研 究

化学的共沈法による Co-Ni-La 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, 生田 将也

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-La System Spinel Ferrite Fine Particles Prepared by Controlling the Chemical Coprecipitation Method

Hiroshi Yamamoto, Hiroaki Nishio and Masaya Ikuta

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

Received November 19, 2008

SYNOPSIS

An experiment was carried out to investigate the effect of La_2O_3 substitution, molar ratio $n = \{\text{Fe}^{3+}/(\text{Co}^{2+} + \text{Ni}^{2+} + \text{La}^{3+})\}$, concentration of alkali, inflow time of alkali on the magnetic and physical properties of Co-Ni-La system spinel ferrite fine particles prepared by the chemical coprecipitation method without post-annealing. The chemical coprecipitation compositions were chosen according to the formula $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.5-x}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.5x} \cdot n/2(\text{Fe}_2\text{O}_3)$, where x varied between 0 and 0.3 and n varied between 2.00 and 2.75. The typical magnetic properties were saturation magnetization $\sigma_s = 47.5 \times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m/kg}$, residual magnetization $\sigma_r = 25.3 \times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m/kg}$, coercivity $H_{cJ} = 666.1 \text{ kA/m}$. To remove the superparamagnetic substance, the coprecipitation fine particles were etched with dilute sulfuric acid. As a result, in the $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.475}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.0125} \cdot 1.25(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ composition, when the excess NaOH and inflow time were 0.9 mol and 1 s respectively, the following magnetic and physical properties were obtained: $\sigma_s = 75.9 \times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m/kg}$, $\sigma_r = 58.1 \times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m/kg}$, $H_{cJ} = 1004.3 \text{ kA/m}$, $K_1 = 1.96 \times 10^5 \text{ J/m}^3$, $K_2 = -6.4 \times 10^5 \text{ J/m}^3$, and $H_A = 4.00 \text{ MA/m}$.

KEY WORDS

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

1 緒 言

これまで著者らは, Co-Ni系スピネルフェライト並びにNiの一部をZn, Li, Mn, Y, Cr, Al等で置換した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¹⁻⁶⁾. 一方, 六方晶系のフェライト永久磁石でSr-La-Co系, Ca-La-Co系は高保磁力を示す事が知られている^{7,8)}. そこで, Co-Ni系スピネルフェライト微粒子に希土類酸化物である La_2O_3 での置換が可能かどうかを考え, 実験を行ったところ高保磁力になり固溶すること(エネルギー分散型X線分光分析による)が知られたので報告する. また, 得られたCo-Ni-La系スピネルフェライト微粒子には超常磁性微粒子と思われるもやもやした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, そのときの磁氣的, 物理的特性の変化について検討した. さらに, エッチング前後のCo-Ni-La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-La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 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, NaOHの試薬特級である. 実験は組成式 $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.5-x}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.5x} \cdot n/2(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ において $n = 2.00 \sim 2.75$, $x = 0 \sim 0.3$ 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中和分より $0.4 \sim 1.1 \text{ mol}$ 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 $1 \sim 60 \text{ s}$ 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

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

間ごとに5回), ろ過, 乾燥(80°C 12時間)を行い Co-Ni-La 系スピネルフェライト微粒子を作製した。

次に, 希硫酸を用いたエッチングを行った。その実験工程は, 得られたCo-Ni-La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-La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。その工程は, まず原材料となる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(1:6.21:6.21:2.59の割合で混合し, 混合溶液を生成した。その後, その溶液にCo-Ni-La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, 磁性塗料を作った。得られた塗料をドクターブレード法により厚さ15 μm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する事で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^{9,10)}。

