

等方性 Sr フェライト磁石の磁気特性及び製造法

寺 田 弘*

Magnetic Properties and Manufacturing Process of Isotropic Sr Ferrite Magnets

Hiroshi TERADA*

(Received September 16, 1978)

The present experiment was carried out to study the relation between the manufacturing condition and magnetic and physical properties of isotropic strontium ferrite magnets. Compositions were chosen according to the formula $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$, where the mol ratio n was varied between 5.0 and 6.0. The raw materials used in this experiment were $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and SrCO_3 . Mixtures of the raw materials were semi-sintered at $800\sim 1100^\circ\text{C}$ in air for 1 hr.

The resulting products were finely ground by a ball-milling crusher and pressed into cylindrical specimens with pressure of 0.5 to 2.0 t/cm² and then sintered at $1100\sim 1250^\circ\text{C}$ for 5 to 30 min. in air. The optimum condition of preparing a typical specimen and its magnetic and physical properties is as follows: composition; $\text{SrO} \cdot 5.25\text{Fe}_2\text{O}_3$, semi-sintering condition; $1100^\circ\text{C} \times 1$ hr in air, sintering condition; $1200^\circ\text{C} \times 10$ min. in air, pressure; 2.0 t/cm², $4\pi I_{10K}$; 3450 G, $4\pi I_r$; 2350 G, I_{HC} ; 2900 Oe, B_{HC} ; 2050 Oe, $(BH)_{\max}$; 1.21 MG·Oe, D; 4.68 g/cm³.

1. 緒 言

フェライト磁石の研究は古くから行われていて、Ba フェライト磁石、Sr フェライト磁石¹⁾が現在実用化されている。すなわち、Sr フェライト磁石はBa フェライト磁石に比べてSrのイオン半径が小さいので反応が早く焼結性に優れ、保磁力が大きく、低温での安定性が優れ、磁気異方性が大いことなどが知られ^{2), 3)}実用化されているが、なおその特性向上が期待される。

フェライト磁石の磁気的性質は、その製造における多くの条件によって影響を受ける。例えば仮焼成温度と時間とは本焼成温度と時間に影響を与え、本焼成条件は仮焼成条件、成形圧、MOとFe₂O₃のモル比などによって影響を受ける。したがって、本研究は異方性Srフェ

ライト磁石を研究する過程として、まず等方性Srフェライト磁石の製造条件を確立することを目的とし、諸条件が磁気的性質にどのような影響を与えるかを検討した。

2. 実験方法

実験に用いた原料は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 SrCO_3 の粉末で、その化学組成は表-1に示す。

表-1 原料の化学組成 (wt%)

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₄	MnO	H ₂ O
	99.09	0.03	0.20	0.28	0.15
SrCO ₃	SrCO ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	H ₂ O
	97.0	0.30	0.04	0.70	0.20

*電気工学科 (Department of Electrical Engineering)

試料の組成は $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ で表わされる化学式において、そのモル比 n を 5.0, 5.25, 5.5, 5.75, 6.0 の 5 種類をえらんだ。等方性 Sr フェライト磁石の製造は表 1-2 に示すような工程によって行った。

表 1-2 等方性 Sr フェライト磁石の製造工程

原料の秤量と混合	原料: Fe_2O_3 , SrCO_3 組成: $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ $n=5.0 \sim 6.0$
仮成形	成形圧: 0.5t/cm^2 ($35\text{mm}\phi \times 10\text{mm}$)
仮焼成	仮焼成温度: $800 \sim 1100^\circ\text{C}$ (大気中) 仮焼成時間: 1 hr
粉碎	粉碎時間: 20hr
成形	成形圧: $0.5 \sim 2.0\text{t/cm}^2$
本焼成	本焼成温度: $1100 \sim 1250^\circ\text{C}$ (大気中) 本焼成時間: 5 ~ 30min.
測定供試料	磁氣的, 物理的測定

