Sr フェライト焼結体の組織と保磁力に及ぼす CaO 及び SiO₂ 添加の影響

金子裕治・北島圀夫*・田草川信雄*

住友特殊金属(株)研究開発部, 618 大阪府三島郡島本町江川 2-15-17

*信州大学工学部物質工学科, 380 長野市若里 500番地

Effects of CaO and SiO₂ Addition on Microstructure and Intrinsic Coercivity of Sintered Sr-Ferrite

Yuji KANEKO, Kunio KITAJIMA* and Nobuo TAKUSAGAWA*

Research & Development Division, Sumitomo Special Metals Co., Ltd., 2-15-17, Egawa, Shimamoto-cho, Mishima-gun, Osaka 618

*Department of Chemistry and Material Engineering, Faculty of Engineering, Shinshu University, 500, Wakasato, Nagano-shi 380

[Received June 19, 1992; Accepted August 21, 1992]

Effects of CaO and SiO₂ addition on microstructure and intrinsic coercivity (iHc) of sintered Sr-ferrite were investigated. The amount of CaO and SiO₂ additives had direct effects upon microstructure and iHc. In CaO addition, remarkable grain growth parallel to the c-plane of Sr-ferrite crystals was observed, resulting in a decrease in iHc below 80 kA·m⁻¹. On the other hand, simultaneous addition of CaO and SiO₂ suppressed the grain growth of Sr-ferrite crystals and shifted the grain size distribution to smaller values. As the amount of SiO₂ additive increased, iHc increased up to 250 kA·m⁻¹ in spite of the further densification with raising sintering temperature. In this case, sintered Sr-ferrite had a homogeneous microstructure consisting of nearly isodimensional crystals in the directions parallel to the c-plane and c-axis. Therefore, the increase in iHc of sintered Sr-ferrite with suitable amounts of CaO and SiO₂ can be attributed to the decrease in average size of crystals having nearly spherical geometry, which enhances shape magnetoanisotropy of Sr-ferrite crystals.

Key-words : Sr-ferrite, CaO and SiO₂ addition, Sintering, Microstructure, Intrinsic coercivity, Shape magnetoanisotropy

1. 緒 言

永久磁石材料では固有保磁力 (iHc) の大きさは重要な磁気特性の一つである。Sr フェライト磁石の iHc は単磁区粒子理論で説明され¹⁾, その結晶粒子径が約 1 μm の臨界粒子径の場合に最大の iHc を示すとされている²⁾。ここで, iHc の理論値には結晶粒子の配向依存性があり, 各結晶粒子が磁化容易方向 (c 軸方向) に100%配向している場合は1465 kA·m⁻¹ (18.4 kOe), また, c 軸方向がランダムで等方性の場合, 700 kA·m⁻¹ (8.8 kOe) と計算されている³⁾。しかし, 工業的に製造されている Sr フェライト磁石の iHc は, 前述の理論値よりかなり小さい値に止まっている。後藤らは, フェライト磁石の結晶粒子について磁区観察を行い, 結晶粒子径が1.0 μm 付近を中心に, 0.6~2.6 μm の範囲内で, 単磁区粒子として存在することを確認している⁴⁾。これらのことは, Sr フェライト磁石の iHc を大きくするためには, 結晶粒子の粒径分布とその配

向性を制御することが重要であることを示し, 微量の添加物で焼結反応を促進させる研究が数多くなされてきている^{5)~9)}。中でも, CaO 及び SiO₂ の添加が Sr フェライト磁石の特性改良に効果的であることが知られているが¹⁰⁾, 焼結及び iHc 特性に及ぼす複合添加効果については詳細に解析されていない。そこで, 本研究では Sr フェライトの焼結後期段階に着目して組織の変化とその iHc に及ぼす CaO 及び SiO₂ 添加の影響を詳細に検討した。その結果, 組織と iHc との関係に及ぼす CaO 及び SiO₂ 添加の影響を明らかにできたので以下に報告する。

2. 実験方法

SrO·6Fe₂O₃ 組成の Sr フェライト粉末に, 表 1 に示した所定量の CaO 及び SiO₂ を添加し, ボールミルで平均粒径が0.7 μm となるように湿式粉碎した。スラリーは1.2 MA·m⁻¹ の磁界中で φ36×10 mm の円柱状に湿式成形した。この際, 各試料の乾燥後の見掛け密度が3.00±0.03 Mg/m³ となるように, 成形圧力を調節した。成形体は電気炉で大気中, 1433~1523 K に3.6 ks 加熱して焼結させた。焼結体の見掛け密度は水中法で, 磁気特性は自記磁束計 (横河電機製) で測定した。また, 一部の試料については鏡面研磨を行い, フッ酸-硝酸混合液でエッチングした後, 走査型電子顕微鏡 (SEM) で組織を観察した。更に, SEM 像について画像処理装置 (東芝製, TOSPIX-II) で結晶粒子径分布を解析した。この際, 各試料の6視野について解析し, データを平均化した。

