

## 特 集

## 人工鉱物：その製法と応用

## フェライト系磁性材料の製法と応用

## The Production and Application of Ferrite Magnetic Materials

上 田 俊 雄\*

Ueda Toshio

## 1. はじめに

フェライト系磁性材料は多種多様であるが、その機能性から磁気記録材料、永久磁石材料、軟質磁石材料、マイクロ波材料、磁歪材料等に大別される。

このような視点からフェライト系磁性材料を分類した例を図-1に示す。

ここで、図-1に示すこれら材料の登場年代を簡単に紹介する<sup>1)</sup>。

## (1) 磁気記録材料

: 針状 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $H_c \geq 300\text{Oe}$ )…1947年

: 針状 $\text{Co}-\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $H_c = 5750\text{Oe}$ )…1974年

## (2) 永久磁石材料

: Baフェライト ( $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ )…1952年

## (3) 軟質磁石材料

: MnZnフェライト ( $\text{Mn}-\text{Zn}-\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ )…1946年

## (4) マイクロ波材料

: ガーネット型フェライト ( $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ )…1956年

上記のように、1940～1960年にかけて各材料のオリジナルが登場している。その後、エレクトロニクスの驚異的な発展のなかで、それに伴う用途特性の高性能化要求ニーズは益々高まり、一方フェライト以外の競合材料の登場もあって、性能向上及びコストダウンを含めてトータルパフォーマンスの適正化が図られ、材

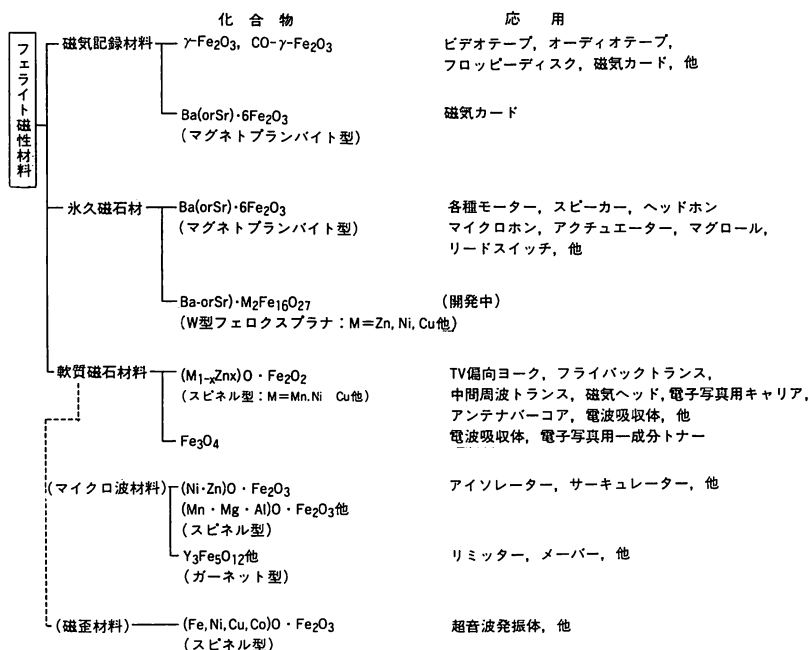


図-1 フェライト系磁性材料の機能性からの分類

\* 同和鉱業(株)新素材事業本部磁性材料研究所所長

料及び製造技術の開発が進められてきた。

以下に、各分野別に代表的な材料の製法を記載する。

## 2. 磁気記録用磁性材料の製法

### 2.1 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$

$\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ は、塗布型テープが開発されて以来保磁力が300～470Oeと小さいが、今なおオーディオのノーマルポジションカセットで使用されている。以下に、現在工業的に実施されている製法を例示する。

#### (1) 中和

一般的には、Fe原料としては硫酸第一鉄を用いて、同水溶液に水酸化ナトリウムを加えて水酸化第一鉄( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ )の沈澱を生成する。

