

平成 28 年 3 月 29 日現在

機関番号：17301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630129

研究課題名(和文)非晶質からの結晶化と超多周期人工積層構造創製技術を融合利用したFeNi磁石の開発

研究課題名(英文)Development of Fe-Ni magnets using crystallization from amorphous state and technology for synthesis of artificial super-multi-layered structure

研究代表者

福永 博俊 (FUKUNAGA, Hirotoishi)

長崎大学・工学研究科・教授

研究者番号：10136533

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)：非晶質からの結晶化と超多周期人工積層構造創製技術を融合利用して、薄片(10～30μm厚程度)のL10Fe-Ni規則化合物の作製を試みた。その結果、薄片の表面2μm程度の部分に、高保磁力層を作製することができた。軟磁性層も含めた薄片全体の平均保磁力は15kA/m程度となった。作製した試料に対するX線回折では、L10規則相からの回折線と指数付けできるピークが観測された。今後、高保磁力層の厚さを増加させて行く必要がある。

研究成果の概要(英文)：Fe-Ni magnets are promising candidates for next-generation magnets free from rare-earth elements, and extremely thin magnets have been successfully synthesized. In this study, we tried to develop chips(10 - 30 microns thick) of Fe-Ni magnets by using crystallization from amorphous state and technology for synthesis of artificial super-multi-layered structure, and succeeded to synthesize 2-microns-thick high coercivity layer on the chips. The corecivity of the chips including magnetically soft parts were approximately 15 kA/m. For the X-ray diffraction pattern for the synthesized chips, we observed the peak which can be indexed to the diffraction from the L10 phase. A further increase in the thickness of high coercivity layer is needed for preparation of a bulk magnet.

研究分野：電子・電気材料工学

キーワード：磁性体 Fe-Ni 磁石 規則化 結晶化

1. 研究開始当初の背景

現在、室温で最も高い $(BH)_{max}$ を有する磁石はNd-Fe-B系磁石である。Nd-Fe-B磁石の発表から30年が経過し、この間、Nd-Fe-B磁石の特性を越える新磁石の探索や製造が試みられてきたが、これを越える新磁石の開発には至っていない。また、尖閣列島の問題で深刻となった「country risk」を契機に、磁石性能に加えて資源的な観点からも既存磁石の飛躍的特性改善や新磁石の開発が期待されている。

このような背景の下、我国・欧米において、相次いで新磁石探索の研究がスタートした。これらの研究で取り上げられている課題の一つに希土類資源を用いないFe-Ni磁石の開発がある。50% Fe 付近あるFe-Ni低温相は、隕石内で発見されたことを契機に研究の進んだ L_{10} 規則相で、 $1.3 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ 程度の一軸磁気異方性を有すると報告されている(J. Pauleve et al., *J. Appl. Phys.* **39**, 989 (1968))。この値は、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 合金の磁気異方性の1/3程度であり、希土類フリーの磁石として期待されているところである。

一方、 L_{10} 相は低温相であるため、通常の熱処理でこの相を得るには 10^6 年以上の時間を要すると予測されている。これを克服するために、放射線照射・水素中処理・巨大歪みによる原子拡散速度の増加や分子線エピタキシー・積層圧延による L_{10} 相の直接形成等が試みられているが、磁石としての特性は得られていない。

2. 研究の目的

上記の状況下で、従来とは全く異なるアプローチである、非晶質からの結晶化と超多周期人工積層構造創製技術を融合利用して、 L_{10} Fe-Ni磁石薄片を作製することが本研究の目的である。

3. 研究の方法

研究背景で述べた様に L_{10} 規則相の合成のためには、原子の拡散速度の飛躍的増加が必要である。本研究では、拡散速度の速い非晶質Fe-Ni合金を規則化温度以下の熱処理温度で結晶化して、直接 L_{10} Fe-Ni規則合金を作製することを試みる。

