

異方性 Sr フェライト磁石の磁気特性

寺 田 弘*

Magnetic Properties of Anisotropic Sr Ferrite Magnets.

Hiroshi TERADA*

(Received March 29, 1982)

The present experiment was carried out to study the relation between the manufacturing condition and the magnetic or physical properties of anisotropic strontium ferrite magnets. The compositions of the samples were chosen according to the formula $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$, where the mol ratio n was determined to 5.25 from results of the experimentation in isotropic Sr ferrite magnets. 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 $1150 \sim 1300^\circ\text{C}$ in O_2 for 1 h. The resulting products were finely ground by a ball-milling crusher, compacted into cylindrical specimens in the magnetic field between 0 and 640 KA/m and then sintered at $1225 \sim 1300^\circ\text{C}$ for 5 to 60 minute in O_2 . The optimum condition of preparing a typical specimen and its magnetic and physical properties is as follows: semi-sintering condition; $1200^\circ\text{C} \times 1$ h. in O_2 , sintering temperature; 1275°C in O_2 , sintering time; 15 minute, magnetic field; 640 KA/m, $I_m = 0.422\text{T}$, $I_r = 0.407\text{T}$, $H_C = 128.0$ KA/m, $B_H C = 124.8$ KA/m, $(B \cdot H)_{\max.} = 28.72\text{KJ/m}^3$, $D = 4.87$ g/cc.

1. 緒 言

フェライト永久磁石の研究報告は数多くあるが、今日各国で製造されているフェライト永久磁石は、六方晶系のマグネトプランバイト型の結晶構造をもつ Ba 系および Sr 系フェライト磁石に限られている^{1), 2)}。Sr は Ba よりもイオン半径が小さいので反応が早く、焼結性にも優れ、保磁力、磁気異方性が大きいことが知られ、Ba 系フェライトよりも優れた磁石特性を示している^{4), 7)}。ここでは異方性 Sr フェライト磁石の焼成時間、成形磁界の大きさ、仮焼成条件および本焼成条件を確立し、さらに磁氣的、物理的性質に与える影響について報告する。

2. 実験方法

実験に用いた原材料は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 SrCO_3 の粉末で、その化学分析値は Table 1 のようである。

Table 1

Chemical compositions of raw materials.

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{wt}\%)$		$\text{SrCO}_3(\text{wt}\%)$	
Fe_2O_3	99.33	SrCO_3	97.00
SiO_2	0.03	CaO	0.30
SO_4	0.19	Fe_2O_3	0.04
MnO	0.34	Na_2O_3	0.70
Cl	0.05	H_2O	0.20
H_2O	0.18		

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、モル比 n は等方性 Sr フェライト磁石の磁気特性

*電気工学科 (Department of Electrical Engineering)

⁶⁾ で $n=5.0\sim 6.0$ まで変化させたところ, $n=5.25$ で最良の $(B \cdot H)_{max}$ の値を示したのでモル比 $n=5.25$ と決定した。

Fig. 1 は試料の製造工程を示したものである。まず秤

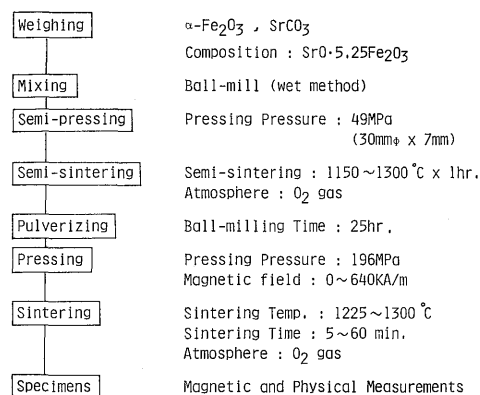


Fig. 1 Block diagram of making specimens.

