

令和 2 年 5 月 18 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14034

研究課題名(和文)「良い界面」の面積率を高めた異方性ナノコンポジット磁石の創製

研究課題名(英文) Production of anisotropic nanocomposite magnets with enhanced area fraction of good interphase boundaries

研究代表者

細川 明秀 (Akihide, Hosokawa)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員

研究者番号：10748461

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)：高性能ナノコンポジット磁石を実現するにはハード磁性相結晶方位の配向化とソフト磁性相粒子の扁平化により、ある特定の方位関係を持った界面を増大させる必要がある事がわかってきた。本研究では液体急冷で作製した等方性のNd-Fe-B/ $\alpha$ -Feナノコンポジット粉末を原料とし、強加工ベースの手法で理想的なナノ組織を作りこむ事を目指して研究を行った。いくつかの手法を検討する中で、低融点合金を添加して熱間圧縮加工するとハード相の配向化とソフト相の扁平化を両立できる事が明らかになった。今後は非磁性の低融点合金添加に伴う磁化低下を低減しつつ組織制御を行う事がキーポイントである。

研究成果の学術的意義や社会的意義

いくつかの手法を検討した結果、低融点合金を添加したFeリッチNd-Fe-B合金を熱間圧縮加工する事で、ハード相の集合組織化とソフト磁性相の扁平化を両立し、特定の方位の界面が最大化された組織を作りこむ事に成功した。しかし、非磁性低融点合金の添加は磁化の低下を招き、期待したほどの性能は得られなかった。この結果は液体急冷で作るナノ結晶等方性粉末を原料にした手法としては限界がある事を示唆している。今後は多結晶ではなく、単結晶のナノ粒子を原料とし、磁場配向でハード磁性相の方位を揃え、強加工を加えてソフト磁性相を扁平化する手法が望ましい事がわかった。

研究成果の概要(英文)：In obtaining high-performance nanocomposite permanent magnets, it is necessary to have extremely flat-shaped soft magnetic phase particles embedded in highly textured matrix of hard magnetic phase so that the areal fraction of interphase boundaries having a certain peculiar orientation relationship is maximized. In this study, isotropic Nd-Fe-B/ $\alpha$ -Fe nanocomposite ribbons produced by melt-spinning were subjected to several different methods for microstructural control based on mechanical deformation. Among those processes, it was found that the textured hard phase matrix and the flat-shaped soft magnetic phase particles can be achieved simultaneously by die-upsetting a Fe-rich Nd-Fe-B to which a non-magnetic low-melting point alloy was added. To improve the property further, it is important to develop a new process to control the microstructure so that the non-magnetic additive can be minimized.

研究分野：永久磁石、組織制御、材料加工

キーワード：永久磁石 交換結合 スプリング磁石 強加工 熱間加工 高圧ねじり加工

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

現在、ハイブリッド自動車や電気自動車、風力発電用タービンのモーター部などに広く利用されている磁石材料は Nd-Fe-B が主流であるが、省エネルギー化と二酸化炭素排出量のさらなる削減と原材料の多角化という社会要請が強まっており、Nd-Fe-B を代替できる次世代永久磁石材料の開発が急務である。その中で、ナノコンポジット磁石 (=NC 磁石) はハード磁性相 (例えば  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相) とソフト磁性相 (例えば  $\alpha\text{-Fe}$  相) を数十 nm 程度の間隔で複合化させた磁石材料で、界面で交換結合が働く事で各々の相が持つ高保磁力と高飽和磁化を合わせ持った次世代磁石材料候補として期待されている [1, 2]。計算によれば、磁石の性能指数である最大磁気エネルギー積  $BH_{\text{max}}$  が  $1000 \text{ kJ/m}^3$  (現在最強の Nd-Fe-B 磁石の 2 倍強) を超える超高性能磁石が作れると予測されており、実現すればノーベル賞級の研究課題とさえ言われる。そのため、多くの研究者が異方性 NC 磁石の開発を目指したがいまだに成功例はない。この理由については以前からハード相の磁化容易軸を一方向に揃える事、ハード/ソフト相の結晶粒径を数十 nm に制御する事が困難なためと言われてきた。加えて、最近の報告によれば [3]、ハード相/ソフト相界面の交換結合定数は界面方位関係に依存し、ある特定の方位関係 (=  $(001)\text{Nd-Fe-B}/(001)\alpha\text{-Fe}$ ) を有する界面だけが正の交換結合を示し (= 「良い界面」になる)、それ以外の界面は負の交換結合定数を示す (= 「悪い界面」になる) という第一原理計算の予測に基づき、「良い界面」だけを選択的に配置した多層構造薄膜で非常に優れた磁気特性が得られる事が示された (図 1 ③組織)。しかし、このような理想的な多層組織は薄膜でなければ実現は困難である。磁石に関していえば、薄膜では応用先が全くないので、Nd-Fe-B 磁石の代替材料を一刻も早く開発するという観点からは、NC 磁石のバルク化を見据えた組織制御プロセスの開発を今すぐにでも着手すべきである。本研究では、粉末冶金法と塑性加工を活用した材料組織制御法で「良い界面」の面積率を最大化したバルク異方性 NC 磁石実現の可能性を探る必要がある。

