バリウムフェライト磁石の磁界中圧縮について (第1報)*

川口寅之輔** 永倉 充** 山口哲郎**

Toranosuke Kawaguchi, Mitsuru Nagakura and Tetsuro Yamaguchi: On the Pressing of Barium Ferrite in the Orienting Field (1st Report). When the preferred axes of magnetization of barium ferrite crystals are oriented to a fixed direction by magnetic field pressing, the value of $(BH)_{\max}$ obtained will be high enough, if the barium ferrite has high density and fine crystals. This report contains the basis of processes to produce such anisotropic barium ferrites. The magnetic field applied at the pressing needs to be over 3,000 Oersteds and the pressure should be 1.5 ton/cm² at least for producing the highest anisotropy and the maximum value of energy, such as $(BH)_{\max}$ 2.8×10⁶ Gauss-Oersted. The authors have examined the electron-micrographic structure and shown the mechanism of sintering of barium ferrite to some extent.

(Received July 10, 1958)

I. 緒 言

磁気材料としてのバリウム・フェライト ($\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) の性質は以前から研究されており⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾, そしてその残留磁気が普通の金属磁石に比べて低いにもかかわらず高い保磁力をもつため, その特性を生かした設計のもとに工業的に益々利用されつつある。また, この低い残留磁気をあげるため, いろいろの添加物による改良に関する研究も多い⁽⁵⁾⁽⁶⁾。特に, その磁気異方性を利用して磁界中における圧縮成型とその後の焼成によってその残留磁気を増加させ

る研究⁽⁷⁾⁽⁸⁾は, 工業的にこの材料の用途をひろげる可能性をふくみ, かつ酸化物の生長過程にも興味ある問題を提供している。著者らはこの問題の工業的応用への基礎的研究を行つているのでここに報告する。

II. 実験方法

一般にバリウム・フェライト磁石は, 酸化バリウムまたは炭酸バリウムと酸化第二鉄を混合し, 900° 前後の1次焼成(仮焼成)を行い, 粉碎した後, 練合液を加えて成型し, 1200° 程度の2次焼成(未焼成)を行うものである。磁界中における圧縮成型は, むしろこのフェライトが六方型であつて, かつその磁化容易軸がc軸を向いていることを利用し, 1次焼成後微粉化したものを磁界方向にc軸を向けて圧縮し, 2次焼成によって反応の促進を行わせるものである。従つて1次焼成の反応程度, 微粉化の程度, およびその加え方, 2次焼成条件など, きわめて多くの条件によつて性質が影響をうける。本実験においては, $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ なるごとく, BaO および Fe_2O_3 を混合し, 1300° に

** 明治大学工学部

* 1958年4月本会東京大会に発表

(1) J. J. Went, G. W. Rathenau, E. W. Goerter, G. W. von Osterhaut: Philips Tech. Rev., **13** (1951/52), 194.

(2) G. W. Rathenau, J. Smit, A. L. Stuijts: Z. Phys., **133** (1952), 250.

(3) A. L. Stuijts, G. W. Rathenau, E. W. Goerter: J. Appl. Phys., **23** (1952), 1282.

(4) F. G. Brockman: Elect. Eng., **71** (1952), 644.

(5) 岡村, 小島, 渡辺: 本誌, **19** (1955), 464.

(6) 小島: 本誌 **19** (1955), 632.

(7) A. L. Stuijts, G. W. Rathenau, G. H. Weber: Philips Tech. Rev., **16** (1954), No. 5-6, 141.

(8) K. J. Sixtus: P. B. Report, 121865 (1956).

1hr 保持することによつて、1 次の反応と結晶粒の生長を十分に行かせた後、50~100 メッシュ程度まで鉄乳鉢で粉碎し、さらにこれをアルコール中で磁器製ボールミルによつて長時間の微粉碎を行つて粉末を作つた。練合液としては水、アルコール、アセトン、ポリビニルアルコール水溶液などを用い、この中に前記微粉末を懸濁させて適当な大きさの磁界を加えながら磁界方向と同一方向に圧縮成型し、直径 1cm、高さ 1cm の試料を作つた。これらの試料を各種の温度で 2 次焼成を行い磁性を測定した。

III. 実験結果

1. ボールミル粉碎の程度

バリウム・フェライトの 1 次焼成温度および保持時間と微粉化の程度は、それぞれ 2 次焼成後の特性に影響を与える。このうち、1300° 1hr の 1 次焼成条件における微粉化 (ボールミル時間) の影響を Fig. 1 に示した。2 次焼成温度は 1220° であり、保持時間は 15 min である。

Fig. 1 Effect of milling time on magnetic-properties of barium ferrites, field pressed and sintered at 1220°.

の磁気特性に大きな影響をもつものである。

2. 練合液

練合液は粉末の懸濁、成型の容易さ、ある程度の接着性と反応速度の促進などの効果を目的としたものであるが、水は成型が困難であり、アルコール、アセトン、ポリビニルアルコールの水溶液などは相当好結果が得られる。磁気的性能の点においては、これらは特に優劣を示さないように思われる。

3. 成型圧力の影響

成型圧力は 2 次焼成の反応の程度、収縮量などに影響をもつものである。Fig. 2 は 1.5 t/cm² と 3 t/cm² の場合であり、この程度の大きさになると、圧力の大きさだけでは特性の改善は顕著でなくなる。この場合でも、顕微鏡的にはなお多くの空隙が存在しており、そのために生ずる局部的減磁界による磁化ベクトルの攪乱、減磁界による shearing, 見かけの残留磁気の減少などを生じ、磁性を劣

化させる。従つて、さらに成型圧力の増加および成型方法の改善が必要であらうと思われる。

Fig. 2 Relation of magnetic-properties, orienting field intensity, and pressure.

