

Sr-Zn(-Mn)系W型フェライト磁石の諸特性に及ぼす添加物の影響

— その1 CaCO₃の影響 —

富山職業能力開発短期大学校

永井秀則

Effect of Some Additives on the Some Properties of Sr-Zn(-Mn) System W-type Ferrite Magnets -1.

Effect of CaCO₃ Addition

Hidenori NAGAI

要約 本研究で取り上げたW型フェライト磁石は、従来酸素分圧を厳密に制御しなければ得られないとされてきた。しかしながら、Fe²⁺をZn²⁺で置換する事により安定なW相単相の化合物が得られる事が知られ、その磁気特性も報告されるようになってきた。

そこで、本研究では安定なW相単相の化合物が得られるSrO・2ZnO・8Fe₂O₃フェライト磁石を取り上げ、ZnOの一部をMnOで置換し、その磁気特性に及ぼす影響を検討したところ、MnO=0.2の置換量までJ_mおよびJ_rはわずかに減少したが、H_{cj}、H_{cb}は増加の傾向にあった。また、キュリー温度は無置換の場合の405℃からMnO=0.2の場合の411℃へと幾分上昇する事が知られた。

さらに、SrO・1.8Zn・0.2MnO・8Fe₂O₃なる組成にM型化合物において良好な結果が得られているCaOの添加を行い、その諸特性に及ぼす影響について検討した。その結果、CaOをCaCO₃の形で添加する事により焼結が促進され、本実験で取り上げたようなW型化合物においてもCaOの添加が磁気特性の改善に有効である事が知られた。CaCO₃を1wt%添加した化合物で最高の磁気特性が得られ、その場合の試料作成条件並びに諸特性は次のようであった。

仮焼成条件：1275℃×1h 空气中、本焼成条件：1250℃×1h 空气中、J_m=0.425T、J_r=0.365T、H_{cj}=51.8kA/m、H_{cb}=49.4kA/m、(BH)_{max}=10.3kJ/m³、T_c=405℃、D=4.75Mg/m³

I はじめに

フェライト磁石のうちで、M型と呼ばれるマグネトプランバイト型結晶構造を有するものは、非常に大きい結晶磁気異方性を有する優れた磁石材料であり、これに関する報告は数多くある。また、工業的にも酸化物系焼結磁石つまりセラミック磁石としてあるいはボンド磁石材料として現在大量に生産され幅広く利用されている。

本研究で取り上げた六方晶W型フェライトに関する研究については、その結晶構造、平衡状態図、磁気特性等多岐にわたり数多くある。この中で1980年にLotgeringらによってBaO・2FeO・8Fe₂O₃において

M型よりも約10%高い飽和磁化Msをもち、焼結磁石としてJ_r=0.44~0.47T、H_c=127~167kA/m、(BH)_{max}=27~34kJ/m³の特性を得たとの発表がなされ⁽¹⁾、注目を集めた。しかしながら、このW型化合物はFe²⁺を含むため、単相の化学量論組成化合物を作るためには、焼成雰囲気中の酸素分圧Po₂を厳密に制御しなければならず、また同時にM相、X相、ヘマタイト相(Fe₂O₃)を析出させないで製造することは極めて難しく、高度の焼成技術が必要であるとされてきた。しかしながら、山元ら⁽²⁾によってBa-Zn系化合物において比較的容易にW相単相が得られる事が報告され、その磁気特性も報告されている。

ところで、M型フェライト磁石の磁気特性を向上させる方法として、磁性体の主成分以外に少量の第三元

素を添加する事が有効である事が知られており、数多くの添加物の効果が研究されている。特にSr系M型磁石では、 SrSO_4 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 CaF_2 などが有効であるとされている。

そこで、本研究では著者が以前に行なった⁽³⁾ 厳密な雰囲気制御を行わずにW型单相を得る事のできた組成の磁気特性の改善をはかるために、 CaCO_3 を添加し⁽⁴⁾、組成、ボールミル時間、本焼成条件などが物理的性質にどのような影響を与えるかについて種々実験検討した。

