研 究

γ -Fe₂O₃-Fe₃O₄ 系中間酸化鉄の保磁力*

岸本 幹雄**, 安藤 晴夫**, 北岡 進**

Mikio Kishimoto, Haruo Ando and Susumu Kitaoka: Corecivity of Intermediary Iron Oxides in the γ -Fe₂O₃-Fe₃O₄ System

Acicular γ -Fe₂O₃ particles were coated with an oxide layer composed of almost all the Fe₃O₄ by the treatment in alkali solution containing Fe²⁺ at 45°C. The coercivity of the obtained particles decreased lineally with increasing Fe²⁺ content in the coated oxide layer. When the coated oxide layer was removed by soaking the particles in hydrochloric acid, the coercivity of γ -Fe₂O₃ particles was recovered to their normal value. Furthermore the coercivity of the coated particles was greatly enhanced by the heat-treatment in evacuated glass capsule at 50 to 300°C, and higher values were obtained by the heating at higher temperatures. The increase of coercivity was considered to be due to the formation of γ -Fe₂O₃-Fe₃O₄ solid solution by the heat-treatment. The variation of coercivity with the lapse of time observed in the particles annealed at 60°C was small compared with that of γ -Fe₂O₃-Fe₃O₄ solid solution. When the particles were heated at 300°C, however, a remarkable variation of coercivity as shown in γ -Fe₂O₃-Fe₃O₄ solid solution was observed.

(Received March 9, 1982)

I ま え が き

γ -Fe₂O₃ と Fe₃O₄ との中間酸化状態の酸化鉄が、特異な磁気的性質を示すことは、よく知られている¹⁻⁵⁾。特に、試料作製後、保磁力が時間の経過とともに増加していく現象については、詳しく調べられている¹⁻³⁾。これらの中間酸化鉄は、 γ -Fe₂O₃ と Fe₃O₄ との固溶体であり、Fe²⁺ イオンは、酸化鉄内部にはほぼ均一に分布していると考えられる。

著者らは、 γ -Fe₂O₃ 粒子を、Fe²⁺ イオンを含む水溶液中で加熱反応させることにより、 γ -Fe₂O₃ と Fe₃O₄ との中間酸化鉄を作製した。この中間酸化鉄は、 γ -Fe₂O₃-Fe₃O₄ 系固溶体とは異なり、 γ -Fe₂O₃ 粒子の表面に、Fe₃O₄ に近い組成をもった酸化鉄が形成されていると考えられる。このような構造をもった中間酸化鉄に関しては、これまでほとんど報告されていない。本報では、この中間酸化鉄の磁気特性について調べ、 γ -Fe₂O₃-Fe₃O₄ 系固溶体の磁気特性と比較、検討した結果について報告する。

II 実験方法

出発原料には、粒子径約 0.4 μ m、軸比約 8、保磁力 342 Oe の γ -Fe₂O₃ 粒子を用いた。所定量の硫酸第一鉄を溶解した水溶液中に、この γ -Fe₂O₃ 粒子を加え、よく分散させたのち、NaOH 水溶液を加えて、Fe²⁺ の水酸化物を沈殿させた。次に、このけんだく液を、攪拌しながら空気中で、45°C に加熱して 4 時間反応させた。得

られた試料は、水洗したのち、空气中 40°C で乾燥させた。硫酸第一鉄の添加量を変えることにより、Fe²⁺ 含有量 (Fe²⁺/total Fe) の異なる 4 種類の中間酸化鉄を作製した。

磁気特性としては、Fe²⁺ 含有量と保磁力の関係、試料をガラス管に真空封入して、50°C~300°C の温度で、1 時間、熱処理することによる保磁力の変化、および試料を、60°C で長時間保持することによる保磁力の変化を調べた。

III 実験結果および検討

III-1 粒子の形状

Photo. 1 (a) は、原料の γ -Fe₂O₃ の電子顕微鏡写真を、(b) は、Fe²⁺ 含有量が 9.3 wt % の中間酸化鉄の電子顕微鏡写真を示す。中間酸化鉄も、針状形粒子から成り立っており、 γ -Fe₂O₃ に比較して、形状の変化は認められない。中間酸化鉄の飽和磁化値は、Fe²⁺ 含有量が多くなるほど、大きくなることと、中間酸化鉄の反応温度が、45°C と比較的低温であることから、添加した Fe²⁺ は、Fe₃O₄ に近い組成をもった酸化鉄として、 γ -Fe₂O₃ 粒子の表面に形成されていると考えられる。

III-2 Fe²⁺ 含有量と保磁力の関係

* 昭和56年11月本協会秋季大会にて発表、昭和57年3月9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番地

Photo. 1 (a): Electron micrograph of γ - Fe_2O_3 particles used as a starting material. (b): Electron micrograph of the particles containing the Fe^{2+} of 9.3 wt%.

