

2013A1630

BL19B2

X線回折による L1₀ 型 FeNi ナノ粒子の結晶構造解析 Crystal Structure Analysis of L1₀- FeNi Nano-Particles by X-ray Diffraction

林 靖^a, 水口 将輝^b, 小飼 真人^c, 大坂 恵一^c
Yasushi Hayashi^a, Masaki Mizuguchi^b, Masato Kotsugi^c, Keiichi Osaka^c

^a(株)デンソー, ^b東北大学, ^c(公財)高輝度光科学研究センター
^aDENSO CORPORATION, ^bTohoku University, ^cJASRI

自動車用高効率モーター用磁石として L1₀ 型 FeNi 磁石の合成を試みている。結晶構造と磁気特性の相関を調べることで高性能な L1₀ 型 FeNi 磁石合成の指針を得ることを目指した。Fe-K 吸収端近傍の異常散乱を利用した X 線による構造解析の結果から、比較的保磁力が高い試料は L1₀ 構造の約 3 倍に相当する周期の超構造が存在していることが見出された。

キーワード： L1₀ 型 FeNi、X 線回折、異常散乱、3 倍周期

背景と研究目的：

自動車用高性能モーターとしてネオジム磁石が用いられているが、自動車環境における耐熱性を確保するためディスプレイウムなど重希土類元素が添加されている。重希土類は地球上で偏在しており、特定の地域から大部分が産出する。そのため、コストや安定供給の面で問題がある。このような問題を解決して磁石の選択肢を広げるために、レアアースを含まない磁石として L1₀ 型 FeNi の合成に取り組んでいる。

L1₀ 型 FeNi は理論的に 100°C 以上でネオジム磁石に相当する保磁力が期待され、320°C の相転移温度以上のキュリー点を有する。我々はこれまでに塩化物還元法で FeNi 合金としては非常に大きい 700 Oe 程度の保磁力を有する合金粉末を得ているが、理論的に期待される保磁力に対してはまだ 1 桁以上の乖離がある。前回の測定において、L1₀ の超格子構造に由来した回折線以外に高保磁力試料ではより長周期の回折線が観測された。そこで合成条件を変えて保磁力の異なる試料を作製して、保磁力と長周期構造の関係を調べた。

実験：

FeNi 合金粉は Fe-Ni 塩化物を水素化カルシウムで不活性雰囲気中 300°C において還元、塩酸で洗浄して磁気分離することで得た^[1]。合金粉の磁化測定を行ったところ保磁力は 700 Oe 程度であった。得られた合金粉の一部は不活性雰囲気中 600°C で 12 時間熱処理を行った。熱処理後に磁化測定を行ったところ、保持力は 200 Oe まで低下していた。計算化学では L1₀ 構造の規則度と異方性磁界には正の相関があることが報告されており、また Co 置換によって規則度が向上することが予測されていたため、Ni に Co を 20%置換した試料についても評価を行った。

これらの試料を φ0.1 リンデマンガラス製キャピラリーに封入して、BL19B2 に設置しているカメラ長 286.5 mm のデバイシェラーカメラを用いて X 線回折測定を行った。X 線散乱能が近い Fe と Ni の規則性をより明確にするために、X 線のエネルギーは Fe-K 吸収端近傍の 7.00, 7.11, 7.20 keV とした。積算時間は 100 min で行った。

結果：

図 1 に熱処理を行っていない試料に関して、X 線の波長を変化させた場合の X 線回折の結果を示す。L1₀ 構造は fcc 結晶の(001)方向に 2 種類の元素が 1 層ずつ積層した構造をとるため、(002)の回折が見れる。今回評価した試料では(002)に対して 3 倍程度に相当する超周期構造（以下、3 倍周期）が見られ、Fe-K 吸収端に近い 7.11 keV 近傍で回折線が大きくなった。

