研 究

化学的共沈法による Co-Ni-Al 系スピネルフェライト微粒子の磁気特性

山元 洋, 西尾 博明, 西崎 広紀

明治大学理工学部, 〒214-8571 川崎市多摩区東三田 1-1-1.

Magnetic Properties of Co-Ni-Al System Spinel Ferrite Fine Particles Prepared by Controlling the Chemical Coprecipitation Method

Hiroshi Yamamoto, Akihiro Nishio and Hiroki Nishizaki

School of Science and Technology, Meiji University, 1-1-1 Higashimita Tama-ku, Kawasaki 214-8571, Japan.

Received February 5, 2008

SYNOPSIS

An experiment was carried out to investigate the effect of Al_2O_3 substitution, molar ratio $n \{=\text{Fe}^{3+}/(\text{Co}^{2+} + \text{Ni}^{2+} + \text{Al}^{3+})\}$, concentration of alkali, and inflow time of alkali on the magnetic and physical properties of Co-Ni-Al system spinel ferrite fine particles prepared by the chemical coprecipitation method without post-annealing. The chemical coprecipitation compositions were chosen according to the formula $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.5-x}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5x} \cdot n/2(\text{Fe}_2\text{O}_3)$, where x varied between 0 and 0.5 and n varied between 1.75 and 2.25. The typical magnetic properties were saturation magnetization $\sigma_s = 54.5 \times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m/kg}$, residual magnetization $\sigma_r = 28.9 \times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m/kg}$, coercivity $H_{cj} = 531.6 \text{ kA/m}$. To remove the superparamagnetic substance, the coprecipitation fine particles were etched with dilute sulfuric acid. As a result, in the $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.4}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.01} \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3)$ composition, when the excess NaOH and inflow time were 0.5 mol and 1 s, respectively, the following magnetic and physical properties were obtained: $\sigma_s = 75.5 \times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m/kg}$, $\sigma_r = 57.1 \times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m/kg}$, $H_{cj} = 939.8 \text{ kA/m}$, $K_1 = 16.0 \times 10^4 \text{ J/m}^3$, $K_2 = -6.3 \times 10^4 \text{ J/m}^3$, and $H_A = 3.20 \text{ MA/m}$.

KEY WORDS

Co-Ni-Al system spinel ferrite fine particles, chemical coprecipitation method, diluted sulfuric acid etching, superparamagnetic fine particles

1 緒 言

Coフェライトは他のスピネルフェライトに比べ結晶磁気異方性定数 K_1 が大きく、より微細な粒子でも超常磁性になり難く、磁気特性が低下しにくい特徴を持つことが報告されている¹⁻⁵⁾。これまで著者らはCoフェライトの一部をNiで置換したCo-Ni系スピネルフェライト微粒子の高保磁力特性を報告した⁶⁾。また、Co-Ni系スピネルフェライトのNiの一部をMn, Y, Crで置換したCo-Ni-(Mn, Y, Cr)系のスピネルフェライト微粒子の高保磁力特性を報告してきた⁷⁾。Alはイオン半径が小さいことからCo, Niに容易に置換すると考え、本研究ではCo-Ni系スピネルフェライト微粒子のNiの一部をAlで置換したCo-Ni-Al系スピネルフェライトを化学的共沈法により作製し、それらの磁気的、物理的特性を調べた。また、得られたCo-Ni-Al系スピネル微粒子には超常磁性微粒子と思われる雲状の微粒子群が混在しているため、この微粒子群を希硫酸

でエッチングして除去することを考え、そのときの磁気的、物理的特性の変化についても検討した。さらに、エッチング前後のCo-Ni-Al系スピネルフェライト微粒子を用いて磁気シートを作製し、異方性定数および異方性磁界、磁化回転機構に関する回転ヒステリシス積分を調べたので報告する。

2 実験方法

Fig.1はCo-Ni-Al系スピネルフェライト微粒子の作製工程を示したブロックダイアグラムである。本実験で使用した原材料は $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaOHの試薬特級である。実験は組成式 $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.5-x}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5x} \cdot n/2(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ において $n=1.75 \sim 2.25$, $x=0 \sim 0.5$ と変化させ、所定の配合比となるように原材料を秤量し、純水を用いて混合溶液を作製した。次にこの混合溶液をよく攪拌しながら共沈温度を 30°C 一定とし、混合溶液中の金属イオンの

Fig.1 Block diagram of making Co-Ni-Al spinel ferrite fine particles.

