

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 21 日現在

機関番号：32682

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25820126

研究課題名(和文)(Sr,Ca)-La-Co系フェライト磁石の粒子界面分析による保磁力特性の解明

研究課題名(英文)Elucidation of mechanism on coersivity of (Sr,Ca)-La-Co ferrite with boundary phase analysis

研究代表者

小原 学(Obara, Gaku)

明治大学・理工学部・准教授

研究者番号：20343618

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、Ca-La-Co系フェライト磁石の保磁力機構を解明するために、過剰に存在するCaと析出物の関係について検討した。以下に得られた知見をまとめる。

焼結助剤の途中添加を行わない場合、調合時におけるCa過剰量と析出するCa化合物が焼結体に占める割合は、ほぼ比例関係である。CaO途中添加を行った場合、Ca総過剰量が、CaO換算で0.8wt%付近まではCa化合物の析出物は増加せず、それ以上では急激に増加する。多粒子粒界において析出する化合物は、必ずCa:Siのモル比が2:1の化合物(Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)である。CaO途中添加を行った場合は、Ca化合物の析出量が増加するに従って保磁力が減少する。

研究成果の概要(英文)：To clarify the mechanism of corecivity of Ca-La-Co sintered magnets we examined the effects of redundant calcium on both chemical deposits between the particles and the magnetic properties of Ca-La-Co sintered magnets. The results are as follows:

[1] The relationship between the values of redundant calcium prepared for the stoichiometry of the magnetoplumbyte and the deposits of calcium compounds on the sintered samples without sintering agent inter-additives is proportional. [2] The deposits of calcium compounds on sintered samples remain constant with an increase in the total value of redundant calcium until 0.8 wt.% (in CaO equivalent); then deposits rapidly increase. [3] All calcium compounds in the boundary face of several particles are built up by a Ca-Si compound as the mole ratio Ca:Si=2:1 (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>). [4] The corcivities of sintered magnets with sintering agent inter-additives decrease with an increase in the value of calcium compound deposits.

研究分野：電子電気材料

キーワード：Ca-La-Co系フェライト 保磁力 粒界相 析出物

### 1. 研究開始当初の背景

フェライト永久磁石はそのコストパフォーマンスの高さから、様々な分野から高性能化が要求されている。高性能フェライト磁石として Ca-La-Co 系フェライト磁石が注目されており、実用化もなされているが、その高保磁力発現のメカニズムは明確にされていない。

磁石の保磁力発現メカニズムは、結晶磁気異方性のような材料固有の特性だけでなく、焼結密度、粒子の配向性や粒子径、粒子界面の状態など様々な要因により説明されている。近年では、粒子界面の組成や磁性が保磁力特性に大きな影響を与えていることは、特にネオジム鉄ボロン系希土類系焼結磁石において多くの報告がなされた。

Ca-La-Co 系フェライト磁石の特徴として、これまでのフェライト磁石に比べて希土類である La の置換量が多いことや、化学量論比に対するアルカリ土類金属の割合を多くする必要のあることがある。この余剰に存在するアルカリ土類金属は粒子界面において析出物として存在していることが考えられ、保磁力特性に大きな影響を与えていることが考えられる。また、フェライト焼結磁石の作製時に添加する焼結助剤の 1 つとして、一般的に CaO が用いられるが、これは磁石構成元素の 1 つでもあることが、これまでの磁石とは異なる特徴である。よって、Ca-La-Co 系フェライト磁石の保磁力発現メカニズムを理解するためには、作製段階における余剰 Ca 添加量と粒子界面の状態および組成、またそれに伴う保磁力特性の関係を明らかにすることが重要である。

### 2. 研究の目的

本研究では、Ca-La-Co 系フェライト永久磁石において、原材料秤量時に過剰に存在する Ca と、焼結助剤として途中添加を行う Ca 量が、粒子界面に生成される析出物に与える影響を明らかにすることを第 1 の目的とした。また、これら析出物と保磁力特性の関係を明らかにすることを第 2 の目的とし、詳細な実験・検討を行った。

