

2014A1506

BL19B2

X線回折による熔融塩電解 FeNi 粒子の構造評価 Evaluation of FeNi Particles Electrolyzed in Melted Salt by X-ray Diffraction

林 靖^a, 水口 将輝^b, 小嗣 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 Univ., ^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。これまで塩化物前駆体の固相低温還元法を検討してきたが、Ni リッチな合金しか得られず、保磁力が頭打ちとなっていた。そこで今回還元パラメータを詳細に制御できる可能性がある熔融塩中電気化学還元法の検討を開始した。今回、その第一段階として還元条件の異なる試料の結晶構造と保磁力の関係を調べた。その結果、これまでの固相低温還元の場合と同様に Fe 組成と保磁力の相関が示唆された。

キーワード： L1₀ 型 FeNi、還元、電気化学、熔融塩、Fe 組成

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。重希土類元素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。このような問題がなく、より低コストな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 Fe と Ni を含む複合塩化物を水素化カルシウムを使って固相還元する“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。これまでの研究から保磁力が上がらない主な要因のひとつは Fe 組成が 40% 以下であることが分かってきた。これは Ni は Fe に対して貴であって還元されやすいことと、固相反応では還元された合金自身が前駆体と還元剤の接触を妨げて還元初期で組成が決まってしまうためであると推定している。これを解決し得る手法として熔融塩中の電気化学還元を提案した。本手法の予備調査として異なる条件で電気化学還元した FeNi 合金の結晶構造と磁気特性の相関を調べることを目的とする。

実験：

熔融塩の選定に当たっては拡散の観点から 220°C 以上で溶解すること、安定性の観点から 300°C 以上でも安定であること、Fe と Ni の活量の調整の観点から Ni 塩の溶解度が Fe 塩に比べて低いことを考慮して^[1]、KCl-ZnCl₂ 系を選定した。Ni 塩に関しては溶解度のデータがないが、Fe 塩に関しては十数%の溶解度があるため^[1]、今回の実験では若干余裕を見て Fe 塩と Ni 塩の合計が 12 mol% となるようにした。尚、Fe 塩としては FeCl₂・4H₂O、Ni 塩としては NiCl₂・6H₂O を用いた。実験前に水分を除去するために窒素雰囲気中 290°C で気泡の発生がなくなるまで加熱した。アノードにはパーマロイ B (Fe:Ni=55:45)、カソードには Ni を用い、2.0 V で定電圧還元を行った。還元後熔融塩ごと回収して 2% あるいは 5% HCl 洗浄 10 min 後、乾燥した試料は 0.3 mm φ のキャピラリーに封入して X 線回折用試料とした。今回使用した試料の水準を表 1 に示す。尚、表 1 にはカンタムデザイン社製 Versa Lab/VSM で測定した磁化と保磁力も記載した。

BL19B2 設置のカメラ長 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。Fe の規則性を強調する目的で X 線のエネルギーは Fe-K 吸収端近傍の 7.11 keV とした。また、Fe の

規則由来の回折かどうかを明確にするため、7.20 keV での評価も実施した。積算時間は 100 min とした。

表 1 評価した試料の水準

Fe, Ni の塩の合計は熔融塩中の濃度が 12 mol% となるようにした。アノードにはパーマロイ B、カソードには Ni を用いて 2.0 V で電析を実施した。

Fe:Ni	還元温度 (°C)	酸洗浄	磁化 (emu/g)	保磁力 (Oe)
1 : 1	230	2% HCl, 3 min	80	29
2 : 1	250		107	117
3 : 1	290	5% HCl, 10 min	100	89
		2% HCl, 3 min	108	63
		2% HCl, 60 min	71	23

結果および考察：

図 1 に X 線回折の結果を示す。図中の 11-, 21-, 31- の表記はそれぞれ Fe:Ni=1:1, 2:1, 3:1 を示している。Fe:Ni=1:1 ならびに 2% HCl 洗浄のものでは明確にスピネル型フェライトの回折が確認される。フェライトは熔融塩の加水分解、酸洗浄後の酸化等で生成したと考えられる。

