

京都大学	博士（工学）	氏名	鈴木 啓 幸
論文題目	ThMn ₁₂ 型非平衡磁石母材の結晶構造と磁気特性に関する研究		
（論文内容の要旨） Fe 基 ThMn₁₂ 型化合物 (RFe_{12}) は、その Fe 含有率の高さから磁化が大きいことが期待される。それらの物質は Ti 等の構造安定化元素 M で Fe の一部を置換することで平衡相として得られるが、それに伴い磁化は著しく低下する。これまで薄膜法のエピタキシャル成長により RFe_{12} の作製は行われていたが、バルク磁石への展開が可能な作製方法での成功例はなかった。本論文は、希土類元素 R に Y を用いることでバルク磁石作製に応用可能な超急冷法やガスアトマイズ法で YFe₁₂ が作製できることを見出し、その構造や磁性、組成改良、結晶成長についてまとめたもので、以下の 6 章から構成される。 1. 序章 本章では、RFe_{12} が属する CaCu₅ 変調構造の構造と磁気特性、及び RFe_{12} の過去の研究結果についてまとめた。前半では、希土類元素 R とダンベル型の Fe 元素ペア (Fe ダンベル) を置換することで構成される結晶群の総称である CaCu₅ 変調構造について述べている。RFe_{12} は 6 つある CaCu₅ 変調構造の 1 つに過ぎず、これらの構造間の関係は第 3 章での結晶構造モデルを創案する際の基点となる。一方、後半では、SmFe₁₁Ti が発見された後の 1980 年代後半から 2014 年頃までの前期研究と、2014 年以降の少 M 元素組成の後期研究に着目し、磁気物性、構造安定化元素の種類やその置換範囲などについてまとめている。 2. 非平衡磁石母相 YFe₁₂ の創製 本章の前半では、YFe₁₂ を創製し、その作製条件や磁気物性を調査した。冷却速度が大きいと TbCu₇ 構造で生成するが、熱処理することで ThMn₁₂ 構造に向かって連続的に構造が変化することが示される。900℃の熱処理で最終的に辿り着く YFe₁₂ の構造は、空間群 $I4/mmm$ で近似でき、室温の格子定数は $a = 0.8440$ nm, $c = 0.4795$ nm で、メスバウア分光から液体窒素温度で 1.66T の大きな体積磁化を有することが示される。一方、前半の超急冷法による物理的に速い抜熱と異なり、後半では過冷却状態からの均一核生成するガスアトマイズ法で非平衡相 RFe_{12} が生成し得るか調査した。粒径が 20 μ m 未満の磁粉では非平衡相が大量に含まれ、超急冷法と同様に 900℃の熱処理で ThMn₁₂ 構造になることが示される。 3. 非平衡磁石母相への構造安定化元素の置換 本章の前半では、第 2 章で創製した YFe₁₂ に対して、典型的な M 元素として Si, Ti, V, Cr, Mo, W を加えたものを作製し、粉末 X 線リートベルト解析による詳細な構造解析とメスバウア分光による磁性解析を行い、それらの特徴をまとめた。いずれの M 元素でも従来知られている置換量より少ない量で、Y(Fe, M)₁₂ が安定化されることなどが示される。また、最大エントロピー (MEM) 法による電子密度分布から、Fe 格子の結合について議論し各 Fe サイトの特徴を抽出した。Fe ダンベルは周りの Fe 原子より強く結合することが示される。			

