

令和 6 年 5 月 17 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04688

研究課題名(和文) SmFe₁₂バルク磁性材料の創出による機能性材料におけるヘテロ凝固理論の確立研究課題名(英文) Heterogeneous Nucleation Theory Applied for Creation of SmFe₁₂ Bulk Magnetic Materials

研究代表者

渡邊 義見 (Watanabe, Yoshimi)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50231014

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：強力な磁石としての可能性を秘めたSm(Fe,Co)₁₂合金は安定な物質でないため、通常の溶融・凝固プロセスでは、先に安定な物質が形成してしまい、その製造は困難である。そこで、安定な物質が形成する温度範囲を急速冷却によって避け、Sm(Fe,Co)₁₂合金の形成を促すため、結晶化の足場となるヘテロ凝固核粒子を添加することにより、Sm(Fe,Co)₁₂合金の製造を試みた。また、急速冷却によって添加したヘテロ凝固核粒子がどのように作用するかについて、積層造形法(いわゆる3Dプリンティング)実験により調査した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ハイブリッド車や電気自動車の普及にともない、強力な磁石の開発が求められている。これらの駆動モータに使用されている磁石において、磁石がため込めるエネルギー量が1%増加するだけでモータの出力も約1%向上する。現在使用されている一番強力な磁石はネオジウム磁石である。この磁石の性能はほぼ理論値に達しており、耐熱性が低いという欠点がある。これに対し、研究対象としたSm(Fe,Co)₁₂合金のエネルギー量が高いと予測されているが、安定な物質でないため、製造が困難である。そこで、本研究遂行により、ネオジウム磁石よりも強力な磁石の製造方法を提供するとともに、機能性材料におけるヘテロ凝固理論を確立する。

研究成果の概要(英文)：It is known that a metastable SmFe₁₂ phase with ThMn₁₂ crystal structure has superior magnetic properties to the traditional Nd₂Fe₁₄B phase. However, synthesis of the bulk metastable SmFe₁₂ is not succeeded. In this study, Fe-7.7mol%Sm alloy, has composition of the SmFe₁₂ phase, was fabricated by the melt-spinning processing, and the effects of role speed on the amorphization of Fe-7.7mol%Sm alloy were studied. It was found that the cooling rate of from 5×10^4 to 7×10^6 /s and 1×10^7 /s were required to suppress the crystallization of the alpha-Fe phase and SmFe₉ phase, respectively.

研究分野：金属材料学

キーワード：磁性材料 Sm(Fe,Co)₁₂合金 急速冷却 ヘテロ凝固核 液体急冷法 積層造形法

1. 研究開始当初の背景

近年、ハイブリッド車・電気自動車の普及及び販売台数激増の予測から、駆動用モーターに用いられる希土類磁石への需要が増加しており、現行ネオジム磁石を凌駕する磁石材料探索は非常に重要な研究課題となっている。その中で物質・材料研究機構の宝野グループは ThMn_{12} 構造を有する $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_{12}$ 合金を薄膜にて作製し、これらの合金がネオジム磁石を凌駕するポテンシャルを有する事を見出した。しかし、 ThMn_{12} 構造を有する $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_{12}$ 合金は非常に不安定な準安定相であることが知られており、粉末やバルクの磁性材料を作製することには誰も成功しておらず、大胆な発想の転換と斬新なプロセス手法の創出によるブレークスルーが渴望されている。代表者らは、これまで構造用金属材料創製プロセスとして研究・構築されてきた「ヘテロ凝固理論」という全く新しい発想と超急冷技術を組み合わせることにより、『有用なヘテロ凝固核を発見』し、 ThMn_{12} 構造を有する $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_{12}$ バルク合金を創出できる可能性を見出し始めている。しかしながら、発見した有用なヘテロ凝固核が有効に働く超急冷プロセスの条件のみならず、ヘテロ凝固核の最適形状・最適組成等は未だ明らかになっていない。そのため、『機能性材料におけるヘテロ凝固理論』も不明瞭なままであった。

