

水素ガス雰囲気下における α'' -Fe₁₆N₂の安定性

山本真平¹、ガラゲ・ルワン^{1,2}、磯田正二¹、緒方安伸³、小林斉也²、小川智之⁴、高橋研³、高野幹夫^{1,5}

(¹京大物質-細胞統合システム拠点、²(株)T&T イノベーションズ、³東北大 NICHe、⁴東北大院工、⁵岡山大学)

Stability of α'' -Fe₁₆N₂ in hydrogenous atmospheres

S. Yamamoto¹, R. Gallage^{1,2}, S. Isoda¹, Y. Ogata³, N. Kobayashi², T. Ogawa⁴, M. Takahashi³, M. Takano^{1,5}

(¹iCeMS, Kyoto Univ., ²T&T Innovations Inc, ³NICHe, Tohoku Univ., ⁴Eng., Tohoku Univ., ⁵Okayama Univ.)

はじめに

α'' -Fe₁₆N₂ は鉄結晶格子間へ窒素原子が侵入することにより、結晶格子が一軸に伸張した body-centered tetragonal (bct) 構造をもつ化合物である。 α'' -Fe₁₆N₂ は巨大な飽和磁化(234 emu/g)と比較的大きな結晶磁気異方性(10⁷ erg/cm³)を併せ持つ優れた磁性材料であり¹⁾、希土類フリー永久磁石としての応用も期待されている²⁾。応用に際しては、酸化を抑制するために不活性/還元性雰囲気下でハンドリングが望ましく、更に準安定相化合物であるため安定性の定量的な理解も不可欠である。不活性ガス雰囲気下での安定性についてはすでに報告しているが³⁾、水素ガスは反応性を有するため、不活性ガス雰囲気下とは大きく異なる挙動を示すことが予想される。本発表では、水素ガス雰囲気下にて熱処理された α'' -Fe₁₆N₂ 試料の構造をその場粉末 X 線回折 (*in-situ* XRD)測定で評価し、分解過程の定量的な理解を試みた結果を報告する⁴⁾。

実験方法

実験に使用した α'' -Fe₁₆N₂ 試料は、*in-situ* XRD 測定で使用する雰囲気制御アタッチメント内にて、酸化鉄粒子を水素ガス還元・アンモニアガス窒化することにより調製した。*in-situ* XRD 測定は、水素ガスフロー(50 cm³/min)下、 α'' -Fe₁₆N₂ 試料を所定温度(393, 398, 403, 413 および 423 K)に保持して行った。

結果及び考察

Fig.1 に、423 K にて熱処理した試料の XRD パターンを示す。熱処理時間の増加に伴って、 α'' -Fe₁₆N₂ 相が減少するとともに、 α -Fe 相が増加していくことがわかる。その他の結晶相は観察されておらず、 α -Fe 相と γ' -Fe₄N 相がモル比 4:1 で生成する不活性ガス雰囲気下での分解反応³⁾とは本質的に異なることがわかる。これらの XRD パターンをリートベルト解析することにより、 α'' -Fe₁₆N₂ 相の分解速度を定量的に見積もることが可能となる。当日はその詳細についても報告したい。

参考文献

- 1) T. Ogawa *et al.*, *Appl. Phys. Express*, **2013**, 6, 073007.
- 2) 例えば、<http://www.nedo.go.jp/news/press/ZZ0523A.html>
- 3) S. Yamamoto *et al.*, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 7708.
- 4) S. Yamamoto *et al.*, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 7040.

