研究論文

透過電子顕微鏡による Ca-La-Co 系 M 型フェライト焼結磁石の粒界相の解析

小林 義徳*, 川田 常宏

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.

The Transmission Electron Microscopy Analysis on Grain Boundary Phases of Ca-La-Co M-type Sintered Ferrite Magnets

Yoshinori KOBAYASHI* and Tsunehiro KAWATA

Magnetic Materials Research Laboratory, Hitachi Metals, LTD., 2-15-17 Egawa, Shimamoto-cho, Mishima-gun, Osaka 618-0013 Japan.

Received May 12, 2016; Revised June 9, 2016; Accepted June 14, 2016

ABSTRACT

The microstructures of Ca-La-Co M-type sintered ferrite magnets were analyzed by Spherical Aberration Corrected Scanning Transmission Electron Microscopy (Cs-STEM) to devise guidelines for improving performance. It was confirmed that there were Ca-Si-based oxides, which consists of Si, Ca, La and Fe, at multiple-junction phases of the sintered body, after adding only SiO₂ instead of both CaCO₃ and SiO₂, which are sintering aids for ferrite magnets. It was also confirmed that the ratio of Si, Ca, La and Fe at multiple-junction phases was 30:60:2:5. Moreover, we found that a step-terrace structure of Ca-Si-based oxides formed at the boundary of the M-type ferrite grain, and that the maximum width of the intergranular grain boundary was about half (1.15 nm) the edge length of the c-axis of the M phase. This suggested that ferrite grains were magnetically isolated by the presence of Ca-Si-based oxide phases at the intergranular grain boundary, whereby improving coercivity.

KEY WORDS

M-type ferrite magnet, Ca-La-Co ferrite, Cs-STEM, SEM-EBSD, grain boundary

1 緒 言

フェライト磁石は、酸化鉄を主成分とするため化学的安定性やコストパフォーマンスに優れ、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を中心とし、幅広く使用されている。自動車分野では、パワーウィンドウ、スタータ、アンチロックブレーキシステム（ABS: Antilock Brake System）、電動パワーステアリング（EPS: Electric Power Steering）などといった用途が挙げられ、小型・軽量化に寄与可能な、高い残留磁束密度（ B_r ）と高い固有保磁力（ H_{cj} ）を両立したフェライト磁石が要求される。また家電分野では、空調機や冷蔵庫のコンプレッサモータや洗濯機の駆動モータといった用途が挙げられ、省エネルギーの観点から高性能フェライト磁石モータの高効率化、すなわちフェライト磁石の高 B_r 化が要求されている。そのような背景から、それまでの実用的なフェライト磁石であったストロンチウム（Sr）系 M 型フェライト（ $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ ）の Sr^{2+} 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（ $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{2-y}\text{O}_a$, $a \approx 19$ ）¹⁻³⁾、あるいは Sr-La-Co 系 M 型フェライトの Sr^{2+} を Ca^{2+} ですべて置換し La^{3+} と Co^{2+} の置換量を増量した Ca-La-Co 系 M 型フェライト（ $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{2-y}\text{O}_a$, $a \approx 19$ ）⁴⁾ が開発され、フェライト磁石の高性能化に寄与してきた。そのなかでも Ca-La-Co 系 M 型フェライトの飽和磁化と異方性磁界は、Sr 系 M 型フェライトに対して前者が約 2%、後者が約 40% 高く⁵⁾、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 と 390 kA/m 以上の H_{cj} を実現している⁶⁾。

フェライト磁石のさらなる高性能化のためには、上述したような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だけでなく、永久磁石の性能の指標である B_r や H_{cj} を向上させることも重要であり、特に H_{cj} は異方性磁界の 15%~20%（ B_r は飽和磁化に対して 90% 以上）と未だ改善の余地がある。フェライト焼結磁石の保磁力はフェライト粒子界面近傍の組成や組織（微細構造）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

* Corresponding author, E-mail: yoshinori.kobayashi.sp@hitachi-metals.com

の焼結過程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^{7,8)}。したがって、粒界近傍の微細構造を理解しておくことは、高性能材料を作製するためのプロセス設計あるいは保磁力発現のメカニズムを解明するうえで重要になると考えられる。

