熱処理-再粉砕法による Sr フェライト焼結体の作製

金子裕治・北島罔夫*・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

Preparation of Sr-Ferrite Magnets by the New Annealing-Remilling Process

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 March 8, 1993; Accepted May 21, 1993]

Effects of milling conditions and particle size of Sr-ferrite powder on microstructure and magnetic properties of sintered Sr-ferrite have been investigated. Processes for obtaining a fine Sr-ferrite powder have direct effects upon the crystallite size and its distribution of sintered Sr-ferrite specimens. As a result of new improved processing for obtaining fine powders having a narrow particle size distribution, both Br and iHc of sintered Sr-ferrite specimens increased. Probably, these phenomena are related to the increase in the amount of crystals having magnetic single domain. To improve the particle size distribution of Sr-ferrite powder in the milling process, a new process consisting of three steps, i.e., primary milling, annealing and remilling, has been studied. In this process, annealing makes submicron particles grow into spherical particles of about 1 μm . In the subsequent remilling process, residual coarse particles of more than 2 μm can be milled selectively into fine particles. Consequently, the new annealing-remilling process gives Sr-ferrite powders with more uniform particle size distributions than the conventional milling process, resulting in success of fabricating high-performance sintered Sr-ferrite magnets having $\text{Br} \geq 0.44\text{T}$, $\text{iHc} \geq 287\text{ kA/m}$, $(\text{BH})_{\text{max}} \geq 37.4\text{ kJ/m}^3$ or $\text{Br} \geq 0.42\text{T}$, $\text{iHc} \geq 334\text{ kA/m}$, $(\text{BH})_{\text{max}} \geq 34.2\text{ kJ/m}^3$.

Key-words : Annealing-remilling process, Sr-ferrite, Particle size distribution, Intrinsic coercivity, High-performance sintered Sr-ferrite magnets

1. 緒 言

Ba フェライトに比べて Sr フェライトは結晶磁気異方性定数が大きいため¹⁾, 高保磁力特性が要求される電装用モータ等の用途に使用されている. この Sr フェライト磁石の保磁力は S-W 理論で説明され, 異方性磁石の場合の保磁力は $1465\text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ (18.4 kOe) であるとされているが^{2), 3)}, 実用材料での保磁力は最大 $400\text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ (5 kOe) 程度であり, この保磁力を更に向上させることは実用上の重要な課題である. これまでに, Sr フェライト磁石の磁気特性を改良するために種々の添加物の影響について検討され^{4)~7)}, 特に, Al_2O_3 あるいは Cr_2O_3 の添加は, Sr

フェライト磁石の保磁力を向上させるに極めて効果的であることが知られている⁷⁾. しかし, 添加した Al^{3+} や Cr^{3+} イオンは Sr フェライト中の Fe^{3+} イオンと同形置換するので, これらを多量に添加すると飽和磁化の低下を招く. したがって, 添加物をできる限り少なくし, Sr フェライト磁石の特性を更に向上させる方法が望まれるが, このためには微細で緻密な焼結体を作製する方法を開発することが重要である. 一般に, Sr フェライト磁石は, まず固相法で合成した化合物を機械的に微粉砕し, 成形体を作製した後, 更に焼結させることによって製造される. この微粉砕の目的は Sr フェライト化合物を単磁区粒子径以下まで微細化させることであり, 微粉砕した粉末の粒度分布を制御することは極めて重要である. 最近, Sr フェライト粉末を微粉砕した際, その保磁力 (iHc) が粉砕によって受けた結晶歪の増加に伴って低下することが明らかにされているが⁸⁾, その粉砕過程における粒子形態の変化を明らかにし, 粉砕後の Sr フェライト粉末の粒径とそれから作製した焼結体の組織ならびに磁気特性との関係を詳細に研究した報告は見当たらない.

本研究では, Sr フェライト磁石の高保磁力化を図るために, まず, 微粉砕過程に着目し, Sr フェライト粉末の粒度が焼結組織ならびに磁気特性に及ぼす影響を検討した. ついで, フェライト粉末の新しい調製技術として, 一次粉砕した粉末を加熱処理し, 更に再粉砕する方法 (熱処理-再粉砕法) を導入し, この方法で調整した粉末から高保磁力を有する Sr フェライト焼結体を得たので, その結果を報告する.

