

整理番号	2020-J-048	報告者氏名	松本 章宏
------	------------	-------	-------

研究課題名

湿式合成と CaH_2 による低温還元を利用した高磁気異方性磁性粉末材料の開発

<代表研究者>	機関名：国立研究開発法人 産業技術総合研究所	職名：上級主任研究員	氏名：松本 章宏
<共同研究者>	機関名：名古屋大学	職名：大学院生 (修士)	氏名：宮本 大也
	機関名：名古屋大学	職名：教授	氏名：小橋 眞
	機関名：	職名：	氏名：
	機関名：	職名：	氏名：

<研究内容・成果等の要約>

L1_0 構造の FeNi は、高磁気異方性 (c 軸方向に $1.3 \times 10^7 (\text{J/m}^3)$) を有するとともに、希少金属を含まず、耐熱性に優れるなどの特徴を有するため、次世代の高性能磁石として期待されている。 $\text{L1}_0\text{-FeNi}$ は 320°C 以下で存在する金属間化合物であり、通常の溶解材を熱処理する手法では、拡散速度が極めて遅いため、規則化が困難である。本研究の目的は、湿式法によりナノ Fe-Ni 水酸化物 (前駆体) を合成し、数百 $^\circ\text{C}$ 程度の比較的低温域で強力な還元力を有する水酸化カルシウム (CaH_2) を用いることにより、高磁気異方性 $\text{L1}_0\text{-FeNi}$ の創製を目指すものである。

前駆体合成手法として、①フェリハイドライト合成 (Fh)、② Fe(II) 塩化物合成 (FCL) の 2 手法を試みた。得られた前駆体粉を CaH_2 とともにガラス管に封入し、 $300^\circ\text{C} \times 10\text{h}$ 熱処理を行い、 FeNi 粉を得た。 FeNi 粉の磁気特性を調べたところ、Fh 粉の保磁力は $47[\text{Oe}]$ 、FCL 粉のそれは $359[\text{Oe}]$ と測定された。放射光を利用して構成相を調べたところ、FCL 粉には L1_0 の超格子反射を示すと思われる回折ピークが検出されたが、Fh 粉では全く観察されなかった。 Fe(II) 塩化物合成で得られた前駆体粉の方が、より Fe と Ni のナノ・原子レベルでの混合が優れていたため、 L1_0 規則相を促進したと思われる。

FCL 前駆体粉の合成では、溶液合成時に大気中の O_2 の巻き込みによって、 Fe(II) から Fe(III) に変化しやすい。 Fe(III) の形成は、 Fe と Ni のナノ・原子レベルの均質合成を妨げる。これを回避するために、前駆体合成から遠心分離・乾燥回収に至る過程を、雰囲気制御 (N_2) されたグローブボックス中で行うプロセスを検討した。本プロセスを用いて得られた FeNi 粉は $20 \sim 30[\text{Oe}]$ 高い保磁力を示した。現状実験器具・機器サイズの制約などのため、完全には O_2 を遮断できていないが、提案したプロセスで保磁力向上の可能性が示された。今回得られた知見に基づいて、次なるステップへと発展させたい。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

口頭発表

宮本 大也、小橋 眞、松本 章宏：“CaH₂による低温還元を利用したナノ Fe-Ni 粉の合成”、粉体粉末冶金協会 2020 年度秋季大会、オンライン、2020/10/29.

上記のほか、本研究課題にて得られた粉末合成プロセスと磁気特性との関連については、論文を作成中であり、研究期間終了後 1 年以内をめどに、ナノ材料プロセス関連の雑誌に投稿する予定である。

