

# 研究報告書

## 「革新的磁石材料の為の超高压合成法による新規磁性化合物の探索」

研究タイプ: 通常

研究期間: 平成 24 年 10 月～平成 28 年 3 月

研究者: 亀川 厚則

### 1. 研究のねらい

現用の最強磁石 Nd-Fe-B 系磁石は多量の Nd のほか、資源量の少ない Dy などレアアースを使用されていることから、よりレアアース使用量の少ない磁石材料の開発が強く望まれている。一方、資源的制約の少ない Fe など遷移金属元素(TM)は磁石性能の重要なパラメータである高磁化を有することから、遷移金属ベースで高保磁力を実現できる新規磁石材料が求められている。しかし高い保磁力を得るためには、磁性化合物に高い結晶磁気異方性を発現させるレアアース元素(RE)は必要不可欠である。

本研究は新規磁性材料の創製を目的として、そのために GPa オーダーの超高压処理後に常圧下でも安定・準安定な物質を探索するものである。本研究は、従来法にはない現象・反応機構を用いた材料設計により、革新的な機能を持った磁石材料を創出する挑戦的な取り組みである。高性能な磁石材料を得る為には、Fe など磁性金属元素が有する高い磁化をできる限り維持し、高保磁力を発現させることが重要である。この為に現用最強磁石の Nd-Fe-B 系磁石より希土類元素 RE の含有組成が少ない Fe-RE 系磁性化合物の探索に注目した。

Nd-Fe-B 系磁石材料の性能を担う磁性化合物  $Nd_2Fe_{14}B$  の飽和磁化(1.6T)を越える化合物  $TM_xRE_y$  を得る為には、TM と RE の化学量論比  $x/y$  が  $Nd_2Fe_{14}B$  の  $(14/2)=7$  を越える磁性化合物の開発が必須である。TM と RE の化学量論比  $x/y$  が 7 を越える有力な候補化合物として  $RE_2TM_{17}$  型および  $RETM_{13}$  型の化合物が挙げられる。 $RETM_{13}$  型の磁性化合物として  $NaNd_{13}$ -type 構造の  $LaCo_{13}$  化合物がある。この  $LaCo_{13}$  は飽和磁化 1.2T と比較的小さく、磁気的にも等方性であるが、本研究では  $TM=Fe$  となる高飽和磁化新規化合物を探索し、更に侵入型元素を導入して結晶磁気異方性の発現を目指す。

これら合成された新規物質が、高い磁化を有し、高保磁力を発現できれば、永久磁石応用分野において、レアアース量が削減され、資源的な問題解決に貢献できるものと期待される。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

$NaNd_{13}$ -type 構造の  $LaCo_{13}$  化合物はキュリー温度が約 1000°C と高温で、遷移金属の含有量も多く高飽和磁化が期待されるが、現状は磁化が 1.2T とネオジム磁石の 1.6T と比較して小さく、結晶構造が立方晶系のため磁気的にも等方性で保磁力も小さい。本研究では、この  $LaCo_{13}$  を出発組成として、高飽和磁化および高い磁気異方性(保磁力)を得る為に、 $RETM_{13}$  (RE:希土類、TM:遷移金属)の RE サイト、TM サイトへの元素置換および侵入型元素導入を、冶金学的手法に加え高压合成法を用いて物質探索を行った。

また、希土類系磁石材料の高特性化のための侵入型元素として、しばしば窒素が用いられ

る。研究代表者が有する、高圧合成法に水素源と高圧水素封止セルを用いることで GPa オーダーの高圧水素処理できる技術を、GPa オーダーの高圧下で試料を高圧窒化処理できる窒素源、アンモニア源および封止セルを最適化した。

高い磁気異方性を得る為に、立方晶系の  $\text{LaCo}_{13}$  の結晶構造を異方性化することが重要である。このために、侵入型元素として H, N を選択した。特に H については、第一原理計算によって  $\text{LaCo}_{13}\text{H}_x$  において  $x \geq 2.5$  において正方晶になる可能性が示唆されたことから、より多くの水素や窒素を導入するために  $\text{LaCo}_{13}$  を高圧水素および窒化処理を施した。その結果、 $\text{LaCo}_{13}\text{H}_{2.0}$  に  $\text{LaCo}_{13}\text{N}_{1.5}$  にまで導入されることが分かったが、結晶構造は立方晶のまま、磁気的にもほぼ等方性であった。

