

六方晶系 Pb フェライト磁石はなぜ他の M 型フェライトに比して磁石性能が低いのか

羽田 紘一^{*1}・浅野 輝^{*2}

Why hexagonal Pb-ferrite magnets inferior to other Magnetoplumbite type ferrites

Koichi HANEDA and Akira ASANO

Department of Information Technology and Electronics, Faculty of Science and Engineering, Ishinomaki
Senshu University, Ishinomaki 986-8580

Abstract

The possible origin of why the hexagonal Pb-ferrite magnet is inferior to other magnetoplumbite type ferrites, such as Ba-ferrite and Sr-ferrite magnets, has been examined, nevertheless all of them belong to the same crystal structure and their chemical formula is commonly represented by $M\text{-Fe}_{12}\text{O}_{19}$ where non-magnetic M ion can merely be replaced by Pb, Ba, or Sr and magnetic ion is confined to Fe.

1 緒言

1-1 M 型フェライトとは

永久磁石として現在広範な用途を有している Ba-フェライト ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) は、1950 年代初期に登場した磁石⁽¹⁾で、その登場に至る経緯は Adelsköld が結晶構造を明らかにし、Went et al がその磁性を研究してから、当時の立方晶系 OP (Oxide Permanent) 磁石をはるかに凌ぐ第 2 の酸化物永久磁石として開発され今日に至っている。天然鉱物マグネトプランバイト ($\text{PbFe}_{7.5}\text{-Mn}_{3.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{19}$) と同一の結晶構造 $D_{6h}4\text{-P6/mmc}$ に属するところからマグネトプランバイト型 (M 型) 構造を持つ六方晶系フェリ磁性体として知られている。六方晶系フェライトには永久磁石性能を有する M 型フェライトの他に、高周波用磁心素子材料としてフェロックスプレーナーの名称で呼ばれる W、Y、Z、X 型および U 型フェライトが知られている⁽²⁾。M 型フェライトは六方晶の結晶軸のうち c 軸方向が磁化容易方向であるのに対し、フェロックスプレーナーは c 軸が磁化困難軸で c 面内に結晶異方性がある。

このマグネトプランバイト型構造を持つ六方晶系フェリ磁性体磁石には、Ba-フェライト (Ba-

$\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}=\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) の他に Sr-フェライト ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}=\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) および Pb-フェライト ($\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}=\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) 磁石が基本組成物質として知られている。今日では、Ba-フェライト磁石よりもコストおよび性能がより高めの Sr-フェライト磁石が実用化され、Ba-フェライト磁石と共に相応する用途には広範に使用されている。

1-2 M 型フェライトの磁気の起因

Went らは Néel のフェリ磁性理論と Anderson の超交換理論に基づいて $\text{MO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Pb}$) の 0 K における飽和磁化値を求めている⁽²⁾。それによれば、この物質の磁性は 1 分子中に存在する 12 個の Fe^{3+} イオン中、8 個 (2a site 1 ヶ、12k site 6 ヶ、2b site 1 ヶ) と 4 個 ($4f_1$ site 2 ヶ、 $4f_2$ site 2 ヶ) が互いに逆向きのスピンを持ち差し引き 4 個分の磁気モーメントが観測され、 Fe^{3+} イオン 1 個は $5\mu_B$ の磁気モーメントをもつから 1 分子あたり $20\mu_B$ の磁気モーメントをもつことになるというものである。M 型フェライトを構成する Fe イオン以外は、M イオンの如何にかかわらずいずれも磁気を有しない

^{*1} 羽田紘一、石巻専修大学理工学部情報電子工学科教授

^{*2} 浅野 輝、石巻専修大学理工学部情報電子工学科 2010 年卒

ことからこれらの物質の磁気の起因には直接の関与はないことが知られている。

1-3 M 型フェライトの永久磁石性能

Pb フェライト ($\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$) は Ba-フェライト磁石や Sr-フェライト磁石に比して磁石特性的には見劣りするために磁石材料としてはこれまでほとんど登場してはいない。

