

## Principes pour la préparation de poudres fines par la technique verrière—application à l'hexaferrite de baryum

H. ZAGNAZI, C. CHAUMONT, ET J. C. BERNIER

*Département Science des Matériaux, ENSCS, UA 440 du CNRS,  
1, rue Blaise Pascal—67008 Strasbourg Cedex, France*

Received January 20, 1986; in revised form April 14, 1986

The "glass synthesis method," performed in three steps, is widely applicable for the preparation of microcrystalline powders. A glass is first made by fusion of a mixture of a glass-former material F, a modifier M, and a metallic oxide O. Annealing then precipitates microcrystals of M-O in a F-M glass matrix. The microcrystals are recuperated in the last step by dissolving the matrix. The preparation of hexagonal platelets of  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  from the glass  $\text{B}_2\text{O}_3$  (F)-BaO (M)- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (O) is given as an example. The annealing temperature was found to be the critical parameter to control the grain size of the powder. © 1986 Academic Press, Inc.

### Introduction

La technologie des produits fabriqués à partir de poudres a connu un important développement ces dernières années. Deux raisons principales peuvent l'expliquer:

—La préparation de poudres de très bonne qualité a permis l'élaboration par mise en forme, pressage et frittage, de nouveaux matériaux inaccessibles par les techniques traditionnelles. De plus, ce type de préparation nécessite peu d'usinage (1).

—Le contrôle, pour les grains formant la poudre, de la composition, de la forme, de la taille et de sa distribution, a permis l'ajustement de certaines propriétés physiques.

Les techniques de préparation des poudres sont nombreuses et variées, allant du simple broyage à la co-précipitation en passant par la technique verrière. C'est cette dernière que nous utilisons pour la prépara-

tion d'hexaferrite de baryum  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , et dont nous proposons une généralisation.

### I. Les principes de la synthèse verrière

(1) *La synthèse.* Le schéma de préparation du produit est le suivant:

- fabrication d'un verre,
- cristallisation du produit au sein du verre par recuit (dévitrification partielle),
- récupération des cristaux par dissolution de la matrice.

Avant d'être utilisée spécialement pour faire croître des microcristaux, la dévitrification était soigneusement évitée par les verriers. Seules quelques applications étaient connues: les verres opalins, les verres de couleur, les fotocérams, les photoforms, . . . (4, 5). Les vitrocéramiques ont été étudiées de façon systématique depuis les années 50 (6).

Shirk et Buessem (7) ont été les premiers

à donner le schéma de préparation de  $BaFe_{12}O_{19}$  que Kubo et coll. (8) ont effectivement mis en application. Laville et Bernier (9) utilisaient un schéma semblable, sans récupération, dans le but de fabriquer des aimants permanents.

(2) *Les composants du verre.* Le choix des composants du verre est fait de la façon suivante. Il comporte suivant les appellations habituelles des verriers un formateur, un modificateur et un oxyde d'un métal. La règle à respecter est que le modificateur intervienne dans la formule du produit final cristallisé que l'on désire récupérer. La phase secondaire doit pouvoir être séparée du produit par dissolution. Quelques exemples feront mieux comprendre cette remarque:

Formateur	Modificateur	Oxyde d'un métal	Produit fini
$B_2O_3$	$Li_2O$	$Fe_2O_3$	$LiFe_5O_8$
$B_2O_3$	$BaO$	$Fe_2O_3$	$BaFe_{12}O_{19}$
$SiO_2$	$BaO$	$TiO_2$	$BaTiO_3$
$SiO_2$	$MgO$	$Al_2O_3$	$MgAl_2O_4$

(3) *La concentration.* On peut enfin se demander quelle est la composition optimale. D'une part il faut que la quantité de produit cristallisé à récupérer ne soit pas trop faible, d'autre part il ne faut pas dépasser une concentration critique qui permette la coalescence des microcristaux. Ce principe, issu de l'expérience, par analogie à  $Li_2B_2O_4$  90– $LiFe_5O_8$  10, nous a fait essayer des compositions proches de 10% en mole pour le produit recherché.

(4) *La germination/croissance.* C'est la température du recuit, plus que sa durée qui permet un contrôle de la taille des cristaux (10). Après détermination du schéma de cristallisation, pour une composition donnée, les courbes donnant la variation de la taille des cristaux obtenus après recuit et récupération, doivent être tracées en fonction de la température du traitement thermique. Cependant il faut bien noter qu'il s'agit

là d'une hypothèse de travail valable surtout pour des températures situées dans la zone où la vitesse de croissance est importante vis-à-vis de la vitesse de germination. Le rôle de paliers de température, plus ou moins longs, dans la zone où la germination est forte est à étudier.

