研 究

Ba-Zn-Na 系 W 型六方晶フェライト磁石の磁気特性

山元 洋, 武 宏昭

明治大学理工学部, 〒214 川崎市多摩区東三田1-1-1.

Magnetic Properties of W-type Hexagonal Ferrite Magnets in Ba-Zn-Na System

Hiroshi Yamamoto and Hiroaki Take

School of Science and Technology, Meiji University, 1-1-1 Higashimita Tama-ku, Kawasaki 214.

Received July 15, 1994

Experiments were carried out to investigate the effect of Na_2O addition after semisintering treatment on magnetic properties of anisotropic $\text{BaO} \cdot 2\text{ZnO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ magnets. It was found that the magnetic properties of Ba-Zn system W-type ferrite were improved by the addition of Na_2O after semisintering treatment. The optimum condition of making magnets and some properties of typical specimens are as follows : composition $\text{BaO} \cdot 2\text{ZnO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ in addition with 1.5wt% Na_2O ; semisintering condition 1275°C for 1.0h in air ; sintering condition 1250°C for 0.5h in air ; magnetic and physical properties are $J_m=0.398$ T, $J_r=0.360$ T, $H_{cJ}=103.6$ kA/m, $H_{cB}=101.8$ kA/m, $(BH)_{\max}=19.9$ kJ/m³, $T_c=357^\circ\text{C}$, $H_A=1012$ kA/m, $K_A=2.01 \times 10^5$ J/m³

1 緒言

W型六方晶フェライトは研究は、これまでに数多く報告されている。^{1)~18)}しかし、その作製方法は複雑な雰囲気制御が必要であり、現在のところ工業化は難しいとされている。さらに、著者らの一人は $\text{BaO} \cdot 2\text{ZnO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ 化合物において、 BaO を仮焼成後に添加することにより、W相単相を容易に得ることを報告¹⁷⁾したが、その磁気特性は十分なものが得られなかった。そこで本実験では、Ba-Zn系W型フェライトの磁気特性の向上を目的に、 Na_2O を添加した場合の組成、及び焼成条件などが磁気特性に及ぼす影響について詳細に実験検討を行った。

2 実験方法

実験に用いた原材料は、 BaCO_3 、 ZnO 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Na_2CO_3 粉末である。組成は、 $\text{BaO} \cdot 2\text{ZnO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ を基本組成として、

仮焼成後に Na_2O を0~2wt%まで添加した。秤量は、上記組成となるように原材料を用いて総量0.3kgになるように行い、混合はボールミル（湿式法）で行った。混合された試料を乾燥後、仮焼成試料としてプレス圧49 MPaで $\phi 36\text{mm} \times 7\text{mm}$ の円柱状に成形し、仮焼成は空気中で、 $1250 \sim 1325^\circ\text{C} \times 1.0\text{h}$ で行った。これらの仮焼成した試料を、 $150\mu\text{m}$ 以下に粉碎した後、 Na_2CO_3 粉末を所定の量添加し、ステンレス製振動ミル（湿式法）を用いて8h粉碎した。次に微粉碎された泥状仮焼成粉末を、800kA/mの磁界中（縦磁場）において、プレス圧294MPaで $\phi 13\text{mm} \times 11 \sim 13\text{mm}$ の円柱状に成形した。本焼成は、空気中で $1175 \sim 1275^\circ\text{C}$ の温度範囲で0.5h焼成した。試料の諸特性については、磁石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、磁区模様はピク

Fig.1 Effect of Na_2O addition after semisintering treatment on magnetic properties of $\text{BaO} \cdot 2\text{ZnO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ compounds at various sintering temperatures.

