



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 225748

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 16. 11. 82
(21) PV 8149-82

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³
C 22 F 1/10

(40) Zveřejněno 24. 06. 83
(45) Vydáno 15. 10. 85

(75)
Autor vynálezu

MIKLÍK JOSEF ing., ŠUMPERK

(54)

Způsob výroby feritů

Vynález se týká způsobu výroby feritů nikl-zinek systému včetně přísad s uzavřeným typem porézity, vhodných pro výrobu izostaticky dohutných feritů zatepla se zbytkovou porézitou pod 0,1 %, žíháných postupem podle čl. A0 č. 219 825 (PV 2977-81) a určených pro výrobu magnetických hlav.

Metody přípravy hutných feritů jsou jednoosé horké lisování kontinuální nebo diskontinuální s razníky a maticí z ohnivzdorných materiálů, nebo izostatické horké lisování s inertním plynem jako médiem přenášejícím tlak přes tenký a plynotěsný povlak u materiálů sypkých nebo s otevřenou porézitou, nebo přímo na povrch feritů.

Metoda přímého izostatického dohutňování feritů zatepla je nejvýhodnější z hlediska ekonomiky a produktivity práce. U této metody se nepoužívají žádné žárupevné lisovací nástroje a ochranná pouzdra, která jsou nákladná a dále odpadají komplikující reakce mezi feritem a nástroji zatepla. Ferity určené pro přímé izostatické dohutňování však musí být připraveny s uzavřeným typem porézity. Za uzavřenou porézitou se považují ty póry, které nejsou spojeny s povrchem a do kterých v průběhu izostatického dohutňování zatepla nepronikne inertní plyn použitý jako tlakové médium.

Ostatní póry se považují za otevřené a snižují míru izostatického dohutnění. Množství a typ porézity přítomné ve výchozích feritech ovlivňují technologické operace jejich přípravy od použitých vstupních surovin až po výpal feritů určených pro izostatické dohutnění a tím nevratně ovlivňují množství zbytkové porézity izostaticky dohutných feritů, případně rozptýl porézity mezi jednotlivými vsázkami materiálu. Nerovnoměrná nebo zvýšená porézita feritu pak ovlivňuje jeho použití a životnost magnetických hlav, zejména s úzkou stopou záznamu nebo vícestopých hlav, tedy v okamžiku, kdy bylo do výroby hlav vloženo mnoho další kvalifikované práce.

Uvedené nevýhody odstraňuje způsob feritů nikl-zinek systému včetně přísad s uzavřeným typem porézity, vhodných pro výrobu izostaticky dohutněných feritů zatepla se zbytkovou porézitou pod 0,1 %, žíhaných a určených pro výrobu magnetických hlav podle tohoto vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se k přípravě feritů používají vstupní suroviny s měrným povrchem směsi nad $3 \text{ m}^2/\text{g}$, mísení se provádí postupy práškové metalurgie, kalcinace směsi při teplotě od 700 do $1\,000^\circ\text{C}$ po dobu 1 až 5 h, mletí kalcinátu na prášek s měrným povrchem nad $2 \text{ m}^2/\text{g}$, lisování kalcinátu hydrostaticky bez pojiva tlakem 100 až 400 MPa s délkou lisovacího cyklu od 3 do 30 min, spékání výlisků se provádí při teplotách do $1\,250^\circ\text{C}$ na vzduchu, přičemž nárůst teploty do 800°C je rychlostí $2^\circ\text{C}/\text{min}$ a při teplotě nad 800°C je až $4^\circ\text{C}/\text{min}$ a izostatické dohutnění je provedeno při teplotě $1\,100$ až $1\,250^\circ\text{C}$ tlakem 10 až 35 MPa s výdrží na teplotě $0,5$ až 2 hodiny.