中和分より 0.1 ~ 0.7 mol 過剰となるよう秤量した NaOH 水溶液 (以後, 過剰 NaOH 量と呼ぶ) を流入時間 1 ~ 60 s と変化させて共沈を行った。さらに煮沸 (100°C 2 時間), 水洗い (24 時間ごとに 5 回), ろ過, 乾燥 (80°C 12 時間) を行い Co-Ni-Al 系スピネルフェライト微粒子を作製した。

次に, Fig.2 に希硫酸を用いたエッチングの実験工程を示したブロックダイアグラムを示す。得られた Co-Ni-Al 系スピネルフェライト微粒子の粉末を濃度 0.5 ~ 3.0%, 30°C 一定の希硫酸水溶液に入れて 18 時間エッチングした後, 水洗い (7 回), ろ過, 乾燥 (80°C 12 時間) を行った。

さらに, Co-Ni-Al 系スピネルフェライト微粒子の粉末を用いて磁気シートの作製を行ったので, その作製工程を Fig.3 に示す。原材料の塩化ビニル酢酸ビニル共重合樹脂, シクロヘキサン, トルエン及びメチルエチルケトンを一定量で混合し, 混合溶液を作製した。その後, 混合溶液に Co-Ni-Al 系スピネルフェライト微粒子及び直径約 0.3 mm のガラスビーズを加え, ミキサーミルを用いて 8 時間分散を行い, 磁性塗料を作製した。得られた磁性塗料はドクターブレード法を用いて厚さ 15 μ m の PET フィルム上に塗布し, 1.6 MA/m の磁界中で配向させ, 乾燥を経て磁性シートを作製した。なお, 試料 (粉末) の磁気特性は VSM (振動試料型磁力計) で測定し, 微粒子の結晶構造は X 線回折装置より回折図形をとり検討した。また, 微粒子の粒度は透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて観察し, 比表面積は比表面積測定装置 (SSA: Specific Surface Area) を用いて測定を行った。結晶磁気異方性定数 (K_1 , K_2) については磁気シートをトルク計で測定して, 得られたトルク曲線

Fig.2 Block diagram of the diluted sulfuric acid etching of Co-Ni-Al spinel ferrite fine particles.

Fig.3 Block diagram of making magnetic sheet.

をフーリエ解析し, トルクを L , 電磁石の角度を θ として次式より決定した^{8,9)}。

$$L = -(K_1/4 + K_2/64)\sin 2\theta - (3K_1/8 + K_2/16)\sin 4\theta + (3K_2/64)\sin 6\theta \quad (1)$$

さらに, 異方性磁界 (H_A) はトルク磁力計を用いて測定した回転ヒステリシス損失 (W_r) の磁界依存性から求めた。 W_r は得

られたトルク曲線より、次式で表される^{8,9)}。

$$W_r = \int L \cdot d\theta. \quad (2)$$

また、磁化反転機構に関連する回転ヒステリシス積分 (R_h) は単位体積当たりの飽和磁化を J_s とすると次式から計算される^{8,9)}。

$$R_h = \int W_r / J_s \, d(1/H). \quad (3)$$

以上より、 H_A は(2)式及び(3)式より求めた W_r / J_s を 2.15 MA/m まで測定し得られた曲線を直線外挿して求めた。

3 実験結果並びに考察

3.1 Co-Ni-Al 系スピネルフェライト微粒子の磁気特性

Fig.4 は、組成式 $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.5-x}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5x} \cdot n/2(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ において過剰 NaOH 量 0.5 mol, NaOH 流入時間 1 s 一定とし、 $n = 1.75 \sim 2.25$, $x = 0 \sim 0.5$ と変化させたときの磁気特性を示したものである。図からわかるように、飽和磁化 σ_s は x が増加するにつれて減少する傾向を示した。残留磁化 σ_r は $n = 1.75$ を除いて x の増加に伴い減少する傾向を示し、 $n = 1.75$ においては $x = 0.1$ のとき最大値を示し、その後減少する傾向を示した。 σ_s , σ_r は n の値が大きくなるにしたがい減少する傾向を示した。保磁力 H_{cJ} は n 値の変化において Al_2O_3 の置換によりピークが異なるが、 n 値の違いによる最も高い保磁力への影響はあまりみられなかった。また、 n 値が大きくなるにしたがい x 値が小さい方へ、すなわち、低 Al_2O_3 置換側にシフトする傾向を示した。その中で比較的 σ_s , σ_r が高く、最も高い保磁力を示した組成は $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.4}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.05} \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3)$ で、そのと

