

等方性 Sr 系 W 型フェライト磁石の製造とそれらの諸特性について

富山職業能力開発短期大学校 永井秀則・松本重男

A Study on the Production and Some Properties of Sr System W-phase Ferrite Magnet
Hidenori NAGAI, Shigeo MATSUMOTO

要約

本研究で取り上げた化学式 $MO \cdot 2Me^{2+}O \cdot nFe_2O_3$ で表される W 型フェライト磁石は Lotgering らの報告により注目され始めたものである。しかし、この系の磁石は平衡状態図的にみて単相のものを得る事は困難であるとされてきた。また、M 型フェライトの様に大気中で酸素分圧の制御無しで単相のものを得る事も困難であるとされてきた。

そこで、本研究では、酸素分圧の制御無しで大気中での W 相単相の磁石を製造する事を目的として実験を行った。すなわち、まず M として Sr を、 Me^{2+} として Fe^{2+} を取り上げ Fe_2O_3 の割合 (n) を種々変えて仮焼成を行い XRD により化合物に対して検討したところ、仮焼成温度を変えても W 相単相のものを得る事はできず、M 相との混相となった。特に、n=9 以上のものでは $\alpha-Fe_2O_3$ の析出が著しく良好な磁気特性は望めないものと知られた。

つぎに、n=9 以下のものについて La_2O_3 の添加を行ったところ、仮焼成後の XRD では $\alpha-Fe_2O_3$ の析出は観測されなかったが、M、W 相の混相試料しか得られなかった。 $SrO \cdot 7Fe_2O_3 \cdot La_2O_3$ の組成で仮焼成条件：1275°C x 1h、焼成条件：1350°C x 1h で作成した試料において $J_m=0.29(T)$ 、 $J_r=0.19(T)$ 、 $H_{cJ}=200(kA/m)$ 、 $H_{cB}=120(kA/m)$ の値が得られた。

さらに、 Me^{2+} として ZnO^{2+} を取り上げ、 La_2O_3 の添加を行ったところ、仮焼成温度 1300°C 以上でほぼ W 相単相と思われるものが得られた。

1 はじめに

酸化物磁性材料は、良く知られているようにその組成により M 型、S 型、W 型等種々の結晶構造をとる。これらのうち磁石材料としてわが国で生産されている酸化物磁石は、化学式 $MO \cdot 6Fe_2O_3$ で表されるマグネトプランバイト型 (M 型) 結晶構造を持つ Sr あるいは Ba 系フェライト磁石である。

本実験で取り上げた化学式 $MO \cdot 2MeO \cdot 8Fe_2O_3$ (Me は 2 価の元素) で表される W 型フェライトは、従来の研究成果では M 型フェライトより優れた磁気特性を示す報告がなかった。ところが、Lotgering ら⁽¹⁾が $BaFe_2W(BaFe^{2+}_2Fe_{16}O_{27})$ において M 型より約 10% 高い M_s をもち、焼結磁石として $B_r=4.4kG$ 、 $H_c=1.6-2.1kOe$ 、 $(BH)_{max}=3.4-4.3MGoe$ 、室温における $\sigma_s=76.5-79.3emu/g$ の特性を得たことを発表して以来注

目されてきた。しかしながら、W 型では Fe^{2+} を含む事から、単相の化学量論組成を有する化合物を作るためには焼成雰囲気中の酸素分圧をその温度の平衡酸素圧となるように微妙に制御しなければならないと同時に、他相特に $\alpha-Fe_2O_3$ を析出させない事が必要であるとされている。また、目的の組成を得ることは平衡状態図上からも高度の焼成技術を必要とするなど実用化に対して困難な面が多く、化学量論組成の化合物の磁気特性に関する報告はあまりない。 Fe^{2+} を Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 等の他の 2 価の元素で置換した山元ら⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾によるものがあるだけで、詳細な報告は数多くない。

そこで、本実験では W 相単相の化合物を得る為の製造方法、組成並びにそれらの磁気特性に関する知見を得る目的で種々実験を行ったので報告する。

II 実験方法

図1に本実験の実験方法を示す。用いた原材料は、 α -Fe₂O₃, SrCO₃, La₂O₃, ZnO の各粉末であり、純度はいずれも99.5%以上のものである。上記の原材料を用いて所定の組成で総量が0.3kgとなるように秤量した後、アルミナ製ボールミルポット及びボールを用いてメタノールによる湿式法で3h混合した。混合した泥状粉を乾燥した後、成形圧力49MPaで25mmφX(5-7)mmとなるようにし、この圧粉体を1200-1325℃の温度範囲で大気中にて1h仮焼成した。仮焼成したものを鉄製乳鉢で105μm以下となるまで粉砕したのち、メタノールによる湿式法によりSUS304製ボールミルポット及びボールを用いて1-20h粉砕した。

このようにして得られた泥状試料を成形圧力196MPaで成形し、16mmφx(10-14)mmの円柱状試料を得た。これを1200-1350℃の温度範囲で1h大気中で焼成し、試料とした。

得られた試料の磁気特性は直流自記磁束計により、キュリー温度は振動試料型磁力計(VSM)によって測定した。また、密度は水中法によって求め、結晶構造についてはX線回折により検討した。

