研究

等方性 Ba-Zn-Al-La 系 W 型六方晶フェライト 磁石の磁気特性*

山 元 洋**, 永 倉 充**
小 野 秀 昭**, 高 橋 愛 明**

Hiroshi Yamamoto, Mitsuru Nagakura, Hideaki Ono and Yoshiaki Takahashi:
Magnetic Properties of Isotropic Ba-Zn-Al-La System W-type Hexagonal Ferrite Magnets.

Experiments were carried out to investigate the effects of Al_2O_3 and La_2O_3 substitution on magnetic properties of isotropic $\text{BaO} \cdot 2\text{ZnO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ magnets. The compositions were chosen according to the formula $\{(\text{BaO})_{0.091}(\text{ZnO})_{0.182}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.727}\}_{100-X-Y}(\text{Al}_2\text{O}_3)_X(\text{La}_2\text{O}_3)_Y$ where X was varied between 0 and 5, and Y between 0 and 4. The raw materials used in this experiment were $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, BaCO_3 , ZnO , Al_2O_3 and La_2O_3 powders. Mixed powders of the raw materials prepared by the wet-mixing method were semi-sintered at $1200 \sim 1400^\circ\text{C}$ in air for 1 h. The resulting products were finely ground by a vibration-mill crusher, compacted into cylindrical specimens, and then sintered at $1225 \sim 1350^\circ\text{C}$ in air for 0.5 h. The magnetic properties of $\{(\text{BaO})_{0.091}(\text{ZnO})_{0.182}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.727}\}_{100-X-Y}(\text{Al}_2\text{O}_3)_X(\text{La}_2\text{O}_3)_Y$ magnets were apparently improved by the substitution of Al_2O_3 and La_2O_3 for $\text{BaO} \cdot 2\text{ZnO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ compound. Some properties of a typical specimen are as follows. The preparation condition: composition $\{(\text{BaO})_{0.091}(\text{ZnO})_{0.182}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.727}\}_{94}(\text{Al}_2\text{O}_3)_4(\text{La}_2\text{O}_3)_2$, semisintering condition $1300^\circ\text{C} \times 1 \text{ h}$ in air, sintering condition $1300^\circ\text{C} \times 0.5 \text{ h}$ in air. Magnetic and physical properties: $J_m = 0.373 \text{ T}$, $J_r = 0.250 \text{ T}$, $H_{cJ} = 104.8 \text{ kA/m}$, $H_{cB} = 90.4 \text{ kA/m}$, $(BH)_{\max} = 8.42 \text{ kJ/m}^3$, $T_c = 346^\circ\text{C}$, $D = 4.68 \text{ Mg/m}^3$, $a = 5.883 \times 10^{-10} \text{ m}$, $c = 32.84 \times 10^{-10} \text{ m}$, $c/a = 5.582$.

(Received December 10, 1986)

I 緒 言

W型フェライト磁石は、1980年オランダ・フィリップス社の F. K. Lotgering 等¹⁾ によって、 $\text{BaO} \cdot 2\text{FeO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ 化合物が、現在工業化されている M 型フェライトと比べて飽和磁束密度が約10%高く、異方性磁界がほぼ同じであるという発表がなされ、優れた異方性磁石材料として注目を浴びている。しかし、その製造工程は複雑な雰囲気と温度の制御が必要であり、現在のところ工業化は難しいとされている。一方、W型フェライトの研究としては、W型フェライトの二価の鉄イオンを Mg, Zn+Mn, Zn+Cu, Zn+Cd, Zn+Mg²⁺⁶⁾ 等によって、また三価の鉄イオンを Sc, Al, Ga, In^{7~10)} 等によって置換した化合物について発表されているが、磁石特性についてはきわめて少なく、わずかに異方性磁石の^{11,12)}報告がされているにすぎない。

本実験は、W型フェライト磁石の製造方法を確立し、等方性磁石としての磁気的性質を明らかにすることを目的に、 $\text{BaO} \cdot 2\text{ZnO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ W型フェライトの一部を Al_2O_3 及び La_2O_3 にて置換した化合物について、組成、

仮焼成条件、本焼成条件等が磁石の磁氣的、物理的特性に与える影響を与えるかについて、詳細に実験検討した。

II 実験方法^{13,14)}

実験に用いた原材料は、 BaCO_3 , ZnO , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Al_2O_3 , La_2O_3 粉末である。これら粉末の化学分析値を Table 1 に示す。組成は、 $\{(\text{BaO})_{0.091}(\text{ZnO})_{0.182}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.727}\}_{100-X-Y}(\text{Al}_2\text{O}_3)_X(\text{La}_2\text{O}_3)_Y$ の組成式において、 $X=0 \sim 5$, $Y=0 \sim 4$ まで変化させたものである。

