研 究

化学的共沈法による Sr-La-Co 系 M 形フェライト微粒子の磁気特性

山元 洋, 関 浩太

明治大学理工学部, 〒214-8571 川崎市多摩区東三田 1-1-1.

Magnetic Properties of Sr-La-Co M-type Ferrite Fine Particles Prepared by Controlling the Chemical Coprecipitation Method

Hiroshi Yamamoto and Hirota Seki

School of Science and Technology, Meiji University, 1-1-1 Higashimita Tama-ku, Kawasaki 214-8571.

Received October 4, 1999

SYNOPSIS

Single phase Sr-La-Co M-type ferrite fine particles were prepared by the chemical coprecipitation and subsequent heat treatment. The chemical reagents used for an experiment are $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. The chemical coprecipitation composition were chosen according to the formula $\{(\text{SrO}) \cdot n/2(\text{Fe}_2\text{O}_3)\}_{100-x-y}(\text{La}_2\text{O}_3)_x(\text{CoO})_y$, where n was fixed at 7.0 and x at 1.5 and y was varied between 1.0 and 10.0. A water solution containing Sr^{2+} , Fe^{3+} , La^{3+} and Co^{2+} was poured into solution of NaOH ($\text{pH}=13.0$). Aqueous suspensions containing the coprecipitated products were boiled for 2h, and they were carefully washed, filtrated and dried at 80°C for 12h. The obtained fine particles were heated 950 to 1100°C for 2h in air to get single phase Sr-La-Co M-type ferrite fine particles. The conditions determined as optimum for preparing the fine particles with the best values of $\alpha_s = 90.2 \times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m/kg}$ (71.8 emu/g), $\alpha_r = 45.1 \times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m/kg}$ (35.9 emu/g), $H_d = 525.2 \text{ kA/m}$ (6.60 kOe) and $T_c = 453.9^\circ\text{C}$ are as follows: composition; $\text{Sr}^{2+}_{0.812}\text{La}^{3+}_{0.045}\text{Co}^{2+}_{0.045}\text{Fe}^{3+}_{9.236}\text{O}^{2-}_{19}$; heat treatment; $1000^\circ\text{C} \times 2\text{h}$ in air; the average particle size; $0.3\sim 0.4 \mu\text{m}$.

KEY WORDS

magnetic properties, Sr-La-Co M-type ferrite fine particles, chemical coprecipitation, heat treatment

1 緒 言

化学的共沈法によるM形フェライトの研究は数多く報告されている¹⁻⁵⁾. 著者らは先に化学的共沈法によるSr-La系M形フェライトにおいて, 今までにない高飽和磁化で高保磁力を有する微粒子が得られることを報告した⁶⁾. 本研究は共沈法によりSr-La系M形フェライトへのコバルト酸化物置換を考え, CoOの置換量, 共沈後の熱処理等を変化させて, Sr-La-Co系M形フェライト微粒子の磁気特性への影響を検討したので報告する.

2 実験方法

Fig.1は本実験の試料の作製工程を示したダイアグラムである. 使用した原材料は $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ または $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaOH の試薬特級である. 組成式 $\{(\text{SrO}) \cdot n/2(\text{Fe}_2\text{O}_3)\}_{100-x-y}(\text{La}_2\text{O}_3)_x(\text{CoO})_y$ において, モル比 $n(=\text{Fe}^{3+}/\text{Sr}^{2+})$ を $n=7.0$, La_2O_3 の置換量 x を $x=1.5$ とした. こ

れら組成($n=7.0$, $x=1.5$)は以前の著者らの実験⁶⁾で, 最高の磁気特性が得られたため一定とし, CoOの置換量 y を $y=1.0\sim 10.0$ と変化させた. 実験はまず, 各組成において原材料を秤量し, 純水を使用して水溶液にし, これら $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ または $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の4水溶液を混ぜ, 混合溶液(酸性溶液)にする. そこに, よく攪拌しながらアルカリ溶液として NaOH 水溶液(3mol/l)を $\text{pH}=13.0$ となるように少しずつ加え, 共沈を行う. さらに, 煮沸(100°C で2時間)・水洗い(24時間ごと5回)・ろ過・乾燥(80°C で12時間)の工程を経て得られた共沈粉末を $950\sim 1100^\circ\text{C}$ で2時間, 大気中熱処理することにより, Sr-La-Co系M形フェライト微粒子試料を作製した. なお, 試料の磁気特性およびキュリー温度は振動試料型磁力計(VSM)で測定し, 粉末の結晶構造はX線回折装置($\text{FeK}\alpha$ 使用)から得られた回折図形より検討し, 粉末の粒度は走査型電子顕微鏡(SEM)によって観察し, 微粒子の生成機構を調べるために示差熱分析(DTA)を