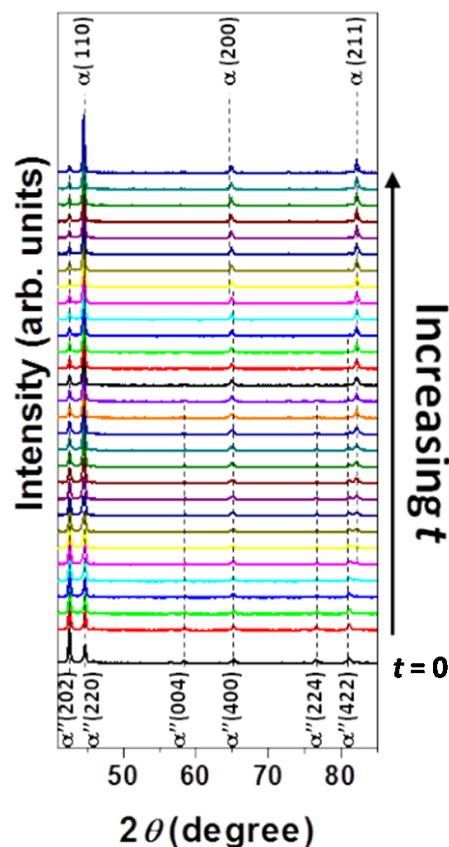


Fig.1 XRD patterns of the samples heat-treated for certain periods of time (*t*) at 423 K.

熔融塩電析法による FeNi 合金粉の合成 (電極金属の影響)

林 靖、水口将輝*、佐藤和久*、長谷川順、今野豊彦*、高梨弘毅*
(株)デンソー、*東北大学)

Synthesis of FeNi Alloy Powder by Electrolysis in Molten-Salt (Effect of Electrode)

Y. Hayashi, M. Mizuguchi*, K. Sato*, J. Hasegawa, T. Konno*, K. Takanashi*
(DENSO CORPORATION, *Tohoku Univ.)

はじめに

L₁₀型 FeNi 合金は 1.5 T の飽和磁化と 1 MJ/m³ 程度の異方性エネルギーを有するため、高温用途のネオジム磁石代替レアアースフリー磁石として期待されている。これまでに我々は安定温度域といわれている 320 °C 以下で、複合塩化物前駆体を水素化カルシウムで固相化学還元することにより L₁₀型 FeNi 合金の合成を試みてきた¹⁾。しかしながら、合金は Ni リッチなものしか得られず、保磁力向上の妨げになっていた。これはこのような温度域では Fe が容易には還元されないことが原因と考えられた。そこで、このような温度域でも確実に Fe を還元することを目的に電気化学的な還元を試みた。その結果、従来の固相化学還元法では得られなかった Fe リッチな合金も得られることが分かったので報告する。

実験方法

熔融塩としては 300 °C 以下で熔融し、300 °C 以上でも安定である KCl-ZnCl₂ 熔融塩を選定した。熔融塩に FeCl₂ · 4H₂O、NiCl₂ · 6H₂O を熔融塩に対して合計 12 mol% になるよう添加した。不活性ガス中で 200 °C で 1 時間、270 °C で 1 時間加熱した後、アノードにはパーマロイ (PB: 45%Ni)、カソードには Ni、PB、Cu を用いて 270 °C で電析を行った。電流密度は 10 mA/cm² で、Ni、PB、Cu カソードの電位はそれぞれ 1.48、1.48、1.69 V であった。

電極に付着した粒子を掻き落とし、5%塩酸で 15 分洗浄後、水洗、乾燥して試料を得た。SEM/EDS で組成分析を行った。

結果と考察

図 1 に電析した合金の SEM/EDS による粒子組成の頻度分布を示す。頻度は 20 μm × 20 μm の視野で任意の 20 点について調べたものである。図中の点線は 100 μm × 100 μm の視野の平均値である。

カソードが Ni < PB < Cu の順に鉄組成が高くなった。PB と Cu カソードの場合、幅広い分布は存在するものの、従来の固相化学還元では同温度帯で得られなかった Fe リッチ合金が生成していた。一方、Ni カソードの場合は Fe リッチ合金は少なく、大部分は Fe: 20~30% に存在していた。これは Fe-Ni 合金系で L₁₂型 FeNi₃ (Fe: 25%) が安定であることに関係が有ると考えている。

カソード電極の違いによる生成物の差は電極と電析した金属との反応により生じたと考えられ、カソード電極の選定は合金組成の制御に重要な要因であることが分かった。

参考文献

Y. Hayashi et al., J. Magn. Soc. Jpn., 37, 198-201(2013).

本研究は経産省、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) 未来開拓研究プロジェクト「次世代自動車向け高効率モーター用磁性材料技術開発」の委託業務で実施しました。

