

等方性 Ca-La-Nd-(Sr) フェライト磁石の諸特性

山 元 洋

Some Properties of Isotropic Ca-La-Nd- (Sr) Ferrite Magnets

Hiroshi YAMAMOTO

Synopsis

An experiment was carried out to investigate the preparation condition of isotropic Ca-La-Nd-(Sr) ferrite magnets with optimum magnetic and physical properties. Compositions, $\{92 (\text{CaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3) 7 (70\% \text{La}_2\text{O}_3)\}$, $\{92 (\text{CaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3) 8 (70\% \text{La}_2\text{O}_3)\}$, were chosen according to the formula $\{92 (\text{CaO}_{1-y}\text{SrO}_y \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3) 8 (70\% \text{La}_2\text{O}_3)\}$, where y was varied between 0.1 and 1.0. The samples used in these experiments were prepared by mixing of raw materials of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, CaCO_3 , 70% La_2O_3 (containing 20% Nd_2O_3), and SrCO_3 powder. The mixtures were semi-sintered at 1000–1250°C in O_2 gas for 1 h. The resulting products were finely ground by ball-milling crusher, compacted into cylindrical specimens and then sintered at 1200–1300°C in O_2 gas for 0.5 h.

The results are summarized as follows:

- 1) To obtain magnet having (BH) max. more than 8.0kJ/m^3 in composition of $\{93 (\text{CaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3) 7 (70\% \text{La}_2\text{O}_3)\}$ and $\{92 (\text{CaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3) 8 (70\% \text{La}_2\text{O}_3)\}$, semi-sintering at the temperature above 1200°C is required.
- 2) The optimum condition of making magnets and magnetic properties of a typical specimens of isotropic Ca-La-Nd system ferrites are as follows, The preparation condition: composition $\{92 (\text{CaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3) 8 (70\% \text{La}_2\text{O}_3)\}$, semi-sintering condition $1225^\circ\text{C} \times 1\text{h}$ in O_2 gas, sintering condition $1250^\circ\text{C} \times 0.5\text{h}$ in O_2 gas. Magnetic properties: $I_m = 0.370\text{T}$, $I_r = 0.255\text{T}$, $iH_c = 165.5 \text{kA/m}$, $BH_c = 131.3 \text{kA/m}$, (BH) max. $= 10.35 \text{kJ/m}^3$.
- 3) In the formula $\{92 (\text{CaO}_{1-y}\text{SrO}_y \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3) (70\% \text{La}_2\text{O}_3)\}$, the magnetic properties of these magnets were apparently improved by substitution of SrO for a part of the component oxides, Moreover, curie temperature increased with the increase of y value.
- 4) Isotropic Ca-La-Nd-Sr system ferrite magnets semi-sintered at 1000°C were equivalent to ordinary Ba and Sr ferrites in their magnetic properties.

Ca系フェライト磁石について、1975年に発表¹⁾して以来、著者は今までに種々実験し、かつ検討した結果を報告^{2)~9)}してきた。そして $(\text{CaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3)_{97}(\text{La}_2\text{O}_3)_3$ なる組成の化合物が現用の Ba, Sr 系フェライト磁石とほぼ同等の磁気特性を持つことをはじめて発見した。また、Ca系フェライト磁石の実用上のことを考えて、材料費のコストダウンとさらに一層の磁石特性向上を目的に、 $(\text{CaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3)_{97}(\text{La}_2\text{O}_3)_3$ 化合物の一部 La_2O_3 を高純度粉末のかわりに 70% La_2O_3 (約 20% Nd_2O_3 を含む) 粉末を用いることを試みた。その結果 $\{(100-X)(\text{CaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3)\} \{X(70\% \text{La}_2\text{O}_3)\}$ 組成式において重量パーセントで $X=7, 8$ の組成は異方性磁石⁹⁾として優れた特性を持つことが認められた。

本実験は、Ca-La フェライトの一部を 70% La_2O_3 粉末で置換した等方性磁石において、組成、仮焼成条件、本焼成条件等が磁氣的、物理的性質にどのような影響を与えるかについて実験検討し、さらに CaO の一部を SrO で置換したときのフェライト磁石についても検討した。

2. 実験方法

実験に用いた原材料は CaCO_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 70% La_2O_3 , SrCO_3 粉末である。その化学分析値は **Table 1** に示す。分析値からわかるように純度 70% の La_2O_3 粉末は La_2O_3 として 71.98wt% であり、19.97wt% の Nd_2O_3 を含んでいる。組成は $\{93(\text{CaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3)\} \{7(70\% \text{La}_2\text{O}_3)\}$, $\{92(\text{CaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3)\} \{8(70\% \text{La}_2\text{O}_3)\}$, さらに $\{92(\text{CaO}_{1-y}\text{SrO}_y \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3)\} \{8(70\% \text{La}_2\text{O}_3)\}$ において $y=0.1 \sim 1.0$ まで変化させたものである。

上記組成の試料を 0.3kg 作るためにまず原材料粉末を秤量し、次にこれらをボールミル(湿式法)で 3h 混合した。混合された粉末を乾燥の後、プレス圧 49MPa で $24\text{mm}\phi \times 7\text{mm}$ の円柱状の試料に成形した。これら成形した試料をテコランダム管状炉を用いて、乾燥酸素ガス中で $900 \sim 1250^\circ\text{C}$ の温度範囲で 1h 仮焼成した。仮焼成した試料を鉄乳鉢を用いて破碎してから、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 30h 粉碎した。次にこのボールミル粉碎された仮焼成粉末を乾燥後、これら粉末に P. V. A. 水溶液(濃度 5%) を 5% 入れ、プレス圧 196MPa で $13\text{mm}\phi \times 11\text{mm}$ の円柱状試料に成形した。本焼成はテコランダム管状炉を用いて、乾燥酸素ガス中で $1150 \sim 1300^\circ\text{C}$ の温度範囲で 0.5h 焼成した。

試料の磁石特性については自記磁束計、キュリー温度は磁気天秤を用いてそれぞれ測定した。また、試料の密度は水中法、組織は光学顕微鏡による観察法、結晶構造は X線粉末法を用いて実験し、結果をそれぞれ検討した。

3. 実験結果並びに考察

3-1 Ca-La-Nd 系フェライト磁石

等方性 Ca-La-Nd 系フェライト磁石の実験に先だて異方性磁石の検討を次に示す。**Fig. 1** は $\{(100-X)(\text{CaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3)\} \{X(70\% \text{La}_2\text{O}_3)\}$ の組成式において X の値を重量パーセントで 1~13% まで変化させたときの組成と異方性磁石の磁気特性の関係を示している。なお、図は左側のスケールは S. I. 単位であり、右側のスケールは C. G. S. 単位である。また図中および

Table 1. Chemical composition of raw materials.