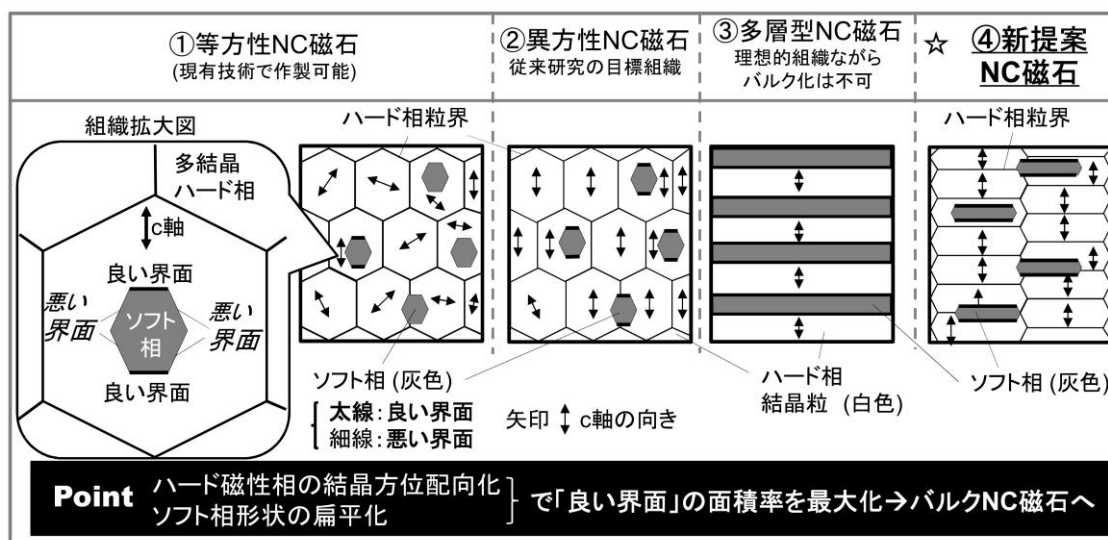


図 1 本研究構想の概念図。NC 磁石ではハード相/ソフト相界面の方位関係によっては「良い界面」と「悪い界面」がどうしても生じてしまう。本申請課題では④新提案 NC 磁石の様な組織を作り込み、「良い界面」を増やしたバルク NC 磁石の実現を目指す。

2. 研究の目的

本研究の目的は「良い界面」の面積率を最大化したバルク異方性 NC 磁石を実現する事である。そのために、申請者がかつて取り組んでいた冷間強加工法の 1 つである高圧ねじり加工法 (=HPT 加工法)と、低融点化合物の粒界拡散と熱間加工を用いた組織制御プロセス (後述) を用

いる。具体的には、従来研究のように図 1 ②異方性 NC 磁石や③多層型 NC 磁石組織を目指すのではなく、図 1 ④新提案 NC 磁石のように、ハード磁性相中に分散させたソフト磁性相の形状を塑性加工で強引に扁平化させ、「良い界面」の面積率を最大化した改良型 NC 磁石を創製する。

つまり、塑性加工を活用した組織制御プロセスでも作り込める図 1 ④新提案 NC 磁石組織で、本来なら薄膜でなければ達成できそうもない理想組織 (図 1 ③組織) を代替するという独自のコンセプトを元に研究を進める。この方法ならバルク化は容易である。

### 3. 研究の方法

原料は Fe 過剰組成の Nd-Fe-B 合金で、単ロール式液体急冷法により非晶質の急冷凝固薄帯を作製し、その後の熱処理で 200 – 300 nm の  $\alpha$ -Fe 相を析出させてフレーク状の等方性 NC 磁石粉末を作った。このフレーク状粉末を粉碎し、組織に悪影響を及ぼさない温度域で通電加圧焼結しバルク化した。この焼結体を元に、次のいずれかの方法で目標組織を得るための実験を行った。

