



東北大学

平成 27 年 11 月 17 日

報道機関各位

国立大学法人 東北大学

完全レア・アースフリーFeNi磁石の作製に成功

—天然隕石磁石を短時間で高品質に作製—

<発表のポイント>

- ・簡便な工業的手法で廉価な**完全レア・アースフリーFeNi 磁石の創製に世界で初めて成功**
- ・アモルファス金属のナノ結晶化時の超高速原子移動を利用して、**数十億年かかる隕石磁石を 300 時間でより高品位に再現**
- ・**レア・アース供給リスクを一気に解決し、省エネ技術を基盤とする産業全体優位性確保へ期待**

<概要>

東北発 素材技術先導プロジェクト（文部科学省）超低損失磁心材料技術領域（研究代表者 東北大学リサーチプロフェッサー・教授 牧野彰宏）は、従来必須とされていたSm（サマリウム）、Nd（ネオジム）や Dy（ジスプロシウム）などのレア・アース元素（希土類）を全く含まない**完全レア・アースフリーFeNi磁石を短時間、かつ簡便な方法で、高品質に作製することに世界で初めて成功しました。**

現在、次世代自動車や家電、産業機械の心臓部である省エネモータに用いられている日本発のネオジム磁石における基本特許等の排他的独占権は切れつつあり、さらに、希土類の輸出規制が政治的カードとして使われる中、磁石関連産業ばかりではなく、次世代モータ等の省エネ技術を基盤とする我が国の産業全体優位性維持が難しくなっています。そこで希土類に依存しない革新的な日本発の新規高性能磁石開発は最重要課題となっています。今回の研究成果は、**世界で初めてこの課題解決に向けた道を拓きました。**

宇宙空間で超徐冷（超平衡状態）して形成された天然隕石中に極微量含まれる Fe-Ni 磁石は 1960 年代から知られていましたが、この形成には数十億年かかるため人工的に短時間で作製することは不可能と考えられていました。本研究グループは**アモルファス金属が熱処理によりナノ結晶化する時の超高速原子移動を利用し、タイムトンネルのように数十億年かかるものを 300 時間に短縮し、より高品質に作製することに成功しました。**本結果は著名な国際科学雑誌「Scientific Reports」に掲載されました。

（本件にかかるお問い合わせ先）

東北大学 リサーチプロフェッサー・教授
牧野 彰宏

e-mail : nanoc@imr.tohoku.ac.jp（牧野研究室共通）

<背景>

永久磁石技術開発は日本の代表的得意分野であり、KS（ケーエス）鋼から近年の Nd-Fe-B（ネオジム-鉄-ボロン）系磁石まで世界をリードしてきました。特に、1980年代に開発されたネオジム磁石は次世代自動車や家電、産業機械の心臓部である省エネモータ等に幅広い用途で使われ、産業や社会基盤を支えています。かつてネオジム磁石は日本企業のみが生産してきましたが、基本特許等の排他的独占権は切れつつある中、現在では中国の生産額は我が国を上回ってきています。加えて、最近の希土類の輸出規制もあり、希土類の安定的確保が我が国の産業基盤上の大きなリスクとなっています。そこで将来にわたり、省エネ技術を基盤とする産業全体の優位性確保のため、レア・アースに依存しない革新的な新規高性能磁石の開発は最重要課題となっています。現行の多くの研究開発では、ネオジム磁石の高温での特性劣化防止に必須とされる Dy（ジスプロシウム）量の減少を試みっていますが、これらはネオジム依存を前提にする研究であり、上述の抜本的な課題解決にはなりません。

他方、宇宙空間で数十億年かけた超徐冷（超平衡^[3]状態）で形成された天然隕石中に極微量存在する Fe と Ni を主成分とする硬磁性^[2]L1₀-FeNi 規則相^[1]が 1960年代に発見され、さらに、この隕石磁石は現行のネオジム磁石並みの磁石特性を示すとの予測も報告されています。現在まで L1₀-FeNi 規則相磁石の人工的作製へのチャレンジとしては、粒子線の照射、微粒子法、単原子積層、高圧ひずみ加工等の特殊な方法や化学合成法など様々な方法が試行されてきましたが、高い化学的規則度をもつ L1₀-FeNi 規則相磁石は未だ実現できていません。次世代完全レア・アースフリー磁石として高い規則度を持つ L1₀-FeNi 規則相を短時間に工業的生産プロセスで創製することは、学術的意義のみならず工業的観点からもその実現が強く望まれていました。