II 実験方法

実験に用いた原材料は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 SrCO_3 、 ZnO 、 MnCO_3 、 CaCO_3 粉末である。これら粉末の純度はすべて99.5%以上である。原材料の秤量は上記粉末を用いて、 $\text{SrO} \cdot (2-X)\text{ZnO} \cdot X\text{MnO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ の組成式においてXを0-0.5まで変化させ、化合物の総量が0.3kgとなるようにした。秤量された原材料をメチルアルコールを用いた湿式法で3時間（以下3hの様に記す）の混合を行なった。混合した原料粉末を乾燥後、仮焼成試料としてプレス圧49MPaで、25mm ϕ ×5mmの円柱状になるように圧縮成形したものを、高温マッフル電気炉により1275℃で1h空气中で保持した後炉冷した。仮焼成後の試料は鉄乳鉢を用いて150 μm 以下になるまで粉碎し、この仮焼成粉に、 CaCO_3 を0.3~5wt%添加し、メチルアルコールを用いた湿式法によって、SUS 304製ボール及びポットにより0~65hの粉碎を行なった。つぎに、これら混合・粉碎された泥状仮焼成粉を、成形圧力294MPaで16mm ϕ ×(10~15)mmの円柱状となるように磁界中(400kA/m:縦磁場)でプレス成形した。本焼成は、1200℃~1300℃の温度範囲において1h空气中で保持した後炉冷した。

以上のようにして得られた試料の磁気特性は直流自記磁束計、キュリー温度および温度特性は振動試料型磁力計(VSM)を用いて測定した。なお、キュリー温度は残留磁化の温度変化から求めた。密度の測定は水中法により行なった。また、Co-K α によりX線回折を行い結晶構造に対する検討を行った。

III 実験結果並びに検討

図1は、添加物を加えない $\text{SrO} \cdot 1.8\text{ZnO} \cdot 0.2\text{MnO} \cdot$

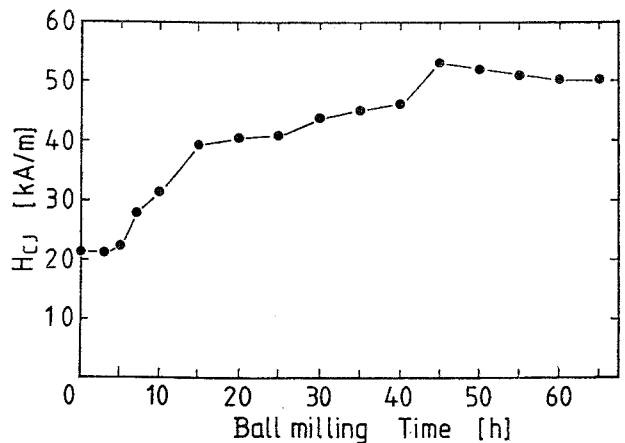


図1 $\text{SrO} \cdot 1.8\text{ZnO} \cdot 0.2\text{MnO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ 化合物の保磁力に及ぼすボールミル時間の影響

$8\text{Fe}_2\text{O}_3$ 化合物の仮焼成後のボールミル時間と保磁力の関係を示したものである。図から知られるように、ボールミル時間が長くなるにしたがって保磁力は増加する傾向にあるが、45h以上では逆に減少する傾向を示した。そこで本実験では、ボールミル時間を保磁力が最も大きくなる45hと定めて試料作成を行ない、種々実験を行った。

