研 究

熱分解法によるマグネタイト被覆センダスト粒子の調製と焼結

小林 秀彦, 箕輪 光, 山本 吉記, 柿崎 浩一, 平塚 信之

埼玉大学大学院理工学研究科, 〒338 浦和市下大久保 255.

Preparation and Sintering of Sendust Coated with Magnetite Powders by Pyrolysis

Hidehiko Kobayashi, Hikaru Minowa, Yoshinori Yamamoto, Koichi Kakizaki and Nobuyuki Hiratsuka

Graduate School of Science and Engineering, Saitama University, 255 Shimo-ohkubo, Urawa 338.

Received September 22, 1997

SYNOPSIS

The most suitable producing conditions and degree of densification of sendust (Fe-Si-Al alloy) coated with magnetite powders were investigated from the standpoint of the thermal decomposition. Ferrous formate powders obtained by the precipitation method were used for the coating material of commercial sendust powders. Sendust powders coated with magnetite powders were successfully prepared by pyrolyzing the mixture of fine ferrous formate powders and sendust powders with weight ratio of 1 at 400–1000°C for 1h. The thermal stability of the coated sendust powders under a continued heating at 700–1000°C in a CO₂ gas flow was significantly high. The degree of densification of the compacts composed of the coated powders and an additive of excess magnetite was higher than those of the compacts with only coated powder, when fired at 1000°C for 5h.

KEY WORDS

ferrous formate, sendust powder, sendust coated with magnetite powder, pyrolysis

1 緒 言

近年の電子機器の小型化, 軽量化にともない, 電子部品にはより高周波域においても高初透磁率をもつ磁性材料が要求されている。しかしながら, 磁性材料の共鳴周波数(f_r)と透磁率(μ_r)の積は一定となることが理論的に示されている¹⁾ため, 単体の磁性材料でこの要求を満足することは困難である。

著者らは本研究において, 上述した磁気特性を有する磁性材料として性質の異なる2種類の磁性材料の複合化を提案する。それは金属強磁性材料と酸化物磁性材料の複合化である。一般に前者は高初透磁率と高飽和磁束密度を有しているが, 抵抗率が低いために高周波磁界中での渦電流損失が増加し, 初透磁率が低下する。これに対して後者は抵抗率が高いため, 渦電流の発生が抑制されて高周波域まで高い初透磁率を示す。したがって, 金属強磁性粒子を磁性酸化物で被覆した複合磁性材料は両者の長所をあわせもつ高周波用材料として期待できる。

金属粒子と酸化物粒子の共存下で加熱操作を行うと, 酸化還元反応が進行して目的とする酸化物被覆金属粒子の調製は困難となる。そこで, 混合粉末中での酸化還元反応を抑制するため

に, 金属よりも熱的安定性の高い合金の選択と加熱時の雰囲気制御を導入した。具体的には, 合金として高初透磁率を示すセンダスト(Fe 87.4wt%, Si 7.8wt%, Al 4.8wt%)²⁾, 酸化物として高磁化値をもつマグネタイト(Fe₃O₄)の組み合わせを選び, 加熱時の雰囲気にはマグネタイトの熱的安定性を考慮してCO₂ガスを用いた。まず, 沈殿法で調製したギ酸鉄粉末と市販のセンダスト粒子の混合粉末をCO₂ガス流通下で熱分解させることにより, マグネタイト被覆センダスト粒子を合成した。次に, この被覆粒子の被覆状態およびマグネタイトとセンダストの密着性を調べた。そして, 合成した被覆粒子を用いて成形体を作製し, その焼結性を調べた。

2 実験方法

2.1 マグネタイト被覆センダスト粒子の合成

市販の塩化鉄(FeCl₂)粉末を溶媒(80%水+20%エタノール)に溶解させた後, 溶液を攪拌しながら化学量論より10%過剰量のギ酸アンモニウム(HCOONH₄)を加えてギ酸鉄の沈殿物を得た。この沈殿物中に含まれる水分をロータリーエバポレーター

