微細 $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 析出相を含む $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスの組織と磁気特性

佐藤 博[†] 梅田 高照

東京大学工学部金属工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 57, No. 7 (1993), pp. 832-839

Microstructures and Magnetic Properties of Crystallized $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ Glasses with Fine $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ Precipitates

Hiroshi Sato and Takateru Umeda

Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo

Crystalline phases and amorphous formation regions for the pseudo-ternary $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ system were investigated using melt spinning and water quenching techniques. Specimens were heat treated, examined to determine the composition and temperature ranges where the $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ precipitated, and the relationship between crystalline phases and magnetic properties was discussed.

All as-quenched specimens produced by melt spinning with a composition range of less than 70 mol% Fe_2O_3 and less than 70 mol% BaO were in an amorphous state, and amorphous formation region in the case of water quenching was restricted to the composition range of less than 40 mol% Fe_2O_3 and more than 20 mol% B_2O_3 .

In the pseudo-ternary $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ system, the composition regions were classified according to the kind of precipitated phases. In each region, the relationship between the heat treatment temperature and the relative amount of the precipitated phases was clarified. The amount of $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ in the composition region between lines P (the tie-line between $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ and $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$) and Q (the tie-line between $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{BaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ and $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3-3\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ eutectics) increased as the $\text{BaO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ratio in a sample became closer to 1/6. In this region, the composition ranges were determined where fine $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ particles of high coercive force (higher than 240 kA/m (3 kOe)) precipitated from the amorphous phases after heating. In the composition region between lines Q and R (the tie-line between $\text{BaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ and $3\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$), some ribbon specimens showed the maximum coercive force of 488 kA/m (6.1 kOe), but they contained very fine $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ particles which indicated superparamagnetism.

(Received September 17, 1992)

Keywords: glass crystallization, barium ferrite, melt spinning, magnetoplumbite, coercivity

I. 緒 言

マグネトブランバイト型(M型)フェライトにおけるアモルファス-結晶化法は、均一な微粒子が得られるために注目されている。著者らは、 $\text{SrO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ 擬三元系において単ロール法および水中急冷法により作製した試料を熱処理し、析出する結晶相の種類とその存在量との関係、 $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 生成の冷却速度、組成と磁性との関係を検討した⁽¹⁾。また $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ の成長過程を観察し、粒径と磁気的性質との関係を明確にした⁽²⁾。

$\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ 擬三元系においては、これまでに数々の研究がなされてきた⁽³⁾⁻⁽⁹⁾。最近では、Haberey が $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ と液相の混合組成域を模式的な三次元図に示した⁽⁹⁾。しかし $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ を含め、析出する種々の結晶の相の初期組成域および温度域の依存性は明確ではない。

そこで $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ 擬三元系試料を溶融し、単ロール法および水中急冷法を用いて急冷することでアモルファス形成組成域を検討した。また種々の熱処理を施し、析出する種々の結晶相を同定した。特に $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ の析出する組成および温度域を検討し、さらに磁性との関連をまとめた。

II. 実験方法

ストロンチウムフェライト系の結果⁽¹⁾と $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ および $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 擬二元系状態図⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾を参考にして、試料組成を決定した。すなわち $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ が析出する可能性のある、Fig. 1 に示す $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ 擬三元系組成図上の $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ と $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ を結ぶ線分(線分 P)と $\text{BaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ と $3\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ を結ぶ線分(線分 R)で囲まれた組成域を中心に試料を作製した。作製した試料組成を Fig. 1 に示す。

試料作製法および試料の解析方法は前報⁽¹⁾とはほぼ同じであるが、以下に簡潔に記す。

[†] 現在：山梨大学教育学部

Fig. 1 Compositions of samples in the pseudo-ternary $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ system.

