

新しい窒化物磁性材料の研究開発

千葉工業大学 工学部 先端材料工学科 齋藤哲治

Research and Development of New Nitride Magnetic Materials

Tetsuji Saito

Department of Advanced Material Science and Engineering, Chiba Institute of Technology

現在、窒化物磁性材料としては資源的制約のない鉄と窒素をベースとする鉄窒化物粉末 (Fe_{16}N_2 窒化物) が新しい永久磁石材料の候補として注目されている。本研究では、鉄窒化物粉末の構造と磁気特性を調べた。この鉄窒化物粉末は $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 相単相であり、非常に微細な粉末であることがわかった。この鉄窒化物粉末の飽和磁化は 15.7 kG であることが、また保磁力は 2.65 kOe であることがわかった。これらの結果より、鉄窒化物粉末は大きな飽和磁化と比較的高い保磁力を有し、材料コストも低いため、高性能 Nd-Fe-B 磁石に代わる新しい永久磁石として有望であることがわかった。また、この鉄窒化物粉末の磁石化を放電プラズマ焼結法で試みた。

Currently, iron nitride (Fe_{16}N_2), which is not subject to resource constraints, is attracting attention as a candidate for new permanent magnet materials. Structural analysis confirmed that it is a single $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ phase. Furthermore, observation of the material revealed that the nitride magnetic powder consists of extremely fine particles. Next, the magnetic properties of the nitride magnetic material were investigated. The saturation magnetization of the powder was 15.7 kG, and the coercivity was 2.65 kOe. From these results, it was concluded that the nitride magnetic powder exhibits high saturation magnetization and relatively high coercivity and, due to its low material cost, is a promising candidate for a new permanent magnet that could replace high-performance Nd-Fe-B magnets. In addition, we attempted to produce iron nitride magnets from the iron nitride powder by spark plasma sintering.

1. はじめに

地球温暖化対策の一環として、ハイブリッド車や電気自動車などの次世代自動車の開発と普及が急速に進んでいる。これらの車両に搭載される駆動モータには強力な磁力を持つ Nd-Fe-B 磁石が使用されているが、主要原料である希土類金属のネオジム (Nd) の価格が高騰を続けており、供給の偏在性 (希土類金属のほとんどは中国で生産) も問題視されている。したがって、今度の自動車産業やエネルギー産業の発展を持続可能なものとするためには、希土類金属に依存しない抱いた磁石材料の開発が不可欠である。

新しい永久磁石材料の候補としては、鉄 $\text{L}_{10}\text{-FeNi}$ 相および鉄窒化物粉末 ($\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 相) などが注目されている¹⁻²⁾。表 1 に Nd-Fe-B 磁石の主相である $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相と $\text{L}_{10}\text{-FeNi}$ 相および $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 相の磁気特性を示す。Nd-Fe-B 磁石の優れた特性は、高い飽和磁化、大きな異方性定数、高いキュリー温度を有する $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相に由来する。本研究の対象である鉄窒化物粉末の $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 相は Nd-Fe-B 磁石の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相よりもはるかに高い飽和磁化を有する。また、 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 相の異方性定数は $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相に及ばないが $\text{L}_{10}\text{-FeNi}$ 相と同

表 1 Nd-Fe-B 磁石の主相である $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相と $\text{L}_{10}\text{-FeNi}$ 相および $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 相の磁気特性

	飽和磁化 $4\pi\text{M}_s(\text{T})$	異方性定数 $K_1(\text{MJm}^{-3})$	キュリー温度 $T_c(\text{K})$
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	1.6	4.5	585
$\text{L}_{10}\text{-FeNi}$	1.6	1.0	593
$\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$	2.4	1.0	473

程度の十分に大きい異方性定数を有し、キュリー温度は $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相および $\text{L}_{10}\text{-FeNi}$ 相よりも低いが実用的に使用できるキュリー温度を有する。そのため、鉄窒化物粉末は新しい永久磁石として必要な高い磁気特性を有する。

