研 究

六方晶 W 型フェライト $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x [\text{ZnLi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}] \text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ の結晶安定性と磁気特性

諏訪建一郎, 田口 仁, 武石 卓

TDK 録基礎材料研究所, 〒286 成田市南羽鳥字松ヶ下570-2.

Crystal Stability and Magnetic Properties of W-type Hexagonal Ferrite
 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x [\text{ZnLi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}] \text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$

Kenichiro Suwa, Hitoshi Taguchi and Taku Takeishi

Materials Research Center, TDK Corporation, 570-2 Aza-matsugashita Minami-hadori, Narita 286.

Received March 8, 1996

SYNOPSIS

Crystal stability and possibility as an anisotropic permanent magnet of W-type hexagonal ferrite with composition of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x [\text{ZnLi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}]\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ was investigated. In this study, we found that the amount of Fe^{2+} in the calcined compound gradually increases with increasing Sr. In the ball-milled compound followed by annealing at 900-1100°C, W phase of $\text{Sr}[\text{ZnLi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}]\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ partially decomposed into M phase and spinel phase. On the other hand, $\text{Ba}[\text{ZnLi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}]\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ remained a single phase. It can be assumed that Fe^{2+} substituted for $(\text{Li}^{+0.5} + \text{Fe}^{3+0.5})$ or Zn^{2+} , and oxidation such as $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ gives rise to decomposition.

The grain size of $\text{Sr}[\text{ZnLi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}]\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ and $\text{Ba}[\text{ZnLi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}]\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ sintered at 1175-1225 °C, respectively, was 0.3-5.0 μm , their coercivity was less than 1000 Oe, and anisotropy energy (K_A) and anisotropy field (H_A) were estimated with about 60% of those of M-type ferrite. In conclusion, a preparation method of ferrite magnet having more finer grains is necessitated for the practical use.

KEY WORD

W-type, hexagonal ferrite, $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x [\text{ZnLi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}]\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$, anisotropic permanent magnet, phase decomposition,

1 結 言

現在,主に工業化されているフェライト磁石はマグネトプランバイト型 (M型) 結晶構造を有する $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 及び $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ である。(以下 SrM , BaM) この中で SrM 焼結磁石の飽和磁化の理論値は 4650 Gauss とされている¹⁾.

著者らの一人は, 粉砕歪みの導入, 界面活性剤添加による微粒子高分散技術を用いて

$\text{Br}=4400\text{Gauss}$, $H_{CJ}=4000\text{Oe}$, $\text{Br}/4\pi\text{Is}\approx 98\%$, 焼結密度 $\approx 98\%$ の特性を有する高性能 Sr フェライト焼結磁石の開発に成功した²⁻³⁾. 次により高 Br 化を図るとするなら, 配向度と密度はこのように極限に近い値であることから, M型フェライトではこれ以上の高特性化は困難であると予想され, さらに高い飽和磁化を持つ結晶構造のフェライト磁石の開発が必要と考えられる.

1980年, Lotgering 等によって, W型結晶構造を有するフェライト磁石には高Br化の可能性がある事が示された⁴⁾. それによると, W型 Ba フェライト ($\text{BaFe}_{2+2}\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$) は M型 Ba フェライトに比べ, 飽和磁化が 10% 高く, 異方性磁界はほぼ同等であると報告された. しかし, 複雑な雰囲気制御を必要とする為, 現在工業化には至っていない.

その後, 多くの研究者により Fe^{2+} を様々な元素で置換する試みが行われてきた. J.P.Magnot 等は $\text{Ba}[\text{ZnLi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}]\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ は, 大気中焼成で生成し且つ M型に近いキュリー温度と 10% 以上高い飽和磁化を有すると報告した⁵⁾. S.Ram 等は $\text{Sr}[\text{ZnLi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}]\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ について同様の報告をした⁶⁾. しかし, これらの報告は粉体磁気特性を中心とするもので, 実際の異方性焼結磁石に関する報告は少ない. さらに S.Ram 等は $\text{Sr}[\text{ZnLi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}]\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ は粉砕後に相分解 (W 相 $\rightarrow$ M 相 + スピネル相) する事に触れているが, その詳細は明らかでない. 本研究では, $\text{Ba}[\text{ZnLi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}]\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$, $\text{Sr}[\text{ZnLi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}]\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ 及びそれらの固溶体に関して焼結体の磁気特性と相分解の原因についての検討を行った.

