異方性 Ba-Zn-Li 系 W 型六方晶フェライトの磁気特性

山元 洋, 蝶野 正浩

明治大学理工学部, 〒214 川崎市多摩区東三田1-1-1.

Magnetic Properties of Anisotropic Ba-Zn-Li System W-type Hexagonal Ferrites

Hiroshi Yamamoto and Masahiro Chono

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

Received January 31, 1997

SYNOPSIS

Experiments were carried out to investigate on the magnetic and physical properties of Ba-Zn-Li W-type hexagonal ferrites without atmosphere control. Compositions were chosen according to the formula $\text{Ba}[\text{Zn}_{2(1-X)}(\text{LiFe})_{0.3}\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}]$, where X was varied between 0 and 0.6. And the effect of BaO addition after semisintering treatment on magnetic properties of Ba-Zn-Li compounds was examined. It was found that BaO addition for Ba-Zn-Li compounds was very useful in stabilizing the W-type hexagonal. The optimum condition of making magnets and some properties of typical specimens are as follows: composition $\text{BaZn}_{1.7}(\text{LiFe})_{0.3}\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ in addition with 3wt% BaO; semisintering condition 1275°C for 1.0h in air; sintering condition 1225°C for 0.5h in air; magnetic and physical properties are $J_m=0.425$ T, $J_r=0.375$ T, $H_{ci}=100.2$ kA/m, $H_{cb}=97.1$ kA/m, $(BH)_{\max}=20.4$ kJ/m³, $T_c=384$ °C, $H_A=983.6$ kA/m, $K_A=2.06 \times 10^5$ J/m³.

KEY WORDS

Ba-Zn-Li W-type hexagonal ferrites, BaO addition, X-ray diffraction analysis, magnetic properties

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¹⁻¹⁷⁾。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。先に著者らの一人は、 $\text{BaO} \cdot 2\text{ZnO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ 化合物はBaOを仮焼成後に添加することにより雰囲気制御を行わずに、容易にW相単相を得ることを報告¹⁶⁾したが、その磁気特性は十分なものが得られなかった。また、豊田は窒素中で焼成したSr-Wは $(BH)_{\max}=42.1$ kJ/m³という特性が得られたという報告²⁰⁾をしているが作製は難しいようである。そこで本研究では大気中焼成という条件のもと、磁気特性の改善を目的として、2価イオンをZnとしたW型六方晶フェライトにおいて、 2Zn^{2+} の一部を $\text{Li}^+\text{Fe}^{3+}$ に置換することが有用で

あるという報告¹⁸⁻¹⁹⁾に着目しBa-Zn-Wにおいて同様に置換をし、さらにこれにBaOを途中添加することにより、組成及び焼成条件などが磁氣的、物理的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 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Li_2CO_3 粉末である。組成 $\text{Ba}[\text{Zn}_{2(1-X)}(\text{LiFe})_X]\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ において置換量Xを0~0.6と変化させ、仮焼成後の粉碎時に、 BaCO_3 をBaOに換算して0~4wt%添加した。秤量は原材料を用いて各組成が0.3kgになるように行い、混合はボールミル(湿式法)で3h行った。これら混合された試料を乾燥後、仮焼成試料としてプレス圧49MPaで $\phi 36\text{mm} \times 7\text{mm}$ の円柱状に成形した。成形した試料は管

状電気炉を用いて大気中で 1250~1300℃で 1h 仮焼成を行った。この仮焼成した試料を 150 μ m 以下に粉碎した後 BaO を 0~4wt% 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。粉碎された泥状仮焼粉末を、800kA/m の磁界中(縦磁場)においてプレス圧 294MPa で ϕ 13mm $\times$ 11~13mm の円柱状に成形した。本焼成は、大気中で 1150~1250℃の温度範囲で 0.5h 焼成し、試料の諸特性は磁気特性については高感度自記磁束計及び振動試料型磁力計(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)で、磁区模様はピッター法を用い、結晶構造はX線粉末法を用いて検討した。

3 実験結果ならびに考察

Fig.1 は組成式 $\text{Ba}[\text{Zn}_{2(1-X)}(\text{LiFe})_X]\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ において置換量 X を 0.1~0.6 まで変化させ、仮焼成温度を 1275℃としたときの仮焼成後の粉末のX線回折図形である。図から知られるように、置換量が 0~0.5 までは W 相単相であるが、置換量が $X=0.6$ になると M 相からの回折線がみられ W 相単相が得られなかったため、以降 $X=0\sim0.5$ までについて実験を行った。

Fig.2 は $\text{Ba}[\text{Zn}_{2(1-X)}(\text{LiFe})_X]\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ において置換量 $X=0\sim0.5$ としたときの磁気特性を示している。なお仮焼成条件は 1275 $\times$ 1.0h、本焼成条件 1225 $\times$ 0.5h 一定である。図から知られるように、LiFe 置換することにより、

Fig.1 X-ray diffraction patterns of semisintered $\text{Ba}[\text{Zn}_{2(1-X)}(\text{LiFe})_X]\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ samples.
S.S.C.: 1275 $^{\circ}\text{C}\times$ 1.0h in air.

