

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/мм<sup>2</sup>). 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<sup>-2</sup> при  $1000^\circ$ ) 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 «МОМ», 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<sup>-2</sup>)

BaO·B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
$(T_{пл} = 1378 \text{ К}, \eta = 0,6494 \cdot 10^{-3} \exp(105837,6/RT), S = 0,042, p = 0,83\%)$					
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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
$(T_{пл} = 1378 \text{ К}, \eta = 0,6494 \cdot 10^{-3} \exp(105837,6/RT), S = 0,042, p = 0,83\%)$					
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.

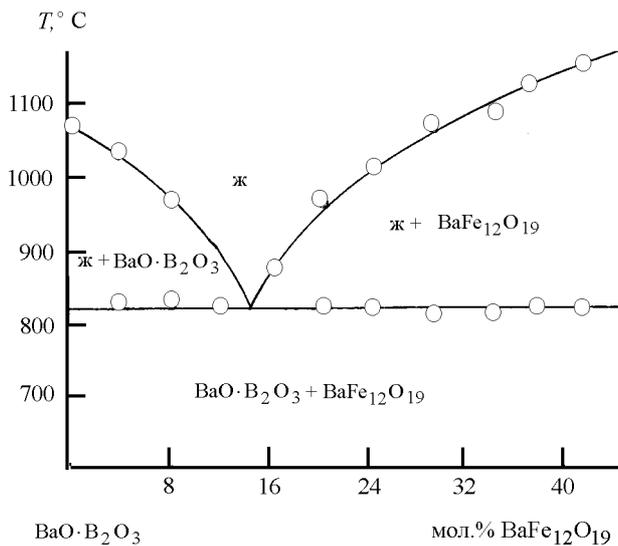


Рис. 1. Диаграмма состояния квазибинарной системы  $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 - \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ .

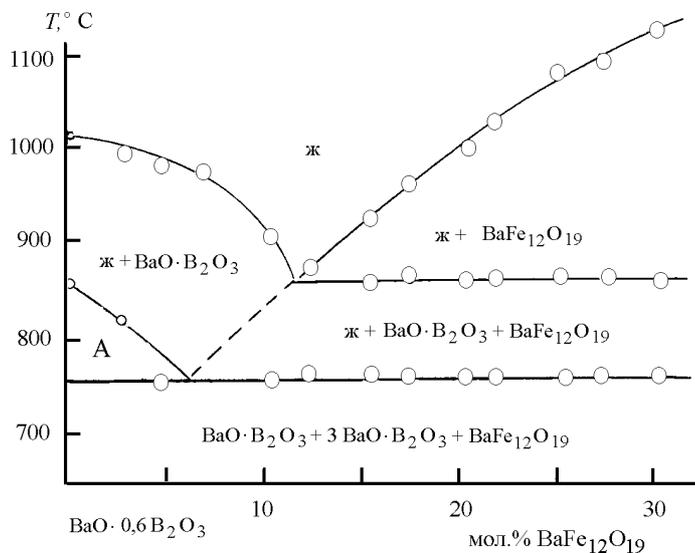


Рис. 2. Диаграмма состояния квазибинарной системы  $\text{BaO} \cdot 0,6\text{B}_2\text{O}_3 - \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ . А – ж +  $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ .

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  $1105^\circ$ , 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  $830^\circ$  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  $810^\circ$  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 ( $\eta$ ) 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  $800^\circ$  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.