まず原料粉末を用いて所定の組成となるように 1 回につき 500 g を秤量し、混合をボールミル (純アルコールを加えた湿式法) で 3 hr 行った。その後これらの混合粉末を 150°C で約 2 時間乾燥させた後、成形圧 0.5t/cm^2 で $35\text{mm}\phi \times 10\text{mm}$ の円柱状試料に仮成形を行い、 $800 \sim 1100^\circ\text{C}$ の温度範囲で大気中で 1 hr の仮焼成を行った。つぎにこれら仮焼成物をステンレス製乳鉢を用いて 100 mesh 以下に粗粉碎し、ステンレス製ボールミルを用いて湿式法で 20hr 微粉碎⁴⁾した。

以上のようにして作った泥状仮焼成粉末を長時間乾燥させ、PVA 5% 溶液のバインダーを加えて成形圧 0.5, 1.0, 2.0 t/cm^2 で $11.3\text{mm}\phi \times 12\text{mm}$ の円柱状試料に成形した。さらにこれら圧粉体を $1100 \sim 1250^\circ\text{C}$ の温度範囲で大気中で本焼成を行った。本焼成時間は 5, 10, 15, 30 min. 行い、測定用試料を作成した。

試料の磁気特性は直流磁化特性自動記録装置を用いて測定し、結晶構造については光学顕微鏡, X 線回折を行い、さらに密度の測定を行った。

3. 実験結果並びに考察

3-1 等方性 $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁石の仮焼成条件

フェライト磁石の製造における諸因子は、原料の純度、仮焼成温度および時間、仮焼成粉末の大きさ、本焼成温度および時間、成形圧などによって影響をうけるので、各工程の条件を決定する必要がある。

図 1 は $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁石の仮焼成温度と磁気特性

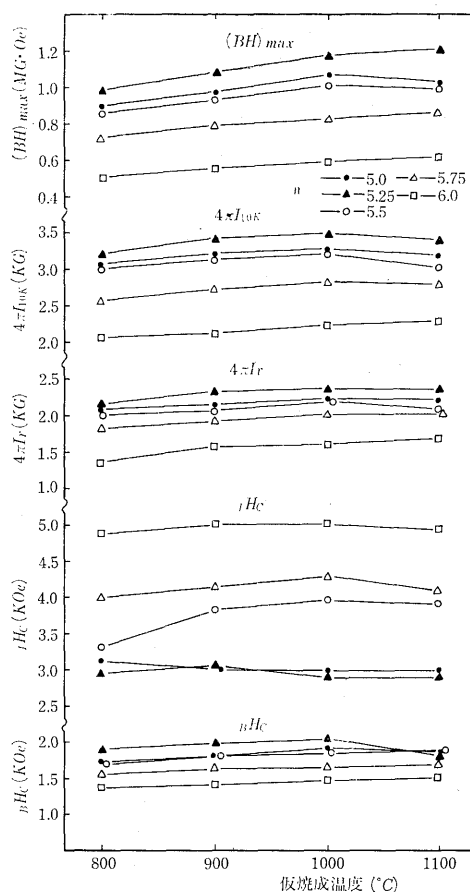


図 1 $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁石の仮焼成温度と磁気特性の関係 (本焼成は $1200^\circ\text{C} \times 10\text{min.}$)

の関係を示したものである。この図はモル比 $n=5.0, 5.25, 5.5, 5.75, 6.0$ の 5 種類の組成について、仮焼成温度を $800 \sim 1100^\circ\text{C}$ と変化させたときの実験結果を示している。なおこのときの粉碎条件は、ボールミル粉碎時間を 20hr 一定とし、成形圧は 2.0t/cm^2 とし、本焼成は $1200^\circ\text{C} \times 10\text{min.}$ 大気中で行ったものである。

図において、 $4\pi I_{10K}$ はモル比 $n=5.0, 5.25, 5.5, 5.75$ の試料では仮焼成温度 1000°C 迄上昇し、この温度で最大値をとり、その後減少する。 $n=6.0$ では仮焼成温度 1100°C 迄上昇している。 $4\pi I_r$ についても、 $4\pi I_{10K}$ と同様の傾向を示している。 μH_c は、モル比 $n=5.0$ は仮焼成温度 800°C で最大値をとり、 900°C 以上ではほぼ一定の値を示している。モル比 $n=5.25$ では仮焼成温度 900°C で最大値をとり、 1000°C 以上で一定の値を示している。またモル比 $n=5.5, 5.75, 6.0$ は仮焼成温度 1000°C で最大値をとり、 1100°C で減少する傾向を示している。モル比 n が増加するにつれて仮焼成温度を高温にす

