

УДК 541.12.017:536.7.661.1

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПОРОШКОВ ГЕКСАФЕРРИТА БАРИЯ ИЗ НЕКОТОРЫХ РАСТВОРОВ-РАСПЛАВОВ, СОДЕРЖАЩИХ БОРНЫЙ АНГИДРИД

Л. М. Витинг, В. В. Хасанов, О. Г. Бурцева, С. В. Мотылькова

(кафедра общей химии)

Методами физико-химического анализа впервые построены диаграммы плавкости в политермических сечениях $BaO \cdot B_2O_3 - BaFe_{12}O_{19}$ и $BaO \cdot 0,6B_2O_3 - BaFe_{12}O_{19}$ псевдотройной оксидной системы $BaO - B_2O_3 - Fe_2O_3$. В обеих системах найдены протяженные области кристаллизации гексаферрита бария $BaFe_{12}O_{19}$. Измерена вязкость расплавов при высоких температурах, методом наименьших квадратов получены значения коэффициентов в уравнениях температурной зависимости вязкости. Установлено, что при сверхбыстрой закалке ($\sim 10^6$ К/с) и последующем отжиге полученного аморфного материала выделяется ультрадисперсный магнитный порошок гексаферрита бария, размер частиц которого ($< 0,3$ мкм) позволяет использовать его в качестве материала для магнитных носителей со сверхплотной записью информации.

Ранее нами было показано, что закалка высокотемпературного раствора-расплава, насыщенного эквимольной смесью ферритообразующих оксидов (например, $NiO:Fe_2O_3 = 1:1$) приводит к кристаллизации дисперсного порошка феррита никеля ($NiFe_2O_4$), что представляет несомненный интерес для радиоэлектроники и техники магнитной записи информации [1, 2]. В этой связи представлялось необходимым изучить возможность получения наноразмерных (< 500 нм или $0,5$ мкм) кристаллических порошков гексаферрита бария $BaFe_{12}O_{19}$, используемых для создания носителей со сверхвысокой плотностью записи информации ($> 10^6$ бит/мм²). Очевидно, что степень дисперсности нанопорошков будет определяться не только скоростью закалки раствора-расплава, но и вязкостью расплавленного растворителя и склонностью его к стеклообразованию. Было установлено, что расплавленные Bi_2O_3 и $2Bi_2O_3 \cdot BaO$ способны растворять гексаферрит бария и поэтому могут быть использованы в качестве растворителей для раствор-расплавного получения монокристаллов и порошков $BaFe_{12}O_{19}$. Однако в связи с незначительной вязкостью растворителей ($\sim 14 \cdot 10^{-3}$ Н·см⁻² при 1000°) и отсутствием стеклообразования при закалке не удается получить размер частиц порошка менее $3,1$ мкм. [3–5]. Позднее одним из авторов было показано, что требуемый наноразмер магнитного порошка удается получить лишь при использовании стеклообразующих растворителей, в частности, содержащих B_2O_3 [6].

В числе многих стеклообразующих растворителей для выращивания оксидных монокристаллов (шпинелей, гранатов и др.) часто используют $BaO \cdot B_2O_3$ и $BaO \cdot 0,6B_2O_3$ [7]. Сведения о вязкости упомянутых растворителей и о возможности их применения для получения порошков гексаферрита бария в литературе отсутствовали. С целью

восполнения указанного пробела нами было изучено взаимодействие в политермических сечениях $BaO \cdot B_2O_3 - BaFe_{12}O_{19}$ и $BaO \cdot 0,6B_2O_3 - BaFe_{12}O_{19}$ псевдотройной оксидной системы $BaO - B_2O_3 - Fe_2O_3$.

Сплавы систем изучали методами ДТА (дериватограф фирмы «МОН», Венгрия), ВПТА, РФА, оптической микроскопией (микроскоп МИМ-7), магнитным (определение температуры Кюри) и химическим анализами. Плавление проводили в платиновом тигле, навеска сплава составляла 5 г. Вязкость расплавленных растворителей измеряли с помощью одной из разновидностей ротационного метода – определением угла закручивания упругой нити с закрепленным на конце платиновым шаром,

Вязкость барийборатных растворителей при высоких температурах (сантимуазы 10^{-3} Н·см⁻²)

BaO·B ₂ O ₃					
$(T_{пл} = 1378 \text{ К}, \eta = 0,6494 \cdot 10^{-3} \exp(105837,6/RT), S = 0,042, p = 0,83\%)$					
T	η	T	η	T	η
1380	661,7	1440	450,4	1480	354,6
1400	579,9	1460	399,1	1500	316,2
BaO·0,6B ₂ O ₃					
$(T_{пл} = 1378 \text{ К}, \eta = 0,6494 \cdot 10^{-3} \exp(105837,6/RT), S = 0,042, p = 0,83\%)$					
T	η	T	η	T	η
1280	649,8	1340	399,2	1380	295,4
1300	549,6	1360	342,6	1400	255,7

Примечание. S – стандартное отклонение, p – процент прочности.

