

## 磁性材料 —ナノからバルクまで—

大阪大学大学院工学研究科

ビジネスエンジニアリング専攻 招へい教授

中川

貴

### 1. はじめに

著者は埼玉県生まれで高校までは埼玉で過ごしたが、平成元年に大阪大学工学部原子力工学科に入学して以来、大阪大学でお世話になっている。つまり、昭和の時代は埼玉で、間もなく終わる平成の時代のほとんどは阪大で過ごしたことになる。

学部の4回生のときに原子炉材料工学の研究室に配属になり、そこで核燃料としてのウランの窒化物と、核分裂生成物として多量に生成する希土類元素の窒化物中での挙動を解析するために、希土類窒化物の生成について研究を行った。基本的には、気相の温度と窒素ポテンシャルをコントロールしながら得られる窒化物相を同定する研究である。そのまま、大学院の前期課程に進学し、後期課程に進んで2か月で原子力工学科の助手として採用された。希土類酸化物を出発原料とし窒素雰囲気中で炭素熱還元を行う新たな希土類窒化物の合成法を開発し、希土類酸化物混合物にこの手法を適用することで、任意の組成の二元系希土類窒化物を合成することができるようになった。この気相のポテンシャルをコントロールできる電気炉を利用して、1999年より住友特殊金属（現、日立金属）とGHz帯電磁波吸収材料の六方晶Z型フェライトの共同研究を始めたことが磁性材料の研究を始める取っ掛かりとなった。以来、今日まで様々な磁性材料の研究に従事してきた。2006年には東工大、名大、阪大の工学研究科の若手の助教授を3年間他大学に派遣する当時始まったばかりの3大学人材交流プログラムを利用して、磁性材料の先駆的な研究を行っていた東工大電子物理学専攻の阿部教授の門戸を叩き、武者修行も行った。2009年には阪大工学研究科に帰学しビジネスエンジニアリング専攻にて実践的教育カリキュラムの開発を続け、2018年4月に教授に任用されるに至った。産学官連携と言う観点から、特に学と官とを結ぶ役割として同年7月から経済産業省に出向しながら、週末などを利用して学生の研究指導にあたっている。

以下の章では現在も行っている磁性材料の研究と経済産業省での取り組みについて概説する。

### 2. 六方晶フェライト

永久磁石として圧倒的な性能を示すNe-Fe-B系磁石を研究対象としている研究者は多いが、永久磁石の生産重量比で7割をも占めるフェライト磁石の研究を行っている研究室は数えるほどしかない。フェライト磁石は産業化

が古く、企業が性能向上の先頭を牽引している分野であるが、それだけに基礎的なサイエンスがまだ解明されずに残されている分野でもある。市販されているフェライト磁石は、M型と呼ばれる六方晶フェライト（ $AeFe_{12}O_{19}$ 、Aeはアルカリ土類金属など）であるが、W型と呼ばれる六方晶フェライト（ $AeMe_2Fe_{16}O_{27}$ 、Meは2価の遷移金属など）は、M型と比べ磁気異方性は同程度で、飽和磁化が1割高くなると言われている。一般にフェライトの磁気特性を変化させるには、添加元素のMeを変えるか、電荷保存の観点から3価のFeを2価と4価のイオンに同時置換する手法が取られる。フェライトの磁気異方性や飽和磁化は添加元素の占有サイトによって変化するが、どの元素が単位格子内に7つあるサイトのどこに入りやすいのかはわかっていない。当研究室では、X線回折はもちろんのこと、放射光を利用したX線吸収微細構造と中性子回折の結果を詳細に分析し、フェライト材料の磁気構造解析を行っている。複数の元素を添加したW型フェライトの磁気構造解析を行えば、各元素がどのサイトに入りやすいのかやその入りやすさの強さを知ることができる。例えば最近明らかになったこととして、Znは相手がどの元素であっても四面体構造に入りやすい、つまりZnは四面体構造への強いサイトプリファレンスがあることが挙げられる。また、Feは各種の元素置換を行ってもW型フェライトのRブロックと呼ばれるサイトは置換されないことも明らかとなった。これらのように、かなり地道ではあるが、各元素のサイトプリファレンスを知ること、どの元素とどの元素をどれぐらいの割合で置換すると磁気特性がどのように変化するかを予測できるようになるであろう。

### 3. 磁性酸化鉄ナノ粒子

磁性酸化鉄ナノ粒子は、特に医療の分野で着目されている材料である。特に超常磁性の酸化鉄磁性流体は、MRIの肝臓の造影剤としてすでに用いられており、生体適合性が高いとされていることもその理由の一つである。また、酸化鉄は表面改質が容易で、薬剤、抗体、や各種たんぱく質、DNAなどを結合させることができるため、ドラッグデリバリーのキャリアとしても期待されている。さらに、磁性酸化鉄ナノ粒子の交流磁場への各種の応答性も医療目的に合致している。例えば、磁性酸化鉄ナノ粒子は100kHz～数MHzの交流磁場中でよく発熱する。これは、酸化鉄磁性ナノ粒子のブラウン緩和時間とネール

緩和時間がこの周波数帯にマッチして広い面積のヒステリシスループを描くようになるためである。この特性は、磁気ハイパーサーミアというがん患部だけを加温する治療法に期待されている。また、交流磁場への磁化応答の非線形項に着目した、磁性粒子イメージングの研究も行われている。生体内に注入した磁性ナノ粒子の位置検出に利用することができる。当研究室は、磁性ナノ粒子に交流磁場を印加すると、印加磁場の周波数の2倍の周波数の音が発生するという物理現象を研究している。この現象もまた生体内の磁性ナノ粒子の位置検出に用いることができる。現在は可聴域の周波数を用いているが、超音波域の周波数を用いれば位置検出の感度は非常に上がると考えている。

