研 究

等方性 Ba フェライト磁石の磁気特性に及ぼす 複合希土類酸化物添加の影響*

山 元 洋**, 小 野 輝 久***

Hiroshi Yamamoto, Teruhisa Ono: Effect of Addition of Composite Rare-earth Oxide on Magnetic Properties of Isotropic BaO · 6Fe₂O₃ Magnets.

An experiment was carried out to investigate the effect of addition of composite rare-earth oxide (55La₂O₃-34Nd₂O₃-10Pr₆O₁₁) on magnetic properties of isotropic BaO · 6Fe₂O₃ magnets. It was found that the magnetoplumbite structure was stabilized by addition of composite rare-earth oxide to BaO · 6Fe₂O₃ compound. These Ba-La-Nd-Pr system ferrites had excellent properties as a isotropic permanent magnet, and the value of (BH)_{max} at the condition semisintered at 1000°C was equivalent to those of ordinary isotropic Ba and Sr ferrites. The optimum conditions of making an isotropic magnet and some properties of typical sample are as follows; a) composition: BaO · 6Fe₂O₃ in addition with 2 wt% composite rare-earth oxide, b) semisintering condition: 1200°C × 1 h in O₂ gas and sintering condition: 1350°C × 0.5 h in O₂ gas, c) magnetic properties: J_m = 0.395 T, J_r = 0.265 T, H_{cj} = 184 kA/m, H_{cb} = 162 kA/m, (BH)_{max} = 11.8 kJ/m³, T_c = 451°C, D = 5.16 Mg/m³. (Received November 19, 1990)

I 結 言

マグネトプランバイト型フェライト磁石の研究は、これまでに数多く発表されている^{1~11)}。その中で Ba フェライト磁石は、モル比が化学量論組成 $n=6$ では M 型単相が得られず、磁石特性が劣ることが知られている。著者らは先に BaO · 6Fe₂O₃ 化合物に複合希土類酸化物 (55%La₂O₃-34%Nd₂O₃-10%Pr₆O₁₁) を少量添加することにより、マグネトプランバイト結晶が安定し、異方性磁石として優れた特性が得られる事を報告した¹³⁾。

本実験は、BaO · 6Fe₂O₃ を基本組成として、この化合物に複合希土類酸化物を添加し、組成、仮焼成条件、本焼成条件などが等方性磁石の磁氣的、物理的特性にどのような影響を与えるかについて、詳細に実験検討を行った。

II 実 験 方 法

実験に用いた原材料は、BaCO₃、α-Fe₂O₃、複合希土類酸化物粉末である。これら原材料の化学分析値を Table 1 に示す。組成は BaO · 6Fe₂O₃ に複合希土類酸化物 (55%La₂O₃-34%Nd₂O₃-10%Pr₆O₁₁) を 1~6 wt% まで添加した。

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 + 添加量) になるように行い、混合はボールミル (湿式法) で 3 h 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 49 MPa で φ36

Table 1 Chemical composition of raw materials.

BaCO ₃ (wt%)		Fe ₂ O ₃ (wt%)	
BaCO ₃	99.0	Fe ₂ O ₃	99.33
Cl	0.001	SiO ₂	0.03
Na	0.005	SO ₄	0.19
Pb	0.001	MnO	0.34
Fe	0.001	H ₂ O	0.18
S	0.001	Cl	0.05

Composite rare-earth oxide (wt%)

CaO	0.012
REO	99.67
La ₂ O ₃ /REO	55.29
Nd ₂ O ₃ /REO	34.32
Pr ₆ O ₁₁ /REO	10.33
CeO ₂ /REO	0.03
Sm ₂ O ₃ /REO	0.03

* 平成 2 年 11 月 19 日受理。

** 明治大学理工学部電気工学科, 〒214 川崎市多摩区東三田 1-1-1。

*** 明治大学大学院, 〒214 川崎市多摩区東三田 1-1-1 [毎日産自動車輦]。

mm×7 mm の円柱状に成形した。これら成形した試料をテコランダム管状炉を用いて、酸素雰囲気中で 800~1250°C の温度範囲で 1 h 仮焼成を行った。仮焼成された試料片を 150 μm 以下に粉碎した後、ステンレス製振動ミル(湿式法)を用いて 6 h 粉碎した。これら粉末の平均粒径は、空気透過法により測定した結果 0.9 μm であった。粉碎された泥状仮焼成粉末を、プレス圧 294 MPa で φ13 mm×11~13 mm の円柱状に成形した。本焼成は、酸素雰囲気中で 1200~1350°C の温度範囲で 0.5 h 焼成した。試料の諸特性は、磁気特性については高感度自記磁束計で、キュリー温度及び温度特性については振動試料型磁力計 (VSM) で測定した。また、密度は水中法で、組織は走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察し、結晶構造は X 線粉末法を用いて検討した。