J_m , J_R は若干の増加がみられ $(\text{BH})_{\text{max}}$ は、置換量 $X=0.3$ のとき最大値を示した。 H_c , H_{cb} は、置換したことによる変化はそれほどみられなかった。そこで以降の実験は、LiFe 置換量 $X=0.3$ を最適置換量とした。

次に Fig.3 は、LiFe 置換量 $X=0.3$ とした $\text{Ba}[\text{Zn}_{1.4}(\text{LiFe})_{0.3}]\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ において、仮焼成温度を 1250 $^{\circ}\text{C}\sim$ 1300 $^{\circ}\text{C}$ とし、本焼成温度を 1150 $^{\circ}\text{C}\sim$ 1250 $^{\circ}\text{C}$ と変化させたときの磁気特性に及ぼす影響を調べている。図より $(\text{BH})_{\text{max}}$ は、仮焼成温度 1275 $^{\circ}\text{C}$ で最大値を示し、このことより仮焼成条件は 1275 $^{\circ}\text{C}\times$ 1.0h が最も良いものと思われる。

Fig.2 Effect of LiFe content on magnetic properties of $\text{Ba}[\text{Zn}_{2(1-X)}(\text{LiFe})_X]\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ compounds.

Fig.3 Magnetic properties of $\text{Ba}[\text{Zn}_{1.7}(\text{LiFe})_{0.3}]\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ compound at various semisintering temperatures.

よって以降, これらの条件で実験を行った。

Table 1 は $\text{Ba} [\text{Zn}_{2(1-X)} (\text{LiFe})_X] \text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ における LiFe 置換量を $X=0\sim0.5$, 本焼成温度 $1150^\circ\text{C}\sim1250^\circ\text{C}$ と変化させたときの X 線回折図形の相の解析を行ったものである。なお仮焼成条件は $1275^\circ\text{C}\times 1.0\text{h}$ 一定である。図から知れるように, 全ての置換量, 本焼成温度においても W 相単相が得られておらず, この結果から, 仮焼成後に W 相単相が得られた試料は, 本焼成時に相分解を起こす結果となることが知られる。

以上, $\text{Ba} [\text{Zn}_{2(1-X)} (\text{LiFe})_X] \text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ において置換のみでは, それほど優れた特性が得られなかったので, 先に我々が $\text{BaO} \cdot 2\text{ZnO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ に BaO を途中添加することが磁気特性向上に有効である¹⁵⁾ということを見つけているので, この置換の時の最適条件に, BaO を途中添加することを試みた。Fig.4 は $\text{Ba} [\text{Zn}_{1.4} (\text{LiFe})_{0.3}] \text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ において, 仮焼成条件 $1275^\circ\text{C}\times 1.0\text{h}$ 一定にし, 本焼成温度を, $1200, 1225, 1250^\circ\text{C}$ で本焼成時間を 0.5h 一定としたとき, BaO 添加量 ($0\sim 4\text{wt}\%$) と磁気特性の関係を示す。図から知れるように, 全ての本焼成温度において J_m は, 添加量の増加にともない増加する傾向が顕著に見られ, J_r, H_{cj}, H_{cb} は $3\text{wt}\%$ 途中添加したものが, 最大値を示している。 $(\text{BH})_{\text{max}}$ は BaO 途中添加の量が $3\text{wt}\%$, 本焼成温度が $1225^\circ\text{C}\times 0.5\text{h}$ で最高値を示し, 無添加のものに比べ $(\text{BH})_{\text{max}}$ は約 2 倍となった。また, Fig.5 は $\text{Ba} [\text{Zn}_{1.4} (\text{LiFe})_{0.3}] \text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ において, 仮焼成条件 $1275^\circ\text{C}\times 1.0\text{h}$, 本焼成条件 $1225^\circ\text{C}\times 0.5\text{h}$ としたときの BaO 添加量別 ($0\sim 4\text{wt}\%$) の X 線回折図形である。図から知れるように, BaO を $1\text{wt}\%$ 以上途中添加することにより安定に W 相単相が得られることが知られる。