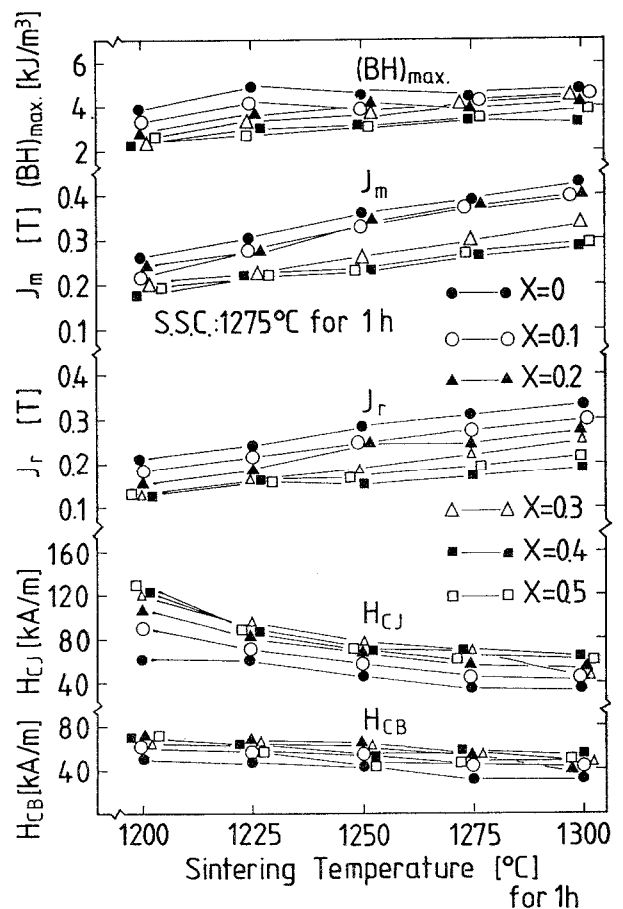


図2 $\text{SrO} \cdot (2-X)\text{ZnO} \cdot X\text{MnO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ 化合物の磁気特性に及ぼす本焼成温度の影響 (S.S.C.: 1275℃x1h)

図2は、ZnOの一部をMnOで置換した $\text{SrO} \cdot (2-X)\text{ZnO} \cdot \text{XMnO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ 化合物の磁気特性に及ぼす本焼成温度の影響を示したものである。なお、図中の J_m は印加磁界を 800kA/m としたときの磁束密度である。ここで、S. S. C. は仮焼成条件を示す。図から知られるように、どの置換量に於いても J_m 、 J_r は本焼成温度が高くなるに従って上昇し、 H_{CJ} 、 H_{CB} は減少した。この結果は、一般の粉末冶金法で製造される磁石と同様の傾向であった。

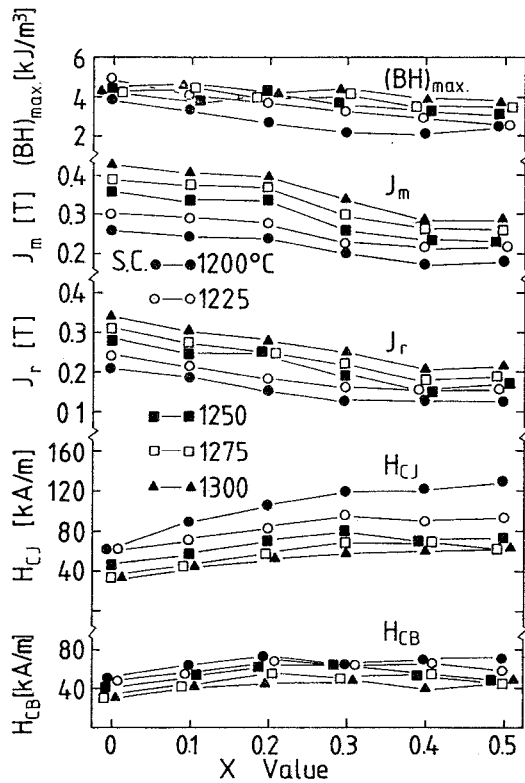


図3 種々の温度で焼成された $\text{SrO} \cdot (2-X)\text{ZnO} \cdot \text{XMnO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ 化合物の磁気特性に及ぼすMnO置換量の影響

図3は、 $\text{SrO} \cdot (2-X)\text{ZnO} \cdot \text{XMnO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ 化合物の磁気特性に及ぼすMnO置換量の影響を示したものである。ここで、S.C.は本焼成条件を示している。 J_m 、 J_r はすべての本焼成温度において $X = 0.2$ まで緩やかに減少し、 $X = 0.3$ 以上で大きく減少する事が知られた。 H_{CJ} は置換量が増えるに従って若干増加し、 H_{CB} は $X = 0.2$ までは増加の傾向にあるがこれ以上ではほぼ一定の値を示すようになった。

