研 究

コバルト添加酸化鉄の磁気的性質 (第1報)*

——コバルト固溶酸化鉄の保磁力の経時変化と転写——

岸本 幹雄**, 平田 純一**, 端山 文忠**

Mikio Kishimoto, Junichi Hirata and Fumitada Hayama: Magnetic Properties of Cobalt-Contained Iron Oxides (Part 1) —Coercivity Variation with a Lapse of Time and Printing Effect of Cobalt-Substituted Iron Oxides—

The variation of coercivity in annealing at 60°C and the printing effect of cobalt-substituted iron oxides with various contents of Fe^{2+} were examined. Except the samples containing Fe^{2+} less than 1 wt% the coercivity increased with annealing at 60°C, and the samples containing more Fe^{2+} showed higher coercivity. The increase of coercivity was attributed to the magnetic anisotropy induced in cobalt-substituted iron oxides by the spontaneous magnetic field of shape anisotropy. The existence of Fe^{2+} was considered to facilitate the migration of Co^{2+} . The printing effect of cobalt-substituted iron oxides decreased with an increase of the annealing period at 60°C. The increase of Fe^{2+} content in samples resulted in the increase of printing effect. This printing effect was explained by the magnetic anisotropy induced in the direction of printing field.

(Received July, 15 1978)

I ま え が き

磁気テープは常に記録の高密度化、高性能化が指向されている。記録の高密度、高性能化をはかるためには、短波長記録の特性を向上させることが重要である。短波長記録の特性は、テープの保磁力によって大きく左右され、普通保磁力が高くなるほど特性は向上する。現在、磁気テープ用磁性粉として一般に用いられているのは、粒径 0.5 μm 程度の針状 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子であり、この $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子で出しうる保磁力は、現状では 470 Oe 程度である¹⁾。通常目的ではこの程度の保磁力で十分であるが、短波長記録特性を重視する高性能カセットテープや高密度ビデオテープにおいてはまだ不足である。

そこで高保磁力化のために、コバルトを酸化鉄に添加して、その結晶異方性により保磁力を増加させる方法が注目されている。この方向の利点は、コバルト添加量を増減させることにより、保磁力を 400 Oe から 1500 Oe 程度まで広い範囲で増減させることができることである。このコバルト添加酸化鉄には、大きくわけて 2 種類ある。一つは、コバルトを酸化鉄内部に均一に固溶させたものであり、他の一つは、コバルトを含む酸化物の層を酸化鉄の表面付近に形成させたものである。このうちで、コバルト固溶酸化鉄は、かなり以前から高保磁力磁性粉として検討され²⁾、その製造法についても多くの方法が報告されている³⁻⁵⁾。しかし、このコバルト固溶酸化鉄を

用いて作った磁気テープは、保磁力が経時変化する、転写特性が悪い、加熱減磁⁶⁾、加圧減磁^{7,8)}など、磁気特性が熱的、経時的に不安定である欠点をもっている。

本報では、このコバルト固溶酸化鉄の磁気特性の不安定性の原因として、酸化鉄の Fe^{2+} の量に着目し、コバルト固溶量は同じで Fe^{2+} 量の異なる試料について、保磁力の経時変化、転写効果の測定を行い、これらの不安定性におよぼす Fe^{2+} 量の影響について検討した。

II 実験方法

II-1 試料の作製

クエン酸ナトリウムと硫酸コバルトの所定量を溶解した水溶液中に、粒径約 0.4 μm 、軸比 6、保磁力 420 Oe の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ をよく分散させたのち、オートクレーブ中に入れ、220°C で 3 時間反応させた。この水熱反応により、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は還元され、コバルトは酸化鉄内部にほぼ均一に固溶された。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の還元度は、クエン酸ナトリウムの量により調整した。本研究では、 Fe_3O_4 に近い還元度をもち、コバルト固溶量が鉄に対して 1.8 wt% のコバルト固溶酸化鉄を作製した。次に、このコバルト固溶酸化鉄を 100~180°C の温度で空气中徐酸化して、 Fe^{2+} 量の異なる 8 種類の試料を作製した。

