

平成 26 年 5 月 24 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23656420

研究課題名(和文)高保磁力・高耐熱性異方性ナノコンポジット磁石の開発

研究課題名(英文)Preparation of Nanocomposite Magnets with High Coercivity and Heat Resistance

研究代表者

杉本 諭 (Sugimoto, Satoshi)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10171175

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円、(間接経費) 870,000円

研究成果の概要(和文)：現在最強のNd-Fe-B系磁石を超える磁石として期待され、未だ実現されていない磁石に、ソフト磁性相とハード磁性相とをナノサイズで複合化させたナノコンポジット磁石がある。本研究では、水素プラズマ金属反応法、熔融塩の水素還元法ならびに高エネルギーボールミルによりソフト磁性Fe-Co系とハード磁性SmCo5系ナノ粒子の作製を行った。その結果、水素プラズマ金属反応法により平均粒径82nm以下で飽和磁化220～232Am²kg⁻¹のFe-Coナノ粒子、平均粒径48～63nmで保磁力0.65～1.03MAm⁻¹のSmCo5ナノ粒子を作製でき、後者はこれまでで最も高い保磁力を示すSmCo5粒子となった。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study was the preparation of Fe-Co and Sm-Co nanoparticles by hydrogen plasma-metal reaction method, hydrogen reduction of molten salt and high energy ball milling for the use of nanocomposite magnets which show higher magnetic properties than Nd-Fe-B magnets. The magnetic properties of these nanoparticles are also investigated. As a result, the hydrogen plasma-metal reaction method could fabricate Fe-Co nanoparticles with an average diameter below 82 nm. The saturation magnetization of 220-232 Am²kg⁻¹ were obtained, which was higher than the values reported in previous studies. By using hydrogen plasma-metal reaction method, Sm-Co nanoparticles with the size of 48-63 nm were obtained. The nanoparticles showed coercivities of 0.65-1.03 MA m⁻¹, which is the highest value among Sm-Co particles with the particle size of below 82 nm.

研究分野：磁性材料

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：ナノ粒子 鉄-コバルト サマリウムコバルト ナノコンポジット磁石 水素プラズマ金属反応法 水素還元 熔融塩 高速ボールミル

1. 研究開始当初の背景

次世代高性能磁石としてナノコンポジット磁石が注目されている。高性能なナノコンポジット磁石を得るためには、高い飽和磁化を持つソフト磁性相と高い異方性磁化を持つハード磁性相とを、ソフト磁性相のプロット磁壁厚さ以下のオーダーで、交互にかつ、磁化容易軸方向を揃えた組織の実現が必要である。このような組織を有する高特性ナノコンポジット磁石を実現する方法として、ソフト磁性相には最も高い飽和磁化を有する $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ を、ハード磁性相には最も高い異方性磁化を有する SmCo_5 を用い、これら化合物を $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ のプロット磁壁厚さである 82 nm 以下に微粉末化して複合化する方法が有用である。そのために、まずは原料となる $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ および SmCo_5 ナノ粒子の作製が必要不可欠である。金属ナノ粒子の作製には化学的、物理的方法が多数報告されているが、本研究では、合金ナノ粒子が作製可能な水素プラズマ-金属反応法、熔融塩の水素還元法、高エネルギーボールミルに着目した。これまで水素プラズマ-金属反応法を Fe-Co 系ならびに Sm-Co 系に適用した報告例はほとんどない。また、熔融塩の水素還元法を用いて Fe-Co 系ナノ粒子を作製した報告例はない。一方、高エネルギーボールミルを用いてフレーク状の Sm-Co 系ナノ粒子が得られることが報告されているが、保磁力がまだ不十分で、かつ厚さが不均一などの問題を抱えており改善の余地がある。

2. 研究の目的

そこで本研究では、水素プラズマ-金属反応法、熔融塩の水素還元法ならびに高エネルギーボールミルを用いて Fe-Co 系および Sm-Co 系ナノ粒子の作製を行い、得られた試料の粒径および磁気特性を調査した。

3. 研究の方法

図 1 に示すような水素プラズマ-金属反応法では $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ および $\text{Sm}_{100-x}\text{Co}_x$ ($x = 83.3 \sim 99.0$) を原料合金として用い、アーク電流量を 80-130 A、水素ガス分圧を 15-50 % と変化させて粒子を作製した。熔融塩の水素還元法では、原料として鉄とコバルトの硝酸塩を用い、添加元素として Bi, Cr, Cu, Ni, Pt, Sn を加え、350-450 °C で水素還元した。高エネルギーボールミルは、回転速度を 500-800 rpm、粉碎時間を 2-8 h、ボール径を 0.3-5 mm で変化させ粉碎を行った。得られたナノ粒子の粒径は FE-SEM を、組成は EDX を用いて評価した。また相の同定は XRD で、磁気特性は VSM で測定した。

