

窒化鉄粉末の合成および熱分解過程における常磁性－強磁性相変化

Synthesis of Iron Nitride Powder and Their Phase Transformation from Paramagnetism to Ferromagnetism under Pyrolysis Process

平塚信之^{1*}, 北地誠¹, 柿崎浩一¹, 小林秀彦¹,
北原清志², 福島洋一², 中川順平², 露木祐理子²

Nobuyuki Hiratsuka^{1*}, Makoto Hokuchi¹, Koichi Kakizaki¹, Hidehiko Kobayashi¹,
Kiyoshi Kitahara², Youichi Fukushima², Jumpei Nakagawa², Yuriko Tsuyuki²

¹ 埼玉大学工学部

¹ Faculty of Engineering, Saitama University

² 共同印刷株式会社

² Kyodo Printing Co., Ltd.

SYNOPSIS

The synthesis of Fe₂N powder from FeC₂O₄ powder and their thermal decomposition behavior were studied, and their magnetic properties were investigated. FeC₂O₄ powder, which is a starting material of iron nitride, was prepared by the precipitation method in ethanol solvent (FeCl₂aq.-H₂C₂O₄·EtOH), consequently fine powder was obtained. Fe₂N powder was prepared by thermal decomposition of fine FeC₂O₄ powder under NH₃ gas flow 410°C, and the pyrolysis temperature was lower than that of FeC₂O₄ made from water solvent (FeCl₂aq.-(NH₄)₂C₂O₄aq.). When the Fe₂N powder was heated in air and Ar gas flow, the pyrolysis started at 150°C and 350°C, respectively. Fe₃N single phase was obtained by pyrolysis of Fe₂N powder at 400°C under Ar gas flow, and iron nitride transformation from paramagnetism to ferromagnetism was caused.

KEYWORD

ferrous oxalate, precipitation method, iron nitride, thermal decomposition, ferromagnetism, magnetic property

1 緒言

データキャリアの一つである磁気カードは、銀行のキャッシュカード、信販会社のクレジットカード、テレホンカードやオレンジカードなどのプリペイドカードとして広く普及している。しかし、テレホンカードをはじめとする磁気カードは、磁気ストライプ上の磁気情報の判読および書換が比較的容易であり、偽造・変造・不正使用の危険性が高く、セキュリティに問題がある¹⁾。

そこで、磁気カードに強磁性体とともに塗布した常磁性体を低温・短時間の熱分解で強磁性体へ変化させることにより、一度使用したメモリを再使用できなくするセキュリティを考案した。すなわち、常磁性体として構造的に不安定な Fe₂N を選択し、それが熱分解後に強磁性窒化鉄の Fe₃N, Fe₄N, あるいは強磁性酸化鉄の α -Fe₂O₃, Fe₃O₄ に変化することを利用した。

本研究では、Fe₂N の低温短時間での熱分解を目的とし、窒化鉄合成の出発原料となるシュウ酸鉄(FeC₂O₄)粉末を、水およびエタノールを溶媒とした沈殿法により調製し、得られた FeC₂O₄ 粉末の熱分解挙動および合成した Fe₂N 粉末の熱分解挙動と磁気特性について比較・検討した。同時に、CFミルを用いて粉砕した FeC₂O₄ 粉末についてもその熱分解挙動および合成した Fe₂N 粉末の熱分解挙動と磁気特性について詳細に調べた。併せて、加熱

装置に近赤外線を用いた Fe₂N 粉末の熱分解について検討した。

2 実験方法

FeC₂O₄ 粉末は、塩化鉄水溶液とシュウ酸アンモニウムの組み合わせ(以下 FeCl₂aq.-(NH₄)₂C₂O₄aq.とする)、および塩化鉄水溶液とシュウ酸エタノール溶液の組み合わせ(以下 FeCl₂aq.-H₂C₂O₄·EtOH とする)を用いた沈殿法により調製した。また、市販の FeC₂O₄ を CFミルにより粉砕した粉末(以下粉砕 FeC₂O₄とする)も使用した。