また、 $\text{L}_{10}\text{-FeNi}$ 相はレアメタルのニッケルを多量に含むが、鉄窒化物粉末($\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 相)は資源的に恵まれた鉄(Fe)と窒素(N)ならのみなるため、現在広く EV, HV などを使用されている高性能 Nd-Fe-B 磁石に代わる新しい希土類を含まない永久磁石として期待されている。そこで本研究では、窒化物磁性材料として鉄窒化物粉末の構造と磁気特性を評価した。また、得られた鉄窒化物粉末の磁石化について検討を行った³⁻⁴⁾。

2. 実験方法

本研究では Fe 酸化物粉末を水素雰囲気下、643–683 K で 9–12 時間還元し、得られた Fe 粉末をアンモニア雰囲気下 408–418 K で 15 時間窒化した鉄窒化物粉末を使用した。まず、鉄窒化物粉末の構造は X 線回折装置(XRD)で、窒化物粉末の熱的性質は示差熱分析装置(DTA)で、鉄窒化物粉末の形状は走査型電子顕微鏡(SEM)で調べた。また、鉄窒化物粉末の磁気特性は振動試料型磁力計(VSM)で調べた。

次に、鉄窒化物粉末を室温で固化成形し、その後放電プラズマ焼結法で固化成形して鉄窒化物磁石を作製した。なお焼結条件としては、雰囲気は真空中、焼結温度は 373–573 K、焼結圧力は 100 MPa、焼結時間は 5 分間とした。得られた焼結体の密度はアルキメデス法で、焼結体の構造は X 線回折装置(XRD)で、焼結体の熱的性質は示差熱分析装置(DTA)で、焼結体の組織は透過型電子顕微鏡(TEM)で調べた。また、得られた焼結体の磁気特性は焼結体より試料を切り出した後、振動試料型磁力計(VSM)で調べた。

3. 結果と考察

まず、鉄窒化物粉末の形状を調べた。図 1 に鉄窒化物粉末の SEM 写真を示す。鉄窒化物粉末は非常に微細で均質な粒子であることがわかった。また、SEM 写真より鉄窒化物粉末の平均粒径は約 50 nm であることがわかった。

次に、鉄窒化物粉末の構造を調べた。図 2 に鉄窒化物粉末の X 線回折図を示す。鉄窒化物粉末の X 線回折図には $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 相の鋭い回折ピークしか見られない。このことより、鉄窒化物粉末は $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 相からなることが確認できた。

そこで、鉄窒化物粉末の磁気特性を調べた。図 3 に鉄窒化物粉末のヒステリシス曲線を示す。なお、磁気測定はまず鉄窒化物粉末をパラフィンで固定した後、室温において振動試料型磁力計(VSM)で測定した。鉄窒化物粉末のヒステリシス曲線より鉄窒化物粉末の飽和磁化は 15.7 kG であった。これは Nd-Fe-B 磁石を構成する $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の 16.1 kG に近い値である。また鉄窒化物粉末の保磁力は 2.65 kOe と比較的高く、Nd-Fe-B 磁石よりは低いもののアルニコ磁石よりはるかに大きい。このことより、鉄窒化物粉末は希土類フリーの永久磁石として有望であることが確認できた。