4. 磁界による効果

磁界方向と成型圧力の加わる方向とが同一方向である場合、金型の上下の押型が磁路の一部を形成するため、そのほとんどの磁気抵抗は両押型間の空隙によるものである。従つて磁化線輪に流す電流を一定に保つと、この押型の距離が成型中近接することによつて、試料に加わる磁界は大きくなる。Fig. 2 は磁界の大きさによる磁性への影響を示したものであるが、横軸は押型間距離が 1 cm の場合の磁界の強さを示す。磁界が 3,000 Oe 程度以上になると磁気特性は飽和する傾向を示す。残留磁気はその異方性によつて相当増加し、保磁力はやや低下し、(BH)_{max} は増加する。

5. 2 次 焼 成

焼成時間を一定時間 20 min として焼成温度をかえた場合の残留磁気、保磁力、(BH)_{max} の値を Fig. 3 に示す。

Fig. 3 Effect of sintering temperature on the magnetic properties of barium ferrites pressed in the magnetic field.

1200~1220° 付近に (BH)_{max} の極大を示し、それ以上の温度では結晶粒の粗大化によつて保磁力が低下する。成型の際の磁界方向と、それに直角な方向では、2 次焼成による結晶粒の生長にともなう結晶の配列状態の変化によつて磁性も異なり、Fig. 4 に示すような減磁曲線を

示す。この場合両方向における磁性の差は、その磁界方向の磁性が極大を示す焼成温度付近で最も大きい。成型磁界方向と直角方向の残留磁気および保磁力 $Br_{\parallel}$, $Br_{\perp}$, $H_c_{\parallel}$, $H_c_{\perp}$ のそれぞれの比、すなわち $Br_{\parallel}/Br_{\perp}$, $H_c_{\parallel}/H_c_{\perp}$ と焼成温度との関係を示すと Fig. 4 のようにそれぞれの極

Fig. 4 Effect of sintering temperature on $Br_{\parallel}/Br_{\perp}$, $H_c_{\parallel}/H_c_{\perp}$ and their demagnetization curves.

大値を示す温度は異なる。その理由は結晶の配列状態として2次焼成によつて磁界方向をむく結晶が優先して生長してゆくためであろう⁽⁷⁾。磁界中成型したままの状態においては、磁界方向とそれと直角方向において残留磁気は相当大きな差があるが、保磁力にはそれほど差が認められない。

IV. 考 察

バリウム・フェライトの磁氣的性質を向上するための磁界中成型は、各結晶粒の大きさが2次焼成後その臨界直径程度でなければならぬが、またその密度を向上させて内部の空隙をできるだけ少くし、見かけの残留磁気を大きくさせる必要がある。1次焼成後の微粉化によつて、各粒子の大きさをできるだけ小さくさせた場合でも、1~10 μ 程度の粒子も割合に多く存在する。Photo. 1 に示すように、0.5 μ 程度までは結晶の底面に沿つて碎け、形状も線状であるが、それ以下の大きさ

では不規則になつてくる。また、大きな粒子の混入は磁界中成型したままで2次焼成を行う前の保磁力が相当低いことに相応するが、2次焼成による保磁力の増大がある。温度範囲で Fe_3O_4 の消滅、相の偏析および析出による粒の微細化によつてもたらされるという問題⁽⁸⁾はなお十分な検討を要することであろう。2次焼成によつてその異方性が向上することは、磁界方向にc軸をそろえた結晶が、その生長過程において他の結晶をさん食すること⁽⁷⁾に起因するものと思われる。高温度焼成による顕微鏡組織は Photo. 2 に示すように相当良好な配列を示している。しかし、試片

の外側部は金型と粉末の摩擦、または押型部へ粉末が流出するなどのために結晶の配列は不規則になりやすい。これ

Photo. 1 Electron micrograph of powder ball milled for 200 hrs. ($\times 7500$)

は過度に結晶を生長させた場合に、成型磁界方向をむく結晶をむしろさん食して異方性を劣化せしめる原因になり得るであろう。この実験においては、成型磁界は 3000 Oe 以上を、成型圧力は 1.5 t/cm² 以上を要したが、磁界方向と圧縮方向とが直角である場合や、成型方法、粒子が微粉

(a) Side plane

(b) Face plane

Photo. 2 Crystals after sintering at 1300° for 20 min.

化されるための反磁界、および網状に集合した粒子の磁界による整列の問題、添加物による結晶生長の変化にともなう磁性の変化などには、今後多くの問題の解明が望まれる。

V. 結 言

バリウムフェライトの磁界成型を行う場合、1次焼成を混合物の反応が十分に行われるような温度において行つた場合、これを微粉化して磁界中で成型を行い、相当程度の磁性の改良ができる。磁界の強さとしては少なくとも 3000 Oe 程度以上を要し、成型圧力としては 1.5 t/cm² 以上は必要であろう。