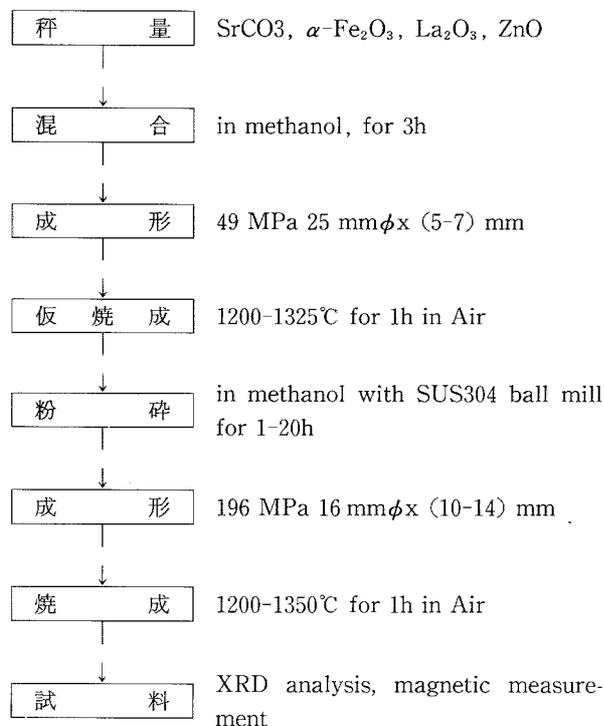


図1 試料作製法

III 結果並びに検討・考察

図2は、1250℃で1h仮焼成したSrO・nFe₂O₃(n=8-10)化合物のXRD図形である。以下の図中に記すS.S.C.は仮焼成条件を表す。図から知られるように、この範囲の組成ではいずれの場合もM相、W相と α -Fe₂O₃の混相である。特にnの値が大きくなるに従って α -Fe₂O₃による回折線がかなり強く出ており、磁気特性に著しく悪い影響を与えることが知られる。図には示さないが仮焼成温度を1300℃まで変化させても α -Fe₂O₃による回折線が常に観測され、W相単相試料を得ることはできなかった。従って、林らも⁽⁵⁾⁽⁶⁾指摘しているように、この組成においては酸素分圧を制御しない状態でW相単相の試料を得ることは困難なものと考えられる。以上のことから、良好な磁気特性を得るために少なくとも α -Fe₂O₃の回折線がかなり強く現れるようになるn=9.5以上の組成については、以後の実験では取り上げないこととした。

つぎに、第三元素を添加することによりW相単相の試料を得る目的で希土類酸化物の一種である酸化ランタンを添加し種々実験を行った。

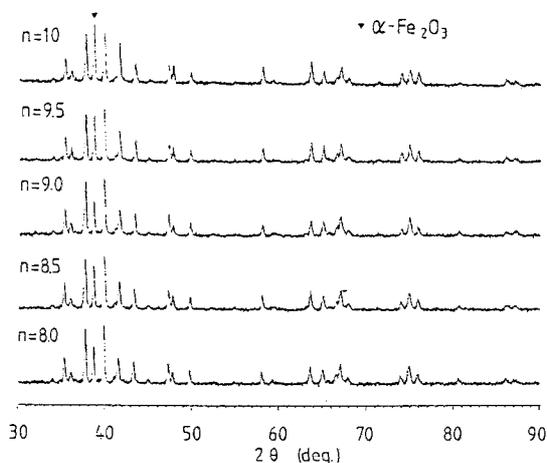


図2 SrO・nFe₂O₃化合物の仮焼成後のXRD図形 (S.S.C.: 1250℃ for 1h)

図3はSrO・9Fe₂O₃・xLa₂O₃なる組成の試料の仮焼成条件を1250℃, 1h一定としx=0.1-2.0まで変化させた場合のXRD図形である。図から知られるように、x=1以下の組成の場合には α -Fe₂O₃の回折線が相当強く現れており、このような組成の化合物では良好な磁気特性を得る事はできないものと考えられるので、以下の実験ではx=1以上のものについて行う事とした。

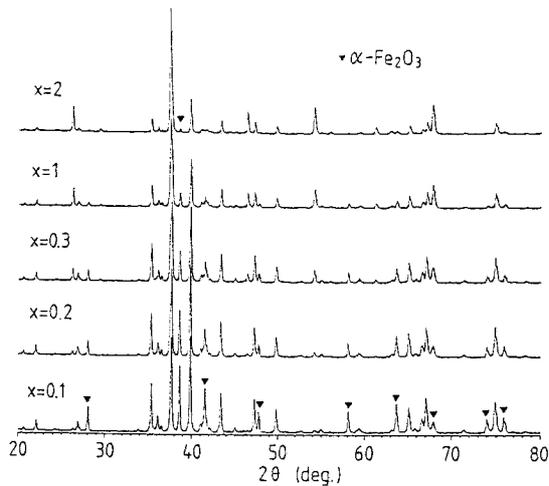


図3 SrO·9Fe₂O₃·xLa₂O₃化合物の仮焼成後のXRD図形(S.S.C.: 1250°C for 1h)

