

La-Co 置換 M 型フェライトのマルチスケール解析

Multi-Scale Analysis of La-Co Substituted M-Type Ferrite

小林 義徳*
Yoshinori Kobayashi

尾田 悦志*
Etsushi Oda

川田 常宏*
Tunehiro Kawata

中川 貴**
Takashi Nakagawa

自動車の電装用、家電用の小型・高性能モーターに用いられるフェライト磁石にはより一層の磁気特性の向上が求められている。これを背景に La-Co 置換 M 型フェライトにおける Co の占有サイトとフェライト焼結磁石の粒界近傍における微細組織を解析した。中性子回折と広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) による局所構造解析の結果、Co は $4f_1$, $2a$, $12k$ サイトを占有していることが示唆された。実用的なフェライト磁石材料の中では最も性能の高い Ca-La-Co 系 M 型フェライトの磁化が向上した要因は、 $4f_1$ サイトに位置するダウンスピンの Fe^{3+} を Co^{2+} で部分的に置換したことによるものと考えられる。電子顕微鏡による解析の結果、フェライト粒子界面に Ca-Si-La-Fe 系の酸化物相が形成され、その界面はステップテラス構造となり、ステップの高さは M 相の c 軸長の $1/2$ (1.15 nm) 程度であることを確認した。フェライト粒子界面に介在している Ca-Si-La-Fe 系の酸化物相は、フェライト粒子を磁氣的に孤立させ、保磁力発現に寄与していると考えられる。

An investigation was carried out into the occupation sites for cobalt ions in a La-Co substituted M type ferrite compound, and the grain-boundary microstructure in a sintered magnet produced from this compound. The results of a local crystal structure analysis using neutron diffraction and extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) suggested that Co^{2+} is partitioned at the $4f_1$, $2a$ and $12k$ sites. An improvement in the magnetization of the Ca-La-Co-M ferrite was shown to be attributed to partial substitution of Fe^{3+} by Co^{2+} at $4f_1$ down-spin sites. Transmission electron microscopy revealed the presence of a Ca-Si-La-Fe-based oxide with a step-terrace structure at the boundaries between the M-type ferrite grains. The maximum width of these grain boundary regions was 1.15 nm, which is about half of the c -axis unit-cell length for the M phase. This suggests that the ferrite grains are magnetically isolated by the presence of the Ca-Si-La-Fe-based oxide phase at the grain boundaries, thereby improving the coercivity.

● Key Word : M 型フェライト磁石, 中性子回折, CsTEM
● Production Code : NMF[®]-12 シリーズ

● R&D Stage : Research

1. 緒言

六方晶系のマグネトプランバイト (M) 型構造を有するフェライト磁石は、Nd-Fe-B 磁石に代表される希土類磁石と比べると外部に供給できる磁力は弱い、酸化鉄を主成分とすることから、低コストで化学的安定性に優れるといった特長を有している。用途としては、自動車の電装用、エアコン・冷蔵庫などの家電製品用モーターなどが挙げられ、我々の生活に密着した分野で重要な役割を果たしている。特に、2011 年頃の希土類磁石の価格高騰や重希土類元素の資源リスクから、モーターサイズの制約や要求性能がさほど厳しくない洗濯機用や空調機のコンプレッサー

モーター用などの家電製品用途として、フェライト磁石への回帰が急速に進んだ。また、地球環境保護といった観点からモーターの省エネルギー化や小型・軽量化が必要とされ、より高い性能がフェライト磁石に求められるようになっている。そのような背景から日立金属では、ストロンチウム (Sr) 系 M 型フェライト磁石の Sr の一部をランタン (La) で、鉄 (Fe) の一部をコバルト (Co) で置換した Sr-La-Co 系 M 型フェライト磁石「NMF[®]-9 シリーズ」を開発した¹⁾。さらにその Sr-La-Co 系 M 型フェライト磁石の Sr をカルシウム (Ca) ですべて置換し、La と Co の置換量を増やし、磁気特性を高めた Ca-La-Co 系 M 型フェライト磁石「NMF-12 シリーズ」²⁾を開発した³⁾。

* 日立金属株式会社 磁性材料カンパニー
** 大阪大学

* Magnetic Materials Company, Hitachi Metals, Ltd.
** Osaka University

本研究では、これら La-Co 置換 M 型フェライトの磁気物性向上要因を解明することを目的として中性子と放射光による局所構造解析を検討し、Co の置換サイトを同定した。また、液相焼結の助剤として用いられる CaCO₃ や SiO₂ の粒界相形成への影響ならびにフェライト粒子界面近傍の微細組織を球面収差補正機能を装備した走査型透過電子顕微鏡 (Cs-STEM: spherical aberration corrected Scanning Transmission Electron Microscope) により分析した結果について述べる。

2. La-Co置換M型フェライト磁石の組成と磁石特性

Sr 系, Sr-La-Co 系, Ca-La-Co 系 M 型フェライト磁石の典型的な組成 (いずれも配合組成, $a \approx 19$) と磁石特性について表 1 に示す。Sr 系については Sr と Fe の元素比を $2n = \text{Fe}/\text{Sr}$ として, Sr-La-Co 系については Sr, La と Fe, Co の元素比を $2n = (\text{Fe} + \text{Co}) / (\text{Sr} + \text{La})$ として表現した時, これらは, M 型フェライトの化学量論組成である $n=6.0$ に近い値をとる。一方, Ca-La-Co 系 M 型フェライトでは $n=5.2$ となり, 化学量論組成から大きく離れた組成である²⁾。また, Sr-La-Co 置換 M 型フェライトでは, Fe³⁺ の一部を Co²⁺ で, Sr²⁺ の一部を La³⁺ で置換することから, 電気的な中性条件を満足させるために, La³⁺ ならびに Co²⁺ を同じ組成比で置換することが一般的な考え方であった⁴⁾が, Ca-La-Co 系 M 型フェライトではその条件があてはまらず, La が Co に対してリッチな組成となっていることも特徴として挙げられる²⁾。

