

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 21 日現在

機関番号：37401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656459

研究課題名(和文) “その場”合成同時着磁法による各種磁性材料の低コスト製造技術の開発

研究課題名(英文) DEVELOPMENT OF LOW COST PRODUCTION OF VARIOUS MAGNETIC MATERIALS BY IN-SITU SYNTHESIS AND MEGNETIZATION

研究代表者

友重 竜一 (TOMOSHIGE, RYUICHI)

崇城大学・工学部・教授

研究者番号：90258640

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円、(間接経費) 840,000円

研究成果の概要(和文)：少資源国・日本は他国から原料を輸入し、工業生産を行っている。一方で、家電製品等の多くの工業製品には多くの磁性材料が利用されている。その磁性材料は従来多段階の工程を経て作られるため多くのエネルギーを要し、結果として高コスト化を招いている。本研究では、低コストで簡便な合金・セラミックス材料の合成法として知られる「燃焼合成」を強磁場中で実施することで合成後直ちに磁性体へと変化させる手法を考案・開発し、得られた磁気特性を評価することを目的とした。結果として、Ticonal合金組成に高い生成熱を利用するためにTiCを添加したもので最も良い特性を示したが市販材の特性には届かず、更なる検討の余地があった。

研究成果の概要(英文)：Japan with a very little resources has done the industrial production as importing raw materials from other countries. On the other hand, many magnetic materials have been used in many industrial products. Since the production of magnetic materials requires conventionally more energy, it has led to high cost. When producing the magnetic materials comparable to conventional ones, it will be possible low-cost process by reducing the number of steps. We designed a method that can be changeable to the magnetic materials immediately after "combustion synthesis", known as a low cost material preparation method, in strong magnetic field. In this study, the novel method was carried out, and the obtained materials were evaluated their magnetic properties. As a result, in Ticonal alloy composition added of higher heat of formation of Ti+C, relatively good properties were observed. But its properties did not reach to commercially available one. therefore there is room for further consideration.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：燃焼合成 磁性体 着磁 アルニコ

### 1. 研究開始当初の背景

最近の磁性材料は希土類金属磁石、磁気光学材料、超微粒子磁性材料、さらには有機強磁性体など新しい機能や材料が発見、または開発され、それに伴いエレクトロニクス、情報機器における性能向上も進化してきた。これを利用して、モータ、スピーカ、記録媒体など各種の磁気デバイスが製作されており、それらが組み込まれた機器は産業用ロボット、コンピュータ、自動車、音響機器、テレビ、電話、洗濯機、掃除機に及び私達の生活に欠かすことの出来ないものになっている。しかし、磁性材料製作時の問題点として、「原料供給の不安定さ」「工程自体の複雑さや製作時の時間がかかるため膨大なエネルギーとコストを要する」などが挙げられる。前者の問題は、日本が少資源国であることから、中国などの緒外国に原料供給を依存しているところにある。後者の問題は製造工程を簡潔に短縮、少エネルギー化させる事が出来れば製造コストが下がり、懸念要素は軽減されると思われる。

一方、材料の合成は、通常高温で融解させる場合が多いが、高エネルギーおよび製造時間が長くなることに難点がある。これに対して、燃焼合成法は化合物を構成する元素の混合粉末を加熱し、着火させると内部では粉末間の反応が開始し、数十～数百 kJ/mol の大きな生成熱が解放される。この熱によって混合粉末が極めて高い温度に到達すると同時に圧粉体の内部で次々と励起され、化合物の合成と部分的な焼結が同時に行われる。この方法は、高温炉等の特別な装置を必要とせず、短時間での素材合成と同時焼結を可能し、製品は高純度になるという特徴を持っている。

### 2. 研究の目的

一般的に七行程から成る磁性材料製造方法は、非常に複雑で長時間を必要とするなど生産性に課題がある。そのため、各工程におけるエネルギー削減・時間短縮が出来れば製造コストも下がり、その課題は解決されると思われる。本研究では、保磁力 (Hc) 最大エネルギー積 (BHmax) の値が大きいアルニコ磁石の一種である Ticonal2000 および希土類系磁石を選定し、それを燃焼合成により生成させ、かつその際に生じる反応熱を利用することでキュリー点以上の温度域をより長い時間確保し、その場で着磁する工程を考案した。これを磁性合金の「合成同時着磁」と呼び、この方法で得られた合金の磁気特性測定することを目的とした。