Fig. 1 は、中間酸化鉄の Fe^{2+} 含有量と保磁力の関係を示す。 Fe^{2+} を含まない γ - Fe_2O_3 の保磁力は 342 Oe であるが、 Fe^{2+} 含有量が増加すると、保磁力は明らかに減少し、 Fe^{2+} 含有量が 9.3 wt % の試料では、保磁力は 268 Oe まで減少する。この結果から、 γ - Fe_2O_3 の表面にマグネタイト層が形成され、マグネタイト層の厚さが厚くなるほど、保磁力の減少度合は大きくなるということが考えられる。

そこで次に、この中間酸化鉄を、希塩酸中で徐々に溶解して、表面層を取り除いたときの、 Fe^{2+} 含有量と保磁力の変化を調べた。Fig. 2, Fig. 3 は、 Fe^{2+} 含有量が 7.5 wt % の試料を、希塩酸中で溶解したときの、それぞれ Fe^{2+} 含有量および保磁力の変化を示す。Fig. 2 は、横軸

Fig. 1 Relation between Fe^{2+} content and coercivity.

Fig. 2 Variation of Fe^{2+} content by dissolving in hydrochloric acid for the particles containing the Fe^{2+} of 7.5 wt%.

に溶解された試料の重量を、縦軸に溶解されずに残った試料の Fe^{2+} 含有量をプロットしてあり、溶解量が増加すると、 Fe^{2+} 含有量は、明らかに減少する。しかし、33 wt% 溶解しても、まだ試料中に、 Fe^{2+} が 5.8 wt% 含まれており、 Fe^{2+} は、酸化鉄のかかなり内部まで分布していることを示している。Fig. 3 は、横軸に溶解された試料の重量を、縦軸に溶解されずに残った試料の保磁力をプロットしてある。溶解量が増加するにしたがって、保磁力は増加し、溶解前は 282 Oe であった保磁力が、33 wt% 溶解すると、308 Oe まで増加する。このように表面層を取り除くと保磁力は増加する。さらに溶解量をふやしていくと、原料の γ - Fe_2O_3 の保磁力に近い値まで増加することが予想される。

Fig. 4 は、原料の γ - Fe_2O_3 粒子を希塩酸中で溶解したときの保磁力の変化を示す。 γ - Fe_2O_3 粒子の場合には、約 30 wt% 溶解しても、保磁力は 3 Oe 程度増加するだけで、中間酸化鉄の場合に比較して、その増加の程度は、きわめて小さい。以上の結果から、原因は不明であるが、 γ - Fe_2O_3 の表面にマグネタイト層が形成されると、保磁力は減少し、このマグネタイト層を取り除くと、保磁力は、再び原料の γ - Fe_2O_3 の保磁力の値に回復すると考えられる。

III-3 熱処理による保磁力の変化

Fig. 5 は、 Fe^{2+} 含有量が 7.5 wt % の試料をガラス管に真空封入して、横軸に示す各温度で 1 時間、加熱処理した直後に測定した保磁力の値を示す。保磁力は、熱処

Fig. 3 Variation of coercivity by dissolving in hydrochloric acid for the particles containing the Fe^{2+} of 7.5 wt%.

Fig. 4 Variation of coercivity by dissolving in hydrochloric acid for the γ -Fe₂O₃ particles used as a starting material.

理温度に対して、ほぼ直線的に増加する。50°C で熱処理した試料の保磁力は 281 Oe であるが、150°C で熱処理すると、292 Oe に、300°C で熱処理すると 323 Oe になる。300°C で熱処理した試料の保磁力は、原料の γ -Fe₂O₃ の保磁力 342 Oe にかなり近い値である。熱処理温度が高くなると、表面付近に偏在していた Fe²⁺ は、酸化鉄内部に分布し、 γ -Fe₂O₃-Fe₃O₄ 系の固溶体が形成され则认为られる。したがって、熱処理によって、表面のマグネタイト層が消失し、 γ -Fe₂O₃-Fe₃O₄ 系の固溶体が形成されると、保磁力は増加し、原料の γ -Fe₂O₃ の保磁力と同程度の値に回復すると考えられる。このように、試料中の Fe²⁺ 含有量が同じであっても、Fe²⁺ が表面に偏在するか、内部に均一に分布するかによって、保磁力は著しく異なる。

Fe²⁺ 含有量が増加すると保磁力が減少する原因として、表面層が形成されたために、粒子が少し大きくなり、粒子の形状異方性が低下したことが考えられる。しかし、熱処理によって保磁力が増加するという Fig. 5 の結果は、保磁力の減少が形状異方性の低下のためではないことを示している。試料の形状が同じであるとする、形状異方性に基づく保磁力は、試料の飽和磁化値に比例するので、表面に飽和磁化値の大きいマグネタイトが形成されると、保磁力はむしろ増加するはずである。

Fig. 5 Relation between the heating temperature and the coercivity after the heating for the particles containing the Fe²⁺ of 7.5 wt%.

