

温度・Dy 添加量・配向度を変化させた Nd-Fe-B 焼結磁石の FORC ダイアグラムの特徴抽出

石上啓介¹、鍋田滉希¹、古澤大介²、楨智仁²、西内武司²、中村哲也³、岡本聡^{1,4,5}
 (¹東北大多元研、²プロテリアル、³東北大 SRIS、⁴東北大 CSIS、⁵NIMS)

Feature extraction of FORC diagrams of Nd-Fe-B sintered magnets with different temperatures, Dy doping, and alignment

K. Ishigami¹, K. Nabeta¹, D. Furusawa², T. Maki², T. Nishiuchi², T. Nakamura³, S. Okamoto^{1,4,5}
 (¹IMRAM, Tohoku Univ., ²Proterial, Ltd., ³SRIS, Tohoku Univ., ⁴CSIS, Tohoku Univ., ⁵NIMS)

First-order Reversal Curve (FORC) 解析は磁石材料の磁化反転素過程を解析する手法の一つである。FORC diagram を用いて磁化反転挙動解析を解析した過去の研究の多くは、FORC diagram 上のスポットの位置と広がりや保磁力とそれらの分散と解釈してきたが、永久磁石材料の FORC diagram は複雑なため、この解釈の元となる hysteron 分布と磁化反転の分布が一致するという仮定を永久磁石材料に適用するのは不相当と考えられる。そこで本研究では、複雑な FORC diagram パターンの原因を明らかにするために、温度・Dy 添加量・配向度を変えながら Nd-Fe-B 焼結磁石の FORC diagram を多数計測し、機械学習で FORC diagram の特徴変化を把握、パラメータと FORC diagram の変化の関係を定量評価することで、FORC diagram 上の特徴変化に対応するパラメータ変化を解明する。

Dy 添加量(1, 2, 5 wt.%)と配向度(無配向: RA, 中配向: MA, 高配向: HA)を変化させた Nd-Fe-B 焼結磁石を試料とし、試料形状を 0.5 mm×0.5 mm×3.0 mm に加工し、振動試料型磁力計で FORC diagram の温度依存性を計測した。FORC diagram の次元は 22,046、データ数は 58 であった。このデータセットを UMAP アルゴリズムで 5 次元に次元削減し、第 1 軸 vs 第 2 軸で作った潜在空間プロットが Fig. 1(a)である。ここで、マーカー同士が近いことは FORC diagram が類似することを意味する。Fig. 1(a)において、低温の FORC diagram は Dy 添加量と配向度とは無関係に Group 1(G1) に含まれ、同様に高温の FORC diagram は Group 3(G3)に含まれた。一方で、低温の FORC diagram から高温の FORC diagram に至るパスは二通りあり、Group 2(G2)を経て G3 に変化するパスは無配向磁石、G2 を経ずに G3 に変化するパスは中配向および高配向磁石であった。Fig. 1(b)は各グループに含まれる FORC diagram の代表例であり、これから G1→G2 のパスはスポットの消失と分散の増大(磁化過程が変化)、G1→G3 および G2→G3 のパスはスポットの消失と分散の増大を伴わない FORC diagram の縮小(磁化過程は不変)に対応すると考えられる。

本研究は、文部科学省データ創出・活用型材料研究開発プロジェクト事業 JPMXP1122715503 ならびに物質・材料研究機構 磁石材料ズオープンプラットフォームの助成を受けた。