CaCO ₃ (wt%)		α -Fe ₂ O ₃ (wt%)		70%La ₂ O ₃ (wt%)	
CaCO ₃	99.0	Fe ₂ O ₃	99.33	La ₂ O ₃	71.98
Na ₂ CO ₃	0.01	SiO ₂	0.03	Pr ₆ O ₁₁	5.91
Cl	0.005	SO ₄	0.19	Nd ₂ O ₃	19.97
SO ₄	0.01	MnO	0.34	Sm ₂ O ₃	1.01
PO ₄	0.002	H ₂ O	0.18	CeO ₂	0.37
Pb	0.001	Cl	0.05	Y ₂ O ₃	0.01
Fe	0.001				
Al	0.002				
Ba	0.005				
Mg	0.4				
As	0.0001				
N	0.03				

SrCO ₃ (wt%)	
SrCO ₃	98.28
CaO	0.22
BaO	0.03
Na ₂ O	0.21
SO ₄	0.05
Fe ₂ O ₃	0.22
H ₂ O	0.20

説明文の S.S.C, M.T. および S. C. はそれぞれ仮焼成条件, 粉碎時間, 本焼成条件である。図から知られるように Im (印加磁界 800kA/m のときの I), Ir はそれぞれ X の値が大きくなるにしたがって増大する傾向があり, X の値が 7wt % でほぼ一定になり, それ以上 13wt % までそれほど大きな変化はない。iHc は逆に X の値が大きくなると減少する傾向を示し, X = 5 以上ではほぼ一定の 160kA/m の値をとる。bHc は X の値が大きくなるにつれて大きくなるが X = 5 以上ではほぼ一定の値をとる。また, (BH) max は Im および Ir とほぼ同様の傾向を示しているが, X = 8 で最大値の 28.8kJ/m³ となる。この値は現在工業化されている異方性 Ba, Sr 系フェライトの磁石特性に匹敵する。このようなすぐれた異方性磁石について等方性磁石ではどのような特性を示すかについて検討した。このため等方性磁石では X = 7, 8 について詳細に実験することにした。

Fig. 2 は等方性 {93(CaO·6Fe₂O₃)} {7(70%La₂O₃)} 磁石の仮焼成温度の磁気特性に及ぼす影響を見たものである。なお, 本焼成温度は 1150~1300°C の温度範囲で行なった。図から見られるように Im, Ir は本焼成温度が 1225°C 以上の試料では仮焼成温度にあまり影響されず, ほぼ一定である。iHc, bHc については本焼成温度により多少異なるが, 仮焼成温度の上昇につれて増加する傾向にある。(BH) max. は仮焼成温度が上昇するにつれて増大する傾向にあり, 1225°C 仮焼成温度で最大値をとり, 以後減少する。これらの結果の (BH) max. の値から考えると, 等方性磁石として Ba, Sr 系フェライトに匹敵する性能を得るためには, 仮焼成温度は 1200°C 以上が必要であることが知られる。

Fig. 3 は等方性 {93(CaO·6Fe₂O₃)} {7(70%La₂O₃)} 磁石の本焼成温度の磁気特性に及

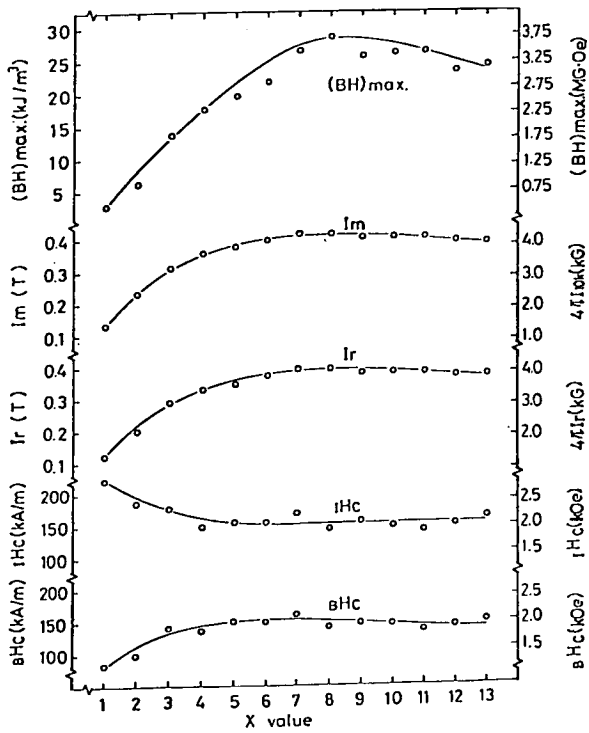


Fig. 1 Effect of X value on magnetic properties of $\{(100-X)(\text{CaO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3)\}\{X(70\% \text{La}_2\text{O}_3)\}$ compounds. S. S. C.: $1225^\circ\text{C}\times 1\text{h}$. M. T.: 35h. S. C.: $1250^\circ\text{C}\times 0.5\text{h}$

