



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

MKP C01g 37/02

Zgłoszono: 24.01.75 (P. 177 551)

Pierwszeństwo: _____

Int. Cl.² C01G 37/02

Zgłoszenie ogłoszono: 28.08.76

Opis patentowy opublikowano: 31.10.1978

Twórcy wynalazku: Adam Bielański, Zygmunt Kowalski, Roman Waszczyszyn, Anna Strojna, Małgorzata Buźniak, Anna Herman, Stanisław Kania

Uprawniony z patentu: Zakłady Chemiczne „Alwernia”, Kwaczała (Polska)

Sposób wytwarzania ferromagnetycznego dwutlenku chromu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania ferromagnetycznego dwutlenku chromu o dobrych własnościach magnetycznych.

Ferromagnetyczny dwutlenek chromu stosuje się do różnych celów w dziedzinie zapisu magnetycznego, a zwłaszcza do taśm magnetycznych do zapisu dźwięku i obrazu. Do tych celów niezbędny jest dwutlenek chromu o specyficznych własnościach magnetycznych takich jak: siła koercji — która powinna wynosić minimum 350 erstedów, możliwie jak największa magnetyzacja nacylenia, współczynnik prostokątności pętli histerezy większy niż 0,55, dwutlenek chromu powinien składać się z cząsteczek iglastych o dużym stopniu jednorodności pod względem wymiarów.

Jakość zapisu magnetycznego jest ściśle uzależniona od własności magnetycznych wynikających z budowy krystalograficznej oraz wielkości, kształtu i rozrzutu cząsteczek dwutlenku chromu.

W celu zapewnienia wysokiej jakości zapisu magnetycznego konieczne jest uwzględnienie wszystkich tych czynników. Czysty dwutlenek chromu posiada siłę koercji od 20—70 Oe. Jest to niekorzystny w stosowaniu zakres siły koercji, która jest za wysoka dla magnetycznie miękkich materiałów, a za niska dla materiałów magnetycznie twardych. Siła koercji zmienia się ze stopniem magnetycznej anizotropii krystalicznej, oraz ze zmianą parametrów morfologicznych ziaren.

2

Znane są metody otrzymywania dwutlenku chromu. Rozkład termiczny bezwodnika kwasu chromowego pod wysokim ciśnieniem, pozwala otrzymać bardzo czysty CrO_2 , lecz o niskich parametrach magnetycznych. Siła koercji wynosi 200 erstedów przy niejednorodnych cząstkach, co czyni produkt nieprzydatnym do zastosowania w dziedzinie rejestracji magnetycznej. W metodach dwustopniowych w pierwszym etapie, zwanym etapem tworzenia zarodków, z bezwodnika kwasu chromowego i substancji modyfikujących otrzymuje się pod zwiększonym ciśnieniem i w podwyższonej temperaturze półprodukt, który w drugim etapie, zwanym etapem tworzenia pigmentu, w mieszaninie z bezwodnikiem kwasu chromowego, pod ciśnieniem i w wysokiej temperaturze tworzy ferromagnetyczny dwutlenek chromu. Własności otrzymanego dwutlenku chromu nie są stałe i zależą od parametrów etapu tworzenia zarodków, oraz od rodzaju, sposobu i kolejności dodawania substancji modyfikujących.

W metodach dotychczasowych stosuje się różne modyfikatory oraz zarodki ułatwiające tworzenie ferromagnetycznego dwutlenku chromu i poprawiające jego własności magnetyczne. Najczęściej stosowanym zarodkiem jest CrO_2 , a modyfikatorem szczególnie skutecznym tellur i jego związki jak dwutlenek telluru, trójtlenek telluru, kwas ortotellurowy. Przy stosowaniu dodatków takich jak tellur i jego związki zmniejsza się wielkość

cząstki otrzymanego dwutlenku chromu i zwiększa się siła koercji, na skutek powstawania w początkowym stadium rozkładu CrO_3 związku o wzorze $\text{Te Cr}_2\text{O}_6$. $\text{Te Cr}_2\text{O}_6$ działa jako zarodek i ułatwia tworzenie Cr_2O_3 , który stanowi fazę przejściową przy rozkładzie CrO_3 do CrO_2 /Journal of the American Ceramic Society 46, 550 /1963/.