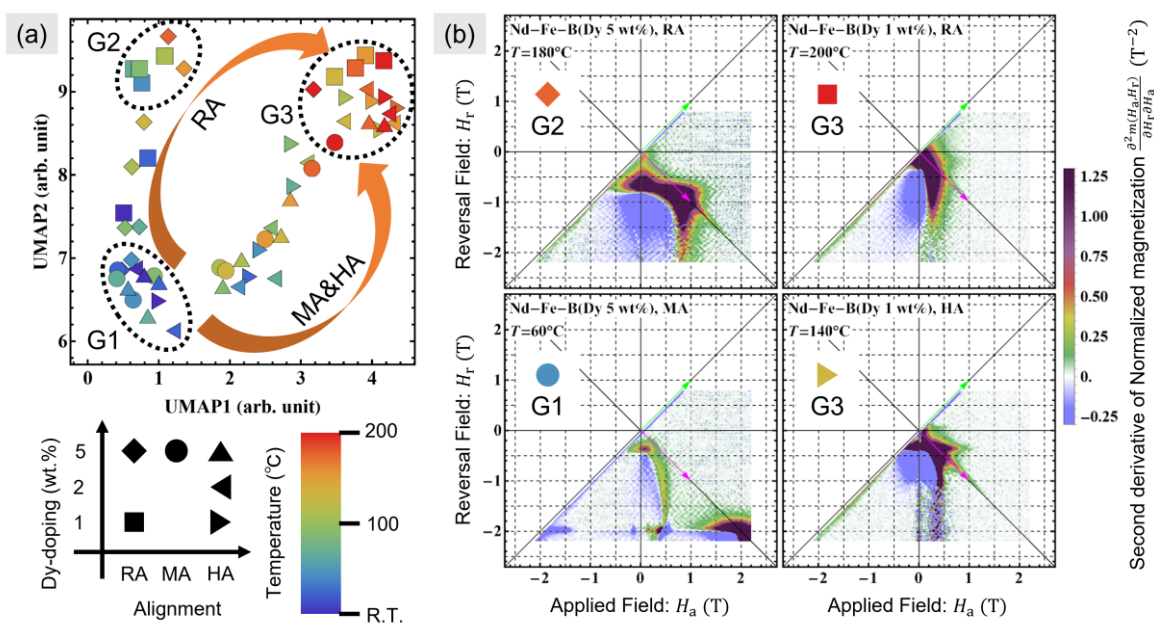


Fig. 1 Dimension reduction of FORC diagrams of Dy-doped Nd-Fe-B sintered magnets. (a) 1st and 2nd UMAP latent space plot, (b) FORC diagrams located in the corner of the latent space.

配向度、Dy 組成の異なる Nd-Fe-B 焼結磁石の

FORC ダイアグラム測定

鍋田滉希¹、石上啓介¹、古澤大介²、楨智仁²、西内武司²、岡本聡^{1,3,4}(東北大多元研¹、プロテリアル²、東北大 CSIS³、NIMS⁴)

Measurement of FORC diagram for Nd-Fe-B having different alignment degree and Dy compositions

K. Nabeta¹, K. Ishigami¹, D. Furusawa², T. Maki², T. Nishiuchi², and S. Okamoto^{1,3,4}(¹IMRAM, Tohoku Univ., ²Proterial, Ltd., ³CSIS, Tohoku Univ., ⁴NIMS)**はじめに**

Nd-Fe-B 焼結磁石の保磁力は多くの要因が関係するが、中でも c 軸配向性について SEM/EBSD ならびに MOKE を用いた系統的な研究がなされ、隣接粒子間の c 軸方位の違いが各粒界での磁壁デピニングに強く影響することが報告されている¹⁾。この結果は磁化過程が微細組織構造に強く影響することを示すものであるが、その影響は保磁力だけでなく、磁化曲線形状全体で評価すべきものである。磁化曲線形状や磁化過程を特徴づける解析手法として FORC ダイアグラムがある²⁾。現在 c 軸配向性だけでなく Dy 組成も系統的に変化させた Nd-Fe-B 焼結磁石に対して、FORC ダイアグラム測定を実施し、SEM/EBSD ならびに MOKE 測定との相関性についての調査を進めている。今回は現在までに得られた結果を報告する。

実験方法

Nd-Fe-B 焼結磁石に Dy を 0、1、2、5 wt.% 添加したものについて無配向、中配向、高配向の配向度をもつ計 12 種類の試料を用意した。平均粒子サイズは約 5 μm である。試料は機械研磨により c 軸方向を長軸とし約 $0.5 \times 0.5 \times 3 \text{ mm}^3$ に加工した。測定は VSM を用いた。測定温度は室温および 40 $^{\circ}\text{C}$ ~ 200 $^{\circ}\text{C}$ の範囲で 20 $^{\circ}\text{C}$ 刻みとした。最大印可磁場は室温で 2.6 T、40 $^{\circ}\text{C}$ ~ 200 $^{\circ}\text{C}$ では 2.2 T である。