Pb フェライト ($\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$) は Ba フェライト ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) や Sr フェライト ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) と同一の結晶構造であるが、磁氣的性質において Pb フェライトの結晶磁気異方性定数や飽和磁化値は両者に比して低く、したがって結晶磁気異方性磁界や保磁力値もそれに伴い低い値を有している。このために磁石特性的には見劣りするために磁石材料として実用化されることはこれまでほとんどなかった。

本稿では、 $\text{MO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Pb}$) において、いずれも同一の結晶構造であり、しかもこれらの物質の磁気の起因は共通的に 1 分子中に存在する 12 個の Fe^{3+} イオンに限定されるにもかかわらず、M イオンの種別で磁氣的性質においてかような違いが生じているのかについて知見を得る目的で若干の実験的検討を行った結果を記述するものである。

2 Pb フェライト ($\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}=\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) についての粉末冶金実験

2-1 $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) 相単一相の生成実験

$\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ の M 型フェライト相の単一相を得る目的で、 $\text{PbO}-n\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系の検証を行った。すなわち、Pb フェライトの生成にあたり、原料試薬の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の配合比に関して、化学量論的組成の $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}=\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ の組成比から、 $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}=\text{PbO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ と見立て n をパラメータにして実験を試みた。X 線回折測定の結果を Fig. 1 に示す。 $n=4.5$ 以外はいずれも原料試薬に用いた $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の回折線がシャープなピークとして明瞭に検出されており、過剰な仕込み量であるといえる。

このように $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ の M 型フェライト相単一相を得る目的で行った X 線回折測定の結果では、

原料試薬の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の配合比を $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}=\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ の組成から $\text{PbO} \cdot 4.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ に減量することで、未反応の残存 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の痕跡成分が検出されなくなることが明らかとなった。

これらの試料について磁化測定を行った結果を Fig. 2 に示す。保磁力値 H_c には n の値でさほどの変化が見られていないのに対し、飽和磁化値 σ_s は $n=4.5$ で高い値を示しており $n=6$ に近づくにつれて著しい減少が見られ、 $n=4.5$ 以外の試料では非磁性の未反応残存 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相の混在を示している X 線回折測定と呼応する結果である。