図4は、仮焼成条件を $1275^\circ\text{C} \times 1\text{h}$ 、本焼成条件を $1250^\circ\text{C} \times 1\text{h}$ とした場合の $\text{SrO} \cdot (2-X)\text{ZnO} \cdot \text{XMnO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ 化合物のX線回折図形である。 $X = 0.3$ 以上になると $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ による回折線強度が強くなっており、図3で知られた J_m 、 J_r の減少および H_{CJ} の増加は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の析出によるものと考えられる。

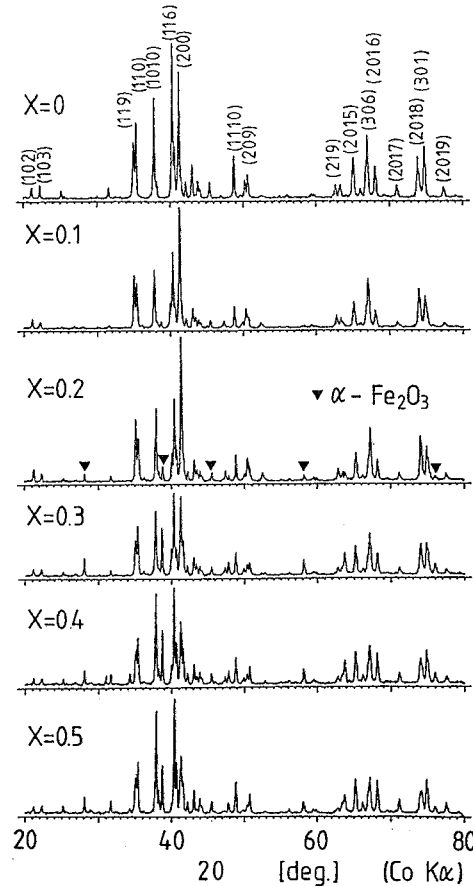


図4 $\text{SrO} \cdot (2-X)\text{ZnO} \cdot \text{XMnO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ 化合物のX線回折図形 (S. S. S. : $1275^\circ\text{C} \times 1\text{h}$, S.C. : $1250^\circ\text{C} \times 1\text{h}$)

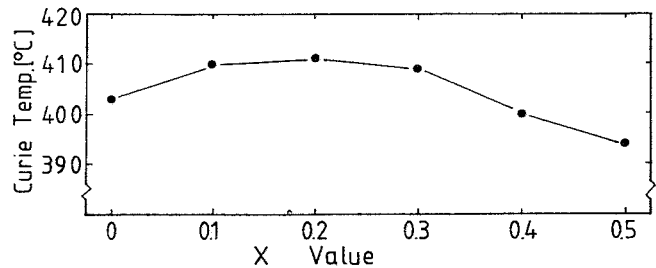


図5 $\text{SrO} \cdot (2-X)\text{ZnO} \cdot \text{XMnO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ 化合物のキュリー温度に及ぼすMnO置換量の影響

図5は、仮焼成条件を $1275^\circ\text{C} \times 1\text{h}$ 、本焼成条件を $1250^\circ\text{C} \times 1\text{h}$ とした場合の $\text{SrO} \cdot (2-X)\text{ZnO} \cdot \text{XMnO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ 化合物のキュリー温度の変化を示したものである。図から知られるように、 $X = 0$ で $T_c = 405^\circ\text{C}$ であったものが $X = 0.2$ ではわずかに上昇して $T_c = 411^\circ\text{C}$ となった。 $X = 0.3$ 以上では逆に低下するようになり、 $X = 0.5$ では $T_c = 394^\circ\text{C}$ となった。

以上の結果から、MnOの置換量Xが0.2までは磁気特性の劣化も小さく、キュリー温度が高くなる事が知られたので、以後に行う種々の実験の基本組成として $X = 0.2$ のものを用いる事とした。