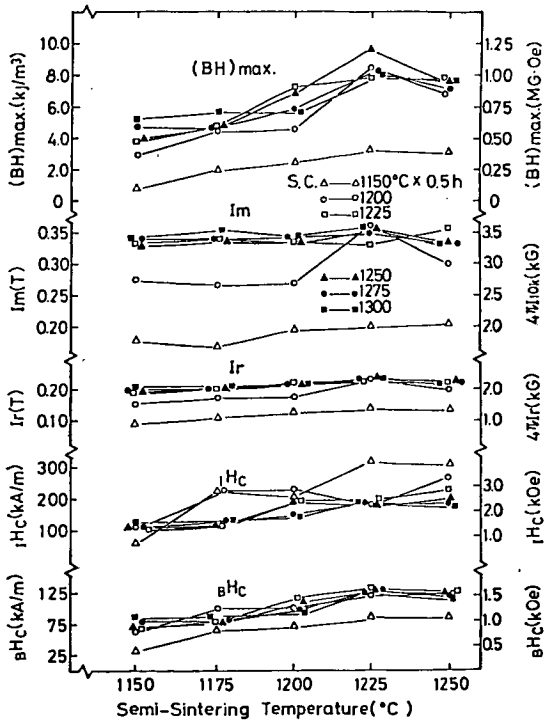


Fig. 2 Effect of semi-sintering temperature on magnetic properties of $\{93(\text{CaO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3)\}\{7(\text{La}_2\text{O}_3)\}$ compounds at various sintering temperatures.

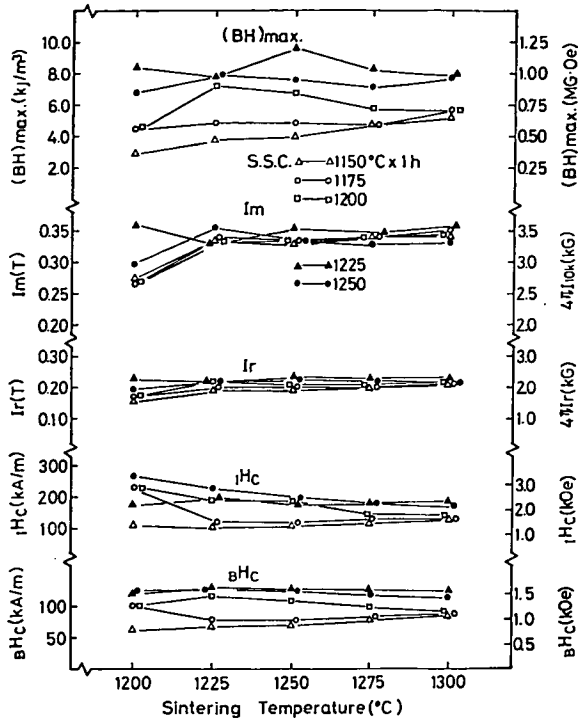


Fig. 3 Effect of sintering temperature on magnetic properties of $\{93(\text{CaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3)\}\{70\% \text{La}_2\text{O}_3\}$ compounds.

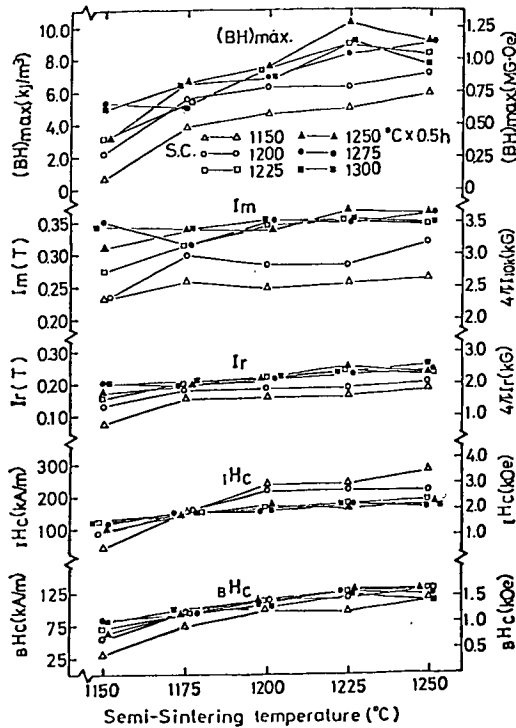


Fig. 4 Effect of semi-sintering temperature on magnetic properties of $\{92(\text{CaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3)\}\{8(70\% \text{La}_2\text{O}_3)\}$ compounds at various sintering temperatures. M. T.: 30h

ぼす影響を見たものである。図より I_m , I_r は 1225°C 以上の本焼成温度ではそれほど大きな変化はなく、それぞれ I_m 0.35T, I_r 0.24T 前後の値を示している。 iH_c は 1150°C , 1175°C 仮焼成の試料を除いて、本焼成温度の上昇にともなって減少する傾向にある。 BH_c は仮焼成温度が 1225°C 以上の試料では、本焼成温度にそれほど影響を受けずにはほぼ 104kA/m の値をとる。 $(BH)_{\text{max}}$ は 1150°C , 1175°C 仮焼成試料では本焼成温度の上昇にともなって増加する傾向にあるが、値は 7kJ/m^3 程度でそれほど大きくない。 1200°C , 1225°C 仮焼成試料では、本焼成温度がそれぞれ 1225°C , 1250°C で最大値をとり、以後減少する傾向にある。 1250°C 仮焼成試料は 1225°C 本焼成で最大値をとり、 1250°C 以上の本焼成では若干減少する傾向を示しているが、それほど大きな変化はない。これら磁石の最高の値は 1225°C 仮焼成の試料で、 1250°C 本焼成で 9.6kJ/m^3 の高い値を示す。

Fig. 4 は等方性 $\{92(\text{CaO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3)\}\{8(70\%\text{La}_2\text{O}_3)\}$ 磁石の仮焼成温度の磁気特性に及ぼす影響を見たものである。図からみられるように I_m , I_r は本焼成温度により若干異なるが、ほぼ仮焼成温度が上昇するにつれて、増加する傾向を示している。 iH_c , BH_c についても I_m , I_r と同様の傾向を示しており、 1200°C 以上の仮焼成で本焼成温度が 1225°C 以上の試料ではそれほど大きな増加はなく、 iH_c , BH_c はそれぞれ 175kA/m , 131kA/m 程度の値を示している。 $(BH)_{\text{max}}$ は仮焼成温度が $1150\sim 1225^\circ\text{C}$ までは各本焼成温度の試料は、仮焼成温度の上昇にともない増加する傾向を示し、 1250°C 仮焼成試料では、本焼成温度が高くなると下がる傾向にある。これらの結果も Fig. 2 に見られるように等方性磁石の性能として Ba, Sr 系と同等の値を得るためには、仮焼成温度は 1200°C 以上必要であることが知られる。

