



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 25.10.79 (P. 219203)

Pierwszeństwo: 25.10.78 dla zastrz. 1—5;
02.07.79 dla zastrz. 6
Stany Zjednoczone Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 11.08.80

Opis patentowy opublikowano: 25.04.1985

Int. Cl.³ C01G 49/06
G11B 5/68

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Pfizer Inc., Nowy Jork (Stany Zjednoczone
Ameryki)

Sposób wytwarzania materiału magnetycznego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania materiału magnetycznego.

W literaturze znaleźć można bardzo wiele opisów materiałów modyfikowanych powierzchniowo kobaltem, jak również innymi metalami, np. chromem. Takie materiały omówiono między innymi w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr nr 4 066 564, 4 066 565, 4 069 164 i 4 071 654 oraz w japońskich zgłoszeniach patentowych nr nr 51-38094, 51-38095, 51-38096, 52-24237, 49475/74, 44040/73 i 87397/73.

Sposób według wynalazku pozwala na wytworzenie materiału magnetycznego będącego magnetycznym tlenkiem żelaza zmodyfikowanym kobaltem użytym w ilości co najmniej około 0,5 % wagowego w przeliczeniu na całkowitą masę produktu, który to materiał po połączeniu go w ilości 75% wagowych ze środkiem wiążącym tworzy nośnik rejestracji magnetycznej, dla którego stosunek orientacji i wartość koercyjności odpowiadają wartościom współrzędnych na wykresie na rysunku lub są wyższe od wartości tych współrzędnych, a wartość współczynnika M wynosi od około -1,0 do +1,0.

Cechą sposobu według wynalazku jest to, że sporządza się wodną zawiesinę magnetytu, do zawiesiny dodaje się sól kobaltową rozpuszczalną w wodzie, odczyn zawiesiny doprowadza się do wartości pH, przy której zachodzi adsorpcja kobaltu na magnetycie, wyodrębnia się cząstki magnetytu

2

o powleczonej powierzchni, po czym cząstki o powleczonej powierzchni ogrzewa się w temperaturze 140—220°C, w obecności powietrza, w celu utlenienia do żądanej zawartości FeO.

5 Jakkolwiek wymienione wyżej opisy i zgłoszenia patentowe reprezentują ciągły postęp w technologii powierzchniowo modyfikowanych materiałów magnetycznych, to właśnie sposób według wynalazku zapewnia możliwość otrzymywania magnetycznego tlenku żelaza modyfikowanego kobaltem służącego do zapisu magnetycznego, charakteryzującego się minimalnym obniżeniem stosunku orientacji, nawet przy dość wysokiej zawartości kobaltu. Obniżenie takie występuje zwykle w przypadkach podwyższenia poziomu zawartości kobaltu w celu zwiększenia koercji (Hc). Wytworzony sposobem według wynalazku modyfikowany kobaltem magnetyczny tlenek żelaza charakteryzuje się również innym polepszonym parametrem, określanym tu terminem „współczynnik M”. Parametr ten wiąże się z magnetystrycją i jest dokładnie zdefiniowany w dalszej części opisu.

15 Jak podano powyżej magnetyczny materiał wytwarzany sposobem według wynalazku stanowi magnetyczny tlenek żelaza zmodyfikowany kobaltem użytym w ilości co najmniej 0,5% wagowych w przeliczeniu na całkowitą masę produktu. Materiał ten po połączeniu w ilości 75% wagowych ze spoiwem tworzy nośnik rejestracji magnetycznej 25 30 charakteryzujący się wartościami stosunku orien-

tacji i koercyjności odpowiadającymi wartościami współrzędnej równej lub wyższej od wartości współrzędnych na wykresie na rysunku, a także wartościami współczynnika M w zakresie od około $-1,0$ do $+1,0$. Zwykle stosuje się około $0,5-1,0\%$ wagowych kobaltu w przeliczeniu na masę całkowitą produktu. Korzystny materiał magnetyczny wytworzony sposobem według wynalazku zawiera około $0,5-3,0\%$ wagowych kobaltu w przeliczeniu na masę całkowitą produktu. Korzystnym materiałem magnetycznym jest także produkt zawierający około $0,1-0,3\%$ wagowego chromu w przeliczeniu na masę całkowitą produktu.

Materiał magnetyczny wytwarzany sposobem według wynalazku znajduje zastosowanie w dziedzinach kopiowania magnetycznego, np. drukowania szybkościowego, w elementach pamięciowych (tarcze i taśmy) oraz do celów magnetycznego zapisu — w postaci taśm rejestracji dźwięku i obrazów.

Na rysunku przedstawiono wykres zależności stosunku orientacji od koercyjności mierzonej równoległe do kierunku liniowego ustawienia cząstek.