* 昭和53年5月本協会春季大会にて発表、昭和53年7月15日受理

** 日立マクセル(株)技術研究所、〒618 京都府乙訓郡大山崎町小泉1

II-2 保磁力の経時変化の測定

コバルト固溶酸化鉄は、試料作製後室温に放置しておくだけで保磁力は変化する。そこで、保磁力の経時変化を測定する前に、出発点を決める目的で試料をガラス管に真空封入して 150°C で 30 分間加熱したのち液体窒素で急冷した。この加熱急冷処理直後に室温で測定した保磁力の値を出発値とした。

次に、この試料を 60°C の恒温槽中に保持してエージングを行った。その後適当な時間間隔で試料を取り出し、室温で保磁力を測定して経時変化を調べた。なお、エージング中、試料はすべてガラス管に真空封入した。

II-3 転写効果の測定

転写は、磁気テープの任意の部分に強い信号を記録し、これをリールに巻いておくと、記録した部分が発生する磁界のため、それに接して巻かれた磁気テープが磁化される現象である⁹⁾。転写は、複雑な製造工程を経て作製された磁気テープについて得られるものである。磁気テープ作製以前に、磁性粉の状態で転写量を予言できればきわめて便利である。端山¹⁰⁾らは、磁性粉の弱磁界中での磁気余効をトルクメータで測定した結果が、その磁性粉を用いて作った磁気テープの転写効果と一義的に関係づけられることを報告している。本研究では、磁性粉の磁気余効を試料振動型磁力計を使って測定し、転写効果を調べた。以下にその方法を述べる。

リールに巻いてあるテープの発生する転写磁界は約 40 Oe と計算されるので¹⁰⁾、ヘルムホルツコイルにより 40 Oe の直流磁界を発生させる。このヘルムホルツコイルを 60°C の恒温槽に入れ、直径 6 mm、高さ 3 mm の円筒形容器につめた磁性粉試料を、コイルの中央に保持して磁化させる適当な時間磁化させたのち、室温に取り出し、試料に生じた残留磁化量 I_{rp} を測定する。最後に、この試料に 10 kOe の磁界をかけて飽和磁化し、飽和残留磁化量 I_{rs} を測定する。転写効果は、 I_{rp}/I_{rs} を $-20 \log I_{rp}/I_{rs}$ に代入して、単位を dB として求めた値から類推した。

III 実験結果および考察

III-1 保磁力の経時変化と Fe^{2+} 量との関係

Table 1 は、コバルト固溶量が鉄に対して 1.8 wt% で、 Fe^{2+} 量の異なる 8 種類の試料の $\text{Fe}^{2+}/\text{total Fe}$ 、飽和磁

Fig. 1 Variation of coercivity by annealing at 60°C for cobalt-substituted iron oxides with various contents of Fe^{2+} .

化量 I_s 、加熱急冷処理直後の保磁力 H_c を示す。Fig. 1 は、これらの試料を 60°C でエージングを行って保磁力の経時変化を調べた結果である。 $\text{Fe}^{2+}/\text{total Fe}$ が 0.23 の試料 a の保磁力の出発値は 504 Oe であるが、16 時間エージングを行うことにより 564 Oe に増加する。エージング時間が長くなると保磁力はさらに増加するが、3620 時間のエージングによりほぼ飽和する。 $\text{Fe}^{2+}/\text{total Fe}$ が 0.19, 0.17, 0.13 の試料 b, c, d はほとんど同じ傾向の保磁力の経時変化を示し、3620 時間エージングを行ってもまだ飽和しない。 $\text{Fe}^{2+}/\text{total Fe}$ が 0.10, 0.07, 0.05 の試料 e, f, g の保磁力は、エージングを行うと最初少し減少し、その後増加する。また 3620 時間エージングを行ってもまだ増加の傾向を示す。試料 b~g の保磁力の出発値は 475~500 Oe で、 Fe^{2+} 量にあまり依存しないが、保磁力の増加の程度は Fe^{2+} 量の多い試料ほど大きい。 $\text{Fe}^{2+}/\text{total Fe}$ が 0.01 で Fe^{2+} をほとんど含まない試料 h の保磁力は、3620 時間エージングを行ってもほとんど変化しない。

