

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620186

研究課題名(和文) 準安定相窒化鉄Fe16N2の高熱耐性化

研究課題名(英文) Enhancing thermal stability of α "-Fe16N2

研究代表者

山本 真平 (Yamamoto, Shinpei)

京都大学・物質-細胞統合システム拠点・助教

研究者番号：20362395

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：窒素原子のアンカーとして働く窒素原子と強く相互作用する第3元素(窒化物形成の自由エネルギーが負の大きな値を持つ元素)をドーピングすることにより、窒素原子の熱拡散・再配列を抑制し、 α "-Fe16N2相の耐熱性を向上させることを目指した。第3元素としてガリウムを数パーセント程度含む試料において、極めて純度の高い(90%以上) α "-Fe16N2相が得られる条件を見いだすことに成功した。得られたガリウムドーパ α "-Fe16N2試料の熱安定性を評価したが、非ドーパ試料(α "-Fe16N2)との間には有意な差は見られなかった。

研究成果の概要(英文)：Enhancement of thermal stability of α "-Fe16N2 was studied by doping a third element which interacts strongly with nitrogen atoms. The doped α "-Fe16N2 samples were prepared in two steps; oxide-to-metal reduction in a H₂ stream and subsequent metal-to-nitride conversion using an NH₃ stream. We have succeeded in finding conditions to produce high purity gallium-doped α "-Fe16N2 samples (purities > 90%). Thermal stability of thus-formed samples was studied and found to be similar to that of non-doped samples (α "-Fe16N2).

研究分野：ナノ磁性材料

キーワード：iron nitride thermal stability

1. 研究開始当初の背景

窒化鉄化合物の一種である α' - Fe_{16}N_2 (図1)は、資源の枯渇や偏在に脅かされることのない至極ありふれた元素である鉄と窒素からなり、しかも現在最強であるNd-Fe-B系磁石を凌駕するポテンシャルを有する優れた磁性材料である。しかし、 α' - Fe_{16}N_2 は200°C程度で熱分解することが知られており(Jack, K. H. Proc. R. Soc. A 1951, 208, 216.)、この低い耐熱性が広範な応用、特にモーター用磁性材料をはじめとする高温環境下での応用の妨げとなっている。

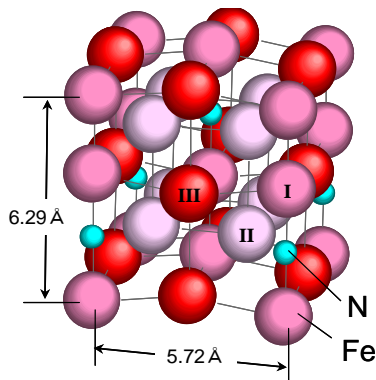


図1. α' - Fe_{16}N_2 の結晶構造

α' - Fe_{16}N_2 相の熱分解メカニズムは長らく不明であったが、ごく最近、申請者は高品質な α' - Fe_{16}N_2 粉体試料を用いて詳細な研究を行い、 α' - Fe_{16}N_2 相の熱分解は窒素および鉄原子の熱拡散・再配列のみにより進行することを見いだした。このことは、窒素あるいは鉄原子の熱拡散・再配列を抑制できれば、耐熱性の向上が期待できることを意味する。

地球環境に優しい輸送手段として、電気自動車やハイブリッドカー等のエコカーの増加は今後も見込まれており、そのモーター用磁性材料の安定供給は必須の事項である。比較的高温の環境下で使用されるモーター用磁性材料には優れた熱安定性が要求される。 α' - Fe_{16}N_2 系材料の耐熱性向上に成功すれば、Nd-Fe-B系磁石を凌駕するポテンシャルと相まって、次世代のモーター用磁性材料の主流ともなり得るであろう。更に、 α' - Fe_{16}N_2 は地球に豊富な元素である鉄と窒素のみから構成されるため、Nd-Fe-B系材料では不可避な資源リスク問題も無い。安定供給が容易な α' - Fe_{16}N_2 系材料がモーター用磁性材料として実用化された場合のインパクトは計り知れない。

2. 研究の目的

本研究は、窒素原子のアンカーとして働く窒素原子と強く相互作用する第3元素(窒化物形成の自由エネルギーが負の大きな値を持つ元素)をドーピングすることにより、窒素原子の熱拡散・再配列を抑制し、 α' - Fe_{16}N_2