### 3. 研究の方法

本実験に用いた原材料は、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoO}$ 、 $-\text{Fe}_2\text{O}_3$  の市販試薬特級粉末である。秤量時の仕込み組成式を  $\text{Ca}_{0.5+\alpha}\text{La}_{0.5}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{11.6}\text{O}_{19}$  とし、Ca 過剰量を 0~0.20 の範囲で変化させ、反応焼成後試料の重量が 0.3kg となるように秤量を行った。秤量した試料をセラミックポットにセラミックボールとともに入れ、純水中にて混合を行った。混合した試料は円柱状に成形した後、1250 で 4 時間の大気中反応焼成を行った。次に、反応焼成後試料を 150  $\mu\text{m}$  以下に粗粉砕した後、ジルコニアボールを用いたボールミリングにより 60 時間の微粉砕を行い、スラリー体を作製した。このように得られたスラリー

体を 800kA/m の磁界中にて圧縮成形し、その後大気中にて焼成を行い、異方性焼結磁石を作製した。

作製した焼結磁石の磁化特性は閉磁路型の自記磁束計を用いて測定した。また結晶構造は粉末 X 線回折により相の同定を行った。結晶組織については原子間力を利用した走査型プローブ顕微鏡 (SPM) を用いて観察し、組成マッピング分析は EPMA および TEM による EDX を用いて行った。

### 4. 研究成果

<4-1> Ca 過剰量が析出物と保磁力に与える影響

<4-1-1> 評価試料の選定

本研究では、粒子径が保磁力に与える影響を一定とし、Ca 過剰量及び CaO 途中添加量が析出物及び保磁力特性に与える影響について議論を行う必要がある。そこでまず、Ca 過剰量 及び焼成温度を変化させて試料を作製し、それら試料群より、M 型相単相で、Ca 過剰量が異なり且つ平均粒子径及び粒度分布が一定となる焼結体試料の選出を行った。そこではじめに、Ca 過剰量を 0~0.20 の間で変化させ、本焼成温度を 1160 として作製した試料において粉末 X 線回折を行い、相の同定を行った。Ca 過剰量が 0~0.05 の試料では M 型フェライト結晶相に起因する回折線のほかに  $2\theta = 36^\circ$  付近に  $-\text{Fe}_2\text{O}_3$  相の回折線が検出され、混相であることがわかった。が 0.10~0.20 の試料では、全ての回折ピークでマグネトプラムバイト型結晶構造に起因する面指数で指数付けが可能であり、M 型単相であることがわかった。なお、いずれの本焼成温度で作製した試料でも同様の結果が得られた。以上の結果から、組成マッピング分析を行うための試料は、 $-\text{Fe}_2\text{O}_3$  が存在しない Ca 過剰量が 0.1 以上の試料より選出することにした。

次に本焼成温度が異なるそれぞれの試料に対して、SPM を用いて組織観察を行い、粒度分布及び平均粒子径を算出した。これらより Ca 過剰量が異なり、平均粒子径が 1.3  $\mu\text{m}$  で一定となる試料が選出された。図 1 にこれら選出した試料の粒度分布を示した。いずれの試料も粒子径が約 1  $\mu\text{m}$  付近まで急激

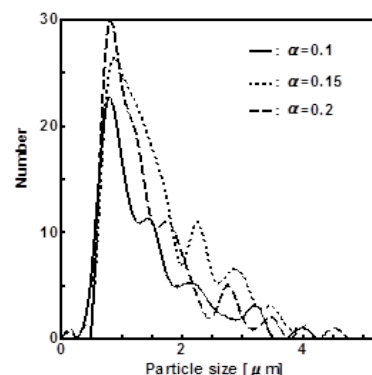


図 1 焼結体の粒度分布

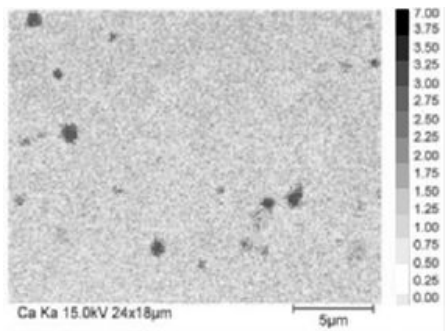
に増加し、以降緩やかに減少しており、粒度分布はほぼ同様であることがわかった。表 1 に選出した試料の本焼成温度と保磁力を示す。以後これら試料を用いて EPMA 組成マッピング分析を行った。