1. 試料作製法

出発原材料として、試薬特級の BaCO_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, H_3BO_3 を使用した。これらの試薬を所定の成分になるように割合、十分に混合した。混合体の総重量を約 $10 \times 10^{-3} \text{ kg}$ とし、Pt-20 mass% Rh のつぼ内に挿入し、これを電気炉で大気中にて溶解した。急冷は、溶湯を水中に直接鋳造し粉末をうる方法(以下、水中急冷法、平均粒径約 $500 \mu\text{m}$)と、単ロールにより薄帯をうる方法(以下、単ロール法)によった。なお、水中急冷法は操

作が簡単であり、広範囲な組成を対象として試料を作製した。そして、水中急冷法によるアモルファス生成域ならびに加熱時の析出相の検討から、 $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ が析出可能と思われる組成域の試料を単ロール法により作製した。また、凝固時の冷却速度の影響を調べるために、ロール周速を変化させ、薄帯厚み約 $20 \mu\text{m}$ (ロール周速 47 m/s)、約 $40 \mu\text{m}$ (同 31 m/s) を得た。

得られた試料の熱処理は、室温より 0.11 K/s の加熱速度で、 1073 , 1173 K までそれぞれ加熱し、 3.6 ks 保持した後、炉冷した。

熱処理後の粉末あるいは薄帯から2~20 mass%の酢酸により $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 以外の物質を溶解し、水洗、乾燥して $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微粉末を抽出した。X線回折により抽出粉末は、 $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 単相であることを確認した。ただし、熱処理中に部分溶解した一部の試料においては、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 が混在した。

2. 試料の解析方法

急冷凝固のままおよび熱処理後の試料をX線回折および示差熱分析(DTA)により、存在する相の同定を行った。DTAでは試料重量を約 50×10^{-6} kg とし、大気中 0.17 K/s の加熱速度で所定の温度まで加熱し、測定した。X線回折には粒度を 50 μm 程度に粉碎した粉末を測定した。使用したX線は $\text{CoK}\alpha$ で、加圧電圧 30 kV、電流 10 mA の条件下で測定した。各結晶相の存在量はそれぞれX線回折最大強度の相対値とした。

急冷凝固状態、熱処理後および抽出 $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微粉末の磁性を試料振動磁力計(VSM)により測定した。室温での磁化および保磁力を最大印加磁界 1200 kA/m (15 kOe) 下で測定した。

III. 実験結果および考察

1. 水中急冷法による結果

Fig. 2 に急冷凝固状態におけるアモルファス生成組成域を擬三元系組成三角形上に示す。

水中急冷法によるアモルファス生成組成域は、 B_2O_3 濃度が 20 mol% 以上、 Fe_2O_3 濃度が 40 mol% 以下である。SrO- Fe_2O_3 - B_2O_3 系と比較するとやや広い。この組成域からはなれるほど結晶相の割合は多くなり、アモルファス相と結晶相が混在した。結晶相は組成により異なるが、 $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4 が存在した。 $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ は、線分 P 付近に存

Fig. 2 Amorphous formation region obtained by water quenching method.

在する。 Fe_3O_4 は高 Fe_2O_3 濃度域に存在し、擬三元系の B_2O_3 濃度約 55 mol% まで拡がっている。

1073 および 1173 K で 3.6 ks 熱処理した場合の各結晶相が析出する組成域を、それぞれ Fig. 3(a), (b) に示す。

1073 K 加熱により、 $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ は広範囲に析出した。すなわち、 $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ と Fe_2O_3 を結ぶ線分(線分 L)より BaO 濃度が高く、線分 R に至る組成域で生成した。その析出組成域の内、線分 L と線分 P で囲まれた領域では Fe_2O_3 と Fe_3O_4 が析出し、線分 P と線分 Q ($\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ と $3\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ と $\text{BaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の両共晶点を結ぶ線分)で囲まれた領域では、40~160 kA/m (0.5~2 kOe) と保磁力が小さく、線分 Q と線分 R で囲まれた領域では、保磁力が最大 352 kA/m (4.4 kOe) と高いが、 $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 析出量が少なく、さらに超常磁

Fig. 3 Regions of the phases after crystallization for 3.6 ks of water quenched samples: (a) 1073 K and (b) 1173 K.