## II. Résultats obtenus avec $BaFe_{12}O_{19}$

Ce produit qui cristallise sous forme de plaquettes hexagonales et possède une bonne anisotropie magnétique est un bon candidat pour l'enregistrement magnétique perpendiculaire.

En effet les matériaux pour l'enregistrement magnétique connaissent actuellement un développement important. Les performances des produits sur le marché doivent être améliorées surtout en ce qui concerne la densité de stockage d'information par unité de surface (2). Parmi les trois grands types d'enregistrement connus: longitudinal, transversal, ou perpendiculaire, ce dernier, à condition de résoudre le problème de configuration des têtes de lecture, est le plus apte à permettre une augmentation importante de cette densité.

Le tableau ci-dessous rassemble les caractéristiques principales de  $BaFe_{12}O_{19}$  (3).

### Intrinsèques

Groupe d'espace:  $P6_3/mmc$   
 Maille:  $a = 5,888 \text{ \AA}$   
 $c = 23,22 \text{ \AA}$   
 $\sigma_s$  à  $20^\circ C = 68 \text{ uem CGS/g}$   
 $H_c = 6000 \text{ Oe}$   
 Axe d'aimantation facile:  $[001]$   
 $T_c = 450^\circ C$

### Pigmentaires

Plaquettes hexagonales  
 Taille  $l = 0,2\mu$   
 Epaisseur  $e = 0,03\mu$   
 $\sigma_s$  à  $20^\circ C = 60 \text{ à } 70 \text{ uem CGS/g}$   
 $H_c = 800 \text{ à } 1500 \text{ Oe}$   
 Quadrature  $Q = 0,9$   
 $T_c = 450^\circ C$

La synthèse verrière permet de régler la taille des plaquettes et d'ajuster, avec l'aide de dopants, le champ coercitif sans perdre trop d'aimantation à saturation.

Les produits de départ:  $\text{Ba}(\text{CO}_3)$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sont broyés, préchauffés à  $750^\circ\text{C}$  et rebroyés. L'obtention du verre se fait par hypertrempe sur rouleaux à partir d'un creuset en platine-rhodium muni d'un tube d'évacuation et chauffé par induction (11). Les écailles obtenues sont broyées et triées à l'aimant. Le solide résultant est amorphe d'après l'analyse aux RX, la diffraction électronique et les mesures d'aimantation. L'analyse chimique montre que la composition finale du verre ne change pas.

Deux compositions ont été étudiées:

A =  $\text{BaO}$  45,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  30,  $\text{B}_2\text{O}_3$  25 (% mol) et C =  $\text{BaO}$  40,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  24,  $\text{B}_2\text{O}_3$  36 (% mol). C correspondant à  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  90– $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  10 (% mol).

Les traitements thermiques de cristallisation sont pour la composition A: 30 min, 1 et 2 hr à 600, 650, 700,  $750^\circ\text{C}$ . La composition C a été recuite 2 hr aux mêmes températures.

Les produits sont examinés aux RX et en microscopie électronique. Les mesures magnétiques, effectuées sur des échantillons de verres broyés ou de poudres non aimantées à l'aide d'un magnétomètre vibrant (VSM-PAR), donnent l'aimantation à saturation  $\sigma_s$  et l'aimantation rémanente  $\sigma_R$  par gramme de produit ainsi que le champ coercitif  $H_c$ .

Les cristaux d'hexaferrite sont récupérés par dissolution de la matrice dans l'acide acétique 10%, à chaud, pendant 10 hr. On retrouve après décantation, rinçages à l'eau et à l'alcool, séchage, suivant les essais, de 30 à 35% en poids de  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  (rendement: 80%).

Les résultats obtenus pour la vitro-céramique et les plaquettes récupérées sont regroupés dans le Tableau I pour la composition A et dans le Tableau II pour la composition C.

La Fig. 1 présente des micrographies électroniques de plaquettes vues de face et sur la tranche. La diffraction électronique associée à chaque image permet de mesurer les paramètres de maille de  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  ( $a = 5,85 \text{ \AA}$ ,  $c = 23,3 \text{ \AA}$ ).

