研 究

メカニカルコンパウンディング法による Sr-La-Co 系粉末を用いた異方性焼結磁石の磁気特性

小原 学, 山元 洋

明治大学理工学部, 〒214-8571 川崎市多摩区東三田 1-1-1.

Magnetic Properties of Anisotropic Sintered Magnets using Sr-La-Co System Powders by Mechanical Compounding Method

Gaku Obara and Hiroshi Yamamoto

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

Received February 24, 2000

SYNOPSIS

Sr-La-Co M-type ferrite fine particles were prepared by mechanical compounding using the planetary ball-mill which was followed by heat treatment. This experiment was carried out to investigate the effect of CaO and SiO₂ additives on the magnetic properties of anisotropic sintered magnets using Sr-La-Co ferrite fine particles by mechanical compounding method. The optimum conditions for making Sr-La-Co system anisotropic sintered magnets and some properties of typical specimens are as follows. Chemical composition: SrO·6.3Fe₂O₃ added with 2wt%La₂O₃ and 0.3wt%Co₃O₄; planetary ball-mill condition: 300rpm×1h; heat treatment condition: 1200°C×4h in air; additives: 1.3wt%CaO and 0.5wt%SiO₂; pressing condition: 98MPa in 800kA/m magnetic field; sintering conditions: 1170°C×2h; magnetic and physical properties are $J_r=0.42$ T, $H_{ci}=171$ kA/m, $H_{cb}=169$ kA/m, $(BH)_{max}=33.7$ kJ/m³, $T_c=453.2$ °C, and $D=4.88$ Mg/m³.

KEY WORDS

Mechanical compounding method, Sr-La-Co M-type ferrite, fine particles, magnetic properties, anisotropic sintered magnets

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法(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¹⁻⁴⁾している。近年, Sr-La-Co系フェライトでは高保磁力, 高飽和磁化の磁石が報告^{5,6)}されており, 著者ら⁷⁾もM.C.法により作製したSr系M形フェライトにLa₂O₃及びCo₃O₄を複合添加することにより微粒子で高保磁力を有することを報告している。

そこで本報では, このメカニカルコンパウンディング法により作製したSr-La-Co系フェライト微粒子を用いて, 異方性焼結磁石を作製することを目的とし, 焼結磁石作製に一般的に途中添加物として用いられているCaO及びSiO₂を添加し, その添加量を変化させて詳細に実験, 検討を行った。

2 実験方法

本実験で用いた原材料は α -Fe₂O₃, SrCO₃, La₂O₃, Co₃O₄, 及

びCaCO₃, SiO₂の市販粉末である。焼結磁石作製に用いたフェライト粉末は, 組成SrO·6.3Fe₂O₃にLa₂O₃を2wt%, Co₃O₄を0.3wt%添加したもので, M.C.を遊星ボールミルにて300rpm×1h行い, 大気中熱処理を1200°C×4h行ったものを用いた。熱処理時間は0.1kgで行ったため, 先の報告より長い時間行っている。この熱処理済みフェライト粉末を, 内径0.1m容量5.0×10⁻⁴m³の硬金属瓶中に, 途中添加物であるCaO及びSiO₂, 分散剤であるオレイン酸, さらに直径6.0×10⁻³m, 3.0×10⁻³mの金属球をそれぞれ0.3kg, 0.6kg入れ, 遊星ボールミルを用いてキシレン中で100rpm×4h分散混合処理を行いスラリー状試料にした。出来上がったスラリー状試料を800kA/mの磁界中で(縦磁場)圧力98MPaで圧縮成形し, 直径13mm, 高さ10~12mmの円柱状圧粉体を作製し, 1170~1240°Cの温度範囲で2時間, 大気中焼結を行いSr-La-Co系M形フェライト異方性焼結磁石を得た。得られた試料の磁気特性については高感度自記磁束計で, キュリー温度は振動試料型磁力計(VSM)を用いて測定した。また, 結晶組織は走査型電子顕微鏡(SEM)を

用いて、結晶構造は粉末X線回折法にてそれぞれ観察検討した。

3 実験結果並びに考察

Fig.1に先に報告した、組成 $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ において、 La_2O_3 を 2wt%, Co_3O_4 を 0.3wt% 添加した場合に、モル比 n を 6.0~6.4 と変化させたときの磁気特性を示す。飽和磁化 σ_s は温度の上昇とともに増加し、 n の値が大きくなると高温域での値が良好になる傾向がみられる。保磁力についても 1050°C でピークをとっているが、 n が増加すると高温での値が良好になっている。先の実験結果から、本実験で使用したフェライト微粒子(以下熱処理済み試料)は、飽和磁化を優先すること、また、著者らには有効な分散整粒処理装置がないため、ある程度粒子を成長させ若干保磁力を抑える必要があったことなどの理由により、 $n=6.3$ に La_2O_3 を 2wt%, Co_3O_4 を 0.3wt% 添加したものを熱処理条件 1200°C×4h で行ったものを用いた。この微粒子の SEM 写真を Fig.2 に示す。粒子の大きさは 0.3~0.5 μm で飽和磁化 $\sigma_s = 88.0 \sim 89.2 \times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m/kg}$ (70~71 emu/g), 保磁力 $H_d = 360 \sim 370 \text{ kA/m}$ (4.5~4.7 kOe) である。