### 3. 研究の方法

当初本研究は、Ticonal2000 の基本組成を中心に実験を行った。しかし、燃焼合成時の温度が上昇せず着磁できる状態に至らなかった。そこで、上記組成をベースに炭素 C や酸化鉄 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加し、反応時の温度上昇を試みた。各組成比は以下に記した (表 1)。

条件 1 : TiC (Ti + C TiC + 255kJ) の生成熱を利用し、C を添加したもの (試料は (Ti + C)30%添加、20%添加の 2 種類 (組成 1、2))。条件 2 : テルミット反応 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Al Fe + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 865kJ) の熱量を利用し、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加したもの (下記組成は (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Al) 10%添加、20%添加の 2 種類 (組成 3、4、5))。なお、組成 4 は更なる温度上昇 (反応の活性化) を目的に、組成 3 の原料粉末を、それぞれ遊星型ボールミル装置を用いて 300rpm、1 時間の条件で粉碎後、所定の組成 4 の組成比になるように秤量した。粉末は磁製乳鉢・乳棒を使用し、エタノール (ナカライテスク、99.5%) 中で 1 時間湿式混合を行った後、恒温乾燥器 (60 ) に入れ、1 日乾燥させた。混合粉末 2.5g を円柱状金型に入れ、油圧プレス機を用いて 1.47MPa (15Kgf/cm<sup>2</sup>) で圧粉成形した。

表 1 原料粉末の組成比

Wt%	Co	Fe	Ni	Al	Cu	Ti	C	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ticonal2000 (JIS規格)	38	29	14.5	7.5	3	8		
組成1 (Ti+C)30%添加	28.9	22.1	11.0	5.7	2.3	24	6	
組成2 (Ti+C)20%添加	33	25.2	12.6	6.6	2.6	16	4	
組成3 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al)10%添加	34.2	26.1	13.0	9.3	2.7	7.2		7.5
組成4 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al)10%添加	34.2	26.1	13.0	9.3	2.7	7.2		7.5
組成5 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al)20%添加	30.4	23.2	11.6	10.7	2.4	6.4		15.3

Ti 粉末と C 粉末からなる混合粉末をケミカルオープンと呼び、Ti + C TiC の反応から得られる約 2100 の反応熱により自発的な反応を促す役割がある。

事前の実験で電磁石が作り出す磁界中でタングステンコイルに通電させると磁場が共鳴するため、試料が振動し、圧粉体を破壊するに至った。そこで導火線道を用い、電磁石の磁界からタングステンコイルを離して、燃焼合成を行うようにした。具体的には耐熱シート (日本バルカー工業株式会社製) を加工・接着し、導火線道 (図 1) を作製した。これを耐熱レンガ製容器内に実験試料と共にセットし、上からケミカルオープンを丁寧に敷き詰めた。セットされた耐熱レンガ製容器を同素材の蓋で閉めて、導火線道の一端にタングステンワイヤー (線径 0.45mm) で作ったコイル (13 回巻き) を埋設し、スライダック

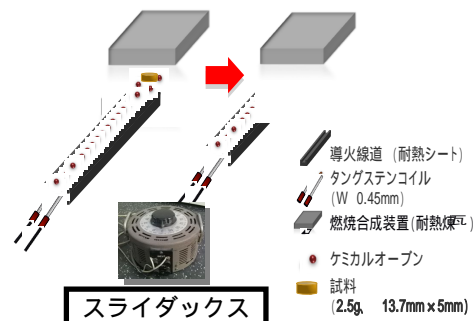


図 1 反応実験の模式図

すで、電圧 30V で約 5 秒間通電し、反応を開始した。耐熱レンガ容器は Ticonal2000 を反応させるときのキュリー温度(810 )以上の温度域を出来るだけ保つために採用した。