性を示す微細な BaO·6Fe₂O₃ 粒子も存在するため抽出 BaO·6Fe₂O₃ 微粉末の磁化が低くなってしまう⁽¹⁾。

BaO·B₂O₃ は、BaO·6Fe₂O₃ が析出する組成域の内、B₂O₃ 濃度が約 15 mol% 以上、BaO 濃度が 30~60 mol% の範囲に存在した。Fe₂O₃ は BaO 濃度が約 40 mol% 以下、Fe₂O₃ 濃度が約 40 mol% 以上の範囲に存在した。未知相 D は B₂O₃ 濃度が約 20 mol% 以下、BaO 濃度が約 40~60 mol% の範囲に存在し、多いところで 55% 存在した。Fe₂O₃·B₂O₃ は BaO 濃度が約 15 mol% 以下、B₂O₃ 濃度が約 45~70 mol% の範囲に存在した。またこの組成付近には、BaO·4B₂O₃ と未知相 C が析出し、B₂O₃ 濃度が増加するにつれ液相が存在した。水中急冷法では、未知相の析出が多い。これは急冷時に結晶相が初晶として析出したため、残存液相は平均組成と大きく異なり、非平衡相が析出したと考えられる。

1173 K 加熱により、B₂O₃ 濃度が 20~40 mol% 以上の組成域で試料が溶融し初めた。また線分 P および線分 R の組成付近より、線分 Q 付近の組成域が溶け初める温度が低くなっている。Haberey は 50 mol% BaO-20 mol% Fe₂O₃-30 mol% B₂O₃ 組成で BaO·6Fe₂O₃ と液相が共存する液相温度は約 1173 K であると報告しており⁽⁹⁾、本研究と同様な結果を得ている。したがって線分 P より B₂O₃ 濃度が高い組成域では、Fe₂O₃、Fe₃O₄ が析出するか、あるいは BaO·6Fe₂O₃ が析出しないので、この領域では単ロール法による試料の作製を行わなかった。

1173 K 熱処理材は 1073 K 熱処理材の場合と同じ傾向を示すが、全体的に保磁力の値が急激に小さくなった。特に線分 Q と線分 R で囲まれた組成域でも保磁力が、352 kA/m (4.4 kOe) から 136 kA/m (1.7 kOe) になった。一方線分 P と線分 Q で囲まれた組成域内でアモルファスであった 35.1 mol% BaO-36.2 mol% Fe₂O₃-28.7 mol% B₂O₃ 組成においては、264 kA/m (3.3 kOe) の保磁力が得られ、BaO·6Fe₂O₃ の析出量は 40% であった。したがって水中急冷法でも、この組成域でアモルファス単相を 1173 K、3.6 ks 加熱し結晶化することにより、BaO·6Fe₂O₃ 微粉末を得ることができるが、得られる組成、温度域が非常に狭い。すなわち未知相の析出を抑え、高保磁力の BaO·6Fe₂O₃ を広範囲で得るためには、線分 P と線分 R で囲まれた組成域でアモルファス生成組成域を広げる必要がある。

2. 薄帯のアモルファス生成組成域

単ロール法においては周速 31, 47 m/s (薄帯厚み約 40, 20 μm) で供試試料すべてがアモルファス単相であった。BaO·Fe₂O₃-BaO·6Fe₂O₃ 擬二元系の共晶付近の 38.5 mol% BaO-61.5 mol% Fe₂O₃ 組成の試料もアモルファス単相であった。アモルファス生成組成域は、SrO-Fe₂O₃-B₂O₃ 擬三元系と比較するとやや広い⁽¹⁾。

3. アモルファス相から析出する結晶相

加熱によるアモルファス相からの結晶化過程を検討した。Fig. 4(a) に 40.7 mol% BaO-45.4 mol% Fe₂O₃-13.9 mol% B₂O₃ 組成の DTA 曲線を示す。周速 47 m/s (薄帯厚み約 20 μm) の単ロール法によってアモルファス単相を得た試料の DTA 曲線である。

Fig. 4 Ribbon sample containing 40.7 mol% BaO-45.4 mol% Fe₂O₃-13.9 mol% B₂O₃:

(a) DTA curve for crystallization process, (b) temperature dependence of heat treatment for 3.6 ks on relative intensity of X-ray diffraction, (c) magnetization of extracted BaO·6Fe₂O₃ powders vs heat treatment temperature.