2. 実験方法

$\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 組成で, 平均粒度 $3.5\text{ }\mu\text{m}$ の Sr フェライト粉末を出発原料として用い, これまでの検討結果⁹⁾から高保磁力化が可能な添加物として, CaO (0.45 wt%) - SiO_2 (0.60 wt%) - Cr_2O_3 (1.5 wt%) - SrO (1.0 wt%) を選定し, 微粉砕前に添加した. 微粉砕には容量約 2.5 l のアトライタを用い, 所定時間の湿式粉砕を行った. 微粉砕後の平均粒度は空気透過法で測定し, 一部の試料についてはレーザ回折式粒度分布測定装置で粒度分布を測定した. また乾式

分級機で分級した粒子の形態を、走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。粉砕後のスラリーは $1.2 \text{ MA} \cdot \text{m}^{-1}$ の磁界中で $\phi 36 \times 10 \text{ mm}$ 円柱状に湿式成形した。成形体は電気炉で大気中、 1503 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 B-H トレーサ (横河電機製) でそれぞれ測定した。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、SEM で組織を観察した。更に、SEM 写真について画像処理を行い、結晶粒子径分布を解析した。

一方、粒度分布の均一化を図る目的で、いったん微粉砕したスラリーを乾燥し、更に $923 \sim 1373 \text{ K}$ で加熱処理後、再び通常の湿式粉砕を行うことによって Sr フェライト粉末を調整した。この熱処理-再粉砕法で調整した粉末試料についても、焼結体を作製し、前述と同様の方法で各種の評価を行った。

3. 結果及び考察

3.1 Sr フェライト焼結体の組織ならびに磁気特性に及ぼす Sr フェライト粉末の粒度の影響

固相法で作製した Sr フェライト原料粉末 (平均粒度 $3.5 \mu\text{m}$) をアトライタで 12 h まで微粉砕した。 2 h 粉砕後の平均粒度は $1.13 \mu\text{m}$, 6 h では $0.83 \mu\text{m}$, 12 h では $0.55 \mu\text{m}$ であった。そこで、この粉砕過程を明らかにするために、これらの粉末を粗粉、微粉、超微粉の 3 グレードに

それぞれ分級し、その粒子形態を観察した。それらの SEM 写真を図 1 に示す。粗粉グレードには $2 \mu\text{m}$ 以上の粗大粒子、微粉グレードには $2 \mu\text{m}$ 以下の粒子、更に、超微粉グレードには $0.5 \mu\text{m}$ 以下の Sr フェライト粒子がそれぞれ分級されている。これらの写真から、アトライタによる Sr フェライト原料粉末の粉砕過程においては、粉砕時間の経過に伴って、 $0.5 \mu\text{m}$ 以下の粒子を生成しながら徐々に $2 \mu\text{m}$ 以上の粗大粒子が微細化され、丸みを帯びた形状に変化することが分かる。平均粒度が異なるこれら粉末試料を用いて所定の条件で作製した焼結体の磁気特性及び密度を図 2 に示した。平均粒度の微細な粉末を用いると得られる焼結密度は高くなり、平均粒径が $0.7 \mu\text{m}$ 以下の場合には、 4.95 Mg/m^3 (理論密度の 96%) 以上の値を示した。これは、同じ条件で焼結させた場合、粉末の平均粒度が微細であるほど比表面積が大きいため、焼結が速く進行することを示している。また、粉末の平均粒度の微細化に伴って焼結体の残留磁束密度 (Br), 最大磁気エネルギー積 ((BH)max) 及び固有保磁力 (iHc) はいずれも向上した。この Br の変化は主に焼結体の密度の増加に起因すると推察され、また (BH)max は Br の増加に伴って向上したと考えられる。しかし iHc は、通常、密度が増加すると低下する傾向にあることが知られている。そこで、iHc が向上した原因について焼結体の組織観察から以下に考察した。

Fig. 1. Scanning electron micrographs of Sr-ferrite powders classified into three sizes: (1) coarse, (2) fine and (3) super fine. Mean particle size: (a) $1.13 \mu\text{m}$, (b) $0.83 \mu\text{m}$, (c) $0.55 \mu\text{m}$.

Fig. 2. Effects of particle size of powder on magnetic properties and apparent density (D_s) of Sr-ferrite specimens sintered at 1503 K for 3.6 ks.

