研 究

メカニカルコンパウンディング法による Sr-M フェライトの磁気特性に及ぼす
 La_2O_3 , Co_3O_4 添加の影響

山元 洋, 小原 学

明治大学理工学部, 〒214-8571 川崎市多摩区東三田 1-1-1.

Effect of La_2O_3 and Co_3O_4 additives on Magnetic Properties of Sr-M Ferrite
by Mechanical Compounding Method

Hiroshi Yamamoto and Gaku Obara

School of Science and Technology, Meiji Univ., 1-1-1 Higashimita Tama-ku, Kawasaki 214-8571.

Received October 4, 1999

SYNOPSIS

Sr-La-Co M-type Ferrite fine particles were prepared by mechanical compounding using the planetary ball-mill and subsequent heat treatment. This experiment was carried out to investigate the effect of La_2O_3 and Co_3O_4 additives on the magnetic properties of Sr M-type ferrite fine particles. The optimum condition of making Sr-La-Co M-type ferrite fine particles and some properties of typical specimens are as follows; chemical composition: $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$; additive: 2wt% La_2O_3 and 0.3wt% Co_3O_4 ; planetary ball-mill condition: 300rpm $\times$ 1h; heating condition: 1100°C $\times$ 1h; magnetic properties are $\alpha_s = 86.5 \times 10^{-6} \text{Wb} \cdot \text{m/kg}$, $H_d = 488 \text{kA/m}$, $T_c = 453.1^\circ\text{C}$.

KEY WORDS

Mechanical compounding method, Sr-La-Co M-type ferrite, fine particle, magnetic properties

1 緒 言

著者らは1995年より酸化物であるM形フェライトにメカニカルアロイング法を適用し、メカニカルコンパウンディング(以下M.C.)法と称し簡単な方法で高保磁力を有するM形フェライト微粒子が得られることを報告している¹⁻⁴⁾。また先に、M.C.法により作製したM形フェライトに La_2O_3 を添加することにより磁気特性が向上することを報告した⁵⁾。しかし、 La_2O_3 添加は La^{3+} により発生する Fe^{2+} を考慮に入れる必要がある。

そこで本報では、この Fe^{2+} に置き換わる元素としてCoを選び、Sr系M形フェライトの磁気特性の更なる向上を目的として、M.C.法により作製したM形フェライト微粒子に La_2O_3 および Co_3O_4 の複合添加を行い、添加物によるSr系M形フェライトの磁氣的、物理的特性への影響について詳細に実験、検討を行った。

2 実験方法

原材料として $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, SrCO_3 , および La_2O_3 , Co_3O_4 の市販粉末を用いた。組成は、 $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ において、 $n=6.0 \sim 6.4$ と変化させた。まず前記組成で総量0.1kgとなるように秤量を行い、このときに添加物として La_2O_3 及び Co_3O_4 を所定の添加量

で加えた。次に、遊星ボールミルを用い、内径0.1m容量 $5.0 \times 10^{-4} \text{m}^3$ の硬金属瓶中に直径 $6 \times 10^{-3} \text{m}$, $3 \times 10^{-3} \text{m}$ の金属球をそれぞれ0.3kg, 0.6kg入れ、回転数を300rpm一定とし、純水中で1h, M.C.を行った。M.C.された試料は大気中で乾燥後、テコランダム管状電気炉を用いて、1050~1250°Cの温度範囲で、1h一定として熱処理を行い、Sr系M形フェライトを得た。

得られた試料の磁気特性及びキュリー温度は振動試料型磁力計(VSM)を用いて測定した。なお α_s は印加磁界1600kA/m (20kOe)で測定し、 $\sigma\text{-}1/H^2$ プロットにより算出した。結晶構造は粉末X線回折($\text{FeK}\alpha$ 使用)を用い検討を行い粒度は走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察した。また、活性化エネルギーは、示差熱分析(DTA)よりフェライト化温度を測定しアレニウスプロットから算出した。

3 実験結果ならびに考察

著者らは先に、組成式 $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ において、 La_2O_3 を1wt%添加したときに $n=5.75$ または6.00のときに良好な特性が得られることを報告している⁶⁾。そこで、 $n=6.0$ において La_2O_3 添加量を1wt%とし Co_3O_4 添加量を0~0.5wt%と変化させて実験を行った。

Fig.1 に Co_3O_4 添加量を 0~0.5wt% と変化させ、熱処理温度を 1000°C ~ 1200°C の範囲で変化させたときの磁気特性を示す。図から知られるように、全組成において熱処理温度の上昇にともなって σ_s (飽和磁化) および σ_r (残留磁化) はともに高くなり、保磁力は 1150°C 以上において急激に減少する傾向が見られた。

Fig.2 は Fig.1 のデータにおいて Co_3O_4 を横軸にとったものである。飽和磁化は Co_3O_4 添加量が増加するにしたがって減少する傾向が見られるが、0.1wt% Co_3O_4 添加試料は 1100°C 以上、0.3wt% Co_3O_4 添加試料は 1150°C 以上になると、飽和磁化の減少はごく微量である。保磁力は 0.1wt% 添加試料が無添加試料をほぼ全面的に上回った。また、温度の上昇における保磁力の低下は Co_3O_4 添加量が増加するにしたがって抑えられる傾向があることが知られた。

