

C22c 29/00



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 44206

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

VEB Keramische Werke Hermsdorf*)

40 b 29/00

Hermsdorf /Thuringen, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób wytwarzania materiałów tlenkowych do wyrobu magnesów trwałych

Patent trwa od dnia 17 września 1958 r.

Pierwszeństwo: 18 września 1957 r. (Niemiecka Republika Demokratyczna).

Wytwarzanie spiekanych, tlenkowych magnesów trwałych o sześciokątnej budowie kryształów i o składzie chemicznym, dającym się ująć wzorem $\text{BaO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)$, jest znane. Bar może tu być całkowicie, lub częściowo zastąpiony przez ołów, stront lub wapń. Dla wytwarzania tych magnesów, tlenki metali albo węglany metali, oddzielnie lub zmieszane w żądanym stosunku moliowym, strąca się z roztworów, suszy otrzymaną mieszaninę i spieka wstępnie w powietrzu w temperaturze powyżej 800°C w zwartej postaci. Otrzymany przez spiekanie materiał ferrytyczny miele się na drobny proszek, o wielkości ziaren mniejszej od 5μ , korzystnie równej w przybliżeniu 1μ , po czym sprasowuje się pod ciśnieniem powyżej 200 kg/cm^2 na przykład 1000

kg/cm^2 , niekiedy z dodatkiem środka wiążącego. Wypraski o kształcie odpowiadającym zastosowaniu spieka się ostatecznie w atmosferze utleniającej, w temperaturze od 100 do 200°C wyższej od temperatury spiekania wstępnego. Otrzymane w ten sposób magnesy trwałe szlifuje się w razie potrzeby przed wbudowaniem do układu magnetycznego, dla nadania im ostatecznego kształtu.

Maksymalna wartość energii trwałych magnesów ferrytycznych, otrzymanych w opisany sposób, ma swoje optimum przy około $16^\circ\text{G} \times \text{Oe}$, zaś ich właściwości magnetyczne są praktycznie biorąc, izotropowe. Istotne znaczenie dla właściwości magnetycznych tych magnesów ma możliwość całkowita przemiana materiałów wyjściowych w sześciokątny ferryt o dużej gęstości, koniecznej dla osiągnięcia wysokiego nasycenia magnetycznego oraz bardzo drobnodziarnista budowa materiałów spiekanych, które, aby osiągnąć znaczną siłę koercji, powinny mieć wielkość ziaren od 1 do 2μ .

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są prof. dr Horst-Guido Müller, inż. Karl Krahel, inż. Günther Heimke, inż. Friedrich Henneberger i dr Max Hellermann.

Wiedomo również, że przez wprowadzanie magnetycznej anizotropii, można polepszyć jakość tych materiałów magnetycznych do rzędu ponad $2,5 \times 10^6 \text{ G} \times \text{Oe}$. W tym celu jest korzystnie umieścić wstępnie spieczony i zmielony droбноziarnisty proszek ferrytowy w niemagnetycznej matrycy, zamocować w tym położeniu przez ściśnięcie i spiekać ostatecznie w temperaturze, ogólnie biorąc, wyższej od temperatury spiekania w przypadkach magnetycznie izotropowych, stałych magnesów ferrytycznych. Odnośnie nasycenia magnetycznego i siły koercji obowiązują tu te same zależności strukturalne, co i przy materiale anizotropowym.