3. 結 果

3.1 磁気特性

図 1 に0.45 wt% の CaO と0~0.60 wt% SiO₂ を添加し, 1433 K~1523 K 間の温度で3.6 ks 加熱して焼結させた場合の焼結温度と見掛け密度及び iHc との関係を示した。

Table 1. Amounts of CaO and SiO₂ additives for Sr-ferrite.

No.	1	2	3	4 (wt%)
CaO	0.45	0.45	0.45	0.45
SiO ₂	0	0.20	0.36	0.60

Fig. 1. Effects of sintering temperatures on intrinsic coercivity (iH_c) and apparent density (D_s) of sintered Sr-ferrite specimens with CaO and SiO₂ additives. The amount of SiO₂ varied from 0 to 0.6 wt% with CaO being 0.45 wt%.

0.45 wt% の CaO を単独添加した場合には、1433 K で既に見掛け密度が 5.0 Mg m^{-3} を越え、緻密化反応は完了しているが、 iH_c 値は約 $80 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ の低い値しか得られない。これに対して、CaO 及び SiO₂ を同時添加すると、SiO₂ 添加量の増加に伴い見掛け密度は低下するが、 iH_c 値は最高 $250 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ まで向上した。更に特徴的なことは、SiO₂ 量が 0.20 wt% の場合、 iH_c は焼結温度の上昇につれて連続的に低下するのに対し、SiO₂ 量が 0.36 wt% 及び 0.60 wt% の場合は、焼結温度の上昇につれて iH_c がいったん低下した後、再び増加した。

図 2 に 0.45 wt% の CaO を単独添加し、1523 K で 3.6 ks 加熱して焼結させた試料と、0.45 wt% の CaO と 0.36 wt% の SiO₂ を同時添加し、同様に焼結させた試料の初磁化曲線ならびに減磁曲線を示した。CaO を単独添加した試料の磁化 ($4\pi I$) は、印加磁界の増加に伴って急速に飽和値へと到達するのに対し、CaO 及び SiO₂ を同時添加した場合は、印加磁界の増加に伴って磁化の増加割合はいったん減少した後、再び増加し、やがて緩やかに飽和値へと到達している。このことは、Sr フェライト焼結体の磁気特性が、添加物の種類及び添加量によって、大きく変化することを示している。

Fig. 2. Initial magnetization curves and demagnetization curves of sintered Sr-ferrite specimens with CaO and SiO₂ additives. (1) 0.45 wt% CaO, (2) 0.45 wt% CaO + 0.36 wt% SiO₂.

3.2 組織

0.45 wt% の CaO を単独添加し、1463 K 及び 1523 K で焼結した試料の SEM 組織を図 3 に示した。図 3 (a), (b) は試料の c 面の組織を、図 3 (c), (d) は c 面に垂直方向の断面組織を示している。焼結前は $0.7 \mu\text{m}$ の平均粒子径を持つ Sr フェライト微粉末が、1463 K で焼結させると結晶粒は約 $5 \mu\text{m}$ 以上に成長し、この場合、粒成長は c 面方向が優先され、 c 軸方向の成長速度は遅いことが観察された。

CaO 及び SiO₂ を同時添加した焼結体の組織を図 4 ~ 図 6 に示した。図 4 の SiO₂ 量が 0.20 wt% の場合、1463 K

Fig. 3. Scanning electron micrographs of Sr-ferrite specimens sintered for 3.6 ks at 1463 K and 1523 K with 0.45 wt% CaO additive.

- (a) 1463 K, parallel to the c -plane,
- (b) 1523 K, parallel to the c -plane,
- (c) 1463 K, perpendicular to the c -plane,
- (d) 1523 K, perpendicular to the c -plane.

Fig. 4. Scanning electron micrographs of Sr-ferrite specimens sintered for 3.6 ks at 1463 K and 1523 K with 0.45 wt% CaO and 0.20 wt% SiO₂ additives.

- (a) 1463 K, parallel to the c -plane,
- (b) 1523 K, parallel to the c -plane,
- (c) 1463 K, perpendicular to the c -plane,
- (d) 1523 K, perpendicular to the c -plane.