平均粒度が異なる粉末から得た焼結体の SEM 写真を図 3 に示した。平均粒度が小さい粉末を用いた焼結体では、Sr フェライト結晶粒は微細で、しかも、組織は緻密であった。更に、その結晶形状は矩形状から丸みを帯びた形状へと変化している。これらの焼結体について、Sr フェライト結晶の粒径分布を定量化するために画像解析を行った。その結果を図 4 に示した。平均粒度が $1.13 \mu\text{m}$ の粉末試料を用いて得た焼結体では、 $1.0 \mu\text{m} \sim 2.0 \mu\text{m}$ を最大頻度とした広い粒径分布を示し、 $3.0 \mu\text{m}$ 以上の粗大結晶の存在量も多い。しかし、平均粒度が $0.55 \mu\text{m}$ の粉末からの焼結体では、 $3.0 \mu\text{m}$ 以上の粗大結晶は少なく、 $1.0 \mu\text{m}$ 付近を最大頻度とした狭い粒径分布を示した。このことから、前述のように粉末の粒度によって得られた焼結体の iH_c が変化したのは、焼結体を構成している Sr フェライト結晶の粒径分布とその結晶形状によるものと判断される。

一般に一軸に強い異方性を示す磁性体において、一軸異方性定数 (K_u) を持つ単磁区粒子が磁化を反転するために要する磁界 (H_A) は次式(1)で表され、理想的な保磁力 (iH_c) はその H_A と等しくなる¹⁰⁾。

$$H_A = 2K_u / I_s = iH_c \quad (1)$$

I_s : 飽和磁化

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、各結晶粒の磁化容易軸の配向の乱れによる劣化や、形状による反磁界の影響及び各結晶粒の相互作用による劣化を加えると、その保磁力は(2)式で説明される^{2),3),11)}

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

A : 配向の乱れによる劣化,

K_1 : 結晶磁気異方性定数,

N : 反磁界係数,

P : 結晶粒子の充填率

Fig. 3. Scanning electron micrographs of Sr-ferrite specimens sintered at 1503 K for 3.6 ks. Mean particle size of powder used: (1) $1.13 \mu\text{m}$, (2) $0.83 \mu\text{m}$, (3) $0.55 \mu\text{m}$.

Fig. 4. Effect of particle size of Sr-ferrite powders on crystal size distribution of sintered Sr-ferrite specimens. Mean particle size of powder used: (a) $1.13 \mu\text{m}$, (b) $0.83 \mu\text{m}$, (c) $0.55 \mu\text{m}$.

しかし、実際の Sr フェライト磁石には単磁区粒子と多磁区粒子とが混在するために、その保磁力は(2)式から導かれる値より低い。そこで、焼結体中の単磁区粒子の存在割合(単磁区を示す結晶体積/全結晶体積)を考慮すると Sr フェライト磁石の保磁力は(3)式の関係にあると考えら

Fig. 5. Initial magnetization curves and demagnetization curves of sintered Sr-ferrite specimens prepared from (a) 1.13 μm powder, (b) 0.83 μm powder, and (c) 0.55 μm powder.

れる^{2),3),12)}.

$$iH_c \propto A[(2K_1/I_s - NI_s) - 1.7PI_s]N_s \quad (3)$$

N_s : 単磁区粒子の存在割合

すなわち, (3)式から Sr フェライト磁石の保磁力を高めるためには, 単磁区粒子の存在割合を高め, しかもその磁化容易軸方向を揃えること, ならびにその結晶粒の形状を制御することが有効であることが分かる.

Sr フェライト焼結体の保磁力に及ぼす単磁区粒子と多磁区粒子の影響を明らかにするためにはその初磁化曲線を比較することが重要である^{13)~15)}. そこで, 図 5 にこれら焼結体試料の初磁化曲線及び減磁曲線を示した. 平均粒度が 1.13 μm の粉末からの焼結体では, 印加磁界の増加に伴って磁化 ($4\pi I$) は急激に増加した. これに対して, 平均粒度が微細な粉末からの焼結体では, 印加磁界の増加による磁化の立ち上がりが緩やかになり, しかも, 印加磁界が 100~200 kA/m^{-1} 付近では磁化の増加割合がいったん小さくなり, 約 200 kA/m^{-1} 以上で再び増加して, 緩やかに飽和値へと到達した. また, 粉末の平均粒度が微細な試料では, 減磁曲線の角型性が向上した.