Obecnie zostało stwierdzone, że nasycenie magnetyczne i siła koercji w temperaturze w granicach od 1000 do 1300°C są w odwrotnej zależności od temperatury i czasu spiekania ostatecznego. Długotrwałe spiekanie w wysokiej temperaturze prowadzi wprawdzie do otrzymania materiału o bardzo dużej gęstości i wysokim nasyceniu magnetycznym, jednak równocześnie daje budowę gruboziarnistą o zmniejszonej sile koercji. Krzywa rozmagnesowania na wykresie B-H, będąca w przypadku budowy droбноziarnistej linią prostą, ulega wygięciu w miarę wzrostu wielkości ziaren. Dobór temperatury i czasu trwania spiekania końcowego ma znaczenie decydujące, a optymalne wartości magnetyczne otrzymuje się tylko w wąskim zakresie. Stwierdzono również, że przy określonym sposobie spiekania końcowego, dla osiągnięcia dobrych właściwości magnetycznych, stosunek molowy tlenku metalu dwuwartościowego do tlenku żelaza trójwartościowego, może wahać się tylko w stosunkowo wąskich granicach. Wreszcie należy też podkreślić, że dla wytwarzania proszku ferrytycznego o niezbędnej grubości ziaren z wstępnie spieczonego materiału, konieczne jest stosowanie wysoce sprawnych urządzeń mielących i długi czas mielenia. Technologia wytwarzania stałych magnesów ferrytycznych jest więc trudna i wymaga ulepszenia.

Znane są sposoby usuwania wymienionych trudności przy wytwarzaniu trwałych magnesów ferrytycznych przez zastosowanie do ich wyrobu związków tlenowych, a mianowicie Bi_2O_3 , TiO_2 , Al_2O_3 i Cr_2O_3 . Okazało się jednak, że dodatek TiO_2 nie polepszał wcale właściwości magnetycznych, a dodatek Al_2O_3 zwiększa tylko siłę koercji przy równoczesnym obniżeniu nasycenia magnetycznego. Również dodatek Cr_2O_3 okazał się w praktyce nieskuteczny. Pewien skutek stwierdzono jedynie przy zastosowaniu Bi_2O_3 w trwałych magnesach ferrytobarowych. Meto-

da ta nie przyjęła się jednak szerzej w technice, ponieważ tlenek bizmutu jest stosunkowo drogi. Działanie jego sprowadzało się do zwiększania szybkości procesu, względnie ułatwiania spiekania magnesów ferrytycznych.

Wpływ dodatku SiO_2 został zauważony najpierw tylko w odniesieniu do sześciennych, miękkich magnesów ferrytycznych, na przykład mangano-cynko-ferrytowych, przy czym objawiał się on w podwyższaniu przenikliwości, przy równoczesnym zwiększaniu współczynnika strat. W związku z tym nie spodziewano się, że dodatek SiO_2 będzie miał korzystny wpływ na właściwości magnetyczne trwałych magnesów ferrytycznych. Obecnie został zbadany wpływ dodatków SiO_2 na właściwości magnetyczne trwałych magnesów ołowiowo-ferrytowych i zostało stwierdzone, że przy zawartości 0,8% SiO_2 następuje widoczna poprawa właściwości magnetycznych, a jednocześnie zostało dowiedzione, że działanie SiO_2 należy przypisać wydzielanemu w temperaturze 714°C układowi eutektycznemu: tlenek ołowiu — dwutlenek krzemu (fig. 1). Dodatek SiO_2 powodował ponad to skracanie czasu mielenia i obniżenie temperatury spiekania wstępnego i ostatecznego. Polepszające działanie dodatku SiO_2 do stałych magnesów ołowiowo-ferrytowych, zwłaszcza w odniesieniu do magnetyzmu szczątkowego, można stwierdzić nawet i wtedy, gdy 76%, a korzystniej około 50% ilości PbO zastąpi się tlenkiem baru. Magnes zawierający tlenek ołowiu mają jednak w porównaniu z magnesami barowo-ferrytowymi poważne wady, a mianowicie wyższy ciężar właściwy, są cięższe, a ze względu na zawartość PbO są szkodliwe dla zdrowia.

