

Nouvelle synthèse de l'hexaferrite de baryum

H. ZAGNAZI, M. MALASSIS, P. POIX, J. GUILLE,
J. C. BERNIER, ET C. CHAUMONT

*I.P.C.M.S., Groupe des Matériaux Inorganiques, EHICS, 1,
rue Blaise Pascal, 67008 Strasbourg Cedex, France*

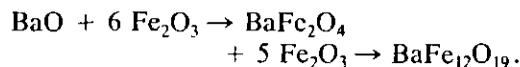
Received February 4, 1992; accepted May 12, 1992

Barium hexaferrite, $BaFe_{12}O_{19}$, was prepared by a new method which consists in reacting boron oxide, B_2O_3 , on barium monoferrite, $BaFe_2O_4$. $BaFe_2O_4$ was synthesized according to three procedures: ceramic, nitrate, and coprecipitation. Barium ferrite is recovered by dissolving the formed barium borate, BaB_2O_4 . This method is available for Co- and Ti-doped hexaferrite suitable for magnetic recording. © 1993 Academic Press, Inc.

Introduction

Lors de la synthèse de l'hexaferrite de baryum par la méthode verrière (1, 2) la nature des produits qui se forment et l'ordre dans lequel ils apparaissent sont difficiles à déterminer essentiellement pour des raisons de cinétique et du recouvrement des cristallisations sur un domaine de température très étroit. Cependant quand on étudie ce "schéma de cristallisation" la présence, dès le début des cristallisations de $BaFe_2O_4$, a été mise en évidence par H. Laville (3) et confirmée par H. Zagnazi (4) dans le système $BaO-B_2O_3-Fe_2O_3$.

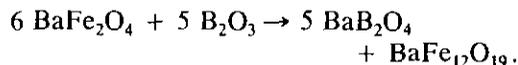
Nous savons que la cristallisation de $BaFe_{12}O_{19}$, dans le cas de la méthode céramique se fait avec formation dans un premier temps de $BaFe_2O_4$ (5) qui réagit ensuite avec l'oxyde de fer Fe_2O_3 suivant la réaction:



Selon H. Laville (3) le mécanisme de forma-

tion de l'hexaferrite au sein des verres suit les mêmes réactions. Mais l'oxyde de fer qui cristallise habituellement vers 300 °C n'a jamais été décelé en quantité importante par diffraction X au cours de la dévitrification. Par ailleurs les verres étudiés contiennent un taux suffisamment élevé d'oxyde de baryum (rapport molaire BaO/Fe_2O_3 voisin de 1,5) pour que celui-ci consomme la totalité de l'oxyde de fer en formant le monoferrite de baryum. Le processus de transformation de $BaFe_2O_4$ au sein du verre est donc différent de celui proposé par H. Laville.

Nous avons alors émis l'hypothèse suivante: l'oxyde de bore peut réagir avec le monoferrite de baryum pour donner le borate de baryum BaB_2O_4 et l'hexaferrite suivant la réaction



Le monoferrite de baryum se présente toujours comme un précurseur du pigment mais il pourrait être intéressant d'exploiter

cette réaction pour mettre au point une nouvelle méthode de synthèse de l'hexaferrite de baryum. Le principe de cette "nouvelle" synthèse consiste à préparer du monoferrite de baryum pour ensuite le faire réagir avec de l'anhydride borique. La récupération du pigment se fait, comme pour la synthèse verrière, par dissolution de la matrice de borate de baryum.

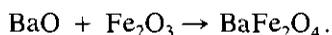
Cette publication présente les résultats obtenus avec le borate de baryum préparé selon trois méthodes:

- (1) la voie céramique classique
- (2) la voie nitrates
- (3) la voie co-précipitation.

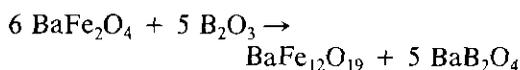
Nous concluons en parlant des mécanismes de réaction et par une extension de la méthode à la préparation d'hexaferrite dopé au cobalt et au titane en vue d'applications pour l'enregistrement magnétique.

I. Réaction de B_2O_3 avec $BaFe_2O_4$ préparé par voie céramique

La réaction à 1000 °C est la suivante:



$BaFe_2O_4$ obtenu par cette voie céramique est mélangé avec l'anhydride borique B_2O_3 . Ce mélange est broyé et porté deux heures à différentes températures de 550 à 850 °C.



Les produits sortis du four sont noirs, magnétiques et présentent un aspect vitreux dû à BaB_2O_4 qui se vitrifie par simple refroidissement à l'air.

L'analyse par diffraction des rayons X montre les étapes suivantes:

—à 550 °C: on ne trouve que les produits de départ

—à 620 °C: $BaFe_{12}O_{19}$ commence à cristalliser avec BaB_2O_4 et Fe_2O_3

—à 650 °C: il ne reste pratiquement plus de $BaFe_2O_4$

—à 700 °C: il n'y a que $BaFe_{12}O_{19}$, BaB_2O_4 et Fe_2O_3 .

L'hexaferrite de baryum est récupéré après dissolution de BaB_2O_4 dans l'acide acétique dilué et à chaud. Un seul lavage est suffisant.

Les résultats des mesures magnétiques sur les vitrocéramiques et sur les produits récupérés sont regroupés dans le tableau I.

L'observation au microscope électronique à transmission montre que les cristaux de $BaFe_{12}O_{19}$ sont mal formés et ne présentent pas la morphologie hexagonale des cristaux obtenus par la méthode verrière.

Les cristaux de monoferrite de baryum que nous avons utilisés au départ de cette synthèse sont trop gros et, par conséquent, l'attaque de l'oxyde de bore n'est pas assez efficace.

II. Réaction de B_2O_3 avec $BaFe_2O_4$ préparé par voie "Nitrates"

Afin d'obtenir des cristaux de monoferrite plus petits nous avons préparé $BaFe_2O_4$ à partir des nitrates de baryum et de fer. $Ba(NO_3)_2$ et $Fe(NO_3)_3$ sont mélangés dans l'eau où ils sont très solubles même à froid. Après avoir évaporé l'eau, le résidu est placé à l'étuve à 60 °C puis au four à 600 °C afin de décomposer les nitrates. La réaction s'achève à 800 °C.