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

研究の目的

L1₀ 構造の FeNi は、高磁気異方性 (c 軸方向に $1.3 \times 10^7 (\text{J}/\text{m}^3)$) を有するとともに、希少金属を含まず、耐熱性に優れるなどの特徴を有するため、次世代の高性能磁石として期待されている。しかしながら、L1₀-FeNi は天然には鉄隕石中にしか存在しない。鉄隕石は惑星の内核のマントル中で、高温度の熔融状態から 46 億年の歳月をかけて極めてゆっくりとした冷却過程を経て生成されたと考えられている。Fe-Ni 二元系状態図において、Fe:Ni =50:50(at%)を中心にして数%程度の組成幅を有し、320°C以下でのみ安定に存在するため、拡散速度が極めて遅く、L1₀ 構造化に天文学的な時間を必要とする。これまでに、L1₀-FeNi の形成のために、中性子線、イオン照射など特殊な方法を用いれば局所的に形成できることが報告されるとともに、熱プラズマを利用して合成したナノ粒子を窒化脱窒化する手法が開発されてきた。

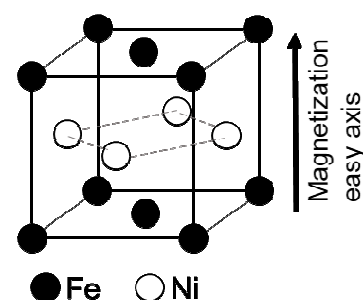


図1 L1₀-FeNi の結晶構造

一方、我々は、湿式合成した Fe ナノ酸化物粒子の表面をシリカで表面被覆し、この複合粒子を CaH₂ により低温還元したところ、均質単分散化に成功するとともに、飽和磁化を保持したまま、粒子自体の耐酸化性を大きく向上できることを明らかにしてきた。本技術では、CaH₂ が強力な還元力を有しており、通常行われる水素ガスを利用した還元 に比して、300°C以上低い温度で還元できることを特徴としている。前述したように、L1₀-FeNi は 320°C以下で存在する金属間化合物であり、通常の溶解材を熱処理する手法では、拡散速度が遅いため、規則化は極めて困難である。これに対して、湿式法によりナノ Fe-Ni 水酸化物を合成し、CaH₂ を用いて 320°C以下で強力的に還元すれば、前駆体中の酸素が還元されて H₂O を形成して排出される際に、酸素の位置が原子空孔となり、これが原子拡散を促進すると期待される。

本研究の目的は、湿式法によりナノ Fe-Ni 水酸化物 (前駆体) を合成し、これを我々独自の手法である、水酸化カルシウム(CaH₂)による低温還元技術を用いることにより、L1₀-FeNi の創製を目指すものである。

研究経過

予備研究の段階で、低温での L1₀ 規則化を促進するポイントは、前駆体合成において、(1)ナノ・原子レベルでの Fe と Ni の均質分布、(2)Fe(II)の安定化が重要であるという知見が得られている。これら知見に基づいて、本研究では前駆体合成手法として、①フェリハイドライト合成、②Fe(II)塩化物合成の 2 手法を試み、CaH₂還元を行った FeNi 粉の構成相と磁気特性を調べるとともに、得られた特性の要因を考察した。また、Fe(II)の安定化のために、グローブボックス中を不活性雰囲気(N₂)にして、Fe(II)塩化物合成による前駆体合成を試みた。

これらの過程で、原料の試薬や合成に用いる器具を購入した。前駆体合成の溶液におけるパラメータをモニタリングするために、酸化還元電位計、pH 計を購入した。前駆体溶液の合成、その乾燥の際の酸化を抑制するために、グローブボックス内を雰囲気制御(N₂)した。そしてグローブボックス内で合成された粉末を分離回収するために、小型の遠心分離器を購入した。L1₀規則相の有無をラボスケールの X 線回折装置で検出することは困難であるため、放射光を利用した X 線回折を行うことができるあいちシンクロトロン光センターのビームラインを利用した。

結果と考察

(1) 前駆体粉の合成と CaH_2 還元粉の磁気特性

本研究では、前駆体合成手法として、以下の2種類の方法を選択した。

1) フェリハイドライト経由合成(Fh)

原子欠陥の多いアモルファス構造の粒子を作製し、熱処理時の原子拡散を促すことを目的とした合成手法である。フェリハイドライトとは低い結晶度を持つ鉄系の金属水酸化物コロイドの一種である。特定の電位-pH域で合成することができ、この水酸化鉄のFeサイトに対して、Niを置換させることで結晶性の低いFe,Ni水酸化物の合成を目指すものである。