2 段階の発熱ピークと 3 段階の吸熱反応が現れている。DTA 測定に基づいて種々の温度まで加熱し、そこから急冷し X 線回折を行い、また熱磁測定より相を同定した。第 1 の発熱ピークが完全に終了する 853 K まで加熱した試料の回折パターンには、アモルファス相のハローパターンに、BaO·Fe₂O₃ が重畳した。そして第 2 の発熱ピークが完全に終了する 938 K まで加熱した試料では、ハローパターンが消え、代わって BaO·6Fe₂O₃ と未知相 X が析出し BaO·Fe₂O₃ と共存した。1150 K から部分溶融する吸熱反応がある。第 1 の吸熱反応が終了する 1328 K まで加熱した試料では、BaO·Fe₂O₃ が消失した。さらに第 2 の吸熱反応が終了する 1553 K まで加熱した試料では液相から Fe₃O₄ が析出した。第 3 の吸熱反応が終了する 1573 K まで加熱した試料では、液相から Fe₂O₃ が析出した。

(b) に等時加熱保持温度と析出する各相の存在比の関係を示す。高温になるほど BaO·6Fe₂O₃ が増加し、1273 K で 80% になった。それに伴い、未知相 X と BaO·Fe₂O₃ が減少する。さらに 1273 K で BaO·Fe₂O₃ が分解し、1473 K 以上で Fe₃O₄ が、1573 K で Fe₂O₃ が析出する。

Fig. 5 Regions of the phases after crystallization at 1073 K for 3.6 ks of melt spun samples: surface velocity of roll; (a) 47 m/s and (b) 31 m/s.

(c)に等時加熱保持温度と抽出した $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ の磁性との関係を示す。1573 K 加熱のとき、磁化は $93 \times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m/kg}$ (74 emu/g) と高い値になった。保磁力は 1.3 kA/m (1 kOe) と低い値になった。磁化の上昇は Fe_2O_3 が併存するためである。保磁力の減少は、液相から $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ が再析出するためである。すなわち加熱保持温度から冷却速度が大きいため、 $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ の粒径が大きくなり、保磁力が小さくなった。

4. 1073および1173 K 加熱により析出する結晶相

1073 K で 3.6 ks 熱処理した場合の各結晶相が析出する組成域を Fig. 5 に示す。(a)は周速 47 m/s (薄帯厚み約 20 μm)、(b)は周速 31 m/s (薄帯厚み約 40 μm) の単ロール法によって作製した。

凝固時の冷却速度によらず $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ は広範囲に析出した。すなわち、線分 L より BaO 濃度が高く、線分 R に至る組成域で生成した。同様に $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ は冷却速度によらず、同じ組成域の内、 B_2O_3 濃度が約 15 mol% 以上、BaO 濃度が 30~60 mol% の範囲に存在した。 Fe_2O_3 は BaO 濃度が約 40% 以下、 Fe_2O_3 濃度が約 20 mol% 以上の範囲に存在した。また未知相 X は B_2O_3 濃度が約 10 mol% 以上、BaO 濃度が 40~70 mol% の範囲に存在し、凝固時の冷却速度が大きくなるとその析出範囲は広がった。この組成域で、冷却速度の小さい水中急冷法では、Fig. 3(a)に示したように未知相 D の析出が観察された。すなわち、冷却速度が大きくなると、未知相が少なくなった。

1173 K で 3.6 ks 熱処理した場合の各相が析出する組成域を Fig. 6 に示す。試料は周速 47 m/s (薄帯厚み約 20 μm) の単ロール法によって作製した。

水中急冷の結果と同様に B_2O_3 濃度が 20~40 mol% 以上の組成域で試料が溶融しはじめ、線分 P および線分 R の組成付近より、線分 Q 付近の組成域が溶けはじめる温度が低くなっている。

