研 究

Ca-La-Co 系 M 型フェライトの組成と磁気特性

小林 義徳^{☆1}, 細川 誠一^{☆1}, 尾田 悦志^{☆1}, 豊田 幸夫^{☆2}^{☆1}日立金属(株)磁性材料研究所, 〒618-0013 大阪府三島郡島本町江川 2-15-17.^{☆2}日立金属(株)佐賀製作所, 〒849-2204 武雄市北方町大字大崎 2738.

Magnetic Properties and Composition of Ca-La-Co M-type Ferrites

Yoshinori Kobayashi^{☆1}, Seiichi Hosokawa^{☆1}, Etsushi Oda^{☆1} and Sachio Toyota^{☆2}^{☆1}Magnetic Materials Research Laboratory, Hitachi Metals, LTD., 2-15-17 Egawa, Shimamoto-cho, Mishima-gun, Osaka 618-0013, Japan.^{☆2}Saga Works, Hitachi Metals, LTD., 2738 Oosaki, Ooaza, Kitakata-cho, Takeo 849-2204, Japan.

Received March 24, 2008

SYNOPSIS

A synthesis and magnetic properties of Ca-La-Co M-type ($\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{n-y}\text{O}_a$) ferrite magnets were investigated. A M-type singlephase calcined powder was synthesized with a composition of $x=0.5$, $y=0.2-0.3$ and $n=10.0-10.8$. And a very high magnetic properties of $J_r=0.453$ T (4530 G) and $H_{cJ}=435$ kA/m (5470 Oe) were obtained with a composition of $x=0.5$, $y=0.3$ and $n=10.4$ in sintered magnets. The magnetic properties greatly exceeds that of Sr-La-Co M-type ferrite, which has been the highest grade M-type hard ferrite. The improvement can be attributed to the 20% increase in anisotropic magnetic field in comparison to that of Sr-La-Co M-type ferrite. The temperature dependence of coercivity was also improved to $\Delta H_{cJ}/H_{cJ}/\Delta T=0.11$ %/K, compared to 0.16 %/K in Sr-La-Co ferrites.

KEY WORDS

M-type ferrite magnet, anisotropic magnetic field, calcium, lanthanum, cobalt

1 緒 言

M (マグネトプランバイト)型フェライト磁石は、酸化鉄を主成分とするためコストパフォーマンスに優れ、重量換算で国内の永久磁石生産の約8割を占めており、自動車の電装用、エアコン・冷蔵庫などの家電製品用のモータなど、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。

昨今の地球環境保護の動きから、自動車や家電などには一層の小型・軽量化、省エネルギー化が求められている。それらの要求を満たすためには小型でエネルギー効率の高い磁石式モータが必要であるが、そのモータ効率は使用される磁石の性能に左右される。

M型フェライト磁石の高性能化のために、これまで様々な組成検討が行われてきた¹⁻⁹⁾。その中でも近年、Sr系M型フェライトのSrの一部をLaで、Feの一部をCoで置換したSr-La-Co系M型フェライト($\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{n-y}\text{O}_a$, $a \approx 19$ 以下aについては同標記)において、Sr系M型フェライト磁石の磁気特性を大幅に向上できることが報告されている⁷⁻⁹⁾。その高性能化の要因は、Co置換によるM型フェライトの結晶磁気異方性向上によるものであると考えられている⁸⁾。

筆者らはSr-La-Co系M型フェライトの磁気特性を越えるフェライト磁石を開発するため、A-La-Co系M型フェライト(A=アルカリ土類金属)の詳細な組成検討(A, La, Fe, Co組成比検討)を行った結果、A=CaとしたCa-La-Co系M型フェライト($\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{n-y}\text{O}_a$)において、M型が安定に存在しかつ J_r , H_{cJ} , 結晶磁気異方性(異方性磁界)が非常に高い組成領域が存在することを見出し、Sr-La-Co系M型フェライトを大幅に上回る磁気特性を得たので、その概要を報告する。

2 実験方法

原料として工業用グレードの CaCO_3 , La_2O_3 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 を用いこれらを所定の組成比($\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{n-y}\text{O}_a$, $0.2 \leq x \leq 1.0$, $0.0 \leq y \leq 1.0$, $10.0 \leq n \leq 12.0$)で秤量後、ボールミルを用いて湿式混合した。混合スラリーを大気中423 Kで乾燥後、混合粉を1523 K-1573 Kの温度範囲で仮焼し、ハンマーミルを用いて粗粉碎を行った。粗粉碎粉に焼結助剤 CaCO_3 (1.25 mass%), SiO_2 (0.60 mass%)を添加しボールミルを用いて湿式粉碎した。湿式粉碎は粉碎粉の平均粒度が $0.55 \mu\text{m}$ (空気透過法により測定)になるまで行った。得られたスラリーを用いて、磁場中

