研究

Sr フェライトの粒子形態と磁気特性に及ぼす組成の影響*

金子 裕治**, 穴本 修司**, 濱村 敦**

Yuji Kaneko, Shuji Anamoto and Atsushi Hamamura: Effect of Composition on the Particle Shape and the Magnetic Properties of $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ with $5.4 \leq n \leq 6.4$.

Samples of $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ with $5.4 \leq n \leq 6.4$ were prepared by calcination at 1275°C in air for 1 h of mixtures of SrCO_3 and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Each calcined sample was pulverized in the presence of extremely slight amounts of CaCO_3 and SiO_2 as additives, compacted under the pressure 350 kg/cm^2 in a magnetic field 12 kG , and sintered at $1220 \pm 10^\circ\text{C}$ in air for 1 h.

Composition dependences of the particle shape and the magnetic properties of the calcined samples and of the sintered magnets containing $0.75 \text{ wt}\%$ CaO and $0.6 \text{ wt}\%$ SiO_2 were investigated.

The particle shape of the calcined sample was changed drastically by the composition. The saturation magnetization (σ_s) decreased, while the intrinsic coercivity (iH_c) increased with decreasing SrO content in the calcined sample.

On the other hand, the residual magnetization (Br) increased and iH_c decreased with decreasing SrO content in the sintered magnet, depending on the grain shape and size in the magnet.

The high performance magnet could be prepared with $n \approx 5.9$ under these experimental conditions.

(Received February 24, 1986)

I 緒 言

Sr フェライトの化学量論的組成は $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ としてよく知られているが、五嶋の $\text{SrO}\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 二元系平衡状態図¹⁾によれば $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 相 (M 相) の生成領域は $1100^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ 近辺に限られた温度範囲でわずかな固溶組成幅が見られる。Sr フェライト磁石の製造に際して、その生成条件は理想的な平衡系ではないため、他相との共存を十分に考慮する必要がある、さらに要求される磁石特性レベルを満足するための第一条件として、組成の選定は最も基本的な因子である。本稿では $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 近辺の組成に対して、その仮焼後の試料の粒子形態および磁気特性、さらに焼結体の諸特性を基本的に検討し、高性能 Sr フェライト磁石を得るための最適組成を追求する。なお、高性能 Sr フェライト磁石を得るため、本研究試料にはいずれも CaO : $0.75 \text{ wt}\%$, SiO_2 : $0.6 \text{ wt}\%$ を添加したものを検討した。

II 実験方法

II-1 使用原料

主原料としての酸化鉄は、硫酸鉄焙焼により精製された高純度酸化鉄 (純度99%以上, $\text{SiO}_2 < 0.003\%$, $\text{CaO} < 0.001\%$) を用い、炭酸ストロンチウムは、市販の試薬特級品 (純度99%以上) を使用した。添加物としては市販の試薬特級炭酸カルシウム (純度99%以上) および酸

化硅素 (純度94%以上) を用いたが、特に酸化硅素についてのみ純度補正を行った。

II-2 試料の調製

Fe_2O_3 と SrCO_3 を組成式 $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ において、 $n = 5.4 \sim 6.4$ となるように秤量し、ボールミルにて4時間湿式混合した。混合物は乾燥後 $\phi 50 \times 10 \text{ mm}$ のペレットに成型し、大気中にて 1275°C の温度で1時間仮焼した。仮焼後、ペレットはジョークラッシャーおよびサンプルミルにより平均粒度 (空気透過法) $3 \sim 4 \mu$ まで乾式粗粉砕を行い、さらにいずれの組成の条件に対しても一定量の添加物 (CaO : $0.75 \text{ wt}\%$, SiO_2 : $0.6 \text{ wt}\%$) を加えて、ボールミルにて $0.7 \sim 0.75 \mu$ の平均粒度となるように湿式微粉砕を行った。この粉砕物は 12 kG の磁界中で配向を行いながら、 350 kg/cm^2 の圧力で加圧成型した。この成型体は乾燥後 $1210^\circ \sim 1230^\circ\text{C}$ の温度で1時間焼結を行った。なお、仮焼および焼結温度については過去の実績より、最も安定した条件を採用した。

II-3 試料の測定

仮焼後の粒子形態の観察は、電子顕微鏡により行い、生成物の同定は、強力 X 線回折装置 ($\text{CuK}\alpha$ 線) で行った。また粗粉砕後の粉末の磁気特性は試料振動型磁力計を用い、 15 kOe の磁界中で測定した。焼結体について

* 昭和61年2月24日受理。

** 住友特殊金属(株)技術開発部, 大阪府三島郡島本町江川2-15-17。

Photo. 1 Microstructure of Sr-ferrite samples calcined at 1275°C for 60 min with various compositions.

