

令和元年6月3日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04322

研究課題名(和文)炭素・酸素を格子間に共侵入させた高飽和磁化軟磁性Feナノ粒子の合成

研究課題名(英文) Synthesis of high saturation magnetization Fe nano soft magnetic nanoparticles with interstitial solid solution of Carbon and Oxygen

研究代表者

飛世 正博 (TOBISE, Masahiro)

東北大学・工学研究科・学術研究員

研究者番号：30766762

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究において、ガス反応条件を詳細に検討することにより平衡状態図におけるFeに対するCの固溶限0.02 wt%大きく上回る量のCを格子間に侵入させることに成功しFe₁₆(N,C)₂ナノ粒子を得ることができた。保磁力H_cは1000 Oeから200 Oe程度まで低下し、ソフト磁性発現の可能性が示された。またC量の増加とともにO量も増加すること等が明らかになった一方Oの存在サイトを明らかにするまでには至らなかった。ガス反応条件により大きくC、O量が変化しそれが磁気特性に影響を与えるので、そのメカニズム解明と含有量制御が今後の課題である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究において、Feに対するCの固溶限0.02 wt%を大きく上回るC量を導入することに成功し、H_cを低下できることを示した。従来、C導入は600 程度の温度でガス浸炭させるか、約1200 から急冷しマルテンサイト変態を利用する方法によっていたが、新たに200 以下の低温でCをFeに導入できる方法を見出した意義は大きい。実用ソフト磁性材料となるためにはO量を低減しさらなる低H_c化が必要であるが、ソフト磁性実現のための一つの可能性を示すことができたと考えている。ガス反応プロセスの観点からはCやOの挙動をさらに追及することによって、新しい物質合成方法の提案につながると期待される。

研究成果の概要(英文)：We succeeded in letting the solid solution limit 0.02 wt% greatly more than C for the Fe invade it between lattices by examining gas reaction conditions in detail, and in this study, we was able to get Fe₁₆(N,C)₂ nanoparticles. I was able to reduce coercive force H_c from 1000 Oe to 200 Oe. But it was revealed that the quantity of O increased with N remaining behind, with increase in quantity of C. Because N, C, quantity of O greatly change by gas reaction conditions, and it affects the magnetic characteristic. Mechanism elucidation and content control are remain to be solved.

研究分野：磁性材料

キーワード：ハード磁性材料 永久磁石 磁気異方性 保磁力 炭化 窒化 窒化鉄

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

"-Fe₁₆N₂はFeの格子間位置に窒素が侵入した濃度11 at%の準安定化合物である。当時我が国はレアアース危機に直面していたため、この物質の永久磁石化に向けて技術開発が開始された。一方、基礎的な研究も行われ、その中で本申請の分担研究者である佐久間は、理論計算によって窒素を炭素で置換すると磁気異方性が0に近くなること(軟磁性)、酸素で置換すると磁気異方性が高くなること(硬磁性)を示した。実際に"-Fe₁₆N₂の窒素を炭素や酸素で置換することが可能であるか、さらにそのような物質が合成されたならばいかなる磁性を示すか、学術的に大きな興味もたれるとともに、応用の観点からは窒素、炭素および酸素等のユビキタスな元素による高飽和磁性材料としての可能性を実証することが期待されていた。

2. 研究の目的

磁気特性の理論計算結果を踏まえてFe₁₆C₂およびFe₁₆O₂、ならびにCあるいはOを希薄に含むFe_{100-y}X_y (X=C, O: y<11 at%)の合成方法の検討を行う。これらの一連の研究を通じて侵入型元素がFe合金の磁気特性に及ぼす影響の磁気物性の理解を深めるとともに、高性能磁性材料の設計指針を導く。最終的にはC、Oを共添加したFe-(C,O)合金によって、ユビキタスな元素による高飽和磁化軟磁性材料の実現を目指す。

3. 研究の方法

Cを希薄に導入させるために、C含有ガスにH₂やN₂等のガスと混合させて'カーボンポテンシャル(平衡炭素濃度)'を低くしFe₃C等の炭化物を生成させないようにすることを試みる。さらにFe粒子表面に対するガス吸着がCの侵入に対して影響を与えているとも考えられるので、その吸着力を変えるためにガス種をCH₄のみならずCOやC₃H₈等に変えて検討する。Oを導入させるためには、反応時にフローさせるH₂ガス中のH₂O量(露点)を変えることによって、格子間に侵入させることを試みる。結晶構造解析はX線回折法により、磁気特性は振動試料型磁力計およびトルク磁気メータによって評価する。

4. 研究成果

初年度は200 以下の低温においてFe格子間にCを希薄に侵入させることが可能な浸炭条件を見出すために、CO等のC含有ガスにH₂やN₂等のガスと混合させてカーボンポテンシャル(平衡炭素濃度)、反応温度、時間等を種々かえて検討した。格子間に導入するためには反応温度をなるべく低くしFe₃Cの生成を抑制することが必要であるが、あまり低いと反応そのものが起こらないためカーボンポテンシャルを高くした。その結果、非常に限られた条件下においてのみCを0.1 wt%程度まで侵入させることが可能なことを見出した。従来、C導入は600 程度の温度でガス浸炭させるか、約1200 から急冷しマルテンサイト変態を利用する方法によっていたが、新たに200 以下の低温でCをFeに導入できる方法を見出すことができた。