実験はまず、途中添加物である CaO および SiO_2 を添加しなかった場合を考え、次に CaO 添加量を 0.7wt%, 1.0wt%, 1.3wt% と変化させながら SiO_2 添加量を 0.3wt%, 0.4wt%, 0.5wt% と変化させ、それぞれが磁気特性に与える影響について、実験検討した。

Fig.3は熱処理済み試料に CaO および SiO_2 を添加しなかった

場合の磁気特性を示したものである。焼成は 1180°C~1220°C の範囲で行い、焼成時間は本実験においてはすべて 2 時間一定とした。図から知られるように最大磁化 J_m 、残留磁化 J_r は焼成温度とともに上昇し 1210°C 付近から飽和している。これに対して固有保磁力 H_d 、磁束密度の保磁力 H_{db} は温度の上昇とともに減少する一般的な焼結磁石の傾向を示した。最大エ

$\sigma_s = 88.0 \sim 89.2 \times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m/kg}$
(70~71 emu/g)
 $H_d = 360 \sim 370 \text{ kA/m}$
(4.5~4.7 kOe)
Average particle size : 0.5 μm
Planetary ball-mill condition : 300rpm × 1h
Heat treatment condition : 1200°C × 4h
Composition : $\text{SrO} \cdot 6.3\text{Fe}_2\text{O}_3$
Additives : 2wt% La_2O_3 and 0.3wt% Co_3O_4

Fig.2 SEM photograph of $\text{SrO} \cdot 6.3\text{Fe}_2\text{O}_3$ fine particle added with 2wt% La_2O_3 and 0.3wt% Co_3O_4 .

Fig.1 Effect of heating temperature on magnetic properties of $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ compounds added with 2wt% La_2O_3 and 0.3wt% Co_3O_4 .

Fig.3 Effect of sintering temperature on the magnetic properties of anisotropic Sr-La-Co system sintered magnets.

エネルギー積 $(BH)_{\max}$ は温度の上昇とともに増加し 1210°C でピークをとった後に減少する傾向が知られ、ピーク温度での値は 30.2kJ/m^3 (3.8MGOe) であった。

Fig.4 は SiO_2 添加量を $0.3\text{wt}\%$ としたときに焼成温度を変化させたときの磁気特性を示したものである。(a), (b), (c) はそれぞれ CaO 添加量を $0.7, 1.0, 1.3\text{wt}\%$ としたものである。図から知られるように、無添加試料のときと同様に J_m, J_r は温度とともに上昇し H_d, H_{cb} は減少する傾向が見られた。また、 CaO 添加量が増加するにしたがって J_m, J_r が増加し、逆に焼成温度の上昇に伴う H_d, H_{cb} の低下が著しくなり、全体的に H_d, H_{cb} が減少する傾向が知られた。これは CaO の焼結助剤としての効果により、焼結反応が進むため密度が増加し、それにともない J_m, J_r が増加すると思われ、それに対して粒子の成長が進むため H_d, H_{cb} が減少してしまうと思われる⁷⁾。なお、これら試料の X 線回折図形より相の解析を行ったところ、本実験で行った添加量、焼成温度範囲すべてにおいて M 形単相が得られている。なお、 SiO_2 添加量を $0.3\text{wt}\%$ 一定とした場合、 CaO 添加量が $1.0\text{wt}\%$ のときに $(BH)_{\max}$ が最大値を示した。

次に SiO_2 添加量を $0.4\text{wt}\%$ 一定とし、 CaO 添加量を変化させて実験を行った。Fig.5 はそのときに、焼成温度を変化させて作製した試料の磁気特性を示したものである。(a), (b), (c) は CaO 添加量がそれぞれ $0.7, 1.0, 1.3\text{wt}\%$ の試料である。 J_m, J_r はやはり温度とともに上昇し H_d, H_{cb} は減少している。 $(BH)_{\max}$ がピークをとる温度は、 $0.7\text{wt}\%$ CaO 添加試料 (a) が 1240°C 、 $1.0\text{wt}\%$ CaO 添加試料 (b) が 1200°C 、 $1.3\text{wt}\%$ CaO 添加試料 (c) では 1190°C で、 SiO_2 添加量を $0.3\text{wt}\%$ 一定としたときと同様に、 CaO 添加量が増加するにしたがって $(BH)_{\max}$ がピークをとる焼成温度が低温側に移動する傾向が見られ、また、前述と同様