調製および粉砕した FeC₂O₄ 粉末を、電気炉を用いて NH₃ ガス流通下において 350~600°C で熱処理し、窒化鉄を合成した。得られた Fe₂N 粉末を Ar ガス流通下において 200~500°C、および大気中において 100~300°C で電気炉を用いて熱処理した。また Fe₂N 粉末を、近赤外線を用いて熱分解した。

得られた粉末中の結晶相の同定には X 線回折(XRD)装置を、また粒子形態の観察には走査型電子顕微鏡(SEM)を、磁気特性の測定には振動試料型磁力計(VSM)をそれぞれ用いた。なお、各結晶相の生成割合は、測定した X 線回折図中の各結晶相のピーク面積の割合で算出した。

3 結果および考察

3.1 FeC_2O_4 粉末の調製およびその熱分解

$FeCl_2(aq)-(NH_4)_2C_2O_4(aq)$ および $FeCl_2(aq)-H_2C_2O_4 \cdot EtOH$ を用いた沈殿法により調製して得られた FeC_2O_4 粉末の SEM 写真を Fig.1 に示す。用いた溶媒により、粒子径に明確な違いが見られ、前者の組み合わせの場合は(a)に示すように約 $5\mu m$ 、後者の場合には(b)に示すように $0.2\sim 0.5\mu m$ となり、粒子径は 1/10 以下となった。この原因として FeC_2O_4 の水およびエタノールへの溶解度の相違が考えられる。すなわち、 FeC_2O_4 はエタノールに不溶であり、溶解度は水の方が高い。溶媒に対する溶解度が低いと、沈殿時に過飽和度は瞬時に臨界値を超えるため多数の核が生成し、しかも沈殿物の析出が短時間に終了するため、粒成長を伴わない。その結果として $FeCl_2(aq)-(NH_4)_2C_2O_4(aq)$ の組み合わせの場合に、微細な FeC_2O_4 粉末が得られたと考えられる。

また、得られた2種類の FeC_2O_4 粉末を NH_3 ガス流通下で1時間熱処理したところ、 $FeCl_2(aq)-(NH_4)_2C_2O_4(aq)$ より調製した FeC_2O_4 では $450^\circ C$ において Fe_2N の単一相が得られ、 $FeCl_2(aq)-H_2C_2O_4 \cdot EtOH$ より調製した FeC_2O_4 では $410\sim 450^\circ C$ の範囲で Fe_2N の単一相が得られた。これは FeC_2O_4 粉末の微細化により反応性が向上したためと考えられる。また、 $430^\circ C$ において得られた Fe_2N が最も飽和磁化値が小さかったことから、この条件を Fe_2N 粉末合成の最適条件とした。

3.2 沈殿法により合成した Fe_2N の熱分解

前述の最適条件により合成した Fe_2N 粉末を Ar ガス流通下において $200\sim 500^\circ C$ で30分間熱処理した場合の、加熱温度と生成割合および飽和磁化値の関係を Fig.2 に、また大気中において $100\sim 300^\circ C$ で30分間熱処理した場合の、加熱温度と生成割合および飽和磁化値の関係を Fig.3 にそれぞれ示す。Ar ガス流通下での熱分解では $300^\circ C$ まで Fe_2N の分解は起こらないが、 $350^\circ C$ では分解が始まり Fe_3N が生成し始める。さらに温度を上げると $400^\circ C$ で Fe_3N の単一相が、 $450^\circ C$ で Fe_4N の単一相が、 $500^\circ C$ で $\alpha-Fe$ の単一相がそれぞれ得られた。 Fe_2N 粉末は Ar ガス流通下において熱処理温度の上昇とともに、 $Fe_2N \rightarrow Fe_3N \rightarrow Fe_4N \rightarrow \alpha-Fe$ と窒化鉄中の N/Fe 比が連続的に小さくなる傾向を示した。また、各熱処理温度で得られた単一相の窒化鉄の飽和磁化値は Fe_3N で 138emu/g 、 Fe_4N で 169emu/g となり、過去に報告された Fe_3N および Fe_4N の磁化値 123emu/g 、 183emu/g^2 にそれぞれほぼ等しい。以上より、常磁性の Fe_2N は $400^\circ C$ で強磁性の Fe_3N へ変化することから、常磁性-強磁性相変化が実現できた。

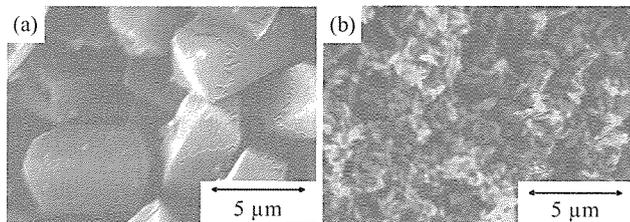


Fig.1 SEM photographs of FeC_2O_4 particles prepared by water solvent (a) and ethanol solvent (b).