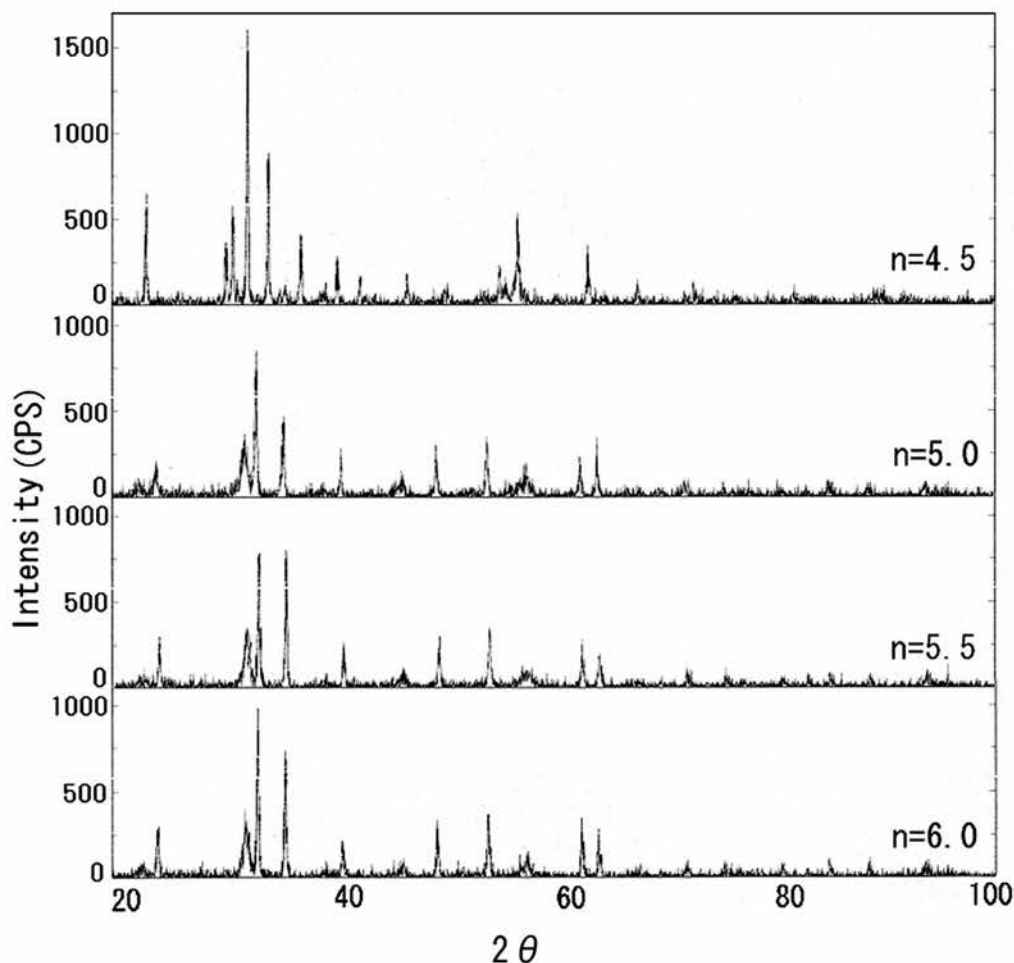
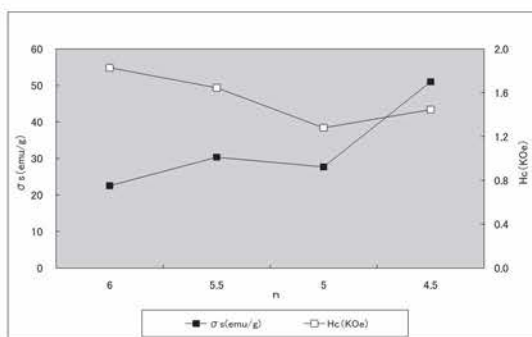
2-2 $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) の Fe イオンの置換実験

上述の実験結果より、Pb-フェライト ($\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$) の単一相は、 $\text{PbO} \cdot 4.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ の仕込み組成で得られることが明らかとなった。これをふまえて検証を更に進める目的で、 $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) を構成する Fe イオンを、他の 3 価イオンで置き換えた Pb フェライト置換体を合成する実験を試みた。置き換えに用いる 3 価イオンとして、M 型フェライトでの置換体生成の報告が多々ある Al イオンを選定した⁽³⁻⁵⁾。

Al 置換 Pb-フェライト ($\text{PbFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$) 合成に当たっての原料試薬の配合においては、 $\text{PbO} \cdot 4.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ を基準として Fe イオンへの Al イオンの置換量 x の設定を行った。すなわち $\text{PbO} \cdot (4.5-x/2)\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (x/2)\text{Al}_2\text{O}_3$ の化学式を想定して仕込みの配合組成を設定した。

Fig. 3 は、 900°C で 2 時間反応させて得た固相反応 Al 置換 Pb-フェライト ($\text{PbFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$) 反応粉末についての X 線回折測定の結果で、Al 置換量 $x=4\sim 5$ あたりまでは $x=0$ のプロファイルと大差はなく Al イオンは広く固溶 (Fe イオンとの置換) していると思われるものと思われる。

Fig. 4 はそれらの Al 置換 Pb フェライトの磁気特性のデータで、保磁力値 H_c 、飽和磁化値 σ_s を、 Al^{3+} の置換量 x に対してプロットした結果である。置換量が多くなるにつれて、飽和磁化値は著しく減少するも保磁力値には大きな増加がみられる。前報⁽⁵⁾ で述べた Al 置換 Ba フェライトや Al 置換 Sr フェライトの場合と同様の結果と