磁場中燃焼合成では、図 1 に示す実験装置を電磁石装置(既設：図 2)内に置き、磁界を発生させた状態で合成を試みた。すなわち、無磁場中の条件と同様に耐熱レンガ容器内で実験用圧粉試料と導火線道をセットし、上からケミカルオープンを敷き詰めた。耐熱レンガで蓋をして導火線道の一端にタングステンコイルを接触させた。この後、燃焼合成装置を電磁石装置の中央部分にセットし、スライダックスで 0V から 30V に上げてコイルに約 5 秒間通電した。電磁石装置の磁界発生条件として装置の限界値である 17kOe、GAP20mm (印加電圧 40V、電流 30A) とした。



図 2 電磁石装置(TM-YS2V52.736C-123 型)

上記の各実験で得られた試料を、各測定機器にて評価を行った。時系列で示すと、無磁場中実験 評価 磁場中実験(燃焼合成同時着磁) 評価という順番である。評価方法は外観撮影観察、X 線回折、SEM 観察・EDS 分析、VSM 測定を行った。

#### 4. 研究成果

##### (1) 燃焼温度測定結果

本研究では、既存の Ticonal2000 の組成比を変更して燃焼合成を行っているが、その背景には燃焼合成時の発熱温度が着磁に大きく関わっていると想定したからである。そこで Ticonal 系磁性合金のキュリー温度 810 を目安として各試料合成時の測温を行った。

本実験で作製した Ticonal2000 の測温結果は 930 であり、キュリー温度以上の保持時間は 20 秒であったことから、同試料のキュリー温度を超えており磁気モーメントを同一方向に向かせやすい条件であることが確認できた。

次に、組成比を変更し燃焼温度測定を行った結果、各組成の最高温度は組成 1 で 1010、組成 2 で 980、組成 3 で 1410、組成 4 で 1490 となり、キュリー温度以上の保持時間は、試料 1 で 26 秒、組成 2 で 21 秒、組成 3 で 30 秒、組成 4 で 32 秒であった(図 3)。図

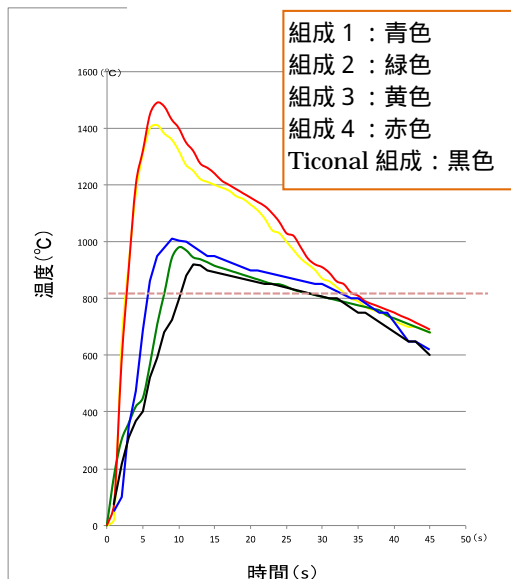


図 3 各組成における温度測定結果

中のピンクの点線がキュリー温度(810 )であるが、組成 1~4 は、既存の Ticonal 2000 組成で作製したものよりも最高到達温度が高く、キュリー温度以上の高温保持時間が長いことが確認できた。この結果より、磁場中実験ではキュリー温度以上の温度域で、様々な長さの時間で着磁を行える環境を整えることができた。

##### (2) X 線回折結果

【組成 1】Ticonal 系磁性体の特徴とされている強磁性相 (CoFeNi 相) と反強磁性体 (AlNi<sub>3</sub> 相) が確認された。これは、SEM 観察・EDS 分析結果と併せてスピノーダル分解に起因して二相分離したものと考えられた。また、上記の 2 相とともに TiC の存在も確認された。既存の Ticonal2000 に (Ti + C TiC) の反応熱を期待して C を添加したことに起因するものと判断した。

【組成 2】組成 1 と同様、スピノーダル分解により強磁性相体と反強磁性体が生じていることが確認された。また、TiC も存在していることが確認でき、組成 1 と同様な結果となった。