Výhodou způsobu výroby feritů pro přímé izostatické dohutnění podle tohoto vynálezu je, že se zajistí co nejnížší zbytková porézita izostaticky dohutněných feritů používaných pro výrobu jader magnetických obvodů záznamových hlav. Maximální snížení porézity je důležité zejména u magnetických hlav s velmi úzkou záznamovou stopou a vícenásobných hlav, protože jejich výroba je nákladná a porézita negativně ovlivňuje jejich použití a životnost. Elektromagnetické vlastnosti dohutněných feritů odpovídají jejich složení, hustotě a čistotě použitých surovin.

Princip způsobu výroby feritů podle tohoto vynálezu je blíže vysvětlen na přiložených výkresech, přičemž na obr. 1 je znázorněn vliv měrného povrchu směsi surovin na hustotu klasicky spékaného feritu, na obr. 2 je znázorněn vliv měrného povrchu směsi surovin na hustotu izostaticky dohutněného feritu při teplotě $1\,200^\circ\text{C}$, tlakem 22 MPa po dobu 1 hodiny na výdrži, na obr. 3 je znázorněn vliv teploty žíhání na měrný povrch kalcinátů žíhaných při různých teplotách a na obr. 4 je znázorněn vliv hustoty Ni-Zn feritu izostaticky dohutněných při použití různých technologií lisování kalcinátu.

Na obr. 1 a obr. 2 je blíže zobrazen rozdíl vlivu měrného povrchu směsi surovin $14,5 \text{ m}^2/\text{g}$, $4,5 \text{ m}^2/\text{g}$ a $2,5 \text{ m}^2/\text{g}$ ve vztahu hustota (g/cm^3) - teplota spékání ($^\circ\text{C}$). V obr. 3 je zobrazen vztah doby mletí (h) na měrný povrch (m^2/g) při různých teplotách žíhání. V obr. 4 jsou graficky znázorněny hustoty feritů a to křivka 1 je hustota výchozího feritu lisovaného z granulovaného kalcinátu s polyvinylalkoholem, křivka 2 je hustota výchozího feritu lisovaného na hydrostatickém lisu bez použití polyvinylalkoholu, křivka 3 je hustota izostaticky dohutněného feritu lisovaného z granulátu při teplotě $1\,200^\circ\text{C}$, tlakem $19,6 \text{ MPa}$ a křivka 4 je hustota izostaticky dohutněného feritu hydrostaticky lisovaného bez polyvinylalkoholu při teplotě $1\,200^\circ\text{C}/1 \text{ h}$ a tlaku $19,6 \text{ MPa}$.

Vliv technologických operací na výrobu feritu s uzavřeným typem porézity lze rozdělit na čtyři důležité momenty, a to použití vhodných výchozích surovin, optimální kalcinační proces a mletí, lisování pomletých kalcinátů bez pojiva a spékání vylišovaných tvarů s pomalým nárůstem teploty.

Použití suroviny pro výrobu vstupního feritu pro izostatické dohutňování přímou metodou musí mít kromě vysoké čistoty i velký měrný povrch. Čisté suroviny nebo jejich směsi s velkým měrným povrchem splňují základní předpoklad pro výrobu vstupního feritu s uzavřeným typem porézity vhodným pro izostatické dohutnění. Na obr. 1 je grafické vyjádření dosažené hustoty vstupních feritů na teplotě spékání při použití směsi vstupních surovin s různým měrným povrchem. Měrné povrchy surovin a jejich směsi byly měřeny metodou tepelné desorpce z plynné směsi vodíku (80 %) a dusíku (20 %) při teplotě kapalného dusíku s předností $\pm 5\%$ relativní. Z obr. 1 vyplývá, že suroviny s větším povrchem mají počátek spékání posunutý k nižším teplotám. Protože měření množství porézity uzavřeného a otevřeného typu u feritů je problematické, bylo na množství porézity uzavřeného typu z celkové porézity usuzováno podle míry izostatického dohutnění. Na obr. 2 jsou graficky uvedeny hustoty stejných vzorků jak na obr. 1, ale po jejich izostatickém do-

hutnění přímou metodou. Porovnáním diagramů obou obrázků vyplývá, že při použití surovin s větším měrným povrchem se vyrobí izostaticky dohutněné ferity s větší hustotou a s nižší zbytkovou porézitou. Na metalografických výbrusech izostaticky dohutněných feritů, u kterých bylo pro výrobu použito směsi s měrným povrchem:

14,5 m²/g byla dosažena porézita 0,01 %
 4,5 m²/g byla dosažena porézita 0,1 %
 2,5 m²/g byla dosažena porézita 0,2 %

Pro měření porézity byla použita optická metoda pomocí obrazového analyzátoru ve spojení se stolním kalkulátorem pro automatické měření plošné porézity na metalograficky vyleštěných vzorcích. Základním předpokladem pro výrobu izostaticky dohutněných Ni-Zn feritů s porézitou menší, než 0,1 % je použití čistých surovin a jejich směsí s měrným povrchem větším než 3 m²/g. Malá část surovin nebo přísad může mít menší měrný povrch za předpokladu použití intenzivního mletí při míchání surovin, aby se dosáhlo požadovaného měrného povrchu a homogenity složení. Suroviny a směsi s měrným povrchem menším nejsou pro výrobu izostaticky dohutněného feritu přímým způsobem vhodné. Čistota surovin je však hlavně podmíněna elektromagnetickými vlastnostmi, reprodukcí výroby a homogenitou feritu.

Na nejvyšší míru se izostaticky dohutňují přímou metodou ty ferity, které jsou připraveny z pomletých kalcinátů s největším měrným povrchem. Na velikost měrného povrchu pomletých kalcinátů mají z technologických operací vliv teplota kalcinace, způsob a doba jejich mletí. Rozhodující vliv má výška teploty, použitá při kalcinaci. Nejvyšších hustot bylo dosaženo u feritů vyrobených z materiálů kalcinovaných při 850 °C. Tyto kalcináty začaly spékat při nejnižších teplotách a jsou tedy nejvhodnější pro přípravu vstupních feritů pro izostatické dohutňování přímou metodou. Na obr. 3 je grafické vyjádření změny měrného povrchu pomletých kalcinátů po přehřívání při různých teplotách. Z grafů je vidět, že u pomletých kalcinátů, které byly kalcinovány při různých teplotách, dochází po jejich dodatečném přehřívání nejen k různému poklesu jejich měrných povrchů, ale při teplotách žhání vyšších než 750 °C i ke změně pořadí počátku spékání mezi jednotlivými kalcináty připravenými při různých teplotách. Grafy na obr. 3 rovněž ukazují, že překalcinovaný materiál již nelze mletím "opravit". Aby kalcinace prováděná při nízkých teplotách splnila svůj účel, tj. další zvýšení homogenity materiálu a proběhnutí většiny reakcí mezi vstupními surovinami za tvorby spinelu, je nutné, aby kalcinace probíhala delší dobu než u běžně vyráběných feritů připravovaných z kalcinátů při vyšších teplotách. Optimální podmínky přípravy kalcinátu pro výrobu Ni-Zn feritů s uzavřeným typem porézity jsou s teplotou nižší než 1 000 °C, nejlépe 850 °C, trvající déle než 1 hodinu na teplotě kalcinace. Doba mletí kalcinátů je závislá na použitém zařízení. Doba mletí kalcinátu ovlivňuje materiálové charakteristiky feritu citlivé na homogenitu materiálu. Měrný povrch pomletého kalcinátu pro přípravu vstupního feritu pro izostatické dohutňování přímou metodou musí být větší než 2 m²/g nejlépe 5 m²/g. Kalcináty s měrným povrchem menším, nejsou pro výrobu izostaticky dohutněných feritů přímou metodou vhodné.