Obecnie, na podstawie porównania wykresów zależności układu $\text{BaO} - \text{SiO}_2$, przedstawionych na fig. 1 i fig. 2, zostało stwierdzone, że wszystkie eutektyki tworzą się dopiero w temperaturze powyżej 1370°C. Przeprowadzone zostały również badania zależności właściwości magnetycznych baroferrytu od rodzaju i ilości dodatkowego dwutlenku krzemu. Znalaziono przy tym w szerokich granicach procentową zawartość SiO_2 , stosunek molowy $\text{BaO} : \text{Fe}_2\text{O}_3$, temperaturę spiekania wstępnego i ostatecznego, jak również czas mielenia. W szeregu prób stracono dwutlenek krzemu w postaci krzemianów razem z innymi związkami towarzyszącymi, a w innym — dodawano do mieszanin tlenków oddzielnie stracony krzemian baru. Wykonano były też próby, w których stosowano oddzielnie stracony, wyjątkowo droбноziarnisty dwutlenek krzemu i wreszcie, w jeszcze innym szeregu prób, doda-

wano do tlenków gruby, bezpostaciowy SiO_2 (piasek). Jako materiał wyjściowy dla tlenku żelaza, zawartego w ferrytach, stosowane były odpowiednie sole żelaza, na przykład czysty chlorek żelazawy.

W wyniku tych prób zostało stwierdzone, że dodatek dwutlenku krzemu do trwałych magnesów barowo-ferrytowych wyraźnie poprawia ich właściwości magnetyczne i ułatwia proces wytwarzania, jeżeli SiO_2 strącany jest jako krzemian wspólnie z pozostałymi składnikami lub ich częścią, na przykład jako krzemian baru, krzemian żelaza, krzemian wapnia lub krzemian glinu.

W szeregu prób, przedstawionych w tabeli 1, z roztworów chlorków strącano tlenek baru i tlenek żelaza wspólnie z krzemianami, przy zawartości SiO_2 zmienianej w granicach od 0 do 2,8% i przy stałym stosunku molowym $\text{BaO}:\text{Fe}_2\text{O}_3$ wynoszącym 1:4,9. Proszkowatą mieszaninę wyiskano pod niewielkim ciśnieniem, spiekano wstępnie przez 3 godziny w temperaturze 1050°C , mielono na drobnoziarnisty proszek ferrytowy, sprasowywano pod ciśnieniem 1000 kg/cm^2 i spiekano ostatecznie przez pół godziny w tej temperaturze. Właściwości magnetyczne określano metodą Neumann—Joch. Ciężary właściwe podane są również w tabeli 1. Z przytoczonych w tej tabeli danych wynika, że nie zawierająca SiO_2 próbka 1 posiada mierne tylko właściwości magnetyczne. Przy niższej temperaturze spiekania ostatecznego tworzenie się ferrytu nie jest całkowite (Br ma małą wartość), a przy wysokiej, natomiast, siła koercji maleje na skutek zwiększania się ziaren. Przy wzrastającej zawartości SiO_2 właściwości magnetyczne w stosowanych temperaturach spiekania ostatecznego polepszają się, ponieważ magnetyzm szczałkowy i siła koercji rosną równocześnie. Zostało też stwierdzone, że najlepsze właściwości magnetyczne uwiadaczniają się przy zawartości SiO_2 od 0,8 do 1,5% i większy dodatek SiO_2 powoduje ponowne ich pogarszanie się.

W dalszym szeregu prób zostało stwierdzone, że przy wytwarzanych zgodnie z wynalazkiem trwałych magnesach ferrytycznych można wydatnie obniżyć temperaturę spiekania ostatecznego, jeżeli przedłuży się czas tego spiekania, przy czym nie ma to większego wpływu na właściwości magnetyczne otrzymanego produktu. Wyniki tego szeregu prób podane są w tabeli 2. Stosunek molowy $\text{BaO}:\text{Fe}_2\text{O}_3$ wynosił i tu również we wszystkich próbach 1:4,9, zaś spiekanie wstępne, proces mielenia i wytwarzanie wy-

prasek przeprowadzano tak, jak w przykładzie poprzednim. Spiekanie ostateczne prowadzono przez 3 godziny w temperaturze 1170°C . Również i tu najlepsze właściwości magnetyczne są przy zawartości SiO_2 wynoszącej 0,87%. Ten wynik jest szczególnie ważny dla technologii wytwarzania trwałych magnesów ferrytycznych, ponieważ wykazuje on jednoznacznie, że można równocześnie spiekać duże ilości materiału magnetycznego w atmosferze utleniającej, na przykład w piecu przelotowym, przy czym dobre właściwości magnetyczne zostają zachowane.

