

Techno Scope

宇宙からの贈り物、隕鉄。
その材料としての可能性。



太陽系の歴史に関する貴重な情報をもたらす隕石は、その生成過程や成分などが詳しく分析されてきた。しかし、その物性について詳細に分析された例は少なく、特に鉄隕石(隕鉄)に含まれる合金の物性については不明な点が多かった。近年、放射光を利用した観察手法により隕鉄に含まれる鉄ニッケル合金が高機能磁性材料としての特性を持つことが明らかになった。このL1₀型FeNi規則合金と呼ばれる新しい磁性材料について紹介する。

隕鉄の標本
地球には年間数千トンの隕石が飛来しているといわれる。隕石には鉄を主成分とするものがあり、鉄隕石、隕鉄、天降鉄、天鉄などと呼ばれる。標本の寸法は約10 cm × 約13 cmである。

放射光が照らした宇宙からのメッセージ

地球に飛来する隕石は、「始原的な隕石」と「分化した隕石」に分けることができ、始原的な隕石は太陽系形成時の物質がそのまま集まったと考えられている。分化した隕石は、小惑星同士の衝突の熱などにより一度、全体が溶融した隕石である。分化した隕石はさらに、岩石質の「無球粒隕石」、鉄とニッケルを主成分とする「鉄隕石(隕鉄)」、金属と岩石質が半分ずつの「石鉄隕石」の3つに分類される。

この中で、隕鉄についてはウイドマンシュテッテン構造と呼ばれる特有の構造を示すことが知られており、本物の隕石である証拠とされてきた(図1)。

隕鉄の主成分は鉄とニッケルであり、鉄-ニッケル系平衡状態図や拡散速度から推定すると、ウイドマンシュテッテン構造が生成するためには100万年に1℃というゆっくりとした冷却が必要になり、これが宇宙空間でしか生成しない根拠とされている。

天文学的なアプローチによる隕鉄研究は多く行われている

が、材料としての隕鉄研究はこれまでほとんど行われていなかった。たとえば磁性材料としての評価では、1960年代のルイ・ネールによる熱磁化曲線の測定など、少数の報告しかないのが実情であった。

しかし、2009年にSPring-8で行われた分析によって、隕鉄が新しい磁性材料としての特性を持つことが明らかにされた。放射光を利用する光電子顕微鏡(PEEM: Photoemission Electron Microscopy)により隕鉄の磁区構造が詳細に分析された結果、通常の鉄ニッケル合金では見られない新しい磁区構造が発見されたのである。

■ ウイドマンシュテッテン構造を持つ隕石の標本(図1)



独特の美しい模様を形成するウイドマンシュテッテン構造は、隕鉄に認められる特有の構造である。

数十nmの分解能で物性を可視化するPEEM

可視光の波長により光学顕微鏡の分解能は約200 nmである。1931年にドイツで発明された電子顕微鏡は加速電圧を上げたり、収差補正技術を用いたりすることにより分解能を0.05 nmまで向上している。

光電子顕微鏡(PEEM)は電子線の代わりに高い強度、元素選択性、偏光特性、パルス性などの特徴を持つ放射光を用いた顕微分光技術である(図2)。

PEEMは、電子レンズを用いて光電子の空間分布を拡大

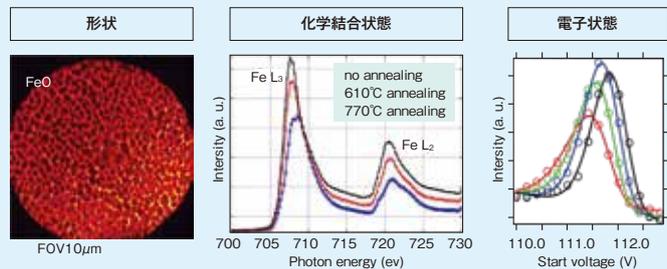
投影することが特徴の顕微分光技術である。フレネルゾーンプレートやKBミラーなどの集光素子を使用する方法では、試料を電子線で二次元に走査するラスタスキャンを行う必要があるが、PEEMでは光電子の空間情報が一度でスクリーンに投影される。波長を連続的に変化させて観測することができるため、分光分析が可能で得られる情報は表面の形状や化学結合の状態、磁区構造など多彩である(図3)。

