

令和 6 年 6 月 12 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04704

研究課題名（和文）金属水素化物による低温還元を利用した高磁気異方性ナノ磁性粉末材料の開発

研究課題名（英文）Development of Nano-magnetic Powder Materials with High Magnetic Anisotropy Using Low-temperature Reduction with Metal Hydrides

研究代表者

松本 章宏（Matsumoto, Akihiro）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員

研究者番号：20358047

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：金属水素化物の有する強力な還元力を利用して、低温域でのみ相安定な高磁気異方性 L10-FeNi を合成することを目的とする。前駆体の合成手法と L10 規則化に与える合金元素添加の効果について検討した。その結果、Fe(II) 塩化物を出発原料として共沈法により前駆体粉を合成するとともに、Mn を添加することにより保磁力が向上し、L10 規則化を促進できる可能性があることがわかった。また、CaH₂/前駆体粉の重量比を増すと、H₂/H₂O 分圧比が増加するため、MnO の還元を容易にし、L10 規則化を促す可能性があることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

L10 構造の FeNi 合金は、高磁気異方性を有し、希少金属レスで耐熱性に優れるため、モーター用磁石としての実使用温度域において、Nd-Fe-B 磁石に匹敵する次世代の高性能磁石として期待されている。しかし、320℃以下でのみ安定に存在する物質であり、拡散速度が極めて遅く、通常的手法では極めて合成が困難であった。本研究は、汎用的な合成手法により前駆体を合成し、我々が有する金属水素化物を利用した低温還元技術を用いることによって、困難であった L10-FeNi 合成の実現を目指すチャレンジングな研究である。適切な合成手法と元素添加によって L10 規則化を促す可能性を示すことができた点で意義があると考えられる。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this study is to synthesize high magnetic anisotropy L10-FeNi, which is stabilized phase only at low temperatures, by utilizing the strong reduction ability of metal hydrides. The synthesis method of the precursor and the effect of additive elements on L10 ordering of Fe-Ni alloys were investigated. As a result, it was found that the precursor powder can be synthesized by coprecipitation using Fe(II) chloride as the starting material, and that the coercive force can be improved by adding Mn, leading to the promotion of L10 ordering. As the increase of the weight ratio of CaH₂/precursor powder increases the ratio of H₂/H₂O partial pressure, the reduction of MnO may be facilitated, resulting in the promotion of L10 ordering.

研究分野：材料科学

キーワード：金属水素化物 高磁気異方性 低温還元 保磁力 FeNi 合金

1. 研究開始当初の背景

L1₀ 構造を有する FeNi 合金は、高磁気異方性を有し、希少金属レスで耐熱性に優れるため、100°Cを超える高温域（モーター用磁石としての実使用温度域）において、Nd-Fe-B 磁石に匹敵する次世代の高性能磁石として期待されている。L1₀-FeNi は天然には鉄隕石中にしか存在せず、天文学的な時間を経て生成する物質であり、実験室レベルでは中性子線照射、イオン照射など特殊な方法で局所的に形成できることが報告されてきた。Fe-Ni 状態図上では Fe:Ni=50:50(at%) を中心として数%程度の組成幅を有するが、320°C以下でのみ安定に存在する物質であり、拡散速度が極めて遅く、通常的手法では極めて合成が困難であった。

一方、我々は金属水素化物を用いた酸化物の低温還元技術を有している。金属水素化物の一つである CaH₂ は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と比べて、300°C以上低い温度で還元できることを特徴としている。本技術を用いれば、拡散速度が極めて遅い 320°C以下の温度領域での Fe や Ni の拡散、そして L1₀ 規則化の促進が期待される。

2. 研究の目的

本研究は、湿式法により合成した Fe-Ni 前駆体粉（酸化物等）を、強力な還元力を有する“金属水素化物による低温還元技術”を利用して、規則相として安定な上限温度以下で十分な拡散現象を確保しつつ、高い規則度を有する L1₀-FeNi の実現を目指して行うものである。

3. 研究の方法

上記の目的を実現するために、以下の二点を試みた。

(1) Fe と Ni のナノ・原子レベルで均質分布を実現する合成手法の検討

湿式法による Fe-Ni 前駆体粉の合成手法として、以下の 4 手法を検討した。①塩化物蒸留法、②水熱合成法、③共沈法 (Fe(III) 塩化物利用)、④共沈法 (Fe(II) 塩化物利用)。

