

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 4月 23日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22656149

研究課題名（和文）

高保持力・高加工性を有するマンガン・ガリウム磁石の可能性

研究課題名（英文）

Mn-Ga based Hard Magnets with High Coercivity and Ductility

研究代表者

貝沼 亮介 (KAINUMA RYOSUKE)

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：20202004

研究成果の概要（和文）：希土類元素フリー磁石材料を探索する目的で Mn-Ga 系合金について研究した。まず、合金探索の基礎となる Mn-Ga 状態図および Mn-Ga-Ni、Mn-Ga-Co、Mn-Ga-Cu 3 元系状態図を決定した。Mn-Ga 状態図より、重要な強磁性相である $D0_{22}$ の出現を阻む hcp 相が高温で安定に存在し、3 元系においても、その状況は改善されないことが判明した。一方、マルテンサイト変態を見せる Mn-Ga-Cu 合金において目標の保持力 10kOe を示す組成を見出した。

研究成果の概要（英文）：In this project, a rare-earth metal-free magnet is aimed to be developed in the Mn-Ga based alloy systems. Mn-Ga binary and Mn-Ga-X (X: Ni, Co, Cu) ternary phase diagrams have experimentally been determined in the beginning. It was found that the hcp phase suppressing appearance of the ferromagnetic $D0_{22}$ phase exists at high temperatures in the wide composition range and that the situation is not improved by addition of the elements X. On the other hand, a Mn-Ga-Cu alloy showing a large coercivity of about 10kOe has been found.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,600,000	0	1,600,000
2011年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	450,000	3,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：ハード磁石、Mn 合金、析出、磁場中時効、結晶磁気異方性

1. 研究開始当初の背景

高保持力を有する磁石として、現在広く実用されている希土類磁石（ネオジム磁石やサマリウム磁石）は、Nd, Dy, Sm 等が特定国（特に中国）に限定された戦略物質であり、これらを含まない高性能磁石の必要性が叫

ばれている。その中で、高い磁化が期待できる Mn を主成分とした強磁性化合物は魅力的である。Mn 基系合金の代表的なハード磁性体としては、 $MnAlC$ 磁石が知られている。この合金系は、高温相 (ϵ : hcp) 中に強磁性低温相 (τ : $L1_0$ -type fct) を時効析出させること

により保持力を得るものであり、保持力や残留磁化などの磁石特性はフェライト磁石のみであるが、良好な切削加工性と機械強度を有することからモーター部品等への応用がなされた。一方、Mn-Ga系では、500°C程度の高いキュリー温度を有するL1₀もしくはDO₂₂型強磁性相の存在は報告されているもののその2元系状態図すら確立されておらず、合金元素による相平衡や磁気特性の変化に関する研究は殆ど存在しない。

2. 研究の目的

そこで、本研究では、まず最も基本となるMn-Ga 2元系状態図から始め、Mn-Ga-Ni、Mn-Ga-Co、Mn-Ga-Cuといった3元系状態図の少なくとも1等温断面状態図をコンビナトリアル手法を用いて決定する。その上で、強磁性相が出現する合金に対し、その組成や時効熱処理条件を幅広く変化させ、フェライト磁石レベルの在留磁化と10kOe以上の保持力を有する新しいMn系磁石の開発を目指す。

3. 研究の方法

(1) 状態図の決定

50at%Mn側以上のMn-Ga 2元系合金を高周波溶解炉で溶解し、所定の温度で溶体化した後DSCを用いて変態温度を測定した。また、DSCの結果を参照して種々の温度で熱処理を行い、得られた2相合金についてEPMAによる組成分析を行い、平衡組成を決定した。さらに、出現相の結晶構造を確認するためにX線回折やTEM観察を行った。

Mn-Ga-Cu、Mn-Ga-Ni、Mn-Ga-Co系の800°Cの状態図を2段階拡散対(拡散トリプル)を利用したバルクコンビナトリアル法と合金法を併用することにより決定した。なお、合金法については、2元系と同様に行った。

(2) 加工性および磁気特性の評価

(1)で得られた情報を参考に、fcc中にL1₀相(もしくは準安定DO₂₂相)が析出しうる組成領域において合金試料を作製し冷間圧延機により加工性を評価した。また、800°Cにおける溶体化試料を300~500°Cの温度範囲で時効処理し、VSMやSQUIDを用いて磁気特性を評価した。