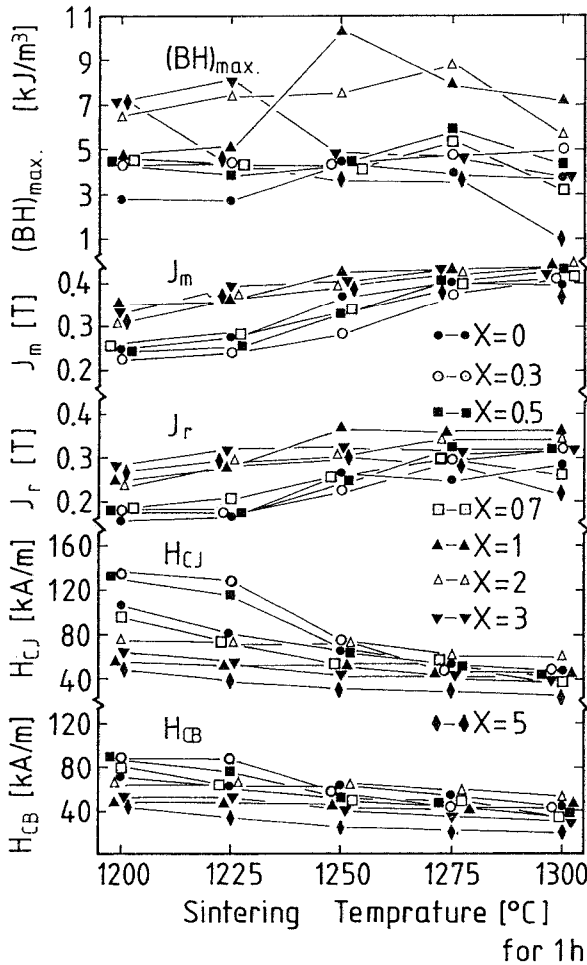


図6 CaCO₃を添加したSrO · 1.8ZnO · 0.2MnO · 8Fe₂O₃化合物の磁気特性に及ぼす焼成温度の影響

図6は、SrO · 1.8ZnO · 0.2MnO · 8Fe₂O₃化合物にCaCO₃を0~5wt%添加し、ボールミル時間を45hとした場合の磁気特性に及ぼす本焼成温度の影響を示したものである。J_m、J_rはどの場合においても本焼結温度が高くなると増加する傾向が見られた。H_{cJ}、H_{cB}は本焼結温度が高くなると大きく低下した。

図7は、種々の本焼成温度で焼結したSrO · 1.8ZnO · 0.2MnO · 8Fe₂O₃化合物の磁気特性に及ぼすCaCO₃の添加量の影響を示したものである。ただし、CaCO₃は898℃でCaOとCO₂に分解されるため、本実験で行った温度範囲ではCaOに換算するべきであるがここでは原材料であるCaCO₃の重量比で実験を行った。J_mはCaCO₃の添加量が0.7wt%以下の場合においては本焼成温度が高い方が大きく、1wt%以上では添加量の影響及び本焼成温度の影響は顕著ではなかった。これはCaCO₃を添加することにより無添加の場合よりも低い温度で焼結が促進されるようになるためと思われる。

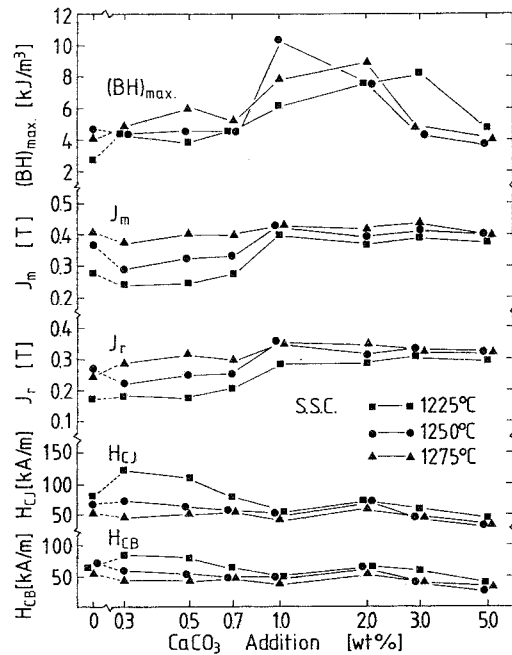


図7 種々の温度で焼成されたSrO · 1.8ZnO · 0.2MnO · 8Fe₂O₃化合物の磁気特性に及ぼすCaCO₃添加量の影響

以上の結果、本実験で最高の磁気特性が得られた条件は、SrO · 1.8ZnO · 0.2MnO · 8Fe₂O₃化合物に1wt%のCaCO₃を添加し、仮焼成条件：空气中に於いて1275℃で1h、本焼成条件：空气中に於いて1250℃で1hであった。なお、このときの磁気特性はJ_m = 0.425T、J_r = 0.365T、H_{cJ} = 51.8kA/m、H_{cB} = 49.4kA/m、(BH)_{max.} = 10.3kJ/m³であった。

