

# プロジェクト名：新規生体適合型強磁性材料の探索

プロジェクト代表者：神島 謙二（理工学研究科・助教）

## 1 背景

ハイパーサーミアはガン治療法の1つで、20~60分間、約43℃に加温することにより、ガン腫瘍を破壊する方法である。43℃までの温熱は、正常組織にとっては生理的範囲にあり問題ない。したがって、局所的な加温制御が出来れば、ガンに対する理想的治療法と言える。しかし、従来の誘電加温方式だと、身体の表面から深部まで全て加温され、部分的な異常高温を生じることがあり、正常組織の硬血や火傷を引き起こすことがある。

一方、強磁性体に磁界 ( $H$ ) をかけると、磁石としての強さ (磁化,  $M$ ) が急激に増加する。逆に磁界を弱くしていくと、磁化はなかなか減少せず、逆方向の磁界のある値で磁化がゼロになる。磁界を強くする時と弱くする時とで、強磁性体の磁化は別の履歴を辿り、 $M-H$  曲線はループ (ヒステリシス) を描く。ループを一回描くごとに、ループで閉じられた面積分のエネルギーが磁界から供給され、そのエネルギーは熱に変わる。したがって、交流磁界によって強磁性体は加熱される。一方、非磁性体は加熱されない。

本研究では磁気ハイパーサーミアに適切な材料を作製することを目指し、化学的に安定な酸化物を中心に物質探索を行い、生体適合型強磁性材料を探索した。

## 2 鉄酸化物磁性体の新規探索

六方晶フェライト (鉄酸化物磁性体) は、酸素を最密充填した面が積み重なる構造を取っている。また、イオン半径が酸素と同程度のバリウムが入った Ba-O 最密層 (Ba:O=1:3) もある。これらの大きいイオンのすき間に、鉄などの遷移金属イオンが入る構造になっている。

そのうち、S ブロックと呼ばれる構造は酸素最密層が2つ積み重なっている。R ブロックは Ba-O 最密層を酸素最密層で挟んだ3層構造になっている。T ブロックは Ba-O 最密層 (Ba:O=1:3) × 2 を酸素最密層で挟んだ4層構造になっている。これらの S, R, T ブロックの積み上がり方により、様々な六方晶フェライトが出来る。ここで、RSSRS という形でブロックが積み上がる複雑な構造をもつ X 型六方晶フェライト  $Ba_2Me_2Fe_{28}O_{46}$  (Me: 遷移金属イオン) は鉄イオンを多く含むためハイパーサーミアに適切な強磁性材料である可能性がある。

しかし、この物質は発見以来50年以上経つが、図1に示す通り、その構造の複雑さから作製は困難とされている。そのような中、1990年代から複数の論文で、X線回折パターンが報告されている。しかし、それらの複数の論文の間でX線回折パターンの実験結果が一致していない。本研究では、RSSRSの積み上がり方をする構造の場合、どのようなX線回折パターンを示すかシミュレーションし、その上で、その酸化物の作

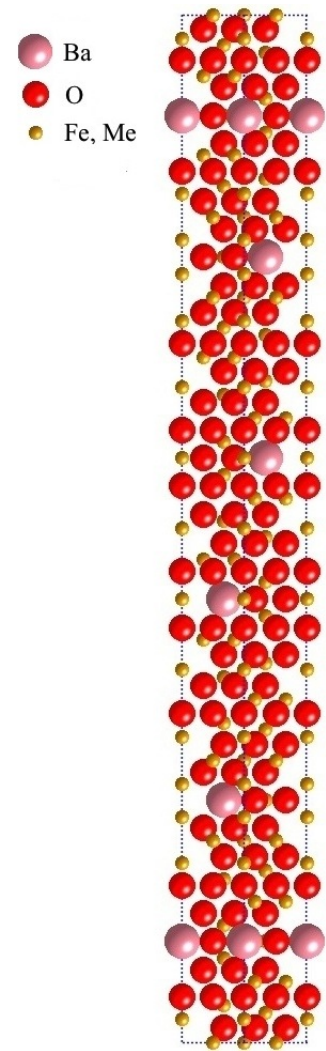


図1 X型フェライトの結晶構造

製条件を明らかにすることを目指した。その結果

- 1990年代以降の論文で X 型六方晶フェライトのシミュレーションパターンと一致するものは  $\text{SrFe}_{30}\text{O}_{46}$  (N. Langhof et al., J. Solid State Chem. 182 (2009) 2409) のみで、それ以外の論文で X 型六方晶フェライトとされている物質は配向した W 型フェライトであることが明らかになった。
- 狭い焼成温度幅で、シミュレーションパターンと一致する  $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$  (Me=Ni, Co, Cu) を作製することに成功した。

