

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

67 691

Patent dodatkowy
do patentu _____

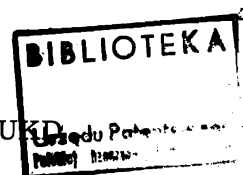
Zgłoszono: 06.II.1969 (P 131 589)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 10.VI.1973

Kl. 21g,31/03

MKP H01f 1/34



Współtwórcy wynalazku: Józef Masiulanis, Paweł Hutny, Fryderyk Foniok

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

Sposób mieszania surowców i mielenia mas ferrytowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób mieszania surowców i mielenia mas ferrytowych stosowanych do wytwarzania magnetycznych rdzeni ferrytowych, pozwalający na utrzymanie ściśle określonego składu chemicznego mieszanin surowców i mas ferrytowych, zdefiniowanego jedynie wielkością naważek surowców wyjściowych.

W technologii ceramicznej tlenkowych materiałów magnetycznych — ferrytów — podstawowymi operacjami są: mieszanie, odważonych w ściśle określonych proporcjach wagowych, surowców wyjściowych oraz przemiał sferrytyzowanej masy dla uzyskania określonego stopnia rozdrobnienia produktu przemiału, decydującego w znacznej mierze o spiekalności kształtek uformowanych z masy ferrytovej.

Operacje mieszania surowców i mielenia mas sferrytyzowanych odbywają się najczęściej w stalowych młynach kulowych z kulami stalowymi „na sucho” lub częściej „na mokro” w ośrodku wody destylowanej lub też w ośrodku innej cieczy obojętnej. Operacjom tym towarzyszy „domiał” metalicznego żelaza z kul i bębna młyna, którego wielkość jest zależna od szeregu czynników, takich jak: czas przemiału, stopień spieczenia masy ferrytovej oraz ilość zanieczyszczeń w surowcach tworzących z ośrodkiem przemiału substancje atakujące chemicznie powierzchnię kul i bębna młyna. Wielkość domiału żelaza przy normalnej technologii dochodzi nawet do 5—6% wagowych.

2

Ilościowe określenie „apriori” wielkości „domiału” jest trudne i w wielu przypadkach niemożliwe. Dla materiałów szczególnie wrażliwych na końcowy skład chemiczny, takich jak ferryty mikrofalowe o strukturze krystalicznej granatu, czy też ferryty manganowo-cynkowe o dużej początkowej przenikalności magnetycznej np. 3000 Gs/Oe, naważki surowców wyjściowych zawierają pewien niedobór surowca żelazowego (tlenku żelaza) a przemiał końcowy masy odbywa się etapami czasowymi, po zakończeniu których dokonuje się analizy chemicznej produktu przemiału aż do chwili uzyskania odpowiedniej proporcji kationów Fe i reszty składników. Sposób ten jest uciążliwy i pracochłonny a w dodatku blokuje na znaczne okresy czasu urządzenia mielące.

Domielone w czasie tych operacji metaliczne żelazo zostaje co prawda w czasie syntezy kształtek utlenione do tlenku żelaza, jednak oddziałuje ono jako obca domieszka zmieniająca własności krystalizacji materiału, powodująca nierównomierne (lokalnie) zagęszczenia kształtek a przede wszystkim pogarszającą własności magnetyczne rdzeni. Również zastosowanie młynów i kul z materiałów trudnościaralnych, takich jak agat lub korund nie poprawia sytuacji. Domielony, co prawda w znacznie mniejszej ilości, tlenek krzemu SiO_2 lub glinu Al_2O_3 pogarsza znacznie własności magnetyczne i dielektryczne detali tak, że nawet wprowadzenie w czasie przemiału dodatków, kompensujących

wpływ tych składników jest nieefektywny a sama kompensacja trudna do ilościowego opanowania, podobnie jak to miało miejsce w przypadku domiału metalicznego żelaza.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu mieszania surowców i mielenia mas ferrytowych, pozwalającej na opanowanie ilościowe i jakościowe „domiału”, tak by końcowy skład chemiczny i własności użytkowe spiekanych detali ferrytowych zależne były głównie od składu wyjściowego mieszanki surowców i od warunków syntezy kształtek.