必要があることを示している。 B_{Hc} はモル比 $n=5.0$, 5.25 は仮焼成温度 1000°C 迄上昇し, この温度で最大値をとり, その後減少する。モル比 $n=5.5$ は仮焼成温度 1100°C まで少しづつ上昇している。 $n=5.75$, 6.0 も同様の傾向である。 $(BH)_{\max}$ については, モル比 $n=5.25$ の試料は仮焼成温度 1100°C で今回行った実験のうちで最高のエネルギー積を示した。モル比 $n=5.75$, 6.0 は 5.25 と同様 1100°C まで上昇する傾向がある。モル比 $n=5.0$, 5.5 は仮焼成温度 1000°C で最大値をとり, その後減少する。

仮焼成温度が低い場合には全てのモル比において磁性値は低い。これは仮焼成時に仮成形物の反応の程度が不十分のため, 試料に不均一な部分があり, 本焼成時に反応が十分行われるため試料の収縮率も大きく, 亀裂が入りやすくなるためと思われる。また, 仮焼成温度が 1100

$^{\circ}\text{C}$ まで高くなるとモル比 $n=5.0$, 5.5 の試料においては仮焼成時において反応の程度が進みすぎて, 本焼成時での反応が進まず, 試料の空隙が多くなり収縮率も悪くなるため, $4\pi I_{10K}$, $4\pi I_r$, $(BH)_{\max}$ の値は減少してくる。またモル比 $n=5.25$, 5.75 , 6.0 の試料でも仮焼成温度が 1100°C 以上になると同様の傾向を示すものと思われる。

図-2 は本焼成条件 $1200^{\circ}\text{C} \times 10\text{min.}$, 成形圧 2.0t/cm^2 のときの $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁石の種々の仮焼成温度の場合のモル比 n の変化と磁気特性の関係を示したものである。 $4\pi I_{10K}$ は, 全ての仮焼成温度でモル比 $n=5.0$ から 5.25 まで増大し 5.25 で最大値を示し, その後モル比 n が増えるにしたがって低下している。 $4\pi I_r$, B_{Hc} も同様な傾向を示している。 I_{Hc} は $n=5.25$ で極小になり, n の増加とともに増大している。また $(BH)_{\max}$ は $4\pi I_{10K}$ と同様にモル比 $n=5.25$ において極大値をとり, モル比が増えるにしたがって減少する傾向を示している。

各モル比において仮焼成温度が高い程 $(BH)_{\max}$ の磁気特性がよいことがわかる。これは仮焼成時の反応状態

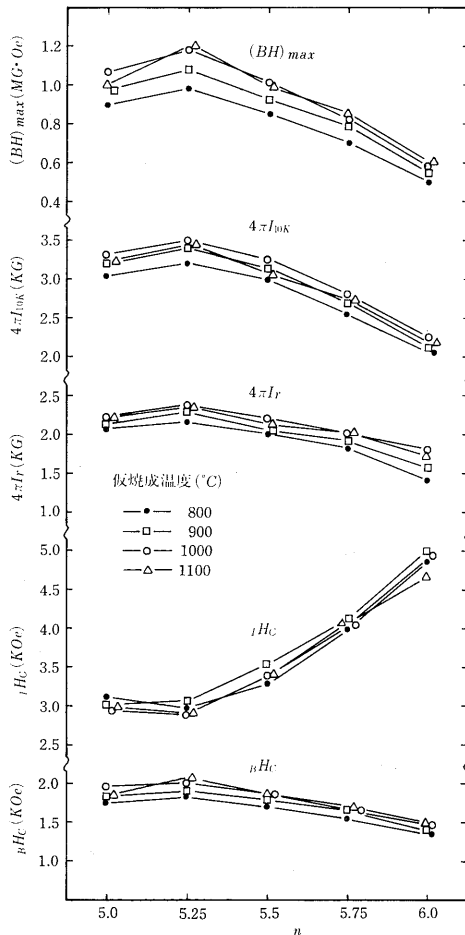


図-2 $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁石の種々の仮焼成温度の場合の n と磁気特性の関係 (本焼成は $1200^{\circ}\text{C} \times 10\text{min.}$)