さらに表 1 から, Sr 系に比べ Sr-La-Co 系, Ca-La-Co 系の磁石特性は La と Co の置換によってその量とともに, 保磁力 (H_{cj}) が大幅に向上しているのがわかる。これは, Co²⁺ の軌道磁気モーメントが結晶場によって消失せず, 結晶磁気異方性定数が大きくなることで異方性磁界が向上したことによるものと考えられている²⁾。

表 1 Sr 系, Sr-La-Co 系, Ca-La-Co 系 M 型フェライト磁石の組成と磁気特性²⁾

Table 1 Composition and magnetic properties of Sr, Sr-La-Co and Ca-La-Co M-type ferrites²⁾

Composition	B_r (T)	H_{cj} (kA/m)
SrFe _{11.6} O _a	0.430	278
Sr _{0.8} La _{0.2} Co _{0.2} Fe _{11.4} O _a	0.440	358
Ca _{0.5} La _{0.5} Co _{0.5} Fe _{10.1} O _a	0.453	435

3. 中性子と放射光を用いた La-Co 置換フェライトの局所構造解析^{5)~7)}

前節で, La-Co 系 M 型フェライトにおいて, 高保磁力化は異方性磁界の向上が主な要因であると述べた。これは, Co²⁺, Ca²⁺, La³⁺ 等の金属陽イオンを置換したことにより, M 型化合物の局所構造が変化し, 結晶磁気異方性定数を増大させる方向に作用したためと考えられる。したがって,

その構造変化を理解することは, 今後さらなるフェライト磁石の高性能化のための材料設計を行う上で重要と考える。

本研究では, Co²⁺ の置換サイトに関する解析例として, La-Co 系 M 型フェライトにおける中性子回折と広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS: Extended X-ray Absorption Fine Structure) を相補的に活用した Co²⁺ 置換サイトの解析結果^{5)~7)}について述べる。また, その解析結果の妥当性を X 線磁気円二色性 (XMCD: X-ray Magnetic Circular Dichroism) により検証したのでその結果も合わせて述べる。

3.1 中性子回折と EXAFS 解析

中性子回折は中性子が原子核により散乱される現象であり, X 線の電場による電子の強制振動によって起こる X 線回折とは異なり, 原子番号が隣接する元素を区別することができるため, Sr-La-Co 系 M 型フェライトのような Fe, Co を含む材料の構造解析をするうえで有効である。一方, 中性子回折は磁気散乱が重畳するため構造因子が複雑化し, 回折スペクトル解析を精密化する際に任意性が大きくなってしまふという難点もある。

XAFS は原子の X 線吸収によって生じた光電子波と近傍原子によって散乱された光電子波の干渉によるもので, 吸収端のエネルギーは元素固有の値をとるので, 元素選択的な情報を引き出すことができる。XAFS スペクトル解析から得られる構造因子として, X 線を吸収した原子近傍の原子種, 配位数, 原子間距離等の情報が得られる。一方, XAFS は試料の短距離的な秩序構造を反映しているにすぎないため, 一次元的な構造情報しか得られない。

M 型構造は Fe や Co の占有サイトが 5 種類存在する複雑な構造であるため, 構造因子も複雑であり, 上述のどちらか一方のみによる構造解析では, 曖昧さが残ることが懸念される。そこで, 本研究では解析の信頼性をあげるため, 中性子回折および XAFS による構造解析結果を相補的に比較することで Co の占有サイトならびに占有割合を決定することとした。

3.2 中性子回折と EXAFS 解析による La-Co 置換 M 型フェライトの Co 占有サイトと Co 分配率の Co 濃度依存性

Sr 系 M 型フェライト (SrFe₁₂O₁₉, 空間群: $P6_3/mmc$) の 1/2 単位胞を模式的に図 1 に示す。M 型構造は, c 軸方向に R ブロック (SrFe₆O₁₁) および S ブロック (Fe₆O₈) が積層した構造で, Wyckoff 記号で表記したとき, Fe³⁺ は 2a (酸素 6 配位), 2b (酸素 5 配位), 4f₁ (酸素 4 配位), 4f₂ (酸素 6 配位), 12k (酸素 6 配位) の 5 サイトを占有し, 2a, 2b, 12k サイトに位置する Fe³⁺ はアップスピンを, 4f₁, 4f₂ サイトに位置する Fe³⁺ はダウンスピンの磁気モーメントをそれぞれ有する。Sr²⁺ は 2d サイト (酸素 12 配位) を占有する。本研究において, これら 5 種類の Fe³⁺ サイトのいずれかに Co²⁺ は分配されるという前提で局所構造解析を進めた。

