

トピックス

高飽和磁化 LaZn 置換 M 型フェライト磁石

LaZn-Substituted M-Type Ferrite Magnet with High Magnetization

田口 仁・武石 卓・諏訪建一郎 TDK(株)基礎材料研究所

H. Taguchi, T. Takeishi, and K. Suwa, TDK Materials Research Center

Lanthanum and zinc substitution in M-type hexaferrite was studied in detail in order to increase the saturation magnetization. The composition $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Fe}_{11.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_{19}$ had a more than 4% higher saturation magnetization than non-substituted Sr-ferrite and almost the same uniaxial anisotropy constant (K_1) as non-substituted Ba-ferrite. The ceramic process was also studied in order to achieve high orientation degree, high density, and submicron-sized grains. Consequently, LaZn-substituted M-type Sr-ferrite magnets were developed with extremely good properties, namely $B_r = 0.46$ T (4.6 kG) and $(BH)_{\max} = 41$ kJ/m³ (5.2 MGOe).

Key words: M-type ferrite magnet, Ba-ferrite, Sr-ferrite, substitution, La, Zn, saturation magnetization, crystal magnetic anisotropy

1. はじめに

今日の最強の磁石は NdFeB 焼結磁石¹⁾であるが、フェライト磁石のように磁気特性の低い磁石でも、その体積を増せば同じ磁場を得ることができる。磁石を使用（設計）する立場から見ると一般に重要なのは、安定した磁場を小さい体積で、いかに安く得るかということであろう。これらの要因のうち、どこを最も重く見るかによって使用する磁石材料が選択される。現在、フェライト磁石の生産重量の占める比率は約 95% と推定されている²⁾。最大エネルギー積 $(BH)_{\max}$ は NdFeB 焼結磁石の 1/10 にすぎないフェライト磁石が、このように大量に使用されるのは多くの場合に価格が最重要視されるためである。

六方晶フェライト磁石の原点は、1952 年に Philips の Went らが発表した M 型 Ba フェライト³⁾ ($\text{Ba}^{2+}\text{Fe}_{12}^{3+}\text{O}_{19}$) であり、現在はより高い特性が得られる M 型 Sr フェライト⁴⁾が主流になっている。フェライト磁石の保磁力発生機構は単磁区粒子型であるから⁵⁾、粒子サイズを微細（単磁区臨界径以下）にすることで高保磁力化が期待できる。同時に、高密度化と高配向化により、高い残留磁束密度 (B_r) が期待される。このため、粉碎方法、磁場中成形法⁶⁾および微量添加物⁷⁾などがさまざまに検討され、これらのプロセス技術は着実に進歩してきた。

一方、六方晶系フェライトには M 型以外にも、X, W, U, Z, Y の各構造があり⁸⁾、これらの置換体まで含めると数多

くの種類がある。そのなかで、 Fe^{2+} を含む W 型フェライト ($\text{Ba}^{2+}\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}_{16}^{3+}\text{O}_{25}$; Fe^{2+}W) は、M 型と同等の異方性と約 10% 高い飽和磁化を同時に持つことが知られ⁹⁾、実際に高 B_r の磁石も報告されている^{10), 11)}。しかし、 Fe^{2+} 量の制御などにむずかしさがあるため、未だに実用化段階にはない。このため、フェライト磁石の組成（結晶構造）は過去 40 年にわたって進歩のない結果になっていた。

最近筆者らは、M 型結晶構造中に適量の La^{3+} と Zn^{2+} を同時に置換固溶させることにより、飽和磁化ならびに B_r を 4~5% 高めることに成功し、フェライト磁石で初めて 5 MGOe を超える最大エネルギー積を実現した¹²⁾。本稿では、その研究内容を紹介する。

2. M 型フェライトへの他元素置換

フェライト中のあるイオンが他のイオンで置換されると、当然その磁気特性は変化すると考えられる。この点の興味から過去にもさまざまな添加物が研究されてきたが、飽和磁化 (I_s) または、異方性定数 (K_1) などの磁石材料としての基本特性が改善された例はないようである。例えば、 Al_2O_3 を添加すると I_s および K_1 は共に低下するが、 I_s の低下比率がより大きいために異方性磁場 ($H_A = K_1/I_s$) が増加する。Table 1 に示すように、M 型フェライト中の 6 配位位置には、 $(12+2)/18 = 78\%$ の確率で「上向き」のスピン磁気モーメントをもつ Fe^{3+} が存在する。このため、 Al^{3+} のような 6 配位嗜好性の強い非磁性イオンが入ると飽和磁化は減少する。結晶磁気異方性に対しては、磁気モーメント間の距離と角度の変化も影響するため複雑になるが、基本的には非磁性イオンが入ると磁気モーメント間の結合が弱まり異方性は低下する。したがって、6 配位嗜好性の強い、またはどのサイトへも嗜好性のない非磁性イ

