



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

232989

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 11 07 83
(21) (PV 5235-83)

(40) Zveřejněno 17 07 84

(45) Vydáno 15 07 86

(51) Int. Cl.³

C 01 G 49/02

(75)

Autor vynálezu

BOLF VLADISLAV, GOTTWALDOV, HEJL VLASTIMIL ing., PŘEROV,
HANSLÍK TOMÁŠ ing. CSc., ZAPLETAL VLADIMÍR ing. CSc.,
SÝKORA VLADIMÍR ing. CSc., PRAHA, ZEŽULA JAROMÍR, GOTTWALDOV

(54) Způsob výroby magnetického oxidu železitého

Vynález se týká oboru záznamu informací magnetizací nosiče záznamu a přípravy materiálů pro tyto účely. Řešený problém se týká přípravy magnetického oxidu železitého $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ přeměnou oxidhydroxidu železitého $\text{Fe}(\text{OH})_3$ teplot 150 až 800 °C v redukčním a oxidačním prostředí. Podstata vynálezu spočívá v tom, že se oxidhydroxid železitý vystaví postupně teplotě 500 až 750 °C po dobu 0,5 až 3 h v proudu nosného plynu, dále teplotě 350 až 500 °C po dobu 10 min až 6 h v proudu nosného plynu s obsahem redukčního činidla a poté teplotě 180 až 350 °C po dobu 10 min až 8 h v proudu nosného plynu s obsahem oxidačního činidla, přičemž teplota v následující fázi přeměny je vždy nižší, než teplota ve fázi předchozí a celá přeměna se provede v jediném zařízení, s výhodou v rotační peci s nepřímým ohřevem.

Vynález se týká způsobu výroby magnetického oxidu železitého $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ z oxidhydroxidu železitého.

Magnetický gama-oxid železitý se používá pro vytvoření vrstev nosičů magnetického záznamu informací (například magnetických pásek pro záznam zvuku). Je známo, že magnetické vlastnosti gama-oxidu železitého mají rozhodující vliv na záznamové parametry nosičů magnetického záznamu. Tyto vlastnosti bývají obvykle vyjádřeny veličinami jako jsou polarizační koercivita, remanence, magnetická polarizace v nasycení, někdy též činitelem pravouhlosti hysterezní smyčky a dalšími.

Dosavadní způsoby přípravy gama-oxidu železitého pro aktivní vrstvy záznamových materiálů jsou charakterizovány rozdělením výrobních operací do zpravidla tří vzájemně od sebe oddělených fází, a to dehydratace oxidhydroxidu, redukce vzniklého alfa-oxidu železitého a oxidace redukcí získaného magnetitu na finální gama-oxid železitý (Ger. Offen. 30 17 522, americký patent 4,176,172). V některých případech se popisuje spojení první (dehydratační) fáze s redukcí (Cecchetti A. a kol.: IEEE Trans. Magn. MAG-16 (1) 86 (1980)). Vzhledem k nutnosti volit kompromisní teplotní režim však tento postup vede k produktům nižší kvality, jejichž částice jsou buď porézní, anebo dochází k jejich otavení či srůstání, zejména tehdy, je-li použit jako redukční činidlo vodík. Jsou známy také procesy, kdy se k redukcí používá alifatických kyselin nebo jejich solí či esterů, které se vnášejí do reakční směsi před dehydratací a působí nejprve proti spékání částic. Při jejich rozkladu za zvýšené teploty pak dochází k redukcí. Tento postup, ač je z technologického hlediska velmi jednoduchý, má hlavní nedostatek ve vzniku netěsných produktů degradace organických látek, které zůstávají ve finálním oxidu.

Podarilo se nalézt a vypracovat způsob výroby magnetického gama-oxidu železitého, který zmíněné nedostatky vesměs odstraňuje. Tento způsob je založen na konverzi oxidhydroxidu železitého, s výhodou modifikace α - nebo $\gamma\text{-FeOOH}$, za teplot 150 až 800 °C v redukčním a oxidačním prostředí. Podstata vynálezu spočívá v tom, že se v 1. bázi oxidhydroxid železitý vystaví postupně teplotě 500 až 750 °C po dobu 0,5 až 3 h v proudě nosného plynu, s výhodou dusíku, dále v 2. bázi teplotě 350 až 500 °C po dobu 10 min až 6 h v proudě nosného plynu s obsahem redukčního činidla, a posléze ve 3. bázi teplotě 180 až 350 °C po dobu 10 min až 8 h v proudě nosného plynu s obsahem oxidačního činidla, s výhodou vzduchu. Teplota v následující fázi přeměny je přitom vždy nižší, než teplota ve fázi předchozí, a celá přeměna se provede v jediném zařízení, s výhodou v rotační peci s nepřímým ohřevem. Jako redukčního činidla ve 2. fázi přeměny se s výhodou použijí organické těkavé sloučeniny, například alifatické alkoholy, ketony a uhlovodíky, aromatické uhlovodíky nebo směsné produkty destilace ropy. Při uskutečnění výše uvedené přeměny je výhodné, jestliže v intervalech 1. a 2. fázi a 2. a 3. fázi proudí zařízením pouze inertní nosný plyn do té doby, než teplota vsázky poklesne na teplotu následující fáze přeměny.

Gama-oxid železitý vyrobený postupem podle vynálezu vykazuje potřebné magnetické vlastnosti, které je možno také přesně předem v potřebných mezích určit, jelikož celý proces chemických reakcí a fázových přeměn je možno dobře řídit. Tak je dodržena i podmínka přísného zachování tvaru a geometrie prvotních jehlicovitých částic.