1 つ目の方法は低融点合金の粒界拡散である (図 2 ルート A)。焼結体に Nd-Cu 合金などの共晶型合金を塗布し熱処理して粒界拡散させる事で、粒界の低融点相が液相化する温度域で熱間加工を行えば、特定の方角を有するハード相結晶粒だけが異方性成長する事で結晶方位が揃い、なおかつ  $\alpha$ -Fe 相が扁平化した目標組織が得られる可能性がある。この熱間加工による液相化を利用した配向性制御は Nd-Fe-B 磁石で実績があり [4]、2016 年発売の新型ハイブリッド自動車の電動機主機に使用されている。

もう 1 つの方法は HPT 加工法である (図 2 ルート B)。この方法は圧縮方向の静水圧応力成分を印加した状態で円盤状試料のねじり加工を行う方法で、磁石のような脆い材料でも冷間加工する事ができるという利点があり、申請者も組織制御に活用した経験がある [5]。この加工法では、円盤試料の円周方向に巨大なひずみを伴う剪断変形を与える事ができるため、加工集合組織を利用したハード相の結晶方位配向性制御と  $\alpha$ -Fe 相の扁平化を同時に達成できる可能性がある。また焼結処理を省略し、圧粉体を直接固化成形する事で組織制御できないかどうかも検討した。

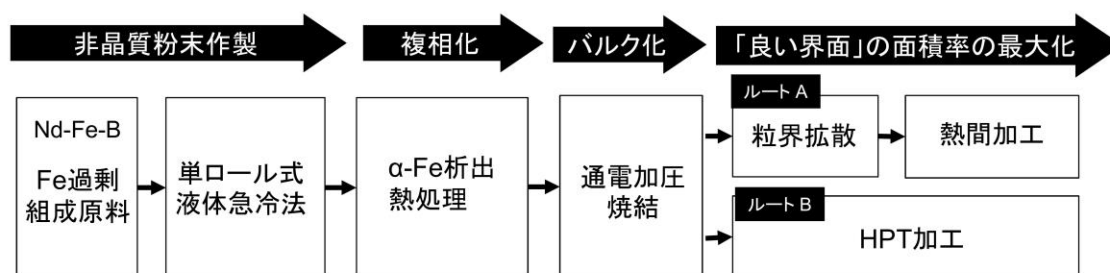


図 2 本申請課題における研究フロー図

### 4. 研究成果

液体急冷粉を熱処理した直後は  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$  (または  $\text{Fe}_3\text{B}$ ) からなる 2 相構造となっており、

$\alpha$ -Fe 相の粒径 200 ~ 300 nm 程度の等軸粒からなる組織となっている事が SEM レベルでも確認できた。また、焼結処理によるバルク化は必ずしも必要ではなく、圧粉処理しただけでものものも緻密な成形体に固化成形できる事もわかった。より詳しく調べるために TEM 観察を行った結果を図 3 に示す。HPT 加工材は中心からの距離によりせん断ひずみ  $\gamma$  が異なるが、この TEM 観察視野付近では  $\gamma = 780\%$  に上る。これだけの強加工を受けた結果、無数のせん断帯が入った組織になっている事がわかる。また図の点線で囲んだ場所に着目すると、結晶粒組織がせん断を受けて引き伸ばされたようになっている様子がみられる。このようにソフト磁性相を著しく扁平化する事はできたが、マトリクスであるハード磁性相の集合組織化はほとんど起こらなかった。せん断帯部分にひずみが集中したためであると思われる。