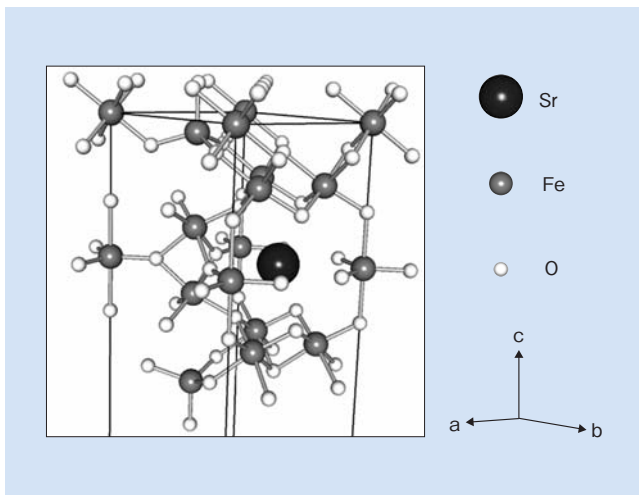


図1 Sr系M型フェライト($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, 空間群: $P6_3/mmc$)の1/2単位胞

Fig. 1 One half of unit cell for Sr M type hexaferrite $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (space group: $P6_3/mmc$)

本研究における局所構造解析フローの概略を以下に説明する。まず、粉末中性子回折のリートベルト解析により局所構造モデルの検証および抽出を行った後、それらモデルからシミュレートしたEXAFS振動と実験データとのカーブフィッティングを行い、モデルの決定と構造パラメータの精密化を行うことで、La-Co置換M型フェライトの Co^{2+} の占有サイトと分配率を決定した。ここで、 Co^{2+} がその総量に対してどれだけの割合で各サイトに分配されたかを示す値を分配率とした。

Sr-La-Co系M型フェライト($\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_x\text{Fe}_{11.6-x}\text{O}_a$)ならびにCa-La-Co系M型フェライト($\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Co}_x\text{Fe}_{10.4-x}\text{O}_a$)における Co^{2+} 占有サイトならびに Co^{2+} 分配率の Co^{2+} 濃度依存性をそれぞれ図2(a)と図2(b)に示す。 Co^{2+} の置換サイトはいずれの系ともに、2b, $4f_2$ サイトを占有することはなく2a, $4f_1$, 12kサイト(リートベルトの解析精度の指標であるS値は1.3程度, EXAFSのカーブフィットの良さの指標であるR因子は3%以下)を占有することが

分かった。Sr-La-Co系M型フェライトでは、 Co^{2+} の置換量に関係なく、概ね20%の分配率で2aサイトを占有し、概ね40%の分配率で $4f_1$, 12kサイトを占有することが分かった。その一方で、Ca-La-Co系M型フェライトでは、Sr-La-Co系M型フェライトに比べると2aと12kサイトへの Co^{2+} 分配率のばらつきが大きく、2aサイトへは最大で20%、12kサイトへは最大で40%の分配率となることが分かった。また、 $4f_1$ サイトへの分配率が60%以上となり、Sr-La-Co系M型フェライトと比較すると Co^{2+} が $4f_1$ サイトへ優先的に占有していることを確認した。

3.2 XMCDによるLa-Co置換M型フェライトのCo置換サイトの解析

他の研究グループによるSr-La-Co系M型フェライトの Co^{2+} 占有サイトの解析結果を表2に示す。アルケミ(ALCHEMI: Atom Location by CHanneling Enhanced Microanalysis)法による解析結果⁸⁾では筆者らの結果とよい一致を示す。その一方で、メスバウア分光, ラマン分光^{9), 10)}, ^{57}Fe や ^{139}La の核磁気共鳴(NMR: Nuclear Magnetic Resonance)^{11), 12)}などで Co^{2+} は2aや12kサイトを占有することが指摘されており、筆者らの解析結果と一致するが、

表2 他の研究者によって提案されたSr-La-Co系M型フェライトにおけるCoの占有サイト

Table 2 The occupation sites for cobalt ions in Sr-La-CoM ferrite proposed by other researchers

	2a	2b	$4f_1$	$4f_2$	12k
ALCHEMI ⁸⁾	○	—	○	—	○
Mössbauer spectrometry ⁹⁾	○	—	—	○	—
Raman spectroscopy ¹⁰⁾	△	—	—	○	△
NMR ^{11), 12)}	^{57}Fe	△	—	△	—
	^{139}La	—	—	—	△
	^{59}Co	—	—	△	△
Neutron diffraction and EXAFS (Our study)	○	—	○	—	○

