

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25600037

研究課題名(和文) ナノ結晶組織制御による省資源・低環境負荷型 Fe 基硬磁性合金の創製

研究課題名(英文) Synthesis of resource saving Fe-based semi-hard magnetic material by controlling of nano-crystal structure

研究代表者

牧野 彰宏 (MAKINO, Akihiro)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：30315642

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000 円

研究成果の概要(和文)：本研究事業では超軟磁性から半硬質磁性に変化させることが可能な合金開発とその磁気特性について調査を行った。その結果 Fe<sub>75.3</sub>Pt<sub>8</sub>B<sub>12</sub>P<sub>4</sub>Cu<sub>0.7</sub>合金急冷リボン材はアモルファス化させることが可能であることが明らかとなった。また、その熱処理により  $\alpha$ -FeおよびL10 FePt相を析出させることに成功した。本合金は1.55T以上の高い飽和磁束密度を保持したままで保磁力を25 A/mから11000 A/mまで増加させることが可能であった。強力に磁気交換結合されたソフト相とハード相を正確に制御することにより磁性を制御できる可能性を見出すことができた。

研究成果の概要(英文)：Development and magnetic properties of an alloy that can change from very soft to semi-hard magnetic are reported. We found that as quenched ribbons of Fe<sub>75.3</sub>Pt<sub>8</sub>B<sub>12</sub>P<sub>4</sub>Cu<sub>0.7</sub> alloy are amorphous by X-ray. Heat treatment in the temperature range of 400-450 °C causes formation of many  $\alpha$ -Fe grains in the amorphous matrix. Hard magnetic L10 FePt grains appear at 520 °C. This alloy shows a high saturation magnetic flux density [ $B_s > 1.55$  T] along with the ability to vary coercivity ( $H_c$ ) from 25 A/m to 11000 A/m. The ability to control magnetic properties lies in a precise control over the soft and hard magnetic phases, which are strongly exchange coupled.

研究分野：ナノ材料工学

キーワード：金属物性 半硬質磁性 組織制御 粒成長

### 1. 研究開始当初の背景

我々は、1990年頃から多くのFe系ナノ結晶軟磁性合金の研究開発を行い、ごく最近には、85 at%の高Fe濃度FeSiBPCu合金において急冷アモルファス組織中に3 nm以下の $\gamma$ -Feナノクラスター(核)を高密度に分散させ、これを核生成サイトとして利用することにより、10~20 nm径の均質な $\gamma$ -Feナノ結晶組織を実現した。この材料は、従来からナノ結晶化に必須とされてきたNbやZrなどを含まず、かつ、Fe濃度がアモルファス単相の形成上限をはるかに超えていることに由来する約1.9 Tの高い飽和磁束密度( $B_s$ )と優れた軟磁性を両立した唯一のものといえる。

この優れた軟磁性は、10~20 nm径の均質な $\gamma$ -Feナノ結晶組織に由来するが、逆に、同一組成でこの粒径(D)を大きくすると保磁力( $H_c$ )は著しく増大する。例えば、平均13 nmのナノ結晶組織から平均38 nmの結晶組織になると $H_c$ は6 A/mから1600 A/mになる。すなわち、粒径が3倍になると $H_c$ は約300倍になる。この現象は、主相である $\gamma$ -Feとわずかに残存する粒界アモルファス相の混相組織において $\gamma$ -Feの粒径変化だけで起こり、高い有効結晶磁気異方性Kを持つ相の析出によるものではないことは、注目すべきである。すでに多くの研究がなされてきたDの減少による軟磁性ばかりでなく、上述の結果は、逆に粒径の増加、均質化による新しい硬磁性材料の出現の可能性を示唆するものと考えられる。

硬磁性材料におけるNd、Dy等のレアメタルの低減は、緊急課題であり、多くの努力がなされているが、既存の組成からそれらを削減してゆく手法は、既存の組成の開発における科学的基盤の肯定から出発することになり、難しいと言わざるを得ない。本研究事業は、レアメタルを用いずナノレベルの組織・構造制御を原点とするまったく新しい発想に基づいた挑戦的萌芽研究であり、上述の社会要請に応え得る大きな成果を生み出す可能性を秘めている。