Fig. 5 は等方性 $\{92(\text{CaO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3)\}\{8(70\%\text{La}_2\text{O}_3)\}$ 磁石の本焼成温度の磁気特性に及ぼす影響を見たものである。図からわかるように I_m , I_r は本焼成温度の上昇にともなって、増加する傾向にある。 iH_c , BH_c は 1150°C 仮焼成試料を除いて、各仮焼成試料は本焼成温度の上昇にともなって減少する傾向にある。 $(BH)_{\text{max}}$ は仮焼成温度により最大値が得られる本焼成温度は異なるが、 1225°C 仮焼成試料では 1250°C 本焼成で、 1250°C 仮焼成温度ではで最大値が得られる。これら 1225°C , 1250°C 仮焼成試料では本焼成温度が 1225°C 以上で 8.9kJ/m^3 以上の値を示し、等方性磁石として優れた値を示している。

以上 Fig. 2~Fig. 4 の結果からこれら系の等方性磁石の最適仮焼成温度は 1225°C と高い温度が要求される。そこで、これらの原因を明らかにするために、 $\{92(\text{CaO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3)\}\{8(70\%\text{La}_2\text{O}_3)\}$ の組成において仮焼成温度を $900\sim 1250^\circ\text{C}$ まで変化させた試料について粉末の X線回折を行なった (Fig. 6)。この図から知られるように $900\sim 1250^\circ\text{C}$ の仮焼成試料では $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 化合物の面からの反射が多く、六方晶面からの反射はほとんど見られない。このことはこれら化合物の反応生成が Ba, Sr 系フェライトのそれらに比較して遅く、このためさらに高い温度での反応が要求されることがわかる。

Fig. 7 は等方性 $\{92(\text{CaO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3)\}\{8(70\%\text{La}_2\text{O}_3)\}$ 磁石の本焼成温度の密度、収縮率に及ぼす影響を見たものである。図から知られるように密度、収縮率ともに本焼成温度の上昇とともに増加する傾向にあり、 1275°C 本焼成以上でほぼ一定となり、密度は 4.95Mg/m^3 収縮

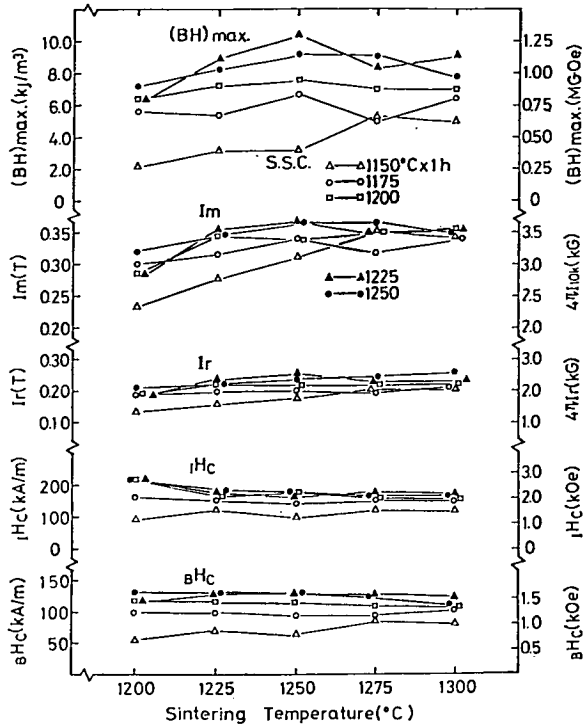


Fig. 5 Effect of sintering temperature on magnetic properties of $\{92 (\text{CaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3)\}\{8 (70\% \text{La}_2\text{O}_3)\}$ compounds.

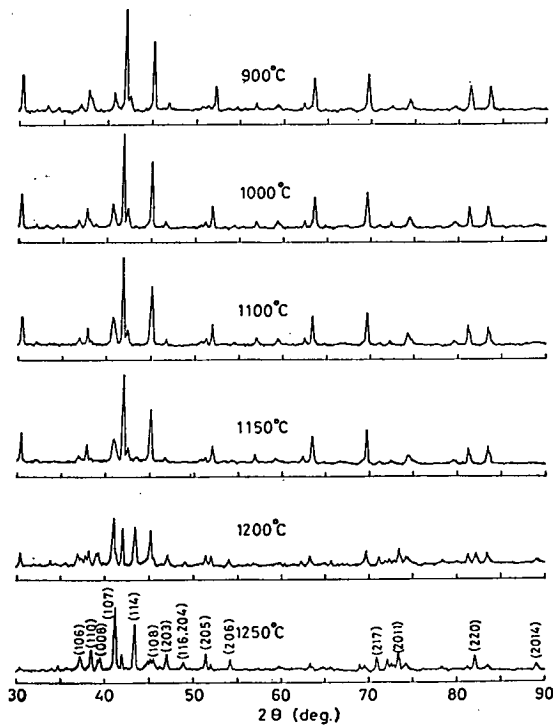


Fig. 6 X-ray diffraction patterns of $\{92 (\text{CaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3)\}\{8 (70\% \text{La}_2\text{O}_3)\}$ compounds.