そこで、本研究では飽和磁化と異方性磁界が実用的なフェライト磁石の中では最も高い材料として知られる Ca-La-Co 系 M 型フェライト磁石の高保磁力化のための指針を得ることを目的として、電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM: Field Emission Scanning Electron Microscope) により焼結組織を解析するとともに、球面収差補正機能を搭載した走査透過電子顕微鏡 (Cs-STEM: Spherical Aberration Corrected Scanning Transmission Electron Microscope) により、フェライト粒子界面への成分偏析あるいは界面近傍組織について原子尺度から分析・解析したのでその結果について報告する。

2 実験方法

工業用グレードの CaCO_3 、 La_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Co_3O_4 を所定の組成比 (配合組成で $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{10.1}\text{O}_{35}$, $a \approx 19$) となるように秤量し、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、大気中 1573 K で 3 h 仮焼し、得られた仮焼体をハンマーミルを用いて粗粉碎した。その後粗粉碎粉に焼結助剤の CaCO_3 、 SiO_2 を添加しボールミルを用いて湿式粉碎した。なお、各助剤の添加量は CaCO_3 、 SiO_2 の両方を添加する場合では、 CaCO_3 : 1.25 mass%、 SiO_2 : 0.68 mass% とし、 SiO_2 のみを添加する場合では、 SiO_2 : 0.34 mass% とした。湿式粉碎は粉碎粉の平均粒度がねらいの粒度 (0.60 μm , 0.80 μm , 1.0 μm , 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、平行磁界中 (796 kA/m) で配向させながら湿式成形を行い、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, 1483 K で焼結した。多結晶体 (焼結体) 試料の組織観察を FE-SEM によりおこない、結晶子の直径 (結晶子径) を電子線後方散乱回折 (EBSD: Electron Backscatter Diffraction) により評価した。なお、SEM-EBSD による評価では、円柱状試料の高さ方向 (配向方向) に対して垂直な面を c 面として、その面を観察断面とした。結晶子径は焼結体中の単一粒子毎に断面積を計算してそれと等価な面積を有する円の直径 (円相当径) として算出し、観察視野内の粒子個数で除して平均結晶子径として求めた。さらに焼結体試料の主相界面近傍組織観察、組成分析をエネルギー分散 X 線分光 (EDS: Energy Dispersive X-ray Spectrometry) 機能を装備した Cs-STEM により実施した。焼結体の H_c 評価は B - H トレーサにより行った。

3 実験結果

微粉碎粉の平均粒度と SEM-EBSD により評価した焼結体中フェライト粒子の平均結晶子径の関係を Fig. 1 に示す。いずれの添加条件でも微粉碎粒度の増大とともに結晶子径が増

Fig. 1 Relationship between average particle size and crystallite size of ferrite sintered body.

Fig. 2 Relationship between average crystallite size and coercivity.

大していることが確認された。また、 CaCO_3 、 SiO_2 をそれぞれ 1.25 mass% および 0.68 mass% 添加した (以降複合添加とする) 場合は、 SiO_2 のみを単独で 0.34 mass% 添加した (以降単独添加とする) 場合や CaCO_3 、 SiO_2 を添加しなかった (以降無添加とする) 場合に比べてどの微粉碎粒度においても結晶子径が小さいことから、添加物の増量とともに焼結過程におけるフェライト粒子の粒成長が抑制されていることがわかった。

SEM-EBSD により評価した焼結体中のフェライト粒子の平均結晶子径と保磁力 (H_c) の関係を Fig. 2 に示す。複合添加と単独添加の場合では結晶子径が増大しても H_c は大きく変化していない、すなわち保磁力の結晶子径に対する依存性が小さいことがわかる。その一方で、無添加の場合では、 H_c は結晶子径の増大とともに低下する傾向にあることが確認された。このことは、複合添加と単独添加の場合とで、粒

Fig. 3 SEM image for sintered body with additives, (a) CaCO_3 : 0.0 mass%, SiO_2 : 0.34 mass% particle size: 0.8 μm , (b) CaCO_3 : 1.25 mass%, SiO_2 : 0.68 mass% particle size: 0.6 μm .

