

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：17301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656212

研究課題名(和文) 積層圧延を利用した Fe/Ni 多周期積層構造を有するバルク永久磁石の開発

研究課題名(英文) Bulk permanent magnet with Fe/Ni multi-layered structure prepared by a pack rolling

研究代表者

中野 正基 (NAKANO, Masaki)

長崎大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：20274623

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000 円、(間接経費) 930,000 円

研究成果の概要(和文)：本申請では、積層圧延を用いた Fe 原子層と Ni 原子層の多周期積層構造の形成による「レアアース」を利用しない新規なバルク永久磁石の開発を目的とする。「積層圧延」と「誘導加熱による接合」を利用し、Fe と Ni の各層が約 1  $\mu\text{m}$  の厚みで 26 層の試料として実現できることを確認した。(圧延率：95 % 程度) 本研究期間を通じ、要求される圧延率(95 % 以上)の実現は困難であったものの、いろいろな知見を取り入れながら今後も検討していく予定である。加えて、所望の圧延加工条件を達成した後も、規則度、集合度の制御の必要性が考えられ、規則化させる長時間での低温熱処理の必要性も示唆された。

研究成果の概要(英文)：In this study, we tried to prepare a bulk permanent magnet with Fe and Ni multi-layered structure, which is one of good candidates for a rare earth-free magnet, by using a pack rolling. The combination of an induction heating and a pack rolling enabled us to obtain a 26 multi-layered Fe-Ni sheet with the thickness of approximately 30 microns under the rolling rate up to approximately 96 %. It, however, was difficult to increase the rolling rate and reduce the thickness of one layer because of the work hardening. In addition, further investigation was required to control the ordering and texture of the samples.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード：電気・電子材料 規則化合金 Fe-Ni 永久磁石 異方性磁界 積層圧延 積層構造 保磁力

## 1. 研究開発当初の背景

### (1) 次世代のバルク永久磁石開発の必要性

Nd-Fe-B 系永久磁石に代表される「希土類磁石」は多くの分野で使用されているものの、その希土類元素の供給に関して重大な問題があることが知られている。希土類元素の供給は、2000年に中国が世界供給の約90%をすでに占め、更に2008年には97%以上となった後、最近では、中国からの供給の寡占状態が増加し続けている。その中で、2006年に中国はレアアースの輸出量を統制し、輸出数量枠を徐々に減少させ、それによって価格の引き上げ利益の増大を図る戦略へと移行すると共に、2007年、レアアースの生産数量枠を設定、政府による生産量の統制管理を開始した。2010年9月に尖閣諸島漁船衝突事件が発生し、その対抗措置として中国がレアアースを実質的に対日禁輸状態とした(同年10月28日：解除報道)ことにより、中国寡占によるリスクが再認識された。2011年第1回のレアアース輸出許可枠が対前年より35%削減され、更には100ドル/kgを超える輸出許可費用に課されたことにより、レアアースの価格が急騰し、伸び続ける需要に対して安定した供給への不安がひろがった。その後、「高騰しすぎた価格からの買い控え」、「歩留まり改善」、「代替材料への転換」等の省・脱レアアースが進んで需要が減退し、価格は下落した後、それ以降は横ばいないし微減傾向となっている。上記の問題に対し、既存の磁石における希土類元素使用の削減もしくは、希土類元素を用いない新規の次世代磁石の開発が強く望まれている。

### (2) 国内外での FeNi 規則相の開発に関する

## 取り組み

(1)で述べた課題に対し、Fe と Ni 原子が交互に積層配列した(「レアアース・レアメタルフリー」の本材料をバルク磁石へ展開する手法、すなわち「 $L_{10}FeNi$  構造の永久磁石への応用」が期待されている。しかしながら、Ni の拡散速度が極めて遅く、その結晶相は熱平衡状態図において  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下の低温で安定であるため、例えば原料金属を溶融して冷却する一般的な方法では、 $L_{10}$  型  $Fe_{50}Ni_{50}$  バルク合金を作製する事は著しく困難である。加えて、この構造は、規則化温度が  $340\text{ }^{\circ}\text{C}$  と低く、熱処理による規則化では、106 年程度の途方もない時間が必要とされるため、熱処理に替わる手法として、①巨大歪み、②中性子照射などの、拡散速度を上げる手法や、③分子線エピタキシ法による直接的に  $L_{10}FeNi$  を形成する方法などが試みられてきた。中でも、分子線エピタキシ法による「単原子交互積層」の成膜プロセスにおいて、 $L_{10}$  型の結晶構造を形成した際、高い結晶磁気異方性 ( $K_u=7.0 \times 10^5\text{ J/m}^3$ ) を示すことが報告されているものの、高保磁力は得られておらず、バルク磁石の開発への応用も現状では困難と考えられる。