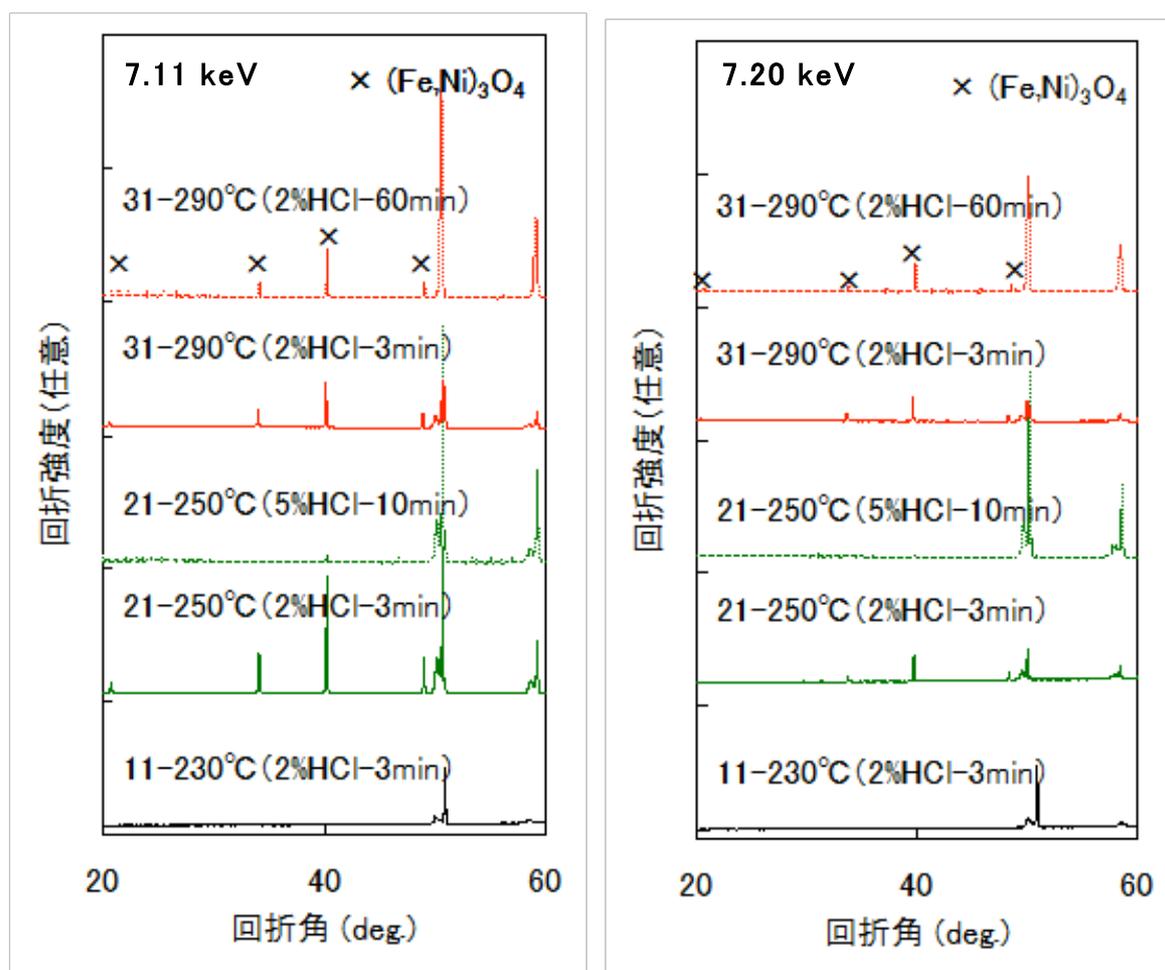


図 1 X 線回折の結果

7.11 keV と 7.20 keV で 100 min 計測した回折測定結果。図中×はスピネル型フェライトの回折を示す。図中の 11-, 21-, 31- の表記はそれぞれ Fe:Ni=1:1, 2:1, 3:1 を示す。

Fe:Ni=1:1 の試料に関しては 50°付近の主回折線を見ると高角側にシフトしていることから格子定数が小さくなっていることが分かる。Fe-Ni 合金の格子定数は Fe:Ni=1:1 近傍で最大となるので、熔融塩中の Fe が少なく、温度も低いために Ni リッチな合金が析出したと考えられる。また、7.11 keV では 7.20 keV よりも Fe の異常散乱の効果が大きくなるのが回折強度にも反映されることが考えられるが、測定された主回折線の強度差は小さく Fe が少ないことを支持している。Fe:Ni=2:1 では 5% HCl 洗浄でフェライトが消失しているが、磁化や保磁力の減少はわずかである。

一方で 3:1 のものでは長時間酸洗浄でわずかに存在した Fe と Ni の組成が 1:1 に近い格子定数の大きい成分が消失して、1:1 の組成ではない格子定数の小さい成分が残存しており、酸処理による磁化や保磁力の減少も大きい。Ni リッチな合金と Fe リッチな合金が偏析しており、Fe リッチな合金が酸洗浄により溶出したものと推定される。Fe:Ni=2:1 のものについても 50°近傍の回折線は複数あり、組成の異なる合金が偏析していることを示している。X 線回折の結果と磁気特性の関係を見ると、格子定数の大きい成分すなわち、Fe:Ni=1:1 に近い成分を含むものほど保磁力が高いことが分かる。この結果はこれまでの固相の塩化物還元法と同様の結果である^[2]。

今回の実験ではカソードとして Ni を用いたが、電気化学還元においては電極と析出金属が合金化する場合があります、このような反応で Ni がリッチ化している可能性がある。また、電極間電圧が一定で還元を行ったが、アノードとカソードの電位は成り行きであるため、カソード電位が十分低くない場合には Ni が優先還元される可能性がある。また、アノードでの溶出やカソードでの析出に伴って各電位が変化して、経時的な組成変調が生じる可能性がある。

今後の課題：

還元条件を安定化させるためにはカソード電位の制御が重要であると考えられる。今回のように電極間電圧を制御するのではなく、カソード電位を一定にして還元を行う必要があると考えられる。また、カソードとの合金化を考慮するとカソードに何をを使うかも重要である。

今後、詳細な電気化学測定を実施して最適な条件を見出していく。

謝辞：

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。

参考文献：

[1] A. Ruh et al., *Material and Corrosion*, **57**, No3, 237, (2006).

[2] 林 靖 他、SPring-8/SACLA 利用研究成果集(SPring-8 Research Report), vol.2, no.1, sec.B (2014) 2013B1714, 151-153.

©JASRI

(Received: August 20, 2014; Early edition: November 28, 2014; Accepted: January 16, 2015;
Published: February 10, 2015)