量は上記組成になるように原材料粉末を用いて総量 300 g とし, 混合をボールミル (湿式法) で 3 h. 行なった。このように混合された粉末を乾燥後, 仮焼成試料としてプレス圧 49MPa で $30\text{mm} \phi \times 7\text{mm}$ の円柱状の試料に仮成形を行ない, $1150\sim 1300^\circ\text{C}$ の温度範囲で乾燥酸素中で 1 h. の仮焼成を行なった。次にこれら仮焼成された試料をステンレス製乳鉢を用いて破砕し, 100 メッシュのふるいを通した後, ステンレスボールミル (湿式法) で 25h. 粉砕した^{5), 6)}。以上のようにして作られた泥状仮焼成粉末を用いて, プレス圧 196MPa で $0\sim 640\text{KA/m}$ の範囲で変化させた磁界中において, 直径 $11.3\text{mm} \phi$, 高さ 12mm の円柱状に成形した。本焼成はシリコニット管状炉を用いて乾燥酸素中で $1225\sim 1300^\circ\text{C}$ の温度範囲で $5\sim 60\text{min.}$ の焼成を行なった。試料の磁石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 X 線回折, 光学顕微鏡を用いて検討した。試料の磁区図形の観察はビッター法, 密度は水中法等を行ない検討した。

3. 実験結果並びに考察

3-1 異方性 $\text{SrO} \cdot 5.25\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁石の製造条件並びに磁石特性

異方性フェライト磁石の磁氣的性質は, その製造における多くの要因によって影響をうけやすく, たとえば仮焼成温度は本焼成温度に影響を与え, 本焼成条件は仮焼成条件, 成形磁界の大きさ, 本焼成時間等の影響をうける。本実験においては成形圧の方向と磁界の方向とが同

一方向であるダイス (外側は非磁性ステンレス, 内側はセラミック製) を用いて成形した。

Fig. 2 は異方性 $\text{SrO} \cdot 5.25\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁石の各仮焼成試

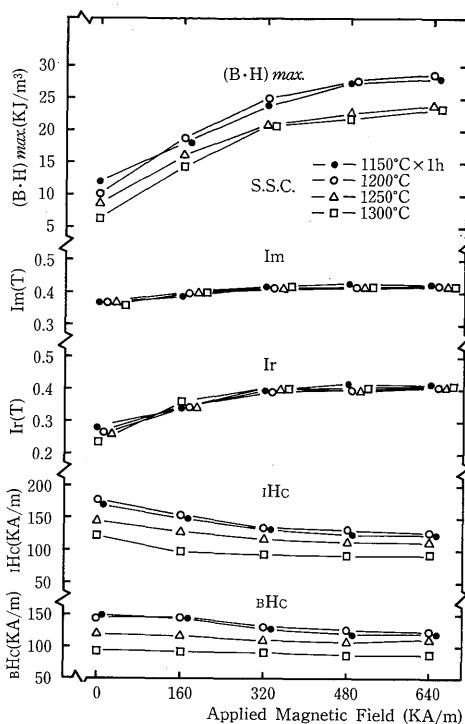


Fig. 2 Effect of the applied magnetic field on magnetic properties of anisotropic $\text{SrO} \cdot 5.25\text{Fe}_2\text{O}_3$ compounds at various semi-sintering temperatures.
(S.C.: $1275^\circ\text{C} \times 15\text{min.}$, M.T.: 25h., P.P.: 196MPa)

料を各種成形磁界中で成形し, 1275°C で 15min. 本焼成を行なったものの磁石特性に及ぼす影響について示したものである。なお図および説明文での S.C. は仮焼成条件, S.C. は本焼成条件, S.T. は本焼成時間, M.T. は粉砕時間, P.P. はプレス圧, A.M.F. は成形磁界をあらわす。Im については各仮焼成条件の違いによる特性の差はほとんどなく, 成形磁界の大きさが増加するにしたがってゆるやかに増大し, 320KA/m を過ぎると成形磁界が増加してもほとんど変化せず一定で $0.41\sim 0.42\text{T}$ である。また Ir については Im とほぼ同様であるが, 低い磁界においては配向性に問題があり大きく変化し, 320KA/m あたりから増加の程度がゆるやかになり成形磁界の増大に対してあまり変化しない。iHc においては各仮焼成試料とも成形磁界が増大するにしたがって減少