Fig.4 Magnetic properties of $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.5-x}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5x} \cdot n/2(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ spinel ferrite fine particles after chemical coprecipitation.

きの磁気特性は $\sigma_s = 54.5 \times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m/kg}$, $\sigma_r = 28.9 \times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m/kg}$, $H_{cJ} = 531.6 \text{ kA/m}$ であった。組成式 $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.5-x}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5x} \cdot n/2(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ において、すべての x 値、 n 値変化での結晶構造を X 線回折装置により調べたところ、すべての x 値、 n 値においてスピネル単相であることが確認された。なお、Fig.5 は $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.5-x}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5x} \cdot n/2(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 組成において $x = 0.1$ 一定とし、 $n = 1.75 \sim 2.25$ と変化させたときの X 線回折図形である。

次に、 $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.4}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.05} \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 組成において過剰 NaOH 量を 0.1 ~ 0.7 mol と変化させたときの磁気特性を Fig.6 に示す。このとき、NaOH の流入時間は 1 s 一定とした。図から知られるように、 σ_s , σ_r は過剰 NaOH 量の増加に伴い増加する傾向を示した。 H_{cJ} は過剰 NaOH 量 0.5 mol まで増加し、以降減少する傾向を示した。なお、X 線回折図形よりすべての過剰 NaOH 量においてスピネル単相であることが確認された。

Fig.7 は $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.4}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.05} \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 組成において過剰 NaOH 量を 0.5 mol 一定とし、NaOH 流入時間を 1 ~ 60 s と変化させたときの磁気特性を示したものである。この図から σ_s , σ_r は流入時間の増加に伴い増加する傾向を示した。 H_{cJ} は 1 s で最高値を取り、20 s までは急激に減少した。また、20 s 以降は緩やかに減少する傾向を示した。このときも X 線回折図形よりすべての流入時間においてスピネル単相であることが確認された。以降、組成式 $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.4}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.05} \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3)$, 過剰 NaOH 量を 0.5 mol, 流入時間 1 s を最適作製条件として実験を行った。

Fig.8 は組成 $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.4}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.05} \cdot n/2(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ において n

Fig.5 X-ray diffraction patterns of $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.4}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.05} \cdot n/2(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ spinel ferrite fine particles.

Fig. 6 Effect of excess NaOH value on magnetic properties of $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.4}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.05} \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3)$ spinel ferrite fine particles.

Fig. 8 TEM photographs of $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.4}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.05} \cdot n/2(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ spinel ferrite fine particles.

Fig. 7 The effect of inflow time on magnetic properties of $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.4}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.05} \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3)$ spinel ferrite fine particles.

を 1.75 ~ 2.25 と変化させたときの TEM 写真である。このとき、作製条件は過剰 NaOH 量を 0.5 mol、流入時間を 1 s 一定とした。写真からは n 値の増加に伴い平均粒子径が増大していることが確認され、 n 値の小さいほうから平均粒子径は 43 nm, 44 nm, 46 nm, 47 nm, 48 nm であることが確認された。 n 値

の増加による粒子径の増大は、著者らの行った以前のスピネルフェライトの実験^{5,10)}と同様な傾向である。また、写真からは雲状粒子群が確認され、これらは Co フェライトの臨界粒径である約 5 nm 以下の超常磁性微粒子であると思われる、常磁性であるため σ_s , σ_r , H_{cj} の低下に寄与しているものと考えられる。