#### 4. 磁気ハイパーサーミア

前章でも出てきた磁気ハイパーサーミアは、体外から交流磁場を印加するだけで、交流磁場中で発熱する発熱体を加温することができる性質を用いてがんを治療しようとする方法である。発熱体には金属（渦電流損失）、バルク強磁性体（ヒステリシス損失）、磁性ナノ粒子（ネール緩和、ブラウン緩和）が考えられる。様々な発熱体が開発されているが、当研究室では温度のコントロールという特性に着目してバルク強磁性体のLn-Sr-Mn系のペロブスカイトを扱っている。磁気ハイパーサーミアでは42～47℃程度に患部を加温することが重要と言われているが、生体内に温度計を設置することが困難であるため、患部の温度を正確制御することは難しい。しかし、Ln-Sr-Mn系ペロブスカイトは体温付近で一次相変態するため、キュリー温度以下では磁化も大きくよく発熱するが、キュリー温度を超えると常磁性体となりヒステリシスループを描かなくなる。Ln/Sr比を調整したり、第四元素の添加によってキュリー温度をコントロールすることができる。また、ある程度以上の強さの交流磁場を与えれば、Ln-Sr-Mn系ペロブスカイトはキュリー温度付近で一定の温度を保つ。したがって、患部の温度をモニタリングしなくても一定の温度に調整することが可能となり、Ln-Sr-Mn系ペロブスカイト発熱体は磁気ハイパーサーミアの実現に大きく寄与する。現在は、発熱量が印加磁場の向きに依存しないようにLn-Sr-Mn系ペロブスカイトを球形に加工し、さらに生体適合性の付与と発熱量の向上を目指した金めっき技術の開発を行っている。それとともに、人体が入ることのできる交流磁場発生装置も設計している。

#### 5. 強磁性希土類窒化物

およそ25年前に卒業論文で初めて着手したCeNの研究が脈々と続いており、現在も希土類窒化物の研究を行っている。希土類元素は4f軌道の電子による強い磁気特性を示す。特に3価の重希土類元素の4f軌道の全角運動量はGd, Tb, Dy, Ho, Erでそれぞれ7/2, 6, 15/2, 8, 15/2と大きく、それぞれの希土類窒化物は強磁性を示す。窒化物の結晶

構造はNaCl型で、希土類元素は立方最密構造をとる。窒化物中では希土類元素は3価のイオンとなり、金属の状態よりも原子半径が小さくなるため、およそ7%も希土類原子密度が高くなる。もし、希土類窒化物のキュリー温度がフェライト磁石並みの400℃程度であったら、これ以上磁化の高い磁石はないであろう。残念ながら最もキュリー温度の高いGdNが60K程度で最も低いErNが4Kである。これだけ強い磁石である希土類窒化物はキュリー温度近傍で強磁性から常磁性に変化する際の磁気エントロピー変化が大きく、磁気冷凍における磁気冷媒として利用することができる。また、それぞれのキュリー温度付近で大きな磁気比熱を示し、極低温域の冷熱をため込むことができる。この性質を利用して、4Kまで冷却することのできるGifford-McMahon (GM) 冷凍機の最低温端の蓄冷材として用いることができる。球形の希土類金属を出発原料として窒素雰囲気中の等方熱間加圧法を適用することで、球形の希土類窒化物を合成できる技術を確立した。このことによりGM冷凍機の蓄冷材として用いることができるようになった。実際に市販のGM冷凍機に使用されている最低温端の蓄冷材であるHoCu<sub>2</sub>の代わりに4～12Kに磁気比熱のピークをもつEr<sub>x</sub>Ho<sub>1-x</sub>Nを使用することで、最大で市販のGM冷凍機の4.2K (He液化温度)での冷凍出力を1.3倍も向上することができる。一般に4.2Kで1Wの冷凍出力を実現するためには8kWもの電力が必要であるが、Er<sub>x</sub>Ho<sub>1-x</sub>Nを用いれば6kWに削減することが可能となる。現在4Kを生成できるGM冷凍機の主な用途はMRIの超電導マグネットの冷却であるが、2027年に開通予定のリニア新幹線には1両につき2台の超電導マグネット冷却用の冷凍機が搭載される予定である。

#### 6. 経済産業省にて

経済産業省への出向は2年が予定されている。現在の省内での所属は製造産業局で、ものづくりの企業を所管している部局である。そこでは、東日本大震災のように広域の災害が起きた場合に製造業へ与える影響をサプライチェーンを通じて調査したり、製造業のIoT化を促進する取り組みを支援する業務を行っており、直接今の研究につながることはない。しかし、様々な企業の取り組みを間近に見ることができ、製造と工学のギャップや情報化社会と生産工程の乖離などを直接垣間見て体感している。局内だけでなく、産総研やNEDO、大学とのコネクションを所管する部署とも情報交換し、文科省、内閣府、JSTの所管事業にも可能な限り出席して、これからの日本の進む道や大学の役割などを色々と考えさせられている日々を送っている。帰学後には、現在の経験を活かして、大阪大学の更なる発展に少しでも寄与できればと思いつつ、まだ慣れない中央省庁での業務に勤しんでいる。

(原子力 平成5年卒 7年前期)