Cel ten został osiągnięty przez zastosowanie w operacjach mieszania surowców i mielenia masy ferrytowej kul uformowanych z masy ferrytowej wykonanej technologią „kontrolowanego domiału”, które spiekano w warunkach zbliżonych do stosowanych dla kształtek użytkowych z tej masy oraz przez wyłożenie ścian młyna związkami organicznym w postaci 1–2 mm warstwy żywicy epoksydowej lub gumy trudnościeralnej, czynnik ten nawet gdy przechodzi do produktu przemiatu zostaje już w niskich temperaturach wypalony. Prowadzone w tych warunkach procesy mieszania surowców i mielenia mas ferrytowych pozwoliły na uzyskanie końcowego składu chemicznego kształtek prawie identycznego ze składem chemicznym naważki surowców wyjściowych (w przeliczeniu na 100 % czystości surowców) a własności użytkowe kształtek wykonanych technologią „własnodomiałową” były znacznie korzystniejsze od własności kształtek z mas wykonanych dotychczasowymi technologiami mieszania i mielenia.

Jeszcze korzystniejsze wyniki uzyskano przy zastąpieniu stalowego bębna z wykładziną gumową i kulami jak wyżej, bębniem z masy wykonanej technologią „własnodomiałową” i kulami wykonanymi z tej samej masy. Bęben wykonano na drodze wytoczenia z bloku cylindrycznego spieczonego w 900°C odpowiedniej kształtki, którą spiekano następnie w warunkach zbliżonych do warunków spiekania kształtek użytkowych z masy „własnodomiałowej” jednak przez okres 3–4 razy dłuższy. Korzyści wynikające z zastosowania technologii mieszania i mielenia sposobem według wynalazku obrazują poniższe przykłady.

Przykład 1. Naważone w proporcji wagowej 53,0:45,9 tlenki żelaza i itru (w przeliczeniu na 100 % czystości surowców) mieszano na mokro w stalowym młynie kulowym przez okres 24 godzin przy zachowaniu proporcji wagowej surowce: kule: woda destylowana = 1:2:2; mieszaninę po wysuszeniu spieczono wstępnie w 1000°C przez okres 5 godzin w elektrycznym piecu komorowym i w warunkach identycznych jak podczas mieszania poddano sferrytyzowaną masę procesowi mielenia, kontrolując okresowo jej skład chemiczny. Proces mielenia przerwano po 35 godzinach — w chwili uzyskania składu masy o stosunku wagowym

$$\frac{\text{Fe}}{\text{Y}} = \frac{37,834}{36,148} \text{ co odpowiada wagowemu stosunkowi}$$

przeliczeniowemu $\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{Y}_2\text{O}_3} = \frac{54,1}{45,9}$

Z wysuszonej a następnie zgranulowanej, po dodaniu plastifikatora, masy wyprasowano szereg pastylek i kształtek cylindrycznych a z reszty masy uformowano kształtki kuliste o średnicy 10–11 mm. Pastylki i cylindry spiekano następnie w różnych temperaturach od 1360°C do 1460°C przez okres 10 godzin w elektrycznym piecu murowym na podkładkach platynowych przy kontrolowanym przepływie tlenu podczas całego procesu spiekania. Optymalne własności próbek uzyskane dla temperatury syntezy 1420°C wynosiły:

Magnetyzacja nasycenia $4\pi M_s = 1730 \text{ Gs}$
 Gęstość postaciowa $d_r = 5,02 \text{ G/cm}^3$
 Szerokość linii rezonans. $\Delta H = 57 \text{ Oe}$
 Skuteczny współcz.
 żyromagnetyczny $g_{sk} = 2,01$
 Przenikalność elektr. $\epsilon = 13,5$
 Tangens kąta strat
 dielektrycznych $\text{tg}\delta_\epsilon = 25,10^{-4}$

W identycznych warunkach spieczono całość kształtek kulistych, odrzucając po wypale kształtki z odpryskami i pęknięciami wgłębnymi. W wykonanym uprzednio bębnie stalowym określonego kształtu naniesiono wewnątrz warstwę grubości 1–1,5 mm z gumy trudnościeralnej.

Do bębna tego naważono tlenki żelaza i itru w proporcji wagowej (odniesionej do 100 % czystości surowców) $\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{Y}_2\text{O}_3} = \frac{54,1}{45,9}$ oraz wprowadzo-

no kule ferrytowe i wodę destylowaną w proporcji wagowej surowce: kula: woda = 1:2:1. Mieszanie surowców przeprowadzono przez okres 2 godzin wykorzystując młyn planetarny.