の焼結体には微細な結晶粒が確認されたが、焼結温度の上昇に伴って、結晶粒は著しく粒成長した。これに対して、図5のSiO₂量が0.36 wt%及び図6の0.60 wt%の場合は、1523 Kの焼結体でも粒成長が抑制され、微細で緻密な組織が得られた。

そこで、焼結温度の上昇に伴う結晶成長の挙動を明らかにするために、CaO及びSiO₂を同時添加した焼結体について求めた結晶子の c 面方向の粒子径分布を図7に、また、 c 軸方向の粒子径分布を図8に示した。SiO₂量が0.20 wt%の場合は、焼結温度が上昇すると結晶粒子径の増大とその分布の広がりが顕著であるのに対し、SiO₂量が

0.36 wt%及び0.60 wt%の場合は、結晶粒子径の増大が抑制され、1.0 μm 付近の粒子径を中心とした分布を示した。一方、 c 軸方向の結晶粒子径（厚さ）は、SiO₂添加量によらず、約1.0 μm が維持されている。

c 面方向と c 軸方向の結晶粒子径の前述の解析結果から、結晶の形状比〔厚さ/径〕を求めた結果を図9に示した。SiO₂量が0.20 wt%の場合、1463 Kの焼結体の結晶形状比は、既に0.5付近に極大をもつ分布を示し、焼結温度が高くなるとその分布は更に小さい値へ変化した。これに対して、SiO₂量が0.36 wt%及び0.60 wt%の場合、結晶形状比は1.0を最大頻度とした分布を示し、その傾向は焼結温度が高くなると、より顕著となった。すなわち、SiO₂量が0.20 wt%の場合とは逆方向に分布が変化した。

Fig. 5. Scanning electron micrographs of Sr-ferrite specimens sintered for 3.6 ks at 1463 K and 1523 K with 0.45 wt% CaO and 0.36 wt% SiO₂ additives.

- (a) 1463 K, parallel to the c -plane,
- (b) 1523 K, parallel to the c -plane,
- (c) 1463 K, perpendicular to the c -plane,
- (d) 1523 K, perpendicular to the c -plane.

Fig. 6. Scanning electron micrographs of Sr-ferrite specimens sintered for 3.6 ks at 1463 K and 1523 K with 0.45 wt% CaO and 0.60 wt% SiO₂ additives.

- (a) 1463 K, parallel to the c -plane,
- (b) 1523 K, parallel to the c -plane,
- (c) 1463 K, perpendicular to the c -plane,
- (d) 1523 K, perpendicular to the c -plane.

Fig. 7. Effects of sintering temperatures and additives on particle size distribution for the dimension parallel to the c -plane.

- (1) 0.45 wt% CaO+0.20 wt% SiO₂,
- (2) 0.45 wt% CaO+0.36 wt% SiO₂,
- (3) 0.45 wt% CaO+0.60 wt% SiO₂.

Fig. 8. Effects of sintering temperatures and additives on particle size distribution for the dimension perpendicular to the c -plane.

- (1) 0.45 wt% CaO+0.20 wt% SiO₂,
- (2) 0.45 wt% CaO+0.36 wt% SiO₂,
- (3) 0.45 wt% CaO+0.60 wt% SiO₂.

Fig. 9. Effects of sintering temperatures and additives on the morphological ratios of Sr-ferrite crystals, expressed with the dimensional ratio for direction parallel to the *c*-plane to that perpendicular to it.

- (1) 0.45 wt% CaO+0.20 wt% SiO₂,
- (2) 0.45 wt% CaO+0.36 wt% SiO₂,
- (3) 0.45 wt% CaO+0.60 wt% SiO₂.

4. 考 察

前述の実験結果から、Sr フェライト焼結体の *iHc* 値は添加物の種類及び添加量によって大きく異なることが判明したので、その原因について焼結体の組織、特に結晶粒子の大きさの観点から考察する。

Wullkopf らは、フェライト磁石の固有保磁力 (*iHc*) とその結晶粒子との関係を調べ図10に示す結果を得た¹¹⁾。 d_k の臨界粒子径を境に、それより大きい粒子は多磁区状態となり、*iHc* が極端に低下するが、粒子径が $d_p \sim d_k$ の範囲内では単磁区粒子として振る舞い、*iHc* は向上する。しかし、粒子径が d_k より小さくなると、超常磁性に移行し、*iHc* は発現しない。このように、フェライト結晶の保磁力機構は結晶粒子の大きさによって異なるが、その保磁力機構は、初磁化曲線を測定することで区別できる¹²⁾。CaO を単独添加した試料の初磁化曲線では、多磁区状態から磁壁移動による磁化反動を示すのに対し、CaO 及び SiO₂ を同時添加した試料の初磁化曲線では、多磁区粒子の磁壁移動によって磁化反転する寄与分と単磁区粒子が一