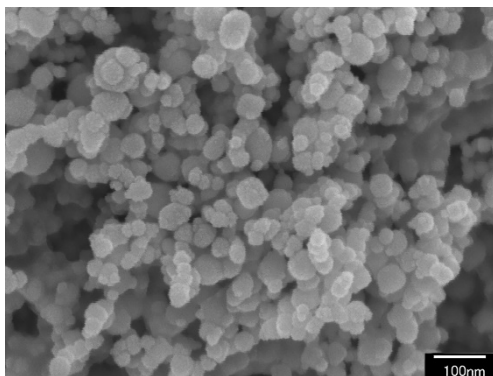


図 1 鉄窒化物粉末の SEM 写真

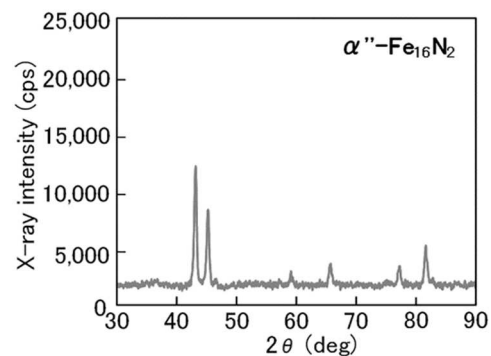


図 2 鉄窒化物粉末の X 線回折

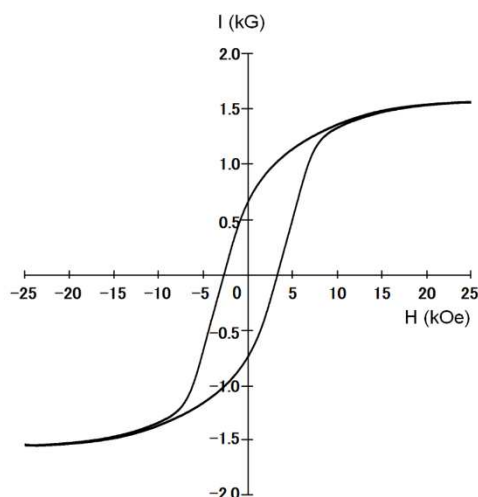


図3 鉄窒化物粉末のヒステリシス曲線

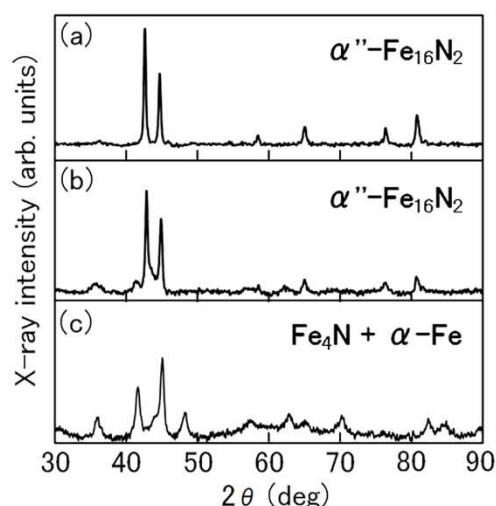


図4 放電プラズマ焼結法により作製した鉄窒化物磁石のX線回折図

しかし得られた鉄窒化物粉末の磁気特性は $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 相の磁気特性より期待される飽和磁化に比べて 28%ほど低く、またその保磁力は結晶磁気異方性から推定される保磁力 ($\sim 5 \text{ kOe}$) よりも低いこともわかった。これは、鉄窒化物粉末が微細な粉末であり、凝集しているためであると思われる。今度は、鉄窒化物粉末の凝集を減少させる方法について検討することが磁気特性の向上に必要であると思われる。

鉄窒化物粉末が $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 相からなり、高い磁気特性を示すことがわかったので、鉄窒化物粉末の磁石化について検討した。この $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 相は高い磁気特性を示すが、高温で分解することが知られているため、低温で短時間に焼結できる放電プラズマ焼結法による固化成形を試みた。放電プラズマ焼結法により鉄窒化物粉末の固化成形を低温で短時間で行ったところ、鉄窒化物粉末は鉄窒化物磁石へと焼結できることがわかった。これまでに鉄窒化物粉末の磁石化を試みた研究はまだ報告されていないが、鉄窒化物粉末は非常に焼結性の良い粉末であることがわかった。得られた鉄窒化物磁石の密度は 100°C で焼結した鉄窒化物磁石で約 80%、 300°C で焼結した鉄窒化物磁石で 81.5%程度であった。鉄窒化物磁石の密度を向上するには焼結温度を向上することが有効であることがわかっていくが、 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 相が高温では分解するため本研究では放電プラズマ焼結法を $100\text{--}300^\circ\text{C}$ の低温で行った。