4. 研究成果

(1) 熔融金属塩の水素還元法による Fe-Co 系ナノ粒子の作製とその磁気特性

まず、熔融金属塩の水素還元法が Fe-Co 系ナノ粒子の作製に有効であるかを検討した。

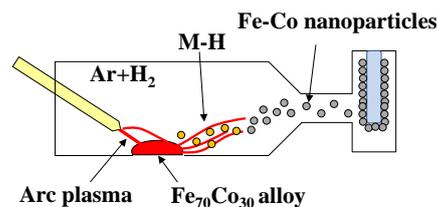


図 1 水素プラズマ-金属反応法

その結果以下の知見が得られた。(a) 450 °C の還元温度において、理論値の 91 % である $217.6 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ の飽和磁化 J_s を有する Fe-Co 粒子を作製することが出来た。しかし、平均粒径は 173 nm とサブマイクロサイズとなった。(b) 添加元素として Sn を加えると、図 2 に示すように平均粒径を劇的に減少させることができ、1 at% 添加した時に飽和磁化 J_s の減少を抑えながら、平均粒径 d を 82 nm 以下である 64 nm の粒子を作製できた。またその時の飽和磁化 J_s は $207.6 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ であった。(c) 熔融金属塩の水素還元法を用いることで、作製後の熱処理等を必要とせず一段階で Fe-Co 系のナノ粒子を作製できることが分かった。

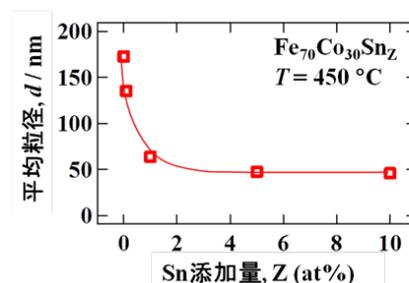


図 2 $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}\text{Sn}_Z$ 粒子の平均粒径

(2) 水素プラズマ-金属反応法による Fe-Co 系ナノ粒子の作製とその磁気特性

次に、水素プラズマ-金属反応法を用いて Fe-Co 粒子を作製し、この方法が粒子作製に適しているかを検討した。その結果を以下に示す。(a) 水素プラズマ-金属反応法を用いることで、 $220\text{-}232 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ の高い飽和磁化を有した Fe-Co 系ナノ粒子の作製が可能であることが分かった。(b) 図 3 ならびに図 4 に示すように水素分圧を減少させることで、平均粒径を容易に減少させることができ、水素分圧 40 % 以下の試料において、Fe-Co のプロット磁壁厚さ $\delta = 82 \text{ nm}$ 以下である粒子が得られた。

以上より、水素プラズマ-金属反応法は、高い飽和磁化を有する 82 nm 以下の Fe-Co 系ナノ粒子の作製に有効であることが分かった。

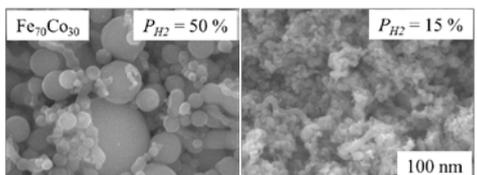


図3 異なる水素分圧で作製した Fe-Co 粒子の SEM 像

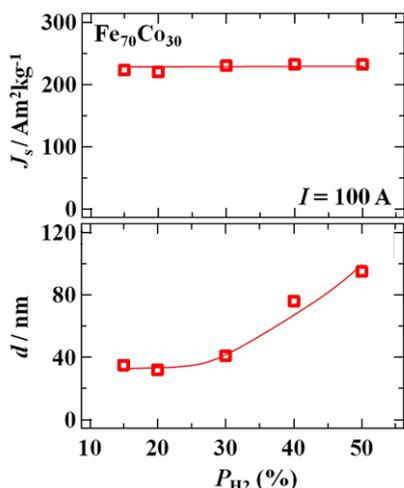


図4 各水素分圧で作製した Fe-Co 粒子の磁気特性と平均粒径

(3) ボールミルによる Sm-Co 系ナノフレークの作製とその磁気特性

次に Sm-Co 系ナノフレークの作製に小径ボールを用い、薄く均一なフレークの作製を試みた。その結果、以下の結果が得られた。(a) 粉砕する前の粉末が大きい時には、 $\phi=0.6$ mm ボールでは粉砕できない部分が生じ、ヒステリシス曲線の二段化が見られた。(b) 一段階目で $\phi=5$ mm、二段階目で $\phi=0.6$ mm のボールを用いた二段階粉砕により、平均厚さが 19 nm と薄く、厚さの分布が 9-49 nm とシャープな Sm-Co 系ナノフレークが作製できた。また、その時の保磁力は 1.97 MA m^{-1} と過去の研究と比較して大きな値が得られた。

以上より、小径ボールを用いたボールミル粉砕は Sm-Co 系ナノフレークの作製に効果的であると言える。

(4) 水素プラズマ-金属反応法による Sm-Co 系ナノ粒子の作製と磁気特性

次に水素プラズマ-金属反応法を用いて Sm-Co 系ナノ粒子の作製を行い、この方法が Sm-Co 系ナノ粒子の作製に有効であるかどうかを検討した。その結果、以下の知見が得られた。(a) 原料合金の組成と作製される粉末の組成には大きなズレが生じるが、水素プラズマ-金属反応法を用いることで図5に示すような Sm-Co 系の微粒子を作製できることが分かった。