で除去して乾燥粉末とした。さらに乾燥粉末中に残存する微量の水分を除去するために、エタノール溶液中に乾燥粉末を分散させた後、水分とエタノールをロータリーエバポレーターで除去した。

得られた乾燥粉末と市販のセンドスト粒子(Fig.1 粒径: 20~30 μ m)を混合重量比1:1に秤量した後、めのう乳鉢で十分に混合した。この混合粉末をアルミナ製ボートに充填し、石英製反応管に挿入した後、反応管内をN₂ガスで十分に置換した。その後、CO₂ガス流通下(100cm³/min)で室温から10K/minの速度で所定の温度(400~1000℃)まで昇温し、1時間保持した後、反応管を電気炉から引き出して水で急冷して生成物を得た。

2.2 マグネタイト被覆センドスト粒子の密着性

CO₂ガス流通下において400, 500および600℃で1時間加熱して合成したマグネタイト被覆センドスト粒子をエタノール中に分散させた後、120Wの超音波洗浄器を用いて15, 30, 45および60秒間超音波処理した際の被覆粒子の密着性を走査型電子顕微鏡(SEM)と振動試料型磁力計(VSM)を用いて調べた。

Fig.1 SEM photograph of sendust powders.

Fig.2 X-ray diffraction patterns of the pyrolytic products heated at 400–1000℃ for 1h in a CO₂ gas flow.

2.3 マグネタイト被覆センドスト粒子の焼結

CO₂ガス流通下において500℃で1時間加熱して合成した被覆粒子を15 ϕ × 10 mmの円板形金型に充填し、一軸加圧成形(49 MPa)した後CIP処理(196 MPa)して成形体を作製した。この成形体をCO₂ガス流通下、1000℃で5時間焼成して焼結体を作製した。その際の昇温および降温速度は5K/minとした。

2.4 評価

得られたマグネタイト被覆センドスト粒子の結晶相の同定および格子定数の測定にはX線回折装置(XRD)を、磁気特性の測定にはVSMを、粒子形態および焼結体表面の観察にはSEMをそれぞれ用いた。

3 実験結果および考察

3.1 マグネタイト被覆センドスト粒子の合成

シュウ酸鉄をCO₂ガス流通下で熱分解させるとマグネタイト単一相が生成することをすでに報告した³⁾。同様の手法で、沈殿法により調製したギ酸鉄をCO₂ガス流通下で熱分解させて生成物を調べた。その結果をFig.2に示す。400~1000℃の範囲においてマグネタイトの単一相が合成できた。得られた粉末の粒子径はSEM観察から500℃、1時間の熱分解条件で0.2~0.5 μ mと微細であった。Fig.3に熱分解温度に対するマグネタイトの飽和磁束密度を示す。500~600℃で磁束密度は急激に増加し、600℃以上では理論値に等しい600mT⁴⁾になった。合成したマグネタイト粉末は500℃以下では結晶性が低く、600℃以上で結晶化が進行すると考えられる。そこで、各熱分解温度ごとのマグネタイトの回折線の主ピークである(311)面の半価幅を調べた。半価幅はFig.4に示すように400℃から600℃の範囲で急激に小さくなり、600℃以上では熱分解温度の上昇とともにわずかに小さくなる傾向が見られ、マグネタイトの結晶化の進行が確認できた。

次に、マグネタイト被覆センドスト粒子の芯となるセンド

Fig.3 Magnetic flux density of the pyrolytic products heated at 400–1000℃ for 1h in a CO₂ gas flow.

Fig.4 Full width of half maximum intensity (FWHM) of Fe_3O_4 (311) plane heated at 400–1000°C for 1h in a CO_2 gas flow.