Modyfikowanie magnetycznego tlenku żelaza kobaltem w celu zwiększenia koercyjności (H_c) jest ogólnie znane. Obecność kobaltu może jednak powodować niekorzystny efekt obniżenia stosunku orientacji. Obecność kobaltu powoduje zwiększenie anizotropii magnetokrystalicznej i dlatego zamiast pożądanego pojedynczego kierunku łatwego namagnesowania występującego w niemodyfikowanej cząstce iglastego magnetycznego tlenku żelaza, doprowadza ona raczej do występowania wielu kierunków łatwego namagnesowania. Gdy modyfikowany kobaltem magnetyczny tlenek żelaza połączony zostanie ze spoiwem, naniesiony na podłożę i zorientowany dla uformowania nośnika rejestracji magnetycznej, obecność wielu kierunków łatwego namagnesowania powoduje obniżenie stosunku orientacji.

Obniżenie to znajduje odbicie w niekorzystnej charakterystyce zapisu, np. w obniżeniu czułości zapisu, zmniejszeniu maksymalnego sygnału przy małych długościach fal oraz pogarszaniu się kolejnych kopii druku. Stosunek orientacji ($B_r // B_r I$) określa stosunek gęstości strumienia szczytkowego nasycenia magnetycznego nośnika rejestracji magnetycznej w kierunku równoległym do orientacji cząstki, do gęstości strumienia szczytkowego nasycenia w kierunku prostopadłym do orientacji cząstki.

Postęp techniczny wynikający z istoty wynalazku polega na tym, że stosunek orientacji w taśmach wytworzonych z cząstek powierzchniowo modyfikowanego tlenku żelaza wytworzonego sposobem według wynalazku ulega obniżeniu tylko w niewielkim stopniu, w rezultacie czego jakość zapisu jest lepsza w porównaniu z jakością dla znanych modyfikowanych kobaltem magnetycznych materiałów nośnikowych.

Wyższość materiału magnetycznego wytwarzanego sposobem według wynalazku znajduje odbicie w dwóch głównych parametrach, a mianowicie w parametrze wynikającym z wykresu rysunku oraz współczynnika M . Materiały wytworzone sposo-

bem według wynalazku wykazują wartości współrzędnej równe wartościom współrzędnych na krzywej przedstawionej na rysunku lub wyższe od nich. Natomiast wprowadzone do taśm cząstki o zamierzonych wartościach współrzędnej leżących poniżej tej krzywej nie posiadają korzystnych właściwości magnetycznych, charakterystycznych dla produktu wytwarzanego sposobem według wynalazku.

Ogólnie biorąc, pożądanym jest uzyskanie możliwie jak najwyższego stosunku orientacji. Z teoretycznego punktu widzenia nie ma górnej granicy dla stosunku orientacji, lecz obecny poziom technologii taśm pozwala na osiągnięcie wartości stosunku orientacji wynoszącej zaledwie do około 3,5. Wartość ta stanowi praktycznie górną granicę dla omawianych materiałów. Z wykresu na rysunku wynika, że koercyjność 380 odpowiada stosunkowi orientacji 2,85 i że zależność między tymi wartościami jest liniowa aż do koercyjności 800 i stosunku orientacji 1,6.

Określenie „współczynnik M ” oznacza stosunek zmiany koercyjności taśmy próbnej do zmiany koercyjności taśmy wzorcowej, zawierającej odmianę γ tlenku żelaza, przy poddaniu obu taśm takiemu samemu naprężeniu. Stwierdzono, że korzystne wartości współczynnika M mieszczą się w zakresie od około $-1,0$ do $+1,0$.

Współczynnik M stanowi jeden z mierników dobrze znanego zjawiska magnetostrykcji. Mianem magnetostrykcji określa się tu zmianę właściwości magnetycznych wywołaną przez siły mechaniczne lub magnetyczne działające na cząstki magnetyczne. Zjawisko to obserwowane jest również wtedy, gdy cząstki znajdują się w taśmach magnetycznych. Jest to ważne, ponieważ w czasie procesów zapisywania i odtwarzania taśma magnetyczna podlega działaniu sił zginających i naprężeniom w czasie przechodzenia jej koło głowic, elementów prowadzących o małym promieniu, rolek zaciskowych oraz przyciągarek. Ze względu na obecność takich sił mechanicznych zmianie ulegają magnetyczne właściwości cząstek, a w konsekwencji także i taśmy. Zmiana ta polega na zmniejszeniu koercyjności.

Wysoka koercyjność (H_d) taśmy zapobiega temu aby pole odmagnesowujące występujące w taśmie magnetycznej nie powodowało samoczynnego kasowania zapisanego sygnału. Dlatego jeśli H_c taśmy maleje w stopniu określonym jej parametrami magnetostrykcyjnymi (współczynnik M), to traci się niektóre zapisane sygnały, zwłaszcza sygnały charakteryzujące się małymi długościami fali oraz wysokimi poziomami zapisu. Na ogół, jeżeli wartość współczynnika M jest stosunkowo bliska zeru, to magnetostrykcja nie wywiera wpływu na odtwarzanie zapisanego sygnału o małej długości fali.