Je žádoucí, aby hustota klasicky spékanych vstupních Ni-Zn feritů byla co nejvyšší a porézita spojená s povrchem feritu nebyla přítomná vůbec. Vznik otevřené porézity může zapříčinit nevhodná technologie lisování i při současném dosažení vysokých hustot výchozích feritů. Vzhledem k tomu, že při hydrostatickém lisování je dosahována hustota výlisků o 5 až 10 % vyšší než hustota výlisků při klasickém lisování pomocí pojiva, je metoda hydrostatického lisování v technologii přípravy hutných feritů výhodnější. Při hydrostatickém lisování kalcinátů se nepoužívá žádné pojivo, čímž se vylučuje jeho negativní vliv na aktivitu lisovaných prášků a na tvorbu porézity. Na obr. 4 je grafické porovnání hustot klasicky slinutých feritů lisovaných oběmi metodami při stejném tleku 98,1 MPa. Vylisované vzorky byly spékány současně na laboratorní peci v atmosféře vzduchu. Doba lisování na plném tlaku byla 60 sekund, aby se zmenšil vliv rozdílných rychlostí dosažení plného tlaku mezi oběmi technologiemi. Z grafu je vidět, že hydrostatickým lisováním kalcinátů

se dosáhlo nejen vyšších hustot feritů, ale i počátku slinování při nižších teplotách a s tvorbou převážně uzavřené porézity, jak vyplývá ze srovnání hustot izostaticky dohutněných stejných feritů, jejichž kalcináty byly lisovány oběma metodami. Příčinou vyšších hustot slinutých Ni-Zn feritů při použití hydrostatického lisování je vyšší hustota vylisku o $0,2 \text{ g/cm}^3$ a určitý vliv izostatického lisování na reaktivitu pomletých kalcinátů. Vliv hydrostatického lisování na reaktivitu pomletých kalcinátů se projeví jen při lisování suchých a homogenních prášků.

Při nižších teplotách slinování však dochází dříve ke spékání u vylisků lisovených vyšším tlakem, což je žádoucí z hlediska tvorby uzavřené porézity. Použití vyšších lisovacích tlaků je výhodnější i z hlediska dalšího mechanického zpracování vylisovaných tvrdů řezáním. Prodlužování doby lisování na plném tlaku se projeví dalším zvýšením hustoty klasicky vypálených feritů. Prodloužení časového průměru nárůstu tlaku na lisovací tlak má další kladný vliv na nárůst hustoty a snížení počátku slinovací teploty. Nejlepších výsledků hydrostatickým lisováním bylo dosaženo za podmínek s dobou nárůstu tlaku delší než 3 minuty, nejlépe 8 minut na tlak větší než 100 MPa, nejlépe 200 MPa s výdrží na plném tlaku delší než 10 sekund, nejlépe 30 sekund.

Vypal Ni-Zn feritů určených pro izostatické dohutňování se provádí na pecích ve vzduchové atmosféře. Pec musí umožnit pomalý nárůst teploty na teplotu spékání. Vylisky o hmotnosti do 200 g se vypalují na pecích s maximální rychlostí ohřevu 2°C za minutu až do teploty cca 800°C . Rychlost ohřevu při teplotách nad 800°C se může zrychlit na dvojnásobek. Při vyšších rychlostech ohřevu však dochází k tvorbě charakteristických trhlin, zejména v hmotnějších vyliscích způsobených pnutími po hydrostatickém lisování. Při zvýšené rychlosti ohřevu dochází ke zvýšenému riziku vzniku otevřené porézity. Teplota vypalu feritů určených pro izostatické dohutňování z dříve definovaných surovin a popsané technologie přípravy materiálu je nižší než 1250°C , nejlépe nižší než 1200°C . Při vyšších teplotách vypalu vstupních vzorků vzniká otevřená porézita a ferity jsou izostaticky dohutněny na nižší hustotu. Úspěšně lze izostaticky dohutňovat Ni-Zn ferity s hustotou $5,10$ až $5,28 \text{ g/cm}^3$ obsahující uzavřený typ porézity, tedy připravené podle předchozích podmínek.

Vstupní Ni-Zn ferity vyrobené podle předchozího postupu se izostaticky dohutní za tepla přímo tlakem inertního plynu (argon, dusík) na povrch feritu. Dohutnění se provede v rozsahu teplot 1100 až 1250°C při tlaku 20 až 35 MPa , po dobu $0,5$ až 2 hodiny na teplotě výdrže. Protože izostaticky dohutněné ferity obsahují určité pnutí, které ovlivňuje jeho materiálové vlastnosti, odstraní se žíháním. Žíhání dohutněného feritu se provede za podmínek uvedených v čl. AO č. 219 825. (PV 2977-81).