また、高飽和磁化を得るために Co を Fe に置換することが着想されるが、遷移金属として Fe だけ用いると  $\text{RETM}_{13}$  組成の化合物が形成されず、相安定性のために TM サイトに Si や Al などの非磁性元素が必要であった。本研究では Co に対する部分置換を行い、 $\text{NaZn}_{13}$ -type 構造を維持したまま  $\text{La}(\text{Fe}_9\text{Co}_3)$  組成まで Fe 含有量を高められることが分かり、磁気的には等方性であるが飽和磁化 1.8T を達成した。

## (2) 詳細

希土類-遷移金属系化合物のなかで、希土類に対して遷移金属の組成比が 1:13 と最も大きな強磁性化合物として  $\text{NaZn}_{13}$ -type 構造の  $\text{LaCo}_{13}$  化合物がある。ネオジム磁石のキュリー温度より高い約  $1000^\circ\text{C}$  を示し、高い磁化が期待されることから磁石材料として有望である。しかしながら、図1に示すように  $\text{NaZn}_{13}$ -type 構造は立方晶系であり、磁気的にも等方性を示す為、化合物の結晶磁気異方性は小さく、磁石材料としての保磁力は不十分である。本研究は  $\text{LaCo}_{13}$  化合物を出発物質とし、ネオジム磁石を凌駕する新規磁石材料創製のため、ネオジム磁石の飽和磁化 1.6T を超え、高い結晶磁気異方性を有する磁性化合物を探索した。

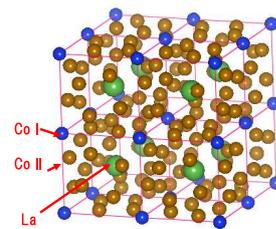


図1  $\text{LaCo}_{13}$  の結晶構造  
( $\text{NaZn}_{13}$ -type)

最初に、高圧合成法による本系合金探索の有効性を実証した。 $\text{LaCo}_{13}$  など  $\text{NaZn}_{13}$ -type 構造の化合物は、通常の溶解鑄造法だけでは異相が多数出現する。所望の相を単相化させるには  $1000 \sim 1300^\circ\text{C}$  で 1~2週間の熱処理が必要であり、様々な組成を探索・検討するには非効率な手法であった。図2に示すように本研究では母合金を 2GPa 以上の高圧合成を用いることで、合成時間2時間でほぼ単相化することが分かり、本系合金の探索について高圧合成法を用いることで探索スピードを向上できることが分かった。

本化合物を磁気的または結晶学的に異方性化させるために、侵入型元素の導入が考えられる。 $\text{LaCo}_{13}$  に水素中熱処理によって化学式  $\text{LaCo}_{13}\text{H}_x$  において  $x=1.8-2$  程度導入した報告はある。一方、第一原理計算によって  $\text{LaCo}_{13}\text{H}_x$  において  $x \geq 2.5$  において遷移金属二十面体構造が歪み、結晶構造が異方性化することが予測された。そこで、侵入型元素として水素、Hと、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  化合物など幾つかの希土類系磁石化合物の異方性化に有効な窒素、N を選択し、より多くの侵入型元素を導入するために高圧合成法を用いることを検討した。研究代表者はこ

れまでに、高圧合成セルに内部水素源と封止セル構造を用いることで、試料に GPa オーダーの高圧水素処理を施す研究を行ってきた実績がある。今回は、高圧窒化処理の為に図3の様な内部窒素源、アンモニア源と高圧窒化封止セルを最適化した。これを用いて水素および窒素の過飽和導入を検討したところ、5GPa の超高压水素熱処理では、700°C以上で La 水素化物と鉄に不均化分解するが、それより低い温度では水素導入による結晶体積の増加が得られ最大で、化学式  $\text{LaCo}_{13}\text{H}_{2.1}$  まで水素化したが、期待した水素量より小さかった。窒素についても同様で、 $\text{LaCo}_{13}\text{N}_{1.5-1.7}$  と期待した窒素量より小さかった。高圧水素処理後、常圧に降圧する過程で水素および窒素が現象したことが考えられ、高圧下の組成を安定化させるなどの検討が必要であると考えられる。また、これら試料は磁気的にも等方的で、大きな保磁力は発現しなかった。

