

2

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

49844

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 25. II. 1964 (P 103 831)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 10. XI. 1965

Kl. 12 n, 49/08

MKP C 01 g

UKD 661.872.27

49/08

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

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

BIBLIOTEKA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Sposób wytwarzania ferrytów manganowo -cynkowych o ogólnym wzorze $\text{Fe}_{3-a-b}\text{Mn}_a\text{Zn}_b\text{O}_4$ na drodze elektrochemicznej

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania ferrytów manganowo-cynkowych o wzorze ogólnym $\text{Fe}_{3-a-b}\text{Mn}_a\text{Zn}_b\text{O}_4$, gdzie $a = 0 \div 1$, $b = 0 \div 1$ na drodze łącznego elektrochemicznego otrzymywania w roztworach soli amonowych związków typu mieszanych hydratów żelaza, manganu i cynku o różnym stopniu uwodnienia, oraz pojedynczych hydratów żelaza, manganu i cynku o różnym stopniu uwodnienia, które to związki dehydratyzuje się i następnie syntetyzuje przy zastosowaniu atmosfer ochronnych.

Sposób według wynalazku pozwala na tanią produkcję ferrytów manganowo-cynkowych o wysokiej czystości i korzystnych właściwościach magnetycznych takich jak na przykład wysoka przenikalność początkowa i wysoka wartość indukcji nasycenia.

Technologia wytwarzania ferrytów manganowo-cynkowych według wynalazku posiada dwa podstawowe stadia.

W pierwszym stadium prowadzi się proces pojedynczego lub łącznego rozpuszczania anodowego żelaza, manganu i cynku lub stopów wyżej wymienionych metali uzyskanych na drodze hutniczej lub metalurgii proszków, przy gęstości prądu $d_A = 10^{-4} - 10^0 \text{ A/cm}^2$, korzystnie przy $d_A = 0,1 \text{ A/cm}^2$, w temperaturach $t = 4 - 100^\circ\text{C}$, korzystnie przy $t = 30 - 60^\circ\text{C}$. Proces prowadzi się w roztworach wodnych soli amonowych o stężeniach niższych od 10% z dodatkiem

2

lub bez dodatku amoniaku, najkorzystniej w 0,3 — 50%-owych roztworach chlorku amonu o 0 — 0,2%-wym dodatkiem amoniaku. Roztwór soli amonu miesza się gazem, np.: tlenem lub powietrzem w ilości 0—200 l gazu na godzinę na litr elektrolitu, najkorzystniej 1—20 l gazu na godzinę na litr elektrolitu.

W elektrolizerze wytrąca się osad trudno rozpuszczalnych uwodnionych hydratów żelaza, manganu i cynku, przy czym dzięki przygotowaniu elektrolitu na solach amonu unika się wprowadzenia z roztworu do uzyskiwanego produktu jakichkolwiek kationów obniżających czystość otrzymywanych ferrytów. Dodatkowo zachodzi rafinacja produktu od części jego naturalnych zanieczyszczeń, które wylugowane zostaną przez elektrolit. Wytrącony osad odprowadza się w sposób ciągły lub dekantuje w elektrolizerze.

Ilość otrzymanego produktu i jego skład mowy zależą w sposób określony prawem Faraday'a $m = k \cdot i \cdot t$ i empiryczną poprawką od natężenia prądów przyłożonych do anod: żelaznej, manganowej i cynkowej gdzie m jest to masa rozpuszczonego metalu, k — równoważnik elektrochemiczny, i — natężenie prądu na danej anodzie, t — ilość godzin trwania procesu, zaś poprawkę empiryczną ustala się dla konkretnego układu i stężenia elektrolitu. Wprowadzenie gazu mieszającego do roztworu, w którym prowadzone jest strącanie zabezpiecza prawidłowy

przebieg procesu łącznego anodowego rozpuszczania żelaza, manganu i cynku i wytrącania ich hydratów oraz zapewnia wysoką wydajność prądową procesu przez ograniczenie pasywacji elektrod i likwidację polaryzacji stężeniowej.