以上の実験結果から, 平均粒度が 1.13 μm 粉末から得た焼結体では, Sr フェライト結晶の粒径分布が広く, しかも, 3.0 μm 以上の粗大結晶が多く存在するため, その初磁化曲線が多磁区粒子の磁壁移動による磁化反転を示し, iH_c が低くなったと考えられる. これに対して, 平均粒度が微細な粉末を用いると, 焼結体の初磁化曲線, 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の磁気モーメントの一齐回転によって磁化反転する寄与分とが混在することを示し, 粉末粒子の微細化に伴って単磁区粒子の寄与分が増加するため, 焼結体の iH_c が向上したと判断される. 更に, 減磁曲線の角型性が向上したのは, 粉末の平均粒度の微細化によって, Sr フェライト結晶の粒径分布が狭くなり, しかも, その形状が矩形状から丸みを帯びた形状へと変化したことにより, 局所的反磁界が減少したことによるものと考えられる^{11),14)}. 後藤らはフェライト焼結体の結晶粒について磁区観察を行い, その粒径が 1.0 μm 付近を中心に 0.6~2.6 μm の範囲では単磁区粒子として存在することを確認している¹⁶⁾. したがっ

Fig. 6. Flow chart showing the preparation procedure of sintered Sr-ferrite specimens.

(a) the conventional process, (b) the new annealing-remilling process.

て, Sr フェライト焼結体の iH_c を更に高めるためには, 微粉砕過程を厳密に制御し, 結晶径分布を上述の単磁区粒子として存在する粒径分布に近づけることが重要である.

3.2 熱処理-再粉砕法による Sr フェライト粉末の粒度調整

前述のように, 用いる粉末の平均粒度を微細にすると Sr フェライト焼結体の iH_c は向上することが判明した. しかし, 一般的に Sr フェライト磁石の製造に用いられているボールミルやアトライタなどの粉砕機では, スチールボールをメディアとして機械的に粉砕が行われるため, 粉末の粒度分布は, 2 μm 以上の粗大粒子から 0.5 μm 以下の微粒子まで幅広くなる. しかも, これらの粉砕過程では 0.5 μm 以下の微粒子を生成しながら進行するため, 粗大粒子のみを選択的に粉砕することは極めて困難となる. そこで, 微粉砕時の粒度分布の均一化を目的として以下の熱処理-再粉砕法を検討した.

図 6 に Sr フェライト焼結体の一般的な作製方法(a)と熱処理-再粉砕法(b)のフローシートを比較して示した. 熱処理-再粉砕法では, いったん粉砕した粉末を脱水・乾燥し, 更に 1000~1300 K の温度に加熱した後, 再び通常の粉砕を行うことを特徴としている. 熱処理-再粉砕法による粒度調整過程における Sr フェライト粉末の粒子形態の変化を図 7 に示した. 1 回目の粉砕処理を行った粉末(a)には, 2 μm 以上の矩形状の粗大粒子と, その周りに付着した 0.5 μm 以下の微粒子が観察される. この粉末を X 線回折により同定したところ, Sr フェライトであった. ついで, これを加熱処理した粉末(b)には, 0.5 μm 以下の微粒子は少なく, 0.5~1.0 μm の球状粒子が認められる. これは, 加熱処理によって 0.5 μm 以下の微粒子が成長したことを示すものと考えられる. 更に, この加熱処理後の粉末を再粉砕した粉末(c)には, 0.5~1.0 μm の球状粒子はほとんど粉砕されずに残存するのにに対し, 2 μm 以上の粗大粒子が認められなくなった. これは, 再粉砕過程で粗大粒子が選択的に粉砕されたことを示している. 図 8 に通常のプロセスで粉砕した粉末と熱処理-再粉砕法で粉砕した粉末の粒度分布をそれぞれ示した. これら粉末の粒度分布を比較すると, 熱処理-再粉砕法で調整した粉末は, 通常のプロセスで粉砕した粉末に比べ, 0.5 μm 以下の微粒

Fig. 7. Scanning electron micrographs of Sr-ferrite powder prepared by the new annealing-remilling process. (a) as milled, (b) after annealed, (c) after remilled.

Fig. 8. Particle size distributions of Sr-ferrite powders prepared by (a) the conventional process, and (b) the new annealing-remilling process.