Le produit ainsi obtenu est mis à réagir avec B_2O_3 à différentes températures entre 500 et 850 °C. L'analyse par diffraction des rayons X montre les étapes suivantes:

—à 500 °C on observe des traces de $BaFe_{12}O_{19}$ et de $(5 BaO-7 Fe_2O_3)$

—à 550 °C l'intensité des raies de diffraction des mêmes produits diminue par rapport au cliché précédent pris dans les mêmes conditions expérimentales

—à 600 °C on passe par un état amorphe

TABLEAU I
RÉSULTATS DES MESURES MAGNÉTIQUES ET DE LA TAILLE DES CRISTAUX POUR $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ PRÉPARÉ PAR RÉACTION DE B_2O_3 SUR " BaFe_2O_4 VOIE CÉRAMIQUE"

T(°C) 2 h	Vitrocéramiques			Produits récupérés			Taille (Å) par M.E.T.
	Hc	Mr	Ms	Hc	Mr	Ms	
550	1294	2.3	4.9	1390	5.4	12	
620	500	5.7	14.4	1640	16	32	
650	2560	9.4	18.5	2260	19	37	1000-4000
700	2840	12	23	2690	23	45	3000-6000
850	520	7.6	26	500	23	68	

Note. M_r et M_s sont en uemCGS/g; Hc en Oe.

—à 650 °C il y a apparition simultanée de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, de BaB_2O_4 et de traces de Fe_2O_3

—à 700 °C nous avons $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, BaB_2O_4 et BaFe_2O_4 orthorhombique qui se transforme en β BaFe_2O_4 hexagonal qui disparaît à 750 °C; les traces de Fe_2O_3 subsistent

—à 750 °C il n'y a plus que $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ et BaB_2O_4

—à 800 °C BaB_2O_4 se transforme partiellement en BaB_2O_4 trigonal (high form)

—finalement à 850 °C on observe $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ et les deux formes de BaB_2O_4 .

Cette étude par diffraction X a été suivie par des mesures magnétiques sur les vitrocéramiques et sur l'hexaferrite récupéré. Les résultats sont regroupés dans le tableau II. Nous avons remarqué pendant la dissolution dans l'acide acétique que les filtrats des produits obtenus en-dessous de 750 °C étaient rouges. Ils sont incolores au-delà.

L'apparition de l'état amorphe vers 600 °C se traduit au niveau des mesures magnétiques par une diminution du champ coercitif Hc et de l'aimantation, valeurs qui réaugmentent à partir de 650 °C.

III. Interprétation des deux premières synthèses

Le monoferrite de baryum utilisé dans la préparation de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ par attaque de

B_2O_3 n'est pas pur. Le BaFe_2O_4 , antiferromagnétique, préparé soit par la méthode céramique, soit par la méthode nitrates, présente une aimantation de 3,5 uemCGS/g et un champ coercitif de l'ordre de 1700 Oe. BaFe_2O_4 contient donc une faible quantité de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, de l'ordre de 6% en poids qui a été mise en évidence par récupération. De plus il contient aussi des traces de BaFeO_3 ; ce dernier ne provient pas d'une hétérogénéité du mélange mais d'une oxydation au moment de la dissociation des nitrates, le pouvoir oxydant de ces derniers peut être responsable de la réaction parasite $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{4+}$.

Le schéma de cristallisation que nous attendions est donc perturbé par la présence de ces deux impuretés. Dans ces conditions l'hexaferrite de baryum que nous avons obtenu à 500 °C en présence de $5 \text{ BaO} - 7 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ provient de ces impuretés qui ont servi de germes à leur développement. Le passage par une étape amorphe à 600 °C est seulement visible après l'attaque de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ déjà cristallisé par B_2O_3 . En effet, nous savons que B_2O_3 attaque l'hexaferrite dès 600 °C (2) avec formation de BaB_2O_4 et de Fe_2O_3 . La formation de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ uniquement obtenu par attaque de B_2O_3 sur BaFe_2O_4 commence donc entre 600 et 700 °C. Son rendement augmente avec la température. D'après le pourcentage de ferrite

TABLEAU II
RÉSULTATS DES MESURES MAGNÉTIQUES DE $BaFe_{12}O_{19}$ PRÉPARÉ PAR RÉACTION DE B_2O_3 SUR
"BaFe₂O₄ VOIE NITRATES"

T(°C) 2 h	Produits avant récupération			Produit après récupération			(% en poids) des produits récupérés
	Hc	Mr	Ms	Hc	Mr	Ms	
500	1390	0.8	1.7	1300	14	27.6	6.8
550	980	1.1	4.4	1256	12	25	5.9
600	1176	1.7	3.9	1157	8	17	12
650	2470	6.4	13	1960	155	29.5	38.5
700	2820	11.4	22	2610	23.6	46	45
750	3120	15	29	3040	31	59	47
800	3240	16	32	2980	34	64	47.3
850	3020	17	32.6	3300	35	66	51

Note. M_r et M_s sont en uemCGS/g; Hc en Oe.

obtenu la réaction est complète à partir de 750 °C puisque le pourcentage maximal de ferrite que l'on peut obtenir est de 50%. A partir de cette température les eaux de lavage sont incolores marquant ainsi la fin de la présence de Fe_2O_3 .

IV. Réaction de B_2O_3 avec $BaFe_2O_4$ préparé par coprecipitation

1. Préparation de $BaFe_2O_4$

(a) Synthèse

Pour obtenir un produit de départ le plus pur possible nous avons choisi de préparer le monoferrite de baryum par une méthode de co-précipitation. Elle consiste à faire précipiter simultanément, à l'aide d'une solution alcaline, les constituants de base sous forme de goéthite et de carbonate de baryum. Le précipité est ensuite filtré, lavé, séché et soumis à un traitement thermique au cours duquel le monoferrite de baryum cristallise.

