

等方性 Ca 系フェライト磁石の磁気特性に及ぼす PbF_2 置換の影響

寺 田 弘*

Effect of PbF_2 Substitution on Magnetic Properties of Isotropic Ca Ferrite Magnets

Hiroshi TERADA*

(Received March 25, 1981)

The present experiment was carried out to study the effect of PbF_2 substitution and stress release of powder on some properties of isotropic Ca ferrite magnets.

Compositions were chosen according to the formula $\{(\text{CaO})_{1-x}(\text{PbF}_2)_x \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\}_{0.7}(\text{La}_2\text{O}_3)_3$ where x was varied between 0 and 1.0. The raw materials used in this experiment were $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, CaCO_3 , La_2O_3 and PbF_2 . Mixtures of the raw materials were semi-sintered at 1250°C in O_2 gas for 1 h. The resulting products were finely ground by a ball-milling crusher. In this isotropic Ca ferrite magnets were pressed into cylindrical specimens with a pressure of $2.0\text{t}/\text{cm}^2$ and then sintered at 1275°C in O_2 gas for 30 min. The results are summarized as follows: The magnetic properties of $\{(\text{CaO})_{1-x}(\text{PbF}_2)_x \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\}_{0.7}(\text{La}_2\text{O}_3)_3$ isotropic magnets were improved by substitution of PbF_2 for $(\text{CaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.7}(\text{La}_2\text{O}_3)_3$ compound.

The optimum condition of making a typical specimen and the magnetic are as follows: composition; $\{\text{CaO}_{0.8}(\text{PbF}_2)_{0.4} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\}_{0.7}(\text{La}_2\text{O}_3)_3$, magnetic properties; $4\pi I_{10K}=3230[\text{G}]$, $4\pi Ir=2380[\text{G}]$, $1H_C=2260[\text{Oe}]$, $1H_C=1580[\text{Oe}]$, $(BH)_{max}=1.13[\text{MG} \cdot \text{Oe}]$.

1. 緒 言

フェライト磁石材料の研究報告は数多くあるが、Ba 系、Sr 系フェライト磁石に限り実用化されている¹⁾。Ca フェライトは単体では安定なマグネトプランバイトの結晶構造があらわれないことが知られている²⁾。このため磁石特性についての報告はほとんどされていない。しかし最近 Ca フェライトの一部を La_2O_3 で置換した化合物は永久磁石として優れた特性を示すことが山元ら^{3) 4) 5)}により見い出された。ここではこれら Ca 系フ

ェライト磁石の磁気特性向上を目的に CaO の一部を PbF_2 で置換した場合の磁気特性に及ぼす影響、ならびに粉碎微粉末の歪取りを行った場合についての等方性の磁石特性について検討した。

2. 実験方法

実験に用いた原材料粉末は CaCO_3 , La_2O_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, PbF_2 である。その分析値は Table 1 のようである。

試料の組成は $\{(\text{CaO})_{1-x}(\text{PbF}_2)_x \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\}_{0.7}(\text{La}_2\text{O}_3)_3$ の化学式において、 $x=0\sim 1.0$ まで変化させたものである。まず秤量は上記組成となるように原材料を用いて総量 300g になるように行った。次にこれら原料粉

*電気工学科 (Department of Electrical Engineering)

CaCO ₃ (wt%)		Fe ₂ O ₃ (wt%)	
CaCO ₃	99.0	Fe ₂ O ₃	99.33
Na ₂ CO ₃	0.01	SiO ₂	0.03
Cl	0.05	SO ₄	0.19
SO ₄	0.01	MnO	0.34
PO ₄	0.002	H ₂ O	0.18
Pb	0.001	Cl	0.05
Fe	0.001	PbF ₂ (wt%)	
Al	0.002		
Ba	0.005	PbF ₂	98.2
As	0.0001	Cl	0.015
N	0.03	SO ₄	0.002
		Fe	0.0006
La ₂ O ₃ (wt%)			
La ₂ O ₃	99.9		

Table 1 Chemical compositions of raw materials.