子と $2\mu\text{m}$ 以上の粗大粒子の存在量が減少するために狭い粒度分布を与えることが分かる。なお、いったん粉碎した粉末を加熱処理すると、微粉碎過程で必然的に生成した $0.5\mu\text{m}$ 以下の微粒子は、前述のように $0.5\sim 1.0\mu\text{m}$ の球状粒子に粒成長するが、その一部は粉碎されずに残存していた $2\mu\text{m}$ 以上の粗大粒子にも取り込まれると考えられる。

熱処理-再粉碎法の熱処理温度とそれらの粉末から作製

Fig. 9. Effects of annealing temperatures of milled Sr-ferrite powders on magnetic properties and apparent density (D_s) of Sr-ferrite specimens sintered for 3.6 ks at 1503 K.

● the new annealing-remilling process, □ the conventional process.

した Sr フェライト焼結体の Br , $(BH)_{\text{max}}$, iHc 及び密度との関係を図 9 に示した。なお、図中には、通常の粉碎方法で作製した焼結体の磁気特性と密度についても合わせて示した。処理温度が 1000 K 以下の場合、目的とする $0.5\mu\text{m}$ 以下の微粒子の粒成長がほとんど起こらないため磁気特性の変化はほとんど認められない。しかし、 $1073\sim 1273\text{ K}$ で加熱処理した場合には、 Br ならびに iHc 値が向上し、いずれも 1150 K 付近で最大値を示した。また、 1300 K 以上で加熱処理した場合は、微粉碎を行う前の Sr フェライト原料粉末と同様の粒径まで粒成長してしまうため磁気特性の向上は僅少であった。 $1073\sim 1273\text{ K}$ の温度範囲で加熱処理を行った場合 iHc 値が向上するのは、焼結体の結晶粒の粒径分布が均一になるためと思われる。図 10 に、 1173 K で加熱処理した粉末を用いて作製した Sr フェライト焼結体の組織及び画像処理によって求めた粒径分布を示した。図 3 及び図 4 に示した通常のプロセスで作製した焼結体の組織と比べて、熱処理-再粉碎法による場合の焼結組織は微細で、その粒径分布は狭くなり、後藤らが確認した単磁区粒子として存在する粒径分布範囲内の結晶子の存在量が増加していることが分かる¹⁶⁾。この熱処理-再粉碎法で作製した焼結体の初磁化曲線ならびに減磁曲線を図 11 に示した。この初磁化曲線は、単磁区粒子の増加に対応して磁化が印加磁界の増加に伴って緩やかに増大する変化を示し、その結果、焼結体の iHc 値は 334 kAm^{-1} (4200 Oe) 以上の高い値を示すことが分かった。

熱処理-再粉碎法によると iHc 値の増大と同時に Br 値も向上する。Sr フェライト焼結体の Br 値は (4) 式に示したように、各結晶粒の飽和磁化 (I_s)、磁化容易軸の配向度 (f)、焼結体の密度 (ρ) 及び添加物によって生成する非磁性相の体積割合 (α) に依存する^{3), 17)}。

Fig. 10. Scanning electron micrograph (a) and particle size distribution (b) of the sintered Sr-ferrite specimen prepared by the new annealing-milling process.

Fig. 11. Initial magnetization curve and demagnetization curve of the sintered Sr-ferrite specimen prepared by the new annealing-milling process.

$$Br \propto (I_s \cdot \beta) \cdot f \cdot \rho / \rho_0 \cdot (1 - \alpha) \quad (4)$$

β : 飽和磁化の温度係数,

f : 各結晶粒の磁化容易軸の配向度,

ρ : 焼結体の密度,

ρ_0 : 理論密度,

α : 粒界相 (非磁性相) の体積割合

本研究の場合、焼結体の作製に用いた Sr フェライト原料はいずれも同じものであり、その組成も同じであるため焼結体の各結晶粒の飽和磁化 (I_s) はほとんど変化しないと推察できる。しかも、これら焼結体の密度 (ρ) はいずれも 4.95 gm^{-3} のほぼ一定値を示し、焼結助剤として添加した各添加物の種類と量も同一であるため α 値もほぼ同じと判断される。したがって、前述の Br 値の変化は主に各結晶粒の磁化容易軸の配向度 (f) に起因すると考えられる。通常のプロセスで作製した焼結体と熱処理-再粉砕

Fig. 12. X-ray profiles of sintered Sr-ferrite specimens prepared by (a) the conventional process, and (b) the new annealing-remilling process.