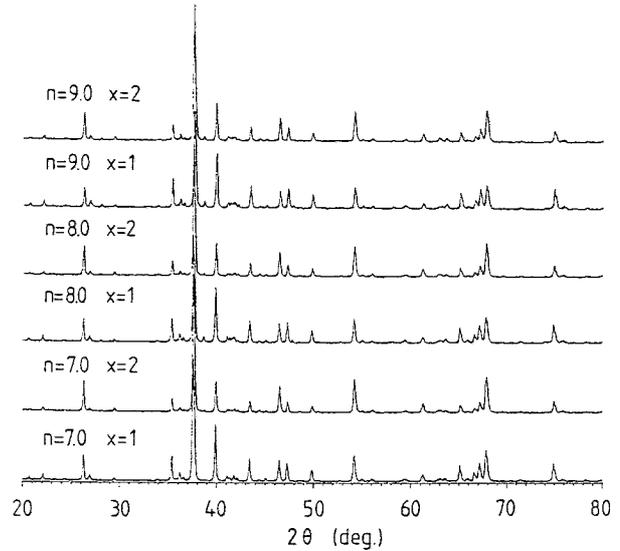


図5 SrO·nFe₂O₃·xLa₂O₃化合物の仮焼成後のXRD図形(S.S.C.: 1250°C for 1h)

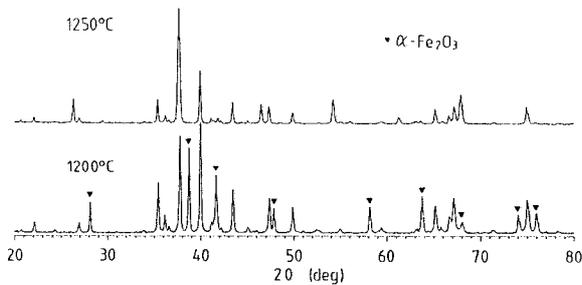


図4 仮焼成温度を変化させた場合のSrO·7Fe₂O₃·1La₂O₃化合物のXRD図形(仮焼成時間: 1h)

図4はSrO·7Fe₂O₃·La₂O₃なる組成の試料について仮焼成時間を1h一定とし、仮焼成温度を1200°Cおよび1250°Cとした場合のXRD図形である。図から知られるように1200°Cで仮焼成したものでは α -Fe₂O₃による回折線が非常に強く現れている。一方、1250°Cで仮焼成したものでは α -Fe₂O₃による回折線はほとんど観測されないことから、仮焼成温度として1250°C以上が必要である事が知られ、以後の実験では1250°C以上で仮焼成したもののみを用いる事とした。

図5はSrO·nFe₂O₃·xLa₂O₃なる組成式においてnを7-9、xを1および2として、仮焼成条件を1250°C/1h一定とした場合の仮焼成後のXRD図形である。図から知られるように、どの図形もほぼ同一であり、W相とM相の混相状態である。一方 α -Fe₂O₃による回折線はほとんど観測されなくなるが、Laの化合物によると思われる回折線が出現するようになり、上記のような組成式を持つ化合物ではW相単相の試料を得る事は困難であると考えられる。

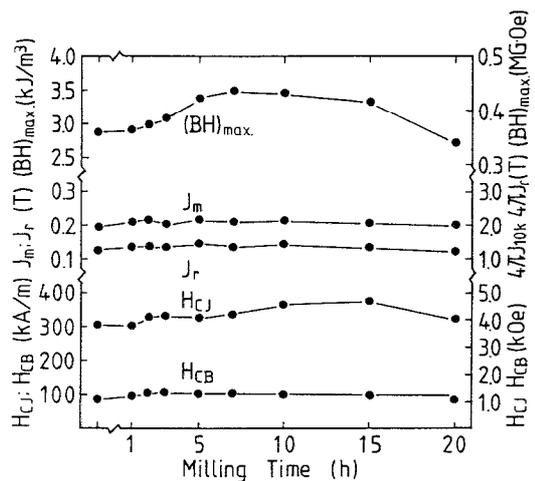


図6 SrO·8Fe₂O₃·La₂O₃化合物の磁気特性に及ぼすボールミル時間の影響(S.S.C.: 1275°C for 1h)

図6はSrO·8Fe₂O₃·La₂O₃なる組成の試料を仮焼成後に鉄乳鉢により粉碎し、その後に行ったボールミル粉碎の時間を変えた際の磁気特性に及ぼす影響を見たものである。図から知られるように、粉碎時間が増えるに従って保磁力は増加する傾向にある。粉碎時間が15hを越すと成型性がわるくなり、ヒステリシス曲線の角型比が低下し最大エネルギー積も小さくなる。このような傾向はどの組成においても観測される。したがって、ボールミル粉碎時間は7h程度とする必要があると考えられ、以後の実験はボールミル粉碎時間を7h一定として行った。