■ 光電子顕微鏡(PEEM)の原理(図2)



試料表面から放出された光電子の空間情報を数十nmの分解能で直接画像化できる。その分解能は「ISS(国際宇宙ステーション)から地上のオセロゲームを観戦できるほど」と例えられる。

■ PEEMで可視化できる物性の例(図3)



高い機能性を示す規則正しい積層構造

新しく発見されたこれまでにない磁区構造は、鉄リッチの α 相とニッケルリッチの γ 相の境界領域に存在している。通常は同じ向きに揃う磁化方向が向かい合っている特異な磁区構造がPEEMによる分析で明らかになったのである(図4)。

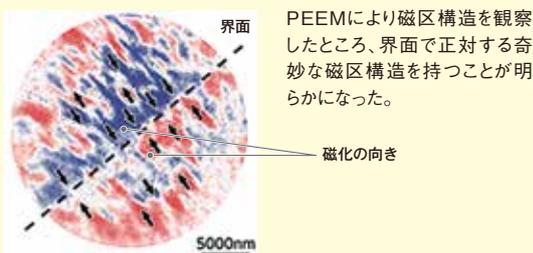
境界領域にはテトラターナイトと呼ばれる鉄50%、ニッケル50%の合金相が層状に存在しており、これが通常の鉄/ニッケル界面では実現されない奇妙な磁区構造の原因と推定された(図5)。このことは、ウイドマンシュテッテン構造における界面構造を鉄、テトラターナイト、ニッケルの磁性多層膜として標

準化して行った、マイクロマグネティクスシミュレーションでも検証されている。

このテトラターナイトは通常の鉄ニッケル合金と比較して、非常に大きな保磁力と磁気異方性を示すという特徴を持つ。この通常の鉄ニッケル合金と異なる磁気特性は、通常の鉄ニッケル合金ではランダムに配置している鉄とニッケルが、テトラターナイトでは鉄とニッケルが1原子層ずつ規則的に積層していることによると推定されている(図6)。

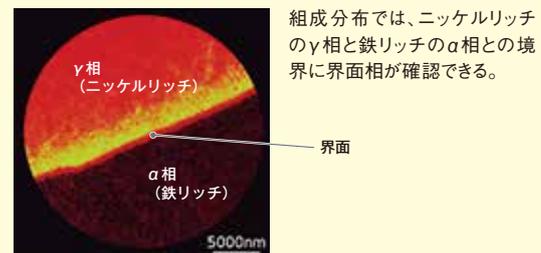
通常の不規則相鉄ニッケルと比較して2桁以上高い磁気異方性($3.2 \times 10^5 \text{ J/m}^3$)と4桁以上高い保磁力($1 \times 10^5 \text{ A/m}$)を示すテトラターナイトは磁性材料として大きな可能性を秘めて

■ 光電子顕微鏡(PEEM)で観察した隕鉄の磁区構造(図4)



PEEMにより磁区構造を観察したところ、界面で正対する奇妙な磁区構造を持つことが明らかになった。

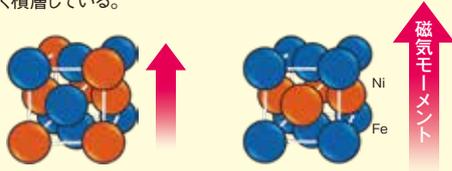
■ 光電子顕微鏡(PEEM)で観察した隕鉄の組成分布(図5)



組成分布では、ニッケルリッチの γ 相と鉄リッチの α 相との境界に界面相が確認できる。

■鉄ニッケル合金の結晶構造(図6)

通常の鉄ニッケル合金では、鉄とニッケルはランダムに結合している(左)が、テトラターナイト(右)では鉄とニッケルの1原子の層が規則正しく積層している。



いる。特に磁気異方性は次世代磁性材料である鉄プラチナに匹敵する性能を示し、希少金属を使用しない磁性材料としての利用が期待される(図7)。

テトラターナイトの人工創製に挑む

テトラターナイトは、鉄とニッケルの1原子層が規則的に積層していることからL1₀型FeNi規則合金とも呼ばれる。工業製品に使用する磁性材料としてL1₀型FeNi規則合金を利用するためには、その合成方法を確立する必要がある。これまで分子線エピタキシー法や巨大ひずみ加工法、脱窒素法など、種々の合成方法が研究されている。ここでは薄膜を作製可能なパルスレーザー蒸着法について紹介していく。