行い、それより活性化エネルギーを求めた。

3 実験結果ならびに考察

Fig.2は、モル比 $n=7.0$ ($=\text{Fe}^{3+}/\text{Sr}^{2+}$)、 La_2O_3 置換量 $x=1.5$ とし、 CoO 置換量 y を $1.0\sim 10.0$ と変化させ、共沈・煮沸・水洗い・ろ過・乾燥後、得られた共沈粉末を 1050°C で2時間、大気中熱処理を行い作製した試料の磁気特性を示したものである。なお、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を使用した場合のものを「○」で表し、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を使用した場合のものを「●」で表した。この図から、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を使用した場合よりも、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を使用した場合の方が飽和磁化 σ_s ならびに残留磁化 σ_r はすべての置換量において良い特性を示し、飽和磁化 σ_s ならびに残留磁化 σ_r は $y=3.0$ 付近で最大になることがわかった。保磁力 H_w は $y=2.5$ で最大になり、 $y=7.5$ 以降で急激に減少する傾向を示した。以上のことから、飽和磁化、保磁力のそれぞれの磁気特性および $x=1.5$ とした場合の電荷補償(バランス)という観点から、 CoO 置換量を $y=3.0$ として、以後の実験を進めた。

Fig.3は La_2O_3 置換量 $x=1.5$ 、 CoO 置換量 $y=3.0$ 、コバルト原材料に $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を用いて得られた共沈粉末を、今までの著者らの実験結果⁹⁾をふまえて $950\sim 1100^\circ\text{C}$ で2時間、大気中熱処理を行い得られた試料の磁気特性を示したものである。この図から、熱処理温度の上昇に従って、飽和磁化 σ_s および残留磁化 σ_r は緩やかに上昇する傾向を示し、保磁力 H_w は $950\sim 1000^\circ\text{C}$ ではほぼ一定で、それ以降減少する傾向を示し、

Fig.1 Block diagram of making Sr-La-Co M-type ferrite particles.

1050°C 以上では急激に減少することがわかった。Fig.4はそれらの試料のX線回折図形であり、これよりすべての熱処理温度において、M形単相であることがわかった。

Fig.5は熱処理温度 1000°C と 1100°C の試料のSEM写真であ

Fig.2 Effect of CoO (y) substitution on magnetic properties of Sr-La-Co M-type ferrite particles.

Fig.3 Effect of heat treatment on magnetic properties of Sr-La-Co M-type ferrite particles.

る。これより粒子径は、1000°Cでは約0.3~0.4 μm 、1100°Cでは約0.6~0.7 μm であり、熱処理温度の上昇による粒子の粗大化が観察され、保磁力の低下が裏付けられた。

Fig.6は $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を使用し、 La_2O_3 置換量 $x=1.5$ 、 CoO 置換量 $y=3.0$ として熱処理温度1000°Cで作製した試料のヒステリシス曲線を表したものである。このときの磁気特性は $\alpha_s = 90.2 \times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m/kg}$ (71.8emu/g)、 $\alpha_r = 45.1 \times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m/kg}$ (35.9emu/g)、 $H_d = 525.2 \text{ kA/m}$ (6.60kOe)であり、Sr-M単結晶の α_s の値 $93.0 \times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m/kg}$ (74.0emu/g)⁷⁾と比較すると約97%、一方 H_d については、無配向の単磁区微粒子集合体におけるStoner-Wohlfarthの一斉回転モデル⁸⁾から保磁力 H_d は $H_d = 0.48 (2K_A / J_s - J_s / \mu_0)$ で表される。この式に単結晶データ⁷⁾ $K_A = 3.57 \times 10^5 \text{ J/}$

m^3 、 $J_s = 4\pi \times 0.038 \text{ T}$ を代入して求められる理論値 $H_d = 535.5 \text{ kA/m}$ (6.73kOe)と比較すると約98%となり、いずれも高い値が得られた。また、格子定数(a および c)をゴニオメータの 2θ を1°あたり8分間で回転させて得られたX線回折図形より算出したところ、 $a = 0.5887 \text{ nm}$ 、 $c = 2.3024 \text{ nm}$ 、 $c/a = 3.91$ であり、R.J. Rutilらが報告した $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ のデータ⁹⁾にほぼ似た値で、 La_2O_3 、 CoO 添加による格子定数の顕著な変化は見られなかった。

Fig.7はSr-La-Co系M形フェライト($n=7.0$ 、 $x=1.5$ 、 $y=3.0$ 、熱処理温度1000°C)の σ -T曲線を示したものであり、これよりキュリー温度 T_c を求めると $T_c = 453.9^\circ\text{C}$ となり、先に報告⁹⁾したSr-La系M形フェライトのもの($T_c = 454.4^\circ\text{C}$)と顕著な差は見られなかった。

Fig.4 X-ray diffraction patterns of Sr-La-Co M-type ferrite particles.

Fig.5 SEM photographs of Sr-La-Co M-type ferrite particles.

Fig.6 Magnetic hysteresis curve of Sr-La-Co M-type ferrite particle.

Fig.7 σ -T curve of Sr-La-Co M-type ferrite particle.

次にSr-La-Co系M形フェライト微粒子の生成機構を調べるためDTA-TG測定(昇温速度5°C/min)を行ったところ、Fig.8のようにDTAは50°C付近で水分の蒸発に伴うものと思われる吸熱反応が、290°C付近で共沈粉末中の化学的結晶水の分解蒸発によるものと思われる吸熱反応がそれぞれ観察された。また750°C付近から発熱反応が観察されることから、この時点でSr-La-Co系M形の六方晶の生成が始まるものと考えられる。このピーク部分の温度をフェライト化温度 T_m と呼ぶことにする。一方TGを見てみると、フェライト化温度付近から重量が減少し、850°C以降ではほぼ一定の値を示していることから、この時点で結晶化は完了したものと思われる。このことは先程のX線のデータで、熱処理温度950°C以上の試料すべてにおいてM形単相になることが裏付けられる。

Fig.9はDTA-TGの測定において、昇温速度 h を毎分2°C、5°C、10°C、20°Cとして、それぞれのフェライト化温度 T_m を測定し、縦軸に昇温速度 h の常用対数($\log_{10}h$)、横軸にフェライト化温度 T_m の逆数($1/T_m$)としてプロット(アレニウスプロット)したものである。この直線¹⁰⁾の傾きから活性化エネルギー E を求めると、 $E=286.95\text{kJ/mol}$ (68.55kcal/mol)となった。Table 1はそれらを表にまとめたものである。これより昇温速度の上昇に伴い、フェライト化温度は高温側にシフトしていくこと

Fig.8 DTA and TG diagram of Sr-La-Co M-type coprecipitated particle.

Fig.9 Plot of $\log_{10}h$ versus $1/T_m$.

Table 1 Ferrite formation temperature and activation energy.

Heating rate (°C/min)			2.0	5.0	10.0	20.0	Activation energy (kJ/mol)
Reagent	x	y	Ferrite formation temperature (°C)				
CoCl ₂ · 6H ₂ O	1.5	3.0	769.8	785.1	798.6	812.5	286.95

Table 2 Making conditions and magnetic properties of Sr-La-Co ferrite particles.

	n	pH	Heat treatment (°C)	(h)	σ_s ($\times 10^{-6} \text{Wb} \cdot \text{m/kg}$)	H_c (kA/m)	T_c (°C)
Sr-La M ferrite	7.0	13.0	950	2	90.5 (72.0emu/g)	505.3 (6.35kOe)	454.4
Sr-La-Co M ferrite	7.0	13.0	1000	2	90.2 (71.8emu/g)	525.2 (6.60kOe)	453.9