Fig. 13. Scanning electron micrographs of sintered Sr-ferrite specimens in the direction perpendicular to the c -plane of crystallites, prepared by (a) the conventional process, and (b) the new annealing-remilling process.

法で作製した焼結体の磁化容易軸の配向度を X 線回折で調べた結果を図 12 に示した。いずれも (00 l) 回折線が強く測定されている。これは、磁界中で粒子を配向させながら成形したため各結晶粒の磁化容易軸の方向がそろっていることを示している。この X 線回折図形から Lotgering による配向度の算定方法に基づいて¹⁸⁾、各焼結体の磁化容易軸の配向度を求めた。その結果、通常のプロセスで作製した焼結体の配向度は 80%、熱処理-再粉砕法の場合は 92% の値が得られた。更に、各結晶粒の配向状況を観察した SEM 写真を図 13 に示した。明らかに、熱処理-再粉砕法で作製した焼結体の結晶粒は良く配向して緻密化していることが分かる。

所定量の CaO 、 SiO_2 及び SrO と 0~5 wt% の Cr_2O_3 を添加した Sr フェライト焼結体を、通常粉砕法と熱処理-

Fig. 14. Effects of Cr_2O_3 addition on magnetic properties of sintered Sr-ferrite specimens prepared by (a) the conventional process, and (b) the new annealing-remilling process.

再粉碎法でそれぞれ作製した。 Cr_2O_3 添加量とBr, (BH) max 及び iHc との関係を図14に示した。いずれの場合においても Cr_2O_3 添加量の増加に伴って Br は低下するが、iHc は向上し、その変化は iHc の方が顕著であった。Br と iHc の相反する現象は、前述の(1)~(3)式及び(4)式の関係から以下のように説明できる。すなわち、添加した Cr_2O_3 の一部は、Sr フェライト結晶中の Fe と同置換して I_s の低下を生じるため⁷⁾、Br は I_s に比例して低下する。これに対して、iHc は I_s に反比例するため I_s が低下すると増加することになる。しかも、添加した Cr_2O_3 は結晶粒界にも介在して Sr フェライト結晶の粒成長を抑制するため¹⁹⁾、 I_s の低下による寄与分以上に iHc は向上すると判断される。

一方、熱処理-再粉碎法で作製した Sr フェライト焼結体は、通常の粉碎法によるものと比べて、同量の Cr_2O_3 添加で得られる iHc 値が約0.25 kA/m 高くなり、同時に Br も約0.02T 高い値を示した。この磁気特性の向上は前述の単磁区粒子の存在割合の増加と配向度の向上とによるものと考えられる。したがって、熱処理-再粉碎法を用いると、目的とする iHc 値を得るための添加物の必要量を低減することが可能である。また、同時に I_s の低下が抑制されて、非磁性相の体積割合が低減され、しかも配向度が向上するため、より一層の高 Br 化が達成できることが分かる。図15に熱処理-再粉碎法及び一般法で作製した焼結体の Br と iHc の相関関係を示した。新方法で、通常の方法では達成できなかった $\text{Br} \geq 0.44\text{T}$ (4400 G), $\text{iHc} \geq 287 \text{ kA/m}$ (3600 Oe), $(\text{BH})_{\text{max}} \geq 37.4 \text{ kJ/m}^3$ (4.7 MGOe) 又は、 $\text{Br} \geq 0.42\text{T}$ (4200 G), $\text{iHc} \geq 334 \text{ kA/}$

Fig. 15. Relation between Br and iHc of sintered Sr-ferrite specimens prepared by (a) the conventional process, and (b) the new annealing-remilling process.

m (4200 Oe), $(\text{BH})_{\text{max}} \geq 34.2 \text{ kJ/m}^3$ (4.3 MGOe) の磁気特性を有する高性能 Sr フェライト焼結体を製造できることが分かる。

本研究の実験結果は、Sr フェライト焼結体の磁気特性を理論値に近づけるために、まだ改良の余地が残されていることを示している。このためには粉末の調整技術、結晶方位をそろえながら所定の形状に成形する技術、液相焼結などの焼結体製造に係わる諸問題の詳細な説明が今後必要である。

4. 結 言

Sr フェライト焼結体の磁気特性及び焼結組織に及ぼす Sr フェライト粉末の粉碎条件と粒度の影響を検討するとともに、粒度分布の狭い Sr フェライト微粉末を得るための新しい粒度調整方法を検討し、以下の結論を得た。