相の耐熱性を向上させることを目指す。具体的には以下の3項目を達成し、耐熱性に優れた α' - Fe_{16}N_2 系材料の実用化に向けた基盤を構築する。

- A. 第3元素(M)がドーピングされた金属鉄(α - $\text{M}_x\text{Fe}_{16-x}$)を形成しうる第3元素および反応条件を見いだす(第3元素スクリーニング)
- B. 第3元素(M)がドーピングされた金属鉄(α - $\text{M}_x\text{Fe}_{16-x}$)を原料としてアンモニアガス窒化することにより、第3元素がドーピングされた窒化鉄試料(α' - $\text{M}_x\text{Fe}_{16-x}\text{N}_2$)を高純度に合成しうる反応条件を見いだす(高純度合成ルート確立)
- C. 第3元素がドーピングされた窒化鉄試料の耐熱性の評価(耐熱性評価)

3. 研究の方法

(A) 第3元素スクリーニング

第3元素(M)がドーピングされた金属鉄(α - $\text{M}_x\text{Fe}_{16-x}$)は、第3元素ドーピングが容易な酸化鉄を出発原料として、水素ガス還元を行うことにより作製した。結晶相の形成は粉末X線回折(XRD)測定により評価した。更に、透過型電子顕微鏡(TEM)による元素マッピング測定、および誘導結合プラズマ(ICP)元素分析により第3元素のドーピング状態を評価した。

(B) 高純度合成ルート確立

出発原料、水素・アンモニアガス反応過程の最適化を行い、高純度(不純物相の割合が10%以下)試料を可能な限り幅広いドーピング濃度範囲で合成しうるルートを確立する。水素ガス・アンモニアガス反応過程における条件探索では、気-固相反応が直接評価可能な「その場XRD測定装置」を利活用し、反応条件のスクリーニングを加速した。

(C) 耐熱性評価

その場XRD測定装置を用いて、第3元素ドーピング試料(α' - $\text{M}_x\text{Fe}_{16-x}\text{N}_2$)をヘリウム雰囲気下、所定温度に保持しながら連続的にXRD測定を行い、試料の構造・組成変化を連続的に追跡・評価した。得られたXRDパターンを時間軸に沿ってリートベルト解析することにより、 α' - $\text{M}_x\text{Fe}_{16-x}\text{N}_2$ 相の分解速度を評価した。

4. 研究成果

(A) 第3元素スクリーニング

窒素原子と強く相互作用する(=窒化物形成の自由エネルギーが負の大きな値を持つ)第3元素として、マンガン(Mn)、アルミニウム(Al)、チタン(Ti)、及びガリウム(Ga)を取り上げ、3元素ドーピングが容易な酸化鉄を出発原料として、水素ガス還元する事により、 α - $\text{M}_x\text{Fe}_{16-x}$ 作製を試みた。ドーピングされている第3元素が比較的還元されにくい元素であることから、非ドーピング試料と比較して、高温での還元が必要となった。また、ドーピング濃度

が高い試料では第3元素酸化物由来と思われる不純物ピークが観測された。特に、マンガン、アルミニウム、およびチタンにおいてはドーブ濃度の低い領域から不純物ピークが顕著に観測され、第3元素がドーブされた金属鉄($\alpha\text{-M}_x\text{Fe}_{16-x}$)が高純度で生成する実験条件を見いだすことができなかった。一方、ガリウムを用いた場合は、図2に示すように、見かけのドーブ濃度10at%および5at%で不純物に由来するピーク(矢印)が観測されているものの、金属鉄相を高い純度で生成しうる反応条件を見いだすことに成功した。