Une suspension de carbonate de baryum est mélangée sous vive agitation à une solution de nitrate de fer ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) portée à environ 60 °C. L'ajout est effectué

lentement afin d'éviter la formation intempestive de mousse occasionnée par le dégagement de gaz carbonique issu de la décomposition des carbonates. Au cours de cette étape, il y a formation d'un complexe baryum-fer soluble. La dissolution du carbonate de baryum, peu soluble dans l'eau, est assurée dans ce cas par le caractère acide de la solution ferrique. Ce procédé de mise en solution présente le double avantage de nécessiter un faible volume de solvant et de réduire la quantité d'alcalin utile à la précipitation puisque l'ajout du carbonate de baryum pré-neutralise le système.

Une solution alcaline (100% en excès) de K_2CO_3 : KOH (1 : 2) est ensuite ajoutée lentement jusqu'au point de neutralisation et rapidement au-delà afin de provoquer une précipitation instantanée. La précipitation du fer ($FeOOH$), agent complexant du système, entraîne immédiatement celle du complexe, c'est à dire du baryum. C'est ce mécanisme de précipitation simultanée qui permet d'obtenir un mélange intime des constituants de base. Le précipité, après maturation, est filtré, lavé, séché et recuit.

Nous disposons donc d'un précipité constitué de carbonate (éventuellement d'hy-

droxyde de baryum) et de goethite. L'analyse thermogravimétrique effectuée avec une cinétique de chauffe de 300 °C/h montre que la décomposition du précipité se déroule en deux étapes distinctes. La première perte de poids, enregistrée à basse température ($100\text{ °C} < T < 500\text{ °C}$) est due au départ d'eau résiduelle et à la déshydratation de FeOOH. La seconde, causée par la décomposition du carbonate de baryum, se déclenche vers 700 °C pour atteindre rapidement un seuil vers 800 °C. La réaction est alors achevée. Il est difficile de déterminer la composition exacte du précipité car nous ne connaissons ni les quantités d'eau résiduelle et d'hydroxyde de baryum, ni la température où débute réellement la décomposition du carbonate de baryum.

L'analyse par diffraction X d'une série d'échantillons recuits pendant deux heures à différentes températures, nous a permis d'affiner le schéma de décomposition du précipité:

—précipité de base: seul le carbonate de baryum est visible

— $T = 600\text{ °C}$: début de la cristallisation du monoferrite de baryum de structure orthorhombique

— $T = 650\text{ °C}$: affinement de la cristallinité du précurseur et disparition progressive du carbonate de baryum

— $T = 750\text{ °C}$: décomposition quasi totale de BaCO_3 et apparition d'une infime quantité de métaferrate de baryum (BaFeO_{3-x})

— $T = 800\text{ °C}$: transformation structurale du précurseur de sa forme orthorhombique en une forme hexagonale

— $T = 1000\text{ °C}$: retour à une structure orthorhombique de BaFe_2O_4 , disparition de BaFeO_{3-x} et apparition de quelques raies non indexées.

La décomposition de FeOOH, enregistrée précédemment par A.T.G. ne conduit pas à la formation d'oxyde de fer puisque aucune trace de ce dernier n'est décelée. Ceci signifie que Fe_2O_3 réagit dès

sa formation et qu'il active à basse température la décomposition du carbonate de baryum. Pour préciser ce point nous avons étudié le comportement du précipité au cours d'une montée en température très lente (20 °C/h), à l'aide d'une chambre RX haute température. Dans ces conditions, l'évolution thermique du précipité est caractérisée par deux transformations franches et discontinues. La première se déclenche au voisinage de 480 °C, on assiste dans un intervalle d'une dizaine de degrés à la décomposition totale du carbonate de baryum et à la cristallisation spontanée du monoferrite de baryum de structure orthorhombique. La seconde, tout aussi instantanée, caractérise la transformation structurale du précurseur, de sa forme orthorhombique en une forme hexagonale. Cette analyse confirme que l'oxyde de fer issu de la déshydratation de la goethite réagit dès sa formation avec le carbonate de baryum provoquant ainsi une décomposition à basse température de ce dernier.

L'évolution thermique du précipité est donc définie par trois domaines de stabilité ($\text{BaCO}_3\text{-FeOOH}$, BaFe_2O_4 orthorhombique et BaFe_2O_4 hexagonal), qui se recouvrent plus ou moins selon la cinétique de montée en température. Il faut toutefois noter que la cristallisation du métaferrate de baryum n'est en rien affectée par la nature du traitement thermique.

(b) Caractérisation du monoferrite de baryum

Nous nous sommes particulièrement intéressés à la nature du précipité recuit entre 700 °C et 850 °C. Directement introduit dans un four où la température choisie est préalablement stabilisée il est soumis à un traitement de deux heures.

L'étude de l'intensité des raies des clichés de diffraction X montre très clairement que la synthèse par co-précipitation inhibe la formation du métaferrate de baryum, comparée à la méthode d'évaporation à sec d'une solution de nitrates.

