MA法により作製したSr-Mフェライト粉末の磁気特性

正 員 堀田 勝喜 (日本工業大学)
 学 生 員 小川 誠 (日本工業大学)
 正 員 山元 洋 (明治大学)
 非 会 員 竹内 礼 (明治大学)

Magnetic Properties of Sr-M Ferrite Powders Prepared by Mechanical Alloying Method

Katsuyoshi Hotta, Member, Makoto Ogawa, Student Member (Nippon Institute of Technology),
 Hiroshi Yamamoto, Member, Rei Takeuchi, Non-member (Meiji University)

This experiment was carried out to investigate the magnetic properties of Sr-M ferrite powders prepared by mechanical alloying method. The samples of $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ where n was varied between 6.0 and 4.0 were mechanically alloyed for 1~40hs. The mechanically alloyed powders were heat-treated at 700~1200°C for 1h in air. The optimum condition of preparing the single phase of powders with suitable properties was as follows: composition: $\text{SrO} \cdot 4.5\text{Fe}_2\text{O}_3$, mechanical alloying time: 5hs, heat-treatment condition: 1100°C×1h in air, the magnetic properties are $\sigma_s = 7.97 \times 10^{-5} \text{Wb} \cdot \text{m/kg}$ (63.46emu/g), $\sigma_r = 4.20 \times 10^{-5} \text{Wb} \cdot \text{m/kg}$ (33.96emu/g), $H_{cJ} = 401.87 \text{kA/m}$ (5.05kOe).

キーワード：M型フェライト，マグネトプランバイト，メカニカルアロイング，Srフェライト磁石

1. 緒 言

近年，通常の固相反応による合金化を対象として，結晶粒径を微細化することを目的としてメカニカルアロイング(MA)法を用いて作製する研究が大変多く報告されている¹⁾。本法を適用することで微粒子を作り，高保磁力を得ることが可能である。しかし，フェライト永久磁石に関する研究では共沈法^{2) 3)}などにより単相の微粒子を作製し，高保磁力を与えているが，いまだ微粒子の作製法にMA法は応用されていない。

本実験では，現在，フェライト磁石^{4) 5)}として多く用いられているマグネトプランバイト結晶を有する $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ について，優れた磁気特性およびマグネトプランバイト単相のSr系フェライト粉末を得るためにメカニカルアロイング法(Mechanical Alloying Method)を用いて，MA化処理時間および $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SrO}$ の比 n を変化させ，その後の熱処理条件が磁氣的，物理的性質にどのような影響を与えるかについて検討した。

2. 実験方法

本実験に用いた原材料は，純度99.9%の SrCO_3 と純度99.0%の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉末である。組成は $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ 化学式において $n=6.0 \sim 4.0$ まで変化させた。上記組成の原材料を総量0.0625kg秤量し，1~40hMA化処理を行った。MA化処理は，

遊星型ボールミルで回転速度250rpm，ステンレス鋼製容器(500ml)とステンレスボール(6mmφ，3mmφ，2.5mmφ)を用いて湿式法で行った。MA化処理した粉末試料をテコラシ管状炉を用いて，700~1200°Cの温度範囲で1h空气中で熱処理した。

磁気特性は，振動試料型磁力計で測定した。試料は $0.1 \times 10^{-3} \text{kg}$ とし，反磁界補正はしていない。組織および結晶構造はX線粉末回折法で測定した。粉末の大きさは走査型電子顕微鏡で200個の平均粒子径として求めた。

3. 実験結果並びに考察

図1は組成式 $\text{SrO} \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ において，MA化処理1~40h後の熱処理による磁気特性の変化である。左側の軸はSI単位で右側の軸はCGS単位を示している。図からわかるように，磁気特性は，800°Cから増大し結晶化が進んでいるものと思われる。飽和磁化 σ_{10k} ，残留磁気 σ_r は温度上昇に伴って特性が向上し，1000°C以降は大きな増加はみられずMA化処理時間が長い程少しずつ特性が減少していることがわかる。保磁力 H_{cJ} は，800°Cから増加し，ほぼ800°C~900°Cで最大値が得られ1200°Cで急激に減少している。MA時間に関しては，MA化処理5hまで増加し，それ以後MA化処理時間が長くなると少しずつ減少している。

