OP 磁石の研究(第1報)

フェライト粉末の焼結におよぼす固相反応の影響

中村 弘*・河合 登*・久高 克也*

Hiroshi Nakamura, Noboru Kawai and Katsuya Kudaka: Study on OP Magnet (1st Report). Influence of solid state reaction on sintering of ferrite magnet. Mechanism of sintering of ferrite magnet—OP magnet—is investigated. Mixed powder of several metal oxides and ferrite powder are both sintered, measured in changes of shrinkage, porosity and intensity of magnetization with sintering and compared each other. As results, sintering process of ferrite magnet takes three stages:

- (1) Reaction and sintering both proceeds rapidly.
- (2) Reaction proceeds slowly and sintering ceases.
- (3) Reaction comes to an end, but sintering proceeds again.

Finally the cause of sintering process in 2nd stage is discussed and considered to be the effect of solid state reaction. (Received Aug 6, 1958)

1. 緒 言

フェライトの焼結磁石の製法は、成分金属の酸化物、硝酸塩或は炭酸塩などを、望む組成になるように混合、成型プレスした後焼成する。工業的には、焼成は数回行うが、その主な目的は (1)混合粉体間の化学反応を行わしめること、(2)粉体間に焼結をおこさせ最終成型物をうること、などである。

一般に焼結とは、融点以下で粉体が互いに凝着し、密な物質をつくつてゆく現象をいう。ところで、酸化物の焼結過程およびその機構について色々研究されているが¹⁾、それらはすべて一成分の粉体の焼結である。一方、フェライト製造における焼結は数種類の粉体間で行なわれ、その上固相反応を伴っている。この場合化学反応が焼結を促進させるか或は抑制するという効果が予想される。

本研究はこの立場から OP 磁石製造における焼結過程に注目し、その OP 磁石を生成する固相反応の影響及び機構について考察した。

2. 実 験

OP 磁石の組成はコバルトフェライト CoFe_2O_4 、とマグネタイト Fe_3O_4 との固溶体で $\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$ で表わされる。OP 磁石の製造方法には、硝酸法²⁾、乾式法などがある。本研究では乾式法による焼結及び OP 磁石粉末の焼結過程に注目した。即ち試料を作るには、 Co_3O_4 と Fe_2O_3 とを混合し、 850°C にて 2 時間予備焼成後粉碎した粉末(乾式法粉末)、および、一旦 1000°C

1 時間 5mmHg の減圧で焼成、磁場冷却した磁石を脱磁後粉碎した粉末を用いた。これら粉末を $10\text{mm}\phi \times 15\text{mm}$ の大きさに $1\text{ton}/\text{cm}^2$ のプレス圧にて成型し、 900° 、 1000° 、 1100°C の温度にて 5mmHg の減圧中で時間を変えて焼成、急冷した。

こうして得た焼成試料は、焼結の程度の尺度として線収縮率、吸水率、を反応の進行程度の尺度として、飽和磁化の強さ I_s を測定した。 I_s は上記試料を電磁石の極間において、 $4,500 \sim 5,500$ Oe. の磁場中で磁束計を用いて測定した。

3. 結果および考察

(1) 線収縮率曲線を Fig. 1 及び 2 に示す。Fig. 1 は OP 磁石粉末の焼結で、一般酸化物の焼結と同じ形を示しており、収縮は急激に増加し、2 時間位で飽和する。それに較べ、Fig. 2 は乾式法粉末の収縮曲線であるが、少々異つた形を示している。

即ち 1100°C では、大体に於て一様に収縮し、5 時

Fig. 1 Shrinkage of OP magnet powder during heating at various temperatures.

* 三菱電機大船工場

Fig. 2 Shrinkage of mixed powder of components of OP magnet during heating at various temperatures.