Fig. 1 X-ray diffraction pattern taken using Cu K α radiation for the series of $\text{PbO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ Fig. 2 Saturation magnetization σ_s and intrinsic coercive force H_c for the series of $\text{PbO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$

いえ、Al イオンの固溶 (Fe イオンとの置換) が行われており、Pb フェライトでも Al 置換によ

り結晶磁気異方性磁界の増大が伺える。

一方、これらの試料と対比的に、置換体合成に際して $\text{PbO} \cdot 4.5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (x/2)\text{Al}_2\text{O}_3$ の化学式を想定して仕込みの配合組成を設定し、同様な実験をして得られた結果を Fig. 5 に示す。仕込みの Al 量が多くなっても、飽和磁化値はさほど減少しない反面、保磁力値にも大きな増加はみられない。すなわち Fig. 4 で得られたような Pb フェライトへの Al イオンの固溶 (Fe イオンとの置換) は認められないといえる。化学量論的組成である $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19} = \text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ であるにもかかわらず、上の想定化学式の $(x/2)\text{Al}_2\text{O}_3$ 分は Pb-フェライト相に固溶し得ない余剰分になっているといえる。

六方晶系 Pb フェライト磁石はなぜ他の M 型フェライトに比して磁石性能が低いのか

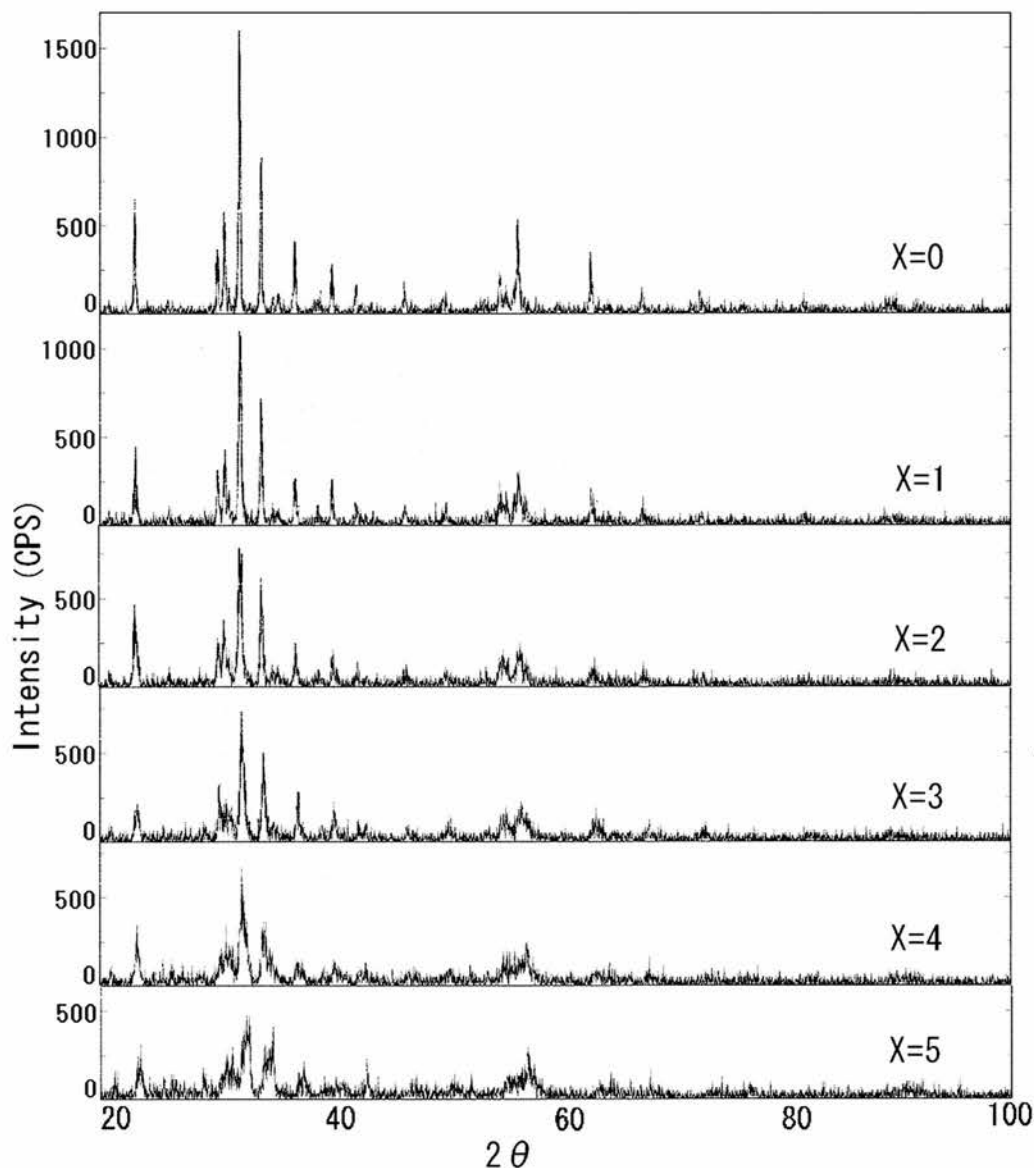


Fig. 3 X-ray diffraction pattern taken using Cu K α radiation for the series of $\text{PbFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ under the chemical formula of $\text{PbO} \cdot (4.5-x/2) \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x/2 \text{Al}_2\text{O}_3$.

