Magnetic Properties of Sr-Zn-W-Type Ferrite Powders and Application to a Torque Limiter of Bonded Magnets Prepared by Using These Powders

H. Yamamoto, Y. Koizumi, and H. Yamaguchi

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

An experiment was carried out to examine the application of an Sr-Zn-W-type hexagonal ferrite bonded magnet as a hysteresis bonded magnet in a non-contact-type torque limiter using a magnet. The magnetic properties of Sr-Zn-W-type hexagonal powders were first examined in order to prepare a bonded magnet. The preparation conditions for a typical sample were as follows: chemical analysis composition, $\text{Sr}^{2+}_{0.93}\text{Zn}^{2+}_{0.93}\text{Fe}^{2+}_{1.02}\text{Fe}^{3+}_{16.07}\text{O}_{27}$; reaction sintering condition, $1300^{\circ}\text{C} \times 4.0 \text{ h}$ in air; average particle size after pulverizing, $0.85 \mu\text{m}$. The magnetic properties of Sr-Zn-W-type hexagonal ferrite powders are $\sigma_s = 95.5 \times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m/kg}$, $H_{cJ} = 60.5 \text{ kA/m}$. Next, an injection molding bonded as a hysteresis bonded magnet was prepared by using these powders and Sr-M-type ferrite powders. Non-contact-type torque limiters were made experimentally by using these bonded magnets. The torque value of a torque limiter prepared from an Sr-Zn-W-type ferrite bonded magnet was found to be better than that of a torque limiter prepared from an Sr-M-type ferrite bonded magnet, and the leakage magnetic flux decreased by 13%.

Key Words: Sr-Zn-W-type hexagonal ferrite, bonded magnet, torque limiter, magnetic properties

Sr-Zn系W型フェライト粉末の磁気特性と それらのボンド磁石のトルクリミッタへの応用

山元 洋・小泉 雄吾・山口 洋

明治大学理工学部, 川崎市多摩区東三田 1-1-1 (〒214-8571)

1. はじめに

W型フェライト磁石¹⁾は、M型フェライト磁石に比べ飽和磁化が約 10 %高く、異方性磁界はほぼ等しいとの報告がなされ、次世代の異方性磁石材料として有用であることが指摘された。しかし、その作製方法には複雑な雰囲気制御が必要とされ、現在のところ工業化は難しいとされている。近年種々の報告^{2)~12)}により Fe^{2+} を Zn^{2+} で置換することにより大気中で容易にW型フェライトを作製することができることが知られている。

本実験では、Sr-Zn系W型フェライト組成で、大気中にて反応焼成を行うことにより作製したW型フェライト磁石を粉砕した後、その粉末の磁氣的、物理的性質に及ぼす影響について詳細に検討を行った。そして、これらW型フェライト粉末を用い、射出成形ボンド磁石を作製し、永久磁石 (Nd-Fe-B系圧縮成形ボンド磁石: $(\text{BH})_{\text{max}} = 83.5 \text{ kJ/m}^3$, $H_{cJ} = 795.7 \text{ kA/m}$) を用いた非接触型トルクリミッタ¹³⁾のヒステリシス磁石としての応用を試みた。

トルクリミッタは複写機を始めとした各種OA周辺機器等の紙送り機構で多く使用されている。その用途は紙の重送を防止することである。非接触型トルクリミッタの動作原理はヒステリシスモータ¹⁴⁾とほぼ同様であり、永久磁石と保磁力の小さい硬質磁性材料部分 (ヒステリシス磁石と呼称されている) の界磁とによってヒステリシストルク T が発生する。また、ヒステリシストルクの関係式¹⁵⁾は、

$$T = \alpha \times p \times V_m \times E_h \quad (1)$$

{ T : ヒステリシストルク, α : 係数, p : 極対数 (極数の $1/2$), V_m : ヒステリシス磁石の体積, E_h : ヒステリシス面積 (損)}

で表される。この式から知られるように、ヒステリシストルクは極数、ヒステリシス面積 (損) に比例する。本実験では 12 極のものを作製した。

なお、本実験での現用のトルクリミッタへの応用には、トルクリミッタ外部に使用されているヒステリシス磁石を、飽和磁化が大きく保磁力が小さなものが比較的作製可能なW型フェライトのボンド磁石に代替することを目的とした。現用のヒステリシス磁石 (異方性Fe-Cr-Co系半硬質磁性材料)¹⁵⁾の保磁力約 60 kA/m を目標の値に実験を行い、近い将来実用化されるであろうと思われるSr-M型フェライトボンド磁石との比較検討を行ったので報告する。