### 2. 研究の目的

本研究事業では超軟磁性から半硬質磁性に変化させることが可能な合金開発とその磁気特性について調査することを目的としている。すなわち、合金組成と結晶化状態で決定される均一な粒径を持つ $\gamma$ -Feとアモルファスの混相組織を実現し、 $H_c$ との関係を詳細に調べ、 $\gamma$ -Feナノ結晶組織で実現される最大の $H_c$ 及び最大磁気エネルギー積( $(BH)_{max}$ )の限界を明らかにする。

### 3. 研究の方法

アルゴンガス雰囲気中でのアーク溶解法により高純度元素を混合溶解し、Fe-Pt-B-P-Cu合金を作製した。単ロール液体急冷法を用いて幅4~6 mm、厚さ~20  $\mu$ mのリボン状試料

に急冷凝固した。得られた試料の熱処理はArガスフロー中でそれぞれの温度において10 min間行った。結晶構造解析や粒径およびその粒度分布測定はX線回折法(XRD)と透過型電子顕微鏡観察(TEM)により行った。また、得られた試料の磁気特性評価にはB-Hループトレーサーと試料振動型磁力計(VSM)を用いた。

### 4. 研究成果

まず、均一なナノ結晶組織を析出させるためにはアモルファス単相を得ることが重要であるため、Fe-Pt-B-P-Cu系合金において $Fe_{85}Pt_2B_8P_4Cu_1$ 、 $Fe_{83}Pt_4B_8P_4Cu_1$ 、 $Fe_{79}Pt_8B_8P_4Cu_1$ 、 $Fe_{75.3}Pt_8B_{12}P_4Cu_{0.7}$ および $Fe_{77}Pt_8B_8P_4Cu_1$ 組成に着目し、単ロール法でリボン状アモルファス試料の作製が可能かどうか調査を行った。その結果、 $Fe_{75.3}Pt_8B_{12}P_4Cu_{0.7}$ のみがFig. 1(左)に示したようなブロード状のXRDパターンを示し、アモルファスリボンの作製が可能であることが確認された。このリボンを用いて410~700で10分間の熱処理を施し、相の変化をXRDにより評価した。410~470での熱処理により、アモルファス母相中に $\gamma$ -Feのクラスタリングが発生し、XRDにおいてもこれに起因する鋭いピークがブロードピーク中に見られるようになった。さらに高い温度での熱処理においては、上述した相に加えてFePt相に由来する回折ピークが観測され、これらのピークは熱処理温度の上昇とともに2 $\theta$ の広角側にシフトしていく様子が確認された。FePt相はfcc構造と $L_{10}$ の二つの構造を有しており、これらの混相状態として存在していることが確認できた。また、熱処理温度の上昇とともにfcc相から $L_{10}$ 相への変態が進んでいき、570での熱処理ではfcc相と $L_{10}$ 相が主相となっている。また700の熱処理においては一部硼化物相の存在も確認された。DSC熱分析からは $\gamma$ -Feの析出、fcc FePt相および硼化物相の形成に起因する3つの発熱ピークが観察され、熱処理後のXRDによる評価結果とよく一致した。結晶相の形成と特性を評価するためTEM観察と磁気ヒステリシス評価を行った。

