

Изобретение относится к области получения порошковых материалов систем BaO-TiO₂, предназначенных для изготовления диэлектрических пластин магнитных головок.

Материалы системы BaO-TiO₂ наиболее удовлетворяют требованиям, предъявляемым к диэлектрической конструкционной керамике в магнитных головках, а, именно: керамика должна иметь коэффициент термического расширения (K_{α}), согласующийся с коэффициентом термического расширения магнитного сердечника (преимущественно из никель-цинкового феррита), обладать определенной микротвердостью (≥ 800 кг/мм²), малой микропористостью ($\leq 6\%$) и размером зерен (≤ 6 мкм). Широко известны керамические способы получения таких материалов, основанные на механическом смешении: карбоната бария с диоксидом титана [1], тет-ратитаната бария с диоксидом титана и с другими оксидами [2], дибариевого нонатитаната (ДБНТ) с диоксидом титана [3]. Указанные смеси подвергают длительному помолу и прокаливают. Перечисленные способы обладают существенным недостатком: они включают продолжительные операции помола и смешения, во время которых продукты загрязняются примесями мелящих тел. Это приводит к появлению раковин и вкраплений на поверхности керамики и, тем самым, к колебаниям плотности, микропористости, величины K_{α} т. е. свойств наиболее важных для пластин магнитных головок. При этом ухудшаются эксплуатационные свойства и износостойкость головок.

Известен способ, включающий механическое смешение и помол дибариевого нонатитаната с диоксидом титана с последующим формованием и обжигом смеси, в котором, с целью повышения механической прочности и снижения микропористости материала, используют дибариевый нонатитанат, полученный химическим осаждением [4].

Указанный способ имеет существенные недостатки, связанные:

- с многостадийностью (способ включает отдельно получение дибариевого нонатитаната, предусматривающее осаждение ДБНТ из смеси хлористых солей Ba и Ti аммиаком с последующей отмывкой осадка, сушкой, прокалкой, помолом продукта),
- с длительностью (многочасовое совместное измельчение компонентов и помол смеси),
- с высокой температурой прокалики смеси.

Целью заявляемого изобретения является сокращение длительности процесса и снижение энергоемкости процесса.

Поставленная цель достигается тем, что в известном способе, включающем приготовление смеси барий- и титансодержащих компонентов с последующей ее термообработкой, готовят смесь растворов хлористых солей бария и титана, взятые в молярном отношении $TiCl_4/BaCl_2=6-15$ с последующим распылением смеси под давлением 1,2-3 атм над поверхностью аммиака при молярном соотношении $NH_4OH/\Sigma BaCl_2 + TiCl_4=4,5-6$.

Заявляемая совокупность признаков обеспечивает получение продукта с характеристиками, необходимыми для его использования в качестве материала для магнитных головок (микропористостью $\leq 6\%$, микротвердостью ≥ 800 кг/мм², коэффициентом термического расширения $K_{\alpha}=90-110$ кг/мм²).

При этом по сравнению с прототипом:

- исключается необходимость предварительного получения ДБНТ,
- исключаются длительные стадии измельчения и помола смеси ДБНТ с TiO₂, сопровождающиеся пылевыведением и приводящие к загрязнению продукта,
- снижается температура спекания керамики.

Из литературы известен прием распыления водных растворов солей, используемых для получения материалов на основе цирконаттитаната свинца (ЦТС) и ферритов бария, стронция, кальция. Распылительный гидролиз создает сферические частицы в осадке и обеспечивает полноту осаждения компонентов. Это же явление возникает и в заявляемом способе. Однако условия осуществления этого приема, где предусмотрено использование аммиака с одновременным пропуском углекислого газа, не позволяют получать однородные осадки, т. к. барий, не успев поглотиться гидроксидом титана, переходит в карбонат BaCO₃.

В предлагаемом способе проявляется способность бария и титана в заявляемых условиях одновременно осаждаться аммиаком уже в газовой фазе. При этом достигается образование сферических плотных частиц размером 0,5-500 мкм, не захватывающих маточник, содержащий NH₄Cl. За счет этого и повышается скорость фильтрации и отмывки осадков от хлорионов. После прокалики получается порошок, состав и дисперсность которого исключают колебания плотности, микропористости, микротвердости и величины K & B в результате известные приемы и новые условия их проведения впервые позволяют в едином процессе получить материал, пригодный для пластин магнитных головок, высокого качества.

Пример. Готовят растворы четыреххлористого титана с концентрацией 1,146 моль/л и хлористого бария с концентрацией 0,83 моль/л. Эти растворы смешиваются в объемах 2,84 л и 0,314 л из расчета на молярное соотношение $Ti^{4+}/Ba^{2+}=12,5$. В реактор распылительного гидролиза заливают 1,12 л 25% аммиака и столько же воды. Сюда же под давлением 1,2 атм через пневматическую форсунку, расположенную в крышке реактора, подают смесь растворов. Молярное соотношение $NH_4OH/\Sigma BaU_2^+TiCl_4$ поддерживают равным 4,5. Размер распыляемых капель 0,5 мкм соответствует размеру сферических частиц осадка (определяются под микроскопом). Полученный осадок отфильтровывают, отмывают водой от хлорионов, прокаливают при 900-950°C и подвергают 10-15 минутной деагрегации.