図7はSrO・7Fe₂O₃・La₂O₃なる組成において、1275℃及び1300℃で1hの仮焼成を行った場合の磁気特性に及ぼす焼成温度の影響を見たものである。仮焼成温度の影響はほとんど見られず、J_m (最大磁界800 kA/mを印加した場合の磁化の強さ), J_rは焼成温度の上昇とともにわずかに大きくなっている。一方、H_{CJ}はこれとは逆に焼成温度の上昇とともにかなり小さくなり、1350℃で焼成した場合は、充填率が大きくなる事から1200℃で焼成した場合のほぼ1/2にま

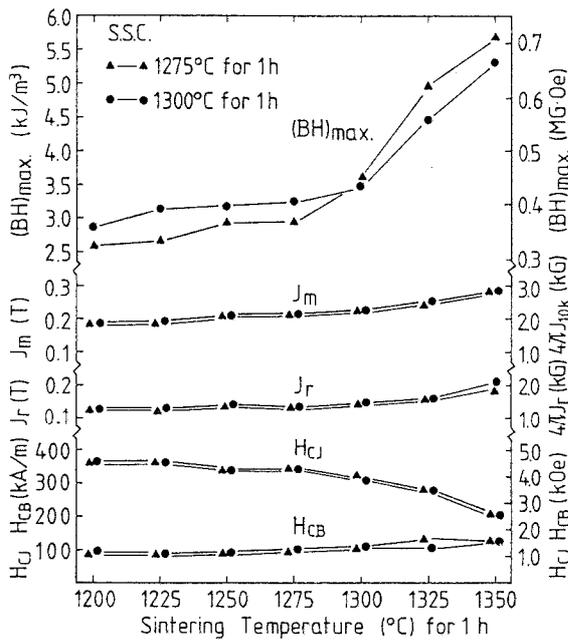


図7 仮焼成温度を変えた SrO・7Fe₂O₃・La₂O₃化合物の磁気特性に及ぼす焼成温度の影響

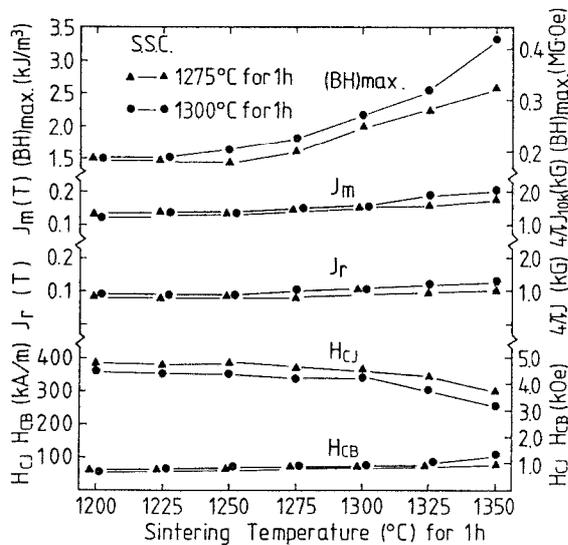


図8 仮焼成温度を変えた SrO・7Fe₂O₃・2La₂O₃化合物の磁気特性に及ぼす焼成温度の影響

で減少するようになる。しかし、H_{CB}は、角型性が向上するためかそれほどの低下を示さない。角型性が向上することによって最大エネルギー積が大きく上昇しており、焼成温度が1350℃になると、5.6 [kJ/m³] 程度となり、等方性のフェライトとしては現有の Sr 系M型のものと同差ない値となっている。

図8はSrO・7Fe₂O₃・2La₂O₃なる組成において仮焼成温度を1275℃及び1300℃とした場合の磁気特性に及ぼす焼成温度の影響を見たものである。この場合は、図7に示した x=1の場合に比べて J_mの値は1/2以下となっており、酸化ランタンが磁性にほとんど寄与しておらず、むしろ非磁性介在物として悪い影響を与えていることが知られる。J_mが小さいことにより、最大エネルギー積も x=1の場合に比べてかなり小さな値しか示さない。また焼成温度が1350℃の場合は仮焼成温度の影響があるものと考えられ、仮焼成温度が高い方が大きな値を示している。H_{CJ}は x=1の場合に比べわずかながら大きく、焼成温度が高くなってもその低下の割合は小さい。

図9はSrO・8Fe₂O₃・La₂O₃の組成において仮焼成温度を1275℃及び1300℃とした場合の磁気特性に及ぼす焼成温度の影響を見たものである。この場合も n=7, x=1のときとほぼ同様の变化傾向を示しているが、この組成においては、J_mの値は幾分か小さくなっている。これは、先に示した XRDの結果から知られるように α-Fe₂O₃が幾分析出している事によるものと思