本論文では, $\text{Ba}[\text{ZnLi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}]\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ を $\text{BaZnLiFe} \cdot W$ とし, $\text{Sr}[\text{ZnLi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}]\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ を $\text{SrZnLiFe} \cdot W$ と略記する.

2 実験方法

Fig.1 は本研究における実験プロセスを示す. 出発原料として, 工業用 SrCO_3 , BaCO_3 , ZnO , Fe_2O_3 , 特級試薬 Li_2CO_3 を用いた. これら材料を $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x \cdot [\text{ZnLi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}]\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) になるように秤量し, IPA (イソプロピルアルコール) 中にてアトライター混合した. その後自然乾燥, 仮プレスを行い, 電気炉にて大気中 1300°C で 1 時間仮焼成を行った. 得られた仮焼結体に対して SiO_2 0.6wt% と CaCO_3 1.4wt% を添加し, 乾式振動型ロッドミルにて粉砕を行った後, この粉体に対しオレイン酸 1.3wt% を添加し, さらにキシレン中でボールミル粉砕を行った. 得られたスラリーを約 10kOe の磁界中で湿式成形を行った. これら成形体を焼結温度 $1175^\circ\text{C} \sim 1225^\circ\text{C}$ で大気中にて焼成した. また, 乾式粉砕後の粉体の一部を大気中にてアニールを行った.

評価は次のように行った. 仮焼成後のサンプルは振動試料型磁力計 (VSM) を用い, 最大約 20kOe 中で

単位重量あたりの飽和磁化 (σ_s) 及び H_{CJ} を測定した. σ_s は得られたヒステリシスループより, 飽和漸近則を用い算出した. また, X線回折及びキュリー温度 (T_c) を測定することにより結晶相を同定した. 乾式粉砕後アニールを行ったサンプルに対しては, さらに酸化還元滴定により Fe^{2+} の定量化を行った. 焼結体の磁気異方性定数 K_A はトルク磁力計を用い, 10, 12, 15, 20kOe の各磁界で得られたトルク曲線をフーリエ解析し, その 2 θ 成分をアレニウスプロットする事で求めた⁷⁾. 異方性磁界 H_A は $2K_A/I_s$ より計算して求めた. その他, X線回折, 熱磁気特性 ($\sigma-T$ 曲線) による相同定を行った.

Fig.1 Producing process of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{ZnLiFe} \cdot W$.

3 実験結果及び考察

3.1 仮焼成体の評価

Fig.2 は Sr に対する Ba の割合を x とした時の, 仮焼成体単位重量あたりの飽和磁化 (σ_s) 及び H_{CJ} x 値との関係を示す. また, Ba と Sr の原子量の違いを考慮して, $x=0$ の σ_s を基準とした時の, σ_s の計算値を同時に示す. σ_s は, Ba 量の増加に従ってわずかに低下する傾向を示した. H_{CJ} は各 x 値とも 100 Oe 前後であった. X線回折から各 x 値とも W 単相であ

り、 σ - T 曲線から磁気的にも単相であることがわかった。Fig.3 は X 値とキュリー温度との関係を示す。キュリー温度は Ba の割合が増加するに従って低下傾向を示した。

Fig.2 Dependence of σ_s and H_{cJ} on X value in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{ZnLiFeW}$ after calcining at 1300°C in air.

Fig.3 Dependence of curie point on X value in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{ZnLiFeW}$ after calcining at 1300°C in air.

3.2 乾式粉碎後アニールによる変化

3. Fig.4 は乾式粉碎後アニールを行った粉体について Sr に対する Ba の割合を X とした時の σ_s と X 値との関係を示す。全てのアニール温度で、 $X=0.75$ の時最高値を示し、アニール温度が上昇するに従い仮焼成材の σ_s に近づいた。

Fig.5 は乾式粉碎後、 X 値とアニールを行った粉体の H_{cJ} の関係を示す。各アニール温度とも X 値が増加するに従い減少傾向を示し、各 X 値共アニール温度 1000°C で最高値を示した。

Fig.6 は焼成温度 1100°C 、 $X=0, 0.5, 1.0$ の X 線回折パターンを示す。 $X=0.5, 1.0$ では W 単相であったが、 $X=0$ では W 相と M 相との混相状態であった。