秤量は上記組成になるように原材料を用いて総量 0.3 kg になるように行い、混合はボールミル(湿式法)で 3h 行った。このように混合された粉末を乾燥後、仮焼成試料として、プレス圧 49MPa で $36 \text{ mm}\phi \times 7 \text{ mm}$ の円柱状に成型した。これら成型した試料をテコランダム管状炉を用いて、大気中で $1200 \sim 1400^\circ\text{C}$ の温度範囲

* 昭和61年本協会春季大会にて一部発表、昭和61年12月10日受理。

** 明治大学工学部電気工学科、〒214 川崎市多摩区東三田1-1-1。

Table 1 Chemical composition of raw materials.

BaCO ₃ (wt%)		ZnO (wt%)	
BaCO ₃	99.0	ZnO	99.3
Cl	0.001	Cl	0.0005
Na	0.005	SO ₄	0.006
Pb	0.001	PO ₄	0.0005
Fe	0.001	Pb	0.003
S	0.001	Fe	0.0005
		Mn	0.0005

Al ₂ O ₃ (wt%)		La ₂ O ₃ (wt%)	
Al ₂ O ₃	98.8	La ₂ O ₃	99.9
SO	0.05		
Cl	0.001		
SO ₄	0.05		
NH ₄	0.05		
Fe	0.0005		
Pb	0.0005		

Fe ₂ O ₃ (wt%)	
Fe ₂ O ₃	99.33
SiO ₂	0.03
SO ₄	0.19
MnO	0.34
H ₂ O	0.18
Cl	0.05

で1h 仮焼成を行った。引き続き、仮焼成された試料片を鉄乳鉢を用いて100メッシュ以下に破碎した後、ステンレス製振動ミル（湿式法）を用いて8h 粉碎した。これら粉碎後の粉末の平均粒径は、空気透過法により測定した結果、0.7~0.8 μm であった。次にこのように粉碎された泥状仮焼成粉末をプレス圧 294 MPa で、13 mm ϕ $\times$ 11~13 mm の円柱状に成形した。本焼成は大気中で、1225~1350°C の温度範囲で 0.5 h 焼成した。

試料の諸特性は、磁石特性については高感度自記磁束計、キュリー温度は V. S. M. で測定した。また、密度は水中法で、組織は S. E. M. を用いて観察し、結晶構造は X 線粉末法によって検討した。

III 実験結果並びに考察

3-1 {(BaO)_{0.091}(ZnO)_{0.182}(Fe₂O₃)_{0.727}}_{100-x}(Al₂O₃)_x 化合物磁石の諸特性

3-1-1 磁気特性

Fig. 1 は、基本組成である BaO $\cdot$ 2ZnO $\cdot$ 8Fe₂O₃ 化合物 (X=0 組成) における本焼成温度と磁気特性の関係を示したものである。なお、この時の仮焼成温度は、1250~1350°C まで変化させた。図中の J_m は測定印加磁界を 800 kA/m としたときの磁束密度である。また S. C. は本焼成条件、S. S. C. は仮焼成条件を表している。図から知られるように、 J_m と J_r は、いずれの仮焼成温度の試料も、本焼成温度が上昇するにつれてほぼ直線的に増加する傾向を示している。 H_{CJ} 、 H_{CB} は、一般の粉末冶金の磁石に見られるように、本焼成温度とともに減少することが知られたが、これらの値は M 型フェライトに比べて小さく、40~75 kA/m 程度である。 $(BH)_{\text{max}}$ は、

Fig. 1 Effect of sintering temperature on magnetic properties of BaO $\cdot$ 2ZnO $\cdot$ 8Fe₂O₃ compound at various semisintering temperatures.