$\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ で表わされるコバルトフェライトは磁界中冷却効果をもつことが知られている¹¹⁾。この物質では、 Co^{2+} は結晶格子の B 位置とよばれる場所に入っているが、外部磁界の影響下では 4 種類の B 位置のどれかに選択的に入り、それにとまった方向の誘導異方性が発生すると考えられている。この Co^{2+} の移動のしやすさを

Table 1 Fe^{2+} content, saturation magnetization I_s , and starting value of coercivity H_c of cobalt-substituted iron oxides.

sample	a	b	c	d	e	f	g	h
$\text{Fe}^{2+}/\text{total Fe}$	0.23	0.19	0.17	0.13	0.10	0.07	0.05	0.01
I_s (emu/g)	83.2	81.2	80.1	78.2	76.5	74.7	73.6	73.2
H_c (Oe) starting value	504	500	496	491	490	489	475	409

左右するものとして、陽イオン空孔濃度、 Fe^{2+} 量が考えられている。Iida¹²⁾ は $\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{2.75}\text{O}_4$ で表わされる試料において、陽イオン空孔濃度が高くなるほど Co^{2+} は移動しやすくなることを報告している。 Fe^{2+} は Fe^{3+} と電子交換を行うことにより Co^{2+} の移動を容易にすることが予想されているが¹⁴⁾、Yanase¹³⁾ は Ni-Zn フェライトについてディスアコモデーションを調べ、 Fe^{2+} が多くなるほど緩和時間が短くなることを報告している。

コバルト固溶酸化鉄の場合には粒子は針状形をしているので、形状異方性による自発磁界が存在する。また、現在磁気テープに用いられているコバルト固溶酸化鉄のほとんどは $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と Fe_3O_4 の中間酸化状態にあるため、 Fe^{2+} とまた高濃度の陽イオン空孔が存在する。こ

のようにコバルト固溶酸化鉄は誘導異方性が発生しやすい条件を備えている。

Fig. 1 に示すエージングによる保磁力の増加は、 Co^{2+} が粒子の長手方向を向いた自発磁界によりエネルギー的に安定な位置へ移動し、その結果粒子の長手方向に誘導異方性が発生することが原因であると考えられる。Fig. 1 において、960時間エージングを行った時点では Fe^{2+} 量の多い試料ほど大きな保磁力を示す。このことは、 Fe^{2+} は Co^{2+} の移動を容易にする作用をもっていることを示している。 Fe^{2+} のほとんど存在しない試料がエージングによる保磁力の変化を示さないのは、 Co^{2+} がほとんど移動できず、そのため誘導異方性が発生しないためであると考えられる。3620時間エージングを行った

Fig. 2 Relation between $-20 \log I_{rP}/I_{rs}$ and maintaining period of time at 60°C under magnetic field of 40 Oe for the cobalt-substituted iron oxide samples after heating for 30 min at 150°C (a), after annealing for 16 h (b), 68 h (c), 960 h (d), and 3620 h (e) at 60°C .

時点で, $\text{Fe}^{2+}/\text{total Fe}$ が 0.19~0.05 の試料 $b \sim g$ の保磁力がまだ増加の傾向にあるのは Co^{2+} がまだ移動を完了していないためと考えられる。3620時間エージングを行った時点で, 試料 a より Fe^{2+} 量の少ない試料 b, c が試料 a より大きな保磁力を示す原因は, 今のところ不明である。また, 試料 $e \sim g$ の保磁力が, 16時間, 68時間のエージングにより出発値の保磁力より低下する原因も不明である。

III-2 転写効果と Fe^{2+} 量との関係

Fig. 2 (a) は, Table 1 に示す試料について, 加熱急冷処理直後に, Fig. 2 (b)~(e) は, それぞれ加熱急冷処理後 16時間, 68時間, 960時間, 3620時間エージングを行ったのちに測定した $-20 \log I_{rp(80)}/I_{rs}$ と保持時間との関係を示す。加熱急冷処理直後の試料も, エージングを行った試料も, いずれの試料も $-20 \log I_{rp(80)}/I_{rs}$ は保持時間とともに減少し, Fe^{2+} 量の多い試料ほどその減少の程度は大きい。