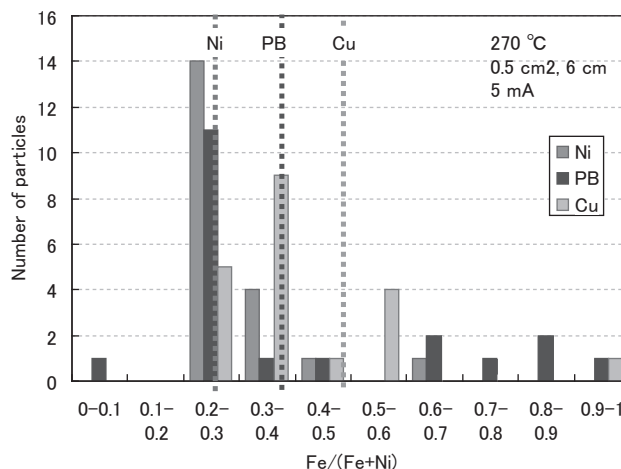


Fig.1 Distribution of composition of electrolyzed Fe-Ni alloy particles in the case of Ni, PB and Cu cathode

回転液中紡糸法による合金系永久磁石細線の試作

本田 貴大、 戸高 孝
(大分大学)

Trial manufacture of alloy based permanent magnet wires by means of in-rotating liquid spinning technique

T. Honda, T. Todaka
(Oita Univ.)

はじめに

永久磁石は現代社会に必須な電気電子デバイスの主要部に使用されるだけでなく、近年、磁気アクチュエータ、特にマイクロマシンへの応用も増大し先端産業を担う機能性材料としての価値を高めている。しかしマイクロマシン搭載用の永久磁石は加工精度を上げる必要があり大きなブロック状磁石から削り出して製造されているため高価である。それを細線状永久磁石で作製し、二次加工するプロセスによれば、容易に円柱状微小永久磁石が得られて、コストダウンや応用範囲の拡大が可能となる。著者らはこれまで、液体急冷法の回転液中紡糸法を用いる事で所望の細線を得ようと試みてきた¹⁾。本報告では、希土類元素を用いない合金系の Mn-Bi 系と Al-Ni-Co 系の磁石を検討した結果を報告する。

実験方法

試料作製ではまず元素を所望する質量に秤量しアーク炉を用い Ar ガス雰囲気中で溶解し母合金を作製した。その母合金を回転液中紡糸法で磁石細線に加工する事が出来る。回転液中紡糸法とはドラムを回転させ遠心力によってドラム内部溝に冷却液層を形成し、石英ノズルに挿入した母合金を誘導加熱によって溶解して、回転する冷却液層中に溶解金属を Ar ガスで噴射し冷却液で急冷することで細線形状の試料を得る方法である。作製した試料の磁気特性向上の為に赤外線加熱炉を用いて熱処理を行った。

実験結果

Mn-Bi 系磁石の母合金は文献²⁾を参考に、細線試料の作製を試みたが、現在、特性評価を行える十分な量を作製する事が出来ていない。そこで回転液中紡糸法と同様の液体急冷法の単ロール法で薄帯状の試料を作製する事で知見を得る事にした。作製した薄帯試料を熱処理する事によって 7[kOe]以上の保磁力の値を得ることができている。一方 Al-Ni-Co 系磁石は保磁力 1[kOe]程度の市販の磁石を母合金に用いる事で Fig.1 に示すように 30cm 以上の細線状の試料が作製できるようになった。Fig.2 に細線状試料の熱処理と保磁力の関係を示している。細線化する事によって結晶粒径や酸化などの影響で保磁力が低下したと考えられる。保磁力の向上の為に母合金の組成比、作製条件、熱処理条件等の検討を行った結果を報告する。