は BH トレーサーによる磁石特性評価および電子顕微鏡による組織観察を行った。試料の成分分析は蛍光X線分析により行った。

III 実験結果および考察

Photo. 1 に組成の異なる仮焼ペレットの粒子形態の顕微鏡写真を示す。化学量論的組成 ($n=6.0$) に対して SrO 成分の多い領域 ($n=5.4\sim 5.7$) では、結晶成長が著しく粗大な板状粒子となっている。化学量論的組成に近い領域 ($n=5.8\sim 6.0$) では比較的粒径の揃った板状粒子が得られる。さらに化学量論的組成を越え SrO 成分が少ない領域 ($n>6.0$) では SrO 成分の減少に伴って粒径が小さくなり、しかも粒子形態は六角板状より C 軸方向が長い形状になる。

Fig. 1 は種々の組成に対する粉末の飽和磁化 (σ_s) および保磁力 (iH_c) の変化を示している。 iH_c は SrO 成分の減少に伴って急激な増加を示している。これは Sr フェライトの保磁力発生機構が粒径に大きく依存することから見て^{2,3)}、仮焼後の粒子形態の観察結果とよく対応

している。一方、 σ_s は $n=5.7$ 付近をピークとして、その前後では低下する傾向を示す。これは $n=6$ 以上の組成領域では $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、SrO 成分に富んだ領域では S 相 ($3\text{SrO}\cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$) がそれぞれ非磁性相として共存すること起因すると推察される。

この非磁性相の共存状態を確認するために各試料の粉末について X 線回折により生成物の同定を行った結果 Fig. 2 に示すように、 $n=6$ を越えると Sr フェライトの回折線以外に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の回折線が現れることがわかった。Fig. 3 に各試料に対する $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の遊離量を $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の (104) 回折線と Sr フェライトの (107) 回折線との強度比 ($I_{\text{HEM}}/I_{\text{SF}}$) から概算して示した。これによると $n\geq 6$ の組成領域では SrO 成分の減少に伴って $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の遊離量が増加する傾向を示し、先に述べた σ_s の $n=6$ 以上における低下と対応している。なお、本実験では $n=5.4\sim 6.0$ の組成領域における非磁性相は X 線回折では検出できなかった。

Fig. 4 に示した SrO- Fe_2O_3 系状態図から⁹⁾、上記の現象は以下のように比較的容易に推定される。すなわち、1275°C の仮焼温度において M 相より高 SrO 成分側では液相反応が起こり、結晶は容易成長方向である C 軸に直角な方向に大きく成長するため、 iH_c が低下する。M 相より低 SrO 成分側ではフェライト化反応が固相反応となるため、短時間の仮焼では拡散反応が不充分となり、結晶径は小さく粒子形態も変化する。このために iH_c は高くなり、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相の増加に伴って σ_s は低下する。

次に各組成のフェライト粉末を用いて作成した焼結体の残留磁束密度 (Br)、保磁力 (iH_c) および焼結密度 (D_s) と組成との関係を Fig. 5 に示す。 $n=5.6\sim 6.3$ の組成範囲において、 $n=6$ を境として SrO 成分の減少に伴って Br および D_s は増加し、 iH_c は急激に低下する。これらの焼結体の結晶組織観察を行った結果を Photo. 2 に示す。各組織とも結晶粒度分布がかなり広いために顕著な差は認めにくい、SrO 成分の減少に伴って微細結晶

Fig. 1 Compositional dependence of magnetic properties of samples calcined at 1275°C for 60 min.

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of Sr-ferrite powders calcined at 1275°C for 60 min with various compositions.
(A): $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SrO}=5.68$ (B): $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SrO}=6.03$
(C): $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SrO}=6.38$

Fig. 3 Compositional dependence of excess Fe_2O_3 in Sr-ferrite samples calcined at 1275°C for 60 min.
(I_{HEM} : Intensity of (104) diffraction of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,
 I_{SF} : Intensity of (107) diffraction of Sr-ferrite)

Fig. 4 Phase diagram of the quasi-binary $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3$ system.