○: Sure or very likely

△: Possible, but dubious, impossible to choose between different crystal sites

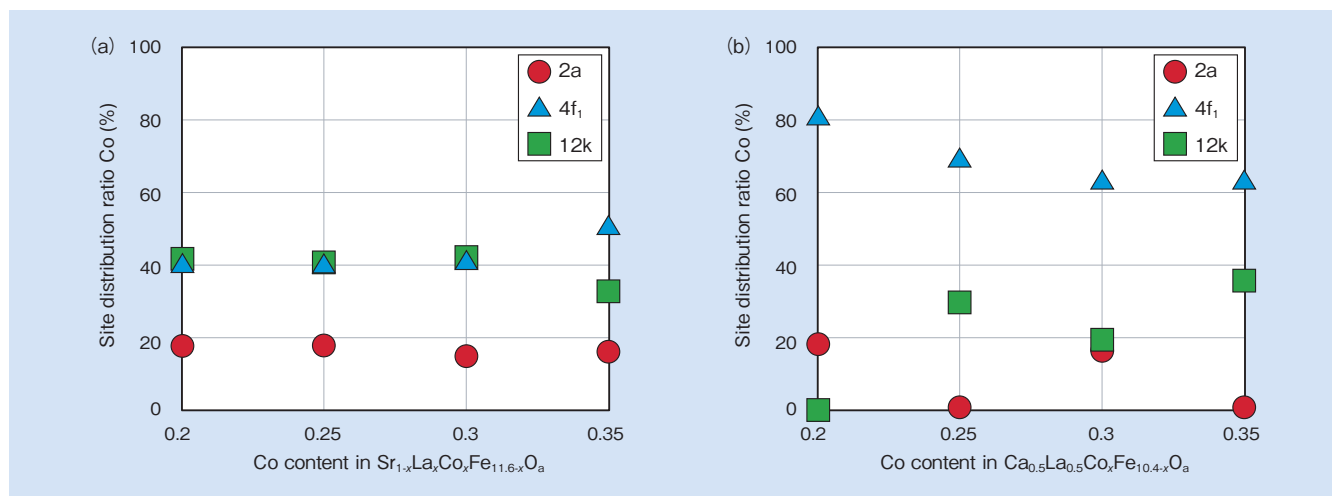


図2 La-Co置換M型フェライトのCo占有サイトならびにCo分配率のCo濃度依存性^{5), 6)}

(a) $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_x\text{Fe}_{11.6-x}\text{O}_a$ (b) $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Co}_x\text{Fe}_{10.4-x}\text{O}_a$

Fig. 2 Dependence of cobalt ion site preference on cobalt ion content^{5), 6)}

in (a) $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_x\text{Fe}_{11.6-x}\text{O}_a$ (b) $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Co}_x\text{Fe}_{10.4-x}\text{O}_a$

4f₂サイトを占有することを示唆している点で異なる。

そこで、筆者らは粉末中性子回折とEXAFSによる解析結果の妥当性を検証することを目的としてXMCD測定を検討した。Sr系M型フェライト、Sr-La-Co系M型フェライトならびにCa-La-Co系M型フェライトのFeのK吸収端における、硬X線を用いたX線吸収端近傍構造(XANES: X-ray Absorption Near Edge Structure)スペクトルとXMCDスペクトルを図3に示す。XANESスペクトルにおいて、吸収端の前の7.11 keV付近に小さいピーク(黒色矢印、プリエッジピーク)が確認できる。このピークは、遷移金属の4配位化合物に特有のピークであることが報告されている¹³⁾。したがってM型フェライトにおいては、このプリエッジピークは、酸素が4配位となる4f₁サイトのダウンスピンをもつFe³⁺に帰着すると考えられる。このピークに対応したXMCDスペクトル(赤色矢印、下に凸のピーク)において、Sr系に比べてSr-La-Co系M型フェライトのピーク強度が小さくなっている。このことは、4f₁サイトの磁気モーメントに対するFe³⁺の寄与が減少していること、すなわち4f₁サイトに磁気モーメントを持たない元素あるいは、磁気モーメントの小さい元素が置換していることを示唆するものである。EXAFSの解析結果は、Sr²⁺やLa³⁺が2dサイトのみを占有することを示唆⁵⁾しており、磁気モーメントを持たない元素が4f₁サイトを占有することは否定できる。その一方で、後者の磁気モーメントの小さい元素が置換していることは、Sr-La-Co系M型フェライトにおいてはCo²⁺が4f₁サイトを占有するという、粉末中性子回折とEXAFSによる解析結果と整合する。以上のことから、粉末中性子回折とEXAFSによるCoの局所構造解析結果は十分妥当なものであると判断した。

Ca-La-Co系M型フェライトはSr-La-Co系M型フェライトよりも残留磁束密度(B_r)が高く、これまで実用レベルでは困難であった0.46 T以上の B_r を実現³⁾している。

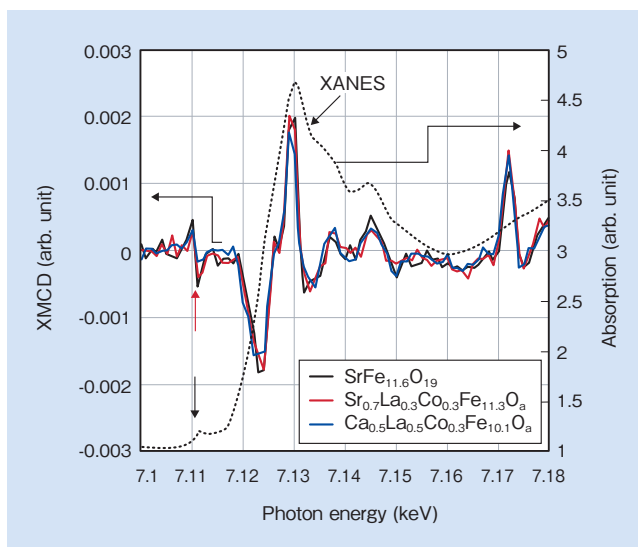


図3 Sr系、Sr-La-Co系、Ca-La-Co系M型フェライトのFeK吸収端におけるXANESスペクトルとXMCDスペクトル^{5)~7)}

Fig. 3 XANES and XMCD spectra at Fe K-edge for Sr, Sr-La-Co, and Ca-La-Co M-type ferrites^{5)~7)}