図 2 に熱処理の有無による回折線の変化を示す。X 線のエネルギーは 7.11 keV である。熱処理

をした試料では 3 倍周期が消失しており、代わりにスピネルフェライトと考えられるシャープな回折線が出現した。

図 3 に Ni に Co を 20% 置換した試料の X 線回折パターンのエネルギー依存性を示す。Co 置換による明確な違いは認められない。図 4 に Co 置換試料を 600°C で熱処理した後の X 線回折パターンのエネルギー依存性を示す。Co 置換していない場合に比べて、7.11 keV の測定時の 25° 付近のブロードなバックグラウンドの盛り上がり (▼) の残存が異なる。

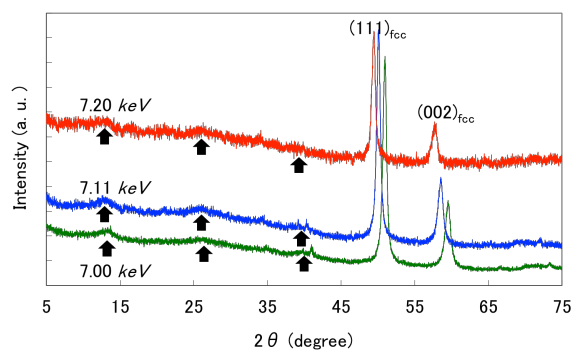


図 1. X 線回折パターンのエネルギー依存性

7.00, 7.11, 7.20 keV の X 線に対して 100 min イメージングプレートを露光して測定した回折パターンである。図中の矢印は L_{10} 構造に見られない回折を示しており、最も低角のものは (002) 回折線に対しておよそ 3 倍の周期を有する。次に低角の回折線は 3 倍周期の 1/2 程度の周期をもつ。

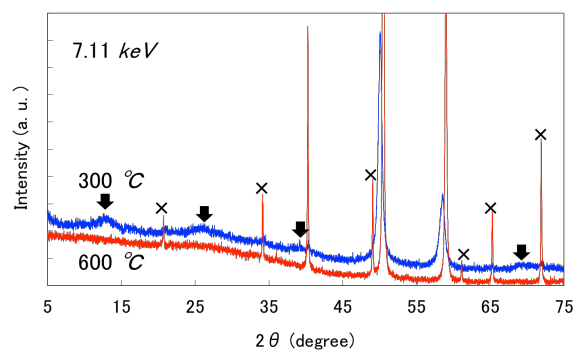


図 2. 熱処理の有無による X 線回折パターンの変化

300°C で還元した試料、さらに 600°C の熱処理した試料の X 線回折像である。X 線のエネルギーは 7.11 keV で測定を行った。図中矢印は L_{10} 構造に見られない回折で、×で示したのはスピネル型フェライトと考えられる回折線である。

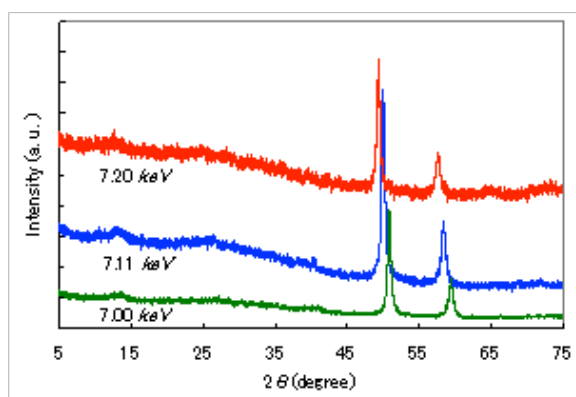


図 3. 300°C で還元した Co 置換試料の X 線回折パターンのエネルギー依存性

7.00, 7.11, 7.20 keV の X 線に対して 100 min イメージングプレートを露光して測定した回折パターンである。Co 置換による明確な差異はない。