По данным рентгенофазового анализа в состав полученного продукта входит однородная смесь пентатитаната бария BaTi₂O₆ и диоксида титана TiO₂ в форме рутила. Соотношение TiO₂/BaO соответствует заданному. Содержание примесей Fe, Mg, Al, Si, Pb менее 0,02% каждого элемента.

Последующие примеры выполнялись также, изменялись только соотношения компонентов и* давление на распыление.

Данные исследований приведены в таблице. При других концентрациях делается пересчет объемов растворов при соблюдении заданных соотношений компонентов.

Из данных таблицы видно, что величины $K_{\alpha} = (90-100) \cdot 10^{-7}$ град⁻¹ можно достигнуть при отношении TiO₂/BaO ≥ 6 (вплоть до 15). При этом наиболее благоприятное значение $K_{\alpha} = -12,5 \pm 10$ град⁻¹ при наилучшей

микропористости 4-4,5%, размере пор ≥ 6 мкм, при микротвердости 820 кг/мм² достигается при отношении TiO_2/BaO 12,5 \pm 1.0. При мольном отношении TiO_2/BaO менее 6 и более 15 резко ухудшаются свойства керамики. Если отношение $\text{NH}_4\text{OH}/\text{BaCl}_2+\text{TiCl}_4$ менее 4,5, то не обеспечивается нужное pH и осаждается гидроксид титана с малой примесью бария. После прокали порошok не спекается. Если это отношение выше 6, то свойства не улучшаются, а происходит излишний расход аммиака. При давлении сжатого воздуха на распыление менее 1,2 атм образуются крупные капли и, соответственно, частицы в осадке с размером более 500 мкм. При этом прочность гидроксидного слоя, образующегося в газовой фазе недостаточна, и при соприкосновении с раствором осадителя происходит его разрушение с захватом маточника, содержащего хлорид-ионы. При давлении на распыление более 3 атм образуются очень мелкие частицы (менее 0,5 мкм), склонные к агрегированию, а также с захватом хлористого аммония из маточника. В обоих случаях резко снижается скорость фильтрации и отмывки осадков от хлорионов и одновременно ухудшаются свойства керамики.

Таким образом, по сравнению с прототипом предлагаемый способ позволит при сохранении высокого качества керамики, сократить длительность процесса с 68 до 18 ч, снизить затраты на его проведение за счет исключения необходимости предварительного получения ДБНТ, повысить эксплуатационные свойства керамики, а также снизить энергоемкость процесса за счет исключения операции прокаливания ДБНТ и снижения температуры прокаливания на стадии получения конечного продукта с 1200 до 900-950°C.

Условия получения материалов системы BaO-TiO_2 для пластин магнитных головок

№ п/п	Молярное отношение		Объем 25%, л	Давле- ние, атм	Размер частиц осадка, мкм	Свойства керамики			
	$\text{TiCl}_4/BaCl_2$	$\text{NH}_4\text{OH}/BaCl_2+TiCl_4$				микро- пори- стость, %	размер пор, мкм	микро- твер- дость, кг/мм ²	$K_\alpha \cdot 10^{-7}$ град ⁻¹
1	4,5	6	1,50	1,2	600	4-4,5	≤ 6	680	86
2	6	6	1,49	1,2	500	4-6	≤ 6	800	90
3	7,5	5	1,40	1,4	400	5-6,5	≤ 6	820	96
4	10	6	1,50	1,3	400	5-6,5	≤ 8	800	96
5	15	5	1,50	1,2	500	5-6,5	≤ 12	810	110
6	12,5	4,5	1,12	1,2	500	5-5,5	≤ 6	800	98
7	12,5	5	1,24	1,2	400	4-5	≤ 6	820	92
8	12,5	6	1,49	1,2	300	4-4,5	4-5	880	96
9	12,5	3	0,5	1,2	600	-	-	-	-
10	12,5	8	2,2	1,2	400	5-6	≤ 6	880	98
11	12,5	4,5	1,12	2,0	100	6	≤ 6	900	96
12	12,5	6	1,49	3,0	1-10	6	≤ 6	920	98
13	12,5	6	1,49	4,0	0,5 до 0,5	-	-	-	-

№ п/п	Молярное отношение		Объем 25%, л	Давле- ние, атм	Размер частиц осадка, мкм	Свойства керамики			
	TiCl ₄ / BaCl ₂	NH ₄ OH/ BaCl ₂ + +TiCl ₄				микро- пори- стость, %	раз- мер пор, мкм	микро- твер- дость, кг/мм ²	$K\alpha \cdot 10^{-7}$ град ⁻¹
14	12,5	6	1,49	1,0	1000	—	—	—	—
15	12,5	5	1,24	4,0	0,5	—	—	—	—
16	12,5	5	1,25	3,0	0,5–10	4–4,5	≤ 6	820	96
17	12,5	5	1,24	1,0	1000	—	—	—	—
18	11,5	5	1,24	3,0	0,5–10	4–5	≤ 6	820	96
19	13,5	5	1,24	3,0	0,5–10	4–5	≤ 6	800	93
20	16	5	1,50	1,2	700	7–8	>12	800	120
Про- тотип	4,0	2	0,6	—	500–600	—	—	—	—

П р и м е ч а н и е. Из порошков, полученных в опытах 9, 13, 14, 15, 17 и по прототипу, керамику спечь не удалось.