

学位論文の要約

題目 Crystal Structural Control of Nanomaterials toward High-Performance Permanent Magnets

(高性能永久磁石創製を目指したナノ材料の結晶構造制御)

氏名 松本 憲志

高性能な永久磁石は電気エネルギーを運動エネルギーに変換するモータを効率よく稼働させるうえで極めて重要な材料であり、大きな省エネルギー化を達成する高性能磁性材料開発に広く関心が寄せられている。中でも、現在最高性能な永久磁石であるネオジム磁石の特性が理論限界値に達しつつあるため、近年ではその代替永久磁石の開発に興味をもたれている。これまでに、希土類元素と高濃度 Fe 元素を含む希土類磁石の微細化、異なる二種類の磁性材料から形成されるナノコンポジット磁石の高性能化、新規磁性材料の開発が行われてきたが、1 μm 以下の微細化が困難であること、原因不明な保磁力減少が生じること、新規構造の形成がそもそも困難であることが分かってきた。磁性材料の微細構造が磁気特性に大きく寄与することはこれまでの研究でよく知られている。そこで本研究では、ナノ粒子の精密な構造制御をキーワードとして、希土類磁石の微細化、ナノコンポジット磁石の高性能化、および新規磁性材料の開発に挑戦し、それぞれの課題点を克服することを目的とした。

ナノ粒子法による微細 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粒子の合成

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 相は高磁化、高保磁力、さらには高いキュリー温度を有した希土類永久磁石として注目されており、近年ではこの相を微細化することによる高保磁力化が試みられている。本研究では、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 相の微細化による高保磁力化を目指し、粒径および組成比を制御した $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SmO}_x$ コア@シェルナノ粒子を前駆体として微細 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 磁性粒子の合成を試みた。その結果、1 μm 程度の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 相が形成され、保磁力を 1.3 T まで引き出すことができた。今後はこの合成過程をさらに改良することで、より小さな $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 磁性粒子の形成が達成されるだけでなく、他の希土類元素含有材料の合成へも展開できるものと期待される。

効率的な交換結合の可視化による高性能 $L1_0\text{-FePd}/\alpha\text{-Fe}$ ナノコンポジット磁石の形成

硬/軟磁性相間の交換結合により高磁化、高保磁力を有するナノコンポジット磁石

(NCM) が形成されると期待されているが、これまで形成されてきた粉体 NCM の保磁力が軟磁性相の存在によって急激に減少することが課題であった。実際、先行研究の最高性能 $L1_0$ -FePd/ α -Fe NCM の保磁力は、理論値の 9%程度である。そこで本研究では、 $L1_0$ -FePd 相の粒径、 $L1_0$ -FePd/ α -Fe の体積比、および相分離形態を精密に制御することにより、NCM の急激な保磁力減少の原因を解明し、最大保磁力を引き出すことを目的とした。その結果、一時反転曲線 (FORC) 解析を用いて磁性相の成分を評価したところ、NCM の中に高保磁力部分と低保磁力部分が存在することが明らかとなった。また、EDX 元素マッピングでは区別できない程度の α -Fe 相厚の増加が、低保磁力 NCM の割合を増加させる要因であることが分かった。この結果は、 $L1_0$ -FePd/ α -Fe NCM の「効率」的な交換結合を「非効率」にする α -Fe 相の臨界厚が存在することを意味している。これらの知見から、本研究では高保磁力 NCM の割合を可能な範囲で増加させることで、 $L1_0$ -FePd/ α -Fe NCM では最大の 17.5 MGOe の最大エネルギー積を達成し、理論限界値の 26.5 %の保磁力を引き出すことに成功した。

元素固溶性を利用した未踏規則合金ナノ粒子の合成

熱力学的に不安定な未踏規則合金を形成することは極めて困難であり、挑戦的な課題である。例えば、FePd₃ 合金相では数多くの規則合金が幾何学的に許容される一方で、熱力学的に安定な $L1_2$ 相以外を実験で実証した報告例はない。したがって、この課題に取り組むためには結晶構造を制御する新しい戦略が必要となる。そこで著者は、N 原子の導入と放出により $A1$ -FeNi 相から $L1_0$ -FeNi 相への構造転移を達成した先行研究に着目した。これは、二元系相図上 N 原子が Fe と複数の化合物を形成する一方で、Ni とはほとんど化合物を形成しないといった特徴から生じた現象と予想した。本研究では、二元系相図上 Fe と固溶できず、Pd と固溶可能な In を Fe-Pd 系合金ナノ粒子へ微量添加することにより、Fe-Pd 系合金の原子再配列を促し、新奇合金相の形成を試みた。その結果、 $L1_0$ -FePd ユニットセル層と Pd-In 固溶体原子層が交互積層した先例のない $Z3$ -Fe(Pd,In)₃ ナノ粒子の形成に成功した。第一原理計算から、 $Z3$ 構造の形成駆動力が In の置換サイト (Fe と隣接しない原子配置) であることが分かっただけでなく、In と同様の元素固溶性を有する元素添加でのみ $Z3$ 構造が安定化することが明らかになった。また $Z3$ -Fe(Pd,In)₃ ナノ粒子の磁気特性が、In 量がより少ない場合に形成される $L1_2$ -(Fe,In)Pd₃ ナノ粒子と飽和磁化が同程度である一方で、15 倍程高い保磁力を有することが分かった。これは、 $Z3$ 構造が極めて異方性の高い結晶構造であるためと考えられる。以上より本研究は、優れた磁気特性を有する未踏合金を合成する新たな戦略として元素固溶性が有用であることを示した。