研 究

Sr系W型フェライトの磁気特性—第三報—

大村 正志, 田中 章博, 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 Sr System W-Type Ferrites –The Third Report–

Masashi Ohmura, Akihiro Tanaka and Hiroshi Yamamoto

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

Received April 4, 2002

SYNOPSIS

An experiment was carried out to investigate the effects of stearic acid as a new reducing agent on the magnetic and physical properties of SrFe₂-W type hexagonal ferrite. It was found that the magnetic properties of SrO·8.5Fe₂O₃ were considerably improved by simultaneous addition of 0.3 wt% stearic acid, 0.3 wt% SiO₂, and 0.7 wt% CaO. The optimum conditions for making magnets and some typical properties of the obtained sample are as follows. Chemical analysis composition: Sr²⁺_{0.96}Si⁴⁺_{0.11}Ca²⁺_{0.17}C⁴⁺_{0.21}Fe²⁺_{0.72}Fe³⁺_{16.61}O₂₇; semi-sintering condition: 1350°C×4.0h in nitrogen gas atmosphere; drying treatment condition: 200°C×3.0h in air; sintering condition: 1170°C×1.5h in nitrogen gas atmosphere. Magnetic and physical properties are J_m=0.48 (T), J_r=0.45 (T), H_{ci}=169.0 (kA/m), H_{cb}=164.7 (kA/m), (BH)_{max}=34.6 (kJ/m³), T_c=501.5 (°C), H_A=1446 (kA/m), K_A=3.3 (×10⁵ J/m³), and η_B=29.8 μ_B, a=5.888 (×10⁻¹⁰ m), c=32.85 (×10⁻¹⁰ m), and c/a=5.58.

KEY WORDS

stearic acid, reducing agent, SiO₂ and CaO additives, SrFe₂-W type hexagonal ferrite, magnetic properties

1 結 言

W型フェライト¹⁾は、M型フェライトと比べ飽和磁化が約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知られているが、その作製には複雑な雰囲気制御を必要とするため、いまだ工業化は難しいとされている。しかし近年、豊田ら²⁾により、カーボンの還元効果を用い圧粉体の乾燥温度を適切にすることにより、優れた磁気特性を持つW型フェライトを作製することができたとの報告がなされた。また、著者らの一人はMg金属有機複合体³⁾、Zn金属有機複合体⁴⁾の還元効果の有用性を指摘した。そこで本実験では、有機物そのものが磁気特性に与える影響を調べることを目的として、ステアリン酸を還元剤として用い、磁気特性向上のためSiO₂、CaOを添加し⁵⁾、磁氣的、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、ステアリン酸粉末である。基本組成はSrO·8.5Fe₂O₃

とし、秤量は総量0.3kgで所定の組成となるように行い、ボールミル(湿式法)で混合した。これら混合試料を乾燥後、仮焼成用試料としてプレス圧49MPaでφ36mm×7mmの円柱状に仮成形した。仮成形体を1350°C×4.0h、窒素雰囲気中の条件(Semi-Sintering Condition: S.S.C.)で焼成した。引き続き、仮焼成試料を150μm以下に粗粉碎後、この粉末にステアリン酸、及びSiO₂、CaOをCaCO₃の形で所定の量添加し、ステンレス製振動ミル(湿式法)を用いて8.0h微粉碎してスラリーを得た。このスラリーを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、これら圧粉体の乾燥を大気中、100~250°Cの温度範囲で1.0~5.0hの条件(Drying Condition: D.C.)で行った。さらに、本焼成を窒素中、1100~1200°Cの温度範囲で1.5hの条件(Sintering Condition: S.C.)で施し、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測定した。キュリー温度の測定は振動試料型磁力計(VSM)を用い、フル着磁された試料を印加磁界零で温度を上げ、σ-T曲線より求めた。磁石

の温度特性は反磁界を補正するために試料を球状($\phi=3.0\text{mm}$)に加工し、 $-196\sim 540^\circ\text{C}$ の温度範囲で、印加磁界を 1600kA/m として、VSMを用いてヒステリシス曲線を描かせることで α_s 、 H_d の温度に対する変化を求めた。異方性磁界 H_A の測定は試料を10個立方体状($7\times 7\times 7\text{mm}$)に加工し、容易軸方向、及び困難軸方向にそれぞれ初磁化曲線を描き、直線外挿法により求めた。また、異方性定数 K_A は $K_A=J_m\cdot H_A/2$ 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4分間で回転させ、得られたX線回折図形より算出した。結晶の形状と大きさ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は組成を $\text{SrO}\cdot 8.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ とし、窒素雰囲気中で $1350^\circ\text{C}\times 4.0\text{h}$ の仮焼成を行った試料のX線回折図形である。図から知られるようにほぼW相単相が得られており、以降この条件で作製した試料について、ステアリン酸、 SiO_2 、及び CaO を途中添加して異方性焼結磁石を作製し、それぞれ磁気特性評価を行った。なお、この段階での飽和磁化は $96.8\sim 98.0\times 10^{-6}\text{Wb}\cdot\text{m/kg}$ であった。

