

令和元年6月24日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14811

研究課題名(和文)高性能フェライト磁石開発に向けた雰囲気制御によるCo高濃度化及び異方性磁界増強

研究課題名(英文) The effect of high oxygen pressure for La-Co SrM ferrite -for high performance ferrite magnets-

研究代表者

和氣 剛 (Waki, Takeshi)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：50463906

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：La-Co置換SrM型フェライトは、高性能フェライト磁石の典型である。Co²⁺の添加により磁石の性能として重要な保磁力が増強されるが、置換量には上限が存在する。この上限は反応酸素分圧により規定されているであろうとの着想により、酸素分圧を制御して、Co置換量の高濃度化を狙った。本研究では期待以上に置換量を増やすことができ、理論的な上限までCoを置換することに成功した。またその様にして得られたLaFe₁₁Co₀₁₉試料では、保磁力の主要因となる結晶磁気異方性が、非Co置換SrMフェライトの約3倍にも達することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、La-Co共置換SrMフェライトのCo置換量上限が酸素分圧に非常に敏感であることを初めて明らかにしたものである。得られた試料が高性能フェライト磁石の母材として非常に有望な優れた磁気異方性を有していることを発見したことが重要な成果である。

研究成果の概要(英文)：La-Co co-substituted magnetoplumbite-type (M-type) strontium ferrite is typically used as a base material for high-performance hard ferrite magnets. Generally, the unquenched orbital moment of Co²⁺, substituted for Fe³⁺, is thought to enhance magnetic anisotropy and then coercivity. La³⁺ is substituted for Sr²⁺ to compensate for the charge unbalance associated with Co²⁺ substitution. Even if the synthesis starts with equal amounts of Co and La, the Co contents of the resulting samples are generally lower than the La contents because of the partial reduction of Fe³⁺ to Fe²⁺. We studied how the oxygen potential suppresses the formation of Fe²⁺ and expands the Co solubility range in this system. We reveal that the application of higher oxygen pressure dramatically expands the Co solubility range, resulting in the enhancement in magnetic anisotropy. We successfully synthesized Sr-free LaFe₁₁Co₀₁₉ with high magnetic anisotropy using the hot isostatic pressure (HIP) technique.

研究分野：無機固体化学

キーワード：高性能フェライト磁石 La-Co SrMフェライト 磁気異方性

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

フェライト磁石は希土類磁石に比べ、保磁力、残留磁化といった性能は劣るものの、コストパフォーマンスの良さや化学的、熱的安定性から自動車部品や家電製品のモーターへ大量に使われており、高性能化が期待されている。永久磁石の性能は母材だけではなく、粒界や結晶サイズなどの組織が複雑に絡み合って決まるが、申請者は特に母材の基本的性能(飽和磁化、異方性磁界(保磁力の主要因)、キュリー温度)に注目し、固体化学・磁性の観点からフェライト磁石の高性能化という課題にアプローチしている。

現行のフェライト磁石の母材は、フェリ磁性体であるマグネトプランバイト型 Sr フェライト (SrM フェライト、 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) に La と Co を同時置換したもので、数%の Co 添加により保磁力が従来品より 20%向上することが見出されて以来、主流の材料となっている。従来の La-Co 置換 SrM フェライト (La-Co-SrM) の設計指針は、 Co^{2+} を導入しその軌道磁気モーメントにより磁気異方性を向上させるというもので、M フェライト中で Fe は 3 価のため Co^{2+} の導入には電荷補償を考慮し、導入する Co^{2+} と等量の La^{3+} が Sr^{2+} を置換するため添加される。製品開発では添加濃度だけではなく反応温度などが網羅的に探索され、経験的に最適条件が決められてきた。さらなる高性能化の為に合理的な設計指針の構築が望まれているが、Co の電子状態が確立しておらず、実は置換 Co が高保磁力をもたらす機構は未解明のまま、方針が立てられない状況であった。