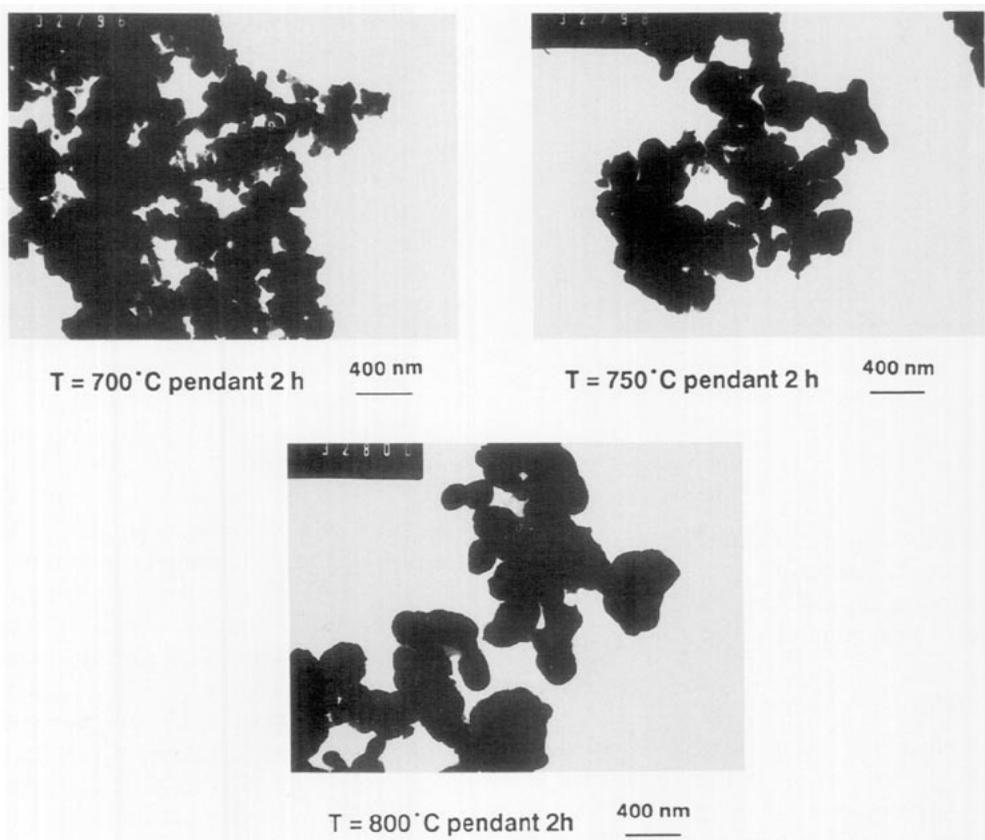
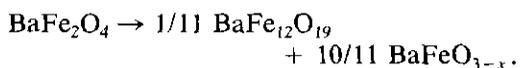


FIG. 1. Morphologie des cristaux de BaFe_2O_4 coprécipité.

La détermination des caractéristiques magnétiques des poudres, et en particulier l'obtention de cycles d'hystérésis, met en évidence la présence d'un composé magnétique. La valeur élevée des champs coercitifs ($H_c = 5000 \text{ Oe}$) indique qu'il s'agit d'hexaferrite de baryum. Le taux moyen de cette phase, évalué à partir de l'aimantation à saturation, est d'environ 1,4% en masse.

Par ailleurs, la proportion des phases secondaires formées doit respecter le principe de conservation de la matière et par conséquent satisfait à l'équilibre:



Aussi, nous estimons à 3,3% le taux mas-

sique de métaferrate de baryum contenu dans les poudres. La co-précipitation permet donc d'obtenir un précurseur de plus grande pureté que celui issu de la synthèse par l'intermédiaire des nitrates.

Pour affiner cette étude, nous avons suivi à l'aide de la microscopie électronique à transmission, la morphologie et la granulométrie des poudres de monoferrite de baryum en fonction de la température (figures 1 et 2).

Pour les températures de recuit inférieures à 700 °C , leur caractérisation est difficile car la réaction n'est pas totalement achevée. Au-delà, le monoferrite de baryum se développe sous forme de cristaux nodulaires plus ou moins dispersés. Leur crois-

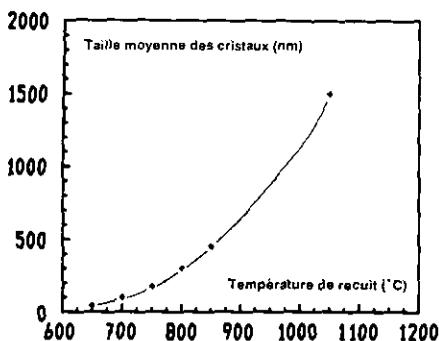


FIG. 2. Granulométrie de BaFe_2O_4 cristallisé en fonction de la température de recuit.

sance augmente fortement dès que l'on atteint la température de la transition cristallographique à $T > 800^\circ\text{C}$ (orthorhombique \rightarrow hexagonale).

(c) Etudes complémentaires

Pour acquérir une meilleure maîtrise de la synthèse, nous avons étudié l'influence de divers paramètres: l'atmosphère de recuit, la nature du sel ferrique, la nature des précipitants, les conditions de précipitation.

Influence de l'atmosphère de recuit. Afin de s'assurer que la formation de métaferrate de baryum ne provenait pas de l'oxydation partielle des ions ferriques lors du traitement thermique, nous avons recuit le précipité sous courant d'argon à 800°C . Les caractéristiques des précurseurs ainsi obtenus ne sont pas modifiées comme le montrent les résultats ci-dessous:

—diffraction X: présence d'une infime quantité de BaFeO_{3-x}

—mesures magnétiques: $M_s = 1,1$ uem cgs/g (soit 1,6% de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$), $H_c = 4480$ Oe.

Influence de la nature du sel ferrique. L'utilisation de chlorure ferrique à la place du nitrate de fer ne permet pas d'éviter la formation des phases secondaires. On détecte toujours de faibles quantités de méta-

ferrate (en diffraction X) et d'hexaferrite de baryum (mesures magnétiques) au sein du précurseur.

Toutefois, la phase orthorhombique du monoferrite de baryum se trouve dans ce cas stabilisée au-delà de 800°C et les cristaux se présentent plutôt sous la forme de petits parallélépipèdes rectangles que de nodules.

Par ailleurs, la dissolution du carbonate de baryum dans la solution de chlorure ferrique s'est révélée plus difficile. La solution ainsi obtenue est particulièrement instable, elle se trouble (formation probable de FeOCl) lorsqu'on la maintient trop longtemps à 60°C .

Influence de la nature du précipitant. Jusqu'à présent, les co-précipitations ont été réalisées à partir d'un mélange de carbonate de potassium et de potasse, nous avons testé l'efficacité de chacun de ces alcalins utilisés séparément.

L'emploi de la potasse s'avère particulièrement inadapté à ce type de précipitation car une partie de l'hydroxyde de baryum formé se redissout au cours du lavage. Les filtrats se troublent légèrement (formation de BaSO_4) lorsque l'on ajoute un peu d'acide sulfurique.

Le comportement du mélange résultant de la co-précipitation par du carbonate de potassium ne présente pas de différence notable avec celui obtenu à partir du mélange $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--KOH}$.