Fig.3 に Co_3O_4 添加量が 0.1wt% のときの熱処理温度別 X 線回折図形を示す。参考として熱処理前のものもあわせて示した。図からわかるように、熱処理温度 1050°C 以下の試料において Sr-M 相の回折線とともに $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相の回折線が現れており、M 形单相を得るためには 1100°C 以上の熱処理が必要であることが知られた。これら、X 線回折図形より求めたそれぞれの Co_3O_4 添加量における結晶相を表にまとめたものを Table 1 に示す。本実験で行った Co_3O_4 添加量範囲ではすべて熱処理温度 1100°C 以上で Sr-M 相单相が得られた。

Fig.4 に熱処理温度を 1100°C 一定としたときの Co_3O_4 添加量別に撮影した SEM 写真を示す。 Co_3O_4 無添加試料の平均結晶粒径は $0.29\mu\text{m}$ であったのに比べ、添加試料の平均結晶粒径は

$0.34\sim 0.42\mu\text{m}$ と若干大きくなっている。

Fig.5 は Co_3O_4 添加量別に DTA・TG 測定を行い各昇温速度

Fig.2 Effect of Co_3O_4 addition on magnetic properties of $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ compounds in addition with 1wt% La_2O_3 .

Fig.1 Effect of heating temperature on magnetic properties of $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ compounds in addition with 1wt% La_2O_3 and x wt% Co_3O_4 .

Fig.3 X-ray diffraction patterns of $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ compounds in addition with 1wt% La_2O_3 and 0.1wt% Co_3O_4 .

(h) の対数 ($\log_{10}h$) の数値と各々のフェライト化温度 (T_m) の逆数 ($1/T_m$) をプロットしたものの (Arrhenius plot) である。昇温速度は $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ と変化させた。活性化エネルギー (E) は次式 $\log_{10}h = -(E/4.57) \times (1/T_m) + \text{const.}^{5)}$ を用いて, Fig.5 より得られた直線の傾きから求めた。 Co_3O_4 無添加試料の $E=174.5\text{kJ/mol}$ に比べ, $0.1\text{wt}\%\text{Co}_3\text{O}_4$ 添加試料は 288.6kJ/mol , $0.3\text{wt}\%\text{Co}_3\text{O}_4$ 添加試料は 323.6kJ/mol と Co_3O_4 添加量が増加するにしたがって活性化エネルギーも大きく増加

Table 1 Phases of $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ compounds in addition with $1\text{wt}\% \text{La}_2\text{O}_3$ and $x \text{ wt}\% \text{Co}_3\text{O}_4$ at various heating temperatures.

Co ₃ O ₄ addition (wt%)	Heating temperature (°C)				
	1000	1050	1100	1150	1200
0	M, α	M, α	M	M	M
0.1	M, α	M, α	M	M	M
0.3	M, α	M, α	M	M	M
0.5	M, α	M, α	M	M	M

M: Sr-M phase, α: α- Fe_2O_3 phase
Planetary ball-mill condition : $300\text{rpm} \times 1\text{h}$

Fig.4 SEM photographs of $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ compounds in addition with $1\text{wt}\% \text{La}_2\text{O}_3$ and $x \text{ wt}\% \text{Co}_3\text{O}_4$.
Planetary Ball-mill condition: $300\text{rpm} \times 1\text{h}$
Heat treatment condition: $1100^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$

することが知られ, 反応が遅くなることが知られた。
Fig.6は Co_3O_4 無添加試料と $0.3\text{wt}\%$ 添加試料の σ - T 曲線を表したものである。これからも, M形单相であることが判断でき, キュリー温度はそれぞれ, $T_c=454\pm 1^{\circ}\text{C}$, $T_c=453\pm 1^{\circ}\text{C}$ であり, Co 添加による T_c の変化は無いように思われる。
以上の結果より $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 化合物に La_2O_3 を $1\text{wt}\%$ 添加した場合, Co_3O_4 の最適添加量は $0.1\text{wt}\%$ であり, その熱処理条件は 1100°C が最適であることが知られた。

Fig.5 Plot of $\log_{10}h$ versus $1/T_m$ $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ compounds in addition with $1\text{wt}\% \text{La}_2\text{O}_3$ and $x \text{ wt}\% \text{Co}_3\text{O}_4$.

