

次世代完全レア・アースフリー磁石として利用可能な  
L1<sub>0</sub>規則相の人工的創製研究開発  
Research and development on artificial production  
of next generation of Rare-Earth Free Magnets  
with L1<sub>0</sub> phase similar to Cosmic magnet.

課題番号：17H06154

牧野 彰宏 (MAKINO, AKIHIRO)

東北大学・未来科学技術共同研究センター・教授



研究の概要（4行以内）

(Fe, Ni)-半金属系アモルファス合金の加熱によるナノ結晶化により、希土類元素(レア・アース)を一切含まない**完全レア・アースフリー人工磁石を、0.8以上の高い化学的規則度、かつ50%以上の体積分率で創製**する基礎技術を確認し、磁石材料としてのポテンシャルの明らかにすると共に、工業化への課題の抽出とその解決法の構築を目標とする研究である。

研究分野：工学

キーワード：エネルギー材料

1. 研究開始当初の背景

日本は、KS鋼から近年における高性能磁石の代名詞であるNd-Fe-B系（ネオジム）磁石まで永久磁石の技術開発で世界をリードし、新しい産業を創出して社会基盤を支えてきた。しかし、基本特許等の排他的独占権が切れた今、中国企業のネオジム磁石生産量は我が国を上回る状況となり、硬磁性材料の特許がもたらしてきた優位性の喪失と共に、高性能磁石に必要な希土類元素（レア・アース）には、希少元素ゆえの資源枯渇という根本的な問題と、特定産出国による輸出規制という潜在的な危険性が相まって存在することから、希土類元素の市場価格に左右されない新しい磁石開発への抜本的取り組みは国家的な喫緊の課題となっている。

2. 研究の目的

FeとNiを主成分として数十億年かけて生成された天然隕石中に至極微量含まれるL1<sub>0</sub>-FeNi規則相は、資源が豊富で安価な材料のみで構成されるにも関わらず、磁気異方性エネルギーが比較的高い値（ $K_u(1.3 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3)$  J. Paulevé et al., J. Appl. Phys. 39, 989 (1968).)を有することから、この完全レア・アースフリー磁石材料は、ネオジム磁石の代替磁石として有用であるとの予測がなされている。それ故、FeとNiによるL1<sub>0</sub>型規則相が発見された1960年代以降、人工的にFeNi-L1<sub>0</sub>規則相を作製する試みは、粒子線の照射、微粒子法、単原子積層、高圧ひずみ加工や化学合成などの方法によって試行が成されている。しかしながら未だ、高い化学的規則度を示すFeNi-L1<sub>0</sub>規則相の安定的

製造方法は確立に至っていない。さらに、FeNi-L1<sub>0</sub>規則相は規則-不規則変態温度が320°C（K. B. Reuter et al., Metall. Trans. A 20 (1989) p. 719）と低く（規則-不規則相間の形成エネルギーの差が小さい）、熱処理による規則化には膨大な時間が必要とされ、この相を得るには通常10<sup>6</sup>年~10<sup>9</sup>年要することから、本研究は、次世代完全レア・アースフリー磁石として利用可能な、FeNi-L1<sub>0</sub>規則相の人工的創製研究開発に挑戦する。

3. 研究の方法

我々は、アモルファス相（疑似液相）のナノ結晶化時に見られる低温高速拡散に着目し、液体急冷FeNi基アモルファス相から結晶化させる手法によって、その組織中に体積分率8%、規則度0.8の人工的FeNi-L1<sub>0</sub>規則相を工業化が可能な時間で得ることに成功している。（A. Makino et al. Scientific Reports, 5 16627 (2015)）

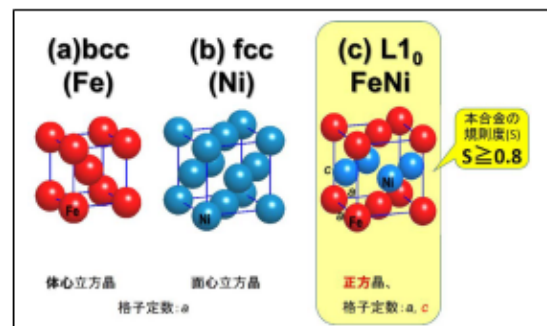


図1 Fe-Ni二元系合金の代表的な相の種類と構造

アモルファス薄帯がナノ結晶化時に示す低温高速拡散に着目し、L1<sub>0</sub>規則相が生成

される前駆体のアモルファス合金を出発点として完全レア・アースフリー磁石材料の研究開発を行う。すなわち、軟磁性相あるいは非磁性相から優れた硬磁性相を劇的に生成するアモルファス合金組成を探索し、その結晶化（熱処理）を制御することにより、高い規則度と高い体積分率を有する  $L1_0$  規則相の実現を目指す。

#### 4. これまでの成果

これまで100種類以上の合金探索実験の結果から、低い結晶化温度を示す合金組成が高い保磁力 (Hc) を示す傾向と、低い結晶化温度と高いアモルファス形成能が両立しないことを明らかにし、先ず Hc の向上を進めて

