研 究

Sr系W型フェライトの磁気特性—第2報—

山元 洋, 前川 和也, 酒井 康弘

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 The W-Type SrFe₂ Ferrites –Second Report–

Hiroshi Yamamoto, Kazuya Maekawa and Yasuhiro Sakai

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

Received March 22, 2001

SYNOPSIS

An experiment was carried out to investigate the effects of a Zn-organic-compound as a new reducing agent, and SiO₂ and CaO additives, on the magnetic and physical properties of SrFe₂-hexagonal ferrite (W type). It was found that the magnetic properties of SrO·9.0Fe₂O₃ were considerably improved by adding 0.1 wt% of Zn-organic-compound, 0.3 wt% of SiO₂, and 0.7 wt% of CaO together. The optimum conditions for making magnets and the prime properties of typical specimens are as follows: Based on chemical analysis: Composition: Sr²⁺_{0.930}Si⁴⁺_{0.097}Ca²⁺_{0.169}Zn²⁺_{0.007}Fe²⁺_{1.307}Fe³⁺_{16.265}O₂₇; semisintering conditions (S.S.C.): 1350°C×4.0h in nitrogen gas atmosphere; drying condition (D.C.): 200°C×4.0h in air; sintering condition (S.C.): 1170°C×1.5h in nitrogen gas atmosphere. Magnetic and physical properties are as follows: J_m=0.468 (T), J_r=0.433 (T), H_{cj}=175 (kA/m), H_{cB}=161 (kA/m), (BH)_{max}=32.70 (kJ/m³), T_c=500.9 (°C), H_A=1401 (kA/m), K_A=3.28, and n_B=30.0 μ_B, a=5.757×10⁻¹⁰ (m), c=33.41×10⁻¹⁰ (m), and c/a=5.804.

KEY WORDS

Zn-organic-compound, reducing agent, drying treatment, SiO₂ and CaO additives, W type SrFe₂-hexagonal ferrite, magnetic properties

1 緒 言

W型フェライト¹⁾は、飽和磁束密度がM型フェライトより約10%高く、異方性磁界はほぼ等しいとの報告がなされ、異方性磁石材料として有用であることが指摘されているが、その作製方法は雰囲気、温度等の制御を必要とし、その工程は複雑でコストパフォーマンスを考えると工業化は難しいとされている。

しかし近年、還元剤を少量添加することによる還元効果と圧粉体を乾燥処理することにより、極めて磁気特性に優れたW型フェライトを作製することができたと種々の報告²⁻⁴⁾がなされ、先に著者らは、還元剤としてのMg金属有機複合体の有用性を指摘した⁵⁾。

そこで本実験では、金属有機物系の還元剤としてZn金属有機複合体を用いて、SrFe₂-W型焼結磁石を作製し、磁気特性向上のためSiO₂、CaOを添加⁶⁾して、磁気特性、物理的特性にどのような影響を及ぼすか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市販の試薬特級で、SrCO₃、α-Fe₂O₃、SiO₂、CaCO₃、Zn金属有機複合体粉末(ステアリン酸亜鉛含有量: 10.6%)である。基本組成はSrO·nFe₂O₃の式においてnの値を8.5及び9.0とした。秤量はSrO·nFe₂O₃組成となるように原材料を用いて総量0.3kgとなるように行い、混合にはボールミル(湿式法)を用いた。これら混合された試料を乾燥させた後、仮焼成試料として、プレス圧49MPaでφ36mm×7mmの円柱状に成形した。成形した試料を窒素中で仮焼成条件(Semi-Sintering Condition: S.S.C.)として、1350°C×4.0h行った。引き続き、仮焼成された試料を150μm以下に粉碎した後、この粉末にZn金属有機複合体、SiO₂、CaCO₃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8.0h粉碎した。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φ13mm×11~13mmの円柱状に成形した。次に、これら圧粉体に200°C×4.0hの乾燥処理を大気中で行

い、乾燥条件(Drying Condition: D.C.)とした。さらに、本焼成条件(Sintering Condition: S.C.)として、窒素中で1100~1200°Cの温度範囲で1.5h焼成し、W型フェライトの焼結体を作製した。

試料の磁石特性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、組織は走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察し、結晶構造については粉末X線回折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 $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ において、 $n=8.5, 9.0$ とした仮焼成粉末化合物のX線回折図形である。なお、仮焼成条件として窒素雰囲気中1350°C×4.0hにおいて仮焼成した。図から知られるように両組成においてW相単相が得られた。以降の実験は、これら化合物にZn金属有機複合体、 SiO_2 、及びCaOを途中添加し、優れた異方性焼結磁石を作製することを目的として、磁気特性の評価を行った。まず、始めに還元剤としてのZn金属有機複合体の効果、及び最適途中添加量について検討した。