実験結果

Fig.1 に 160 $^{\circ}\text{C}$ で測定した無配向ならびに中配向の Dy 5 wt.% Nd-Fe-B 焼結磁石の磁化曲線および FORC ダイアグラムを示す。低磁場スポットと高磁場スポットの現れ方やスポットの大きさに加えて、高磁場スポットから複数のテールが見られており、斜め 45 $^{\circ}$ ラインに沿ったもの、 H 軸に沿ったもの、 H_c 軸に沿ったものなどが見られ、これらの現れ方に両試料で明確に違いが見られた。またカラースケールの負領域の現れ方にも大きな違いが見られており、磁区構造や磁化過程の大きな違いを反映したものと考えられる。今後はこれらの FORC ダイアグラムパターンの違いと微細組織、磁区構造との相関を解析していく。

謝辞

本研究は、文部科学省データ創出・活用型マテリアル研究開発プロジェクト事業（データ創出・活用型磁性材料研究拠点）JPMXP1122715503 ならびに NIMS 磁石 MOP の支援を受けて行われました。

参考文献

- 1) T. Maki *et al.*, J. Magn. Soc. Jpn., **42**, 24-29 (2018)
- 2) K. Miyazawa *et al.*, Acta Mater., **162**, 1-9 (2019)

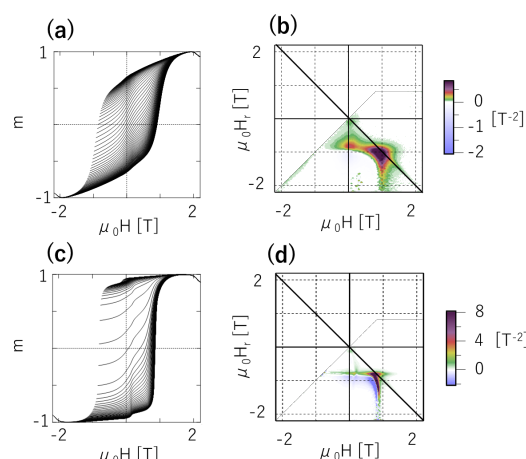


Fig. 1 Magnetization curve and FORC diagrams of Nd-Fe-B sintered magnets with Dy 5 wt.% of (a) - (b) non-aligned and (c) - (d) medium-aligned measured at 160 $^{\circ}\text{C}$.

Tb 拡散 Nd-Fe-B 焼結磁石の 3 次元的な微細組織と磁区構造からの特徴抽出

諏訪 智巳、石上 啓介、鈴木 基寛*、岡本 聡
(東北大学 多元研、*関西学院大)

Feature extraction of 3D microstructure and magnetic domain in a Tb diffused Nd-Fe-B sintered magnet
Tomomi Suwa, Keisuke Ishigami, Motohiro Suzuki*, Satoshi Okamoto
(Tohoku University, *Kwansei Gakuin University)

はじめに

永久磁石の磁化過程は複雑な微細組織と相関があり、これまでは Kerr 顕微鏡などの 2 次元的な磁区観察手法により研究されてきた。しかし、現実の磁区構造は 3 次元のネットワーク構造を取り、2 次元観察では評価が困難である。そのため、磁石内部の 3 次元的な微細組織と磁区構造を観測することは、多くの磁石研究者にとって長年の夢であった。ごく最近、3 次元 SEM と硬 X 線磁気トモグラフィーを組み合わせた手法により、同一視野領域における 3 次元的な微細組織と磁区構造の観察が可能になった²⁾。微細組織と磁区構造の相関を調べるためには、それらの特徴を抽出し、比較することが必要であるが、微細組織や磁区構造の形状の複雑性から人間の認識に基づく方法では容易ではない。本研究では、この問題を克服するために、Nd-Fe-B 焼結磁石の 3 次元的な微細組織と磁区構造からデータ駆動型の手法を用いて特徴を抽出することを試みた。

実験

本検討では Tb 拡散 Nd-Fe-B 焼結磁石の 3 次元的な微細組織と磁区構造のデータセットを使用した²⁾。このデータセットは、 $18\mu\text{m} \times 10\mu\text{m} \times 18\mu\text{m}$ の 3D-SEM 画像の微細組織と、その同一視野領域の 3 次元磁区構造からなる。また、この 3 次元磁区構造は磁場を +5.5 T から -5.5 T まで変化させたときの残留磁化状態の磁区構造である。これらのデータを用いて解析を行った。