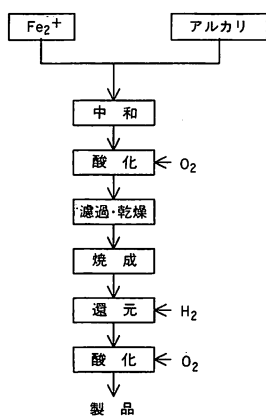


図-2  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 製法

#### (2) 酸化

上記で生成した $\text{Fe}(\text{OH})_2$ コロイド溶液は、酸化工程で、アルカリ当量、温度によって種々の生成物が生成する。図-3にこれらの状態図を示す。通常、同工

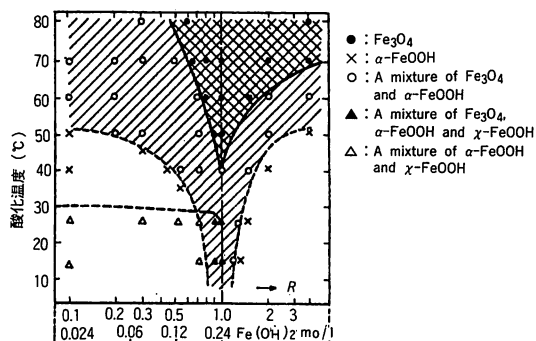


図-3  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ コロイド溶液の酸化反応による生成物<sup>2) 3)</sup> ( $R = 2 \text{NaOH}/\text{FeSO}_4$ )

程ではゲーサイト( $\alpha$ - $\text{FeOOH}$ )を得るが、製品 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の粒子サイズ、形状は同工程反応条件で決まり、核生成量、温度、pH、プロセス設備条件等で制御される。

#### (3) 焼成

同工程は、 $\alpha$ - $\text{FeOOH}$ から $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を生成する工程であり、同工程では原料 $\text{FeOOH}$ の針状性をいかに保持するか、又 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の内部ポアーの抑制が課題となる。

#### (4) 還元

針状 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を通常 $\text{H}_2$ 雰囲気中、300～400℃の温度範囲で $\text{Fe}_3\text{O}_4$ を生成させる

#### (5) 酸化

前工程で生成された $\text{Fe}_3\text{O}_4$ を大気中200～300℃で酸化し、 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を生成させる。

### 2.2 コバルト被着 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$

$\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ はその保磁力は300～400Oeで、高性能テープでは高保磁力が必要となった。この用途ニーズに対してCo固溶 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ が開発されたが、保磁力は500～700Oeと向上するがこの保磁力の温度依存性が大きく、転写特性に劣る等の欠点を有していた。

これらの欠点を克服するためコバルト被着 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ が開発された。現在のフェライト系としては主流である。同合成法を図-4に例示する<sup>4) 5)</sup>。

#### (1) 分散

$\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 粒子を分散させた懸濁液中に、 $\text{Co}_2$  + イオン、 $\text{Fe}_2$  + イオンを添加する。

#### (2) 中和

$\text{Co}_2$  + イオンと $\text{Fe}_2$  + イオンの水酸化物を共沈させ

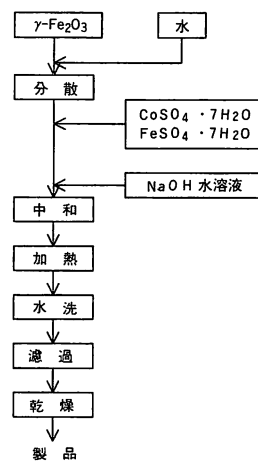


図-4 Coエピタキシャル $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 製法

る。

### (3)加熱

空气中40～90℃で2～10時間加熱することにより、コバルトフェライトを $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の表面に結晶成長させる。

上記工程条件については用途特性によって条件適正を行う。

## 3. 硬質磁性材料の製法：マグネトプランバイト型フェライト磁石の製法

### 3.1 一般的な製法

図-5に一般的な製造方法を例示するが、用途毎の要求品質、コスト等によって適正工程条件が決まる。以下各工程について簡単に説明する。

#### (1)原料

##### ①酸化鉄

純度、不純物、粒度、圧縮密度等の品質及びコストから選択され、現在、高品位の硫化鉄鉱及び鉄鋼酸洗工程で生ずる塩化鉄を原料とした酸化鉄が主流である。

##### ②炭酸塩

$\text{MCO}_3$  ( $\text{M}=\text{Ba}, \text{Sr}$ ) を使用する理由は、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の存在により約700～800℃の比較的低温で分解すること、大気中で安定であること、又、安価であることに