Fig.2は $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($n=8.5, 9.0$)化合物に、 SiO_2 とCaOとともに0.50wt%途中添加した試料のZn金属有機複合体添加量と磁気特性の関係を示した図である。なお、本焼成条件は窒素雰囲気中で1125°C×1.5h、乾燥条件は大気中で200°C×4.0hとした。図から知られるように、Zn金属有機複合体添加量が0.1wt%のとき $(\text{BH})_{\text{max}}$ は $n=8.5, 9.0$ 共に最大値を示し、Zn金属有機複合体の添加量が増加するにつれ、減少する傾向が見られた。 J_m, J_r は0.1wt%で若干増加し、その後 $n=8.5, 9.0$ ともにZn金属有機複合体の添加量が増加するに従い若干減少し、 H_{cB}, H_{cJ} については添加量が0.1wt%において大きく増加し、0.2wt%ではほぼ同じ値をとり、その後、 $n=8.5$ では増加する

傾向が認められた。また、 $n=9.0$ 組成では、0.1wt%で最大値をとり、その後若干減少する傾向を示した。

Table 1はそれら試料において、粉末X線回折法を用いて行った相の解析結果を示している。表から知られるように、 $\text{SrO} \cdot 8.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ 化合物においてZn金属有機複合体無添加の時、M相と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相との混相となりW相は生成されなかった。しかし、Zn金属有機複合体添加量0.1wt%において、本焼成温度が1125°C以上でW相単相となり、0.2wt%では本焼成温度が1175°C以上で、0.3wt%では本焼成温度1200°C以上でW相単相となった。 $\text{SrO} \cdot 9.0\text{Fe}_2\text{O}_3$ 化合物においてもほぼ同様の結果となったが、 $n=8.5$ に比べ高い焼成温度でW相単相となる傾向が見られた。また、これらの結果と $(\text{BH})_{\text{max}}$ を優先するという観点から、Zn金属有機複合体の最適添加量は0.1wt%と考えられる。

以上の実験結果より、組成式 $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ 化合物($n=8.5, 9.0$)に、Zn金属有機複合体を途中添加することにより、容易に比較的低い焼成温度においてW相を得られることがわかった。これは、Zn金属有機複合体による還元剤としての還元効果と SiO_2, CaO による添加物の影響による相乗効果が考えられる。さらに、還元剤としてZn金属有機複合体を用いることにより、Mg金属有機複合体を用いた時³⁾と比較して、より低い焼成温度でW相単相を得られるという結果となった。

次に、本系磁石に添加する SiO_2, CaO の添加量を変化させ $n=8.5, 9.0$ において磁気特性の評価を行った。Table 2は組成

Fig.1 X-ray diffraction diagrams for semisintered $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($n=8.5, 9.0$) samples.

Fig.2 Effect of Zn-organic-compound on magnetic properties of $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($n=8.5, 9.0$) compounds added with 0.50 wt% of SiO_2 and 0.50 wt% of CaO after semisintering treatment.

Table 1 Phase analysis of $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($n=8.5, 9.0$) compounds added with X wt% of Zn-organic-compound, 0.5 wt% of SiO_2 and 0.5 wt% of CaO after semisintering treatment.

$\text{SrO} \cdot 8.5\text{Fe}_2\text{O}_3$					
Zn-organic-compound X(wt%)	Sintering temperature (°C)				
	1100	1125	1150	1175	1200
0	M, α	M, α	M, α	M, α	M, α
0.1	W, α	W	W	W	W
0.2	W, α	W, α	W, α	W	W
0.3	W, α	W, α	W, α	W, α	W
$\text{SrO} \cdot 9.0\text{Fe}_2\text{O}_3$					
Zn-organic-compound X(wt%)	Sintering temperature (°C)				
	1100	1125	1150	1175	1200
0	M, α	M, α	M, α	M, α	M, α
0.1	W, α	W	W	W	W
0.2	W, α	W, α	W, α	W, α	W
0.3	W, α	W, α	W, α	W, α	W, α

S.S.C. : 1350°C × 4.0h in N_2 Sintering time for 1.5h in N_2
D.C. : 200°C × 4.0h in air
W: W-phase M: M-phase α : α - Fe_2O_3 -phase

Table 2 Phase analysis of $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($n=8.5, 9.0$) compounds added with 0.1 wt% of Zn-organic-compound, Y wt% of SiO_2 , and Z wt% of CaO after semisintering treatment.