する傾向を示し、1200℃で仮焼成を行なった試料がよく、仮焼成温度が高くなるほど保磁力の値は小さくなっている。 B_{Hc} は iH_c とほとんど同様な傾向を示し、特に仮焼成温度 1300℃ の試料は成形磁界が変化しても僅かに変化するだけである。 $(B \cdot H)_{max.}$ については成形磁界が増加するにともなって各仮焼成試料ともはじめは急激な増加がみられ、480KA/m 以上の成形磁界で若干上がる傾向があるがそれほど変化しない。以上の結果、成形磁界は 480KA/m 以上がよく、640KA/m で最高値が得られたので以後の実験は 640KA/m で行なった。

Fig. 3 は種々の温度で本焼成を行なった異方性 $SrO \cdot 5.25Fe_2O_3$

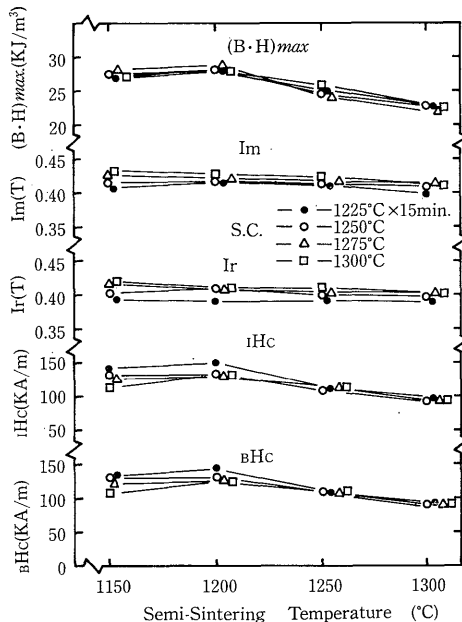


Fig. 3 Effect of semi-sintering temperature on magnetic properties of anisotropic $SrO \cdot 5.25Fe_2O_3$ system compounds at various sintering temperatures. (M.T.: 25h., P.P.: 196MPa, A.M.F.: 640KA/m)

5.25 Fe_2O_3 化合物の磁石特性に及ぼす仮焼成温度の影響について示したものである。図から知られるように、 Im は本焼成温度 1225℃ および 1250℃ の試料は仮焼成が 1150~1200℃ の温度範囲で僅かに増加し、これ以上の仮焼成温度に対しては減少する傾向にある。本焼成温度 1275℃ および 1300℃ の試料は仮焼成温度が上昇するにしたがって減少する傾向を示している。これは仮焼成温度を高くするとフェライト化反応の程度が仮焼成時に進みすぎて、本焼成時におけるフェライト化反応が少

なくなるため Im の値が低下するものと考えられる。 Ir については Im とほとんど同様な傾向を示している。 iH_c , B_{Hc} は各本焼成試料において仮焼成温度 1150~1200℃ の温度範囲で上昇し、1200℃ で最大値をとり、それ以上の仮焼成温度に対しては減少する傾向を示している。 $(B \cdot H)_{max.}$ は仮焼成温度が 1150~1200℃ の温度範囲において上昇し、1200℃ の仮焼成ですべての本焼成温度の試料が最大値を示し、その値はいずれも $(B \cdot H)_{max.} = 28KJ/m^3$ 以上を示していることがわかる。特に本焼成温度が 1275℃ の場合に $(B \cdot H)_{max.} = 28.72KJ/m^3$ を示した。仮焼成温度が 1250℃ 以上の場合には保磁力が低下するために $(B \cdot H)_{max.}$ の値は減少していくことを示している。これらの結果仮焼成温度としては 1200℃ が最適と考えられる。

