

令和元年6月18日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K04900

研究課題名(和文) 強磁力な新規ナノコンポジット型フェライト磁石の開発

研究課題名(英文) Development of new nanocomposite-type ferrite magnets yielding strong magnetic force

研究代表者

山室 佐益 (YAMAMURO, SAEKI)

愛媛大学・理工学研究科(工学系)・准教授

研究者番号：10402653

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：Fe₀相の共析反応を利用して、フェロ磁性金属(Fe)とフェリ磁性スピネル酸化鉄(Fe₃O₄)をナスケールで複合化したフェライト基ナノコンポジット磁性体を作製した。固相プロセスにより作製したナノコンポジット磁粉は室温においてFe₃O₄単相よりも大きな磁化(100 emu/g超)を示し、高飽和磁化を有するFe相が寄与している結果を得た。また、ナノコンポジット粉末は2種類の磁性相から構成されているにもかかわらず単相のような磁化曲線を示し、両相間での磁気結合の存在が示唆された。Co添加により保磁力が増大したことから、結晶磁気異方性の大きなCoフェライトが形成されたことが確認された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Fe₀の共析分解により得られたFeとスピネルフェライトからなるラメラ複合組織が、ナノコンポジット磁石として機能する可能性について示した。特にCo添加の結果からは、構成酸化物相であるスピネルフェライト相を自在に置き換えることができる可能性を示すことができた。スピネルフェライトは構成金属イオンを別種の金属イオンで置換することにより磁気特性を多彩に制御できることから、各種スピネルフェライトとFeからなるナノコンポジット作製の新たな手法を提示することができた。

研究成果の概要(英文)：By employing the eutectoid decomposition of Fe₀, we have fabricated ferrite-based magnetic nanocomposites consisting of a lamellar nanostructure of a ferromagnetic metal (Fe) and a ferrimagnetic spinel ferrite (Fe₃O₄). It was found that the room-temperature magnetization measurements for nanocomposite powders prepared by a solid-phase process gave rise to a high saturation magnetization above 100 emu/g, which is larger than that of single-phase Fe₃O₄. Such high magnetization is ascribed to the presence of the Fe phase, which has a large saturation magnetization. A smooth magnetization curve with single-phase-like behavior was observed for nanocomposite specimens despite the coexistence of two magnetic phases, suggesting that the two phases could be magnetically exchange-coupled. The addition of cobalt resulted in an enhanced coercivity, indicating the formation of cobalt ferrite with a high magnetocrystalline anisotropy.

研究分野：ナノ材料

キーワード：ナノコンポジット スピネルフェライト 共析反応 固相プロセス 液相プロセス 磁性材料 粉末 ナノ粒子

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

1. 研究開始当初の背景

近年、強磁力な新磁石材料の開発が望まれている。その一手法として、軟磁性相と硬磁性相をナノスケールで複合化し、両相を磁氣的に結合させたナノコンポジット磁石が挙げられる。代表例は希土類磁石であり、軟磁性金属である α -Fe相と硬磁性化合物のネオジム磁石主相である $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相からなるナノコンポジット磁石の開発が活発に試みられている。本材料は、 α -Fe相の高い飽和磁化と $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の大きな結晶磁気異方性という双方の利点を兼備するように設計されている。一方、現在最も広範に使用されている磁石は安価で低特性な酸化鉄ベースのフェライト磁石であるが、希土類磁石に比べてその注目度は低い。フェライト磁石は完全酸化物により構成されているため、原理的には飽和磁化は低く、強磁力化することは難しい。強磁力の起源となる磁性金属(主に α -Fe)と複合化することができれば、磁気特性の向上を図ることができる。多大な使用実績を誇るフェライト磁石の特性を改善する実用的ニーズは高く、広い波及効果が期待されている。

