

令和 3 年 6 月 3 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2017～2020

課題番号：17H06154

研究課題名(和文)次世代完全レア・アースフリー磁石として利用可能なL10規則相の人工的創製研究開発

研究課題名(英文) Research and development on artificial production of next generation of Rare-Earth Free Magnets with L10 phase similar to Cosmic magnet

研究代表者

牧野 彰宏 (MAKINO, AKIHIRO)

東北大学・未来科学技術共同研究センター・教授

研究者番号：30315642

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 142,600,000円

研究成果の概要(和文)：L10-FeNi規則相は隕石中に極微量存在し、硬磁性を示すことから、これを人工的に合成する試みは種々行われてきたが、十分な成果は得られていない。

我々は、液体急冷法で得られたFeNi基アモルファス合金をナノ結晶化する技術を用い、硬磁性を有するL10-FeNi規則相を人工的に作製することに世界で初めて成功している。L10-FeNi磁石の高性能化を目指し100を超える合金組成の探査実験から、最適な組成と結晶化プロセスを見出し、最近、保磁力を最初の発見時の約1.5倍まで改善した。この値は希土類磁以外の主な金属系永久磁石(KS鋼等)を上回り、フェライト磁石に匹敵する。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究において、L10-FeNi規則相の生成はある特定の限定された組成ばかりでなく広範なFeNiアモルファス合金の結晶化で起こる一般的な現象であり、低い結晶化温度を持つ合金で保磁力が高いことを明らかにしたことは次世代レアースフリー磁石の可能性を示し、Nd磁石の発明以来約半世紀を経て、新たな次世代磁石の扉を開いたといえる。

将来、次世代自動車や家電、産業機械の心臓部であるモータの省エネ化及び競争力を確保し、我が国産業全体の活性化に資するため、我が国における産業基盤に対する大きなリスクとなっている希土類元素に依存しない安定した社会インフラの構築に貢献する可能性がある。

研究成果の概要(英文)：Since the L10-FeNi ordered phase is present in a meteorite in a very small amount and exhibits hard magnetism, various attempts have been made to artificially synthesize it, but sufficient results have not been obtained.

We have succeeded for the first time in the world in artificially producing an L10-FeNi ordered phase having hard magnetism by using a technique for nanocrystallizing a FeNi-based amorphous alloy obtained by a liquid quenching method. Aiming to improve the performance of L10-FeNi magnets, we found the optimum composition and crystallization process from exploration experiments with more than 100 alloy compositions, and recently improved the coercive force to about 1.5 times that at the time of the first discovery. This value exceeds that of major metal-based permanent magnets other than rare earth magnets (KS steel, etc.) and is comparable to ferrite magnets.

研究分野：工学

キーワード：磁性 ナノ結晶 磁石 L10 レア・アース FeNi

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

永久磁石技術開発は、日本の代表的得意分野であり、KS 鋼から近年の Nd-Fe-B 系磁石まで世界をリードし、新規材料の出現を基に非連続的で広範な技術発展、新産業形成を成し遂げてきた。特に、1980 年代に開発された高性能永久磁石であるネオジウム磁石は、ハイブリッド車(HEV)や電気自動車(EV)など、省エネ自動車用駆動モータをはじめ、電動パワーステアリングの駆動モータ、省エネルギー型エアコン用圧縮機のモータ、傾斜ドラム式洗濯機のドラム駆動モータ、産業用モータやハードディスクドライブ駆動モータなどの幅広い用途で使われ、産業や社会基盤を支えてきた。かつてネオジウム磁石は、日本企業のみが生産し世界を牽引してきたが、基本特許など排他的独占権が切れつつある状況において、中国の生産量は我が国を上回る状態にあることに加え、希土類の輸出規制という潜在的な危険性と相まって、わが国の産業基盤上の大きなリスクとなっている。そこで、次世代自動車や家電、産業機械の心臓部であるモータの競争力を確保し、我が国産業全体を活性化するため、レア・アースに依存しない革新的な新規高性能磁石の開発が最重要課題となっている。しかし、現状の研究の多くは、ネオジウム磁石の高温における特性劣化を防止するために必須な重希土類元素であるジスプロシウム(Dy)添加量の削減を試みているのみである。これらは、ネオジウム(Nd)に依存した既存のネオジウム磁石を前提とする研究であり、高性能磁石を製造する際に希土類元素を全く使用しないわけではなく、将来的なリスクの根本的解決にはなっていない。