Fig. 4 は異方性 $SrO \cdot 5.25Fe_2O_3$ 化合物の各仮焼成試

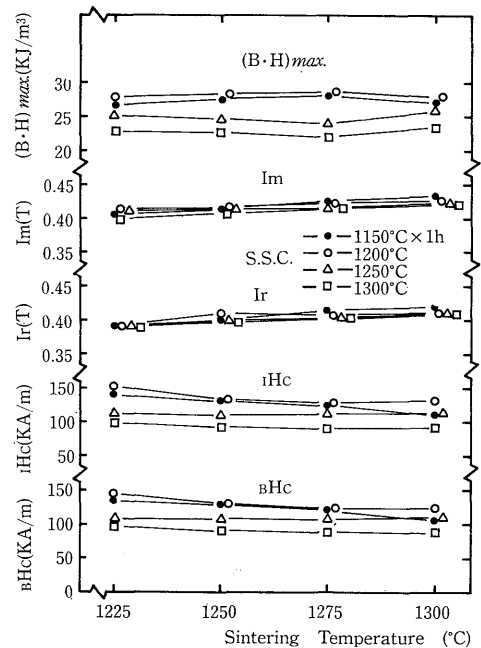


Fig. 4 Effect of sintering temperature on magnetic properties of anisotropic $SrO \cdot 5.25Fe_2O_3$ compounds at various semi-sintering temperatures. (S.T.: 15min., A.M.F.: 640KA/m, M.T.: 25h., P.P.: 196MPa)

料における本焼成温度と磁石特性の関係を示したものである。図から知られるように Im は仮焼成温度が 1150℃ の試料では本焼成温度の上昇にしたがって増加する傾向を示している。仮焼成温度が 1200℃ および 1250℃ の試料

は本焼成温度が1225~1250°Cの温度範囲ではほぼ一定であるが、1275°C以上では僅かずつ上昇している。また仮焼成温度1300°Cの試料については本焼成温度が上昇するにしたがって増加する傾向を示している。Irについては本焼成温度が1225°Cの場合、各仮焼成試料間の磁性値の差はほとんど認められず、本焼成温度が上昇するにともなってその差があらわれるようになり、Irの値は僅かに増加していく傾向を示している。 iH_c については仮焼成温度が1150°Cの試料については本焼成温度が上昇するにしたがって減少する傾向を示し、仮焼成温度1200°Cの試料については本焼成が1225~1275°Cの温度範囲では減少しているが、それ以上の本焼成に対しては僅かに上昇している。仮焼成温度が1250°Cの試料については1125~1250°Cの範囲までは僅かに減少し、1250~1300°Cの温度範囲では増加する傾向を示している。また仮焼成温度が1300°Cの試料については1225~1275°Cの焼成温度範囲では僅かずつ減少するものの、それ以上の本焼成温度に対してはほぼ一定の傾向を示している。 bH_c は iH_c と同様である。 $(B \cdot H)_{max}$ については仮焼成温度1150°Cと1200°Cの試料は本焼成1225~1275°Cの温度範囲において上昇し、ここで最大となり1300°Cの本焼成に対しては減少する傾向を示している。一方仮焼成温度1250°Cおよび1300°Cの試料は本焼成温度が1225~1275°Cの温度範囲で減少をみるが、1300°Cの本焼成温度に対しては増加する傾向を示している。これらの結果本焼成温度は1250°Cおよび1275°Cがよいと思われる。

Fig. 5は異方性 $SrO \cdot 5.25 Fe_2O_3$ 化合物の磁石特性に

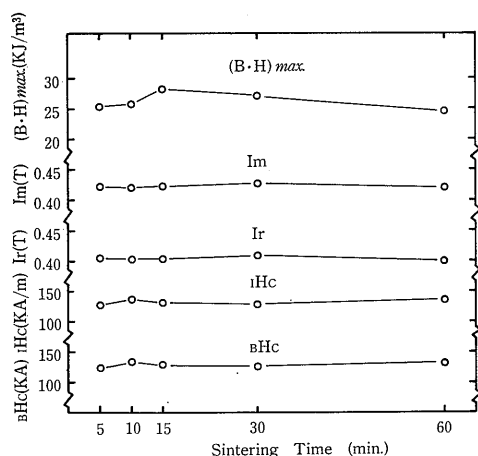


Fig. 5 Effect of sintering time on magnetic properties of anisotropic $SrO \cdot 5.25 Fe_2O_3$ compounds.