一法を用い、結晶構造についてはX線粉末法を用いて検討した。また試料の元素分布はX線マイクロアナライザー(XMA)を用いて測定した。

3 実験結果並びに考察

Fig. 1は $\text{BaO} \cdot 2\text{ZnO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ 化合物において、仮焼成温度 1275°C 、 Na_2O を0~2wt%添加したときの本焼成温度 $1225 \sim 1275^\circ\text{C}$ まで変化させたときの磁石特性を表した図である。 H_{cJ} 、 H_{cB} は0.5wt%で最高値をとり、その後1wt%で減少するが、無添加と比較してそれぞれ増加している。 J_m 、 J_r については0.5wt%まではほぼ変化せず、1wt%で増加し、その後はほぼ一定となった。 $(BH)_{\max}$ は1.5wt%で最高値を得た。このことより Na_2O 添加量は1.5wt%が最適と思われる。

Fig. 2は $\text{BaO} \cdot 2\text{ZnO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ 化合物において、仮焼成温度 1275°C 、本焼成温度 1250°C 、 Na_2O を0~2wt%添加したときのX線回折図形である。 Na_2O 無添加の試料はW相と α 相の混相となるが Na_2O を添加することにより、W相単相が得られることが知られた。

Fig. 3は $\text{BaO} \cdot 2\text{ZnO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ 化合物において、 Na_2O 添加量1.5wt%とし、本焼成温度 $1225 \sim 1275^\circ\text{C}$ としたときの仮焼成温度の磁気特性に及ぼす影響を示している。図より H_{cJ} 、 H_{cB} は仮焼成温度 1275°C で最高値をとる。 J_m 、 J_r は 1300°C 仮焼成で若干高いがほぼ一定であった。 $(BH)_{\max}$ は 1275°C で最高値

Fig.2 X-ray diffraction patterns of $\text{BaO} \cdot 2\text{ZnO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ compound in addition with Na_2O after semisintering treatment.

Fig.3 Effect of semisintering temperature on magnetic properties of $\text{BaO} \cdot 2\text{ZnO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ compounds in addition with 1.5wt% Na_2O at various sintering temperatures.

Fig.4 Effect of sintering temperature on magnetic properties of $\text{BaO} \cdot 2\text{ZnO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ compounds in addition with 1.5wt% Na_2O .

が得られた。このことより、仮焼成温度は1275°Cが最も良いと考えられる。

次にFig. 4には仮焼成温度1275°C, Na_2O 添加を無添加、秤量時、および仮焼成後に1.5wt%添加したときの本焼成温度の磁気特性に及ぼす影響を示す。図より、磁気特性は Na_2O 無添加の試料より添加した試料のほうが良く、また、添加時期も秤量時より仮焼成後のほうが良いことが知られた。なお H_{cJ} 、 H_{cB} については本焼成温度に伴い減少し、 J_m 、 J_r については本焼成温度が上昇するにつれて増加するという、従来の粉末冶金法による磁石材料と同様の結果となった。 $(BH)_{\max}$ は仮焼成後に Na_2O を1.5wt%添加し、本焼成温度1250°Cで最高値をとり、19.9 kJ/m³を得た。

次に、Table 1に仮焼成温度1275°Cにおける Na_2O 添加量と、本焼成温度を変化させたときのX線回折図形から試料の相の変化をまとめたものを示す。 Na_2O 添加量0wt%においては1250°C以下では、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相からの回折線のみられW相との混相となり、 Na_2O 添加量0.5~2.0wt%ではW相単相となる。このことより、 Na_2O 添加は結晶の安定化に効果があると思われる。

次に、 Na_2O 添加量1.5wt%により、本実験で最高の磁気特性が得られた $\text{BaO} \cdot 2\text{ZnO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ 化合物の σ_{1040k} および H_{cJ} の温度依存性をFig. 5に示す。なお、測定は反磁界を正確に補正するため、化合物を球状(φ3.0mm)に加工し、VSM

Table 1 Phases of $\text{BaO} \cdot 2\text{ZnO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ compounds in addition with Na_2O after semisintering treatment.

