



Opublikowano dnia 1 lutego 1955 r.

C22c 33/p2



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 36402

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

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

40 b 33/02

Rdzeń magnetyczny, zawierający ferryt ferromagnetyczny jako materiał magnetyczny, oraz sposób jego wyrobu

Udzielono patentu z mocą od dnia 30 grudnia 1947 r.

Pierwszeństwo: 6 lipca 1944 r. (Niderlandy)

Wynalazek dotyczy rdzenia magnetycznego, zawierającego ferryt ferromagnetyczny jako materiał magnetyczny, w szczególności rdzenia używanego przy niewielkiej indukcji, np. do cewek radiowych, telegraficznych i telefonicznych. Pod określeniem ferryt, rozumieć należy zarówno sole kwasu żelazawego ($HFeO_2$) i ich kryształy mieszane, jak też związki niestechiometryczne tlenków żelazawych z tlenkami innych metali o strukturze ferrytowej.

Jak wiadomo ważnym jest, aby można było przy różnych zastosowaniach materiału magnetycznego dysponować takim materiałem, który wykazywałby niewielką podłużną magnetostrykcję, przy czym rozchodzi się tutaj i w dalszym ciągu o absolutną wartość magnetostrykcji.

Niewielka magnetostrykcja jest warunkiem osiągnięcia małych strat histerezy, pożądanych np. przy cewkach filtrowych i Pupina. Poza tym nie-

wielka magnetostrykcja jest ważna w celu uzyskania wielkiej przenikliwości początkowej.

Wynalazek umożliwia osiągnięcie w ferrytach bardzo niskiej magnetostrykcji i to w ten sposób, że ferryt wytwarza się z kryształu mieszanego jednego ferrytu o dodatniej i innego ferrytu o ujemnej magnetostrykcji, zmieszanych w odpowiednim stosunku.

W celu lepszego wyjaśnienia przedmiotu wynalazku należy wspomnieć, że przeważająca część ferrytów posiada ujemną wartość magnetostrykcji. Ferrytem o dodatniej magnetostrykcji jest np. magnetyt (Fe_3O_4) albo ($FeO \cdot Fe_2O_3$). Przez połączenie ferrytów o ujemnej magnetostrykcji z jednym z ferrytów o dodatniej magnetostrykcji powstają kryształy mieszane, których wielkość magnetostrykcji leży pomiędzy magnetostrykcją części składowych kryształów mieszanych. Przez odpowiedni dobór zawartości składników o dodatniej magnetostrykcji okazało się możliwe zgo-

dnie z wynalazkiem uzyskiwanie magnetostrykcji o dowolnej wartości, np. o bardzo małej wartości dodatniej, wartości ujemnej albo, praktycznie biorąc, o wartości zerowej.

Należy zauważyć, że jak wiadomo magnetostrykcja metalu przyjmuje bardzo niskie wartości w temperaturze tuż poniżej punktu Curie. Teoretycznie należałoby to również oczekiwać w odniesieniu do ferrytu przez zastosowanie go o punkcie Curie leżącym tuż powyżej temperatury, w jakiej ferryt będzie użyty. Można by więc skonstruować z tej niskiej magnetostrykcji.

W takich warunkach mała magnetostrykcja posiada jednak nieduże znaczenie, gdyż tuż poniżej punktu Curie posiada magnetyczne nasycenie małą wartość, a jak wiadomo, do celów praktycznych ułamek $\frac{I_{\max}^2}{\lambda}$ którego $I_{\max}^2$ oznacza nasycenie magnetyczne, a λ magnetostrykcję, jest ważniejszy, niż sama wartość λ . Przenikliwość początkowa materiału magnetycznego wyznaczona jest np. wzorem: $\mu = \text{const.} \frac{I_{\max}^2}{\lambda \sigma}$ (patrz Becker i Doering, Ferromagnetismus 1939, str. 155) w którym σ oznacza średnią wartość napięcia materiału.

Poza tym zastosowanie materiałów, których punkt Curie leży tuż powyżej temperatury roboczej, zazwyczaj temperatury pokojowej, wykazuje na ogół tę wadę, że przenikliwość początkowa tuż poniżej punktu Curie jest tak dalece zależna od temperatury roboczej, że materiał staje się niezdolny do celów praktycznych. Przenikliwość początkowa ferrytu zmienia się zwykle w zależności od temperatury tak, że przy spadku temperatury poniżej punktu Curie przenikliwość wzrasta początkowo bardzo szybko aż do maximum, a przy dalszym wzroście temperatury powoli zmniejsza się. W praktyce należy unikać zakresu temperatur, w którym przenikliwość jest zależna od temperatury, i dlatego należy zawsze stosować materiały, których punkt Curie wynosi co najmniej 50 °C. Najlepiej stosować materiały o punkcie Curie leżącym pomiędzy temperaturami 50 a 250 °C. Pod określeniem punkt Curie należy w danym przypadku rozumieć tę temperaturę, w której przenikliwość początkowa zmniejsza się aż do niedużego ułamka około 10 % wartości maksymalnej, inaczej mówiąc tę temperaturę, przy jakiej materiał magnetyczny przechodzi w stan niemagnetyczny z punktu widzenia jego praktycznego zastosowania.