$\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ は、 B_2O_3 濃度が約 15 mol% 以上、BaO 濃度が 20~50 mol% の範囲に、また未知相 X は、 B_2O_3 濃度が約 10 mol% 以上、BaO 濃度が 25~70 mol% の範囲に存在する。1173 K では Fe_2O_3 が析出しなかった。また $\text{BaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ が析出した組成域は、1173 K になると、 $3\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 組成付近まで広がった。

以上の 1073 および 1173 K の結果を、それぞれ定量的に示したのが Fig. 7, Fig. 8 である。Fig. 7(a) と Fig. 8 は周速 47 m/s (薄帯厚み約 20 μm)、Fig. 7(b) は周速 31 m/s (薄帯厚み約 40 μm) の単ロール法によって作製した。

Fig. 7(a) は $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ の存在量からみると、線分 P に沿ってそれより僅かに BaO 濃度が高い側の部分で $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ の存在量が多くなっている峰がある。 $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ の存在量の多いところで 60% に達した。また $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ に近い組成ほど $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ の存在量は少なくなっている。Fig. 7(b) も (a) と

Fig. 6 Regions of the phases after crystallization at 1173 K for 3.6 ks of melt spun samples (surface velocity of roll: 47 m/s).

Fig. 7 Relative intensity of X-ray diffraction line of phases after heat treatment at 1073 K for 3.6 ks for samples with different composition: surface velocity of roll; (a) 47 m/s and (b) 31 m/s.

Fig. 8 Relative intensity of X-ray diffraction line of phases after heat treatment at 1173 K for 3.6 ks for samples with different composition (surface velocity of roll: 47 m/s).

ほぼ同様の傾向になっているが、(b)は線分Pに沿う組成域で(a)よりも Fe_2O_3 の析出量が多くなっている。

$\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ および $\text{BaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の存在量は、それぞれ $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ および $\text{BaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ に近い組成ほど多くなっている。この傾向は(b)についても同様で、 $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ の存在量は多いところで70%になっている。また未知相Xの存在量は多いところで99%、 Fe_2O_3 濃度が55 mol%の組成で40%になっている。 $\text{BaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の存在量は二元系試料の組成が最も多く、80%になっている。

この系では、線分Pに沿う組成域で Fe_2O_3 と Fe_3O_4 の析出量が少ない。そのため $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ の析出量が多い。それに対して、ストロンチウムフェライト系試料において、水中急冷法では線分Pに沿う組成域で、 Fe_2O_3 と Fe_3O_4 が析出するため、 $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ の析出量は少なかった⁽¹⁾。

1173 K加熱の場合、Fig. 8に示すように $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ の存在量が多い峰で、1073 K加熱材より $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ の存在量は増加した。それに対し $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 、未知相Xの存在量は少なくなった。

Fig. 9 Magnetization and coercive force after heat treatment at 1073 K for 3.6 ks for samples with different composition: surface velocity of roll; (a) 47 m/s and (b) 31 m/s.

5. 1073および1173 K 熱処理材の磁化と保磁力

1073 K で 3.6 ks 熱処理した場合の薄帯の磁化と保磁力の等高線を Fig. 9 に示す。試料は、(a) が周速 47 m/s (薄帯厚み約 20 μm)、(b) が周速 31 m/s (薄帯厚み約 40 μm) の単ロール法によって作製した。

ストロンチウムフェライト系試料とはほぼ同様な結果を得た。すなわち、 $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ が析出する線分 P と R で囲まれた組成域では、熱処理材は急冷凝固時と比べそれぞれの冷却速度において、薄帯の磁化および保磁力が高くなった。薄帯の磁化は、 $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ の存在量 (Fig. 7, 参照) とほぼ比例している。そして線分 P に沿って、あるいはそれより僅かに BaO 濃度が高い側の部分に磁化が大きい峰がある。その峰に沿って $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ に近い組成ほど磁化が小さくなっている。薄帯の保磁力は、どの冷却速度においても線分 P と線分 R で囲まれた組成域の高 BaO 濃度で大きく、 Fe_2O_3 濃度が高くなるにつれ小さくなっている。