La-Co置換M型フェライト間で焼結密度ならびに磁氣的配向度には大きな差はなく、 B_r の向上要因はM型フェライトの飽和磁化が向上したことによるものと考えられる。そこで、Sr-La-Co系M型フェライトとCa-La-Co系M型フェライトにおける飽和磁化の差異と局所構造の差異との関連性についてXMCDで検証した結果を簡単に紹介する。先述したように4f₁サイトのダウンスピンをもつFe³⁺に帰着するとしてプリエッジピークに対応したXMCDスペクトル(図3中赤色矢印)において、Sr-La-Co系M型フェライトに比べてCa-La-Co系M型フェライトのピーク強度が小さいことが確認できる。このことは、ダウンスピンの磁気モーメントに対するFe³⁺の寄与がさらに減少していることを示唆する。先述したようにSr-La-Co系M型フェライトに比べてCa-La-Co系M型フェライトの方がCo²⁺の4f₁サイトへの分配率が高いことを指摘したが、粉末中性子回折のリートベルト解析からCa²⁺の一部が4f₁サイトを占有することも、我々のグループでは確認している⁶⁾。XMCDの結果は、これを支持していると言え、4f₁サイトへCa²⁺やCo²⁺が置換することで、Ca-La-Co系M型フェライトがSr系M型フェライトやSr-La-Co系M型フェライトよりも高い磁化を有しているものと考えられる。

La-Co置換M型フェライトにおいて、Co²⁺の軌道磁気モーメントが結晶場によって消失せず、結晶磁気異方性定数が大きくなることで異方性磁界が向上すると考えられている。また、同じCo置換量においてCa-La-Co系M型フェライトはSr-La-Co系M型フェライトよりも異方性磁界が20%高くなることが確認されており²⁾、Co²⁺の占有サイトあるいは占有割合によっても結晶磁気異方性への寄与(上記考えからすれば軌道磁気モーメントへの寄与)が異なっていることが示唆される。上記のようなLa-Co置換M型フェライトの磁気物性向上要因を解明するためには、置換元素の占有位置と結晶磁気異方性への寄与を理解することが必要であり、本研究で示したような磁性原子の占有サイト解析に加え、サイトごとの磁気モーメントの大きさや、磁性原子間の磁氣的な相互作用を評価することが今後の課題である。

4. 電子顕微鏡を用いたCa-La-Co系M型フェライトの焼結組織解析¹⁴⁾

フェライト磁石のさらなる高性能化のためには、組成の見直しによる飽和磁化や異方性磁界といった磁気物性の向上を目的とした検討とともに、永久磁石の性能の指標である B_r や H_{c1} を向上させることも重要である。特に実用的な磁石特性を有するフェライト磁石の中で最も高い磁気物性を有するCa-La-Co系M型フェライト磁石の H_{c1} は、異方性磁界の15%~20%程度であり、そのポテンシャルを十分に引き出せているとは言い難い。フェライト磁石の H_{c1} は、主相界面近傍の組成や組織と密接に関係していると考えられる。その一方で、フェライト磁石の焼結プロセ

スにおける主相界面近傍組織形成において、焼結助剤として添加される CaCO_3 および SiO_2 などの添加物が重要な役割を果たしていると考えられるが、その形成メカニズムはいまだ不明な点が多い^{15),16)}。したがって、フェライト磁石の高性能化のためのプロセスを開発するうえで、その微細構造を理解しておくことは非常に重要になる。

本研究では、Cs-STEMにより、Ca-La-Co系M型フェライト磁石の焼結体における主相界面近傍の微細組織を分析した結果について述べる。

4.1 Ca-La-Co系フェライト磁石焼結体の粒界相組成

フェライト焼結磁石の主相界面近傍のTEM像を図4(a)、図4(b)(代表図)に、それら焼結磁石の任意に選んだ多粒子粒界相5部位をエネルギー分散型X線分析装置(EDS: Energy Dispersive x-ray Spectroscopy)により元素分析した結果を表3(a)、表3(b)に示す。なおここ

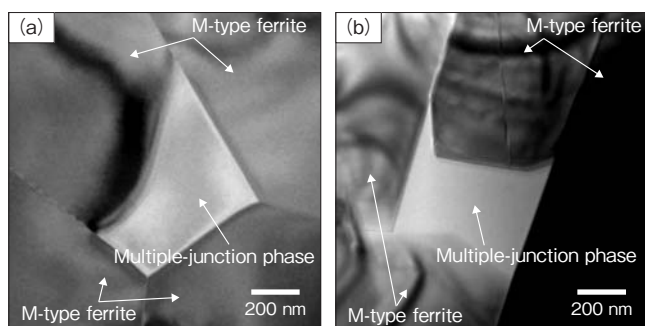


図4 焼結体中の多粒子粒界相近傍におけるTEM観察像¹⁴⁾
(a) CaCO_3 : 1.25 mass%, SiO_2 : 0.68 mass%, (b) CaCO_3 : 0.0 mass%, SiO_2 : 0.34 mass%

Fig. 4 TEM images in vicinity of multiple-junction phases for sintered bodies with additives¹⁴⁾:
(a) CaCO_3 : 1.25 mass%, SiO_2 : 0.68 mass%, (b) CaCO_3 : 0.0 mass%, SiO_2 : 0.34 mass%

表3 焼結体中の多粒子粒界相の分析組成¹⁴⁾ (a) CaCO_3 : 1.25 mass%, SiO_2 : 0.68 mass%, (b) CaCO_3 : 0.0 mass%, SiO_2 : 0.34 mass%

Table 3 Analyzed compositions of multiple-junction phases for sintered bodies with additives¹⁴⁾: (a) CaCO_3 : 1.25 mass%, SiO_2 : 0.68 mass%, (b) CaCO_3 : 0.0 mass%, SiO_2 : 0.34 mass%