2. 研究の目的

完全レア・アースフリー磁石として、Fe と Ni を主成分とする天然隕石中に、至極微量含まれる FeNi-L10 規則相が発現することから、1990 年以降学術的に注目を集めている。人工的に FeNi-L10 規則相を作製する試みは、FeNi-L10 相が発見された 1960 年台以来、粒子線の照射、微粒子法、メカニカルアロイング、単原子積層、高圧ひずみ加工や化学合成などの方法で試行されてきたが、残念ながら、極めて高い化学的規則度をもつ FeNi-L10 規則相硬質磁石の製造方法は未だに確立されていなかった。本研究において我々は、液体急冷法によるアモルファス合金を結晶化させる手法を用いて、軟磁性ナノ結晶合金の研究(東北発 素材技術先導プロジェクト 超低損失磁心材料技術領域)を遂行する中で、ナノ結晶化時の低温高速拡散に着目し、Fe-Ni-半金属基合金において硬質磁性 FeNi-L10 規則相の人工的創製に成功した([1] A. Makino et al. Scientific Reports, 5 16627 (2015) (図1および図2)。これは、宇宙空間で数十億年

かけた超徐冷で作製される超平衡状態ともいえる天然隕石中の FeNi-L10 規則相を、人工的かつ 300 時間という短時間で、さらには非平衡ルートを經由して作製できることを実証した極めて興味深い成果である(図3)。この発見を発端として、次世代完全レア・アースフリー磁石となり得る L10 規則相の工業化に向けた基礎研究を目的として、本研究課題の申請に至った。工業化に向けた完全レア・アースフリー磁石の創製技術は、我々が軟磁性材料の磁気特性改善のため、添加元素の効果を検証する過程で Fe-半金属元素軟磁性ナノ結晶合金=NANOMET®(ナノメット)の Fe を Ni に置換した合金が硬質磁性を発現することを見出したものであり、現在、国内外において我々のグループのみが保有している。したがって、非平衡状態から硬質磁性を発現する FeNi-L10 規則相の生成は、我々のグループ独自の技術によるものであり、学術的な特色・独創的な点が反映されている。

本研究は、この一組成の結果を原点とし、学術的観点から広範な組成において L10 規則相の生成挙動を調べ、生成のメカニズムや生成に及ぼす組成や結晶化挙動との関連性を明らかにし、さらに現行 Nd 磁石の特性を目指し、特性改善する。

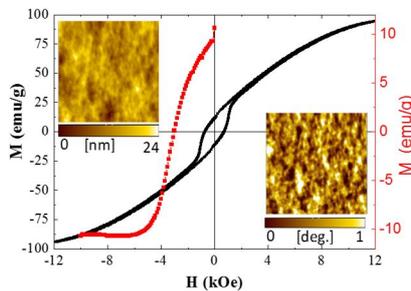


図2 本合金の磁気ヒステリシス曲線(黒色)および dc 減磁曲線(赤色: 第2,3象限)および磁気力顕微鏡像。FeNi-L10 粒の磁化反転磁場は等方性 Nd ボンド磁石 (~4.4 kOe) と同等の 3.5 kOe 以上である[1]。