L'utilisation de la potasse seule ne convient pas, il est préférable, à performance équivalente, d'utiliser une solution de carbonate de potassium plutôt qu'un mélange $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--KOH}$ car ainsi on minimise les dangers inhérents à la manipulation de potasse.

Influence des conditions de précipitations. Les résultats obtenus précédemment tendent à prouver que la formation des phases secondaires est essentiellement due à des problèmes d'hétérogénéité au sein des précipités.

L'observation au microscope électronique à transmission des précipités mon-

tre que le mélange des constituants n'est pas parfaitement homogène. Le carbonate de baryum se présente sous forme de nodules de 50 nm alors que les cristaux de goethite, très fins et dispersés, n'excèdent pas 5 nm. Nous avons alors tenté de réaliser une précipitation "flash", c'est-à-dire, verser le mélange réactif dans la solution basique plutôt que l'inverse. L'évolution instantanée du pH devait, en principe, favoriser une précipitation rapide et simultanée des constituants et donc, améliorer l'homogénéité du précipité.

Or, on constate que la nature des précipités n'est pas réellement modifiée par ces nouvelles conditions opératoires. La taille des grains de carbonate de baryum est toujours 10 fois supérieure à celle des cristaux de goethite et le taux massique des phases secondaires formées lors de la cristallisation du monoferrite est toujours de l'ordre de 5%.

En définitive, les problèmes d'hétérogénéité de tailles des grains sont dûs au fait que, dans les conditions opératoires utilisées, la cinétique de croissance du carbonate de baryum est supérieure à celle de la goethite.

2. Préparation de l'hexaferrite de baryum

(a) Synthèse

Du monoferrite de baryum obtenu par la méthode décrite après un recuit de 2 heures à 800 °C est mélangé à de l'anhydride borique B_2O_3 . Le mélange des réactifs est assuré par un broyage mécanique à sec de 3 heures. Il est traité 2 heures à différentes températures de 700 à 800 °C.

La récupération du pigment se fait comme précédemment par dissolution du borate de baryum par une solution d'acide acétique (10%) C'est toujours la phase M qui se développe. Quand la réaction n'est pas totale nous détectons des traces de Fe_2O_3 plus ou moins importantes. Les mesures magnétiques ont été effectuées sur les poudres récupérées et la taille des cristaux dé-

terminée par microscopies électroniques à transmission et à balayage: les résultats sont regroupés dans le tableau III. Les cristaux se présentent sous forme de fines plaquettes hexagonales. La figure 3 montre que la granulométrie des poudres est très homogène, que la croissance est importante à partir de 750 °C et que la morphologie s'affine avec la température de recuit.

(b) Schéma réactionnel

Nous avons suivi à l'aide de l'analyse thermique différentielle (Fig. 4 (2)) et de la diffraction X l'évolution du mélange $6 BaFe_2O_4 + 5 B_2O_3$:

—à température ambiante: seul le monoferrite de baryum est détecté car B_2O_3 diffracte peu.

— $90 < T < 200$ °C: deux pics endothermiques mettent en évidence le départ d'eau résiduelle contenue dans B_2O_3 composé fortement hygroscopique.

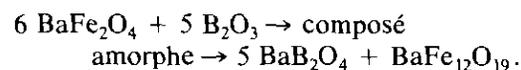
— $T = 576$ °C: phénomène exothermique lié à l'attaque de $BaFe_2O_4$ par B_2O_3 . L'intensité des raies a tendance à diminuer.

— $T = 608$ °C: fin de réaction; le composé est amorphe.

— $T = 648$ °C: nouveau pic exothermique caractérisant la cristallisation simultanée de BaB_2O_4 et de l'hexaferrite. Toutefois la formation de ce dernier semble moins instantanée que celle du borate de baryum. D'ailleurs des recuits prolongés effectués dans cette zone de température montrent que la formation d'un composé polymorphe de $5 BaO-7 Fe_2O_3$ précède celle du pigment. On note aussi l'apparition de faibles quantités d'oxyde de fer (environ 5% en masse).

— $T = 932$ °C: fusion de BaB_2O_4 .

Le schéma réactionnel de formation du pigment peut donc être défini comme suit:



Cette étape d'amorphisation à basse tem-

TABLEAU III
 CARACTÉRISTIQUES MAGNÉTIQUES DE PIGMENTS RÉCUPÉRÉS EN FONCTION DE LA
 TEMPÉRATURE DE LA RÉACTION.

T	M _s	M _r	M _r /M _s	Hc	Taille	
					diamètre	épaisseur
(°C)	*	*		(Oe)	(nm)	(nm)
700	52.3	27.1	0.52	2070	50-200	5-10
750	62,8	33.5	0.53	2830	100-400	10-40
800	63.0	34.9	0.55	4060	200-600	60-100

* uemCGS/g.

pérature présente l'avantage d'homogénéiser le mélange réactionnel et donc de permettre un meilleur contrôle de la cristallisation du pigment.

(c) Influence de l'homogénéité du mélange réactionnel

Nous avons noté qu'une quantité non négligeable d'oxyde de fer cristallise simultanément avec BaB₂O₄ et BaFe₁₂O₁₉. Deux explications peuvent être données à ce phénomène:

—soit la stoechiométrie des constituants de base n'est pas réellement respectée (l'eau contenue dans B₂O₃ peut en être la cause)

—soit la réaction d'échange n'est pas totale (mauvais mélange).

L'utilisation d'acide orthoborique (H₃BO₃) de composition parfaitement définie permet effectivement d'éviter la formation d'oxyde de fer. Mais en modifiant les conditions de recuit (traitement thermique programmé comprenant un palier "d'amorphisation" de 2 heures à 550 °C et un palier de "cristallisation" de 2 heures à 750 °C) on obtient un résultat analogue avec l'anhydride borique. La formation de l'oxyde de fer serait donc liée à la cinétique de la réaction et, par conséquent, à la qualité du mélange de base. Or, il se trouve que l'acide orthoborique a une granulométrie plus fine

que l'anhydride borique, il permet donc d'obtenir un mélange de base plus intime. Pour vérifier ce mécanisme, nous avons comparé les courbes d'A.T.D. (figure 4) de trois mélanges spécialement choisis:

(1) 6 BaFe₂O₄ + 10 H₃BO₃ broyé mécaniquement pendant 3 heures

(2) 6 BaFe₂O₄ + 5 B₂O₃ broyé mécaniquement pendant 3 heures

(3) 6 BaFe₂O₄ + 5 B₂O₃ broyé simplement à la main.