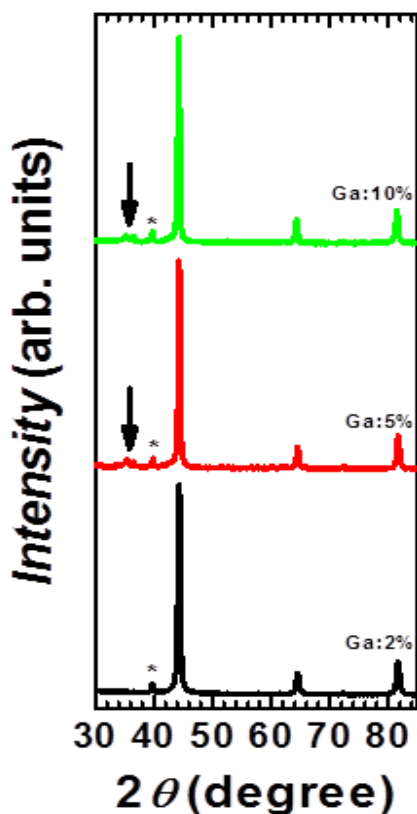


図2. Gaドーブ酸化鉄の還元後の試料のXRDパターン。矢印はガリウム及び鉄を含む不純物相。なお、アスタリスク(*)はCuK β 線による反射。

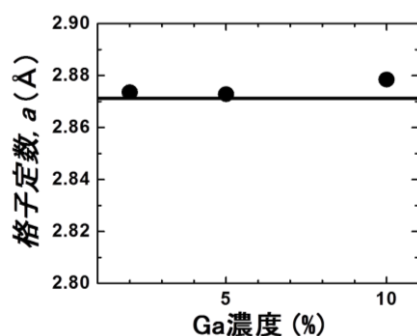


図3. 見かけのガリウム濃度に対してプロットされた金属鉄相の格子定数。実線は金属鉄($\alpha\text{-Fe}$)の格子定数(2.87125 Å)。

0 価の鉄及びガリウム原子の原子半径は、1.26および1.35 Åであり、ガリウムドーブにより、金属鉄相の格子定数は増加するはずである。図3に、得られた金属鉄相の格子定数をガリウム濃度に対してプロットした図を示す。ガリウムドーブにより格子定数が増加していることから、金属鉄相にガリウムがドーブできていることが分かる。

(B) 高純度合成ルート確立

ガリウムがドーブされた金属鉄($\alpha\text{-Ga}_x\text{Fe}_{16-x}$)を原料としてアンモニアガス窒化することにより、ガリウムがドーブされた窒化鉄試料($\alpha''\text{-M}_x\text{Fe}_{16-x}\text{N}_2$)の合成を試みたが、窒化がほとんど進行しなかった。そこで、高温水素ガス・高温アンモニアガス雰囲気下での固相反応が直接評価可能な「その場 XRD測定装置」をフル活用し、水素ガス還元条件の再検討を行うと共に、アンモニアガス窒化反応条件のスクリーニングをおこなった。その結果、図4に示すように、見かけのガリウムドーブ濃度が2, 5, および10at%の試料において、窒化鉄相が生成しうる反応条件を見いだすことに成功した。

表1にXRDパターンのリートベルト解析により見積もられた窒化後の試料組成を示す。見かけのガリウム濃度が10at%の試料では半分程度しか窒化鉄相が生成しなかったが、ガリウム濃度の低い試料(見かけのガリ

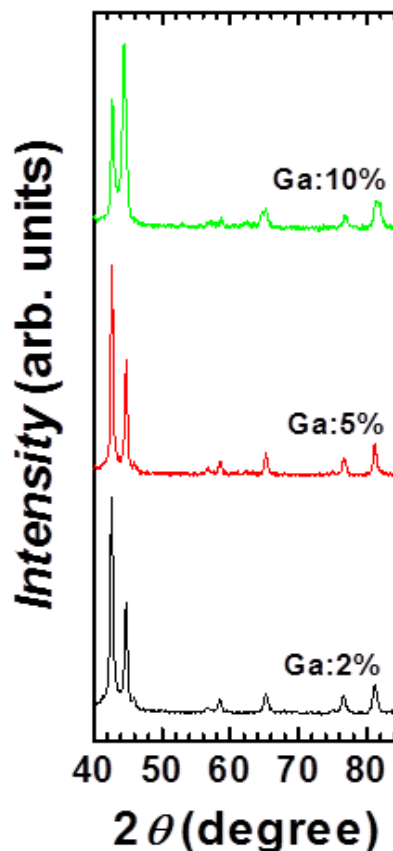


図4. Gaドーブ窒化鉄相のXRDパターン。

表 1. 窒化後の試料組成

見かけの ガリウム 濃度 (at%)	2	5	10
窒化鉄相 (wt%)	95.3	95.3	53.2
金属鉄相 (wt%)	4.7	4.7	46.8

ウム濃度：2 及び 5at%)では、窒化鉄相の分率が極めて高い純度の良い試料が生成していることが分かる。

(C) 耐熱性評価

図 5 に、ガリウムドープ窒化鉄試料(見かけのガリウム濃度：5at%)をヘリウムガス雰囲気下、220°Cで熱処理したときの XRD パターンの経時変化を示す。熱処理時間の増大に伴い、窒化鉄相が分解していていることが分かる。測定された XRD パターンを時間軸に沿ってリートベルト解析することにより、 $\alpha''\text{-Ga}_x\text{Fe}_{16-x}\text{N}_2$ 相の分解速度を評価したが、非ドープ試料($\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$)と比較して有意な差が見られない結果となった。