Surowcami na ferryty manganowo-cynkowe wytwarzane według wynalazku są czyste żelazo metaliczne na przykład elektrolityczne, ARMCO E czy ARMCO B w formie bloków lub płyt, mangan elektrolityczny w formie bloków względnie płyt otrzymanych na drodze hutniczej lub metalurgii proszków, cynk elektrolityczny lub hutniczy w formie bloków albo płyt, względnie stopy wyżej wymienionych metali uzyskane na drodze hutniczej lub metalurgii proszków. Wymienione wyżej surowce są czyste, tanie i powtarzalne.

Elektrolit przyrządza się w zależności od żądanej czystości produktu na wodzie destylowanej lub komunalnej. Typowe stanowisko omówionego pierwszego stadium wytwarzania ferrytów manganowo-cynkowych według wynalazku obejmuje: źródło prądu stałego o napięciu niższym od 30 V na przykład prądnice, prostownik czy akumulatory, układ regulatorów i wskaźników prądowych umożliwiający podawanie na elektrody żądanych prądów, źródło gazu mieszanego na przykład butlę lub sprężarkę, elektrolizer wyposażony w układ chłodzenia termostatujujący proces w celu utrzymania stabilnych warunków prądowych oraz pojedynczy lub wielokrotny, zanurzany do elektrolitu, podłączony do źródła prądu przez system regulujący, układ elektrod złożony z anod żelaznej, manganowej i cynkowej lub anod stopowych i katod lub katody wykonanej z materiału anody żelaznej lub ze stali żaroodpornej.

W drugim, ceramicznym stadium technologii wytwarzania ferrytów manganowo-cynkowych według wynalazku wymywa się z wytrąconego łącznie produktu lub z produktów strącań pojedynczych resztkę elektrolitu po czym odwadnia się i praży zdekantowany osad w zakresie temperatur 90 — 1000°C. Suszenie osadu prowadzi się w suszarkach o pracy ciągłej lub komorowych. W przypadku stosowania wyższych od 250°C temperatur osad praży się w piecu obrotowym lub komorowym. Wysuszony lub wyprażony produkt rozdrabnia się, względnie poddaje przemiałowi.

W przypadku strącań pojedynczych mieszaninę związków żelaza, manganu i cynku otrzymuje się przez zmieszanie w odpowiednich proporcjach produktów procesów anodowego rozpuszczania i utleniania żelaza, manganu i cynku prowadzonych oddzielnie, przy czym mieszanie związków poszczególnych metali prowadzi się albo na mokro po strąceniu albo na sucho po odwodnieniu produktów pojedynczych strącań.

Z kolei mieszaninę tlenków żelaza manganu i cynku z dodatkiem lub bez plastifikatora gra-

nuluje się i formuje w kształtki przy pomocy pras dowolnego typu stosując ciśnienia prasowania w zakresie od 0,2 t/cm² do 10 t/cm². Kształtki suszy się i spieka w piecach komorowych, tunelowych lub innych w zakresie temperatur od 1000°C do 1400°C a w czasie od 0,2 godziny do 10-ciu godzin w atmosferze ochronnej na przykład w azocie lub argonie z dodatkiem od 0 do 21% tlenu i studzi w atmosferze ochronnej o zawartości tlenu od 0 do 1%, korzystnie w nieobecności wodoru, zaś w najgorszym przypadku przy zawartości wodoru nie przekraczającej 1%.

Przykład 1. W elektrolizerze szklanym o pojemności 35 l zawierającym 26 l 0,3 n roztworu NH₄Cl przygotowanego na wodzie destylowanej przeprowadzono w ciągu 8 godzin proces otrzymywania mieszaniny hydratów żelaza, manganu i cynku. Stosowano akumulatorowy układ elektrod. Jako elektrody zastosowano — anody: żelazo ARMCO E, mangan elektrolityczny, cynk elektrolityczny, katody: blacha żaroodporna.