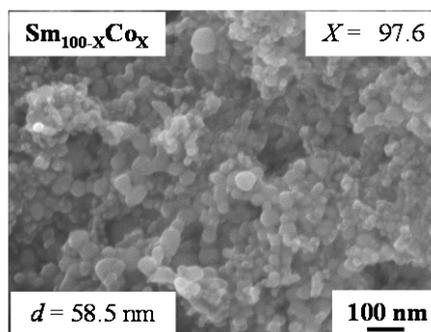


図5 $\text{Sm}_{2.4}\text{Co}_{97.6}$ 組成微粒子の SEM 像と平均粒径

(b) 図6のように合金組成を変えて作製して得られた Sm-Co 系ナノ粒子で最も SmCo_5 ($\text{Sm}_{16.7}\text{Co}_{83.3}$) 組成に近づいた組成を有したのは、原料合金の組成が $\text{Sm}_{2.4}\text{Co}_{97.6}$ の組成で作製した粉末であり、その組成は $\text{Sm}_{23.3}\text{Co}_{76.7}$ であった。また、その磁気特性は、飽和磁化が $47.8 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ 、残留磁化が $32.5 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ 、保磁力が 0.65 MA m^{-1} であり、平均粒径は 58.5 nm であった。(c) 特に保磁力では、他の方法より高い $0.65\text{-}1.03 \text{ MA m}^{-1}$ という値が得られた。

以上より、水素プラズマ-金属反応法では、他の方法よりも高い保磁力を有する粒子の作製が可能であり、Sm-Co 系ナノ粒子の作製に有効な方法であると言える。

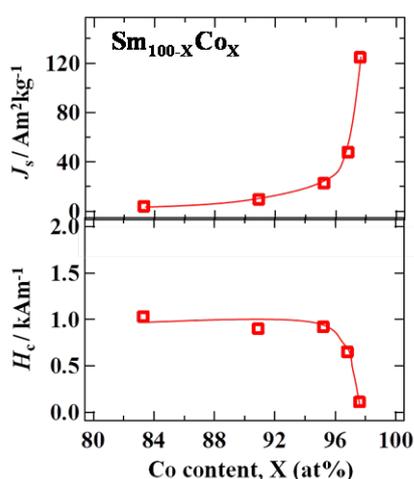


図6 原料合金の Co 量と磁気特性の関係

(5) まとめ

表1に各方法で作製した Fe-Co 系ナノ粒子の飽和磁化 J_s および平均粒径 d をそれぞれ示す。熔融塩の水素還元法では、Sn を 1 at% 添加し、 450°C で還元処理した試料において平均粒径が 64 nm、飽和磁化が $208 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ の Fe-Co 系ナノ粒子が作製できた。一方、水素プラズマ-金属反応法では、水素ガス分圧が

40%以下の時に平均粒径が82 nm以下のFe-Co系ナノ粒子を作製することができ、この時得られた飽和磁化は220-232 Am²kg⁻¹と既存の方法で作製されたものと比べて大きな値が得られた。

表1 作製したFe-Co系粒子の飽和磁化J_sと平均粒径d

	作製方法	J _s / Am ² kg ⁻¹	d / nm
Fe-Co	熔融塩の水素還元	208	64
	水素プラズマ-金属反応法	230	41

表2に各方法で作製したSm-Co系ナノ粒子の保磁力H_cおよび平均粒径d(フレークの場合は厚さt)を示す。高エネルギーボールミルでは、小径ボールを用いて粉砕することにより、過去の報告よりも厚さが9-49 nmとうすくかつその分布もせまく、さらにH_c = 1.97 MA²m⁻¹と高保磁力なフレーク状のSm-Co系ナノ粒子が得られた。また、水素プラズマ-金属反応法では、原料合金のCo量が83.3-97.6 at%の場合に保磁力が0.65-1.03 MA²m⁻¹で、平均粒径が48-63 nmの球形粒子が得られた。これは、82 nm以下のナノ粒子では最も高い保磁力であった。

これらの方法で作製したナノ粒子は十分な磁気特性を有していることから、分散性をあげて混合することにより、ナノコンポジット磁石の作製の可能性があるといえる。

表2 作製したSm-Co系粒子の保磁力H_cと平均粒径d(フレークの厚さt)

	作製方法	H _c / MA ² m ⁻¹	d or t / nm
Sm-Co	ボールミル	1.97	9~49
	水素プラズマ-金属反応法	0.65	59

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 1件)

- ① 松浦 昌志、大井 洋介、磯谷 桂太、手束 展規、杉本 諭、「水素プラズマ-金属反応法を用いたSm-Coナノ粒子の作製」、日本金属学会2013年秋期大会、2013年10月17日、金沢大学

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0件)

○取得状況(計 0件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

杉本 諭 (SUGIMOTO, Satoshi)

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：10171175