$\text{SrO} \cdot 8.5\text{Fe}_2\text{O}_3$					
SiO_2 and CaO addition weight (Y:Z wt%)	Sintering temperature (°C)				
	1100	1125	1150	1175	1200
no addition	W, α	W, α	W, α	W, α	W, α
0.3:0.7	W	W	W	W	W
0.5:0.5	W, α	W	W	W	W
0.7:0.3	W, α	W, α	W, α	W, α , S	W, α , S
$\text{SrO} \cdot 9.0\text{Fe}_2\text{O}_3$					
SiO_2 and CaO addition weight (Y:Z wt%)	Sintering temperature (°C)				
	1100	1125	1150	1175	1200
no addition	W, α	W, α	W, α	W, α	W, α
0.3:0.7	W	W	W	W	W
0.5:0.5	W, α	W	W	W	W
0.7:0.3	W, α	W, α	W, α	W, α , S	W, α , S

S.S.C. 1350°C × 4.0h in N_2 D.C. 200°C × 4.0h in air
W: W-phase α : α - Fe_2O_3 -phase S: Fe_3O_4 -phase

式 $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ において n の値を8.5, 9.0としたときの SiO_2 , CaO の添加量変化と本焼成温度変化($1100 \sim 1200^\circ\text{C} \times 1.5\text{h}$ in N_2)における結晶相への影響を示したものである。仮焼成条件は窒素雰囲気中で $1350^\circ\text{C} \times 4.0\text{h}$, 乾燥条件は大気中で $200^\circ\text{C} \times 4.0\text{h}$ とした。表から知られるように SiO_2 を0.3wt%, CaO を0.7wt%を途中添加した試料は、両組成とも比較的低い焼結温度(1100°C)でも安定してW相単相となっているが、 SiO_2 の添加量の増加、 CaO の添加量の減少に伴いW相単相となる温度が上昇していることが知られた。

Fig.3は本系磁石において最適であると考えられる途中添加量(Zn金属有機複合体: 0.1wt%, SiO_2 : 0.3wt%, CaO : 0.7wt%)を加えた試料と、 $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ 化合物にZn金属有機複合体のみを0.1wt%加えた試料につき、本焼成温度($1100 \sim 1200^\circ\text{C} \times 1.5\text{h}$ in N_2)と磁気特性の関係を示した。図から知られるように、 J_m , J_r は SiO_2 , CaO を添加しない試料と比べ、高い値を得ていることが知られ、 H_{ci} , H_{cb} においては本焼成温度の上昇による保磁力の減少幅が SiO_2 , CaO 無添加の試料のものより小さくなっている。また、 $(BH)_{\max}$ については、 SiO_2 , CaO を添加しない試料より、本系磁石は3倍以上の値が得られることが知られた。以上の結果より組成式 $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ において SiO_2 , CaO の途中添加量を変化させることで、磁気特性への影響が顕著に見られた。これはM型フェライトへの SiO_2 と CaO 添加と同様に、 SiO_2 と CaO の相互作用が磁束密度及び保磁力に影響⁶⁾を及ぼ

していると考えられる。これらの結果と $(BH)_{\max}$ を優先するという観点から、 SiO_2 : 0.3wt%, CaO : 0.7wt%が、本系磁石に対する最適途中添加量であると考えられる。

Fig.4は最高の磁気特性を得た条件で作製した $\text{SrO} \cdot 8.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ 化合物に、Zn金属有機複合体を0.1wt%添加し、更に SiO_2 を0.3wt%, CaO を0.7wt%添加した試料と、Zn金属有機複合体: 0.1wt%のみを添加した試料を比較した σ -T曲線である。測定はVSMを用いて印加磁界零で測定した。キュリー温度 T_c は最高の磁気特性が得られた試料は SiO_2 , CaO を添加しないものより約 20°C 低い $T_c = 500.9^\circ\text{C}$ であった。これらの原因は SiO_2 , CaO を添加したM型フェライトと同様の結果となったが、 Fe^{2+} の量、または格子定数から考察したが詳細は明らかではない。