線分 P と Q で囲まれた組成域では、ストロンチウム系試料の結果と同様に保磁力は試料作製時の冷却速度に依存する⁽¹⁾。この組成域において、(b) より (a) の方が $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 組成の付近まで保磁力が大きく、 Fe_2O_3 濃度約 40 mol% 付近でも 320 kA/m (4 kOe) の保磁力が得られた。

線分 Q と R で囲まれた組成域の BaO 濃度が高い組成では、周速 47 m/s で最大 488 kA/m (6.1 kOe) の大きな保磁力が得られ、保磁力に対し冷却速度の影響は小さい。しかし、この高保磁力の得られる組成域では、磁化が小さい。また $\text{BaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 共晶点の 38.5 mol% BaO - 61.5 mol% Fe_2O_3 組成の試料で最高 504 kA/m (6.3 kOe) の保磁力が得られた。

1173 K で 3.6 ks 熱処理した場合の薄帯試料の磁化と保磁力の等高線を Fig. 10 に示す。試料は周速 47 m/s (薄帯厚み約 20 μm) によって作製した。1073 K 熱処理材と比べ線分 P に沿って磁化は、約 $6 \times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m/kg}$ (5 emu/g) 大きくなった。

1073および1173 K 加熱した場合、ストロンチウムフェライ

Fig. 10 Magnetization and coercive force after heat treatment at 1173 K for 3.6 ks for samples with different composition (surface velocity of roll: 47 m/s).

ト系と異なり、35 mol% BaO - 65 mol% Fe_2O_3 を中心とする組成域、40 mol% BaO - 30 mol% Fe_2O_3 - 30 mol% B_2O_3 を中心とする領域で保磁力が大きく、その間に低い谷間がある。1073 K 熱処理材と同様に、二元系組成の試料で最高 504 kA/m (6.3 kOe) の保磁力が得られた。

Shirk と Buessem⁽⁴⁾ は 40.5 mol% BaO - 33.0 mol% Fe_2O_3 - 26.5 mol% B_2O_3 組成で双ロール法により試料を作製し、熱処理条件と磁性との関係を調べた。その結果 1093 K, 64.8 ks 熱処理材で $33.7 \times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m/kg}$ (26.8 emu/g), 428 kA/m (5.35 kOe) が得られた。本研究において、同組成で周速 47 m/s, 31 m/s の単ロール法および水中急冷法で作製した 1073 K, 3.6 ks 熱処理材で磁化、保磁力はそれぞれ $29 \times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m/kg}$ (23 emu/g), 336 kA/m (4.2 kOe) と $30 \times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m/kg}$ (24 emu/g), 264 kA/m (3.3 kOe) と $29 \times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m/kg}$ (23 emu/g), 74 kA/m (3.3 kOe) が得られ、Shirk と Buessem の結果にほぼ近い値が得られた。

Fig. 11 The area where $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ particles having coercive force higher than 240 kA/m (3 kOe) are obtained after heat treatment for 3.6 ks: (a) 1073 K and (b) 1173 K.

6. 出発組成による BaO·6Fe₂O₃ の存在量と磁性

凝固時の冷却速度を変化させ、熱処理により析出する種々の結晶相、特に BaO·6Fe₂O₃ が析出する組成域を分類すると Fig. 11 のようになる。

領域Ⅰでは Fe₂O₃ および Fe₃O₄ が析出する。領域Ⅱ、領域Ⅲでは、BaO·6Fe₂O₃ が析出する。

領域Ⅱでは、BaO·6Fe₂O₃ により近い組成 (BaO : Fe₂O₃ が 1 : 6 の組成) ほど BaO·6Fe₂O₃ の存在量が多くなるが、アモルファス単相になりにくい。この組成域では、BaO·6Fe₂O₃ の粒径および保磁力が冷却速度に大きく依存する⁽¹⁾。

領域Ⅲで抽出した BaO·6Fe₂O₃ は、冷却速度にあまり依存せず保磁力が 240 kA/m (3 kOe) 以上の高い BaO·6Fe₂O₃ が得られる組成域であるが、ストロンチウムフェライト系試料と同様に、超常磁性を示す微細な BaO·6Fe₂O₃ 粒子も存在するため磁化が低くなってしまふ。