III 実験結果ならびに考察

Fig. 1 は、 $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 化合物に複合希土類酸化物を 1~6 wt% 添加したときの磁気特性の変化を示したものである。この時の仮焼成条件は著者が先に報告した異方性 $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 化合物に、複合希土類酸化物を添加した場合における最適な仮焼成条件である 1225°C×1 h を用いた¹²⁾。また、本焼成温度は 1275~1325°C の温度範囲で行った。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り、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 , J_r は 2 wt% まで添加量が多くなるにつれて増加し、それ以降はほぼ一定となった。 H_{cJ} , H_{cB} は、添加量に伴って若干増加する傾向を示した。 $(\text{BH})_{\text{max}}$ は、全

ての本焼成温度の試料で 2 wt% 添加までは添加量の増加に伴って上昇し、それ以上の添加量では若干減少する傾向を示した。この中で、最も良好な特性が得られた試料は、複合希土類酸化物を 2 wt% 添加したもので、 $(\text{BH})_{\text{max}} = 10.8 \text{ kJ/m}^3$ が得られた。

Fig. 2 は、上記の最高の磁石特性が得られた複合希土類酸化物の添加量 2 wt% の組成において、仮焼成温度と磁気特性の関係を示したものである。この図からわかるように、全ての焼成温度の試料において、 J_m , J_r は、仮焼成温度 800~1000°C において増加する傾向を示し、それ以上の仮焼成温度ではほぼ一定となった。 H_{cJ} は、仮焼成温度 800~1200°C においては若干減少し、それ以上の仮焼成温度では増加する傾向を示した。 H_{cB} は、仮焼成温度 800~1225°C までは増加する傾向を示した。 $(\text{BH})_{\text{max}}$ は、仮焼成温度 800~1200°C までは増加する傾向を示し、それ以上の仮焼成温度では減少する傾向を示した。これらの結果、仮焼成温度 1200°C の時に最も特性がよく、本焼成温度 1350°C の時、本実験での最高の磁石特性 $(\text{BH})_{\text{max}} = 11.8 \text{ kJ/m}^3$ が得られた。この値は、現用の Ba, Sr 系等方性 M 型フェライト磁石と比較しても高い値である。また、図から知られるように仮焼成温度が 1000°C という比較的低温な条件での試料において、 $(\text{BH})_{\text{max}} = 9.7 \text{ kJ/m}^3$ の値が得られ、等方性フェライト磁石として良好な特性を示すことが知られた。著者が先に報告した Ca-La 系⁷⁾, Sr-La 系¹⁰⁾ の M 型等方性フェライト磁石においては、仮焼成を 1000°C で行ったときは磁石特性の大きな低下を示したが、この実験における複合希土類酸化物を添加した場合には、特性の大きな低下はみられず、現用の Sr, Ba 系フェライトとほぼ同等の

Fig. 1 Effect of composite rare-earth oxide addition on magnetic properties of $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ compounds at various sintering temperatures.

S.S.C.: 1225°C×1.0 h in O_2

Fig. 2 Effect of semisintering temperature on magnetic properties of $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ compound in addition with 2 wt% composite rare-earth oxide at various sintering temperatures.

特性が得られた。これらの理由として、後に述べる X 線回折図形より、複合希土類酸化物を 2 wt% 添加した組成で、仮焼成温度 1000°C という低温において M 型

Fig. 3 Magnetic hysteresis curves of $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ compound in addition with 2 wt% composite rare-earth oxide.
(A) Parallel to the pressing pressure direction.
(B) Perpendicular to the pressing pressure direction.
S.S.C.: $1200^\circ\text{C} \times 1.0 \text{ h}$ in O_2
S.C.: $1350^\circ\text{C} \times 0.5 \text{ h}$ in O_2

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ compound in addition with composite rare-earth oxide.
S.S.C.: $1225^\circ\text{C} \times 1.0 \text{ h}$ in O_2
S.C.: $1325^\circ\text{C} \times 0.5 \text{ h}$ in O_2

単相が得られる事から、希土類酸化物を複合添加することにより融点が下がり、そのために反応の促進が起り、1000°C の仮焼成温度で良好な特性が得られたものと思われる。