Příklad 1

- Směs I: $49,5 \text{ mol } \% \text{Fe}_2\text{O}_3$; $19,2 \text{ mol } \% \text{NiO}$
 $31,3 \text{ mol } \% \text{ZnO}$; Průměrný měrný povrch směsi $14,5 \text{ m}^2/\text{g}$
 II: $49,5 \text{ mol } \% \text{Fe}_2\text{O}_3$; $17,2 \text{ mol } \% \text{NiO}$
 $33,3 \text{ mol } \% \text{ZnO}$; Průměrný měrný povrch směsi $14,7 \text{ m}^2/\text{g}$.

Směsi se po smíchání v atritoru vysuší ztabletují. Tablety se kalcinují při teplotě 850°C , po dobu $1,5 \text{ h}$ na teplotě. Kalcináty se rozemelou v atritoru. Rozemleté kalcináty mají měrný povrch $5,1$ a $5,2 \text{ m}^2/\text{g}$. Vysušenými pomletými kalcináty se naplní gumové punčošky o průměru 80 mm a uzavřou se. Kalcináty se lisují v komoře hydrostatického lisu tlakem 200 MPa , s rychlostí nárůstu na plný tlak za 8 minut a výdrží při tlaku 200 MPa dlouhou 1 minutu. Vylisované válce se rozřežou na hranolky $15 \times 30 \times 50 \text{ mm}$. Hranolky se vypálí při teplotě 1180°C v peci se vzduchovou atmosférou s rychlostí nárůstu teploty 2°C za minutu. Vypálené vstupní hranolky feritů mají hustotu $5,25 \text{ g/cm}^3$ s uzavřeným typem

porézity. Feritové hřanolky se dohutní v izostatu při teplotě 1 200 °C po dobu 1 hodiny na teplotě a tlaku 25 MPa. Dohutněné feritové hranolky se zbaví pnutí vyžeháním při teplotě 1 000 °C. Naměřené materiálové hodnoty jsou uvedeny v následující tabulce.

T a b u l k a

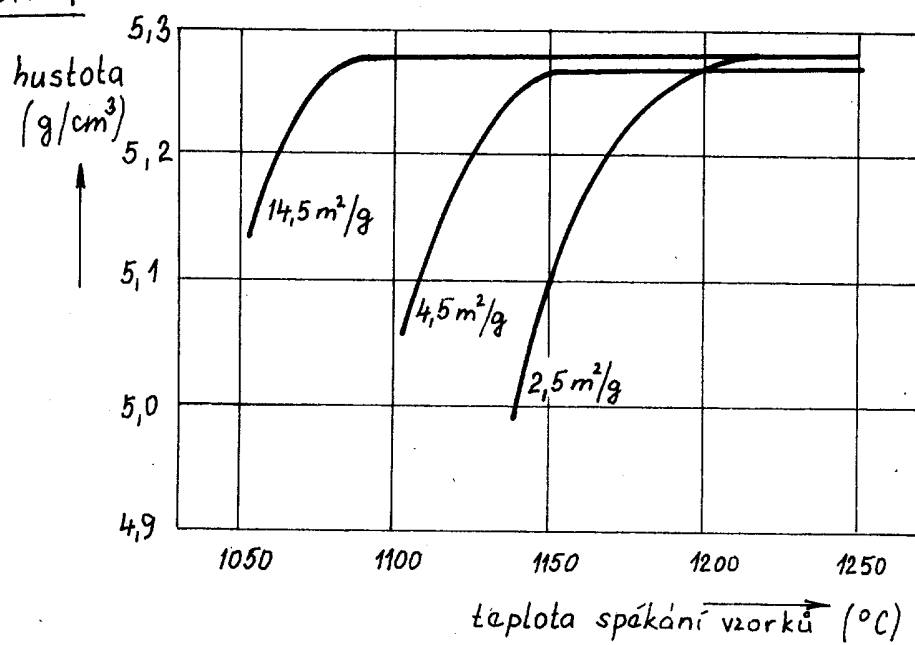
Materiálové hodnoty	I	II
poč..permeabilita μ	1 250	2 150
magnet. indukce B (10 A/cm)	0,36 T	0,31 T
koercitivní síla H_c (A/cm)	0,15	0,1
elektrický odpor (Ohm. m)	10^5	10^5
Curieho teplota (°C)	150	100
hustota (g/cm^3)	5,32	5,32
porézita (%)	0,02	0,01