(796 kA/m) で湿式成形を行い, 円柱状の成形体を作製したのち, この成形体を大気中, 1463 K–1493 K の温度範囲で焼結した. また参照試料として, 同様の方法で Sr 系 M 型フェライトおよび Sr-La-Co 系 M 型フェライト ($\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{11.6-x}\text{O}_a$, $x=0.0-0.6$) 仮焼体, 焼結体を作製した. 仮焼体の生成相を X 線回折によって同定し, 焼結体の磁気特性ならびに, 低温側における J_r , H_c の温度係数を B-H トレーサにより評価した. 焼結体の組織を電子プローブマイクロアナライザー (EPMA) ならびに, 走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて評価した. また, 焼結体の異方性磁界 H_a を試料振動型磁力計 (VSM) により測定した. H_a の測定方法としては, VSM により焼結体の磁化困難軸方向の減磁曲線を測定し (最大印加磁界 4 MA/m), その屈曲点 ($d^2J/dH^2=0$) に対応する磁界を H_a とする SPD 法を用いた^{8,10)}.

3 実験結果および考察

3.1 組成領域 $y/x=1.0$, $0.2 \leq x (=y) \leq 1.0$ ($\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{10.8-y}\text{O}_a$)

これまでの M 型フェライト磁石で最も磁気特性が高いとされる材料は, Sr 系 M 型フェライト (SrFe_nO_a , $n=10.8-12.0$) の Fe^{3+} の一部を Co^{2+} で, Sr^{2+} の一部を La^{3+} で置換した Sr-La-Co 系 M 型フェライト ($\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{n-y}\text{O}_a$) である. この組成系においては, Fe^{3+} と価数が異なる Co^{2+} を選択しているため, 電気的中性を満たすために, Co^{2+} の元素比 y と La^{3+} の元素比 x が等モル $x=y$ となるようにそれぞれの元素を置換することが一般的に行われている^{7,9)}. そこで, $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{10.8-y}\text{O}_a$ の組成においても, $y/x=1.0$ ($\text{Co}:\text{La}=1:1$) とし, $0.2 \leq x (=y) \leq 1.0$, $n=10.8$ で合成を試みた.

Fig.1 X-ray diffraction patterns of calcined powders of $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{10.8-y}\text{O}_a$ with $x=y=0.2-1.0$.

Fig.1 に仮焼粉の X 線回折図を示す. $x=0.2, 0.3$ では M (マグネトプランバイト型構造), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の 2 相, $x=0.5$ では M, CoFe_2O_4 の 2 相, $x=0.7$ では M, CoFe_2O_4 , LaFeO_3 の 3 相, $x=1.0$ では M, CoFe_2O_4 , LaFeO_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の 4 相が確認された. ただし $x=0.3, 0.5$ では M 相以外の異相 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ や CoFe_2O_4) の存在量は微量であった. Fig.2 に組成比 x を変化させた ($0.2 \leq x (=y) \leq 1.0$) ときの x と残留磁化 J_r および保磁力 H_c の関係を示す. $x=0.2$ から $x=0.5$ までは磁気特性が向上したが, $x=0.7$ で磁気特性は低下した. $x=0.5$ で比較的磁気特性が高くなった要因は, 先の X 線回折の結果から M 相以外の異相が少ないためと考えられる. ここで $x=0.5$ の場合, Sr-La-Co 系 M 型フェライトの磁気特性 (Fig.2 中で J_r を $\circ$ で H_c を $\triangle$ で示す) と比較すると J_r , H_c は同レベルではあるが J - H 減磁曲線の角型性が劣っていた. H_k を J - H 減磁曲線において $0.95 J_r$ に対応する磁界とし, 角型比を $(H_k/H_c) \times 100 (\%)$ と定義すると, Sr-La-Co 系 M 型フェライト ($\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{O}_a$) の角型比が 90% であるのに対して, Ca-La-Co 系 M 型フェライト ($x=0.5$) の角型比は 64% であった.