2. 研究の目的

本研究は、先述したナノコンポジット磁石の概念に基づき磁性金属と磁性酸化鉄をナノコンポジット化して、フェライト磁石を強磁力化することを目指すものである。その際、構成相間における磁気結合を有効に作用させるためには、軟磁性相の両側から硬磁性相でサンドイッチするようなナノスケールの複合組織を形成することが望ましい。この点に関して研究代表者らは、Fe-0 平衡状態図をもとに、570 以上の高温相として存在する Fe0 を共析反応に基づいて相分解(共析分解)することにより、 α -Fe と Fe_3O_4 からなるナノスケールのラメラ複合組織が形成されることに着目した(図1参照)。本研究では、 α -Fe/ Fe_3O_4 ナノコンポジットの形成に必要な組成・組織制御のための各種要素技術(Fe0 相形成条件の抽出、共析分解条件の最適化、金属鉄/酸化鉄ラメラ複合組織の制御)を構築することを目指した。また、フェライト磁石をナノコンポジット化することにより、磁石特性の向上が可能なることについて検証した。

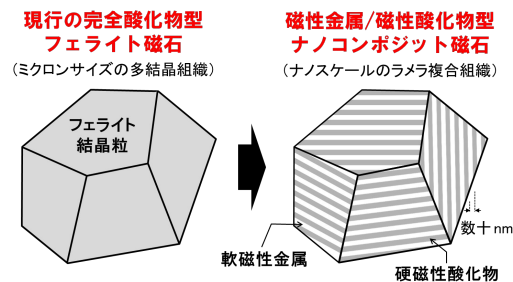


図1. ラメラ複合組織を有する磁性金属/磁性酸化物型ナノコンポジット磁石の概念図。

3. 研究の方法

本研究では、Fe0 相の共析分解を利用して、金属鉄/酸化鉄からなるラメラ複合組織の形成を試みた。試料作製方法としては、ミクロンサイズの原料粉末間の固相反応に基づく固相プロセスならびに溶液中でのナノ粒子合成に基づく液相プロセスを用いた。両プロセスにより非平衡な Fe0 相を形成後、加熱して共析分解することにより、金属鉄/酸化鉄ラメラ複合組織を形成した。両プロセスにおいて、Fe0 形成条件の最適化、Fe0 の共析分解による α -Fe/ Fe_3O_4 ラメラ複合組織形成条件の最適化、Co 添加による磁気特性改善に取り組んだ。以下、具体的な実験方法について記す。

(1) 固相プロセスによるナノコンポジット磁粉の作製

ミクロンサイズの Fe および Fe_3O_4 粉末を所定の組成比(Fe:O = 48:52~50:50)で混合した後、ペレット状に加圧成形した。この圧粉体を石英管に真空封入後、高温焼成(加熱温度 600~800、加熱時間 10~30 h)して固相拡散を促進することにより Fe0 粉末を作製した。得られた Fe0 圧粉体を再加熱(加熱温度 300~550、加熱時間 10 h)することにより共析分解させた。

また Co 添加する場合には、Co 供給源として Co0 粉末を用いた。共析組成近傍の原子組成比((Fe+Co):O = 49:51)となるように金属元素の総量(Fe+Co)を固定した上で、Fe と Co の比率を変えて Fe、 Fe_3O_4 および Co0 粉末を混合した。Fe と Co の原子組成比は 10:0~8:2 とした。成形した混合粉末の圧粉体を石英管に真空封入して電気炉焼成(600~900、10 h)することにより、Fe0 構造を有する Fe-Co 系複酸化物を作製した。Fe-Co 系複酸化物を先述した方法と同様にして共析分解し、ナノコンポジット試料を作製した。

得られたナノコンポジット試料については、X線回折(XRD)測定により結晶構造評価を行った。磁気特性は、振動試料型磁力計(VSM)により評価した。

(2) 液相プロセスによるナノコンポジット粒子の作製

ナノ粒子は非平衡相を形成しやすく、原子拡散をとまなう反応も進行しやすい。このような特徴を活かして、高温相である Fe0 ナノ粒子を液相合成し、ナノ粒子内の制限された微小空間内で共析分解することにより、ナノコンポジット化された α -Fe/ Fe_3O_4 ナノ粒子の作製を試みた。具体的には、オレイン酸とオレイルアミンの混合溶液に鉄(II)アセチルアセトナートを溶解し、Ar 雰囲気のもと 300 で加熱することにより Fe0 ナノ粒子を作製した。反応終了後に遠心分離により生成粒子を回収し、乾燥させた。Fe0 ナノ粒子の共析分解挙動を調べるため、窒素雰囲気下で満たされたグローブボックス内でホットプレート(HP)を用いて Fe0 ナノ粒子を加熱(温度 100~400、時間 1 h)した。作製試料については、TEM 観察による粒径・形状評価、ならびに

