ゾル・ゲル法による Sr フェライト粉末の生成

Preparation of Sr-Ferrite Powders by Sol-Gel Synthesis

深江郷史・田中敏彦・千葉雅史*・沖村浩史・小泉義晴

東海大学工学部, 神奈川県平塚市北金目 1117 (☎259-12)

*東海大学開発工学部, 静岡県沼津市西野 317 (☎410-03)

S. Fukae, T. Tanaka, M. Chiba,* H. Okimura, and Y. Koizumi

School of Engineering, Tokai Univ., 1117 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa 259-12

*School of High Technology for Human Welfare, Tokai Univ., 317 Nishino, Numazu, Shizuoka 410-03

Sr-ferrite fine particles were prepared by sol-gel synthesis. A phase diagram showing the relation between the sintering temperature and Sr concentration of the as-grown material was obtained. The relative correlation between the magnetic properties and formation phases of fine particles at sintering temperatures below 1000°C was determined, and the most suitable sintering temperatures for preparing magnetoplumbite Sr-ferrite fine particles were found to be in the range from 900°C to 1000°C, with a Sr concentration of 1.0 to 1.1 wt%.

Key words: Sr-ferrite, sol-gel synthesis, phase diagram, crystal structure, fine particles

1. はじめに

高保磁力を有し、偏平六方格子を作り、*c* 軸を磁化容易軸とする大きな軸結晶磁気異方性を持つマグネトブラムバイト型フェライトは^{1)~3)}、工業的に高品質磁性材料として利用範囲が広く、その生成ならびに微粉末の作製は様々な分野から要請されている。本研究で取り上げる Sr フェライト ($\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$; 以下 Sr-M とする) は、同型のフェライトの中でも低温減磁に起因する使用限界温度もかなり低い特徴を持っている⁴⁾。

従来、Sr-M は主として共沈法、ガラス化結晶法、および水熱法などにより生成されている。これらの方法はいずれも SrCO_3 と、 Fe_2O_3 を原料として、1100°C 以上の高温領域で固相反応によって合成される。しかし高温での固相反応は、雰囲気や原料の組成比の影響を強く受けるので、多くの付加的な化合物も生成されて磁気特性のばらつきの原因となるため⁵⁾、高品質な微粉末を得るのは極めて困難である。

一方、本研究で用いたゾル・ゲル法は 1000°C 以下の温度領域での焼成であり、また簡単な工程で分子レベルの化合物を生成することができるので高品質フェライト微粉末を作製できることを報告した⁶⁾。そこで、このゾル・ゲル法を利用して均質で微細な Sr-M 粉末の作製を試み、Sr-M 生成相とその磁気特性を明確にし、磁性材料としての可能性を調べた。

2. 実験方法

Fig. 1 に微粉末生成法のフローチャートを示す。出発原料は、Sr, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (硝酸鉄(III) 9 水和物)、および $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

OH (エチレングリコール) である。なお実験における原料の組成混合比は、まずエチレングリコールの比率を全体の 80 wt% 一定とし、他の 2 種類の原料は Sr が 0.6~1.2 wt%, 硝酸鉄(III) 9 水和物が 18.8~19.4 wt% の範囲で変化させた。また、本研究で生成した微粉末の組成混合比は出発原料における Sr 金属の混合比で表現している。

所定量に秤量した原料はフラスコ内で混練してゾル状態にした後、温度を 80°C に保ち、約 10^{-1} Pa に減圧しながら 90 分間攪拌してゲル化した。次に、このゲルを磁器のつぼに入れ、大気中で 240 分間焼成して酸化物とした。なおこの時の焼成温度は 500~950°C とした。またこの時の昇温速度は 4.5°C/min で、焼成後は室温まで除冷した。最後に、焼成した酸化物を硬質乳鉢で均一な微粉末にした。