検討組成の角型比が低い要因を調査するため, $x=0.5$ における焼結体の元素マッピングを EPMA により評価した. Fig.3 (a) に EPMA の Co の元素マッピング, Fig.3 (b) に La の元素マッピングを示す. Fig.3 (a) から, Co が濃化した相 (以下 Co-rich 相とする) が存在すること, Fig.3 (b) からこの Co-rich 相では La がほとんど存在していないことがわかる. EPMA による組成分析あるいは X 線回折などから Co-rich 相は CoFe_2O_4 と推定され, H_c 分布や配向度に影響を及ぼし角型性低下を招いたものと考えられる. すなわち本検討の La と Co を等 mol で置換した組成では Co 置換量が過剰となっており, Co-rich 相が生成したものと考えられる.

Fig.2 Change of magnetic properties (J_r , H_c) of sintered samples of $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{10.8-y}\text{O}_a$ with $x=y=0.2-1.0$.

Fig.3 Results of EPMA analysis of sintered sample of $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{10.8-y}\text{O}_a$ with $x=y=0.5$.

Fig.4 X-ray diffraction patterns of calcined powders of $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{10.8-y}\text{O}_a$ with $x=0.5$ and $y=0.0-0.5$.

そこで、次の検討として先述した Fe^{3+} 、 Co^{2+} の電気的中性を満たす組成条件を無視し、La量に対してCo量を低減した $y/x \leq 1$ の条件下での合成を検討した。

3.2 組成領域 $y/x \leq 1.0$, $x=0.5$, $0.0 \leq y \leq 1.0$ ($\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{n-y}\text{O}_a$)

先の検討よりほぼM単相が得られ、かつ高い磁気特性が得られた $x=0.5$ にLa置換量を固定し、Co置換量 y を変化させた。 $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Co}_y\text{Fe}_{n-y}\text{O}_a$ の組成において、 $0.0 \leq y \leq 0.5$, $n=10.8$ として検討を行った。Fig.4に仮焼粉のX線回折図を示す。 $y=0.0, 0.1$ ではM、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の2相、 $y=0.2, 0.3$ ではM単相が得

Fig.5 Change of magnetic properties (J_r , H_{cj}) of sintered samples of $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{10.8-y}\text{O}_a$ with $x=0.5$ and $y=0.0-0.5$.

られ、 $y=0.4, 0.5$ ではM、 CoFe_2O_4 の2相が確認された。Fig.5に組成比 y を変化させた($0.0 \leq y \leq 0.5$)ときの y と残留磁化 J_r および保磁力 H_{cj} の関係を示す。 $y=0.0$ からCo置換量を増量していくと $y=0.4$ までは磁気特性は向上したが、それ以上の置換量で磁気特性は低下した。 $y=0.3, 0.4$ のときに高い J_r , H_{cj} が得られたが、角型比は $y=0.3$ のときに、 $y=0.4$ のときと比較して大きくなった。 $y=0.3$ のときの角型比が92%であるのに対して、 $y=0.4$ のときの角型比が82%であった。これらの要因を調査するため、EPMAを用いて $y=0.3, 0.4, 0.5$ における焼結体の元素マッピングを行った。Fig.6(a)にEPMAのCoの元素マッピング、Fig.6(b)にLaの元素マッピングを示す。

y=0.4, 0.5 のときには Fig.3 と同様の特徴を有する Co-rich 相が確認された. また Co-rich 相は Co 置換量減少にともなって減少し, y=0.3 では消失していることがわかった. 以上のことから, La と Co の置換量が La=0.5, Co=0.3 のときに M 相単相となり, 高い磁気特性が得られることがわかった.

次に種々の y, n について構成相を調査した結果を Table 1 に示す. 一連の検討の結果 y=0.2, 0.3, 10.0 ≤ n ≤ 10.8 の範囲のみで, M 単相が得られた. Sr-La-Co 系 M 型フェライトと比較して, 化学量論組成からずれた組成域において単相が得やすいことがわかった. Fig.7 に x=0.5, y=0.3 として, 組成比 n を変化させた (10.0 ≤ n ≤ 12.0) ときの組成比 n と J_r および H_{cj} の関係を示す. n=10.0 から 10.4 で J_r はあまり変化しないが H_{cj} が大幅に向上した. さらに組成比 n を大きくすると J_r, H_{cj}

とも低下した. この結果より, 本検討において La 置換量 x=0.5, Co 置換量 y=0.3, n=10.4 の時に最も高い磁気特性が得られた.