Fig.7 は $300^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 間の σ - T 曲線を示す。 $X=0$ においては、キュリー温度は 426°C だけであったが、 $X=0.5$ では 434°C と 458°C 、 $X=1.0$ では 435°C 、 460°C 及び 500°C 以上の点というように複数のキュリー温度が観察された。SrM のキュリー温度は 460°C であり、BaM は 450°C であることから、 $X=0.5$ で M 相と W 相の混相、 $X=0$ では M 相、W 相、スピネル相の混相と推定される。このように Sr を多く含む W 型フェライトの場合に、W 相 $\rightarrow$ M 相 + スピネル相の相分解が起き易い事がわかった。

Fig.8 は SrZnLiFeW の仮焼成体、乾式粉碎後の粉体及び BaZnLiFeW の乾式粉碎後の粉体の X 線回折パターンを示す。 SrZnLiFeW の回折線は BaZnLiFeW と比較してかなりブロード化していることから、乾式粉碎による結晶歪みに大きな違いがある事が予想された。

Fig.9 は仮焼成体の全 Fe に対する Fe^{2+} 量の X 値依存性を示す。 $X=1.0$ において $0.2\text{wt}\%$ の最低値を示し、 X 値が減少するに従い、 Fe^{2+} 量の増加傾向を示した。特に $X=0.75$ と 0.5 で大きな差がある事がわかった。

SrZnLiFeW の場合だけ、乾式粉碎後のアニール時に相分解が生じる原因を明確にする為には、今後更に詳細な解析が必要であるが、上記の粉碎歪みや Fe^{2+} の存在が関与している事が推察される。

Fig.4 Dependence of saturation magnetization (σ_s) on X value in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{ZnLiFeW}$ after dry-vibration milling and annealing.

Fig.5 Dependence of coercive force on X value in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{ZnLiFeW}$ after dry-vibration milling and annealing.

Fig.6 X-ray diffraction patterns of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{ZnLiFeW}$ after dry-vibration milling and annealing at 1100°C in air.

Fig.7 σ -T curves at magnetic field(500Oe) for $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{ZnLiFeW}$ after dry-vibration milling and annealing at 1100°C in air.

① SrZnLiFeW calcined at 1300°C
 ② SrZnLiFeW after dry-vibration milling
 ③ BaZnLiFeW after dry-vibration milling

Fig.8 X-ray diffraction patterns of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{ZnLiFeW}$ after dry-vibration milling.

Fig.9 Dependence of $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}(\text{wt}\%)$ on X value in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{ZnLiFeW}$ after calcining at 1300°C.

3.3 焼結体の評価

Fig.10 は SrZnLiFeW と BaZnLiFeW の焼結体磁気特性を示す BaZnLiFeW の場合は, $4\pi\text{Is}$ で最大 4750 Gauss, Br で 4600 Gauss という M 型フェライトを超える高い磁気特性が得られた. これに対して SrZnLiFeW の場合は, $4\pi\text{Is}$ で 100~300 Gauss 低く, Br では 300~600 Gauss も低い値となった. 配向度 ($\text{Br}/4\pi\text{Is}$) は, BaZnLiFeW で 95% 以上の値が得られたのに対して, SrZnLiFeW では 91% 程度と, 大きな違いが生じた. 一方 H_{ci} は逆に SrZnLiFeW で最大 10000 Oe を示し, BaZnLiFeW よりも 2000 Oe 程高い値を示した.

Table 2 はトルク磁力計による異方性定数 (K_A) と異方性磁界 (H_A) の測定結果を示す. SrM と BaM

の異方性は文献値⁸⁾と一致した。SrZnLiFeWの異方性はBaZnLiFeWの場合よりも、10~20%大きい事がわかった。しかし、M型に比べると約60%程度の小さい値であった。Photo.1は1200℃にて焼成した焼結体のSEM像を示す。SrZnLiFeWは0.3~3 μm 、BaZnLiFeWは0.3~5.3 μm の粗大粒子を含む不均一な粒子で構成されていた。これら実験結果はM型と比較して H_{CJ} が低い原因と考えられる。

Table3は1200℃にて焼結した焼結体のX線回折及びキュリー温度測定の結果を示す。BaZnLiFeWはW単相であったが、SrZnLiFeWは乾式粉碎した粉体をアニールした場合と同様M相、W相、スピネル相の混相状態であった。