Wysuszoną mieszaninę spiekano wstępnie w 1000°C przez okres 5 godzin w elektrycznym piecu komorowym a sferrytyzowaną masę poddano procesowi mielenia przez okres 7 godzin w warunkach identycznych jak podczas mieszania. Z tej „własnodomiałowej” masy sprasowano następnie próbki, które spieczono w 1400°C przez okres 10 godzin w warunkach gazowych identycznych jak spiekanie próbek z masy o kontrolowanym domiale, wykazały one doskonałe własności materiałowe:

Magnetyzacja nasycenia $4\pi M_s = 1760 \text{ Gs}$
 Gęstość postaciowa $d_r = 5,08 \text{ G/m}^3$
 Szerokość linii rezonans. $\Delta H = 35\text{--}42 \text{ Oe}$
 Skuteczny współczynnik
 żyromagnetyczny $g_{sk} = 2,000\text{--}2,005$
 Przenikalność elektr. $\epsilon = 13,3$
 Tangens kąta strat
 dielektrycznych $\text{tg}\delta_\epsilon = (6\text{--}10) \cdot 10^{-4}$

Widać stąd korzystne oddziaływanie przemiatu „własnodomiałowego”, szczególnie gdy chodzi o wartości ΔH i $\text{tg}\delta_\epsilon$.

Przykład 2. Wykonano dwie identyczne naważki tlenków Y_2O_3 , Gd_2O_3 , Fe_2O_3 i Al_2O_3 o stosunku molowym $\frac{\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Gd}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{3}{5}$.

Pierwszą naważkę umieszczono w bębnie agatowym z kulami agatowymi i wodą destylowaną w proporcji wagowej surowce: kule: woda = 1:1:1, drugą w zastosowanym w przykładzie 1 bębnie z wykładziną gumową, kulami ferrytowymi i wodą

destylowaną w proporcji wagowej surowce: kule: woda = 1:2:1. Naważki te mieszano kolejno wykorzystując opisany w przykładzie 1 planetarny młyn kulowy a następnie po ich wysuszeniu poddano je procesowi ferrytyzacji w elektrycznym piecu komorowym w temperaturze 1000°C przez okres 5 godzin. Sferrytyzowane masy mielono w identyczny sposób jak podczas mieszania surowców przedłużając jednak w obu przypadkach czas przemiału do 7 godzin.

Z obu mas wyprasowano próbki, które spiekano w zakresie temperatur 1360—1460°C w warunkach identycznych z opisanymi w przykładzie 1. Optymalne własności materiałowe próbek z obu mas podaje poniższe zestawienie:

	Masa z bębna agatowego	Masa „własnodomiałowa”
Magnetyzacja nasycenia $4 \pi M_s =$	1130 Gs	1180 Gs
Gęstość postaciowa $d_r =$	5,27 G/cm ³	5,26 G/cm ³
Szerokość linii rezonansowej $\Delta H =$	68 Oe	45 Oe
Skuteczny wsp. żyromagn. $g_{sk} =$	2,02	2,01
Przenikalność elektryczna $\epsilon =$	13,9	13,2
Tangens kąta strat dielektr. $tg\delta_\epsilon =$	44.10 ⁻⁴	8.10 ⁻⁴

Widać stąd korzystne oddziaływanie przemiału „własnodomiałowego”, szczególnie gdy chodzi o wartości ΔH i $tg\delta_\epsilon$.

5

Zastrzeżenie patentowe

Sposób mieszania surowców i mielenia mas ferrytowych, bez niezamierzonego wprowadzania substancji szkodliwych i odchylen od składu zamierzzonego, niekorzystnych dla własności gotowego wyrobu, który przeprowadza się w młynach kulowych, na których ścianki wewnętrzne naniesiono warstwę gumy trudnościaralnej lub warstwę innego związku organicznego, **znamienny tym**, że kule stosowane do mieszania i przemiału wykonuje się z masy ferrytowej o składzie chemicznym, w którym proporcja kationów dwu- i trójwartościowych, lub kationów pierwiastków ziem rzadkich do pozostałych kationów, jest bliska proporcji tych kationów w żądanym składzie końcowym danego materiału ferrytowego, korzystnie z masy ferrytowej o składzie chemicznym identycznym z żądanym składem końcowym mielonej masy ferrytowej, a które to kule spieka się w warunkach zbliżonych do optymalnych warunków spiekania materiału ferrytowego, z którego kule wykonano, a sam proces mieszania surowców i mielenia mas ferrytowych odbywa się w znany sposób stosowany w normalnej technologii ceramicznej.