### (3) 本研究での FeNi 規則相を有するバルク永久磁石開発の取り組み

これまで申請者らは、Fe ならびに Pt 原子の規則配列に伴う高い結晶磁気異方性 ( $K_u=6.6 \times 10^6\text{ J/m}^3$ ) を起源とした高保磁力 Fe-Pt 系厚膜磁石を作製し、「生体内で駆動するマイクロマシン」等へ応用してきた。しかしながら、Pt 金属は高価なレアメタルであり、汎用的な永久磁石には適して

いない。そこで本研究では、申請者らが報告した「10  $\mu\text{m}$  厚以下の方向性珪素鋼板を実現した圧延手法」での知見をもとに、多層に重ね合わせた Fe 板/Ni 板を圧延し、Fe/Ni 多周期積層構造を持つ高保磁力バルク永久磁石の開発を目指した。

## 2. 研究の目的

本研究は、材料が潤沢で安価な Fe, Ni を用いた永久磁石材料の開発を念頭におき、積層圧延を用いた Fe 原子層と Ni 原子層の多周期積層構造の形成による「レアアース」・「レアメタル」を利用しない新規なバルク永久磁石の開発を目的とする。具体的には、Fe 原子層と Ni 原子層を圧延により人工的に交互に積層させ規則化した組織を構築する事により、「高い結晶磁気異方性」を起源とした永久磁石材料の開発を目指す。具体的には、積層した Fe 板/Ni 板に冷間圧延を施し、各層 10 nm 以下の多周期積層構造の構築を目的とすると共に、得られた試料の磁気特性の評価などを通じ、磁石材料としての可能性を検討する。

## 3. 研究の方法

図 1 に示す 4 段圧延機で、積層圧延を試みた。トータルの圧延率は{(圧延前の厚み - 圧延後の厚み)  $\div$  圧延前の厚み} で求められる。例えば、Fe(100  $\mu\text{m}$ )/Ni(100  $\mu\text{m}$ ) の積層試料を 10 枚準備し、1 回の圧延による圧延率 (1 パスあたりの圧延率) を毎回 10% と仮定すると、各層が 10 nm 以下の Fe/Ni 多周期構造を形成するための圧延回数は 100 回程度となる。以下に作製法の手順を示す。(図 2 参照)

- ①Fe 板と Ni 板を複数枚積層した試料準備
- ②積層状態で圧延するため、ステンレス管

- に試料を挿入し、プレスして試料の固定
- ③試料を挿入したステンレス管の圧延 (サンドイッチ圧延：極薄試料の作製)
- ④圧延後に試料を取り出し、適度な長さに切断した後、更に重ねて②・③の工程へ

上記の圧延工程において、(1)1 パスあたりの圧延率、(2)出発材料の板厚等をパラメータとして、Fe/Ni 多周期積層構造の形成における圧延条件の最適化を図る。その際、得られた試料の磁気特性は振動試料型磁力計 (VSM) で評価する。



図 1 本研究で用いた圧延機

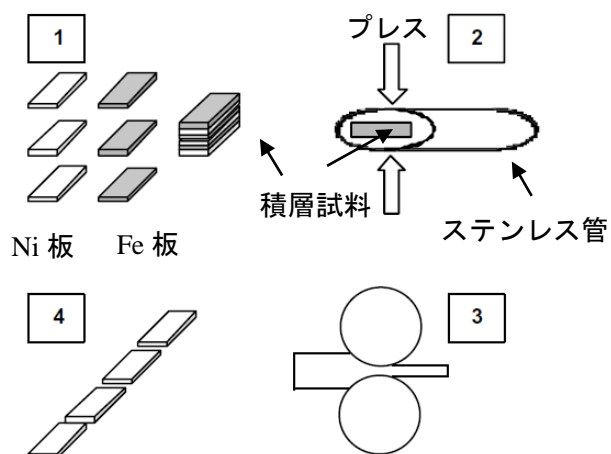


図 2 Fe/Ni 積層試料の圧延工程 ①積層試料⇒②ステンレス管挿入⇒③サンドイッチ圧延 ⇒④切断

#### ④の終了後、再び②・③へ

#### 4.研究成果

##### (1) 強圧延率下における積層圧延

1 回あたりの圧延率ならびに圧延回数などをパラメータとして積層圧延を試みたものの、圧延率の増加に伴い、図 3 に示すような Ni 板と Fe 板の界面で試料が乖離する現象がほとんど見られ、単純な積層圧延のみでは試料を作製することが困難であることがわかった。



