

フェライト磁石の作製とその評価*

—— 学生実験 ——

森 山 実**

Synthesis and Characterization of Ferrite Magnet

—— Introduction to School Experiment ——

Minoru MORIYAMA

The experiment of making ferrite magnet has been introduced to the school experiment for fifth-grade students in the department of electronics and control engineering of Nagano National College of Technology since 1998. The intentions of designing this experiment are as follows. ① The students entertain friendly sentiments toward a functional material such as a magnet, ② they improve their knowledge of chemistry as they make the magnet using chemical reaction, ③ they can be interested in a hand-make magnet that is near by in the daily life.

The largest feature of the experiment is that manufacturing process is highly pure chemical. The start materials are not regular raw powders sold on the market but chemical reagents such as FeCl_2 and BaCl_2 . They react with NaOH and Na_2CO_3 in the liquid phase and precipitate the solid phase of both iron hydroxide and barium carbonate. The sediments are calcined at 950°C , formed under a pressure of 98MPa, sintered at 1100°C for 7.2ks, and then magnetized in a strong magnetic field using solenoid coils.

The students have to calculate the required moles of reagents based on the chemical reaction, and they can compare the experimental results with theoretical ones. They seem to be interested in the hand-made magnet and understand a chemical reaction.

キーワード：フェライト磁石，学生実験，純化学的製法

1. 緒 言

長野高専電子制御工学科では，5年の学生実験に「フェライト磁石の作製とその特性評価に関する実験」を平成10年度後期より導入した。この意図は，①磁石などの機能材料に親しむこと，②化学反応を利用して磁石を作製することにより，化学の知識を高めること，③身近な磁石を題材とし，実際に自分の手造りのものができるため興味を持てること，などである。

フェライト磁石は，酸化第二鉄を主体とする複合酸化物で，一般的に， $\text{MO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Ba}, \text{Sr}$ などの

金属元素)の化学式で示される化合物である。 $\text{M}=\text{Ba}$ の場合は，バリウム(Ba)フェライトと呼ばれる。

バリウムフェライト $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ は，工業的には炭酸バリウム BaCO_3 ，酸化鉄 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の粉末，および微量の添加物を混合し，仮焼→微粉碎→プレス成形→本焼成(焼結)→加工→磁化と一連の工程を経て製造されるのが一般的である。

導入した実験の最大の特徴は，原材料を上記の工業的に利用している市販の粉末を用いず，原料粉末そのものを塩化鉄，塩化バリウムなどの水溶液から化学反応により晶出・沈殿させ，仮焼→成形→本焼→磁化の工程を経て磁石を作製するようにしたこと，純化学的製造法にしたことである。

実験の意義は，①化学反応のモル計算を基準に溶液所要量や固体粉末析出量を算出させ，理論値と実際の実験結果と比較させることができるので，化学

* 本学生実験は，平成10年度長野高専教育研究特別経費の助成を受けて行われた。

** 電子制御工学科教授
原稿受付1999年9月30日

反応に対する理解が深まること、②磁石の作り方を実験させること、にある。

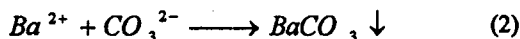
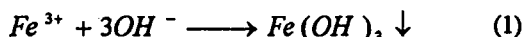
実験は、4人1組で2組が同時に行い、3時間続きの授業を3回、計9時間で行っている。なお、本実験を企画するにあたり、セラミックス実験に関する文献¹⁾を参考にさせていただいた。

2. 実験の目的

溶液を出発原料として、鉄板に付着可能なフェライト磁石(永久磁石)を作製し、特性を評価する。

3. 実験原理

水酸化ナトリウムと炭酸ナトリウムを含む水溶液に塩化鉄(Ⅲ)と塩化バリウムを混ぜ、炭酸バリウムと水酸化鉄を共沈殿させる。



この沈殿物を乾燥後、熱処理(仮焼成)することにより、バリウムフェライト($\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$)粉末を合成する。

