研 究

Sr フェライト粒子の粉碎による結晶歪

田口 仁, 平田 文彦, 武石 卓
横山 雄一, 森 輝夫

TDK (株)基礎材料研究所, 〒286 成田市南羽鳥字松ヶ下570-2.

Crystal Distortion of Sr-ferrite Particles by Milling

Hitoshi Taguchi, Fumihiko Hirata, Taku Takeishi
Yuichi Yokoyama and Teruo Mori

Materials Research Center, TDK Corporation, Minami-hatori, Narita 286.

Received August 3, 1992

Submicron sized particles of M-type Sr-ferrite were obtained from fine Fe_2O_3 and precipitated SrCO_3 . The particles with the size smaller than $1.0\mu\text{m}$ were observed by SEM, and the average size was about $0.3\mu\text{m}$. The magnetic properties of the powder were $\sigma_s = 71\text{emu/g}$ and $H_{cJ} = 5.5\text{kOe}$. By means of dry vibrating milling, H_{cJ} of the powder was reduced to 40% of initial value, and the temperature dependence of H_{cJ} ($\Delta H_{cJ}/\Delta T$) was also reduced to less than 30%. Lattice distortion value of the milled powder was investigated by XRD. Lattice strain as well as crystallite size were calculated respectively using the method of Warren and Averbach. It was found that the strain of (206) plane is closely related to H_{cJ} of the powder.

1 緒 言

六方晶系M型フェライト粒子を粉碎した場合, その磁気特性が変化することはよく知られている。例えば, 固相法により作製された数 μm 以上のBaフェライトをボールミルなどにより粉碎していくと, 粉碎時間とともにフェライト粒子の固有保磁力(H_{cJ})は一度増加した後, 減少していく¹⁾。この原因として, (1)粒子の微細化による単磁区粒子の増加, (2)粉碎による結晶歪の導入, (3)スーパーパラ磁性となる超微粒子の発生等が考えられるが, 実際多くの研究者により考察されている²⁾。羽田と小島によると,

H_{cJ} の減少は逆磁区発生磁場(H_n)の減少で説明され, その原因は粉碎歪と考えられている³⁾。これらの報告をもとにして, 本研究では予めサブミクロンサイズに合成した高い H_{cJ} を有するM型Srフェライト粒子を用いた場合について, 磁気特性に対する粉碎の影響を検討した。その結果, 乾式振動ミルのような衝撃的な粉碎により, H_{cJ} は特に大きく低下するとともにその温度特性も大きく変化することがわかった。さらに, X線回折ラインプロファイル解析により求めた(206)面の歪が H_{cJ} とよく対応することを見いだしたので報告する。

2 実験方法

Fig.1 にサブミクロンSrフェライト粒子の作製方法を示す。微細な Fe_2O_3 を Na_2CO_3 水溶液中でアトライターにより湿式粉碎した。その後 SrCl_2 水溶液を滴下することにより、粉碎機中で式(1)の反応により SrCO_3 を析出沈澱させた。TEM観察の結果、一次粒子径約 $0.02\mu\text{m}$ の微細な SrCO_3 が Fe_2O_3 とよく混合していることが確認された。この際、組成比($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SrCO}_3$)は約6になるように調整した。

NaCl を洗浄後、スプレッドライタにより約 $50\mu\text{m}$ の顆粒とした後、 1100°C で3時間空気中で焼成した。次にこの顆粒を、乾式振動ミル及び湿式アトライターにより粉碎した。この際、BET法により測定した粉体の比表面積を目安として、処理量及び粉碎時間によって粉碎の程度を変化させた。粉体の磁気特性は、VSMにより評価した。 16kOe から 19kOe の範囲の測定磁場における σ の値を基にして、飽和漸近則により飽和磁化(σ_s)を算出した。また、VSMにより σ_s と H_{cJ} の温度特性を $-100\sim+150^\circ\text{C}$ の範囲で測定するとともに、一部については 21°C の温度も測定した。さらに、(203), (205), (206), (2014), (006), および(008)の各面のX線回折パターンについて、 $K\alpha_2$ 除去と多重ピーク分離を行った後にWarrenとAverbach法⁴⁾によるラインプロファイル解析を行い、結晶歪を結晶サイズと分離して評価した。この際、標準試料として 1300°C で焼成した焼結体を用いた。

3 実験結果および考察

Photo.1 に得られたSrフェライト粒子のSEM写真を示す。この写真から $300\sim400$ 個の粒子の大きさを計測した粒度分布をFig.2 に示す。これより平均径が約 $0.3\mu\text{m}$ で、ほぼ全ての粒子が $1\mu\text{m}$ 以下である粉体を得られた。その磁気特性は $\sigma_s = 71\text{emu/g}$, $H_{cJ} = 5.5\text{kOe}$ であり理論値(72emu/g)に近い σ_s と大きな H_{cJ} を同時に持つものであった。

次に、この粉体を粉碎した場合の比表面積と磁気特性の関係をFig.3 に示す。粉碎による比表面積の増加とともに σ_s と H_{cJ} は各々減少していく。しかし、その変化量には大きな違いがあった。例えば $8\text{m}^2/\text{g}$ の点で比較すると、 σ_s は高々10%程度の減少であるが、 H_{cJ} は60%以上も減少した。また、乾式振動ミルによる衝撃的な粉碎方式の場合に、 H_{cJ} は大きく減少することがわかった。これに対して、アトライターによる湿式粉碎の場合は短時間で大きな比表面積が得られるが、 H_{cJ} の減少割合は小さいことがわかった。これらは、粉碎時にフェライト粒子

Fig.1 Process of submicron Sr-ferrite powder.