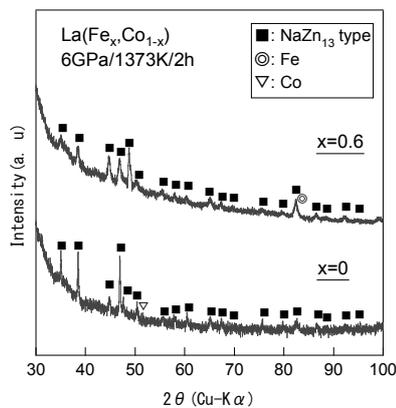


図2  $\text{LaCo}_{13}$  の結晶構造 (NaZn<sub>13</sub>-type)

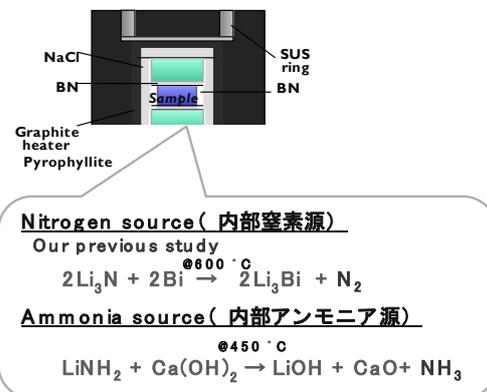


図3 高圧窒化セルの構造と内部窒素源およびアンモニア源に用いた混合体の反応

より高い飽和磁化得るためには、slater-pauling 曲線を用いて経験的に予測されるように Co を Fe に置換することが着想されるが、遷移金属として Fe だけ用いると RETM<sub>13</sub> 組成の化合物が形成されず、相安定性のために TM サイトに Si や Al などの非磁性元素が必要であった。

本研究では Co に対する部分置換を行い  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Co}_{13-x})$  合金を 5GPa, 700°C で高圧合成したところ、NaZn<sub>13</sub>-type 構造を維持したまま  $\text{La}(\text{Fe}_8\text{Co}_3)$  組成まで Fe 含有量を高められることが分かり、それ以上の Fe 増加は、Fe や La などの異相が出現する。得られた合金について磁気特性を測定したところ、磁気的に等方で保磁力は小さいが図4に示すように  $\text{La}(\text{Fe}_8\text{Co}_3)$  組成で飽和磁化 1.8T を達成した。

本研究で用いた高圧発生装置はアンビル式と呼ばれるもので、試料を擬静水圧による圧縮であり、外圧による直接的な圧力の効果だけでは、結晶構造は対称性の高い立方晶

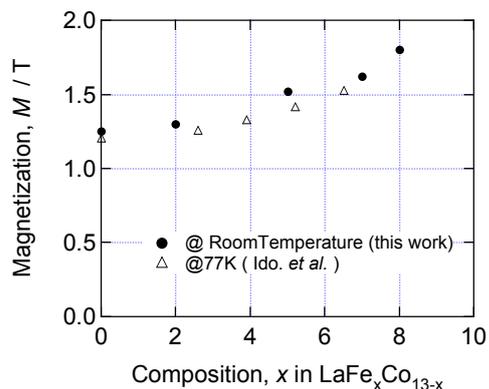


図4 5GPa, 700°C で高圧合成された  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Co}_{13-x})$  合金の磁気特性 △は溶解鑄造法でえられた合金 (Ido et al., JAP 67(1990) 4978.)