【組成 3】組成 1、2 と同様に Ticonal 系磁性体の特徴とされている強磁性相 (CoFeNi 相) と反強磁性体 (AlNi<sub>3</sub> 相) が確認された。これも、スピノーダル分解により二相に分離したことが原因と考えられる。また、EDS 分析結果と共に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> も認められた。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の存在と燃焼合成時の最高到達温度が 1410 もの高温をマークしていたことによりテルミット反応が良好に作用していると思われる。

【組成 4】燃焼合成時の発熱温度上昇を期待し、組成 3 と同組成比でボールミル処理を施したもののだが、組成 1~3 同様に強磁性相 (CoFeNi 相) と反強磁性体 (AlNi<sub>3</sub> 相) が確認された。しかし、同じ組成比である組成 3 と比較した結果、強磁性相 (CoFeNi, FeNi) のピークが下がり、弱磁性相 (Ni<sub>3</sub>Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) のピークが上がっていた。これは、燃焼合成

時の温度の上昇が関わっていると思われるが、明確な知見がないため、現在のところは不明である。

### (3) 着磁実験後試料の外観観察

組成 1、2、3、4 を磁場中燃焼合成実験（燃焼合成同時着磁法）に供した。得られた組成は圧粉時のペレット形状を保持していた。その試料の断面写真を撮影した（図 4）。試料は金属光沢を示し、燃焼合成が良好に進行したことがわかった。また、組成 2、3 では、横に大きな亀裂が入っていた。これは、電磁石装置が出す磁場中の磁力線に沿って、Fe, Ni, Co である強磁性相が引き寄せられたと思われるが、先行する知見がないため現在のところは不明である。また、金属板に試料を近づけ、簡易的に磁力の有無を確認したところ組成 1～3 は磁性を有することがわかった。

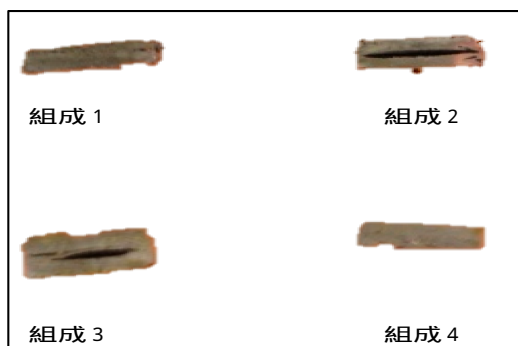


図 4 磁場中燃焼合成断面写真

### (4) 合成同時着磁実験後の微細組織観察および EDS 分析結果

観察結果を代表して組成 3 の観察結果を図 5 に示す。

【組成 1】SEM 写真から、空隙がみられたもののその箇所以外では生成物に緻密さが見られた。また、無磁場中試料同様に、黒い斑点も確認された。EDS 分析結果より同一箇所に Co、Fe、Ni の元素成分が分布していたため強磁性相が形成していることが確認できた。また、磁場中で燃焼合成した試料は、無磁場中で燃焼合成した試料よりも強磁性相がさらに緻密な相を相形成していることがわかった。さらに、同所からは Ti 化合物 NiTi も形成され、隣接する箇所に C が分布していたことから TiC が形成されていることもわかった。磁場中で燃焼合成をすることによって、無磁場中で合成した試料と比べて強磁性相が比較的多く形成されることがわかった。

【組成 2】空隙の箇所が多く、黒い斑点が観察された。また、亀裂が入った部分に波状の組織を確認したので EDS 分析を試みたが元素の特異的な分布は確認できなかった。無磁場中試料には確認できなかったことから磁場中燃焼合成の特異的な現象だったことが伺える。本試料は、組成 1 と同様に、無磁場中

実験に比べ強磁性相はより緻密であった。また、この部分に隣接する形で Ti が分布しており、X 線回折結果と併せて TiC が相形成されていることがわかった。

【組成 3 および 4】SEM 写真と EDS 分析結果の結果より、合成同時着磁中に 1410 付近の高温に達していたことから、温度が上昇することにより緻密な強磁性相の組織が観察されることが推察された。部分的にテルミット反応を起こさせたことから、強磁性相に隣接する形で  $Al_2O_3$  が生成されていた。後に、この副生成相が磁性体の特性を下げる要因になることが明らかになる。