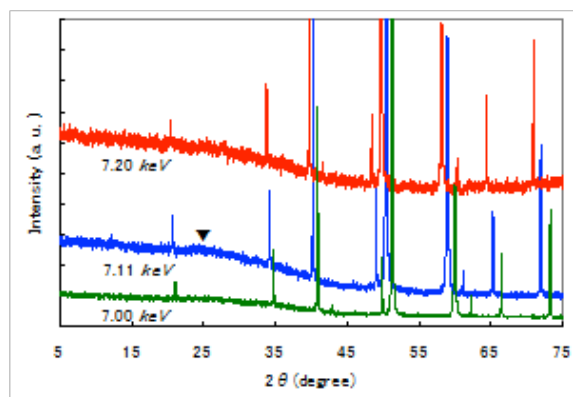


図 4. 600°C で熱処理した Co 置換試料の X 線回折パターンのエネルギー依存性

7.00, 7.11, 7.20 keV の X 線に対して 100 min イメージングプレートを露光して測定した回折パターンである。熱処理後も 25° 近傍にブロードなバックグラウンドの盛り上がりが見られる (▼)。

考察：

fcc の結晶では双晶構造により(111)の 3 倍周期の構造が観測されることがあるが、今回の場合(002)の 3 倍周期なのでこれにはあたらない。(002)の 3 倍周期の可能性としては C11_F構造の存在が考えられる。L1₀構造は Fe と Ni がモノレイヤーで積層した構造であるが、C11_F構造は Fe あるいは Ni のいずれか一方がダブルレイヤーで積層した構造をとる。Y. Mishin らの計算結果によると^[2]、低温においては C11_F-FeNi₂ も安定に存在しえる可能性がある。現在得られる比較的高保磁力の合金の平均的な組成はおよそ Fe:Ni=1:2 であり、このような推定を支持する。逆に L1₀-FeNi の理論値と大きな乖離があるのは C11_F-FeNi₂ も Fe-Ni 合金としては高い保磁力を有するが、L1₀-FeNi に比べると小さいためであると考えられる。ただし、これまでに C11_F-FeNi₂ が実在する報告が無く、X 線回折パターンも知られていないため、理論的な計算による検証が必要である。

3 倍周期の可能性としては他に層状構造を有するオキシ塩化鉄の存在がある。不活性ガス中の熱処理によって 3 倍周期が消えてスピネルフェライトが出現することから、何らかの酸素含有化合物の存在が疑われる。合金粒子を生成する際に塩酸洗浄を行っており、この際に後の水洗が不十分で表面に塩素イオンが残ると表面にオキシ塩化鉄が生成している可能性がある。また、洗浄前に Ni 含有量が少ない FeNi 合金が存在し溶解するとすれば、よりオキシ塩化鉄が存在しやすいと考えられる。オキシ塩化鉄については X 線回折パターンが知られているが、今回の結果には完全には一致しない回折線が見られた。したがって現時点ではオキシ塩化物が存在することは断言できない。

Co 置換の有無による違いに関しては 7.11 keV の測定において、25°近傍の回折がやや異なっている。L1₀構造が安定化していたとすれば 7.11 keV において 25°と 35°近傍に超格子回折がより明確に観測されるはずである。しかし、今回の結果では 25°近傍の回折はパターンが非常にブロードで 3/2 倍周期の回折と被ること、35°近傍にはスピネル型フェライトの回折が被ることから L1₀構造が安定化したとは判断できない。さらなる詳細な検討が必要である。

今後の課題：

3 倍周期の起源を明らかにすることが必要である。そのためには第一原理計算による C11_F-FeNi₂構造の最適化ならびに回折パターンの計算でその存在の確認を行う必要がある。また、TEM (透過型電子顕微鏡) レベルでのオキシ塩化物の存在の有無を明らかにする必要がある。

さらにそれらの生成過程を明らかにすることで、L1₀-FeNi 合成のための指針を得ることが今後の課題である。

謝辞：

本研究は経産省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」事業の支援を受けております。

参考文献：

[1] Y. Hayashi et al., *J. Magn. Soc. Jpn.*, **37**, (2013), p198.

[2] Y. Mishin et al., *Acta Materialia*, **53**, (2005), p4029.

©JASRI

(Received: October 17, 2013; Early edition: April 28, 2015; Accepted: June 29, 2015;

Published: July 21, 2015)