2. 研究の目的

本研究では、 $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_{12}$ 合金を対象として、「ヘテロ凝固理論」の核であるヘテロ凝固核の形状・組成などが急冷バルク材の結晶構造に与える影響、およびヘテロ凝固核が有効に働く超急冷プロセス条件を調査することで、『機能性材料におけるヘテロ凝固理論』を確立することを目的とする。さらに、得られた理論に基づき、ネオジム磁石を凌駕する $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_{12}$ バルク磁性材料の創製を目指す。本研究の特色はこれまで構造用金属材料創製プロセスとして研究・構築されてきた『ヘテロ凝固理論』を機能性材料に適用するという全く新しい発想と超急冷技術を組み合わせることにより、 ThMn_{12} 構造を有する $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_{12}$ バルク合金を創出しようとする点である。従来は、薄膜技術でしかこの構造を有する材料は作製できておらず、「ヘテロ凝固理論」を適用した例は世界的に見ても全く例がなく、非常に独自性・創造性のある研究である。

3. 研究の方法

SmFe_{12} の化学的量的組成になるようにサマリウムと純鉄を高周波溶解により溶解し、組成が $\text{Fe-7.7mol}\%\text{Sm}$ となる母合金を作製した。この母合金を用いて、単ロール液体急冷により SmFe_{12} 急冷薄帯を作製した。このとき、銅製ロールの速度は 20 m/s から 100 m/s とし、高周波溶解および液体急冷時の雰囲気ガスにはヘリウムを用いた。X線回折(X-ray diffraction; XRD)法により、液体急冷により作製した急冷薄帯の結晶構造の測定およびアモルファス化の確認を行った。次に、作製したリボンの厚さおよび幅を測定した。リボン厚さは、 $5000\ \mu\text{m}$ 以上、リボン幅は $10\ \mu\text{m}$ 以上を測定し、それぞれ最大値、平均値および標準偏差を算出した。

測定したリボン厚さの最大値および液体急冷時の溶湯の初期温度を用い、時間と位置に関する偏微分方程式である 1次元非定常伝導熱式を差分法により計算することで、冷却曲線を計算した。用いた計算式を式(1)に示す。式(1)において、 T および x は時間 θ のときの温度および位置、 α は熱拡散率を示す。冷却曲線の計算には $1200\text{ }^\circ\text{C}$ の純鉄の物性値を用い、ロール/溶湯間の熱伝達係数は $3.6 \times 10^9\ \text{J/m}^2\text{h}^\circ\text{C}$ を用いた。なお、冷却曲線を計算する際、結晶化に伴う発熱は考慮していない。

$$T = \frac{\alpha \Delta \theta}{(\Delta x)^2} \left[T_{i-1} + \left(\frac{(\Delta x)^2}{\alpha \Delta \theta} - 2 \right) T_i + T_{i+1} \right] \quad (1)$$

4. 研究成果

ロール速度を 20 m/s から 100 m/s に変化させて作製した試料の XRD 測定結果を Fig. 1 に示す。ロール速度 60 m/s 以上で作製した試料では、ロール面、自由面共にアモルファス化していることが確認できる。一方、ロール速度 40 m/s で作製した試料の自由面では、 SmFe_9 相と考えられる結晶相のピークが、ロール速度 20 m/s で作製した試料では、ロール面、自由面共に $\alpha\text{-Fe}$ 相と $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相と考えられる結晶相のピークが確認できた。これらのことから、 $\text{Fe-7.7mol}\%\text{Sm}$ 合金のアモルファス化には、ロール速度 60 m/s 以上が必要であることが分かった。

リボン厚さおよびリボン幅に及ぼすロール速度の影響をそれぞれ Fig. 2(a)および(b)に示す。ロール速度の上昇に伴い、リボン厚さが減少し、ロール速度 80 m/s 、および 100 m/s で作製した試料においては、厚さが同程度であった。一方、リボン幅においては、ロール速度との関係性は見られず、ロール速度 80 m/s で作製した試料で最大となった。