著者らは, これまでに本報告の方法により磁性粉の状態で測定した $-20 \log I_{rp(80)}/I_{rs}$ と, その磁性粉を用いて作った磁気テープの転写値とを比較したところ, 80分間保持して得られた $-20 \log I_{rp(80)}/I_{rs}$ が磁気テープの転写値にはほぼ等しい値を示すことを見出した。そこで本報告では, 80分間保持して得られた $-20 \log I_{rp(80)}/I_{rs}$ ($-20 \log I_{rp(80)}/I_{rs}$) から磁性粉の転写効果について検討した。Fig. 3 は $-20 \log I_{rp(80)}/I_{rs}$ と保磁力の関係を示す。同じ大きさの保磁力をもった試料については, エージング時間の短い試料ほど $-20 \log I_{rp(80)}/I_{rs}$ は小さくなり, 転写されやすくなることを示している。エージング時間が同じ試料については, 保磁力が大きくなると $-20 \log I_{rp(80)}/I_{rs}$ は小さくなる傾向を示す。コバルトを含まない $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子の転写は, 微細な粒子が熱エネルギーの助けをかりて, 弱磁界中で磁化反転をおこす熱ゆらぎ磁気余効が原因であると考えられている⁹⁾。Fig. 4 は,

Fig. 3 Relation between $-20 \log I_{rp(80)}/I_{rs}$ and coercivity for cobalt-substituted iron oxide samples with various annealing periods of time at 60°C.

保磁力の異なる $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子について, $-20 \log I_{rp(80)}/I_{rs}$ と保磁力との関係を調べた結果である。保磁力が大きくなるほど $-20 \log I_{rp(80)}/I_{rs}$ は大きくなり, Fig. 3 に示すコバルト固溶酸化鉄の場合と逆の傾向を示す。このように, コバルト固溶酸化鉄の転写は, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子の場合のように熱ゆらぎ磁気余効では説明できない。Fig. 5 は, コバルト固溶酸化鉄の $-20 \log I_{rp(80)}/I_{rs}$ を Fe^{2+} 量に対してプロットした結果である。3620時間エージングを行った試料は, $\text{Fe}^{2+}/\text{total Fe}$ が 0.06 付近で $-20 \log I_{rp(80)}/I_{rs}$ の極大値を示すが, その他の試料は, Fe^{2+} 量が多くなるほど $-20 \log I_{rp(80)}/I_{rs}$ は小さくなり, 転写されやすくなることを示している。

以上の結果から, コバルト固溶酸化鉄の転写の原因について次のように考えている。転写効果の測定において, 試料は 60°C の温度で, 40 Oe の磁界中に保持されている。そこで, Co^{2+} は 40 Oe の磁界によっても移動し, 40 Oe の磁界方向にも誘導異方性が発生することが考えられる。そうすると, 40 Oe の磁界方向は, コバルトを

Fig. 4 Relation between $-20 \log I_{rp(80)}/I_{rs}$ and coercivity for $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ samples.

Fig. 5 Relation between $-20 \log I_{rp(80)}/I_{rs}$ and Fe^{2+} content for cobalt-substituted iron oxide samples with various annealing periods of time at 60°C.

含まない酸化鉄よりも磁化されやすい方向になる。ところで、 Co^{2+} の移動は Fe^{2+} 量が多くなるほど容易になるので、40 Oe の磁界方向に発生する誘導異方性は Fe^{2+} 量が多くなるほど大きくなり、その方向がより磁化されやすい方向になると考えられる。したがって、 Fe^{2+} 量が多くなるほど転写磁界方向に生じる残留磁化量は大きくなり、転写されやすいという結果が得られたと考えている。

IV ま と め

コバルト固溶酸化鉄の保磁力の経時変化と転写の原因について調べた結果、次のことがわかった。

- 1) 60°C のエージングにより保磁力は増加し、その増加の程度は Fe^{2+} 量の多い試料ほど大きい。
- 2) 保磁力の経時変化は、針状粒子の自発磁界により Co^{2+} が結晶格子内を移動して、誘導異方性が発生することが原因であると考えられる。
- 3) 試料中の Fe^{2+} 量が多くなるほど転写されやすくなる。
- 4) コバルト固溶酸化鉄の転写は、転写磁界方向に誘