以上より、鉄イオンを多く含む作製困難な酸化物磁性体の作製条件を明らかにすることに成功した。 これらの結果は、研究成果[1]にて論文発表した。

### 3 カルシウム系鉄酸化物の探索

永久磁石等に使われている鉄酸化物として M 型フェライトが知られている。その 1 種である  $\text{CaFe}_{12}\text{O}_{19}$  は、存在こそは知られているものの非常に不安定な相であり、生成することは困難とされている。また、他の Ca 系鉄酸化物の相図は報告されているが、その磁性は明らかではない。本研究では、カルシウム系鉄酸化物である  $\text{CaFe}_{12}\text{O}_{19}$  (Ca:Fe=1:12)、 $\text{CaFe}_4\text{O}_7$  (1:4)、 $\text{Ca}_3\text{Fe}_{15}\text{O}_{25}$  (1:5) の作製を試み、それらの磁気特性の測定を行った。

試料は通常の粉末冶金法によって作製した。出発原料として市販の  $\text{CaCO}_3$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  を用いて、Ca:Fe=1:12, 1:4, 1:5 の組成になるように秤量した。これらの粉末を乳鉢で均等になるよう混合した後、得られた混合粉末をペレット状(12 mm  $\phi$ ) に  $1 \text{ t/cm}^2$  で一軸加圧し、 $1200^\circ\text{C}$  で 5 時間、大気中で焼成を行った。

これらの試料の X 線回折実験を行ったところ、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  と  $\text{CaO}$ 、そして  $\text{Ca}_{2.5}\text{Fe}_{15.5}\text{O}_{25}$  (Ca:Fe=1:6.2) の混相となった。その一例を図 2 に示す。磁気特性は、低磁場で強磁性特有のカギ状の磁化曲線を示す。これは  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の弱い強磁性に基づくものと考えられる。高磁場では磁場印加に伴いさらに直線的に磁化が上昇した。高磁場では、 $\text{Ca}_{2.5}\text{Fe}_{15.5}\text{O}_{25}$  を多く含むものほど磁化が大きく、 $20 \text{ kOe}$  において最大で  $9.4 \text{ emu/g}$  の磁化を示した。ただの常磁性では、室温でこのような磁化が出ることは困難であるため、強磁性微粒子が生成したことによる超常磁性の可能性が考えられる。以上の結果を論文[2]にて公表する予定である。

研究成果

[1] K. Kamishima, N. Hosaka, K. Kakizaki, N. Hiratsuka, Crystallographic and magnetic properties of  $\text{Cu}_2\text{X}$ ,  $\text{Co}_2\text{X}$ , and  $\text{Ni}_2\text{X}$  hexaferrites, J. Appl. Phys. 109 (1), 013904, pp.1-5 (2011).

[2] 山本達広, 神島謙二, 柿崎浩一, 平塚信之, カルシウム系鉄酸化物の作製および磁気特性, 埼玉大学工学部紀要, 44 (2011) to be submitted.

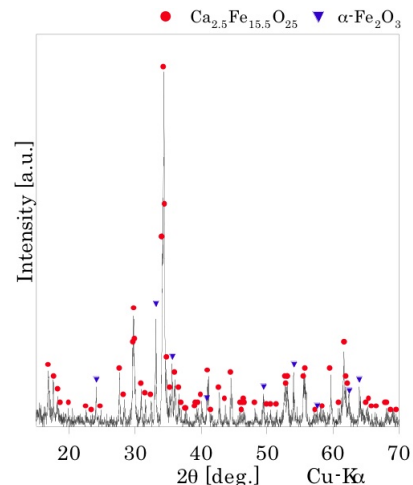


図2 Ca:Fe=1:5 混合焼成試料の粉末 X 線回折パターン