次に、 $(\text{BH})_{\text{max}} = 11.8 \text{ kJ/m}^3$ (1.48 MGOe) という高い値を示したので、Ba フェライトの等方性磁石で一般にいられている機械的な異方性がついているか調べるために、本実験において最高の磁石特性を示した試料を立方体状に切り出し、プレス方向に対して平行な方向と垂直な方向での磁気特性の測定を行った。Fig. 3 は、それぞれの方向でのヒステリシスループである。それぞれのループからわかるように、プレスの水平方向でのループの方が、残留磁束密度が高くなっていることが確認でき、若干の機械的な異方性がついていることが知られた。

Fig. 4 は、 $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 化合物に複合希土類酸化物を 1~6 wt% 添加した組成の X 線回折図形である。試料は仮焼成温度 1225°C 、本焼成温度 1325°C で作製し、これらの試料を粉砕し、粉末を用いて測定した。図から知られるように、 $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 化合物（無添加）、並びに 1 wt% 添加の組成においては、M 相と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相との混相になっている。2~6 wt% 添加の組成においては M 相

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ compound in addition with 2 wt% composite rare-earth oxide at various semisintering temperatures.

の単相となった。これらの結果、複合希土類酸化物を添加することが結晶を安定させるのに有効であることが知られた。

Fig. 5 は、 $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 化合物に複合希土類酸化物を 2 wt% 添加した組成において、仮焼成温度を 800~1225°C まで変化させたときの、仮焼成後の X 線回折図形である。図からわかるように、仮焼成温度 800~900°C の試料では、M 相と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相との混相となり、1000~1225°C の試料では M 相の単相となった。先に述べたように、仮焼成温度 1000°C という比較的低温において M 相の単相が得られた事は、希土類酸化物を複合添加する事により、融点が下がり、そのために反応の促進が起こったためと思われる。

Fig. 6 は、複合希土類酸化物の添加量とキュリー温度 T_c の関係を示したものである、キュリー温度は、添加量が増加するのに伴い減少することが知られ、最高の磁

Fig. 6 Curie temperature of $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ compound in addition with composite rare-earth oxide.
S.S.C.: 1225°C × 1.0 h in O_2
S.C.: 1325°C × 0.5 h in O_2

Fig. 7 Lattice constant of $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ compound in addition with composite rare-earth oxide.
S.S.C.: 1225°C × 1.0 h in O_2
S.C.: 1325°C × 0.5 h in O_2

石特性の得られた 2 wt% 添加の組成では、 $T_c = 451^\circ\text{C}$ であった。

Fig. 7 は、複合希土類酸化物の添加量を変化させたときの格子定数 a , c を示している。 a 軸は添加量にかかわらずほぼ一定であり、 c 軸は添加量の増加につれてほぼ直線的に減少した。この結果と、前述したキュリー温度の変化は、希土類イオンが Ba^{2+} に固溶しているためと思われる、その置換位置は、F. K. Lotgering が M 相にお

Fig. 8 Sintered density of $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ compound in addition with composite rare-earth oxide.
S.S.C.: 1225°C × 1.0 h in O_2
S.C.: 1325°C × 0.5 h in O_2

Photo. 1 Electron-micrographs of $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ compounds in addition with 2 wt% composite rare-earth oxide at various sintering temperatures.
S.S.C.: 1200°C × 1.0 h in O_2
S.C.: (A) 1250°C × 0.5 h in O_2 (B) 1300°C (C) 1350°C

いて La^{3+} イオンが M^{2+} イオンに置換することを指摘していること¹²⁾、我々の研究室での以前の実験における、 $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ の一部を La_2O_3 によって置換した場合の M 相への La^{3+} イオンの固溶に伴う M 相での Fe^{2+} イオンの確認などから、その他の希土類イオンも同様に M^{2+} イオンに置換され、本実験の場合

という現象が起こっているものと思われる。

Fig. 8 は、複合希土類酸化物の添加量と密度の関係を示している。図から知られるように密度は、添加量に伴い増加する傾向を示し、2 wt% 添加したときの密度は、4.85 (Mg/m^3) であった。

Photo. 1 は、本実験において最高の磁石特性を示した 2 wt% 添加の組成で、仮焼成温度 1200°C、本焼成温度を 1250~1350°C まで変化させたときの組織写真である。写真から見られるように、本焼成温度が高くなるにつれ結晶成長が進み、六角板状の結晶の粒径が大きくなるのが確認することができ、本焼成温度 1350°C での結晶の平均粒径は、約 2~3 μm であった。