スト粒子の熱的安定性を調べた。Fig.5に CO_2 ガス流通下において400～1200°Cで1時間熱処理したセンダスト粒子のX線回折図を示す。各熱処理温度に対してセンダストは1000°Cまで単一相を維持していた。しかしながら、1200°Cではセンダスト相の他に SiO_2 と FeAl_2O_4 相が同定され、センダストの回折線ピークも低角度側へシフトしていた。センダストの格子定数は1000°Cまで0.285nmであったが、1200°Cでは0.286nmと大きくなっており、 $\alpha\text{-Fe}$ の格子定数0.287nm⁹⁾を考慮すると、センダストの回折線ピークのシフトはSiおよびAlが脱離したためと考えられる。本研究で用いたセンダスト粒子は1000°Cまで熱的安定性を示したが、1200°Cでは反応性が高くなり、恐らくセンダスト成分中のSiおよびAlが CO_2 を還元して SiO_2

Fig.5 X-ray diffraction patterns of sendust powders heated at 400–1200°C for 1h in a CO_2 gas flow.

Fig.6 X-ray diffraction patterns of powder mixture of ferrous formate and sendust heated at 400–1000°C for 1h in a CO_2 gas flow.

と FeAl_2O_4 を生成したものと推察した。

CO_2 ガス流通下における単一相のマグネタイト合成条件とセンダスト粒子の熱的安定性の知見から、400～1000°Cの範囲ではマグネタイトとセンダストはいずれも熱的に安定であると判断できる。そこで、ギ酸鉄粉末とセンダスト粒子の混合粉末を CO_2 ガス流通下、400～1000°Cで1時間加熱してマグネタイト被覆センダスト粒子の合成を試みた。Fig.6に混合粉末を加熱して得られた生成物のX線回折図を示す。生成物はいずれの加熱温度においてもマグネタイトとセンダストの2相であり、酸化物と金属の共存する粉末が合成できた。これらの粉末をSEM観察したところ、Fig.7に示すように大きなセンダスト粒子の表面を微細なマグネタイトが緻密に被覆しており、被覆状態に凹凸が少ないことから、目的とするマグネタイト被覆センダスト粒子が合成できていることが分かった。

3.2 合成した被覆粒子の密着性と熱的安定性

マグネタイト被覆センダスト粒子をエタノール中に分散さ

Fig.7 SEM photograph of sendust coated with magnetite powders heated at 500°C for 1h in a CO_2 gas flow.

せ、超音波を加えて被覆粒子の密着性を調べた。その結果をFig.8に示す。超音波処理時間に対する被覆粒子の飽和磁束密度は各熱分解温度で合成した被覆粒子ともほぼ一定値を示したことから、被覆粒子を超音波処理してもセンドストを被覆したマグネタイトの密着性は維持されていると考えられる。一例として、Fig.9に超音波を60秒間印加した後のマグネタイト被覆センドスト粒子のSEM写真を示す。マグネタイトはセンドスト粒子表面を緻密に被覆しており、その密着性も良好であった。

合成したマグネタイト被覆センドスト粒子の熱的安定性をCO₂ガス流通下において700~1000℃で1時間熱処理して調べた。Fig.10に各熱処理温度に対する被覆粒子のX線回折図を示す。900℃までの熱処理温度では結晶相はマグネタイトとセンドストの2相で、1000℃では単一相のマグネタイトであった。また、センドストの回折線ピーク強度が熱処理温度の上昇とともに小さくなり、1000℃で消失していた。加熱前後でマグネタイトの格子定数に変化は認められず、結晶相もマグネタイトの単一相であったので、SEMにより各熱処理温度での表面状態を観察した。その結果、Fig.11に示すように熱処理温度の上昇とともにセンドスト粒子を被覆しているマグネ

タイトの粒成長が顕著であった。上述したセンドストの回折線ピーク強度の低下の原因は、センドスト表面を被覆しているマグネタイトの粒成長によるものであり、CO₂ガス流通下では少なくとも1000℃以下の温度でマグネタイト粒子とセンドスト粒子が共存しても酸化還元反応が進行しないことが分かった。

3.3 マグネタイト被覆センドスト粉末の焼結性

センドストに被覆したマグネタイト粒子の粒成長を利用し

Fig.8 Magnetic flux density of sendust coated with magnetite powders after ultrasonic treatment.

