

令和元年6月10日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K14431

研究課題名(和文)ナノレベルヘテロ接合コアシェル型高性能ナノコンポジット磁石粉末作製法の開発

研究課題名(英文)Development of preparation method for high performance core-shell-type nanocomposite magnets with nano-level hetero-structure

研究代表者

杉本 諭 (Sugimoto, Satoshi)

東北大学・工学研究科・教授

研究者番号：10171175

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、水素プラズマ金属反応法(HPMR)によって数十nmのソフト磁性であるFe合金ナノ粒子を作製し、その上にアークプラズマ蒸着法(APD)によって数nmのハード磁性であるMn-Bi系ナノ粒子を担持させたコアシェル構造を有するナノ磁石粉末の作製方法の構築を目的とした。また、熱処理に伴う結晶構造と磁気特性の変化を調べた。その結果、保磁力は低かったが、粒径が5～20 nmのMn-Biナノ粒子が10～200 nmのFeナノ粒子表面に単分散した、Mn-Bi/Fe複合ナノ粒子が得られた。したがって、ナノコンポジット磁石ナノ粒子の作製方法として、HPMR法とAPD法の併用が有用であることが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在、世界最高特性を示す磁石はNd-Fe-B系磁石である。この磁石を超える磁石としてハード磁性相とソフト磁性相をナノメートルオーダーで結合させて両相間に交換結合を働かせたナノコンポジット磁石が提案されてきたが、異方性磁石を作るための粉末作製法が生み出されていない。本研究では、HPMRとAPD法の併用によって、この異方性粉末を作製できる方法としての可能性を示唆したことは学術的に大きな意義をもつと判断される。また、系の選択、相互拡散の抑制などの改良がなされるならば、省エネに直結する高性能モータ、EVなどへの応用の道が開け、その波及効果も大きく社会的意義もあると考えられる。

研究成果の概要(英文)：In this study, nanocomposite magnet nanoparticles were prepared by the combination of hydrogen-plasma-meta-reaction (HPMR) and arc plasma deposition (APD). Fe nanoparticles prepared by HPMR showed spherical shape with the size of 10-200 nm. The nanoparticles also showed high saturation magnetization ($\sigma_s = 212 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$) and low coercivity ($H_c = 38.2 \text{ kAm}^{-1}$). By using APD, monodisperse Mn-Bi nanoparticles with the size of 5-20 nm were succeeded to be deposited on the surface of Fe nanoparticles prepared by HPMR. Consequently, the combination of HPMR and APD can be considered as one of effective processes for preparation of nanocomposite magnet nanoparticles. However, MnBi hard magnetic phase was not obtained and the nanocomposite magnet nanoparticles showed low coercivity ($H_c = 28 \text{ kAm}^{-1}$) after annealing at 350°C. The reason was considered as the interdiffusion between Mn and Fe in the nanocomposite particles. Therefore, the suppression of interdiffusion is needed for obtaining high H_c .

研究分野：磁性材料学、永久磁石材料、高周波磁性材料

キーワード：ナノコンポジット ナノ粒子 水素プラズマ金属反応法 アークプラズマ蒸着法 ハード磁性 ソフト磁性 保磁力

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 永久磁石の現状

日本の消費電力の50%がモータで消費されているが、永久磁石を利用したモータが高効率であること、ハイブリッド自動車のモータに現在最強磁石であるNd-Fe-B系磁石が使用されていること、等から、永久磁石は低炭素社会の実現へのキーマテリアルとなっている。しかし、Nd-Fe-B系磁石を超える材料はこの30年間開発されていない。このため、さらなる高性能な磁石の開発は強く切望されている。

(2) 国内・国外の研究動向及び位置づけ

永久磁石の強さである最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ は十分な保磁力 H_C が得られれば、材料の飽和磁化 J_s に依存する。しかし J_s の高いFe系材料では異方性磁場 H_A が小さいため高い H_C が得られなく、未だ J_s と H_C を両立したNd-Fe-B系磁石を超える磁石材料は出現していない。

(3) 着想に至った経緯

ナノコンポジット磁石：磁化の高いソフト磁性相と保磁力の高いハード磁性相をナノメートルオーダーで複合化し、両相間に交換結合を働かせると、一つの相のように振る舞い、両相のシナジー効果によって高磁化、高保磁力が実現できると提案されたナノコンポジット磁石がある。しかし、磁石として実用化できる粉末での報告は、未だない。

ナノ粒子作製法：ハード磁性相が希土類元素を含むものが多いため、化学的方法では酸化による劣化を防げない。物理的方法では水素中でアーク溶解し高効率に数十nmの金属ナノ粒子が作製できる水素プラズマ金属反応法(HPMR)、アーク放電でサブnm~数nmの粒子が得られるアークプラズマ蒸着法(APD)がある。