L1₀型FeNi規則合金を作製するプロセスの最適化を研究している東京理科大学の小嗣研究室では、パルスレーザー蒸着装置を精密制御することでL1₀型FeNi規則合金の作製技術を確認した。

パルスレーザー蒸着法は原子層スケールでほぼ理想的な薄膜を作製できる合成法であるが、レーザー出力やチャンバー内シャッターの開閉タイミングなど、プロセス最適化に関わるパラメーターは多岐にわたる。そこで同研究室では、市販のマイコンボード「Arduino」と制御ソフトウェア「LabVIEW」を組み合わせ、プロセス条件を精密制御可能なパルスレーザー蒸着装置を開発した(図8)。

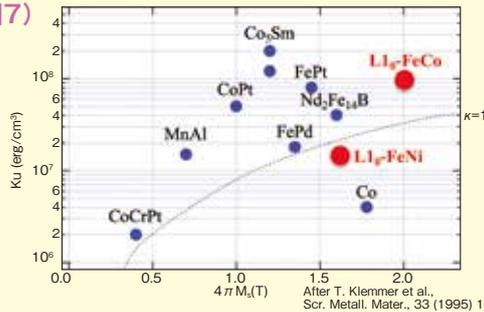
パルスレーザー蒸着装置の精密制御を自動化することにより、従来は4人が1日がかかりで行っていた試料作製を、1人がわずか1時間で行えるようになったという。これにより、効率的に最適なL1₀型FeNi規則合金のプロセス条件を見出すことが可能になった。その結果、たとえば薄膜を成長させる銅基板の温度は300℃が最適であることなどが明らかになった(図9)。基板には銅のほかに酸化マグネシウム結晶なども用いられている(図10)。

クリーンエネルギー社会に不可欠な次世代磁性材料

現在、HDDなどに使用されているFePtに匹敵する磁気特

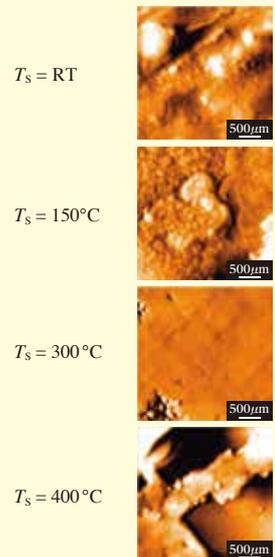
■各種磁性材料の性能(図7)

横軸に磁化(Ms)、縦軸を一軸異方性(Ku)として、各種磁性材料をプロットした。



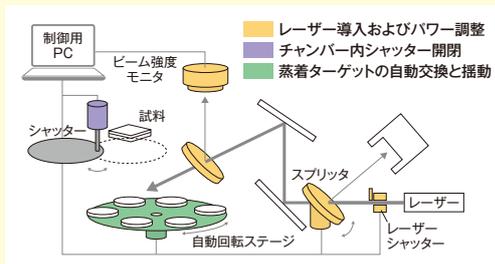
■L1₀型FeNi規則合金の表面構造の観察(図9)

原子間力顕微鏡(AFM)による観察結果。300℃で最も平坦になっていることが分かる。



■パルスレーザー蒸着装置(PLD)の概念図(図8)

レーザー導入およびパワー調整などを自動化することにより、効率的な試料作製を可能にしている。



性を有するL1₀型FeNi規則合金薄膜は、一層の高密度化やアクセスの高速化が求められるHDDなどへの適用が期待される。

さらに、永久磁石材料としても期待されるL1₀型FeNi規則合金は、電気自動車(EV)のエネルギー効率向上にも貢献できる。そのためにはバルク量産技術の開発が必要であり、各国で研究が進められている。

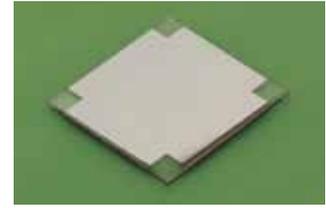
現在、持続可能な社会実現のために、各国ではEVの導入が急速に進められている(図11)。EVの普及のためにはレアアースを含まない次世代磁性材料は重要であり、L1₀型FeNi規則合金にも大きな期待が寄せられている。