Przez wytworzenie kryształów mieszanych z ferrytu o dodatniej i ujemnej magnetostrykcji jest według wynalazku możliwe uzyskanie fer-

rytu o punkcie Curie co najmniej 50 °C, który więc posiada wystarczającą dla celów praktycznych wartość $I_{\max}$, i o niskiej magnetostrykcji, dzięki czemu absolutna wartość ułamka $\frac{I_{\max}^2}{\lambda}$ wynosi więcej niż 2.10⁻¹⁰.

Przy zastosowaniu według wynalazku magnetytu jako części składowej kryształu mieszanego o dodatnim λ uzyskuje się odpowiednią jego zawartość nie przez spiekanie ferrytu o ujemnym λ w odpowiednim stosunku z ferrytem o dodatnim λ , albo też przez spiekanie odpowiedniej mieszaniny tlenków, najlepiej w ten sposób, że ferryt o ujemnym λ ogrzewa się w wysokiej temperaturze, np. 1000 °C lub wyższej w odpowiedniej atmosferze, wskutek czego wytwarza się pewna ilość żelaza dwuwartościowego, odpowiadająca żądanej ilości magnetytu. Jeżeli część żelaza w ferrycie przechodzi z postaci trójwartościowej w postać dwuwartościową przy równoczesnym odszczepieniu tlenu, to może proces ten być uważany jako wytworzenie się Fe_3O_4 w ferrycie. Najlepiej stosować według tego sposobu ferryt o zawartości żelaza większej niż 50 % molowych, w postaci Fe_2O_3 , tj. tak, aby mieszanina z której wytwarza się ten ferryt przez spiekanie zawierała więcej niż 50 % molowych Fe_2O_3 . Nadmiar tlenku żelaza może więc służyć do przemiany go na magnetyt. Gdyby nie było nadmiaru tlenku, to przy wytwarzaniu żelaza dwuwartościowego istniałoby niebezpieczeństwo wydzielenia się jednego albo kilku tlenków składających się na ferryt w innej postaci, niż Fe_2O_3 ; wskutek tego mogłyby powstać jednorodne kryształy mieszane.

Atmosfera ogrzewania ferrytu powinna teoretycznie zawierać tlen w ilości odpowiadającej ciśnieniu tlenu wymaganego przy tworzeniu się kryształu mieszanego ferromagnetytu w temperaturze ogrzania w równowadze. Ogrzewać należy przy tym tak długo, aż zawartość żelaza w ferrycie osiągnie pożądaną stan równowagi. W praktyce jednak dla uzyskania odpowiedniego wyrobu w odpowiednim czasie należy stosować inne warunki reakcji. Przy użyciu ferrytu o zawartości Fe_2O_3 jak wspomniana wyżej, większej niż 50 % molowych i przy ogrzewaniu go do temperatury wyższej niż około 1200 °C, stosuje się atmosferę stosunkowo obojętną; ważny natomiast jest czas trwania i temperatura ogrzewania, o ile ferryt nie został zbyt zwięźle spieczony, wskutek tego w ferrycie może nastąpić odszczepianie tlenu. Należy uważać, aby przy ochłodzeniu ferrytu po ogrzaniu nie nastąpiło wzajemne oddziaływanie ferrytu na atmosferę gazową, wskutek czego zewnętrzne warstwy ferrytu mogłyby mieć inny

skład chemiczny niż jego warstwy wewnętrzne. Taką niejednorodność można stwierdzić przez to, że zewnętrzną warstwę ferrytu usuwa się, np. przez zeszlifowanie i bada zmianę właściwości rdzenia. W celu uniknięcia tworzenia się powierzchniowej warstwy o odmiennym składzie chemicznym można ferryt chłodzić w atmosferze beztlenowej, np. w azocie albo też można po ogrzaniu bardzo szybko ochłodzić. Ewentualnie powstałą warstwę powierzchniową można usunąć przez zeszlifowanie.

Należy zauważyć, że niektóre ferryty odszczepiają w wysokich temperaturach tlen, tj. uzyskują one pewną zawartość dwuwartościowego żelaza. Nie było jednak znane, że przez zmianę zawartości w ferrycie żelaza można wpływać na jego magnetostrykcję. W szczególności zaś zawartość żelaza w tych ferrytach nie jest tak duża, aby jego ułamek $\frac{I_{\max}^2}{\lambda}$ był większy niż 2.10—10.