図8はSrO · 1.8ZnO · 0.2MnO · 8Fe₂O₃化合物の仮焼成条件を1275℃ × 1h、本焼成条件を1250℃ × 1hとし、これに0~5.0wt%のCaCO₃を添加した場合のX線回折図形である。図から知られるように、CaCO₃が添加されていない試料では弱いα-Fe₂O₃による回折線が観測されるが、0.7wt%以上を添加した試料ではこれがほとんど観測されず、安定なW相が得られた。

図9は仮焼成条件1275℃ × 1hで作成したSrO · 1.8ZnO · 0.2MnO · 8Fe₂O₃化合物にCaCO₃を1wt%添加し、本焼成条件を1250℃ × 1hとして作成した試料の磁化および保磁力の温度依存性を示したものである。ただし、ここでは試料の反磁界補正は行っていない。σ_sは温度が高くなるに従ってほぼ直線的に低下するが、H_{cJ}は-200℃から260℃まで増加し、その後急激に減少する事が知られた。この傾向は従来のM型フェライトと同様であった⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾。この化合物のσ_sをT = 0Kに外挿した値は124 × 10⁻⁶Wb · m/kg、T = 20℃においてσ_s = 73.48 × 10⁻⁶Wb · m/kg、H_{cJ} = 54.28kA/mであった。

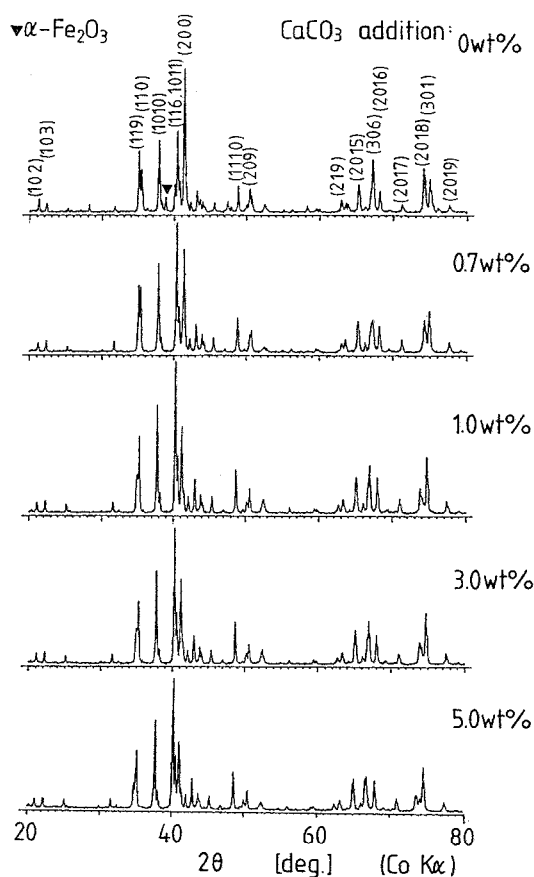


図8 CaCO₃を添加したSrO · 1.8ZnO · 0.2MnO · 8Fe₂O₃化合物のX線回折図形 (S. S. S. : 1275°Cx1h, S.C. : 1250°Cx1h)