本焼成温度に伴う変化は見られなく、5.0 kJ/m³ 程度が得られた。

一方、仮焼成温度の影響については、仮焼成温度1250~1325°C の場合には大きな変化は見られない。しかし、仮焼成温度 1350°C の試料は、 J_r については他の仮焼成温度の場合とほぼ同様であるが、 J_m においては、その他の仮焼成温度の試料より 0.03~0.07 T 大きな値であることが知られる。 H_{CJ} と H_{CB} においては、反対に 1250~1325°C の仮焼成温度の試料に比べて、仮焼成温度 1350°C の試料は小さな値を取ることが知られた。したがって、 $(BH)_{\text{max}}$ は保磁力の低下のためにいずれの本焼成温度においても、仮焼成温度 1350°C の試料は、最も小さな値を示している。以上のように、この系の仮焼成温度は、1250~1300°C と高いが、M 型等方性フェライト磁石では、900~1000°C の仮焼成温度の場合に良好な磁石特性を示すことが知られている。そこで、BaO $\cdot$ 2ZnO $\cdot$ 8Fe₂O₃ 組成 W 型フェライト磁石においても仮焼成温度を 1000°C として試料を作成したが、本焼成温度 1250~1300°C において H_{CJ} は 5~14 kA/m 程度であり、Fig. 1 に示す仮焼成温度の試料より磁石特性は極端に小さいことが知られた。このように、等方性 W 型フェライト磁石は、等方性 M 型フェライト磁石より、高い仮焼成温度で作製する必要があると思われる。

この系で、最高の磁気特性は、仮焼成温度 1300°C、本焼成温度 1275°C で作製された試料で、 $J_m=0.370$ T, $J_r=0.220$ T, $H_{CJ}=65.2$ kA/m, $H_{CB}=56.0$ kA/m, $(BH)_{\text{max}}$

Fig. 2 Effect of X value on magnetic properties of $\{(BaO)_{0.091}(ZnO)_{0.182}(Fe_2O_3)_{0.727}\}_{100-X}(Al_2O_3)_X$ compounds at various sintering temperatures.

$=5.00 \text{ kJ/m}^3$ が得られたが、保磁力が低いために $(BH)_{\max}$ は従来のM型等方性磁石には及ばない。

$BaO \cdot 2ZnO \cdot 8Fe_2O_3$ 化合物では、前述のように大きな保磁力が得られなかったで、これら化合物の一部を Al_2O_3 で置換することによって、磁気特性の向上を目的に実験検討した。

Fig. 2 は、 $\{(BaO)_{0.091}(ZnO)_{0.182}(Fe_2O_3)_{0.727}\}_{100-X}(Al_2O_3)_X$ 化合物において、 $X=0 \sim 5$ と変化させたときの組成と磁気特性の関係を示したものである。この時の仮焼成条件は $1300^\circ\text{C} \times 1 \text{ h}$ である。図から知られるように、 J_m は X の増加に伴って減少を示しており、特に $X=2 \sim 5$ の範囲では $X=0 \sim 2$ の範囲よりもやや大きな減少を示している。 J_r に関しては、 $X=0 \sim 1$ において約10%前後の上昇を示し、その後は X の増加とともに直線的な減少をすることが知られた。このような J_m の X の増加に伴う減少はM型フェライトにおいても報告¹⁵⁾されているように、磁気モーメントを持たない Al^{+++} が結晶内においてスピン方向が上向きの Fe^{+++} 位置に置換しているためであると考えられる。しかし、 $X=1$ において J_r が上昇する理由については、現在のところ不明である。また、 H_{cJ} 、 H_{cB} は、いずれの本焼成温度の場合においても、ほぼ直線的な上昇を示している。 $(BH)_{\max}$ は、 J_r と同じように $X=0 \sim 1$ で上昇し、その後は X の増加に伴って減少あるいはほぼ一定の傾向を示すことが知られた。これらの結果から、 Al_2O_3 置換の影響については、 Al_2O_3 の少量置換 ($X=1$) によって、 J_r が上昇し、そのため磁気特性は $X=1$ で改善され、本焼成温度 1300°C

Fig. 3 Curie temperature of $\{(BaO)_{0.091}(ZnO)_{0.182}(Fe_2O_3)_{0.727}\}_{100-X}(Al_2O_3)_X$ compounds. S.S.C.: $1300^\circ\text{C} \times 1 \text{ h}$, S.C.: $1300^\circ\text{C} \times 0.5 \text{ h}$

において 6.18 kJ/m^3 が得られた。さらに $X=2 \sim 5$ の範囲においては保磁力は増加することが知られたが、 J_m 、 J_r は減少するため磁気特性は向上しないことが知られた。