図3 FeならびにNi板の積層圧延時の乖離

##### (2) Fe 基板上に Ni めっきを施した試料の積層圧延

上記で述べた「積層圧延の手法」に替わり、Fe 板状に Ni めっきを施し、その試料を積層圧延する手法を試みた。定電流浴条件としては、硝酸ニッケル 275g/L, NaCl 50g/L, サッカリン 5g/L, クエン酸 30g/L を用い、最大 15  $\mu\text{m}$  の厚みまでめっきを施した。しかしながら、現在までのところ、積層圧延時での Fe 板からの Ni めっき膜の乖離を抑制することが困難であり積層構造の実現に至らなかった。

##### (3) 赤外線加熱炉ならびに誘導加熱炉による Fe 板, Ni 板の接合と積層圧延

前節まで様々な条件のもと、圧延による積層化を試みたものの、圧下率の増加に伴い積層界面での乖離が見られた。そこで、

「圧延による積層構造の形成」に替わり、熱を利用した接合を最初に試み、その後、圧延による薄手化を試みた。最初に、赤外線加熱炉を用い、800-1000  $^{\circ}\text{C}$  の温度範囲で接合の様子を確認したものの、スクラッチ等によるアンカー効果などを導入しても、接合させることは困難であった。

そこで、より高い温度での接合を試みるために、誘導加熱器を用いた。図 4 に Fe ならびに Ni の各板の接合に用いた誘導加熱器を示す。図 5 の SEM 観察図が示すように、例えば誘導加熱器により 26 層 (厚み 800  $\mu\text{m}$  程度、一層あたり 30  $\mu\text{m}$ ) の積層構造を作製した。

更に図 5 の試料を SEM-EDX を用い断面観察を行った結果を図 6 に示す。Fe 板と Ni 板が界面を通して接合できている様子が了解される。そこで、接合後に圧延を施し、一



図4 本実験で用いた誘導加熱器

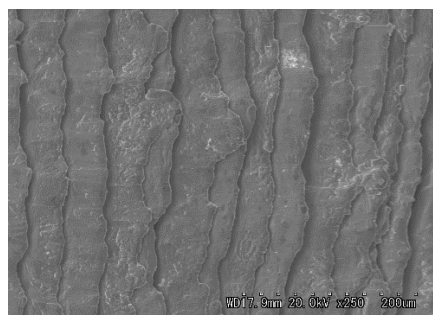


図5 誘導加熱装置により接合した試料のSEMによる断面観察図

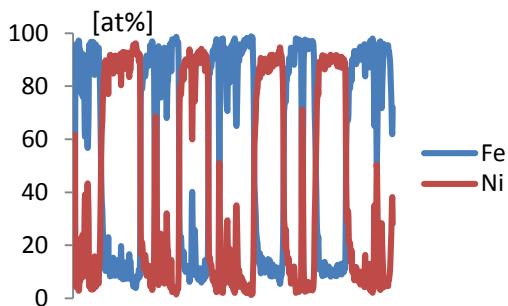


図6 SEM-EDX を用いた図5の試料の線分析結果

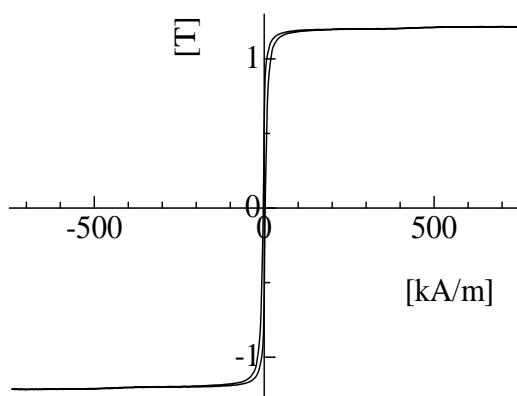


図7 圧延後の試料のM-H ループ

層あたりの薄手化, 更には Fe-Ni バルク系磁石の作製に取り組んだ。図7は, 試料全体の厚みを約 800  $\mu\text{m}$  から 30  $\mu\text{m}$  程度まで, 96%の圧延率を施した試料の磁気特性を示している。ここでの一層あたりの厚みは約 1.1  $\mu\text{m}$  と概算される。得られた試料の保磁力は約 2.8 kA/m であり硬磁気特性を得るには至っていない。その後, サンドイッチ圧延により圧延率を更に高める効果を試みたものの, 圧延による加工硬化が進行

し, 圧延仕様とも関連して, 本研究期間を通じ, 要求される加工度の実現に至らなかった。今後, 更なるアイデアを導入し, 所望する圧延率の達成方法を検討すると共に, それと同時に規則度, 集合度の制御の必要性が考えられ, 規則化させる長時間での低温熱処理の必要性も検討する必要がある。