が減少し、全体的に結晶粒子が大きくなる傾向が認められる。このことから SrO の減少に伴って焼結時に結晶成長が起こり易くなり、その結果、密度が向上して Br が高くなる反面、結晶径が大きくなって iH_c が低下するものと推定される。

Sr フェライト粉末の組成による粒子形態および磁気特性の変化は、目標とする Sr フェライト焼結体の磁石特性を左右する大きな因子であるが、フェライト粉末から焼結体を得るためにはさらに微粉砕→磁界中成型→焼結の各工程を経なければならない。Fig. 5 の焼結体の磁

Fig. 5 Compositional dependence of permanent magnet properties of Sr-ferrite magnets.

Photo. 2 Microstructure of Sr-ferrite magnets sintered at 1220°C for 60 min with various compositions, which are simultaneously added 0.75 wt% CaO and 0.6 wt% SiO₂ in wet pulverizing.

石特性と Fig. 1 の粉末の磁気特性を比較すると、焼結体の Br と粉末の σ_s および両者の iHc の組成に対する変化は、まったく逆の傾向を示している。これは、微粉砕によって仮焼時の粒子形態が破壊されて、磁界中成型時の配向性が変化し、さらに微粉砕時に添加された CaO-SiO₂ 系添加物の存在によって焼結時の結晶径および密度が液相焼結により制御されることを示唆している。

以上の結果から、高性能 Sr フェライト磁石を得るための最適組成は、本実験の範囲内ではフェライト結晶が安定した六角板状の粒子形態を示す $n=5.9$ 付近の領域である。しかし、高性能化の目標を磁石用途に応じて高エネルギーとするか高保磁力とするかによって、仮焼条

件、添加物の種類あるいは添加量および微粉砕条件等を選択する必要があるため、目標とする磁石特性に応じてこの最適組成領域は幾分前後にシフトするものと推定される。

IV 総 括

Sr フェライト磁石の特性を左右するもっとも基本的な因子である組成について、一定の仮焼条件および磁石化条件を用いてその結晶の粒子形態と粉末の磁気特性および焼結体の諸特性を基本的に検討し、以下の知見を得た。

- (1) 仮焼後の粒子形態は Sr フェライトの化学量論的組成に近い $n=5.8\sim 6.0$ では、比較的粒径のそろった六角板状粒子が得られるが、5.8以下の組成領域では、液相反応が支配的となるため結晶成長が著しく起こって粗大な板状粒子となる。一方、 $n=6$ 以上の組成領域では固相反応が支配的となって、粒径が細かく、六角板状より C 軸方向が長い粒状を示す。
- (2) フェライト粉末の保磁力 (iHc) は、粒子径の変化に対応して SrO 成分の減少により急激に増加するが、飽和磁化 (σ_s) は $n=5.7$ 付近をピークとして、特に $n=6.2$ 以上では非磁性相である $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の共存により、低下の傾向を示す。
- (3) これらのフェライト粉末から得られた Sr フェライト焼結体の磁石特性と粉末の磁気特性を比較すると、フェライト粉末の σ_s と焼結体の Br および両者の iHc の組成による影響はまったく逆の傾向を示す。これは微粉砕時に添加された CaO-SiO₂ 系添加物の存在によって、焼結時の結晶径および密度が液相焼結により強く制御されることを示唆している。
- (4) 今回の実験条件の範囲内では、高性能 Sr フェライト磁石を得るための最適組成は、仮焼時の結晶が安定した六角板状の粒子形態を示す $n=5.9$ 付近が、もっとも安定領域である。

本研究にあたり御指導を頂戴した京都大学化学研究所 高田利夫教授ならびに名古屋大学工学部 中 重治教授に厚く御礼申し上げる。

文 献

- 1) 五嶋, 高橋: 粉体および粉末冶金, **17** (1971), 193.
- 2) Okamura, Kojima and Watanabe: Sci. Rep. RITU, **A-7**, (1955), 411.
- 3) 小島, 羽田: 東北大学科学計測研究報告, **21** (1972), 1.