

2013B1822

BL14B2

## 蛍光 XAFS によるフェライト磁石中に存在する微量不純物元素の 化学形態の解明

### Chemical State Analysis of Trace Impurity Elements in Commercial Ferrite Magnets by Fluorescent XAFS

藤井 達生<sup>a</sup>, 中西 真<sup>a</sup>, 坪井 禅<sup>b</sup>, 三島 泰信<sup>b</sup>, 大淵 博宣<sup>c</sup>, 本間 徹生<sup>c</sup>  
T. Fujii<sup>a</sup>, M. Nakanishi<sup>a</sup>, S. Tsuboi<sup>b</sup>, Y. Mishima<sup>b</sup>, H. Ofuchi<sup>c</sup>, T. Honma<sup>c</sup>

<sup>a</sup>岡山大学, <sup>b</sup>DOWA エフテック(株), <sup>c</sup>(公財)高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>Okayama Univ., <sup>b</sup>DOWA F-Tec Co. Ltd., <sup>c</sup>JASRI

化学物質規制の強化に伴い、不純物レベルの微量な化学物質についても、近年、その安全性の確認が迫られている。本研究では、蛍光 XAFS 測定により、フェライト磁石に含まれる微量不純物金属元素の化学形態を解明することで、その安全性の評価を行っている。その手始めとして、フェライト中に存在する Ni 不純物の蛍光 XAFS 測定を行い、Ni が六方晶フェライト格子中の Fe サイトに置換固溶していることを明らかにした。

キーワード： フェライト磁石、化学状態分析、微量不純物元素、蛍光 XAFS

はじめに：

酸化鉄を原料とするフェライト磁石は、希土類磁石に比べると非常に安価であるため、現在でもスピーカや汎用モータなどに数多く使用されている。しかし、フェライト磁石の原料となる工業用酸化鉄には、不純物として Cr や Ni などの遷移金属元素が 0.1 wt% 近く含まれており、Cr や Ni は第一種指定化学物質として有害性が指摘されている元素でもある。しかも Cr や Ni は、その化学形態によっては高懸念物質に指定された化合物もあることから、フェライト磁石中に含有される微量不純物元素についても、欧州の Reach 規制に代表されるような国内外の化学物質規制の動向を鑑みると、その濃度と化学形態によっては将来的に問題となることが危惧されている。そのためフェライト磁石メーカーでは、緊切の課題として、製品中に含まれる微量不純物元素の化学形態の解明を急いでいるが、X 線回折をはじめとする一般的な機器分析の手法では、そのような微量不純物元素の同定は不可能である。そこで本研究では、高い輝度を有する放射光を利用した Spring-8 での蛍光 XAFS 分析により、フェライト磁石中の不純物元素の化学状態分析を行うことを試みた。

実験方法：

分析した試料は、岡山県内に本社工場を持つフェライト粉専門メーカーの DOWA エフテック株式会社製のストロンチウムフェライト( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ )粉末成型体である。蛍光 XAFS 測定に先立ち、まず、フェライト成型体の蛍光 X 線分析の結果を表 1 に示す。その主たる構成元素は Sr、Ba、Fe、O であり、遷移金属不純物として Cr 0.07 wt%、Mn 0.47 wt%、Ni 0.02 wt%、Cu 0.03 wt%等を含んでいた。そこで今回の実験では、微量不純物元素の中でも、まず Ni に焦点を絞り、Ni K 吸収端の蛍光 XAFS 測定を実施した。測定は BL14B2 において QXAFS 法にて実施し、19 素子ゲルマニウム半導体検出器により Ni K $\alpha$  線のみを選択的にカウントするとともに、スペクトルの S/N 比向上のため時間の許す限り積算を繰り返した。測定系の光学配置は、BL14B2 の標準的なものを用いている。またフェライト成型体に加えて、ストロンチウムフェライトの Fe サイトを Ni と Ti で置換した  $\text{Sr}(\text{NiTi})\text{Fe}_{11}\text{O}_{19}$ 、Ni と Fe の酸化物である  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 、および Ni のみの酸化物 NiO の 3 種類の酸化物を参照試料として用意した。参照試料については透過 XAFS 測定とし、所定量を秤量後、BN (窒化ホウ素) 粉末と混合・プレス成型

表 1. 蛍光 X 線分析によるフェライト粉末成型体の元素分析結果 (wt%)

$\text{Al}_2\text{O}_3$	BaO	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	CaO	Cl	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	CuO	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	MnO	NiO	$\text{SiO}_2$	$\text{SO}_3$	SrO
0.03	1.46	0.27	0.03	0.04	0.07	0.03	87.63	0.47	0.02	0.04	0.04	9.86