表 1 選定試料の作製条件と諸特性

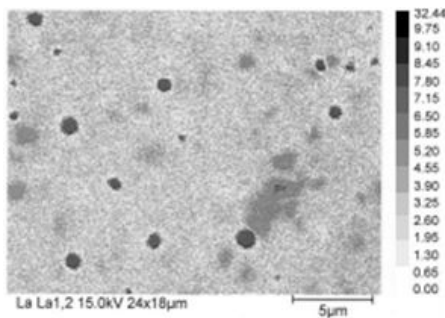
Sintering temperature [ °C ]		H <sub>co</sub> [kA/m]	Particle size [ μm ]
=0.1	1180	232.2	1.3
=0.15	1160	260.2	1.3
=0.2	1170	256.4	1.3

<4-1-2> EPMA による組成マッピング分析

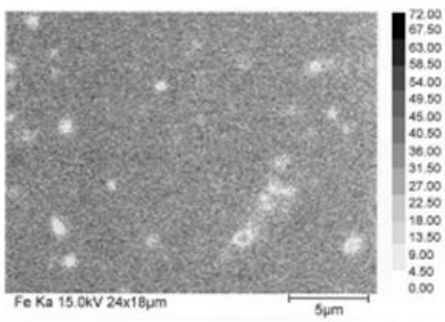
図 2 は Ca 過剰量 =0.15 の試料において (a)Ca, (b)La, (c)Fe の元素分析マッピング像を示したものである。図からわかるように Ca の濃度が高い部分及び La の濃度が高い部分が見られ、析出物が確認された。また Ca 及び La の濃度が高い部分では Fe の濃度が低くなる傾向がみられた。なお, La の濃度が高い部分は, Ca の濃度が高い部分とほぼ一致しており, La と Ca の酸化物として析出し



(a) Ca



(b) La



(c) Fe

図 2 元素マッピング分析 ( =0.15)

ていると考えられる。よって、本研究では La の析出物も Ca の偏析物として考えることにした。

次に、サンプル中の Ca 析出物量を定性的に評価することを試みた。得られた元素マッピングデータは、横 256 ピクセル、縦 196 ピクセルに分割されており、それぞれに濃度値が収められている。そこで、Ca 濃度の閾値を決めそれ以上の濃度が検出されている領域が全領域に対して占める割合を偏析物占有率と定義することで、Ca 析出物量を相対的に評価した。閾値は、Ca 析出物が検出されていない部分の Ca 濃度が閾値内に収まるであろう値として 3.5wt.%とした。図 3 は、Ca 過剰量 が Ca 偏析物占有率に与える影響を示したものである。Ca 過剰量 が増加するに従って、Ca 偏析物占有率はほぼ直線的に増加することがわかった。このことから、Ca 過剰量 と Ca の析出物がサンプル中を占める割合はほぼ比例関係にあると考えられる。

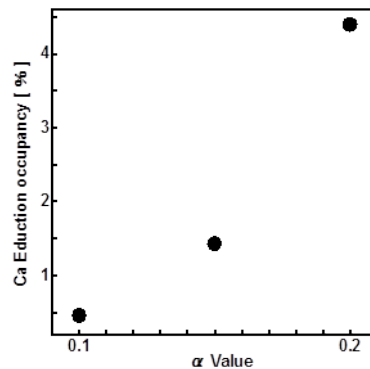


図 3 Ca 過剰量が Ca 析出物量に与える影響

続いて図 4 に Ca の偏析占有率と保磁力の関係を示した。Ca 偏析物占有率が増加するに従い、1.5%付近まで保磁力は上昇し、以降ほぼ一定の値を示した。このことより、粒子径に関係なく、Ca の析出量が増加することで、保磁力は上昇するが、Ca 析出量がある値を超えるとほぼ一定の値を示すことがわかった。