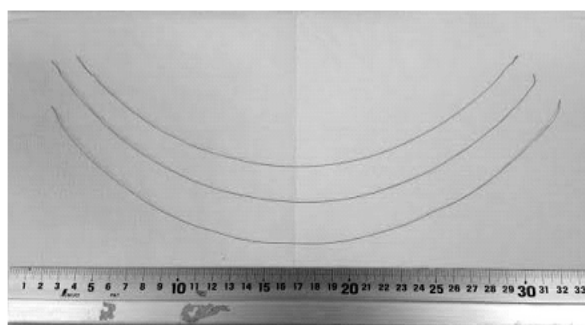


Fig.1 Al-Ni-Co wires

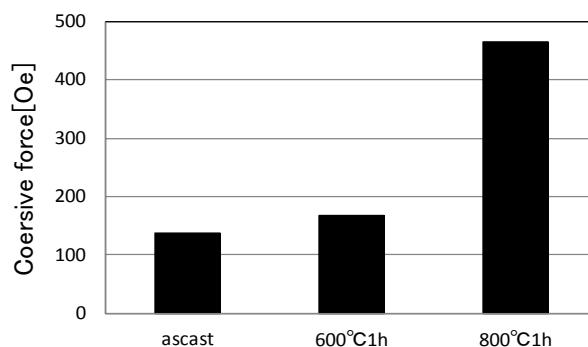


Fig.2 Coercive force after heat-treatment

参考文献

- 1) D. Yamamichi, T. Todaka, and M. Enokizono: Proc. SEAD 22, Moji, p.404-407 (2010).
- 2) Y. Mitsui, K. Koyama, Y. Nakamori, S. Orimo, and K. Watanabe: Metals, Vol.73, p.40-45(2009).

冷凍センサタグ用低キュリー温度磁石材料の作製

渡邊敬洋¹、森本祐治¹、竹澤昌晃¹、松下大雅²、野田龍三³

(¹九工大、²リンテック株式会社、³株式会社 CDN)

Low Curie temperature magnet for refrigeration sensor tag

T. Watanabe¹, Y. Morimoto¹, M. Takezawa¹, T. Matsushita², R. Noda³

(¹Kyushu Institute of Tech., ²Lintec Corp., ³CDN Corp.)

はじめに

磁気式無線タグは無線で磁気出力を発生する軟質磁性体と、オンとオフ状態を記憶するための硬質磁性体の組み合わせで構成されるが、この硬質磁性体として低キュリー温度磁石材料を用いれば温度管理可能な冷凍センサタグが実現できると考えられる。そこで、キュリー温度が低いことで知られている $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ 合金¹⁾について組成とロールの回転速度を変えて試料を作製し、磁気特性の評価を行った。その結果を室温で動作する磁気式無線タグ用の硬質磁性材料のものと比較し、作成した試料の温度管理タグとしての実現可能性について検討を行ったので報告する。

実験方法

作成する試料の組成は $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ と、Pr 量を 3% 増加させた

$\text{Pr}_{2.57}\text{Fe}_{16.43}$ の 2 種類を選定した。試料は単ロール急冷法により作製しており、ロールの回転速度は 10, 20, 30, 40 m/s の 4 種類とした。結晶配向・組織の評価は X 線回折装置を用いて行い、得られた回折パターンから $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ 相、Pr 相や $\alpha\text{-Fe}$ 相などの存在について評価を行った。また、VSM を用いて室温における磁化曲線の測定を行った。磁界印加方向は面内方向と板厚方向の 2 方向とした。VSM の試料への最大印加磁界は 18 kOe である。また、着磁した薄帯試料端部からの漏れ磁界強度をガウスメータで測定し、磁界の温度依存性を調べた。