Zgodnie z aktualnymi normami produkcyjnymi dopuszczalna jest tylko niewielka degradacja zapisanego sygnału, nawet pod kilkuset przejściami przez aparaturę do nagrywania i odtwarzania nagrań dźwięku. Dyskusję zagadnień magnetostrykcji znaleźć można w pracach P. J. Flandersa w Institute of Electrical and Electronic Engineers, Tom Mag-10, nr 4, Grudzień, 1974, str. 1050—1052 oraz Tom Mag-12, Nr 4, Lipiec 1976, str. 348—355.

Nowe, powierzchniowo modyfikowane kobaltem, magnetyczne tlenki żelaza wytwarzane sposobem według wynalazku nie tylko zapewniają osiągnięcie wyższych wartości stosunku orientacji dla danej wartości Hc, lecz posiadają również doskonałe właściwości magnetostrykcyjne (współczynnik M). Dzięki wyższemu stosunkowi orientacji wyższa jest czułość zarówno w zakresie fal długich jak i krótkich. Innymi korzystnymi właściwościami magnetycznymi, które stwierdzono w taśmach wykonanych przy zastosowaniu materiału wytworzonego sposobem według wynalazku są powtarzalność kopii, kwadratowość i rozkład pala przemagnesującego.

Dzięki niskiej zawartości FeO minimalny jest również efekt starzenia magnetycznego lub zmiany Hc w funkcji czasu w warunkach otaczającego środowiska. Również ze względu na to, że produkt wytwarzany sposobem według wynalazku zawiera tylko około 1—4% wagowych FeO i nie wykazuje tendencji do dalszego utleniania w warunkach otaczającego środowiska, stwierdzić można że jego trwałość chemiczna jest znacznie większa w porównaniu z materiałami magnetycznymi o wyższej zawartości FeO oraz samym magnetytem modyfikowanym przy pomocy kobaltu. Ilość FeO zapewniająca korzystną wartość współczynnika M wynosi około 1—4% wagowych i zależy w pewnym stopniu od zawartości kobaltu.

Z powyższych wywodów wynika jednoznacznie, że dla stwierdzenia wyższości materiału magnetycznego należy cząstki te wprowadzać, zazwyczaj razem ze spoiwem, do zorientowanej taśmy magnetycznej. Na ogół właściwości magnetyczne proszku zmierzzone bezpośrednio na materiale magnetycznym, nie stanowią jeszcze kryteriów wystarczających dla stwierdzenia wyższości własności taśmy. Jedynie wtedy, gdy wytworzona zostanie taśma i przeprowadzi się pomiary, można mieć pewność, że jakość materiału magnetycznego jest naprawdę wyższa.

Nowe materiały magnetyczne wytwarzane sposobem według wynalazku sporządza się wprost przez powlekanie odpowiedniego magnetytowego materiału wyjściowego jonami kobaltowymi oraz ewentualnie jonami chromowymi i żelazowymi oraz termiczną obróbkę powleczonych cząstek.

Powlekanie magnetytu kobaltem można łatwo zrealizować sposobem według wynalazku przez sporządzenie zawiesiny magnetytu w wodzie i dodanie do zawiesiny, którą w tym czasie miesza się, odpowiedniej ilości jonów kobaltowych i ewentualnie jonów żelaza. Obecność jonów żelaza w powłoce wydaje się być korzystną, gdyż dodatek niewielkiej ilości do około 1% wagowego jonów żelazowych wydaje się prowadzić do zwiększenia Hc spowodowanej obecnością danej ilości kobaltu.

Gdy chce się otrzymać powłokę zawierającą chrom, sól chromu dodaje się do magnetytu przeprowadzonego w stan zawiesiny i przez ogrzewanie doprowadza się do adsorpcji jonu chromowego na magnetycie. Chrom może być również wytrącany przez doprowadzenie wartości pH do około 6, ewentualnie w podwyższonej temperaturze. Następnie wprowadza się jony kobaltowe i ewentualnie

jony żelaza i doprowadza wartość pH zawiesiny do około 10 w celu wytrącenia jonów kobaltu, albo jonów kobaltu i żelaza na cząstkach magnetytu.

W tym etapie zawiesinę można wysycić powietrzem, lecz proces napowietrzania można również pominąć. Produkt następnie odsąca się, przemycywa i korzystnie osusza na powietrzu, pod ciśnieniem atmosferycznym. Cząstki o powleczonej powierzchni ogrzewa się w zamkniętym piecu i utlenia, aż do osiągnięcia pożądanego poziomu zawartości FeO. Przed etapem utleniania można produkt wygrzewać. Wygrzewanie jest pożądane, jeśli chce się spowodować dyfuzję większej ilości kobaltu do cząstki, niżby to miało miejsce w czasie samego etapu utleniania. Zaletą przeprowadzania tego procesu dyfuzji stanowi to, że możliwe jest korygowanie koercyjności dożądanego poziomu, niezależnie od dobrych wahań, obserwowanych w materiałach wyjściowych oraz w etapie powlekania. Etap utleniania prowadzi się zwykle w temperaturze około 140—220°C stosując powietrze.

