



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 196834

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 11.11.77
(21) (PV 7398 - 77)

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.²

B 22 F 9/30

C 01 G 49/06

(40) Zveřejněno 31.07.79

(45) Vydáno 31.03.82

(75)

Autor vynálezu

B o h á č e k Jaroslav ing., Libčice nad Vltavou a

D r b á l e k Zdeněk ing. CSc., Praha

(54)

ZPŮSOB PŘÍPRAVY FEROMAGNETICKÉHO PRÁŠKOVÉHO ŽELEZA

Vynález se týká způsobu přípravy feromagnetického práškového železa redukcí vhodné výchozí oxydické sloučeniny železa, jejíž částice mají jehlicový tvar, při kterém se určitým tepelným zpracováním výchozí suroviny významně zlepši stupeň zachování tvaru výchozích částic.

Magnetický záznam signálu doznal v posledních dvou desetiletích značného rozšíření. Jako nosičů magnetického záznamu signálu se převážně používá pružné nebo pevné podložky, na které je nanášena tzv. aktivní vrstva, obsahující částice feromagnetické látky, vázané navzájem a k podložce pojivem. Optimálních záznamových vlastností nosiče se dosahuje při použití částic podlouhlého (jehlicového) tvaru, neboť jejich demagnetizační faktor je nízký a koercitivní síla relativně vysoká. Navíc je možno takoveto jehlicové částice při nanášení aktivní vrstvy na podložku orientovat do určité míry tak, aby jejich delší osa byla souhlasná se směrem záznamu. Nosič s takto orientovanými částicemi má vyšší remanentní magnetizaci, a v důsledku toho o lepší vlastnosti záznamové, než nosič se stejnými částicemi, ale bez orientace.

Největší část vyráběných nosičů magnetického záznamu signálu využívá magnetických vlastností gama-kysličníku železitého s jehlicovými částicemi. Od prvních let jeho zavedení do praxe až do dnešní doby byla vykonána řada prací, které významně zlepšily jeho vlastnosti a využitelnost pro záznamové účely. Nicméně nároky na magnetický záznam - zejména jeho hustotu - vzrůstají do té míry, že se začíná užívat i jiných feromagnetických materiálů s vyšší koercitivní silou a magnetizací.

K těmto materiálům patří i železné prášky s velikostí částic pod 1 μm . Je známa řada postupů pro získání práškového železa s částicemi kulovitého, nebo mírně elipsovitého tvaru. Příprava částic tohoto prášku s výrazně jehlicovým tvarem není však jednoduchá. Elektrolytická redukce roztoků železnatých solí na rtuťové katodě je příkladem postupu, který může sice vést k žadáným jehlicovým částicím železa, ale je komplikovaný a drahý. Schůdnější cestou se jeví redukce oxydických sloučenin železa, připravených ze základního alfa-oxidhydroxidu železitého, tj. alfa- FeOOH , který má jehlicové částice a který je také užíván pro výrobu záznamového gama-kysličníku železitého. Nicméně ani tento postup není bez problémů. Převedení výchozího alfa- FeOOH (goethitu) na železný prášek se skládá nejméně ze dvou pochodů: dehydratace alfa- FeOOH na oxid alfa- Fe_2O_3 a redukce tohoto oxydu na železo. Oba tyto procesy jsou spojeny se značným úbytkem hmoty částic - celkově se zmenšuje hmotnost částic zhruba o 40 %. Je zřejmé, že takové změny hmotnosti částic, provázené navíc změnami struktury, značně sníží homogenitu částic a oslabí jejich mechanickou pevnost. Praktickým důsledkem je rozpad jehlic na částice sférické nebo na částice s malým poměrem délky k šířce a relativně nižší koercitivní silou.

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob přípravy feromagnetického práškového železa, redukcí oxydických sloučenin železa, s jehlicovými částicemi s průměrnou délkou 0,1 až 1,5 μm a poměrem délky k šířce nejméně 3:1 podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se oxydické sloučeniny před redukcí podrobí tepelnému zpracování v rozmezí teplot 650 až 760 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 0,5 až 6 hodin. Výhody způsobu podle vynálezu spočívají v tom, že se zvýší homogenita vnitřní struktury částic, narušená dehydratací - částice se zpevní a jsou podstatně odolnější vůči destrukci během redukčního procesu. Doba tepelného zpracování je závislá na zvolené teplotě a je jí nepřímě úměrná. Jako oxydické sloučeniny železa je možno použít buď přímo oxydohydroxidu železitého v některé z jeho modifikací, nebo kteréhokoli oxydu železa; podmínkou je ovšem vhodný rozměr a tvar částic. Mírou jehlicovitosti částic železného prášku je jeho koercitivní síla, neboť se zvětšením podílu tvarově degradovaných částic její hodnota klesá. Způsob přípravy práškového železa s jehlicovými částicemi podle vynálezu má proti výše uvedenému postupu redukce oxydických sloučenin železa výhodu v zachování podstatně vyššího poměru délky k šířce částic prášku, projevujícího se v jeho větší koercitivní síle.