コンポジット化の手段：通常2種粒子を混合すると各粒子同士で凝集してしまうが、APDは作製できる粒子径が小さく、他の粒子上に担持できる方法として知られている。したがってHPMRによるソフト磁性ナノ粒子上にAPDによるハード磁性相を担持させる方法でコンポジット化を図ることが可能となる。

2. 研究の目的

本研究では、水素プラズマ金属反応法(HPMR)によって数十nmのソフト磁性であるFe合金ナノ粒子を作製し、その上にアークプラズマ蒸着法(APD)によって数nmのハード磁性であるMn-Bi系ナノ粒子を担持させたコアシェル構造を有するナノ磁石粉末の作製方法の構築を目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、到達真空度が $\sim 10^4$ Pa台のAPD装置を用いた。基材であるFeナノ粒子に対し、放電電圧200V、ArおよびHeガスフロー下にて、放電回数2000~20000ショットだけMn-Biを蒸着した。なお、蒸着母材の組成はMn50Bi50(at%)である。基材として用いたFeナノ粒子は、水素プラズマ金属反応法(HPMR)によって作製した。Mn-Biを蒸着後、赤外線ゴールドイメージ炉を用いて350℃で30min熱処理した。なお、試料は全て不活性ガス循環式グローブボックス内で取り扱った。

磁気特性は試料振動型磁力計(VSM)で、結晶構造はX線回折(XRD)で、組織観察は透過型電子顕微鏡(TEM)でそれぞれ評価した。

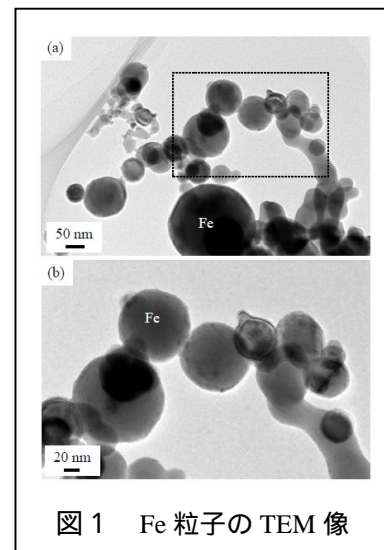
4. 研究成果

(1) HPMR法によるFeナノ粒子の作製

はじめに、基材粒子であるFeナノ粒子をHPMR法により作製し、その諸特性を調べた。図1に、HPMR法で作製したFeナノ粒子のTEM像を示した。図1(a)のTEM像より、HPMR法で作製したFe粒子の一次粒径は10~200nm程度で、球状であることが分かる。さらに図1(a)中点線部分の高倍のTEM像(図1(b))より、一次粒子同士が隣接する粒子と結合・凝集し、二次粒子を形成している部分もみられる。複数のTEM像から330個のFe粒子について一次粒子径を評価し、その平均粒径(d_{50})を算出した結果、 d_{50} は43nmであった。このように、HPMR法により、Feナノ粒子が作製できた。このHPMR法にて作製したFeナノ粒子の磁気特性を測定したところ、飽和磁化(σ_s)は $212 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ 、保磁力(H_c)は 38.2 kAm^{-1} と、ソフト磁性であることが確認された。

(2) Mn-Bi/Fe複合ナノ粒子の作製

そこで、HPMR法で作製したFeナノ粒子に対し、APD法によりMn-Biを2000~20000ショット蒸着し、Mn-Bi/Fe複合ナノ粒子の作製を試みた。はじめ



に、Mn-Bi を異なる回数蒸着した粒子について、Mn-Bi 組成の蒸着回数依存性を図 2 に示した。Mn-Bi の蒸着回数を増大させると、それに伴い Mn-Bi 量も増大していることが分かる。最大の 20000 ショット Mn-Bi を蒸着した試料では、その Mn-Bi の量は 6.8 at% であった。したがって、Mn-Bi は Fe ナノ粒子上に蒸着されたことが分かった。そこで、Mn-Bi 蒸着後の Fe 粒子の組織観察を TEM にて行った。