Table 1 Coordination number and direction of the magnetic moment of Fe^{3+} ions in a unit cell of M-type ferrite

Coordination number	Number of positions	Wyckoff's notation	Direction of magnetic moment per mole
6 (Octahedral site)	12	k	↑↑↑↑↑↑
	4	f2	↓↓
	2	a	↑
4 (Tetrahedral site)	4	f1	↓↓
5 (Trigonal bipyramidal site)	2	b	↑

オンを添加しても効果がないと予想できる。

ここで Table 1 を改めてよく見ると、唯一の 4 配位位置には「下向き」のスピン磁気モーメントをもつ Fe^{3+} が存在する。4 配位位置への嗜好性が強い非磁性イオンとして Zn^{2+} がよく知られているから、筆者らは Zn^{2+} を添加すれば、スピネルフェライトの場合¹³⁾と同様に、飽和磁化の向上が期待できると考えた。

3. Zn 置換による M 型フェライトの飽和磁化の改善

Zn^{2+} によって M 型フェライト中の Fe^{3+} を置換するために、最初に、単純に ZnO を添加してみた。その結果、結晶磁気異方性の低い W 型フェライト (Zn_2W) が生成し M 単相が得られないことがわかった。このため筆者らは、価数の平衡をとる必要があると考え、次の 3 通りの方法について研究を行った。

- (1) $1/2 \text{Zn}^{2+} + 1/2 \text{M}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ (M: Sn, Ti, Zr, Mn) or
 $2/3 \text{Zn}^{2+} + 1/3 \text{M}^{5+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ (M: V, Sb, Nb, Ta) or
 $3/4 \text{Zn}^{2+} + 1/4 \text{M}^{6+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ (M: W, Mo)
- (2) $\text{SrFe}_{12-x}\text{Zn}_x^{2+}\text{O}_{19-x}\text{F}_x^-$
- (3) $\text{Sr}_{1-x}^{2+}\text{R}_x^{3+}\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x^{2+}\text{O}_{19}$ or
 $\text{Sr}_{1-x}^{2+}\text{R}_{3x/4}^{4+}\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x^{2+}\text{O}_{19}$

方法 (1) のような、異なる価数のイオンの組み合わせによる置換の研究は過去に最も数多くあるが、飽和磁化の改善という点では、いずれも成功していない。筆者らによる研究でも、 Sn^{4+} および V^{5+} の場合にわずかな向上が認められるだけであった。これは、M イオンが上向きのスピンをもつ Fe^{3+} のサイトへも入るためと考えられる。方法 (2) のようなアニオン置換¹⁴⁾は興味深い方法ではあるが、F の蒸発により M 単相が得にくいという問題がある。したがって、 Sr^{2+} (または Ba^{2+}) を三価以上のイオンで置換する方法 (3) が最も合理的であると考えた。

4. La 置換 M 型フェライトの研究の歴史

Sr^{2+} (または Ba^{2+}) の置換に関しても、古くは Deschamps らによる研究¹⁵⁾に始まり数多くの報告がある。このうち、イオン半径が Sr^{2+} に最も近く固溶量も大きいランタンに関する研究が多いが^{16)~18)}、磁気特性の改善にはつながらなかった。(Lotgering は、 La^{3+} が M 型構造中に入ると 2a サイトの Fe^{3+} が Fe^{2+} へ還元されるとしている¹⁷⁾。) La と同時に Zn を置換するという前節のような発想は、実は 1950 年代にすでにあったようである。Mones らの論文¹⁹⁾中に $\text{Ba}_{1-x}^{2+}\text{La}_x^{3+}\text{Fe}_{12-x}\text{Me}_x^{2+}\text{O}_{19}$ (Me = Zn or Mg) の式が記述されていることを筆者は後から知った。その後 Mulay ら²⁰⁾によって、 $\text{La}^{3+}\text{Fe}_{11}^{3+}\text{Zn}^{2+}\text{O}_{19}$ の磁性 (粉体) が調べられているが、特筆すべき特性は得られていない。筆者らは、Sr フェライトに対する La と Zn の置換量 ($\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$) を詳細に検討することによって、この結晶構造をフェライト磁石の高性能化に利用すること