末の混合はボールミル（湿式法）で3h行った。このように混合された粉末を乾燥の後、プレス圧 0.5t/cm² で30mmφ×7mmの円柱状の試料に成形した。これらの成形した試料をシリコニット管状炉を用いて、乾燥酸素中で1250°C×1h 仮焼成した。このように仮焼成した試料をステンレス製乳鉢を用いて破碎し、100メッシュのふるいを通し、さらにステンレス製ボールミル（湿式法）で20h粉碎した。

以上のようにして作った泥状仮焼成粉を乾燥し、一部は粉末の歪取りを300~600°C×1h 乾燥酸素中で行い、これら粉末をプレス圧 2t/cm² で11.3mmφ×12mmの円柱状試料に成形し、1275°Cで30min 本焼成を行った試料の諸特性を調べた。

試料の磁石特性は直流磁化特性自動記録装置を用いて測定し、密度は水中法、結晶構造については光学顕微鏡の観察、X線回折などを行い検討した。

3. 実験結果並びに考察

3-1. 圧粉体の磁石特性

フェライト粉体の製造過程において機械的に粉碎を行うために粉体自身に機械的歪が加わっている。この歪を取り除いた粉体と、粉碎加工したままの $\{(CaO)_{1-x}(PbF_2)_x \cdot 6Fe_2O_3\}_{97}(La_2O_3)_3$ 化合物の圧粉体試料の磁石特性におよぼす歪取り温度の影響をみたものをFig. 1に示す。なお図中および説明文中でのS.S.C.は仮焼成条件、M.T.はボールミル粉碎時間、P.P.はプレス圧、S.R.T.は歪取り温度をあらわす。

図より $4\pi I_{10K}$ は歪取りを行わない場合よりも300°C

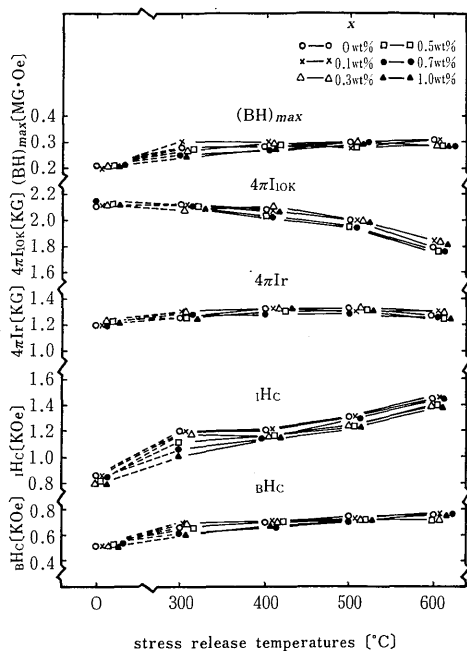


Fig. 1 Effect of annealing temperatures for stress release on magnetic properties of isotropic $\{(CaO)_{1-x}(PbF_2)_x \cdot 6Fe_2O_3\}_{97}(La_2O_3)_3$ green compacts. (S.S.C.: 1250°C×1h, M.T.: 20h).

の歪取り温度の方がわずかに上昇することが知られ、400°C以上の温度では減少する傾向にある。これは処理温度が上昇するほど粉末同志が固まり、プレス成形がしにくくなることが原因と思われる。 $4\pi Ir$ については400°Cの歪取り温度までわずかに上昇するが、それ以上の処理温度では減少する傾向である。 iHc については歪取りの影響が顕著であり、未処理のものに比較して300°Cで歪取りした試料は約50%も上昇し、歪取り温度の上昇にともない増加する。 sHc についても同様にゆるやかに増加する。 $(BH)_{max}$ については歪取り温度500°Cで最大値0.33[MG·Oe]の値を示している。

Fig. 2は $\{(CaO)_{1-x}(PbF_2)_x \cdot 6Fe_2O_3\}_{97}(La_2O_3)_3$ の化合物において、 x の値を0~1.0まで変化させたときの圧粉体試料の磁石特性と組成の関係を示したものである。

$4\pi I_{10K}$ については歪取り処理をしないものおよび歪取り温度300°C、400°Cのものはほぼ同様の傾向を示し $x=0\sim0.4$ まで上昇し、 $x=0.7$ まではそれほど変化がなく、 $x=0.8$ 以上の置換量でわずかに減少する傾向を示している。歪取り温度500°Cについては $x=0\sim0.2$ まで減少するが、その後上昇し $x=0.4$ で最大値を示し、

