化学的共沈法並びに熱処理による Sr-M フェライト微粒子の磁気特性—第3報—

山元 洋, 竹内 礼

明治大学理工学部, 〒214 川崎市多摩区東三田1-1-1.

Magnetic Properties of Sr-M Ferrite Fine Particles Prepared by Controlling the Chemical Coprecipitation Method and Heat Treatment
—The Third Report—

Hiroshi Yamamoto and Rei Takeuchi

School of Science and Technology, Meiji University, 1-1-1 Higashi-mita Tama-ku, Kawasaki 214.

Received March 8, 1996

SYNOPSIS

The purpose of this experiment is to investigate the effect of the catalytic reaction of NaCl and SrCO_3 in the course of formation of the single phase of $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ from the chemical coprecipitated powders (the $\text{Fe}^{3+}/\text{Sr}^{2+}$ ratio is 10.5). The preparation process is as follows : coprecipitation $\rightarrow$ boiling $\rightarrow$ washing $\rightarrow$ drying $\rightarrow$ NaCl or SrCO_3 addition (0 ~ 20 wt %) $\rightarrow$ heat treatment. The conditions determined as optimum for preparing the fine powders with the best values of $\alpha_s = 89.7 \times 10^6 \text{ Wb} \cdot \text{m/kg}$, $H_{90} = 401.8 \text{ kA/m}$ and $T_c = 463^\circ\text{C}$ are as follows : solution composition ; $\text{Fe}^{3+}/\text{Sr}^{2+} = 10.5$; pH = 13.0 ; NaCl 5wt% addition ; heat treatment ; 1000°C for 2hs in air ; particle size ; $0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$.

KEY WORD

chemical coprecipitation and heat treatment, catalysis of NaCl and SrCO_3 in preparation of Sr-M fine particles, magnetic properties, X-ray diffraction patterns.

1 緒言

著者らは先に化学的共沈法並びに熱処理によるSr-M フェライト単相微粉末の作製について、モル比 $n = \text{Fe}^{3+}/\text{Sr}^{2+} = 8.0$ を中心とした低モル比においては共沈・煮沸後、水洗いを行うことにより、またモル比 $n = 10.5$ を中心とした高モル比では共沈・煮沸後、水洗いなしで得られた共沈粉末を熱処理し、高保磁力で高い飽和磁化を持つSr-M微粉末単相を作製できることを報告^{1) 2)}した。本実験は、水洗いなしでSr-M単相 (モル比 $n = \text{Fe}^{3+}/\text{Sr}^{2+} = 10.5$) となることから、水洗いにより流出すると思われる種々の物質 (SrCO_3 , NaCl など) が共沈粉末中に残留し熱処理時、触媒としてSr-M生成に影響すると考え、同モル比 ($n = 10.5$) 付近において水洗いを行い、得られた共沈粉末の熱処理時に、これらの物質を途中添加することでSr-M単相作製を試み

Sr-M生成の原因究明を検討したので報告する。

2 実験方法

Fig.1に本実験での試料作製方法を説明したダイアグラムを示す。まず原材料として $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ と $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の試薬を使用し、 $n = 10.5$ となるよう秤量し、純水を用いて Sr^{2+} と Fe^{3+} それぞれを含む各水溶液を作製する。そして両水溶液を混合した後、混合溶液中にアルカリ水溶液としてNaOH水溶液をpH13.0となるように加え共沈を行う。次に煮沸後水洗いを行うことで沈殿物に含まれるものを除去する。次に、濾過・乾燥し得られた共沈粉末にNaCl又は SrCO_3 を0 ~ 20wt%の割合で途中添加を行い、 $950^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C} \times 2$ 時間の熱処理を大気中で行い、Sr-M試料を作製した。得られた試料の磁気特性並びにキュリー温度は振動試料型磁力計 (VSM) を用い

Fig.1 Block diagram of making Sr-M ferrite powders.