を試みた。

5. 実験方法

原料 (Fe_2O_3 , SrCO_3 , ZnO , La_2O_3) を、 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ の組成に秤量し、湿式アトライターにより混合した。混合スラリーを乾燥整粒後、空气中 1100~1300°C で仮焼を行い磁気特性などを評価した。1200°C で仮焼を行った試料については、 SiO_2 と CaCO_3 を加えて乾式振動ロッドミルで粉碎し、さらにオレイン酸 (1.3 wt%) を加えてキシレン中でボールミル粉碎後、30φ×15 mmh の円柱形状 (高さ方向が磁場方向) に湿式磁場成形を行った。成形体は、空气中 1180~1240°C で焼成して、磁気特性などを評価した。なおこのような有機溶剤と界面活性剤を組み合わせた湿式成形プロセスは、サブミクロンサイズの微粒子を高配向化するために極めて有効である²¹⁾。 B_r と H_{cj} の温度特性は、焼結体を 5φ×6.5 mmh の円柱 (高さ方向 c 軸) に加工した試料を用いて VSM により評価した。さらに、5φ×2 mmh の円柱 (a 軸と c 軸が面内) 試料のトルク曲線を測定することにより結晶磁気異方性定数 (K_1) を求めた。

6. LaZn 置換 M 型フェライト焼結体の基本特性

X 線回折から、 $0 \leq x \leq 0.5$ の範囲で M 単相が得られた。Fig. 1 は、格子定数およびキュリー温度 (T_c) の組成依存性を示す。これより、La と Zn は M 型フェライト中に置換固溶すると判断される。ここで、格子定数の減少はイオン半径の違いによると考えられる。{ La^{3+} (1.14 Å) → Sr^{2+} (1.32 Å), Zn^{2+} (0.74 Å) → Fe^{3+} (0.79 Å)} この結果、計算される X 線密度はわずかに増加した。($x=0$ で 5.15 g/cm³, $x=0.3$ で 5.20 g/cm³)

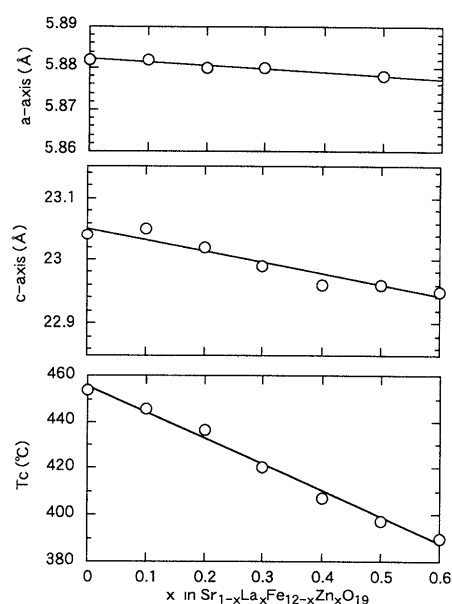


Fig. 1 Dependence of the lattice constants and Curie temperature (T_c) on the composition for LaZn-substitution.

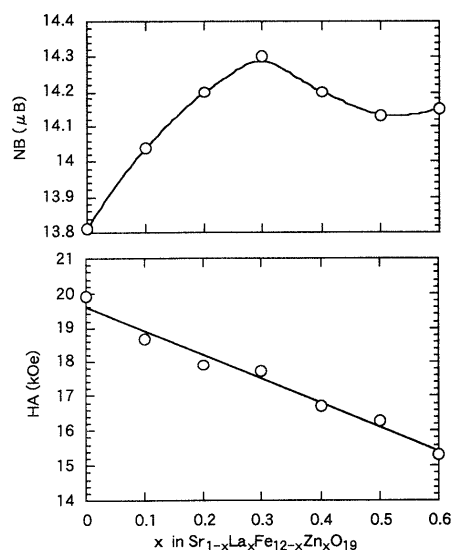


Fig. 2 Dependence of the magnetization (N_B) and anisotropy field (H_A) on the composition of LaZn-substitution.

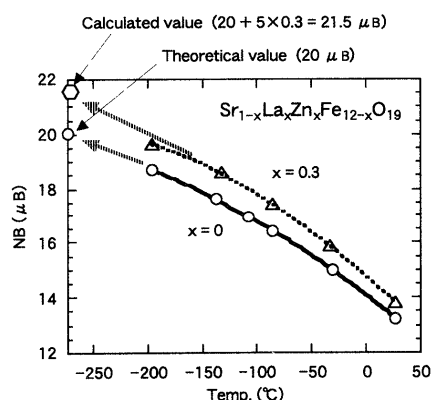


Fig. 3 Magnetization at lower temperature of LaZn-substituted Sr-ferrite.