L'homogénéité relative des mélanges décroît de (1) à (3) en raison de granulométrie ou de méthodes de broyage différentes. Les conséquences sont les suivantes: la température de décomposition du précurseur se présente comme une donnée thermodynamique du système car elle est constante (T = 576 °C) dans les trois cas. Par contre, la cinétique de cette réaction dépend fortement de l'homogénéité du mélange initial. En effet, l'amorphisation du système résultant de la décomposition du précurseur sera d'autant plus complète que le mélange sera intime. On conçoit, dès lors, que la présence de petites particules cristallisées n'ayant pas eu le temps de réagir puissent activer la cristallisation du système amorphe. Ceci explique les écarts de température de cristallisation enregistrées selon la qualité des différents mélanges. Par ailleurs, cette étude

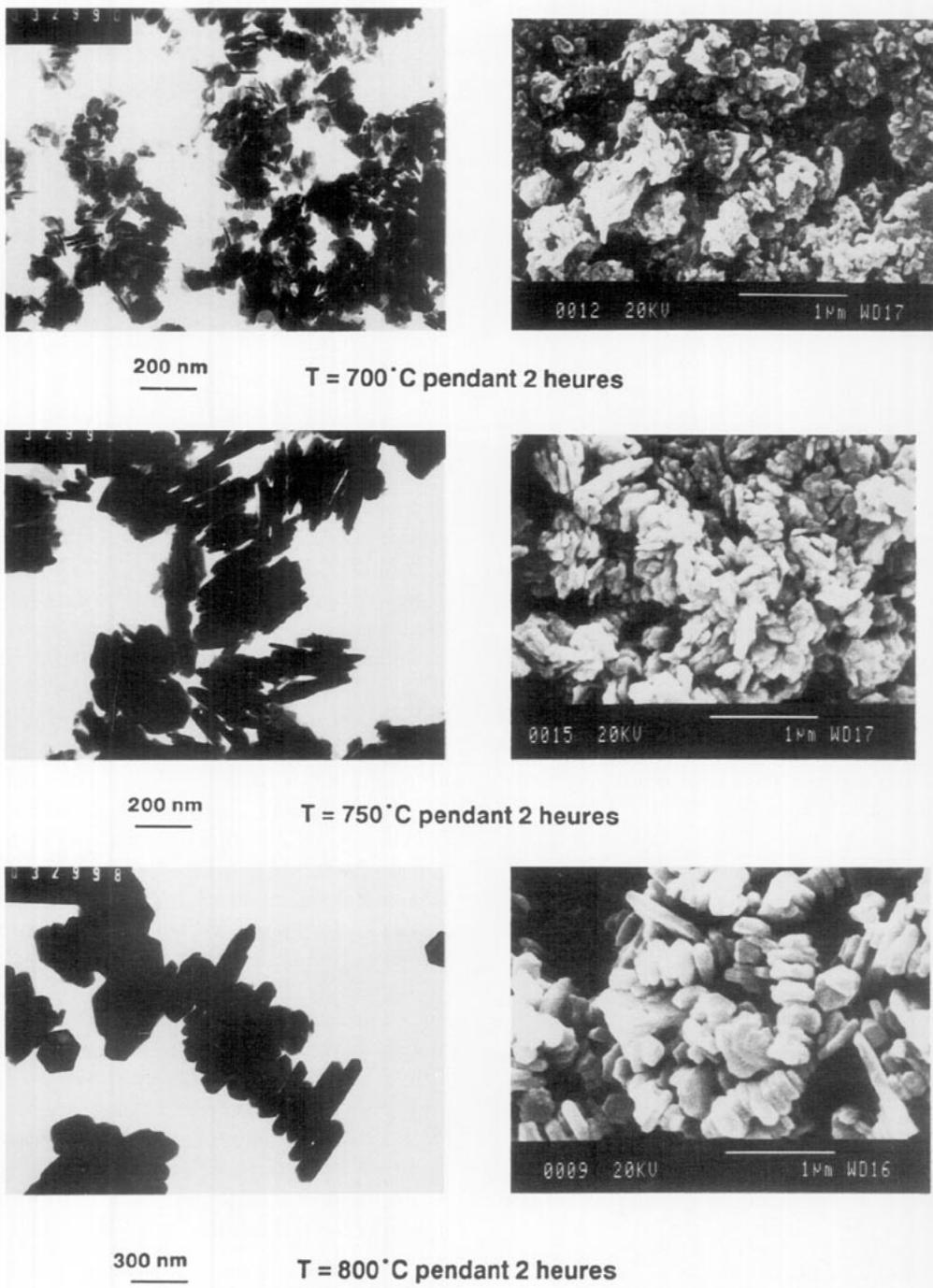


FIG. 3. Morphologie (MET et MEB) de l'hexaferrite récupéré.

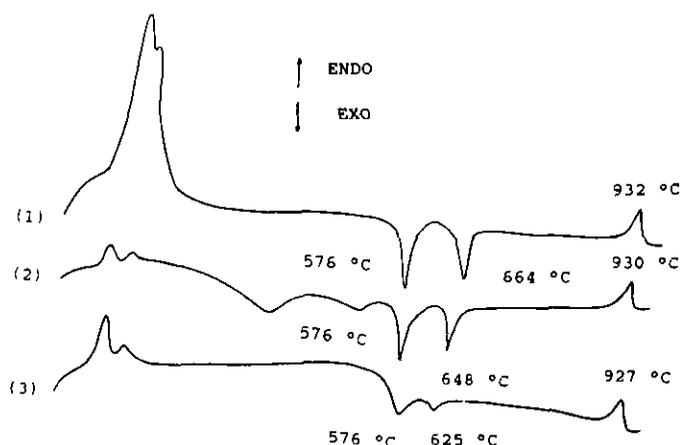


FIG. 4. Analyse thermiques différentielles des trois mélanges.

montre qu'une amorphisation incomplète du système favorise la formation d'oxyde de fer.