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

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

さらに, シートを配向した方向を 0° としたとき, 回転ヒステリシス損失 W_r は次式で表される^{9,10)}。

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

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^{9,10)}。

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

以上より, (2)式及び(3)式より求めた W_r/J_s を印加磁界 2.15 MA/m まで測定し, 外挿値より異方性磁界 H_A を求めた。

3 実験結果並びに考察

3.1 Co-Ni-La 系スピネルフェライト微粒子の磁気特性

Fig.2 は, 組成式 $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.5-x}(\text{La}_2\text{O}_3)_{x/2} \cdot n/2(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ において過剰 NaOH 量 0.5 mol, NaOH 流入時間 10 s 一定とし, $n = 2.00 \sim 2.75$, $x = 0 \sim 0.3$ と変化させたときの磁気特性を示したものである。 n の変化は従来の実験で粒子径が変化することが知られている⁴⁾。図からわかるように, 飽和磁化 σ_s は $n = 2.00, 2.25$ においては x の増加に伴い減少する傾向を示し, $n = 2.50$ においては $x = 0.0125$ のとき, $n = 2.75$ においては $x = 0.05$ のときにそれぞれ最大値を示し, その後減少する傾向を示した。残留磁化 σ_r は $n = 2.00$ においては x の増加に伴い減少する傾向を示し, $n = 2.25, 2.50$ においては $x = 0.025$ のとき, $n = 2.75$ においては $x = 0.05$ のときにそれぞれ最大値を示し, 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Laの置換によりピークが異なり、 $n=2.5, 2.75$ において比較的高い保磁力を示した。その中でも比較的高い σ_s 、 σ_r が高く、最も高い保磁力 $H_{cj} = 581.8 \text{ kA/m}$ を示した組成は $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.475}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.0125} \cdot 1.25(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ であった。この保磁力の値は、これまでのどの実験値¹⁻⁶⁾より大きいことが知られた。このように各 x 値、 n 値において磁気特性の差異が見られたのは、後述の平均粒径の変化が寄与しているものと考えられる。また、組成式 $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.5-x}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.5x} \cdot n/2(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ において、各 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.3は $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.5-x}(\text{La}_2\text{O}_3)_{x/2} \cdot n/2(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 組成において $x=0.025$ 一定とし、 $n=2.00 \sim 2.50$ と変化したときのX線回折図形である。

次に、 $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.475}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.0125} \cdot 1.25(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 組成において過剰NaOH量を $0.4 \sim 1.1 \text{ mol}$ と変化したときの磁気特性をFig.4に示す。このとき、NaOHの流入時間は 10 s 一定とした。実験で過剰NaOH量の値は磁気特性の特に保磁力に大きく影響することが知られている¹⁻⁶⁾。図からわかるように、 σ_s 、 σ_r は過剰NaOH量 1.0 mol まで増加し、以降減少する傾向を示した。 H_{cj} は過剰NaOH量 0.9 mol まで増加し、以降減少する傾向を示した。なお、磁気特性が良好であった過剰NaOH量 0.9 mol のとき、その混合溶液のpHの値は $13.4 \sim 13.6$ であった。また、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。

そこで、次に流入時間を変化させた実験を行った。流入時間が長くなると他の化合物ができる事が確認されている³⁾。

Fig.3 X-ray diffraction patterns of $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.475}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.0125} \cdot n/2(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ spinel ferrite fine particles.

Fig.5は $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.475}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.0125} \cdot 1.25(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 組成において過剰NaOH量を 0.9 mol 一定とし、NaOH流入時間を $1 \sim 60 \text{ s}$ と変化したときの磁気特性を示す。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} は流入時間の増加に伴い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

Fig.4 Effect of excess NaOH value on magnetic properties of $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.475}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.0125} \cdot 1.25(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ spinel ferrite fine particles.

Fig.5 The effect of inflow time on magnetic properties of $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.475}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.0125} \cdot 1.25(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ spinel ferrite fine particles.

された。以降、組成式 $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.475}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.0125} \cdot 1.25(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 、過剰 NaOH 量を 0.9 mol、流入時間 1 s を最適作製条件として実験を行った。また、そのときの磁気特性は $\sigma_s = 47.5 \times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m/kg}$ 、 $\sigma_r = 25.3 \times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m/kg}$ 、 $H_{cJ} = 666.1 \text{ kA/m}$ であった。これは Co-Ni-(Zn, Li, Mn, Y, Cr, Al) 系スピネルフェライトに比べ H_{cJ} が高い事がわかった¹⁻⁶⁾。

Fig.6は組成 $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.475}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.0125} \cdot n/2(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ において n を 2.0~2.5 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 0.9 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 34 nm, 41 nm, 43 nm であることが確認された。なお、平均粒子径は、TEM 写真により約 200 個の平均を取った。その結果、 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^{4,6)}と同様な傾向であった。また、写真からはややもやした粒子群が確認され、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-La 系スピネルフェライト微粒子の諸特性に及ぼす影響

次に超常磁性微粒子を取り除くために、最適作製条件により作製した粉末に希硫酸を用いてエッチングを行い、そのときに及ぼす磁氣的、物理的特性について検討した。Fig.7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。

Fig.6 TEM photographs of $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.475}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.0125} \cdot n/2(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ spinel ferrite fine particles.