TABLEAU I

Durée et température du recuit ( $^\circ\text{C}$ )	Vitrocéramiques			Produits récupérés			Diamètre des plaquettes récupérées (par micro. électro. taille en $\text{Å}$ )	
	$H_c$ (Oe)	$\sigma_R$ (uem CGS/g)	$\sigma_s$ (uem CGS/g)	$H_c$ (Oe)	$\sigma_R$ (uem CGS/g)	$\sigma_s$ (uem CGS/g)		
30 min	600	2360	3,52	7,7	1690	9,7	21,6	400–600
	650	2800	7,08	14,4	1900	20,7	41,7	550–950
	700	3000	8,93	18	2140	23,9	52	400–1650
	750	3090	9,98	19,3	3030	29	55,5	1200–3400
1 hr	600	510	0,74	3,2	390	2,0	9,72	300–500
	650	2750	7,69	15,5	2130	21,5	43,4	500–1100
	700	3000	9,21	18,4	2250	24	48	500–1600
	750	3100	9,82	19	2930	28	55	800–4600
2 hr	600	750	1,29	4	680	3,58	12,2	200–300
	650	2900	8,56	17,27	2130	22,7	45	350–1250
	700	3000	9,15	18,19	2420	26,7	48	500–1900
	750	3220	9,95	19,26	3040	29,9	57	1100–5400

TABLEAU II

Température de recuit en °C pendant 2 hr	Vitrocéramiques			Produits récupérés			Taille des plaquettes (Å)
	$H_c$ (Oe)	$\sigma_R$ (uem CGS/g)	$\sigma_s$ (uem CGS/g)	$H_c$ (Oe)	$\sigma_R$ (uem CGS/g)	$\sigma_s$ (uem CGS/g)	
600	1260	1,2	3,6	1120	3,14	10	200–500
650	2760	9	17,7	2110	24,4	48,9	400–1100
700	3170	11,1	21,7	2660	31,2	62,2	350–1400
750	4290	12,1	22,7	4360	34,5	65	2600–6800

La Fig. 2 illustre la croissance des cristaux d'hexaferrite en fonction de la température du recuit.

### III. Discussion

#### (a) Taille des plaquettes

En microscopie électronique, l'augmentation de la taille moyenne des plaquettes hexagonales avec la température de recuit

est très nette (Fig. 2). Cependant il faut noter que la détermination d'une taille moyenne par comptage et évaluation en MET est difficile; certains échantillons, après recuits, conduisent à une répartition granulométrique plus large, ayant au sein d'une même population des rapports (diamètre max./diamètre min.) égaux à 4 au lieu de 2 à 3 (cf. Tableau I). Les plaquettes obtenues à 600°C sont mal définies.

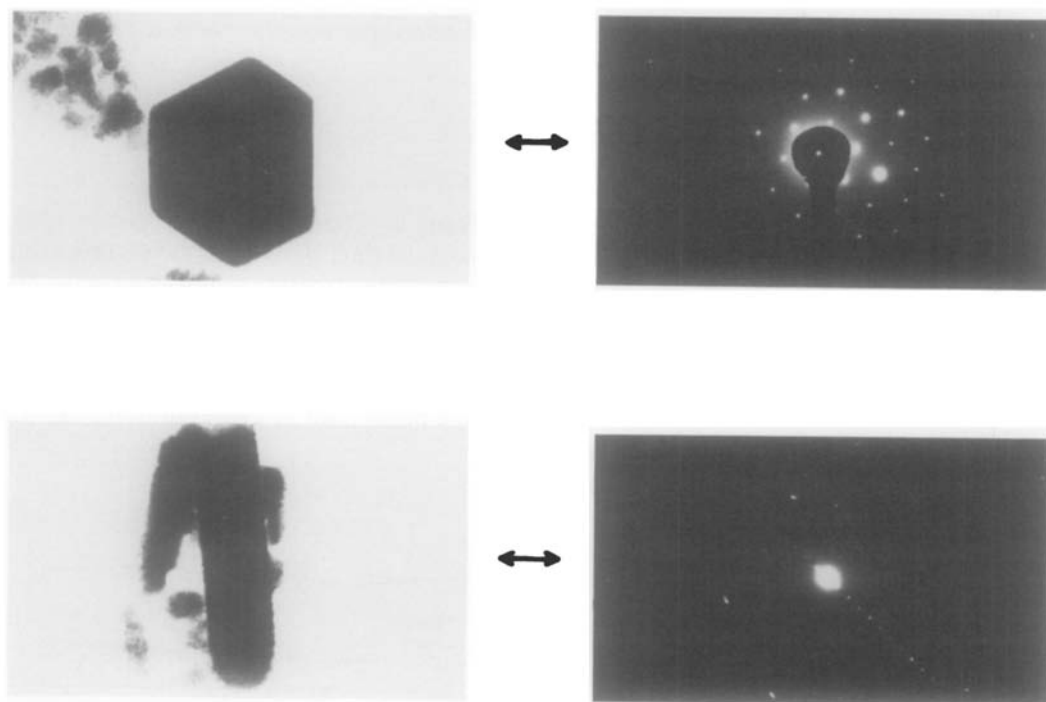


FIG. 1. Diffraction électronique sur des plaquettes hexagonales de  $BaFe_{12}O_{19}$  ( $\times 100.000$  et  $125.000$ ).