N 結 言

以上、等方性 $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 化合物磁石について、種々実験検討した結果を要約すると次のようである。

- (1) $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 化合物磁石に複合希土類酸化物 (55% La_2O_3 -34% Nd_2O_3 -10% Pr_6O_{11}) を 2 wt% 以上添加することにより、結晶が安定し、磁石特性が向上することが知られた。また、複合希土類酸化物を添加することにより融点が下がり、反応焼成温度が低くなることが知られた。
- (2) $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 化合物磁石に複合希土類酸化物を添加した M 型フェライト磁石で、本実験において最高の

磁気特性が得られた化合物の組成、作製条件並びに諸特性は次のようである。

組成: $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ に複合希土類酸化物を 2 wt% 添加
作製条件: S.S.C. 1200°C × 1 h in O_2

S.C. 1350°C × 0.5 h in O_2

諸特性: $J_m = 0.395 \text{ T}$, $J_r = 0.265 \text{ T}$,

$H_{cJ} = 184 \text{ kA/m}$, $H_{cB} = 162 \text{ kA/m}$,

$(\text{BH})_{\text{max}} = 11.8 \text{ kJ/m}^3$, $T_c = 451^\circ\text{C}$,

$D = 5.16 \text{ Mg/m}^3$, $a = 5.840 \times 10^{-10} \text{ m}$,

$c = 23.81 \times 10^{-10} \text{ m}$

文 献

- 1) J. J. Went, G. W. Rathenau, E. W. Gorter and G. W. van Oosterhout: Philips Tech. Rev., **13** (1952), 194.
- 2) H. Kojima: Sci. Rep. RITU, **A-10** (1958), 175.
- 3) 五島, 高田: 粉体および粉末冶金, **7** (1960), 35.
- 4) C. D. Mee and J. C. Jeschke: J. Appl. Phys., **34** (1963), 1271.
- 5) B. T. Shirk and W. R. Buessem: J. Appl. Phys., **40** (1969), 1294.
- 6) K. Haneda and H. Kojima: J. Amer. Ceram. Soc., **57** (1974), 68.
- 7) 山元, 川口, 永倉: 粉体および粉末冶金, **25** (1978), 236.
- 8) H. Yamamoto, T. Kawaguchi and M. Nagakura: IEEE Trans. Magn., **MAG-15** (1979), 1141.
- 9) H. Yamamoto and M. Nagakura: IEEE Trans. Magn., **MAG-23** (1987), 294.
- 10) H. Yamamoto, M. Nagakura and H. Terada: IEEE Trans. Magn., **26** (1990), 1144.
- 11) H. Yamamoto, N. Nagakura and I. Uno: Advances in Ferrites—Proceedings ICF-5, Bombay, India, Oxford & IBH Co. Ltd. (1989), 411.
- 12) A. M. van Diepan and F. K. Lotgering: J. Phys. Chem. Solids, **35** (1974), 1641.
- 13) 山元, 永倉, 小野, 堀田: 平成 2 年電気学会全国大会論文集, **14** [2], No. 1601 (1990).

会 告

第35回材料研究連合講演会講演募集

日 時: 平成 3 年 9 月 19 日 (木), 20 日 (金)
会 場: 京大会館 (京都市左京区 Tel 075-751-8311)
共 催: 土木学会, 日本化学会, 日本機械学会,
日本金属学会, 日本建築学会, 日本材料学会,
粉体粉末冶金協会他

講演内容: オーガナイズド・セッション

A. セラミックスの合成と評価, B. 界面の力学と評価, C. 高分子系複合材料の力学的特性と評価法, D. 球状黒鉛鋳鉄の進歩と強度評価, E. セメント・コンクリートの超高強度化と利用, F. トライボロジーと破壊力学

講演申込: B5 判用紙に、「第35回材研連講演申込」と題記し, ①講演題目 (和, 英文), ②概要 200 字 (和文) ③講演発表のセッション (一般もしくは, オーガナイズドの別), ④講演者, 連名者の氏名・勤務先住所・TEL, 所属学協会と会員資格・年齢 (講演者に○印) ⑤スライド, OHP 使用の有無, ⑥英文論文集への投稿の有無, を明記。

講演申込締切: 平成 3 年 7 月 8 日 (月)

参加登録料: 一般 2,000 円, 学生 1,000 円

前刷原稿提出締切: 平成 3 年 8 月 12 日 (月)

申 込 先: 〒606 京都市左京区吉田泉殿町 1-101

日本材料学会材料研究連合講演会係

Tel 075-761-5321

※詳細は申込先へお問い合わせ下さい。