作製した酸化物微粉末の結晶構造は粉末 X 線回折法 (XRD) で評価し、ASTM カードと照合して生成酸化物を同定した。結晶粒の状態観察を走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて行った。磁気特性は振動試料型磁力計 (VSM) を用いて室温で磁化曲線を測定して求めた。なお、測定には粉末試料用ホルダ ($\phi 6 \text{ mm} \times 12.5 \text{ mm}$) を用いた。

3. 実験結果および検討

3.1 構造解析

3.1.1 焼成過程に伴う構造変化 Fig. 2 は Sr の混合比が 1.0 wt% で、種々の温度で焼成した時の酸化物微粉末の X 線

Fig. 1 Preparation process for the oxide powder.

回折プロファイルを示したものである。図中の a), b), c), d), および e) は、それぞれ焼成温度が 550, 650, 750, 850, および 950°C によるものである。

まず、550°C で焼成した場合には $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と、 $\text{SrFe}_2\text{O}_{3-x}$ からの回折線が見られる。650°C では、さらに Sr-M からの回折線も観測されていることから、これら三つの混合相になっているものと推察される。Sr-M からの回折線は明瞭でないため、結晶成長は不十分であると思われる。750°C では $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の回折線が消失して、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ からの回折線が認められる。また、Sr-M からの回折線も多数観測されており、Sr-M の合成が進行していることがわかる。さらに 850°C 以上の温度領域において焼成した場合には、一部に $\text{SrFe}_2\text{O}_{3-x}$ からの回折線が含まれているものの、全体として Sr-M からの回折線が優越しており、ほぼ均質な Sr-M が合成されているものと考えられる。

3.1.2 焼成過程の粉末組織変化 Fig. 3 は酸化物結晶の成長過程を調べる目的で、種々の温度で焼成した酸化物の結晶状態を SEM で観察した結果を示したものである。ここで、Sr の混合比は前述の XRD 測定時と同じく 1.0 wt% としている。また写真 a), b), c), d), および e) は、それぞれ 550, 650, 750, 850, および 950°C で焼成したもので、どの試料も微結晶粒の集合体を作っている。写真 a) に見られる微細な球状粒は XRD 測定から $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と考えられる。写真 b) は、上述の XRD の測定結果から、結晶粒の多くは $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ あるいは $\text{SrFe}_2\text{O}_{3-x}$ であると思われるが、わずかに六方晶形の結晶粒も認められる。これは Sr-M 結晶粒が生成し始めていることを示しているが、結晶粒はあまり板状には成長しておらず、むしろ等方的に成長している。写真 c) では Sr-M 結晶粒の板面成長が確認できる。板状結晶粒には局所的に微細な凸状部があり、これは $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ および $\text{SrFe}_2\text{O}_{3-x}$ などが付着したものと考えられる。写真 d) および

e) では Sr-M の特徴的な六角形の結晶粒が生成され、大きく成長していることが確認でき、その粒径は約 350~400 nm で、それらの板状結晶粒には薄い層状模様が見られる。これは結晶が規則的にイオン配列をしながら段階的に成長しているためと解釈される。

これらの SEM 写真より、Sr-M の焼成過程で生成される酸化物は 700°C 近傍に結晶相の転移点があり、それよりも低い温度領域で焼成した場合には等方成長し、高い温度領域で焼成した場合には板状結晶粒を形成することがわかった。

3.2 生成相と状態図

本実験の Sr-M の生成条件である Sr の混合比と焼成温度の組み合わせを変えて作製した微粉末について、生成酸化物の同定を行った。その結果、得られた微粉末は様々な形態の酸化物であることがわかった。Fig. 4 は横軸に Sr 混合比をとり、縦軸に焼成温度をとって生成された酸化物の分布状態を示したものである。図中の各記号は前述の XRD 測定の結果で用いたものと同じである。得られた酸化物の分布状態は、Sr の混合比と焼成温度によって、図中の実線で示した領域 (I~V) に分割できる。