次に，MA化処理が一番良かった5hについて， $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SrO}$ の比を変化させ実験を行った。図2は組成を変化させてM

図1 組成式 $\text{SrO} \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ でMA化処理時間後の熱処理による磁気特性

Fig.1 Effect of mechanical alloying time on magnetic properties of $\text{SrO} \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ composition.

A化処理5h後の熱処理による磁気特性の変化である。図からわかるように飽和磁化 σ_{10k} 、残留磁気 σ_r は、温度上昇に伴って増加する傾向がみられ、1000°C以降は大きな増加はみられずほぼ一定になっている。また、組成比 n を低くすることで特性が向上している。保磁力 H_{cJ} は、800°Cからフェライト化が進行し、900°C、1000°Cで最大値が得られ、1200°Cで粒子の成長により急激に減少したと思われる。組成 n の変化に対して、1000°C熱処理まではそれほど大きな変化はみられなかった。最も高い飽和磁化 σ_{10k} は、組成式 $\text{SrO} \cdot 4.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ で熱処理1100°C×1hのとき $6.78 \times 10^{-5} \text{Wb} \cdot \text{m} / \text{kg}$ (53.96emu/g)、保磁力 H_{cJ} はこの組成 ($n=4.5$) で、熱処理1000°C×1hのとき461.55kA/m (5.80kOe)の最大値が得られた。

図3は組成式 $\text{SrO} \cdot 4.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ でMA化処理5h後とその後の900~1200°Cで1h熱処理した試料のX線回折図形である。MA化処理後のX線を見ると原材料の SrCO_3 相、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相とM相 (マグネトプランバイト相) の混相になっていることがわかる。これが温度上昇に伴い、 SrCO_3 相、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相のピークが小さくなっていることがわかる。900°Cおよび1000°Cでは、M相と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相の混相になり、1100°Cと1200°Cでは、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相のピークはほとんど見られず、M相単相である。

図4は組成を変化させたMA化処理5h後に1100°Cで1h熱処理した試料のX線回折図形である。組成比 n を低くする

図2 組成を変化させたMA化処理5h後の熱処理による磁気特性

Fig.2 Effect of heat-treatment after 5hs' mechanical alloying on magnetic properties of $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($n=4.0 \sim 6.0$) compositions.

ことで $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相のピークが小さくなっていることがわかる。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相のピークが $n=6.0$ 組成でははっきりみられ、 $n=5.0$ 組成では若干であるがみられた。 $n=4.5$ 、 4.0 組成では $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相のピークがほとんどみられずM相単相である。

図5は組成式 $\text{SrO} \cdot 4.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ でMA化処理5h後に900~1200°Cで1h熱処理した試料のSEM写真である。写真からわかるように温度上昇に伴い、粒子が成長している。SEM写真より200個の粒子から求めた平均粒径は、900°Cでは0.25 μm 、1000°Cと1100°Cでは、それぞれ0.30 μm 、0.45 μm となり、1200°Cでは0.70 μm となり急成長している。保磁力は0.30 μm のとき最大値が得られた。また写真からわかるように1200°Cでの粒子は大きく、保磁力が急激に低下した原因と思われる。

4. 結 言

$\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ 組成で n とMA化処理時間を変化させ、引き続き熱処理を施した結果、単相のM相が得られる条件は次のようである。

組成: $\text{SrO} \cdot 4.5\text{Fe}_2\text{O}_3$

MA処理時間: 5時間

熱処理条件: 1100°C×1h in air

この時の粉末の大きさは0.45 μm であり磁気特性として

図3 組成式 $\text{SrO} \cdot 4.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ でMA化処理5h後とその後に900~1200°Cで1h熱処理した試料のX線回折図形

Fig.3 X-ray diffraction pattern for $\text{SrO} \cdot 4.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ powder heat-treated for 1h at 900~1200°C after 5hs' mechanical alloying.

