

## 酸素分圧制御によるCe置換SrM型フェライトの合成

井上剛、和氣剛、田畑吉計、中村裕之  
(京都大学工学研究科材料工学専攻)

Synthesis of Ce Substituted Sr M-type Ferrite by Controlling Oxygen Pressure  
G. Inoue, T. Waki, Y. Tabata, H. Nakamura  
(Department of Materials Science and Engineering, Kyoto Univ.)

### はじめに

M型フェライト( $AFe_{12}O_{19}$ ,  $A=Ca, Sr, Ba, Pb$ )は、安価かつ化学的熱的に安定であることから、永久磁石として広く普及している。現在主流の製品は、 $SrFe_{12}O_{19}$ のSrとFeがLaとCoで一部置換されたもの( $Sr_{1-x}La_xFe_{12-y}Co_yO_{19}$ )であり<sup>1)</sup>、 $Co^{2+}$ が磁気異方性を増強していると考えられている。 $La^{3+}$ は電荷補償のために添加されているが、他の軽希土類( $Pr^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ )も代替として可能である。 $La^{3+}$ は $Sr^{2+}$ に対して全率固溶であるが、 $Pr^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ については固溶限が報告されており<sup>2)</sup>、イオン半径が小さくなるにつれ、固溶しにくくなる。一方、同じく軽希土類であるCeについては、M相中における安定な価数( $Ce^{3+}$ あるいは $Ce^{4+}$ )など不明な点が多く、固溶域は明らかになっていない。

そこで今回、我々は $La^{3+}$ の代替としてCeに注目し、酸素分圧を制御した条件で、Ce置換SrM型フェライトの合成を試み、本系の安定性を検討した。

### 実験方法

Ce-SrM( $Sr_{1-x}Ce_xFe_{12}O_{19}$ )およびCe-Co SrM( $Sr_{1-x}Ce_xFe_{12-y}Co_yO_{19}$ )の多結晶試料( $x, y \leq 0.4$ )を固相反応法により合成した。 $SrCO_3$ ,  $CeO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Co_3O_4$ を所定の量秤量して混合し、ペレットに成型したのち1200~1300°Cで24時間焼結した。反応時は大気中( $P_{O_2}=0.2$  atm)、Ar雰囲気中( $P_{O_2}<0.01$  atm)、酸素雰囲気中( $P_{O_2}=1.0$  atm)と酸素雰囲気中を制御した。これらに加えて、高酸素雰囲気中( $P_{O_2}=387$  atm)においてもHIP装置を用いることで焼結を行った。得られた焼結体は一部を粉砕し粉末X線回折により相同定を行い、波長分散型X線分光(WDX)により金属イオン濃度を定量した。

### 実験結果

粉末X線回折の結果、M相が主相の試料を得ることができた。Ceの仕込み濃度が高くなるにつれ、 $Fe_2O_3$ および $CeO_2$ が不純物として現れるようになった。Ceの置換上限は酸素分圧に依存し(高酸素雰囲気中で0.05、酸素雰囲気中で0.10程度、大気中およびAr中で0.25程度)、分圧が低いほど置換上限が向上することが判明した。また、格子定数と置換したCeの濃度の関係を他の軽希土類元素と比較したところ、イオン半径を考えるとM相中に置換したCeの価数は3価である可能性が高いことが判明した。

このことから、 $SrFe_{12}O_{19}$ に対するCeの固溶域は、イオン半径のみならず、酸素分圧に対する $Ce^{3+}$ の価数安定性に強く依存し、高酸素分圧下では著しく置換が抑制されることがわかった。

一方で、 $Co^{2+}$ 置換量の上限は、高酸素分圧下で大きくなり<sup>3)</sup>、酸素分圧に対しCeとCoの置換上限は相反する傾向を示す。今後のCe-Co置換SrMフェライト磁石の実現に向けては、精密な分圧制御が重要になると考えられる。

### 参考文献

- 1) K. Iida et al., J. Magn. Soc. Jpn. **23**, 1093 (1999).
- 2) D. Seifert et al., J. Am. Ceram. Soc. **94**, 2109 (2011).
- 3) T. Waki et al., Mat. Res. Bull. **104**, 87 (2018).