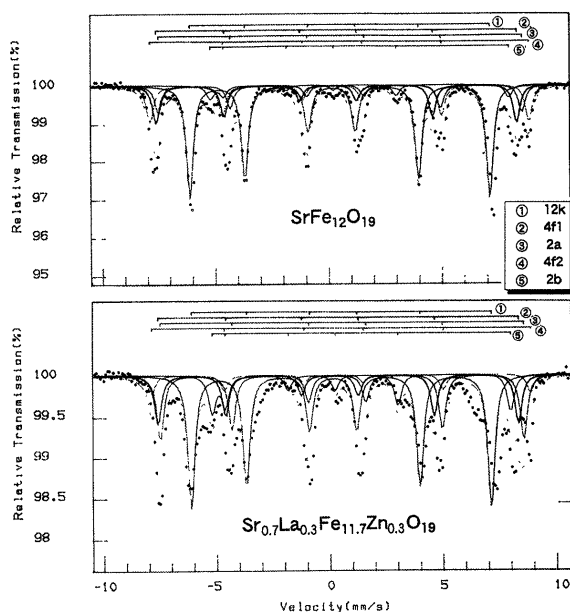


Fig. 4 Mössbauer absorption spectra of LaZn-substituted Sr-ferrite.

Table 2 Magnetization ($4\pi I_s$), anisotropic constant (K_1), Curie temperature (T_c) and temperature coefficient of magnetization ($RT - 125^\circ\text{C}$) of LaZn-substituted M-type ferrite, $M_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Fe}_{11.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_{19}$ ($M = \text{Sr, Ba, Ca}$)

M	$4\pi I_s$ (kG)	K_1 (erg/cm ³)	T_c (°C)	$\Delta\sigma/\sigma/\Delta T$ (%/°C)
Sr	4.70	3.36×10^6	420	-0.20
Ba	4.68	3.06×10^6	414	-0.22
Ca	3.85	2.56×10^6	415	-0.20

In the case of $M = \text{Ca}$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ was detected by XRD.

Fig. 2 は、分子式当たりの室温での飽和磁化 (N_B : ボーア磁子量) および異方性磁場 (H_A) を示す。飽和磁化は、 $x=0.3$ で極大値 (約 4% 増加) をとった。 H_A は置換量の増加とともに単調に減少したが、 $x=0.3$ では従来の M 型 Ba フェライトの値 ($H_A=18$ kOe) 程度であった。なお、多結晶体の結晶磁気異方性の測定方法として多くの方法が提案されているが、本研究では 25 kOe までの各磁場下で測定したトルク曲線から K_1 を各々求めた後、これを無限大の磁場に外挿することにより K_1 を決定した²²⁾。 H_A は、 $4\pi I_s$ の測定値から式 ($H_A=2K_1/I_s$) により算出した。

Fig. 3 は、VSM により液体窒素温度までの飽和磁化の測定値をもとに、絶対零度における磁化 (ボーア磁子量) を予想したものである。 Zn^{2+} がすべて 4 配位位置 ($4f_1$ サイト) を占めるとしたときの計算値 ($x=0$ で $20 \mu_B$, $x=0.3$ で $21.5 \mu_B$) と外挿値はおおよそ一致したことから、 Zn^{2+} は、狙いどおり $4f_1$ サイトの下向きスピンである Fe^{3+} を置換している可能性が強いが、置換サイトを特定するには至っていない。今後、メスbauer分光解析や、X 線回折リートベルト法解析²³⁾および中性子線回折などを高精度に行っていく必要がある。 Fig. 4 は、 $x=0$ と $x=0.3$ の試料のメスbauer分光スペクトルと、文献値²⁴⁾を基に解析を行った結果を示す。

Table 2 は、Sr に代えて Ba または Ca とした時の磁気特性の比較を示す。Sr フェライトをベースにしたときに最も異方性が高くなり、非置換の場合と同様の傾向を示した。また、イオン半径から考えて La 以外ランタノイド元素 ($\text{Ce}^{4+}(0.92\text{\AA})$, $\text{Pr}^{4+}(0.90\text{\AA})$, $\text{Pr}^{3+}(1.06\text{\AA})$, $\text{Nd}^{3+}(1.04\text{\AA})$) または $\text{Bi}^{3+}(1.17\text{\AA})$ など同様の効果が期待できるが、La が最も固溶量が大きいため Zn の置換量を増やすことができた。