実験結果

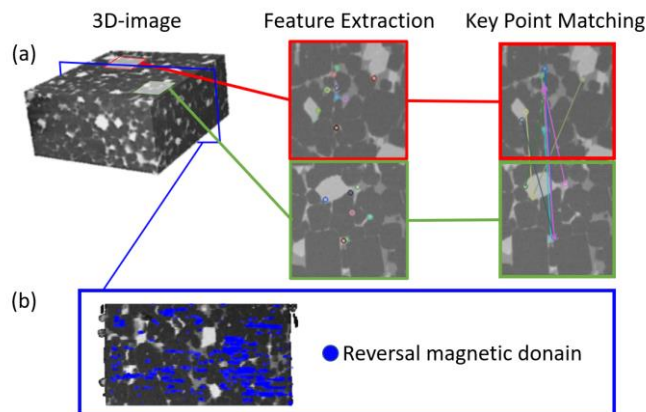
微細組織は AKAZE アルゴリズム³⁾を用いて特徴抽出を行った。抽出された特徴は主に $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相と Nd リッチ相の界面に対応している (図(a))。これは、この手法が対象領域に含まれる Nd リッチ相を正しく抽出できることを示している。これらの特徴を抽出した後、異なる微細組織に対して同様の解析を行い、類似した組織の対応付けを行った。磁区構造は、磁場を段階的に変化させた際の磁化反転部分のセグメンテーションを 3 次元的に行った (図(b))。これらの過程を経て、微細組織の特徴と磁区構造との相関を見出すことを試みている。

謝辞

本研究は、文部科学省データ創出・活用型マテリアル研究開発プロジェクト事業 (データ創出・活用型磁性材料研究拠点) JPMXP1122715503 ならびに NIMS 磁石 MOP の支援を受けて行われた。

参考文献

- 1) J. D. Livingston, J. Appl. Phys. **57**, 4137–4139 (1985).
- 2) M. Takeuchi, et al., NPG Asia Materials, **14**, 70 (2022)
- 3) P.F. Alcantarilla, et.al., Proceedings British Machine Vision Conference 2013, 13.1–13.11 (2013).



Nd-Fe-B 磁石の(a) 微細組織の特徴抽出と対応付け
(b) -2.2T から -2.7T までの反転磁区マッピング

DFT 計算から見た La-Co 共置換 M 型フェライトの Co 置換サイト選択性

和氣剛, 太田寛人*, 池野豪一**, 田畑吉計, 中村裕之
(京都大, 同志社大*, 大阪公立大**)

Site selectivity of Co in La-Co co-substituted M-type ferrites: DFT calculation study

T. Waki, H. Ohta*, H. Ikeno**, Y. Tabata, H. Nakamura
(Kyoto Univ., Doshisya Univ.*, Osaka Metropolitan Univ.**)

1 はじめに

M 型フェライト ($AFe_{12}O_{19}$, $A = Ca, Sr, Ba, etc.$) は、現行のフェライト磁石の母材である。そこに La と Co を共置換した、La-Co 共置換 M 型フェライトは高性能フェライト磁石の母材として用いられ、微量の Co の導入により無置換品に比べ保磁力が 20% 程度向上するために注目されている^{1,2)}。保磁力向上の主要因は Co^{2+} による母材の磁気異方性増強によると理解されていたが、最近までその増強機構には論争があった。近年では、 Co^{2+} の主要な置換サイトは 5 つある Fe サイト ($2a, 2b, 4f_1, 4f_2, 12k$) のうち $4f_1$ (四面体サイト) で、そこに置換されたものが一軸磁気異方性に寄与することが判明している³⁾。一方で、それ以外のサイト ($2a, 12k$ 八面体サイト) にも Co^{2+} は置換され、そこでは面内異方性を示し磁気異方性を低下させることも示唆されており、より効果的に Co を利用するためには Co を選択的に $4f_1$ に置換することが求められる。これまでに A サイトカチオンの種類もしくは、c 軸長と Co の $4f_1$ 占有率との相関が示唆されている⁴⁾ が、その詳細は解明されていない。Co の $4f_1$ サイト選択性の解明が、高性能フェライト磁石のさらなる性能向上のための材料設計指針構築につながる。我々はこれまでに $A = Ca, Sr$ についての計算結果について部分的に DFT 計算の結果を報告している⁵⁾。本研究では $A = Ba$ の計算結果を加え、DFT 計算による Co^{2+} サイト占有エネルギーの A カチオン依存性と局所構造の相関について報告する。