がわかる。また活性化エネルギーは著者らが先に報告⁹⁾したSr-La系M形フェライトよりも50kJ/mol以上大きくなっており、Coが置換されることで反応に時間がかかることがわかった。

また、これら微粒子の化学分析結果を O^{2-} を19として、他元素をそれぞれモル比で表わすと、 $\text{Sr}^{2+}_{0.812}\text{La}^{3+}_{0.045}\text{Co}^{2+}_{0.045}\text{Fe}^{3+}_{9.236}\text{O}^{2-}_{19}$ であり、これよりSrにLaが固溶し、そのバランスをとるようにCoが補償していると考えられる。なお分析の結果、 Fe^{2+} はほとんど検出されなかった。

Table 2に本実験で得られた最適作製条件ならびにその磁気特性を示す。また、比較のため、先に報告⁹⁾したSr-La系M形フェライトの最適作製条件ならびにその磁気特性についても併せて示した。これよりCoを加えることで、熱処理温度が高くなるにもかかわらず、保磁力 H_c が大きくなることが特徴として挙げられるが、これはLa, Co含有による結晶磁気異方性 H_A の向上¹¹⁾が大きく寄与しているものと考えられる。

4 結 言

本実験では、先に報告したSr-La系M形フェライトの一部をCoOで置換して、pH=13.0で共沈・煮沸・水洗い・ろ過・乾燥し得られた共沈粉末を、1000°Cで2時間、大気中熱処理を行うことで、Sr-La-Co系M形単相微粒子となり、 α_s , α , H_c のいずれも高い値を得ることができ、特に H_c の向上が顕著であった。今後はこれら微粒子を用いたバルク磁石について検討したい。

文 献

- 1) K.Haneda, C.Miyakawa and H.Kojima: "Preparation of High-Coercivity BaFe₁₂O₁₉", J. Am. Ceram. Soc., 57(1974)354-357.
- 2) S.K.Date, C.E.Deshpande, S.D.Kulkarni and J.J.Shrotri: "Synthesis of Ultrafine Particles of Strontium Ferrite by Chemical Coprecipitation with Sodium Hydroxide", Pro. of 5th Int. Conf. on Ferrites (ICF-5), India, (1989)55-60.

- 3) 山元洋, 桑原晴仁, 西尾博明: "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", 粉体および粉末冶金, 42(1995)712-717.
- 4) 山元洋, 竹内礼, 桑原晴仁, 西尾博明: "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2報—", 粉体および粉末冶金, 43(1996)13-18.
- 5) 山元洋, 竹内礼: "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—", 粉体および粉末冶金, 43(1996)984-989.
- 6) H.Yamamoto and H.Seki: "Magnetic Properties of Sr-La System M-Type Ferrite Fine Particles Prepared by Controlling the Chemical Coprecipitation Method", Digest of INTERMAG99, ER-01, Korea, (1999).
- 7) B.T.Shirk and W.R.Buessem: "Temperature Dependence of M_s and K_1 of $BaFe_{12}O_{19}$ and $SrFe_{12}O_{19}$ Single Crystals", J. Appl. Phys., 40(1969)1294-1296.
- 8) E.C.Stoner and E.P.Wohlfarth: "Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys", Phil. Trans. Roy. Soc., A240(1948)599-642.
- 9) R.J.Rutil and D.Barham: "Occurrence of Strontium-Iron Oxide $SrFe_{12}O_{19}$ in the Fe_2O_3 - Na_2O - $SrSO_4$ System", Can. J. Chem., 52(1974)3235-3246.
- 10) S.D.Kulkarni, C.E.Deshpande, J.J.Shrotri, V.G.Gunjikar and S.K.Date: "Thermochemical Characterization of Ultrafine Sr-Hexaferrite", Thermochemica Acta, 153(1989)47-61.
- 11) 西尾博明, 飯田和昌, 皆地良彦, 増澤清幸, 川上みゆき, 田口仁: "LaCo 含有 M 型 Sr フェライトの結晶磁気異方性", 日本応用磁気学会誌, 23(1999)1097-1100.