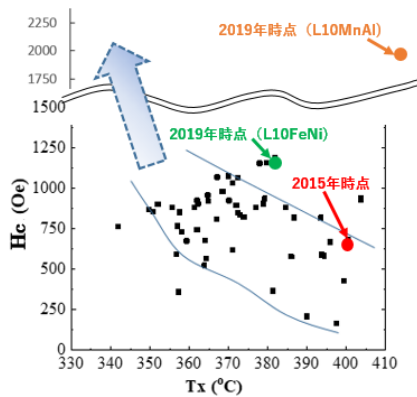


図2  $L1_0$ -規則相の生成アプローチ

きた結果、2015年発表時の Hc、最大エネルギー積 (BHmax) はそれぞれ **0.7kOe、0.21MGoe** であったが、**現状では 1.2kOe, 1.1MGoe と大きく向上している**。また、 $L1_0$  規則相を示す新たな合金系  $\tau$ -MnAl 系においてそれぞれの値は **2.04kOe, 1.42MGoe へと、さらなる向上** が得られ、現在、希土類磁石以外のフェライト磁石や合金磁石に匹敵する硬磁気特性を示すまでに至っている。

また、軟磁性ナノ結晶薄帯や Nd 系ボンド磁石において既に工業生産が行われている製造工程を模した試作にて、原料 (供給材料) を  $L1_0$  規則相の前駆体アモルファス合金に置き換えることで、完全レア・アースフリー磁石 (リング形状) が低温成形にて製作可能であることを確認し、工業化へのスケールアップに対する課題抽出にも取り組んでいる。

#### 5. 今後の計画

保磁力向上を目的として、C や B の元素添加による組織中の非磁性介在物の生成や、Fe の磁気モーメント向上及び結晶化温度の低減を目的として Cr や V の金属元素添加による多元系合金の検討、FeNi 合金系以外の  $L1_0$  構造を発現する合金系について広範囲に組成探索を実施する。特に、 $\tau$ -MnAl の  $L1_0$  規則相は、理論計算による最大エネルギー積 (BHmax) は 12MGoe 程度に留まるものの、X 線回折による規則化度 (S) の測定においては、FeNi の  $S=0.76$  に対し  $\tau$ -MnAl は  $S$

$=0.81$  が得られ、FeNi 合金系よりナノビーム電子回折 (NBD) 観察による  $L1_0$  構造の直接観察が容易となることから、規則度向上、体積分率向上に繋がる規則相生成のメカニズム解明に進展をもたらすものと期待している。

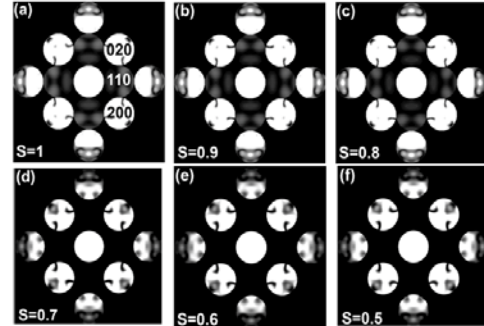


図3 FeNi- $L1_0$ 規則相のシミュレーション模擬NBDパターン (a):  $S=1$ , (b):  $S=0.9$ , (c):  $S=0.8$ , (d):  $S=0.7$ , (e):  $S=0.6$ , (f):  $S=0.5$  超格子反射は、 $S \geq 0.8$  のときに確認が可能

また、 $L1_0$  規則相の FePd において、結晶の微細化による粒径減少に伴い規則-不規則変態温度が低下し、その粒径に依存した規則-不規則変態温度以下の長時間熱処理においても規則化が進行する (佐藤 和久 顕微鏡 Vol.47, No.2(2012)) と報告されている。これは、 $L1_0$  規則相を析出する類似合金系アモルファスの結晶化においてもその効果が期待でき、この結晶粒径の微細化によって結晶化温度の低下を実現する。またこれは、副次的に単磁区構造の形成によって保磁力がさらに向上する効果があることから、結晶化 (熱処理) をナノサイズで制御するプロセス開発は殊に重要である。これらの研究・開発を推進することで、高い硬磁気性能を有する  $L1_0$  規則相を実現する。

#### 6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

##### 【論文】

Investigations on low energy product of MnAl magnets through recoil curves. Xing Tong, Parmanand Sharma, Akihiro Makino [Journal of physics D:Appl. Phys. 53 (2020) 175001]

Confirmation of Hard Magnetic  $L1_0$  FeNi Phase Precipitated in FeNiSiBPCu Alloy by Anomalous X-Ray Diffraction.

Sharma Parmanand, Okamoto Satoshi, Tajiri Hiroo, Sato Kazuhisa, Zhang Yan, Kitakami Osamu, Makino Akihiro, [IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, 54 (11),(2018),2101705-]

##### 【受賞歴】

2019年4月受賞 (公財) 市村清新技術財団 市村学術賞/貢献賞

#### 7. ホームページ等

<http://nanom.imr.tohoku.ac.jp/index.html>

Mail: nanom@imr.tohoku.ac.jp