間位で飽和するが、1000°, 900°C には 1～3 時間の間に、一度収縮が抑制され、それから再び収縮が起る。

Fig. 2 は OP 磁石生成の固相反応を伴う焼結の収縮曲線であるのに対し、Fig. 1 は焼結のみによる収縮曲線である。従つてこの収縮が一旦抑制される現象には、当然固相反応の影響が予想される。

(2) 乾式法粉末の焼結において、反応の進行即ち OP 磁石生成を表わす値として飽和磁化の強さをとり、これを Fig. 3 に示す。反応は 1～2 時間で殆んど終つて、それ以後は徐々にしか進行しない。固相反応の速

Fig. 3 Change of saturation magnetization of heated powder whose linear shrinkages are shown in Fig. 2.

度は、焼結による接触面積の増加に影響される。この場合 Fig. 2 からわかるように、焼結の過程が不規則であるため、結果は当然焼結を考慮に入れていない Jander の式には適合しない。

(3) Fig. 4 及 5 は、OP 磁石粉末及び乾式法粉末の吸水率曲線であるが、Fig. 4 においては丁度、線収縮率曲線の逆様の形になっている。Fig. 5 に於て、1100°C では大体 Fig. 4 の曲線と同じ形をしているが、1000°C では一度下降した曲線が 1 時間で再び上昇し、そして又減少している。これは 1100°C では反応は短時間で完了するため、反応の影響が考えられないが、1000°C では反応は遅く、この反応の影響により吸水率等温曲線上に変曲点を生ずるものと考えられる。

Fig. 4 Water absorption of heated mass of OP magnet powder.

Fig. 5 Water absorption of heated mass whose linear shrinkages are shown in Fig. 2.

(4) 以上の実験から、OP 磁石生成の固相反応を伴う焼結過程は、次の 3 段階に分けることができる。即ち。

i) 反応も焼結も急激に起り、圧粉体内の bridge の崩壊などを伴つて収縮率の増加、吸水率の減少が急激に起る段階。

ii) 反応は起るが、焼結は抑制される、即ち収縮率の増加は止り、吸水率は逆に増加する段階。

iii) 最後に、反応は殆んど終り焼結のみ起る、即ち反応は止るが収縮率の増加、吸水率の減少が再び起る段階。

(5) 焼結体内の状態を巨視的に考えると、吸水率からみて、第 2 の段階では空孔が大きくなるらしい。酸化チタンの焼結においては³⁾、Anatase→Rutile の転移を伴う。この場合、高温型の Rutile の分子容は、低温型の Anatase に較べ小さいため、気孔率曲線に上記乾式法粉末の場合と同じように変曲点が見られる。しかし酸化チタンの時は、焼結は抑制されず促進されている。この過程は転移による分子容の減少だけで説明することができる。

しかし、乾式法粉末の場合は、逆に収縮が抑制されている。即ちこの場合の固相反応は、焼結体内の孔は大きくするが、焼結を抑制するような効果をもつてい

ると考えられる。

(6) ここで考えられる反応は次の反応である²⁾。
即ち 850°C 2時間 予備焼成のものの成分は大部分 CoFe_2O_4 及び $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ であるから、

ここで $\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$ は、 CoFe_2O_4 と Fe_3O_4 との固溶体であるから、全体の容積変化に注目する時、それは固溶体生成時の体積変化を無視すると、

の反応における体積変化が大きな原因となる。即ち真の体積比を考えると、 Fe_2O_3 及び Fe_3O_4 の真比重及び分子量は夫々 5.24, 5.18 および 159.7, 231.55 であるから、(2)式の両区に於て

$$\begin{aligned} \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \text{ の体積} : \text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ の体積} \\ = \frac{3}{5.24} \times 159.7 : \frac{2}{5.18} \times 231.55 \\ = 1 : 0.978 \end{aligned}$$

となる。即ちこの場合の体積収縮率は約2%で、 Fe_3O_4 は OP 磁石全体の 1/4 であるから、OP 磁石生成反応に於ては略々 0.5% の収縮となる。

(7) 従つて上に示した如く、反応により粉体の体積が収縮するため、焼結体の孔は増加し、吸水率曲線における変曲点のあらわれる原因となる。しかしこのことは、個々の焼結粒子体積の収縮を意味するのみで、焼結体全体としての見かけの体積は殆んど収縮しないで不変である。すなわち一時的に気孔率が増加し収