W : W phase, α : $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ phase

Addition weight (wt%)	Sintering Temperature(°C)				
	1175	1200	1225	1250	1275
0	W, α	W, α	W, α	W, α	W
0.5	W	W	W	W	W
1.0	W	W	W	W	W
1.5	W	W	W	W	W
2.0	W	W	W	W	W

Sintering time for 0.5h

Fig.5 Temperature dependence on magnetic properties of $\text{BaO} \cdot 2\text{ZnO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ compound in addition with 1.5wt% Na_2O after semisintering treatment.

によって印加磁界を1040kA/mで、-196~380°Cの温度範囲で行った。なお、 σ_{1040k} は、ほぼ σ_s に等しいものとみなせる。図からわかるように、 σ_{1040k} は-196°Cにおいて $123.2 \times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m/kg}$ を示し、その後は温度上昇に伴いほぼ直線的に減少する傾向を示した。 H_{cJ} は、常温から温度上昇に伴い増加し、約220°C付近で最高値185.7 kA/mを示し、その後急激に減少する傾向を示した。これらの傾向は、従来のM型フェライト磁石と同様の傾向を示した。なお、常温にお

Fig.6 Curis temperature of $\text{BaO} \cdot 2\text{ZnO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ compounds in addition with Na_2O after semisintering treatment.

Fig.7 Density and shrinkage of $\text{BaO} \cdot 2\text{ZnO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ compounds in addition with Na_2O after semisintering treatment.

いて $\sigma_{1040\text{K}} = 82.8 \times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m/kg}$, $H_{cJ} = 101.8 \text{ kA/m}$ を示した。また, $\sigma_{1040\text{K}}$ を -273°C に外挿すると $142.04 \times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m/kg}$ の値を示す。この値と化学分析値 ($\text{Ba}_{0.844}\text{Zn}_{1.711}\text{Fe}^{2+}_{0.169}\text{Fe}^{3+}_{16.084}\text{Na}_{0.299}\text{O}_{27}$) から計算したこの化合物の分子量1574.3を用い、この化合物の一分子当たりの磁気モーメント η_B は $31.9 \mu_B$ であった。この値は、先に我々が Ba-Zn 系で報告¹⁷⁾ した値 $33.7 \mu_B$ と比較して若干低い値となっている。

Fig. 6は Na_2O 添加量のキュリー温度に及ぼす影響を示している。これらの試料は仮焼成温度 1275°C 、本焼成温度 1250°C で作製し、測定はVSMを用いて印加磁界零で測定したものである。 Na_2O 添加量の増加に伴いキュリー温度は減少

Fig.8 Effect of X value on lattice constant of $\text{BaO} \cdot 2\text{ZnO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ compounds in addition with Xwt% Na_2O after semisintering treatment.

することがわかった。なお、最高の磁気特性が得られた Na_2O 添加量1.5wt%の試料のキュリー温度 T_c は、 357°C であった。

Fig. 7は Na_2O 添加量の焼結磁石における密度及び収縮率に及ぼす影響を示している。なお、収縮率は円柱状の直径の減少率を示している。図から知れるように、密度、収縮率ともに Na_2O 添加量とともに増加し、 Na_2O 添加量1.5wt%でほぼ一定となることが知られた。

Fig. 8は Na_2O 添加量の格子定数に及ぼす影響を示している。試料の作製条件は、仮焼成温度は 1275°C 、本焼成温度は 1250°C である。格子定数 (aおよびc) は、ゴニオメータの 2θ を 1° 当たり4分間で回転させて得られたX線回折図形より算出した。a軸は Na_2O 添加量に伴い若干減少し、c軸は添加量が増加するに従って増加することがわかった。なお Na_2O 添加量1.5wt%の試料の格子定数は $a = 0.5885\text{nm}$, $c = 3.283\text{nm}$ であった。また、 c/a は5.979であった。

