研究

ガラスセラミック法で作成した $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 粒子の プラスチック磁石への応用*

小 田 喜 一**, 吉 尾 哲 夫**
大 岡 一 夫**, 金 丸 文 一***

Kiichi Oda, Tetsuo Yoshio, Kazuo O-oka, and Fumikazu Kanamaru: Application to the Plastic-Magnet Using $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ Particles Prepared by the Glass-Ceramic Method.

High coercivity $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ particles were prepared by the glass-ceramic method using the glass with composition $y=1$ in the system $46.94[(1-y)\text{BaO}\cdot y\text{SrO}]\cdot 17.14\text{B}_2\text{O}_3\cdot 11.43\text{SiO}_2\cdot 24.49\text{Fe}_2\text{O}_3$ (mol%), and plastic-magnets were fabricated with the obtained particles.

$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ particles ($\approx 0.3\ \mu\text{m}$ in diam.) were obtained by leaching the sample after a heat treatment of the glass ($y=1$) at 875°C for 5 hr. The particles showed very high coercive force of 6080 Oe and $\sigma_s=52\ \text{emu/g}$.

$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ plastic-magnet fabricated by the roll method consisted of random assembly. Values of magnetic properties were $B_{\text{HC}}=1030\ \text{Oe}$, $B_r=1150\ \text{G}$, and $(B\cdot H)_{\text{max}}=0.3\ \text{M}\cdot\text{G}\cdot\text{Oe}$, however a $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ plastic-magnet fabricated by the injection molding under applying magnetic field exhibited slightly preferred orientation with the values of $B_{\text{HC}}=1551\ \text{Oe}$, $B_r=1743\ \text{G}$, and $(B\cdot H)_{\text{max}}=0.7\ \text{M}\cdot\text{G}\cdot\text{Oe}$.

(Received October 25, 1984)

I 緒 言

著者らはガラスセラミック法を用いた (Ba, Sr)-ヘキサフェライト粒子の作成に関して、適当な条件でガラスに熱処理を施すことにより粒子径の揃った六角板状の自形を有する (Ba, Sr)-ヘキサフェライト粒子が得られること、またその保磁力 (iH_c) は $5500\sim 6000\ \text{Oe}$ の高い値を示すことなどを明らかにしてきた^{1,2)}。これらハードフェライトの材料としての使用形態は、焼結体などの 'Bulk' の形と³⁾、プラスチック磁石⁴⁾、ゴム磁石⁵⁾、あるいは磁気記録材料^{6,7)} に用いられる 'Powder' の形とに大別される。ガラスセラミック法により作成される強磁性体粒子の応用は、主に後者の分野でその特徴が発揮される。

本研究では、ガラスセラミック法で得られる Sr-ヘキサフェライトを工業的にも重要なプラスチック磁石へ応用することを目的とし、得られた Sr-ヘキサフェライトの粒子径、飽和磁化 (σ_s) と保磁力 (iH_c) などの粒子特性を調べるとともに、これらフェライト粒子を用いてプラスチック磁石を試作しその磁気特性について検討した結果について報告する。

II 実験方法

II-1 試料の作成

フラックスとしてのガラス組成は著者らがすでにその結晶析出挙動を明らかにしている $46.94[(1-y)\text{BaO}\cdot y\text{SrO}]\cdot 17.14\text{B}_2\text{O}_3\cdot 11.43\text{SiO}_2\cdot 24.49\text{Fe}_2\text{O}_3$ (mol%) 系で組成 $y=1$ を採用した。十分に乾燥した試薬特級 SrCO_3 , B_2O_3 , SiO_2 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を所定量秤量して乳鉢で混合し、容器に白金ルツボを用いシリコニット電気炉中で 1350°C 2 hr 溶融後、急冷圧延してガラス試料を得た。得られたガラス試料は 300°C/hr の昇・降温速度で 875°C 5 hr 熱処理を行った。熱処理試料を粉碎後、希塩酸溶液 (5%) でガラスマトリックスを溶解除去して析出粒子を取り出した。得られた粒子は X 線回折にて Sr-ヘキサフェライトのみであることを確認した。

II-2 測定方法

フェライト粒子の観察には日本電子 TEM-100CX-II を用い、磁気特性の測定には理研電子 BHV-3.5 振動試

* 昭和59年10月25日受理。

** 岡山大学工学部非結晶材料研究施設, 〒700 岡山市津島

*** 大阪大学産業科学研究所, 〒565 吹田市山田上。

Fig. 1 Fabrication process of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ plastic-magnet.