Dodatkowe pokrycie cząstek jonami chromowymi stanowi jeden z korzystnych wariantów sposobu według wynalazku. Mimo, że dokładny mechanizm działania chromu nie jest znany, to można przypuszczać, że chrom na powierzchni magnetytu przeciwdziała szybkiej dyfuzji kobaltu do wnętrza cząstki. Chociaż powolna dyfuzja nie jest konieczna dla otrzymania końcowego żądanej produktu według wynalazku, to jest ona przydatna, ponieważ w czasie cieplnej obróbki magnetytu modyfikowanego kobaltem łatwiejsza jest kontrola właściwości magnetycznych. Dodatek chromu wydaje się również powodować zwiększenie trwałości chemicznej końcowego produktu. Jony chromu są jonami korzystnymi, jednak zgodnie z wynalazkiem w charakterze środka regulacyjnego można prawdopodobnie stosować krzemionkę i jony metali takich jak glin, cynk itp.

Magnetytami nadającymi się do stosowania w charakterze materiałów wyjściowych przy wytwarzaniu materiału magnetycznego sposobem według wynalazku są takie magnetyty, które orientują się odpowiednio w nośniku rejestracji magnetycznej, na przykład takie, które wytworzyć można z α lub γ -FeOOH o silnie iglastej strukturze, przez odwodnienie i redukcję w temperaturze około 225—550°C. Atmosferę redukującą mogą stanowić takie gazy jak wodór, tlenek węgla, itp. Z punktu widzenia bezpieczeństwa pracy, a także wygody, jest często pożądane prowadzenie procesu redukcji w obecności gazów redukujących uzyskanych przez termiczny rozkład hydrofobowych, alifatycznych kwasów jednonakarboksylowych. Warunki stosowane w takich procesach redukcji są dobrze znane.

Jako źródło kobaltu stosować można rozpuszczalne w wodzie sole kobaltu, na przykład chlorek kobaltowy, siarczan kobaltowy lub azotan kobaltowy. Sól żelaza stosowana jako źródło jonu żelaza, może być wybrana spośród grupy obejmującej siarczan żelazawy, chlorek żelazawy, azotan żelazawy lub inne rozpuszczalne w wodzie sole żelazawe. Jeśli potrzebne jest pokrycie chromowe, to źródłem chromu może być również rozpuszczalne

w wodzie sól, taka jak siarczan chromowy, chlorek chromowy lub azotan chromowy.

Zgodnie z typowym wariantem sposobu według wynalazku wytwarza się iglasty magnetytowy materiał wyjściowy z γ -FeOOH przez odwodnienie i następnie redukcję w temperaturze około 226—538°C. γ -FeOOH wytwarza się drogą strącania soli żelaza, korzystnie chlorku żelazawego, przy pomocy alkalidów. Stężenie wodnego roztworu soli żelaza wynosi około 30—85 g chlorku żelazawego na 1 litr. Jako alkalia stosuje się NaOH, KOH, Ca(OH)₂, NH₄OH lub NH₃. Posiew przygotowuje się przez wytrącanie około jednej drugiej, do dwóch trzecich jonu żelazawego. Następnie cząstki doprowadza się dożądanego wymiaru przez dodanie dalszych ilości alkalidów, w celu wytrącania pozostałości jonu żelazawego w czasie etapu narastania posiewu lub etapu wydzielania. Temperatura w czasie etapu formowania posiewu nie powinna przekraczać około 30°C, a w czasie etapu wydzielania winna być ona utrzymywana na poziomie niższym od około 60°C. Wartość pH winna być utrzymywana poniżej około 4,0 w czasie obu etapów. Mechaniczne mieszanie i napowietrzanie zawiesiny jest konieczne zarówno w czasie etapu formowania posiewu, jak i etapu wydzielania. Etap wydzielania trwa korzystnie około 2—10 godzin.

Magnetyczny materiał wytwarzany sposobem według wynalazku otrzymuje się korzystnie przez rozdrobnienie takiego iglastego magnetytu i zdyspergowanie go w wodzie przy zastosowaniu energicznego mieszania. Sól chromową, korzystnie siarczan chromowy, dodaje się w ilości odpowiadającej 0,17% wagowych chromu w przeliczeniu na masę magnetytu i zawieszinę podgrzewa do temperatury około 50—70°C. Wartość pH zawiesiny doprowadza się następnie do około 5,0 przy pomocy wodnego roztworu NaOH, o ile to potrzebne.