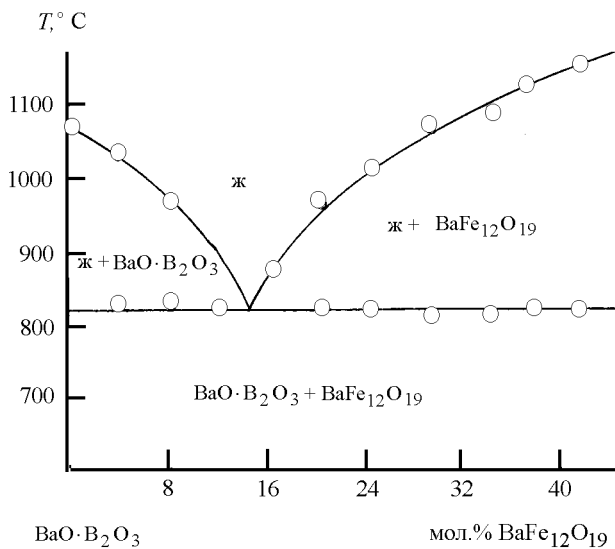


Рис. 1. Диаграмма состояния квазибинарной системы $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 - \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

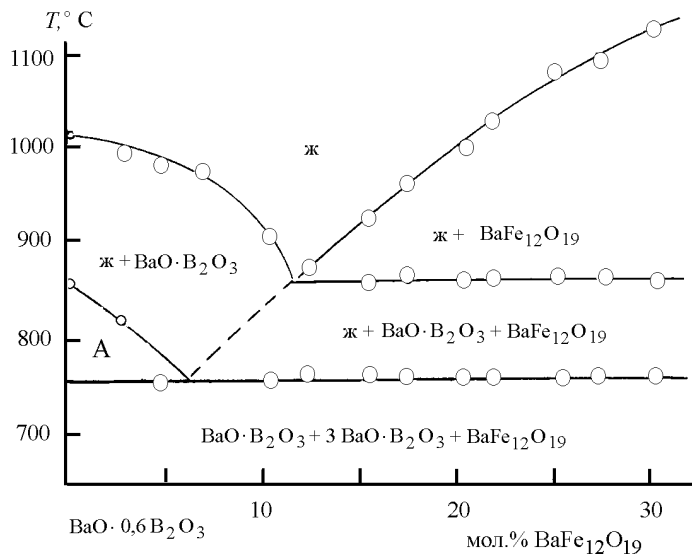


Рис. 2. Диаграмма состояния квазибинарной системы $\text{BaO} \cdot 0,6\text{B}_2\text{O}_3 - \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. А – ж + $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

погруженным во вращающийся с постоянной скоростью 2 об/мин тигель с расплавом [8], а также метод падающего частично уравновешенного тела [9]. В бинарной системе $\text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3$ один из рассматриваемых растворителей ($\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$) является соединением, плавящимся конгруэнтно при 1105° , а другой ($\text{BaO} \cdot 0,6\text{B}_2\text{O}_3$) – соединением, плавящимся в интервале температур $850-1000^\circ$. Состав последнего расположен в эвтектической области между соединениями $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ и $3\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ [10].

Диаграммы состояния изученных систем приведены на рис. 1, 2. Политермическое сечение $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 - \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ является квазибинарной эвтектической систе-

мой, эвтектика имеет координаты 830° и 15,0 мол.% $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, в заэвтектической области кристаллизуется гексаферрит бария (рис. 1). В сечении $\text{BaO} \cdot 0,6\text{B}_2\text{O}_3 - \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ область кристаллизации гексаферрита бария расположена правее и выше точки с координатами 810° и 12,5 мол.% $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (рис. 2). Из приведенных диаграмм состояния следует, что в обеих системах обнаружены обширные области кристаллизации гексаферрита бария, что подтверждается комплексом перечисленных выше методов физико-химического анализа. Так, химический анализ донной кристаллической фазы, образовавшейся после отделения от затвердевшего маточного раствора обработкой горячей 35%-й уксусной кислотой, показал, что кристаллы содержат 61,8% Fe и 12,3% Ba (теоретически в $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ содержится 60,3% Fe и 12,3% Ba). Точка Кюри кристаллов найдена равной $445 \pm 5^\circ$, что практически совпадает с табличным значением $448 \pm 6^\circ$ [11].

Измерение вязкости (η) растворителей при высоких температурах и обработка экспериментальных данных методом наименьших квадратов позволили получить уравнения температурной зависимости вязкости (таблица).

Сверхбыстрая закалка жидкого раствора-расплава (10^5-10^6 К/с) на установке с вращающимися со скоростью 1000 об/мин металлическими каландрами и последующий отжиг полученных аморфных чешуек при 800° в течение 3 ч привели после последующего удаления маточного раствора обработкой горячей 35%-й уксусной кислотой к получению дисперсного магнитного порошка гексаферрита бария, состав и свойства которого были подтверждены упомянутыми выше методами физико-химического анализа. Размер частиц порошка был найден равным 0,1–0,3 мкм. Таким образом, нанодисперсные магнитные порошки могут быть получены только при закалке и термообработке стеклообразующих растворов-расплавов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Витинг Л.М., Олейников Н.Н., Исаев А.Ф. Авт. св. СССР № 663485. 1979.
2. Витинг Л.М. Дис. ... докт. хим. наук. М., 1980.
3. Хасанов В.В. Деп. ВИНТИ, № 5358-89.
4. Хасанов В.В., Загородная Н.Ф., Витинг Л.М. Деп. ВИНТИ, № 5950-89.
5. Хасанов В.В. Дис. ... канд. хим. наук. М., 1980.
6. Хасанов В.В. Деп. ВИНТИ, № 5880-88.
7. Elwell D., Scheel H.J. Crystal growth from hightemperature solutions // L.-N.-Y.-Fr., 1975.
8. Казаринова Н.Г., Витинг Л.М., Резницкий Л.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1976. № 3. С. 336.
9. Маршак Ф.М. // Заводск. лаб. 1946. 12. № 2–3. С. 324.
10. Горюнов Н.А. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Вып. 1. Л., 1969.
11. Термические константы веществ. Справочник. Вып. 10. М., 1981.