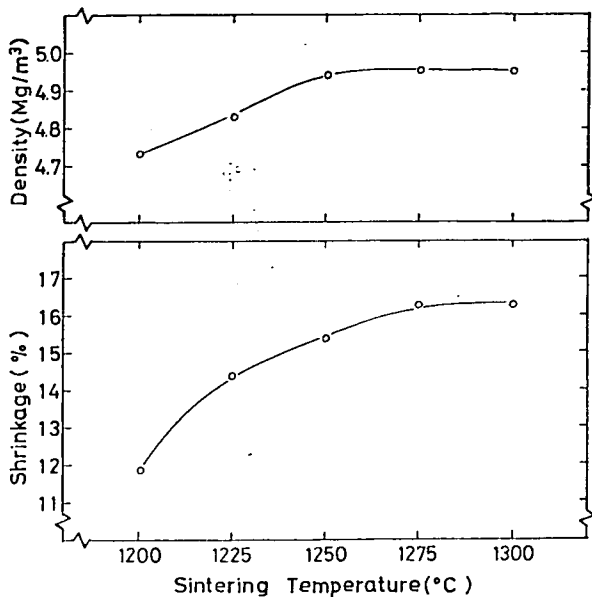


Fig. 7 Effect of sintering temperature on shrinkage and density of sintered $\{92 (\text{CaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3)\} \{8 (70\% \text{La}_2\text{O}_3)\}$ compounds.
S. S. C. : 1225°C × 1 h, M. T. : 30h

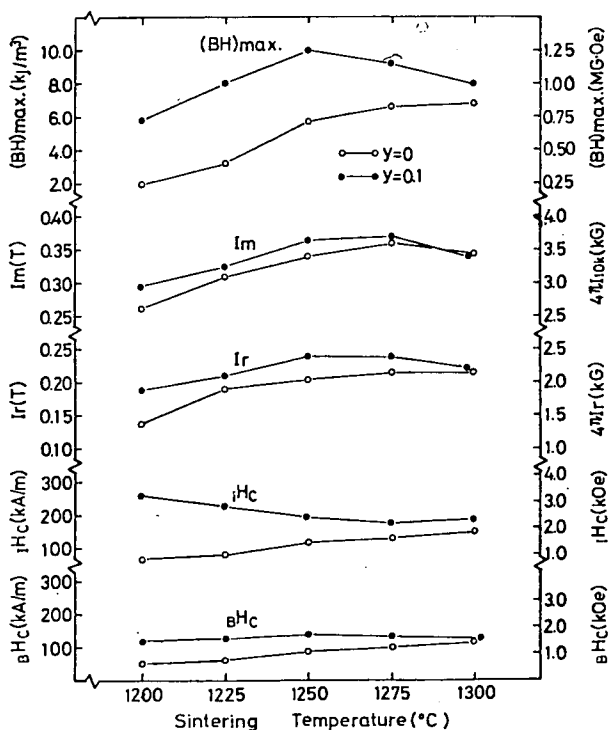


Fig. 8 Effect of sintering temperature on magnetic properties of $\{92 (\text{CaO}_{1-y} \cdot \text{SrO}_y \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3)\} \{8 (70\% \text{La}_2\text{O}_3)\}$ compounds at various y value. S. S. C. : 1000°C × 1 h

率は16.2%である。

3-2 Ca-La-Nb-Sr 系フェライト磁石

前述のように、等方性 Ca-La-Nd 系フェライト磁石では $\{92(\text{CaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3)\} \{8(70\%\text{La}_2\text{O}_3)\}$ の組成で最高の磁石特性が得られたが、Ca-La-Nd 系フェライト磁石で (BH) max. が 8 kJ/m^3 以上の値を得るためには、仮焼成温度を 1200°C 以上にすることが必要である。そこで、磁石特性の向上と、仮焼成温度を Ba, Sr 系フェライトと同様の温度まで低下させることを目的として、Ca-La-Nd 系フェライト磁石の CaO の一部を SrO で置換した場合は磁石特性について検討した。

Fig. 8 は等方性 $\{92(\text{CaO}_{1-y}\text{SrO}_y \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3)\} \{8(70\%\text{La}_2\text{O}_3)\}$ 磁石で $y=0, 0.1$ のときの本焼成温度の磁気特性に及ぼす影響を見たものである。仮焼成温度は 1000°C で行なった。図から明らかなように磁気特性は $I_m, I_r, iH_c, \text{BH max.}$ は全て $y=0$ に比較して $y=0.1$ の組成の磁石が優れていることが知られる。本焼成温度と磁気特性については、 I_m, I_r は $y=0, y=0.1$ の組成とも本焼成温度が上がるにつれて増加する傾向にあるが、 1300°C 本焼成試料では若干下がる傾向にある。 iH_c については $y=0$ の試料では本焼成温度が上がるにつれて増加する傾向を示し、 $y=0.1$ の組成では逆に下がる傾向を示している。これらの結果は $y=0.1$ の組成では普通の粉末冶金で作られる磁石のように、本焼成温度が上がるにつれて空隙が減り、密度が上がり iH_c が減るということで説明できる。しかし、 $y=0$ は仮焼成温度が 1000°C と低いために、本焼成温度での化合物生成反応が大きく影響して iH_c は上がるものと考えられる。 BH max. については $y=0, 0.1$ の組成とも本焼成温度が上がるにつれ上昇する傾向を示している。 (BH) max. については、 $y=0$ の試料では本焼成温度が高くなるにつれて増加の一途をたどっているが、その値は低い。 $y=0.1$ の試料では 1250°C 本焼成までは上昇し、それ以上の温度では下がる傾向を示している。この図から知られるように (BH) max. は $y=0$ の最大値は 1300°C 本焼成試料で 6.76 kJ/m^3 、 $y=0.1$ の最大値は 1250°C 本焼成試料で 9.95 kJ/m^3 を示し、 $y=0$ の組成に比べ約 1.5 倍もの高い値をとり、磁石特性が向上していることが知られる。そこで次に $y=0 \sim 1.0$ まで変化した場合の磁気特性について、仮焼成温度を 1000°C 一定として実験検討した。