(a)				
	Si (at%)	Ca (at%)	La (at%)	Fe (at%)
1	30.2	63.5	1.2	5.1
2	30.9	62.0	1.5	5.6
3	30.7	63.3	1.7	4.3
4	30.1	62.2	1.9	5.8
5	31.7	60.5	1.1	6.7
Ave.	30.7	62.3	1.5	5.5
(b)				
	Si (at%)	Ca (at%)	La (at%)	Fe (at%)
1	29.3	64.1	2.7	3.9
2	27.7	67.2	1.6	3.5
3	32.4	60.2	2.0	5.4
4	29.7	60.4	3.3	6.6
5	30.9	63.9	1.3	3.9
Ave.	30.0	63.1	2.2	4.7

では、試料作製時に液相焼結の助剤として CaCO_3 と SiO_2 の両方を添加した場合(図4(a)、表3(a))を「複合添加」とし、 SiO_2 のみを添加した場合(図4(b)、表3(b))を「単独添加」とする。複合添加の場合では、多粒子粒界相に添加物のSiと主相成分であるCa, La, Feの存在が認められ、それぞれatmic%(以下at%)平均で概ねSi:31 at%, Ca:62 at%, La:2 at%, Fe:5 at%となっていることを確認した。一方単独添加の場合では、多粒子粒界相に添加物のSiと主相成分であるCa, La, Feの存在が認められ、それぞれ平均で概ねSi:30 at%, Ca:63 at%, La:2 at%, Fe:5 at%となっていることを確認した。以上のことから、 CaCO_3 の添加有無にかかわらず、添加物成分ならびに主相成分であるSi, Ca, La, Feの多粒子粒界相における存在比は概ね30:60:2:5となっていることが分かった。

4.2 Ca-La-Co系フェライト磁石焼結体の2粒子粒界近傍の微細組織解析

単独添加と複合添加の焼結体のTEM像と二粒子粒界近傍におけるEDSによる元素マッピングを図5(a)、図5(b)に示し、複合添加の場合の高角度環状暗視野(HAADF: High Angle Annular Dark Field)STEM像を図6(a)、図6(b)に示す。まず、図5のEDSの元素マッピングからは、いずれの添加物量に対しても、二粒子粒界にはSiやCaが濃化しているのに対して、FeやLaは主相に比べてその濃度が低くなっており、多粒子粒界相と同様CaとSiを主成分とするCa-Si-La-Fe系の酸化物相となっていることが示唆される。HAADF-STEM像では、原子量に依存した組成コントラストを反映した像となるため、図6(a)においてCaやSiを主成分とする二粒子粒界相の部分では暗いコントラストとなっており、その相の厚みは均一でなく、c面に対して平行な面上にステップを形成していることが分かった。また、フェライト粒子界面はステップテラス構造となり、ステップの高さは図6(b)中の模式図(Sr系M型フェライトの単位胞、青色の粒子はFe原子、緑色の粒子はSr原子)で示すように、M相のc軸長の1/2程度の1.15 nmであること、そしてこのレイヤーにはM型構造中ではLaあるいはCaが存在するレイヤー(Sブロック)でありそれをテラス面としていることも確認した。また、単独添加の場合でも二粒子粒界に同様の微細構造を確認した。 SiO_2 -CaO-FeOの三元系において、Si:Ca:Fe=6:1:7の組成では1,100℃から液相が出現し、Si:Ca:Fe=3:1:4の組成では1,150℃で液相が出現することが報告されている¹⁷⁾。したがって、複合添加や単独添加の場合には、1,100℃から焼結温度の1,200℃までのフェライト磁石の焼結過程において、粒界相に存在するCa-Si-La-Fe系酸化物相の少なくとも一部は高温で液相になっており、1,200℃から室温までの降温過程において、それら液相が凝固することで、粒界相が形成されたものと考えられる。主相界面に介在しているCa-Si-La-Fe系酸化物相はその組成から非磁性相と示唆され、フェライト粒子を磁氣的に孤立させ、保磁力発現に寄与しているものと考えられる。

フェライト磁石の焼結プロセスは、先述したように Ca-Si-La-Fe 系酸化物相を介した液相焼結に分類される。液相焼結の場合、固相 (M 相)、液相 (Ca-Si-La-Fe 系酸化物相)、気相 (大気) の 3 種類の相が存在し、各相間の界面エネルギーを最小化するように焼結が進む。すなわち、界面エネルギーの減少と物質移動を促進する固液界面への変化が優位となって、液相焼結が促進する¹⁸⁾。この界面エネルギーに関するフェライト磁石作製条件は、微粉碎条件 (M 相の粒径、粒度分布)、焼結条件 (焼結温度、酸素分圧と M 相組成)、焼結添加物とその量 (粒界相組成、粒

界相分布) などが挙げられる。したがって、これら条件に着目した焼結挙動の解析検討をさらに進め、フェライト磁石の液相焼結を支配する諸因子の焼結組織形成への寄与とその形成メカニズムの理解をより深化し、フェライト磁石のさらなる高性能化に寄与することが今後の課題である。