<作製手法>

「東北発 素材技術先導プロジェクト」（文部科学省）の超低損失磁心材料技術領域^[6]では、Fe-Si-B-P-Cu 系ナノ結晶軟磁性^[2]合金 NANOMET[®]（ナノメット）^[7]の超低損失特性を活かした省エネモータ、トランス等の磁性部品への応用展開を推進し、これを基に大学発ベンチャーの設立が予定されています。NANOMET[®]は、液体急冷^[8]アモルファス金属^[4]を熱処理シナノ結晶化^[5]させることで得られます。良好な軟磁性発現のポイントは如何に均一微細なナノ組織を得るか？ですが、この結晶化は猛烈な速度で進行するため、これを人為的に制御し、均一微細なナノ組織を得ることは大きな課題でした。この課題解決を進める一方で、「この猛烈な反応を何かに使えないか？」との逆転の発想にセレンディピティは潜んでいたのです。

今回の完全レア・アースフリー磁石は、NANOMET[®]中の Fe を Ni で一部置換した Fe-Ni-半金属合金を用い、NANOMET[®]と同じ製法で実現します。驚くべきことに、NANOMET[®]の軟磁性は本来軟磁性の Ni を添加するだけで真逆の硬磁性に劇的に変化します。これは天然隕石中磁石と同種でかつ高い規則度を持つ L1₀-FeNi 規則相が試料中に人工的に形成されたためです。アモルファス金属の猛烈な速度での結晶化進行により、数十億年かかる天然隕石中 L1₀-FeNi 規則相の生成時間を 300 時間に劇的に短縮されました。「超急冷（非平衡^[3]）と超徐冷（超平衡^[3]）」（図5）、「軟磁性^[2]と硬磁性^[2]」という両極端、あるいは対極にある事象が、「超高速原子移動」というセレンディピティで人智を超えてつながりました。本磁石は、高価な元素を含まないため原料価格は著しく廉価であり、NANOMET[®]で培った製造技術が活用可能であることから、工業材料として高いポテンシャルを有していると言えます。

<今後の課題、展望>

今回の研究成果は世界で初めて完全レア・アースフリー磁石開発のドアを開いたといえます。今後、真の新物質としての詳細な基礎的物性、磁気特性の把握を優先し、並行して、実用材料としての研究・開発を着実に進める予定です。次いで、工業化への課題の抽出およびその解決法の構築後、できる限り速やかに、モータ等への実装を目指した応用研究も推進する計画です。

補足資料

1. 論文情報

<タイトル> An artificially produced rare-earth free cosmic magnet
<著者名> A. Makino, P. Sharma, K. Sato, A. Takeuchi, Y. Zhang and K. Takenaka
<雑誌> Scientific Reports
<DOI> 10.1038/srep16627
<URL> www.nature.com/articles/srep16627

2. 用語説明

[1] L1₀-FeNi規則相

図1(c)に示される結晶構造をL1₀(エルワンゼロ)構造と呼び、Fe(鉄)とNi(ニッケル)がc軸(上方)に向かって完全に規則的な繰り返し配列しているものをL1₀-FeNi規則相と呼ぶ。参考として、図1(a)は室温の純鉄(Fe)のbcc(体心立方)構造であり、図1(b)はNiのfcc(面心立方)構造である。fcc構造とL1₀構造の原子の位置は、ほぼ同じように見えるが、L1₀構造ではc軸方向に少しだけ伸びた正方晶(3辺のうちの2辺が等しい直方体)の構造となっている。L1₀構造でFeとNiの原子配列の繰り返しが完全の場合は、規則度(S)が1の状態であり、逆に、FeとNiが無秩序に配列した場合はS=0と定義される。