Fig.2 X-ray diffraction patterns of coprecipitated powders in the Sr-M system. ($\text{Fe}^{3+}/\text{Sr}^{2+}=10.5$)

て測定を行った。尚、 α_s は印加磁界1600kA/mで測定し、 $1/H^2$ により算出した。この時、反磁界補正は行っていない。結晶構造は粉末を用いてX線回折 (Fek α 使用) を行って検討し、粒度は走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察し、生成機構を調べるために示差熱分析 (DTA) を行った。

3 実験結果並びに考察

著者らが先に報告¹⁾⁻²⁾したSr-M単相微粒子 (モル比 $n=\text{Fe}^{3+}/\text{Sr}^{2+}=8.0, 10.5$) の共沈粉末作製工程において水洗いの有無による違いがあることから各モル比で得られる共沈粉末のX線回折を行い成分を同定し、比較・検討した。Fig.2は、モル比 $n=10.5$ においてSr-M単相となる共沈・煮沸後水洗いなしの作製工程で得られた共沈

粉末のX線回折図形を示す。また比較のためモル比 $n=8.0$ と同様に共沈・煮沸後水洗いを行い得られた共沈粉末についても示す。図から知られるように水洗いを行った共沈粉末からは、モル比8.0の報告²⁾と同様に SrCO_3 と $\alpha\text{-FeOOH}$ の回折線が認められる。そして水洗いを行わない共沈粉末からは更にNaClの回折線が認められた。このことから本来は不純物として存在するNaClが熱処理時に触媒としてSr-M生成を促進していると考えた。また著者らはモル比8.0を中心とした低モル比ではSr-M単相の作製工程中、水洗いを行うことを報告した。このことは水洗いを行うことにより Sr^{2+} を含む SrCO_3 などの物質が流出し、その結果、化学量論的組成から得られるモル比に近くなると思われる。従って本実験のモル比10.5において水洗いを行うと、 SrCO_3 の流出により組成がずれると考えられる。そこで、水洗いを行い得られた共沈粉末に、熱処理時にNaClまたは SrCO_3 ($0.2\ \mu\text{m}$)の途中添加を行い検討した。

Fig.3は、共沈粉末にNaClを0~20wt%途中添加し、 $1000^\circ\text{C} \times 2$ 時間熱処理を行い作製した試料の磁気特性を示す。図から知られるように α_s は0wt%すなわちNaCl無添加の試料に比べ、NaCl途中添加を行った試料において急激に上昇し、高い値を得た。一方、 H_{cJ} はNaCl無添加の試料からNaCl添加量の増加とともに徐々に減少する傾向が見られた。それらの試料のX線回折 (Fig.4)を行ったところ、図から知られるように、NaCl 5~20wt%の試料においてSr-M単相となることがわかった。そこで本実験では、 α_s 、 H_{cJ} ともに最大値をとるNaCl 5wt%の途中添加を行い、以後の実験を進めた。

NaClのSr-M生成促進の関与を確認するために、先に報告¹⁾⁻²⁾した $n=8.0, 10.5$ で得られた共沈粉末と本実験のNaCl 5wt%途中添加した共沈粉末 ($n=10.5$) についてDTA, TGを行い、得られた結果から比較、検討した (Fig.5, 6, 7)。まずFig.5, 6から知られるように、各モル比 ($n=8.0, 10.5$) のDTAからそれぞれフェライト化温度 ($=T_m$) が $T_m=760^\circ\text{C}$ ($n=8.0$)、 780°C ($n=10.5$) となった。一方、NaCl 5wt%途中添加した共沈粉末ではFig.7からわかるようにフェライト化と思われる発熱反応のピーク温度が $T_m=748.1^\circ\text{C}$ であった。先の2つの共沈粉末のピーク温度に比べNaCl途中添加した粉末のピーク温度が低いことがわかり、このことからNaCl途中添加により、六方晶フェライトの生成が促進され、NaClの触媒としての作用が確認された。また、Fig.7よりTGを見ると 900°C 付近からほぼ重量が一

Fig.3 Effect of NaCl addition on magnetic properties of coprecipitated powders in the Sr-M system.

($n=10.5, \text{pH}=13.0$)

Heat treatment condition : $1000^\circ\text{C} \times 2\text{hs}$ in air.

Fig.4 X-ray diffraction patterns of coprecipitated powders in the Sr-M system. ($n=10.5, \text{pH}=13.0$)

Heat treatment condition : $1000^\circ\text{C} \times 2\text{hs}$ in air.