Fig. 3 は、 $\{(BaO)_{0.091}(ZnO)_{0.182}(Fe_2O_3)_{0.727}\}_{100-X}(Al_2O_3)_X$ 化合物において、 $X=0 \sim 5$ と変化させたときのキュリー温度を示したものである。図から知られるように、 T_c は、 $X=0 \sim 4$ の組成でほぼ直線的に減少し、 $X=5$ 組成では大きな減少を示すことが認められた。このことはM型フェライトにも観察¹⁶⁾されているように、結晶内における Al^{+++} が磁気モーメントを有さないために、 O^{--} イオンを介しての磁気的相互作用が弱められ、 T_c の減少が起こるものと考えられる。なお、磁気特性の向上が認められた $X=1$ の組成では $T_c=400^\circ\text{C}$ であった。

3-1-2 X線回折、格子定数

Fig. 4 は、 $\{(BaO)_{0.091}(ZnO)_{0.182}(Fe_2O_3)_{0.727}\}_{100-X}(Al_2O_3)_X$ 化合物において、 $X=0 \sim 5$ と変化させた場合のX線回折図形である。これらは 1300°C にて仮焼成し、 1300°C で本焼成した化合物粉末である。なお、図の最上部には代表的なM型Srフェライトの回折図形を示してある。図から分かるように、 $X=0 \sim 5$ の全ての組成においてW相单相が確認され、Ba-Zn系化合物への Al_2O_3 の固溶が確認された。

Fig. 5 は、Fig. 4 と同様の化合物における組成と格子定数 (a 及び c) の関係を示したものである。これはゴニオメーターの 2θ を 1° 当り4分で回転させて得られたX線回折図形から算出した。図より格子定数 a 、 c いずれも X の増加に従って減少する傾向が認められたが、 c/a は X の値に無関係にほぼ一定を示した。このような結果は、 Al^{+++} が Fe^{+++} よりも小さなイオン半径を有し固溶することから得られたものと考えられる。また、 $X=0$ の組成では $a=5.890 \times 10^{-10} \text{ m}$ 、 $c=32.91 \times 10^{-10} \text{ m}$ 、 $X=1$ の組成では $a=5.889 \times 10^{-10} \text{ m}$ 、 $c=32.89 \times 10^{-10} \text{ m}$ の値が得られた。

3-2 $\{(BaO)_{0.091}(ZnO)_{0.182}(Fe_2O_3)_{0.727}\}_{100-X-Y}(Al_2O_3)_X(La_2O_3)_Y$ 化合物磁石の諸特性

3-2-1 磁気特性

前述のように Ba-Zn 系化合物を Al_2O_3 で置換するこ

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of $\{(BaO)_{0.091}(ZnO)_{0.182}(Fe_2O_3)_{0.727}\}_{100-X}(Al_2O_3)_X$ compounds.

Fig. 5 Lattice constant of $\{(BaO)_{0.091}(ZnO)_{0.182}(Fe_2O_3)_{0.727}\}_{100-X}(Al_2O_3)_X$ compounds. S.S.C.: $1300^{\circ}C \times 1 h$, S.C.: $1300^{\circ}C \times 0.5 h$

とにより保磁力が増加することが知られたが、ここでは著者等が従来のM型フェライトの一部を La_2O_3 ^{13,14)}で置換した結果を考え、W型フェライトにもその影響について実験検討した。

Ba-Zn-Al 系化合物における La_2O_3 置換の影響については、上記組成で、 $X=0 \sim 5$ においてそれぞれ $Y=0 \sim 4$ まで変化させて実験検討を行ったが、ここでは最高の磁気特性が得られた $X=4$ の系列について以下に述べる。

Fig. 6 は、 $\{(BaO)_{0.091}(ZnO)_{0.182}(Fe_2O_3)_{0.727}\}_{96-Y}(Al_2O_3)_4(La_2O_3)_Y$ 化合物において、 Y を $0 \sim 4$ まで変化させたときの磁気特性を示している。このとき、仮焼成温度は $1300^{\circ}C$ とし、本焼成温度は $1225 \sim 1350^{\circ}C$ まで変化させた。図から知られるように、 J_m 及び J_r は $Y=0 \sim 1$ において急激な上昇を示し、本焼成温度によって傾向は若干異なるが、 $Y=1$ 又は $Y=2$ によって最大値を取り、その後は Y の増加に伴いほぼ一定もしくは、わずかに減少することが知られた。 H_{CJ} , H_{CB} については、 Y の増加に対して上昇する傾向が認められ、特に H_{CJ} において、本焼成温度が $1225 \sim 1300^{\circ}C$ と低い場合にこの傾向は顕著に現れることが知られた。 $(BH)_{max}$ は、本焼成温度が $1300^{\circ}C$ の試料を除いて Y の増加に伴って上昇を示し、 $Y=2$ において最大値を取り、その後は Y とともにほぼ一定又はわずかな減少を示すことが知られた。

このように、Ba-Zn-Al 系化合物に La_2O_3 置換することによって J_m が上昇する現象は、W相結晶内における各金属イオンの配置に関連するものと思われる。Table 2

Fig. 6 Effect of Y value on magnetic properties of $\{(BaO)_{0.091}(ZnO)_{0.182}(Fe_2O_3)_{0.727}\}_{96-Y}(Al_2O_3)_4(La_2O_3)_Y$ compounds at various sintering temperatures.

