{\operatorname{tg}\delta_{ef}}{\mu_{ef}}$ tj. stosunek efektywnego współczynnika stratności $\operatorname{tg}\delta$ ef. do efektywnej przenikliwości początkowej μ ef, przy stałym obciążeniu magnetycznym tworzywa, jest niezależny od ilości i wielkości szczelin powietrznych, a tym samym równy jest $\frac{\operatorname{tg}\delta}{\mu}$, gdzie $\operatorname{tg}\delta$ i μ mierzone są w rdzeniu pierścieniowym.

Po ustaleniu stałej wartości tego ułamka dla danego ferrytu, np. przez pomiar za pomocą pierścieniowego rdzenia z ferrytu, można współczynnik stratności innego rdzenia, utworzonego z tego ferrytu wyznaczyć przez pomnożenie tej stałej przez efektywną przenikalność początkową tego rdzenia.

Tworzywo otrzymane sposobem według wynalazku, wytwarza się najlepiej w ten sposób, że mieszaninę tlenków tworzących ferryt lub mieszaninę odpowiednich związków, zmieniających się przy ogrzaniu na tlenki, prasuje się i następnie spieka.

W celu zapewnienia możliwie całkowitego przebiegu reakcji korzystnie jest, jak wspomniano wyżej, zastosować jako materiał wyjściowy mieszaninę bardzo rozdrobnioną i łatwo reagującą. W celu ułatwienia przebiegu reakcji korzystnie jest mieszaninę wyjściową mleć w ciągu dłuższego czasu z dużą intensywnością. Najkorzystniej przeprowadzać to tak długo, aż poszczególne cząstki nie osiągną mniejszej wielkości niż jeden mikron.

Można również roztwór zawierający tworzące ferryt metale strącać za pomocą zasady i uzyskany osad, który może wykazywać już częściowo strukturę ferrytu następnie suszyć. W celu polepszenia jego przydatności do prasowania należy osad ogrzać najlepiej do temperatury 500 — 700°C.

Poza tym można przy przygotowywaniu ferrytu zastosować kilkakrotne spiekanie, tj. spieczoną mieszaninę miele się drobno i spieka ponownie. Pierwsze spiekanie przeprowadza się przy tym w niskich temperaturach, w których mieszanina nie wchodzi jeszcze całkowicie w reakcję. Uzyskany produkt można łatwo zemleć ponownie na bardzo drobny proszek. Najlepiej nie poddawać prasowaniu mieszaniny przed pierwszym spiekaniem w celu ułatwienia zabiegu mielenia. Taki sposób przygotowywania wykazuje tę korzyść, że ostatecznie uzyskuje się materiał dobrze przereagowany, co sprzyja zwiększeniu przenikalności początkowej.

Należy jeszcze zauważyć, że określenie „rdzeń magnetyczny" obejmuje nie tylko rdzeń umieszczony wewnątrz cewki, lecz ogólnie same części, użyte ze względu na swoje właściwości magnetyczne w elektromagnetycznych konstrukcjach, np. także części służące do osłon magnetycznych.

Przykład I. Dobrze zmieszane czyste tlenki magnezu, cynku i żelaza, wzięte w stosunku cząsteczkowym 26,5 : 26,5 : 47, miele się w ciągu trzech godzin w stalowym młynie kulowym. Z mieszaniny tej z dodatkiem wody jako spoiwa prasuje się pod ciśnieniem 4000 kg/cm² pierścień o średnicy 3 cm i o poprzecznym przekroju 4 x 4 mm. Pierścień ten ogrzewa się w ciągu godziny w tlenie do temperatury 1300°C, po czym ochładza się go w tlenie z szybkością około 3°C na minutę. Przenikalność początkowa wynosi 350. Krzywa *a* na fig. 1 przedstawia wartość $\frac{\operatorname{tg}\delta}{\mu}$ w zależności od częstotliwości. Z krzywej tej wynika, że przy częstotliwościach większych niż 800 kHz wartość $\operatorname{tg}\delta$ staje się większa od 0,06.

Jeżeli ogrzewa się zamiast do temperatury 1300°C do 1400°C, to uzyskuje się przebieg według krzywej *b* (fig. 1.). Przenikalność początkowa wynosi w tym przypadku 525. Dla częstotliwości wyższej od 350 kHz, wartość $\operatorname{tg}\delta$ jest większa od 0,06.