(2) L1₀ 構造を安定化させる合金元素の検討

Ab initio calculation、Thermo-calc などから L1₀ 構造を安定化させる効果的な合金元素として Ti、Mn を選定した。

なお、CaH₂ による還元は次のようにして行った。各湿式法により合成された前駆体粉 (Fe-Ni 酸化物粉あるいは水酸化物粉) 40mg と CaH₂ 粉 200mg を、Ar 雰囲気グローブボックス中にて、乳鉢にて十分混合した。混合粉を、一端を閉じたガラス管 (内径 6×外径 10×200mm 長さ) に入れて開放端をシーリングテープにて封止した。グローブボックスから取り出した後、開放端からシーリングテープを取り除き真空引きしながら、バーナーで加熱して封じ切った。これを熱処理炉にて 300°C×10h 加熱することにより還元処理した。還元後室温にて取出し、メタノール等にて洗浄乾燥後、試料粉末を得た。

4. 研究成果

(1) Fe と Ni のナノ・原子レベルで均質分布を実現する合成手法の検討

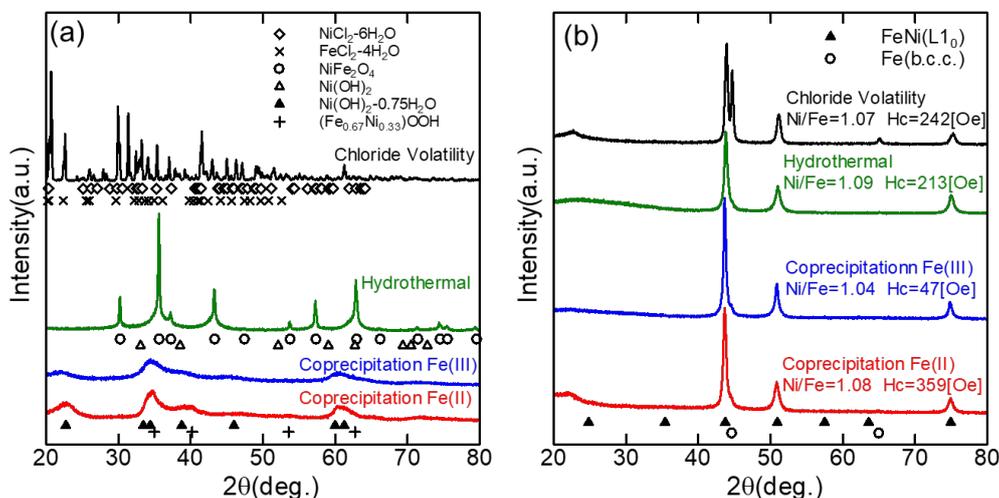


図1 各手法で合成された前駆体粉(a)と CaH₂還元粉(b)の X線回折の結果

図 1(a)に示すように、各手法で合成した前駆体粉の構成相は、塩化物水合物、酸化物、水酸化物からなる複数の相から構成され、手法ごとに特徴が見られた。共沈法で作製した粉末は、5-10nm 程度の微細な結晶粒から構成されていた。これら前駆体粉を CaH_2 還元すると、いずれも fcc を主相とする粉末が得られた。水熱合成、共沈法で合成した粉末は、わずかに bcc が混在するのに対して、塩化物蒸留法で合成した粉末は、bcc 相が明瞭に観察された。L1₀ 規則化が進行すると、保磁力が大きくなることがわかっている。VSM を用いて、各手法から得られた還元粉の保磁力を測定したところ、Fe(II) 塩化物を出発原料として共沈法により合成した粉末の保磁力が最も高くなる