その様な状況の中、高性能フェライト磁石中の Co の電子状態の確立を目的とした JST 産学共創基礎基盤研究プログラム・「革新的次世代高性能磁石創製の指針構築」の「鉄系酸化物磁石の飛躍的高機能化を目指した 微視的評価技術の開発と保磁力機構の解明」(H23~25) 及び「遷移金属元素の価数に着目した鉄系酸化物磁石の実用材周辺の基礎科学とその高性能化に向けた物質設計指針の提案」(H26~28) (研究代表 中村裕之) では、La-Co-SrM の Co 置換サイトを始めたとして、Co の電子状態について包括的な研究が行われた。申請者は共同研究者として、Co の電子状態を実験的に特定するために必要な La-Co 同時置換単結晶試料の合成法、及び試料の化学的、磁氣的評価法の確立を行った。その中で試料組成とマクロ磁性の関係を詳細に調査し、主に以下の 2 点を明らかにした。(1) 従来 La-Co-SrM では La と Co が設計上等量添加されるが、単結晶を用いた精密な組成分析の結果、大気圧下での合成で M 相に取り込まれる Co は La の半分程度であり、その上限は $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Co}_y\text{O}_{19}$ の組成式で、 $y = 0.27$ ($x = 0.47$ の時) である。このとき、 Fe^{3+} の一部が Fe^{2+} に還元され電荷補償に寄与する。(2) 保磁力の Co 添加濃度依存性に極大が現れるが、母材の本質的な物性値である異方性磁界は Co 量に従い単調に増加する。保磁力が置換濃度依存性に極大を持つのは、Co 置換量がそこで上限に達し、それ以上の Co の添加は不純物相の増加に繋がるためと考えられる。

以上のことは、母材の性能をさらに増強させる余地があることを意味している。つまり Co^{2+} 置換量を増加させることができれば、保磁力の起源となる異方性磁界はさらに増加させることができる可能性があるということである。 Co^{2+} の置換量に上限があるのは、それを阻害する要因があるからで、それは Fe^{2+} の発生が考えられた。 Fe^{2+} の不安定化を狙い酸素雰囲気下で多結晶試料を合成したところ、Co 置換量を $y = 0.5$ ($x = 0.5$) まで上昇させられることを明らかになった。これにより異方性磁界は大気圧下で合成した試料から、さらに 30%程度増強できると考えられ、これを母材とした高性能フェライト磁石の開発に繋がると期待される。

2. 研究の目的

本研究の目的は、高性能フェライト磁石のさらなる性能向上を目指し、合成雰囲気制御により La-Co 共置換 SrM 型フェライトの Co 置換量を向上させることである。予備的な研究から酸素

雰囲気下で Co 置換量を $y = 0.5$ ($x = 0.5$)まで増加させられることを明らかにしているが、さらなる高濃度化を目指し、最適条件の探索を行う。また、置換量の上限を明らかにするとともに、置換量が増大した試料の磁性の変化を観察し、Co 置換量と結晶磁気異方性の相関を解明することが本研究の目的である。

3. 研究の方法

(1) 雰囲気を任意に制限した時の Co 濃度上限値の決定

合成時の酸素分圧と Co 置換上限値の相関を解明し、大気圧下条件での Co 置換上限値を超える試料の合成を目指した。

$\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Co}_y\text{O}_{19}$ の試料を固相反応法により合成した。所定の組成として $0 < x = y < 1$ と設定し、反応温度は 1200–1350 K、反応雰囲気は大気中 ($P_{\text{O}_2} = 0.2$ atm)、酸素気流中 ($P_{\text{O}_2} = 1$ atm)、超高压酸素圧中 ($P_{\text{O}_2} = 400$ atm) とした。

得られた試料は、粉末 X 線回折により相同定を行い、また組成を波長分散型 X 線分析装置 (WDX) により定量した。

(2) Co 濃度と異方性等の磁性との相関の解明

永久磁石の性能の指標である、残留磁化、保磁力、ヒステリシスループ形状は、母材のみならず、粒界や結晶サイズ等組織の影響を受けるためこれらを直ちに Co 濃度と結びつけることは難しい。本研究では母材の組成と本質的な物性値である飽和磁化、異方性磁界、キュリー温度を評価し、Co 濃度との相関を解明することを行った。