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

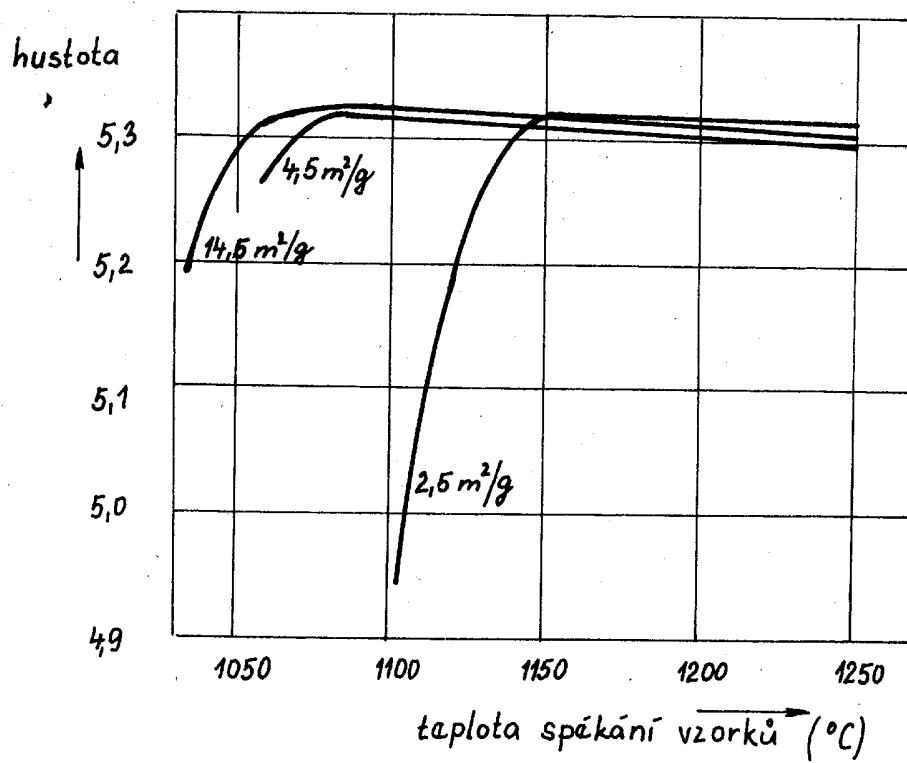
Způsob výroby feritů nikl-zinek systému včetně přísad s uzavřeným typem porézity, vhodných pro výrobu izostaticky dohutněných feritů zatepla se zbytkovou porézitou pod 0,1 %, žíhaných a určených pro výrobu magnetických hlav, vyznačený tím, že se k přípravě feritů používají vstupní suroviny s měrným povrchem směsi nad 3 m²/g, mísení se provádí postupy práškové metalurgie, kalcinace směsi při teplotě od 700 do 1 000 °C po dobu 1 až 5 h, mletí kalcinátu na prášek s měrným povrchem nad 2 m²/g, lisování kalcinátu hydrostaticky bez pojiva tlakem 100 až 400 MPa s délkou lisovacího cyklu od 3 do 30 minut, spékání výlisků se provádí při teplotách do 1 250 °C na vzduchu, přičemž nárůst teploty do 800 °C je rychlostí 2 °C/min a při teplotě nad 800 °C je až 4 °C/min a izostatické dohutnění je provedeno při teplotě 1 100 až 1 250 °C, tlakem 10 až 35 MPa s výdrží na teplotě 0,5 až 2 hodiny.