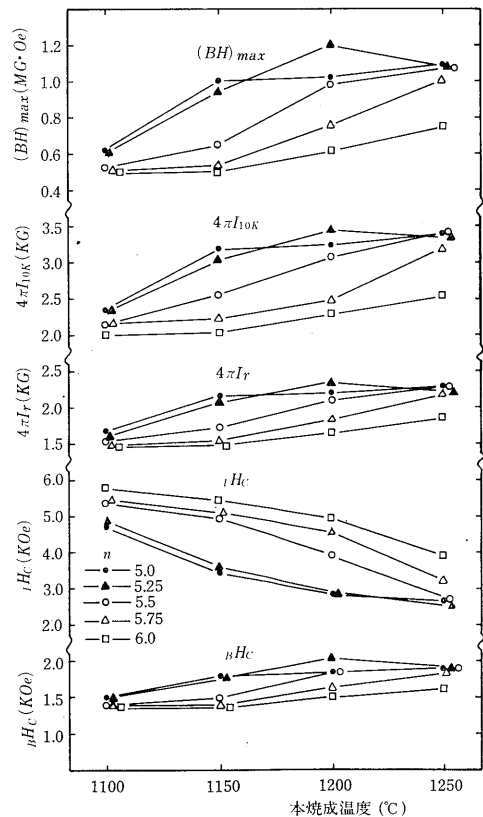


図-3 $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁石の本焼成温度と磁気特性の関係 (仮焼成は $1100^{\circ}\text{C} \times 1\text{hr}$)

の差による影響が現われているものである。

3-2 等方性 $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁石の本焼成条件

前述のように仮焼成条件が確立されたので、本焼成温度を変化させたときの磁気特性について調べた。

図-3は原料粉末を用いて所定の組成となるようにした混合物を $1100^\circ\text{C} \times 1\text{hr}$ 仮焼成後、ボールミルで20hr微粉碎した粉末を $2.0\text{t}/\text{cm}^2$ で成形し、これを $1100 \sim 1250^\circ\text{C}$ の各温度に10min. づつ焼成した試料の磁気特性であり、本焼成温度の磁気特性におよぼす影響を示したものである。 $4\pi I_{0K}$ および $4\pi I_r$ は全てのモル比において本焼成温度が高いほど増大する傾向があり、 $I_H c$ は逆に低下する。 $(BH)_{\max}$ は本焼成温度 $1200 \sim 1250^\circ\text{C}$ において最大値を示し、モル比と磁気特性についてみると、モル

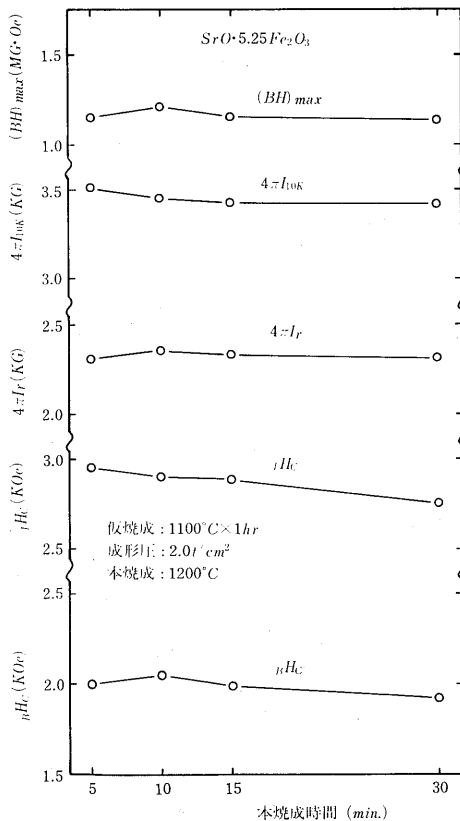


図-4 $\text{SrO} \cdot 5.25\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁石の本焼成時間と磁気特性の関係

比が増加するほど、同じ値を得るためには本焼成温度を高くする必要があることがわかる。

図-4は $n=5.25$ の試料の本焼成温度 1200°C における焼成時間と磁気特性の関係を示したものである。 $4\pi I_{0K}$ 、 $I_H c$ などの磁気特性は焼成時間が長くなると減少する傾

