

Title	Ca-La-Co系M型フェライト磁石の開発とその高性能化に向けた研究
Author(s)	小林, 義徳
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/61755">https://doi.org/10.18910/61755</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

## 論文内容の要旨

氏 名 ( 小林義徳 )	
論文題名	Ca-La-Co系M型フェライト磁石の開発とその高性能化に向けた研究
論文内容の要旨	
<p>本論文では、M型フェライトへのLaCo置換をベースとした新たな組成系で、M相が安定に存在しかつ高い物性が得られる組成について検討し、実用的なフェライト磁石の中では最も高い磁石特性を有するCa-La-Co系フェライト磁石の開発に成功した。また、放射光と中性子により局所構造解析を検討するとともに、透過型電子顕微鏡を用いて焼結体中のフェライト粒子界面近傍における微細組織やその組成を解析した。</p> <p>1章ではフェライト磁石を取り巻く社会的な背景、フェライト磁石の基本構造である六方晶系マグネトプランバイト型構造とその組成や磁気構造、フェライト磁石の作製プロセスと磁石特性との関係性について述べた。</p> <p>2章では、<math>A_{1-x}La_xCo_yFe_{n-y}O_a</math>の組成式で表現したとき、A元素をCaとしたCa-La-Co系について、<math>x</math>、<math>y</math>、<math>n</math>の組成比をある程度広範囲に検討して、M型が安定に存在しかつ<math>B_r</math>、<math>H_{cJ}</math>、結晶磁気異方性（異方性磁界）が高くなる組成を見出した。具体的には、組成比<math>x=0.5</math>、<math>y=0.2</math>、<math>0.3</math>、<math>10.0 \leq n \leq 10.8</math>のときM相が単相で合成でき、<math>x=0.5</math>、<math>y=0.3</math>、<math>n=10.4</math>において、Sr-La-Co系M型フェライトを大幅に超える磁石特性<math>B_r=0.453</math> T、<math>H_{cJ}=435</math> kA/mが得られることを示した。</p> <p>3章では、Ca-La-Co系フェライトの磁気物性向上要因を解明することを目的として、LaCo置換M型フェライトについて、XAFSスペクトル分析および中性子回折による局所構造解析を検討した。Sr-La-Co系M型フェライトでは、<math>Sr_{1-x}La_xCo_yFe_{11.6-y}O_a</math> <math>x=y=0.2</math>、<math>0.25</math>、<math>0.30</math>のときに、<math>Co^{2+}</math>がほぼ<math>2a:4f_1:12k=1:2:2</math>の割合で分配され、<math>x=y=0.35</math>のときには<math>4f_1</math>サイトに分配される割合が若干高くなることなどを示した。一方Ca-La-Co系M型フェライトでは、<math>Ca^{2+}</math>が<math>2d</math>サイトおよび<math>4f_1</math>サイトを占有することを明らかにした。そして、<math>Ca_{0.5}La_{0.5}Co_yFe_{10.4-y}O_a</math>の<math>y</math>量にかかわらず、<math>Co^{2+}</math>は<math>4f_1</math>サイトに60%以上の高い割合で分配されることなどを示した。以上のことから、Ca-La-Co系M型フェライトの高磁化発現の要因はダウンスピンサイトの<math>Fe^{3+}</math>を<math>Co^{2+}</math>および<math>Ca^{2+}</math>が部分的に置換することによるものであると結論づけた。</p> <p>4章では、Ca-La-Co系M型フェライト磁石の高保磁力化指針を得ることを目的として、FE-SEMにより焼結組織を解析するとともに、Cs-STEM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。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。そして、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 nm) 程度であることを示した。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と結論づけた。</p> <p>5章では本研究で得られた成果を総括した。</p>	

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( 小林義徳 )			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	准教授	中川 貴
	副 査	教授	山本 孝夫
	副 査	教授	上西 啓介
	副 査	准教授	清野 智史
	副 査		
	副 査		
	副 査		

## 論文審査の結果の要旨

本論文では、M型フェライトへのLaCo置換をベースとした新たな組成系で、M相が安定に存在しかつ高い物性が得られる組成について検討し、実用的なフェライト磁石の中では最も高い磁石特性を有するCa-La-Co系フェライト磁石の開発に成功している。また、放射光と中性子により局所構造解析を検討するとともに、透過型電子顕微鏡を用いて焼結体中のフェライト粒子界面近傍における微細組織やその組成を解析している。

1章ではフェライト磁石を取り巻く社会的な背景、フェライト磁石の基本構造である六方晶系マグネトプランバイト型構造とその組成や磁気構造、フェライト磁石の作製プロセスと磁石特性との関係性について述べている。

2章では、 $A_{1-x}La_xCo_yFe_{n-y}O_a$ の組成式で表現したとき、A元素をCaとしたCa-La-Co系について、 $x$ 、 $y$ 、 $n$ の組成比をある程度広範囲に検討して、M型が安定に存在しかつ $B_r$ 、 $H_{cJ}$ 、結晶磁気異方性（異方性磁界）が高くなる組成を見出している。具体的には、組成比 $x=0.5$ 、 $y=0.2, 0.3$ 、 $10.0 \leq n \leq 10.8$ のときM相が単相で合成でき、 $x=0.5$ 、 $y=0.3$ 、 $n=10.4$ において、Sr-La-Co系M型フェライトを大幅に超える磁石特性 $B_r=0.453$  T、 $H_{cJ}=435$  kA/mが得られることを示している。

3章では、Ca-La-Co系フェライトの磁気物性向上要因を解明することを目的として、LaCo置換M型フェライトについて、XAFSスペクトル分析および中性子回折による局所構造解析を検討している。Sr-La-Co系M型フェライトでは、 $Sr_{1-x}La_xCo_yFe_{11.6-y}O_a$   $x=y=0.2, 0.25, 0.30$ のときに、 $Co^{2+}$ がほぼ $2a:4f_1:12k=1:2:2$ の割合で分配され、 $x=y=0.35$ のときには $4f_1$ サイトに分配される割合が若干高くなることなどを示している。一方Ca-La-Co系M型フェライトでは、 $Ca^{2+}$ が $2d$ サイトおよび $4f_1$ サイトを占有することを明らかにしている。そして、 $Ca_{0.5}La_{0.5}Co_yFe_{10.4-y}O_a$ の $y$ 量にかかわらず、 $Co^{2+}$ は $4f_1$ サイトに60%以上の高い割合で分配されることなどを示している。以上のことから、Ca-La-Co系M型フェライトの高磁化発現の要因はダウンスピンサイトの $Fe^{3+}$ を $Co^{2+}$ および $Ca^{2+}$ が部分的に置換することによるものであると結論づけている。

4章では、Ca-La-Co系M型フェライト磁石の高保磁力化指針を得ることを目的として、FE-SEMにより焼結組織を解析するとともに、Cs-STEM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・解析している。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を明らかにしている。そして、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 nm) 程度であることを示している。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ことと結論づけている。

5章では本研究で得られた成果を総括している。

以上のように、本論文は工業上重要なフェライト磁石の高性能化に関して、磁気特性の評価のみならず、広域X線吸収微細構造、中性子回折などによる材料科学的分析、Cs-STEMなどの組織観察を組み合わせた結果を相補的に利用して磁性材料を開発する上での貴重な指針を示しており、材料工学、磁性体開発の発展に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。