領域 I および II は約 730°C で区分された低温領域であり、Sr 混合比によって低濃度域の I と高濃度域の II に分割される。さらに領域 II は Sr 混合比と焼成温度によって二つの相に区分できる。すなわち、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と $\text{SrFe}_2\text{O}_{3-x}$ との混合相 (II-1) と、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ とその他二、三の生成酸化物との混合物が生成されている非常に複雑な相 (II-2) である。しかしこれらの領域では、Sr-M は Sr 混合比によらず生成されていない。

次に 730°C 以上の高温焼成領域は、Sr 混合比が 0.65 wt% 以下の低濃度領域 (III) と、それ以上の高濃度領域に分割できる。さらに高濃度領域は Sr 混合比と焼成温度によって二つの相に区分される。すなわち、Sr-M と $\text{SrFe}_2\text{O}_{3-x}$ の生成物で構成される相 (V) と、それに $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が付加して生成される相

Fig. 2 XRD patterns for the oxide powder at various sintering temperatures.

Fig. 3 SEM images of the particles as a function of the sintering temperature: (a) 550°C, (b) 650°C, (c) 750°C, (d) 850°C, and (e) 950°C.

(IV) である。これらの高温焼成領域は、いずれも Sr 混合比によらず Sr-M が生成される相であるが、その生成状態は各相ごとで異なる。そこで先の XRD の測定結果に基づいて Sr-M の生成状態について検討する。領域 III は α - Fe_2O_3 と Sr-M の生成状態は同程度であり、領域 IV では Sr-M と $\text{SrFe}_2\text{O}_{3-x}$ および α - Fe_2O_3 が含まれているので、Sr-M の生成状態は低純度もあまり良好とは考えられない。一方、領域 V は Sr-M と $\text{SrFe}_2\text{O}_{3-x}$ で構成されているが、全体として $\text{SrFe}_2\text{O}_{3-x}$ の生成はわずかである。

以上のことから高純度の Sr-M の生成には、XRD の測定結果から見られるように高温で六方晶構造に起因する Sr-M の回折線パターンが得られていることと関連して、本実験の範囲内では焼成温度を 900°C 以上とし、原料の Sr 混合比は 1.0~1.1 wt% が適当であると考えられる。また、ゾル・ゲル法では、Sr 混合比をパラメータとして焼成温度を精密に制御することが重要であると考えられる。

3.3 磁気的性質の焼成温度依存性

Fig. 5 は生成された酸化物の飽和磁化 M_s の焼成温度依存性を示したものである。ここで、Sr 混合比は 0.6~1.2 wt% で変化させている。この飽和磁化は系の形成される結晶相により敏感に変化するが、Sr 混合比に対する規則性は現れていない。磁化特性の焼成温度依存性は 700°C 以下、700~800°C、および 800°C 以上の三つの温度領域に分けられる。低温側で焼成した場合、生成酸化物の飽和磁化は系全体として約 50~60 emu/g の範囲にあり、これらは先の状態図からも明かなように γ - Fe_2O_3 の磁化によるものと考えられる。700~800°C での生成酸化物の飽和磁化は小さな値を示している。これは上述の XRD 測定の結果からわかるように結晶生成相によるもので、この温度領域では Sr-M の生成はわずかであり、生成酸化物の大部分は α - Fe_2O_3 であるためと考えられる。800°C 以上の高温側で焼成した場合の飽和磁化は温度の上昇とともに増大傾向を示しており、Sr-M 相の形成を反映しているものと考えられ、先の状態図からも支持される。

Fig. 4 Phase diagram of a Sr-ferrite system. ○, Sr-M; □, $\text{SrFe}_2\text{O}_{3-x}$; Δ, α - Fe_2O_3 ; ▽, γ - Fe_2O_3 .