XRD 測定による結晶構造評価を行った。磁気特性は、振動試料型磁力計 (VSM) により評価した。
 Co 添加する場合には、上記とは異なる原料物質を用いて粒子合成を行った。Fe および Co 供給源としてそれぞれ α -Fe₂O₃ 粉末および CoO 粉末を用い、Fe と Co の原子組成比を Fe:Co = 10:0~5:5 の間で変えて α -Fe₂O₃ および CoO 粉末を混合した。これらの混合粉末を 1-オクタデセンとオレイン酸の混合溶液中で 320 °C・5h 加熱することにより、FeO 構造を有する Fe-Co 系複酸化物ナノ粒子を作製した。反応終了後の粒子回収ならびに共析分解については Co 無添加の場合と同様に行った。

4. 研究成果

(1) 固相プロセスによるナノコンポジット磁粉の作製

固相プロセスにおいて FeO 単相を形成するための反応条件 (組成、加熱温度・時間) について調べた。仕込み組成比 Fe:O = 49:51、焼成条件 600~800 °C・10h で作製することにより、ほぼ単相の FeO が得られることを確認した。また、焼成温度が高くなるほど FeO 単相が形成されやすいことが分かった。ただし、FeO 単相ができる組成範囲は極めて狭いため、仕込み組成が Fe リッチ側に僅かにずれると未反応の Fe が残存し、O リッチ側にずれると Fe₃O₄ が残存する傾向が見られた。

ナノコンポジット形成のための熱分解条件を明らかにするために、作製した FeO 粉末を真空封入したまま再加熱して共析分解させた。600 °C 焼成により得られた FeO 粉末を 300~550 °C の温度範囲で 10h 加熱・分解した後 XRD 測定により調べたところ、400~500 °C の温度範囲において α -Fe および Fe₃O₄ への分解が促進されることが判明した (図 2 参照)。Scherrer 式を用いて結晶子径を見積もったところ α -Fe および Fe₃O₄ とともに 40~50 nm の値が得られ、ラメラ組織の間隔も同程度であるものと推察された。また室温での磁化測定から、450~500 °C で分解したナノコンポジット試料では印加磁場 8 kOe で 100 emu/g を超える磁化が得られた。この値は Fe₃O₄ 単相の値 (約 92 emu/g) を大きく超えており、高飽和磁化を有する α -Fe が寄与していることを示唆している。また図 3 に示すように、 α -Fe/Fe₃O₄ ナノコンポジット粉末は 2 種類の磁性相から構成されるにもかかわらず単相のように滑らかな磁化曲線を示したことから、両相間での磁気結合の存在が示唆された。ただし、残留磁化が極めて低い値であったことから、その原因究明が今後の課題として残った。

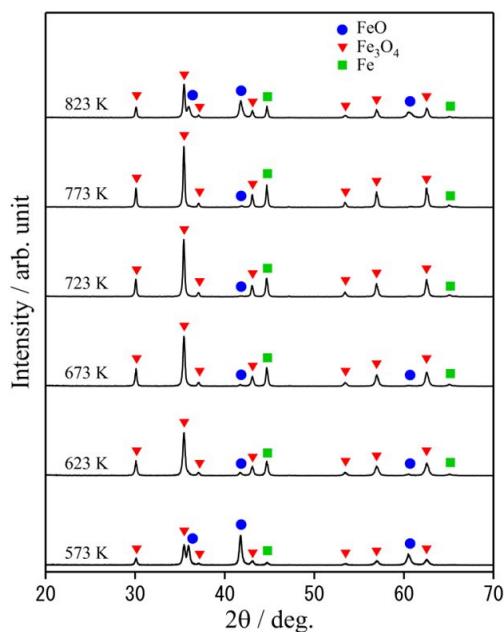


図 2. 異なる温度で共析分解して作製した α -Fe/Fe₃O₄ ナノコンポジット磁粉 (固相プロセス) の XRD 測定結果.