斉回転によって磁化反転する寄与分とが混在している。すなわち、CaO を単独添加した場合に *iHc* が約 80 kA·m⁻¹ と低いのは、図3に示したように焼結体試料中の結晶粒子が、*c* 面方向に著しく偏平で、前述の d_k よりはるかに大きい約 5 μm の平均結晶粒子径まで粒成長し、多磁区粒子になったためである。これに対して、CaO 及び SiO₂ を同時添加した場合に *iHc* が最高 250 kA·m⁻¹ まで向上したのは、図5に示したように焼結中に *c* 面方向への粒成長が抑制されて、単磁区粒子の存在量が増加したためである。なお、V, Mo 添加した Nd-Fe-B 焼結磁石では、焼結体を構成している多磁区粒子の粒径が微細で、しかも粒径分布が均一なほど低磁界で磁化されやすく、更に逆磁区の発生が抑制されるため保磁力が向上すると報告されている¹³⁾。本研究の Sr フェライト焼結体の場合、図2に示したように初磁化曲線は多磁区粒子と単磁区粒子とが混在していることを示唆し、結晶粒子が微細になると初磁化曲線は印加磁界の増加に伴って、ゆっくりと立ち上がり、しかも、*iHc* 値は増大する。このことは、Sr フェライト焼結体の結晶粒子が微細になると前述のように単磁区粒子の存在量が増加するため磁気特性は著しく影響されることを示している。

他方、SiO₂ 添加量が少ないと *iHc* は焼結温度の上昇に伴って低下するが、SiO₂ 添加量が多いと *iHc* はいったん低下してから再び増加に転じ、SiO₂ 添加量によって *iHc* の焼結温度依存性が異なることを示した。この現象は、Sr フェライト焼結体の高密度化と高保磁力化とを同時に達成する方法を確立するための手掛りを示すものとして、その原因を明らかにすることは極めて重要であると考えられる。

一般に、異方性フェライト磁石が単磁区粒子の集合体である場合、その固有保磁力 (*iHc*) は Stoner-Wohlfarth の理論によって下式で示される^{1),3),14)}。

$$iHc = A(2K_1/I_s - NI_s) - 1.7PI_s \quad (1)$$

ここで、*A* は各結晶粒の磁化容易軸の配向の乱れによる劣化、 K_1 は結晶磁気異方性定数、 I_s は飽和磁化、*N* は反磁界係数、*P* は結晶粒子の充填率である。(1)式で、括弧内の第一項は結晶磁気異方性定数に関わる保磁力を示し、組成、結晶構造、欠陥の有無などにより決まる。第二項は結晶の形状磁気異方性による自己減磁界の寄与を示し、第三項は焼結体中の各結晶粒子間の相互作用による保磁力の劣化を示している。本研究の実験結果のように SiO₂ の添加量によって *iHc* の焼結温度依存性が異なるのは、(1)式を用いて次のように説明できる。

実験には同じ Sr フェライト粉末を用いたため、 K_1 及び I_s は一定であり、かつ、1463~1523 K で焼結させた場合、見掛け密度はいずれも 4.9~5.0 Mg·m⁻³ の値となることから、*P* 値もほぼ一定とみなされる。更に、本研究では、各結晶粒の磁化容易軸を揃えるために Sr フェライト粉末を磁界中で成形し、しかも、焼結体の組織観察結果から各結晶粒の *c* 軸の配向度がいずれも同程度であることから、*A* 値も一定とみなされる。これらのことから、前述

Fig. 10. Intrinsic coercivity (*iHc*) of Sr-ferrite magnet as a function of average crystal size (*d*) after Wullkopf et al.¹¹⁾

のSiO₂添加量によってiHcの焼結温度依存性が異なる現象は、(1)式の第二項の形状磁気異方性を規定する結晶粒子の形状変化に起因すると判断される。つまり、SiO₂量が0.20 wt%の場合は、焼結温度が高くなると結晶の形状比(厚さ/径)が1.0より小さい値へと変化し、自己減磁界が増大するためにiHcは低下するのに対し、SiO₂量が0.36 wt%及び0.60 wt%の場合は、焼結温度が高くなると形状比が1.0の値に近づき、自己減磁界が減少するためにSrフェライトの形状磁気異方性が改善されて、iHcは増加したと説明できる。なお、本研究の結果では形状比が0.5~1.0の範囲内で0.1変化すると、iHcは約75 kA・m⁻¹変化し、Srフェライト焼結体のiHcが各結晶粒子の形状にも大きく依存していることが分かった。一般に、永久磁石材料では形状によって自己減磁界の大きさが異なり¹⁵⁾、実際、Nd-Fe-B焼結磁石については結晶粒の形状による局所的な自己減磁界の大きさによって保磁力が影響されることが報告されている¹⁶⁾。