これらのことより、Pb-フェライト ($\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$) 単一相 = $\text{PbO} \cdot 4.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ で実現されているといえ、この組成が主相として化学量論的組成の $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19} = \text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 相を含有しているものと考えられる。したがって副相としては、X 線回折では六方晶系 M 型相と識別が困難な、PbO : $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1 : 6$ よりも PbO 過剰比の非磁性相

もしくは弱磁性相 (六方晶) を相当量混在していると考えたと理解できる結果である。

$\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19} = \text{PbO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ において $n=4.5$ という値は、Ba フェライトや Sr フェライト単一相が $n=5 \sim 6$ で実現されているのに比較して低い値であり、副相の混在の割合が多いということであり、本来の M 型相の磁性が希釈される傾向

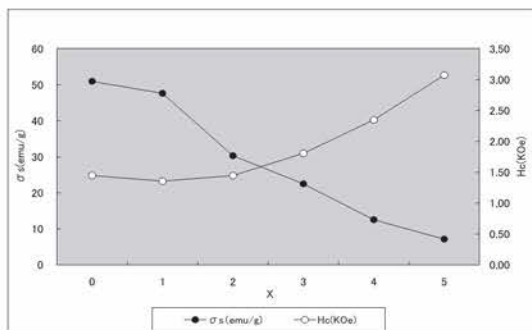


Fig. 4 Saturation magnetization σ_s and intrinsic coercive force H_c for the series of $\text{PbFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ under the chemical formula of $\text{PbO} \cdot (4.5-x/2) \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x/2\text{Al}_2\text{O}_3$.

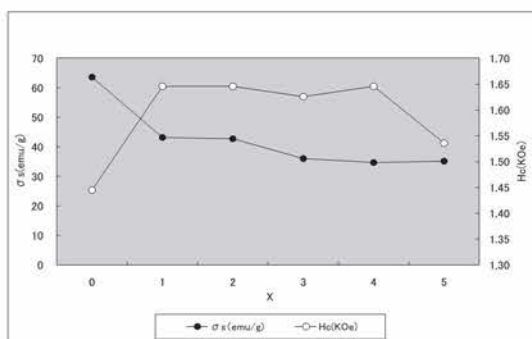


Fig. 5 Saturation magnetization σ_s and intrinsic coercive force H_c for the series of $\text{PbFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ under the chemical formula of $\text{PbO} \cdot 4.5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x/2\text{Al}_2\text{O}_3$.