(3) 外場による組織配向

(2)で得られた試料に対し、VSMを用いてキュリー温度以下における磁場中時効処理を行い、組織の配向や磁気特性の異方性を調査した。また、同試料に対し一軸圧縮応力下における応力場中時効処理を行い、組織の配向や磁気特性の異方性を調査した。

4. 研究成果

(1) 状態図の決定

図1は、本研究により決定したMn-Ga系状態

図である。従来報告されていた状態図の内、Wachtelらのものと比較的良い一致をみせるが、ηやτ相の存在領域などが精密に決定された。

図2は、本研究により決定した800°CにおけるMn-Ga-Co系等温状態図である。コンビナトリアル法により、おおよその相平衡を決定した後に、合金法により得た平衡組成を最終データとして採用した。図2に示す様に、Mn-GaにCoを添加することでβMn以外は、不安定化してゆく。また、10%Co以上でB2型CoGa相が出現することが判明した。

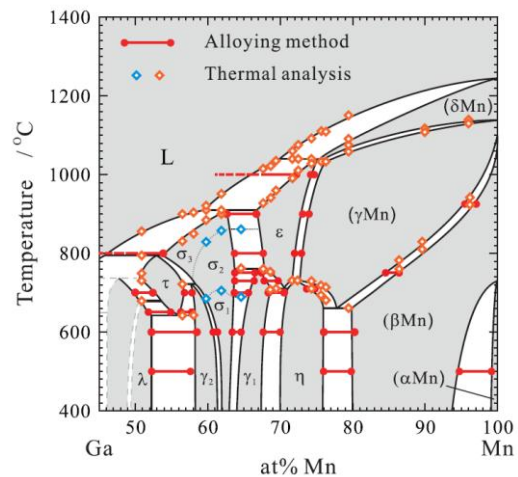


図1 Mn-Ga系状態図

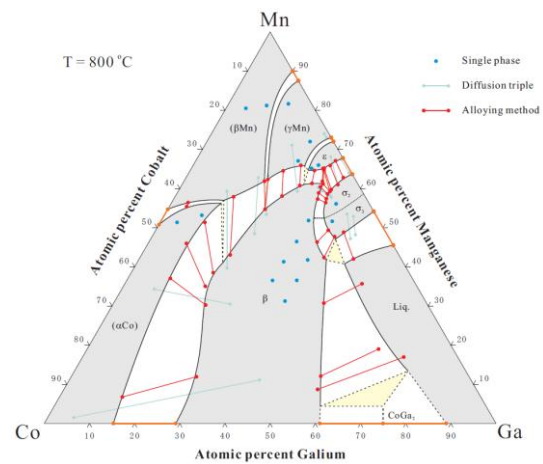


図2 Mn-Ga-Co系状態図

(2) 加工性および磁気特性の評価

図3は、800°Cで溶体化した後450°Cで時効処理を行ったMn-Ga合金の自発磁化と、その組成領域の状態図を示す。状態図中でγ1は、強磁性のL1₀相であり、ηは、常磁性のDO₁₉相である。70-75at%Mnの領域で磁化が大きいのは、溶体化で得られたfcc-γMn中に強磁性準

安定相のfct-D0₂₂が出現したためと考えられる。ここで、67-70at%Mnの領域で磁化が低下するのは、高温の安定相が γ Mnからhcp- ϵ 相に変化したため、準安定D0₂₂相が出現しえないからである。永久磁石材料としては、 γ Mn中にfcc構造を基本とした強磁性相である準安定D0₂₂もしくは安定L1₀を微細析出させることが重要である。しかし、本研究で調査したMn-Ga-X(X: Ni, Co, Cu)系は、何れにおいても図2に示す様にMn-Ga側にhcp- ϵ 相が存在しfcc-Mn相の安定性を阻害することが判明した。

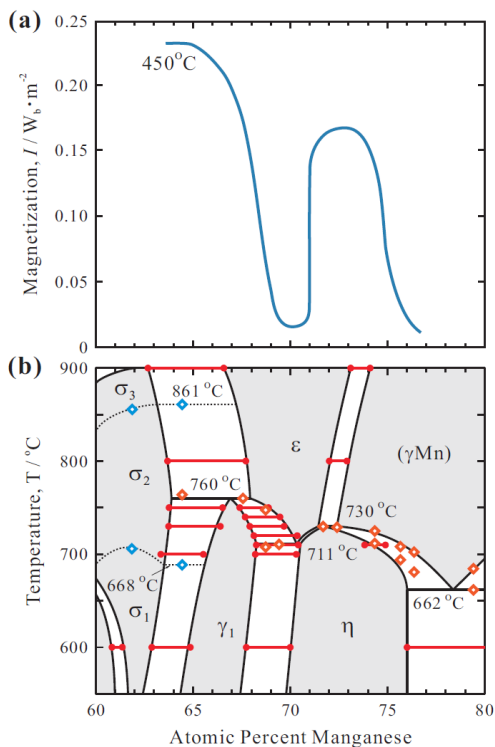


図3 Mn-Ga合金の自発磁化(a)と対応する状態図(b)