実験結果

X 線回折による測定結果より、作成した試料全てから $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ と $\alpha\text{-Fe}$ のピークを確認することができた。高キュリー温度の $\alpha\text{-Fe}$ は冷凍センサタグとしての動作に悪影響を及ぼす。X 線回折の結果より最も $\alpha\text{-Fe}$ の割合が小さかった $\text{Pr}_{2.57}\text{Fe}_{16.43}$ 、ロールの回転速度 20 m/s における VSM の測定結果を Fig.1 に示す。この結果を実際に磁気式無線タグに用いられている Ni 箔のものと比較すると、残留磁束密度、保磁力ともにほぼ同等の値であることがわかった。 $\text{Pr}_{2.57}\text{Fe}_{16.43}$ の温度上昇における磁界強度の変化の測定結果を Fig.2 に示す。これらの試料に関しては、Ni よりも低い磁界消失温度を実現することができた。しかし、室温でも $\alpha\text{-Fe}$ の影響で磁界強度は大きく、冷凍センサ用磁石材料として適する特性は得られなかった。今後は $\alpha\text{-Fe}$ の析出を抑えた試料の作成方法を検討していく必要がある。

参考文献

- 1) K. J. Strnat, et al., *North-Holland Publishing* **4**, 131 (1988).

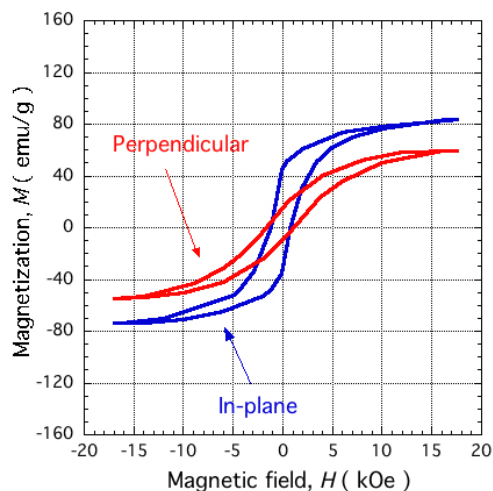


Fig.1 Magnetization curve of $\text{Pr}_{2.57}\text{Fe}_{16.43}$ ribbon at 20m/s at room temperature.

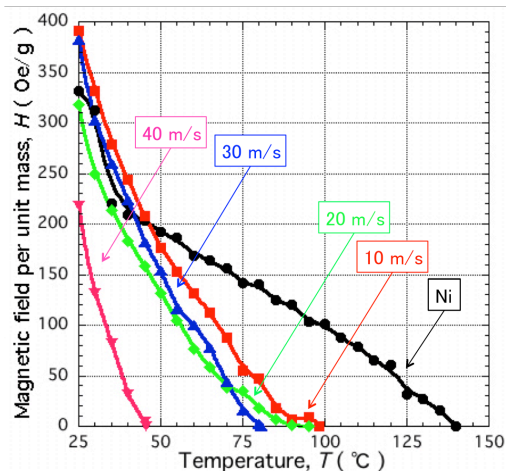


Fig.2 Temperature dependence of the magnetic field strength ($\text{Pr}_{2.57}\text{Fe}_{16.43}$).

永久磁石における交番磁気力顕微鏡を用いた 表面近傍・直流磁場イメージング

木下幸則、中山翔太、江川元太、吉村 哲、齊藤 準
秋田大

Near-contact imaging of DC magnetic field on hard magnet materials
by alternating magnetic force microscopy

Y. Kinoshita, S. Nakayama, G. Egawa, S. Yoshimura and H. Saito
(Akita Univ.)

はじめに 永久磁石の高性能化を図る上で、微細な磁区構造を高い空間分解能で観察することは有用である。磁気力顕微鏡 (MFM) は磁区観察の汎用機器であるが、強い磁場を発生する磁石を観察するには、探針試料間の磁気力が大きいために、1) 磁性探針が試料に磁気吸着する恐れがあり、2) 信号強度が大きいため計測最小量が AD 変換器の量子化誤差により大きくなる、等の問題がある。このため、探針の機械的共振性能を落とし、探針試料間距離を離して磁気像を計測している。したがって原理的に高い空間分解能を得ることは困難である。一方、我々は試料表面近傍での磁場計測ならびに磁場方向の検出を可能にする交番磁気力顕微鏡 (A-MFM) を開発し、高密度磁気記録媒体に対して強磁性のソフト磁性探針を用いて、直流磁場の高空間分解能観察に成功している^{1,2)}。A-MFM は、励振しているソフト磁性探針に探針の共振周波数と異なる交流磁場を印加して探針磁化を周期的に反転させて探針試料間に非共振の交番磁気力を発生させ、この交番磁気力が誘起する探針振動の周波数変調現象を利用して、試料からの直流磁場を、探針振動信号を周波数復調後にロックイン検出することで計測する。本報告では、上記の永久磁石観察の問題点を鑑み、強磁性探針の代わりに、我々が最近開発した高い磁化率を示すグラニューラー構造を有する Ag-Co 超常磁性探針等³⁾を用いて、永久磁石材料の磁区観察を試みた結果を報告する。