向を示している。 $4\pi I_r$ と μH_c は10min.の焼成時間で最大値をとり、それ以上の焼成時間ではかえって値が減少する。したがって $(BH)_{\max}$ は焼成時間が10min.において極大値をもつようになり、15min.と30min.とはほとんど値が変わらず、長時間の焼成をする必要のないことが知られる。このような現象は他のモル比の場合においても同様であった。

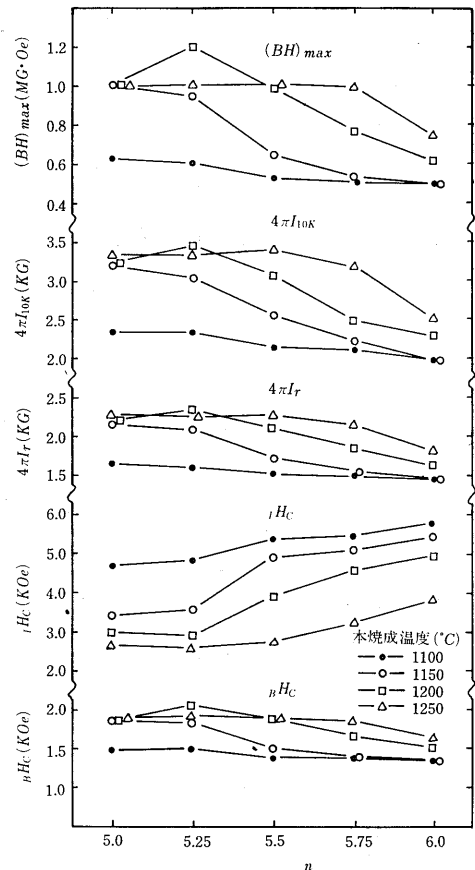
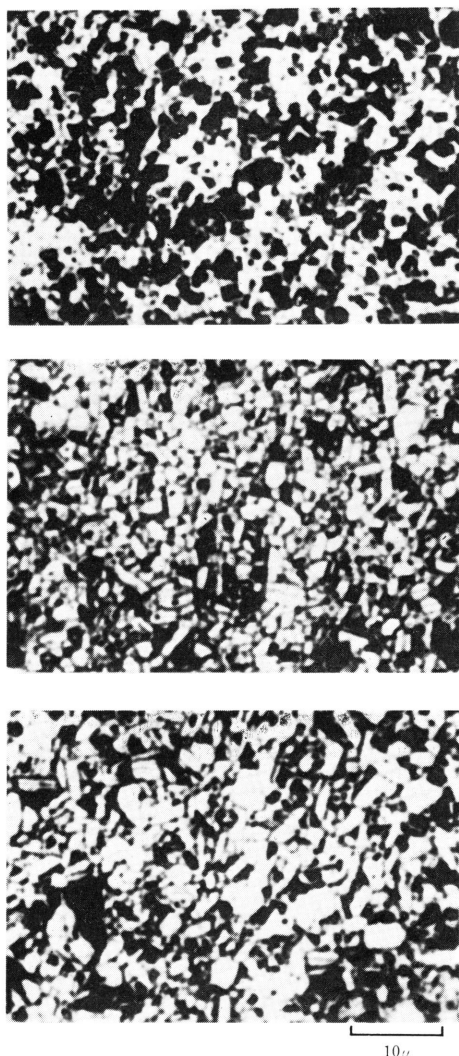


図-5 $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁石の n と磁気特性の関係

図-5は $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁石において n を5.0~6.0まで変化した場合、仮焼成を $1100^\circ\text{C} \times 1\text{hr}$ 大気中で行い、微粉碎した後、 $2.0\text{t}/\text{cm}^2$ の成形圧で成形し、これを $1100 \sim 1250^\circ\text{C}$ の本焼成温度で10min. 焼成したもののモル比 n の変化と磁気特性の関係を示したものである。 $4\pi I_{0K}$ については、本焼成温度が高くなるにつれてその最高値はモル比 n の多い方に移動する。また、 $n=5.5$ を過ぎると大きく減少している。 $4\pi I_r$ 、 μH_c もほぼ同様の傾向を示している。これに対し $I_H c$ はモル比 n が多いほど、また本焼成温度が低いほど大きな値を示している。 $(BH)_{\max}$ については、 $4\pi I_{0K}$ と同様にモル比 n が少

