



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

232988

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 11 07 83
(21) (PV 5234-83)

(51) Int. Cl.³
C 01 G 49/06

(40) Zveřejněno 17 07 84

(45) Vydáno 15 07 86

(75)
Autor vynálezu

HANSLÍK TOMÁŠ ing. CSc., ŠUBRT JAN ing. CSc.,
ZAPLETAL VLADIMÍR ing. CSc., PRAHA, BOLF VLADISLAV, ZEZULA JAROMÍR,
GOTTWALDOV, HEJL VLASTIMIL ing., DADÁK VOJTĚCH ing.,
MLČOCH ANTONÍN ing. CSc., PÁLFFY ALEXANDER ing., GARDIÁN JIŘÍ, PŘEROV

(54) Způsob výroby částic γ -oxidu železitého pokrytých epitaxní vrstvou ferritu

Vynález se týká oboru záznamu informací magnetizací nosiče záznamu a přípravy materiálů pro tyto účely. Vynález řeší problém výroby částic γ -oxidu železitého, pokrytých epitaxní vrstvou ferritu obecného vzorce MeFe_2O_4 , kde Me je kobalt, nikl, hořčík, vápník, stroncium, zinek, kadmium nebo mangan, nebo směsi ferritů. Podstata vynálezu spočívá v tom, že na povrchu částic oxidu železnato-železitého se známým postupem vytvoří vrstva ferritu MeFe_2O_4 nebo směsi ferritů, načež se částice podrobí oxidaci yzduchem za teploty v rozmezí 180 až 250 °C.

Vynález se týká způsobu výroby částic γ -oxidu železitého, pokrytých epitaxní vrstvou ferritu.

Magnetické oxidy železa se zvýšenou koercivitou se vyznačují nehomogenní strukturou a složením svých zpravidla jehlicovitých částic. Typická částice takového oxidu je jehlice γ -oxidu železitého (maghemitu) o délce asi 0,35-0,50 μm s tvarovým poměrem $l : d \approx 6 - 10$ (l = délka, d = průměr částice), která je na celém svém povrchu pokryta epitaxní vrstvou jiného magnetického materiálu, zpravidla ferritu dvojmocného kovu obecné formule MeFe_2O_4 (Me je kov jako jsou Co, Ni, Mg, Ca, Sr, Zn, Cd, Mn) anebo směsi ferritů. Některé z těchto ferritů výrazně zvyšují, i při malém celkovém obsahu, koercivitu oxidu, jiné z nich zvyšují tepelnou stabilitu anebo mají vliv na průběh tepelné závislosti koercivity daného oxidu. Jejich použitím lze výrazně zlepšit celkové záznamové vlastnosti daného magnetika.

Ferritové vrstvy lze na částicích oxidů železa vytvořit v zásadě dvojím způsobem. První z nich spočívá v alkalickém vysrážení směsi například hydroxidu železnatého a hydroxidu kobaltnatého ze směsného roztoku příslušných solí v poměru $\text{Fe} : \text{Co} \approx 2 : 1$ při teplotě v rozmezí 80-90 $^{\circ}\text{C}$. Produkt se po izolaci vysuší. Vrstva druhého magnetika vzniká na povrchu reakcí γ -oxidu železitého s hydroxidy. Vznikající Fe_3O_4 se nejpozději při sušení zoxiduje, takže povrchová vrstva obsahuje $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a CoFe_2O_4 (Kishimoto a kol.: J. Appl. Phys. 50, 450 (1979); Amemiya a kol.: IEEE Trans. Magn. MAG-16, 17 (1980); Kishimoto a kol.: IEEE Trans. Magn. MAG-17, 3029 (1981)).

Při druhém způsobu (Sumiya a kol.: J. Phys. Chem. Solids 40, 1097 (1979)) se po vysrážení směsi hydroxidů $\text{Co} : \text{Fe} = 1 : 2$ provede ještě oxidace reakční směsi vzduchem (rovněž při 80-90 $^{\circ}\text{C}$), takže na částicích se vylučuje již ferrit kobaltnatý. Pro vznik epitaxní vrstvy je nutné, aby výchozí oxid železa měl tutéž strukturu jako srážený ferrit, jinak dochází ke vzniku samostatných ferritových krystalků. To znamená, že v úvahu přicházejí pouze $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a Fe_3O_4 (magnetit). Dosud nebyla věnována pozornost rozdílům vlastností magnetik uvedeného typu, vzniklých různými způsoby nanášení. Je tomu tak zřejmě proto, že pokud se použije jako nosného oxidu maghemitu ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), nejsou výsledky uvedených postupů prakticky rozdílné. Druhým důvodem je patrně skutečnost, že magnetit byl jako nosič záznamu opuštěn již dříve, v důsledku malé stability vůči oxidaci.