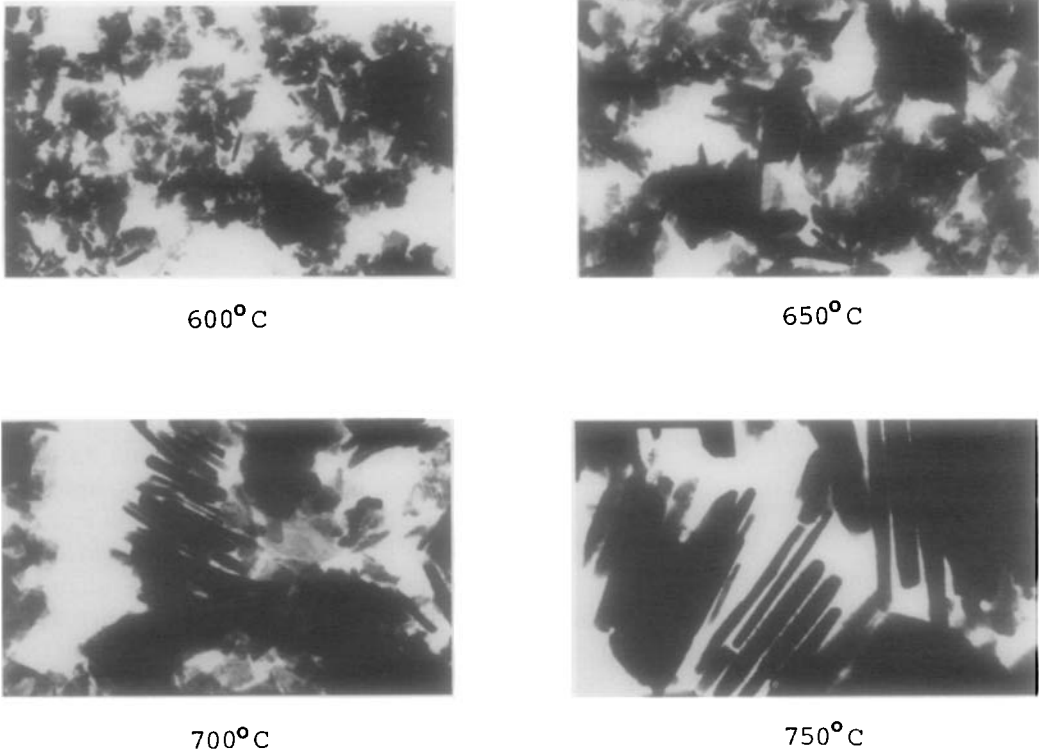


FIG. 2. Micrographies électroniques des plaquettes récupérées après des recuits à 600, 650, 700, et 750°C ( $\times 100.000$ ).

### (b) Les aimantations

Les aimantations rémanentes et à saturation augmentent régulièrement avec la durée et la température. Le saut observé lors du passage de la vitrocéramique au produit récupéré est normal car dû à la dilution. Une anomalie est cependant observée pour presque tous les recuits à 600°C. Seul le produit C recuit 2 hr à 750°C s'approche de la valeur théorique de 68 uem CGS/g. L'augmentation des aimantations peut s'expliquer par un taux de cristallinité qui augmente avec la durée et la température. L'augmentation plus nette pour cette dernière nous confirme que ce phénomène de cristallisation dans une matrice est plus sensible à la température qu'à la durée du recuit (10).

### (c) Champ coercitif

Pour le champ coercitif on retrouve l'anomalie déjà signalée à 600°C. Dans tous les cas il varie comme prévu suivant la taille des plaquettes: peu avec la durée du recuit et de façon beaucoup plus importante avec la température, confirmant une fois encore le rôle primordial de cette dernière. Les va-

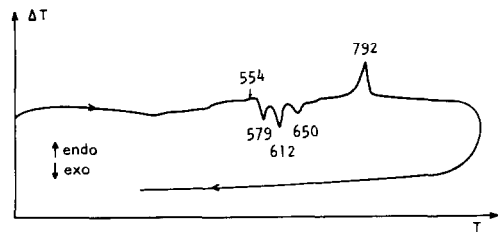


FIG. 3. Analyse thermique différentielle du verre A.

leurs obtenues pour le produit récupéré sont plus faibles que celles de la vitro-céramique correspondante: ceci s'explique par une légère dégradation des plaquettes lors de l'attaque chimique qui précède la récupération. Cet effet est plus important à 600°C quand les plaquettes sont petites et mal formées qu'à température plus élevée.