にあることを意味している。

3 MO-Fe₂O₃ 系における M 型フェライト (MO-6Fe₂O₃) 相の他相への固溶

MO-Fe₂O₃ 系の状態図に関しては 1960 年代より数多い報告がある⁽¹⁾。このうち MO・6Fe₂O₃ 相、すなわち BaO・6Fe₂O₃、SrO・6Fe₂O₃、PbO・6Fe₂O₃ の M 型フェライト相を中心に言及すると、細部での異論はあるものの、M=Ba の場合には、六方晶の反強磁性相 BaO・Fe₂O₃ への固溶、M=Sr の場合には、3SrO・2Fe₂O₃ 相への若干の固溶、また M=Pb の場合には、PbM の生成過程において中間生成物 2PbO・Fe₂O₃ もしくは PbO・2Fe₂O₃ を経ての生成であるところから両者への固溶の可能性が言及されている。

これらの相への M 相の固溶限は、Fe₂O₃/MO 比にして、M=Ba, Sr の場合には比較的狭く、

M=Ba の場合で 5.7-6.0 (Batti 1960, Van Hook 1964) が、あるいは 5.8-6.0 (Stäblein and May 1969) やほとんど固溶なしの 6.0 (Reed and Fulrath 1973) が報告されているのに対し、M=Pb の場合にはやや広い固溶範囲の存在が言われており、高温領域での 5.0-6.0 から常温では 5.0 になる (Mountvala and Ravitz 1962) との報告がされている。2-1 および 2-2 で述べた実験結果と呼応していると思われる。このように MO-Fe₂O₃ 系において、M 相が他の非磁性六方晶相に多少とも固溶域を有していることが磁石特性に影響しているものと考えられる。

4 結言

PbFe₁₂O₁₉=PbO・nFe₂O₃ において n=4.5 という値は、Ba フェライトや Sr フェライト単一相が n=5.0-6.0 のうちの 6.0 近辺で実現されているのに比較して低い値であり、副相の混在の割合が多いということであり、本来の M 型 Pb フェライト相の磁性が弱められている傾向にあることを意味しているものと考えられる。1 分子式のうちの 4.5 Fe₂O₃ に対し 4.5/6 の PbO が M 相の形成に使われているとすると、すくなくとも残りの 1.5/6 の PbO すなわち 25-30 % の PbO は非磁性の副相の形成に関与していることになり、このことが他の M 型フェライトに比して磁石特性的に見劣りする要因の一つになっていると思われる。

一方、マグネトプランバイト型構造の Ba フェライト (BaFe₁₂O₁₉) や Sr フェライト (SrFe₁₂O₁₉) および Pb フェライト (PbFe₁₂O₁₉) には、いろいろな方法での単結晶育成が行われており、それらの化学分析のデータとの照合による定量的な検討を試みる必要がある。

文献

- (1) Kojima H (1982) Fundamental properties of hexagonal ferrites with magnetoplumbite structure, edited by Wohlfarth EP. Ferromagnetic materials. vol. 3 North-holland 305-391.
- (2) Smit J, Wijn HPJ (1959) Ferrites. Philips Technical Library, Eindhoven 177-210
- (3) van Uitert LG (1957) Magnetic induction and coercive force data on members of the series BaFe_{12-x}Al_x

六方晶系 Pb フェライト磁石はなぜ他の M 型フェライトに比して磁石性能が低いか

O₁₉ and related oxides. J. Appl. Phys. 28, 317

(4) Haneda K, Kojima H (1973) Intrinsic coercivity of substituted BaFe₁₂O₁₉. Japanese J. Appl. Phys. 12, 355-360

(5) Haneda K, Asano A, Takahashi N (2010) Fabrication of Al substituted Pb ferrite small particles for microwave absorbers. Bulletin of research report of Ishinomaki senshu university, 21,65-69