Fig.2は、 $\text{SrO}\cdot 8.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ 組成に SiO_2 、及び CaO をそれぞれ0.3wt%、0.7wt%途中添加した試料について、ステアリン酸添加量の変化が磁気特性に及ぼす影響を示した図である。なお、乾燥は大気中で $200^\circ\text{C}\times 3.0\text{h}$ を行った。図から知られるように、 J_m 、 J_r は、ステアリン酸添加量が0.3wt%のとき最大を示し、 H_{cJ} 、 H_{cB} は添加量の増加に伴い若干上昇する傾向が見られた。 $(BH)_{\text{max}}$ は、ステアリン酸添加量0.3wt%のときに最大値を示した。Fig.3にこれら試料のX線回折図形を示す。図から知られるように、ステアリン酸添加量0.1wt%のときは $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相、M(マグネトブランバイト)相、W相の混相となり、0.2wt%、及び0.4wt%のときは $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相とW相の混相であり、0.3wt%のときのみほぼW相単相を得ることができた。以上のことから、最適ステアリン酸添加量は0.3wt%であることが知られ、以降の実験はこの条件で行った。

$\text{SrO}\cdot 8.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ 組成において、乾燥温度の変化が磁気特性へ及ぼす影響をFig.4に示す。図から知られるように、 J_m は乾燥

Fig.1 X-ray diffraction pattern of semi-sintered $\text{SrO}\cdot 8.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ sample.

Fig.2 Effect of stearic acid addition on magnetic properties of $\text{SrO}\cdot 8.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ compounds added with 0.3wt% SiO_2 and 0.7wt% CaO after semi-sintering treatment.

Fig.3 X-ray diffraction patterns of $\text{SrO}\cdot 8.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ compounds added with Xwt% stearic acid, 0.3wt% SiO_2 and 0.7wt% CaO after semi-sintering treatment. S.S.C.: $1350^\circ\text{C}\times 4.0\text{h}$ in N_2 D.C.: $200^\circ\text{C}\times 3.0\text{h}$ in air S.C.: $1170^\circ\text{C}\times 1.5\text{h}$ in N_2

温度が200°Cまではほぼ一定であるが、 J_r は200°Cまで温度の上昇に伴って増加しており、角形の向上が見られた。また J_m 、 J_r 共に200°C以上では、急激に減少する傾向が見られた。 H_{cJ} 、 H_{cB} は温度の上昇に伴って増加し、250°Cで最高値を示した。また $(BH)_{max}$ は乾燥温度を200°Cとしたときに最高値を示す結果となった。Fig.5にこれら試料のX線回折図形を示す。図から知られるように乾燥温度が100°C、及び150°Cのときは Fe_3O_4 相とW相の混相の回折線が見られた。また、250°Cでは $\alpha-Fe_2O_3$ 相、M相およびW相の混相の回折線が見られ、200°CのときにはのみほぼW相単相の回折線が得られた。Fig.6に乾燥温度を200°C一定として、乾燥時間を変化させたときの磁気特性への影響を示す。図から知られるように J_m 、 J_r には大きな変化は見られず、 H_{cJ} 、 H_{cB} は乾燥時間が長くなるにつれて増加するという傾向が見られた。 $(BH)_{max}$ は乾燥時間が3.0hのときに最高値を示した。Fig.7は、これら試料のX線回折図形である。図から知られるように、全ての乾燥時間でほぼW相単相が得られた。以上のことより、最適乾燥条件は200°C×3.0hであることが知られ、以降この条件に固定して実験を行った。

Fig.8は本焼成時間を1.5hとして、本焼成温度(1150~1180°C)を変化させたときの磁気特性への影響を示した図である。図から知られるように、 J_m 、 J_r は本焼成温度の上昇に伴って若干増加し、逆に H_{cJ} 、 H_{cB} は減少する一般的な焼結磁石と同様の傾向が見られた。また、 $(BH)_{max}$ は本焼成温度を1170°Cのときに

Fig.5 X-ray diffraction patterns of $SrO \cdot 8.5Fe_2O_3$ compounds added with 0.3 wt% stearic acid, 0.3 wt% SiO_2 and 0.7 wt% CaO after semi-sintering treatment. S.S.C.: 1350°C×4.0h in N_2 Drying time: 3.0h S.C.: 1170°C×1.5h in N_2

Fig.4 Effect of drying temperature on magnetic properties of $SrO \cdot 8.5Fe_2O_3$ compounds added with 0.3 wt% stearic acid, 0.3 wt% SiO_2 and 0.7 wt% CaO after semi-sintering treatment.