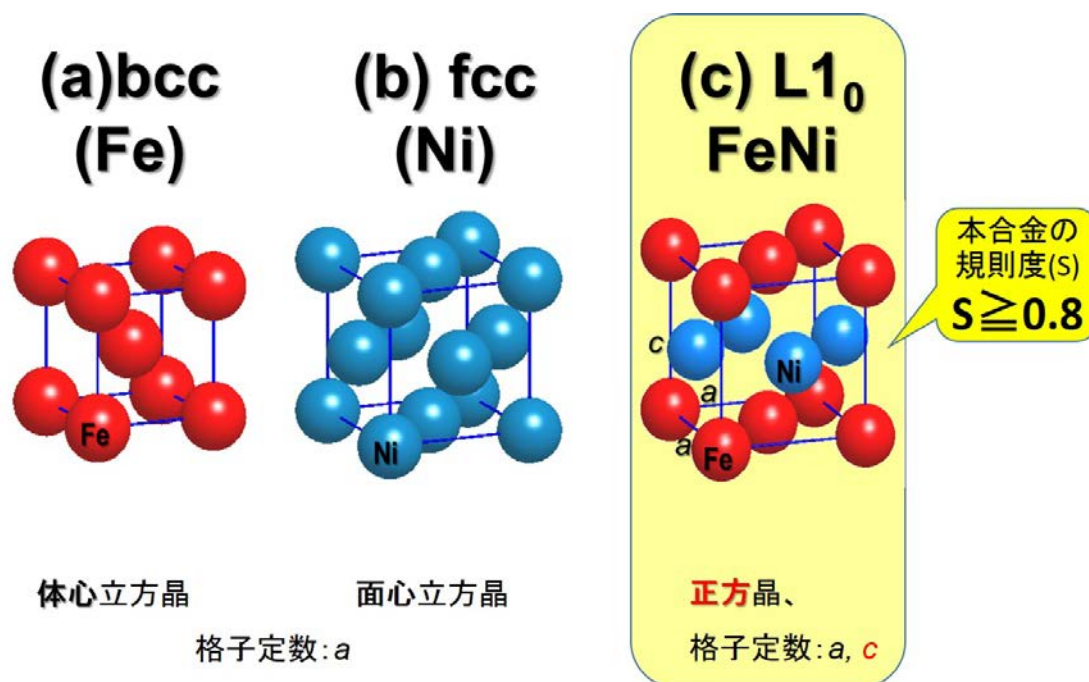


図1 Fe-Ni二元系合金の代表的な相の種類と結晶構造。

L1₀-FeNi相が生成された場合、X線回折図形には、FeとNiの規則的な配列に起因する規則回折が生じることになる。本合金のX線回折図形(図2)の右上の挿入図には、規則回折の(001)ピークが明瞭に観察される。S=0の場合、(001)規則回折は全く現れず、また、Sが低い値の場合、明瞭な(001)回折ピークとして測定できない。一方、X線回折図形全体(図2)の回折角度位置(2 θ)から、L1₀-FeNi相の格子定数を解析した。その結果、天然隕石の格子定数(3.582Åおよび3.607Å)にきわめて近い格子定数(3.560Åおよび3.615Å)をもつL1₀-FeNi規則相の作製に成功したことが明らかになった。

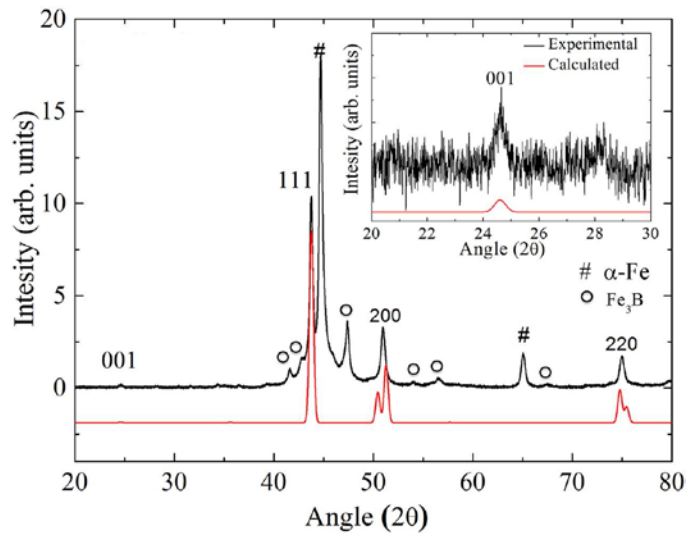


図2 X線回折図形 (実験: 黒色、計算: 赤色)