Po zaadsorbowaniu chromu do reaktora dodaje się mieszanego roztworu siarczanu kobaltu i siarczanu żelazawego, w ilościach odpowiadających 3,3% kobaltu i 0,9% Fe²⁺ (procenty wagowe w przeliczeniu na masę magnetytu). Wartość pH zawiesiny podwyższa się następnie powoli do około 10 przy pomocy rozcieńczonego roztworu NaOH i temperaturę podwyższa do około 65—90°C i utrzymuje na tym poziomie w ciągu około 1 godziny. Materiał odsącza się, przemywa i suszy w temperaturze poniżej 85°C. Osuszony produkt wygrzewa się następnie w atmosferze obojętnego gazu w temperaturze około 150—300°C, po czym utlenia się go gazem zawierającym tlen, korzystnie powietrzem, w temperaturze 150—210°C, aż do osiągnięcia zawartości FeO w granicach około 1,0—4,0%. Produkt poddaje się następnie mechanicznemu zagęszczaniu, na przykład przy użyciu młynka kulowego, walcarki albo gniotownika mieszającego, w celu zmniejszenia stopnia aglomeracji cząstek.

Wytworzony materiał magnetyczny wprowadza się następnie do nośnika rejestracji magnetycznej. Stosować można dowolny środek wiążący, na przykład środki omówione w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 711 901 i 4 018 882.

Dla celów oceny wytwarza się taśmy magnetyczne zawierające omawiany materiał magnetyczny z laboratoryjnego kopolimeru winylowego, odpowiadającego na przykład recepturze przedstawionej poniżej, przy czym stosuje się obciążenie materiałem magnetycznym wynoszące 73% wagowych. Wymienione niżej składniki, których ilości wyrażone są w częściach wagowych, miesza się i wprowadza do młynka kulowego.

5	Modyfikowany kobaltem magnetyczny tlenek żelaza	840
10	Abietynian metylu — ester maleinowy glikolu etylenowego	60
15	Żywica winylowa (kopolimer 13% octanu winylu i 87% chlorku winylu)	120
20	Plastyfikator (poliestrowa żywica o liniowej cząsteczce i wysokim ciężarze cząsteczkowym, wytworzona przez reakcję dwuzasadowego kwasu z dwuwodorotlenowym alkoholem alifatycznym)	60
	Keton metylowo-izobutyłowy	500
	Toluen	500
	Sulfobursztynian oktyłowo-sodowy	33,5

Mieszanie tę miele się w młynie kulowym w ciągu 48 godzin aż do otrzymania produktu o lepkości około 95 jednostek Krebsa. Preparat nanosi się następnie znanym sposobem na podłoże z politereftalanu etylenu w postaci paska o szerokości 76 mm. Gdy naniesione pokrycie jest jeszcze wilgotne, przepuszcza się je znanym sposobem przez pole magnetyczne, w celu nadania orientacji cząstkom, po czym pasek osusza się i ewentualnie poddaje kalandrowaniu lub polerowaniu. Na koniec pasek rozcina się naprężając nawija na rolki lub szpule. Normalna grubość pokrycia wynosi od około 0,0025—0,0152 mm, a w przykładach przedstawionych poniżej wynosiła ona około 0,0102 mm.

Stosunek orientacji i koercyjności mierzone są na krążku o średnicy 6,35 mm wyciętym z taśm zawierających wytworzony sposobem według wynalazku magnetyczny tlenek żelaza modyfikowany kobaltem. Krążek taki umieszcza się w magnetometrze z drgającą próbką (VSM) w taki sposób, że przyłożone pole magnetyczne jest równoległe do kierunku polaryzacji cząstek w taśmie i nasycia się go magnetycznie przy 9kOe. Natężenie przyłożonego pola redukuje się następnie do zera i otrzymuje się wartość gęstości strumienia szczytkowego nasycenia w kierunku równoległym (Br II). Następnie krążek przekręca się w taki sposób, że jego cząstki są prostopadle do przyłożonego pola i ponownie nasycia przy 9kOe. Teraz po zredukowaniu natężenia pola do zera zmierzyć można gęstość strumienia szczytkowego nasycenia w płaszczyźnie krążka (Br₁). Wartość stosunku orientacji otrzymuje się w wyniku podzielenia Br II przez Br₁.

W celu pomiaru koercyjności wysycia się krążek przy 7164 A/cm w kierunku równoległym. Koercyjność odpowiada wartości przyłożonego pola magnetycznego, dla której magnetyzacja szczytkowa jest równa zeru.

Współczynnik M mierzy się na taśmach magnetycznych przy użyciu dokładnego miernika B—H. Miernik ten winien posiadać zdolność rozróżniania różnic Hc o wartości 0,796 A/cm lub mniejszej.

Maksymalne przyłożone pole winno przewyższać koercyjność co najmniej dwu- do trzykrotnie. Pomiar zmiany Hc w funkcji naprężenia obejmuje następujące etapy:

— poddanie taśmy określonemu naprężeniu i pomiar Hc po upływie 10 sekund;

— natychmiastowe zwolnione naprężenia i ponowny pomiar Hc po upływie 10 sekund;

— powtórzenie powyższych dwóch etapów dla zapewnienia dokładności.

Zmiana Hc (ΔHc) oznacza różnicę średniej Hc uzyskaną w etapie pierwszym i średniej Hc w etapie drugim. Jest oczywiste, że dane naprężenie winno być dostatecznie wysokie na to, aby występująca zmiana Hc była znacząca, przynajmniej w taśmie wzorcowej, lecz dostatecznie niska na to, aby taśma uległa uchwytnemu odkształceniu.