料型磁化特性自動記録装置と横河電機製作所3257直流磁化特性自動記録装置を用いて室温で行った。

磁気測定用試料は、バインダーとして塩化ビニール系樹脂を用いたロール法とナイロン系樹脂を用いた磁場中での射出成形法によるプラスチック磁石として成形した。両者の成形法のプロチャートを Fig. 1 に示す。

Ⅲ 結果と考察

Ⅲ-1 フェライト粒子の特性

Photo. 1 に得られた Sr-ヘキサフェライト粒子の TEM 観察結果を示す。写真からわかるように Sr-ヘキサフェライトでは $\approx 0.3 \mu\text{m}$ (in diam) 程度の六角板状の自形を有する粒子が認められガラスセラミック法の特徴として、粒子径の揃ったものが得られることがわかる。本実験で用いたガラス組成では $\approx 0.3 \mu\text{m}$ (in diam) 以上の大きな粒子は得ることは出来なかったが、これは前報でも明らかにしたように Sr-ヘキサフェライトの析出過程によるものと言える^{1,2)}。

Table 1 に得られた Sr-ヘキサフェライト粒子の特性を示す。室温での飽和磁化 (σ_s) は粒子径が比較的小さ

Photo. 1 Electronmicrograph of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ particles prepared by the glass-ceramic method ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ particles obtained by leaching the glass heat-treated at 875°C for 5 hr)

いために $\sigma_s = 52 \text{ emu/g}$ とその単結晶の値 (74.3 emu/g)⁹⁾ よりもかなり低い値を示した。しかし、保磁力 (iH_c) は 6080 Oe と Stoner-Wohlfarth 理論⁹⁾ に基づく計算値 8200 Oe の 74% 程度に達した。従って、ヘキサフェライトではその粒子径が $0.5 \mu\text{m}$ 以下になると superparamagnetic な挙動を示しその粒径とともに σ_s は減少しはじめると考えられる。一方、Ba-ヘキサフェライトでも、単磁区臨界粒子径 (計算値) 近くでの保磁力 (iH_c) はその計算値 (7100 Oe) よりかなり低い値を示し、Shirk らの結果では、粒子径 $0.5 \mu\text{m}$ (in diam.) の時保磁力 (iH_c) は極大値 5350 Oe を示していることが報告されている¹⁰⁾。以上のような粒子径と保磁力 (iH_c) の実験値と理論計算値との差違の原因としては、実験的に得られるヘキサフェライト粒子が球形でなく六角板状をしているために、もはや $1 \mu\text{m}$ 程度の大きさでは磁化反転モードが異なり部分的に単磁区から多磁区への遷移領域での磁壁移動による保磁力の低下、あるいは単なる回転モードだけではなく 'fanning mechanism', 'curling', 'buckling' モードで磁化の反転が起こり保磁力 (iH_c) が低下しているものと推測される^{11,12,13)}。

Ⅲ-2 プラスチック磁石への応用

Fig. 2 に本実験で得られた Sr-ヘキサフェライト粒子を用いて作成したプラスチック磁石の I-H curve を、Table 2 にその磁気特性値を示す。Fig. 2-a) はロール法で作成したものであるが、I-H curve は単磁区粒子の random assembly とよく似た形を示しほとんど配向性は

Table 1 Characteristics of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ particles prepared by the glass-ceramic method. (at room temp.)

Sample	Saturation magnetization (emu/g)	Coercive force (iH_c) (Oe)	Specific surface area (m^2/g)	Particle size (in diam.) (μm)	Switching field of distribution (G/Oe)	Ratio of particle diameter to thickness (—)
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	52	6080	29.9	≈ 0.3	0.316	≈ 4

Table 2 Magnetic properties of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ plastic-magnets.