7. LaZn 置換 M 型 Sr フェライトのセラミックス的特性

Table 3 は、仮焼粉の X 線回折解析結果を示す。置換量 (x) が 0~0.4 の範囲では 1200°C 以上で M 単相が得られた。 1150°C 以下または La と Zn 量の多い組成 ($x \geq 0.5$) では、M 相以外にヘマタイト ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), Zn スピネル (ZnFe_2O_4) およびオルソフェライト (LaFeO_3) が存在した。これは、スピネルやオルソフェライトを経由して M 型フェライトが生成することを示している。 Fig. 5 は、 $x=$

0.3の組成で 1100~1300℃ で仮焼した粉体の σ - T 曲線を示す。X 線回折からは M 単相であっても、非置換部分 ($T_c=455^\circ\text{C}$) と置換部分 ($T_c=424^\circ\text{C}$) が共存し、仮焼温度上昇とともに非置換部分が消滅した。このように、La と Zn は比較的置換固溶しにくいので製造上の注意が必要に

Table 3 Phases of the compounds $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ calcined at various temperatures for 1 hour in air

X	1150℃	1200℃	1250℃
0, 0.1, 0.2	M, H	M	M
0.3, 0.4	M, H,S,O	M	M
0.5	M, H,S,O	M, H,O	M, (H)trace
over 0.6	M, H,S,O	M, H,S,O	M, H,S,O

H: hematite, O: LaFeO_3 (ortho-ferrite), S: spinel ferrite

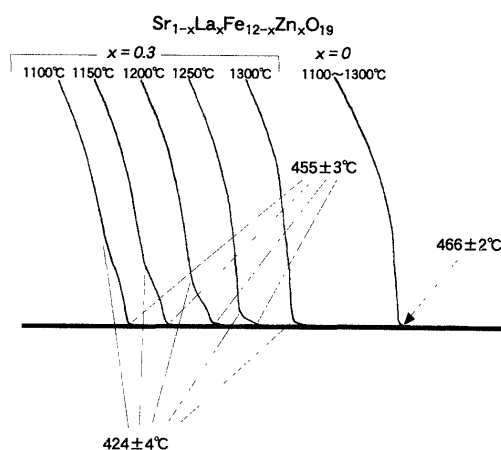


Fig. 5 σ - T curves of LaZn-substituted Sr-ferrite powder calcined at various temperatures.

なる。Fig. 6 は、 $x=0.3$ の組成の仮焼粉の SEM 像を示す。1250℃ 以上になると粒成長が進行するため、サブミクロンサイズの粒子を得るには 1200℃ 程度の仮焼温度が適当である。

Fig. 7 は、1200℃ の仮焼粉を用いて作製した異方性焼結磁石の磁気特性を示す。(1180~1240℃ で本焼成した試料中、最も高い $(BH)_{\text{max}}$ と H_k/H_{cJ} が得られる試料を選

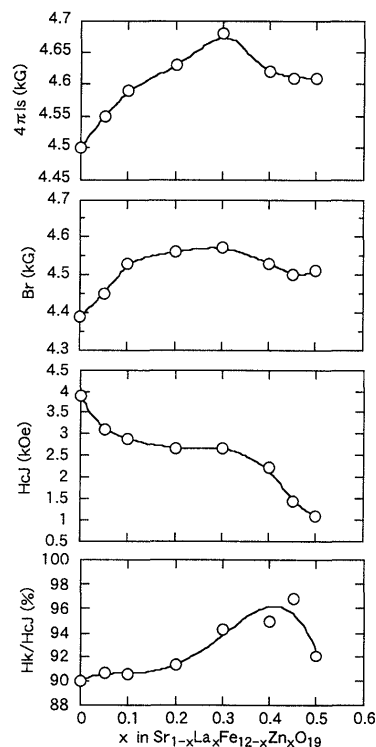


Fig. 7 Magnetic properties of anisotropic ferrite magnets created by using LaZn-substituted Sr-ferrite.