#### (d) Comparaison A et C

Les résultats obtenus pour le produit C sont semblables à ceux du produit A. Comme prévu (cf. II.3) la quantité d'hexaferrite récupérée dans C est équivalente à A, ce qui traduit bien un meilleur rendement (87% dans A et 99% dans C). La cristallisation complète dans C se traduit aussi par la meilleure aimantation à saturation de toutes les poudres récupérées (cf. Tableaux I et II).

#### (e) Anomalie à 600°C

Le passage à cette température, par un état semi-fondu, pourrait expliquer l'anomalie observée à 600°C. En effet une analyse thermique différentielle du produit (Fig. 3) montre, vers 550°C une transition vitreuse. Cette dernière s'accompagne, quelques degrés après, d'un ramollissement qui précède la fusion dans les verres classiques ou la cristallisation dans les autres cas. Ce point de ramollissement a été mis en évi-

dence dans nos verres par analyse dilatométrique (Fig. 4) (12). Cet état entraînerait une mauvaise formation des plaquettes.

### Conclusion

Nous présentons la synthèse verrière comme une voie générale pour la préparation de poudres de qualité. Nous proposons quelques règles à respecter quant au choix des composants du verre et aux quantités relatives à mettre en jeu. Les résultats obtenus avec l'hexaferrite de baryum confirment nos hypothèses: nous cristallisons effectivement  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  à partir d'un verre  $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ : les résultats sont meilleurs pour une composition proche de 10% en mole dans le pseudo-binaire  $\text{BaB}_2\text{O}_4-\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ; la température de recuit joue bien son rôle de régulateur quant à la taille des cristaux obtenus. Pour savoir si cette technique est promise à un grand avenir il faudrait l'essayer sur d'autres compositions, ce qui est en cours, par exemple dans les systèmes  $\text{B}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZnO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

### Remerciement

Nous remercions G. Ehret du Laboratoire de Minéralogie pour l'étude au microscope électronique à transmission.

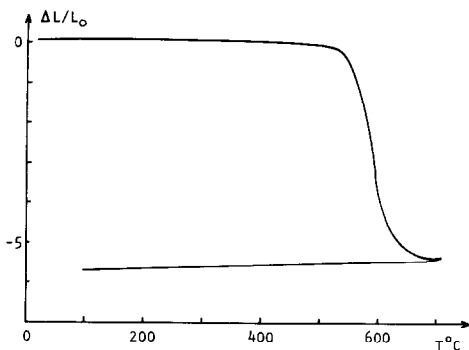


FIG. 4. Analyse dilatométrique du verre A.

### Références

1. *Mater. Tech. (Paris)* Nos. 10-12 (1984).
2. J. P. TUAL ET J. DESSERRE, *Recherche* **143**, 524 (1983).
3. J. SMIT ET H. P. J. WIJN, "Les ferrites," Chap. VIII, p. 193, Philips, Tech. Lib. Centrex Pub., Eindhoven (1961).
4. H. SCHOLZE, "Le verre," p. 285, Institut du Verre, Paris (1974).
5. J. ZARZYCKI, "Les verres et l'état vitreux," Chap. XVI, p. 351, Masson, New York (1982).
6. S. D. STOOKEY, *Glastech. Ber. (V Internat. Glass Congress)*, 32K, V (1959).

7. B. T. SHIRK ET W. R. BUESSEM, *J. Amer. Ceram. Soc.* **53**, 192 (1970).
8. O. KUBO, T. IDO, ET H. YOKOYAMA, *IEEE Trans. Magn.*, *MAG 18* (6), 1122 (1982).
9. H. LAVILLE ET J. C. BERNIER, *J. Mater. Sci.* **15**, 73 (1980).
10. C. CHAUMONT ET J. C. BERNIER, *J. Solid State Chem.* **38**, 246 (1981).
11. C. CHAUMONT, J. BOISSIER, ET J. C. BERNIER, *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.* **15**, 23 (1978).
12. C. MARTIN, Thèse de Dr. Ing., Strasbourg (1985).