図 3 に、Fe ナノ粒子に APD 法で Mn-Bi を 6000 回蒸着した複合粒子の TEM 像ならびに EDX スペクトルを示した。図 3 (a) は低倍の TEM 像であるが、図 1 に示した Fe 粒子と同様に、10~200 nm 程度の球状粒子がみられた。APD 法による Mn-Bi の蒸着によって、基材である Fe 粒子の粒径が変化することは考えにくいので、これら 10~200 nm の球状粒子は Fe であると判断される。その一方で、図 1 (a) と図 3 (a) の Mn-Bi 蒸着前後の TEM 像を比較すると、図 3 (a) 中矢印で示したように、球状 Fe ナノ粒子表面に微細な粒子が付着していることが分かる。図 3 (a) 中の点線で囲んだ領域の高倍の TEM 像を図 3 (b) に示したが、Fe ナノ粒子表面に、5~20 nm の微細粒子が付着した複合ナノ粒子が観察された。そこで、これら複合ナノ粒子の組成分析を TEM-EDX にて行ったところ、図 3 (c) に示したように、Fe に加えて Mn および Bi が検出された。以上の結果から、図 3 (b) の TEM 像でみられた Fe ナノ粒子表面の微細粒子は、蒸着された Mn-Bi と判断される。このように、APD 法により 5~20 nm の Mn-Bi 微細粒子が 10~200 nm の Fe ナノ粒子表面に付着した、Mn-Bi/Fe 複合ナノ粒子が作製できた。

(3) 熱処理の影響

続いて、Mn-Bi/Fe 複合ナノ粒子の、熱処理による磁気特性の変化を調べた。なお、最適熱処理温度について、予備実験として APD 法で作製した Mn-Bi 薄膜の磁気特性の熱処理温度依存性を調べた結果、熱処理前は Bi 由来とみられる反磁性を示す磁化曲線であったが、熱処理に伴い飽和磁化および保磁力が共に増大し、350 °C の熱処理で最大の保磁力である 1165 kA m^{-1} が得られた。このとき、XRD により出現相を調べた結果、熱処理後にはハード磁性相である MnBi 相が出現していた。そのため、最適熱処理温度は 350 °C と判断し、本研究で作製した Mn-Bi/Fe 複合ナノ粒子についても 350 °C で熱処理したときの磁気特性の変化を調べた。

図 4 に熱処理前および 350 °C で熱処理後の飽和磁化ならびに保磁力の、Mn-Bi 量依存性を示した。図 4 (a) の飽和磁化についてみると、熱処理の有無によらず、Mn-Bi の蒸着量が増加すると低下した。これは、Mn-Bi の蒸着量が増大すると、強磁性相である Fe の体積分率が低下するためと考えられる。続いて図 4 (b) に示した保磁力についてみると、熱処理前のサンプルでは Mn-Bi 蒸着の有無によらず、およそ 40 kA m^{-1} であった。一方、350 °C で熱処理すると、Mn-Bi 蒸着なしの試料では保磁力は 14 kA m^{-1} まで低下し、この熱処理に伴う保磁力低下の原因としては、以下の理由が考えられる。HPMR 法は熔融金属中への水素の溶解・放出反応を利用しており、そのため、HPMR 法で作製した金属ナノ粒子中には水素が取り込まれている。その水素が Fe の格子間に侵入することで格子歪を導入し、磁気異方性ならびに保磁力が増大した可能性が考えられる。しかしながら、Fe の水素固溶量は液相中でもせいぜい 0.15 at% 程度と小さいことから、350 °C の熱処理によって Fe ナノ粒子中に固溶していた水素が放出されてしまい、格子歪が緩和された可能性がある。それ以外にも、HPMR 法は熔融金属からの水素の放出に伴う強制蒸発現象を利用していることから、急冷による歪の残留などが存在し、それが熱処理によって緩和された可能性もある。その結果、熱処理後に保磁力が低下したものと考えられる。

続いて、Mn-Bi を蒸着した試料の熱処理に伴う保磁力変化に着目すると、図 4 (b) に示したように Mn-Bi の蒸着量が増すと、わずかながら保磁力の増加が見られた。しかしながら、Mn-Bi