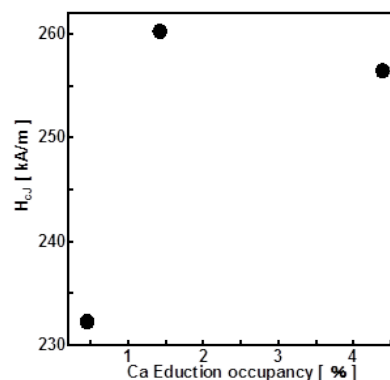


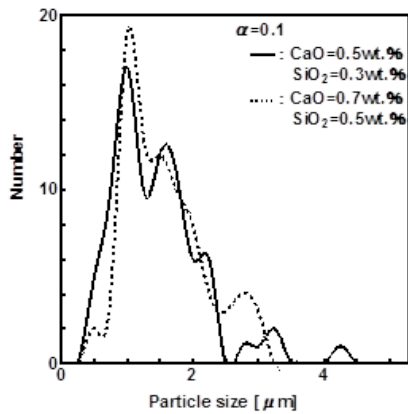
図 4 Ca 析出物量が保磁力に与える影響

4-2 途中添加物 CaO が偏析物と保磁力に与える影響

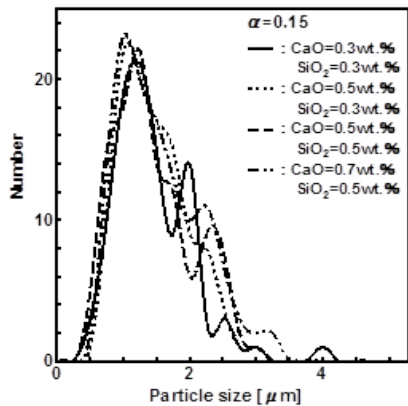
4-2-1 試料の選定

前節と同様に粒子径が一定で Ca 過剰量及び CaO 途中添加量が異なる試料の選定を行った。粉末 X 線回折により結晶相の同定を行った結果, Ca 過剰量 =0.1 で, 途中添加物 CaO と SiO<sub>2</sub> をそれぞれ 0.3wt.% と 0.3wt.% 及び 0.5wt.% と 0.5wt.% として作製した試料は, 本焼成温度に関わらず M 型結晶相のほかに -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相が得られた。また, Ca 過剰量 =0.15 で作製した試料では, 途中添加物の量に関わらず, どの本焼成温度も M 型単相が得られた。以上の結果から, 組成マッピング分析を行うための試料は, -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が存在した Ca 過剰量 =0.1 で途中添加物 CaO と SiO<sub>2</sub> がそれぞれ 0.3wt.% と 0.3wt.% 及び 0.5wt.% と 0.5wt.% 以外の試料より選出することにした。

次に前節と同様に, 本焼成温度が異なるそれぞれの試料に対して, SPM を用いて組織観察を行い, 粒度分布及び平均粒子径を算出した。これらより Ca 過剰量 及び途中添加物量が異なり, 平均粒子径が 1.3 μm で一定となる試料が選出された。図 5 にこれら選出した試料の粒度分布を示す。いずれの試料も粒子径が約 1.3 μm 付近まで急激に増加し, 以降減少しており, 粒度分布はほぼ同様であることがわかった。



(a) =0.1



(b) =0.15

図 5 焼結磁石の粒度分布

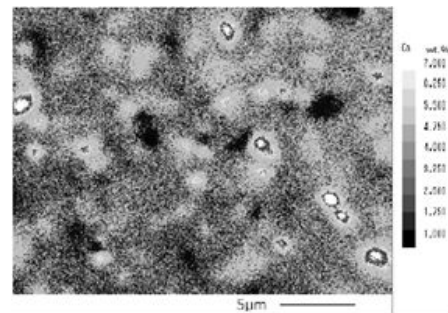
表 2 選定試料の作製条件と諸特性

Value	CaO [wt.%]	SiO <sub>2</sub> [wt.%]	Sintering temperature [°C]	H <sub>cj</sub> [kA/m]	Particle size [μm]
0.1	0.0	0.0	1140	230.9	1.3
0.1	0.5	0.3	1140	256.1	1.3
0.1	0.7	0.5	1160	242.6	1.3
0.15	0.0	0.0	1120	241.7	1.3
0.15	0.3	0.3	1140	232.2	1.3
0.15	0.5	0.3	1120	304.4	1.3
0.15	0.5	0.5	1160	292.1	1.3
0.15	0.7	0.5	1140	238.3	1.3