3.2 希硫酸エッチングの Co-Ni-Al 系スピネルフェライト微粒子の諸特性に及ぼす影響

次に、最適作製条件により作製した粉末を、希硫酸を用いてエッチングしたときに及ぼす磁気的、物理的特性について検討した。Fig. 9 は、希硫酸濃度を 0.5 ~ 3.0% と変化させたときの磁気特性を示す。図からわかるように σ_s , σ_r はエッチングを行うことにより、エッチングする前に比べて大幅に増加し、希硫酸濃度 1% で最高値を取り、以降緩やかに減少する傾向を示した。一方、 H_{cj} は希硫酸濃度が濃くなるにつれ増加し、2% (最適希硫酸濃度とする) で最大値となり、以後緩やかに減少する傾向を示した。これら最適作製条件により作製した試料をエッチング前と最適希硫酸濃度でエッチングした後で比較した X 線回折図形を Fig. 10 に示す。図からは両者ともスピネル単相であることが確認された。また、ピーク値以外の部分において、エッチング後の方がエッチング前に比べノイズが少なくなっており、これはエッチングにより除去された粒子のためであると思われる。さらに、格子定数をゴニオメータの 2θ を 1° あたり 8 分で回転させ、得られた X 線回折図形より回折ピークの面指数および面間隔から算出した a

Fig.9 Effect of the diluted sulfuric acid etching on magnetic properties of $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.4}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.05} \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3)$ spinel ferrite fine particles.

Fig.10 X-ray diffraction patterns of $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.4}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.05} \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3)$ spinel ferrite fine particles.

を最小二乗法より求めたところ 8.38 Å であることがわかり、Co-Niスピネルフェライト¹¹⁾とほぼ同じ値であることが知られた。このことから、Co-Niスピネルフェライトに少量の Al_2O_3 を置換しても格子定数に大きな影響を及ぼさないことが知られた。

Fig.11 TEM photograph of $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.4}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.05} \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3)$ fine particles before etching.

Fig.12 TEM photograph of $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.4}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.05} \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3)$ fine particles after etching.

次に、Co-Ni-Al系スピネルフェライトの粒子形態におよぼす希硫酸エッチングの影響を調べるためにTEMによる観察を行った。なお、そのときの試料は最適作製条件で作製したものを用いた。Fig.11, 12にエッチング前後のTEM写真を示す。エッチング前の写真からは超常磁性微粒子と思われる雲状の粒子群が確認されたが、エッチング後ではそれら雲状の粒子群が除去されていることが確認された。Fig.10においてエッチング後のX線回折図形におけるピーク値以外の部分のノイズの減少はこのためであると考えられる。Fig.11およびFig.12におけるCo-Ni-Al系スピネルフェライト微粒子の平均粒子径を測ったところ、エッチング前では約46 nmであるのに対しエッチング後では約37 nmであることが確認された。

エッチング後のTEM写真からわかるように、立方晶であるはずのスピネルフェライトが球状に近い形をしていることから、希硫酸エッチングによって雲状の粒子群だけでなくCo-Ni-Al系スピネルフェライトの表面も若干エッチングされていることが確認された。TEM写真の様子からは粒子の表面が均等にエッチングされたものと思われる。また、エッチング前後での比表面積(BET値)を測定したところ、エッチング前では $169 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{kg}$ であるのに対し、エッチング後では $45 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{kg}$ と減少していることが知られた。エッチングによる比表面積の減少は表面積の大きい雲状の粒子群が除去されていることを示唆している。なお、エッチング後の比表面積から平均粒子径を算出したところ約39 nmとなり、TEM写真より観察したものとはほぼ同じ値となった。

さらに、超常磁性微粒子の有無を調べるために常温でメスバウアー分光分析を行った。Fig.13は、エッチング前とエ

Fig.13 Mössbauer spectra of $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.4}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.05} \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3)$ spinel ferrite fine particles before etching (a) and after 2.0% diluted sulfuric acid etching (b).