Fig. 6 は生成された酸化物の保磁力 H_c の焼成温度依存性を示したものである。この保磁力の特性も上述の磁化特性と同様に、Sr 混合比に対する規則性は認められなかった。また焼成温度の依存性に関しては Fig. 5 に従って三つの領域に分けられる。すなわち焼成温度が低温側の場合には系全体として約 0.1~0.5 kOe の範囲にあり、700~800°C の領域では急激な増加傾向を示し、800°C 以上の高温側では温度の上昇とともに緩やかな増大傾向を示し、Sr-M 結晶粒の生成および成長により保磁力が増大するものと考えられる。

Fig. 7 は磁化の角形性の焼成温度依存性を示したものである。この角形性も Fig. 6 の保磁力特性と同様の振舞を示しており、Sr 混合比に対する規則性は認められない。また三つの焼成温度領域において、低温側で焼成した場合には系全体として約 0.10~0.14 の範囲にあり、700~800°C の温度領域では急激な増大傾向を示し、800°C 以上の高温側では温度の上昇とともに緩やかに増大傾向を示し、ほぼ 0.50 となった。板状 Sr-M 結晶粒は一軸磁気異方性を有するので、一般的に残留磁化のスピンの方向は容易軸と一致するためにその大きさは飽和磁化の 1/2 と計算されて角形性は 0.50 と得られ、本研究の結果と一致した。

4. おわりに

出発原料の混合比と焼成温度を変化させながらゾル・ゲル法により酸化物微粉末を作製し、その構造解析ならびに磁気的性質の測定を行い、状態図を作成して次の結果を得た。

(1) Sr-M 生成相は Sr 混合比と焼成温度に依存し、混合比 0.7~1.2 wt% で、かつ焼成温度 800°C 以上の範囲で出現する。特に、良質の Sr-M 微粉末の生成には 900°C 以上の焼成温度と、混合比を 1.0~1.1 wt% に制御することが必要である。また、生成条件がこの範囲から外れると、付加的な酸化物の生成を伴い、混合結晶相を形成する。

Fig. 5 Dependence on the sintering temperature of the saturation magnetization for the oxide powder with various Sr concentrations of as-grown materials.

Fig. 6 Dependence on the sintering temperature of the coercive force for the oxide powder with various Sr concentrations of as-grown materials.

Fig. 7 Dependence on the sintering temperature of the squareness of magnetization for the oxide powder with various Sr concentrations of as-grown materials.

(2) Sr-M の結晶粒は 730°C より低い温度領域で焼成した場合には等方成長し、高い温度領域で焼成した場合には板状結晶粒となる。

(3) 酸化物微粉末の磁気特性は、 γ -Fe₂O₃ 相を基底としており、 α -Fe₂O₃ 相や Sr-M 相の出現する各結晶生成相で大きく異なっている。

本研究では、ゾル・ゲル法により精密に制御された適切な条件のもとで、Sr-M 微粉末作製の可能性を見だし、またその生成相と磁気特性との関係を明らかにした。

最後に、この微粉末の応用を考えた場合、実用に供するには適切な処理を施し、 c 軸配向させるような工夫をすることが必要であり、今後の検討すべき課題である。

文 献

- 1) B. T. Shirk and W. R. Buessem: *J. Appl. Phys.*, **40**, 1294 (1969).
- 2) J. Takahashi, K. Itoh, and S. Ogawa: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-22**, 713 (1986).
- 3) M. Imamura, Y. Ito, M. Fujiki, T. Hasegawa, H. Kubota, and T. Fujiwara: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-22**, 1185 (1957).
- 4) E. Schwabe: *Z. Angew. Phys. Einsch. Nukleonik*, **9**, 183 (1957).
- 5) 桜井良文, 金丸文一編: 磁性材料セラミクス, 第3章 (オーム社, 東京, 1986).
- 6) M. Chiba, C. Uemura, and Y. Koizumi: Ferrites; Proc. ICF6, ed. by T. Yamaguchi and M. Abe, Tokyo and Kyoto, 1992, p. 89 (The Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, Japan, 1992).

1995 年 10 月 16 日受理, 1996 年 1 月 12 日採録