Fig.5は本実験で最高の磁気特性を示した $\text{SrO} \cdot 8.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ 化合物に仮焼成後、Zn金属有機複合体を0.1wt%, SiO_2 を0.3wt%, CaO を0.7wt%添加したものと、 SiO_2 , CaO を添加しない試料の組織写真を示す。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($\odot$)からは六角板状組織が、平行方向($\uparrow$)からは偏平板状組織が観察された。これは従来の六方晶系M型フェライトと同様となっている。また、結晶粒径は約 $1 \sim 2\mu\text{m}$ であった。なお、若干であるが本実験において最高の磁気特性を得た試料の方が、Sr系の基本組成の粒径に比べて小さくなっており、保磁力の大きくなる原因の一つと考えられる。

Fig.6は本実験で最高の磁気特性を示した試料($\text{SrO} \cdot 8.5\text{Fe}_2\text{O}_3$)

Fig.3 Effect of sintering temperature on magnetic properties of $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($n = 8.5, 9.0$) compounds added with 0.1 wt% of Zn-organic-compound, 0.3 wt% of SiO_2 , and 0.7 wt% of CaO after semisintering treatment.

Fig.4 σ -T curves of $\text{SrO} \cdot 8.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ compound added with 0.1 wt% of Zn-organic-compound, 0.3 wt% of SiO_2 , and 0.7 wt% of CaO , and that of without SiO_2 and CaO after semisintering treatment. S.S.C.: $1350^\circ\text{C} \times 4.0\text{h}$ in N_2 D.C.: $200^\circ\text{C} \times 4.0\text{h}$ in air S.C.: $1170^\circ\text{C} \times 1.5\text{h}$ in N_2

Fig.5 SEM photographs of $\text{SrO} \cdot 8.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ compound added with 0.1 wt% of Zn-organic-compound, X wt% of SiO_2 , and Y wt% of CaO, and that of without SiO_2 and CaO after semisintering treatment. S.S.C.: $1350^\circ\text{C} \times 4.0\text{h}$ in N_2 D.C.: $200^\circ\text{C} \times 4.0\text{h}$ in air S.C.: $1170^\circ\text{C} \times 1.5\text{h}$ in N_2

の σ_s 、及び H_{cj} 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、 $-196\sim 480^\circ\text{C}$ の温度範囲で行った。図から知られるように σ_s は温度の上昇と共に直線的に減少した。 H_{cj} は温度上昇と共に増加し、 240°C で最高値 264.7kA/m をとり、その後急激に減少した。 σ_s は -273°C まで外挿し、 $139.8 \times 10^{-6}\text{Wb} \cdot \text{m/kg}$ の値を得た。そして、この値と化学分析値($\text{Sr}^{2+}_{0.930}\text{Si}^{4+}_{0.097}\text{Ca}^{2+}_{0.169}\text{Zn}^{2+}_{0.007}\text{Fe}^{2+}_{1.303}\text{Fe}^{3+}_{16.265}\text{O}_{27}$)により計算したこの化合物の分子量を用いてこの化合物の一分子当たりの磁気モーメント η_B を算出すると、 $\eta_B=30.0\mu_B$ となった。この値はSr-W型フェライトの理論値 $28.0\mu_B$ ⁷⁾より大きい値となった。この理由については $\text{SrFe}_2\text{-W}$ 型フェライトの化学量論組成より2価の鉄量が少ないこと、また、 Fe^{2+} の一部を Si^{4+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} で置換されていることが考えられるが、詳細については良くわからない。なお、常温(18°C)で、 $\sigma_s=97.21 \times 10^{-6}\text{Wb} \cdot \text{m/kg}$ 、 $H_{cj}=191.1\text{kA/m}$ であった。

Table 3は本実験において最高の磁気特性が得られた試料の磁気特性並びに物理的特性を示したものである。最適作製条件はnを8.5とした $\text{SrO} \cdot 8.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ 化合物において、仮焼成条件を窒素中で $1350^\circ\text{C} \times 4.0\text{h}$ 、乾燥条件を大気中で $200^\circ\text{C} \times 4.0\text{h}$ 、本焼成条件を窒素中で $1170^\circ\text{C} \times 1.5\text{h}$ とし、仮焼成後にZn金属有機複合体を0.1wt%、 SiO_2 を0.3wt%及びCaOを0.7wt%途中添加したものであった。磁気特性は、 $J_m=0.468\text{T}$ 、 $J_r=0.433\text{T}$ 、 $H_{cj}=175\text{kA/m}$ 、 $H_{cb}=161\text{kA/m}$ 、 $(\text{BH})_{\text{max}}=32.70\text{kJ/m}^3$ 、であった。なお、 H_A 、 K_A の測定は試料を10個の試料を立方体状に切り出

Fig.6 Temperature dependence on magnetic properties of $\text{SrO} \cdot 8.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ compound added with 0.1 wt% of Zn-organic-compound, 0.3 wt% of SiO_2 , and 0.7 wt% of CaO after semisintering treatment.