Fig. 6 は等方性 $\{92(\text{CaO}_{1-y}\text{SrO}_y \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3)\} \{8(70\%\text{La}_2\text{O}_3)\}$ 磁石の組成と磁気特性の関係を見たものである。図より I_m, I_r は $1200^\circ\text{C}, 1225^\circ\text{C}$ 本焼成試料を除いて $y=0.1 \sim 0.9$ までの組成ではそれほど大きな変化がなく、 $I_m 0.35 \sim 0.37 \text{ T}, I_r 0.22 \sim 0.24 \text{ T}$ の値を示している。 iH_c は $y=0.1 \sim 0.5$ までの組成は本焼成温度により絶対値は異なるが、ほぼ一定である。 BH max. は $y=0.1 \sim 0.9$ までの組成で本焼成温度のいかんにかかわらずほぼ一定の 140 kJ/m^3 の値を示し、 $y=1.0$ の組成では $y=0$ 若干下がる。 (BH) max. は $y=0.1 \sim 0.9$ の組成では $y=0$ の組成に比べいずれの本焼成温度の試料でも高い値を示し、CaO を SrO 置換した効果が顕著にあらわれている。 $y=1.0$ の組成では $\text{(BH) max.}, I_m, I_r$ が低く、 iH_c が大きい値を示している。これはこの組成で化合物の反応生成温度が高いため、 1000°C の仮焼成温度では化合物反応が進まないためと考えられる。

Fig. 10 は $\{99(\text{CaO}_{1-y}\text{SrO}_y \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3)\} \{8(70\% \text{La}_2\text{O}_3)\}$ の組成とキュリー温度の関係を示したものである。図からわかるように $y=0 \sim 0.4$ まではそれほど変化しないが、 $y=0.5$ 以上では大きく変化し、 $y=1.0$ では 469.5°C の値をとる。このことは SrO が Ca 系フェライトに置換固溶するためと考えられる。

Fig. 11 は $\{\text{CaO}_{1-y}\text{SrO}_y \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\} \{8(70\% \text{La}_2\text{O}_3)\}$ の粉末の X 線回折図形を示している。これら供試料は 1000°C で仮焼成し、本焼成を 1250°C で行なったものである。図から知られるように $y=0 \sim 1.0$ までに変化させた試料の結晶形はマグネトプランバイト単相であることが知られる。また、これらの格子定数を求めると Fig. 12 のように CaO を SrO で置換してゆくと、六方晶形の a 軸はほとんど変化しないが、c 軸は長くなる傾向がある。

Fig. 13 は等方性 $\{92(\text{CaO}_{1-y}\text{SrO}_y \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3)\} \{8(70\% \text{La}_2\text{O}_3)\}$ の組成と収縮率、本焼成後の密度の関係を示したものである。試料の製造条件は Fig. 12 に示したものと同様である。図から知られるように収縮率、密度とも $y=0.1 \sim 0.8$ までの組成ではそれほど大きな変化がなく、それぞれ 15.6% 、 4.96Mg/m^3 程度の値をとる。 $y=$

$0.9, 1.0$ の組成では収縮率、密度とも減少する傾向にある。これらは前述の磁気特性のところで述べたように、化合物の生成反応速度が遅いように思われる。

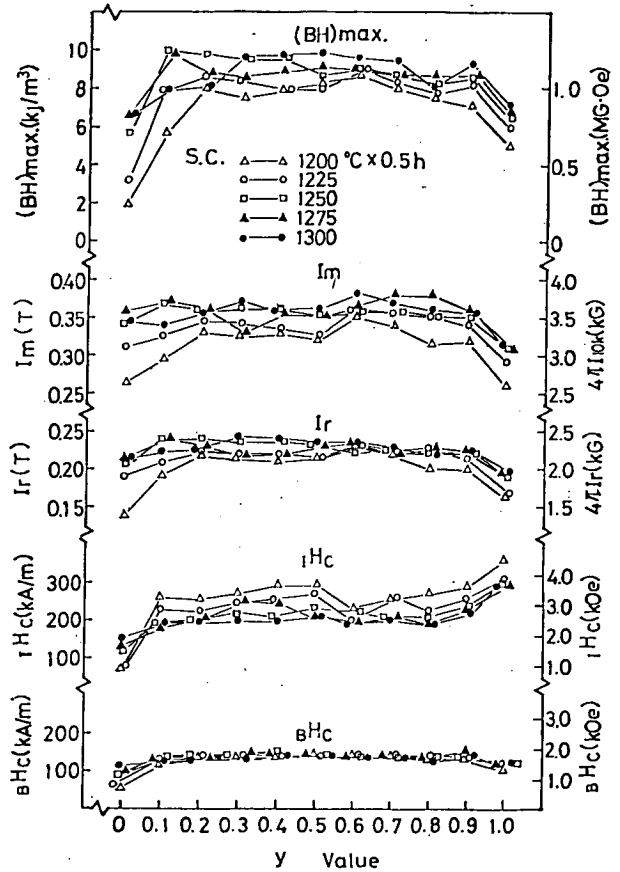


Fig. 9 Effect of y value on magnetic properties of $\{92(\text{CaO}_{1-y}\text{SrO}_y \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3)\} \{8(70\% \text{La}_2\text{O}_3)\}$ compounds at various sintering temperatures. S. S. C. $100^\circ\text{C} \times 1 \text{h}$, M. T.: 30h

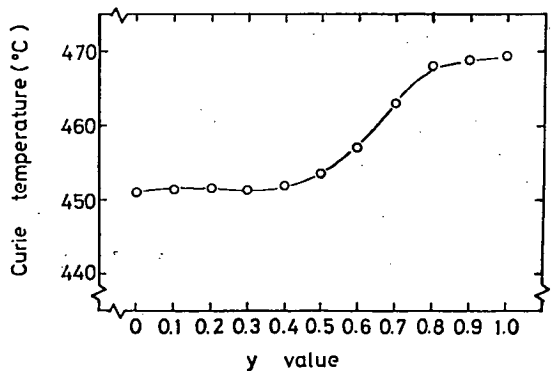


Fig. 10 Curie temperature of $\{92(\text{CaO}_{1-y}\text{SrO}_y \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3)\} \{8(70\% \text{La}_2\text{O}_3)\}$ compounds.