Účinnost způsobu přípravy práškového železa podle vynálezu je dokumentována následujícími příklady. Koercitivní síla vzorků, uvedených v příkladech, byla určována pomocí vibračního magnetometru v měrném poli 320 $\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$.

Příklad 1

K vodnému roztoku síranu železnatého, obsahujícího 85 g síranu železnatého v 300 ml vody bylo při 30 $^{\circ}\text{C}$ za míchání přidáno tolik hydroxidu sodného ve formě 1 M roztoku, až pH vznikající suspenze dosáhlo hodnoty 7,4. Pak byl

při 40 °C za stálého míchání vhnán do suspenze vzduch v množství 10 l/min po dobu 14 hodin. Vzniklá sraženina alfa-FeOOH byla oddělena, promyta a usušena při 110 °C. Pomocí elektronového mikroskopu bylo zjištěno, že částice připraveného alfa-FeOOH mají průměrnou délku 0,19 μm při poměru délky k šířce zhruba 7:1. Dehydratací při 450 °C po dobu 90 minut byl převeden alfa-FeOOH na alfa-Fe₂O₃.

5 g tohoto oxidu v nerezové lodičce bylo vsunuto do křemenné pece, vyhřáté na 725 °C a po 105 minutách teplota udržována v rozmezí ± 5 °C necháno samovolně ochladit na pokojovou teplotu. Tepelně zpracovaný oxid byl redukován ve vodorovné skleněné pídce vodíkem, při průtoku vodíku 0,3 l/min na 1 g Fe₂O₃ a při teplotě 400 °C po dobu 6 hodin. Vyredukováný železný prášek byl pak ochlazen pod dusíkem na teplotu 20 až 30 °C, zaplaven benzenem a po 24 hodinách usušen při maximální teplotě 30 °C. Koercitivní síla tohoto práškového železa byla 45,7 kA.m⁻¹.

Vzorek připravený identickým způsobem, avšak bez termického zpracování alfa-Fe₂O₃ při 725 °C měl koercitivní sílu pouze 34,6 kA.m⁻¹ a při pozorování v elektronovém mikroskopu byla patrna větší degradace tvaru výchozích částic.

Příklad 2

Alfa-FeOOH s částicemi o průměrné délce 0,31 μm a poměru délky k šířce asi 6 : 1 byl zahříván v muflové peci při teplotě 675 °C po dobu 210 minut. Výsledný alfa-Fe₂O₃ byl redukován v zařízení podle příkladu 1 při teplotě 375 °C po dobu 8 hodin a zpracován dále podle postupu v příkladu 1. Koercitivní síla výsledného práškového železa byla 45,3 kA.m⁻¹.

Práškové železo připravené ze stejného výchozího alfa-FeOOH, který však byl pouze dehydratován při 430 °C bez dalšího tepelného zpracování, mělo po vyredukování koercitivní sílu 37,3 kA.m⁻¹.

Příklad 3

Gama-kysličník železitý, používaný pro výrobu nosičů magnetického záznamu signálu jehož částice měly průměrnou délku 0,25 μm a poměr délky k šířce 7,4:1 byl zahříván 135 minut při teplotě 695 ± 10 °C v muflové peci. Po ochlazení byl vyjmut z pece a redukován v zařízení podle příkladu 1 při 390 °C po dobu 6 hodin vodíkem a zpracován dle postupu v příkladu 1. Koercitivní síla výsledného práškového železa byla 47,2 kA.m⁻¹.

Gama-Fe₂O₃ tepelně nespracovaný poskytl redukcí za stejných podmínek práškové železo o koercitivní síle 36,4 kA.m⁻¹.

Předmět vynálezu

Způsob přípravy práškového železa redukcí oxydických sloučenin železa s jehlicovými částicemi o průměrné délce 0,1 až 1,5 μm a poměrem délky k šířce nejméně 3:1, vyznačující se tím, že oxydické sloučeniny železa se před redukcí podrobí ohřevu v rozmezí teplot 650 až 760 $^{\circ}\text{C}$ po dobu od 0,5 do 6 hodin.