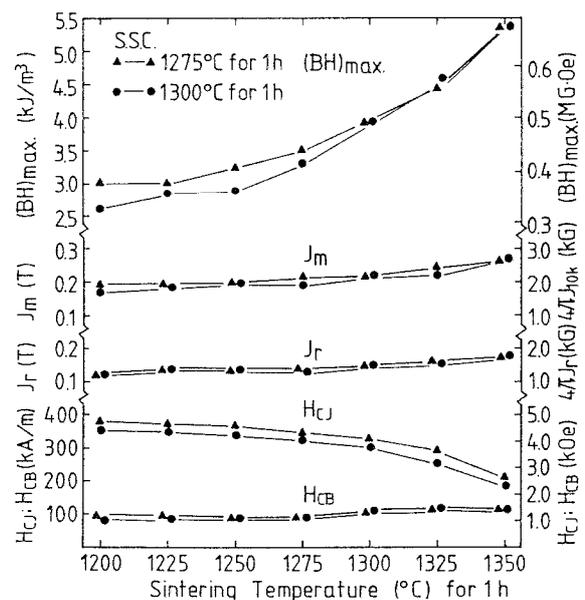


図9 仮焼成温度を変えた SrO・8Fe₂O₃・La₂O₃化合物の磁気特性に及ぼす焼成温度の影響

われる。

図10はSrO・8Fe₂O₃・2La₂O₃の組成において仮焼成温度を1275℃及び1300℃とした場合の磁気特性に及ぼす焼成温度の影響を見たものである。この場合も仮焼成温度の違いによる磁気特性への影響はほとんど認められない。また、α-Fe₂O₃の析出と過剰のLa₂O₃の添加により、J_mの値はかなり小さくなっている。

図11は、SrO・9Fe₂O₃・La₂O₃の組成において仮焼成

温度を1275℃及び1300℃とした場合の磁気特性に及ぼす焼成温度の影響を見たものである。この場合も図から知られるように、先に述べた組成の場合と同様に焼成温度が高くなるに従ってH_{CJ}は大きく低下している。これについては焼成温度を高くする事による充填率の上昇だけではなく、何らかの組成変化を伴っているものとも考えられるがXRDからは特にその検証は得られず、現在検討中である。最大エネルギー積は、H_{CJ}の低下にもかかわらず焼成温度が高くなるに従って大きくなっている。これについてはJ_rが上昇しヒステリシス曲線の角型が良くなる事によるものである。

図12は、SrO・9Fe₂O₃・2La₂O₃の組成において仮焼成温度を1275℃及び1300℃とした場合の磁気特性に及ぼす焼成温度の影響を見たものである。この場合も、仮焼成温度の磁気特性に及ぼす影響はほとんどない。

以上にSrO・nFe₂O₃・xLa₂O₃のn=7-9,x=1-2の範囲の磁気特性について述べてきたが、W相単相の試料が得られずどの範囲においてもW, M混相であった。この中で、n=7,x=1の組成で仮焼成条件：1275℃x1h、焼成条件：1350℃x1hで作成した試料においてJ_m=0.29(T), J_r=0.19(T), H_{CJ}=200(kA/m), H_{CB}=120(kA/m)の磁気特性が得られた。