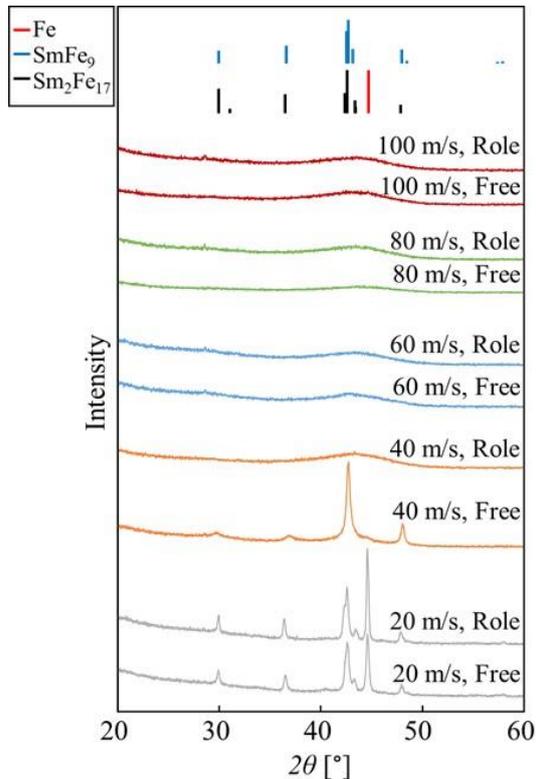


Fig. 1 XRD patterns of ribbons fabricated at each roll speed on the roller side and free surface.

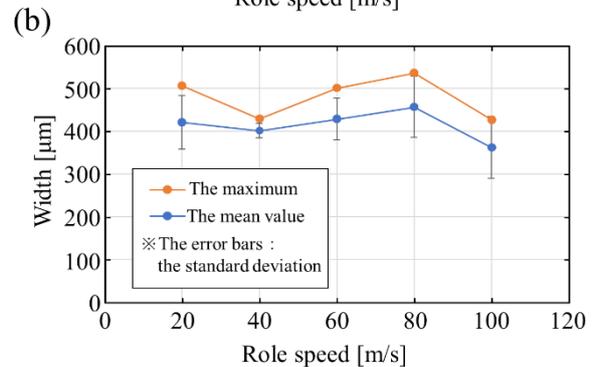
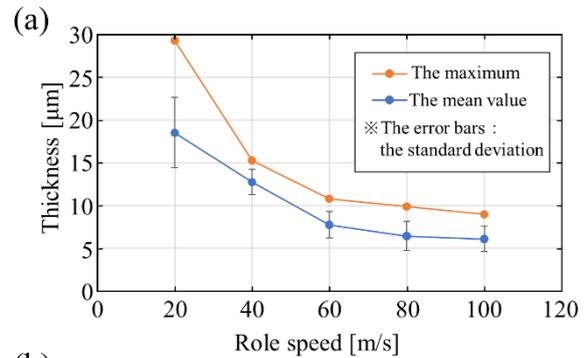


Fig. 2 (a) Thickness and (b) width of the ribbon plotted against the roll speed.

Fig. 3 に、各ロール速度における冷却曲線の計算結果を示す。(a)はロール面、(b)は自由面を示す。また、グラフ中における一点鎖線および点線は、実験により測定した α -Fe 相および $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相を徐冷した際の晶出温度をそれぞれ示している。この図より、ロール速度の上昇に伴い、ロール面、自由面共に冷却速度が上昇する一方、急冷薄帯が銅ロールから剥離した後の温度が上昇していることが分かる。ロール速度 100 m/s の場合、ロールからの剥離後の温度は 400 °C となった。 $\text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_{12}$ 薄膜作製の先行研究において、 SmFe_{12} 相のヘテロエピタキシャル成長は 400 °C の基板上からであったことから、 SmFe_{12} 相の形成において急冷温度が 400 °C 以下であることは非常に重要だと考えられる。

これらの冷却曲線を基に、 α -Fe 相と SmFe_9 相の連続冷却変態 (Continuous Cooling transformation; CCT) 図を作成し、臨界冷却速度を推定した。Fig.4 に α -Fe 相、Fig.5 に SmFe_9 相の CCT 図を示す。

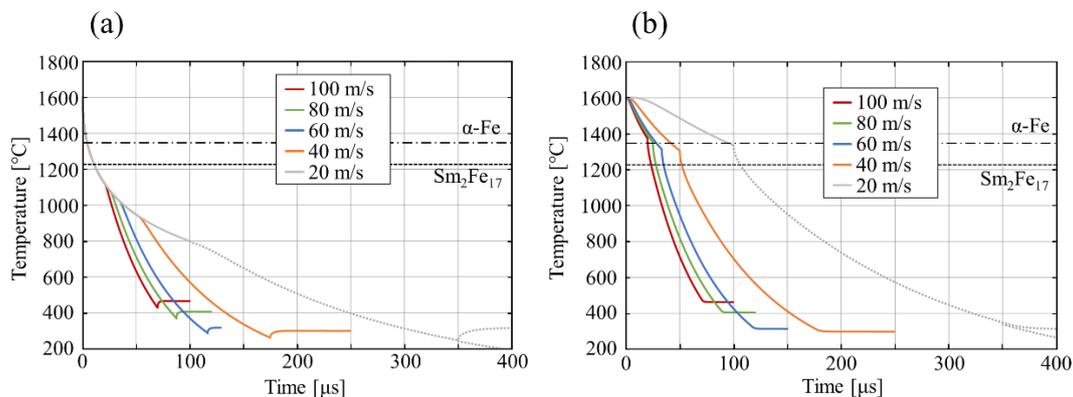


Fig. 3 Cooling curves of ribbons fabricated at each roll speed.