なく、本焼成温度の高いところで良い結果を示し、特に $n=5.25$ で最大値をとり、 $n=5.5$ 以上では減少する。

3-3 等方性 Sr フェライト磁石の顕微鏡組織およびX線回折



写真—1 本焼成温度を変化させた場合の $\text{SrO} \cdot 5.25\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁石の顕微鏡組織

- (a) 本焼成 $1150^\circ\text{C} \times 10\text{min.}$
 (b) 本焼成 $1200^\circ\text{C} \times 10\text{min.}$
 (c) 本焼成 $1250^\circ\text{C} \times 10\text{min.}$

写真—1 は $\text{SrO} \cdot 5.25\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁石の面を研磨し、フッ化水素酸でエッチングしたもので、種々の本焼成条件における組織写真である。これから知られるように結晶粒の大きさは焼成温度が高くなるほど大きくなっている。

特に今回行った実験において、磁気特性のすぐれていた $1200^\circ\text{C} \times 10\text{min.}$ の焼成については、結晶粒子の大きさは $1 \sim 2 \mu$ 程度に集中し、それぞれの結晶粒子間には相当の空隙があることがわかり、焼成温度が高くなると結晶粒子が成長し、このために保磁力が減少する。このことは図—3 の iH_c と本焼成温度との関係と対応することである。

図—6 は SrCO_3 と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を $\text{SrO} \cdot 5.25\text{Fe}_2\text{O}_3$ の組成になるように混合して $800 \sim 1100^\circ\text{C}$ の各温度に 1 hr ずつ仮焼成した粉末のX線回折図形である。仮焼成温度が 800°C では主として原料粉末の回折線を示しているが、焼成温度が上昇するにつれて回折線の数が多くなり、(106), (110), (008), (107), (114), (203), (116), (204), (205), (206), (1011), (209) からの反射がみられる。これは Ba フェライト磁石のX線回折⁹⁾と比較すると非常によく似ている。すなわち、 800°C 焼成では SrCO_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ がまだ残っており、わずかに $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ の組成があらわれてくる。 900°C の焼成になると回折線は極めて多くなり、 1100°C 焼成では SrCO_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ はほとんど完全に消失して、(107), (114) の反射が極めて強く認められ、 $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ だけの図形になることがわかり、このことからマグネトブランバイト型の結晶構造ができていることが知られる。