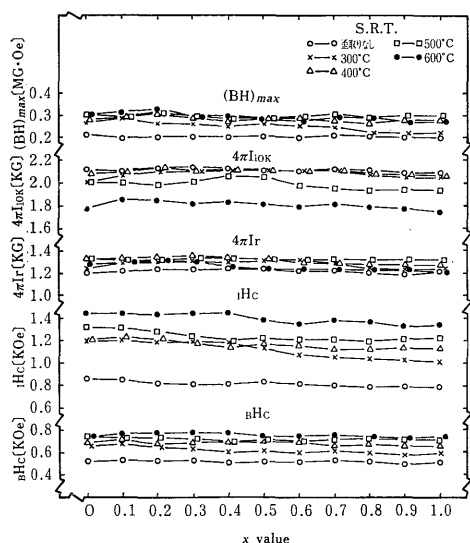


Fig. 2 Effect of x value on magnetic properties of isotropic $\{(\text{CaO})_{1-x}(\text{PbF}_2)_x \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\}_{97} (\text{La}_2\text{O}_3)_3$ green compacts at various annealing temperatures for stress release. (S.S.C.: $1250^\circ\text{C} \times 1\text{h}$, M.T.: 20h).

$x=0.8$ まで減少し、それ以上の置換に対してはほぼ一定値を示している。 $4\pi I_r$ については歪取りをしないものは $x=0.4$ までわずかに上昇し、これ以上の置換では減少する傾向を示している。 300°C で歪取り処理を行ったものは、 $x=0.3$ まで上昇し 0.4 でわずかな減少をみるが、その後 0.6 まで再び上昇しそれ以上の置換量では減少している。 400°C で処理したものは、 $x=0.3$ まではわずかな上昇はみるものの、それほど効果があるとはいえず、 $x=0.4 \sim 0.7$ の範囲では減少し、その後は一定となっている。歪取り温度 500°C の場合は置換量による影響は認められない。 iH_c については歪取り温度が高いもののほど特性はよいものの、 x の値が増加するにしたがって減少する傾向を示している。 ρH_c については iH_c と同様である。 $(BH)_{\max}$ においては歪取り処理をしないものは値も低く、 x の変化に対する磁石特性への影響はほとんど認められない。 300°C で歪取りを行ったものは、置換量 0.1 で最大値をとり $0.2 \sim 0.5$ までは多少の変動はあるものの置換の影響はあまりなく、 0.6 以上になると減少する傾向を示している。 400°C の場合は $x=0.2$ のとき最大値を示し、 0.4 まで減少するが 0.6 まで再び上昇し、 0.7 で減少しその後はほぼ一定となっている。歪取り温度 500°C の場合は $x=0.1 \sim 0.6$ の範囲において 400°C の場合とほとんど同様な傾向を示しているが、 $x=0.7$ で最大値 $0.3 [\text{MG} \cdot \text{Oe}]$ を示し、 0.8 の置換量に対しては

わずかに減少し、それ以上の置換に対してはあまり変化がない。以上のように圧粉体試料の $(BH)_{\max}$ は歪取り温度が高い方が磁石特性は向上するが、置換量による磁石特性向上はあまり考えられない。

3-2. 焼成磁石の磁気特性

Fig. 3 は $\{(\text{CaO})_{1-x}(\text{PbF}_2)_x \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\}_{97} (\text{La}_2\text{O}_3)_3$ 化合物の圧粉体を 1275°C で 30min 乾燥酸素中にて本焼成を行った試料の磁石特性におよぼす歪取り温度の関係について示したものである。図中の S.C. は本焼成条件をあらわす。

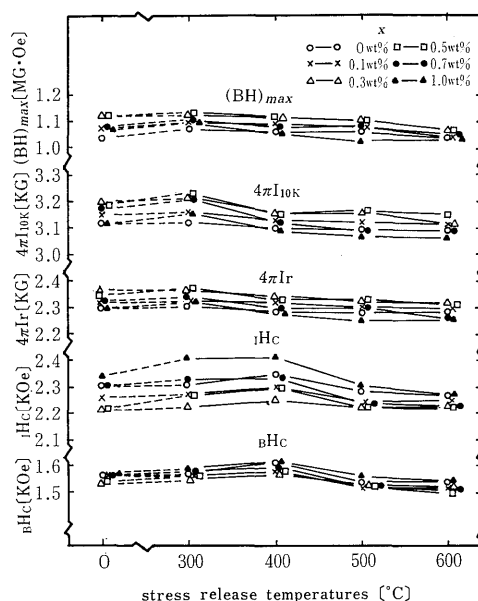


Fig. 3 Effect of annealing temperatures for stress release on magnetic properties of isotropic $\{(\text{CaO})_{1-x}(\text{PbF}_2)_x \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\}_{97} (\text{La}_2\text{O}_3)_3$ compounds. (S.S.C.: $1250^\circ\text{C} \times 1\text{h}$, S.C.: $1275^\circ\text{C} \times 30\text{min}$, M.T.: 20h).