Table 2 Chemical analysis data of typical specimens.

Composition	Chemical analysis	n_B
BaO·2ZnO·8Fe ₂ O ₃	Ba _{1.113} Zn _{1.745} Fe ²⁺ _{0.764} Fe ³⁺ _{15.586} O ₂₇	32.4
{(BaO) _{0.091} (ZnO) _{0.182} (Fe ₂ O ₃) _{0.727} } ₉₄ (Al ₂ O ₃) ₄ (La ₂ O ₃) ₂	Ba _{1.069} Zn _{1.672} Al _{0.908} La _{0.443} Fe ²⁺ _{0.395} Fe ³⁺ _{14.558} O ₂₇	32.9

に Ba-Zn 系及び Ba-Zn-Al-La 系化合物の混合組成と化学分析値を示すが、1 分子当たりの磁気モーメント n_B については、32.4 μ_B 及び 32.9 μ_B がそれぞれ得られており、 n_B についてはほぼ同等あるいは若干 Al, La 置換によって大きな値を示している。さらに、置換した金属イオン (Al⁺⁺⁺, La⁺⁺⁺) の結晶内位置については、Al⁺⁺⁺ はスピン方向が上向き Fe⁺⁺⁺ 位置であるとの報告^{8,15)}があり、Al⁺⁺⁺ は n_B を減少させるものと考えられる。La⁺⁺⁺ については、その置換位置に関しては明確な結論が得られていない。しかし、Al⁺⁺⁺ によって減少した n_B を上昇させている点、さらに化学分析値からの金属イオン比等を考慮すると、La⁺⁺⁺ はスピン方向下向きの位置に置換するものと考えられる。すなわち Zn⁺⁺ と同様の働きであると思われる。一方、置換位置の考察とは別に Ba-Zn-Al-La 系化合物における 2 価イオンと 3 価イオンのモル比は 3.1:15.9 と、化学量的な値 (3:16) に近いことは注目すべきことである。

Fig. 7 は、前述の磁気特性で最高の磁気特性が得られた {(BaO)_{0.091}(ZnO)_{0.182}(Fe₂O₃)_{0.727}}₉₄(Al₂O₃)₄(La₂O₃)₂

Fig. 7 Effect of sintering temperature on magnetic properties of {(BaO)_{0.091}(ZnO)_{0.182}(Fe₂O₃)_{0.727}}₉₄(Al₂O₃)₄(La₂O₃)₂ compound at various semisintering temperatures.

化合物の本焼成温度と磁気特性の関係について示したものである。この時の仮焼成温度は 1250~1400 °C まで変化させた。図から知られるように、 J_m については本焼成温度の上昇とともに増加を示し、 J_r は本焼成温度 1225~1300 °C の温度範囲において上昇、その後は一定の値を取ることが知られた。 H_{cJ} , H_{cB} については、本焼成温度の上昇とともに減少することが知られた。 $(BH)_{max}$ は、本焼成温度の上昇とともに増加を示し、本焼成温度 1300~1325 °C 付近にて、最大値を示すことが知られた。

また、この化合物の仮焼成温度に対する磁気特性の影響については、あまり大きな変化は見られないが、仮焼成温度 1250 °C で作製した試料については本焼成温度の上昇に伴う保磁力の減少が、他の仮焼成温度の試料に比較して大きいことが知られた。以上、X=4, Y=2 組成化合物においては、仮焼成温度 1300 °C, 本焼成温度 1300 °C で、 $J_m=0.373T$, $J_r=0.250T$, $H_{cJ}=104.8$ kA/m, $H_{cB}=90.4$ kA/m, $(BH)_{max}=8.42$ kJ/m³ の最高値が得られ、従来の等方性 M 型 Ba, Sr フェライト磁石とほぼ同等の磁石特性を有することが知られた。

