研 究

異方性 Ba-フェライト磁石の焼結性に及ぼす原料 酸化鉄中の微量成分の影響に関する考察*

山 道 吉 和**, 渡 辺 泰 夫**

Yoshikazu Yamamichi and Yasuo Watanabe: Influence of Some Additives in Raw Iron Oxide upon Sintering Rate of Barium Ferrite

Ferric iron oxides made from pyritic ore differ from the conventional other ferric oxides in a content of the impurities, such as CuO , ZnO , SiO_2 , CaCO_3 , Al_2O_3 and MnO , and in the firing condition of producing ferrite magnet. The purpose of the present paper is to show how the kind and/or the amount of these impurities effects on the firing condition. It was found that an addition of CuO , ZnO , or CaCO_3 accelerates the sintering rate, while an addition of MnO , SiO_2 or Al_2O_3 retards that rate. $(\text{BH})_{\text{max}}$ performance was not so much affected by the addition of CuO , ZnO or MnO , and it was reduced by the addition of the rest of additives.

(Received May 8, 1974)

I 緒 言

フェライト磁石の製造に使用される原料酸化鉄としては、従来より硫酸鉄や塩化鉄から作った酸化鉄が用いられていたが、最近になって硫化鉄より製造されたものも用いられるようになった。この硫化鉄鉱出の酸化鉄の粉体特性についてはすでに報告した¹⁾。またこれを原料として Ba-フェライト磁石を作る際の焼成条件が他の酸化鉄と若干異なることも報告した。すなわち異方性 Ba-フェライト磁石の場合に、添加剤のない時は仮焼温度が他よりも若干低温の 1280°C がよいこと、本焼成温度は 1200°C を中心とする広い温度範囲でも良い特性が出る、全般に他の酸化鉄よりも磁気特性が良くなるが、 PbSiO_4 を 0.5% 添加した場合には、他の酸化鉄を用いたときとはほとんど同一の磁気特性を示すことなどが明らかになった。この原因としては、すでに前報で述べたごとく粉体特性が異なることおよび微量の含有成分が影響していることなどが考えられる。すなわち Table 1 に示すように硫化鉄出酸化鉄は他酸化鉄と比して大部分の含有成分はほぼ同程度であるが、 SiO_2 , Al_2O_3 , Cu , Zn などの含有量が若干多く、その反面 Mn の含有は少ないという特長を有している。本報では、これらの酸化鉄中に含まれる微量成分が磁気特性に及ぼす影響を推定するため、硫化鉄出酸化鉄に SiO_2 , Al_2O_3 , MnO , CaCO_3 , ZnO ,

CuO 等を添加して異方性 Ba-フェライト磁石を作りその効果を調べてみた。

II 実験方法ならびに結果

前報に記載したと同じく通常の異方性 Ba-フェライト磁石の製造方法を用いた。すなわち $\text{BaO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($n=5.6$) になるように硫化鉄出酸化鉄と堺化学機製 BaCO_3 を秤量し、エチルアルコールでパルプ濃度 50% とし、ボールミルで 3 時間混合したのち造粒した。乾燥後 $T_1=1280 \sim 1330^\circ\text{C}$ の所定温度で 2 時間仮焼し、湿式微粉砕法で $0.9 \sim 1.0 \mu$ の平均粒径にした。次いで伸栄精機機製湿式磁場プレスを用いて 20 mm 間隙の磁場強度 6000 Oe, 圧力 700 kg/cm^2 で加圧成形した。次にこの成形体 (寸法 $16 \text{ mm} \phi \times 17 \text{ mm}$) を乾燥後 $T_2=1180 \sim 1230^\circ\text{C}$ で 30 分間本焼成した。なお添加剤は原料混合時に添加した。

また、 $T_1=1280^\circ\text{C} \times 2 \text{ h}$, $T_2=1230^\circ\text{C} \times 0.5 \text{ h}$ で熱処理し、かつ各添加剤を 1% 混合して作った異方性 Ba-フェライト磁石について、印加磁場に対して垂直な面を研磨し、その表面を走査型顕微鏡で 2,500 倍に拡大して観察するとともに、添加元素の分布状態を求めた。その結果を Photo. 1 に示す。

* 昭和 47 年 11 月本協会秋季大会にて発表、昭和 49 年 5 月 8 日受理

** 同和鉱業(株)岡山研究室、岡山市築港栄町 7 番地

Table 1. Chemical analysis of various ferric iron oxides.