Zostało również stwierdzone, że wytwarzając trwałe magnesy ferrytyczne sposobem według wynalazku, można zmniejszać w dość szerokich granicach stosunek molowy $\text{BaO}:\text{Fe}_2\text{O}_3$, nie powodując przy tym widocznego spadku maksymalnej ilości energii. Z przedstawionych w tabeli 3 wyników przeprowadzonych prób wynika, że obniżenie zawartości BaO do ilości odpowiadającej stosunkowi $\text{BaO}:\text{Fe}_2\text{O}_3$ równemu 1:5,8 jest w zupełności dopuszczalne. Z drugiej zaś strony, również i zwiększenie zawartości BaO aż do stosunku $\text{BaO}:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1:4,6$ dawało niezmiennie dobre właściwości magnetyczne. W tym przykładzie wstępna obróbka materiałów spiekanych odpowiadała obróbce stosowanej w przykładzie przedstawionym w tabelach 1 i 2, zaś spiekanie ostateczne prowadzono przez pół godziny w temperaturze 1200°C .

Wyniki prób podane w tabeli 4 wykazują, że wytwarzanie trwałych magnesów ferrytycznych sposobem według wynalazku umożliwia osiągnięcie dalszego, istotnego postępu technicznego dzięki możliwości obniżania temperatury spiekania wstępnego. Wykonane zostały też próby przy zachowaniu jednakowego stosunku molowego BaO do Fe_2O_3 równego 1:4,9 i przy spiekaniu wstępnym przy podanych w tabeli zawartościach SiO_2 w ciągu 3 godzin, w temperaturze 900°C oraz przy tym samym składzie również przez 3 godziny, lecz w temperaturze 1050°C . Po zwykłym zmieleniu i wytworzeniu wyprasek wszystkie próbki spiekano ostatecznie przez pół godziny w temperaturze 1200°C . Okazało się, że próbki spiekane wstępnie w temperaturze niższej mają właściwości magnetyczne jeszcze lepsze, niż próbki spiekane w temperaturze wyższej. Fakt ten oznacza istotną oszczędność energii elektrycznej i poważne uproszczenie procesu wytwarzania trwałych magnesów ferrytycznych. Równocześnie, przez obniżenie temperatury spiekania wstępnego oszczędza się prace mielenia, ponieważ przy tych samych urządzeniach do

mielenia można już w krótszym czasie uzyskać najlepszy stopień rozdrobnienia, to znaczy najdogodniejszą wielkość ziaren. Poza tym stwierdzono, że ogólnie biorąc przy wytwarzaniu trwałych magnesów ferrytycznych sposobem według wynalazku, skutek mielienia przy jednakowej pracy jest znacznie lepszy, niż w przypadku podobnie obrabianych produktów nie zawierających SiO_2 . Otrzymuje się tu bowiem równomiernie rozdrobniony, drobnoziarnisty proszek o optymalnym stanie rozdrobnienia.

Zostało również stwierdzone, że dodatek SiO_2 do materiałów wyjściowych do wyrobu trwałych magnesów barowo-ferrytycznych wtedy nie jest skuteczny w podanym zakresie, gdy dodaje się SiO_2 strącany oddzielnie, lub gdy dodaje się go w postaci piasku kwarcowego. Fakt ten wynika jasno z prób, uwiarygodnionych w tabeli 5. Przy jednakowym stosunku molowym $\text{BaO} : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1 : 4,9$ i w optymalnych warunkach wytwarzania, otrzymano magnetycznie wysokowartościowy produkt końcowy o maksymalnej ilości energii $= 1,1 \times 10^6 \text{G} \times \text{Oe}$ tylko wtedy, gdy SiO_2 dodawano w postaci krzemianu barowego, strącanego wspólnie z innymi składnikami. Zamiast podanych w przykładach krzemianów otrzymywanych przez strącanie, można oczywiście stosować także krzemiany naturalne albo syntetyczne.