そこで、次に比較的容易にW相が得られるとされているSr-Zn系W型フェライトについて取り上げる事とした。

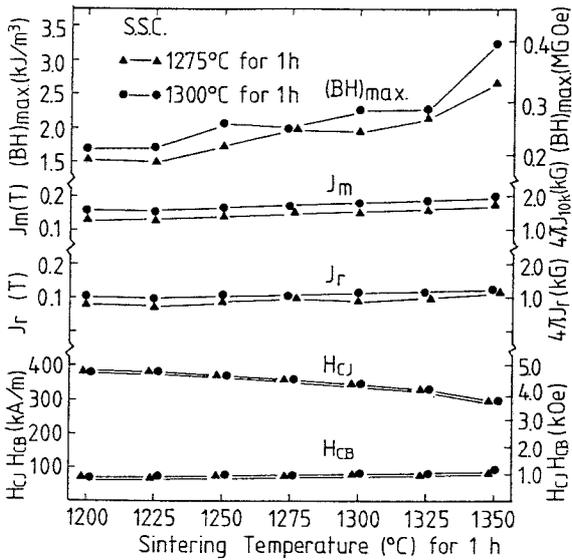


図10 仮焼成温度を変えたSrO・8Fe₂O₃・2La₂O₃化合物の磁気特性に及ぼす焼成温度の影響

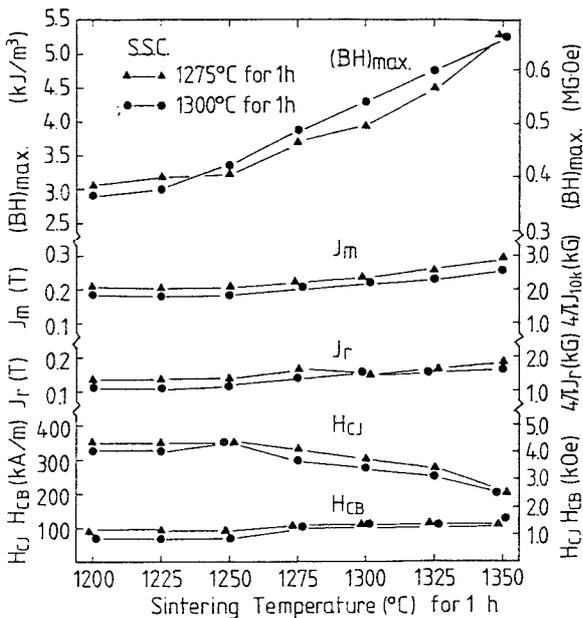


図11 仮焼成温度を変えたSrO・9Fe₂O₃・La₂O₃化合物の磁気特性に及ぼす焼成温度の影響

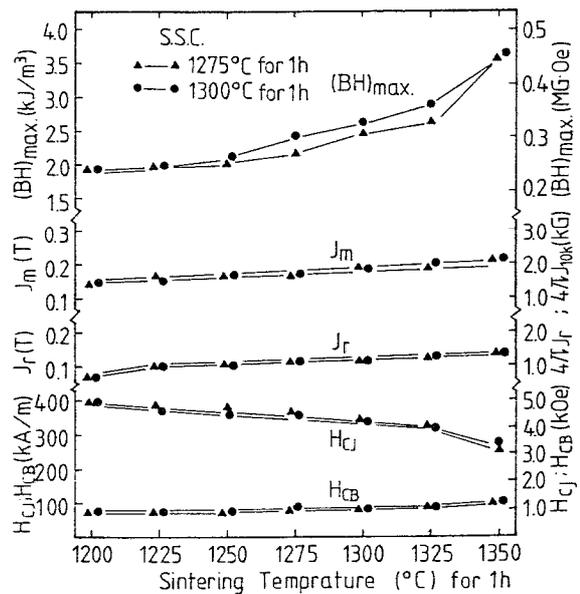


図12 仮焼成温度を変えたSrO・9Fe₂O₃・2La₂O₃化合物の磁気特性に及ぼす焼成温度の影響

図13は $\text{SrO} \cdot 2\text{ZnO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ の組成において、 $n = 6.5, 8, 9$ と変化させ、仮焼成条件を $1250^\circ\text{C} \times 1\text{h}$ 一定とした場合の XRD 図形である。図から知られるように、どの場合も M 相、W 相の混相であるが、 $n = 9$ の場合は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の析出による回折線が現れており、この場合には良好な磁気特性を望む事はできないものと考えられる。W 相による回折線と M 相によるものが重なるところがあり、明確にはできないが、 $n = 6.5$ とした場合には相当の M 相を含んでいるものと推定される。したがって以下では $n = 8$ の場合について、これに La_2O_3 を添加した $\text{SrO} \cdot 2\text{ZnO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot Y\text{La}_2\text{O}_3$ ($Y = 0.1 - 0.5$) の組成を取り上げ相形成および磁気特性におよぼす影響について実験を行った。

図14は $\text{SrO} \cdot 2\text{ZnO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.1\text{La}_2\text{O}_3$ の組成において仮焼成条件を $(1200 - 1325^\circ\text{C}) \times 1\text{h}$ と変化させた場合

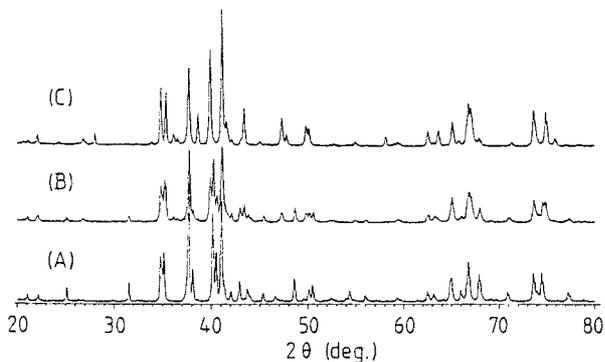


図13 $\text{SrO} \cdot 2\text{ZnO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ 化合物の仮焼成後の XRD 図形 (S.S.C. : 1250°C for 1h) (A) $n = 6.5$ (B) $n = 8$ (C) $n = 9$

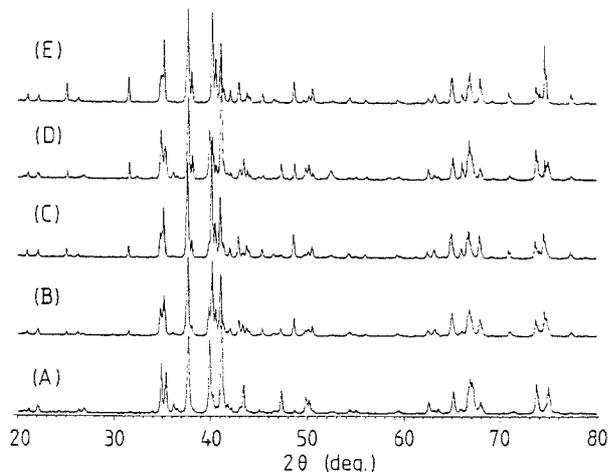


図14 $\text{SrO} \cdot 2\text{ZnO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.1\text{La}_2\text{O}_3$ 化合物の仮焼成温度を変化させた場合の XRD 図形 (A) 1225°C (B) 1250°C (C) 1275°C (D) 1300°C (E) 1325°C

の XRD 図形である。図から知られるように、 1250°C 以上の仮焼成温度では W 相であると思われるが、 1225°C 以下では M 相と W 相の混相であると考えられる。

図15は $\text{SrO} \cdot 2\text{ZnO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.2\text{La}_2\text{O}_3$ の組成において仮焼成条件を $(1200 - 1325^\circ\text{C}) \times 1\text{h}$ と変化させた場合の XRD 図形である。図から知られるように、この場合も 1250°C 以上の仮焼成温度では W 相であると思われるが、 1225°C 以下では M 相と W 相の混相であると考えられる。