En définitive, l'utilisation d'acide orthoborique s'avère plus adaptée à la synthèse puisqu'il permet de développer une cristallisation totale du pigment sans avoir recours à des traitements thermiques spéciaux.

Les qualités des différents pigments récupérés à partir de ces différents mélanges sont regroupés dans le tableau IV.

(d) Influence de la température de formation du précurseur

Nous avons préparé à diverses températures (700, 800 et 1050 °C) des poudres de monoferrite de baryum que l'on a faites réagir avec de l'anhydride borique dans des conditions parfaitement identiques (même

technique de broyage et même traitement thermique: 2 heures à 740–750 °C. Puis nous avons étudié les propriétés des poudres d'hexaferrite de baryum obtenues dans les trois cas (tableau V).

Ces résultats et les observations faites au M.E.T. montrent que la température de préparation du précurseur qui s'adapte le mieux à l'obtention d'un pigment de qualité est voisine de 800 °C. En deçà la cristallinité de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ est moins bonne car la formation du précurseur n'est pas achevée. Au-delà, les cristaux de monoferrite sont trop gros et l'attaque par B_2O_3 devient très lente et difficile et il y a un important rejet d'oxyde de fer.

L'optimisation de la synthèse exige l'obtention d'une poudre de monoferrite de baryum à la fois fine, homogène et bien cristallisée. Ceci signifie que nous ne pouvons pas faire réagir l'anhydride borique directement sur le précipité (BaCO_3 , FeOOH). Cette démarche aurait pourtant permis de simplifier la méthode et d'en réduire le coût.

V. Préparation par cette méthode d'hexaferrite de baryum dopé

Cette méthode de préparation ne devenait réellement intéressante que si on pouvait

TABLEAU IV

CARACTÉRISTIQUES DES PIGMENTS EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE DE FORMATION DE BaFe_2O_4

	700 °C	800 °C	1050 °C
Ms (uemCGS/g)	58,9	59,3	50,01
Hc (Oe)	2900	2900	2060
Diamètre (nm)	60–300	120–400	150–9000
Épaisseur (nm)	15–25	10–40	nodules

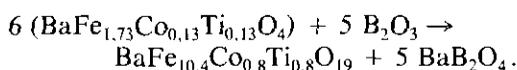
TABLEAU V

CARACTÉRISTIQUES DE $BaFe_{12}O_{19}$ RÉCUPÉRÉ EN FONCTION DE L'HOMOGENÉITÉ DU MÉLANGE RÉACTIONNEL

Nature du mélange	Les mélanges recuits à 750 °C pendant 2 h			Taux relatif de Fe_2O_3 (en RX)
	Nature du broyage	M_s (uemCGS/g)	Hc (Oe)	
$6BaFe_2O_4 + 10H_3BO_3$	mécanique (3 h)	60,2	3700	non détecté
$6BaFe_2O_4 + 5H_3B_2O_3$	mécanique (3 h)	59,5	3600	environ 5%
$6BaFe_2O_4 + 5B_2O_3$	manuel	56,2	4100	environ 10%

l'adapter à l'obtention de composés dopés à faibles champs coercitifs. Nous avons donc tenté de synthétiser de l'hexaferrite de baryum dopé au cobalt-titane. Deux raisons justifient ce choix: l'adjonction de ces substituants dans le système permet de ne pas trop modifier les séquences de la synthèse et ils s'avèrent être les plus efficaces au niveau du contrôle des champs coercitifs. Pour cette étude, nous nous sommes limités à la préparation du ferrite dopés de formule $BaFe_{10,4}Co_{0,8}Ti_{0,8}O_{19}$ qui présentent les caractéristiques les mieux adaptées à nos besoins.

Le principe général de la synthèse consiste à préparer du monoferrite de baryum dopé au cobalt-titane que l'on fait réagir ensuite avec de l'anhydride borique ou de l'acide orthoborique suivant le schéma réactionnel:



Comme précédemment, nous préparons une solution de nitrate de fer et de carbonate de baryum à laquelle on ajoute du nitrate de cobalt. La précipitation est réalisée à partir du mélange alcalin: K_2CO_3 ; KOH.

L'introduction du titane est assurée en milieu organique par une réaction d'imprégnation sur le précipité préalablement lavé et séché. Une fois le solvant organique évaporé, le mélange est ensuite séché et recuit à 800 °C pendant deux heures.

En diffraction X, nous détectons, comme pour le précurseur dopé, du monoferrite de baryum. Cependant, la phase *orthorhombique* de $BaFe_2O_4$ est stable à 800 °C dans ce cas. Le monoferrite de baryum est anti-ferromagnétique, mais on ne connaît pas son comportement lorsqu'il est dopé. De ce fait, il est difficile d'interpréter les mesures magnétiques faites sur ce composé ($M_s = 2,7$ uemCGS/g et $H_c = 700$ Oe).

Toutefois des traces de ferrite de cobalt et d'hexaferrite de baryum sont décelées après dissolution à chaud dans l'acide acétique de BaB_2O_4 .

Nous avons fait réagir B_2O_3 sur ce composant dopé puis nous avons isolé de la matrice l'hexaferrite formé. La réaction a été effectuée à plusieurs températures pendant des durées de recuit différentes.

Nous obtenons dans tous les cas du $BaFe_{12}O_{19}$ de type M avec une certaine quantité d'oxyde de fer qui varie avec les conditions du traitement thermique. Aucune trace de ferrite de cobalt n'est décelée dans les différents échantillons étudiés.

Les caractéristiques magnétiques, granulométriques et morphologiques des poudres en fonction de la température et de la durée des traitements thermiques sont regroupées dans le tableau VI. Les mesures effectuées à l'hystérésimètre prouvent que les poudres sont composées d'une seule population magnétique dont la distribution des champs coercitif des pigments est stable avec la température de 20 à 50 °C.