Stwierdzono, że ferromagnetyczny dwutlenek chromu o wysokich własnościach magnetycznych otrzymuje się w ten sposób, że mieszaninę zawierającą wodny roztwór bezwodnika kwasu chromowego, substancją zawierającą związki chromu o wartościowości od 3 do 6 w ilości 5–100% wagowych w stosunku do CrO_3 , oraz dodatki modyfikujące, którymi są Sb_2O_3 i Fe_2O_3 w ilości 0,5–3% wagowych w stosunku do bezwodnika kwasu chromowego, odparowuje się do sucha, po czym substancję otrzymaną przez zwilżenie suchej pozostałości roztworem wodorotlenku amonu w ilości 1–5% wagowych 100% NH_3 w stosunku do CrO_3 , wygrzewa się w autoklawie w atmosferze tlenu.

Substancję zawierającą związki chromu o wartościowości od 3 do 6 uzyskuje się po oddzieleniu roztworów dwuchromianu sodu powstałego przez działanie kwaśnego siarczanu sodowego zawierającego 6,5–10% wagowych CrO_3 i 30–35% wolnego H_2SO_4 na roztwory chromianu sodu, przy czym kwaśny siarczan sodowy zawierający CrO_3 i kwas siarkowy uzyskuje się przy produkcji bezwodnika kwasu chromowego z dwuchromianu sodu i kwasu siarkowego.

Preparat uzyskany w powyższy sposób umieszcza się w autoklawie i wygrzewa w atmosferze tlenu, przy czym w temperaturze mieszczącej się w zakresie 240–280°C wygrzewa się preparat 1 godzinę, a w temperaturze 330°C i ciśnieniu 140–185 atmosfer wygrzewa się 0,5 godziny, po czym preparat chłodzi się stopniowo w ciągu 10–20 godzin.

Ferromagnetyczny dwutlenek chromu otrzymany sposobem według wynalazku krystalizuje w układzie tetragonalnym typu rutylu (TiO_2), składa się z jednorodnych cząstek o długości 0,1 μm –0,7 μm i szerokości 0,01 μm –0,08 μm , siła koercji 520–560 Oe, współczynnik prostokątności pętli histeryzy 0,58–0,63.

Przykład I. 285 g CrO_3 rozpuszcza się w 285 ml H_2O i do roztworu wprowadza się 15 g substancji otrzymanej po oddzieleniu roztworów dwuchromianu sodu powstałego w wyniku działania kwaśnego siarczanu sodowego zawierającego związki chromu i wolny kwas siarkowy na roztwory chromianu sodu. Analiza rentgenograficzna wykazała, że substancja zawiera między innymi następujące tlenki chromu: CrO_2 , Cr_2O_3 , Cr_2O_{12} .

Do otrzymanego roztworu wprowadza się 2,85 g Sb_2O_3 i 5,7 g Fe_2O_3 , po czym otrzymaną mieszaninę przy ciągłym mieszaniu ogrzewa się do odparowania wody.

Suchą pozostałość zwilża się 25 ml 17 procentowego roztworu wodorotlenku amonu i umieszcza w autoklawie, do którego doprowadza się tlen. Początkowo ogrzewa się preparat bardzo powoli, a

po osiągnięciu temperatury 240°C przerywa się ogrzewanie i 1 godzinę utrzymuje się temperaturę na stałym poziomie. Następnie kontynuuje ogrzewanie dopóty, dopóki temperatura nie osiągnie 330°C a ciśnienie 177 atm. W tych warunkach preparat przebywa 0,5 godziny, po czym pozostawia się otrzymany produkt w autoklawie 15 godzin, aż do zupełnego wystygnięcia.

Własności magnetyczne otrzymanego dwutlenku chromu: siła koercji 552 Oe, współczynnik prostokątności pętli histeryzy 0,58.

Produkt składa się z jednorodnych cząsteczek o wydłużonym kształcie, stosunek długości do szerokości 9:1.

Przykład II. 60 g substancji zawierającej związki chromu na różnych stopniach wartościowości otrzymanej jak w przykładzie I, 240 g CrO_3 rozpuszczonego w 240 ml H_2O , 0,24 g Sb_2O_3 i 0,96 g Fe_2O_3 miesza się dokładnie, po czym odparowuje do sucha. Uzyskany preparat zwilża się 15 ml 17 procentowego roztworu wodorotlenku amonu i umieszcza w autoklawie do którego doprowadza się tlen, przy czym początkowo podnosi się temperaturę z niewielką szybkością, a po uzyskaniu temperatury 250°C utrzymuje się ją na stałym poziomie w ciągu 1 godziny, a następnie ogrzewa się preparat, aż do osiągnięcia temperatury 330°C i 180 atm. W tych warunkach substancja przebywa 0,5 godziny. Następnie autoklaw łącznie z zawartością studzi się powoli w ciągu 18 godzin.