この様にして得られた情報を参考に、fcc中にL1₀相(もしくは準安定D0₂₂相)が析出する組成領域やマルテンサイト変態により強磁性L1₀相が出現する合金組成を幾つか選定し、その磁化特性を調査した。図4は、マルテンサイト変態を生じるbcc相領域から焼入れた後、低温で時効した試料より得られた磁化曲線である。自発磁化は小さいものの保持力は、おおよそ10kOeに達している。

加工性についても調査したところ、fcc相からの析出を利用した試料は十分な可能性を示したが、マルテンサイト変態が生じる合金は極めて脆性であることが判明した。

(3) 外場による組織配向

加工性と磁気特性に比較的優れていたMn-Ga 2元系試料に対し、VSMを用いてキュリー温度以下における磁場中時効処理を行った。しかし、磁気的な異方性はほとんど出現しなかった。また、一軸圧縮応力下における応力場中時効処理を行い、組織の配向や磁気特性の異方性を調査したが、多少の配向は確認されたものの磁気的な異方性はさほど顕著に出現しなかった。今後は、得られた状態図を利用してより広範囲に合金探索して行く予定である。

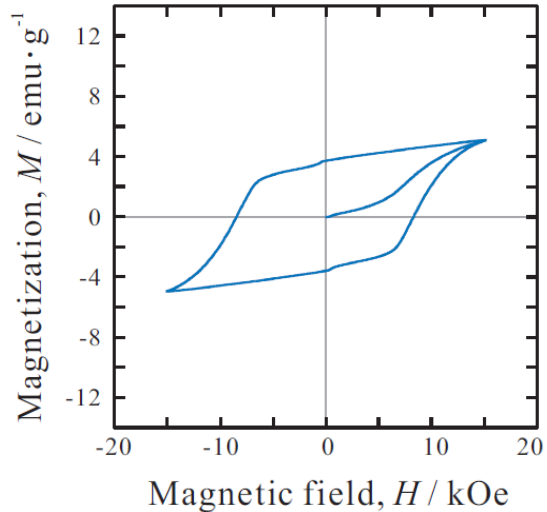


図4 Mn-Ga-Cu合金の磁化曲線

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計4件、すべて査読有)

- ① K. Minakuchi, R. Y. Umetsu, K. Ishida and R. Kainuma, "Phase equilibria in the Mn-rich portion of Mn-Ga binary system", *J. Alloys and Compounds*, 印刷中
- ② C. A. Jenkins, A Scholl, R. Kainuma, H. J. Elmers, T Omori, "Temperature-induced martensite in magnetic shape memory Fe₂MnGa observed by photoemission electron microscopy", *Appl. Phys. Letters*, 100 (2012) 032401
- ③ T. Omori, K. Watanabe, X. Xu, R. Y. Umetsu, R. Kainuma and K. Ishida, "Magnetocrystalline Anisotropy in Fe-Mn-Ga Magnetic Shape Memory Alloy" *Scripta Mater.*, 64 (2011) 669-672.
- ④ M. Kataoka, K. Endo, T. Kanomata, H. Nishihara, T. Shindo, R.Y. Umetsu, M. Nagasako and R. Kainuma, "Martensitic transition, ferromagnetic transition, and their interplay in the shape memory alloys Ni₂Mn_{1-x}Cu_xGa", *Phys. Rev. B*, 82 (2010) 214423.

[学会発表] (計 1 件)

村田聡, 梅津理恵, 長迫実, 大森俊洋, 石田清仁, 貝沼亮介, “Fcc/fcc マルテンサイト変態を有する MnCu 合金の変態温度と強度に及ぼす C 添加の影響” (社)日本金属学会 2010 年(第 147 回)秋期講演大会, 2010 年 9 月 26 日, 北海道大学

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他] 特になし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

貝沼 亮介 (KAINUMA RYOSUKE)
東北大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：20202004

(2) 研究分担者 (なし)

(3) 連携研究者

梅津 理恵 (UMETSU RIE)
東北大学・金属材料研究所・助教
研究者番号：60422086