Znane jest z francuskiego patentu nr 887083, że należy uważać, aby ferryt zawierał możliwie dużo tlenu, tj. aby zawierał jaknajmniej żelaza i w związku z tym straty magnetycznego materiału (prądy wirowe, histereza i inne straty) winne być bardzo małe. Jakkolwiek przy wytwarzaniu kryształów mieszanych według wynalazku, zawierających magnetyt, należy dbać właśnie o utrzy-

manie w nim pewnej zawartości żelaza, okazało się jednak, że na ogół zawartość żelaza, przy której magnetostrykcja jest niewielką, nie jest tak duża, aby straty mogły wzrosnąć tak dalece, żeby materiał stał się wskutek tego niezdatny do użytku, w szczególności przy niskich częstotliwościach, np. do celów telegraficznych i telefonicznych (cewki Pupina, cewki filtrowe).

Przykład I.

Mieszaninę czystego MnO_2 , czystego ZnO i czystego Fe_2O_3 o stosunku molowym 25 : 25 : 50 miele się w ciągu około trzech godzin w stalowym młynie kulowym. Z mieszaniny tej prasuje się z dodatkiem wody jako czynnika uplastyczniającego, pod ciśnieniem 4000 kG/cm² pręcik o wymiarach 100 × 2 × 2 mm. Pręcik ten spieka się w ciągu dwóch godzin w temperaturze 1300 °C w czystym azocie i ochładza następnie również w azocie w ciągu około 1/2 godziny aż do temperatury pokojowej. W ten sam sposób wytwarza się pręciki ferrytowe z mieszanin o stosunkach molowych 23 : 25 : 52 oraz 21 : 25 : 54. Wielkość magnetostrykcji λ , nasycenie magnetyczne $I_{\max}$, ułamka

$\frac{I_{\max}^2}{\lambda}$, punktu Curie oraz przenikliwości począt-

kowej takich pręcików zestawiono w poniższej tabeli.

Nr próbki	$\lambda \cdot 10^3$	$I_{\max}$ w jednostkach c.g.s.	$\frac{I_{\max}^2}{\lambda} \cdot 10^{-10}$	Punkt Curie w °C	Przenikliwość μ
1	—3	250	2	100	1500
2	—0,4	320	25	125	1900
3	+1,5	380	10	150	1300

Z materiału pręcika nr 2, wytworzono pierścieniowy obwód magnetyczny o efektywnej przenikliwości 125. Przy 2000 Hz i maksymalnej indukcji 7,5 gaussów wielkość $\frac{R_h}{L}$ dla tego obwodu wynosiła 0,24 Rh oznacza w tym przypadku opór histerezy cewki nawiniętej na ten rdzeń pierścieniowy, a L jej samoindukcję.

Przykład II.

Trzy mieszaniny czystego NiO , czystego ZnO i czystego Fe_2O_3 o stosunkach molowych 15 : 35 : 50, 13,8 : 32,2 : 54 oraz 12,6 : 29,4 : 58 przerabia się na pręciki ferrytowe w sposób opisany w pierwszym przykładzie. W poniższej tabeli zestawione są magnetyczne właściwości uzyskanego materiału oraz podana równocześnie zawartość dwuwartościowego żelaza.

Nr próbki	$\lambda \cdot 10^6$	$I_{\max}$ w jednostkach c.g.s.	$\frac{I_{\max}^2}{\lambda} \cdot 10^{-10}$	punkt Curie w °C	Zawartość żelaza w % wagowo
1	—2,5	300	3,6	150	1,08
2	—0,7	350	17,5	200	2,85
3	+4,1	400	4	300	5,38

Zastrzeżenia patentowe

1. Rdzeń magnetyczny, zawierający ferromagnetyczny ferryt jako materiał magnetyczny o punkcie Curie przynajmniej 50 °C, znamieny tym, że składa się z kryształów mieszanego ferrytu o ujemnej magnetostrykcji i magnetytu wziętych w takim stosunku, aby wartość stosunku $\frac{I_{\max}^2}{\lambda}$ dla kryształu mieszanego był większy niż $2 \cdot 10^{-10}$.
- 2 Rdzeń magnetyczny według zastrz. 1, znamieny tym, że posiada zawartość żelaza w kryształach mieszanym, utworzonym z tlenku żelazowego, większą niż 50 % molowych.
3. Sposób wyrobu rdzenia według zastrz. 1 i 2, przez spiekanie mieszaniny tlenków (MnO , ZnO i Fe_2O_3 lub NiO , ZnO i Fe_2O_3) tworzących ferryty o zawartości większej, niż 50 % molowych tlenku żelaza w postaci Fe_2O_3 , znamieny tym, że spiekanie i (lub) następujące ochładzanie materiału przeprowadza się w atmosferze ubogiej w tlen, najlepiej w azocie.

Philips' Gloeilampenfabrieken
Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych

