研 究

Fe系メタル磁性粉の酸化安定性と構造

鉄川 弘樹^{★1}, 目黒 政志^{★1}, 伊藤 琢哉^{★1}, 井上 誠^{★1}, 村上 恭和^{★2}, 進藤 大輔^{★2}^{★1}ソニー(株), 〒985-0842 多賀城市桜木 3-4-1.^{★2}東北大学素材研究所, 〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1.

Oxidation Stability and Structure of Fe-Co Particles

Hiroki Tetsukawa^{★1}, Masashi Meguro^{★1}, Takuya Ito^{★1}, Makoto Inoue^{★1}, Yasukazu Murakami^{★2}
and Daisuke Shindo^{★2}^{★1}SONY Corporation, 3-4-1 Sakuragi, Tagajo 985-0842.^{★2}Institute for Advanced Materials Processing Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Sendai 980-8577.

Received March 23, 2001

SYNOPSIS

The oxidation stability and structure of acicular fine Fe-Co particles have been investigated. The oxidation stability in the high temperature range is improved with the increase of Co content in the metal particles. It is observed that the shape of the cross section of Fe metal particles without Co is distorted and the surface oxide layer shows diffuse diffraction spots. On the contrary the shape of the cross section of Fe-Co particles is approximately circular and the surface oxide grows to be coherent with the core α -Fe suggesting that the amount of the defects of the surface oxide layer reduces. Based on these results, it is found that the improvement of the oxidation stability by addition of Co is attributed to the morphology of the particles and the structure of the surface oxide layer around the core α -Fe. The oxidation stability also depends on the size of metal particles.

KEY WORDS

metal particle, oxidation stability, surface oxide layer, morphology

1 緒 言

Fe系メタル磁性粉は塗布型磁気記録媒体に広く用いられており、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¹⁾。メタル磁性粉のCo添加の効果は磁気特性の向上の他に耐候性の改善、微粒子化などがあげられる¹⁻³⁾。メタル磁性粉へのCo添加により磁気テープの多数回走行時にみられる出力減衰は改善され、Co添加によりメタル磁性粉の高温酸化安定性が向上することを報告した⁴⁾。また、出力減衰はヘッドとの摺動面におけるテープ表面のメタル磁性粉の酸化による焼付きが原因であることから焼付きとメタル磁性粉の酸化安定性は関係していることが考えられる⁵⁾。しかしながら、焼付き発生はヘッドとの摺動面におけるトライボケミカルな複雑な反応であり、不明な点が多い。また、Co添加したメタル磁性粉の高温酸化反応は未反応核モデル生成物層内拡散律速であることから酸化反応は表面酸化物層が関係していることが考えられるが、その詳細な構造は明らかでない。

そこで、本報告ではCo添加したメタル磁性粉の構造を調べ、酸化安定性について考察した。また、焼付き発生が摺動

面における応力下での反応であるためメタル磁性粉の破壊強度も調べた。さらに、高記録密度化に向けてメタル磁性粉は微粒子化が進んでいるためメタル磁性粉のサイズの影響も調べた。

2 実験方法

サンプルはCo量の異なるメタル磁性粉を用い、Co量と磁気特性をTable 1に示した。構造解析はX線回折、TEM観察(JEM-200CX)、高分解能TEM観察(JEM-3000F)により行った。さらに高分解能TEM像をフーリエ変換し、得られたパワースペクトル像を解析した。表面分析はX線光電子分光法(XPS)

Table 1 Magnetic properties of metal particles.

sample	Co[wt%]	σ_s [Am ² /kg]	Hc[kA/m]
A	0	120	130
B	16	150	150
C	23	150	190

を用い、エッチングにより深さ方向分析を行った。破壊強度はメタル磁性粉を3mmφスチールボールにより一定時間ミリングした後に磁気特性(H_c , σ_s)を測定した。

熱分析はTG-DTA法を用いて、 N_2 雰囲気中で473Kまで昇温した後、80% 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曲線を酸化反応終了時の重量増加により規格化を行い、酸化反応率とした。すなわち、酸化反応終了後では酸化反応率は1となる。

また、メタル磁性粉を80% N_2 +20% O_2 混合ガス雰囲気中に573Kに昇温・保持し、酸化反応が終了したとき(TG曲線が飽和したとき)に得られた生成酸化物の構造解析も行った。

3 結果および考察

3.1 Co添加したメタル磁性粉の構造

Co添加によるメタル磁性粉と酸化反応後の生成物の構造を調べるためにX線回折を行い、サンプルA(Co=0wt.%)とサンプルB(Co=16wt.%)の結果をFig.1に示す。Co添加に関わらず、コア部の α -Feの格子定数は約2.865Åであり、ほぼ一定であった。Fig.1からサンプルAでは表面酸化物層である Fe_3O_4 , γ - Fe_2O_3 がみられた。一方、Co添加したメタル磁性粉サンプルBの表面酸化物層のピークはほとんどみられなかった。

(a)

(b)

Fig.1 X-ray diffraction patterns for A(Co=0%) and B(Co=16%), and (a) before (metal) and (b) after oxidation (oxide).

次に、573Kでの酸化反応後の生成物からサンプルAは α -Feから Fe_3O_4 , さらに γ - Fe_2O_3 へ酸化していることが分かった。一方、Co添加したサンプルBの生成酸化物は Fe_3O_4 , $CoFe_2O_4$ であり、 γ - Fe_2O_3 はなかった。生成酸化物である Fe_3O_4 , $CoFe_2O_4$, γ - Fe_2O_3 の結晶構造や格子定数はほぼ等しいことが知られている⁹⁾。以上の結果からCo添加による酸化安定性向上はメタル磁性粉や生成酸化物の結晶構造や格子定数の差によるものではないことが分かった。

メタル磁性粉の表面状態を調べるためにXPS測定を行い、Fe2pのXPSスペクトルをFig.2(a),(b)に示す。エッチングにより深さ方向への分析を行った。Fig.2(a)においてBinding Energyが711eVおよび710eVのピークはそれぞれ Fe^{3+} , Fe^{2+} に対応しており、サンプルAの表面は Fe_3O_4 , γ - Fe_2O_3 であり、エッチングするとコア部である α -Fe (Binding Energy=707eV)が現れた。一方、Fig.2(b)からサンプルC(Co=23wt.%)では表面に Fe^{3+} が多く存在しており、Fig.1の結果とあわせ考えると表面酸化物層は $CoFe_2O_4$, Fe_3O_4 であることが分かった。サンプルCはサンプルAより少ないエッチングでコア部の α -Feが現れることからCo添加したメタル磁性粉の表面酸化物層は薄いことが分かった。これから表面酸化物層の厚みが酸化安定性向上の原因ではないことが分かった。

(a)

(b)

Fig.2 XPS spectra of Fe2p in (a) A(Co=0%) and (b) C(Co=23%).

さらに、詳しくメタル磁性粉の構造を調べるために高分解能 TEM (High Resolution TEM) 観察を行った。サンプル A (Co=0wt.%) ならびにサンプル C (Co=23wt.%) のメタル磁性粉断面の高分解能 TEM 像とそれをフーリエ変換したパワースペクトル像を Fig.3, 4 にそれぞれ示す。メタル磁性粉断面はテープを配向方向に対して垂直に切断し、観察した。Fig.3(a) からサンプル A の断面は歪んでおり、表面酸化物層の表面に凹凸がみられた。Fig.3(a) のパワースペクトル像である Fig.3(b) において丸印で示したように酸化物の回折スポットがシャープでないことから酸化物の格子は歪んでいることが考えられる。すなわち、サンプル A の表面酸化物層は転位、格子欠陥が多く含んでいると考えられる。一方、Fig.4(a) から分かるようにサンプル C の断面は円形状であった。Fig.4(b) のパワースペクトル像から酸化物の回折スポットはシャープであり、Fig.4(a) において α -Fe の格子縞はほぼ磁性粉表面まで達していることからコア部の α -Fe と表面酸化物層の整合性はよく、転位、格子欠陥が少ないことが分かった。以上の結果から Co 添加によりメタル磁性粉の断面は歪んだ形状から円形状になり、表面酸化物層は転位、格子欠陥を多く含んだ構造から欠陥の少ない整合性のよい構造になり、緻密になることが分かった。

次に、焼付き発生がトライボケミカルな反応であることからメタル磁性粉の破壊強度と酸化について調べた。スチールボールにより一定時間ミリングを行い、衝撃を与えた後のメタル磁性粉の H_c と σ_s を測定した結果を Fig.5 に示す。Fig.5 からサンプル A の H_c はサンプル B より減少率が大いことから

Fig.3 (a) HRTEM image of A and (b) Fourier power spectrum of image (a).

Fig.4 (a) HRTEM image of C and (b) Fourier power spectrum of image (a).

メタル磁性粉の形状は変化し、壊れやすいことが分かった。また、 σ_s の減少からメタル磁性粉の破壊にともない酸化反応が進行していた。これから Co 添加はメタル磁性粉の破壊強度にも効果があることが分かった。高分解能 TEM の結果と合わせて考えるとサンプル A の表面酸化物層はより多結晶であり、欠陥を多く含んでいるためメタル磁性粉は壊れやすい。一方、サンプル B は Co 添加により表面酸化物層の結晶性が緻密になるためメタル磁性粉の破壊強度は向上すると考えられる。

3.2 メタル磁性粉のサイズの効果

高記録密度化にともないメタル磁性粉の微粒子化が進んでいる。そこで、メタル磁性粉のサイズと高温酸化安定性の関係を調べ、Co 量と合わせて Fig.6 にまとめた。メタル磁性粉の針状比は約 6 である。破線は酸化反応率を表わしており、Co 量と長軸長サイズの異なるメタル磁性粉の酸化反応率から内挿して求めた。メタル磁性粉の高温酸化安定性は Co 添加により向上し、微粒子化にともない劣化した。微粒子化による劣化の原因としてメタル磁性粉の比表面積が大きくなるため反応界面積が多くなり、酸化されやすいことが予想される。

Fig.5 Decrease in H_c (solid line) and σ_s (dashed line) of (a): A (Co=0%) and (b): B (Co=16%) vs milling time.

Fig.6 Dependence of oxidation stability on Co content and length of metal particles.

そこで, Co=9%のメタル磁性粉において比表面積で規格化した高温酸化安定性とサイズの関係をFig.7に示す. 微粒子化にともない酸化反応率/比表面積は大きくなった. さらに, 酸化反応機構の解析からサイズが小さくなるに従い, 未反応核モデルの生成物層内拡散律速から外れた. これらの結果から酸化安定性は酸化反応の反応界面積の大きさのみによって依存しているのではないことが分かった.

そこで, 微粒子メタル磁性粉(長軸長=0.07 μ m)断面のTEM観察の結果をFig.8に示す. Fig.3(a)にみられるTEM像ほど顕著ではないが, 微粒子の断面は歪んでいることが分かった.

以上のことからメタル磁性粉のコアである α -Feのサイズおよび形状に深く関係すると考えられる α -Feの還元工程について検討した. 還元温度を高くすることにより, 十分に α -Feを

Fig.7 Relation between reaction rate by specific surface area and particle length.

Fig.8 TEM image of fine metal particle ($L=0.07\mu\text{m}$).

Table 2 Effect of reduction process of metal particles on oxidation stability. (a) reference, (b) reduce-treated at high temperature.

	Dx[nm]	SSA[m ² /g]	Reaction rate
(a)	19	49	0.62
(b)	22	46	0.50

核生成, 成長させたメタル磁性粉の高温酸化安定性を調べ, Table 2にまとめた. Table 2から還元温度を高くすることによりメタル磁性粉の酸化反応率は大きく改善され, 高温酸化安定性が向上することが分かった. これは還元温度を高くすることにより α -Feは充分成長し, 緻密な表面酸化物層が形成されるためであると考えられる.

以上の結果からメタル磁性粉の酸化安定性の原因について考察する. メタル磁性粉の酸化安定性は表面酸化物層に起因している. Co添加によりメタル磁性粉は断面が歪んだ形状から円状になり, 表面酸化物層は転位, 格子欠陥の減少から緻密になり, 酸化安定性は向上する. メタル磁性粉は還元した α -Feを徐酸化工程により表面酸化物層を形成し, 作製される. これから表面酸化物層の緻密性は還元後の α -Feの形状に関係していると考えられる. Table 2に示したように還元温度を高くすることにより酸化安定性が向上することからも表面酸化物層の緻密性は α -Feの還元反応と関係している. そこで, 還元反応について熱力学的に考察を行う. 酸化・還元反応の標準自由エネルギー変化からCoはFeより還元されやすい⁷⁾. そのためCo添加によりFeの還元反応は促進されることが定性的に分かる. これからCo添加により還元反応が促進されるため α -Feは充分成長し, 断面は円形状になり, 徐酸化工程での表面酸化物層は整合的に形成され, 緻密になることが考えられる. さらに, このような表面酸化物層は転位, 格子欠陥が少ないため機械的強度にも優れており, ヘッドとの摺動面においてもメタル磁性粉の破壊および活性界面の出現が起りにくいメタル磁性粉の酸化ならびに出力減衰を抑制することが分かった.

次に, 微粒子メタル磁性粉について考察する. 微粒子化による酸化安定性の劣化は比表面積すなわち酸化反応の反応界面積の大きさのみ依存しているのではない. 酸化安定性が α -Feの還元温度に関係していることから次のことが考えられる. 微粒子メタル磁性粉はサイズを制御するために還元反応での α -Feの成長を抑制しなければならず, 歪んだ形状になり, 表面酸化物層は整合的に成長することが出来ず, 欠陥の多い構造になる. そのため酸化安定性が劣化すると推察できる. 今後は次世代微粒子メタル粉の酸化安定性の向上が課題となる. さらに, 焼付きの分析とあわせ, メタル磁性粉の高温酸化反応との定量的な関係を調べ, 焼付き発生機構の解明とその抑制について検討の必要がある.

4 ま と め

Co添加によるメタル磁性粉の高温酸化安定性の向上は表面酸化物層の緻密性に起因していることが分かった. Co添加しないメタル磁性粉の断面形状は歪んでおり, 表面酸化物層は転位, 格子欠陥を含む. Co添加によりメタル磁性粉の断面形状は円形になり, 表面酸化物層は整合的に成長し, 緻密になることが分かった. これによりメタル磁性粉の破壊強度も向上する. また, 酸化安定性はメタル磁性粉のサイズにも依存している.

文 献

- 1) K.Okamoto et al.: "Advanced metal particles...", J. Mag. Mag. Mater., 155(1996)60-66.
- 2) M.Kishimoto et al.: "Preparation and magnetic properties...", IEEE Trans. Magn., 27(1991)4645-4647.
- 3) 正木幸一ら: "極薄磁性層を有する塗布型磁気記録媒体用メタル微粒子...", 粉体および粉末冶金, 43(1996)961-965.
- 4) 鉄川弘樹ら: "Co添加したFe系メタル微粒子...", 粉体および粉末冶金, 47(2000)748-751.
- 5) B.Bhushan et al.: "Stains on magnetic tape heads", Wear, 184(1995)193-202.
- 6) 磁性体ハンドブック, 朝倉書店, (1975)612.
- 7) 冶金物理化学, 日本金属学会, (1982)73.