次年度は引き続きそのC導入条件を検討するとともに、光電子分光分析(XPS)や透過電子顕微鏡(TEM)を用いて、Feナノ粒子におけるC分布や存在形態について解析を行った。図1にXPSによるFeナノ粒子の表面からのCおよびOの濃度分布測定結果を示した。CおよびOはナノ粒子の表面から内部に向かって徐々に濃度が低くなっていることがわかった。図2にこのC含有ナノ粒子のTEM像を示した。10 nm程度の幅を持つ双晶の形態を示している。まだナノ粒子内でのC分布が存在する状態なので、磁気特性のC量依存性は明確になっていないが、分布があっても保磁力H_cは低下する傾向を示す。Oの導入についても、ガス反応条件を変えて検討した。TEMからは、表面5 nm程度の酸化層が生成されていることがわかった。XPS分析からOはナノ粒子表面から内部に向かって徐々に低下する濃度勾配をもって存在していることがわかったものの、明確に酸化層としては検出されておらず、Oの存在形態について今後の詳しい解析が必要となっている。

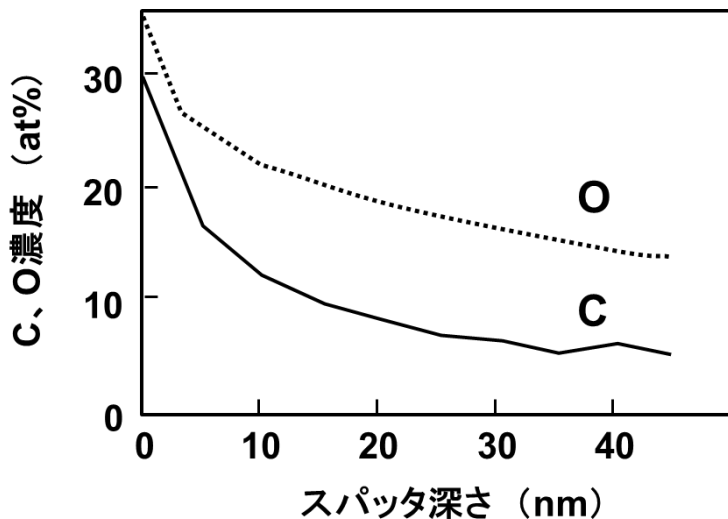


図1 CとOの粒子深さ方向濃度分布

最終年度はCをより多く導入するため反応ガス種、反応時間、反応温度を変えて100条件を超えるガス反応実験を行った。その結果、Cを3 wt%まで導入することに成功し、保磁力 H_c は1000 Oeから200 Oe程度まで低下させることができた。ただしC量の増加とともに0量も増加してしまい、それがまだ H_c を高止まりさせている要因になっていると推察している。0量を低減するために水素中還元時の温度を変えてみたところ約100 Oeまで低下させることができた。しかしながら還元温度が高いとC量も減少してしまうことがわかった。図3に $Fe_{16}N_2$ ナノ粒子とCを含有した $Fe_{16}(C,N)_2$ ナノ粒子の回転ヒステリシス損失 W_r の解析結果を示した。この W_r の磁場無限大における外挿点から H_k^{ptc} を求めた。異方性磁界に相当する H_k^{ptc} は $Fe_{16}N_2$ も $Fe_{16}(C,N)_2$ もほぼ同じ15 kOeを示したが、スイッチングフィールド磁界はそれぞれ2500 Oe、3000 Oeとなった。これは $Fe_{16}(C,N)_2$ の組織の不均一性が反映されたものと考えている。本研究において、Feに対するCの固溶限0.02 wt%大きく上回るC量を導入することに成功し H_c を低下できることを示した。実用ソフト磁性材料となるためには0量を低減しさらなる低 H_c 化が必要であるが、ソフト磁性実現のための一つの可能性を提示できた。ガス反応プロセスの観点からはCや0の挙動を明らかにし、新しい物質合成方法を構築していく端緒とすることができた。