図4 組成を変化させたMA化処理5h後に1100°Cで1h熱処理した試料のX線回折図形

Fig.4 X-ray diffraction pattern for $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($n=4.0 \sim 6.0$) composition heat-treated for 1h at 1100°C after 5hs' mechanical alloying.

900°C

1000°C

1100°C

1200°C

0.5 μm

図5 組成式 $\text{SrO} \cdot 4.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ により900~1200°Cで1h熱処理した試料のSEM写真

Fig.5 SEM photographs of $\text{SrO} \cdot 4.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ powder heated for 1h at 900~1200°C.

は、160kA/m(20kOe)で測定後、 $1/H^2$ で直線外挿したときの飽和磁化 σ_s 、残留磁気 σ_r でそれぞれ $7.97 \times 10^{-5} \text{Wb} \cdot \text{m/kg}$ (63.46emu/g)、 $4.20 \times 10^{-5} \text{Wb} \cdot \text{m/kg}$ (33.39emu/g)の最大値が得られ、保磁力 H_{cJ} は、最大値より低下するものの401.87kA/m(5.05kOe)の大きな値が得られた。

(平成7年10月5日受付、同7年12月26日再受付)

文 献

- 1) 例えば 原田哲治, 高橋誠一郎, 久慈俊郎: "メカニカルアロイング法によるNd₂Fe₁₄B金属間化合物の製造", 粉体および粉末冶金, 41, (1994) 554.
- 2) 木村修, 落合博: "クエン酸塩法によるストロンチウムフェライト微粉の焼結", 粉体および粉末冶金, 38, (1991) 925.
- 3) 山元洋, 糸原晴仁, 西尾博明: "化学的共沈法並びに熱処理によるSr-Mフェライト微粒子の磁気特性", 粉体および粉末冶金, 42, (1995) 712.
- 4) J. J. Went, G. W. Rathenau, E. W. Gorter & G. W. van Oosterhout: "Ferroxdure, a class of new permanent magnet materials", Phil. Tech. Rev., 13, (1952) 361.
- 5) A. W. Cochardt: "Modified strontium ferrite, a new permanent magnet material", J. Appl. Phys., 34, (1963) 1273.

堀田 勝喜 (正員) 昭和16年9月21日生。42年3月明治大学大学院工学研究科電気工学専攻修士課程修了。

同年4月日本工業大学工学部電気工学科(現在、電気電子工学科)助手、講師、助教授を経て、現在同教授、工学博士。主として、磁性材料、酸化物高温超電導材料に関する研究に従事。日本応用磁気学会、日本金属学会、粉体粉末冶金協会会員。

小川 誠 (学生員) 昭和46年9月24日生。平成6年3月日本工業大学工学部電気電子工学科卒業。同年4月日本工業大学大学院工学研究科電気工学専攻修士課程入学、現在に至る。

山元 洋 (正員) 昭和16年3月23日生。44年3月明治大学大学院工学研究科電気工学専攻博士課程修了。以後、同大学工学部(現在、理工学部)電気工学科助手、講師、助教授を経て、現在同教授、工学博士。この間59年3月~9月アイオワ州立大学電気工学科客員教授。主として、磁性材料に関する研究に従事。1995年粉体粉末冶金協会研究功績賞。IEEE, 日本応用磁気学会, 日本金属学会, 粉体粉末冶金協会会員。

竹内 礼 (非会員) 昭和46年9月15日生。平成7年3月明治大学理工学部電気工学科卒業。同年4月明治大学大学院工学研究科電気工学専攻修士課程入学、現在に至る。