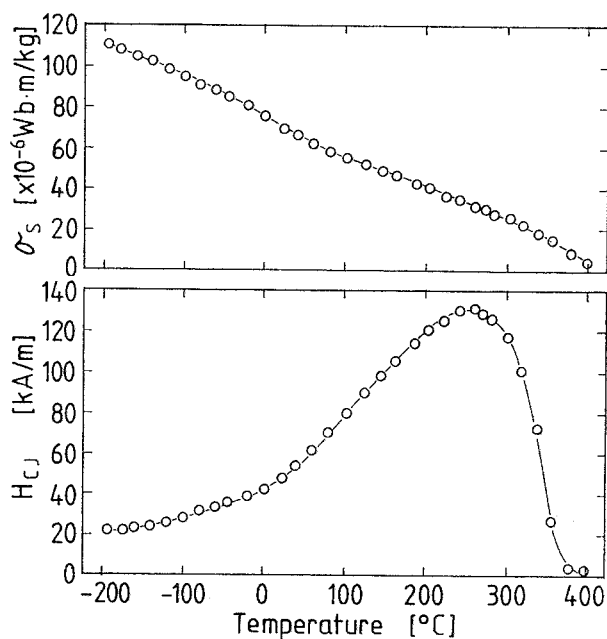


図9 CaCO₃を1wt%添加したSrO · 1.8ZnO · 0.2MnO · 8Fe₂O₃化合物の磁化の強さ及び保磁力の温度依存性 (S. S. S. : 1275°Cx1h, S.C. : 1250°Cx1h)

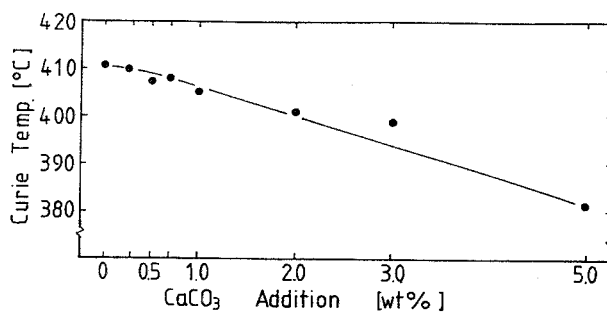


図10 SrO · 1.8ZnO · 0.2MnO · 8Fe₂O₃化合物のキュリー温度に及ぼすCaCO₃添加量の影響 (S. S. S. : 1275°Cx1h, S.C. : 1250°Cx1h)

図10は仮焼成条件1275°C×1hで作成したSrO · 1.8ZnO · 0.2MnO · 8Fe₂O₃化合物にCaCO₃を0.3-5wt%添加し、1250°C×1hの本焼成を行って作成した試料のキュリー温度に及ぼすCaCO₃添加量の影響を示したものである。CaCO₃添加量の増加に伴ってT_cはほぼ直線的に低下している事が知られ、Ca²⁺がその原因であり化合物中に固溶する事によるものと考えられる。ただし、Ca²⁺が直接的にT_cに影響を及ぼしているとは考えられず、Ca²⁺が固溶する事によってZn²⁺、Fe²⁺、Fe³⁺の含有量に影響を及ぼすためとも考えられるが、詳細は現在のところ不明である。

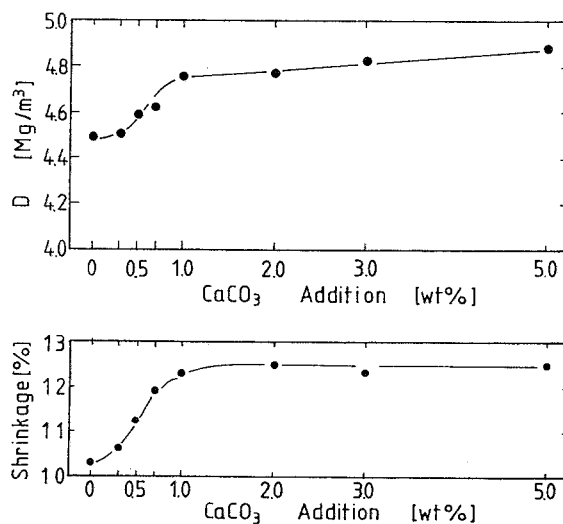


図11 SrO · 1.8ZnO · 0.2MnO · 8Fe₂O₃化合物の収縮率及び焼結密度に及ぼすCaCO₃添加量の影響 (S. S. S. : 1275°Cx1h, S.C. : 1250°Cx1h)

図11は仮焼成条件1275°C×1hで作成したSrO · 1.8ZnO · 0.2MnO · 8Fe₂O₃化合物にCaCO₃を0.3-5wt%添加し、1250°C×1hの本焼成を行って作成した試料の焼結密度と収縮率を見たものである。1wt%の添加により両者とも急激に増加し、それ以上ではほぼ一定値を示した。これからも1wt%の添加は焼結促進に有効である事が知られる。