Sr, Sr-La-Co 系 M 型フェライトは, n' 値を Sr と Fe の元素比 2n'=Fe/Sr あるいは Sr, La と Fe, Co の元素比 2n'=(Fe+Co)/(Sr+La) と表現したとき, n'=6.0 のときに M 単相が得られることが確認されている⁷⁻⁹⁾. つまり, n'=6.0 が M 型フェライトの化学量論組成であるといえる. 一方, Ca-La-Co 系 M 型フェライトにおいて Co=0.30 のときに n' 値は 2n'=(Fe+Co)/(Ca+La)=(10.1+0.3)/(0.5+0.5) となるため n'=5.2 であり, n'=6.0 とかなり差がある. Sr-La-Co 系 M 型フェライトと比較して M 型単位胞の局所構造に違いがある可能性が考えられ, 今後各組成系の詳細な局所構造解析の検討を要する.

Fig.6 Results of EPMA analysis of sintered samples of Ca_{1-x}La_xCo_yFe_{10.8-y}O_a with x=0.5 and y=0.3–0.5.

Table 1 Phase constitutions of calcined powders determined by XRD.

y \ n	10.0	10.4	10.8	11.2–12.0
0.0	M, α-Fe ₂ O ₃	M, α-Fe ₂ O ₃	M, α-Fe ₂ O ₃	M, α-Fe ₂ O ₃
0.1	M, α-Fe ₂ O ₃	M, α-Fe ₂ O ₃	M, α-Fe ₂ O ₃	M, α-Fe ₂ O ₃
0.2	M	M	M	M, α-Fe ₂ O ₃
0.3	M	M	M	M, α-Fe ₂ O ₃
0.4	M, CoFe ₂ O ₄	M, CoFe ₂ O ₄	M, CoFe ₂ O ₄	M, α-Fe ₂ O ₃ , CoFe ₂ O ₄
0.5	M, CoFe ₂ O ₄	M, CoFe ₂ O ₄	M, CoFe ₂ O ₄	M, α-Fe ₂ O ₃ , CoFe ₂ O ₄

Fig.7 Change of magnetic properties (J_r , H_c) of sintered samples of $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{n-y}\text{O}_a$ with $x=0.5$, $y=0.3$ and $n=10.0-12.0$.

Fig.8 Change of anisotropic magnetic field of Sr, Ca-La-Co M-type ferrite with $y=0.0-0.6$.

特定の組成において高磁気特性が得られた原因を調べるため、焼結体の異方性磁界 H_a を評価した。Fig.8にCo置換量 y とSPD法により求めた室温での H_a の関係を示す。SrLaCo系M型フェライトに対して同一Co置換量 $y=0.3$ で H_a が約20%向上しているのがわかる。また $y \geq 0.3$ においても H_a は向上することがわかった。

次にSr-La-Co系M型フェライトとCa-La-Co系M型フェライト焼結体の組織観察を行った。Fig.9(a)にCa-La-Co系M型フェライト焼結体(焼結温度1463K)、Fig.9(b)にSr-La-Co系M型フェライト焼結体(焼結温度1493K)のSEMによる組織写真を示す。フェライト粒子サイズはCa-La-Co系M型フェライトが3-5 μm であるのに対して、Sr-La-Co系M型フェライトは1-3 μm であり、焼結温度が低いにもかかわらず、後者フェライト粒子よりも前者フェライト粒子の方が粒成長し

ているのがわかる。この結果は、 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{n-y}\text{O}_a$ 、あるいは $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{n-y}\text{O}_a$ の組成において前者が $n=11.6$ であるのに対して、後者は $n=10.4$ であることに起因していると考えられる。すなわち $n=10.4$ という $n=12.0$ の化学量論組成から低 n 側へのずれが大きい(CaおよびLaが過剰な)組成では、格子欠陥濃度の増大による拡散速度の増大、液相焼結過程における余剰CaO、LaOなどにより生成される液相成分の寄与等により、フェライト粒子が成長しやすいと予想され、今回のような焼結時にフェライト粒子の粗大化が起こったのもそのためと考えられる。ただし、この予想に関しても十分な検証ができておらず、今後各組成系の詳細な粒界の組成・成分分析の検討を要する。以上よりCa-La-Co系M型フェライトが粒成長しやすい特徴があるにもかかわらず、大幅な H_c の向上が得られたのは、 H_a の向上が最大の要因であると考えられる。

Fig.9 Results of SEM analysis of sintered samples of $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{10.1}\text{O}_a$ and $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{O}_a$.

Table 2 Magnetic properties of conventional and development M-type ferrites.