— 1 μm

Photo.1 Submicron particles of Sr-ferrite.

Fig.2 Particle size distribution based on Photo.1.

Fig.3 Change of magnetic properties (σ_s, H_{cJ}) of Sr-ferrite powder during milling.

Agitation mill means attritor.

Fig.4 Change of temperature dependence of H_{cJ} by dry vibrating milling.

Table 1 Curie temperature and temperature dependence of H_{cJ} .

Sample	S_{BET} (m^2/g)	H_{cJ} (kOe)	T_c ($^{\circ}C$)	$\Delta H_{cJ}/\Delta T$ (Oe/ $^{\circ}C$)
Before mill.	3.0	5.5	490	7.5
Vib. mill.	8.3	2.1		1.8
Vib. mill.	13.0	1.7	493	
Attritor	13.0	2.3	488	

Table 2 Lattice constant of milled Sr-ferrite powder.

Mill	Sample		calculated as triclinic system							hexagonal system	
	S_{BET} (m^2/g)	H_{cJ} (kOe)	a(A)	b(A)	c(A)	α	β	γ		a(A)	c(A)
Standard	—	—	5.885	5.887	23.07	90.0	90.0	120.0		5.885	23.07
Before mill	3.0	5.5	5.886	5.884	23.06	90.0	90.0	120.0		5.885	23.06
Vib. mill.	6.6	2.4	5.876	5.861	23.05	90.0	90.0	119.8		5.885	23.05
Vib. mill.	8.3	2.1	5.887	5.883	23.04	89.9	90.1	120.0		5.884	23.03
Vib. mill.	13.0	1.7	5.878	5.877	23.04	90.0	90.0	120.0		5.883	23.04
Attritor	13.0	2.3	5.869	5.857	23.04	90.1	89.9	119.8		5.884	23.04

Fig.5 XRD profile of (206) plane. The pattern changed by milling.

に作用する力の違いが原因と考えられる。一方、乾式振動ミル粉砕により H_{CJ} を減少させた場合の、 ϵ_{206} 温度と H_{CJ} の温度特性をTable 1 及び Fig.4 に示す。 ϵ_{206} 温度には違いがほとんど見られず、また σ の温度特性もほぼ同じ値 ($-0.19\%/^{\circ}\text{C}$) であったのに対して、 H_{CJ} の温度に対する変化率及びその変化量は、 H_{CJ} の減少とともに小さくなることがわかった。

筆者らは、これらの原因を考察するためX線回折による解析を行った。最初に格子定数の測定を行った。Table 2 に示すように、三斜晶系で計算すると $\alpha=\beta=90^{\circ}$, $\gamma=120^{\circ}$ であることから六方晶系を維持していると判断した。このため、さらに六方晶系として格子定数を計算すると、ほとんど変化していないことがわかった。しかし、回折 ϵ_{206} は粉砕が進んで H_{CJ} が減少していくにつれて、Fig.5 に示すように低 2θ 側に変化した。この原因としては、歪の導入とともに結晶子サイズの減少が考えられる。 ϵ_{206} をもちに、Warren と Averbach 法により(206)面について歪と結晶子サイズを分離して解析した結果を Fig.6 に示す。他の回折面についても同様の解析を行った結果、この図に示す様に(206)面の歪が H_{CJ} の大きさと最もよく対応することがわかった。以上の結果から、結晶歪は粉砕によって等方的に導入されたものであり、構造敏感な物性であ

Fig.6 Lattice strain and crystallite size of (206) plane .

る H_{cJ} （及びその温度特性）に対して特に強い影響を与えたと考えられる。今後、粉碎歪の導入された粒子の結晶磁気異方性の測定やメサ・グラフの解析等により、これらの点のさらに詳細な検討が必要であろう。

4 まとめ

$\sigma_s = 71 \text{ emu/g}$, $H_{cJ} = 5.5 \text{ kOe}$ の磁気特性をもつ Sr^{2+} ミックスド Sr フェライト粒子に対して粉碎を行った場合の磁性の変化について検討し、以下の知見を得た。

- (1) 乾式振動ミルにより衝撃的に粉碎した場合に、 H_{cJ} は60%以上減少したのに対し σ_s の減少は10%以内であった。
- (2) 粉碎により H_{cJ} が減少した場合には、同時に H_{cJ} の温度に対する変化量も減少した。

(3) Warren と Averbach 法によるX線回折ラインプロファイル解析により、結晶子サイズと分離して粉碎粒子の結晶歪を算出すると、(206)面の歪が H_{cJ} の大きさと最もよく対応した。

文 献

- 1) R.K.Tenzer : J. Appl. Phys., **34** (1963) 1267.
- 2) D.V.Ratnam, W.R.Buessem : IEEE Trans. Magn., MAG-6, (1970) 610.
- 3) Koichi Haneda, Hiroshi Kojima : J. Am. Ceram. Soc., **57** (1974) 68.
- 4) B.E.Warren, B.L.Averbach : J. Appl. Phys., **21** (1950) 595.