また、本実験で最高の $(BH)_{max}=8.42$ kJ/m³ が得られた試料についての $J_r=0.250T$ は、同一組成、同一作製条件による異方性磁石の $J_r=0.405T^{11)}$ の 1/2 以上であったため、試料を直方体に切り出し、プレス方向に平行方向と垂直方向の磁気特性をそれぞれ測定した (Fig. 8)。その結果、図から明らかなように試料には異方性がついていることが認められる。このように、Ba-Zn-Al-La

Fig. 8 Magnetic hysteresis curves of {(BaO)_{0.091}(ZnO)_{0.182}(Fe₂O₃)_{0.727}}₉₄(Al₂O₃)₄(La₂O₃)₂ compound. (A) parallel to the pressing direction. (B) perpendicular to the pressing direction.

Fig. 9 Curie temperature of $\{(\text{BaO})_{0.091}(\text{ZnO})_{0.182}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.727}\}_{96-Y}(\text{Al}_2\text{O}_3)_4(\text{La}_2\text{O}_3)_Y$ compounds. S.S.C.: $1300^\circ\text{C} \times 1 \text{ h}$, S.C.: $1300^\circ\text{C} \times 0.5 \text{ h}$

Fig. 10 X-ray diffraction patterns of $\{(\text{BaO})_{0.091}(\text{ZnO})_{0.182}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.727}\}_{96-Y}(\text{Al}_2\text{O}_3)_4(\text{La}_2\text{O}_3)_Y$ compounds.

系W型フェライト磁石材料は、M型フェライトと同様に若干の機械的な方向性がつくことを示唆している。

Fig. 9 は、 $\{(\text{BaO})_{0.091}(\text{ZnO})_{0.182}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.727}\}_{96-Y}(\text{Al}_2\text{O}_3)_4(\text{La}_2\text{O}_3)_Y$ 化合物において、Y を0~4まで変化させたときのキュリー温度 T_c を示したものである。この時の作製条件は、S.S.C.: $1300^\circ\text{C} \times 1 \text{ h}$, S.C.: $1300^\circ\text{C} \times 0.5 \text{ h}$ である。 T_c は、Y=0~2の範囲で直線的な減少を示し、その後はほぼ一定の値を取ることが知られた。また、

最高の磁気特性が得られた X=4, Y=2 組成では、 $T_c = 346^\circ\text{C}$ であった。

3-2-2 X線回折、格子定数、組織、他

Fig. 10 は、 $\{(\text{BaO})_{0.091}(\text{ZnO})_{0.182}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.727}\}_{96-Y}(\text{Al}_2\text{O}_3)_4(\text{La}_2\text{O}_3)_Y$ 化合物において、Y=0~4のそれぞれの組成でのX線回折図形であり、仮焼成温度、本焼成温度いずれも 1300°C で作製した粉末のものである。Y=0~3の組成ではW相単相を示しているが、 La_2O_3 置換量の最も多い Y=4 組成においては、W相の他にわずかながら LaFeO_3 化合物からの反射が見られ、この Y=4 の組成ではW相単相とはならないことが知られた。

Fig. 11 は、 $\{(\text{BaO})_{0.091}(\text{ZnO})_{0.182}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.727}\}_{96-Y}(\text{Al}_2\text{O}_3)_4(\text{La}_2\text{O}_3)_Y$ 化合物において、Y の変化に対する格子定数 (a 及び c) を示したものである。図から知られるように、格子定数 a については、Y の値とは無関係にほぼ一定の値を示すが、格子定数 c に関しては、Y=0~3の範囲で直線的な減少を示し、その後は一定の値を取っている。そして、最高の磁気特性を示した X=4, Y=2 の組成において $a = 5.883 \times 10^{-10} \text{ m}$, $c = 32.84 \times 10^{-10} \text{ m}$ が得られた。このような格子定数の変化及び前述のキュリー温度、X線回折図形の La_2O_3 置換量に対する変化の様子から、この組成における La_2O_3 の固溶限は、およそ Y=2~3 であると考えられる。

Fig. 12 は、Fig. 9, 10, 11 と同様の組成における密度 D と収縮率 S を示したものである。収縮率は Y=0 において5.8%を取り、Y の増加とともに上昇して Y=3 の組成で11.1%を示すことが知られた。さらに Y=4 の組成に至っては Y=3 の場合とほぼ同じ値である。密度については Y=0~4 の範囲において一様に増加する傾向が認められた。なお、磁気特性が良好であった X=4, Y=2 の組成では、 $s = 9.8\%$, $D = 4.68 \text{ Mg/m}^3$ が得られた。