ロール速度 20 m/s の場合、 α -Fe 相および $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相と考えられる結晶相ピークが確認できた。これは状態図より、 α -Fe 相が晶出した後、包晶反応により $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相が形成したためであると考えられる。このことから、 α -Fe 相の晶出を抑えることで、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相の形成を抑制することができると考え、本論文では、 α -Fe 相の臨界冷却速度を推定することにした。

Fig. 1 より、ロール速度 20 m/s の場合、ロール面、自由面共に α -Fe 相のピークが確認でき、

ロール速度 40 m/s の場合、ピークが確認できなかったことから、 α -Fe 相の臨界冷却速度は、ロール速度 20 m/s と 40 m/s の自由面の冷却速度の間であると考えた。Fig. 4 中の赤線で示すように、この冷却速度を算出すると、 $5 \times 10^6 \sim 7 \times 10^6$ °C/s であった。これらのことから、 α -Fe 相の臨界冷却速度は約 $5 \times 10^6 \sim 7 \times 10^6$ °C/s であると考えられる。

次に、 SmFe_9 相の臨界冷却速度を推定した。Fig. 1 より、ロール速度 40 m/s の場合、自由面では SmFe_9 相と考えられるピークが確認でき、ロール面ではピークが確認できなかったことから、 SmFe_9 相の臨界冷却速度はロール速度 40 m/s のロール面と自由面の冷却速度の間であると考えた。Fig. 5 中の赤線で示すように、この冷却速度を算出すると、 1×10^7 °C/s であった。これらのことから、 SmFe_9 相の臨界冷却速度は約 1×10^7 °C/s であると考えられる。

以上の結果から、 SmFe_{12} 相の形成に最適なロール速度を検討した。ロール速度が 60 m/s 以上の場合、ロール面、自由面共にアモルファス化した急冷薄帯を得ることができた。しかし、ロール速度 100 m/s の場合、リボン厚さは最も薄く、ロールから剥離した後の温度が 400 °C 以上であることから、不適であると判断した。ロール速度 60 m/s の場合、アモルファス化が確認できた急冷薄帯の内、リボン厚さが最大であり、ロールから剥離した後の温度も 300 °C 程度であったが、 α -Fe 晶出温度である 1350 °C を通過する際の冷却速度が約 7×10^6 °C/s であることが分かった。ロール速度 80 m/s の場合、リボン厚さはロール速度 100 m/s の場合と同程度であり、ロールから剥離した後の温度は 400 °C 程度であった。また、 α -Fe 晶出温度を通過する際の冷却速度は約 8×10^6 °C/s であることが分かった。推定した α -Fe 相の臨界冷却速度は $5 \times 10^6 \sim 7 \times 10^6$ °C/s であることを踏まえると、通過冷却速度がより速いロール速度 80 m/s が最適であると結論した。

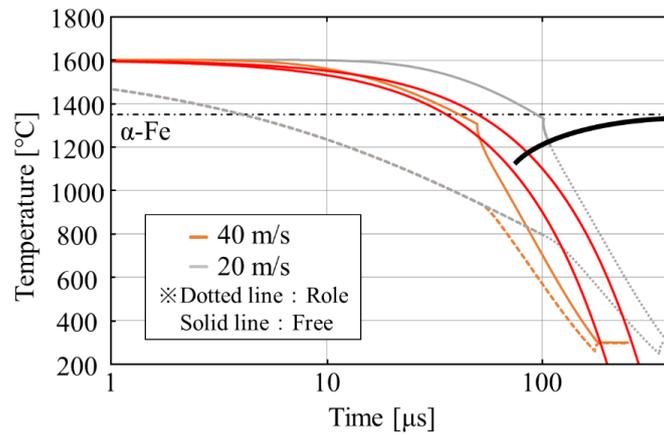


Fig. 4 CCT diagram of α -Fe phase.