これを成形・本焼成後、磁化して永久磁石を作製する。

4. 実験

4-1 バリウムフェライト粉末の合成

磁石の作製工程の概略を図1に示す。

- ①1000mlのビーカーに水200mlを用意し、水酸化ナトリウム(NaOH) 10.0g、炭酸ナトリウム(Na_2CO_3) 1.0gを溶解する(溶液A)。
- ②塩化鉄($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 22.18g、塩化バリウム($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 1.67gを水100mlに溶解する(溶液B)。なお、無水物を原料とする場合、無水塩化鉄(FeCl_3)なら13.32g、無水塩化バリウム(BaCl_2)なら1.424g計量する。
- ③溶液Aを攪拌しながら、溶液Bを加える。茶色の沈殿物が晶出する。
- ④完全に反応が終了したところで攪拌を停止する。
- ⑤蒸留水を加えて約1000mlにし、攪拌後2~3分間放置した後上澄み液を流し、さらにスポイトなどで取除く。
- ⑥沈殿物をブフナー漏斗(ロート)とタンクアスピレータを用いて吸引濾過する。さらに、蒸留水を加え、沈殿物を洗浄する。上澄み液のpHが7程度(中性)になるまで続けるのが理想だが、時間の余裕がないので適当なところでストップ(pH試験紙で

確認のこと)する。タンクアスピレータは、錆を防ぐため、使用後水道水で洗浄しておくこと。

- ⑦濾過した沈殿物を蒸発皿に移し、薄く伸ばし、ホットプレート(約200℃)を用いて乾燥させる。
 - ⑧乾燥後の沈殿物の質量 M_{dry} を電子天秤を用いて測定する。
 - ⑨乾燥後の沈殿物を乳鉢を用いて十分粉碎する。
 - ⑩粉碎した沈殿物を磁製のつぼに入れ、カンタル発熱体を用いた電気炉により950℃(昇温速度約10℃/min)、2時間仮焼する。
 - ⑪仮焼後の沈殿物の質量 M_{cal} を電子天秤で測定する。
- ### 4-2 粉末の成形と焼結
- ⑫乳鉢を用いて再粉碎後、金型を用いて圧力98MPa(1000kg/cm²)で15秒間プレスし、直径約20mm×厚み約3mmの円筒型に成形する。さらに、時間に余裕がある場合、冷間等方圧(CIP)装置を用いて200MPaの圧力で静水圧を加えると、強度や特性が一段と向上できる。
 - ⑬成形試料を1100℃(昇温速度10℃/min)で2時間本焼成する。電気炉は、 MoSi_2 (二珪化モリブデン)製セラミック発熱体を用いた高温炉を用い、PID制御方式のプログラム温度調節計によりプログラム温度調節を行う。

- ⑭本焼成後の試料が、鉄板に付くかどうか試すこと。

4-3 磁化

- ⑮中空ソレノイドコイルに鉄心を通し、鉄心を環状に配置する。磁気回路の一部に焼成後の円筒型試料を置く。
- ⑯ソレノイドコイルに直流電流(2A)を流し、焼成試料に直流磁界を印加し、磁化させる。これで永久磁石が完成する。この後、試料付近に僅かな隙間を作り、発生した磁束密度をホールセンサを用いた磁界測定器(テスラメータ)を用いて測定する。
- ⑰磁気回路から試料を取り出し、磁化後の試料が、鉄板に付くことを確認する。

4-4 特性評価

- ⑱試料の磁極から出ている磁束密度 B_p [T]を、磁界測定器(テスラメータ)を用いて測定する。この際、参考として、ほぼ同様な大きさの市販のボード貼付用フェライトマグネット磁石から出ている磁束密度と比較せよ。
- ⑲磁石の磁気モーメントを求めよ。求め方は各班でアイデアを出し合って考えよ。