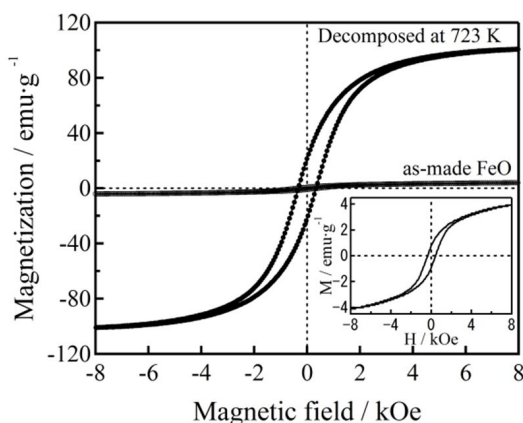


図 3. FeO 粉末と α -Fe/Fe₃O₄ ナノコンポジット磁粉の磁化曲線.

また Co 添加の影響について調べた結果、Co 添加量の増大とともに FeO 構造を有する Fe-Co 系複酸化物の形成およびその熱分解が大きく阻害されることが明らかになった。比較的良好な FeO 構造を示した Fe-Co 系複酸化物 (Fe:Co = 9:1) を 550~600 °C・10h の条件で熱分解したところ、Fe₃O₄ 単相よりも大きな飽和磁化 (100 emu/g 超) が得られた。そして、ナノコンポジット試料の保磁力は Co 添加量の増加とともに増大したことから、当初の目的通り結晶磁気異方性の大きな Co フェライトが形成されていることが確認された。Co 添加した場合においても、2 種類の磁性相が共存するにもかかわらず滑らかな磁化曲線が得られたことから、両相間で磁気結合が作用しているものと推察された。

(2) 液相プロセスによるナノコンポジット粒子の作製

Co無添加の条件でFeOナノ粒子を作製した結果、得られたFeOナノ粒子の平均粒径は約38nmであり、良好なサイズ単分散性を有することがTEM観察により確認された。XRD測定結果から、合成直後の生成粒子ではFeOが主相であることが確認された。一方、窒素雰囲気中でFeOナノ粒子を加熱すると、加熱温度の上昇とともに熱分解は進み、加熱温度400℃ではFeOからのピークがほぼ消失して α -FeとFe₃O₄に相当するピークのみが確認された(図4参照)。以上の結果から、ナノ粒子化されたFeO相は400℃・1hの加熱により、速やかに α -Fe相とFe₃O₄相とに共析分解されることが明らかになった。本結果より、固相プロセスにより作製されたミクロンサイズのFeO粉末の場合と比べて液相プロセスにより作製したナノ粒子の方が、共析分解がより円滑に進行することが明らかになった。

Co添加した場合についても、FeO構造を有するFe-Co系複酸化物ナノ粒子を作製することができた。Co添加量の影響について調べた結果、Fe:Co=10:0~5:5の広い組成範囲においてFeO構造の形成が可能であることが判明した。固相プロセスではCo添加量の増大とともにFeO構造の形成が大きく阻害されたことから、本結果は液相プロセスを用いることによりナノコンポジット前駆物質となるFeO構造を有するFe-Co系複酸化物の形成が容易になることを示唆している。Fe:Co=7:3の組成について熱分解後の磁化測定を実施した結果、350~400℃・1hの加熱によりほぼ完全に α -Fe相とスピネル相に分解することが分かった。特に、Co添加により保磁力は大きく増大(最大約1kOe)したことから、添加されたCoがスピネル酸化鉄に効果的に分配されていることを示唆している。このように固相・液相両プロセス間におけるFeO相の形成ならびにその共析分解挙動の相違も明らかとなった。固相プロセスに比べ液相プロセスではFe-Co系複酸化物が形成されやすく、その共析分解も進行しやすいという利点が明らかになった。