(1) Sr フェライト焼結体の磁気特性及び焼結組織は、使用する Sr フェライト粉末の調整方法に影響される。通常の機械的粉碎処理によっても粉末の粒度を微細化すると、残留磁束密度 (Br) 及び保磁力 (iHc) は向上する。Br の向上は主に焼結体の密度の増加に、また、iHc の向上は単磁区粒子の増加によるものと思われる。

(2) 一次粉碎した粉末を加熱処理した後、再粉碎する方法 (熱処理-再粉碎法) によって粒度分布の狭い Sr フェライト微粉末が得られる。これは、一次粉碎では $0.5 \mu\text{m}$ 以下の微粒子から $2 \mu\text{m}$ 以上の粗大粒子まで広い粒度分布を示すが、加熱処理を行うと $0.5 \mu\text{m}$ 以下の微粒子が $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の球状粒子に成長し、再粉碎では $2 \mu\text{m}$ 以上の粗大粒子が選択的に粉碎されることによる。なお、最適熱処理温度は $1073 \sim 1273 \text{ K}$ であった。

(3) 前述の熱処理-再粉碎法を用いると単磁区粒子の存在割合が増加し、目的とする iHc 値を得るための添加物の必要量を低減することが可能である。また、同時に I_s の低下が抑制されて、非磁性相の体積割合が低減され、しかも配向度が向上するため、より一層の高 Br 化が達成できた。

(4) この新しい熱処理-再粉碎法で調整した Sr フェライト粉末を用いると、通常の方法では達成できなかった $\text{Br} \geq 0.44\text{T}$ (4400 G), $\text{iHc} \geq 287 \text{ kA/m}$ (3600 Oe), $(\text{BH})_{\text{max}} \geq 37.4 \text{ kJ/m}^3$ (4.7 MGOe) 又は、 $\text{Br} \geq 0.42\text{T}$

(4200G), $iH_c \geq 334$ kA/m (4200 Oe), $(BH)_{\max} \geq 34.2$ kJ/m³ (4.3 MGOe) の磁気特性を有する高性能 Sr フェライト焼結体が作製できる。

文 献

- 1) 小島 浩, “硬質磁性材料”, 飯田修一ほか編, 丸善 (1976) pp. 105-06.
- 2) E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, *Trance. Roy. Soc.*, **240A**, 599 (1948).
- 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) A. Cochardt, *J. Appl. Phys.*, **37**, 1122 (1967).
- 5) H. Haneda, *Proc. Int. Conf. Ferrite, Jpn.* (1980) pp. 354-55.
- 6) F. Haberey and F. Kools, *Proc. Int. Conf. Ferrite, Jpn.* (1980) pp. 356-61.
- 7) 金子裕治, 穴本修司, 濱村 敦, 粉体および粉末冶金, **34**, 318-24 (1987).
- 8) 田口 仁, 平田文彦, 武石 卓, 横山雄一, 森 輝夫, 粉体および粉末冶金, **39**, 959-63 (1992).
- 9) 金子裕治, 穴本修司, 濱村 敦, 粉体および粉末冶金, **34**, 14-17 (1987).
- 10) 岩間義郎, “硬質磁性材料”, 飯田修一ほか編, 丸善 (1976) pp. 20-26.
- 11) 小島 浩, “硬質磁性材料”, 飯田修一ほか編, 丸善 (1976) pp. 110-15.
- 12) 戸板公志, “Ba フェライトの性能およびその応用”, 日本経営コンサルタンツ (1970) p. 3.
- 13) 岩間義郎, 日本応用磁気学会第49回研究会資料 (1987) pp. 1-7.
- 14) 金子裕治, 北島罔夫, 田草川信雄, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 1435-39 (1992).
- 15) J. J. Becker, *J. Appl. Phys.*, **39**, 1270-73 (1968).
- 16) 後藤公美, “フェライト磁石材料”, 未踏加工技術協会 (1981) p. 11.
- 17) 金子裕治, 穴本修司, 濱村 敦, 粉体および粉末冶金, **34**, 169-74 (1987).
- 18) F. K. Lotgering, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **9**, 113-16 (1959).
- 19) 金子裕治, 北島罔夫, 田草川信雄, 粉体および粉末冶金, **39**, 948-52 (1992).