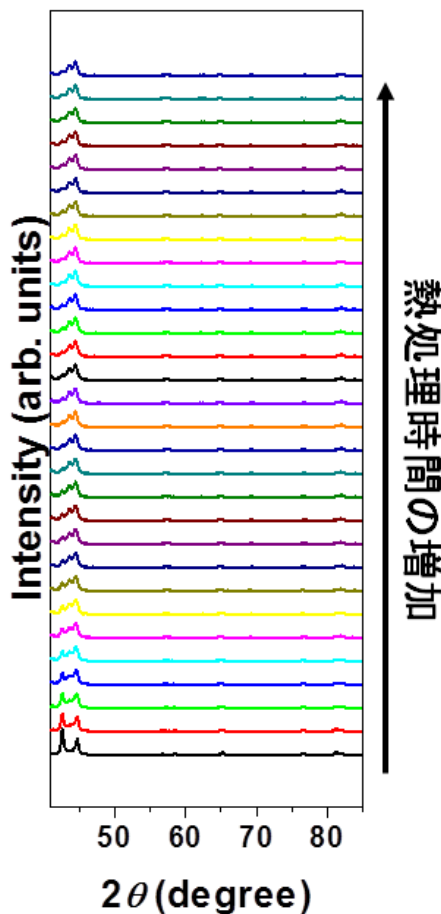


図 4. Ga ドープ窒化鉄相の XRD パターンの経時変化(220 °C, He 雰囲気)。

結論

・3 元素ドープが容易な酸化鉄を出発原料として水素ガス還元する事により、3 元素がドープされた金属鉄の作製を試みた結果、ガリウムを含む金属鉄相を高い純度で生成しうる反応条件を見いだすことに成功した。

・低いガリウム濃度(見かけ濃度：2 及び 5at%)の金属鉄相をアンモニアガス窒化することにより、窒化鉄相を 90wt%以上含む高純度試料の作製に成功した

・ガリウムがドープ(見かけ濃度：5at%)された試料の耐熱は非ドープ試料と有意な差を示さなかった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

- Orbital magnetic moment and coercivity of SiO₂-coated FePt nanoparticles studied by x-ray magnetic circular dichroism.
Y. Takahashi, T. Kadono, S. Yamamoto, V. R. Singh, V. K. Verma, K. Ishigami, G. Shibata, T. Harano, Y. Takeda, T. Okane, Y. Saitoh, H. Yamagami, M. Takano and A. Fujimori
Physical Review B, **2014**, 90, 024423-1 - 024423-5.
- Stability of $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ in hydrogenous atmospheres
Shinpei Yamamoto, Ruwan Gallage, Seiji Isoda, Yasunobu Ogata, Yoshihiro Kusano, Naoya Kobayashi, Tomoyuki Ogawa, Naoaki Hayashi, Migaku Takahashi and Mikio Takano
Chemical Communications, **2014**, 50, 7040-7043.
- Quantitative understanding of thermal stability of $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$
Shinpei Yamamoto, Ruwan Gallage, Yasunobu Ogata, Yoshihiro Kusano, Naoya Kobayashi, Tomoyuki Ogawa, Naoaki Hayashi, Kaori Kohara, Migaku Takahashi and Mikio Takano
Chemical Communications, **2013**, 49, 7708-7710.
- Challenge to the synthesis of $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ compound nanoparticle with high saturation magnetization for rare earth free new permanent magnetic material
Tomoyuki Ogawa, Yasunobu Ogata, Ruwan Gallage, Naoya Kobayashi, Naoaki Hayashi, Yoshihiro Kusano, Shinpei Yamamoto, Kaori Kohara, Masaaki Doi, Mikio Takano, Migaku Takahashi
Applied Physics Express, **2013**, 6, 073007-1

- 073007-3.

[学会発表] (計 5 件)

1. Shinpei Yamamoto
Quantitative understanding of thermal stability of α'' -Fe₁₆N₂
59th Annual Magnetic and Magnetic Materials Conference
平成 26 年 11 月
ホノルル
2. 山本真平
強磁性窒化鉄 α'' -Fe₁₆N₂ の水素ガス雰囲気下における安定性
粉体粉末冶金協会 H26 年度秋季大会
平成 26 年 10 月
大阪
3. 山本真平
水素ガス雰囲気下における α'' -Fe₁₆N₂ の安定性
日本磁気学会第 38 回学術講演会
平成 26 年 9 月
日吉
4. 山本真平
強磁性窒化鉄 α'' -Fe₁₆N₂ の熱安定性に関する研究
粉体粉末冶金協会 H25 年度秋季大会
平成 25 年 11 月
5. 山本真平
 α'' -Fe₁₆N₂ の熱安定性の速度論的研究
日本磁気学会第 37 回学術講演会
平成 25 年 9 月

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織
- (1) 研究代表者
山本真平 (YAMAMOTO Shinpei)

研究者番号：20363295
- (2) 研究分担者
マクナミー・キャシー (MCNAMEE Cathy)

研究者番号：40504551
- (3) 連携研究者
()

研究者番号：