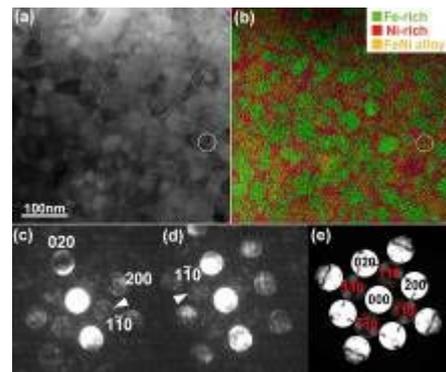


図1 電子顕微鏡による組織観察および電子回折像ならびにその計算結果[1]。

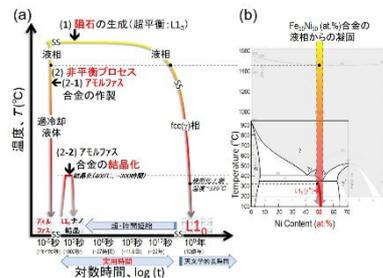


図3 FeNi-L10 相の生成の模式図。(a)隕石の場合。(b)非平衡プロセスの場合。隕石の FeNi-L10 相は、天文学的時間スケールで生成される「超平衡相」と考えられる。

3. 研究の方法

研究目的に沿った研究を遂行するため、完全レア・アースフリー磁石の研究項目として三項目を掲げた。それらは(1)合金探査および創製プロセスの確立、(2)人工的 FeNi-L10 規則相の基礎物性の調査、(3)工業化への課題の抽出、であり、その解決法の構築を目標に研究を推進した。

(1)合金探査および創製プロセスの確立

液体急冷法による薄帯作製その他、スパッタリング薄膜の作製に基づく精緻な合金系、合金組成探査を行い、より優れた硬質磁性に加え、熱的特性と機械的特性に優れた最適合金系、合金組成を決定する。ナノ結晶組織を得るための熱処理については、熱処理温度、熱処理時間、さらには昇温速度や冷却速度などの因子についてもプロセスの最適化を図る。具体的には、Fe および Ni の濃度揺らぎの抑制に効果的な添加元素を合金探査により見出し、アモルファス相からの FeNi-L10 規則相の結晶化温度が低温であることを逆に利用することで、アモルファス相から結晶化する際の固有な高速拡散機構による優先的結晶化を誘起し、体積分率の飛躍的な向上を目指した。

L10 規則相生成のメカニズム解明については、最新の収差補正高分解能電子顕微鏡観察、オンゲストロームビーム電子回折などの最先端電子顕微鏡技術を駆使した構造解析を行うことにより、アモルファス相からナノ結晶化するプロセスの過程において、材料中のどの場所で、いつ、どのような機構で FeNi-L10 規則相が生成するのかを解明する。

熱力学的解析および動力学的解析による組織制御指導原理の確立と最適化については、非平衡相であるアモルファス相を起点として、規則相が作製される実験的プロセスについて、熱力学および動力学的アプローチを駆使して再現を図り、メカニズムを解明することで、得られた知見を新合金開発へフィードバックした。

(2)人工的 FeNi-L10 規則相の基礎物性の調査

本研究で作製する FeNi-L10 規則相は、化学的規則度、不純物元素の種類と含有量、結晶学的欠陥の導入の有無などの点において、天然隕石および従来の手法で作製される低品質の FeNi-L10 規則相と性状が異なる可能性がある。高度に規則化した FeNi-L10 規則相の磁気的測定を通じて硬質磁性発現機構の本質を解明し、理論的に推定された FeNi-L10 規則相の結晶磁気異方性を実験的手段により検証した。特に、予想値や低品質のサンプルでしか与えられていない FeNi-L10 規則相の磁気異方性エネルギーおよび飽和磁化に関しては、薄膜やメカニカルアロイングによる薄片ではなく、バルクサンプルで実測を行うことを目指した。加えて、FeNi-L10 規則相の電子論的および計算機科学的研究を精力的に進めてきた。