SrZnLiFeWの $\text{Br}/4\pi\text{Is}$ が低かった原因として次の事が推察される。

- 1) SrZnLiFeWの乾式粉碎材は、Fig.8が示すように結晶歪みが大きい為、磁界中湿式成形段階での粒子配向度が低下した。
- 2) SrZnLiFeW焼結体はW相、M相、スピネル相との混相であるが、生成したスピネル相がソフト相である為にBrが低下した。

Fig.10 Various magnetic properties of SrZnLiFeW and BaZnLiFeW sintered in air.

Table 2 Anisotropy energy and anisotropy field of SrZnLiFeW and BaZnLiFeW.

sintered at 1200 °C in air.Composition	K_A ($\times 10^6 \text{ erg/cm}^3$)	H_A (kOe)
SrZnLiFeW	2.3	12.3
BaZnLiFeW	2	10.3
SrM	3.5	20
BaM	3.3	17

Table 3 Phase identified by X-ray diffraction and curie point for SrZnLiFeW and BaZnLiFeW sintered at 1200°C in air.

Composition	Phase condition by XRD	Curie point (°C)
SrZnLiFeW	W+M	435 460 >500
BaZnLiFeW	W	425

2 μm

a) SrZnLiFeW b) BaZnLiFeW

Photo.1 SEM photographs of SrZnLiFeW and BaZnLiFeW sintered at 1200°C in air.

4 ま と め

- 1) $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{ZnLiFeW}$ 仮焼成材において, $X=0$ で $\sigma_s = 78 \text{emu/g}$, BaZnLiFeW で $\sigma_s = 73.5 \text{emu/g}$ という高い飽和磁化を持つW型フェライトが得られた.
- 2) Sr が多い組成において, 仮焼成材を乾式粉碎後, 空气中でアニールを行うと, W相→M相+スピネル相の相分解が生じた. また, 焼結体においても BaZnLiFeW がW単相であったのに対し, SrZnLiFeW はW相, M相, スピネル相の混相となった.
- 3) Sr 量が多い組成程, 仮焼成材に存在する Fe^{2+} 量が多く, 粉碎後の結晶歪みも大きい事がわかった. これらの事が, 相分解に関与していると推察された.
- 4) 異方性焼結磁石を作製した結果, 次の磁気特性が得られた.

焼成温度 1225°C 大気中焼成

BaZnLiFeW : $\text{Br}=4600 \text{Gauss}$, $\text{H}_{\text{CJ}}=6000 \text{Oe}$

SrZnLiFeW : $\text{Br}=4320 \text{Gauss}$, $\text{H}_{\text{CJ}}=6400 \text{Oe}$

SrZnLiFeW の場合に Br が低いのは, 主に配向度 ($\text{Br}/4\pi \text{Is}$) が低い為であった. また, BaZnLiFeW 及び SrZnLiFeW の H_{CJ} が低いのは, K_A , H_A がM型の約 60%と小さく, しかも粗大粒子が多く含まれる為と考えられた.

- 5) 焼結体 SrZnLiFeW の配向度 ($\text{Br}/4\pi \text{Is}$) が低かった原因としてスピネル相の生成と結晶歪みなどが考えられた.

文 献

- 1) J.Smit and H.P.J.Wijn : *Ferrites*, 177-211 (1959).
- 2) 田口, 平田, 武石, 横山, 森: 粉体および粉末冶金, **39**, (1992) 959.
- 3) H.Taguti, F.Hirata, T. Takeisi and T.Mori : "Ferrites" Proceeding of ICF6, (1992) 1118.
- 4) F.K.Lotgering, P.H.G.M.Vromans and M.A.H.Huyberts : *J.Appl.Phys.* **51** (1980).
- 5) J.P.Mignot : *J.Magn.Magn.Mater.* **51**, (1985) 337-341.
- 6) S.Ram and J.C.Joubert : *J.Magn. Magn.Mater.*, **99**, (1991) 133-144.
- 7) 西尾 博明、田口 仁、山元 洋 : 電気学会マグネティクス研究会資料, MAG-92-239, **9** (1992).
- 8) R.S.Tebble and D.J.Craik : *Magnetic materials*, (1969) 383.