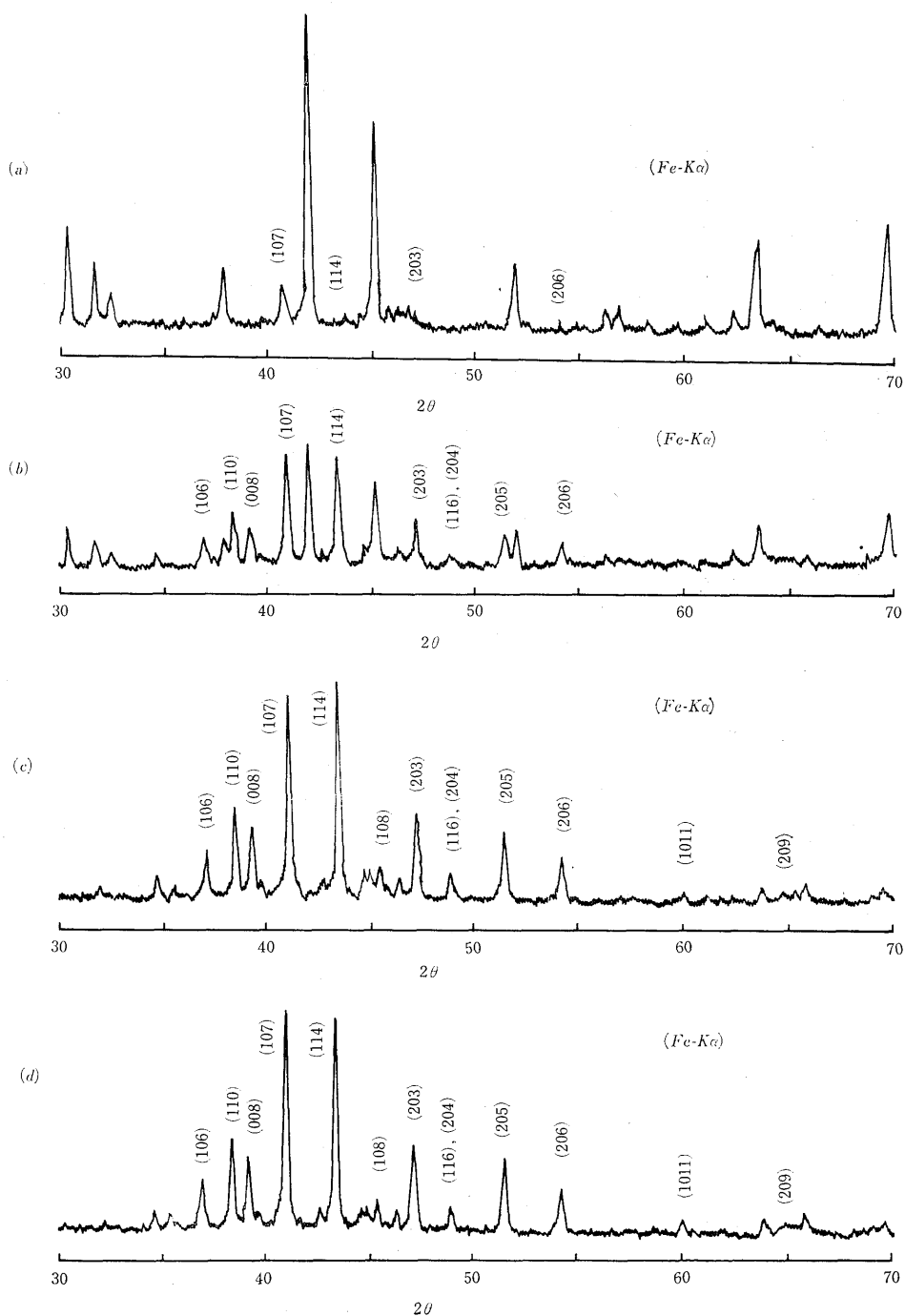
これによって 800°C 付近からフェライト化反応がはじまり、高温で焼成すれば完全に $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ をつくることがX線回折によって証明された。

図—7 は仮焼成温度 800°C と 1100°C の各温度に 1 hr 焼成し、さらに $1200^\circ\text{C} \times 10\text{min.}$ の本焼成を行った場合のX線回折図形である。仮焼成温度が低くても 1200°C の本焼成で完全に $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ の組成となっているため両図形とも $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ の各回折線が明確にあらわれており、 1100°C 焼成の方がわずかではあるが反射が強いことが知られる。