界相形成に寄与する CaCO_3 や SiO_2 を添加していることから、二粒子粒界相の有無がフェライト粒子の磁気的な孤立状態に影響して、各添加条件で H_c の結晶子径に対する依存性が異なっていることが示唆される。

フェライト焼結磁石のFE-SEMによる反射電子 (BSE: Backscattered Electron) 像を Fig. 3-(a), (b) に示す。Fig. 3-(a) は単独添加で微粉碎粒度を 0.8 μm として検討した焼結体であり、Fig. 3-(b) は複合添加で微粉碎粒度を 0.6 μm として検討した焼結体である (以降のTEMの組織解析結果も同様の試料を用いた)。反射電子像では組成コントラストにより、重元素を多く含む部位は明るいコントラストとなり、軽元素を多く含む部位は暗いコントラスト (以降黒色部) となる。複合添加の方が、フェライト結晶子 (Fig. 3 中で中間のコントラスト (灰色部)) が3つ以上会合する黒色部の領域に存在する相 (Fig. 3 中楕円でいくつか例示、以降多粒子粒界相とする) の量が多くなっていることが確認できる。任意にSEMの観察領域を4か所選択して、それら焼結組織を2値化処理後、多粒子粒界相とフェライト結晶子とを分離し、観察領域中に占める多粒子粒界相の面積比率を求めた。単独添加と複合添加した焼結体の観察領域4か所における多粒子粒界相の面積比率とそれらの平均値を Table 1 に示す。単独添加の場合には、面積比率の平均が2.0%であったのに対して複合添加の場合には面積比率の平均が3.6%となり、後者の方が焼結体中に含まれる多粒子粒界相の割合が2倍程度多くなっていた。先述したEBSDの解析結果から、単独添加の場合 (微粉碎粒度 0.8 μm) に焼結体の平均結晶子径は 3.39 μm であり、複合添加の場合 (微粉碎粒度 0.6 μm) に焼結体の平均結晶子径は 2.53 μm であった。フェライト結晶子を球状と仮定してそれぞれの焼結体のフェライト結晶子の比表面積を計算すると、前者は 0.174 m^2/g で、後者は 0.233 m^2/g となり、単独添加の場合の方が比表面積は小さくなった。

フェライト焼結磁石の主相界面近傍のFE-TEM像を Fig. 4-(a), (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TEM-EDSにより元素分析した結果を Table 2-(a), (b) に示す。単独添加の場合に、多粒子粒界相に

Table 1 Area ratio of multiple-junction phases at four areas observed by SEM-BSE for sintered body with additives.

CaCO_3 (mass %)	SiO_2 (mass %)	Area ratio of multiple-junction phases (%)				
		Area 1	Area 2	Area 3	Area 4	Ave.
0.0	0.34	1.9	1.5	2.2	2.4	2.0
1.25	0.68	3.1	3.8	3.5	4.0	3.6

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% となっていることが確認された。一方、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% となっていることが確認された。以上のことから、 CaCO_3 の添加有無に関わらず、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わかった。

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 Fig. 5-(a), (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 Fig. 6-(a), (b) に示す。まず、Fig. 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、先に示したSEM-BSE像と同様、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、Fig. 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、主相の c 面をファセット面とすることが分かった。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 Fig. 6-(b) 中の模式図で示すように、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

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

Table 2 Analyzed compositions of multiple-junction phases for sintered body with additives: (a) CaCO_3 : 0.0 mass%, SiO_2 : 0.34 mass%, (b) CaCO_3 : 1.25 mass%, SiO_2 : 0.68 mass%.