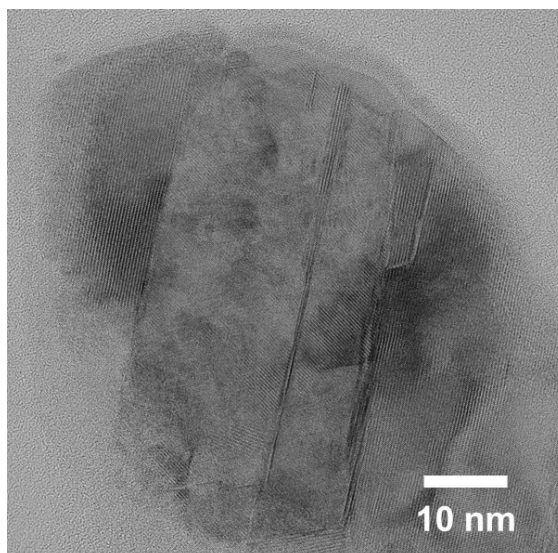


図2 C含有Feナノ粒子のTEM像

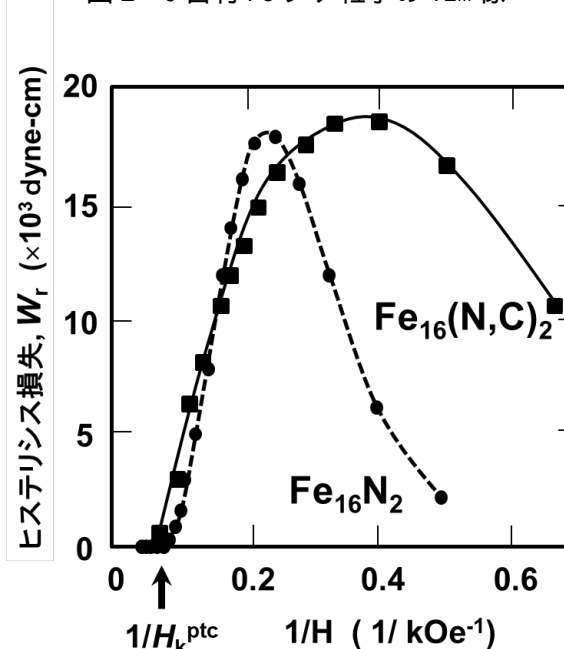


図3 $Fe_{16}N_2$ と $Fe_{16}(N,C)_2$ の回転ヒステリシス損失解析

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

Masahiro Tobise, Shin Saito, Masaaki Doi, Challenge to the synthesis of " $(Fe,Co)_{16}N_2$ nanoparticles obtained by hydrogen reduction and subsequent nitrogenation starting from $-(Fe,Co)OOH$, AIP Advances JMI2019、査読有、2019、035233

Masahiro Tobise, Tomoyuki Ogawa, Shin Saito, Morphology and magnetic properties of " $Fe_{16}N_2$ nanoparticles synthesized from iron hydroxide and iron oxides, The Journal of the Magnetics Society of Japan、査読有、41巻、2017、pp.58-62、DOI : org/10.3379/msjmag.1704R003.

〔学会発表〕(計9件)

Masahiro Tobise, Challenge to the synthesis of " $(Fe,Co)_{16}N_2$ nanoparticles obtained by hydrogen reduction and subsequent nitrogenation starting from $-(Fe,Co)OOH$, 2019 Joint MMM-Intermag Conference、2019年

Masahiro Tobise, Synthesis and magnetic properties of " $(Fe,Co)_{16}N_2$ nanoparticles obtained hydrogen reduction of $-(Fe,Co)OOH$ and subsequent nitrogenation, The 5th International Conference of Asian Union of Magnetics Societies (ICAUMS 2018)、2018年

飛世正博、 $-(Fe,Co)OOH$ を出発原料とした還元窒化プロセスによるセミハード " $(Fe,Co)_{16}N_2$ ナノ粒子作製の試み、第42回日本磁気学会学術講演会、2018年

Masahiro Tobise, Magnetic properties of " $Fe_{16}N_2$ nanoparticles synthesized from various iron hydroxide and iron oxides, Invited talk, International Union of Materials Research Societies International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2017)、2017年

Masahiro Tobise, Morphology and magnetic properties of " $Fe_{16}N_2$ nanoparticles

synthesized from iron hydroxide with various kinds of shape、IEEE International Magnetism Conference 2017 (Intermag 2017)、2017 年
Masahiro Tobise、Rotational hysteresis loss analysis for SiO₂ coated Fe₁₆N₂ nanoparticles assembly、The 4th International Symposium on Advanced Magnetic Materials and Applications (ISAMMA 2017)、2017 年
飛世正博、SiO₂ で表面被覆した Fe₁₆N₂ ナノ粒子の回転ヒステリシス損失解析、第 41 回日本磁気学会学術講演会、2017 年
飛世正博、-FeOOH を用いて作製した Fe₁₆N₂ 磁性ナノ粒子の磁気特性、第 40 回日本磁気学会学術講演会、2016 年
Masahiro Tobise、Rotational hysteresis loss analysis for randomly oriented -Fe₁₆N₂ nanoparticles assembly、International Conference of the Asian Union of Magnetic Societies (ICUAMS 2016)、Invited Talk、2016 年

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：佐久間 昭正

ローマ字氏名：SAKUMA Akimasa

所属研究機関名：東北大学

部局名：工学研究科

職名：教授

研究者番号 (8 桁) : 30361124

(2)研究分担者

研究分担者氏名：斉藤 伸

ローマ字氏名：SAITO Shin

所属研究機関名：東北大学

部局名：工学研究科

職名：教授

研究者番号 (8 桁) : 50344700