Własności magnetyczne dwutlenku chromu — siła koercji 525 Oe, współczynnik prostokątności pętli histeryzy 0,58. Badania wykazały, że produkt krystalizuje w układzie tetragonalnym typu rutylu, składa się z jednorodnych cząstek o wydłużonym kształcie, 50% ogólnej ilości cząstek posiada długość 0,4 μm , szerokość 0,05 μm .

Przykład III. 90 g substancji otrzymanej po oddzieleniu roztworów dwuchromianu sodu powstałego w wyniku reakcji kwaśnego siarczanu sodowego zawierającego związki chromu i wolny kwas siarkowy z roztworami chromianu sodu, kilkakrotnym przemyciu i wysuszeniu wprowadza się do roztworu kwasu chromowego otrzymanego przez rozpuszczenie 210 g CrO_3 w 210 g H_2O . Jako dodatki modyfikujące do mieszaniny roztworów CrO_3 i substancji zawierającej związki chromu o wartościowości od 3 do 6-ciu wprowadza się 1,5 g Sb_2O_3 i 0,6 g Fe_2O_3 . Otrzymaną mieszaninę przy ciągłym mieszaniu odparowuje się do sucha, po czym po dodaniu do niej 30 ml 17-procentowego roztworu wodorotlenku amonu umieszcza w autoklawie, do którego doprowadza się tlen, a następnie rozpoczyna się ogrzewanie, przy czym w temperaturze 260°C wygrzewa się preparat 1 godzinę, po czym kontynuuje się ogrzewanie aż do osiągnięcia temperatury 330°C i ciśnienia 186 atm.

Preparat pozostawia się w autoklawie aż do całkowitego wystygnięcia. Własności magnetyczne otrzymanego ferromagnetycznego dwutlenku chromu: siła koercji 560 Oe, współczynnik prostokątności pętli histeryzy 0,6. Preparat zawiera jedno-

rodne w kształcie igieł cząsteczki, których stosunek długości do szerokości wynosi 9:1.

Przykład IV. Do roztworu zawierającego 150 g CrO_3 w 150 g H_2O dodaje się 150 g substancji zawierającej związki chromu na różnych stopniach wartościowości otrzymanej jak w przykładzie III, oraz 0,75 g Sb_2O_3 i 1,5 g Fe_2O_3 . Powstałą mieszaninę odparowuje się do sucha przy ciągłym mieszaniu, a do pozostałości po odparowaniu dodaje się 48 ml 17-procentowego roztworu wodorotlenku amonu i umieszcza w autoklawie, do którego doprowadza się tlen. Ciągłe ogrzewanie wartości 245°C, przy czym w temperaturze tej wygrzewa się preparat 1 godzinę, a następnie kontynuuje ogrzewanie, aż do temperatury 330°C i ciśnienia 185 atm.

Preparat pozostawia się w autoklawie aż do zupełnego wystygnięcia.

Własności magnetyczne otrzymanego CrO_2 — siła koercji 564 Oe, współczynnik prostokątności pętli histeryzy 0,02. Preparat składa się z jednorodnych cząstek, przy czym długość 80% cząstek zawarta jest w przedziale 0,3—0,5 μm , a szerokość w przedziale 0,04—0,05 μm .

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania ferromagnetycznego dwutlenku chromu, znamieny tym, że mieszaninę zawierającą wodny roztwór bezwodnika kwasu chromowego, substancję zawierającą związki chromu o wartościowości od 3 do 6 w ilości 5—100% wagowych w stosunku do bezwodnika kwasu chromowego, którą uzyskuje się po oddzieleniu roztworów dwuchromianu sodowego, powstałego przez działanie kwaśnego siarczanu sodowego zawierającego 6,5—10% wagowych CrO_3 i 30—35% wolnego H_2SO_4 na roztwory chromianu sodu, oraz dodatki modyfikujące, którymi są Sb_2O_3 i Fe_2O_3 w ilości 0,5—3% wagowych w stosunku do bezwodnika kwasu chromowego odparowuje się do sucha, po czym substancję otrzymaną przez zwilżenie suchej pozostałości roztworem wodorotlenku amonu w ilości 1—5% wagowych 100% NH_3 w stosunku do CrO_3 , wygrzewa się w autoklawie w atmosferze tlenu, przy czym w temperaturze mieszczącej się w zakresie 240—260°C wygrzewa się preparat 1 godzinę, a w temperaturze 330°C i ciśnieniu 140—185 atmosfer wygrzewa się 0,5 godziny, po czym preparat chłodzi się stopniowo w ciągu 10—20 godzin.