アモルファス-結晶化法により 240 kA/m (3 kOe) 以上の高保磁力の BaO·6Fe₂O₃ 微粉末が得られる組成域は、熱処理条件を 1073 または 1173 K, 3.6 ks とした場合、Fig. 11 のそれぞれハッチングされた領域である。図に示されているように、ストロンチウムフェライト系と異なり 2 つの組成域より成る。そして BaO·Fe₂O₃ 擬二元系で作製した試料付近を中心に保磁力が大きくなっている。このためバリウムフェライト系は、この領域で試料を作製すると高保磁力の BaO·6Fe₂O₃ が得られる。一方、B₂O₃ 濃度が高い組成域は冷却が速くなるほど、すなわち薄帯厚みが薄くなるほど、BaO·6Fe₂O₃ により近い組成に向かって高保磁力が得られる組成域が広がっている。また水中急冷法でも、1173 K, 3.6 ks 加熱することにより 240 kA/m (3 kOe) 以上の BaO·6Fe₂O₃ 微粉末を得ることができるが、生成組成および温度域が狭い。

IV. 結 言

単ロール法および水中急冷法により、BaO-Fe₂O₃-B₂O₃ 擬三元系のアモルファス生成組成域を定め、そのアモルファス相か

ら析出する結晶相、結晶相の存在比、さらに磁性について調べた結果をまとめると次のようになる。

- (1) 単ロール法により広いアモルファス生成組成域を得た。その生成域は BaO-Fe₂O₃ 擬二元系組成の一部まで達した。
- (2) BaO-Fe₂O₃-B₂O₃ 擬三元系において、析出相により組成域を分類し、それぞれの領域および各温度での析出相と存在比との関係を明らかにした。特に BaO·6Fe₂O₃ の存在量は領域Ⅱ (BaO·6Fe₂O₃ と BaO·B₂O₃ を結ぶ線分 (線分 P) と BaO·B₂O₃ と 3BaO·B₂O₃, BaO·6Fe₂O₃ と BaO·Fe₂O₃ の両共晶点を結ぶ線分 (線分 Q) で囲まれた組成域) において、BaO : Fe₂O₃ が 1 : 6 の組成に近いほど大きい。領域Ⅲ (BaO·Fe₂O₃ と 3BaO·B₂O₃ を結ぶ線分 (線分 R) と線分 Q で囲まれた組成域) で、最高 488 kA/m (6.1 kOe) 保磁力が得られるが、超常磁性を示す微細な BaO·6Fe₂O₃ 粒子が存在する。
- (3) アモルファスを作製し、熱処理を施すことにより、高保磁力 BaO·6Fe₂O₃ (240 kA/m (3 kOe) 以上) の析出する組成域を示した。その組成域はストロンチウムフェライト系と異なり、2 つの組成域よりなる。

文 献

- (1) 佐藤 博, 梅田高照, 木村康夫: 日本金属学会誌, **54**(1990), 101.
- (2) 佐藤 博, 梅田高照: 日本金属学会誌, **55**(1991), 92.
- (3) 谷川秀夫, 田中広吉: 大阪工業技術試験所季報, **15**(1964), 285.
- (4) B. T. Shirk and W. R. Buessem: J. Amer. Ceram. Soc., **53**(1970), 192.
- (5) D. V. Ratnam and W. R. Buessem: IEEE Trans. Magn., **MAG-6**(1970), 610.
- (6) D. V. Ratnam and W. R. Buessem: J. Appl. Phys., **43**(1972), 1291.
- (7) B. T. Shirk and W. R. Buessem: IEEE Trans. Magn., **MAG-7**(1971), 659.
- (8) O. Kubo, T. Ido and H. Yokoyama: IEEE Trans. Mag., **MAG-18**(1982), 1122.
- (9) F. Haberey: IEEE Trans. Mag., **MAG-23**(1987), 29.
- (10) P. Batti: Ann. Chim., **50**(1960), 1461.
- (11) Ernest M. Levin and George M. Ugrinic: J. Research Natl. Bur. Standards, **51**(1953), RP2430.