Zmianę Hc w zależności od naprężenia mierzy się zarówno dla taśmy wzorcowej zawierającej tlenek żelaza odmiany gamma, jak i taśmy próbnej, z zachowaniem następujących warunków:

— niemagnetyczny spieczony materiał i jego grubość, grubość pokrycia i skład pokrycia muszą być takie same na taśmie wzorcowej i próbnej;

— naprężenie przyłożone do obu taśm winno być jednakowe;

— wszystkie pomiary muszą być wykonywane w tej samej temperaturze, korzystnie 15–30°C.

Współczynnik M oznacza stosunek wartości ΔHc w taśmie próbnej, do wartości ΔHc w taśmie wzorcowej.

Zawartość FeO mierzy się dobrze znaną metodą miareczkowania przy pomocy ceru, z zastosowaniem siarczanu cerowego jako środka utleniającego. Zawartość chromu i kobaltu mierzy się metodą analizy absorpcyjnej atomowej, przy czym stosowana aparatura winna zapewniać dokładność lub błąd standardowy nie większy niż $\pm 5\%$ oznaczonej wielkości. Oznacza to, że w przykładzie I ilość kobaltu i dokładność wynoszą: 3,5 + lub -0,175.

Wynalazek zilustrowany jest poniższymi przykładami.

Przykład I. Z 360 kg rozdrobnionego magnetytu wytworzonego opisanym wyżej sposobem, sporządza się stosując energiczne mieszanie w temperaturze pokojowej zawiesinę w 1210 litrach wody. Zawiesinę rozcieńcza się wodą do objętości 4160 litrów i dodaje 4,1 kg $CrSO_4 \cdot 7H_2O$ (0,17% wagowych w przeliczeniu na masę magnetytu). Temperaturę podwyższa się do 66°C i zawiesinę miesza w ciągu 1 godziny. Następnie dodaje się 760 litrów roztworu zawierającego 19,1 kg $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ oraz 62,2 kg $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, co odpowiada 1% wagowemu jonów Fe i 3,64% wagowych Co w przeliczeniu na masę magnetytu. Wartość pH doprowadza się następnie do 9,2 za pomocą 6% NaOH i zawiesinę miesza w ciągu 1 godziny, utrzymując temperaturę 67°C. Substancje stałe oddziela się przez odsączenie, przemywa i suszy w temperaturze 82°C. 454 gramy przygotowanego w ten sposób powlekanego magnetytu umieszcza się w piecu obrotowym i ogrzewa do temperatury 236°C. Temperaturę obniża się do 150°C i do pieca wprowadza powietrze z prędkością 1,5 litra/min. W czasie utleniania dopuszcza się

wzrost temperatury do 195°C, a czas utleniania wynosi 4,75 godzin. Po ostygnięciu materiał zagęszcza się w ciągu 2 godzin w mechanicznym gniotowniku mieszającym. Zawartość FeO w produkcie końcowym wynosi 2,9 % wagowych, kobaltu 3,5% wagowych, a chromu 0,18% wagowych

Przykład II. 57 litrów zawiesiny przygotowanej jak w przykładzie I, pobranej bezpośrednio przed przesączeniem, napowietrza się strumieniem powietrza z prędkością 4 litry/minutę w ciągu 4 godzin. Próbkę odsącza się, przemywa i suszy w temperaturze 82°C. 454 g tak otrzymanego powlekanego magnetytu umieszcza się w piecu obrotowym i ogrzewa do temperatury 228°C. Temperaturę obniża się do 150°C i wprowadza powietrze z prędkością 1,5 litra/minutę. Maksymalna temperatura osiągnięta w czasie utleniania wynosi 180°C. Czas utleniania wynosi 3 2/3 godzin. Materiał następnie poddaje się zagęszczeniu mechanicznemu w ciągu 2 godzin w gniotowniku mieszającym. W otrzymanym produkcie zawartość FeO wynosi 2,6, kobaltu 3,4 a chromu 0,17% wagowych.

Przykład III. Z 2,8 kg iglastego magnetytu wytworzonego opisanym wyżej sposobem, sporządza się zawiesinę w 37,0 litrach wody. Zawiesinę miesza się i ogrzewa do temperatury 67°C i mieszając dodaje roztwór siarczanu kobaltu i siarczanu żelaza, zawierający 3,3% wagowe kobaltu i 1,0% wagowych jonów żelaza (w stosunku do masy magnetytu). Wartość pH zawiesiny podwyższa się do 10,0 za pomocą 6% NaOH. Temperaturę podwyższa się do 90°C i miesza zawiesinę w ciągu 1 godziny, a następnie utrzymując temperaturę napowietrza w ciągu 2 godzin strumieniem powietrza z prędkością 240 litrów/godzinę. Substancje stałe odsącza się i materiał po przemyciu wodą suszy w temperaturze 82°C. 454 gramy powlekanego magnetytu umieszcza się w piecu obrotowym i ogrzewa do temperatury 206°C w strumieniu azotu. Temperaturę obniża się do 157°C i do pieca wprowadza powietrze z prędkością 0,75 litra/minutę. Temperatura w czasie utleniania osiąga maksymalną wartość 173°C, a czas utleniania wynosi 153 min. Materiał zagęszcza się mechanicznie w ciągu 2 godzin w gniotowniku mieszającym. W otrzymanym produkcie zawartość FeO wynosi 1,1, kobaltu 3,0, a chromu 0,002% wagowych (zanieczyszczenia).