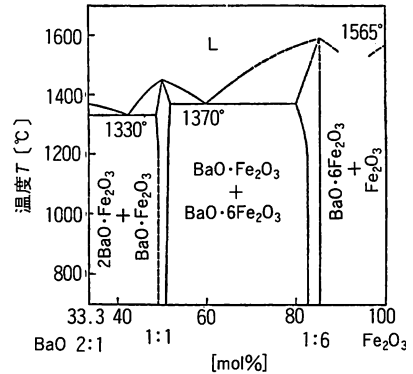


図-6 BaO- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系状態図<sup>6)7)</sup>

よる。

#### ③添加剤

用途特性から種類及び添加量が選択され多種に亘るが、メーカーの固有技術の1つでもある。

#### (2)組成比

フェライト磁石は $\text{M}$  ( $\text{Ba}, \text{Sr}$ )  $\text{O}$  と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の加熱固相反応によって生成されるため、同反応系の状態図が重要となる。状態図については、多くの研究者等によって報告されているが、図-6にその一例を示す。

同図によると $\text{M}$ 相の $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 側には固溶範囲がないが、このことは多くの研究者の一致した結論である。このため、 $\text{M}$ Orich側の固溶範囲を利用し、実際の製造ではモル比 ( $n$ ) は $n=5.0\sim 5.9$ の範囲で使われている。但し、次工程の混合精度を含めた他の工程条件と製品の特性から決定される。

#### (3)混合

フェライト化反応に重要な工程であり、均一化がポイントである。均一性、生産性、コスト等の要因からプロセス、設備が決定されメーカー固有技術の1つでもある。

#### (4)仮焼成

フェライト化反応によりマグネトプランバイト型化合物を生成する重要な工程であり、反応過程としては $\text{MCO}_3$ の分解、 $\text{MO}\rightarrow\text{Fe}_2\text{O}_3$ の拡散による $\text{MO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ の生成、次いで $\text{MO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\rightarrow\text{Fe}_2\text{O}_3$ により $\text{MO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ となる。

反応条件については基本的には、用途特性により決定されるが、他工程の設備・条件による適正化が図られる。設備としては、連続式、又は回分式キルンが多く用いられている。

#### (5)粉碎

用途特性により、粒度、粒度分布、形状が選択され

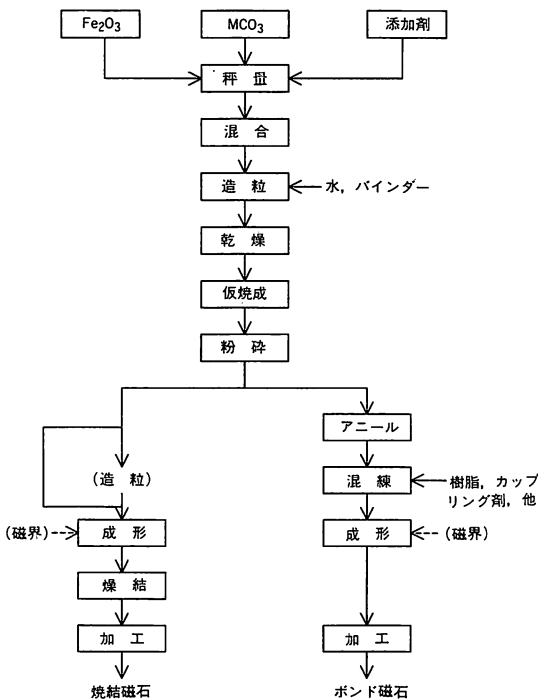


図-5 フェライト磁石の一般的な製造方法

るが、基本的粒度としては単磁区粒子径以下（約1.0  $\mu\text{m}$ ）に粉碎する。

特にボンド磁石は、同工程までのフェライト粉末の影響を強く受けるため、粒子レベルの品質制御が重要である。設備的には、粗粉碎用、微粉碎用の多段で用いられるが、微粉碎用としては振動ミル、アトライター、ボールミル等が一般的である。