2 計算

密度汎関数理論による電子状態計算 (DFT 計算) により、 $A = Ca, Sr, Ba$ の各 M 型フェライトの 5 つの異なる Fe サイトに Co^{2+} が置換された際のエネルギーを計算し、その安定性、安定構造について検討を行った。計算には、平面波基底と PAW 法を用いた VASP パッケージ⁶⁾ を用いた。 $AFe_{12}O_{19}$ の単位胞を元に $2 \times 2 \times 1$ の超構造を作成し、その中の Fe 原子 1 つを Co 原子に置換したものの全エネルギーを計算した。Co の価数を +2 とするために超構造あたり電子を 1 つ追加した。交換関数には HSE06⁷⁾ を使い、k-mesh は $2 \times 2 \times 1$ 、エネルギーカットオフは 500 eV とした。エネルギー計算の際には、構造緩和 (GGA-U を用いた計算で初期構造を決定し、最終的には HSE06) を行い、Co 置換サイトの局所構造についても検討を行った。

3 結果および考察

$A = Ca, Sr, Ba$ について計算を行ったところ、どの系においても $Co^{2+}@4f_1$ (以下サイト名のみを表記) が最安定となることが判明した。次いで $2a, 12k$ が 100 meV 程度でエネルギーが接近している。 $2b, 4f_2$ は 1000 meV 程度離れており、これらには実質置換しないと考えられる。また、 Co^{2+} のモーメントはホストサイトの Fe^{3+} のモーメントと平行である。A カチオンサイズが小さくなるにつれ、 $4f_1$ 占有時のエネルギーが相対的に安定化することが示され、実験と整合的である。M 型フェライトは、A カチオンを含む R ブロックと、S ブロックが交互に積層する構造を有しているが、A カチオンが小さくなるにつれ R ブロックは c 軸方向に収縮し、S ブロックは膨張する傾向が計算により再現された。局所構造に注目すると、 Co^{2+} が置換しうる $2a, 4f_1, 12k$ は S ブロック中および R ブロックとの境界に位置するが、 $2a$ サイト (の配位多面体) は S ブロックと同様膨張する一方、 $4f_1, 12k$ は収縮する。 Co^{2+} は Fe^{3+} よりも大きなカチオンであり、八面体サイトへの置換は置換多面体の収縮により不安定化することを考えると、A カチオンが小さくなることと $12k$ サイトへの置換の不安定化は整合的である。一方で、 $2a$ サイトは逆に膨張傾向を示すが、これは、対称性の制約により $4f_1$ の収縮と連動して起こっている。 $Co^{2+}@2a$ の $4f_1$ に対する相対的なエネルギーの変化は A カチオンサイズに対し単調ではなく、局所的な歪みも占有エネルギーに寄与していると考えられる。

References

- 1) K. Iida et al., J. Magn. Soc. Jpn. **23**, 1093 (1999).
- 2) Y. Kobayashi et al., J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy **55**, 541 (2008).
- 3) 中村裕之 粉体および粉末冶金 **67**, 78 (2020).
- 4) H. Nakamura et al., J. Phys.: Mater. **2**, 015007 (2019).
- 5) 小林 他 第 45 回日本磁気学会学術講演会 01aD-7.
- 6) G. Kresse and J. Furthmuller, Vienna *Ab-initio* Simulation Package, University of Wien, 2001.
- 7) J. Heyd et al., J. Chem. Phys. **118**, 8207 (2003).

La-(Co, Zn)置換 M 型 Sr フェライトの磁気特性評価

中井 慎司、傍島 遼太、和氣 剛、田畑 吉計、中村 裕之
(京都大学)

Evaluation of magnetic properties of La-(Co, Zn) substituted M-type Sr ferrite

S. Nakai, R. Sobajima, T. Waki, Y. Tabata, H. Nakamura
(Kyoto University)

はじめに

M 型 Sr フェライト ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) はフェライト磁石母材であり、元素置換による母材の高性能化が試みられている。 Fe^{3+} の一部を Co^{2+} で置換し、その電荷補償として Sr^{2+} の一部を La^{3+} で置換した La-Co 共置換 M 型 Sr フェライト ($\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$) は異方性磁場が増大し、磁化も僅かに増大する[1]。一方、La-Zn 共置換 M 型 Sr フェライト ($\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$) では、磁化が増大する[2]。大気酸素分圧下での合成では Co^{2+} および Zn^{2+} の固溶限は $x \leq 0.3$ であるが、高酸素圧環境を用いることで Co^{2+} および Zn^{2+} の固溶限を増大でき、またそれに伴う性能の向上が確認された[3-5]。そのため、 Co^{2+} と Zn^{2+} を同時に高濃度置換した La-(Co, Zn)置換 M 型 Sr フェライト ($\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_y\text{Zn}_{x-y}\text{O}_{19}$) では異方性磁場と磁化の両方を大きく増強できる可能性がある。