Magnetic properties Samples	J_r (T)	H_{cJ} (kA/m)	H_k/H_{cJ} (%)	$\Delta H_{cJ}/H_{cJ}/\Delta T$ (%/K)	$\Delta J_r/J_r/\Delta T$ (%/K)
SrM ferrite	0.430	278	94	0.31	-0.19
Sr-La-CoM ferrite	0.440	358	90	0.16	-0.19
Ca-La-CoM ferrite	0.453	435	94	0.11	-0.19

Sr系M型, Sr-La-Co系M型, Ca-La-Co系M型フェライトの代表的な磁気特性を比較した結果をTable 2に示す。 J_r 及び H_{cJ} の温度係数は, 233–373 Kの温度範囲の測定値から求めた。Sr-La-Co系M型フェライトと比較すると, Ca-La-Co系M型フェライトは J_r で0.013 T, H_{cJ} で77 kA/m向上し, かつ角形比(94%), H_{cJ} の温度係数(0.11 %/K)にも優れており, モータ等の小型化・高性能化に貢献するものと期待される。

4 ま と め

Ca-La-Co系M型フェライト($\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{n-y}\text{O}_a$, $a \approx 19$)の組成検討において以下の知見を得た。

- (1) 組成比 $x=0.5$, $y=0.2, 0.3$, $10.0 \leq n \leq 10.8$ のときM単相が合成でき, $x=0.5$, $y=0.3$, $n=10.4$ においてSr-La-Co系M型フェライトを大幅に越える磁気特性 $J_r=0.453$ T, $H_{cJ}=435$ kA/m が得られた。また, 本組成の磁石は, 角形比および H_{cJ} の温度係数に関しても優れていた(H_k/H_{cJ} : 94%, $\Delta H_{cJ}/H_{cJ}/\Delta T=0.11$ %/K)。
- (2) Ca-La-Co系M型フェライトは同一Co置換量($0.3 \leq y \leq 0.5$)のSr-La-Co系M型フェライトよりも異方性磁界が約20%高くなることがわかった。
- (3) Ca-La-Co系M型フェライトは焼結温度が低いにもかかわらず, Sr-La-Co系M型フェライトと比べると容易に粒成長することがわかった。

文 献

- 1) F.K.Lotgering and M.A.H.Huyberts: "Ca,La Ferrite with Magnetoplumbite Structure", Solid State Communications, **34** (1980)49-50.
- 2) H.Yamamoto, M.Nagakura and H.Terada: "Magnetic Properties of Anisotropic Sr-La-System Ferrite Magnets", IEEE Trans.

On Magn., **26**(1990)1144-1148.

- 3) H.Yamamoto: "Research on Ferrite Magnet Materials", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **43**(1996)5-12.
- 4) R.Murakami, K.Shima, H.Kakuta, H.Takamura, T.Tanaka and M.Okada: "The Crystal Structure and Magnetic Properties of M-type ($\text{La} \cdot \text{AM}$) $\cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ Hexagonal Ferrites ($\text{AM}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$)", Materials Transactions, JIM, **37**(1996)499-502.
- 5) H.Kakuda, R.Murakami, H.Takamura, T.Tanaka, M.Honma and M.Okada: "Synthesis and Magnetic Properties of Zn^{2+} Stabilized La M-type Ferrite", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **44**(1997)22-26.
- 6) N.K.Dung, N.Chau, B.T.Cong and D.L.Minh: "On the Nature of High Performance Hard Magnetic Properties of Sr Hexagonal Ferrite with La Substitution", Proceedings of the Third International Workshop on Materials Science, (1999)357-360.
- 7) K.Iida, Y.Minachi, K.Masuzawa, M.kawakami, H.Nishio and H.Taguchi: "High-Performance Ferrite Magnets: M-type Sr-Ferrite Containing Lanthanum and Cobalt", J. Magn. Soc. Japan, **23**(1999)1093-1096.
- 8) H.Nishio, K.Iida, Y.Minachi, K.Masuzawa, M.Kawakami and H.Taguchi: "Magnetocrystalline Anisotropy of M-Type Sr-Ferrite Containing Lanthanum and Cobalt", J. Magn. Soc. Japan, **23**(1999)1097-1100.
- 9) Y.Ogata, T.Takami and Y.Kubota: "Development of La-Co Substituted Ferrite Magnets", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **50**(2003)636-641.
- 10) R.Scholl, K.Elz and L.Jahn: "Application of The SPD-Method To Crystalline And Polycrystalline", J. Magn. Magn. Mat., **82** (1989)235-238.