本研究ではX線回折とともに、電子顕微鏡観察も併せて行った。走査透過型電子顕微鏡-明視野像の図3(a)では、数十nm程度のナノ結晶粒の集合が認められる。図3(b)の走査透過型電子顕微鏡-エネルギー分散型X線分光法による元素マッピングでは、緑色、赤色、オレンジ色の3色で像が色分け可能であり、本合金が高鉄濃度相 (Fe-rich)、高ニッケル濃度相 (Ni-rich) およびFeNi相 (FeNi alloy) から成っていることが分かる。図3(c),(d)のナノビーム電子回折像からは、FeとNiの規則的な配列に起因する(11̄0)規則回折(▶位置)が観察される。したがって、本合金中にL1₀-FeNi相が生成していることを電子顕微鏡観察で証明したことになる。図3(e)は、計算機シミュレーション結果で規則度(S)が0.8の場合である。Sを0から1まで様々に変化させて得られるL1₀-FeNi構造のナノビーム電子回折(NBD)像を実験結果の図3(c),(d)で観察されたNBD像と比較した結果、図3(c),(d)はS≥0.8の条件で得られることが分った。具体的には、図3(e)で(11̄0)規則回折(赤色文字で指数付けされた場所)にある輝度の低い斑点とその他の斑点(例えば020)との輝度の比を実験(図3(c),(d))とシミュレーションで比較することにより、S≥0.8の条件を見出した。電子顕微鏡観察結果は、天然隕石中のFeNi-L1₀相よりも高い規則度をもつ合金の作製に成功したことを示している。

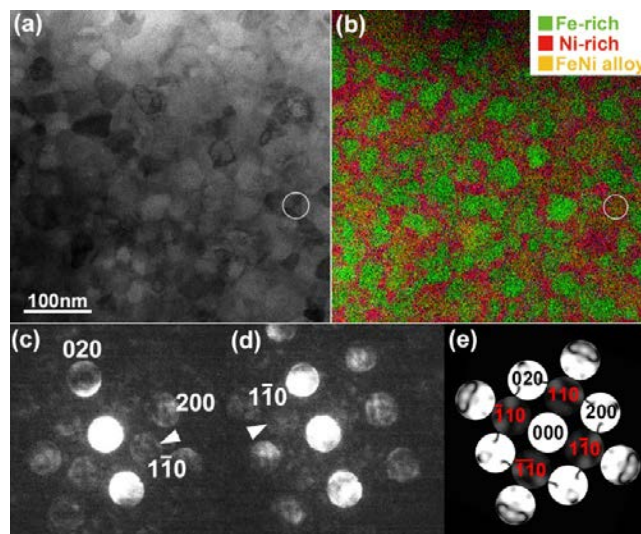


図3 電子顕微鏡による組織観察および電子回折像の観察ならびに計算結果。a, 走査透過型電子顕微鏡-明視野像、b, 走査透過型電子顕微鏡-エネルギー分散型X線分光法による元素マッピング、c, およびd, 図5aおよびbの○印は位置から得たナノビーム電子回折(NBD)像、e, 規則度(S)=0.8をもつL1₀-FeNi構造の計算NBDパターン

以上の結果から、天然隕石中の $L1_0$ -FeNi 相よりも高品質（高い S ）の合金の作製に成功したことが確認された。なお、この $L1_0$ -FeNi 相は高い S をもつ状態であるほど優れた硬磁性を示すと考えられているため、本合金の $S \geq 0.8$ は、ほぼ理想的な $L1_0$ -FeNi 相の硬磁性が発現されているものと推察される。

[2] 硬磁性と軟磁性

硬磁性は、磁場によって容易に磁化されにくい、いったん磁化されると安定に磁化を保持しうる性質（磁石、永久磁石の性質）であり、KS鋼、MK鋼、アルニコ磁石、希土類コバルト磁石、ネオジム磁石、フェライト磁石、 γ - Fe_2O_3 などを挙げることができる。小型モータをはじめ種々の電気機械、音響通信機器、計測機器、コンピュータなどに用いられる。一方、**軟磁性**は、小さな磁場でも容易に磁化され、ヒステリシスが小さい磁氣的性質で、ケイ素鋼板、パーマロイ、センダスト、フェライトなどであり、モータ、オーディオやVTRの磁気ヘッド、電力用トランス鉄心などに用いられる。