(6) アニール；ボンド磁石用途のみに適用

同工程は、焼結磁石用途では省略される。同処理の目的は、前工程の粉碎により生じた歪による磁気特性の低下を回復することである。処理温度は約700～900℃と仮焼成温度よりも低い。

(7) 混練；ボンド磁石用途に適用

ボンド磁石は、永久磁石の粉末をバインダーで結合・固化させたものである。バインダーとしてゴムを用いたものはゴム磁石、プラスチックを用いたものはプラスチック磁石（プラマグ）と呼ばれている。これらの材料の混練は通常、バインダーが可塑性を持つ温度領域にて高トルクの混練機、例えば加圧ニーダー、二本ロール、単軸押出機、二軸押出機等で行われる。この際、特性向上や生産性向上の目的でカップリング剤、滑剤、可塑剤等が適宜添加される。混練終了後、ゴムを用いたものは押出成形品や圧延シートに加工され、プラスチックを使用したものはペレタイザーで粒状に加工され、プラマグコンパウンドとして射出成形に供される。

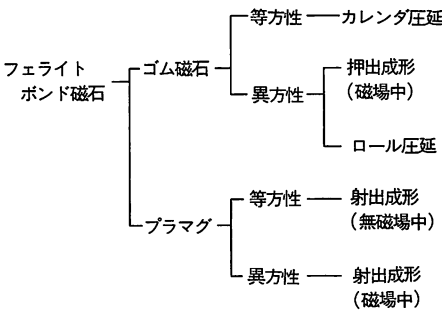


図-7 ボンド磁石の成形方法

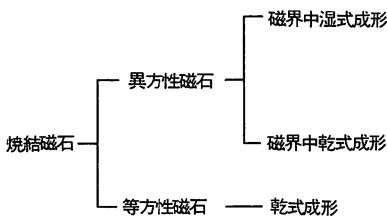


図-8 焼結磁石の成形方法

(8) 成形；ボンド磁石用途に適用

ボンド磁石の成形方法を図-7に示す。用途に応じてこれらの成形方法が選択されるのであるが、最終的な特性の多くは材料の約9割を占めるフェライト粉で決まり、組成、粒子形状、粒子径、粒度分布、分散性等の要因が成形品の品質に影響する。

(9) 成形；焼結磁石用途

成形方法を図-8に示す。

成形方法はまず要求される磁力の強さにより大別され、強磁力が要求される異方性磁石では、成形時に5,000～10,000Oeの磁界で印加し磁化容易軸をそろえて成形する。一方、磁力の低い等方性磁石では無磁界で成形する。尚、異方性磁石では乾式及び湿式法があり、粒子配向性を高める目的で、水などで泥状にして成形する湿式法が高磁力タイプで採用されている。又成形生産性向上のため、成形助剤、粉末形状（例えば顆粒状）の要因が考慮される。

(10) 焼結

最終製品形状に成形された品物を焼成する工程であり、同工程で磁気特性が確定する。外観については、以降の加工工程での仕上げとなる。焼成条件については、用途特性、前工程の条件により異なり、その最適化が図られる。設備的にはトンネル炉が一般的である。

3.2 特殊な製法

マグネトプランバイト型フェライト粉の製造方法には上記（3.1）で記載した方法以外に、各種製法があり、例えば、ガラス化結晶化法、オートクレーブ法、共沈法、酸化鉄粒子の周りに微細なMCO<sub>3</sub>を付着させる吸着法等が開発されているが、いずれも特殊用途、例えば垂直磁気記録用としてであり、磁石材料としてはまず、コストの面で市場形成に至っていない。

今後、益々コスト低減が要求される同市場では、将来的にも上市は困難と推測される。

4. 軟質磁性材料の製法：スピネル型フェライト磁石の製法

軟質磁石材料として、Mn・Znフェライトの一般的な乾式製法及びフェライト粒子の湿式合成法について述べる。

4.1 一般的乾式製法

偏向ヨーク、フライバックトランス、中間周波トランス等に用いられるフェライト磁石の乾式製法を図-9に例示する。プロセス、工程条件については、用途毎の要求品質、コスト等によって適正工程条件が決まる。