Eagle⁶⁾ は、針状 γ -Fe₂O₃ 粒子の保磁力は、形状異方性と結晶磁気異方性から成り立っており、その寄与の割合は、形状異方性67に対して、結晶異方性33であると報告している。したがって、原因は不明であるが、表面にマグネタイト層が形成されたために、結晶磁気異方性が低下したことが考えられる。 γ -Fe₂O₃ と Fe₃O₄ の結晶磁気異方性定数 K_1 は、それぞれ -4.64×10^4 erg/cm³⁷⁾, -11×10^4 erg/cm³⁸⁾ で、Fe₃O₄ の K_1 は、 γ -Fe₂O₃ の K_1 の約 2 倍であり、結晶磁気異方性に基づく磁化容易方向は、ともに [111] である。中間酸化鉄の場合には、 γ -Fe₂O₃ の結晶磁気異方性による磁化容易方向と、表面のマグネタイト層の結晶磁気異方性による磁化容易方向が一致していないために、酸化鉄そのものの結晶磁気異方性が低下したと予想しているが、明らかではない。

III-4 保磁力の経時変化

γ -Fe₂O₃ と Fe₃O₄ の均一固溶体の保磁力が経時変化を示すことは、よく知られている。Fig. 6 は Photo. 1 (a) に示す γ -Fe₂O₃ を水素ガス中還元して、Fe₃O₄ としたのち、130~180°C で空气中徐酸化することにより作製した、Fe²⁺ 含有量の異なる γ -Fe₂O₃-Fe₃O₄ 系固溶体の保磁力の経時変化を示す。図中 untreated と書いた保磁力は、試料をガラス管に真空封入して、150°C で1時間加熱し、室温に急冷した直後に測定した保磁力である。急冷直後の保磁力は、Fe²⁺ 含有量にあまり依存せず、330~350 Oe であるが、試料をガラス管に真空封入して、60°C で2000時間保持すると、保磁力は増加し、Fe²⁺ 含有量が 12 wt% 付近で極大値を示す。

Fig. 7 は、これらの試料のうち、Fe²⁺ 含有量が異なる3種類について、保磁力を、60°C での保持時間に対してプロットした結果である。Fe²⁺ 含有量が 9 wt% 程度以下の試料では、Fe²⁺ 含有量が多くなるほど保磁力の経時変化の程度は大きい。Fig. 8 は、表面にマグネタイト層をもつ中間酸化鉄の保磁力の経時変化を示す。Fe²⁺ 含有量が増加すると、保磁力の経時変化も大きくなるが、

Fig. 6 Variation of coercivity in annealing at 60°C for γ -Fe₂O₃-Fe₃O₄ solid solution with various Fe²⁺ contents.

Fig. 7 Plots of coercivity as a function of annealing time at 60°C for γ -Fe₂O₃-Fe₃O₄ solid solution with various Fe²⁺ contents.

Fig. 7 に示す固溶体の経時変化に比較すると、経時変化の程度はきわめて小さい。Fig. 6 に示したように、保磁力の経時変化は、Fe²⁺ 含有量が 12 wt% 付近の比較的狭い範囲で顕著であり、Fe²⁺ 含有量が多くても、また少なくとも、保磁力の経時変化は小さい。中間酸化鉄の場合には、内部は Fe²⁺ をほとんど含まない γ -Fe₂O₃ に近い組成であり、表面は Fe²⁺ 濃度の高い Fe₃O₄ に近い組成であるために、ほとんど経時変化を示さないと考えられる。

Fig. 9 は、Fig. 8 に示した試料のうち、Fe²⁺ 含有量が

Fig. 9 Variation of coercivity in annealing at 60°C for the particles containing the Fe²⁺ of 9.3 wt% after the heat treatment at 150°C and 300°C for 1 hour.

9.3 wt% の試料を、ガラス管に真空封入して、150°C および 300°C で 1 時間、熱処理したのちに測定した保磁力の経時変化を示す。60°C で 400 時間保持することによる保磁力の変化量は、熱処理前の試料では 19 Oe であるが、150°C で熱処理した試料では 35 Oe であり、300°C で熱処理した試料では 64 Oe である。保磁力の経時変化は、熱処理温度が高くなるほど顕著になる。熱処理温度が高くなるほど、より均一な γ -Fe₂O₃-Fe₃O₄ 系固溶体が形成され、保磁力の経時変化が顕著になったと考えられる。

IV ま と め

γ -Fe₂O₃ 粒子を Fe²⁺ を含む水溶液中で加熱反応させることにより作製した、 γ -Fe₂O₃-Fe₃O₄ 系中間酸化鉄の磁気特性について調べた。得られた結果は、次の通りである。