ッチング後のメスバウアースペクトルを示したものである。図より、エッチング前では中央に超常磁性特有の突起があり、エッチング後ではそれがなくなっていることが知られた。これによりエッチング前に見られた雲状の粒子群は超常磁性微粒子であることが確認された。また、エッチング後の分析結果からは一般的な強磁性成分のみで、超常磁性微粒子は除去されたことが確認された。

Table 1は本実験において、エッチング前とエッチング後の最適作製条件により作製した粉末の磁気特性を比較したものである。希硫酸エッチングにより各磁気特性が向上し、平均の粒子径が微細化されていることがわかる。各磁気特性の向上は微粒子化および超常磁性微粒子の除去により常磁性成分がなくなったためであると考えられる。

3.3 磁気シートによる異方性定数, 異方性磁界並びに回転磁化機構の測定

Fig.14は最適作製条件においてエッチング前および最適希硫酸濃度でエッチングしたスピネルフェライト微粒子を用いて作製した磁気シートの2.15 MA/mにおける往復のトルク曲線を示したものである。このトルク曲線は立方晶の試料を(110)面で測定した際の典型的なトルク曲線と一致した⁸⁾。また、このトルク曲線をフーリエ解析し、 K_1 及び K_2 を求めたところ、

Fig.14 Torque curves of oriented sheet sample prepared by using $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.4}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.05} \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3)$ fine particles.

Table 1 The effect of 2.0% diluted sulfuric acid etching on magnetic properties of $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.4}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.05} \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3)$ spinel ferrite fine particles and average particle size.

	σ_s [$10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m/kg}$] (emu/g)	σ_s [$10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m/kg}$] (emu/g)	H_{cJ} [kA/m] (kOe)	Average Particle Size[nm]
Before Etching	54.5(4 3.34)	28.9(23.02)	531.6(6.68)	46
After Etching	75.5(6 0.11)	57.1(45.41)	939.8(11.81)	37

エッチング前では $K_1 = +6.8 \times 10^4 \text{ J/m}^3$, $K_2 = -2.8 \times 10^4 \text{ J/m}^3$, エッチング後では $K_1 = +16.0 \times 10^4 \text{ J/m}^3$, $K_2 = -6.3 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ であった。また, Fig.15 は同磁気シートにおいて, 測定磁界 2.15 MA/m までの回転ヒステリシス損失の分布を示したものである。エッチング処理前後で比較するとエッチング処理後のほうがエッチング前に比べ損失のピークが高磁界側にシフトしていて, 割合も多くなっていることからエッチング処理を行うことで高保磁力成分の割合が増えることが知られた。エッチング処理前後の微粒子の H_A を直線外挿により求めたところ, エッチング処理前の H_A は 2.90 MA/m, エッチング処理後は 3.20 MA/m となり異方性磁界が大きくなっていることがわかった。またエッチング処理前の回転ヒステリシス積分 R_h は 1.43, エッチング処理後では 1.82 となりいずれもインコヒレント型磁化回転機構であることがわかった。異方性定数, 異方性磁界および磁化回転機構をまとめた表を Table 2 に示す。

4 結 言

本研究では, 組成式 $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.5-x}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5x} \cdot n/2(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ において $n = 1.75 \sim 2.25$, $x = 0 \sim 0.5$, 過剰 NaOH 量を 0.1 ~ 0.7 mol, 流入時間 1 ~ 60 s と変化させ, 反応温度 100 °C として粉末を作製した。このとき最も高い保磁力を示した Co-Ni-Al 系スピ

ネルフェライトは, 組成 $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.4}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.05} \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3)$ で, そのときの作製条件は過剰 NaOH 量 0.5 mol, NaOH 流入時間 1 s であった。そのときの諸特性は $\sigma_s = 54.5 \times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m/kg}$, $\sigma_r = 28.9 \times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m/kg}$, $H_{cl} = 531.6 \text{ kA/m}$, $K_1 = +6.8 \times 10^4 \text{ J/m}^3$, $K_2 = -2.8 \times 10^4 \text{ J/m}^3$, $H_A = 2.90 \text{ MA/m}$, $R_h = 1.43$ であった。また, 得られた粉末を希硫酸濃度 0.5 ~ 3.0% でエッチングしたところ, 希硫酸濃度 2.0% で最も高い保磁力を示し, σ_s , σ_r , H_{cl} の全ての磁気特性が向上することがわかった。そのときの諸特性は $\sigma_s = 75.5 \times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m/kg}$, $\sigma_r = 57.1 \times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m/kg}$, $H_{cl} = 939.8 \text{ kA/m}$, $K_1 = +16.0 \times 10^4 \text{ J/m}^3$, $K_2 = -6.3 \times 10^4 \text{ J/m}^3$, $H_A = 3.20 \text{ MA/m}$, $R_h = 1.82$ で, 一般に知られるスピネルフェライトと比べ高保磁力な特性を有することが知られた。また, 希硫酸でエッチングを行うことによりさらに高い保磁力が得られたが, それは異方性磁界 H_A の増大および回転ヒステリシス損失のピークの高磁界側へのシフト, またそのピークの割合の増大からも確認された。TEM 写真よりエッチング前後の Co-Ni-Al 系スピネルフェライトの粒子の様子を比較したところ, エッチング前の平均粒子径は 46 nm であったのに対し, エッチング後では 37 nm と微細化していることが確認された。また, メスバウアー分光分析からは, 希硫酸エッチングすることによって超常磁性微粒子が消滅することが確認された。以上より, エッチングによる保磁力の増大は微粒子化および超常磁性微粒子の消滅による低保磁力成分の減少であると思われる。