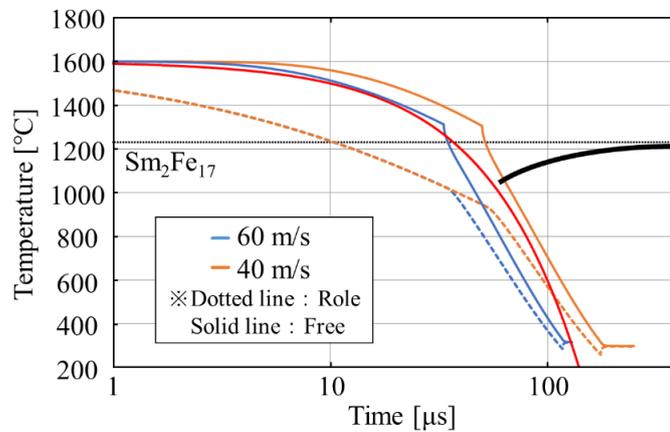


Fig. 5 CCT diagram of SmFe_9 phase.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yoshimi Watanabe, Tomoki Yuasa, Hisashi Sato, Satoshi Okubo and Kengo Fujimaki	4. 巻 308, 117700
2. 論文標題 Microstructural Control of Selective Laser Melted SUS316L Stainless Steel Based on Heterogeneous Nucleation Theory	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Materials Processing Technology	6. 最初と最後の頁 1-14
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jmatprotec.2022.117700	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 Manasi Shrikrishna Yadav, Yoshimi Watanabe and Hisashi Sato	4. 巻 259, No. 9, 2100659
2. 論文標題 Thermal Stability of L12 Modified Al ₂ .5Cu _{0.5} Ti Particles in Al Matrix	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physica Status Solidi B	6. 最初と最後の頁 1-6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/pssb.202100659	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 渡辺義見, 湯浅友暉, 佐藤尚, 大久保智, 藤巻研吾	4. 巻 43, No. 5
2. 論文標題 ヘテロ凝固理論に基づく積層造形用ステンレス鋼粉末の開発	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 機能材料	6. 最初と最後の頁 37-45
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
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 田村卓也	4. 巻 72
2. 論文標題 溶解・凝固プロセスにおける雰囲気ガスの影響	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 材料	6. 最初と最後の頁 216-218
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2472/jsms.72.216	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5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 鈴木進補, 青木祐和, 花田知優, 馬淵勇司, 上田雄翔, 門井洸衛, 山田素子, 米田香苗, 佐藤尚, 渡辺義見, 清宮優作, 原田侑直, 殿岡和己, 小澤俊平, 碓井昶郎, 白鳥 英, 中野禅, 織田裕久, 小山千尋, 島岡太郎, 石川毅彦, 渡邊勇基
2. 発表標題 ヘテロ凝固核による金属凝固挙動への影響解明を目的としたISS-ELF利用実験Hetero-3D
3. 学会等名 日本マイクログラビティ応用学会 第34回学術講演会 (JASMAC-34)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 渡辺義見, 佐藤尚
2. 発表標題 AMにおけるヘテロ凝固核粒子添加の科学
3. 学会等名 日本金属学会2022年秋期講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 渡辺義見
2. 発表標題 ヘテロ凝固核粒子添加による鑄造組織と積層造形組織の制御
3. 学会等名 日本鑄造工学会東海支部 第101回 鑄造先端プロセス研究部会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 後藤真矢子, 田村卓也, 渡辺義見, 佐藤尚
2. 発表標題 Fe-7.7mol%Sm合金のアモルファス化に及ぼすロール速度の影響及び冷却曲線の推定
3. 学会等名 本金属学会 2021年秋期(第169回)講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Mayako Goto, Takuya Tamura, Yoshimi Watanabe and Hisashi Sato
2. 発表標題 Effects of Role Speed on the Amorphization of Fe-7.7mol%Sm Alloy and Estimation of Cooling Curves
3. 学会等名 材料フォーラムTOKAI
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 結晶粒微細化剤及びその製造方法	発明者 渡辺義見, 佐藤尚, 成田麻未, 玉川晴基	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2022-079240	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

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	田村 卓也 (Tamura Takuya) (30446588)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・上級主任研究員 (82626)	
研究分担者	佐藤 尚 (Hisashi Sato) (50402649)	名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授 (13903)	

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
---------	---------