また、L1₀型FeNi規則合金を超える磁性材料としてL1₀型FeCo規則合金の研究も進められている。鉄とニッケルと比較して、鉄とコバルトでは格子ギャップが大きいため、積層するにはバッファ層として銅などを挟む必要があり、合成プロセスの最適化が行われているところである。隕鉄に由来する新しい磁性材料の早期の実用化に期待したい。

●取材・写真協力 東京理科大学 小嗣 真人教授 ●文 石田 亮一

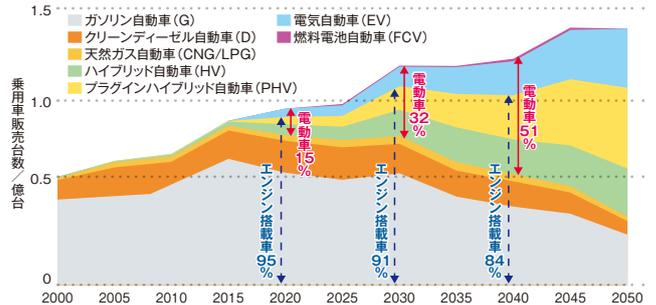
■パルスレーザー蒸着により作製されたL1₀型FeNi規則合金薄膜(図10)

透明なMgO基板上にFeとNiを交互に25回積層(合計50層)したサンプルの例。



■パワートレイン別長期見通し(図11)

2040年には電動車が51%を超えるとの見通しを示されている。



出所: 経済産業省自動車新時代戦略会議(第1回)資料:IEA『ETP(Energy Technology Perspectives) 2017』に基づき経済産業省が作成。

■隕鉄から作られた流星刀

人類が初めて鉄を使用した起源は、隕鉄の加工から始まったという説がある。実際に古代の遺跡からは隕鉄を利用した遺物が多数、発掘されている。たとえば紀元前3000年の古代エジプトでは隕鉄を用いた首飾り、紀元前2300年の古代トルコでは隕鉄製の短剣、紀元前1400年の中国では隕鉄製の戈が製造されていた。古代ではないが日本にも隕鉄を使用した鉄器があり、「流星刀」として知られている(図12)。

流星刀を製作したのは榎本武揚で、明治時代初期にロシアを訪問した際に、アレキサンダーI世が所蔵していた隕鉄製の刀を見たことがきっかけという。材料には榎本が帰国後に富山県で発見された白萩隕鉄が用いられた(図13)。

流星刀は刀工岡吉國宗により、長刀2振り、短刀3振りが作刀されている。そのうち長刀1振りは当時皇太子であった大正天皇に献上されている。そのほかの流星刀については、長刀1振りが東京農業大学、短刀が龍宮神社(北海道小樽市)と富山市科学博物館に1振りずつ保管されている。

また、榎本武揚は白萩隕鉄の分析を行っており、その結果を「流星刀記事」に載せている。(図14)。

分析によると鉄が約89%、ニッケルが約9%であり、加熱鍛造性に劣ることが予想される。国立歴史民俗博物館ではナミビアで発見されたギボン隕鉄からナイフを作る実験を行い、白萩隕鉄ではギボン隕鉄と比較して硫黄とリンの含有率が低く、さらに溶解寸前までの高温で加熱することで「折り返し鍛錬」が行えたと結論づけている。

■白萩隕鉄第1号より作られた流星刀(図12)

白萩隕鉄第1号より製作された短刀3振りのうち富山市科学博物館が収蔵している1振り。



画像提供:富山市科学博物館

■白萩隕鉄(図13)

流星刀が作られた白萩隕鉄は現在、上野(東京都)の国立科学博物館(<https://www.kahaku.go.jp/>)に展示されている。



画像提供:国立科学博物館

■白萩隕鉄の分析結果(図14)

	百分中		百分中
鉄	89.467	燐	0.064
ニッケル	9.303	硫黄	0.001
錫	0.011	炭素	0.219
銅	0.138	不溶残渣	0.027
コバルト	0.827		

出所: 榎本武揚、流星刀記事、地学雑誌第14巻第1号