及ぼす焼成時間の影響について示したものである。図より知られるように、 Im および Ir は焼成時間が長くなるにしたがって増加することがわかる。 iH_c および bH_c については、本焼成時間が10min. 程度で最大値を示し、それ以上の焼成時間に対しては減少する傾向を示すようになる。これは焼成時間が長くなると結晶成長がおこり、保磁力を低下させるものと思われる。 $(B \cdot H)_{max}$ については本実験の各条件のもとでは本焼成時間15min. で最大値を示し、これ以上本焼成時間を長くすると減少する傾向を示している。

3-2 X線回折および組織写真, 磁区図形

Photo. 1は異方性 $SrO \cdot 5.25 Fe_2O_3$ 化合物の本焼成温度を1225~1300°Cと変化させたときの成形磁界に垂直な面と平行な面の顕微鏡写真である。この写真から本焼成温度1225°Cの試料は結晶粒の大きさが約5 μm 前後のものが一様に分散しているが、本焼成温度が上昇するにしたがって結晶粒の成長がみられ、1300°Cの本焼成試料では20 μm 以上の結晶粒が現われるようになり、この結晶の成長は保磁力を低下させる原因となり、 $(B \cdot H)_{max}$ の値が悪くなる。

Photo. 2は異方性 $SrO \cdot 5.25 Fe_2O_3$ 化合物を1300°Cで1h. 本焼成した試料の磁区図形を観察したものである。(A)は印加磁界の方向に垂直な面で星状磁区とよばれるものが観察され、(B)は印加磁界の方向に平行な面で180°磁区が観察される。

Fig. 6は異方性 $SrO \cdot 5.25 Fe_2O_3$ 化合物のX線回折

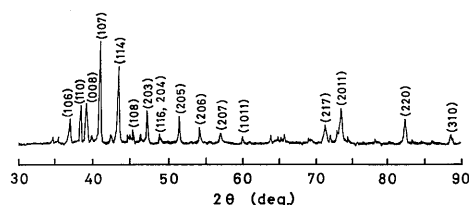


Fig. 6 X-ray diffraction patterns of $SrO \cdot 5.25 Fe_2O_3$ compounds.

図形である。この試料は仮焼成条件1200°C×1h, ボールミル粉碎時間25h, プレス圧196MPa, 本焼成条件1275°C×15min. で製造したものである。図から知られるように、(106), (110), (008), (107), (114), (108), (203), (116), (204), (205), (206), (207), (1011), (217), (2011), (220), (310) 面からの反射が一様に見られ、マグネトプランバイト単相であることが知られる。