しかし Co^{2+} と Zn^{2+} を同時に置換する場合、その磁気特性は La-Co 共置換と La-Zn 共置換からの内挿で理解できるとは限らない。 Co^{2+} の磁気異方性への寄与は結晶学的サイトによって異なり、最優先サイトの $4f_1$ を占有する Co^{2+} のみが磁気異方性の増強に働く[6]。一方で $4f_1$ サイトは Zn^{2+} の最優先サイトでもある[7]。そのため、置換量の増大に伴い、 $4f_1$ サイトにおいて Co^{2+} と Zn^{2+} の競合が起きる可能性があり、期待通りの磁性を示すとは限らない。

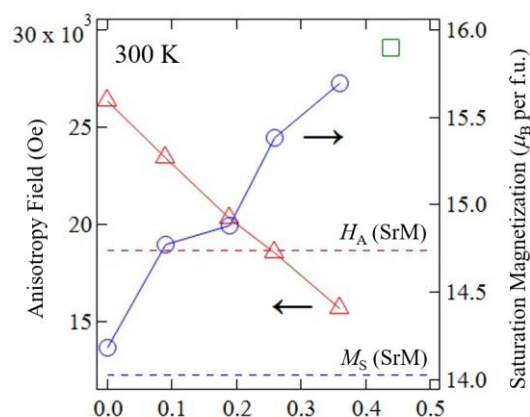
そこで本研究では高濃度 La-(Co, Zn)置換 M 型 Sr フェライトを合成し、その磁気特性を調査した。

実験方法

La-(Co, Zn)置換 M 型 Sr フェライト $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Fe}_{11.5}\text{Co}_{0.5-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0, 0.1, \dots, 0.4$) の多結晶試料を固相反応法により合成した。最終熱処理は酸素分圧 10 atm 下、1200°C で行った。試料の相同定は XRD、組成分析は WDX により行った。磁化曲線は VSM により測定し、室温での飽和磁化、異方性磁場を見積もった。

結果と考察

Fig. 1 に室温における La-(Co, Zn)置換 M 型 Sr フェライト多結晶の飽和磁化および異方性磁場を示す。M 型フェライトはフェリ磁性であり、低温での磁化は各磁性イオンの磁気モーメントの足し合わせで理解される。飽和磁化が組成に対して概ね線形であることから Co^{2+} および Zn^{2+} のサイト占有の競合は起こっていないものと考えられる。また異方性磁場も組成に対して線形であり、 Co^{2+} と Zn^{2+} が磁気異方性に与える影響は単純な足し合わせとして理解できる。磁気異方性の増強に寄与する Co^{2+} の存在下であっても、 Zn^{2+} 置換による磁気異方性の劣化は顕著に起こる。発表では低温での磁気特性のふるまいや、フェライト磁石母材としての性能の評価を行う予定である。



Zn content x in M-phase detected by WDX analysis

Fig. 1 Saturation magnetization (M_S) and anisotropy field (H_A) at 300 K versus Zn content x in M-phase detected by WDX analysis. Blue and red dashed lines are M_S and H_A of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, respectively [8]. M_S of La-Zn co-substituted SrM ($x = 0.5$) is also described as a green square [5].

参考文献 [1] K. Iida et al., J. Magn. Soc. Jpn. **23** (1999) 1093. [2] H. Taguchi et al., Abstracts of ICF 7 (1996) 26. [3] T. Waki et al., Mater. Res. Bull. **104** (2018) 87. [4] 和氣 剛 他、粉体および粉末冶金、**69**(7)、2022 年、288-292. [5] T. Waki et al., in preparation (ssrs.4085484). [6] 有本省吾 他、日本磁気学会 (第 46 回講演大会)、[08-aC]、2022 年 [7] L. Lechevallier et al., J. Phys.: Condens. Matter **16** (2004) 5359. [8] B. T. Shirk and W. R. Buessem, J. Appl. Phys. **40** (1969) 1294.