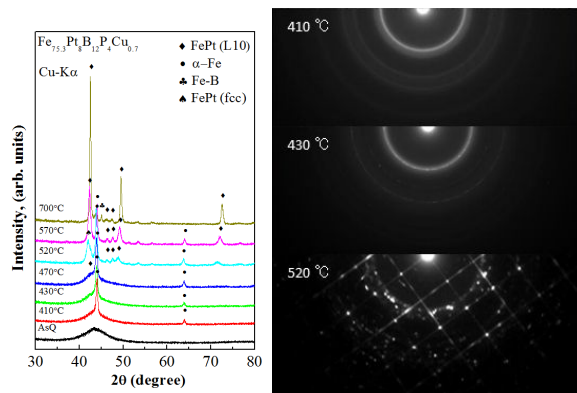


Fig. 1 As-Qおよび熱処理後のXRDパターン(左)と熱処理後のTEM-SAEDパターン

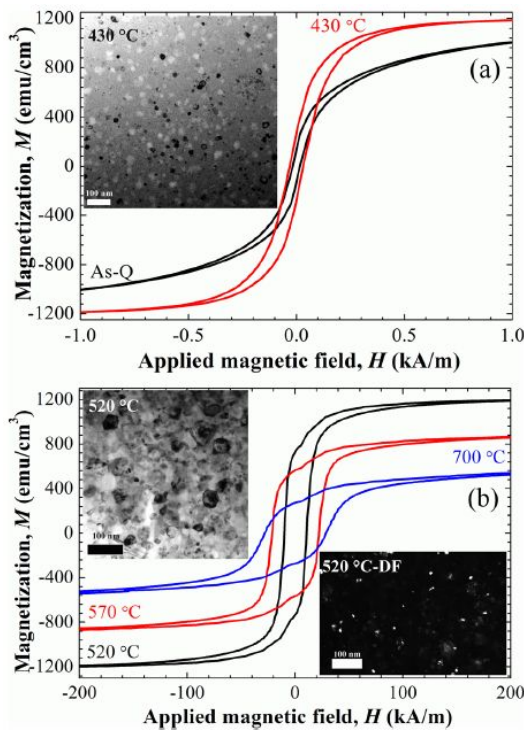


Fig. 2 As-Q および熱処理後のヒステリシス曲線および TEM 観察像

Fig. 1(右)は 410、430 および 520 で熱処理した制限視野電子線回折を示している。410 で熱処理を行ったサンプルは薄い 2 つのリングが明るいリングの周りで見られる。この薄いリングはアモルファス相に起因しており、明るいリングは微細な  $\gamma$ -Fe 相に起因している。430 で熱処理を行ったサンプルはリング状回折パターンにいくつかのスポットパターンが重なっている様子が確認でき、さらに大きな粒径を有する  $\gamma$ -Fe 相が形成されているものと思われる。520 で熱処理したサンプルはさらに多くの回折スポットが見られ、さらにメッシュ状のパターンも確認できる。このメッシュ状のパターンは構造解析結果から、 $L_{10}$  FePt 相であることが明らかとなった。Fig. 2 中に TEM 明視野観察像を示す。520 で熱処理を行ったサンプルは 430 で熱処理を行ったものと比較してアモルファス相の体積分率が著しく減少していることが確認できる。また暗視野像から 520 で熱処理を行ったサンプル中に FePt 相が形成されている様子も確認された。これまでの結果を総合的に考えると 410 までの熱処理においては析出する結晶相は  $\gamma$ -Fe のみであるが、430 においては FePt 相が形成され始めることが明らかとなった。無秩序状態の fcc FePt と  $L_{10}$  FePt とではその磁気特性が大きく異なる。すなわち前者はソフト磁性を示し、後者はハード磁性を示す。そこで、それぞれの温度で熱処理を施したサンプルのヒステリシス曲線を測定した。As-Q リボンと 430 で熱処理したリボンでは軟

磁気特性を示した。一方で、520 もしくはそれ以上の温度で熱処理を行ったサンプルは高い保磁力を示した。

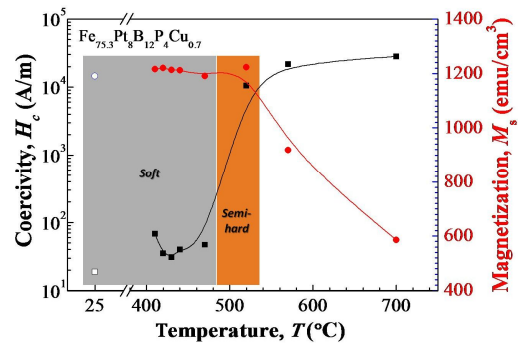


Fig. 3  $\text{Fe}_{75.3}\text{Pt}_8\text{B}_{12}\text{P}_4\text{Cu}_{0.7}$  合金における  $H_c$  および  $M_s$  の熱処理による変化