図1は増本らの研究を元に整理した遷移

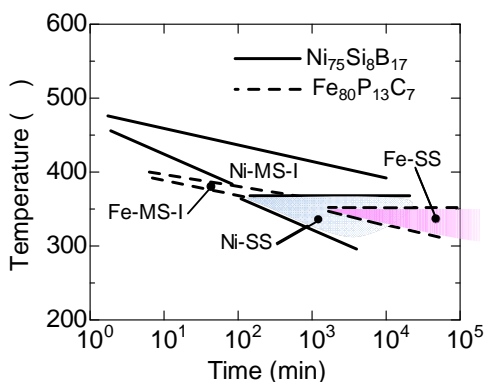


図1 TM-ME非晶質薄帯のTTT図。

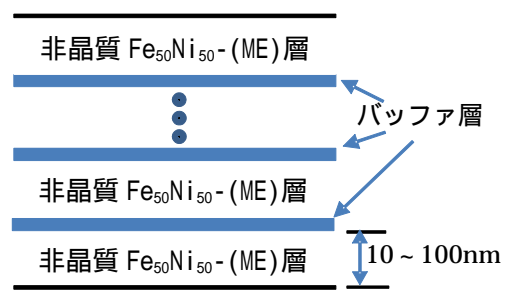


図2 試料全体を L_{10} 相に結晶化するための超多周期積層構造の模式図。

金属 半金属 (TM-ME) 非晶質薄帯の TTT 図 (増本健: S52年電気四学会連合大会 No.117より再構築) である。高温で熱処理した場合は、MS-I, MS-II と呼ばれる準安定状態へと結晶化するが、350 程度以下では、Fe系では bcc, Ni系では fcc 単相 (それぞれ Fe-SS 及び Ni-SS) へと結晶化する。Fe₅₀Ni₅₀系でも単相へと結晶化すると予測され、Fe-Ni合金の状態図と比較すると、340 以下では L_{10} 規則相へと結晶化すると予測される。

図1から、325 度では結晶化に必要な時間は、Ni-Si-B と Fe-P-C に対して、それぞれ、1週間と20時間程度である。

SS相への結晶化については、その後の研究で薄帯表面サブミクロンに留まることが明らかになった。これは薄帯表面での拡散速度が特に速いことに起因しており、従来の方法で試料全体を L_{10} 規則相にすることはできない。そこで、申請者らが開発した超多周期人工積層構造創製技術を用いて図2に示した構造を作成して結晶化する。この方法では、各層の厚さがサブミクロン以下であるので、表面層のみが L_{10} 相に結晶化しても、試料全体を L_{10} 規則相に結晶化することができる。

4. 研究成果

4.1 急冷薄帯試料

液体急冷法を用いて、厚さ 20~30 μm の Fe₄₈Ni₃₂Si₁₃B₇, Fe₄₀Ni₄₀Si₁₃B₇, Fe₃₂Ni₄₈Si₁₃B₇ および (Fe₅₀Ni₅₀)₈₀P₁₃C₇ 非晶質薄帯を作製し、石英管に内に真空封入し、280~350 度で等温熱処理を施した。加えて、市販の非晶質 Fe₄₀Ni₃₈Mo₄B₁₈ 薄帯に対しても同様の実験を行った。

350 度で1300時間の熱処理を施した Fe₄₀Ni₃₈Mo₄B₁₈ 薄帯の表面を化学エッチングしながら、磁気特性を評価した。表面から約2 μm の部分をエッチングした後は磁気特性が一定となり、表面が2 μm 程度が結晶化していることが明らかになった。

図3には、Fe₄₀Ni₄₀Si₁₃B₇ を等温処理した際のX線回折パターンの変化の例を示す。図中には、fcc 構造 () と bcc 構造 () に結晶化したときに現れる回折線の位置を示している。また、印は、 L_{10} 規則構造による回折線の位置である。図に見られるように、非