Photo. 1 は、最高の磁気特性が得られた、 $\{(\text{BaO})_{0.091}(\text{ZnO})_{0.182}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.727}\}_{94}(\text{Al}_2\text{O}_3)_4(\text{La}_2\text{O}_3)_2$ 化合物の S.E. M. による組織写真である。本焼成温度は $1250 \sim 1350^\circ\text{C}$

Fig. 11 Lattice constant of $\{(\text{BaO})_{0.091}(\text{ZnO})_{0.182}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.727}\}_{96-Y}(\text{Al}_2\text{O}_3)_4(\text{La}_2\text{O}_3)_Y$ compounds. S.S.C.: $1300^\circ\text{C} \times 1 \text{ h}$, S.C.: $1300^\circ\text{C} \times 0.5 \text{ h}$

Fig. 12 Sintered density and shrinkage of $\{(BaO)_{0.091}(ZnO)_{0.182}(Fe_2O_3)_{0.727}\}_{96-Y}(Al_2O_3)_4(La_2O_3)_Y$ compounds.

S.S.C.: $1300^{\circ}C \times 1$ h, S.C.: $1300^{\circ}C \times 0.5$ h

Photo. 1 Electron-micrographs of $\{(BaO)_{0.091}(ZnO)_{0.182}(Fe_2O_3)_{0.727}\}_{94}(Al_2O_3)_4(La_2O_3)_2$ compound sintered at various temperatures.

であり、それぞれプレス方向に対して垂直方向のものを示した。写真から知られるように、本焼成温度が上昇するにつれて粒子が成長している様子が観察され、本焼成温度 $1300^{\circ}C$ の試料の粒径は $1 \sim 4 \mu m$ 程度であった。また、いずれの組織からも六角板状組織が観察され、前述の機械的方向性が若干ついていることが確認された。

IV 結 言

以上、等方性 Ba-Zn-Al-La 系W型フェライト磁石について、複雑な雰囲気制御なしに、一般のフェライト磁石の作製法を用いて種々実験検討した結果を要約すると次のようである。

- (1) Ba-Zn 系化合物における磁石特性としては、 $(BH)_{max} = 5.00 \text{ kJ/m}^3$ が最高の値であり、一般の等方性M型磁石と比較して劣ることが知られた。
- (2) Al_2O_3 は、Ba-Zn 系化合物に固溶し、磁石特性を向上させることが知られた。特に $X=1$ において、その効果は大きい。
- (3) Ba-Zn-Al-La 系化合物は、 $X=4$, $Y=1 \sim 2$ の組成において $(BH)_{max} = 8.00 \sim 8.42 \text{ kJ/m}^3$ を示し、等方性M型 Ba, Sr フェライト磁石とほぼ同等の磁石特性を有することが知られた。
- (4) Ba-Zn-Al-La系W型フェライト磁石材料は、M型フェライトと同様に機械的方向性がつき易いことが知られた。

- (5) 等方性 Ba-Zn-Al-La 系W型フェライト磁石で、本実験にて得られた最高の磁石特性の作製条件並びに諸特性は以下のものである。組成： $\{(BaO)_{0.091}(ZnO)_{0.182}(Fe_2O_3)_{0.727}\}_{94}(Al_2O_3)_4(La_2O_3)_2$

作製条件：S. S. C. $1300^{\circ}C \times 1$ h in air

S. C. $1300^{\circ}C \times 0.5$ h in air

諸特性： $J_m = 0.373 \text{ T}$, $J_r = 0.250 \text{ T}$,

$H_{CJ} = 104.8 \text{ kA/m}$, $H_{CB} = 90.4 \text{ kA/m}$,

$(BH)_{max} = 8.42 \text{ kJ/m}^3$, $T_C = 346^{\circ}C$,

$D = 4.68 \text{ Mg/m}^3$, $a = 5.883 \times 10^{-10} \text{ m}$,

$c = 32.84 \times 10^{-10} \text{ m}$, $c/a = 5.582$.