一方、大気中での熱分解では、 $150^\circ C$ で一部の Fe_2N が分解し始め、強磁性体である Fe_3O_4 が生成した。 $200^\circ C$ 以上でさらに Fe_2N の分解が進行し $200\sim 250^\circ C$ の範囲での分解生成物是非磁性の FeO 、 $\alpha-Fe_2O_3$ および強磁性の Fe_3O_4 の混合物であり、その飽和磁化値は $20\sim 23\text{emu/g}$ であった。 Fe_2N 粉末の熱処理時の雰囲気を変化させることで、 Fe_2N の熱分解温度は約 200K 低温側へ移行したが、得られた分解生成物は強磁性の Fe_3O_4 単一相とはならなかった。

3.3 粉砕 FeC_2O_4 の NH_3 ガス流通下における熱分解

Fig.4 は市販の FeC_2O_4 粉末および粉砕 FeC_2O_4 粉末の SEM 写真を示す。市販の FeC_2O_4 粉末は粒子径が約 $6\sim 10\mu m$ 、粉砕 FeC_2O_4 粉末は平均粒子径が約 $1.7\mu m$ となった。粉砕処理を施すことにより粒子が微細化されたことが確認される。

粉砕 FeC_2O_4 を NH_3 ガス流通下において $350\sim 400^\circ C$ で

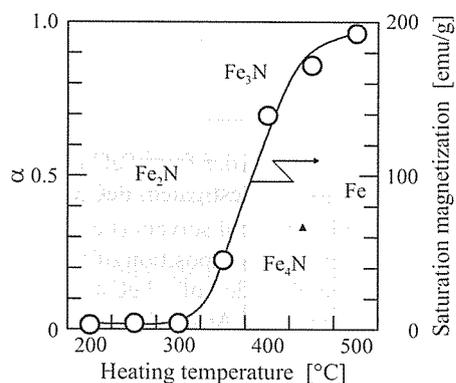


Fig.2 Dependence of pyrolysis products of Fe_2N and saturation magnetization on heating temperature in Ar gas flow.

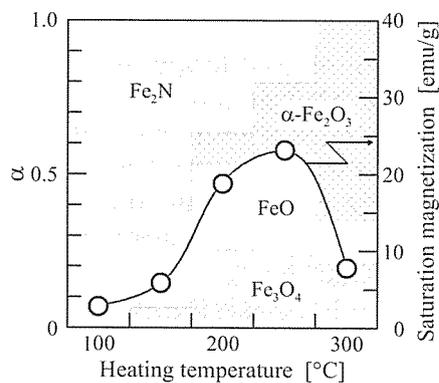


Fig.3 Dependence of pyrolysis products of Fe_2N and saturation magnetization on heating temperature in air.

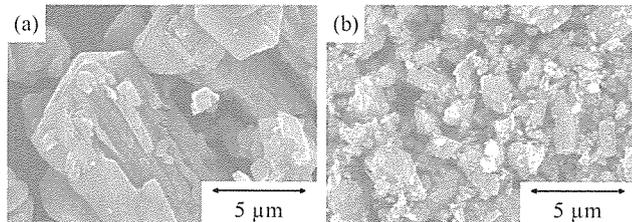


Fig.4 SEM photographs of commercial FeC_2O_4 particles (a) and breaking-down FeC_2O_4 particles (b).