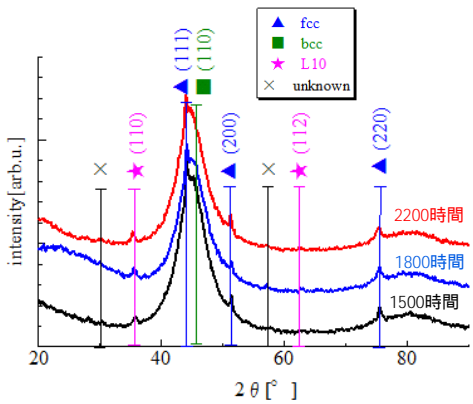


図3 非晶質 Fe₄₀Ni₄₀Si₁₃B₇ 薄帯を 310 °C での等温熱処理した際の X 線回折パターンの変化。

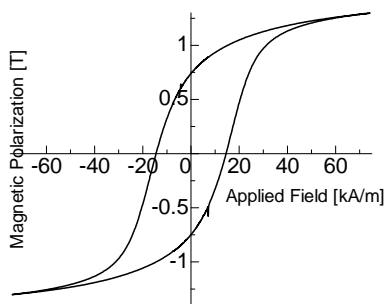


図4 330 °C で 2000 時間熱処理した非晶質 Fe₄₀Ni₄₀Si₁₃B₇ 薄帯のヒステリシス曲線。

晶質特有のブロードな回折線に重畳して fcc からの回折線が見られ、薄帯表面はほぼ単相の状態に結晶化していると考えられる。また、L₁₀ 規則相の(110)面からの回折線と指数付け可能な弱い回折線も観測される。

L₁₀FeNi においては、格子定数 *a*, *c* がほぼ等しいので、規則化しても fcc の(110), (200), (220)面と同じ位置に回折線が観測される。従って、試料は L₁₀ 規則相に結晶化している可能性がある。ただし、L₁₀ 相の(110)面からの回折線の近傍には、Fe₃O₄ の(311)面からの回折線もあるので、今後、規則相の生成を確認するためには、より詳細な検討が必要である。

図4には、等温熱処理によって結晶化させた試料のヒステリ曲線を示す。前述したように、この温度での等温熱処理では、試料表面のみが結晶化し、内部は軟磁性の非晶質状態にあると考えられる。軟磁性層も含めた薄帯全体の平均保磁力は、15kA/m 程度であった。この保磁力の値は、等方性 L₁₀FeNi 合金に対して、単磁区モデルで計算した値 ($K_u = 1.3 \times 10^6 \text{ J/m}^3$, $J_s = 1.6 \text{ T}$ として計算), 813 kA/m, の 50 分の 1 程度である。薄帯内部が非晶質状態にあることが低保磁力の一因であるので、バルク Fe-Ni 磁石作製のためには、今後、高保磁力層の厚さを増加させて行く必

要がある。

4.2 Pulsed Laser Deposition (PLD) 法により作製した積層構造膜

Fe₄₀Ni₄₀Si₁₃B₇ と Ta の複合ターゲットを用いて、PLD 法で図2に示した構造を有する薄膜試料を作製した。全膜厚は 10 μm 程度である。この方法では、Fe₄₀Ni₄₀Si₁₃B₇ の層厚を 10 nm 程度に制御できるので、結晶化領域が 1 μm 程度に抑制されても磁性相全体を結晶化できることが期待される。

作製した膜を 280 ~ 320 °C で 1000 時間熱処理を施した後の X 線回折パターンを図5示す。X 線回折パターンより、280 ~ 320 °C で熱処理を施した試料は、いずれも単相状態には結晶化していない。最近の Sm-Co/Fe/Ta 超多周期積層構造に対する熱処理の影響の研究では、Ta が Fe や Co と反応し、Ta(Fe,Co)₂ が生成されると報告されており(板倉賢他, 日本金属学会 2016 年春期(第 158 回)講演大会, S1.4), 本研究でも Ta が他の元素と反応した可能性がある。

以上のように、この方法では L₁₀Fe-Ni を合成することができなかった。

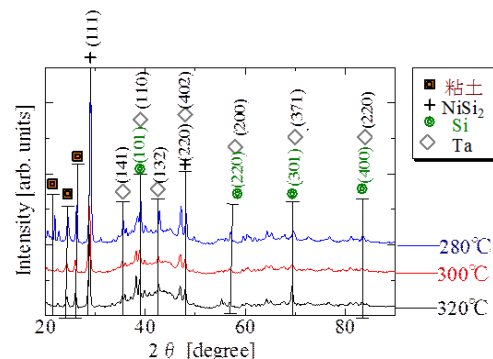


図5 280 ~ 320 °C で 1000 時間熱処理した FeNiSiB/Ta 積層膜の X 線回折パターン。

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 5 件)