Przykład II. Do mieszaniny technicznego tlenku miedzi, tlenku cynku i tlenku żelaza, o stosunku cząsteczkowym 20,7 : 31,6 : 47,7, przeliczonej w odniesieniu do czystych tlenków, dodano 1% wagowo dwutlenku manganu. Następnie mieszaninę mielono w ciągu 3 godzin i poddano prasowaniu podobnie jak w przykładzie I.

Wykonany z tego materiału pierścień spieka się w ciągu godziny w temperaturze 1050°C w tlenie, po czym ochładza wolno do temperatury 600°C, w której utrzymuje się w ciągu 14 godzin, i następnie dalej ochładza, przy czym ochładzanie przeprowadza się w tlenie. Rdzeń z ferrytu miedziowo-cynkowego posiada przenikalność początkową 385. Wartość $\frac{\operatorname{tg}\delta}{\mu}$ przedstawiono na fig. 2 w zależności od częstotliwości. Z wykresu tego widać, że wartość $\operatorname{tg}\delta$ przy częstotliwościach większych niż 900 kHz jest większa od 0,06.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania ferrytowego materiału magnetycznego, utworzonego z sześciennego ferrytu jednorodnego o oporze właściwym co najmniej 1000 Ω cm, znamienny tym, że wytwarza się go w takich warunkach, aby ferryt posiadał zawartość tlenu, przy

której współczynnik stratności tg δ wynosi w zakresie częstotliwości 10 — 100 kHz mniej niż 0,06 a w zakresie częstotliwości 100 — 1000 kHz był większy od tej wartości.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że przy ogrzewaniu ferrytu nie nasyconego tlenem najlepiej stosuje się atmosferę czystego tlenu.
3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, przy stosowaniu spiekania mieszaniny wyjściowej, znamienny tym, że wielkość cząstek mieszaniny dobiera się tak, aby nie przekraczała ona jednego mikrona.
4. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tym, że mieszaninę wyjściową spieka się kilkakrotnie, przy czym pierwszy zabieg lub zabiegi spiekania przeprowadza się w temperaturze niższej, niż temperatura ostatniego zabiegu spiekania.
5. Sposób według zastrz. 1—4, znamienny tym, że stosuje się jako materiał wyjściowy magnetyczne tworzywo, utworzone z ferrytu o punkcie Currie w temperaturze 40—250°C.
6. Sposób według zastrz. 1—5, znamienny tym, że stosuje się tworzywo magnetyczne, składające się z mieszaniny ferrytu cynkowego i kilku innych ferrytów o wyższym punkcie Currie.
7. Sposób według zastrz. 3, 5 i 6, znamienny tym, że uzyskaną mieszaninę ferrytów ogrzewa się do tak wysokiej temperatury, aby reakcja przebiegała możliwie całkowicie, po czym ochładza się mieszaninę najlepiej wolno tak, aby wartość $\frac{\text{tg}\,\delta}{\mu}$ wynosiła w zakresie częstotliwości 10 — 100 kHz mniej niż 0,0001.

N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych

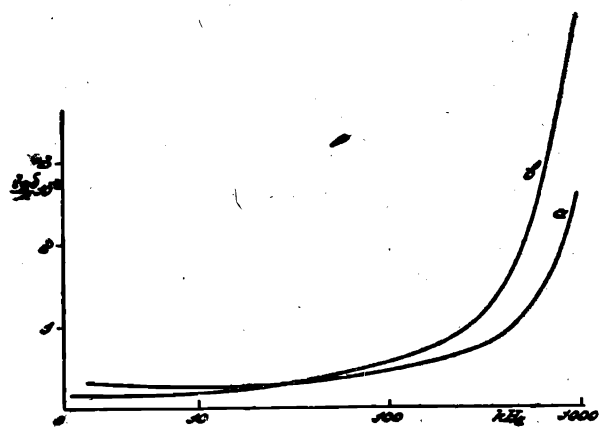

Fig. 1

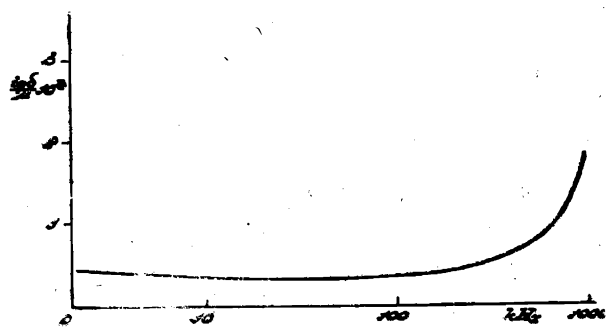

Fig. 2