5. 結果

以下に、ある実験班の実際に特性評価した結果を表1に報告する。

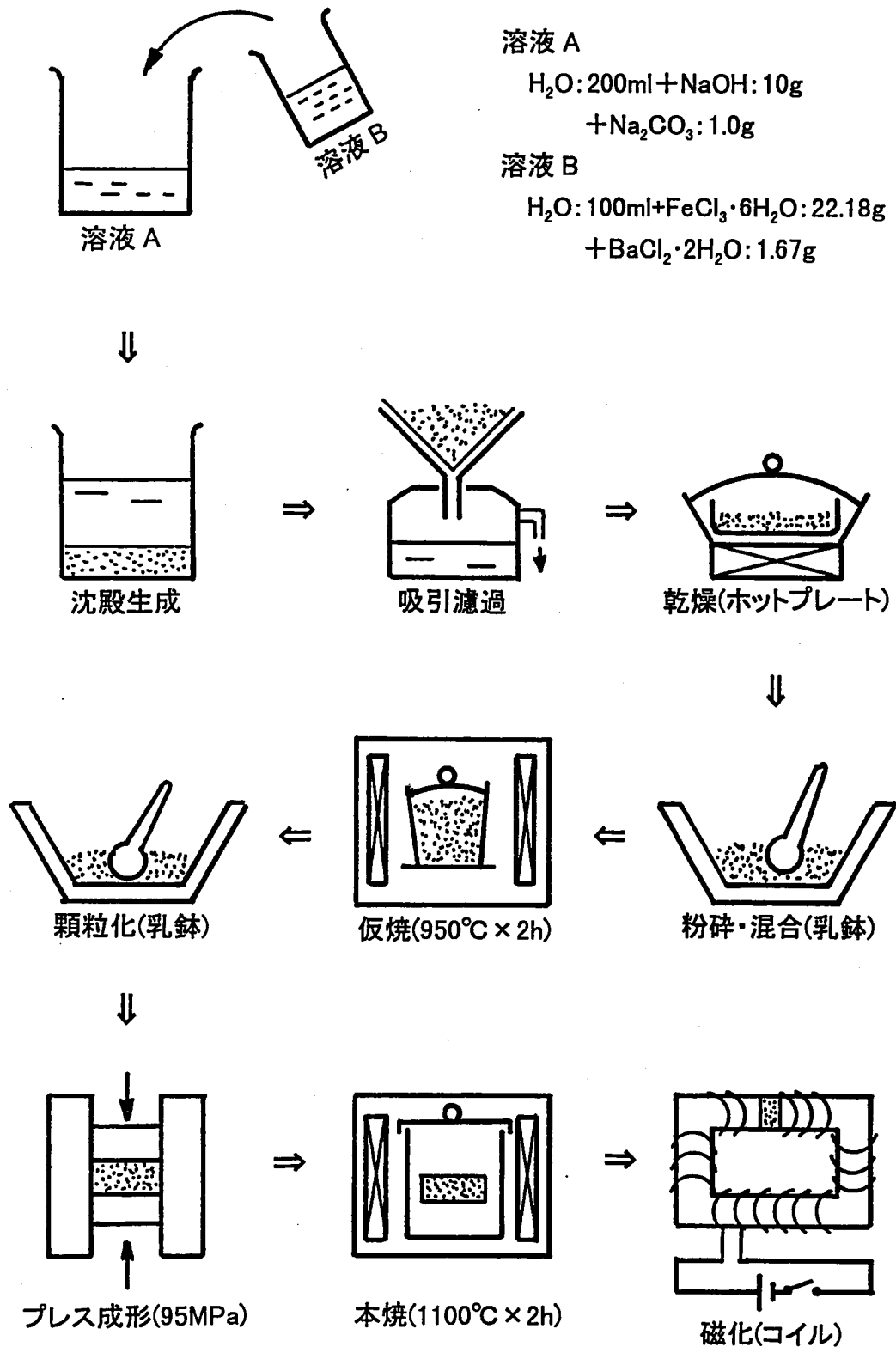


図1 フェライト磁石の製作工程

発生磁束密度約 $B = 21.4$ [mT] , 磁気モーメント $M = 5.79 \times 10^{-6}$ [Wb·m] の性能を持つ磁石を作製することができた。なお、作製試料の密度は 4388 [kg·m⁻³] で、高密度品²⁾(4800 [kg m⁻³]) に対する相対密度は、