Table 3 Magnetic and physical properties of $\text{SrO} \cdot 9.0\text{Fe}_2\text{O}_3$ compound added with 0.1 wt% of Zn-organic-compound, 0.3 wt% of SiO_2 , and 0.7 wt% of CaO after semisintering treatment.

S.S.C. : $1350^\circ\text{C} \times 4.0\text{h}$ in N_2 S.C. : $1170^\circ\text{C} \times 1.5\text{h}$ in N_2 D.C. : $200^\circ\text{C} \times 4.0\text{h}$ in air		
$\text{Sr}^{2+}_{0.930}\text{Si}^{4+}_{0.097}\text{Ca}^{2+}_{0.169}\text{Zn}^{2+}_{0.007}\text{Fe}^{2+}_{1.303}\text{Fe}^{3+}_{16.265}\text{O}_{27}$ (Analyzed value)		
Magnetic properties	$J_m(\text{T})$	0.468
	$J_r(\text{T})$	0.433
	$H_{cj}(\text{kA/m})$	175
	$H_{cb}(\text{kA/m})$	161
	$(\text{BH})_{\text{max}}(\text{kJ/m}^3)$	32.70
	$K_A(\times 10^5\text{J/m}^3)$	3.28
	$H_A(\text{kA/m})$	1401
	$\sigma_s(\times 10^{-6}\text{Wb} \cdot \text{m/kg})$	97.21
	$\eta_B(\mu_B)$	30.0
Density	(Mg/m^3)	4.99
Curie temperature	($^\circ\text{C}$)	500.9
Lattice constant	$a(\times 10^{-10}\text{m})$	5.757
	$c(\times 10^{-10}\text{m})$	33.41
	c/a	5.804
Molecular weight	M.W.	1504.5

し、試料のプレス時の印加磁界 (1.6 MA/m) 方向とそれと直角な方向の磁化曲線を描き、直線外挿法により求めた。 K_A は $K_A = J_s \cdot H_A / 2$ の式より求めた。格子定数 (a および c) は、ゴニオメーターの 2θ を 1° 当たり 8 分間で回転させて、得られた X 線回折図形より算出した。

4 結 言

Sr系W型フェライトに、新たな還元剤として Zn 金属有機複合体を少量途中添加することは、W相单相を得る上で非常に有効である。また、 SiO_2 , CaO を少量添加することにより磁気特性が向上することが知られた。しかし、本実験においては、配向度に改善の余地があり、 $(BH)_{\max} = 32.70 \text{ kJ/m}^3$ 程度にとどまったが、配向度を向上させることにより、より一層の磁気特性向上が見込まれる。

文 献

- 1) F.K.Lotgering, P.H.G.M.Vromans and M.A.H.Huyberts: "Permanent-Magnet Material Obtained by Sintering the Hexagonal Ferrite $\text{W} = \text{BaFe}_{18}\text{O}_{27}$ ", J. Appl. Phys., 51(1981)5913-5918.
- 2) 豊田幸夫: "SrO・2FeO・8Fe₂O₃型六方晶フェライトの…", 粉体および粉末冶金, 44(1997)17-21.
- 3) 久保田裕, 緒方安伸: "W相フェライト磁石の…", 粉体粉末冶金協会春季大会概要集, (1998)207.
- 4) K.Unno, H.Takamura, A.Kamegawa, M.Homma and M.Okada: "Effects of Silicon and Carbon Addition on Magnetic Properties of Fe₂-W Type Hexagonal Ferrite", J. Magn. Soc. Japan., 23 (1999)329-311.
- 5) 山元洋, 前川和也: "Sr系W型フェライトの磁気特性", 粉体および粉末冶金, 47(2000)789-795.
- 6) 金子裕治, 穴本修二, 濱村敦: "CaO および SiO_2 添加による…", 粉体および粉末冶金, 34(1987)169-174.
- 7) F.K.Lotgering, P.R.Locher and R.P.Van Staple: "Anisotropy of Hexagonal Ferrite with M, W and Y Structures Containing Fe³⁺ and Fe²⁺ as Magnetic Ions", J. Phys. Chem. Solids., 41(1979) 481-487.