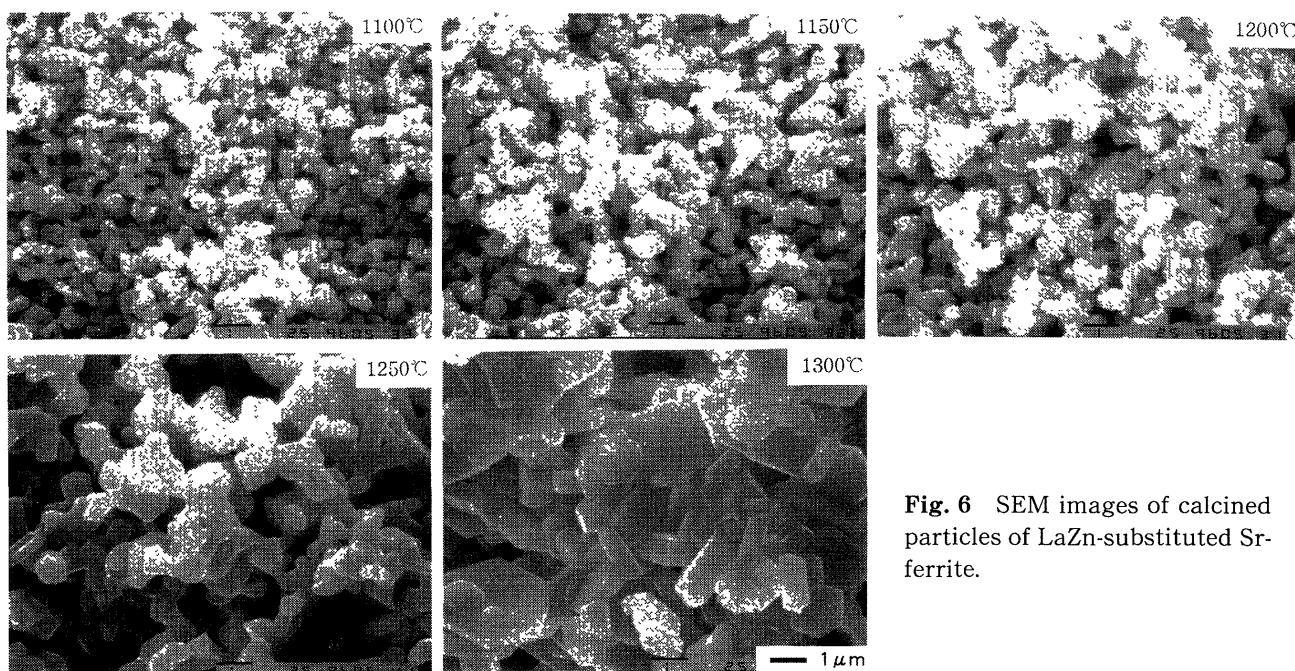


Fig. 6 SEM images of calcined particles of LaZn-substituted Sr-ferrite.

択した。) $x=0.3$ の組成で、飽和磁化および B_r は共に約 200 G 向上した。 H_{cJ} は 2.6~3 kOe 程度であった。 また $0.3 \leq x \leq 0.4$ の範囲で、第二象限の角形性 (H_k/H_{cJ}) が増加

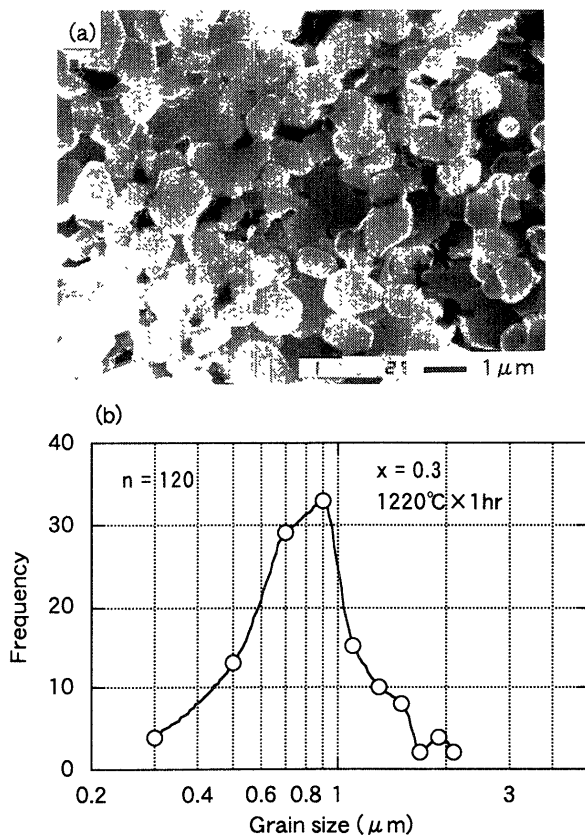


Fig. 8 Grain size distribution of LaZn-substituted Sr-ferrite ($x=0.3$) sintered at 1220°C in air. (a) SEM image of grains, (b) Grain size distribution (c -plane).