$4\pi I_{0K}$ については歪取り温度 300°C までわずかではあるが上昇し、それ以上の歪取り温度に対しては温度が上昇するにしたがって減少する傾向を示している。 $4\pi I_r$ についても同様である。 iH_c および ρH_c は歪取り温度 400°C まで上昇し、それ以上の温度では減少が大きい。 $(BH)_{\max}$ については 300°C の温度で最大値を示す。 $x=0.5$ の置換量のとき $(BH)_{\max}=1.12 [\text{MG} \cdot \text{Oe}]$ であり、値そのものはあまり大きくはないが、すべての磁石特性においてわずかではあるが歪取り効果があることが確認される。

Fig. 4 は $\{(\text{CaO})_{1-x}(\text{PbF}_2)_x \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\}_{97} (\text{La}_2\text{O}_3)_3$ の圧粉体において、 $x=0 \sim 1.0$ の間で変化させたものを 1275°C で 30min 乾燥酸素中にて本焼成したときの磁石特

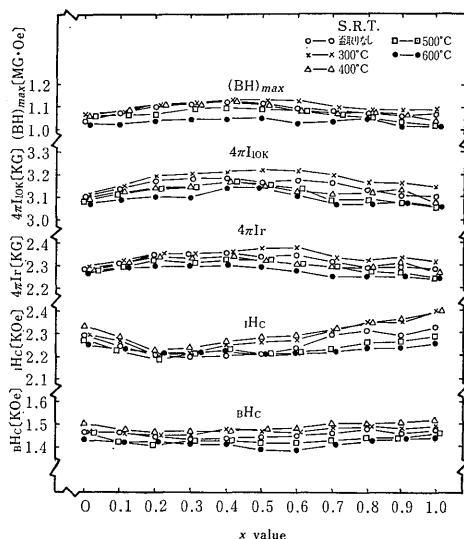


Fig. 4 Effect of x value on magnetic properties of isotropic $\{(CaO)_{1-x}(PbF_2)_x \cdot 6Fe_2O_3\}_{0.7}(La_2O_3)_0.3}$ compounds at various annealing temperatures for stress release. (S.S.C.: $1250^\circ C \times 1h$, S.C.: $1275^\circ C \times 30min$, M.T.: $20h$).

性を示したものである。

$4\pi I_{0K}$ はすべての置換量において歪取り温度 $300^\circ C$ がよいことがわかり、 $x=0.5$ で最大値 $3.23[KG]$ を示し、これ以上の置換量に対して磁性値は減少する傾向を示している。また歪取り温度が $400^\circ C$ 以上になると歪取り処理をしない場合よりも低い値を示すようになり、したがって歪取り温度としては $300^\circ C$ 以下が適当であることがわかる。 $4\pi I_r$ については $4\pi I_{0K}$ とほとんど同様である。 iH_c 、 BH_c については歪取り温度の条件によって多少の差はあるが、 $x=0.2 \sim 0.3$ まで減少し、 PbF_2 の置換量が多くなると増大する傾向を示している。この $x=0.2 \sim 0.3$ の組成で保磁力が減少する理由は、 CaO が PbF_2 で置換されることによりフェライト化反応が促進され、それによる結晶成長が影響しているものと思われる。 $(BH)_{max}$ については $x=0.4$ までは歪取り処理をしないものと、 $300 \sim 400^\circ C$ で歪取り処理したものはほとんど同じ傾向を示し、各処理条件とも $x=0.4 \sim 0.6$ の範囲で最大値を示し、歪取り処理温度によって最大値を示す置換量は違っているが、その値はおおよそ $1.13 [MG \cdot Oe]$ ぐらいを示している。また置換量が増加するにしたがって $(HB)_{max}$ の値は減少する傾向を示している。歪取り温度 $500^\circ C$ の場合はわずかではあるが $x=0.3$ まで増加するが、その値も小さく、 $x=0.5$ 以上の置換量では減少が大きくなっていく。全般的に各磁性値ともそ