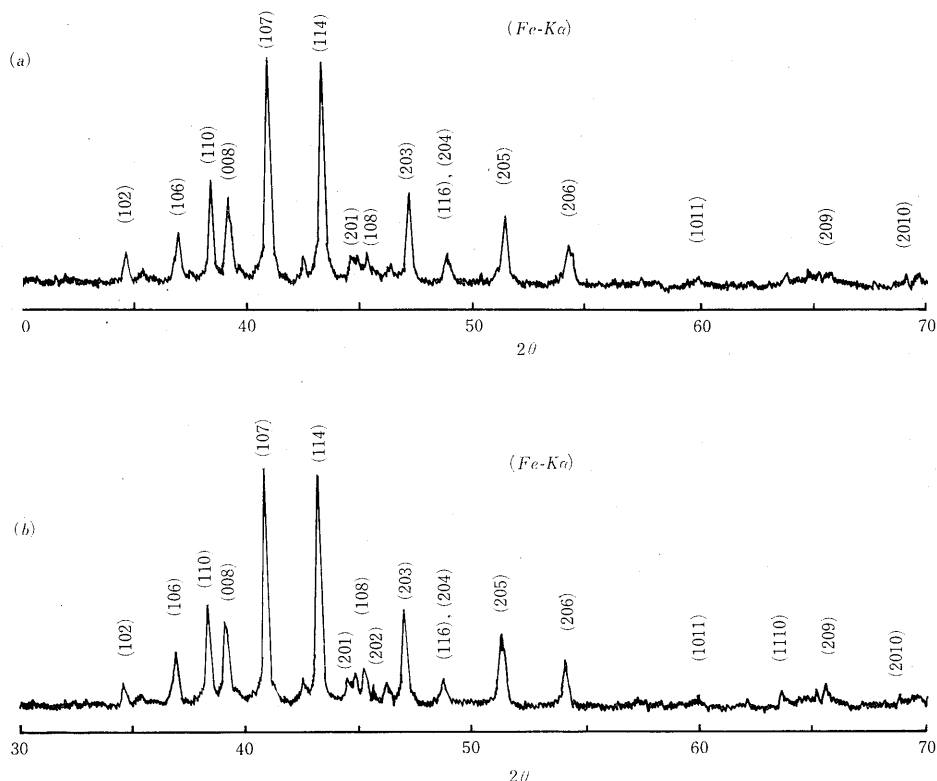
4. 結 言

等方性 $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁石の実験結果をまとめると次のようになる。

- 1) 最適仮焼成温度は、モル比 n によって異なり、 $n=5.0, 5.5 : 1000^\circ\text{C}$, $n=5.25, 5.75, 6.0 : 1100^\circ\text{C}$ で全体にモル比 n が多くなると仮焼成温度は高くなる。
- 2) 最適本焼成温度は、 $1200 \sim 1250^\circ\text{C}$ の範囲で最も良い磁性値が得られた。
- 3) 最適本焼成時間は全組成において $5 \sim 10\text{min.}$ に集中していた。
- 4) $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ のX線回折より、仮焼成温度 800°C 付近で $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ の反射があらわれはじめ、 1100°C で



図—6 $\text{SrO} \cdot 5.25\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁石の種々の仮焼成粉末のX線回折図形
 (a) $800^\circ\text{C} \times 1\text{hr}$ (b) $900^\circ\text{C} \times 1\text{hr}$ (c) $1000^\circ\text{C} \times 1\text{hr}$ (d) $1100^\circ\text{C} \times 1\text{hr}$

図—7 $\text{SrO} \cdot 5.25\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁石の本焼成条件 $1200^\circ\text{C} \times 10\text{min.}$ の X 線回折図形(a) 仮焼成温度 $800^\circ\text{C} \times 1\text{hr}$ (b) 仮焼成温度 $1100^\circ\text{C} \times 1\text{hr}$

は完全に $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ の回折図形になる。このことから磁気をなす化合物は $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ であり、 1100°C の仮焼成が適当であることが知られた。

5) 本実験で得られた最高の磁気特性を示した磁石の最適製造条件と各特性は次のようである。

組成： $\text{SrO} \cdot 5.25\text{Fe}_2\text{O}_3$

仮焼成条件： $1100^\circ\text{C} \times 1\text{hr}$ 大気中

成形圧力： 2.0t/cm^2

本焼成条件： $1200^\circ\text{C} \times 10\text{min.}$ 大気中

磁氣的，物理的性質： $4\pi I_{10K} = 3450\text{G}$ ， $4\pi I_r = 2350$

G ， $I_{HC} = 2900\text{Oe}$ ， $B_{HC} = 2050\text{Oe}$ ， $(BH)_{\max} = 1.21\text{MG} \cdot \text{Oe}$

密度： 4.68g/cm^3

以上のように，異方性 $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁石の研究を進める第一歩として，まず等方性 $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁石の製

造条件を確立することを目的とした実験を行った結果，上記のような磁気特性を得た。

おわりに本実験にあたり終始ご指導いただいた明大工学部教授永倉充博士，助教授山元洋博士，また X 線回折にご協力下さいました研究室の皆様へ深く感謝の意を表します。さらに本研究にご協力いただいた本学卒業研究生佐藤行男君，清水秀規君，曾我晋晶君，福田剛君に誌上を借りて厚くお礼申し上げる次第である。

参 考 文 献

- 1) A. Cochardt: J. Appl. Phys., 34(1963), 1273; 38(1967), 1904
- 2) 牧野昇: 永久磁石, アグネ, p89(1977)
- 3) 近角聰信: 磁性体ハンドブック, 朝倉書店, p1113, (1975)
- 4) 山元洋, 川口寅之輔, 山崎博: 明大科研紀要, 14, No. 4(1975)
- 5) 永倉 充: Ba フェライト磁石に関する研究, 学位論文(1961)