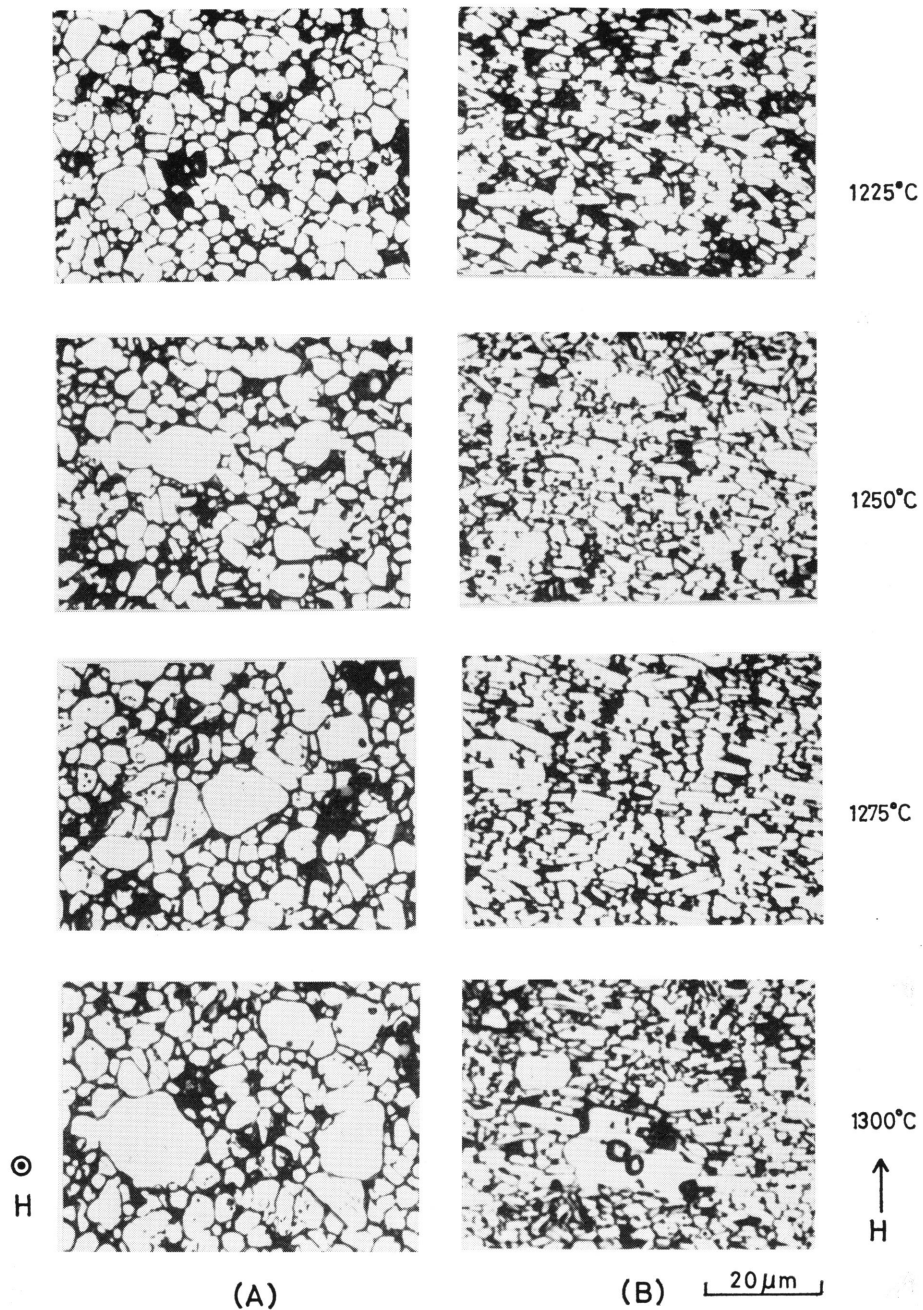


Photo. 1 Microstructures of anisotropic $\text{SrO} \cdot 5.25\text{Fe}_2\text{O}_3$ compounds sintered at various temperatures.

(S.S.C. : $1200^\circ\text{C} \times 1\text{h}$, S.T. : 15min., M.T. : 25h., A.M.F. : 640KA/m)

(A) in the surface perpendicular to the applied magnetic field.

(B) in the surface parallel to the applied magnetic field.