Y. Watanabe, T. Yanai, M. Otsubo, A. Takahashi, T. Ohgai, M. Nakano, K. Suzuki, H. Fukunaga, "Improvement in current efficiency of electroplated Fe-Ni films prepared in citric-acid-based baths", J. Appl. Phys., Vol.117, 17A326 (2015). 査読あり(Doi: 10.1063/1.4917190)

T. Yanai, K. Shiraishi, Y. Watanabe, M. Nakano, T. Ohgai, K. Suzuki, and H. Fukunaga, "Electroplated Fe-Ni films prepared from deep eutectic solvents", IEEE Trans. Magn., Vol.50, 2008404

(2014). 査読あり (Doi: 10.1109/TMAG.2014.2323572)
T. Yanai, T. Shimokawa, Y. Watanabe, T. Ohgai, M. Nakano, K. Suzuki, and H. Fukunaga, "Effect of current density on magnetic properties of electrodeposited Fe-Ni films prepared in a citric-acid-based-bath", J. Appl. Phys., Vol.115, 17A325 (2014). 査読あり (Doi:10.1063/1.4865321)
T. Yanai, T. Shimokawa, Y. Watanabe, M. Nakano, K. Suzuki, and H. Fukunaga, "Electrodeposited Fe-Ni Films Prepared in a Citric-Acid-Based Bath with Different pH Values", IEEE Trans. Magn., Vol.50, 2000703 (2014). 査読あり (DOI: 10.1109/TMAG.2013.2276022)
T. Shimokawa, T. Yanai, K. Takahashi, M. Nakano and H. Fukunaga, and K. Suzuki, "Electrodeposited Fe-Ni Films Prepared from a Tartaric-acid-based Bath", J. Korean Phys. Soc., Vol. 62, 1963 (2013). 査読あり (DOI: 10.3938/jkps.62.1963)

[学会発表](計15件)

Y. Watanabe, T. Yanai, M. Otsubo, A. Takahashi, M. Nakano, K. Suzuki, H. Fukunaga, "Improvement in current efficiency of electroplated Fe-Ni films prepared in citric-acid-based bath", The 59th ANNUAL CONFERENCE ON MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS AR-10, 2014年11月4日, Honolulu, Hawaii, USA.
H. Fukunaga, R. Horikawa, T. Yanai, and M. Nakano, "Micromagnetic Approaches to Future Magnets", (Rare Earth and Future Permanent Magnets and Their Applications 2014, 2014年8月19日, Annapolis, Maryland USA.
K. Shiraishi, T. Shimokawa, Yoshimasa Watanabe, Takeshi Yanai, Masaki Nakano, and Hirotooshi Fukunaga, "Electroplated Fe-Ni films prepared from Deep Eutectic Solvents", The IEEE International Magnetism Conference AT-19, 2014年5月5日, Dresden, Germany.
T. Yanai, T. Shimokawa, Y. Watanabe, T. Ohgai, M. Nakano, K. Suzuki, and H. Fukunaga, "Effect of current density on magnetic properties of electrodeposited Fe-Ni films prepared in a citric-acid-based-bath", The 58th Annual Magnetism and Magnetic Materials Conference BR-12, Denver, Colorado, USA, 2013年11月5日.
Hirotooshi Fukunaga, "Toward Next Generation Permanent Magnets", The 12th Joint Symposium of Jeju National University and Nagasaki University on Science and Technology, Keynote Speech

, 2013年7月5日, 济州大学, 韓国

[その他]
ホームページ等
<http://www.eee.nagasaki-u.ac.jp/labs/magnet/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

福永 博俊 (FUKUNAGA, Hirotooshi)
長崎大学・工学研究科・教授
研究者番号: 10136533