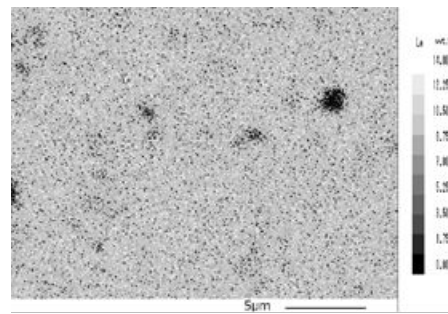
表 2 に選出した試料の Ca 過剰量, 途中添加物、本焼成温度及び保磁力を示す。以後これら試料を用いて EPMA 組成マッピング分析を行った。

4-2-2 EPMA による組成マッピング分析

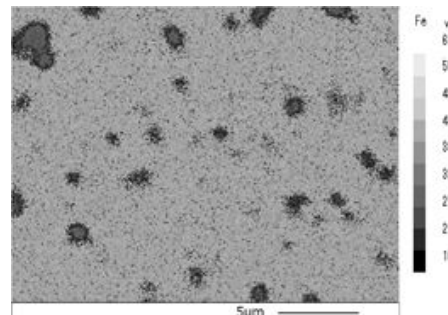
図 6 は Ca 過剰量 =0.1, 途中添加物 CaO が 0.7wt.%, SiO<sub>2</sub> が 0.5wt.% の試料のそれぞ



(a) Ca



(b) La



(c) Fe

図 6 元素マッピング分析 (=0.1, CaO=0.7wt.%, SiO<sub>2</sub>=0.5wt.%)

れ(a)Ca, (b)La, (c)Fe の元素分析マッピング像を示したものである。図からわかるように Ca の濃度が高い部分が見られ Ca の析出物が確認されたが, La の濃度が高い部分は存在していないことがわかった。これは、微粉碎をジルコニアボールで長時間行ったことによる効果であると考えられ、微粉碎の条件により La の析出状態が変化することを示唆している。また Ca の濃度が高い部分では Fe の濃度が低くなる傾向がみられた。

次に、前節と同様に Ca 濃度の閾値 (3.5wt.%) を決定し、それ以上の濃度が検出されている領域が全領域に対して占める割合の Ca 偏析物占有率を算出した。図7は、途中添加物 CaO が Ca 偏析物占有率に与える影響を示したものである。途中添加物 CaO の量が増加するに従って、Ca 過剰量 =0.1, 0.15 共に Ca 偏析物占有率は増加した。また Ca 過剰量 =0.1 より Ca 過剰量 =0.15 で作製した試料の方が、Ca 偏析物占有率の増加の変化量が大きいことがわかった。このことから、途中添加物 CaO の量が増加するに従って、Ca の偏析物がサンプル中を占める割合は増加することがわかった。

続いて途中添加物 SiO<sub>2</sub> 量別で Ca 過剰総量が Ca 偏析物占有率に与える影響を図8に示した。ここで述べる Ca 過剰総量とは、Ca 過剰量を wt.% で換算し、途中添加物 CaO の量と足し合わせた値とする。Ca 偏析物占有率は Ca 過剰総量が 0.6wt.% 付近までほぼ一