3 výkresy

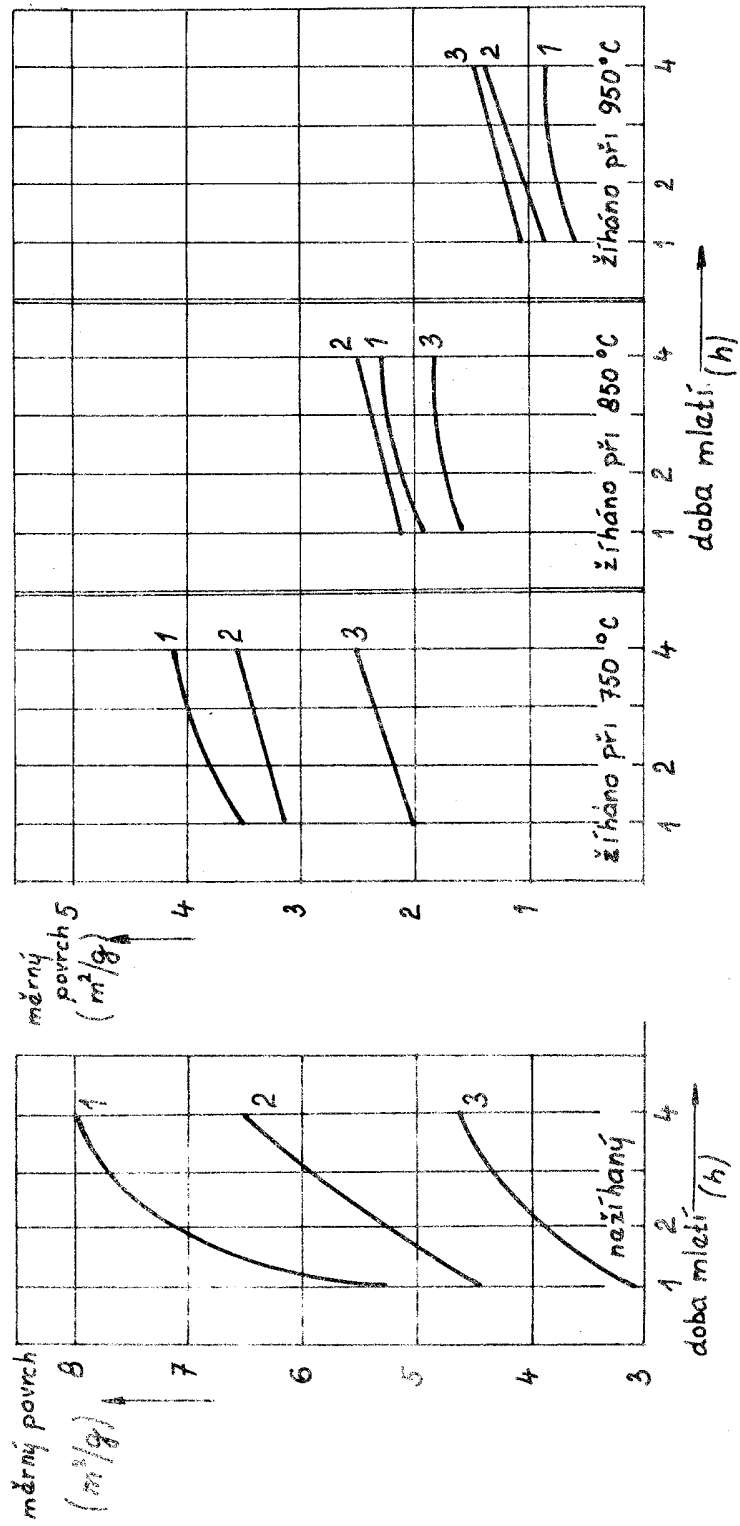
OBR. 1



OBR. 2



OBR. 3



OBR. 4