このように、本研究の実験結果は、SrフェライトへCaO及びSiO₂を同時添加して焼結させる場合、SiO₂添加量あるいはCaO/SiO₂添加比を調節することによって、結晶形状を制御しながら緻密化を図ることが可能であることを示している。なお、SrフェライトへのSiO₂添加の影響については、KoolsらがSiO₂とSrフェライトが化合物を生成し、Srフェライト結晶の粒成長を抑制することを報告しており¹⁷⁾、また、Srフェライト粉末にCaOを単独添加やCaO及びSiO₂を同時添加した場合の焼結は、液相焼結によって進行し、かつ、前述のようにSiO₂添加量の増加によって緻密化挙動が変化すると考えられる¹⁸⁾。したがって、Srフェライト粒子の大きさ、形状及びその粒子径分布に応じて、最適量の液相が生ずるように添加物の量を調節すること、また、Srフェライト粒子と液相との濡れ性を改善するために添加物の種類を選択することが大切であり、今後更に研究が必要である。

5. 結 論

Srフェライト焼結体の組織とその固有保磁力(iHc)に及ぼすCaO及びSiO₂添加の影響について検討し、以下の結論を得た。

(1) CaOを単独で添加したSrフェライト焼結体は、偏平で粗大な結晶粒の集合した組織を有し、これらの結晶

粒は多磁区粒子となるために、iHcは約80 kA・m⁻¹の低い値を示す。

(2) CaO及びSiO₂を同時添加した場合は、SiO₂添加量の増加に従ってSrフェライト結晶粒のc面方向への粒成長が抑制され、単磁区粒子に相当する1 µm付近の大きさの微細な結晶粒の存在量が増加するため、iHcは最高250 kA・m⁻¹まで増加する。

(3) iHcの焼結温度依存性はSiO₂の添加量によって異なり、SiO₂添加量が少ない場合は、焼結温度が高くなるとiHcは連続的に低下するが、最適量のSiO₂を添加すると、緻密化が進行し、しかもiHc値は増加した。このようにSiO₂添加量が多いとiHcが増加するのは、焼結に伴いSrフェライト結晶粒の形状比(厚さ/径)が増大し、個々の結晶粒の自己減磁界が小さくなるためであり、Srフェライト結晶粒の形状磁気異方性が向上することに起因する。

文 献

- 1) E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, *Trans. Roy. Soc.*, **240A**, 599 (1948).
- 2) 小島 浩, “硬質磁性材料”, 丸善 (1976) pp. 105-06.
- 3) 田口 仁, 1990年度研究結果報告書, 日本電子材料工業会 (1990) pp. 38-39.
- 4) 後藤公美, “フェライト磁石材料”, 未踏加工技術協会 (1981) p. 11.
- 5) A. Cochardt, *J. Appl. Phys.*, **37**, 1122 (1966).
- 6) A. Cochardt, *J. Appl. Phys.*, **38**, 1904-08 (1967).
- 7) H. Haneda, *Proc. Int. Conf. Ferrite*, Jpn. (1980) pp. 354-55.
- 8) F. Haberey and F. Kools, *Proc. Int. Conf. Ferrite*, Jpn. (1980) pp. 356-61.
- 9) 金子裕治, 穴本修司, 濱村 敦, 粉体および粉末冶金, **34**, 318-24 (1987).
- 10) 金子裕治, 穴本修司, 濱村 敦, 粉体および粉末冶金, **34**, 169-74 (1987).
- 11) H. Wullkopf and W. Grienke, *Powder Metallurgy Int.*, **7**, 68-70 (1975).
- 12) 岩間義郎, 日本応用磁気学会, 第49回研究会資料 (1987) pp. 1-7.
- 13) 金清裕和, 三野修嗣, 広沢 哲, 日本応用磁気学会誌, **16** No. 2, 143-46 (1992).
- 14) 岩間義郎, “硬質磁性材料”, 丸善 (1976) p. 36.
- 15) 牧野 昇, “永久磁石その設計と応用”, アグネ (1966) p. 4.
- 16) S. Hirose and Y. Tsubokawa, *J. Magn. Magn. Mater.*, **84**, 309 (1990).
- 17) F. Kools, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, **55**, 301-04 (1978).
- 18) 金子裕治, 北島閑夫, 田草川信雄, 粉体粉末冶金協会平成4年度春季大会予稿集 (1992) p. 111.