	Cu	Zn	Fe ₂ O ₃	S	Al	Ca	Mg	Co	Ba	Mn	Pb
Ferric iron oxide produced from FeCl ₂	0.03	0.01	99.07	0.047	0.002	0.01	0.004	0.0016	Tr	0.257	0.003
Ferric iron oxide produced from FeSO ₄	0.02	0.007	99.63	0.020	0.001	0.02	0.002	0.0007	Tr	0.195	0.003
Ferric iron oxide produced from pyrite	0.05	0.15	99.10	0.025	0.03	0.03	0.03	0.04	Tr	0.01	0.01
	Bi	Sb	Ni	Sn	K	SiO ₂	As	Sr	Na	Cl	
	0.003	Tr	0.014	0.003	0.005	0.05	Tr	Tr	0.015	0.14	
	Tr	0.001	0.014	Tr	0.0008	0.04	Tr	Tr	0.0007	Tr	
	0.01	0.01>	0.01>	0.01>	0.01>	0.21	0.05	Tr	0.01>	Tr	

Photo. 1. Microstructure of Ba-ferrite magnets and concentration distribution of additives obtained by scanning electron microscopy. ($\times 2500$)Specimen: $T_1=1280^\circ\text{C}\times 2\text{h}$
 $T_2=1230^\circ\text{C}\times 0.5\text{h}$

(A) Non-additive

(B) SiO₂ 1.0% (C) Al₂O₃ 1.0%

(D) CaO 1.0%

(B') Si K α (C') Al K α (D') Ca K α

(E) MnO 1.0%

(F) CuO 1.0%

(G) ZnO 1.0%

(E') Mn K α (F') Cu K α (G') Zn K α (1) SiO₂ の効果

硫化鉄出酸化鉄には SiO₂ を 0.21% 程度含有するが、これに更に微粉 SiO₂ を 0~1.0 % 添加して磁石を作ってみた。 T_1 は $1300^\circ\text{C}\times 2\text{h}$ であり、 T_2 には 1210, 1240, 1250°C を選んだ。その実験結果を Fig. 1 に示す。 SiO₂

添加量に応じて残留磁束密度 B_r は低下し、焼結密度 S.D も徐々に低下している。抗磁力 BH_c は SiO₂ 0.4% まで増大し、それより多い添加量では徐々に減少する。原料 Fe₂O₃ 中にはあらかじめ CaO, Al₂O₃, MgO が含まれており、その量はそれぞれ Ca+Mg=0.06%, SiO₂=0.21 % である。これに更に SiO₂ を添加剤として加えた場合にこれらが相互にスラグを生成すると考えられる。その生成したスラグの融点は E. F. Osborn 等の CaO-SiO₂-Al₂O₃ 状態図²⁾ より求めることができる。その推定融点を Fig. 1 の横軸に併記したが、SiO₂ 添加量が多くなる程、その予想融点は高くなっている。したがって SiO₂ 添加量の増大に伴って B_r 及び焼成密度が低下する理由としては、粒子焼結時にスラグ生成反応を起こしがたくなるので、焼結しがたくなると思われる。

Photo. 1 (A) 及び (B), (B') に見るごとくに、SiO₂ 1% 添加の場合には Si 元素分布が均一である。無添加の場合と比較してもさほど粒子成長が認められない。このように組織観察の結果からも上述の推論が肯定できる。反面 BH_c が大きくならないのは添加物量が増大したため、焼結体自身の飽和磁気の強さも低下しているためと思われる。