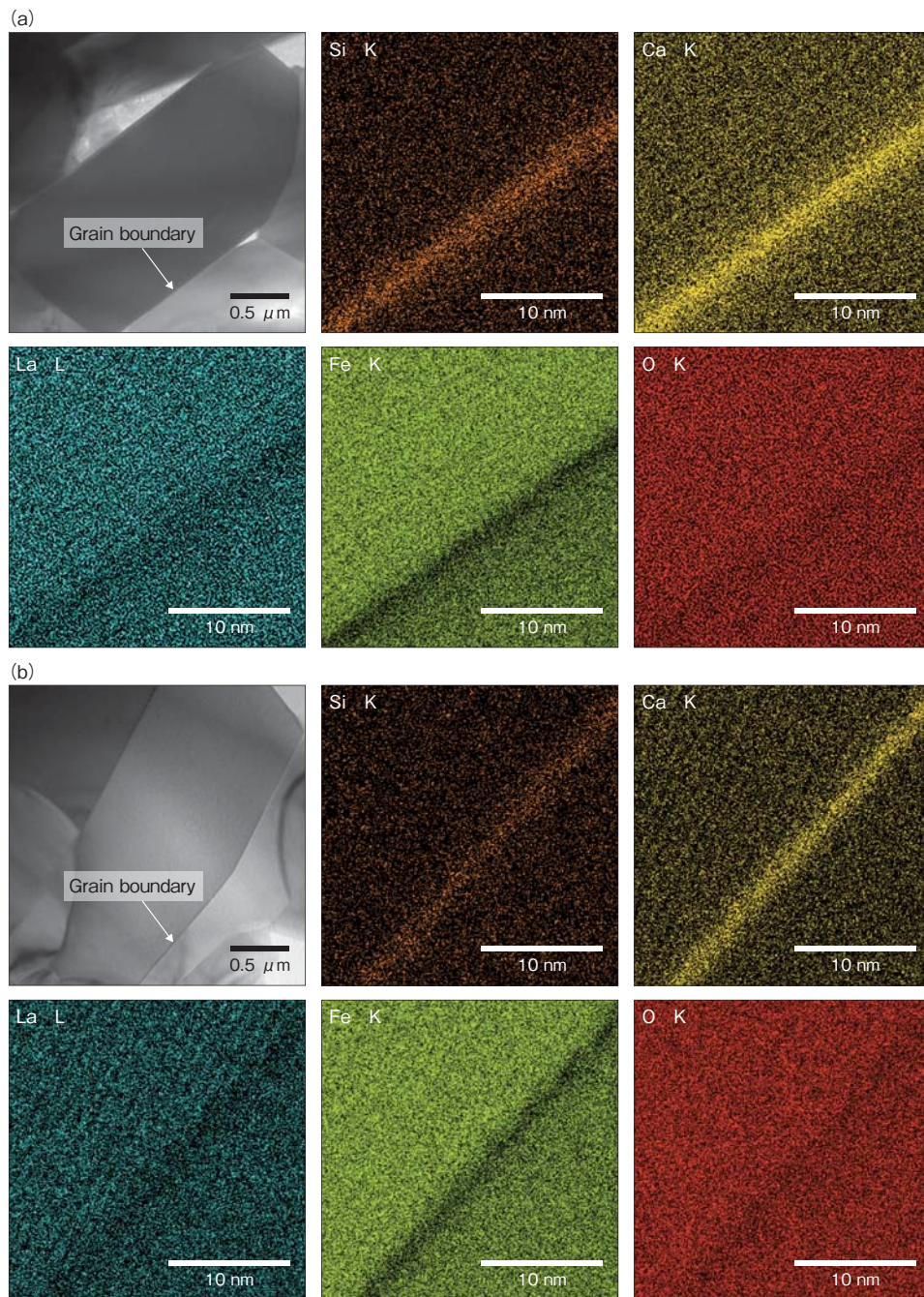


図 5 焼結体中の 2 粒子粒界近傍における TEM 観察像と元素マッピング¹⁴⁾

(a) CaCO_3 : 1.25 mass%, SiO_2 : 0.68 mass% (b) CaCO_3 : 0.0 mass%, SiO_2 : 0.34 mass%

Fig. 5 TEM images and elemental maps in the vicinity of grain boundaries in sintered bodies with additives¹⁴⁾

(a) CaCO_3 : 1.25 mass%, SiO_2 : 0.68 mass% (b) CaCO_3 : 0.0 mass%, SiO_2 : 0.34 mass%

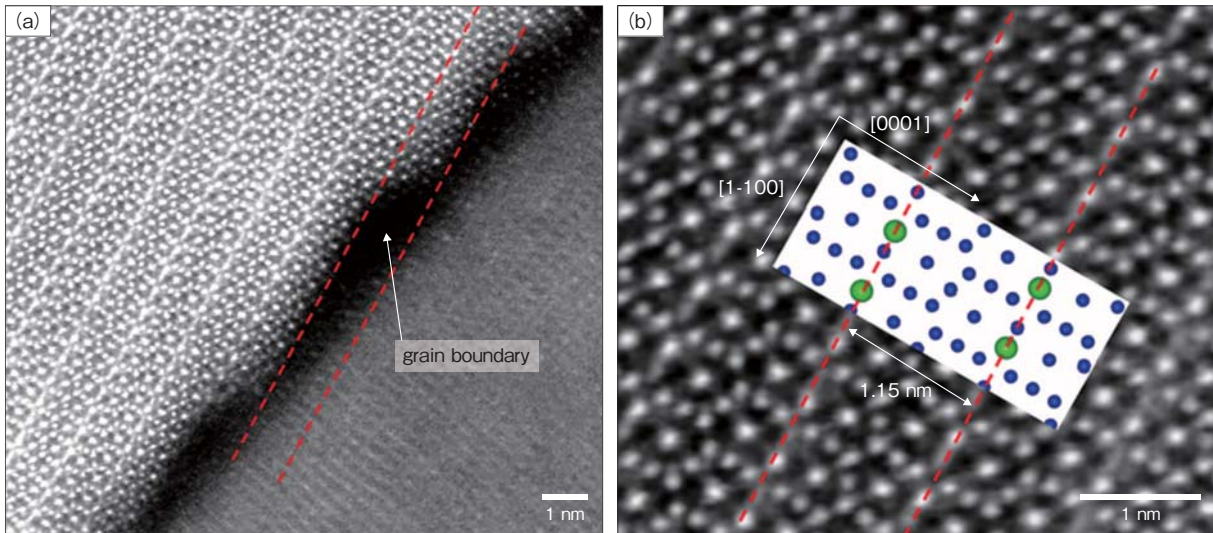


図6 焼結体中の HAADF-STEM 像¹⁴⁾ (a) 2 粒子粒界近傍 (b) M 相粒子
 Fig. 6 HAADF-STEM image of sintered body with additives, CaCO₃: 1.25 mass%, SiO₂: 0.68 mass%.¹⁴⁾
 (a) in the vicinity of grain boundary (b) illustration of M-phase unit cell