W trakcie prowadzenia procesu pH utrzymywało się w zakresie pH = 7,4 ± 0,3. Elektrolizera nie termostatowano. W wyniku przebiegającego procesu temperatura elektrolitu w ciągu 8 godzin wzrosła z 22°C do 39°C. Ogólny prąd podawany na anody z prostownika wynosił 25A. Na podstawie prawa Faraday'a z uwzględnieniem poprawki na ilość manganu rozpuszczającego się w elektrolicie zastosowano następujący rozdział prądów: na anodę żelazną — 16,75 A, na anodę manganową — 5,13 A, na anodę cynkową — 3,13 A. Stosowano gęstość anodową prądu 0,1 A/cm² i gęstość katodową prądu 0,01 A/cm². Elektrolit mieszano powietrzem w ilości 1,7 m³/h za pomocą perforowanej, dennej płyty winidurowej z płótnem filtracyjnym. Po 8-mio godzinnym procesie, zdekantowany i wysuszony w temperaturze 105°C osad ważył około 300 g. Analiza otrzymanej mieszaniny hydratów żelaza, manganu i cynku wykazała w niej zawartość 45,7% wag. żelaza, 11,43% wag. manganu i 9,47% wag. cynku, co w przeliczeniu na udziały molowe czystych tlenków wynosi 53,8% molowych Fe₂O₃, 27,2% molowych MnO i 19% molowych ZnO.

Mieszaninę poddano prażeniu w temperaturze 500°C przez 1 godzinę i po rozdrobnieniu i dodaniu plastifikatora — 10-ciu procent, pięcioprocentowego roztworu alkoholu poliwinylowego, wyprasowano z niej pierścienie o wymiarach: średnica zewnętrzna d_z = 23,5 mm, średnica wewnętrzna d_w = 14 mm i wysokość h = 8 mm. Stosowano ciśnienie prasowania 2,5 t/cm². Wyżej wymienione próbki syntetyzowano przez 4 godziny w azocie o zawartości 0,1% tlenu i studzono w argonie o zawartości tlenu — 0,005%.

W poniższej Tablicy 1 podano zestawienie własności materiałowych tych pierścieni spiekanych w dwóch różnych temperaturach.

Tablica 1

Parametr mierzony	Jednostka	Sposób pomiaru	Pierścienie syntetyzowane w 1160°C	Pierścienie syntetyzowane w 1290°C
1	2	3	4	5
Początkowa przenikalność magnetyczna μ_0	Gs/Oe	$f = 50 \text{ kHz}$ $H = 5 \text{ mOe}$	1620	2560
Współczynnik strat na histerezę δ_h	1/Oe	$f = 50 \text{ kHz}$ $H = 5 \text{ mOe}$	$190 \cdot 10^{-3}$	$560 \cdot 10^{-3}$
Zredukowany tangens kąta strat $\frac{\text{tg } \delta}{\mu_0}$	—	$f = 50 \text{ kHz}$ $H = 5 \text{ mOe}$	$7,8 \cdot 10^{-6}$	$4,9 \cdot 10^{-6}$
Zredukowany współczynnik temperaturowy przenikalności początkowej β	Oe/Gs °C	20–60°C	$0,3 \cdot 10^{-6}$	$0,5 \cdot 10^{-6}$
Współczynnik dezakomodacji przenikalności początkowej DA	%	20°C $t = 1' - 24 \text{ h}$	2,0	2,3
Indukcja nasycenia B_s	Gs	układ statyczny $H = 10 \text{ Oe}$	3360	3800
Pozostałość magnetyczna B_r	Gs	układ statyczny $H = 10 \text{ Oe}$	980	670
Natężenie powściągające H_c	Oe	układ statyczny $H = 10 \text{ Oe}$	0,3	0,18
Przenikalność maksymalna statyczna μ_{max}	Gs/Oe	układ statyczny	2040	3250
Temperatura Curie T_c	°C	$f = 50 \text{ kHz}$ $H = 5 \text{ mOe}$	166	166