2) 鉄(II)塩化物利用合成(FCL)

Fe^{2+} 、 Ni^{2+} を均等に固溶させた粒子を作ることを目的とした手法である。 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ から Ni^{2+} 、 Fe^{2+} を含む酸性溶液を調整し、両方のイオンが同時に存在できる溶液濃度、pH、ORP(酸化還元電位)を調整しながら共沈反応を起こすことで、Fe/Ni比の1:1に近い粒子の合成を目指すものである。

還元方法として CaH_2 による封入還元を行う理由は、低い温度域での熱処理ができるからである。FeNiのL1₀相は規則-不規則転移温度である320°C以下で安定であるため、熱処理は320°C以下で行う必要がある。また、高温での熱処理の場合、粒子の著しい凝集が生じてしまう。それらの問題を解決するのが CaH_2 による低温還元である。金属の酸化および酸化物の還元反応の自由エネルギーが図示されたエリンガム図から、各反応の起こる温度と還元雰囲気分圧比を求めることができる。これによると、雰囲気中の H_2 分圧を高くし、 H_2O 分圧を低くすることで低い温度域で還元反応を進行させることができることがわかる。FeNiの前駆体粉の熱処理時に予想される反応式を(a)、(b)に示す。まず熱処理時の昇温によって水酸化物が脱水されることによって管内に H_2O が生じる(a)。その H_2O が CaH_2 と反応することで H_2 を発生させることができる(b)。試験管内に十分量の CaH_2 を封入することで以上の反応を進行させ、管内の $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 分圧比を高めることができる。それによって数百°C程度の低温においても数千°C程度の水素ガスに匹敵する還元力を有することが期待される。

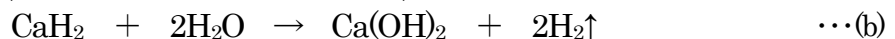


図2に、前駆体粉ならびに CaH_2 還元粉のX線回折(Cu-K α)の結果を示す。

図2(a)から、Fh前駆体粉ならびにFCL前駆体粉ともに、 $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ が主相であることがわかる。なお、Feを含む相の明瞭なピークが観察されないため、NiサイトにFeが固溶した $(\text{Fe,Ni})(\text{OH})_2 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ であると推察される。また、図2(b)から、 CaH_2 還元したFh還元粉、FCL還元粉いずれも、少量のBCCを含むFCCを主相とした構成であった。

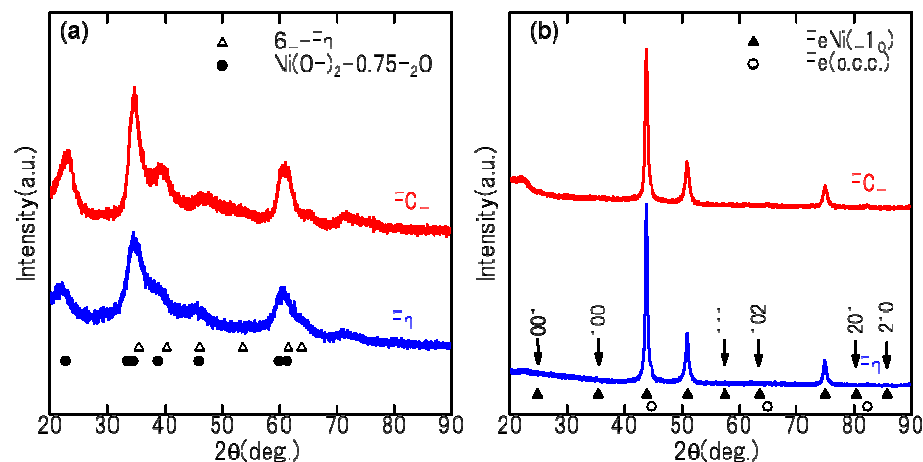


図2 前駆体粉(a)と CaH_2 還元粉(b)のX線回折図形(Cu-K α)