Plastic-magnet	Density (g/cm ³)	Saturation magnetic flux density (B_s) (G)	Residual magnetic flux density (B_r) (G)	Coercive force (B_{HC}) (Oe)	Coercive force (H_C) (Oe)	Maximum energy product ($B \cdot H$) _{max} (M G·Oe)	Orientation (%)
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (roll method)	2.95	1660	1150	1030	6030	0.3	55.3
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (injection molding)	3.11	2106	1743	1551	6360	0.7	69
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (commercial product)	3.4	3050	2350	1940	2730	1.2	80

Fig. 2 I-H curves for $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ plastic-magnets.

a) $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ plastic-magnet fabricated by the roll method.

b) $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ plastic-magnet fabricated by the injection molding under applying magnetic field.

認められず, $B_{HC}=1150$ G, $B_{HC}=1030$ Oe, $(B \cdot H)_{\max}=0.3$ MG·Oe とかなり低い値を示した. Fig. 2-b) は磁場中での射出成形により作成したものであるが, I-Hcurve からロール法で作成したものよりも幾分配向性は良好で $B_r=1743$ G, $B_{HC}=1551$ Oe, $(B \cdot H)_{\max}=0.7$ MG·Oe のものが得られた. Table 1 より六角板状フェライト粒子の厚さに対する粒子径比が 4 程度のものでは磁場配向法が有利であると考えられる. 本実験で得られたプラスチック磁石の磁気特性は市販品と比較すると B_{HC} , B_r , $(B \cdot H)_{\max}$ は劣るが H_C は 6000 Oe 程度とかなり高いものである. このことは Photo. 1 で見られる粒子径の均一性からもうかがえるように H_C の分布の広がりを示す指数 S. F. D (Switching Field of Distribution) の値が 0.3 程度とかなり小さいことから考えてガラスセラミック法を用いることにより達成された特性と言えるであろう.

IV ま と め

ガラスセラミック法を用いた高保磁力 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 粒子の作成, ならびに得られた粒子を用いてプラスチック磁

石を試作し, その磁気特性を調べた. その結果を要約すると次の通りである.

- 1) $46.94\{(1-y)\text{BaO} \cdot y\text{SrO}\} \cdot 17.14 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot 11.43 \text{ SiO}_2 \cdot 24.49 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ (mol%) 組成のガラス系で, $y=1$ 組成のガラスを 875°C 5 hr 熱処理後, ガラスマトリックスを leaching することにより $\approx 0.3 \mu\text{m}$ の粒子径の揃った $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($H_C=6080$ Oe, $\sigma_s=52$ emu/g at room temp.) を得た.
- 2) 本実験で得られた $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 粒子を用いてプラスチック磁石を試作した. ロール法で作成した $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ プラスチック磁石はほとんど配向性は認められず, $B_{HC}=1030$ Oe, $B_r=1150$ G, $(B \cdot H)_{\max}=0.3$ MG·Oe であった. 一方, 磁場中で射出成形して得られた $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ のプラスチック磁石は幾分配向性の向上が認められ $B_r=1743$ G, $B_{HC}=1551$ Oe, $(B \cdot H)_{\max}=0.7$ MG·Oe の磁気特性を示した.

文 献

- 1) 金丸, 小田, 吉尾, 島田, 高橋: 粉体および粉末冶金, **28** (1981), 70.
- 2) 小田, 吉尾, 高橋: 粉体および粉末冶金, **29** (1982), 39.
- 3) J. Smit and H. P. J. Wijn: Ferrites, Philips Technical Library, Eindhoven, The Netherlands (1959), 321.
- 4) 浜野: 工業材料, **27** (1979), 85.
- 5) 飯田, 他編: 硬質磁性材料 (磁気工学講座 3) 丸善 (1976), 144.
- 6) T. J. Szczeczek and R. E. Fayling: IEEE Trans. Mag., **MAG-12** (1976), 707.
- 7) 保坂: 電子通信学会誌, **MR80-42** (1980), 9.
- 8) B. T. Shirk and W. R. Buessem: J. Appl. Phys., **40** (1969), 1294.
- 9) E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth: Phil. Trans. Royal Soc., **240A** (1948), 599.
- 10) B. T. Shirk and W. R. Buessem: IEEE Trans. Mag., **MAG-7**, (1971), 659.
- 11) A. E. Berkowitz and E. Kneller: Magnetism and Metallurgy I Academic Press (1969), 356.
- 12) I. S. Jacobs and C. P. Bean: Phys. Rev., **100** (1955), 1060.
- 13) E. H. Frei et al.: Phys. Rev., **106** (1957), 446.