1 時間熱処理したときの加熱温度と生成割合および飽和磁化値の関係を Fig.5 に示す。Fe₂N の単一相は 360~400°C の範囲で得られた。これはエタノールを溶媒とし沈殿法により調製した FeC₂O₄ より合成できる Fe₂N の温度よりも低い。粉碎して新しい表面をつくり出すと、表面積が増加することにより余剰のエネルギーを持つ。この増加したエネルギーのため、より活性化状態となり反応性が向上したと推察される。飽和磁化値は Fe₂N の単一相が得られた 360~400°C で約 1emu/g となり、強磁性を示さず Fe₂N の単一相であることが裏付けられる。

3.4 粉碎法により合成した Fe₂N の熱分解

そこで、粉碎 FeC₂O₄ 粉末を用いて、最も低温で単一相が得られた 360°C において合成した Fe₂N 粉末を、Ar ガス流通下において 200~500°C で 30 分間熱処理した場合の、加熱温度と生成割合および飽和磁化値の関係を Fig.6 に、また大気中において 100~300°C で 30 分間熱処理した場合の、加熱温度と生成割合および飽和磁化値の関係を Fig.7 にそれぞれ示す。Ar ガス流通下での熱分解では窒化鉄と酸化鉄の生成が確認された。窒化鉄に関しては沈殿法によるものと同様の傾向を示し Fe₂N → Fe₃N → Fe₄N → α-Fe と N/Fe 比が連続的に小さくなった。しかし、それぞれの窒化鉄はより低温で得られた。飽和磁化値は Fe₃N の生成する 350°C で急激に増大した。酸化鉄については 250~450°C で Fe₃O₄、450~500°C で FeO が生成した。Ar ガス流通下にも関わらず酸化鉄が生成する

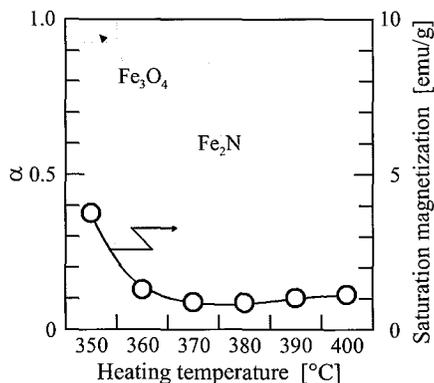


Fig.5 Dependence of pyrolysis products of breaking-down FeC₂O₄ and saturation magnetization on heating temperature in NH₃ gas flow.

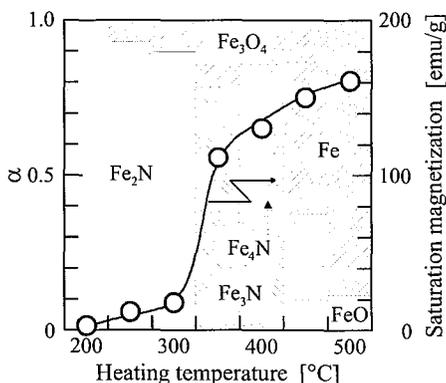


Fig.6 Dependence of pyrolysis products of Fe₂N and saturation magnetization on heating temperature in Ar gas flow.

原因として、次のことが考えられる。粉碎 FeC₂O₄ より Fe₂N を合成するときに、反応終了後すぐに反応生成物を系より取り出すと、試料が非常に活性なため、大気中の酸素と急速に結合し燃焼してしまう。そこで、反応終了後に系を開放にして 10 分間放置し、急な燃焼を避けるという処理をしているため、試料表面に酸化膜が形成されていることによると考えられる。

一方、大気中での熱分解では、100°C で一部の Fe₂N が分解し始め、FeO が生成した。150~200°C で強磁性体の Fe₃O₄ が生成したが飽和磁化値は 7~10emu/g と非常に低い値であった。また、加熱温度の上昇とともに非磁性の α-Fe₂O₃ の生成量が増加し 300°C で単一相となった。粉碎 FeC₂O₄ を出発原料に用いることにより、沈殿法に比べ合成した Fe₂N はより低温で分解したが、Ar ガス流通下においては酸化鉄が生成し、また大気中においては非磁性相の生成により飽和磁化値が低くなった。