Dosavadní teoretické úvahy přisuzují vznik zvýšené koercivity částic magnetickému napětí, které existuje na styčném povrchu obou magnetických materiálů (Kaneko M.: IEEE Trans. Magn. MAG-16, 1319 (1980)). Je tedy zvýšení koercivity závislé nejen na síle nanesené vrstvy, ale také na spádu koncentrace kobaltu v oblasti styku vrstev.

Systematickým výzkumem závislosti magnetických vlastností kombinovaných magnetik shora popsaného typu na způsobu jejich přípravy bylo zjištěno, že podstatného zvýšení koercivity magnetika, jehož částice jsou tvořeny jádrem γ -oxidu železitého, pokrytého vrstvou ferritu dvojmocného kovu, ve srovnání s dosud používanými způsoby se při stejném obsahu dvojmocného kovu dosáhne postupem, kdy se jako výchozí magnetický oxid železa použije oxid železnato-železitý (Fe_3O_4 , magnetit).

Předmětem vynálezu je způsob výroby částic γ -oxidu železitého, pokrytých epitaxní vrstvou ferritu obecného vzorce MeFe_2O_4 , kde Me je kobalt, nikl, hořčík, kadmium, stroncium, zinek, vápník nebo mangan, nebo směsi ferritů, vytvořenou alkalickým srážením směsi hydroxidu železnatého a MeOH za zvýšené teploty z roztoku železnaté soli a rozpustné soli kovu Me o stechiometrickém poměru $\text{Fe} : \text{Me} \approx 2 : 1$, a oxidací vzduchem za zvýšené teploty. Podstatou vynálezu je pracovní postup, při němž se na povrchu částic oxidu železnato-železitého vytvoří epitaxní vrstva shora uvedeného ferritu nebo směsi ferritů, načež se částice podrobí oxidaci vzduchem za teplot v rozmezí 180-250 $^{\circ}\text{C}$.

Základní výhodou způsobu podle vynálezu je dosažení lepších magnetických vlastností konečného produktu ve srovnání s materiály téhož složení, připravovanými dosavadními postupy. Kromě toho se zjednodušuje celkový proces výroby magnetika, poněvadž odpadá dlouhodobé odstraňování redukčního činidla z atmosféry redukční pece a pasivace vyrobeného magnetitu. Podle vynálezu je totiž možné uvádět magnetit do vody nebo do vodného roztoku solí, čímž se dosáhne jak jeho ochlazení, tak pasivace a zabrání se samozápalu. Přeruší se tím sice klesající sekvence teploty, avšak celková energie, kterou je nutno během procesu materiálu dodat, zůstává prakticky stejná.

Praktické provedení vynálezu a dosažené výhody lze nejlépe dokumentovat srovnáním vlastností produktů, vyrobených dosavadním postupem a postupem podle vynálezu.

Příklad 1

7,2 g maghemitu ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [kontrolní vzorek I] bylo zredukováno parami metanolu na magnetit (Fe_3O_4). Celý obsah redukční kolonky byl ochlazen v proudu dusíku na 50 až 60 °C a vsypán do 100 ml vody v 250 ml baňce. Do téže baňky bylo naváženo 1,4 g $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a 2,78 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a za míchání byla směs ohřata na teplotu 90 °C. V inertní atmosféře byl pak pomalu přidán roztok 3 g NaOH ve 30 ml vody, takže došlo k vysrážení směsi hydroxidů kobaltnatého a železnatého v poměru $\text{Fe} : \text{Co} = 2 : 1$. Poté byl za stálého míchání a při udržování uvedené teploty do směsi po 3 hodiny uváděn vzduch. Pevný produkt byl za horka odfiltrován, promyt vodou, vysušen při 60 °C a poté 8 hodin oxidován v sušárně při teplotě 190–200 °C [Produkt II]. Stejným způsobem jako magnetit bylo zpracováno 7,2 g téhož maghemitu (1), avšak po vysrážení, oxidaci v kapalně fázi a izolaci byl produkt pouze vysušen v sušárně při 200 °C po 1 h [Produkt III]. Obdobně bylo zpracováno dalších 7,2 g maghemitu s tím rozdílem, že do reakční směsi bylo vneseno 2,8 g $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a 5,6 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Produkt s přibližně dvojnásobným obsahem kobaltu byl pak zpracován stejným postupem, jakým byl získán produkt III a byl označen jako Produkt IV. Analyticky zjištěný obsah kobaltu a změřená koercivita všech produktů jasně ukazují na přednosti postupu podle vynálezu.