図16は $\text{SrO} \cdot 2\text{ZnO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.3\text{La}_2\text{O}_3$ の組成において仮焼成条件を $(1200 - 1325^\circ\text{C}) \times 1\text{h}$ と変化させた場合の XRD 図形である。図から知られるように、この場合には 1275°C 以上の仮焼成温度でなければ W 相を得る事はできず、 La_2O_3 を添加した事の影響がでているも

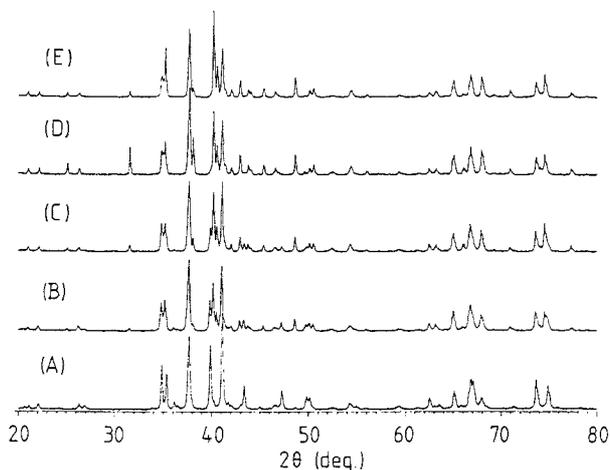


図15 $\text{SrO} \cdot 2\text{ZnO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.2\text{La}_2\text{O}_3$ 化合物の仮焼成温度を変化させた場合の XRD 図形 (A) 1225°C (B) 1250°C (C) 1275°C (D) 1300°C (E) 1325°C

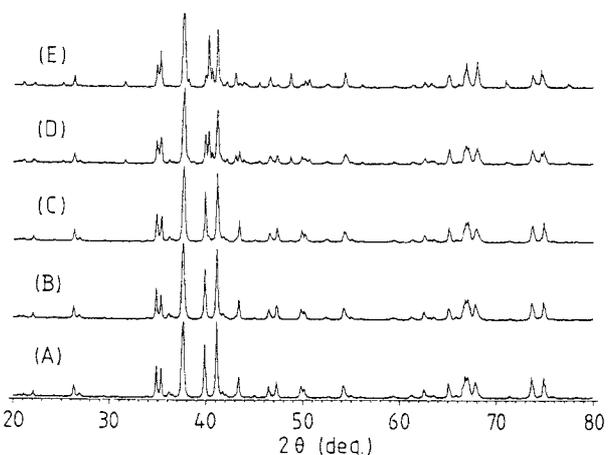


図16 $\text{SrO} \cdot 2\text{ZnO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.3\text{La}_2\text{O}_3$ 化合物の仮焼成温度を変化させた場合の XRD 図形 (A) 1225°C (B) 1250°C (C) 1275°C (D) 1300°C (E) 1325°C

のと思われる。

図17はSrO・2ZnO・8Fe₂O₃・0.5La₂O₃の組成において仮焼成条件を(1200-1325℃)x1hと変化させた場合のXRD図形である。図から知られるように、この場合には1300℃以上の仮焼成温度でなければW相を得る事はできず、La₂O₃を添加した事の影響が更に強くでているものと思われる。

以上の結果からLa₂O₃を添加する事により、W相が形成されると思われる温度は高くなるが、どの組成においても1300℃以上の温度で仮焼成すればW相を得る事ができる事が知られた。そこで、次にここで取り上げた組成のものを1300℃で仮焼成した試料についての磁気特性について述べる。

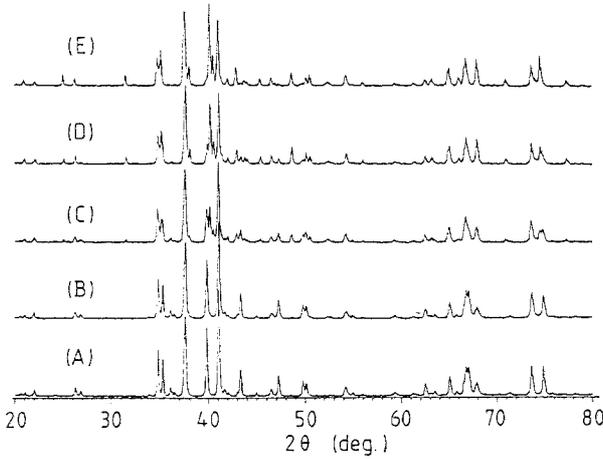


図17 SrO・2ZnO・8Fe₂O₃・0.5La₂O₃化合物の仮焼成温度を変化させた場合のXRD図形 (A)1225℃ (B)1250℃ (C)1275℃ (D)1300℃ (E)1325℃