れほど大きな値を示していない。これらの原因は、等方性フェライト磁石としては仮焼成温度が $1250^\circ C$ では高すぎるために仮焼成時に大部分反応が促進してしまい、本焼成温度 $1275^\circ C$ では反応が進まず、したがって収縮率も低く、密度もあがらないことに起因しているものと思われる。また PbF_2 の置換効果については仮焼成温度を変化させないと明確にあらわれないことと思われる。

磁石粉末の歪取り効果については、ボールミルなどで粉碎すると粒子に機械的な歪が加わり、これを歪取りのための熱処理をすると歪がなくなり粒子の成長も手伝って保磁力が増加すると思われるが、歪が加わっている圧粉体を焼成すれば実際には歪取り処理状態と同じ結果になるが、粉体の製造過程でできるだけ粒子に歪を加えず成形することがのぞましいことが本実験で知られた。

Photo. 1 は等方性 $\{(CaO)_{0.8}(PbF_2)_{0.4} \cdot 6Fe_2O_3\}_{0.7}(La_2O_3)_0.3}$ 化合物の組織写真である。写真から知られるように歪取りを行った場合、処理温度が上昇するにつれて粉体自身が相互に結合し合い、粉体中の空隙が多くなって、成形の際に密度があがらなくなり、これが残留磁束を低下させている原因になっているものと思われる。また今回行った実験で最もよい特性を示した $300^\circ C$ で歪取り処理をしたものは、比較的小さな結晶が均一に分散

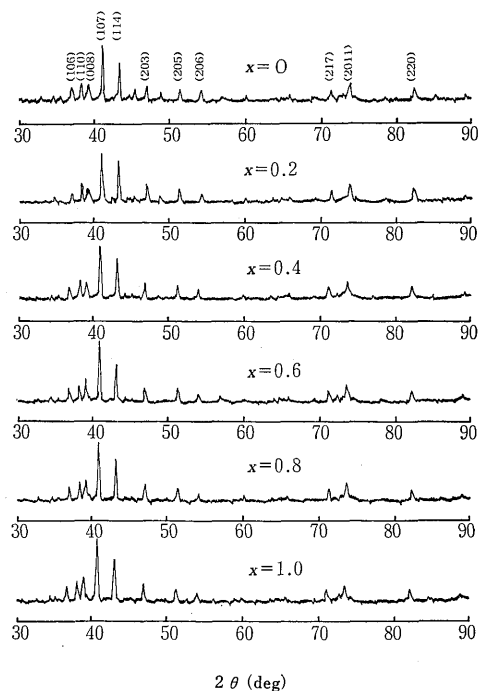


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of $\{(CaO)_{1-x}(PbF_2)_x \cdot 6Fe_2O_3\}_{0.7}(La_2O_3)_0.3}$ compounds.