Table 2 は $\text{Ba} [\text{Zn}_{1.4} (\text{LiFe})_{0.3}] \text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ 化合物に BaO を $0\sim 4\text{wt}\%$ 添加とき X 線回折図形より, 相の解析をしたものである。なお, 仮焼成条件 $1275^\circ\text{C}\times 1.0\text{h}$ 一定とし, 本焼成温度はそれぞれの添加量において $1150\sim 1250^\circ\text{C}$ と変化させた。表から知られるように, BaO を途中添加することにより W 相単相が比較的低い焼成温度 ($1175\sim 1200^\circ\text{C}$) で得られることが分かった。

以上の結果より本実験における最適作製条件は, 組成は $\text{Ba} [\text{Zn}_{1.4} (\text{LiFe})_{0.3}] \text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ で, 仮焼成条件 $1275^\circ\text{C}\times 1.0\text{h}$, BaO $3\text{wt}\%$ 途中添加, 本焼成条件 $1225^\circ\text{C}\times 0.5\text{h}$ としたときであった。

Fig.4 Effect of BaO addition after semisintering treatment on magnetic properties of $\text{Ba}[\text{Zn}_{1.4} (\text{LiFe})_{0.3}] \text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ compounds at various sintering temperatures.

Table 1 Phase of $\text{Ba} [\text{Zn}_{2(1-X)} (\text{LiFe})_X] \text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ compounds at various sintering temperatures.

W: W-Phase α : $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Phase S: Spinel-Phase (ZnFe_2O_4)
M: M-Phase

Content (X)	Sintering temperature ($^\circ\text{C}$)				
	1150	1175	1200	1225	1250
0	W, α	W, α	W, α	W, α	W, α
0.1	W, α , S	W, α , S	W, α , S	W, α , S	W, α , S
0.2	W, α , S	W, α , S	W, α , S	W, α , S	W, S
0.3	W, α , S, M	W, α , S, M	W, α , S, M	W, S	W, S
0.4	W, α , S	W, α , S	W, α , S	W, α , S	W, α , S
0.5	W, α , S	W, α , S	W, α , S	W, α , S	W, α , S

S.S.C.: $1275^\circ\text{C} \times 1.0\text{h}$ in air

Sintering time for 0.5h

Fig.5 X-ray diffraction patterns of $\text{Ba}[\text{Zn}_{1.4} (\text{LiFe})_{0.3}] \text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ samples in addition with BaO after semisintering treatment. S.S.C.: $1275^\circ\text{C} \times 1.0\text{h}$ in air, S.C.: $1225^\circ\text{C} \times 0.5\text{h}$ in air.

Table 2 Phase of $\text{Ba}[\text{Zn}_{1.7}(\text{LiFe})_{0.3}]\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ compounds in addition with BaO after semisintering treatment at various sintering temperatures.

W: W-Phase α : $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Phase S: Spinel-Phase (ZnFe_2O_4)
M: M-Phase

BaO addition weight(wt%)	Sintering temperature (°C)				
	1150	1175	1200	1225	1250
0	W, α ,S,M	W, α ,S,M	W, α ,S,M	W,S	W,S
1.0	W,S,M	W,S	W	W	W
2.0	W,S	W,S	W	W	W
3.0	W,M	W	W	W	W
4.0	W,M	W,M	W	W	W

S.S.C.: 1275°C x 1.0h in air Sintering time for 0.5h

Fig.6 Temperature dependence on σ_s and H_c of $\text{Ba}[\text{Zn}_{1.7}(\text{LiFe})_{0.3}]\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ compound in addition with 3wt% BaO after semisintering treatment.

Fig.7 Curie temperatures of $\text{Ba}[\text{Zn}_{1.7}(\text{LiFe})_{0.3}]\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ compounds in addition with BaO after semisintering treatment.

Fig.6は、本実験で最高の磁気特性を示した試料の σ_s および H_c の温度依存性を示している。なお、測定は反磁界を正確に補正するために、化合物を球状 ($\phi 3.0\text{mm}$) に加工し、VSMにより印加磁界を1600kA/mで、 $-196 \sim 390^\circ\text{C}$ の温度範囲で行った。図から知られるように σ_s は温度の低下とともに減少し、 H_c は温度上昇とともに増加し、 240°C で最高値150.0kA/mをとり、その後急激に減少した。 σ_s は -273°C まで外挿し、 $148.4 \times 10^6 \text{wb} \cdot \text{m/kg}$ の値を得た。また、この値と化学分析値 ($\text{Ba}^{2+}_{1.108}\text{Zn}^{2+}_{1.20}\text{Li}^{+}_{0.212}\text{Fe}^{2+}_{0.369}\text{Fe}^{3+}_{16.144}\text{O}_{27}$) より計算したこの化合物の分子量1586.3を用いて計算すると、この化合物の一分子当たりの磁気モーメント η_B は $33.6\mu_B$ となり、この値は先に我々がBa-Zn系で報告¹⁷⁾した値 $33.7\mu_B$ とほぼ同等の値となった。なお、化学分析の結果では不純物が3.5%程度含まれており、この磁気モーメントは $33.6\mu_B$ はこのことを考慮して算出したものである。