91.4%であった。

参考としてほぼ同じ大きさの市販のフェライト磁石の測定結果を右欄に示す。作製磁石は、各特性値とも、ほぼ市販品の1/3程度であった。これは、①作

製磁石の相対密度がまだ低いこと、②時間に制約があるため、粉末の粉碎・混合および顆粒化が十分行えないこと、③手製の磁化装置の性能が低く、飽和磁束密度に達するまでの磁界が印加されていない可能性が高いこと、などの原因が考えられる。

表1 実験結果

項目	実験作製磁石	市販磁石 (参考値)
M_{dry} [g]	9.904	—
M_{cal} [g]	6.947	—
B_m [mT]	520	—
$V(\phi D \times t)$ [mm]	$\phi 18.56 \times 4.57t$	$\phi 21.14 \times 3.88t$
B [mT]	21.4	62.1
Φ [Wb]	5.79×10^{-6}	21.79×10^{-6}
M [Wb·m]	26.45×10^{-9}	84.5×10^{-9}

但し、上表の記号は、以下の通りである。

M_{dry} : 乾燥後の沈殿物の質量[g]

M_{cal} : 仮焼後の沈殿物の質量[g]

B_m : 磁化装置の発生磁束密度[mT]

V : 磁石の大きさ(直径 $\phi D \times$ 厚み t) [mm]

B : 磁化後の磁石発生磁束密度[mT]

Φ : 磁化後の磁石発生磁束 [Wb]

M : 磁石の発生磁気モーメント [Wb·m]

(上表中の Φ と M は、 $\Phi = (\pi D^2/4) \cdot B$, $M = \Phi \cdot t$ として計算により求めた値である。)

6. 設問とその解答例

以下の分子量を参考にして、課題に答えよ。(回答例も一緒に示す)。

【分子量】

$FeCl_3 \cdot 6H_2O$: 270.3, $FeCl_3$: 162.3, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$: 244.3,

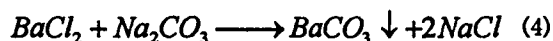
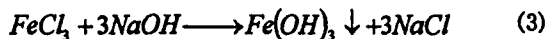
$BaCl_2$: 208.3, $NaOH$: 40.0,

Na_2CO_3 : 106.0, $Fe(OH)_3$: 106.8, $BaCO_3$: 197.3,

$BaO \cdot 6Fe_2O_3$: 1110.9

【設問1】この実験の①～④の過程の化学反応式を示せ。

(解答)



【設問2】①の項での $NaOH$ 水溶液の濃度 X_{NaOH} [mol/l], Na_2CO_3 水溶液の濃度 $X_{Na_2CO_3}$ [mol/l]を求めよ。

(解答)

$NaOH$ 水溶液の濃度 X_{NaOH}

$$\frac{10 \text{ g}}{40 \text{ g}} \times \frac{1000 \text{ ml}}{200 \text{ ml}} = 1.25 \quad [\text{mol/l}] \quad (5)$$

Na_2CO_3 水溶液の濃度 $X_{Na_2CO_3}$

$$\frac{1.0 \text{ g}}{106.0 \text{ g}} \times \frac{1000 \text{ ml}}{200 \text{ ml}} = 0.0472 \quad [\text{mol/l}] \quad (6)$$

【設問3】②の項で、塩化鉄($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)と塩化バリウム($BaCl_2 \cdot 2H_2O$)のモル数を求めよ。

(解答)