導異方性が発生して、その方向が磁化されやすい方向になることが主な原因であると考えられる。

文 献

- 1) Y. Yada, S. Miyamoto, and H. Kawagoe: IEEE Trans. Magn., **9** (1973), 185.
- 2) D. E. Speliots, J. R. Morrison, and G. Bate: Proc. International Conf. on Magnetism Nottingham (1963), 623, Inst. Phys. and Phys. Soc. London.
- 3) 信岡, 安藤, 端山: 大工試季報, **14** (1963), 24.
- 4) 工業技術院: 特公 昭35-15638.
- 5) 工業技術院: 特公 昭48-15759.
- 6) 北本: 粉体粉末冶金協会 フェライトセミナー, S 46, 7, p. 8.
- 7) 北本, 笹沢, 横山, 村松: 電子通信学会磁気記録研究会資料 MR 74-34
- 8) 小川, 飯田, 石田: 電子通信学会技術研究報告 MR 76-28
- 9) 端山, 杉塚: 粉体および粉末冶金, **12** (1965), 34.
- 10) 端山, 杉塚, 副島: 応用物理, **35** (1966), 797.
- 11) R. F. Penoyer and L. R. Bickford: Phys. Rev., **108** (1957), 271.
- 12) S. Iida and T. Inoue: J. Phys. Soc. Japan, **17** Suppl. B-1 (1962), 281.
- 13) A. Yanase: J. Phys. Soc. Japan, **17** (1962), 1005.

分 科 会

焼結金属分科会第1, 4 合同小委員会

日 時: 昭和54年3月9日

会 場: 金属材料技術研究所

議 題: 「鉄基焼結合金の強さ」

- 1) 焼結鍛造含 Cr 低合金鋼の衝撃値に及ぼす空隙の影響
金材技研 鰐川 周治

Cr 0.65% の表層が多孔質で内部が密な球状鋼粉を成形、焼結後、鍛造、再焼結を行い、それら諸条件が鋼の衝撃特性にどうきくか、検討した。この種の原料粉を用いた場合、焼結鍛造材の衝撃値は粒子表層部に存在した微空隙 ($<2\mu\text{m}$) 量、形状に関係するとみられ、焼結および再焼結を高温、長時間行うほど上昇した。焼結、再焼結を 1250°C , 30 min 行った密度 7.78 g/cm^3 の鋼の衝撃値は $17\text{ kg}\cdot\text{m/cm}^2$ で、同組織の溶製鋼の値にほぼ等しい。

- 2) Ni, Mn を含む不均一組織焼結鋼の強さ

金材技研 武田 徹

30 Ni, 20 Mn, 50 Fe 合金粉を Fe 粉に配合し、配合量と焼結体の機械的性質の関係を調べ、合金粉配合量20～

30%の場合に引張強さの最大値が生じること、またこの最大値は密度上昇に伴って低配合率側に移行することを認めた。焼結鍛造材では最大値が配合量10%にあり、引張強さは同組成の均一組織合金とほぼ等しい。

- 3) 鉄系焼結体の α 相形成元素の添加による強化

——Sn, Si, P の場合——

三菱金属中研 河野 通

Fe 粉に α 相形成元素 Sn, Si, P を添加し、合金化の模相、密度(寸法)変化、機械的性質などに及ぼす影響を総括して論じた。P の添加に Master Mix 法を適用すると焼結体の延性が大きく改善されること、Sn 添加の場合、 γ 相域で焼結すると、すぐれた機械的性質が得られたなどの結果は興味深い。

- 4) 鉄-銅焼結合金における延性低下の原因とその対策
早大鋳研 渡辺 侑尚

Fe-Cu 焼結合金の延性低下は組織的には Fe 粒子間ネックや結晶粒界に Cu 液相が浸入した場合に生じる。これを防止するため、 $1083^\circ\sim 1094^\circ\text{C}$ で焼結し、空隙周辺およびネックを主に固相焼結で強化する方法を提案した。さらにこの方法を工業化する場合の炉の加熱過程にも論及した。