したものを準備した。なお、当初の計画ではバッチの異なる 3 種類のスロンチウムフェライトについて蛍光 XAFS 測定を実施する予定であったが、試料中の Ni 濃度が約 0.02 wt% と非常に小さいため S/N 比の良い XAFS スペクトルを得るためには、1 試料あたり 1 シフト以上の積算時間を要してしまい、割り当てられた 2 シフトのビームタイムでは、1 試料の測定を行うのが精一杯であった。

### 結果と考察：

図 1 にスロンチウムフェライト成型体および各参照試料の Ni K 吸収端 XAFS スペクトルを重ねて示す。フェライト成型体中の Ni 不純物は、3 種類の参照試料と同じく、 $\text{Ni}^{2+}$  に典型的な吸収端エネルギーを示しており、不純物は  $\text{Ni}^{2+}$  の化学状態で存在していることが明らかとなった。加えてその微細構造を詳細に比較すると、フェライト成型体中の Ni 不純物の吸収極大位置は、NiO とはわずかにずれており、 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  または  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  中の Fe サイトを Ni で置換した  $\text{Sr}(\text{Ni,Ti})\text{Fe}_{11}\text{O}_{19}$  とほぼ完全に一致した。

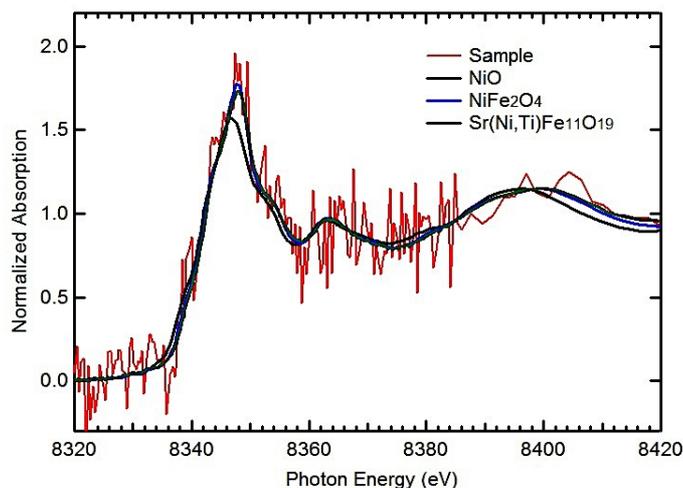


図 1. スロンチウムフェライト成型体および参照試料の Ni K 吸収端 XAFS スペクトル

ところで  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  は、図 2 に示すように、その結晶構造中に  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  と等価な構造ブロック（スピネルブロック(S-block)）を持つ。言い換えると、 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  と  $\text{Sr}(\text{Ni,Ti})\text{Fe}_{11}\text{O}_{19}$  のスペクトルの類似性から、Ni は  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  中のスピネルブロックの Fe サイトを置換していることを強く示唆している。よって、フェライト成型体中の Ni 不純物についても、Ni は  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  中の Fe サイトに置換固溶していると考えられ、その化学形態は、全米産業衛生政府専門官会議(ACGIH)の分類によると、ニッケル化合物の

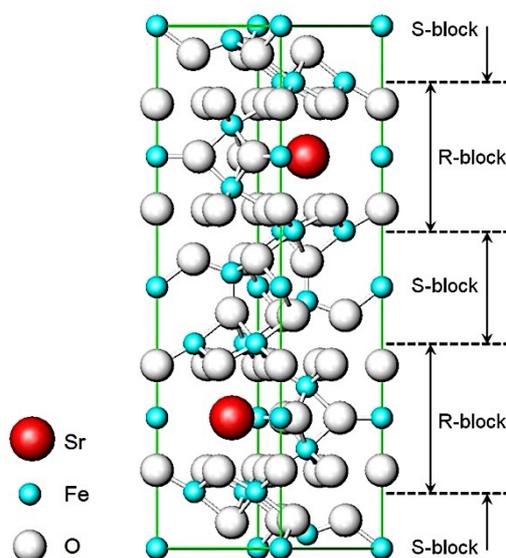


図 2. マグネトプラムバイト型フェライト( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ )の結晶構造

中でも比較的毒性の低い難溶性群に分類される。よって、フェライト成型体中の Ni 不純物が人に暴露される危険性は無視することができ、欧米における化学物質規制の対象には含まれないと判断できる。

**今後の課題：**

最後に、今後の化学物質規制の動向を考えた場合、微量不純物元素の化学形態の解明はますますその重要性が高まることが予想されており、今後は Cr、Mn など他の不純物元素に対しても同様に蛍光 XAFS 分析を適用していきたいと考えている。

©JASRI

---

(Received: April 24, 2014; Early edition: April 28, 2015; Accepted: June 29, 2015;  
Published: July 21, 2015)