Przykład IV. Z 2,8 kg iglastego magnetytu, przygotowanego opisanym wyżej sposobem, sporządza się przez energiczne mieszanie zawiesinę w 37,0 litrach wody. Do mieszaniny dodaje się roztwór siarczanu chromu zawierający 0,3% wagowego Cr (w przeliczeniu na masę magnetytu), a następnie ogrzewa zawiesinę do temperatury 50°C. Wartość pH zawiesiny podwyższa się następnie do 5,0 przez dodanie rozcieńczonego 6% NaOH, a następnie miesza zawiesinę w ciągu 0,5 godziny. Następnie dodaje się mieszanego roztworu siarczanu kobaltu i siarczanu żelaza, zawierającego 0,5% wagowych kobaltu i 0,94% wagowych żelaza (w odniesieniu do masy magnetytu). Wartość pH zawiesiny podwyższa się do 10,0 za pomocą 6% NaOH. Zawiesinę ogrzewa się do temperatury 70°C i po upływie 0,5 godziny utrzymuje tę temperaturę, napowietrza się zawiesinę w ciągu 2 godzin strumie-

niem powietrza z prędkością 11,5 litrów/minutę. Substancje stałe odsąca się i po przemyciu suszy powleczone cząstki w temperaturze 82°C. 454 gramy tak przygotowanego modyfikowanego kobaltem materiału umieszcza się w piecu obrotowym i ogrzewa do temperatury 225°C w atmosferze azotu. Temperaturę obniża się do 169°C i do pieca wprowadza powietrze z prędkością 2,2 litrów/minutę. Czas utleniania wynosi 137 minut, a osiągnięta temperatura maksymalna 181°C. Po ostygnięciu produkt poddaje się mechanicznemu zagęszczaniu w ciągu 2 godzin w gniotowniku mieszającym. W otrzymanym produkcie końcowym zawartość FeO wynosi 1,9, kobaltu 0,49, a chromu 0,23% wagowych.

Przykład V. Z 2,8 kilogramów iglastego magnetytu, wytworzonego opisanym wyżej sposobem, sporządza się zawiesinę w 37,0 litrach wody. Następnie dodaje się roztwór siarczanu chromu zawierający 0,1% wagowych Cr (w przeliczeniu na masę magnetytu) i ogrzewa zawiesinę do temperatury 50°C. Wartość pH zawiesiny podwyższa się do 5,0 za pomocą 6% NaOH i miesza zawiesinę w ciągu 0,5 godziny. Po dodaniu mieszanego roztworu siarczanu kobaltu i siarczanu żelaza zawierającego 5% wagowych Co i 0,94 % wagowego Fe (w odniesieniu do masy magnetytu), odczyn zawiesiny doprowadza się do wartości pH 10,0 za pomocą 6% NaOH. Zawiesinę miesza się w ciągu 1 godziny i następnie ogrzewa do temperatury 90°C, po czym w ciągu 1 godziny do reaktora wprowadza się 4 litry powietrza na minutę. Zawiesinę następnie odsąca się, substancje stałe przemywa wodą i suszy w temperaturze 82°C. 454 gramy przygotowanego tym sposobem powlekanego materiału umieszcza się w piecu obrotowym i ogrzewa do temperatury 281°C w atmosferze azotu. Temperaturę obniża się do 169°C i do pieca wprowadza powietrze z prędkością 0,75 litra/minutę. Czas utleniania wynosi 133 minuty, a osiągnięta temperatura maksymalna 173°C. Produkt następnie poddaje się zagęszczaniu mechanicznemu w gniotowniku mieszającym, w ciągu 2 godzin. W materiale magnetycznym modyfikowanym kobaltem końcowa zawartość FeO wynosi 1,3, chromu 0,09, a kobaltu 5,1% wagowych.

Przykład VI. Z 2,8 kg iglastego magnetytu, wytworzonego opisanym wyżej sposobem, sporządza się przez mieszanie zawiesinę w 37,0 litrach wody. Mieszanie kontynuuje się, dodając roztwór siarczanu chromu zawierający 0,17% wagowego Cr (w stosunku do masy magnetytu). Zawiesinę ogrzewa się do temperatury 67°C i miesza w ciągu 1 godziny. Następnie dodaje się roztwór siarczanu kobaltu zawierającego 3,3% wagowych Co (w stosunku do masy magnetytu) i podwyższa wartość pH zawiesiny do 8,8 za pomocą 6% NaOH. Zawiesinę ogrzewa się do temperatury 89°C i po upływie 1 godziny rozpoczyna się wprowadzanie do reaktora powietrza w ilości 4 litry/minutę. Po upływie 1 godziny zawiesinę odsąca się i substancje stałe przemywa a następnie suszy w temperaturze 82°C. 500 g powlekanego magnetytu ogrzewa się w piecu obrotowym do temperatury 233°C w atmosferze azotu. Temperaturę obniża się do 169°C i do pieca wprowadza powietrze z prędkością 0,75 litra/minutę.