VSMにより、CaH₂還元 Fh 粉、CaH₂還元 FCL 粉の保磁力はそれぞれ 47[Oe]、359[Oe]と測定された。これまでに L1₀-FeNi の保磁力は 1700[Oe]と報告されている(規則度 0.4)。本研究で得られた CaH₂還元 FCL 粉も L1₀を形成している可能性がある。しかしながら、図 2(b)にて矢印で示した超格子反射を示すピーク強度は、最強ピーク強度に比して 1/1000~6/1000 程度であるため、通常用いられる X 線回折装置で検出することが極めて困難である。そこで、放射光を利用して検出を試みたところ、超格子反射 001 などでピークが観察された(7.11keV、図 3)。これは、CaH₂還元 FCL 粉では L1₀規則相が含まれることを示唆しており、このことが、保磁力発現の要因であると思われる。Fe(II)塩化物合成で得られた前駆体粉の方が、より Fe と Ni のナノ・原子レベルでの混合が優れていたためと推察される。しかしながら、同定できていない回折ピークも含んでいるため、今後さらに詳細な解析を行う予定である。

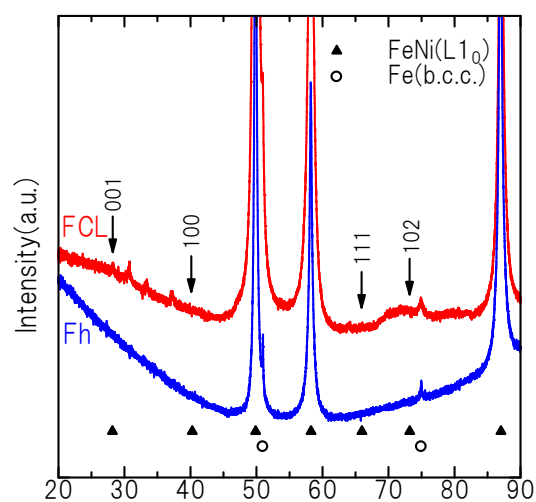


図3 前駆体粉(a)とCaH₂還元粉(b)のX線回折図形(放射光利用)

(2)Fe(II)安定化のための雰囲気制御の試み

(1)で行った FCL 前駆体粉の合成では、溶液合成時に大気中の O₂ を巻き込むことによって、Fe(II)から Fe(III)に変化しやすい。Fe(III)への変化は、Fe と Ni のナノ・原子レベルの均質合成を妨げる。これを回避するために、前駆体合成から遠心分離と乾燥回収に至る過程を雰囲気制御(N₂)されたグローブボックス中で行うプロセスを検討した。

今回用いたプロセスは、ステップ1:前駆体粉の反応合成過程、ステップ2:遠心分離による粉末回収の2段階で行った(図4)。これは、用いたグローブボックスの中に設置できる器具、機器のサイズ制約があるためである。



図4 雰囲気制御したグローブボックスでの前駆体合成プロセス

図5にN₂導入時間とグローブボックス内の酸素濃度の関係を示す。5L/minの流量にて導入したところ、150分以上で0.1%以下となった。この条件下にてステップ1とステップ2を経由して合成した前駆体粉をCaH₂還元して保磁力を測定したところ、20~30[Oe]程度向上する結果が得られた。現状2段階のステップを経るため、完全には酸素と遮断できていない。今回得られた知見に基づいて、次なる研究へと発展させたい。

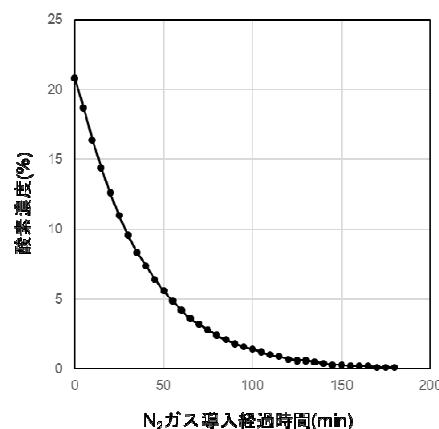


図5 N₂導入時間と酸素濃度の関係