などがより安定であることが知られている。そこで侵入型元素による結晶内に生じる圧力によって異方性化を検討したが結晶学的な異方性化は達成されなかった。そこで内部歪みによる効果を期待して、圧力による相変態が起きる系について検討を行った。Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 化合物は、研究代表者の先行研究で、2GPa 以上の高圧下で安定な NdFe<sub>2</sub> 相が出現し、分解することが分かっている。本研究では、粒径が数十 μm の Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 化合物を主相としたインゴット試料を粗粉碎し、高圧処理することで結晶粒径が減少した。6GPa で 700°C 以下の処理による粒径の減少が顕著であり、XRD による計算値では 4-500nm であった。この 700°C 以下の試料について、磁場配向させた試料の磁気特性を測定することで、これらの試料粉末が磁氣的に異方性化していることが分かった(図5)。特に室温で 6GPa の高圧処理を施した Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 化合物の異方性化度が最も大きい。今回の結果は LaCo<sub>13</sub> 系の異方性化研究にそのまま活かされるものではないが、新しい異方性化粉末製造方法の原理となる可能性が示唆された。

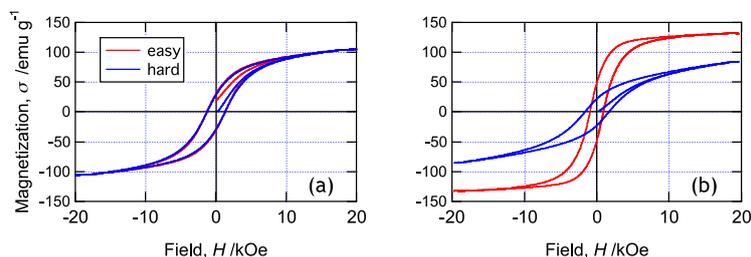


図5 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 粉末の磁気特性(a)供試材、(b)6GPa, 700°C, 2h で高圧処理

### 3. 今後の展開

バルク体として合成される希土類系磁性化合物としては、高い飽和磁化を有するものが得られた。しかしながら保磁力向上に繋がる磁氣的な異方性化は達成されていないが、今後も引き続き検討を行う予定である。

一方で、本研究で最適化された高圧窒化セルは、窒化物材料などの研究に応用される可能性が高い。磁石材料だけでなく、今後の新規窒化物系機能性材料の研究開発に繋げていきたい。

### 4. 評価

#### (1) 自己評価

(研究者)

現用の最強磁石 Nd-Fe-B 系磁石よりレアアース使用量の少ない磁石材料の開発を目的として、Nd-Fe-B 系磁石より高い飽和磁化と保磁力発現のための高い結晶磁気異方性を有する磁性化合物を得る為に LaCo<sub>13</sub> を出発組成に選び、高性能磁性化合物の探索を行った。飽和磁化については目標の 1.6T 以上を達成する 1.8T が得られたが、高い保磁力発現に繋がる磁氣的異方性は得られなかった。研究経費の大半は、バルク磁石材料にとって重要な合金の熱処理装置および高圧合成の消耗品に支出された。また平成27年度はじめに、研究開始時の所属である東北大学から室蘭工業大学に転任したことから、本研究で用いる装置などの移設作業費用にも支出し、研究期間最後まで遅滞なく研究を行えるようにした。

本研究における磁石材料開発は途上段階で、磁気異方性向上について更なる研究を続けていく所存であり、現用のネオジム磁石を凌駕する磁石材料が開発されれば我が国の省エネルギー化に大きく貢献できる。我が国の磁石材料高性能化に関するほとんどの取り組みが、既存のネオジム磁石材料の高性能化研究であり、本研究によって新規磁石材料探索に挑戦できた意義は大きい。