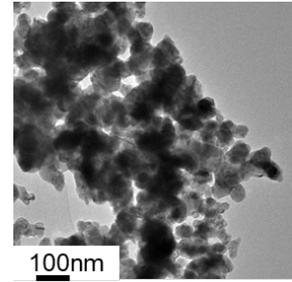


図 2 共沈法(Fe(II))合成- CaH_2 還元粉の TEM 像

(2) L1₀ 構造を安定化させる合金元素の検討

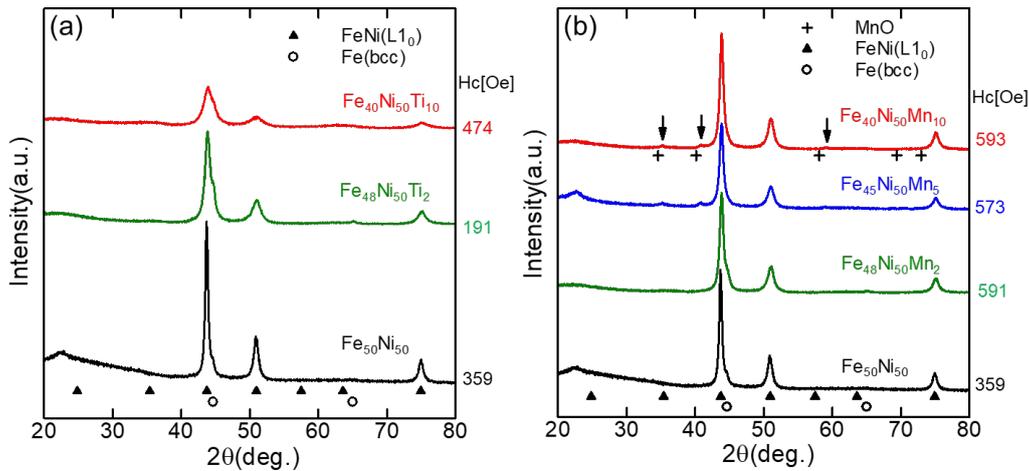


図 3 Ti 添加還元粉(a)と Mn 添加還元粉(b)の X 線回折と保磁力

図 3 に Ti 添加還元粉と Mn 添加還元粉の X 線回折と保磁力を示す。無添加に比して添加還元粉の保磁力は増加した。Ti 添加量が増加すると保磁力が増加するが、結晶粒径の微細化に起因すると思われる。一方、Mn 添加により大きく保磁力が増加した。また $c/a=1.001$ となり c 軸方向に結晶が正に歪む傾向が観察された (表 1)。なお、L1₀-FeNi の $c/a=1.0036-1.007$ と報告されている [1]。ただし、Mn 量の増加に伴って、MnO と思われるピークが観察された。エリンガム図によると、FeO や NiO に比して MnO は安定な酸化物であり、 CaH_2 による還元が不十分と考えられる。そこで、 CaH_2 / 前駆体粉の重量比を変えて還元を行った。重量比を増すことによって、 H_2 量が増加し、結果として $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 分圧が増加することとなり、MnO の還元が促進されることが期待される。その結果、 CaH_2 / 前駆体粉の重量比が増すと、保磁力が増加する傾向が見られた (図 4)。ガラス強度を考慮すると、これ以上重量比を増すことは困難であり、より高強度の材料を用いた封入が必要になるとと思われる。本研究から、L1₀-FeNi が形成されたという明確なエビデンスは得られなかったものの、これを足掛かりにして、さらに研究が進展することが期待される。

表 1 Mn 添加還元粉の X 線回折と保磁力

	Coercivity [Oe]	Lattice Constant [Å]		
		a	c	c/a
Base	359	3.5795	3.5790	0.99986
Mn-10	573	3.5796	3.5832	1.0010
Ti-10	474	3.5781	3.5765	0.99950

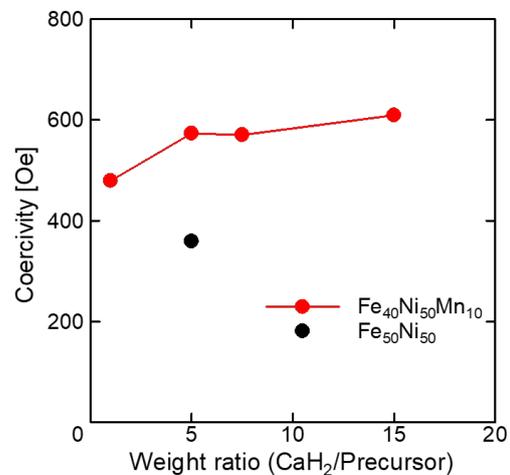


図 4 Mn 添加還元粉の保磁力と CaH_2 / 前駆体粉重量比の関係

参考文献

[1] M. Kotsugi et. al., J. Phys. Condens. Matter, 26(2014)064207.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------