に CaO 添加量が増加するにしたがって J_m, J_r が増加し H_d, H_{cb} が減少することが示された。なお、それぞれの $(BH)_{\max}$ がピークをとる温度におけるそれぞれの値は (a) 32.3kJ/m^3 (4.06MGOe)、(b) 33.0kJ/m^3 (4.15MGOe)、(c) 32.3kJ/m^3 (4.05MGOe) となっており、 SiO_2 添加量を $0.4\text{wt}\%$ 一定とした場合も CaO 添加量が $1.0\text{wt}\%$ のときに最大となった。しかし、 $0.7\text{wt}\%$ CaO 添加の試料においても $J_r=0.411\text{T}$ (4.11kG)、 $H_d=287\text{kA/m}$ (3.61kOe)、と良好な磁気特性が得られている。なお、 SiO_2 添加量を $0.4\text{wt}\%$ 一定とした場合も X 線回折図形より結晶相は $0.3\text{wt}\%$ SiO_2 添加試料と同様にすべて M 形単相であった。

次に SiO_2 添加量を $0.5\text{wt}\%$ として実験を行った。Fig.6 はそのときに CaO 添加量をそれぞれ $0.7, 1.0, 1.3\text{wt}\%$ と変化させ、焼成温度を $1170\sim 1240^{\circ}\text{C}$ と変化させたときの磁気特性を示したものである。 J_m, J_r, H_d, H_{cb} はこれまでのものと同様に温度の上昇とともに J_m, J_r が増加し H_d, H_{cb} は減少する傾向が見られている。また、図より J_m, J_r は CaO 添加量が増えるにしたがって増加し、逆に H_d, H_{cb} は減少する傾向があり、その理由は先に SiO_2 添加量を $0.3\text{wt}\%$ 一定としたときに述べたものと同様である。 $(BH)_{\max}$ はピークをとる温度がやはり CaO 添加量が増加すると低温側にずれ、 CaO 添加による焼結促進の効果が確認されている。 SiO_2 添加量を $0.5\text{wt}\%$ 一定としたときには CaO 添加量が $1.3\text{wt}\%$ のときに $(BH)_{\max}$ が最大となっており、本研究で作製した焼結磁石の中で最も良好な値、 33.7kJ/m^3 (4.24MGOe) を得た。また、 $0.7\text{wt}\%$ CaO 添加試料が最大の $(BH)_{\max}$ をとる焼成温度 1230°C 付近の試料において、 $J_r=0.4\text{T}$ (4.0kG) 以上、 $H_d=317\text{kA/m}$ (4.0kOe) 以上と良好な値が得られている。

以上の CaO および SiO_2 添加量別各試料の $(BH)_{\max}$ が最大値をとった焼成温度における磁気特性を表にまとめたものを

Fig.4 Effect of sintering temperature on the magnetic properties of anisotropic Sr-La-Co system sintered magnets.

Fig.5 Effect of sintering temperature on the magnetic properties of anisotropic Sr-La-Co system sintered magnets.

Fig.6 Effect of sintering temperature on the magnetic properties of anisotropic Sr-La-Co system sintered magnets.

Table 1 に示す。本実験において最大の $(BH)_{max}$ を示した試料は 1.3wt%CaO および 0.5wt%SiO₂ 添加試料で $(BH)_{max} = 33.7 \text{ kJ/m}^3$

Table 1 Magnetic properties of anisotropic sintered Sr-La-Co M-Type ferrite magnets.

CaO	Additives (wt%) SiO ₂	Sintering temperature (°C)	$(BH)_{max}$ (kJ/m ³)	J_r (T)	H_{cJ} (kA/m)	H_{cB} (kA/m)	Density (Mg/m ³)	T_c (°C)
0.7	0.3	1200	33.3 4.19	0.418 4.18	187 2.35	174 2.19	4.78	452.6
1.0	0.3	1190	34.1 4.20	0.434 4.34	183 2.05	127 1.60	4.95	445.9
1.3	0.3	1160	33.2 4.17	0.417 4.17	175 2.21	172 2.17	4.92	451.6
0.7	0.4	1240	32.3 4.06	0.411 4.11	287 3.16	269 3.38	4.80	452.2
1.0	0.4	1200	33.0 4.15	0.420 4.20	188 2.12	162 2.04	4.81	452.2
1.3	0.4	1190	32.2 4.05	0.414 4.14	183 2.31	178 2.24	4.76	451.2
0.7	0.5	1240	30.8 3.87	0.400 4.00	319 4.02	291 3.66	4.67	435.2
1.0	0.5	1200	32.1 4.03	0.419 4.19	171 2.15	162 2.04	4.91	451.9
1.3	0.5	1170	33.7 4.24	0.421 4.21	171 2.15	168 2.12	4.88	448.8