TABLEAU VI
 CARACTÉRISTIQUES DES PIGMENTS (HEXAFERRITES DOPÉS) EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE
 ET DE LA DURÉE DE RECUIT

	Nature du traitement thermique $T_r =$ recuit de t heure à $T^\circ\text{C}$					
	700 ₂	700 ₁₂	750 ₂	750 ₁₂	800 ₁₂	900 ₂
Ms (uemCGS/g)	46,4	51,9	52,8	56,8	60,3	62,4
Hc (Oe)	770	1000	830	520	470	470
Diamètre (10 × nm)	2-8	6-12	10-16	12-30	20-50	50-80
Taux de Fe ₂ O ₃	-	+	++	+	-	nul

Ces produits sont donc d'excellents candidats pour l'enregistrement magnétique perpendiculaire.

Les résultats les plus performants ont été obtenus lorsque l'on recuit le mélange 6 Ba Fe₂O₄ + 5 B₂O₃ suivant le traitement thermique:

- montée en température de l'ambiante à 550 °C
- palier de deux heures à 550 °C
- montée de 550 °C à 750 °C
- palier de douze heures à 750 °C
- descente progressive jusqu'à l'ambiante.

Ainsi l'hexaferrite de baryum récupéré possède d'excellentes propriétés magnétiques et granulométriques comme le montrent les résultats ci-dessous:

- Ms = 58,1 uemCGS/g
- Hc = 1170 Oe
- Diamètre = 110-150 nm (distribution étroite)

De plus le champ coercitif est invariant en fonction de la température dans l'intervalle 20-50 °C.

VI. Conclusion

Quelle que soit la méthode employée: voie céramique ou synthèse verrière la formation de l'hexaferrite de baryum Ba

Fe₁₂O₁₉ est toujours précédée par la cristallisation du monoferrite de baryum BaB₂O₄ dans le système BaO-Fe₂O₃-B₂O₃. Ce produit réagit ensuite avec B₂O₃ en donnant BaFe₁₂O₁₉ et BaB₂O₄ ou d'autres systèmes de borates.

L'oxyde de bore B₂O₃ est considéré comme un formateur de verre dont un des rôles est d'abaisser la température de fusion du mélange à vitrifier, mais dans le système étudié il joue le rôle déterminant de réactif vis-à-vis de BaO, BaFe₂O₄ et même BaFe₁₂O₁₉.

La cristallisation de l'hexaferrite débute à 620 °C lorsque BaFe₂O₄ est préparé par la voie céramique, au-dessus de 600 °C lorsque BaFe₂O₄ est préparé par la voie "nitrates" et 575 °C pour la préparation du monoferrite par co-précipitation. Avec la méthode verrière la formation de BaFe₂O₄ se fait vers 550 °C et son attaque par B₂O₃ débute à 575 °C. Ces différences de température s'expliquent par des phénomènes de cinétique de réaction liés à la taille des cristaux de monoferrite et à la qualité des mélanges réactionnels.

Dans ce cas, la co-précipitation BaFe₂O₄ présente des grains très fins qui se trouvent directement en présence de B₂O₃: la réaction se fait rapidement. Dans le cas du verre, BaFe₂O₄ n'est pas encore formé, sa cristallisation dans le verre nécessite un temps défini ce qui diminue la cinétique de réaction mais cela est compensé par le

“mélange réactionnel” qui est exceptionnel.

L'anhydride borique B_2O_3 n'attaque pas seulement $BaFe_2O_4$ mais aussi, dès $600^\circ C$, l'hexaferrite pour redonner BaB_2O_4 avec un rejet de Fe_2O_3 qui va être responsable de la coloration rouge des solutions au moment de la dissolution de la matrice. Cette réaction est défavorable et provoque une diminution du rendement en hexaferrite. Les compositions de départ, pour la méthode verrière, doivent donc présenter un rapport BaO/B_2O_3 supérieur à l'unité pour éviter ce phénomène. La composition idéale est celle pour laquelle tout l'oxyde de bore réagit exactement avec l'oxyde de baryum; c'est le cas de la composition 40 BaO -24 Fe_2O_3 -36 B_2O_3 (% molaire) que nous avons utilisé antérieurement (1). Dans le cas de la nouvelle méthode de préparation de l'hexaferrite de baryum ce problème de l'attaque de $BaFe_{12}O_{19}$ par B_2O_3 ne se pose pas à condition que le monoferrite de départ soit le plus pur possible et de granulométrie fine.

En exploitant la réactivité de l'anhydride borique vis-à-vis des ferrites de baryum nous avons mis au point une méthode originale de préparation de l'hexaferrite de baryum. Comparée à la méthode céramique traditionnelle, elle permet de déve-

lopper de fines particules hexagonales de $BaFe_{12}O_{19}$ à une température beaucoup plus basse. Comparée aux méthodes de co-précipitations directes elle permet de disposer de davantage de paramètres pour ajuster les propriétés physiques et magnétiques du pigment. Comparée à la méthode verrière elle est plus simple à mettre en oeuvre. Par ailleurs, sur le plan fondamental, le mécanisme de formation de l'hexaferrite a été clairement défini. Le point le plus attrayant de ce procédé est sans doute le passage par un état amorphe qui permet d'assurer un excellent contrôle de la cristallisation du pigment comparable à celui de la synthèse verrière.

Remerciements

G. Ehret pour l'étude au MET, et Kodak Pathé pour le soutien financier.

Références

1. H. ZAGNAZI, C. CHAUMONT, ET J. C. BERNIER, *J. Solid State Chem.* **65**, 370 (1986).
2. M. MALASSIS, H. ZAGNAZI, ET C. CHAUMONT, *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.* **24**, 47 (1986).
3. H. LAVILLE, Thèse de Dr.-Ingénieur, Strasbourg, 73, (1980).
4. H. ZAGNAZI, Thèse de Dr. de l'Université de Strasbourg I, 21, (1986).
5. F. HABEREY, M. VELISESCU, ET A. KOCKEL, *Int. J. Magn.* **5** (1-3), 161 (1973).