文 献

- 1) E.P.Wohlfarth: Ferromagnetic Materials 2, North-Holland Publishing, Amsterdam, (1980)450.
- 2) E.P.Wohlfarth: Ferromagnetic Materials 3, North-Holland Publishing, Amsterdam, (1982)296.
- 3) S.Sakano, K.Haneda, M.Yokoyama and T.Sato: "Formation and magnetic properties of ultrafine $\text{Me}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($\text{Me} = \text{Mn}^{2+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}) particles", J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy, **46**(1999)1062-1067.
- 4) M.Rajendran, R.C.Pullar, A.K.Bhattacharya, D.Das, S.N.Chintalapudi and C.K.Majumdar: "Magnetic properties of nanocrystalline CoFe_2O_4 powders prepared at room temperature: Variation with crystallite size", J. Magn. Magn. Mater., **232**(2001)71-83.

Fig.15 Rotational hysteresis losses W_r/J_s of sheet sample prepared by using $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.4}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.05} \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3)$ fine particles.

Table 2 The values of K_1 , K_2 , H_A , and R_h of Co-Ni-Al spinel fine particles.

	Concentration of the diluted sulfuric acid [%]	K_1 [$\times 10^5 \text{ J/m}^3$]	K_2 [$\times 10^5 \text{ J/m}^3$]	H_A [MA/m] (kOe)	R_h
Co-Ni-Al	0.5	0.68	-0.28	2.90(36.4)	1.43
	2.0	1.60	-0.63	3.20(40.2)	1.82

Measuring Magnetic Field : 2.15 MA/m (27kOe)

- 5) H.Yamamoto, H.Nishio and N.Yoshida: "Magnetic Properties of Co Spinel Ferrite Fine Particles with High Coercivity Prepared by the Chemical Coprecipitation Method", J. Magn. Soc. Jpn., **28**(2004)102-106.
- 6) H.Yamamoto and Y.Nissato: "Magnetic Properties of Co-Ni Spinel Ferrite Fine Particles With High Coercivity Prepared by the Chemical Coprecipitation Method", IEEE Trans. Magn., **38**(2002)3488-3492.
- 7) H.Yamamoto, H.Nishio and A.Matsuzawa: "Some Properties of Co-Ni-(Mn, Y, Cr) Spinel Fine Particles With Giant Coercivity Synthesized by Chemical Coprecipitation Method", IEEE Trans. Magn., **43**(12)(2007)4064-4070.
- 8) S.Chikazumi: "Physics of Ferromagnetism, vol.II", Syokabo Co., Ltd., (1984)13.
- 9) H.Nishio, H.Humihiko, H.Taguchi and T.Takeishi: "Analysis of Rotational Loss for Sr-ferrite Fine Particles", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **41**(1994)701-704.
- 10) H.Yamamoto and A.Matsuzawa: "Some Properties of Co-Ni-Mn Spinel Ferrite Fine Particles Prepared by the Chemical Coprecipitation Method with Various Preparation Conditions", J. Magn. Soc. Jpn., **31**(2007)322-327.
- 11) Edited by E.P.Wohlfarth: "FERROMAGNETIC MATERIALS, vol.3", NORTH-HOLLAND PUBLISHING COMPANY, (1982)196.