Výhody postupu výroby gama-oxidu železitého podle vynálezu lépe ozřejmí následující příklady jeho provedení.

P ř í k l a d 1

Do otáčivé pece bylo vneseno 100 g oxidhydroxidu železitého, pec uzavřena a postupně vyhřáta na teplotu 500 až 550 °C za průtoku dusíku v množství 500 ml za 1 min po dobu 3 h. Poté byla teplota snížena na 420 °C a během 30 min přidáno 7 ml acetonu. Dále byla teplota snížena na 300 °C a do prostoru pece byla přiváděna směs dusík-vzduch v poměru 5 : 1 po

dobu 60 min a poté dalších 60 min v poměru 1 : 1. Získaný gama-oxid železitý měl tyto magnetické vlastnosti:

$$J_{H_C} : 275 \quad J_r : 54,2 \quad J_{rs} : 112,6 \quad kp : 0,481$$

P ř í k l a d 2

Do otáčivé pece bylo vneseno 100 g oxidhydroxidu železitého, pec uzavřena a pod proudem dusíku postupně vyhřáta na teplotu 650 °C po dobu 45 min. Poté byla teplota snížena na 460 °C a během 120 min přidáno 6 ml benzenu. Dále byla teplota snížena na 350 °C a do pece přiváděna směs dusík-vzduch v poměru 1 : 1 po dobu 90 min a dalších 90 minut uváděn pouze samotný vzduch. Získaný gama-oxid železitý měl tyto magnetické vlastnosti:

$$J_{H_C} : 250 \quad J_r : 52,6 \quad J_{rs} : 117,5 \quad kp : 0,447$$

P ř í k l a d 3

Do stejné pece bylo vneseno 70 g oxidhydroxidu železitého, pec uzavřena a za přivádění dusíku v množství 300 ml za 1 min postupně vyhřáta na teplotu 750 °C po dobu 5 min. Poté byla teplota snížena na 500 °C a během 10 min přidáno 4 ml čistého benzinu. V další fázi byla teplota snížena na 400 °C, při níž byla do pece přiváděna směs dusík-vzduch v poměru 2 : 1 po dobu 120 min a dále jen samotný vzduch po dobu 30 min. Získaný gama-oxid železitý měl tyto magnetické vlastnosti:

$$J_{H_C} : 265 \quad J_r : 56,8 \quad J_{rs} : 114,0$$

P ř í k l a d 4

Do téže pece bylo vneseno 70 g oxidhydroxidu železitého, pec uzavřena a za přívodu dusíku postupně vyhřáta na teplotu 680 °C po dobu 30 min. Pak byla teplota snížena na 450 °C a během 360 min bylo přidáno 4 ml petroleje. Dále byla teplota snížena na 250 °C, při níž byla do prostoru pece přiváděna směs dusík-vzduch v poměru 1 : 1 po dobu 60 min a poté pouze samotný vzduch po dobu dalších 60 min. Získaný gama-oxid železitý měl tyto magnetické vlastnosti:

$$J_{H_C} : 296 \quad J_r : 60,2 \quad J_{rs} : 117,2 \quad kp : 0,513$$

P ř í k l a d 5

Do otáčivé pece o objemu 20 l bylo vneseno 3 000 g oxidhydroxidu železitého, pec uzavřena a za stálého přívodu dusíku v množství 1,5 litru za 1 min postupně vyhřáta na teplotu 680 °C po dobu 45 min. Pak byla teplota pece snížena na 450 °C a během 120 min přidáno 400 ml petroleje. V další fázi byla teplota snížena na 180 °C, při níž byla do prostoru pece přiváděna směs dusík-vzduch v poměru 1 : 1 po dobu 60 min a poté jen samotný vzduch po dobu dalších 7 h. Vyrobený gama-oxid železitý měl následující magnetické vlastnosti:

$$J_{H_C} : 275 \quad J_r : 57,4 \quad J_{rs} : 109,8 \quad kp : 0,522$$

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby magnetického oxidu železitého $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ přeměnou oxidhydroxidu železitého, s výhodou modifikace $\alpha\text{-}$ nebo $\gamma\text{-FeOOH}$, za teplot 150 až 800 °C v redukčním a oxidačním prostředí, vyznačený tím, že se v 1. fázi oxidhydroxid železitý vystaví postupně teplotě 500 až 750 °C po dobu 0,5 až 3 h v proudu nosného plynu, s výhodou dusíku, dále v 2. fázi teplotě 350 až 500 °C po dobu 10 min až 6 h v proudu nosného plynu s obsahem par redukčního činidla a posléze ve 3. fázi teplotě 180 až 350 °C po dobu 10 min až 8 h v proudu nosného plynu s obsahem oxidačního činidla, s výhodou vzduchu, přičemž teplota v následující fázi přeměny je vždy nižší, než teplota ve fázi předchozí a celá přeměna se provede v jediném zařízení, s výhodou v rotační peci s nepřímým ohřevem.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že jako redukční činidla se ve 2. fázi přeměny použijí organické těkavé sloučeniny, například alifatické alkoholy, ketony a uhlovodíky, aromatické uhlovodíky nebo směsné produkty destilace ropy.

3. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že v intervalech mezi 1. a 2. fází a mezi 2. a 3. fází proudí zařízením pouze inertní nosný plyn do té doby, než teplota vsázky poklesne na teplotu následující fáze přeměny.