La-Co 共置換 M 型 Sr フェライトの熱処理による保磁力の変化

若林大成、和氣剛、田畑吉計、中村裕之

(京都大学)

Change of coercivity by heat treatment in La-Co co-substituted M-type Sr ferrite

T. Wakabayashi, T. Waki, Y. Tabata, H. Nakamura

(Kyoto University)

研究目的

M 型 Sr フェライト $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ は永久磁石材料として広く用いられ、La-Co 共置換により、磁化を下げずに保磁力が向上するため、高性能フェライト磁石としてモーター等に用いられている [1]。M 型フェライトには 5 つの異なる Fe サイトが存在し、 Co^{2+} の置換サイトや、Co 置換による異方性発現機構は長らく論争があったが、近年では最優先置換サイトの $4f_1$ (四面体配位) に置換された Co のみが一軸異方性の増強に寄与することが明らかになっている [2]。 $4f_1$ サイト以外への置換もエネルギー的に接近しているため、 Co^{2+} の分布は熱処理条件によって制御できる。我々はこれまでに、熱処理後の徐冷速度を低下させることにより、異方性磁場が増大することを報告した [3][4]。一般的に、永久磁石の性能として重要な保磁力は、母材の磁気異方性のみならず、磁性粒子の大きさや形状、粒界相の状態にも影響される、構造敏感な指標である。本研究では、La-Co 共置換 M 型 Sr フェライトの熱処理による Co の分布変化を通じた保磁力の変化について調査した。

実験方法

$\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Fe}_{11.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{19}$ の多結晶試料は固相反応法により合成した。原料粉末を化学量論組成となるように混合し、酸素分圧 1 atm 下で 1300°C 、12 時間焼成した。その後、遊星ボールミル (FRITSCH) を用いて、 $1\mu\text{m}$ 程度の粒径となるよう粉碎し、酸素分圧 1 atm 下で 1000°C 、1 時間保持して、室温まで徐冷した (-200 , -50 , -20°C/h 、以下それぞれ SC200, SC50, SC20)。磁化曲線は、粉末をパラフィンで固定した無配向試料を用い、VSM (東英工業) により測定した ($T = 298\text{ K}$)。

実験結果

Fig. 1 に熱処理後の試料の減磁曲線を示す。遊星ボールミルで粉碎した直後の保磁力は小さい ($H_c \sim 2000\text{ Oe}$) が、熱処理を施すことによって、保磁力が増大することを確認した。これは粉碎によって導入された結晶ひずみが熱処理によって取り除かれたことに起因する [5]。また、徐冷速度を小さくすると、保磁力が増大することが分かる。これはより低速で冷却されることによって、 Co^{2+} の $4f_1$ サイト占有の割合が増加し、異方性磁場が増大したためと考えられる。一方で、SC20 は SC200 よりも 8% 程、異方性磁場が増大することを確認している [3] が、保磁力の増加量は 3% 程にとどまっている。これは、保磁力が異方性磁場という数値だけでは表現されない、複雑な磁化反転機構に支配されていることを示唆している。

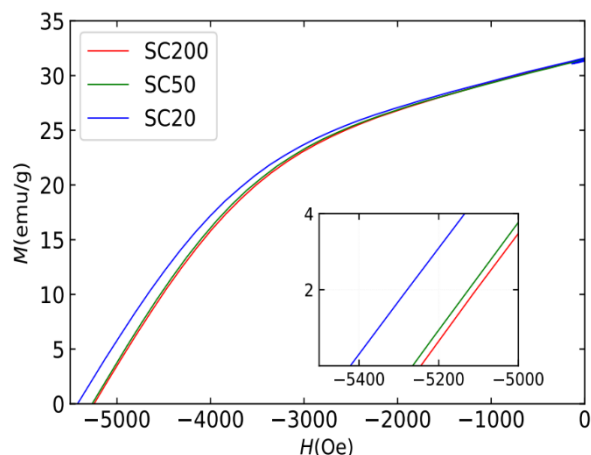


Fig.1 Demagnetization curve of samples

参考文献

- [1] K. Iida et al. J. Magn. Soc. Japan, 23, 1093-1096 (1999)
- [2] H. Nakamura, J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy, 67(2020) 78-83
- [3] 和氣 他 粉体粉末冶金協会 2023 年度春季大会 2-33A
- [4] 有本 他 第 46 回日本磁気学会学術講演会 08aC-4
- [5] 田口 他 日本応用磁気学会誌, 18(1994)197-200

KBr フラックスを用いた La-Co-Sr フェライト粒子の作製

小高千洋、岸本幹雄、喜多英治、柳原英人
(筑波大学)