磁化測定には、多結晶試料を用いた。特に異方性磁界を評価する際には、磁場中で多結晶試料を配向させ、磁化困難軸方向の磁化曲線から算出した。

室温以下の磁化測定 ($T = 5\text{--}300$ K, $H = 0\text{--}7$ T) には SQUID 磁束計を用い、キュリー温度の測定 (300 – 800 K) には振動試料型磁束計を用いた。

4. 研究成果

本研究ではまず、La-Co 置換 $\text{SrM}(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Co}_y\text{O}_{19})$ の La-Co 置換量と反応酸素分圧との相関を解明した。その結果、大気雰囲気下で焼成した試料は、Co 置換量の上限がおよそ $y = 0.3$ 程度であることが確認された。従来は仕込み組成に対し、粉末 X 線回折により不純物が発生するかどうかで固溶域を判定している研究が多かったが、本研究では WDX により、直接的に組成を決定し、固溶域を明確にすることができた。また、酸素雰囲気中ではその上限が劇的に上昇することが判明した。 $P_{\text{O}_2} = 1$ atm では Co 置換量上限が $y = 0.7$ 程度まで上昇し、Co 置換量の上限が反応酸素分圧に非常に敏感であることが明らかとなった。超高压酸素圧下 ($P_{\text{O}_2} = 400$ atm) ではさらに置換量は増大し、Sr サイトを全て La で置換したもので理論的な限界値である $y = 1$ 、 $\text{LaFe}_{11}\text{CoO}_{19}$ が合成できることを明らかにした。これは当初予想した上限値 $y = 0.5$ を大幅に超える期待以上の成果であった。

また得られた試料を用いて磁気異方性を評価したところ、Co 置換量に比例しており、最大置換が達成された試料においては、非 Co 置換 SrM の約 3 倍の値が得られることが明らかとなった。これらの成果は、高压酸素雰囲気下で合成された高濃度 Co 置換 La-Co SrM フェライトが、新規高性能フェライト磁石の母材として有望であることを示している。

また、これらの試料を用いて、核磁気共鳴法により Co の置換サイトに関する微視的な測定を行なったところ、Co 置換サイトの直接的な同定に成功し、Co は結晶学的に異なる 5 つの Fe サ

イトのうち3つに分布していることが明らかとなり、また加えて、四面体配位サイトを優先的に占有していることがわかった。またこのサイトを占有している Co^{2+} イオンが一軸磁気異方性に影響していることも判明した。この Co の3つのサイトへの分布は試料ごとに異なり、何らかの要因によってサイト選択性が生じていると考えられる。Co を選択的に四面体配位サイトに誘導することにより、より効率的に Co を利用できると考えられるが、サイト選択性を支配している要因の解明は今後の課題である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計4件)

1. "Site-selective Co substitution towards high-performance hard ferrite magnet: ^{59}Co -NMR study of La-Co co-substituted magnetoplumbite-type strontium ferrite"

H. Nakamura, T. Waki, Y. Tabata, and C. Mény

J. Phys.: Materials **2**, 015007 (2019).

2. "Single crystal growth and magnetic properties of Co substituted Ca-La magnetoplumbite-type ferrite"

T. Waki, K. Uji, Y. Tabata, and H. Nakamura

J. Solid State Chem. **270**, 366 (2019).

3. " ^{57}Fe and ^{59}Co -NMR spectral studies using single crystals of La-Co codoped M-type Sr ferrite"

H. Sakai, T. Hattori, Y. Tokunaga, S. Kambe, H. Ueda, Y. Tanioku, C. Michioka, K. Yoshimura
K. Takao, A. Shimoda, T. Waki, Y. Tabata, and H. Nakamura

Phys. Rev. B **98**, 064403 (2018).

4. "Effect of oxygen potential on Co solubility limit in La-Co co-substituted magnetoplumbite-type strontium ferrite"

T. Waki, S. Okazaki, Y. Tabata, M. Kato, K. Hirota, and H. Nakamura

Mat. Res. Bull. **104**, 87 (2018).

〔学会発表〕(計 0 件)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：
ローマ字氏名：
所属研究機関名：
部局名：
職名：
研究者番号（8桁）：

(2)研究協力者

研究協力者氏名：
ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。