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 1.0% で最高値を取り、以降減少する傾向を示した。一方、 H_{cJ} は希硫酸濃度が高くなるにつれ増加した。これは、粒子が小さくなった事や、試料の表層部が削られ内部との組成に差異が生じたためにコアシェル状態となった事で H_{cJ} が増加したのではないかと考えられるが、詳細は不明である⁹⁾。また、希硫酸濃度が 2.0% で $H_{cJ} = 1265.3 \text{ kA/m}$ と高く、Co-Ni-Al 系スピネルフェライトに比べ 30% 程度高かった⁹⁾。

これらの試料のエッチング前と希硫酸濃度 1.0% でエッチングした後を比較した X 線回折図形を Fig.8 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 を最小二乗法より求めたところ $8.38 \text{ \AA}$ であることがわかった。これは Co-Ni スピネルフェライトとほぼ同じ値であり¹¹⁾、Co-Ni スピネルフェライトに少量の La 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。La の固溶の検証は、X 線回折図形より La 置換量 $x = 0.2$ とした時における格子定数を算出したところ $8.65 \text{ \AA}$ であり、角度が低角度側にシフトしていることがわかり、またエネルギー分散型 X 線分光分析(EDS: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)により La の存在が確認されたことから、Co-Ni スピネルフェライトに La が固溶していると考えられる。

Fig.7 Effect of the diluted sulfuric acid etching on magnetic properties of $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.475}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.0125} \cdot 1.25(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ spinel ferrite fine particles.

Fig.8 X-ray diffraction patterns of $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.475}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.0125} \cdot 1.25(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ spinel ferrite fine particles.

次に、Co-Ni-La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.9,10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もやもやした粒子群が確認されたが、エッチング後ではそれらもやもやした粒子群が除去されていることが確認された。Fig.8においてエッチング後のX線回折図形におけるノイズの減少はこのためであると考えられる。Fig.9およびFig.10におけるCo-Ni-La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43 nmであるのに対しエッチング後では約38 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もやもやした粒子群だけでなくCo-Ni-La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 $174 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{kg}$ であるのに対し、エッチング後では $36 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{kg}$ 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

Fig.9 TEM photograph of $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.475}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.0125} \cdot 1.25(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ fine particles before etching.

Fig.10 TEM photograph of $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.475}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.0125} \cdot 1.25(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ fine particles after etching.

の減少は表面積の大きいもやもやした粒子群が除去されていることを示唆している。

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bauer分光分析を行った。Fig.11は、エッチング前とエッチング後のメスbauer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と両サイドにダブルレットが見られたが、エッチング後ではこれらがなくなって、強磁性成分だけになった。これによりエッチング前に見られたもやもやした粒子群は超常磁性微粒子であることが確認された。

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、また

Fig.11 Mössbauer spectra of $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.475}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.0125} \cdot 1.25(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ spinel ferrite fine particles before etching (a) and after 1.0% diluted sulfuric acid etching (b).

粒子径が小さくなっ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.12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最大印加磁界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⁹⁾。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、エッチング前では $K_1=+0.79 \times 10^5 \text{ J/m}^3$, $K_2=-2.3 \times 10^5 \text{ J/m}^3$, エッチング後では $K_1=+1.96 \times 10^5 \text{ J/m}^3$, $K_2=-6.4 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ であった。エッチング後に同程度の磁気特性を示したCo-Ni-Al系スピネルフェライト微粒子では $K_1=$

Fig.12 Torque curves of oriented sheet sample prepared by using $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.475}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.0125} \cdot 1.25(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ fine particles.

Fig.13 Rotational hysteresis losses Wr/Js of sheet sample prepared by using $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.475}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.0125} \cdot 1.25(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ fine particles.

$+1.60 \times 10^5 \text{ J/m}^3$, $K_2=-6.3 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ と報告⁶⁾されており、本実験で求められた K_1 及び K_2 は共にほぼ同じ値となっていることが確認された。また、Fig.13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

Table 1 The effect of 1.0% diluted sulfuric acid etching on magnetic properties of $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.475}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.0125} \cdot 1.25(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ spinel ferrite fine particles and average particle size.