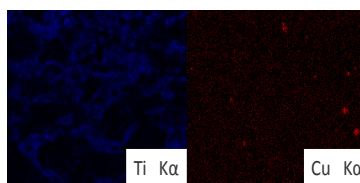
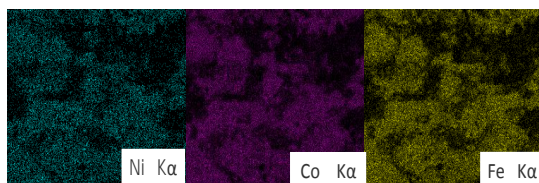
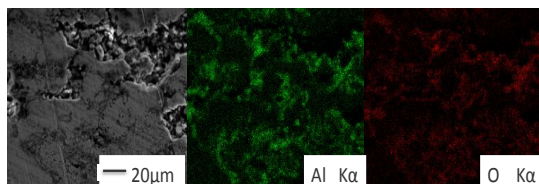


図 5 組成 3 の磁場中試料の EDS 元素分布

### (5) 試料の磁気曲線とその評価

磁場中で燃焼合成後に得られた試料の磁化曲線を示した。なお、保磁力が高いほど磁性材料として性能が良いとされている。測定結果の一例として組成 2 の結果を、図 6 に示す。

【組成 1】(Ti + C) を 30% 添加した本試料は、保磁力が 62.10e、飽和磁化が 78.14emu/g であった。

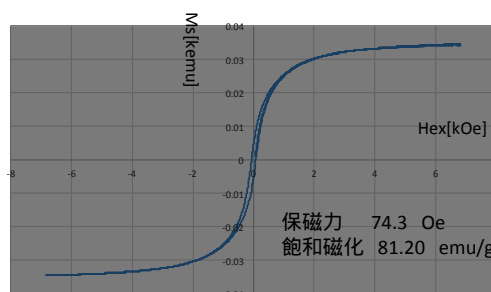


図 6 組成 2 の磁気特性測定結果

【組成2】(Ti + C)20%を添加した本試料は、保磁力74.30e、飽和磁化81.2emu/gであった。

【組成3】(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Al)を10%添加した本試料は、保磁力56.80e、飽和磁化10.56emu/gであった。

【組成4】ポールミル処理を施し反応を活性化にした粉末を用い、(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Al)を10%添加した本試料は、保磁力38.50e、飽和磁化36.5emu/gであった。

磁石としての性能(保磁力)を良い方から順に挙げると、組成2 組成1 組成3 組成4 という結果となった。また、市販のTiconal系磁性体の保磁力は8070e、飽和磁化は70emu/gであることから、本実験で作製した磁石としての性能が最もよいとする組成2でも及ばない結果となった。

本研究を総括すると、進捗状況としては当初検討していた内容から若干遅れを取ることとなった。一方、得られた磁性体の特性も予想していたところまで向上せず、さらなる検証が必要であった。現在試料の微細組織に磁気特性の向上の鍵があると判断しており、この点を改善することで当初予想していた特性に到達できるものと思われる。また、この状況を受けて、稀土類磁石への挑戦も先送りとなったので、稀土類を含まない系の材料の検証を早期に終わらせ、稀土類系磁石の合成同時着磁の研究に取り組む予定である。

本研究の内容が良好に進捗すれば、将来「少ない稀土類」または「稀土類を含まない」磁性材料の製造法として活用されることが期待され、少資源国・日本にとって有用な方法となり得ると確信している。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0件)

〔学会発表〕(計 0件)

〔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:

出願年月日:

国内外の別:

取得状況(計 0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等:

<http://www.sojo-u.ac.jp/faculty/department/nanoscience/introduction/002060.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

友重 竜一 (TOMOSHIGE, Ryuichi)

崇城大学・工学部・教授

研究者番号: 90258640

### (2) 研究分担者

宗像 誠 (MUNAKATA, Makoto)

崇城大学・情報学部・教授

研究者番号: 10183112

竹澤 昌晃 (TAKEZAWA, Masaaki)

九州工業大学・工学(系)研究科・准教授

研究者番号: 20312671

### (3) 連携研究者

石田 清仁 (ISHIDA, Kiyohito)

東北大学・工学(系)研究科・教育研究支援者

者

研究者番号: 20151368