Fig.9 SEM photograph of sendust coated with magnetite powders after ultrasonic treatment for 60s.

Fig.10 X-ray diffraction patterns of fired sendust with coated magnetite heated at 700–1000℃ for 1h in a CO₂ gas flow.

Fig.11 SEM photographs of fired sendust with coated magnetite heated at (a) 700℃ and (b) 1000℃ for 1h in a CO₂ gas flow.

Fig.12 SEM photographs of sintered body fired at 1000°C for 5h in a CO₂ gas flow.
(a) non addition (b) magnetite addition

て緻密な焼結体を作製するために、被覆粒子の合成条件はCO₂ガス流通下、500°Cで1時間の加熱とし、焼結条件はマグネタイト粒子とセンダスト粒子の熱的安定性およびマグネタイトの粒成長を考慮してCO₂ガス流通下において1000°Cで5時間の焼成とした。Fig.12(a)に作製した焼結体表面のSEM写真を示す。センダスト粒子に被覆していたマグネタイトの粒成長は顕著であったが、焼結体の緻密化はほとんど進行していなかった。この原因としては被覆粒子を構成しているマグネタイトとセンダストの粒子径がセンダスト(20~30μm)≫マグネタイト(0.2~0.5μm)と著しく異なっていることが考えられ、成形体作製時での被覆粒子間の空隙を焼成時にマグネタイトの粒成長だけで埋めることが困難であったためと推測した。そこで成形体の密度を高くするために、助剤にマグネタイト微粉末を用いて成形体を作製し、上述した焼成条件で焼結体を作製した。その結果をFig.12(b)に示す。被覆粒子だけの焼結体(Fig.12(a))と比較すると、助剤を添加した焼結体表面には空孔が少なく、緻密化が進行していた。したがって、緻密な焼結体を作製するためにはマグネタイト被覆センダスト粒子の合成時にマグネタイト過剰の混合重量比を用いる必要があることが分かった。

4 結 言

沈殿法で調製したギ酸鉄粉末と市販のセンダスト粒子を用いて、CO₂ガス流通下での熱分解によるマグネタイト被覆センダスト粒子の合成条件、合成した被覆粉末の熱的安定性と焼結性を調べ、以下の知見を得た。

- (1) 沈殿法で調製したギ酸鉄粉末をCO₂ガス流通下において400~1000°Cで1時間熱分解することによりマグネタイト

の単一相が合成できた。

- (2) 沈殿法で調製したギ酸鉄粉末とセンダスト粒子の混合粉末をCO₂ガス流通下、400~1000°Cで1時間熱分解してセンダストとマグネタイトの2相粉末が合成できた。合成した2相粉末はマグネタイト被覆センダスト粒子であることをSEM観察で確認した。
- (3) 合成したマグネタイト被覆センダスト粒子をエタノール中に分散させて120Wの超音波を60秒間印加しても被覆粒子の被覆状態に変化は見られなかった。
- (4) 合成したマグネタイト被覆センダスト粒子は助剤にマグネタイト微粉末を用いることで、CO₂ガス流通下、1000°Cで5時間焼成して空孔の少ない焼結体を作製できた。

謝 辞

本研究で使用したセンダスト粒子はTDK(株)の好意により提供して頂きました。記して感謝の意を表します。

文 献

- 1) 近藤,太田,安達,津屋,石川編:磁性体ハンドブック,朝倉書店,(1975)934.
- 2) 近藤,太田,安達,津屋,石川編:磁性体ハンドブック,朝倉書店,(1975)1080.
- 3) 小林秀彦,池田貴志,三田村孝,柿崎浩一,平塚信之:各種雰囲気下での熱分解による...,粉体および粉末冶金,43(1997)89-94.
- 4) 近藤,太田,安達,津屋,石川編:磁性体ハンドブック,朝倉書店,(1975)612.
- 5) JCPDSカード:No.60696