京都大学	博士（工学）	氏名	鈴木 啓 幸
一方、後半では、電子状態計算から示唆されていた Ti の磁気モーメントについて調査した。X 線磁気円二色性 (XMCD) と粉末中性子回折から、室温で Ti には Fe 格子と反強磁性的に結合する $1\mu_B$ 程度の磁気モーメントが存在することが明らかにされる。その主な機構は、フリーデルの仮想束縛状態 (VBS) で理解できる。			
4. 非平衡磁石母相の結晶構造変化 本章では、熱処理による TbCu_7 構造から ThMn_{12} 構造への連続的な構造変化を扱える回転対称性を除した結晶構造モデルを創案し、構造解析に適用した。結晶構造の変化の過程は合金組成に応じて 4 つに大別でき、その中のタイプ I とタイプ II に着目した。構造変化に伴う各 Fe サイトの変化を調査した。また、Co 置換によるキュリー温度上昇と体積磁化の増加が示され、$\text{Y}(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_{12}$ では $0.13 \leq y \leq 0.25$ の範囲で室温での体積磁化が最大となり、およそ 1.60 T の値をとる。さらに Sm で Y を部分置換することで磁気異方性磁場が増大することも示される。最後に、六方晶から正方晶への構造変化をほかの周辺の化合物も含めて軸比の変化として整理できることを示した。			
5. 非平衡磁石母相の結晶成長 本章では、マイクロオーダーサイズでの結晶生成について検討した。前半では温度勾配と M 元素の濃度勾配を結晶成長の駆動力として、微小な液滴を降下する実験についてまとめた。温度勾配により一方向凝固でマイクロオーダーサイズでの結晶成長が可能であり、基板の温度がある程度高いこと、1-3 組成付近の基板上では M 元素の濃度勾配は必要ないことが明らかにされる。これから、基板の温度や基板との濡れ性により、適切な冷却速度が満たされることでマイクロオーダーの結晶成長が可能なが提案される。そして、前半の結果を受けて後半では、基板温度と濡れ性を変えて適切な冷却速度に調節することで、2 元 Y-Fe や 4 元 Y-Sm-Fe-Co や Ti を部分置換した 5 元 Y-Sm-Fe-Co-Ti で一方向凝固した 10-20 μm 程度の結晶成長に成功した。また、MFe_{12} は c 軸方向に結晶成長しやすいことも明らかにされる。			
6. 総括 各章の結論をまとめた。本研究の目的と結果を整理し、本研究の意義を示した。			

(論文審査の結果の要旨)

高性能永久磁石の開発は産業上の波及効果も大きく、多くの研究者が世界各地で精力的に研究を進めている。現在、最も高性能の磁石は $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系の希土類磁石であるが、それを超える最有力候補として、より Fe 組成割合の高い ThMn_{12} 型構造の RFe_{12} 系 (R = 希土類元素) が注目されている。ただし、平衡相 RFe_{12} 化合物を得るには何らかの構造安定化元素を添加する必要がある、そのことが同時に磁化の著しい減少を招くため、 RFe_{12} 系本来の能力が発揮できず、 RFe_{12} 系の焼結磁石への展開のボトルネックとなっていた。本論文では、まず、焼結磁石への展開が可能な作製法で構造安定化元素を含まない RFe_{12} 化合物の合成法の探索からスタートし、 YFe_{12} で構造安定化元素を含まない ThMn_{12} 型構造の相を得ることに成功している。すなわち、まずある種の急冷法で非平衡相を得て、それを適切な温度・冷却速度で熱処理することで ThMn_{12} 型の YFe_{12} を得ることに初めて成功している。本成果は RFe_{12} 系磁石の実現に向けた重要なステップであり、高く評価できる。また、本論文では物質の合成のみならず、 YFe_{12} の関連物質の生成機構や物性を詳細に議論している。例えば第 1 章では ThMn_{12} 型構造が CaCu_5 型の構造の亜種の 1 つであることを指摘し、それら CaCu_5 変調構造の相互関係を詳細に分析し、 ThMn_{12} 型相を得るための方法論の学術的な基礎を構築し、さらにそれを第 4 章で実験的に検証している。第 3 章では、複数ある Fe サイトの特徴を個別に明らかにし、また代表的な構造安定化元素である Ti が RFe_{12} 化合物中で比較的大きな磁気モーメントを持つことを明らかにする等の物性科学視点の注目すべき成果を上げている。さらに、後半部分では応用に繋がる系として、R サイトに Sm を加えた系や Fe の一部を Co に置換した系を取り上げ、それら多元化合物の磁性や結晶成長に議論を拡張している。第 4 章では Co の組成が特定の範囲にあるとき磁化が最大になることや、R サイトを Sm で部分置換することで磁気異方性が増大することを明らかにしている。第 5 章では多元系 RFe_{12} 化合物の液滴降下による結晶粒成長に関して、基板温度や基板との塗れ性といった工学的視点からの研究を展開し、従来磁石の性能を超えるポテンシャルをもつ結晶粒の成長に成功している。

以上のように、本論文では、次世代の永久磁石として有望な RFe_{12} 系化合物を構造安定化元素を含まない形で作製することに成功し、その関連物質を含めた様々な系の物性を詳細に評価し、さらに焼結磁石への応用に繋がる多元系物質の結晶成長にも成功している。これらの成果は、希土類永久磁石開発の分野において学術上・実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、令和 2 年 7 月 17 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行い、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。