- 1) この中間酸化鉄では、 γ -Fe₂O₃ 粒子の表面に、Fe₃O₄ に近い組成をもったマグネタイト層が形成されていると考えられた。
- 2) 保磁力は、Fe²⁺ 含有量が増加するほど減少するが、表面層を取り除くと、原料の γ -Fe₂O₃ の保磁力に近い値まで回復した。
- 3) 熱処理により、保磁力は増加し、熱処理温度が高くなるほど、高い保磁力を示した。熱処理により、 γ -Fe₂O₃-Fe₃O₄ 系固溶体が形成されたと考えられた。

Fig. 8 Plots of coercivity as a function of annealing time at 60°C for the particles with various Fe²⁺ contents.

- 4) この中間体の保磁力はほとんど経時変化を示さないが、熱処理を行うと、 γ -Fe₂O₃-Fe₃O₄ 固溶体を形成するため、保磁力の経時変化は顕著になった。

文 献

- 1) 今岡：粉体および粉末冶金, **13** (1966), 28.
- 2) N. F. Borrelli, S. L. Shin and A. J. Murphy: IEEE Trans. Magn. **MAG-8** (1972), 648.
- 3) Y. Bando, A. Mishima, T. Shigematsu, S. Horii and T. Takada: FERRITES, Proc. International Conf. on

Kyoto (1980), 602.

- 4) O. N. Salmon, R. E. Fayling, G. E. Gurr and V. W. Halling: IEEE Trans. Magn. **MAG-15** (1979), 1315.
- 5) M. Kaneko: IEEE Trans. Magn. **MAG-16** (1980), 1319.
- 6) D. F. Eagle and J. C. Mallinson: J. Appl. Phys. **38** (1967), 995.
- 7) H. Takei and S. Chiba: J. Phys. Soc. Japan **21** (1966), 1255.
- 8) L. R. Bickford, J. M. Brownlow and R. F. Penoyer: Proc. Inst. Elec. Engrs. (London) **104B**, Suppl. 5 (1957), 238.

会 告

省エネルギーとその具体化に必要な 新しい機能耐熱材料講習会

主 催：社団法人高温学会
協 賛：粉体粉末冶金協会ほか10学協会
日 時：昭和57年12月10日(金) 9:00~17:00
場 所：大阪科学技術センター 403 号室
TEL 06-443-5321
大阪市西区靱本町1-8-4
(地下鉄・四ツ橋線本町下車)

講義時間割：

9:00~10:40 酸化物系セラミックス
(東工大工材研) 宗宮重行氏
10:50~12:30 非酸化物系セラミックス高温材料の
開発動向
(阪大産研) 小泉光恵氏
12:30~13:30 休憩
13:30~15:10 プラズマ溶射の応用と基礎的諸問題
(阪大溶工研) 岩本信也氏
15:10~17:00 高温用断熱材料について
(イソライト工業) 和波達夫氏

参加費：テキスト代含 会 員 (協賛学協会会員含む)
¥10,000
非会員 ¥15,000
(但しテキストのみ 会員 ¥5,000 非会員 ¥7,000)

定 員：50名

申込締切：11月26日(金)

申込方法：はがきにて予約のこと

〒567 茨木市美穂ヶ丘11番1号

大阪大学溶接工学研究所 高温学会

TEL 06-877-5111 内線 3685

お申込のはがきは、①連絡先 ②氏名 ③所
属④ 会員種別を御記入下さい。

日本材料科学会秋期シンポジウム

——強度材料としての

セラミックスの限界と可能性——

主 催：日本材料科学会
日 時：昭和57年12月10日(金) 9:00~18:00
会 場：蔵前工業会館 5 階ホール(国電新橋駅下車3分)
プログラム

1. 強度材料としてのセラミックスに何を望むか
(航空宇宙技研) 高原 北雄
 2. セラミックスにおける微構造の制御
(無機材質研) 猪股 吉三
 3. 銅-鉄合金中の鉄微粒子のマルテンサイト変態
(東工大) 門真 享一・森 勉
 4. 耐熱強度材料 (東工大) 浜野 健也
 5. セラミックスの耐摩耗性とふん囲気効果
(機械技研) 津谷 裕子
 6. セラミックスの機械的加工
(金沢大) 今中 治
 7. 高性能サーボモータ軸へのセラミックスの応用
(安川電機) 山田 弘道
 8. 人工骨と人工歯 (東京医科歯科大) 加藤 一男
- 参加費：会員 (本会および協賛学協会) 8,000円
(ただし、私費のときは、5,000円)
非会員 10,000円 (いずれも、予稿集代を含む)

問合せ先：〒227 横浜市長津田町4259

東京工業大学内 日本材料科学会

TEL 045-922-1111 (内線 2620)