Przykład 2. W elektrolizerze winidurowym o pojemności 120 l wyposażonym w armaturę spustową, denną perforowaną dmuchawę płytową i układ chłodzenia prowadzono w ciągu 14-stu godzin, proces równoczesnego elektrochemicznego rozpuszczania płyt 600 x 300 x 10 mm żelaza ARMCO E, bloków 250 x 100 x 40 mm manganu elektrolitycznego i płyt 500 x 200 x 10 mm cynku elektrolitycznego. Stosowano akumulatorowy układ elektrod przy czym katody stanowiły płyty stali żaroodpornej 500 x 200 x 3 mm.

Warunki procesu — elektrolit: 0,3 n roztwór wodny chlorku amonu; temperatura roztworu chlorku amonu: 40°C; wyjściowa, obliczona z wymiarów geometrycznych anodowa gęstość prądu: 0,1 A/cm²; katodowa gęstość prądu: 0,03 A/cm²; mieszanie: 3 l tlenu na godzinę na 1 elektrolitu; pH elektrolitu w trakcie procesu: 7±0,3; prąd sumaryczny: 275 A przez 12 godzin i 113 A w ciągu 2-godzinnej korekty składu; napięcie 12±1 V;

poszczególne prądy anodowe: $I_{\text{AFe}} = [195 \text{ A/12 h} + 50 \text{ A/2 h}]$; $I_{\text{AMn}} = 50 \text{ A/12 h}$; $I_{\text{AZn}} = [30 \text{ A/12 h} + 13 \text{ A/2 h}]$.

Proces automatycznie termostutowano wodą komunalną płynącą przez chłodnice zanurzone w elektrolizerze. Wytrącony produkt razem z elektrolitem odbierano w sposób ciągły do szeregowo ustawionego osadnika, z którego klarowny elektrolit wracał przelewem do elektrolizera.

Po zakończeniu procesu zlane elektrolit z nadwymieszanego tlenem, zdekantowanego w osadniku osadu, po czym przemyto go wodą destylowaną w stosunku 1:10 i wysuszono w temperaturze 105°C. Wyszuszony produkt ważył ok. 5,8 kg. Analiza chemiczna otrzymanej w powyższy sposób mieszaniny tlenków wykazała w niej następujący skład molowy: $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0,530}(\text{MnO})_{0,224}(\text{ZnO})_{0,176}$. Mieszaninę wyprażono w 550°C przez jedną godzinę i zmielono na sucho w ciągu 12 godzin w młyńnię kulowym przy stosunku — mieszanina: kule = 1:6, nawilżono 5-cio procentowym alkoholem poliwinylowym w ilości 100 ml na 1 kg mieszaniny, sprasowano wstępnie ciśnieniem 500 kg/cm² i zgranulowano.

Z tak przygotowanej masy wyprasowano ciśnieniem 5 t/cm² pierścienie o średnicy zewnętrznej 23,5 mm, średnicy wewnętrznej 14 mm i wysokości 8 mm. Pierścienie te po wysuszeniu syntetyzowano w piecu komorowym w temperaturach 1250°C i 1280°C przez 4 godziny przy czym podnoszenie temperatury prowadzono w azocie o zawartości tlenu niższej od 0,1%, syntezę w temperaturze szczytowej w azocie z 5%-wą domieszką tlenu zaś chłodzenie w azocie o zawartości tlenu niższej od 0,005%. Podane w poniższej Tablicy 2 własności gotowych rdzeni pierścieniowych świadczą o możliwości uzyskiwania według wynalazku tworzyw o wysokich wartościach przenikalności początkowej i indukcji nasycenia.