した。 Fig. 8 は、 $x=0.3$ の焼結体の c 面の組織およびその写真を基にして計測した粒度分布を示す。ここで、孤立粒子の単磁区臨界径は、 $x=0.3$ の組成の場合は約 $0.79 \mu\text{m}$ と計算され、非置換の場合 ($0.97 \mu\text{m}$) よりも若干小さい。 H_{cJ} が 3 kOe 以下の比較的低い値となった原因の一つとして、単磁区粒子の割合が低下したことが考えられる。

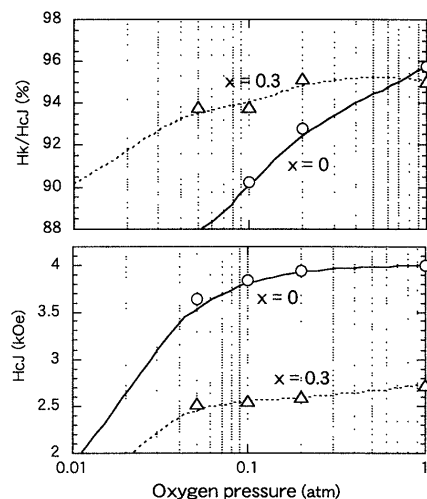


Fig. 9 Dependence of H_{cJ} and H_k/H_{cJ} on the sintering atmosphere of LaZn-substituted Sr-ferrite ($x=0.3$) sintered at 1220°C.

Table 4 Composition of grains and triple points of LaZn-substituted Sr-ferrite ($x=0.3$) sintered at 1220°C and analyzed by TEM-EDS

Analysis point	Fe	Sr	Si	Ca	Zn	La
Inside grains	33.8	2.8	1.4	0.1	0.5	1.4
At triple points	9.3	3.8	16.9	7.0	0.4	1.1

(at%)

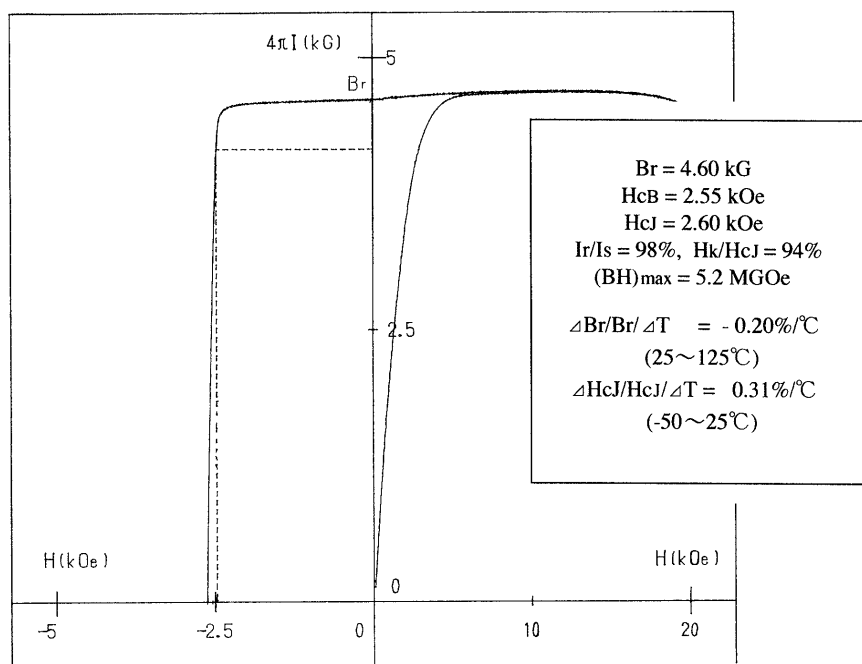


Fig. 10 $4\pi I$ - H curve of the developed material with high $(BH)_{\text{max}}$.

LaZn 置換型フェライトは焼成温度や雰囲気に対して組織が安定である。その結果, Fig. 9 に示すように, 非置換 ($x=0$) の場合と比べて H_{cj} および H_k/H_{cj} が安定化する。

Table 4 は, TEM-EDS により焼結体のグレイン内部と三重点の成分を分析した例である。焼結助剤として添加した Si と Ca は, 明らかに三重点部分に偏析したが, La と Zn についてはこのような偏析は認められなかった。

8. 5 MGOe を超えるフェライト磁石の開発

Fig. 10 は, $x=0.3$ の組成で得られた最高特性材の磁化曲線を示す。従来の M 型フェライトでは達成不可能であった 4.6 kG という高い B_r が得られ, その結果 5 MGOe を超える $(BH)_{max}$ が初めて得られた。 B_r の温度特性は従来とほぼ同等であり, H_{cj} の温度特性は若干改善された。