(1) 塩化鉄($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)のモル数

表2に示すように、塩化鉄は0.08205molとなる。

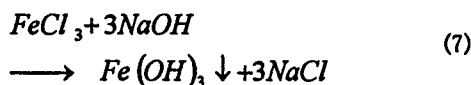


表2 反応式(7)のモル計算

	$FeCl_3$	$3NaOH$	$Fe(OH)_3$
分子量 (1モル分)	162.3	40.0	106.8
モル比	1	3	1
質量[g]	13.32	9.844 実際10g	8.763
モル数	0.08205	0.2461	0.08205

(注)モル数の計算

$22.18/270.3=0.08205$ (水和物 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ の場合)

$13.32/162.3=0.08205$ (無水塩化鉄 $FeCl_3$ の場合)

(2) 塩化バリウム($BaCl_2 \cdot 2H_2O$)のモル数

表3に示すように、塩化バリウムは、0.006836molとなる。

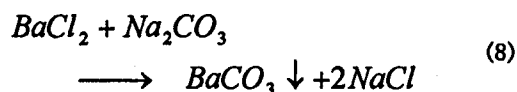


表3 反応式(8)のモル計算

	$BaCl_2$	Na_2CO_3	$BaCO_3$
分子量 (1モル分)	208.3	106.0	197.3
モル比	1	1	1
質量[g]	1.414	0.7246 実際1.0g	1.349
モル数	0.006836	0.006836	0.006836

(注)モル数の計算

$1.67/244.3=0.006836$ (水和物 $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ の場合)

$1.424/208.3=0.006836$ (無水塩化バリウム $BaCl_2$ の場合)

【設問4】理論上、 $Fe(OH)_3$ と $BaCO_3$ は、それぞれ何g生成されることになるか。また、実際の生成量(測定量)と比較せよ。

(解答)

表2, 表3の結果を用いて, 表4に示す通り, 理論生成量は, $\text{Fe}(\text{OH})_3$: 8.763g, BaCO_3 : 1.349g 合計10.112g, 実際の生成量は, 合計9.904gとなった。

沈殿物が容器や濾紙に付着し, 回収できなかった分を考慮すると, 理論量と実際の生成量は非常に近く, 妥当な値(収率97.8mass%)であると言える。

表4 沈殿物の理論量と実際の生成量の比較

	反応式からの 理論量	実際の生成量(M_{dry}) (測定量の例)
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	8.763 [g]	区別不可
BaCO_3	1.349 [g]	区別不可
合計	10.112 [g]	9.904 [g]

[設問5] ⑩の仮焼時の化学反応式を示せ。バリウムフェライト($\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$)生成量の理論値と測定値を比較せよ。

(解答)

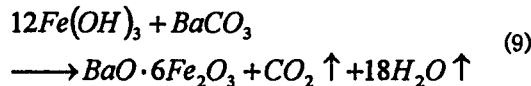


表5 仮焼後のバリウムフェライトの理論生成量

	$12\text{Fe}(\text{OH})_3$	BaCO_3	$\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$
分子量 (1モル)	106.8	197.3	1110.9
モル比	12	1	1
質量[g]	8.763	1.349	7.549
モル数	0.08205	0.006836	0.006836

ゆえに, バリウムフェライト($\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$)の理論生成量7.549gに対して実測値は $M_{\text{cal}}=6.947\text{g}$ であり, 収率は92.0%であった。これも[設問4]と同様な理由で妥当と言える。

[設問6] 本実験でのFe:Baの原子数比は, 理論上いくつになっているか。(a) 化学組成式, (b) 塩化鉄と塩化バリウム原料使用量, 両者について検討せよ。

(解答)

(a) 化学組成式 $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ より

$$\text{Fe} : \text{Ba} = 12 : 1$$

(b) 塩化鉄と塩化バリウム原料使用量より

$$\text{Fe} : \text{Ba} = 0.08205\text{mol} : 0.006836\text{mol} = 12.00 : 1$$

ゆえに, (a)および(b)より原子数比は共に $\text{Fe} : \text{Ba} = 12 : 1$ である。

[設問7] なぜ磁化(着磁)しないと永久磁石にならないのか。

(解答)