2. 実験方法

実験に用いた原材料は市販の試薬特級で、 SrCO_3 , ZnO そして $\alpha \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ である。仕込み組成を $\text{SrO} \cdot x\text{ZnO} \cdot (2-x)\text{FeO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ とし x を 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 と変化させ、秤量は総量 0.3 kg となるように行い、ボールミル (湿式法) にて混合を行った。得られた泥状試料を乾燥させた後、焼成用試料としてプレス圧 49 MPa で $\phi 36 \text{ mm} \times 7 \text{ mm}$ の円柱状に成形し、大気中にて $1200 \sim 1350^{\circ}\text{C}$ で 4.0 h の反応焼成を行った。引き続き、焼成試料を $150 \mu\text{m}$ 以下に粗粉砕した後、ステンレス製振動ミル (湿式法) を用いて $1.0 \sim 4.0$

hの微粉砕を行った．この試料を乾燥した後，粉末試料を得た．得られた粉末試料を用いて等方性射出成形ボンド磁石を作製した．なお、バインダーにはナイロン 12 を使用した．

粉末試料の磁気特性，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，ボンド磁石の磁気特性は直流自記磁束計で測定した．また， σ_s はVSMを用いて最大磁界 20 kOeで測定し， $1/H^2$ で外挿して求めた．粉末の粒度及び形状については走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて観察した．また，結晶構造についてはFe管球を用いて粉末X線回折法で検討した．トルクリミッタの特性の測定にはトルク計，ガウスメータ（表面漏れ磁束の測定）を用いた．

また，本実験のW型フェライトと比較を行ったSr-M型フェライト磁石は，組成を $\text{SrO} \cdot 5.8\text{Fe}_2\text{O}_3$ とし，反応焼成条件を 1180℃で 2.0 h，微粉砕を振動ボールミル（乾式法）で 100 minとし作製した．

3. 実験結果ならびに考察

3.1 ボンド磁石用粉末の諸特性

まず最初に，大気中における反応焼成が及ぼす磁気特性のうちW型フェライトの特徴を出すために，特に飽和磁化への影響について検討を行った．Table 1 は仕込み組成 $\text{SrO} \cdot x\text{ZnO} \cdot (2-x)\text{FeO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ においてxを 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 としたときの，1200 ~ 1350℃の飽和磁化の値を表にまとめたものである．なお，表中R.S.C.はReaction Sintering Conditionの略称である．いずれも反応焼成時間を 4.0 hとし，大気中にて作製したものである．表より組成の変化により著しい σ_s の増減がみられた．x = 2.0 組成においては σ_s は約 $90 \times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m/kg}$ にとどまった．また，x = 0.5 組成においても反応焼成温度が 1350℃以外では σ_s は低い値になった．x = 1.0, 1.5 組成では反応焼成温度が 1300℃以上で良好な値が得られた．Fig. 1 はx = 1.0 組成の反応焼成温度別のX線回折図形を示した図である．図から分かるように 1200, 1250℃でW相，M相， Fe_3O_4 相， $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相の回折線が見られ，1300, 1350℃でW相単相となること

Table 1 Effect of the reaction sintering temperature on the saturation magnetization of $\text{SrO} \cdot x\text{ZnO} \cdot (2-x)\text{FeO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ (x = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0) ferrites.

R.S.C. (°C)	$\sigma_s (\times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m/kg})$			
	1200	1250	1300	1350
x = 0.5	71.6	77.7	91.3	100.5
x = 1.0	85.8	95.9	102.2	105.1
x = 1.5	89.4	95.0	99.6	101.2
x = 2.0	89.8	90.0	90.1	91.7

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of $\text{SrO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{FeO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ ferrite.

Table 2 Phase analyses of $\text{SrO} \cdot x\text{ZnO} \cdot (2-x)\text{FeO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ (x = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0) ferrites.