Photo. 1は $\text{BaO} \cdot 2\text{ZnO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ 化合物において最も良好な仮焼成温度、本焼成温度で作製された試料の Na_2O を1.5wt%添加した試料の組織写真である。走査型電子顕微鏡による写真は、試料の作製時の印加磁界に対して垂直 ($\odot$) および平行 ($\uparrow$) な面を示している。印加磁界に垂直な面からは六角板状組織が、また平行な面からは偏平板状組織が観測され、従来のM型フェライト¹⁹⁾ と同様であることが認められた。また、結晶粒径は約 $2\mu\text{m}$ 程度であった。

Photo. 2は $\text{BaO} \cdot 2\text{ZnO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ 化合物において最高の磁気特性を示した Na_2O 添加量1.5wt%で作製した試料のXMAによる元素分布である。組織写真とNaの元素分布を比較するとNaは比較的粒界付近に存在していることが確認され、これが保磁力の増加に影響していると考えられる。

H ⊙

H ⊙

H ↑

No addition

H ↑

1.5wt% Na₂O addition

Photo.1 SEM photographs of BaO·2ZnO·8Fe₂O₃ compounds in addition with Na₂O after semisintering treatment. S.S.C.:1275°C x 1.0 h, S.C.:1250°C x 0.5 h.

H ⊙

Na

Ba

Fe

Zn

(A) Surface perpendicular to easy direction

(B) Surface parallel to easy direction

Photo.2 Concentrated distribution of component elements obtained by X.M.A. in Ba-Zn-Na W-type Ferrite. S.S.C.:1275°C x 1.0 h, S.C.:1250°C x 0.5 h.

Photo.3 Magnetic domain structures of BaO·2ZnO·8Fe₂O₃ compounds in addition with 1.5wt% Na₂O after semisintering treatment. S.S.C.:1275°C x 1.0 h, S.C.:1350°C x 1.0 h.

Table 2 Magnetic and physical properties of $\text{BaO} \cdot 2\text{ZnO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ compounds in addition with 1.5wt% Na_2O after semisintering treatment. S.S.C.:1275°C x 1.0 h, S.C.:1250°C x 0.5 h.

$\text{Ba}^{2+}_{0.844}\text{Zn}^{2+}_{1.711}\text{Fe}^{2+}_{0.169}\text{Fe}^{3+}_{16.084}\text{Na}^{+}_{0.299}\text{O}_{27}$		
Magnetic properties	J _m (T)	0.398
	J _r (T)	0.360
	H _{cJ} (kA/m)	103.6
	H _{cB} (kA/m)	101.8
	(BH) _{max} (kJ/m ³)	19.9
	K _A (×10 ⁵ J/m ³)	2.01
	H _A (kA/m)	1012
	σ _{1040H} (×10 ⁻⁶ wb-m/kg)	82.7
	η _B (μB)	31.9
Density	T _c (°C)	357
	(Mg/m ³)	4.86
Lattice constant	a (×10 ⁻¹⁰ m)	5.885
	c (×10 ⁻¹⁰ m)	32.949
	c/a	5.979
Molecular weight	MW	1574.3

Photo. 3は $\text{BaO} \cdot 2\text{ZnO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ 化合物において最高の磁気特性を示した Na_2O 添加量1.5wt%で作製した試料の磁区模様をピッター法を用いて観察したものである。試料は観察を容易にするために1350°Cで2h、本焼成を行い粒成長させたものを用いた。印加磁界に垂直な面からは迷路状磁区が、印加磁界に平行な面からは180°磁区が観察され、一軸異方性の典型的な六方晶系であることが認められた。

Table 2に、本実験で最高の磁気特性が得られた Na_2O 添加量1.5wt%とした $\text{BaO} \cdot 2\text{ZnO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ 化合物の焼結磁石の磁気的、物理的性質を示した。異方性定数 K_A 、異方性磁界 H_A の測定は試料を10個立方体状に(7mm×7mm×7mm)に切り出し、試料のプレス時の印加磁界方向とそれに直角の方向の磁化曲線を描き、外挿法により H_A を求め、 $K_A = J_m \cdot H_A / 2$ の式で求めた。その結果、異方性定数は $2.01 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ 、異方性磁界 H_A は1012kA/mであった。また密度は4.86Mg/m³であった。