定値となることから、NaCl 5wt%途中添加した共沈粉末の熱処理温度を 950°C から行った。

Fig.8は、NaCl 5wt%途中添加した共沈粉末の熱処理を $950 \sim 1100^\circ\text{C}$ の温度範囲で2時間行い作製した試料の磁気特性を示したものである。図から知られるように、 σ_s は 1000°C 以上でほぼ一定値となった。 H_c は温度上昇とともに直線的に減少する傾向が見られ、これらの試料のX線回折 (Fig.9) を行ったところ、図に示すように、 1000°C 以上でSr-M単相となることがわかった。従って、NaCl 5wt%途中添加した共沈粉末の熱処理を σ_s 、 H_c ともに良好な値であったので $1000^\circ\text{C} \times 2\text{時間}$ で行い以後

Fig.5 DTA and TG diagram of coprecipitated powder in the Sr-M system.

Fig.6 DTA and TG diagram of coprecipitated powder in the Sr-M system.

Fig.7 DTA and TG diagram of coprecipitated powder in the Sr-M system.

の実験を進めた。なおこの試料の格子定数(a および c)はゴニオメータの 2θ を 1° 当たり8分間で回転させ、得られたXRD図形より算出した。その結果、 $a=5.884 \times 10^{-10}$, $c=23.08 \times 10^{-10}$, $c/a=3.921$ であった。この値は、R.J.Routilら³⁾が報告したSr-M単結晶データにほぼ一致した。Fig.10は、本実験で最大の磁気特性を得た作製条件である、 $n=10.5$ で得られた共沈粉末にNaCl 5wt%途中添加し、 $1000^\circ\text{C} \times 2\text{hs}$ 熱処理により作製したSr-M微粉末の磁気履歴曲線である。この曲線より、 $\sigma_s=88.7 \times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m/kg}$ (71.4 emu/g), $H_c=401.8 \text{ kA/m}$ (5.05 kOe) となり、

Fig. 8 Effect of heat treatment on magnetic properties of coprecipitated powders in the Sr-M system.
($n=10.5$, NaCl 5wt% addition)

Fig. 10 Magnetic hysteresis curve of Sr-M ferrite powder.
($n=10.5$, NaCl 5wt% addition)
Heat treatment condition : 1000 °C × 2hs in air.

Fig. 9 X-ray diffraction patterns of coprecipitated powders in the Sr-M.
($n=10.5$, NaCl 5wt% addition)

σ_s はSr-M単結晶の値⁴⁾である $93.0 \times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m/kg}$ (74.0 emu/g) の約96.5%と非常に高い値が得られた。一方、 H_{cJ} について無配向の単磁区微粒子集合体における Stoner-Wohlfarth の一音回転モデル³⁾から得られる理論値 $H_{cJ} = 535.1 \text{ kA/m}$ (6.8 kOe) と比較すると約74%である。Fig. 11はFig. 10と同様の試料の σ -T曲線であり、曲線の様子からSr-M単相と判断でき、キュリー温度を測定したところ、463°Cとなった。またPhoto. 1のようにこの試料の粒径をSEMにより観察したところ、平均として約0.2~0.3 μm の微粒子が凝集していると思われる。

Fig. 11 σ -T curve of Sr-M ferrite powder.
($n=10.5$, pH=13.0)
Heat treatment condition : 1000 °C × 2hs in air.

一方、NaCl途中添加に代わり、 SrCO_3 途中添加を1~15wt%で行ったそれぞれの共沈粉末に1100°C × 2hs熱処理し、作製した試料の磁気特性並びにX線回折の結果をTable. 1に示す。表からわかるように、 σ_s について若干の上昇が見られるものの、X線回折の結果、どの試料においてもSr-M単相を得ることはできなかった。従って、本実験において SrCO_3 途中添加によるSr-M生成促進への影響はないと考えられる。

Table. 2に、本実験で得られた作製条件並びに磁気特性を示す。また、比較のため先の報告¹⁻²⁾で得られた作製条件並びに磁気特性についても示した。本実験の試料についてまず、同じモル比の $n=10.5$ と比較すると σ_s については若干低い値となったが、 H_{cJ} については更に高い値を得ていることがわかる。また、モル比 $n=8.0$ と比較すると、 σ_s については高い値を得ているが、 H_{cJ} に

— 0.1μm

— 0.1μm

Photo.1 SEM photographs of Sr-M ferrite powders.
($n=10.5, pH=13.0$)

Table.1 Relation between $SrCO_3$ addition and Magnet properties for coprecipitated powders in the Sr-M system.