Fig. 3 に熱処理温度に対する保磁力および磁化の変化をプロットした。As-Q サンプルの磁化  $M_s$  および保磁力  $H_c$  はそれぞれ 1.49 T、25 A/m であり、FeBPCu 合金のそれらとほぼ一致した。一方で、430 の熱処理後においては  $\gamma$ -Fe の析出に起因して、保磁力  $H_c$  は 30 A/m にまで上昇した。さらに、保磁力  $H_c$  は熱処理温度の上昇に伴い最大 28000 A/m にまで増加した。これは FeSiBPCu および FeBPCu 合金の熱処理後と比較して約 10 倍大きな値であった。最後に Fig. 2(b) に熱処理後のサンプルのヒステリシス曲線を示す。今後、 $L_{10}$  FePt 相の体積分率を増加させることにより、新しいタイプの  $\gamma$ -Fe/ $L_{10}$  FePt ナノ複合化磁気交換磁石の作製が可能になると考えられる。

#### 引用文献

- A. Makino, H. Men, T. Kubota, K. Yubuta and A. Inoue, Mater. Trans., 50 (2009) 204-209.
- A. Makino, H. Men, T. Kubota, K. Yubuta and A. Inoue, J. Appl. Phys., 105 (2009) 07A308.
- A. Makino, H. Men, K. Yubuta and T. Kubota, J. Appl. Phys., 105 (2009) 013922.
- A. Makino, H. Men, T. Kubota, K. Yubuta and A. Inoue, IEEE Trans. Mag., 45 (2009) 4302-4305.
- G. Herzer, Phys. Scr. T49A, 307 (1993).
- P. Sharma, X. Zhang, Y. Zhang, and A. Makino, J. Appl. Phys. 115, 17A340 (2014).
- P. Sharma, N. Kaushik, A. Makino, and A. Inoue, IEEE Trans. Magn. 47, 4394 (2011). 247
- P. Sharma, J. Waki, N. Kaushik, D. V. Louzguine-Luzgin, H. Kimura, and A. Inoue, Acta Mater. 55, 4203 (2007). 249

M. Ghidini, G. Asti, R. Pellicelli, C. Pernechele, and M. Solzi, J. Magn. Mag. Mater. 316, 159 (2007). 251  
A. Makino, IEEE Trans. Magn. 48, 1331 (2012).  
P. Sharma, N. Kaushik, M. Esashi, M. Nishijima, and A. Makino, J. Mag. Magn. Mater. 337-338, 38 (2013). 254  
Z. Q. Zhang, P. Sharma, and A. Makino, J. Appl. Phys. 112, 103902 (2012). 256  
H. Zeng, J. Li, J. P. Liu, Z. L. Wang, and S. Sun, Nature 420, 395 (2002).  
W. Zhang, P. Sharma, K. Shin, D. V. Louzguine, and A. Inoue, Scr. Mater. 54, 41 (2006). 259 AQ2  
J. S. Jiang, J. E. Pearson, Z. Y. Liu, B. Kabuis, S. Trasobares, D. J. Miller, S. D. Bader, D. R. Lee, D. Haskel, G. Srajer, and J. P. Liu, Appl. Phys. Lett. 85, 5293 (2004). 262  
F. Casoli, F. Albertini, S. Fabbrici, C. Bocchi, L. Nasi, R. Ciprian, and L. Pareti, IEEE Trans. Magn. 41, 3877 (2005). 264  
K. Barmak, J. Kim, D. C. Berry, W. N. Hanani, K. Wierman, E. B. Svedberg, and J. K. Howard, J. Appl. Phys. 97, 024902 (2005). 266  
D. C. Berry and K. Barmak, J. Appl. Phys. 101, 014905 (2007).

研究者番号：

(3) 連携研究者

( )

研究者番号：

## 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 1 件)

Zhang Y., Sharma P., Yodoshi N., Makino A.  
Production of a magnetic material with the ability to  
change from very soft to semi-hard magnetic  
Journal of Applied Physics  
査読有、117 巻、2015、17E507-1-4  
DOI: 10.1063/1.4916812

〔学会発表〕(計 1 件)

張 岩、FePtBPCu 系 -Fe/L10FePt ナノコンポジット半  
硬磁性材料の創製、公益社団法人日本金属学会第 156 回  
春期講演大会、2015 年 03 月 19 日、東京大学

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

牧野 彰宏 ( MAKINO Akihiro )  
東北大学 金属材料研究所 教授  
研究者番号：30315642

### (2) 研究分担者

( )