(3)工業化への課題の抽出、その解決法の構築

現在予測される課題として、FeNi-L10 規則相の体積分率が 70%以上になればスプリング磁石として比較的容易に工業化が可能と考えられるが、それ以下では FeNi-L10 規則相を分離選別する必要がある。想定される具体的な分離工程としては、薄帯作製後ボールミルなどで機械的に粉碎を行い、FeNi-L10 規則相を孤立粒子化させて外部磁力により磁気分離する方法、或いは、電気化学的手法により FeNi-L10 規則相以外の相を優先的に腐食させ、FeNi-L10 規則相を孤立粒子化させた後、FeNi-L10 規則相のみを回収する手法などが挙げられる。分離、分級を経て FeNi-L10 規則相の体積分率を増加させて、工業化の可能性を検討した。

4. 研究成果

FeNi 系アモルファス合金薄帯がナノ結晶化時の高速拡散に着目し、100 種類に及び FeNi-半金属系合金について系統的な実験を重ね、L10-FeNi 規則相の形成による高い保持力 (H_c) の出現は FeNi (1:1 近傍) アモルファス合金の結晶化後において広範な組成で出現する一般的な現象であり、さらに、その H_c は合金の結晶化温度に依存し、これが低いほど H_c が高いことを見出している (図 4)。このことは、規則-不規則変態温度が約 320 とこれらのアモルファス相の結晶化温度より低いことと符合している。

L10 規則相の存在は高い保持力、保持力と結晶化温度の関係から確実であるといえるが、 H_c と L10 規則相の規則度や体積分率については直接観察によるその透過型電子顕微鏡 (TEM) やナノビーム電子線回折 (NBD) パターンによる L10 規則相の直接観察に制限があり、明確にできていない。このため人工的 FeNi-L10 規則相の基礎物性の調査に関連する研究に一部遅れが生じている。

L10-FeNi 相の基礎物性調査として、平成 30 年度に導入した面内・極磁区観察装置による観察や熱減磁による初期磁化曲線の解析から、硬磁性相の磁化反転磁場を増大させる重要な因子である磁壁のピン止めに関する研究などを実施した。また、マイクロマグネティックシミュレーションにより、FeNi-L10 規則相の粒子 ($K_u \sim 1.3 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$) がランダムに配向し、交換結合した薄帯形状 (サイズ $1000 \times 1000 \times 20 \text{ nm}^3$ 、2 次元周期境界条件、および、磁化容易軸のずれを平均 10 度に設定) の理想条件における FeNi-L10 規則相の磁気ヒステリシス曲線の計算によって、最大保磁力 H_{cmax} は約 6.6 kOe と推

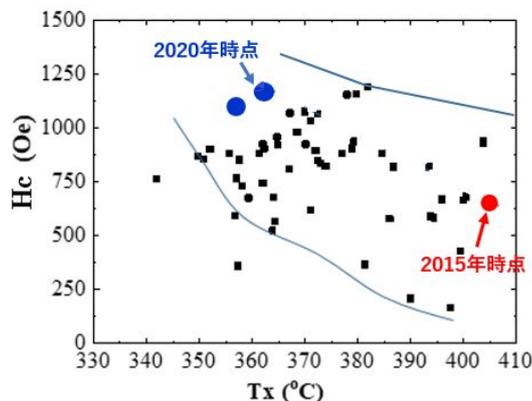


図 4 保持力 (H_c) と結晶温度 (T_x) の関係

定された。

現実の材料創製研究では、結晶化温度の低下は FeNi 量の増加により実現されるが、L10-FeNi 規則相への変態温度が 320 と推定されるため、低い結晶化温度は L10-FeNi 規則相の体積分率向上にもつなぐと考へた。しかし、FeNi 量を増すと結晶化温度は低下するが、一定量以上ではアモルファス形成能が低下してしまい、結晶化組織の前駆体の形成が難しくなる。この両立に対してメタロイドの種類、量の最適化の効果も大きくない。この相反する課題は大きな壁として存在しており、その中で、Co の少量添加がアモルファス形成能を向上することを見出し、選択した FeNiCo 基合金において熱処理の最適化を加え、開発当初、本研究開始時と比較しそれぞれほぼ 1.5 倍、2 倍の高い保持力が得られた。この最新の値は希土類磁石以外の主な金属系永久磁石 (KS 鋼など) を上回り、フェライト磁石に匹敵する。