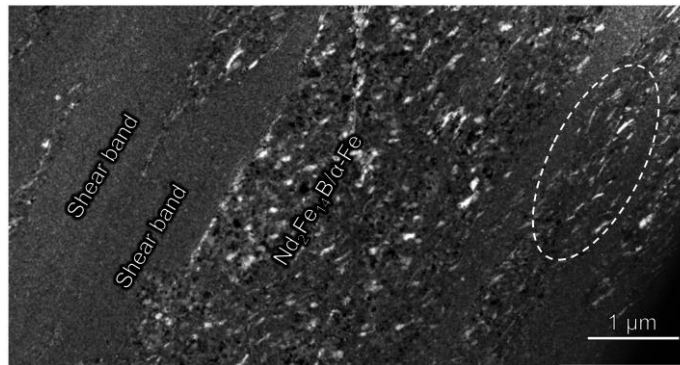


図 3 HPT 加工後の Fe リッチ Nd-Fe-B ナノコンポジット組織の TEM 明視野像

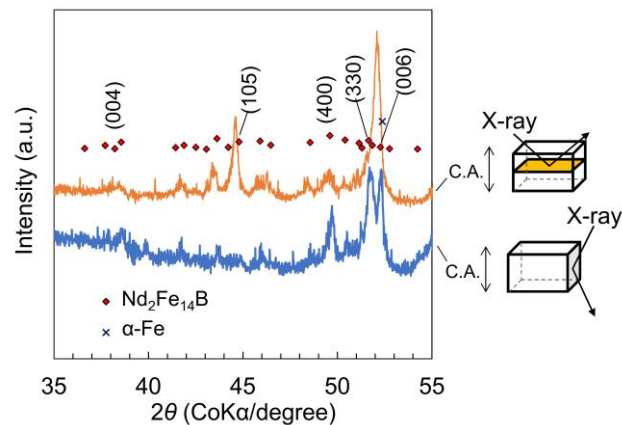


図 4 Nd-Cu 添加した Fe リッチ Nd-Fe-B ナノコンポジット磁石の熱間加工後の XRD パターン異方性

一方で、Nd-Cu 合金を添加した Fe リッチ Nd-Fe-B 磁石を熱間加工した場合はハード磁性マトリクスの集合組織化は成功した。図 4 は熱間加工後の試料 について、圧縮方向に対して平行な面・垂直な面それぞれから測定された XRD 回折パターンである。明らかに、熱間加工によって圧縮方向に (006) のピーク強度が高くなっており、異方性が付与されている事がわかる。磁化曲線でも明瞭な異方性が確認できた。またソフト相も圧縮変形による扁平化を同時に達成する事ができる事を確認した。しかし、熱間圧縮加工で与えられるひずみはせいぜい 80%程度であり、ソフト磁性相についてもアスペクト比 2 程度に扁平化するのがやっとなためか、それほど高特性の物は得られなかった。しかも、ハード相を配向化するために添加している Nd-Cu 合金は非磁性なので、入れれば入れるほど飽和磁化が低下して性能を劣化させてしまう。

以上の結果から、出発材として等方性な Fe リッチ Nd-Fe-B ナノ結晶を使用したプロセスではナノコンポジット磁石にとって理想的な組織は非磁性添加物なしには達成できない可能性がある。理想的にはなるべくサイズの小さな単結晶ハード磁性粒子とソフト磁性粒子を混合し、磁場配向で配向させたものを強加工に供し、図 1 ④に示したようなナノ組織を目指した研究をするべきだと感じているのが現状である。

【参考文献】 [1] Kneller and Hawig (1991) IEEE T. Magn., 3588 [2] Skomski and Coey (1993) Phys. Rev. B, 15812 [3] Kato et al. (2016) Proceedings of REPM 2016, 205 [4] Tang et al. (2014) Scripta Mater., 49 [5] Hosokawa et al. (2014) Mater. Trans., 1286.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Hosokawa Akihide, Takagi Kenta	4. 巻 8
2. 論文標題 Powder consolidation of Nd-Fe-B/ -Fe nanocomposite materials by cold deformation process	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 095019 ~ 095019
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1063/1.5045797">https://doi.org/10.1063/1.5045797</a>	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 Hosokawa Akihide, Takagi Kenta	4. 巻 489
2. 論文標題 Anisotropic nanocomposite Nd-Fe-B magnets produced by hot deformation with assistance of Nd-Cu	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Magnetism and Magnetic Materials	6. 最初と最後の頁 165453 ~ 165453
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165453">https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165453</a>	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3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 細川明秀、高木健太、尾崎公洋、
2. 発表標題 高圧ねじり加工によるNd-Fe-Bナノコンポジット磁石異方性化の試み
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会春季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 細川明秀、高木健太、尾崎公洋
2. 発表標題 Nd-Cu合金を添加したNd-Fe-Bナノコンポジット磁石の熱間加工による異方性化
3. 学会等名 日本金属学会秋期大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 A.Hosokawa, K. Takagi, K. Ozaki
2. 発表標題 Appliation of high-pressure torsion to Nd-Fe-B nanocomposite magnets
3. 学会等名 2019 Joint MMM-Intermag Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

特になし
------

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