Fig.6 σ - T curves of $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ compounds without and with $1\text{wt}\% \text{La}_2\text{O}_3$ and $0.3 \text{ wt}\% \text{Co}_3\text{O}_4$ addition.
Planetary Ball-mill condition: $300\text{rpm} \times 1\text{h}$
Heat treatment condition: $1100^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$

次に La_2O_3 添加量を 2wt% としたときについて、実験を行った。Fig. 7 に $n=6.0$ において La_2O_3 添加量を 2wt% 一定とし、 Co_3O_4 添加量別に熱処理温度を変化させたときの磁気特性を示す。図から知られるように、全組成において熱処理温度が上がるにしたがって、飽和磁化はゆるやかに上昇している。また保磁力は、1050°C または 1100°C でピークをとった後、熱処理温度が高くなると減少することが知られた。 Co_3O_4 添加量によって飽和磁化はほとんど変化しなかったが、保磁力は本実験で行った熱処理温度範囲全般で 0.3wt% までは Co_3O_4 添加量が増加するにしたがってともに増加した。そして 0.5wt% となると減少している。 Co が Fe^{2+} に置換されるということを念頭に置けば、 La_2O_3 添加量が増加し Fe^{2+} の発生量も増え、 Co_3O_4 の最適添加量も増加することは予測の範囲内であったが、この結果よりそれが確認された。なお、それぞれの X 線回折図形より結晶相の観察も行ったが、Table 1 に示した 1wt% La_2O_3 添加のときとまったく同じ結果が得られている。

著者らは先に La_2O_3 添加量が増加すると、それにともない SrO と Fe_2O_3 の比である n の最適値が変化する事を報告している⁴⁾。 $n=6.0$ は La_2O_3 添加量が 1wt% のときの最適値であり、 La_2O_3 添加量が 2wt% となると、 n の最適値も変化する事が考えられる。よって次に La_2O_3 添加量を 2wt%、 Co_3O_4 添加量を 0.3wt% 一定として $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ における n を変化させて実験を行った。Fig. 8 は $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ において n を 6.0~6.4 と変化させたときの磁気特性を熱処理温度別に示したものである。飽和磁化は n が増えるにしたがって増加する傾向が知られた。保磁力は熱処理温度 1150°C 以上では $n=6.2$ が 6.0 の試料を上

Fig. 7 Effect of heating temperature on magnetic properties of $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ compounds in addition with 2wt% La_2O_3 and x wt% Co_3O_4 .

Fig. 8 Effect of n value on magnetic properties of $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ compounds in addition with 2wt% La_2O_3 and 0.3wt% Co_3O_4 .

Table 2 Phases of $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ compounds in addition with 2wt% La_2O_3 and 0.3wt% Co_3O_4 at various heating temperatures.

n value	Heating temperature (°C)					
	1000	1050	1100	1150	1200	1250
6.0	M, α	M, α	M	M	M	M
6.1	M, α	M, α	M	M	M	M
6.2	M, α	M, α	M	M	M	M
6.3	M, α	M, α	M	M	M	M
6.4	M, α	M, α	M, α	M	M	M

M: Sr-M phase, α: α- Fe_2O_3 phase
Planetary ball-mill condition : 300rpm × 1h
Heating time : 1h

回り、1200°C 以上では $n=6.3, 6.4$ の試料が更に上回っており、 n が増加するにしたがって熱処理温度の上昇にともなう保磁力の低下が抑えられる傾向が知られた。Table 2 にこのときの各試料の X 線回折図形より求めた結晶相を表にまとめたものを示す。 $n=6.0 \sim 6.3$ までは 1100°C 以上で M 形単相が得られ、 $n=6.4$ になると 1150°C 以上で M 形単相が得られた。これより n が大きくなると、M 形単相が得られる熱処理温度が高くなる傾向があることが知られた。以上の結果より、今後焼結磁石を考える場合、高い温度で処理を行うため $n=6.3$ あるいは 6.4 が適していると考えられる。

4 結 言

$\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 化合物に La_2O_3 、 Co_3O_4 複合添加を行い、M.C. に

よりSr-La-Co系M形フェライト微粒子を作製したところ, 簡単な方法で高保磁力を有するフェライト微粒子が得られた。これら微粒子は焼結磁石素材としては $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ において $n=6.3, 6.4$, 2wt% La_2O_3 および0.3wt% Co_3O_4 複合添加, ボンド磁石素材としては $n=6.0$, 1wt% La_2O_3 および0.1wt% Co_3O_4 複合添加がそれぞれ応用できることが予想される。今後はこれらについて検討することを考えている。

文 献

1) 山元洋, 金子晶紀: "メカニカルコンパウンディング(M.C.)

による...", マグネティクス研究会資料, MAG-96-206(1996).

2) 山元洋, 金子晶紀: "メカニカルコンパウンディング(M.C.)による...", 明大理工研報告, 17(1997)9-16.

3) 山元洋, 金子晶紀: "メカニカルコンパウンディングによる...", 粉体および粉末冶金, 44(1997)11-16.

4) 山元洋, 小原学: "メカニカルコンパウンディングによる...", 粉体および粉末冶金, 46(1999)741-745.

5) S.D.Kulkarni, C.E.Deshpande, L.L.Shrotri, V.G.Gunjikar and S.K.Date: "Thermochemical Characterization of Ultrafine Sr-Hexaferrite", *Thermochimica.Acta*, 153(1989)47-61.