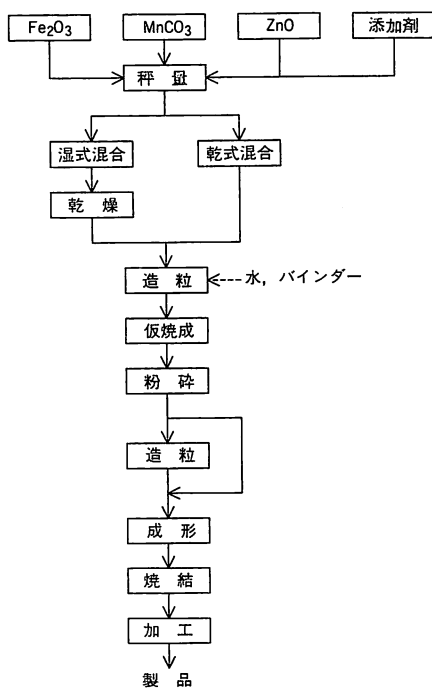


図-9 フェライト磁石の乾式製法

以下、各工程について簡単に説明する。

#### (1)原料

##### ①酸化鉄

純度、不純物、粒度、圧縮密度等の品質及びコストから選択される。永久磁石材料に比べて、不純物量による特性低下の影響を強く受け、特に $\text{SiO}_2$ 量は用途によって異なるが、0.05%以下が一般的である。他の不純物としてはCa、Coに注意する必要がある。

##### ②副原料

酸化鉄で記載した内容と同一である。

##### ③添加剤

焼結促進、粒成長の制御等特性向上のために添加されるが、メーカー固有技術である。

#### (2)混合

フェライト化反応に重要な工程であり、均一化がポイントである。一般的にはボールミルによる湿式混合である。

#### (3)仮焼成

最終工程焼結時のフェライト特性、気孔率を制御する重要な工程であり、用途特性により条件は決定される。大気中の反応であり、設備的にはロータリーキル

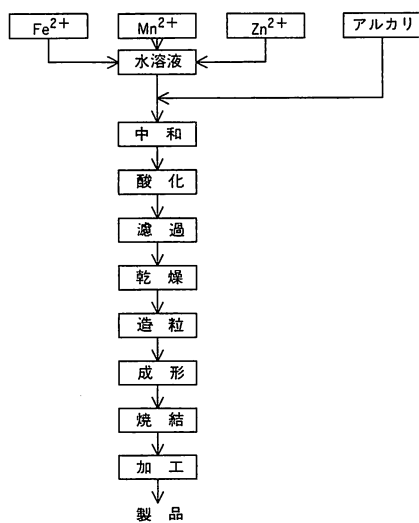


図-10 磁気ヘッド用Mn・Znフェライト磁石

ンが一般的である。

#### (4)粉碎

用途特性により、粒度、粒度分布が選択されるが、一般的には $1\mu\text{m}$ 程度までに粉碎する。粉碎設備としては粗粉碎用…ジョークラッシャー、パイプロッドミルetc、微粉碎用…パイプロボールミル、アトライタ、ボールミルetcが乾式、または湿式で用いられる。

#### (5)成形

一般的には、乾式金型成形であり、圧力は $1\sim 3\text{ton}/\text{cm}^2$ である。フェライト粉末の均一金型充填がメーカー固有技術である。また、成形生産性が考慮される。なお、広角度偏向ヨークでは静水圧乾式成形が利用されている。

#### (6)焼結

Mn・Znフェライトにおいては、FeおよびMnが2価及び3価の値をとり得るので特に雰囲気制御に注意する必要がある。通常、0.1～5%の酸素を含む窒素雰囲気中で焼成される。焼成炉としては、トンネル式焼成炉等が使用されている。

#### 4.2 フェライト粒子の湿式合成法

磁気ヘッド用Mn・Znフェライト磁石に用いられる磁性体粒子は一般的に湿式合成法で製造される。フェライトは溶解度がほとんどないため水溶液中に存在するMn、Zn、Feは全てフェライトとして沈殿する。粒度の制御は、核生成量、温度、pH、プロセス設備条件等により、メーカー固有の技術である。