Vzorek	Co (%)	Fe (%)	J_{H_C} (A.cm ⁻¹)
I	0	68,87	251
II	3,55	65,30	343
III	3,47	65,42	318
IV	6,84	62,78	336

Postupem podle vynálezu bylo dosaženo přibližně téhož zvýšení koercivity, jako u dosavadního způsobu při dvojnásobném množství kobaltu.

Příklad 2

3,6 kg magnetitu, získaného redukcí goethitu vodíkem za současné dehydratace při 350 °C (2 h), bylo rozděleno na dvě stejné části. První část byla opatrně zoxidována vzduchem při 220–230 °C (1 h) a vzniklý maghemit [1] byl opatřen vrstvou kobaltnatého ferritu reakcí s 0,7 kg síranu kobaltnatého, 1,4 kg síranu železnatého a 1,5 kg hydroxidu sodného při 80–90 °C v 50 l vody a následnou oxidací reakční směsi vzduchem při téže teplotě (2,5 h). Byl získán maghemit se zvýšenou koercivitou [2]. Druhá část magnetitu nebyla oxidována, ale ihned opatřena kobaltnatou vrstvou stejným způsobem a zoxidována až po izolaci z reakční směsi při 250 °C (3 h). Byl tak získán produkt [3].

Produkt	Co (%)	Fe (%)	J_{H_C} (A.cm ⁻¹)
1	0	69,03	198
2	3,63	65,62	236
3	3,67	65,55	301

P ř í k l a d 3

Z magnetitu, použitého jako výchozí látka v příkladu 2, byla připravena řada magnetik opatřených různými ferritovými povlaky. Přitom byl použit tento obecný postup: Fe_3O_4 (0,030 mol) byl vnesen do 150 ml roztoku, který obsahoval 0,01 mol $FeSO_4$ a 0,005 mol síranu příslušného kovu. Po vyhřátí směsi na 80-95 °C bylo do směsi přidáno 30 ml roztoku s obsahem 3,5 g NaOH a uváděn vzduch po dobu 3 h. Po izolaci byl pevný podíl oxidován vzduchem při 200-250 °C po dobu 5 až 12 hodin.

Dvojmocný kov	Obsah v %	J_{H_C} (A.cm ⁻¹)
nikl	3,60	204
zinek	2,97	204
mangan	3,82	190
hořčík	1,18	203
kadmium	4,42	200

P ř í k l a d 4

Byly připraveny magnetické oxidy železité, opatřené na povrchu částic povlaky ferritů dvojmocných kovů, reakcí magnetitu (0,03 mol), chloridu železnatého (0,01 mol), chloridu příslušného kovu (0,005 mol) a hydroxidu sodného (3 g) v 200 ml vody při 85 až 90 °C a následnou oxidací reakční směsi vzduchem za teploty 93 až 98 °C. Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce.

Dvojmocný kov	Obsah v %	J_{H_C} (A.cm ⁻¹)
vápník	2,45	210
stroncium	4,62	200

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob výroby částic γ -oxidu železitého pokrytých epitaxní vrstvou ferritu obecného vzorce $MeFe_2O_4$, kde Me je kobalt, nikl, hořčík, vápník, stroncium, zinek, kadmium nebo mangan, nebo směsi ferritů, vytvořenou alkalickým srážením směsi $Fe(OH)_2$ a MeOH za zvýšené teploty z roztoků železnaté soli a rozpustné soli kovu Me o stechiometrickém poměru $Fe : Me \approx 2 : 1$ a oxidací vzduchem za zvýšené teploty, vyznačený tím, že na povrchu částic oxidu železnato-železitého se vytvoří epitaxní vrstva shora uvedeného ferritu nebo směsi ferritů, načež se částice podrobí oxidaci vzduchem za teploty v rozmezí 180 až 250 °C.