Composition : SrO-6.3Fe₂O₃+2wt%La₂O₃+0.3wt%Co₃O₄ Heat treatment condition : 1200°C x 4h
Planetary ball-mill condition : 300rpm x 1h Sintering time : 2h

(4.24MGOe)と良好な値が得られた。また、SiO₂添加量が0.4, 0.5wt%でCaO添加量が0.7wt%の試料においてそれぞれH_{cJ}が287kA/m (3.61kOe), 319kA/m (4.02kOe)と高保磁力が得られた。ここで、表よりCaO添加量を一定として考えたならば、SiO₂添加量が増加すると $(BH)_{max}$ がピークをとる焼成温度は上昇する傾向にあり、H_{cJ}, H_{cB}も増加する傾向がある事が見られる。金子ら⁷⁾の報告によると、CaO, SiO₂添加は、高密度化をもたらすと同時にSrフェライト結晶粒子の成長を抑制するとしている。なお、これら試料のキュリー温度はCaOとSiO₂無添加の試料が453.1°Cであるので、添加した試料は若干低くなっている試料もあるが、それほど大きな変化はなかった。

Fig.7は本実験の異方性焼結磁石作製の中で最大の $(BH)_{\max}$ が得られた 1.3wt%CaO および 0.5wt%SiO₂ 添加で焼成条件 1170°C×2h の試料と, 良好な H_J が得られた 0.7wt%CaO およ

Fig.7 Hysteresis curves of anisotropic Sr-La-Co sintered magnets.

Fig.8 SEM photographs of anisotropic Sr-La-Co sintered magnets.

び 0.5wt%SiO₂ 添加で焼成条件 1240°C×2h の試料のヒステリシス曲線を示したものである。角型比と呼ばれる $H_J/H_{cJ} \times 100$ は高エネルギー積試料は 95.2%, 高保磁力試料は 91.5% の角形が得られている。同試料のプレス時の印加磁界方向に対して垂直方向と水平方向の SEM 写真を Fig.8 に示す。写真からも粒子の配向が確認でき角形特性が良好であった裏付けともなっている。なお, 写真より求めた粒子の平均粒径は高エネルギー積試料が 1.5μm, 高保磁力試料が約 1.0μm であった。

4 結 言

M.C. 法により作製した Sr-La-Co 系 M 形フェライト微粒子を用いて, 途中添加物 CaO および SiO₂ を添加し異方性焼結磁石を作製したところ, 高エネルギー積材料として $(BH)_{\max} = 33.7 \text{ kJ/m}^3$, また高保磁力材料としては $J_r = 0.4 \text{ T}$, $H_J = 319 \text{ kA/m}$ と, 良好な磁気特性を有する異方性焼結磁石が得られた。これら磁石はスピーカー用, または電子レンジ用材料として応用できると考えられる。

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 Sr-M フェライト微粒子の磁気特性に及ぼす CaO, SiO₂ 添加の影響", 明大理工研報告, 17(1997)9-16.
- 2) 山元洋, 金子晶紀: "メカニカルコンパウンディングによる BaM 微粒子の磁気特性", 粉体および粉末冶金, 44(1997)11-16.
- 3) 山元洋, 小原学: "メカニカルコンパウンディングによる Sr-M フェライト微粒子の磁気特性に及ぼす La₂O₃ 添加の影響", 粉体および粉末冶金, 46(1999)741-745.
- 4) 山元洋, 小原学: "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 La₂O₃, Co₂O₃ 添加の影響", 粉体および粉末冶金, 47(1999)160-164.
- 5) K.Iida, Y.Minachi, K.Masuzawa, M.Kawakami, H.Nishio and H.Taguchi: "High-Performance Ferrite Magnets: M-Type Sr-Ferrite Containing Lanthanum and Cobalt", J. Magn. Soc. Japan, 23(1999)1093-1096.
- 6) Y.Ogata, Y.Kubota, T.Takami, M.Tokunaga and T.Shinohara: "Improvements of Magnetic Properties of Ferrite Magnets by Substitutions of La and Co", IEEE Trans. Mag., 35(1999)3334-3336.
- 7) 金子祐治, 穴本修司, 濱村敦: "CaO および SiO₂ 添加による Sr フェライト磁石の高性能化", 粉体および粉末冶金, 34(1987)169-174.