縮率の増加を抑制する現象はこれだけでは説明できない。この場合、焼結を抑制する原因として考えられるのは、 Fe_2O_3 が Fe_3O_4 に還元される反応における酸素ガスの発生である。即ち僅かであるが酸素ガスの発生により、粒子間の新たな接触及び接触面積の増加を抑制することにより粒子間の焼結を妨害する。従つて焼結体内の気孔の体積は大きくなるが、全体の体積は変化しないという現象が生ずると解釈される。

4. 総 括

以上のように考察した結果、焼結過程は三つの段階に分けられた。即ち (1)反応も焼結も進行する段階。(2)反応は進行し焼結は抑制される段階。(3)反応は完了し、焼結が進行する段階。

このような焼結過程は今まで研究された一成分粉体の焼結では認められなかつた事実である。一般に固相反応と焼結については次のように考えられる。固相反応は反応成分の拡散過程により進行し、拡散は焼結における物質移動の機構の一つであるから、焼結温度より低温で開始する固相反応は当然焼結を促進する。しかし、本研究に示されたように、固相反応による分子容の減少および気体の発生という二つの条件の重なる場合、焼結は却つて抑制されながら気孔率の増加という上記焼結の第2段階がみられる。

文 献

- 1) 例えば W.D. Kingery and M.Berg, J. Appl. phys. 26, 1205 (1955), J.E. Burke, J. Am. Ceram. Soc., 40, 80 (1957)
- 2) 中村, 河合, 第40回日本金属学会講演 (957)
- 3) 久保, 神力, 久高, 北原, 工化 61, No. 7, 831 (1958)

抄 録

ニツケルフェライト焼成時の結晶粒の成長 [P. Levesque, L. Gerlach, J. E. Zneimer; J. Amer. Ceram. Soc., 41 (1958), 300-303]

NiO と Fe_2O_3 の化学量論的組成の配合物を成形して 1300~1400°C のグローバール炉中で 15~235分加熱して、粒の成長速度を測定した。平均粒径 (D_μ) は 1分後の平均粒径 ($D_{1\mu}$) と $D = D_{1\mu} t^{1/2}$ の関係にあり、これから活性化エネルギーを求めて 90kcal/mol が得られた。NiO あるいは Fe_2O_3 の僅か過剰の場合 1350°C 焼成における異常構造を述べている。NiO 過剰ではその分野に数種のフェライトが生成している。 Fe_2O_3 過剰のときはいわゆる duplex 構造をとり、極端に大きな粒と普通の粒とがそれぞれ集合している。これはフェライト単結晶の製造法に暗示を与える。(佐多敏之)

調節雰囲気におけるフェライトの焼成 [N. Greten; Ceramic Age., 72 (1958), 20-22]

General Ceramic Corp. (Koasby, New Jersey, U.S.A.) における Mn-Zn-フェライト焼成トンネル窯の操作について述べている。この窯では焼成の温度、時間、雰囲気調節が自動的に行われる。製品はフライバックトランス用からトロイダルコイル用におよぶ。トンネル窯 (全長 145 ft) はバインダー焼成炉 (30ft, 酸化雰囲気ガス炉), パーデ室 (車台をバインダー焼成炉から取り出し、内部ドアを閉めてガスをパーデし、車台を予熱炉に送る), 予熱炉 (20ft, Ni-Cr リボン発熱体), 焼成炉 (30ft, SiC 発熱体), 冷却炉 (30ft) からなる。焼成炉の雰囲気はガス発生炉からのガスを使用し、その酸素分圧を自動的に調節する。内圧は 10in. 水頭で調節する。車台の出し入れのみ工員が行い、出し入れ時、パーデ時の外界との遮断はすべて自動的に行われる。(佐多敏之)