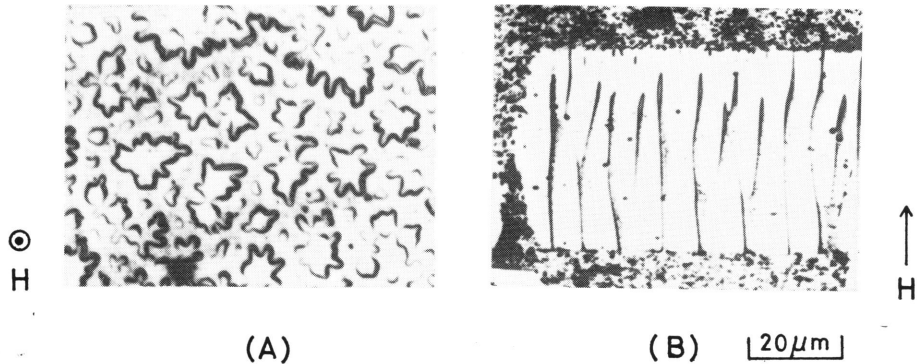


Photo. 2 Magnetic domain structures of anisotropic $\text{SrO} \cdot 5.25\text{Fe}_2\text{O}_3$ compounds sintered at 1300°C for 1h.

- (A) in the surface perpendicular to the applied magnetic field.
 (B) in the surface parallel to the applied magnetic field.

4. 結 言

異方性 Sr フェライト 磁石の製造に関する基礎的な実験を行なった結果をまとめると次のようになる。

- 1) 異方性 $\text{SrO} \cdot 5.25\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁石の最適仮焼成温度は 1200°C であり、すべての本焼成試料において $(B \cdot H)_{\max.}$ は最大値を示した。
- 2) 異方性 $\text{SrO} \cdot 5.25\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁石の本焼成温度は 1275°C が最良であった。
- 3) 成形磁界を変化させた結果、成形磁界が増加すると異方性も向上して磁性値が大きくなり成形磁界は大きいほどよいことがわかるが、 480KA/m 程度あたりから磁性値が飽和する傾向を示すようになる。
- 4) 焼成時間は磁性値と密接な関係を持ち、焼成時間が長ければ残留磁気を増加させるが、同時に結晶粒を粗大化して保磁力を低下させてしまう。本条件下における最適焼成時間は 15min. が最もよかった。
- 5) X線回折の結果、この系でマグネトプランバイト単相であった。
- 6) 本実験で得られた最高の磁石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： $1200^\circ\text{C} \times 1\text{h}$. 酸素中
 本焼成条件： $1275^\circ\text{C} \times 15\text{min}$. 酸素中
 成形磁界： 640KA/m

磁氣的、物理的特性： $I_m = 0.422\text{T}$, $I_r = 0.407\text{T}$,
 $I H_C = 128.0\text{KA/m}$, $B H_C = 124.8\text{KA/m}$, $(B \cdot H)_{\max.} = 28.72\text{KJ/m}^3$, $D = 4.87\text{g/cc}$.

おわりに本実験にあたり終始御教示いただいた明治大学工学部永倉充教授および山元洋教授に深甚なる謝意を表します。さらに本実験にご協力いただいた本学電気工学科卒業生青山茂、磯部篤、伊藤精二、岩井研治、宇佐美宏亮、太田章の諸君に厚くお礼申し上げる次第である。

文 献

- 1) たとえば J. J. Went, G. W. Rathenau, E. W. Gorter and G. W. van Oosterhout: *Philips Tech. Rev.* **13**(1952), 194.
- 2) A. Cochardt: *J. Appl. Phys.* **34**(1963), 1273; **38** (1969), 1904.
- 3) N. Ichinose and K. Kurihara: *J. Phys. Soc. Japan.* **18** (1963), 1700.
- 4) 近角啓信: 磁性体ハンドブック, 朝倉書店, (1975), 1113.
- 5) 山元 洋, 川口寅之輔, 山崎 博: 明治大学科学技術研究所紀要, **14** (1975)
- 6) 寺田 弘: 中部工業大学紀要, **14-A** (1978), 53~59.
- 7) 山元 洋: フェライトの基礎と磁石材料 (Sr フェライト), 技献, (1979), 174.
- 8) 寺田 弘: 中部工業大学紀要, **17-A** (1981), 23~28.