## 5. 主な発表論文

[雑誌論文 計6件]

- ① M. Nakano, K. Motomura, T. Yanai and H. Fukunaga, Nano-composite thick-film magnets with Nd-Fe-B +  $\alpha$ -Fe phases prepared under high laser energy density, IEEE Transactions on Magnetics (査読有り), vol.50, pp. 2101404-1~4(2014).
- ② M. Nakano, S. Oshima, T. Yanai and H. Fukunaga, Magnetic properties of pulsed laser deposition-fabricated isotropic Pr-Fe-B thick-films magnets for magnetic micro-machines, Journal of Applied Physics (査読有り), vol.115, pp. 17A741-1~3(2014).
- ③ H. Fukunaga, R. Horikawa, M. Nakano, T. Yanai, T. Fukuzaki and K. Abe, Computer Simulations of the Magnetic Properties of Sm-Co/ $\alpha$ -Fe Nanocomposite Magnets With a Core-Shell Structure, IEEE Transactions on Magnetics(査読有り), 49, No.7, pp. 3240~3243(2013) .
- ④ T. Yanai, H. Uto, T. Shimokawa, M. Nakano, K. Suzuki, and H. Fukunaga, Electrodeposited Fe-Co Films Prepared from a Citric-acid-based Plating Bath, Journal of the Korean Physical Society(査読有り), 62, No.12, pp. 1966-1968 (2013).
- ⑤ T. Shimokawa, T. Yanai, K. Takahashi, M. Nakano, K. Suzuki, and H. Fukunaga, Electrodeposited Fe-Ni Films Prepared from a Tartaric-acid-based Bath, Journal of

the Korean Physical Society(査読有り), 62, No.12, pp. 1963-1965 (2013).

- ⑥ T. Yanai, Y. Sakamoto, M. Nakano, H. Kakehashi, A. Okada, H. Fukunaga, Reduction in eddy current loss for a power coupler in an electrodeless discharged lamp, Journal of the Magnetics Society of Japan(査読有り), 37, No.3-2, pp. 151-154 (2013).

[学会発表 計 7 件]

- ① 藤山賢二, 本村浩介, 柳井武志, 中野正基, 福永博俊, 等方性 Nd-Fe-B/ $\alpha$ -Fe 系 ナノコンポジット厚膜磁石の諸特性に及ぼすレーザ照射条件の影響, 平成 26 年 電気学会全国大会, 平成 26 年 3 月 20 日, 松山.
- ② 本村浩介, 柳井武志, 中野正基, 山下文敏, 福永博俊, 高レーザエネルギー密度を用いた Nd-Fe-B+ $\alpha$ -Fe ナノコンポジット厚膜磁石の磁気特性, 電気学会マグネティクス研究会, 平成 25 年 12 月 12 日, 長野.
- ③ M. Nakano, S. Oshima, T. Yanai and H. Fukunaga, Magnetic properties of PLD-fabricated isotropic Pr-Fe-B thick-films magnets for magnetic micro-machines, The 58th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, 平成 25 年 11 月 7 日, Denver(USA).
- ④ 大島修一, 柳井武志, 中野正基, 福永博俊, 高保磁力 Pr-Fe-B 系厚膜磁石の作製, 電気学会マグネティクス研究会, 平成 25 年 8 月 8 日, 名古屋.

- ⑤ M. Nakano, T. Yanai, H. Fukunaga, Thick-film Magnets for MEMS Applications, The 8th Pacific RIM Int. Congress on Advanced Mater. Processing, 平成 25 年 8 月 5 日, Waikoloa(USA).

- ⑥ M. Nakano, K. Motomura, T. Yanai, and H. Fukunaga, Nano-composite Thick-film Magnets with Nd-Fe-B +  $\alpha$ -Fe Phases Prepared under High Laser Energy Density, ISAMMA 2013(The 3rd International Symposium on Advanced Magnetic Materials and Applications), 平成 25 年 7 月 24 日, 台中(台湾).

- ⑦ M. Nakano, T. Yanai, H. Fukunaga, Nd-Fe-B Thick Film Magnets Applied for Magnetic Micro-machines, Collaborative Conf. on Mater. Res. 2013, 平成 25 年 6 月 7 日, 濟州(韓国).

[その他]

ホームページ等

<http://www.eee.nagasaki.ac.jp/~magnet/paper.html>

6.研究組織

(1) 研究代表者

中野 正基 (NAKANO MASAKI)  
長崎大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：20274623

(2) 研究分担者

福永 博俊(FUKUNAGA HIROTOSHI)  
長崎大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：10136533

柳井 武志(YANAI TAKESHI)  
長崎大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号：30404239