$\text{SrO} \cdot x\text{ZnO} \cdot (2-x)\text{FeO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$	Reaction sintering temperature (°C)			
	1200	1250	1300	1350
x = 0.5	W,M,S, α	W,M,S, α	W,M, α	W
x = 1.0	W,M,S, α	W,M,S, α	W	W
x = 1.5	W,M,S	W,M,S	W	W
x = 2.0	W	W	W,S	W,S

W: W-type M: M-type S: Fe_3O_4 α : $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

が分かった．さらに他の組成においても同様の実験，検討を行い，その結果を Table 2 にまとめた．W 相単相が得られたのは x = 0.5 組成では 1350℃のとき，x = 1.5 組成では 1300, 1350℃のとき，x = 2.0 組成では 1200, 1250℃のときであることが分かった．以上より，これら Table 1, Fig. 1, Table 2 から，より低い反応焼成温度で W 相単相となり，高い飽和磁化値を得ることができた x = 1.0 組成で，反応焼成条件を 1300℃で 4.0 h を作製条件とし以後実験を行った．なお，1350℃の方が飽和磁化値は高いが，工業的な視野から 1300℃を選択した．

Fig. 2 は微粉砕後に得られた試料の磁気特性を示した図である．粉砕時間が延びるにつれ σ_s は減少，保磁力は上昇する傾向を示した．本実験では現用のヒステリシス磁石の保磁力である約 60 kA/m を目標としたので，その値にもっとも近かった粉砕時間 2.0 h を最適粉砕時間とした．

Fig. 3 はボンド磁石の作製に用いる粉砕時間 2.0 h の粉

末試料のX線回折図形である。ほぼW相単相が得られた。なお、図中P.T.はPulverizing Timeの略称である。

Table 3は微粉砕後に得られた試料を、一般に射出成形ボンド磁石を作製する前段階として行われる98 MPaの圧力でプレスした後に得られた圧粉体の密度を示す。微粉砕時間が延びるにつれ密度は減少する傾向を示した。これは、これら粉末が微細になっているものと思われる。磁気特性の目標値が得られた粉砕時間2.0 hでの圧粉体密度は2.77 Mg/m³と若干低かった。

Fig. 2 Effect of the pulverizing time on the magnetic properties of SrO·ZnO·FeO·8Fe₂O₃ ferrite.

Fig. 3 X-ray diffraction pattern of SrO·ZnO·FeO·8Fe₂O₃ ferrite after pulverizing.

Table 3 Effect of the pulverizing time on the density of green compacts of SrO·ZnO·FeO·8Fe₂O₃ ferrite.

(Compressive force: 98.0 MPa)				
Pulverizing time (h)	1.0	2.0	3.0	4.0
Density (Mg/m ³)	2.82	2.77	2.74	2.73

次に、この粉末試料の温度依存性、およびキュリー温度の測定、SEMによる粉末の観察、粉末の化学分析を行った。Fig. 4は最適作製条件で作製した粉末試料の σ -T曲線である。なお測定はVSMを用いて印加磁界零で行った。この図よりキュリー温度T_cは425°Cであることが分かった。これはW型フェライトの雰囲気制御した値^{16),17)}より50°C以上低い値となっている。

Fig. 5に同じく最適作製条件にて作製した粉末試料の磁束の温度依存性を示す。測定にはVSMを用いて行った。測定温度範囲は20~120°Cとし、そのときの磁束の可逆温度係数を求めたところ、 $\alpha(\phi) = -0.18 \text{ \%}/^\circ\text{C}$ であり、一般的なSr-M型フェライト磁石の温度係数¹⁸⁾とほぼ同じであった。

Fig. 6に最適作製条件で作製した粉末試料のSEM写真を示す。この写真より約200個の粒子の径を測定し平均粒子径を求めたところ、0.85 μm であった。この平均粒子径はフェライトの単磁区粒子径¹⁹⁾に近い値である。

以上の結果と化学分析の結果をTable 4にまとめた。本実験においてW相単相が得られ、トルクリミッタに使用されているヒステリシス磁石の保磁力である60 kA/mに最も近かった試料の作製条件は、仕込み組成SrO·ZnO·FeO·8Fe₂O₃において反応焼成を大気中にて1300°Cで4.0 hの条件で行い、ステンレス製振動ミル(湿式法)にて2.0 hの微粉砕を行ったものであり、そのときの磁気特性は $\sigma_s = 95.5 \times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m/kg}$, $H_{cj} = 60.5 \text{ kA/m}$ であった。また、化学分析値は仕込み組成にほぼ近く、化学量論組成に近い値であった。

Fig. 4 σ -T curve of SrO·ZnO·FeO·8Fe₂O₃ ferrite powders.