	$\sigma_s [10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m/kg}]$ (emu/g)	$\sigma_r [10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m/kg}]$ (emu/g)	$H_{cj} [\text{kA/m}]$ (kOe)	Average Particle Size[nm]
Before Etching	47.5(37.8)	25.3(20.1)	666.1(8.37)	43
After Etching	75.9(60.4)	58.1(46.3)	1004.3(12.62)	38

Table 2 The values of K_1 , K_2 , H_A , and R_h of Co-Ni-La 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-La		0.79	-2.3	3.4(42.7)	1.27
	1.0	1.96	-6.4	4.0(50.3)	1.89

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

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3.40 MA/m、エッチング処理後は4.00 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1.27、エッチング処理後では1.89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

本実験をまとめると次のようである。

- (1) 組成式 $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.5-x}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.5x} \cdot n/2(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ において $n = 2.00 \sim 2.75$, $x = 0 \sim 0.3$, 過剰 NaOH 量を $0.4 \sim 1.1 \text{ mol}$, 流入時間 $1 \sim 60 \text{ s}$ 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-La 系スピネルフェライトは、組成 $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.475}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.0125} \cdot 1.25(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ で、そのときの作製条件は過剰 NaOH 量 0.9 mol , NaOH 流入時間 1 s であった。諸特性は $\sigma_s = 47.5 \times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m/kg}$, $\sigma_r = 25.3 \times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m/kg}$, $H_{cl} = 666.1 \text{ kA/m}$, $K_1 = +0.79 \times 10^5 \text{ J/m}^3$, $K_2 = -2.3 \times 10^5 \text{ J/m}^3$, $H_A = 3.40 \text{ MA/m}$, $R_h = 1.27$ であった。この保磁力はこれまでの Co-Ni-(Zn, Li, Mn, Y, Cr, Al) 系スピネルフェライトよりも $20 \sim 30\%$ 大きい値であった。
- (2) 共沈で得られた粉末を希硫酸濃度 $0.5 \sim 3.0\%$ でエッチングしたところ、 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。希硫酸濃度 1.0% における諸特性は $\sigma_s = 75.9 \times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m/kg}$, $\sigma_r = 58.1 \times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m/kg}$, $H_{cl} = 1004.3 \text{ kA/m}$, $K_1 = +1.96 \times 10^5 \text{ J/m}^3$, $K_2 = -6.4 \times 10^5 \text{ J/m}^3$, $H_A = 4.00 \text{ MA/m}$, $R_h = 1.89$ であった。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。
- (3) TEM写真よりエッチング前後のCo-Ni-La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43 nmであったのに対し、エッチング後では38 nmと小さくなっていることが確認された。

- (4) 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。

文 献

- 1) 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.
- 2) H. Yamamoto, H. Nishio, and N. Wakamura: "Magnetic Properties of Co-Ni-Zn System Spinel Ferrite Fine Particles Prepared by the Chemical Coprecipitation Method", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 50(2003)870-874.
- 3) H. Yamamoto, H. Nishio, and K. Kanaya: "Examination of Manufacturing Condition for Co-Ni Spinel Fine Particles Prepared by Chemical Coprecipitation, and Some Properties of Co-Ni-Li Spinel Fine Particles", J. Magn. Soc. Jpn., 30(2006)157-161.
- 4) 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.
- 5) 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(2007)4064-4070.
- 6) H. Yamamoto, H. Nishio, and H. Nishizaki: "Magnetic Properties of Co-Ni-Al System Spinel Ferrite Fine Particles Prepared by Controlling the Chemical Coprecipitation Method", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 55(2008)415-422.
- 7) H. Yamamoto and H. Seki: "Magnetic Properties of Sr-La-Co M-type Ferrite Fine Particles Prepared by Chemical Coprecipitation Method", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 47(2000)155-159.
- 8) Y. Kobayashi, S. Hosokawa, E. Oda, and S. Toyota: "Magnetic Properties and Composition of Ca-La-Co M-type Ferrites", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 55(2008)451-456.
- 9) S. Chikazumi: "Physics of Ferromagnetism, vol. II", pp. 13 (Syokabo Co., Ltd.).

- 10) 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.
- 11) Edited by E.P. Wohlfarth: "FERROMAGNETIC MATERIALS, vol. 3", NORTH-HOLLAND PUBLISHING COMPANY, (1982)pp.196.