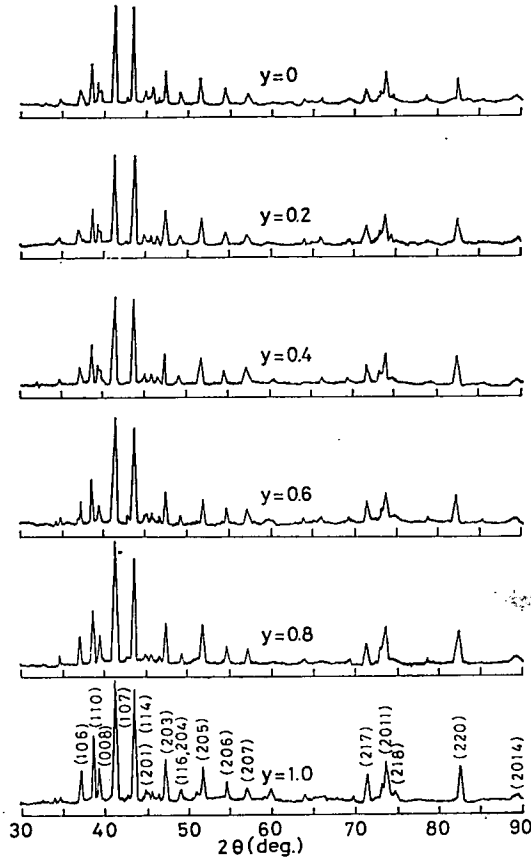


Fig. 11 X-ray diffraction patterns of $\{92(\text{CaO}_{1-y}\text{SrO}_y \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3)\} \{8(70\% \text{La}_2\text{O}_3)\}$ compounds.

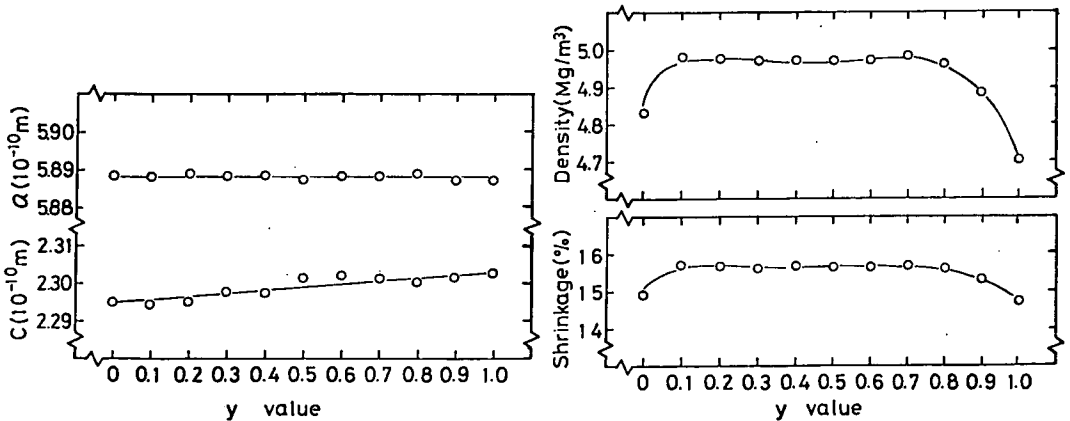


Fig. 12 Lattice constant of $\{92(\text{CaO}_{1-y} \cdot \text{SrO}_y \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3)\} \{8(70\% \text{La}_2\text{O}_3)\}$ compounds.

Fig. 13 Density and shrinkage of sintered $\{92(\text{CaO}_{1-y}\text{SrO}_y \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3)\} \{8(70\% \text{La}_2\text{O}_3)\}$ compounds. (S. S. C. : 1000°C × 1h in O₂, S. C. : 1250°C × 0.5h in O₂, M. T. : 30h).

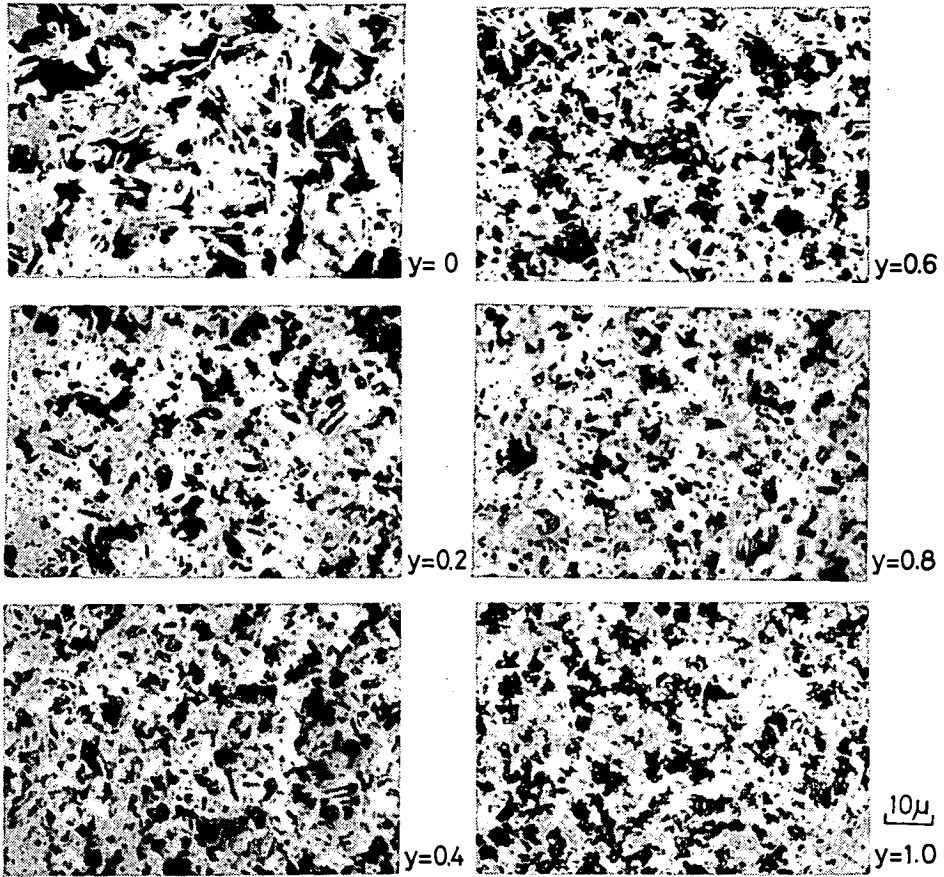


Photo. 1 Microstructures of $\{92 (\text{CaO}_{1-y} \cdot \text{SrO}_y \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3)\} \{8 (70\% \text{La}_2\text{O}_3)\}$ compounds.
 S. S. C. : $1000^\circ\text{C} \times 1 \text{ h}$, S. C. : $1250^\circ\text{C} \times 0.5 \text{ h}$, M. T. : 30h