Fig. 5 Temperature dependence curve of the flux loss of $\text{SrO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{FeO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ ferrite powders.

— 1 μm
Average particle size: 0.85 (μm)

Fig. 6 SEM photograph of $\text{SrO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{FeO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ ferrite powders.

Table 4 Some properties of $\text{SrO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{FeO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ ferrite.

R.S.C: 1300°C × 4.0 h in air P.T.: 2.0 h

$\text{Sr}^{2+}_{0.93}\text{Zn}^{2+}_{0.93}\text{Fe}^{2+}_{1.02}\text{Fe}^{3+}_{16.07}\text{O}_{27}$ (analyzed value)		
Magnetic properties	$\sigma_s (\times 10^{-6}\text{Wb} \cdot \text{m/kg})$	95.5
	$H_{cJ} (\text{kA/m})$	60.5
Curie temperature	$T_c (^\circ\text{C})$	425
Average particle size	(μm)	0.85
Density of green compact (compressive force: 98 MPa)	(Mg/m^3)	2.77

3.2 ボンド磁石の磁気特性およびトルクリミッタの特性

次に前述の粉末を用いたコンパウンドを、磁場配向させずに射出成形ボンド磁石を作製した。また、バインダーにはナイロン 12 を用いた。Table 5 にフェライト充填率を 88.0 wt%としたときの本実験で作製したW型フェライトボンド磁石と、トルクリミッタへの応用を考慮し、M型フ

ェライトとしては比較的小さな保磁力を有する平均粒子径が約 1.4 μm であるSr系M型フェライト粉末から作製したボンド磁石の磁気特性との比較を行った。表から知られるようにM型ボンド磁石に比べW型ボンド磁石の残留磁束密度 B_r は 11 %，飽和磁化 J_s は 26 %高い値であった。

Fig. 7 にトルクリミッタの概観図及び分解図を示す。本実験で作製した W 型フェライトボンド磁石は分解図の Sr-Zn 系ボンド磁石と示している部分に使用した。また、その大きさは内径 14.60 mm，外径 18.20 mm，長さ 18.18 mm である。

Table 6 では上記の W 型フェライトボンド磁石と M 型フェライトボンド磁石を用いて作製したトルクリミッタの特性を比較した。W 型フェライトボンド磁石を用いて作製したトルクリミッタは、M 型フェライトボンド磁石で作製したトルクリミッタに比べ、トルクは若干向上した。これは W 型フェライトは M 型フェライトより飽和磁化が大きいいため、ヒステリシス損が大きくなり、ヒステリシストルクが上昇したためと考えられる。漏れ磁束は 13 %減少し、有効磁束の増加により本来のヒステリシス損がそこなわれることなく、大きな高効率な動作をするトルクリミッタを作製することができた。

Table 5 Magnetic properties of W-type ferrite and M-type ferrite bonded magnets.

Concentration of magnetic powder in bonded magnets: 88.0 wt%		
Using powder Magnetic properties	W-type ferrite	M-type ferrite
$B_r (\text{mT})$	140	126
$H_{cJ} (\text{kA/m})$	65.3	103.5
$J_s (\text{mT})$	281	223
$(BH)_{\max} (\text{kJ/m}^3)$	2.15	2.31

Fig. 7 Structure and components of a non-contact torque limiter.

Table 6 Torque and leakage flux of torque limiters prepared from W-type ferrite and M-type ferrite bonded magnets.