本研究では、代表的な磁気特性の飽和磁化(M_s)、保磁力(H_c)および直流減磁残留磁化(M_d)曲線を測定した。その結果を図4に示す。図4の黒色曲線は本合金で測定されたヒステリシスループであり、合金としては、700 Oe (エルステッド) の保磁力をもつ半硬磁性的な挙動を示す。そこで、別途、本合金の $L1_0$ -FeNi規則相の硬磁性のみを測定した。赤色曲線は、印加磁場(H) ~ 3.5 kOe (キロエルステッド) で横軸を切っており、このことは本合金中に存在する $L1_0$ -FeNi結晶粒の磁化（磁気スピン≒磁気方向を示すベクトル、矢印）をプラスからマイナスに逆転（反転）させるためには少なくとも~3.5 kOeの磁場が必要であることを示している。この値は等方性ネオジムボンド磁石(~4.4 kOe)に匹敵する優れた硬磁性であり、本研究で得られた $L1_0$ -FeNi規則相の優れた硬磁性を示唆している。試料の磁気ドメイン(挿入写真)は、軟磁性相と硬磁性相の双方から成る他の硬磁性ナノ複相（コンポジット）磁石に類似しており、本合金が軟磁性相と硬磁性相の混合体であることを示している。

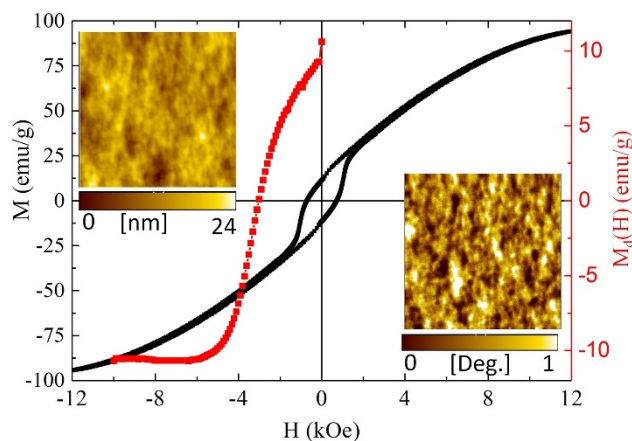


図4 本合金の磁気ヒステリシス曲線(黒色)および dc 減磁曲線(赤色：第 2,3 象限)および磁気力顕微鏡像。

[3] 超平衡・平衡と非平衡

熱力学的に安定な相（＝**平衡相**）は、例えば、構造物の耐用年数のような数十年の時間スケールなど、人間の寿命を基準とした**実用時間**で定められている（図5）。一方、天然隕石は天文学的な長時間である数十億年の時間スケールで作製された安定相であり、天然隕石で観察されるこれらの相こそが最も安定な、**真の平衡相**、すなわち、**超平衡相**と考えられる。アモルファス金属（合金）は、液体状態の或る瞬間の原子位置が液体急冷などの超急冷で凍結されて固体になった状態であり、**非平衡状態**にあると理解されている。非平衡状態のアモルファス金属（合金）は安定ではないため、熱を与える

と安定な結晶状態になる。これがアモルファス金属（合金）の結晶化である。

図5(a)は「超急冷（非平衡: 図5(a)-(2)）と超徐冷（超平衡: 図5(a)-(1)）」の関係を示している。一方、図5(b)は一般的に知られている Fe-Ni 二元系合金の平衡状態図と隕石関係の論文で示されている超平衡 L1₀-FeNi 規則相（赤色矢印）を含む状態図である。図5(b)に示されているように、通常の方法で Fe₅₀Ni₅₀ (at. %: 原子パーセント) 合金を下向きの太矢印のように液体から凝固させた場合、Fe(α) と高 Ni 相 (γ) に相分離した合金が得られるのみで、L1₀-FeNi 相 (γ') は得られない。

先に述べたように、図5(a)の(1)隕石の場合、L1₀-FeNi 相は、宇宙空間で数十億年 (~ 10⁹年) かけた超徐冷で形成される「超平衡相」と考えられ、超・長時間で L1₀-FeNi 相が生成される。一方、図5(a)の(2)非平衡プロセスの場合は、まず、(2-1)液体急冷で作製したアモルファス金属（合金）を(2-2)熱処理によりナノ結晶化する時の超高速原子移動を利用する。このようにして、(2)非平衡プロセスにより、タイムトンネルのように数十億年かかるものを 300 時間に超・時間短縮し、より高品質に作製することに成功した。