Fig.6 Effect of drying time on magnetic properties of $SrO \cdot 8.5Fe_2O_3$ compounds added with 0.3 wt% stearic acid, 0.3 wt% SiO_2 and 0.7 wt% CaO after semi-sintering treatment.

Fig.7 X-ray diffraction patterns of $\text{SrO} \cdot 8.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ compounds added with 0.3 wt% stearic acid, 0.3 wt% SiO_2 and 0.7 wt% CaO after semi-sintering treatment. S.S.C.: $1350^\circ\text{C} \times 4.0\text{h}$ in N_2 . Drying temperature: 200°C . S.C.: $1170^\circ\text{C} \times 1.5\text{h}$ in N_2 .

Fig.8 Effect of sintering temperature on magnetic properties of $\text{SrO} \cdot 8.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ compounds added with 0.3 wt% stearic acid, 0.3 wt% SiO_2 and 0.7 wt% CaO after semi-sintering treatment.

最高値を示し、 $(BH)_{\max}=34.6\text{kJ/m}^3$ を得た。これら試料のX線回折図形をFig.9に示す。図から知られるように、全ての焼成温度において、ほぼW相单相を得た。これらの結果から、最適焼成条件は窒素中で $1170^\circ\text{C} \times 1.5\text{h}$ であることが知られた。

Fig.10に、本実験で最高の磁気特性を示した試料の α_s 、及び H_d についての温度依存性を示す。図から知られるように、 α_s は温度の上昇と共にほぼ直線的に減少した。また、 H_d は温度の上昇に伴い増加し、 240°C で最高値 255.0kA/m を示し、その後急激に減少した。また、 $\alpha_{s(0)}$ は -273°C まで直線外挿し、 $140.2 \times 10^{-6}\text{Wb} \cdot \text{m/kg}$ の値を得た。そして、この値と化学分析値($\text{Sr}^{2+}_{0.96}\text{Si}^{4+}_{0.11}\text{Ca}^{2+}_{0.17}\text{C}^{4+}_{0.21}\text{Fe}^{2+}_{0.72}\text{Fe}^{3+}_{16.61}\text{O}_{27}$)より計算した本試料の分子量を用いて、一分子当たりの磁気モーメント η_B を算出すると、 $\eta_B=29.8\mu_B$ となった。この値はSr-W型フェライトの理論値 $28.0\mu_B$ より若干大きい値となった。この理由についてはSr-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+} の一部が Si^{4+} 、 Ca^{2+} 、 C^{4+} で置換されていること等が考えられる。なお、この試料の常温(18°C)での特性は、 $\alpha_s=98.3 \times 10^{-6}\text{Wb} \cdot \text{m/kg}$ 、 $H_d=168.1\text{kA/m}$ となった。

Fig.11に、同試料における σ -T曲線を示す。この図からキュリー温度(T_c)は 501.5°C となり、一般的なM型フェライトの T_c よりも高い値を示した。

Fig.12に、最適作製条件で得た試料について、SEMにより観察した組織写真を示す。写真から知られるように、試料作製工程における磁界中プレス時の印加磁界に対して垂直な面(◎)からは六角板状組織が、平行な面(↑)からは偏平板状組

Fig.9 X-ray diffraction patterns of $\text{SrO} \cdot 8.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ compounds added with 0.3 wt% stearic acid, 0.3 wt% SiO_2 and 0.7 wt% CaO after semi-sintering treatment. S.S.C.: $1350^\circ\text{C} \times 4.0\text{h}$ in N_2 . D.C.: $200^\circ\text{C} \times 3.0\text{h}$ in air. Sintering time: 1.5h.

Fig.10 Temperature dependence on magnetic properties of $\text{SrO} \cdot 8.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ compound added with 0.3 wt% stearic acid, 0.3 wt% SiO_2 , and 0.7 wt% CaO after semi-sintering treatment. S.S.C.: $1350^\circ\text{C} \times 4.0\text{h}$ in N_2 D.C.: $200^\circ\text{C} \times 3.0\text{h}$ in air S.C.: $1170^\circ\text{C} \times 1.5\text{h}$ in N_2

Fig.11 σ -T curve of $\text{SrO} \cdot 8.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ compound added with 0.3 wt% stearic acid, 0.3 wt% SiO_2 , and 0.7 wt% CaO after semi-sintering treatment.