Fig.7はBa $[\text{Zn}_{1.4}(\text{LiFe})_{0.3}]\text{Fe}_{18}\text{O}_{27}$ 化合物に対するBaO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1225°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。キュリー温度 T_c はBaOを添加することにより減少していくことが知られた。この原因については、BaOが固溶することに原因があるものと考えられるが、詳細についてはよくわからない。なお、最高の磁気特性が得られたBaOを3wt%添加したときの試料のキュリー温度 T_c は 384°C であった。

Photo.1は、本実験で最良の磁気特性を示したBa $[\text{Zn}_{1.4}(\text{LiFe})_{0.3}]\text{Fe}_{18}\text{O}_{27}$ に仮焼成後BaOを3wt%添加したものと、比較としてBa-Zn系の基本組成において、同じ焼成条件で作製した試料の組織写真をしめす。写真から知られるように、試料作製時のプレス時の印加磁界に垂直方向(◎)からは六角板状組織が、平行方向(↑)からは偏平板状組織が観察され、これは従来の六方晶系M型フェライト同様となっている。なお、若干であるが本実験最良の試料の粒径のほうがBa-Zn系の基本組成の粒径に比べて小さくなっており、粒径は $2 \sim 3\mu\text{m}$ 程度である。

Photo.2は、本実験において最高の磁気特性を示したBa $[\text{Zn}_{1.4}(\text{LiFe})_{0.3}]\text{Fe}_{18}\text{O}_{27}$ にBaO添加量3wt%とした試料の磁区模様をビ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本焼成温度1325°C x 2.0hとし粒成長させたものを用いた。写真から見られるように試料の作製時の印加磁界に対して垂直方向は迷路磁区が、平行方向からは180度磁区が観察され、こ

No addition

H ⊙

H ↑

3wt% BaO addition

Photo.1 SEM photographs of $\text{Ba}[\text{Zn}_{1.7}(\text{LiFe})_{0.3}]\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ compound in addition with 3wt% BaO after semisintering treatment.
S.S.C.: 1275°C×1.0h in air, 1225°C×0.5h in air.

2μm

H ⊙

(A) Surface perpendicular to the easy direction

2μm

H ↑

(B) Surface parallel to the easy direction

Photo.2 Magnetic domain structures of $\text{Ba}[\text{Zn}_{1.7}(\text{LiFe})_{0.3}]\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ compound in addition with 3wt% BaO after semisintering treatment.

S.S.C.: 1275°C×1.0h in air, 1325°C×2.0h in air.

れも従来の六方晶系 M 型フェライト同様となっている。

Table 3 は, 本実験で最高の磁気特性を得た $\text{Ba}[\text{Zn}_{2(1-X)}(\text{LiFe})_X]\text{Fe}_{18}\text{O}_{27}$ において, LiFe 置換量 $X=0.3$ とし, BaO を 3wt% 途中添加した試料の磁氣的, 物理的特性を示した. なお, K_A, H_A は焼結磁石を 10 個, 一片 7mm の立方体に切り出し, 容易方向と困難方向の磁化曲線を描き, 外挿法にり H_A を求め, $K_A = J_m \cdot H_A / 2$ の式で算出した. その結果異方性定数 K_A は $2.06 \times 10^5 \text{ J/m}^3$, 異方性磁界 H_A は 983.6kA/m であった. また, 密度は 4.94 Mg/m^3 であった.

4 結 言

異方性 Ba-Zn-Li 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. $\text{Ba}[\text{Zn}_{2(1-X)}(\text{LiFe})_X]\text{Fe}_{18}\text{O}_{27}$ 化合物において, 2Zn^{2+} を $\text{Li}^+\text{Fe}^{3+}$ で置換することにより仮焼成時 W 相単相が得られた試料は, 本焼成することにより W 相以外の相が現れるようになり, 磁気特性については LiFe 置換量 $X=0.3$ のとき $(\text{BH})_{\text{max}}$ 最大となったが, 無置換と比較して大きな向上は見られなかった.