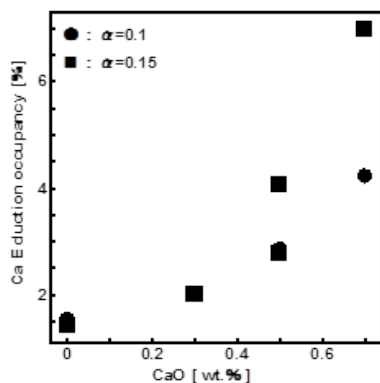


図7 CaO 途中添加量が Ca 析出物量に与える影響

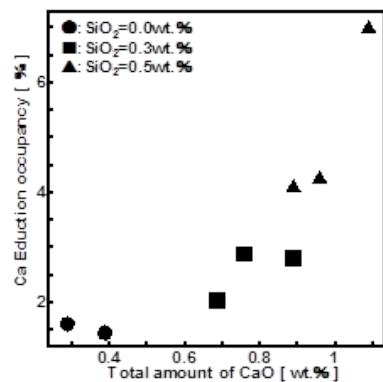


図8 Ca 過剰総量が Ca 析出物量に与える影響

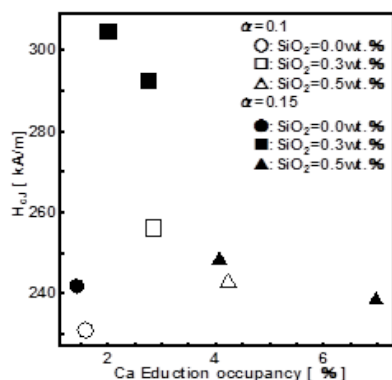


図9 Ca 析出物量が保磁力に与える影響

定の値を示し、以降急激に増加する傾向がみられた。

次に、図9にCaの偏析占有率と保磁力の関係について示した。Ca 過剰量 =0.1, 0.15 共に、途中添加物を入れていない試料では、Ca 偏析物占有率が 1.5% 付近で保磁力約 230 ~ 240kA/m の値を示し、途中添加物を入れた試料では Ca 偏析物占有率が増加するに従って、保磁力は減少することがわかった。このことから、CaO 及び SiO<sub>2</sub> の途中添加を行った場合には粒子径に関係なく、Ca の偏析物が増加することで、保磁力は減少することがわかった。また、途中添加物 SiO<sub>2</sub> 量を増やしていくことにより、Ca 偏析物占有率に与える保磁力の変化量が小さくなっていることがわかった。これは、SiO<sub>2</sub> が Ca 偏析物及び保磁力に何らかの影響を与えているのではないかと考えられるが、詳細については明らかにできていない。今後の検討課題であると考えている。

#### <4-2-3> 途中添加物が粒界相の組成に与える影響

CaO と SiO<sub>2</sub> の途中添加を行った焼結磁石において、TEM-EDX による多粒子粒界相における組成分析を行った。表3及び表4は Ca<sub>0.5+</sub>La<sub>0.5</sub>Fe<sub>11.6</sub>Co<sub>0.4</sub>O<sub>19</sub>において、α=0.15, CaO 途中添加量を 0.5wt.%, SiO<sub>2</sub> 途中添加量を 0.3 及び 0.5wt.% とした試料の多粒子粒界相の組成分析結果をまとめたものである。表3における Point1~5 は複数の粒界相を、場所を変えて測定したものであり、point5 は Co リッチと思われる粒界相である。また、point6 はフェライト結晶子中を測定したものである。同様に、表4の Point1~4 は多粒子粒界相を、Point5 はフェライト結晶子中を測定した物である。表から分かるように粒界相の組成比は、途中添加物である SiO<sub>2</sub> の量に関わらず、Si と Ca が常に 1:2 の割合で存在することがわかり、Fe の存在比はほとんど無いことが分かった。このことから、J.R.Taylor 等により報告された CaO-SiO<sub>2</sub> 状態図も参照すると、フェライト焼結磁石の粒界相は Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> により覆われていることが示唆された。なお、表3から分かるように、ごく小領域ではあるが Co リッチな相も検出

されており、この Co リッチ相が保磁力に対して何らかの影響を与えている可能性が考えられるが、本研究においては明らかには出ていない。今後の検討課題であると考えている。

表3 多粒子粒界の組成分析  
( $x=0.15$ , CaO=0.5wt.%, SiO<sub>2</sub>=0.3wt.%)

	Si	Ca	Fe	Co	La	備考
Point1	33	66	1	<1	<1	粒界相
Point2	32	67	1	<1	<1	粒界相
Point3	32	67	1	<1	<1	粒界相
Point4	32	66	1	<1	<1	粒界相
Point5	0	7	81	11	<1	Coリッチ相
Point6	0	4	89	2	4	主相

表4 多粒子粒界の組成分析  
( $x=0.15$ , CaO=0.5wt.%, SiO<sub>2</sub>=0.5wt.%)