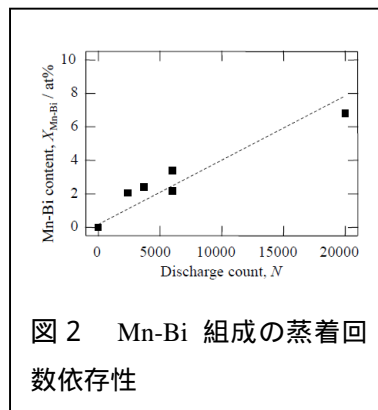


図 2 Mn-Bi 組成の蒸着回数依存性

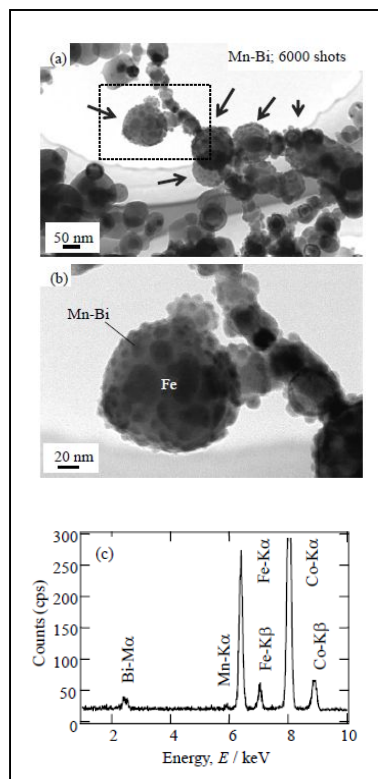


図 3 Fe/Mn-Bi 粒子の TEM 像と EDX スペクトル

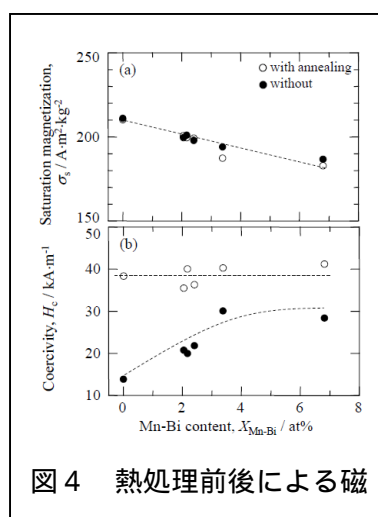


図 4 熱処理前後による磁

を 6.8 at% だけ蒸着しても熱処理後の保磁力は 28 kAm^{-1} にとどまり、熱処理前の値より小さかった。

そこで、熱処理前後の出現相を XRD で調べた。図 5 に、Mn-Bi/Fe 複合ナノ粒子の熱処理前後の XRD パターンを示したが、熱処理前は $\gamma\text{-Fe}$ および Bi 由来の回折ピークのみが確認された。一方、熱処理後は Bi と $\gamma\text{-Fe}$ の回折ピークに加え、わずかに MnO の回折ピークも確認されたが、MnBi 相の回折ピークは観察されなかった。このように、熱処理してもハード磁性相である MnBi 相が結晶化せず、そのため熱処理後も保磁力が向上しなかったものと考えられる。MnBi 相が結晶化しなかった原因としては、MnO のピークが出現したことも考慮すると、熱処理工程でわずかながら酸化が起こったことが一因と考えられる。MnO などの異相が優先的に出現したことにより、MnBi 相の結晶化が妨げられたことが推察される。その他にも、Fe-Mn 二元系合金状態図より Fe と Mn は固溶することから、 350°C の熱処理中に基材粒子の Fe と Mn が拡散してしまったため、MnBi 相が結晶化しなかった可能性も考えられる。したがって、Mn-Bi/Fe 複合ナノ粒子の保磁力を向上させるためには、酸化防止のための表面層や、Fe と Mn の拡散を防止するための中間層の導入などが必要であるといえる。

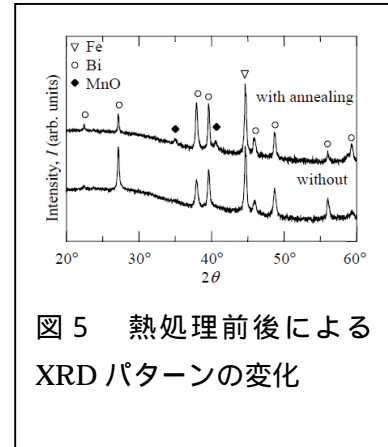


図 5 熱処理前後による XRD パターンの変化

(4) まとめ

基材として Fe ナノ粒子を用い、これに APD 法により Mn-Bi を蒸着した結果、粒径が 5~20 nm の Mn-Bi ナノ粒子が Fe ナノ粒子表面に単分散した、Mn-Bi/Fe 複合ナノ粒子が得られた。したがって、単分散なナノ粒子を蒸着した磁性複合ナノ粒子の作製方法として、APD 法が有用であることが示された。しかしながら、Mn-Bi/Fe 複合ナノ粒子を 350°C で熱処理しても MnBi 相の結晶化はみられず、保磁力の増加もみられなかった。これは、熱処理過程での異相の出現が一因と分かった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 1 件)

松浦 昌志, 五十嵐 拓也, 山本 鉄郎, 手束 展規, 杉本 諭: "アークプラズマ蒸着法による複合磁性ナノ粒子の作製", 粉体および粉末冶金, 64(7), (2017), 364-371. (DOI:10.2497/jjspm.64.364) 【査読有】

[学会発表](計 1 件)

河原 崇範, 五十嵐 拓也, 松浦 昌志, 手束 展規, 杉本 諭: "Fe/Mn-Bi 複合ナノ粒子の作製", 粉体粉末冶金協会 平成 28 年度秋季大会 (第 118 回講演大会), 2016.11.9, 口頭, (2016)

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

出願状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年:
国内外の別:

取得状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年:
国内外の別:

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。