Photo. 1 は等方性 $\{92 (\text{CaO}_{1-y}\text{SrO}_y \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3)\} \{8 (70\% \text{La}_2\text{O}_3)\}$ 磁石においてそれぞれ $y = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ の組成の組織写真を示したものである。なお、これら試料は 1000°C で仮焼成し、 1250°C で本焼成したものである。写真から見られるように、組成による組織は変化はあまりなく、異方性試料で見られたように、CaO を SrO で置換したフェライト磁石は若干結晶粒が小さくなっていることが知られる。

Photo. 2 は等方性 $\{92 (\text{CaO}_{0.9}\text{SrO}_{0.1} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3)\} \{8 (70\% \text{La}_2\text{O}_3)\}$ 磁石の本焼成温度を変化させたときの組織写真をみたのである。写真より知られるように本焼成温度が高くなっても Ca-La 系のように結晶成長しないことが知られる。これらの原因は 70% La_2O_3 粉末に含まれている Nd_2O_3 に起因していると考えられるがその機構の詳細については検討中である。

4. 結 言

- 1) 等方性 $\{93 (\text{CaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3)\} \{7 (70\% \text{La}_2\text{O}_3)\}$, $\{92 (\text{CaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3)\} \{8 (70\% \text{La}_2\text{O}_3)\}$

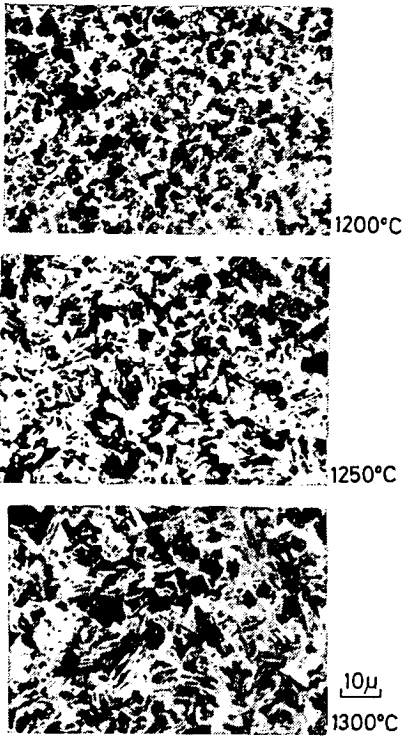


Photo. 2 Microstructures of $\{92 (\text{CaO}_{0.9}\cdot\text{SrO}_{0.1}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3)\} \{8 (70\% \text{La}_2\text{O}_3)\}$ sintered at various temperatures. S.S.C. $1000^\circ\text{C} \times 1\text{h}$, M.T.: 30h

磁石は、仮焼成温度が 1200°C 以上でないと、Ba, Sr 系フェライトと同等の磁石特性は得られない。

2) 等方性 Ca-La-Nd 系のフェライト磁石の最高の特性が得られた組成、製造条件さらに磁石特性は次のようである。

組成： $\{92 (\text{CaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3)\} \{8 (70\% \text{La}_2\text{O}_3)\}$ 仮焼成条件： $1250^\circ\text{C} \times 1\text{h}$ 、本焼成条件： $1250^\circ\text{C} \times 0.5\text{h}$ 磁石特性： $I_m=0.370\text{T}$ 、 $I_r=0.255\text{T}$ 、 $i\text{Hc}=165.5\text{kA/m}$ 、 $v\text{Hc}=131.3\text{kA/m}$ 、 $(\text{BH})_{\text{max.}}=10.35\text{kJ/m}^3$

3) 等方性 $\{92 (\text{CaO}_{1-y}\text{SrO}_y \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3)\} \{8 (70\% \text{La}_2\text{O}_3)\}$ フェライト磁石では (a) CaO を少量の SrO で置換することにより磁石特性は向上し、仮焼成温度を 1000°C まで低くすることができる。(b) キュリー温度は SrO 置換量が多くなるにつれ上昇する。(a) X線回折の結果格子定数 a は SrO 置換量が多くなってもそれほど変化ないが c は徐々に増加する傾向にある。

おわりに、本実験に御教示いただいた本学川口寅之輔教授、並びに永倉充教授に深甚の謝意を表し、また、70% La_2O_3 粉末を御提供いただいた三徳金

属工業大町良治博士に厚くお礼申し上げます。

なお、本研究の一部は昭和54年度明治大学科学技術研究所国内研究費によって行なわれたものであることを付記しておきます。

参 考 文 献

- 1) 山元, 川口, 永倉: 粉体粉末冶金協会昭和50年秋季大会講演概要集 p. 78.
- 2) 山元, 川口, 永倉: 粉体および粉末冶金誌, 25(1978), 236.
- 3) 山元, 川口, 永倉, 小林: 粉体および粉末冶金誌, 25 (1978), 242.
- 4) 山元: 明治大学科学技術研究所紀要, 17 (1978), 5-1.
- 5) H. Yamamoto, T. Kawaguchi and M. Nagakura: IEEE Trans. on Mag., MAG-15 (1979), 1141.
- 6) 山元: 明治大学科学技術研究所紀要, 18 (1979), 6-1.
- 7) 山元, 小林: 明治大学工学部研究報告, 36 (1979), 63.
- 8) 山元: 明治大学工学部研究報告, 38 (1980), 93.
- 9) 山元, 川口, 永倉: 粉体および粉末冶金誌, 27 (1980), 171.