Torque properties	Using powder	W-type ferrite	M-type ferrite
Torque ($\times 10^{-2}$ N·m)		2.7	2.6
Leakage flux (mT)		59.9	68.8

4. 結 言

本実験の結果をまとめると以下のようになる。

- 1) $\text{SrO} \cdot x\text{ZnO} \cdot (2-x)\text{FeO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ (仕込み組成) において, x の値の変化に伴い, 大気中にて反応焼成を $1200 \sim 1350^\circ\text{C}$ の温度範囲で行ったところ, W相单相の得られる温度が組成により異なることが知られた.
- 2) $\text{SrO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{FeO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ (仕込み組成) において平均粒子径が $0.85 \mu\text{m}$ のとき, 磁気特性は $\sigma_s = 95.5 \times 10^{-6} \text{Wb} \cdot \text{m/kg}$, $H_{cJ} = 60.5 \text{ kA/m}$ となった. この粉末を用いて射出成形ボンド磁石を作製したところ $B_r = 140 \text{ mT}$, $J_s = 281 \text{ mT}$, $H_{cJ} = 65.3 \text{ kA/m}$ となり Sr 系 M 型フェライト (平均粒子径: $1.4 \mu\text{m}$) のボンド磁石に比べ B_r は 11 %, J_s は 26 % 高い値となった.
- 3) W 型フェライトのボンド磁石を用いて作製したトルクリミッタはトルク $T = 2.7 \times 10^{-2} \text{ N} \cdot \text{m}$, 漏れ磁束 $L.F. = 59.9 \text{ mT}$ となり, Sr 系 M 型フェライトのボンド磁石を用いて作製したトルクリミッタに比べ, 若干トルクが上昇した. また, 漏れ磁束は 13 % 減少し, 有効磁束の増加により, ヒステリシス磁石のヒステリシス損がそこなわれることがなく, 高効率のトルクリミッタが作製できた.

References

- 1) F. K. Lotgering, P. H. G. M. Vromans and M. A. H. Huyberts: *J. Appl. Phys.*, **51** 5913 (1980).
- 2) R.O. Savage and A. Tauber: *J. Am. Ceram. Soc.*, **47**, 13 (1964).
- 3) G. Albanese, M. Carbucicchio and G. Asti: *Appl. Phys.*, **11**, 81 (1976).
- 4) L. G. Van Uitert, M. H. Read and F. J. Schnettler: *J. Appl. phys.*, **28**, 280 (1957).
- 5) F. K. Lotgering, U. Enz and J. Smit: *Phillips Res. Rep.*, **16**, 441 (1961).
- 6) H. Graetsch, F. Haberey, R. Ickebusch, M. S. Rösenberg and K. Sahl: *IEEE Trans. Magn.*, **20 No.3**, 495 (1984).
- 7) L. R. Hodges Jr. and G. R. Harrison: *J. Am. Ceram. Soc.*, **47**, 601 (1964).
- 8) T. Besagni, A. Deriu, F. Licci, L. Pareti and S. Rinaldi: *IEEE Trans. Magn.*, **17 No.6**, 2636 (1981).
- 9) F. Licci, L. Pareti and S. Rinaldi: *J. Appl. Phys.*, **17**, 2636 (1981).
- 10) H. Kojima, C. Miyakawa, T. Sato and K. Goto: *J. Appl. Phys.*, **24**, 51 (1985).
- 11) T. Besagni, A. Deriu, F. Licci and S. Rinaldi: *J. Magn. Magn. Mat.*, **31-34**, 791 (1983).
- 12) H. Yamamoto, M. Nagakura and H. Ono: *IEEE Trans. Magn.*, **24 No.1**, 598 (1988).
- 13) K. Shinohara: *Origin Technical Journal*, **No.67**, II -3 (2004).
- 14) Y. Kanno: *Mota Gijutu Jituyo Handobukku* (in Japanese), p. 110 (Nikkankougyo ShinbunSha, Tokyo, 2001).
- 15) H. Hayashi, H. Sakamoto, Y. Kimura: *Kokai Tokkyo Koho JP 2000-179566* (2000).
- 16) H. Yamamoto, Y. Sakai, and M. Ohmura: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **26 No.4**, 358 (2002).
- 17) M. Ohmura and H. Yamamoto: *IEEE Trans. Magn.*, **40 No.3**, 1695 (2004).
- 18) T. Hiraga, K. Okutani, and T. Ojima: *Ferrite*, p. 140 (Maruzen Shuppan, Tokyo, 1986).
- 19) E. P. Wohlfarth: *FERROMAGNETIC MATERIALS VOLUME 3*, p. 335 (NORTH-HOLLAND Publishing Company, Amsterdam, 1982).

2005 年 10 月 19 日受理, 2005 年 12 月 16 日採録