W czasie utleniania trwającego 109 minut dopuszcza się aby temperatura osiągnęła 181°C. Materiał następnie zagęszcza się w ciągu 2 godzin w gniotowniku mieszającym. W produkcie końcowym zawartość FeO wynosi 1,0, kobaltu 3,0, a chromu 0,14% wagowych.

Przykład VII. Z 2,7 kg iglastego magnetytu, wytworzonego wyżej opisanym sposobem, sporządza się przez energiczne mieszanie zawiesinę w 36,8 litrach wody. Zawiesinę następnie ogrzewa się do temperatury 67°C i mieszając dodaje roztwór siarczanu kobaltu zawierający 2,75% wagowych kobaltu (w stosunku do masy magnetytu). Wartość pH zawiesiny podwyższa się do 10,0 za pomocą 6% NaOH. Temperaturę mieszaniny zwiększa się następnie do 90°C i po upływie 1 godziny zaczyna się przez zawiesinę przepuszczać strumień powietrza z prędkością 240 litrów/min. Napowietrzanie zawiesiny trwa 2 godziny. Substancje stałe odsąca się i po przemyciu suszy w temperaturze 82°C. 454 g wytworzonych tą drogą materiałów modyfikowanych kobaltem umieszcza się w piecu obrotowym i ogrzewa do temperatury 210°C w atmosferze azotu. Temperaturę obniża się do 185°C i do pieca wprowadza powietrze z prędkością 1 litra/minutę. Utlenianie trwa 45 minut i w ciągu tego okresu maksymalna wartość osiągniętej temperatury wynosi 185°C. Po ostygnięciu produkt poddaje się zagęszczeniu mechanicznemu w ciągu 2 godzin w gniotowniku mieszającym. Zawartość FeO w końcowym produkcie wynosi 1,8, a zawartość kobaltu 2,2% wagowych.

Przykład VIII. Tlenki żelaza modyfikowane kobaltem, wytworzone zilustrowanym w przykładach I—VI sposobem według wynalazku, wprowadza się do taśm magnetycznych w opisany poprzednio sposób. Wartość Hc, stosunek orientacji i współczynnik M mierzy się na każdej taśmie opisanym poprzednio sposobem. Wyniki badań przeprowadzonych tym sposobem zestawione są w tabeli.

Tabela

Taśmy magnetyczne wytworzone z materiałów otrzymanych w Przykładach Nr	Koercja taśmy (A/cm)	Stosunek orientacji	Współczynnik M
I	498,3	2,20	+0,9
II	472,8	2,38	+0,6
III	440,9	2,85	-0,4
IV	310,4	3,04	-0,1
V	700,5	1,80	+0,9
VI	445,8	3,23	+0,7
VII	429,8	2,46	-0,3

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania materiału magnetycznego będącego magnetycznym tlenkiem żelaza zmodyfikowanym kobaltem użytym w ilości co najmniej około 0,5% wagowego w przeliczeniu na całkowitą masę produktu, który to materiał po połączeniu go w ilości 75% wagowych ze środkiem wiążącym tworzy nośnik rejestracji magnetycznej, dla któ-

tego stosunek orientacji i wartości koercyjności odpowiadają wartościom współrzędnych na wykresie na rysunku lub są wyższe od wartości tych współrzędnych, a wartość współczynnika M wynosi od około $-1,0$ do $+1,0$, **znamienny tym**, że sporządza się wodną zawiesinę magnetytu, do zawiesiny dodaje się sól kobaltową rozpuszczalną w wodzie, odczyn zawiesiny doprowadza się do wartości pH, przy której zachodzi adsorpcja kobaltu na magnetycie, wyodrębnia się cząstki magnetytu o powleczonej powierzchni ogrzewa się w temperaturze $140-220^{\circ}\text{C}$, w obecności powietrza, w celu utlenienia do żądanej zawartości FeO.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przed dodaniem kobaltu do zawiesiny adsorbuje się na magnetycie powłokę chromową.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że do zawiesiny magnetytu dodaje się sól żelaza.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wyodrębnione z zawiesiny powleczone cząstki wyżarza się w temperaturze około $150-300^{\circ}\text{C}$ w obojętnej atmosferze, przed etapem utleniania.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że utlenianie prowadzi się do osiągnięcia $1-4\%$ wagowych FeO w produkcji.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że odczyn zawiesiny doprowadza się do wartości pH powyżej około 8,5.