文 献

- 1) F. K. Lotgering, P. H. G. M. Vormans and M. A. H. Huyberts: J. Appl. Phys., **51** (1980), 5913.
- 2) G. Albanese and G. Asti: IEEE Trans. Magn., **MAG-6** (1970), 158.
- 3) T. Besagni, A. Deriu, F. Licci, L. Pareti and S. Rinaldi: IEEE Trans. Magn., **MAG-17** (1981), 2636.
- 4) F. Licci, L. Pareti and S. Rinaldi: J. Appl. Phys., **52** (1981), 2526.
- 5) T. Besagni, A. Deriu, F. Licci and S. Rinaldi: J. Magn. and Magn. Mater., **31-34** (1983), 791.
- 6) H. Kojima, C. Miyakawa, T. Sato and K. Goto: Japan. J. Appl. Phys., **24** (1985), 51.
- 7) L. G. Van Unert and F. W. Swanekamp: J. Appl. Phys., **28** (1957), 482.
- 8) G. Albanese, M. Carbuicchio, F. Bolzoni, S. Rinaldi, G. Sloccari and E. Lucchini: Physica, **86-88B** (1977), 941.
- 9) G. Albanese, M. Carbuicchio, L. Pareti, S. Rinaldi, E. Lucchini and G. Slokar: J. Magn. and Magn. Mater., **15-18** (1980), 1453.
- 10) G. Albanese, M. Carbuicchio, L. Pareti and S. Rinaldi: J. Status. Solidi a, **73** (1982), K193.

- 11) 山元, 永倉, 小野, 高橋: 粉体粉末冶金協会昭和61年度春季大会講演概要集, P. 144.
 12) 山本, 籠谷, 岡田, 本間: 日本金属学会昭和61年度秋期大会一般講演概要, P. 530.
 13) H. Yamamoto, T. Kawaguchi and M. Nagakura: IEEE Trans. Magn., **MAG-15** (1979), 1141.
 14) H. Yamamoto and M. Nagakura: IEEE Trans. Magn., **MAG-23** (1987), 294.
 15) A.H. Mones and E. Banks: Phys. Chem. Solids, **4** (1958), 217.
 16) F. Bertaut, A. Deschamps, R. Pauthenet and S. Pickart: J. Phys. Radium., **20** (1959), 404.

会 告

昭和62年度材料科学基礎講座

——材料の微小部分を探る——

主 催: 日本材料科学会

協 賛: 粉体粉末冶金協会他

プログラム:

11月26日(木)表面分析を中心として

1. オージェ電子分光法 (AES)
 金材技研 吉原 一紘
 日本鋼管 福田 安生
2. 光電子分光法 (XPS)
3. 二次イオン分析法 (SIMS-GDS)
 新日鉄 大坪 孝至

4. 走査型トンネル電子顕微鏡 (STM)
 東北大学 森田 清三
5. 電子線マイクロアナライザー (EPMA)
 島津製作所 副島 啓義

6. 総合討論

11月27日(金)バルク分析を中心として

7. X線回折 理学電機 荒木 宏侑
8. 原子吸光, ICP 金材技研 大河内春乃
9. 赤外吸収 (FTIR), ラマン分光
 日本分光 池田 照樹
10. 核磁気共鳴 (NMR) 日本電子 今 成司
11. 電子顕微鏡 日立 永谷 隆
12. 総合討論

日 時: 昭和62年11月26日(木)~27日(金)

会 場: 総評会館 2階

千代田区神田駿河台3-2

TEL 03(253)1771

(E電「お茶の水」駅下車, または地下鉄千代田線「新お茶の水」駅, 都営新宿線「小川町」下車, B3出口前)

定 員: 100名 (定員になり次第締切ります。)

受講料: 会員及び協賛学協会会員 20,000円

学生, 院生 5,000円

一 般 30,000円

(テキスト代を含む)

申込先: 〒102 千代田区四番町8-1 尚装華房内

日本材料科学会基礎講座係

TEL 03(262)9166

問合先: 〒153 目黒区中目黒2-3-12

金属材料技術研究所

吉原 一紘

TEL 03(719)2271

申込締切: 昭和62年11月20日 (金)

申込方法: 官製はがきに次の項目を記入して, 上記の申込先へお申込下さい。

①「昭和62年度材料科学基礎講座」申込, ②氏名 (ふりがなをつけて下さい), ③勤務先, ④同所在地 (〒), ⑤自宅住所 (〒), ⑥連絡先 (自宅または勤務先いずれかを指定) 及び電話番号, ⑦申込資格 (会員, 協賛学協会会員, 学生, 院生, 一般の別), ⑧受講料振込依頼先銀行名及び振込依頼者名

払込方法: 受講料は, 三菱銀行市ヶ谷支店

日本材料科学会 普通口座 4933697

へ申込締切日までにお振込下さい。尚, 受講料は, 定員締切の場合を除き, 不参加の場合でも払い戻しいたしません。