方法 磁区観察は、市販のプロープ顕微鏡 (日立ハイテクサイエンス製、L-trace II) の試料ステージ直下に交流電磁石を配置して A-MFM を構成して行った。観察試料には、市販の NdFeB 系永久磁石 (サイズ $1 \times 1 \times 1 \text{ mm}^3$) を熱消磁した後、機械研磨によって厚さ $300 \mu\text{m}$ 程度に薄くしたものや、自作した FePt 磁石厚膜 (膜厚 300 nm) 等を用いた。超常磁性探針は市販 Si 製探針表面にスパッタリング法で Ag-Co グラニューラー薄膜 (磁化率 $4.5 \times 10^{-7} \text{ H/m}$) を成膜して作製した。A-MFM 観察は、磁性探針を 1 次共振周波数近傍で励振し、 70 Hz , 400 Oe-p-p の交流磁場を印加して、タッピング/リフトモード (リフト高さ 20 nm) で行った。

結果 Fig. 1 に、熱消磁した NdFeB 系永久磁石について、表面凹凸像 (a)、試料面に垂直方向の直流磁場の勾配の強度像 (Lock-in 振幅信号) (b)、垂直方向の直流磁場勾配の極性像 (Lock-in θ 像) (c)、を示す。(a) の凹凸像では、明瞭な結晶粒構造を観察できており、強磁性体探針を用いた表面近傍での MFM 観察で顕著となる、強い試料磁場に起因する探針磁化の反転や凹凸像の鈍り等のアーティファクトは認められない。(b) の磁場勾配の強度像 (磁場勾配の絶対値に対応) では消磁後の多磁区構造を反映したメイズパターンを示しており、また、(c) の直流磁場勾配の極性像は明暗 (白黒) の 2 値画像となっており、その位相差が 180° であることから、各磁区の垂直磁場の方向 (上向き下向き) が明瞭に判別できる。これらの結果から、A-MFM による常磁性探針を用いた永久磁石観察では、通常の MFM では困難である表面近傍での磁区構造の極性情報を伴った可視化が高分解能で可能であることがわかる。講演では、自作した FePt 磁石厚膜に係わる観察結果も報告し、永久磁石観察における汎用の磁気力顕微鏡と比較した交番磁気力顕微鏡の特徴を紹介する予定である。

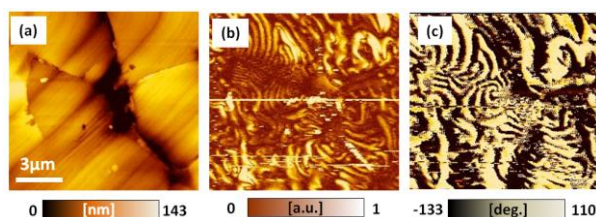


Fig. 1 (a) Topographic image, (b) Amplitude (Lock-in amplitude) and (c) Polarity (Lock-in phase) images of the gradient of DC magnetic field normal to sample surface on a thermally demagnetized NdFeB-permanent magnet obtained by A-MFM with an Ag-Co superparamagnetic tip.

参考文献 1) H. Saito et al., *J. Appl. Phys.*, **109**, 07E330 (2011). 2) 伊藤 他, 第 35 回日本磁気学会学術講演概要集, 27pD-2. 3) 吉村 他, 第 38 回日本磁気学会学術講演会 発表予定