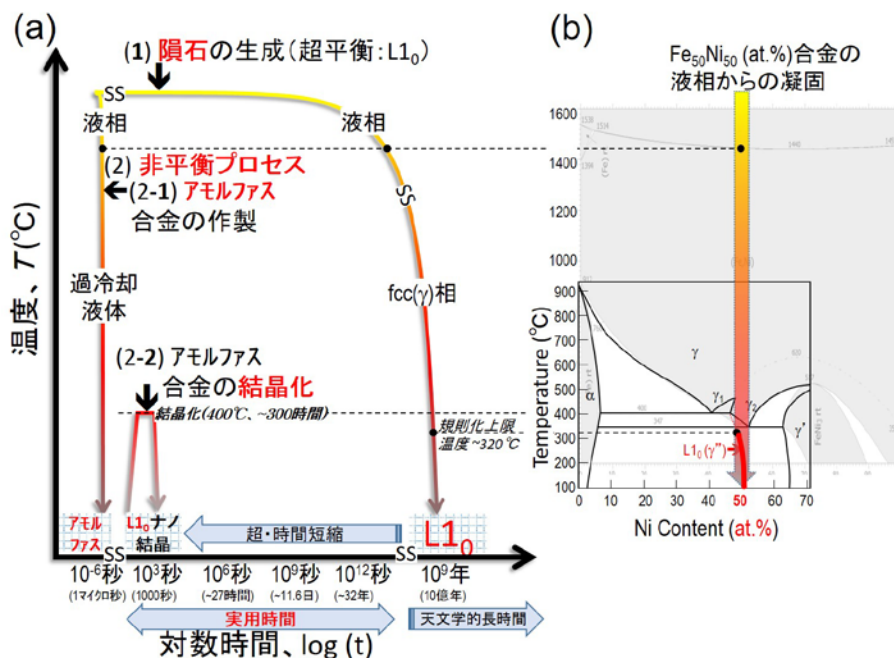


図5 (a) L1₀-FeNi 相の生成の模式図。(b) 一般的に知られている Fe-Ni 二元系状態図（背景図）と隕石関係の論文でみられる状態図。後者では赤色太線で描かれている超平衡 L1₀-FeNi 規則相が含まれている。

[4] アモルファス金属（アモルファス合金）

液体が安定化する傾向の高い合金系、合金組成に対して超急冷（例えば液体急冷^[8]）を行うことにより、原子が規則正しく配列した結晶とは異なり、原子配列が無秩序のアモルファス合金を作製することができる。

[5] ナノ結晶化

アモルファス相は、熱を与えると原子の拡散が生じて熱力学的に安定な結晶相になる（結晶化）。その際の結晶の寸法スケールがナノメートル（10億分の1メートル）レベルである場合、ナノ結晶化と称す。

[6] 超低損失磁心材料技術領域

東北大学「東北発 素材技術先導プロジェクト」（文部科学省）の3つの技術領域の中のひとつで、磁心損失低減という課題に対し、東北大学が生み出した特異な自己組織化ナノヘテロアモルファス構造の結晶化を利用し、極限まで低い磁心損失を実現しうる革新材料としての超高鉄濃度ナノ結晶軟磁性合金の創成に対する研究開発を行っている。

<http://www.tohoku-timt.net/technology/magnetic.html>

[7] NANOMET[®]（ナノメット）

Fe-Si-B-P-Cu合金溶湯を急速凝固して得られた α -Feの核を含む不均一なアモルファス（非晶質）合金に対して適切な熱処理を加えて10ナノメートルスケールの結晶制御を行い、軟磁気特性を向上させたもので現行材料を凌駕し、最高の軟磁気特性を示す。NANOMET[®]は東北大学の登録商標。

[8] 液体急冷

例えば、回転する銅ディスクなどに合金液体を噴射させる方法により、合金を液体から一秒間に100万度(10^6 K/s)で急速冷却させて固体状態にする技術。アモルファス合金、金属ガラスおよび準結晶合金などの作製に利用される技術。