図18は、1300℃x1hの仮焼成を行ったSrO・2ZnO・8Fe₂O₃・YLa₂O₃化合物を1200-1350℃の温度範囲で1hの焼成を行った際の、磁気特性に及ぼす焼成温度の影響を見たものである。図から知られるようにどの組成においても焼成温度が高くなるにしたがって焼結密度が高くなるためか、J_mは上昇し逆に保磁力は低下するようになる。また、La₂O₃の添加量が多くなるにしたがってJ_mは低下していることからLa₂O₃添加によりLa-Sr-Fe-Oの化合物が生成され、これが非磁性介在物となっているものと思われる。この系の化合物の磁気特性はY=0.2の組成においてJ_m=0.28(T), J_r=0.18(T), H_{cJ}=160(kA/m), H_{cB}=80(kA/m), (BH)_{max}=3.6(kJ/m)であった。これらの値のうち(BH)_{max}はJ_m, J_rの値が小さい事もあって、現有のM型フェライトよりもかなり小さいものである。

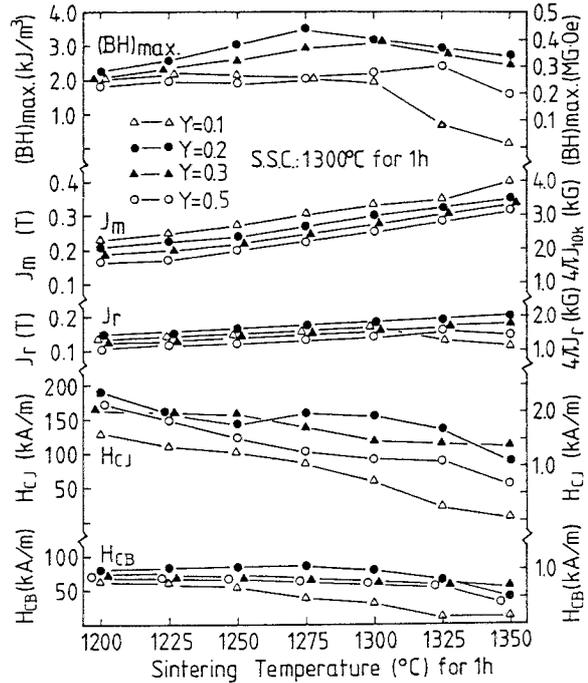


図18 SrO・2ZnO・8Fe₂O₃・YLa₂O₃の磁気特性に及ぼす焼結温度の影響

IV 結言

以上に等方性Sr系W型フェライトの製造とそれらの諸特性について述べてきたが、その結果について要約すると以下ようになる。

- (1) 本研究で取り上げた実験条件では、Me²⁺としてFe²⁺を考えるとW相単相を有するものは作成できなかった。
- (2) SrO・nFe₂O₃・xLa₂O₃で表される化学式のn=7-9, X=1-2の範囲で種々の化合物を作製したが、ここで得られるものはすべてM相とW相の混相であった。この時の代表的な組成、作成条件、磁気特性の例を示すと、次のようになる。

組成：SrO・7Fe₂O₃・La₂O₃

仮焼成条件：1275℃x1h、焼成条件：1350℃x1h

磁気特性：J_m=0.29(T), J_r=0.19(T),

H_{cJ}=200(kA/m), H_{cB}=120(kA/m)

- (3) Me²⁺としてZn²⁺を取り上げたSrO・2ZnO・8Fe₂O₃・YLa₂O₃の組成では、ほぼW相単相と思われるものが得られた。また、この組成ではYの値によらず1300℃以上の温度で仮焼成する事によりW相が得られる。
- (4) 本実験で取り上げたSrO・8Fe₂O₃・La₂O₃のキュリー温度は448℃, SrO・2ZnO・8Fe₂O₃・La₂O₃のキュリー温度は397℃であった。焼結密度はSrO・8Fe₂O₃・

La₂O₃の組成において仮焼成1275°Cx1h, 焼成1275°Cx1hの各条件もとで、4.81(Mg/m³)であった。

今後、Me²⁺としてMn²⁺, Mg²⁺を単体あるいはZn²⁺との複合型とする事により、さらに容易にW相を得られるようになると同時に磁気特性も改善される事と思われる。

本研究を遂行するに当たり、卒業研究で種々実験を行っていただいた、平成2年度卒業生綿木ゆき江君、中井雅樹君、岩淵哲也君、平成3年度卒業生宮岡陽子君、池田隆君、村地三雄君に感謝いたします。

終わりに、本研究は平成3年度指定研究費によって行われた事を記し、関係各位に深甚の謝意を表します。

参考文献

- (1) F. K. Lotgering, P. H. G. M. Vormaus, M. A. H. Huyberts: J. Appy. Phys., **51** (1980), 5913
- (2) 山元 洋、永倉 充、牧 孝信: 粉体粉末冶金協会平成元年度秋期大会講演概要集, (1989), 18
- (3) 山元 洋、中島 卓哉: 粉体粉末冶金協会平成三年度秋期大会講演概要集, (1991), 64
- (4) 山元 洋、高橋 利昌: 粉体粉末冶金協会平成三年度秋期大会講演概要集, (1991), 65
- (5) 林 実黙、中村 泰: 粉体粉末冶金協会平成元年度秋期大会講演概要集, (1989), 16
- (6) 林 実黙、中村 泰: 粉体および粉末冶金、**37**(1990), 1193