図4に放電プラズマ焼結法により作製した鉄窒化物磁石のX線回折図を示す。 100°C で焼結した鉄窒化物磁石のX線回折図には $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 相の回折ピークしか見られない。また、 200°C で焼結した鉄窒化物磁石のX線回折図にも $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 相の回折ピークしか見られない。このことより 100°C および 200°C で焼結した鉄窒化物磁石は原料に用いた Fe_{16}N_2 化合物粉末と同様に $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 相からなることが確認できた。それに対して、 300°C で焼結した鉄窒化物磁石のX線回折図は 100°C および 200°C で焼結した鉄窒化物磁石のX線回折図とは大きく異なり、 $\alpha\text{-Fe}$ 相および Fe_4N 相の回折ピークしか見られない。これは、 300°C で焼結している時に $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 相が $\alpha\text{-Fe}$ 相および Fe_4N 相に分解したことによるものである。このことより、鉄窒化物粉末は 200°C 以下では $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 相を分解することなく焼結できるが、 300°C 以上で焼結すると $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 相が分解することがわかった。

図5に放電プラズマ焼結法により作製した鉄窒化物磁石のヒステリシス曲線を示す。 100°C で焼結した鉄窒化物磁石は原料に用いた鉄窒化物粉末とほぼ同じ保磁力を示すが飽和磁化は小さい。これは 100°C で焼結した Fe_{16}N_2 磁石の密度が低いためであると思わ

れる。また、200℃で焼結した鉄窒化物磁石も100℃で焼結した Fe_{16}N_2 磁石と同様に $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 相からなるが、ヒステリシス曲線が細くなっており、保磁力が少し低下している。それに対して、300℃で焼結した鉄窒化物磁石のヒステリシス曲線は非常に細くなっており、保磁力は大きく低下している。これは、300℃で焼結中に分解等が行ったためであると思われる。以上の結果より、鉄窒化物粉末の焼結はできるかぎり低温で行った方が好ましいことがわかった。

4. 結論

鉄窒化物粉末の構造を調べたところ、鉄窒化物粉末は非常に微細な粉末であり、 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 相単相からなることがわかった。また、鉄窒化物粉末の磁気特性を調べたところ、鉄窒化物粉末は高い飽和磁化 (15.7 kG) と高い保磁力 (2.65 kOe) を示すことがわかった。これらの結果より、鉄窒化物粉末は新しい永久磁石として有望であることがわかった。そこで、鉄窒化物粉末の磁石化を放電プラズマ焼結法で試みたところ、鉄窒化物粉末は低温で焼結できることがわかった。ただ、得られた鉄窒化物磁石はまだ十分ではなく、鉄窒化物粉末の製造条件および焼結条件の検討が必要なこともわかった。高性能な鉄窒化物磁石の作製のため、引き続き、鉄窒化物粉末の製造条件および焼結条件について検討を続けていく。

5. 謝辞

本研究は、令和 5 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝いたします。

6 参考文献

- 1) M. Kotsugi, C. Mitsumata, H. Maruyama, T. Wakita, T. Taniuchi, K. Ono, M. Suzuki, N. Kawamura, N. Ishimatsu, M. Oshima, Y. Watanabe, M. Taniguchi, Appl. Phys. Exp. Vol. 3, 013001 (2010).
- 2) T. K. Kim, M. Takahashi, Appl. Phys. Lett. Vol. 20, 492 (1972).
- 3) T. Saito, H. Yamamoto, AIP Advances, Vol. 14, 015149 (2024).
- 4) T. Saito, H. Yamamoto, D. N. Hamane, Metals Vol. 14, 734 (2024).

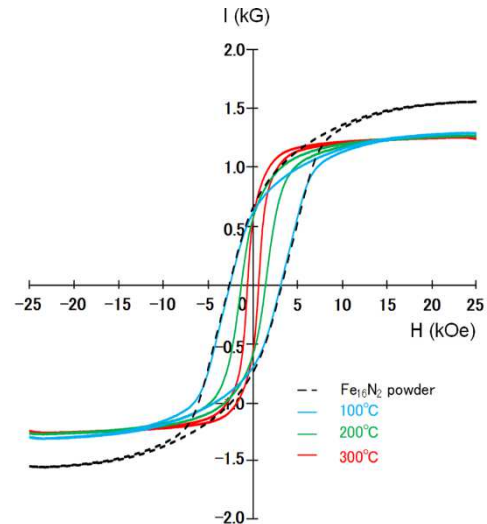


図 5 放電プラズマ焼結法により作製した鉄窒化物磁石のヒステリシス曲線