	Si	Ca	Fe	Co	La	備考
Point1	33	66	1	<1	<1	粒界相
Point2	32	67	1	<1	<1	粒界相
Point3	34	65	1	<1	<1	粒界相
Point4	33	66	1	<1	<1	粒界相
Point5	0	4	87	4	5	主相

#### <4-3> まとめ

本研究では Ca-La-Co 系フェライト磁石において、組成式を Ca<sub>0.5+</sub>La<sub>0.5</sub>Co<sub>0.4</sub>Fe<sub>11.6</sub>O<sub>19</sub>とし、焼成前途中添加物として CaO 及び SiO<sub>2</sub> を加えて焼結磁石を作製し、Ca 過剰量及び途中添加物 CaO, SiO<sub>2</sub> が、偏析物に与える影響及び偏析物と保磁力の関係について実験・検討を行った。以下に得られた知見をまとめる。

##### (1) Ca 過剰量が偏析物に与える影響

Ca の濃度が高い部分及び La の濃度が高い部分が見られ、析出物が確認された。また Ca 及び La の濃度が高い部分では Fe の濃度が低くなる傾向がみられた。なお、La の濃度が高い部分は、Ca の濃度が高い部分とほぼ一致しており、La と Ca の酸化物として析出されていると考えられる。また、Ca 過剰量と Ca の析出物がサンプル中を占める割合はほぼ比例関係にあると考えられる。

##### (2) 途中添加物が偏析物に与える影響

Ca の濃度が高い部分が見られたが、La の濃度が高い部分は確認できなかった。また Ca の濃度が高い部分では Fe の濃度が低くなる傾向がみられた。途中添加物 CaO の量及び Ca 過剰総量が増加するに従って、Ca の析出物が増加していくことがわかった。また、Ca 過剰量 =0.1 より Ca 過剰量 =0.15 で作製した試料の方が、Ca 偏析物占有率の増加の変化量が大きいことがわかった。

##### (3) 偏析物と保磁力の関係

途中添加物を入れていない試料では、Ca

過剰量の増加にともない Ca 偏析物が増加し急激に保磁力は上昇するが、1.5%付近以降ほぼ一定の値を示すことがわかった。それに対し、途中添加物を入れた試料では、CaO の量が増加するに従って Ca 偏析物が増加し、保磁力は減少することがわかった。また、SiO<sub>2</sub> 量の増加にともない、Ca 偏析物占有率が与える保磁力の変化量が小さくなっていることがわかった。これは、SiO<sub>2</sub> が Ca 偏析物及び保磁力に何らかの影響を与えているのではないかと考えられる

#### (4) 多粒子粒界の組成比

多粒子粒界の組成比は途中添加物量に関わらず Si:Ca は 2:1 で存在しており、Ca-La-Co 系フェライト磁石の粒界相は Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> によって覆われていることが示唆された。

#### <引用文献>

金子裕治, 穴本修司, 濱村敦: CaO および SiO<sub>2</sub> 添加による Sr フェライト磁石の高性能化, 粉体および粉末冶金, Vol.34, (1987), pp.169-174.

J.R. Taylor, A.T. Dinsdale: Thermodynamic and phase diagram data for the CaO-SiO<sub>2</sub> system, Calphad, vol.14, (1990), pp.71-88.

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

##### [雑誌論文](計 2件)

- 小原学, 垣見悠太: Ca 過剰総量が Ca-La-Co 系フェライト焼結磁石の諸特性に与える影響, 電気学会論文誌 A, 査読有, (掲載決定)
- 新谷慶, 小原学: Ca-La-Co 系 M 型フェライト磁石における偏析物と保磁力特性, 電気学会研究会資料マグネティックス研究会, 査読無, MAG-15, (2015), pp.1-6.

##### [学会発表](計 1件)

新谷慶, 濱田秦嗣, 小原学: Ca-La-Co 系フェライト磁石の過剰 Ca による偏析物と保磁力の関係, 粉体粉末冶金協会平成 26 年度秋季大会, 2014 年 10 月 30 日, 大阪大学

##### [図書](計 0件)

[産業財産権]  
出願状況(計 0件)  
取得状況(計 0件)

国内外の別:

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

小原学 (OBARA, Gaku)  
明治大学・理工学部・専任准教授  
研究者番号: 20343618