織が観察され、配向がなされていることが確認されたが、十分ではないことが知られた。なお、これらの粒径は約 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ であった。

以上の実験結果を Table 1 に示す、本実験において最高の磁気特性が得られた試料の作製条件は $\text{SrO} \cdot 8.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ 組成において、仮焼成条件を窒素雰囲気中で $1350^\circ\text{C} \times 4.0\text{h}$ 、乾燥条件を大気中で $200^\circ\text{C} \times 3.0\text{h}$ 、本焼成条件を窒素雰囲気中で $1170^\circ\text{C} \times 1.5\text{h}$ とし、仮焼成後にステアリン酸を 0.3 wt%、 SiO_2 を 0.3 wt% 及び CaO を 0.7 wt% 途中添加したものであり、諸特性は、 $J_m = 0.48\text{ T}$, $J_r = 0.45\text{ T}$, $H_{cj} = 169.0\text{ kA/m}$, $H_{cb} = 164.7\text{ kA/m}$, $(\text{BH})_{\text{max}} =$

Fig.12 SEM photographs of $\text{SrO} \cdot 8.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ compound added with 0.3 wt% stearic acid, 0.3 wt% SiO_2 , and 0.7 wt% CaO after semi-sintering treatment. S.S.C.: $1350^\circ\text{C} \times 4.0\text{h}$ in N_2 D.C.: $200^\circ\text{C} \times 3.0\text{h}$ in air S.C.: $1170^\circ\text{C} \times 1.5\text{h}$ in N_2

Table 1 Magnetic and physical properties of $\text{SrO} \cdot 8.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ compound added with 0.3 wt% stearic acid, 0.3 wt% SiO_2 , and 0.7 wt% CaO after semi-sintering treatment. S.S.C.: $1350^\circ\text{C} \times 4.0\text{h}$ in N_2 D.C.: $200^\circ\text{C} \times 3.0\text{h}$ in air S.C.: $1170^\circ\text{C} \times 1.5\text{h}$ in N_2

$\text{Sr}^{2+} 0.96\text{Si}^{4+} 0.11\text{Ca}^{2+} 0.17\text{Ca}^{4+} 0.21\text{Fe}^{2+} 0.72\text{Fe}^{3+} 16.61\text{O}_{27}$ (Analyzed value)		
Magnetic properties	$J_m(\text{T})$	0.48
	$J_r(\text{T})$	0.45
	$H_{cj}(\text{kA/m})$	169.0
	$H_{cb}(\text{kA/m})$	164.7
	$(\text{BH})_{\text{max}}(\text{kJ/m}^3)$	34.6
	$K_A(\times 10^5\text{J/m}^3)$	3.3
	$H_A(\text{kA/m})$	1446
	$\sigma_{s(0)}(10^{-6}\text{Wb} \cdot \text{m/kg})$	140.2
	$\eta_B(\mu_B)$	29.8
Density	(Mg/m^3)	5.05
Curie temperature	$(^\circ\text{C})$	501.5
Lattice constant	$a(\times 10^{-10}\text{m})$	5.888
	$c(\times 10^{-10}\text{m})$	32.85
	c/a	5.58
Molecular weight	M.W.	1495.4

34.6 kJ/m³であった。また、異方性定数ならびに異方性磁界は、それぞれ $K_A = 3.3 \times 10^5$ J/m³, $H_A = 1446$ kA/m であり、これらの値は共に Ba-M 型フェライト⁷⁾より若干大きく、Sr-M 型フェライト⁷⁾より若干小さいことが知られた。

4 結 言

実験結果をまとめると以下ようになる。

SrO・8.5Fe₂O₃組成において、SiO₂, CaOと共にステアリン酸を適量添加することにより、安定してW相単相が得られた。これは、ステアリン酸の還元効果により試料中のFe²⁺量を制御できたためであると考えられ、ステアリン酸が還元剤として有効であることが知られた。磁石特性においても改善が見られ、 $(BH)_{\max} = 34.6$ kJ/m³が得られた。また、乾燥処理においては、乾燥温度の変化により結晶相の変化が著しく見られたのに対して、乾燥時間の変化が与える影響は比較的小さなものであるということが知られた。

文 献

- 1) F.K.Lotgering, P.H.G.M.Vromans, and M.A.H.Huyberts: 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合成と磁気特性", 粉体および粉末冶金, 44(1997)17-21.
- 3) 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.
- 4) 山元洋, 前川和也, 酒井康弘: "Sr系W型フェライトの磁気特性-第2報-", 粉体および粉末冶金, 48(2001)724-729.
- 5) 金子裕治, 穴本修二, 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.
- 6) F.K.Lotgering, P.R.Locher and R.P.Van Stapele: J. Phys. Chem. Solids., 41(1979)481-487.
- 7) E.P.Wohlfarth: Ferromagnetic Material vol.3, North-Holland Publishing Company, (1982)P.332.