高性能な磁石材料の探索の実験に注力し、論文成果としてまとめることを後回しにしてきたことと、異方性化のハードルが高く、焦りから材料設計に若干の発散があったことは反省しているが、限られた期間のなかで自由な発想で新物質探索に挑戦でき、新たな研究のアイデアの種が多数得られており、今後に繋げていきたい。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本研究は希少元素の使わない新規磁性材料の創製を目的としている。手法としては GPa オーダーの超高压処理後に常圧下でも安定・準安定な物質を探索するものである。Fe など磁性金属元素が有する高い磁化をできる限り維持し、高保磁力を発現させることが重要である。この為に現用最強磁石の Nd-Fe-B 系磁石より希土類元素 RE の含有組成が少ない Fe-RE 系磁性化合物に注目した。具体的には NaZn<sub>13</sub>-type 構造の LaCo<sub>13</sub> 化合物を取り上げている。この物質の飽和磁化は 1.2T と Nd-Fe-B 系磁石材料の性能を担う磁性化合物 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B のそれ(1.6T)よりも小さく、磁気的にも等方性である。そこで Co の大部分を Fe で置換することで高飽和磁化新規化合物を探索し、更に侵入型元素として高压合成で窒素を導入して結晶磁気異方性の発現を目指している。RETM13 型の磁性化合物として NaZn<sub>13</sub>-type 構造の LaCo<sub>13</sub> 化合物がある。この LaCo<sub>13</sub> は飽和磁化 1.2T と比較的小さく、磁気的にも等方性であるが、本研究では TM=Fe となる高飽和磁化新規化合物を探索し、更に侵入型元素を導入して結晶磁気異方性の発現を目指した。その結果、La(Fe<sub>8</sub>Co<sub>3</sub>)組成まで Fe 含有量を高められることが分かり、磁気的には等方性であるが飽和磁化 1.8T を達成した。窒素の導入は、最大でも LaCo<sub>13</sub>N<sub>1.5-1.7</sub> であり、磁気異方性の発現には至っていない。水素の導入でも同様の結果となっている。飽和磁化の目標は達成したが、侵入型元素の導入で磁気異方性の発現が未だ達成されていない。本質的に世界中の研究が目標としているハードルの高いテーマに、失敗を恐れずに高压合成によって新規の磁石材料に果敢に挑戦した試みは高く評価したい。始める前に比べて極めて多くの知見と実験手法を習得しており、今後の研究に大いに役立つはずだ。このテーマは、元素戦略の代表的目標の 1 つであり、難度が極めて高く、現時点でもまだ解決していない。今後も挑戦を継続して頂きたい。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

1. Itsuki Matsushita, Atsunori Kamegawa, Masuo Okada, Satoshi Sugimoto, "Development of Novel Compounds in Co-Sb System by High Pressure Synthesis", IEEE Transactions on Magnetism, (2014) Vol. 50, No. 1, 2102004\_1-6.

2. Atsunori Kamegawa, "Effect of High-Pressure Treatment on Microstructure and Magnetic Properties of  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  compound", Journal of Alloys and Compounds (submitted).

3. Atsunori Kamegawa, "Synthesis of  $\text{La}(\text{Co}, \text{Fe})_{13}$  compound by using high pressure and their magnetic properties", Journal of Alloys and Compounds (to be submitted).

(2) 特許出願

なし

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

主要な学会発表

1. 亀川厚則, "高圧合成法による新規水素貯蔵材料および機能性材料の探索", 一般社団法人水素エネルギー協会(HESS)第146回定例研究会, 東京大学 工学部 武田先端知 大ホール, 2015年2月2日、招待講演(国内)

2. Atsunori Kamegawa, "Effect of High-Pressure Treatment on Phase Stability and Magnetic Properties of  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  compound", International conference on Asian Young Principal Investigator in Advanced Material Science(AYPiAMS), シンガポール, 2015年3月16日、依頼講演(海外)

3. Atsunori Kamegawa, Takashi Sasaki, Itsuki Matsushita, Hitoshi Takamura, "Effect of High-Pressure Treatment on Phase Stability and Magnetic Properties of  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  compound", The 59th Annual Magnetism and Magnetic Materials (MMM) Conference, 米国, 2014年11月15日、一般(海外)

4. A. Kamegawa, T. Abiko and M. Okada, "High-pressure synthesis of novel hydrides and intermetallic compound in Al-X systems ( $X = \text{Sr}, \text{V}, \text{Hf}$ )", Thremec 2013, 米国, 2013年12月3日、招待講演(海外)

5. 亀川厚則, "超高圧合成法による新規水素貯蔵材料の探索と水素プロセスによる合金の微細組織変化", 日本金属学会2013年春期大会, 東京, 2013年3月28日、基調講演(国内)

受賞

1. 亀川厚則, 日本金属学会「功績賞」2013年3月27日