	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

	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

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された。また、単独添加の場合でも二粒子粒界に同様の微細構造が確認された。

4 考 察

SiO_2 -CaO-FeO の三元系において、 $\text{Si} : \text{Ca} : \text{Fe} = 6 : 1 : 7$ の組成では 1100°C から液相が出現し、 $\text{Si} : \text{Ca} : \text{Fe} = 3 : 1 : 4$ の組成では 1150°C で液相が出現することが報告されている⁹⁾。したがって、複合添加や単独添加の場合には、 1100°C から焼結温度の 1200°C 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、 1200°C 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。また、単独添加の場合の液相焼結過程において、Ca-Si-La-Fe 系酸化物の形成量は複合添加の場合よりも少ないが、焼結体中のフェライト結晶子の比表面積が小さいため、ある程度均一に液相が主相界面に介在しているものと考えられる。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、保磁力を高める役割を果たしているものと考えられる。このことから、複合添加で微粉碎粒度を $0.6\ \mu\text{m}$ として検討した焼結体と単独添加で微粉碎粒度を $0.8\ \mu\text{m}$ として検討した焼結体とで、後者の方が焼

結体のフェライト結晶子径が大きくなっているにもかかわらず、保磁力は前者が $367.5\ \text{kA/m}$ で、後者が $370.1\ \text{kA/m}$ とほとんど差がなくなっていることと関連しているものと考えられる。

5 結 言

Ca-La-Co 系 M 型フェライト磁石の高保磁力化のための指針を得ることを目的として、焼結体中のフェライト粒子の界面近傍組織を FE-TEM により解析した。液相焼結の助剤として添加した CaCO_3 および SiO_2 のうち、 CaCO_3 の添加有無に関わらず、多粒子粒界相に添加物成分ならびに主相成分の Si, Ca, La, Fe の存在が認められ、それら成分の存在比は概ね $30 : 60 : 2 : 5$ となっていることが確認された。二粒子粒界には多粒子粒界相と同様の Ca-Si-La-Fe 系の酸化物相が存在し、その厚みは均一でなく、M 相の c 面をファセット面とすることがわかった。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 $1/2$ ($1.15\ \text{nm}$) 程度であり、M 型構造中の La あるいは Ca が存在するレイヤーをテラス面とすることも確認された。主相界面に介在している Ca-Si-La-Fe-O 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。

Fig. 5 TEM image and element mappings on the vicinity of intergranular grain boundary phase for sintered body with additives: (a) CaCO_3 : 0.0 mass%, SiO_2 : 0.34 mass%, (b) CaCO_3 : 1.25 mass%, SiO_2 : 0.68 mass%.

Fig. 6 HAADF-STEM image on the vicinity of intergranular grain boundary for sintered body with additives, CaCO_3 : 1.25 mass%, SiO_2 : 0.68 mass%.

文 献

- 1) K. Iida, Y. Minachi, K. Masuzawa, M. Kawakami, H. Nishio, H. Taguchi: "High-performance ferrite magnets: M-type Sr-ferrite containing lanthanum and cobalt", *J. Magn. Soc. Jpn.*, **23** (1999) 1093-1096.
- 2) H. Nishio, K. Iida, Y. Minachi, K. Masuzawa, M. Kawakami, H. Taguchi: "Magnetocrystalline anisotropy of M-type Sr-ferrite containing lanthanum and cobalt", *J. Magn. Soc. Jpn.*, **23** (1999) 1097-1100.
- 3) Y. Ogata, T. Takami, Y. Kubota: "Development of La-Co substituted ferrite magnets", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **50** (2003) 636-641.
- 4) Y. Kobayashi, S. Hosokawa, E. Oda, S. Toyota: "Magnetic properties and composition of Ca-La-Co M-type ferrites", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **55** (2008) 541-546.
- 5) E. Oda, Y. Kobayashi, T. Nishiuchi, T. Nakagawa: "Magnetic structure analysis of Ca-La-Co M-type ferrites", Abstracts of Spring Meeting JSPM, (2013) 1-52A.
- 6) "High performance ferrite magnets", Hitachi Metals technical review, **24** (2008) 66.
- 7) Y. Kobayashi, S. Toyota: "The development and trend of the high-performance Ca-La-Co ferrite magnet", *Ceramics Japan*, **48** (2013) 362-366.
- 8) G. Obara, Hirotugu Hamada: "Effect of CaO and SiO_2 Inter-additives on the magnetic properties of Ca-La-Co M-type ferrite sintered magnets", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **61** (2014) 431-436.
- 9) W. C. Allen, R. B. Snow: "The Orthosilicate-Iron Oxide Portion of the System CaO - FeO - SiO_2 ", *J. Am. Ceram. Soc.*, **38** (1955) 264-280.