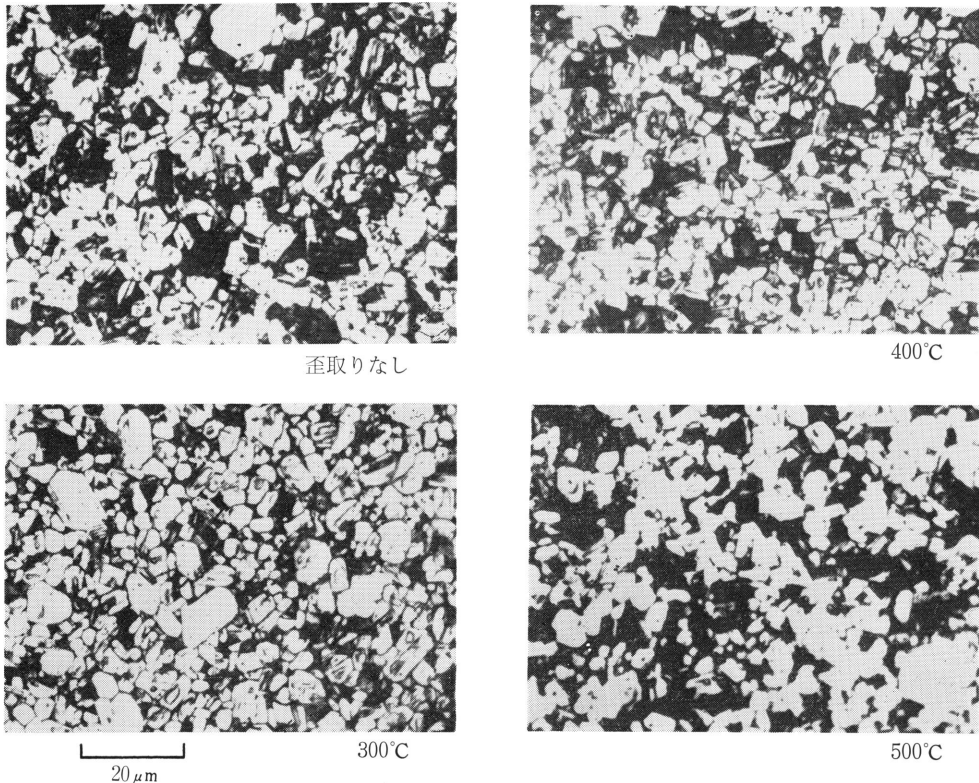


Photo. 1 Microstructures of isotropic $\{CaO_{0.6}(PbF_2)_{0.4} \cdot 6Fe_2O_3\}_{97}(La_2O_3)_3$ compounds at various annealing temperatures for stress release. (S.S.C.: 1250°C×1h, S.C.: 1275°C×30min).

し試料の密度をあげていることがわかる。300°C で歪取り処理をした場合に、 $x=0.4$ の組成において密度は 4.92 [g/cc]、収縮率はおよそ 16 [%] であった。

Fig. 5 は $\{(CaO)_{1-x}(PbF_2)_x \cdot 6Fe_2O_3\}_{97}(La_2O_3)_3$ 化合物において $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ としたときの粉末の X 線回折図形を示したものである。

図より知られるように、いずれの図からも (106), (110), (008), (107), (114), (203), (205), (206), (217), (2011), (220) と六方晶形の面からの反射があることが知られ、マグネトプランバイト一相であることが確認された。

4. 結 言

以上の等方性 $\{(CaO)_{1-x}(PbF_2)_x \cdot 6Fe_2O_3\}_{97}(La_2O_3)_3$ 化合物磁石の圧粉体を焼成することによって試料の密度があがり、磁石特性を向上させる原因となっていることである。

1) 圧粉体の歪取り効果については温度の低い方で効果があり、温度が高くなるにしたがって粉体相互が硬く固まり、250メッシュのふるいを通しただけで

は十分に微細な粒子が得られず、歪取り処理は 300°C 以下の温度で行うのがよい。

- 2) PbF₂ による置換量に対しては $x=0.4$ の組成のとき最高のエネルギー積を示し、歪取り温度 300°C、仮焼成条件 1250°C×1h、本焼成条件 1275°C×30min において、 $4\pi I_{10K}=3230$ [G], $4\pi Ir=2380$ [G], $I_Hc=2260$ [Oe], $B_Hc=1580$ [Oe], $(BH)_{max}=1.13$ [MG·Oe] をえた。またこのときの焼成密度は 4.92 [g/cc]、収縮率は 16 [%] であった。
- 3) $\{(CaO)_{1-x}(PbF_2)_x \cdot 6Fe_2O_3\}_{97}(La_2O_3)_3$ 化合物の X 線回折をした結果、マグネトプランバイト一相であることが知られた。

稿を終るにあたり、本実験に終始ご教示いただき、また X 線回折にご協力下さいました明治大学工学部永倉充教授、山元洋教授に深甚なる謝意を表します。さらに実験を手伝って下さった本学電気工学科卒業生小倉勝之、亀山美和、夏目憲秀、西野悟、日東俊和、野村富幸の諸君に厚くお礼申し上げる次第である。

文 献

- 1) たとえば A. Cochardt : *J. Appl. Phys.*, **34** (1963), 1273 ;
38 (1969), 1904.
J.J. Went, G.W. Rathenau, E.W. Gorter and G.W.
van Oosterhout : *Philips Tech. Rev.* **13** (1952), 194.
- 2) N. Ichinose and K. Kurihara : *J. Phys. Soc. Japan.*
18 (1963), 1700.
- 3) 山元, 川口, 永倉 : 粉体および粉末冶金 **25** (1978), 236.
- 4) H. Yamamoto, T. Kawaguchi and M. Nagakura :
IEEE Trans. on Mag. **MAG 15** (1979), 1141.
- 5) 山元, 川口, 永倉 : 粉体および粉末冶金 **27** (1980), 171.
- 6) 寺田 : 中部工業大学紀要, **14-A** (1978), 53~59.