9. おわりに

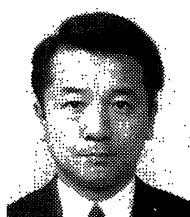
六方晶フェライト磁石の歴史は 40 年以上にもなり, 技術的にもやりつくされたとする見方がある。さらに, 冒頭で述べたように, 磁石材料とりわけフェライト磁石には価格面での厳しい制約がある。しかし, 本稿に示したように, 新たな視点でアプローチを行ったり, 最近のプロセス技術と結びつけたりすれば, まだ進歩する余地は残されていると思う。

参考文献

- 1) M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto, and Y. Matsuura: *J. Appl. Phys.*, **55**, 3161 (1982).
- 2) W. G. Hart: Abstract of Lectures, Proc. The 15th Anniversary Symposium, Tokyo (1996).
- 3) J. J. Went, G. W. Rathenau, E. W. Gorter, and G. W. van Oosterhout: *Phillips Tech. Rev.*, **13**, 194 (1952).
- 4) A. Cocharadt: *J. Appl. Phys.*, **34**, 1273 (1963).
- 5) H. Kojima: *Ferromagnetic Materials*, Vol. 3, Chap. 5, p. 334, ed. by E. P. Wolfarth (North-Holland Pub., 1982).
- 6) A. L. Stuijts, G. W. Rathenau, and G. H. Weber: *Phillips Tech. Rev.*, **16**, 141 (1954).
- 7) F. Kools: *Science of Sintering*, **17**, 49 (1985).
- 8) H. Kojima: *Ferromagnetic Materials*, Vol. 3, Chap. 5, p. 308, ed. by E. P. Wolfarth (North-Holland Pub., 1982).
- 9) H. Kojima, C. Miyakawa, T. Sato, and K. Goto: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**, 51 (1985).
- 10) F. K. Lotgering, P. H. G. M. Vromans, and M. A. H. Huyberts: *J. Appl. Phys.*, **51**, 5913 (1980).

- 11) 豊田幸夫: 粉体および粉末冶金, **44**, 127 (1997).
- 12) H. Taguchi, T. Takeishi, S. Suwa, K. Masuzawa, and Y. Minachi: Abstracts of ICF 7, p. 26 (Bordeaux, 1996).
- 13) E. W. Gorter, *Phillips Res. Rep.*, **9**, 403 (1954).
- 14) W. L. Roth and F. E. Luborsky: *J. Appl. Phys.*, **35**, 966 (1964).
- 15) A. Deschamps and F. Bertaut: *Compt. Rend. Hebd. Seanc. Acad. Sci. Paris*, **244**, 3069 (1957).
- 16) V. L. Moruzzi and M. W. Shafer: *J. Am. Ceram. Soc.*, **43**, 367 (1960).
- 17) F. K. Lotgering: *J. Phys. Chem. Solids*, **35**, 1633 (1974).
- 18) H. Yamamoto, M. Nagakura, and H. Terada: *IEEE Trans. Magn.*, **26**, 1144 (1990).
- 19) A. H. Mones and E. Banks: *J. Phys. Chem. Solids*, **4**, 217 (1958).
- 20) V. N. Mulay and A. P. B. Sinha: *Indian J. Pure & Appl. Phys.*, **8**, 412 (1970).
- 21) H. Taguchi, F. Hirata, T. Takeishi, and T. Mori: Proceedings of The Sixth International Conference on Ferrites (ICF 6), p. 1118 (Tokyo, 1992).
- 22) H. Nishio, H. Taguchi, S. Hashimoto, K. Yajima, A. Fukuno and H. Yamamoto: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **29**, 2240 (1996).
- 23) 角田宏郁, 村上 亮, 高村 仁, 田中熙巳, 本間基文, 岡田益男: 粉体および粉末冶金, **44**, 22 (1997).
- 24) G. K. Thompson and J. Evans: *J. Appl. Phys.*, **67**, 4601 (1990).

(1997 年 2 月 7 日受理)



田口 仁 たぐち ひとし

昭 56 埼玉大学工学部電子工学科卒業,
昭 56 TDK(株)入社, 平 8 同社基礎材料研究所主任研究員, 現在に至る。
専門 磁性材料 (工博)



武石 卓 たけいし たく

平 2 京都大学理学部物理学科卒業, 平 2 TDK(株)入社, 平 8 イギリスクランフィールド大留学生, 現在に至る。
専門 磁性材料



諏訪建一郎 すわ けんいちろう

平 2 明治大学理工学部電気工学科卒業,
平 2 TDK(株)入社, 現在に至る。
専門 磁性材料