図2に示すように, フェライトはフェリ磁性(同図(b)参照)を持つ強磁性体で, 大きさの異なる磁気

モーメントを持つ格子原子が交互に隣接して逆平行に整列している結晶構造を持ち, 差し引き大きな磁気モーメントを外部に示す。しかし, 焼成したままの状態では外部磁界 $H=0$ の状態では, 同図(c)に示すように, 一つの磁区内では全体として同じ向きに自発磁化しているものの, 外部に磁束が漏れないように各磁区が分極して配列しているため, 全体として外部には磁性を示さない。即ち, ミクロ的には磁石となっているものの, 全体としては外部に磁性を示さない。

上記の状態に, 外部より磁界 H_1 が作用すると, 磁界と同じ向きの磁気モーメントを持つ磁区が増大し, 逆向きのそれを持つ磁区は減少し, 磁壁が移動して, 磁区の拡大・縮小が生じる。さらに強い磁界 H_{max} を印加すると, 単一の向きを持つ磁区に統一される。これが飽和磁化であり, この状態にすることを磁化あるいは着磁工程という。この後, 磁界を取り除いても, ほぼこのままの飽和磁化された状態(同図(a)の M_r 点)が保たれる。この状態が永久磁石であり, 外部に磁石としての性質を示す。

以上のことから, 磁石を作るためには, 磁化させる(強い磁界を作用させる)必要があることがわかる。

7. 今後の課題

7-1 磁化装置の改良

市販の磁化装置が高価で購入できないので, 手製の装置を作製したが, 着磁性能が低いので, 着磁力を高めるための装置改良や工夫を行なう必要がある。

7-2 原子, 分子の量子状態計算

鉄(Fe)系材料は磁石となるのに, アルミニウム(Al), 銅(Cu)系など多くの材料は磁石とならない。この理由は, 本来電気材料に関する講義で教えるべきことであるが, 電子制御工学科では, 数年前にこの講義はなくなり, 磁石に関する本当の意味での教育はなされていない。しかし, 最近, 原子や分子あるいは結晶に関する材料の量子(電子)状態の計算がパソコンを利用して手軽にできる時代となりつつあり, 鉄やフェライトについてスピンを含む量子状態計算を実験待ち時間に行い, 少しでも理解を深めることができるように今後工夫したい。

7-3 組織観察

原料の水溶液より共沈殿してできた炭酸バリウムと水酸化鉄粉末, 並びに, 焼成後のフェライト磁石について走査型電子顕微鏡を用いて組織観察を行い, どのようなものができたのか, 視覚的に理解を深められるようにしたい。