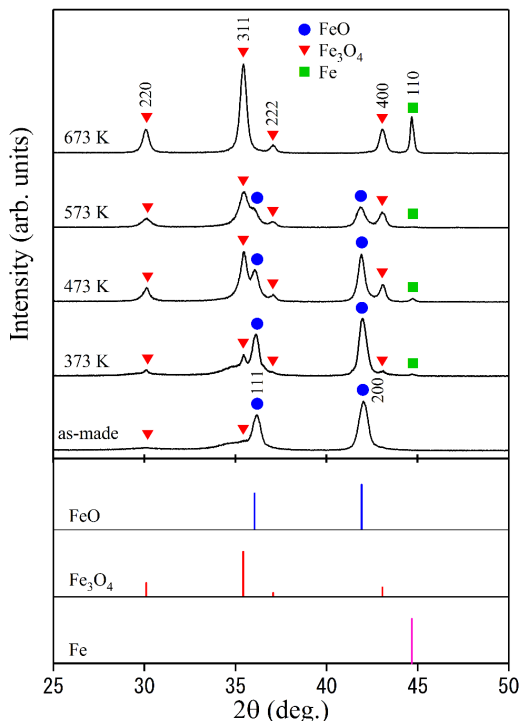


図4.異なる温度で共析分解して作製した α -Fe/Fe₃O₄ナノコンポジット粒子(液相プロセス)のXRD測定結果。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 1件)

S. Yamamuro, T. Tanaka, Exchange-coupled Fe/Fe₃O₄ magnetic nanocomposite powder prepared by eutectoid decomposition of FeO, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **126**, 152-155 (2018).
DOI: <https://doi.org/10.2109/jcersj2.17237>

[学会発表](計 10件)

Fe/Fe₃O₄ナノコンポジット磁粉へのCo添加効果

山室佐益, 小池勝一朗, 田中寿郎

日本金属学会 2019年春期講演大会

2019.03.20~2019.03.22(東京電機大学東京千住キャンパス)

共析反応によるCoフェライト基ナノコンポジット磁粉の作製と磁気特性

小池勝一朗, 山室佐益, 田中寿郎

第25回ヤングセラミスト・ミーティング in 中四国

2018.12.08(鳥取大学)

Coフェライト基ナノコンポジット磁性粒子の作製と磁気・構造評価

田中佑治, 山室佐益, 田中寿郎

第25回ヤングセラミスト・ミーティング in 中四国

2018.12.08(鳥取大学)

Fe/Fe₃O₄ナノコンポジット磁性粉末の作製における熱分解温度の影響

福本怜, 山室佐益, 田中寿郎

日本材料科学会四国支部 第27回講演大会

2018.06.09(愛媛大学城北キャンパス)

FeO 相の共析分解による Fe/Fe₃O₄ ナノコンポジット粉末の作製と磁気特性
山室佐益, 田中寿郎
日本金属学会 2018 年春期講演大会
2018.03.19~2018.03.21 (千葉工業大学新習志野キャンパス)

固相反応プロセスを利用した Fe/Fe₃O₄ 磁性ナノコンポジットの作製
山室佐益, 作岡弘規, 田中寿郎
ナノ学会 第 15 回大会
2017.05.10~2017.05.12 (北海道立道民活動センター)

FeO 粉末の共析反応を利用した磁性金属/磁性酸化鉄ナノコンポジットの作製
山室佐益, 作岡弘規, 田中寿郎
日本金属学会 2017 年春期講演大会
2017.03.15~2017.03.17 (首都大学東京南大沢キャンパス)

FeO ナノ粒子における急速な共析分解挙動
山室佐益, 作岡弘規, 田中寿郎
日本金属学会 2016 年秋期講演大会
2016.09.21~2016.09.23 (大阪大学豊中キャンパス)

ナノコンポジット型フェライト磁石への応用を目的とした FeO 単相粉末の作製とその共析分解
作岡弘規, 山室佐益, 田中寿郎
日本材料科学会四国支部 第 25 回講演大会
2016.06.11 (リーガロイヤルホテル新居浜)

磁性金属/酸化鉄ナノコンポジット粒子の作製
山室佐益, 田中寿郎
第 2 回 IEEE-MAG 関西四国磁性研究会
2016.04.23 (愛媛大学城北キャンパス)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。