表1 CaCO₃を1wt%添加したSrO・1.8ZnO・0.2MnO・8Fe₂O₃化合物の磁氣的、物理的特性 (S. S. C.: 1275 °C x 1h, S.C.: 1250 °C x 1h)

Magnetic Properties	J _m [T]	0.425
	J _r [T]	0.365
	H _{ci} [kA/m]	51.8
	H _{ca} [kA/m]	49.4
	(BH) _{max} [kJ/m ³]	10.3
	σ _s [×10 ⁻⁶ Wb·m/kg]	73.5
	T _c [°C]	405
Density	D [Mg/m ³]	4.75
Lattice constants	a [×10 ⁻¹⁰ m]	5.358
	c [×10 ⁻¹⁰ m]	33.67
	c/a	6.284

表1は、本実験で最も良好な磁気特性を示した試料の作成条件、諸特性をまとめたものである。X線回折の結果から求めた格子定数のa軸の長さはM型に比べてやや短く、c軸の長さはM型よりもかなり長く、従って軸比c/aがかなり大きくなるという結果が得られた。

IV 結言

Sr-Zn系W型フェライトの諸特性に及ぼすMnO置換並びにCaCO₃添加の影響について述べてきたが、得られた結果を要約すると以下ようになる。

(1) SrO・(2-X)ZnO・XMnO・8Fe₂O₃なる組成式を有する化合物においてXを0-0.5まで変化させたところ、X=0.3以上ではα-Fe₂O₃の析出が著しく、磁束密度が低下する事が知られた。また、X=0.2まではキュリー温度が高くなる事が知られた。

(2) SrO・1.8ZnO・0.2MnO・8Fe₂O₃化合物にCaCO₃を添加したところ、1wt%以上の添加によって焼結が促進されW相が安定化してくる事が知られた。また、CaCO₃を添加する事により磁気特性は著しく改善され、1wt%の添加を行ったものでは最高の磁気特性が得られ、無添加のものに比べてJ_mにおいて約10%、(BH)_{max}では約2倍に向上した。

(3) CaCO₃を添加すると添加量にほぼ比例してキュリー温度が低下する事が知られた。

稿を終わるに当たり、本研究の遂行に際し御助言を戴いた明治大学理工学部教授山元洋博士に深甚の謝意を表します。また、卒業研究で種々実験を行って戴いた平成4年度卒業生中村厚平君(現:NICオートテッ

ク株式会社)、三浦裕二君(現:北陸発電工事業株式会社)、水島静子君(現:吉田工業株式会社)に感謝致します。

また、本研究は平成4年度職業訓練短期大学校指定研究費によって行われた事を記し、関係各位に感謝致します。

参考文献

- (1) F.K.Lotgering, P.H.G.M.Vormaus, M.A.H. Huyberts: "Permanent Magnetic Material Obtained by Sintering the Hexagonal Ferrite W=BaFe₁₆O₂₇", J. Appl. Phys., **51**, 5913 (1980)
- (2) H. Yamamoto, M. Nagakura, H. Ono: "Magnetic Properties of Ba-Zn-Al-La System W-Type Hexagonal Ferrite Magnets", IEEE Trans. on Magnetics, **24**, 598 (1988)
- (3) 永井秀則, 松本重男: "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", 職業能力開発報文誌, **5**, 67 (1993)
- (4) 永井秀則, 山元 洋: "Sr-Zn系W型フェライト磁石の磁気特性に及ぼすMnO置換およびCaCO₃添加の影響" 平成5年度電気関係学会北陸支部連合大会講演論文集, p215
- (5) H.Yamamoto, T.Kawaguchi & M.Nagakura: "A New Permanent Magnet Material Modified Ca Ferrite", IEEE Trans. on Magnetics, **15**, 1141 (1979)
- (6) H.Yamamoto & M.Nagakura: "High Quality Anisotropic Lead System Ferrite Magnets", *ibid.*, **23**, 294 (1987)
- (7) H.Yamamoto, M.Nagakura & H.Terada: "Magnetic Properties of Anisotropic Sr-La System Ferrite Magnets", *ibid.*, **26**, 1144 (1990)