工業化への課題の抽出については、我々の研究する FeNi-L10 規則相を創製した方法は、軟磁性ナノ結晶薄帯や Nd 系ボンド磁石においてすでに工業的に用いられている工程の中で、対象組成を L10 規則相の前駆体アモルファス合金とするものであり、工業化への移行が容易である。実験室の小型設備ではあるが、ボールミルを用いて数キログラムの薄帯を粉碎し、FeNi-L10 規則相を含有する微粉末を、放電プラズマ焼結により、実験合金組成の結晶化温度以下にて成形加工したリング状サンプルを試作し、低コストで永久磁石を製造するプロセスを具体的に示せるまでに至った。この方法で作製した永久磁石において、粉碎前の薄帯特性と対比可能な実験データを得る事に成功した。

目標は必ずしも近くないが、今後、本研究における系統的組成調査にて得られた基礎的な知見を基に更なる特性改善は可能と考えられる。我々の発見の後、液体急冷アモルファス相の結晶化を用いた多くの類似研究が行われており、当該分野の更なる進展が期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計37件（うち査読付論文 37件 / うち国際共著 6件 / うちオープンアクセス 15件）

1. 著者名 Tran Hung Ba, Fukushima Tetsuya, Momida Hiroyoshi, Sato Kazunori, Makino Yukihiro, Oguchi Tamio	4. 巻 188
2. 論文標題 Theoretical prediction of large anisotropic magnetocaloric effect in MnP	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Computational Materials Science	6. 最初と最後の頁 110227(1~8)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.commatsci.2020.110227	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Ito Keita, Yasutomi Yoko, Zhu Siyuan, Nurmatat Munisa, Tahara Masaki, Toko Kaoru, Akiyama Ryota, Takeda Yukiharu, Saitoh Yuji, Oguchi Tamio, Kimura Akio, Suemasu Takashi	4. 巻 101
2. 論文標題 Manipulation of saturation magnetization and perpendicular magnetic anisotropy in epitaxial CoMn4-xN films with ferrimagnetic compensation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 104401(1~8)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.101.104401	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Tong Xing, Sharma Parmanand, Makino Akihiro	4. 巻 53
2. 論文標題 Investigations on low energy product of MnAl magnets through recoil curves	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Physics D: Applied Physics	6. 最初と最後の頁 175001(1~13)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-6463/ab7039	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Umetsu R.Y., Fujiwara H., Nagai K., Nakatani Y., Kawada M., Sekiyama A., Kuroda F., Fujii H., Oguchi T., Harada Y., Miyawaki J., Suga S.	4. 巻 99
2. 論文標題 Half-metallicity of the ferrimagnet Mn2VAl revealed by resonant inelastic soft x-ray scattering in a magnetic field	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 134414(1~10)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.99.134414	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamada S., Kobayashi S., Kuroda F., Kudo K., Abo S., Fukushima T., Oguchi T., Hamaya K.	4. 巻 2
2. 論文標題 Magnetic and transport properties of equiatomic quaternary Heusler CoFeVSi epitaxial films	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 124403(1~8)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevMaterials.2.124403	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sharma Parmanand, Okamoto Satoshi, Tajiri Hiroo, Sato Kazuhisa, Zhang Yan, Kitakami Osamu, Makino Akihiro	4. 巻 54
2. 論文標題 Confirmation of Hard Magnetic L10 FeNi Phase Precipitated in FeNiSiBPCu Alloy by Anomalous X-Ray Diffraction	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 IEEE Transactions on Magnetics	6. 最初と最後の頁 2101705(1~5)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1109/TMAG.2018.2842057	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Adachi Masahiro, Fujii Shunsuke, Kiyama Makoto, Yamamoto Yoshiyuki, Nishino Shunsuke, Omprakash Muthusamy, Yamamoto Akio, Makino Akihiro, Takeuchi Tsunehiro	4. 巻 5
2. 論文標題 Development of amorphous bulk Al-Mn-Si for nano-structured thermoelectric materials	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Materials Today: Proceedings	6. 最初と最後の頁 10291~10297
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.matpr.2017.12.276	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sharma Parmanand, Zhang Yan, Makino Akihiro	4. 巻 53
2. 論文標題 Magnetic Properties of L10 FeNi Phase Developed Through Annealing of an Amorphous Alloy	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 IEEE Transactions on Magnetics	6. 最初と最後の頁 2100910(1~10)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1109/TMAG.2017.2727959	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計42件（うち招待講演 14件 / うち国際学会 24件）

