研 究

Co 添加した Fe 系メタル微粒子の酸化安定性と反応機構

鉄川 弘樹, 目黒 政志, 井上 誠

ソニー㈱, 〒985-0842 多賀城市桜木 3-4-1.

Oxidation Stability and Reaction Mechanism of Fe-Co Fine Particles

Hiroki Tetsukawa, Masashi Meguro and Makoto Inoue

Sony Corporation, 3-4-1 Sakuragi, Tagajo 985-0842.

Received February 28, 2000

SYNOPSIS

The oxidation stability of acicular Fe-Co particles in the high temperature range has been investigated using the thermogravimetry method. The rate of oxidation reaction decreases with the increase of Co content in metal particles. From the analysis of the oxidation process, the reaction mechanism of Fe-Co particles can be explained by an unreacted core model with a rate controlling process of diffusion in a continuous product layer. The oxide from the iron particle at 573 K is γ -Fe₂O₃, while the oxide from the Fe-Co particle is Fe₃O₄ or CoFe₂O₄ and the production of γ -Fe₂O₃ is suppressed. Therefore it is found that the oxidation stability in the high temperature range is improved by the addition of cobalt in metal particles.

KEY WORDS

metal particle, oxidation stability, reaction mechanism, TG method, Fe-Co particle

1 緒 言

現在, メタル微粒子は塗布型磁気記録媒体に広く使われており, その開発において Co 添加により磁性粉ならびにテープ特性は向上してきた。メタル微粒子への Co 添加による効果は飽和磁化の向上の他に, 耐候性の改善, 微粒子化, 高保磁力化が知られている。さらに, メタル微粒子の酸化膜の薄層化などが報告されている¹⁻³⁾。

一方, 磁気記録テープの耐久性の問題として多数回走行時における出力減衰があげられる。出力減衰とは磁気ヘッドの偏摩耗やテープとの摺動面での焼付きにより再生出力が減衰する現象である。テープ走行時においてヘッドとテープの摺動部分の温度は上昇し, テープ表面のメタル微粒子が酸化することによって焼付きが発生すると考えられていることから焼付き発生とメタル微粒子の高温酸化反応は深く関係していることが推測される。

Co 添加量の異なるメタル微粒子を用いて磁気テープを作製した。各磁気テープの初期再生出力と多数回走行後の再生出力との差から出力減衰を求め, Fig.1 にメタル微粒子の Co 量とテープの出力減衰の関係について示す。Fig.1 から焼付き発

Fig. 1 Loss of signal amplitude as a function of Co content in metal particles.

生による出力減衰はメタル微粒子のCo量に関係していることが推定できる。しかしながら、Co添加によるメタル微粒子の構造、特性の変化ならびに焼付きとの関係については明らかでない。そこで、本報告ではCo添加したメタル微粒子の高温酸化反応ならびに構造について調べ、高温酸化安定性について考察した。

2 実験方法

2.1 サンプル

サンプルはCo量の異なるFe系メタル微粒子を用い、それらの磁気特性をTable 1に示す。

2.2 熱分析

熱分析はTG/DTA6300-EXSTAR6000(セイコーインスツルメンツ社製)を用いて行った。酸化条件は以下に示す2種類である。

酸化条件1: 各メタル微粒子中の α -Feの存在比が異なるため100% O_2 雰囲気中にて300°Cに昇温・保持し、TG曲線が飽和した(全酸化反応後)ときの重量増加からメタル微粒子中の α -Feの存在比を求めた。

酸化条件2: N_2 雰囲気中で200°Cまで昇温した後、 $N_2+20\% O_2$ 混合ガス雰囲気中で30min.保持したときのTG曲線を調べた。TG曲線を酸化条件1で得られた全酸化反応終了時の重量増加率により規格化を行い、酸化反応率とした(すなわち、全酸化反応後では酸化反応率は1となる)。

2.3 X線回折

メタル微粒子の構造を調べるためにX線回折を行った。測定は $2\theta/\theta$ 法で行い、理学電機社製X線回折装置を用いた。

3 結果および考察

メタル微粒子中は α -Feを中心として酸化物層、焼結防止層等から構成されている。そこで、各メタル微粒子中の α -Feの存在比を調べるために酸化条件1のように昇温・保持し、TG曲線が飽和するまで酸化が進行したときの重量増加について調べた結果をTable 2に示す。

次にメタル微粒子の酸化過程を調べた。200°Cにおけるメタル微粒子の酸化過程をFig.2に示す。縦軸は酸化反応率を示し、酸化条件2のTG曲線をTable 2に示した全酸化反応後の重量増加により規格化した。Co量の増加にともない酸化反応率が減少し、酸化安定性がよいことがわかる。

そこで、Co量の増加による酸化安定性の原因を調べるために酸化反応機構について考察を行った。メタル微粒子の酸化反応機構を推定するためにFig.2で得られた結果からHancock-

Table 2 Increase of weight of metal particles after oxidation at 573 K.

	Co[wt.%]	Increase of weight[%]
A	0	20.0
B	3	20.3
C	9	20.1
D	16	21.3

Fig.2 TG curves at 473 K for (a) sample A (Co=0%), (b) sample B (Co=3%), (c) sample C (Co=9%) and (d) sample D (Co=16%).

Fig.3 Plots of $-\ln(-\ln(1-x))$ vs $\ln(\text{time})$ for (a) sample A, (b) sample B, (c) sample C and (d) sample D using Hancock and Sharp's method.

Table 1 Magnetic properties and dimension of metal particles.

sample	Co[wt.%]	σ_s [Am ² /kg]	H_c [kA/m]	Length[μ m]
A	0	120	127	0.17
B	3	122	130	0.17
C	9	130	127	0.17
D	16	150	147	0.17

Table 3 Values of m for solid-state reaction rate equations.

		equation ($f(x)=kt$)	*m
Unreacted core model	Diffusion-controlled reaction through gas boundary (Zero order)	$x=kt$	1.24
	Diffusion-controlled reaction through a continuous product layer	$(1-x)\ln(1-x)+x=kt$	0.5~0.6
	Surface reaction controlled	$1-(1-x)^{1/3}=kt$	1.1
First order reaction model		$-\ln(1-x)=kt$	1
Nuclei growth model		$-\ln(1-x)=kt^n$	$n(1.5\sim4)$

*- $\ln(\ln(1-x))=m \ln t + \text{const.}$

k: kinetic constant, t: time

Sharpの方法⁹⁾でプロットを行い, Fig.3に示す. 主な気体-固体反応の反応機構モデルとHancock-Sharpの方法でのプロットの傾き m を Table 3 に示す⁴⁾. ここで, 反応物層の形状を考慮しなければならない生成物層内拡散律速ならびに表面反応律速のモデルにおいてメタル微粒子が針状であることから円筒形モデルを用いた. Hancock-Sharpの方法のプロットでは反応率 x が 15% から 50% の範囲で有効であり, その範囲において Fig.3 から sample C (Co=9wt.%), sample D (Co=16wt.%) のメタル微粒子のプロットは直線であり, 反応は単一であることが分かる. 直線の傾き m が約 0.5 であることから酸化反応機構は未反応核モデルの生成物層内拡散律速であることが推定される. 一方, Co 量が少ないときプロットは直線にならないことから複数の反応または反応機構が混在していると考えられる.

さらに詳しく調べるために未反応核モデルの生成物層内拡散律速によりフィッティングを行い, Fig.4 に示す. 横軸は時間, 縦軸は上記モデル式 $f(x)$ (Table 3 参照) である. 直線性のよいほどモデルに適合しており, その指標として相関係数 R^2

を示す. Fig.4 から Co 量の増加にともない R^2 は 1 に近づき, sample C (Co=9wt.%), sample D (Co=16wt.%) のとき酸化反応機構は未反応核モデルの生成物層内拡散律速であることが分かった. Co 量が少ない sample A, B においても酸化が進行した後では上記モデルで説明できる. 拡散律速以前の初期酸化の反応機構について各モデル式において Fig.4 と同じように他のモデル式にてフィッティングを行ったが適合しないことから複数の反応, 反応機構が混在していることが考えられる.

次に, Co 添加によるメタル微粒子の構造の変化を調べるために X 線回折を行った. Fig.5 は sample A (Co=0wt.%), sample B (Co=3wt.%), sample D (Co=16wt.%) の X 線回折図形を示す. Fe(110) 反射から求めた α -Fe の格子定数は約 2.865Å であり, Co 添加によりほとんど変化していなかった. Fig.5 から sample A (Co=0%) では γ -Fe₂O₃/Fe₃O₄ のピークがあった. また, α -Fe₂O₃ のピークは全くなかった.

Fig.5 から分かるように Co 量の増加にともない γ -Fe₂O₃/Fe₃O₄ のピークは小さくなり, sample D (Co=16%) ではほとんどなかった. これから高温酸化安定性のよい Co 量の多いメタ

Fig.4 Plots of $(1-x)\ln(1-x)+x$ vs t for (a) sample A, (b) sample B, (c) sample C and (d) sample D assuming the reaction mechanism follow the model; diffusion controlled reaction through a continuous product layer in unreacted core model.

Fig.5 X-ray diffraction patterns of (a) sample A (Co=0%), (b) sample B (Co=3%) and (c) sample D (Co=16%).

ル微粒子の α -Feの周囲には非常に薄い酸化物層か非晶質状態の酸化物層があることが考えられるが、詳細については表面の解析が必要である。

さらに、全酸化反応後(酸化条件1)の酸化物の構造を調べた。Fig.6はX線回折図形を示す。sample Aでは γ -Fe₂O₃のピークがあるが、Co量を増加とともに γ -Fe₂O₃のピークは小さくなり、sample CではFe₃O₄/CoFe₂O₄のみ現れた。これからsample Aは α -Fe $\rightarrow$ Fe₃O₄ $\rightarrow$ γ -Fe₂O₃の酸化反応が起こっており、Co量を増加するにしたがって酸化反応は α -Fe $\rightarrow$ Fe₃O₄/CoFe₂O₄で酸化が終了し、 γ -Fe₂O₃まで酸化が進行しないことがわかった。また、Coの有無に関わらず α -Fe₂O₃は生成しなかった。

一般に、Feの酸化反応は α -Fe $\rightarrow$ Fe₃O₄ $\rightarrow$ γ -Fe₂O₃であり、約350°C以上で γ -Fe₂O₃ $\rightarrow$ α -Fe₂O₃の転移が起こる。メタル微粒子においても α -Fe $\rightarrow$ Fe₃O₄ $\rightarrow$ γ -Fe₂O₃の反応がみられたが、Co添加したメタル微粒子の酸化反応ではFe₃O₄/CoFe₂O₄が安定化し、 γ -Fe₂O₃まで酸化が進行しないことが分かった。

以下に、Co添加したメタル微粒子の酸化安定性の原因について考察する。まず、生成酸化物のサイズについて考える。Fe₃O₄とCoFe₂O₄の結晶構造は同じ逆スピネル構造であり、格子定数の差は0.06%であることからCo添加によるメタル微粒子の酸化安定性は生成酸化物のサイズの差によるものではない。

次に、酸化反応の熱力学についてエリンガム図から $3/2\text{Fe} + \text{O}_2 = 1/2\text{Fe}_3\text{O}_4$ の酸化反応より $2\text{Co} + \text{O}_2 = 2\text{CoO}$ の反応における標準自由エネルギー変化 ΔG° の負の絶対値は小さい⁹⁾、すなわちFeの方がCoより酸化されやすい。このことからCo添加によってFeの酸化反応における ΔG° の負の絶対値は減少するため酸化安定性がよくなることが定性的に説明できる。

さらに、Fe-Co合金から生成される酸化物の一部のCoFe₂O₄は安定であり、酸化は進行しない。そのためCoFe₂O₄中のFe(II)はFe(III)へ酸化しないため酸化反応は抑制されることが考えられる。

また、Fig.5に示したようにCo添加によりメタル微粒子表面の酸化物層が異なり、高温酸化反応機構が生成物層内拡散律速で表されることからメタル微粒子表面の酸化物層も高温酸化安定性に影響を及ぼしていると考えられ、その解明は今後の課題である。

以上の結果からCo添加したメタル微粒子は高温酸化安定性がよく、それを用いた磁気テープはヘッドとの摺動面において焼付き発生が抑制されるため出力減衰が改善されることが分かる。

Fig.6 X-ray diffraction patterns of (a) sample A (Co=0%), (b) sample B (Co=3%) and (c) sample D (Co=16%) after oxidation at 573 K.

4 ま と め

Co添加したメタル微粒子の高温酸化安定性と構造について調べた。Co添加により以下の特徴がみられた。

- (1) メタル微粒子の高温酸化反応機構は未反応核モデルの生成物層拡散律速になり、高温酸化安定性がよくなる。
- (2) 酸化による生成物はFe₃O₄あるいはCoFe₂O₄になる。
- (3) メタル微粒子表面の酸化物(Fe₃O₄/CoFe₂O₄あるいは γ -Fe₂O₃)は減少する。

文 献

- 1) M.Kishimoto et al.: "Preparation and magnetic properties ...", IEEE Trans. Magn., 27(1991)4645-4647.
- 2) K.Okamoto et al.: "Advanced metal particles ...", J. Mag. Mag. Mater., 155(1996)60-66.
- 3) 正木幸一, 三浦俊彦: "極薄磁性層を有する塗布型磁気記録媒体用メタル粒子...", 粉体および粉末冶金, 43(1996)961-965.
- 4) J.D.Hancock and J.H.Sharp: "Method of Comparing Solid-State ...", J. Am. Ceram. Soc., 55(1972)74-77.
- 5) S.S.F.Hulbert: "Models for Solid-state Reactions ...", J. Brit. Ceram. Soc., 6(1969)11-20.
- 6) 冶金物理化学, 日本金属学会, (1982)73.