Sr-M ferrite	$SrCO_3$ addition(wt%)	σ_s ($\times 10^{-4} Wb \cdot m/kg$)	H_{ej} (kA/m)	Phase
	1.0	75.8 (60.3 emu/g)	261.8 (3.7 kOe)	Sr-M, α - Fe_2O_3 $SrFe_2O_4$
	5.0	84.7 (67.4 emu/g)	343.0 (4.31 kOe)	Sr-M, α - Fe_2O_3
	10.0	76.9 (61.2 emu/g)	279.0 (3.51 kOe)	Sr-M, α - Fe_2O_3 $SrFe_2O_4$
	15.0	73.8 (58.8 emu/g)	278.0 (3.49 kOe)	Sr-M, α - Fe_2O_3 $SrFe_2O_4$

$n=10.5, pH=13.0$, Heat treatment condition : $1000^\circ C \times 2hs$ in air.

Table.2 Effect of preparation methods on magnetic properties of Sr-M ferrite powders.

Sr-M Ferrite	n	pH	NaCl (wt%)	Heat treatment		σ_s ($\times 10^{-4} Wb \cdot m/kg$)	H_{ej} (kA/m)	T_c ($^\circ C$)
				($^\circ C$)	(h)			
	8.0	13.0	—	900	2	87.0 (69.2 emu/g)	501.3 (6.3 kOe)	462
	10.5	13.0	—	1000	2	90.5 (72.0 emu/g)	350.1 (4.4 kOe)	464
	10.5	13.0	5.0	1000	2	89.7 (71.4 emu/g)	401.8 (5.05 kOe)	463

Sample making process after coprecipitation,
 $n=8.0$ and 10.5 (NaCl addition) : Boiling-Washing
 $n=10.5$: Boiling-Nonwashing

ついては低い値となった。また、NaClの融点は $800^\circ C$ であり、先に説明した本実験でのフェライト化温度である $748.1^\circ C$ に比べ高い温度である。従って、熱処理時にNaClは触媒として働いた後、分解し一部のNaが六方晶フェライトの結晶中に固溶していると思われるが詳細な分析等は行っていない。

4 結言

1. モル比 $n=10.5$ において、共沈後水洗い無しでSr-M単相を得ることを先に報告し、本実験では同モル比において共沈後水洗いを行い、得られた共沈粉末の

熱処理時にNaClや $SrCO_3$ を単独に途中添加したところ、NaCl途中添加によりSr-M単相となった。このことから、水洗い無しで得られた共沈粉末中に残留するNaClが触媒として働き、熱処理時Sr-M生成を促進していることが確認できた。

2. 本実験で得たSr-M単相作製条件は、モル比 $n=10.5, pH=13.0$ において共沈 - 煮沸後、水洗いを行い、濾過 - 乾燥し得られた共沈粉末にNaClを0~20wt%途中添加し $1000^\circ C \times 2hs$ 熱処理したところ5.0~15.0wt%でSr-M単相となり、良好な磁気特性を得た。

3. 本実験で得られた最高の磁気特性は、モル比 $n=10.5$, $pH=13.0$ の組成で共沈—煮沸—水洗い—濾過—乾燥し得られた共沈粉末に $NaCl$ を $5.0wt\%$ 途中添加し、 $1000^{\circ}C \times 2hs$ 熱処理したもので、 $\sigma_s=89.7 \times 10^{-6} Wb \cdot m/kg$ ($71.4emu/g$), $H_{\omega}=401.8kA/m$ ($5.05 kOe$) となりキュリー温度 $T_c=463^{\circ}C$ であった。 σ_s については Sr-M の単結晶の値に近いものが得られた。

4. $SrCO_3$ を $NaCl$ 同様にモル比 $n=10.5$ で水洗いを行った共沈粉末中に途中添加し熱処理を行ったところ、Sr-M 単相を得ることが出来なかった。

文献

- 1) 山元 洋, 竹内 礼, 桑原 晴仁, 西尾 博明 : 粉体および粉末冶金, 43(1996)13.
- 2) 山元 洋, 桑原 晴仁, 西尾 博明 : 粉体および粉末冶金, 42(1995)712.
- 3) R.J.Routil and D.Berham : Can.J.Chem., 52(1974)3235.
- 4) B.T.Shirk and W.R.Bussem : J.Appl.Phys., 40(1969)1294.
- 5) E.C.Stoner and E.P.Wohlfarth : Phil.Trans.Roy. Soc., A240(1948)595.