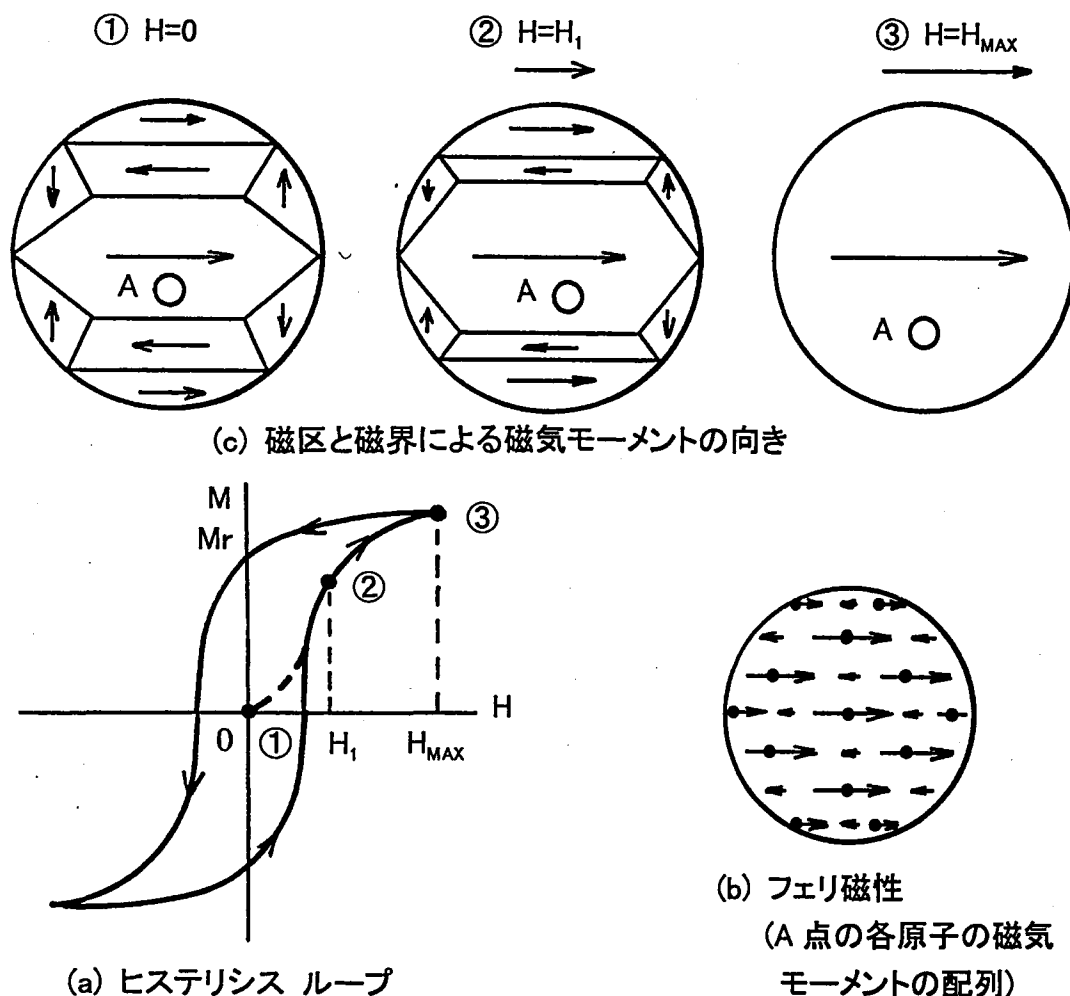


図2 フェリ磁性体の磁化過程

8. 総 括

電子制御工学科5年生の応用実験として、フェライト磁石の作製を初めて試みた。

実験の特徴は、購入したフェライト粉末を単に焼き固めて磁石を作るのではなく、調合した塩化鉄、塩化バリウムなどの水溶液原料から出発して、化学反応により沈殿物としてFeの水酸化物やBaの炭酸塩を晶出させ、これを乾燥及び仮焼してフェライト粉末を合成し、成形・焼成後着磁するやり方、即ち、純化学的方法で作製したことである。

このような方法であると、原料の必要量を知るために、物質質量(モル)の計算や化学反応の基礎知識が必要となる。学生の化学の知識はバラツキが大きいので、テキストは実験に必要な知識や手順にとどめ、設問を設けて実験時間中に反応式や物質量を皆で議論し合って答えを出す方法にした。

8名の学生がいて、必ず1～2名は化学に精通

している学生がいて、彼らがリーダーとなって得意げに他の学生に解説をしてくれ、他の学生はリーダーに遠慮なく質問し、最後は納得できた様子であった。化学反応に対する理解が深まったと思われる。

作製した磁石は、市販の黒板に付けるマグネットと同様のもので、密度がやや低いことと着磁(磁化)装置が手作りで貧弱なためやや弱いですが、自分の作った磁石が黒板につくと感動する様子である。

レポートの感想欄には、「面白かった」、「意外と簡単に作れた」、「他の材料も作ってみたい」、「化学は苦手と思っていたが、自分にも理解できた」などと書かれていた。

参 考 文 献

- 1) 成田 彰：永久磁石，セラミックス，Vol.29(1994)，No.12，pp.1125-1126.
- 2) 一ノ瀬昇：電気電子材料，pp.119-120，オーム社(1996)。