3.5 近赤外線照射による Fe₂N の熱分解

沈殿法からの最適条件により合成した Fe₂N 粉末を、200W の近赤外線装置を用いて Ar ガス流通下において 3~5 秒照射した場合の、照射時間と生成割合および飽和磁化値の関係を Fig.8 に、また大気中において 1~5 秒照射した場合の、照射時間と生成割合および飽和磁化値の関係を Fig.9 にそれぞれ示す。Ar 流通下では 5 秒間の照射で温度は 1000°C に達し、Fe₄N、α-Fe が生成し、飽和磁化値は 175emu/g となった。大気中では 1 秒の照射で

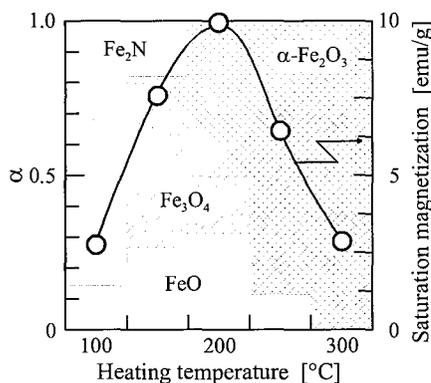


Fig.7 Dependence of pyrolysis products of Fe₂N and saturation magnetization on heating temperature in air.

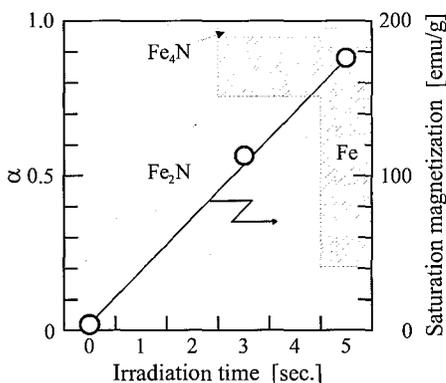


Fig.8 Dependence of pyrolysis products of Fe₂N and saturation magnetization on irradiation time in Ar gas flow.

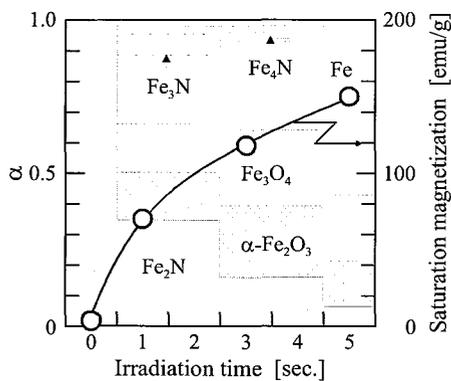


Fig.9 Dependence of pyrolysis products of Fe_2N and saturation magnetization on irradiation time in air.

温度は 200°C に達し、 Fe_3O_4 、 Fe_3N 、 Fe_4N 、 $\alpha\text{-Fe}$ が生成した。近赤外線は試料に直接エネルギーを伝えて加熱するため、熱の放射などによるエネルギーロスが無いいため、短時間で急速に温度が上昇する。そのため、酸化よりも脱窒素が先行したと考えられる。5 秒間の照射で $\alpha\text{-Fe}$ の生成量が増加し、約 150emu/g の飽和磁化値となった。

4 まとめ

FeC_2O_4 からの Fe_2N の合成および Fe_2N の低温・短時間での熱分解について検討したところ、以下の知見が得られた。

- (1) 沈殿法による FeC_2O_4 の調製において、溶媒をエタノールとすることにより、粒子は微細化された。
- (2) 微細化された FeC_2O_4 より合成した Fe_2N は Ar ガス流通下では 400°C で Fe_3N を生成し、窒化鉄の常磁性-強磁性相変化が実現できた。また、大気中においては熱分解が低温化されたが、強磁性体の Fe_3O_4 の単一相とはならなかった。
- (3) 粉碎 FeC_2O_4 より Fe_2N を合成する温度は沈殿法のそれより低くなった。また、得られた Fe_2N の熱分解は Ar ガス流通下および大気中で沈殿法より合成した Fe_2N と比較して低温化した。
- (4) 近赤外線照射により Fe_2N は大気中において 1 秒間で分解し $\alpha\text{-Fe}$ などの強磁性体を生成した。

5 参考文献

- 1) 竹田春美: データキャリア I バーコード・磁気カード編, 日本工業新聞社(1991) 165
- 2) 喜多英治, 田崎明: エレクトロセラミクス, **23**(1992) 11-12