4 結言

異方性Ba-Zn-Na系W型フェライト磁石についてまとめると次のようである。

1. $\text{BaO} \cdot 2\text{ZnO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ 化合物に Na_2O を途中添加することは磁気特性の向上に効果的であることがわかった。
(BH)_{max}は無添加のものと比較して、1.5wt%添加した試料において約65%向上した。
2. $\text{BaO} \cdot 2\text{ZnO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ 化合物に Na_2O を添加した試料にお

いて、XMA (X線マイクロアナライザー) の分析結果より粒界付近に、多く存在するものと思われる。

3. 本実験において最高の磁気特性が得られた試料は $\text{BaO} \cdot 2\text{ZnO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ 化合物に Na_2O を1.5wt%途中添加したものである。そのときの作製条件は次のようである。

組成 (分析値) :

$\text{Ba}^{2+}_{0.844}\text{Zn}^{2+}_{1.711}\text{Fe}^{2+}_{0.169}\text{Fe}^{3+}_{16.084}\text{Na}^{+}_{0.299}\text{O}_{27}$

仮焼成条件: 1275°C×1.0h in air

本焼成条件: 1275°C×0.5h in air

で行ったもので、(BH)_{max}=19.9kJ/m³が得られた。

文献

- 1) J.J.Went, G.W.Rethenau, E.W.Gorter and G.W.Van Oosterhout : Philips Tech. Rev., **13**(1952)194.
- 2) P.B.Braun : Nature, **170**(1952)708.
- 3) G.Albanese and G.Asti : IEEE Trans. Magn., **MAG-6**(1970)158.
- 4) Y.Goto, M.Higashimoto and K.Takahashi : Jpn. J. Appl. Phys., **12**(1973)945.
- 5) G.Albanese, M.Carbucicchio and G.Asti : Appl. Phys., **11**(1976)81.
- 6) G.Albanese, M.Carbucicchio, F.Bolzoni, S.Rinaldi, G.Sloccari and E.Lucchini : Physica, **86-88B**(1977) 941.
- 7) F.K.Lotgering and P.H.G.M.Vromans : J. Amer. Ceram. Soc., **60**(1977)416
- 8) F.K.Lotgering, P.H.G.M.Vromans and M.A.H. Huyberts : J. Appl. Phys., **51**(1980)5913.
- 9) F.Licci, L.Pareti and S.Rinaldi : J.Appl.Phys., **52**(1981)2526.
- 10) H.Graetsch, F.Haberey, R.Leckebusch, M.S.Rosenberg and K.Sahl : IEEE Trans.Magn., **MAG-20**(1984)495.
- 11) H.Yamamoto, M.Nagakura and H.Ono : IEEE Trans. Magn., **24**(1988)598.
- 12) S.Ram and J.C.Joubert : J. Magn. Mat., **99**(1991)133.
- 13) S.Ram and J.C.Joubert : Phys. Rev. B, **44**(1991)6825.
- 14) H.Yamamoto, D.Yamada and T.Nakajima : IEEE Trans. Magn., **28**(1992)2868.
- 15) S.Ram and J.C.Joubert : IEEE Trans.Magn., **28**(1992)15.
- 16) H.Yamamoto, T.Maki and T.Takahashi : Proc. of the 6th International Conference on Ferrites, Tokyo, the Japan.Soc.Powder and Powder Metallurgy, (1992)p.1133.
- 17) 山元 洋, 石井 章雄, 日本応用磁気学会誌, **17**(1993) 175.
- 18) 山元 洋, 永倉 充, 小野秀明, 高橋愛明, 粉体および粉末冶金, **34**(1987)269.
- 19) H.Yamamoto, T.Kwaguchi and M.Nagakura, IEEE Trans. Magn., **MAG-15**(1979)1141.