1. 発表者名 佐藤和久
2. 発表標題 合金ナノ粒子における短範囲規則構造と規則-不規則変態
3. 学会等名 ナノ学会 ナノ構造・物性-ナノ機能・応用部会合同シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Xing Tong, Parmanand Sharma, Akihiro Makino
2. 発表標題 Investments on rare-earth-free MnAl magnets through recoil curves
3. 学会等名 Shanghai University and Tohoku University 2019 Joint Symposium on Advanced Functional Materials（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤和久
2. 発表標題 ナノ構造材料における機能発現メカニズムと原子的構造に関する研究
3. 学会等名 日本金属学会2019年春季(第164回)講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Parmanand Sharma, Akihiro Makino
2. 発表標題 Micromagnetic Simulations to Understand Angular Dependence of Coercivity in L10 FeNi based alloys
3. 学会等名 2019 Joint MMM-Intermag Conference（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Parmanand Sharma, Akihiro Makino
2. 発表標題 Creation of rare earth free meteoritic magnet
3. 学会等名 9th Annual ISAJ Symposium (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Parmanand Sharma, Kazuhisa Sato, Masahiko Nishijima, Satoshi Okamoto, Hidehiro Yasuda, Osamu Kitakami, Akihiro Makino
2. 発表標題 Development of hard magnetic L10 FeNi phase in amorphous FeNiZr thin films deposited on MgO
3. 学会等名 ICM2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takehito Shimatsu, Takuya Ono, Tomohiro Moriya, Hitoshi Nakata, Kazuya Komiyama, Shinji Uchida, Hironaga Ohyama, Hirohito Kikuchi, Hiroyasu Kataoka, Kiminori Sato, Akira Furuta, Tsuyoshi Yoshizawa, Masatoshi Hatakeyama, Kaoru Tsumura, Nobuaki Kikuchi, Satoshi Okamoto, Osamu Kitakami
2. 発表標題 Tuning magnetic anisotropy and Curie temperature of L10-FePt granular films
3. 学会等名 2017 IEEE Magnetic Recording Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 保田英洋	4. 発行年 2020年
2. 出版社 株式会社エヌ・ティー・エス	5. 総ページ数 1570
3. 書名 2020版 薄膜作製応用ハンドブック 3編 薄膜・表面・界面の分析・評価、1章 薄膜・表面・界面の分析評価法 1.SEM/TEMによる膜厚測定	

〔産業財産権〕

〔その他〕

東北大学未来科学技術共同研究センター 牧野プロジェクト
<http://nanom.imr.tohoku.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	小口 多美夫 (OGUCHI TAMIO) (90253054)	大阪大学・産業科学研究所・教授 (14401)	
研究分担者	保田 英洋 (YASUDA HIDEHIRO) (60210259)	大阪大学・工学研究科・教授 (14401)	
研究分担者	佐藤 和久 (SATO KAZUHIISA) (70314424)	大阪大学・超高压電子顕微鏡センター・准教授 (14401)	
研究分担者	北上 修 (KITAKAMI OSAMU) (70250834)	東北大学・多元物質科学研究所・教授 (11301)	
研究分担者	Sharma Parmanand (SHARMA PARMANAND) (80451623)	東北大学・未来科学技術共同研究センター・准教授 (11301)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	張 岩 (ZHANG YAN) (80645135)	東北大学・金属材料研究所・助教 (11301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関