(2) Al₂O₃ の効果

硫化鉄出酸化鉄中には Al₂O₃ として Al を 0.03% 含んでいる。これに更に Al₂O₃ を 0~1.0% 添加してみた。 Fig. 2 に見るように添加量が多くなるにつれて B_r は低下し、 BH_c は増加している。すなわち焼結しがたくなっている傾向を示している。前述と同様に CaO-SiO₂-Al₂O₃ 状態図よりその予想 slag の融点を調べてみると Fig. 2 中に併記したように Al₂O₃ 添加量が多くなるにつれて、その融点は高くなっており、このことは密度の測定結果によく表われている。このことより見て Al₂O₃ 添加は焼結反応を遅らせる方向に作用することが予想される。 Photo. 1 (A) 及び (C) を比較してみると Al₂O₃ 添加の場合にはあまり粒子成長が認められないことが実際に確か

められる。

(3) CaCO_3 の効果

硫化鉄出酸化鉄には CaO として, Ca を 0.03% 含んでおり, 他の酸化鉄に比して若干多い。更に CaCO_3 を 0~0.3% 加えてその効果を調べたものが Fig. 3 である。 CaCO_3 を多く添加したものが B_r が大となるが, BH_c は小となる。総合的に $(BH)_{\max}$ は低下している。焼成密度は増加している。このことより CaCO_3 を多く添加した方が焼結反応が良く進行していることが認められる。前述と同じく $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 状態図より予想融点を求めてみると, Fig. 3 に併記した様に CaCO_3 が多くなる程, その融点は高くなっており, その融点の高くなる割合は SiO_2 および Al_2O_3 添加の場合より著しい。それにもかかわらず添加量の増大に伴って密度も増加している。この事実から見て添加した CaCO_3 は $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系の slag 生成反応に向かうのではなく, $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ のとき Ferrite 生成反応の方向に作用するものと予想される。Fig. 4 に $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ 系状態図³⁾を記すが, $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ の融点は低く 1200°C であり, これは $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3$ 系の共晶点よりも低温なので液相焼結の傾向を強めるものと考えられる。また 前述のように酸化鉄中に SiO_2 が少量含まれているので, CaO-SiO_2 系の低融点物質が生成するのかも知れない。Photo. 1 (A) 及び (D) を比較すると, CaO を多く添加した焼結体は粒子が異常に成長していることが実際に認められる。

Fig. 1. Effect of SiO_2 addition on magnetic properties and density. (Prefired at 1300°C for 2 hrs.)

(4) MnO 添加の効果

硫化鉄出酸化鉄中の Mn 率は, 他の酸化鉄が 0.2~0.3% を含むのに対し, 0.01% のごとくその含有は少ない。この程度の微量の Mn の影響を知る目的で硫化鉄出酸化鉄に MnO を 0~1.0% 添加してみた。 B_r は MnO 0.05

Fig. 2. Effect of Al_2O_3 addition on magnetic properties and density. (Prefired at 1280°C for 2 hrs.)

Fig. 3. Effect of CaCO_3 addition on magnetic properties and density. (Prefired at 1280°C for 2 hrs.)

%添加の時に最大となり、それ以上の添加では徐々に低下する。 BH_c は MnO を添加すると大となっており、 $(BH)_{max}$ は Mn 0.05%の時に最大を示すが、それ以上の添加の時にあまり低下はしていない。焼結密度を見ると MnO の添加は焼結反応を低下させる傾向が認められる。しかし MnO を多く加えても、焼結温度を高くさえすれば、総合的に $(BH)_{max}$ を大きな値に維持できる。 MnO の添加量がごく少量のとき、 B_r が異常に増大する現象と、 MnO の添加量が增大するにしたがって BH_c が増大する現象はとくに注目される。これらの特性の向上が、焼結反応の促進によるものでないことは、焼結密度の測定結果から明らかである。これらの現象の原因につ

Fig. 4. Equilibrium Diagram of $CaO-Fe_2O_3$ system.

Fig. 5. Effect of MnO addition on magnetic properties and density. (Prefired at $1280^\circ C$ for 2 hrs.)