Tabela 1.

Próba	% wag. SiO_2	temperatura spiekania ostatecznego	ciężar właściwy g/cm ³	Br Gauss	BHc Oe	JHc Oe	(BN) maks 10 ⁶ Gx Oe
1	0	1150	3,6	1540	1240	2400	0,48
		1200	4,2	1660	1305	2380	0,53
		1240	4,6	1710	1220	1830	0,52
2	0,3	1150	3,7	1640	1240	3080	0,52
		1200	4,3	1740	1360	2900	0,63
		1240	4,6	2050	1520	2490	0,82
3	0,64	1150	3,7	1480	1140	3000	0,42
		1200	4,6	2000	1540	2600	0,77
		1240	4,9	2180	1600	5420	0,89
4	0,84	1260	5,0	2640	1500	1940	1,18
5	0,87	1250	4,5	1170	1410	3300	0,62
		1200	4,8	2380	1680	3100	0,99
		1240	5,1	2220	1540	2600	0,87
6	1,16	1260	4,9	2270	1580	2840	0,96
7	1,3	1200	4,9	2070	1560	3280	0,82
		1250	5,0	2370	1700	2960	1,01
8	1,65	1200	4,9	2040	1510	3000	0,78
		1260	5,0	2175	1560	2740	0,90
9	2,75	1200	4,9	1650	1250	3110	0,52

Tabela 2

Próba	% wag. SiO_2	temperatura spiekania ostatecznego	ciężar właściwy g/cm ³	Br Gauss	BHc Oe	JHc Oe	(BN) maks 10 ⁶ Gx Oe
1	0,87	3godz 1170	4,9	2260	1630	3000	0,95
2	1,16	3 „ 1170	5,0	2290	1650	3080	0,93
3	1,5	3 „ 1170	5,0	2180	1420	2590	0,81

Tabela 3

Próba	% wag. SiO_2	stosunek molowy	ciężar właściwy g/cm ³	Br Gauss	BHc Oe	JHc Oe	(BN) maks 10 ⁶ Gx Oe
1	1,3	1 : 4,6	4,9	2370	1700	2960	1,00
2	1,2	1 : 4,9	4,9	2270	1580	2845	0,96
3	1,5	1 : 5,8	5,0	2255	1430	2540	0,89

Tabela 4

Próba	% wag	spiekanie wstępne	ciężar właściwy g/cm ³	Br Gauss	BHc Oe	JHc Oe	(BN) maks 10 ⁶ Gx Oe
1	1,2	3godz. 900	4,9	2250	1600	2870	0,95
2	1,6	3 „ 900	5,0	2180	1550	2750	0,91
3	1,2	3 „ 1050	4,9	2070	1560	3280	0,87
4	1,6	3 „ 1050	4,9	2040	1510	3000	0,78

Tabela 5

Próba	ilość i rodzaj dodanego SiO_2	ciężar właściwy g/cm ³	Br Gauss	BHc Oe	JHc Oe	(BH) maks 10 ⁶ Gx Oe
1	0,9% SiO_2 jako piasek kwarcowy	4,7	2040	1490	2870	0,76
2	0,9% SiO_2 strącany oddzielnie jako dwutlenek krzemu	5,0	2080	1290	2320	0,75
3	0,9 SiO_2 strącany wspólnie jako krzemian baru	5,0	2460	1510	1940	1,1

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania materiałów tlenkowych do wyrobu magnesów trwałych, zwłaszcza zawierających jako główny składnik baro-ferryt, znamienny tym, że dla polepszenia procesu spiekania do materiałów względnie

Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że

5. Sposób według zastrz. 1-4 znamienny tym, że zawartość dwutlenku krzemu w produkcie wyjściowym wynosi od 0,5 do 2,5, a korzystnie od 0,7 do 1,5% wagowych.

Zastępca: mgr inż. Jerzy Hanke
rzecznik patentowy