2. $\text{Ba}[\text{Zn}_{1.4}(\text{LiFe})_{0.3}]\text{Fe}_{18}\text{O}_{27}$ 化合物に BaO を途中添加することにより低い焼成温度で W 相単相を得ることができ, $(\text{BH})_{\text{max}}$ も添加前の値に比べ約 2 倍となった.

Table 3 Magnetic and Physical properties of $\text{Ba}[\text{Zn}_{1.7}(\text{LiFe})_{0.3}]\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ compound in addition with BaO after semisintering treatment.

S.S.C.: $1275^{\circ}\text{C} \times 1.0\text{h}$ in air, S.C.: $1225^{\circ}\text{C} \times 0.5\text{h}$ in air.

$\text{Ba}^{2+}_{1.108}\text{Zn}^{2+}_{1.201}\text{Li}^{+}_{0.212}\text{Fe}^{3+}_{0.369}\text{Fe}^{3+}_{16.144}\text{O}_{27}$ (Analyzed value)		
Magnetic properties	J_m (T)	0.425
	J_r (T)	0.375
	H_{ci} (kA/m)	100.2
	H_{cb} (kA/m)	97.1
	$(BH)_{\max}$ (kJ/m ³)	20.40
	K_A ($\times 10^5$ J/m ³)	2.06
	H_A (kA/m)	983.6
	α_s ($\times 10^{-6}$ Wb·m/kg)	87.4
	η_a (μ_B)	33.6
Density	(Mg/m ³)	4.942
Curie temperature	($^{\circ}\text{C}$)	384.0
Lattice constant	a ($\times 10^{-10}$ m)	5.900
	c ($\times 10^{-10}$ m)	32.75
	c/a	5.551
Molecular weight	M.W.	1586.3

3. 本実験において最高の磁気特性が得られた試料は $\text{Ba}[\text{Zn}_{2(1-X)}(\text{LiFe})_X]\text{Fe}_{18}\text{O}_{27}$ において, LiFe置換量 $X=0.3$ とし, BaOを3wt%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. 仮焼成条件 $1275^{\circ}\text{C} \times 1.0\text{h}$ in air で本焼成条件 $1225^{\circ}\text{C} \times 0.5\text{h}$ in air のとき $(BH)_{\max} = 20.40\text{kJ/m}^3$ 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) L.G. Van Uitert, M.H. Read and F.J. Schnettlar : J. appl. phys., 28 (1957) 280
- 4) L.G. Van Uitert and F.W. Swanekamp : J. Appl. phys., 28 (1957) 482.
- 5) J. Smit and H.P.J. Wijn, Ferrites : Philips Teach. Library, (1959) .
- 6) Y. Goto, M. Higashimoto and K. Takahashi : J. appl. Phys., 12 (1973) 945.
- 7) F.K. Lotgering, P.R. Locher and R.P. Van Staple : J. Phys. Chem. Solids, 41 (1980) 481.
- 8) H. Graetsch, F. Haberey, R. Leckebusch, M.S. Rosenberg and K. Sahl : IEEE Trans. Magn., MAG-20 (1984) 495.
- 9) H. Yamamoto, M. Nagakura and H. Ono : IEEE Trans. Magn., 24 (1988) 598.
- 10) A. Collomb, G. Litsarkakis, J.P. Mignot and D. Samaras : IEEE Trans. Magn., 24 (1988) 2111.
- 11) S. Ram and J.C. Joubert : Phys. Rev., 44 (1991) 6825.
- 12) H. Yamamoto, D. Yamada and T. Nakajima : IEEE Trans. Magn., 28 (1992) 2868.
- 13) S. Ram and J.C. Joubert : IEEE Trans. Magn., 28 (1992) 15.
- 14) H. Yamamoto, T. Maki and T. Takahashi : Proc. of the 6th ICF, Tokyo, the Japan. Soc. Powder Metallurgy, (1992) 1133.
- 15) 山元 洋, 石井章雄 : 日本応用磁気学会誌, 17 (1993) 175.
- 16) 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.
- 17) H. Yamamoto, H. Fujii and T. Mitsuoka : Proc. of the Third International Symposium on Physics of Magnetic Materials, Seoul, Korea, (1996) 1031.
- 18) S. Ram and J.C. Joubert : J. Magn. Mater., 99 (1991) 133.
- 19) 田口 仁, 武石 卓, 諏訪健一郎 : 粉体および粉末冶金, 43 (1996) 995.
- 20) 豊田幸夫 : 粉体および粉末冶金 : 44 (1997) 17.