いては追って報告する予定である。

Photo. 1 (A) および (E) を比較すると、 MnO を多く添加した焼結体では、粒子があまり成長しないようである。

(5) CuO 添加の効果

硫化鉄出酸化鉄中には CuO として Cu を 0.05% 程度含んでいる。これに更に CuO を 0~0.40% 加えた場合の実験結果が Fig. 6 である。 CuO の添加量が大になると、 B_r は増大し、 BH_c は低下し、 $(BH)_{max}$ は増加している。また焼結密度は増加する傾向を示している。以上の結果から見て CuO は焼結促進の方向に作用しており、磁気特性 $(BH)_{max}$ に著しい影響を及ぼさない傾向を示した。Photo. 1 (A) および (F) を比較すると、 CuO を多く添加した焼結体では若干結晶粒子が大きくなっている。

(6) ZnO 添加の効果

硫化鉄出酸化鉄には ZnO として Zn を 0.15% 含んでいる。これに更に ZnO を加えた場合の効果を図 7 に示す。 Zn 量が増加すると B_r が増し、 BH_c は低下する。しかし $(BH)_{max}$ はあまり変化しない。焼結密度はごくわずかに増加する方向にある。

以上の結果から見て ZnO も焼結促進の方向に作用しているにもかかわらず、総合的にみて磁気特性は向上することがなく、また $(BH)_{max}$ にはあまり影響を及ぼさなかった。

Photo. 1 (A) および (G) を比較してみると、 ZnO を多

Fig. 6. Effect of CuO addition on magnetic properties and density. (Prefired at $1270^\circ C$ for 2 hrs.)

Fig. 7. Effect of ZnO addition on magnetic properties and density. (Prefired at 1270°C for 2 hrs.)

く添加した焼結体では (F) の CuO 添加の場合ほどではないが、ごくわずかの粒子成長が生じているようである。

III 結 論

硫化鉄出酸化鉄に含まれる微量成分の影響を知るために、これに更に各種成分を添加して異方性 Ba-フェライト磁石を作り磁気特性を調べた結果次のことがわかった。

(1) SiO_2 , Al_2O_3 の添加は $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系の高融点 slag の生成をもたらし、その結果焼結を遅らせる作用をする。かつ総合的に磁気特性を低下させる。

(2) CaCO_3 の添加は Ca-Ferrite および $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ 系 slag の生成反応のために焼結を促進する傾向を有するが、総合的に磁性を低下させる方向に作用する。

(3) MnO の添加は、焼結反応を遅らせる傾向を有するが、その少量添加の際に B_r と BH_c を著しく増大させることが認められる。

(4) CuO および ZnO の添加は焼結促進の方向に作用し、 $(BH)_{\max}$ にあまり影響を及ぼさない。

添加する酸化物の種類が異なると、それに応じて生成した Ba フェライトの焼結性が、それぞれ特徴のある変化をした。また添加量による磁気特性と密度の変化も鈍感であった。これらのことから、Ba フェライト製造の際に酸化鉄中に含まれるごく少量の不純物は製造条件さえ適当に選べば、焼結性に悪い影響を及ぼさないですみそうであると推定された。

山下勝見氏及び磯山誠二氏の実験上の真摯な御協力を深く感謝する。

文 献

- 1) 大塚, 山道, 渡辺, 金谷, 佐々木: 粉体および粉末冶金, **20** (1973), 126.
- 2) E. F. Osborn, Arnulf Muan: "Phase Equilibrium Diagrams of Oxide Systems", plate 1, Am. Ceram. Soc., (1960).
- 3) B. Phillips and A. Muan: J. Am. Ceram. Soc., **41** (1958), 445~454.

会 告

第13回原子力総合シンポジウム

開催趣旨 原子力関連学協会の共同主催により、広範な、原子力研究に関連した専門を異にする分野において、研究者一技術者間および産業界一学界間の、情報および知識の交流・普及を図る。

日 時 昭和50年2月18日(火), 19日(水)
会 場 国立教育会館 (千代田区霞が関3-2-3, TEL580-1251) 大会議室 (6階), 中会議室 (6階)
共 催 粉体粉末冶金協会 他32学協会

講 演 再処理プラントの計測システム 他5件
総合講演 わが国の核融合炉開発の現状 他12件
特別講演 核融合の研究体制

参 加 費 500円 (当日受付), 予稿集 700円

連絡先 (〒105) 東京都港区新橋1-1-13 (東電旧館)
 日本原子力学会気付 (03)-591-1927
 原子力総合シンポジウム運営委員会
 事務局