また、磁気ヘッド用フェライト磁石は高密度を必要とするため、ホットプレス、HIP、真空焼結法によ

て製造される。

## 5. 今後の展望

### 5.1 磁気記録材料

フェライト系としての、 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、コバルト被着  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は、メタル塗布型、メタル蒸着型との性能面で格段の差があり、低価格帯での棲み分けとなっている。

### 5.2 硬質磁石材料

Nd系磁石により磁石分野はその市場比率が変わりつつあるが、フェライト磁石はコスト面で圧倒的に有利であり、当面棲み分けが続くと思われる。尚、フェライト磁石の高性能化については次の報告がある。

(1) TDKの田口氏等は<sup>8)</sup>、SrO・6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M型) フェライトの一部をLa、Znで置換することにより、(BH) max5.2 (M・G・Oe) と世界で初めて5 (M・G・Oe) を超える値を報告している。

(2) 住友特殊金属の豊田氏は<sup>9)</sup>、W型フェライトにおいて還元でカーボンを添加し窒素雰囲気中で焼結することにより、(BH) max5.3 (M・G・Oe) と高い値を報告している。

これらの高性能化開発については今後の展開が期待できる。

### 5.3 軟質磁石材料

近年、小型軽量化、高効率化の強い要求から、磁石

材料の高性能化が強く求められている。例えば、磁心材料の損失低減について大槻氏等は<sup>10)11)</sup> Mn-Znフェライトにおいて、組成、微量添加物、粒界層との構造等の制御により、低損失Mn-Znフェライトの開発を報告している。又、小島氏等は<sup>12)</sup>、SnO<sub>2</sub>置換による低損失化を報告している。

このように、今後とも性能アップの要求が厳しくなると予想される。

## 引用文献

- 1) I. S. Jacobs ; "Magnetic materials and application-A quarter-century review", J. Appl. phys., vol. 50., no. 11, (1979)
- 2) 木山雅雄 ; 粉体粉末冶金23, 27 (1976)
- 3) M. Kiyama ; ibid, 47, 1646 (1974)
- 4) F. Hayama, S. Kitaoka, M. Kishimoto, H. Andoh, and M. Amemia ; J. Appl. Phys., 50, 450(1979)
- 5) 岸本, 角谷, 雨宮, 端山 ; 粉体及び粉末冶金, 27, 1 (1980)
- 6) Y. Goto and T. Takada ; J. Amer. Ceram. Soc., 43, 150 (1960)
- 7) 五嶋康雅, 高田利夫 ; 粉体及び粉末冶金, 7, 35 (1960)
- 8) 田口仁 他 ; 粉体粉末冶金協会講演概要集 (1996年春季大会), 131
- 9) 豊田幸夫 ; 粉体粉末冶金協会講演概要集(1996年春季大会), 133
- 10) 大槻悦夫 ; 粉体及び粉末冶金, 43, 12 (1996)
- 11) 佐藤, 大槻 ; 粉体及び粉末冶金, 43,12 (1996)
- 12) 小島, 佐藤, 皆川, 野村 ; 粉体及び粉末冶金, 43,1 (1996)

## 公 募 財団法人熱・電気エネルギー技術財団

### 「第5回研究助成テーマ」募集

#### 1. 研究助成分野 (合計8~10件程度)

- ①新水素エネルギー技術 (常温核融合)
- ②半導体のエネルギー利用技術
- ③新型二次電池及び燃料電池について

#### 2. 対象者

大学、学会及び企業に所属する研究者個人

#### 3. 募集期間

平成9年9月1日~平成9年10月31日

(決定時期: 平成9年12月15日)

#### 4. 助成金

平成9年度分 総額 960万円

(給付時期: 平成9年12月末)

#### 5. 申込み方法等

大学、学会等窓口で募集要項等を送付いたしましたのでご覧下さい。

又、ご不明の点は下記にお問い合わせ下さい。

〒100 東京都千代田区内幸町2-2-2

富国生命ビル13階

TEL 03(3503)7722 FAX 03(3503)7799

財団法人 熱・電気エネルギー技術財団