Fabrication of La-Co-Sr ferrite particles using molten potassium bromide flux

C. Kodaka, M. Kishimoto, E. Kita and H. Yanagihara
(Univ. of Tsukuba)

はじめに

1952年にBaフェライトが発表されて以来、フェライト磁石は、長きにわたり特性改善が続けられてきた。磁石としての高性能化には、サブミクロンサイズの粒子を作製し高密度かつ高配向化するプロセス技術と、飽和磁化や異方性定数を高めるための組成制御技術が重要である。様々なM型フェライトの中でLa-Co-Srフェライトは Fe^{3+} の一部を Co^{2+} に置換することで非置換のものと比較して室温の残留磁化が数%、保磁力が20%向上すると報告されている¹⁾。一般に六方晶Srフェライト粒子は高温での固体反応であるセラミックス法を用いた試料を中心に研究が行われてきたが、この手法は不規則な形状や凝集などの課題を抱えている。この解決方法として低温での合成が可能なフラックス法による試料作製²⁾が挙げられる。本研究では臭化カリウム(KBr)を熔融塩フラックスとして用い、低温で六方晶La-Co-Srフェライト粒子の合成を行った。さらに La^{3+} 、 Co^{2+} の置換量を変化させることによる特性変化や結晶構造や粒形についても報告する。

実験方法

La-Co-Srフェライト粒子を得るため、まず組成比に従って Sr^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 La^{3+} イオンを含む水溶液を調整し、NaOH水溶液を混合することで共沈させた。沈殿物を含む懸濁液を中性になるまで水洗し、臭化カリウム(KBr)を溶解させた後、加熱して水分を蒸発させた。沈殿物とKBrの混合物を乳鉢で粉砕した後、マッフル炉を用いて空气中800°Cで1時間、坩堝内で加熱した。熱処理後はKBrを除去するために十分に水洗した。作製した試料の評価として透過型電子顕微鏡(TEM)での粒子形状観察、X線回折(XRD)による結晶構造解析、振動試料磁力計(VSM)による磁気測定を行った。

実験結果

Fig.1にLa-Co-Srフェライト粒子のXRDパターンを示す。M型フェライトと弱い $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の回折線が確認された。Fig.2にLa-Co-SrフェライトのLa置換に対するa軸、c軸の格子定数変化を示す。a軸は変化が見られなかったが、c軸は線形に減少した。これは $\text{La}^{3+}(1.17 \text{ \AA})$ と $\text{Sr}^{2+}(1.32 \text{ \AA})$ 、 $\text{Co}^{2+}(0.69 \text{ \AA})$ と $\text{Fe}^{3+}(0.79 \text{ \AA})$ のイオン半径の違いにより起こる¹⁾。講演では合成条件や結晶構造、磁気特性について詳細な実験結果を報告する。

参考文献

- 1) K. Iida, Y. Minachi, K. Masuzawa, H. Nishio, H. Taguchi, *J. Magn. Soc. Jpn.*, **23**, 1093–1096 (1999).
- 2) M. Kishimoto, H. Yanagihara: *J. Magn. Magn. Mater.*, **579**, 170871 (2023).

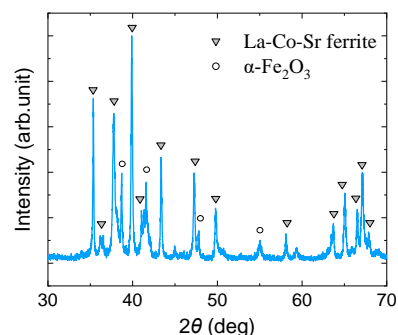


Fig.1. XRD patterns of La-Co-Sr ferrite.

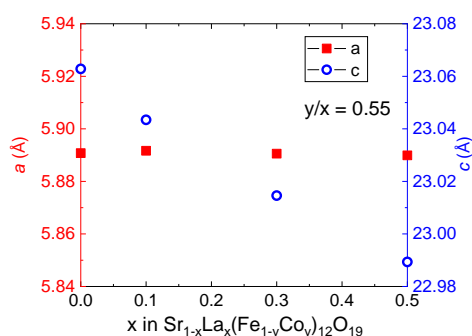


Fig.2. Dependence of lattice parameters a (■, closed squares) and c (○, open circles) of La-Co-Sr ferrites on the substitute of the lanthanum, x .