Tablica 2

Parametr mierzony	Jednostka	Sposób pomiaru	Pierścienie syntetyzowane w 1250°C	Pierścienie syntetyzowane w 1280°C
1	2	3	4	5
Początkowa przenikalność magnetyczna μ_0	Gs/Oe	$f = 100 \text{ kHz}$ $H = 5 \text{ mOe}$	1550	2020
Współczynnik strat na histerezę δ_h	1/Oe	$f = 100 \text{ kHz}$ $H = 5 \text{ mOe}$	$215 \cdot 10^{-3}$	$942 \cdot 10^{-3}$
Zredukowany tangens kąta strat $\frac{\text{tg } \delta}{\mu_0}$	—	$f = 100 \text{ kHz}$ $H = 5 \text{ mOe}$	$14,6 \cdot 10^{-6}$	$24,8 \cdot 10^{-6}$
Indukcja nasycenia B_s	Gs	układ stat. $H = 10 \text{ Oe}$	3880	4170
Pozostałość magnetyczna B_r	Gs	układ stat. $H = 10 \text{ Oe}$	1320	1250
Natężenie powściągające H_c	Oe	układ stat. $H = 10 \text{ Oe}$	0,28	0,20
Przenikalność maksymalna statyczna μ_{max}	Gs/Oe	układ statyczny	2670	3310

Zastrzeżenia patentowe

Sposób wytwarzania ferrytów manganowo-cynkowych o ogólnym wzorze $\text{Fe}_{3-a}\text{Mn}_a\text{-Zn}_b\text{O}_4$, w którym $a=0\div 1$ oznacza udział manganu i $b=0\div 1$ oznacza udział cynku, na drodze elektrochemicznej, **znamienny tym**, że żelazo, mangan i cynk poddaje się anodowemu rozpuszczaniu w roztworach wodnych soli amonowych o temperaturze $4\text{--}100^\circ\text{C}$ i stężeniach nie większych od 10%, najkorzystniej w 0,3 do 5%-wych roztworach wodnych chlorku amonu z 0,02%-wym dodatkiem amoniaku, w zakresie $\text{pH}=5\text{--}11$ w temperaturze $20\text{--}60^\circ\text{C}$, przy wyjściowych gęstościach anodowego prądu od 10^{-4} do 10^0 A/cm² i gęstości prądu katodowego $10^{-4}\text{--}10^1$ A/cm², zaś wytworzony produkt odprowadza się z elektrolizera w sposób ciągły lub okresowy, a uzyskaną mieszaninę związków żelaza, manganu i cynku praży się w zakresie temperatur $105\text{--}1000^\circ\text{C}$, rozdrabnia i formuje ciśnieniem prasowania $0,2\text{--}10$ t/cm² w kształtki, które spieka się w temperaturach $1000\text{--}1400^\circ\text{C}$ w próżni lub w atmosferze obojętnej, korzystnie w azocie lub w argonie o zawartości $0\text{--}21\%$ tlenu po czym chłodzi się w próżni lub w atmosferze

obojętnej korzystnie w azocie lub argonie o zawartościach tlenu i wodoru nie przekraczających 1%.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zamiast osobnych anod: żelaza, manganu i cynku w procesie uzyskiwania mieszaniny ich hydratów stosuje się całkowicie lub częściowo stopy wymienionych wyżej metali uzyskane na drodze hutniczej lub metalurgii proszków.
3. Odmiana sposobu według zastrz. 1 i 2, **znamienna tym**, że zamiast mieszaniny hydratów żelaza, manganu i cynku uzyskiwanej na drodze mieszania produktów rozpuszczania i utleniania anodowego tych metali już w trakcie równoczesnego powstawania tych produktów w elektrolizerze, stosuje się mieszaninę związków żelaza, manganu i cynku otrzymaną przez zmieszanie w odpowiednich proporcjach produktów procesów anodowego rozpuszczania i utleniania żelaza, manganu i cynku prowadzonych oddzielnie, przy czym mieszanie związków poszczególnych metali prowadzi się albo na mokro po strąceniu albo na sucho po odwodnieniu produktów pojedynczych strącań.

Dokonano jednej poprawki