5. 結 言

La-Co 置換 M 型フェライトの磁気物性向上要因解明を目的とした局所構造解析と、保磁力の支配要因となる焼結助剤として添加される CaCO₃ および SiO₂ などの添加物の粒界相形成や界面近傍の微細組織形成への影響を調査した結果、以下の結論を得た。

(1) 中性子回折と EXAFS を用いて局所構造を解析した結果、Sr-La-Co 系 M 型フェライトでは、概ね 20% の分配率で 2a サイトを占有し、概ね 40% の分配率で 4f₁, 12k サイトを占有することが分かった。その一方で、Ca-La-Co 系 M 型フェライトでは、2a サイトへは最大で 20%、12k サイトへは最大で 40% の分配率となることが分かった。また、4f₁ サイトへの分配率が 60% 以上となり、Sr-La-Co 系 M 型フェライトと比較すると Co が 4f₁ サイトへ優先的に占有していることを確認した。この Co の 4f₁ サイトへの優先占有が飽和磁化向上要因のひとつであることが分かった。

(2) Cs-STEM により主相界面近傍における微細組織を観察した結果、Ca と Si を主成分とする二粒子粒界相では、主相の厚みは均一でなく、c 面に対して平行な面上にステップを形成していることが分かった。また、フェライト粒子界面はステップテラス構造となり、ステップの高さは、M 相の c 軸長の 1/2 程度の 1.15 nm であること、そしてこのレイヤーには M 型構造中では La あるいは Ca が存在するレイヤー (S ブロック) でありそれをテラス面としていることを確認した。

なお、日立金属では、本研究の結果などを材料開発にフィードバックすることにより、「NMF-15 シリーズ」を開発し、2016 年度下期に量産を開始する予定である。今回得られた知見をさらに活用することで、組成設計やプロセス設計指針を獲得し、フェライト磁石のさらなる高性能化をめざす。

6. 謝 辞

本研究の中性子回折実験は、日本原子力研究開発機構が実施する共用施設利用課題 (課題 No.2008B-A01) にて、JRR-3 に設置された高分解能粉末中性子回折装置で実施した。また、放射光実験は高輝度光科学研究センターが実施する重点産業利用課題 (課題 No.2008A1762, No.2009B5100) と高エネルギー加速器研究機構が実施するフォトンファクトリー (PF) の戦略的産業利用課題 (課題 No.2008I003) にて実施した。XMCD 測定では、(株)日立製作所の上田和浩氏、南部英博士、米山明男博士に支援いただいた。

引用文献

- 1) Y. Ogata, et al. : J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, Vol.50 (2003), No.8, p.636.
- 2) Y. Kobayashi, et al. : J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, Vol.55 (2008), No.8, p.541.
- 3) 日立金属技報, Vol. 24 (2008), p.66.
- 4) 平賀貞太郎, 他: フェライト, (1986), p.16.
- 5) Y. Kobayashi, et al. : J. Ceram. Soc. Japan, Vol.119 (2011), No.4, p.285.
- 6) Y. Kobayashi, et al.: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, Vol.63 (2016), No.3, p.101.
- 7) 小林義徳: 電気学会論文誌 A, Vol.136 (2016), No.8, p.472.
- 8) K. Hattori, et al. : AMTC Letters, Vol.3 (2012), p.170.
- 9) A. Morel, et al. : J. Magn. Magn. Mat., Vols. 242-245 (2002), p.1405.
- 10) P. Tenaud, et al. : J. Alloys Compds., Vol. 370 (2004), No.1-2, p.331.
- 11) G. Wiesinger, et al. : Phys. Stat. Sol., Vol. 189 (2002), No.2, p.499.
- 12) M. Pieper, et al. : Phys. Rev. B, Vol. 65 (2002), p.184402-1.
- 13) 山本孝: X線分析の進歩, Vol.38 (2007), p.45.
- 14) Y. Kobayashi, et al. : to be published in J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy.
- 15) 小林義徳, 他: セラミックス, Vol.48 (2013), No.5, p.362.
- 16) G. Obara, et al. : J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, Vol.61 (2014), No.9, p.431.
- 17) W. C. Allen, et al. : J. Am. Ceram. Soc., Vol. 38 (1955), No.8, p.264.
- 18) 守吉佑介, 他: 液相焼結, (1992), p.51.



小林 義徳
Yoshinori Kobayashi
日立金属株式会社
磁性材料カンパニー
磁性材料研究所



尾田 悦志
Etsushi Oda
日立金属株式会社
磁性材料カンパニー
熊谷磁材工場



川田 常宏
Tsunehiro Kawata
日立金属株式会社
磁性材料カンパニー
磁性材料研究所



中川 貴
Takashi Nakagawa
大阪大学大学院工学研究科
ビジネスエンジニアリング専攻
准教授 博士(工学)