

Sm-Fe 系ボンド磁石用磁性粉末の開発

松 浦 昌 志¹⁾ 杉 本 諭²⁾

1. 緒 言

近年、自動車の電動化をはじめとする小型モータの需要拡大に伴い、それに用いられるボンド磁石の需要も拡大しつつあり、今後ますます市場が拡大すると予想されている。ボンド磁石とは、磁石粉末を樹脂と混合し成形した磁石であり、圧縮成形、射出成形、カレンダーロール成形などで製造される。ボンド磁石の最大エネルギー積 $(BH)_{\max}$ は焼結磁石のそれには劣るものの、形状自由度が高く複雑形状が作製可能であるため、磁気回路の設計自由度が高くなる。さらにボンド磁石は、磁石粉末間にバインダーである樹脂が存在するため電気抵抗率が高く、モータ回転時に磁石内に生じる渦電流の低減が期待される。一般的にモータの出力はトルク×回転数で表されるが、ボンド磁石を用いるとトルクはやや小さいものの、回転数を高めても渦電流が低減できることから、高回転モータへの応用が進みつつある。

現在、ボンド磁石に用いられる磁石粉末は主に、フェライト系と希土類-鉄系に大別され、希土類-鉄系磁石粉末を用いた方がフェライト系よりも $(BH)_{\max}$ が大きい。希土類-鉄系磁石粉末の材料としてはNd-Fe-B系とSm-Fe-N系があり、Nd-Fe-B系ボンド磁石の方がSm-Fe-N系に比べて $(BH)_{\max}$ が大きい傾向にあり、また、より高い $(BH)_{\max}$ を得るためにNd-Fe-B系とSm-Fe-N系の混合粉末が用いられることもある。一方、Sm-Fe-N系はNd-Fe-B系よりも残留磁束密度 B_r の温度特性に優れており、耐熱性を高めるための重希土類の添加も不要である。また、Ndは焼結磁石にも多く必要とされる需要の高い元素であり資源リスクが懸念されるが、現状Smは余剰傾向にあることから、希土類資源のバランス利用の観点からもSm-Fe-N系磁石は注目されている材料である。

Sm-Fe-N系ボンド磁石に用いられる化合物は、 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型構造を有する $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 化合物⁽¹⁾⁽²⁾ならびに、 TbCu_7 型

構造を有するSm-Fe-N系化合物⁽³⁾⁻⁽⁵⁾の二種類がある。まず $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 化合物は、1.54 Tなる高い飽和磁化(J_s)と $11.2 \text{ MA}\cdot\text{m}^{-1}$ なる大きな異方性磁界(H_A)を有しており、 $3\text{--}5 \mu\text{m}$ 程度以下まで微細化することで高い保磁力を示す。市販の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 系磁石粉末の多くは還元拡散法で作製されている。還元拡散法とは、FeまたはFe-Oと Sm_2O_3 粉末、ならびに金属Caを混合する。その後、Caの融点以上で熱処理することで溶融したCaが Sm_2O_3 を還元し、そのSmがFe粉末内へと拡散し反応することで $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相を形成する。続いて窒化処理して $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 相とし、さらに還元拡散処理によって生じたCaOを洗浄して除去することで $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粉末が得られる⁽⁶⁾⁻⁽¹³⁾。この $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粉末を射出成形ボンド磁石に利用するとき、はじめに加熱しながら樹脂と混練する必要があるため、Sm-Fe-N系粉末についても $150\text{--}200^\circ\text{C}$ での耐熱性が必要となる⁽⁶⁾。しかしながら、上述の還元拡散法で作製した $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粉末は、CaOを除去する洗浄工程で水を用いるため表面酸化が不可避であり、その表面酸化の影響で $150\text{--}200^\circ\text{C}$ では保磁力の減少が起こってしまうことから、耐熱性の向上が必要である。

その方策の一つとして、添加元素の添加が挙げられる。これまでEndohら⁽¹⁴⁾やSugimotoら⁽¹⁵⁾をはじめ、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 化合物に対する添加元素の影響が多く研究者によって報告されてきた。例えばCoの添加はキュリー温度を上昇させ、また、Crの添加は $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物の分解温度を高めることが報告されている。さらにImaokaら⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾はMnを添加した $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Mn})_{17}\text{N}_x$ 粉末では、 110°C の高温環境下で保持しても、室温と同等の保磁力を維持できることを報告している。このように、Sm-Fe-N系粉末の高耐熱化には、MnやCrといった元素の添加が有望である。しかしながら、MnやCrの添加は、飽和磁化の減少や磁化曲線の角型比の低下といった問題も生んでしまう。

そこで近年、著者らのグループで開発を進めてきたのが、粉末表面のみに添加元素(M)を拡散させた $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x/\text{Sm}_2$

* 東北大学大学院工学研究科知能デバイス材料学専攻；1)講師 2)教授(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-02)
Development of Sm-Fe Based Magnet Powder for Bonded-magnets; Masashi Matsuura and Satoshi Sugimoto (Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai)
Keywords: $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, TbCu₇-type, core-shell powder, fine crystal, bonded-magnets
2023年7月31日受理[doi:10.2320/materia.62.727]

(Fe, M)₁₇N_x コアシェル粉末⁽¹⁸⁾⁻⁽²¹⁾である。上述のように Sm₂Fe₁₇N₃ 化合物の分解温度の上昇や高温下での保磁力低下抑制などの効果が報告されている添加元素を、Sm₂Fe₁₇N_x 粉末表面のみに添加した Sm₂Fe₁₇N_x/Sm₂(Fe, M)₁₇N_x コアシェル粉末が実現できれば、磁化の低下を最小限にとどめながらも耐熱性の向上が期待できる。著者らのグループでは、還元拡散法を応用した新たなプロセスを構築した。Sm₂Fe₁₇ 粉末に対し、M-O 粉末ならびに Sm₂O₃ 粉末を混合し還元拡散熱処理することで、Sm₂Fe₁₇ 粉末表面にのみ元素 M が拡散した Sm₂Fe₁₇/Sm₂(Fe, M)₁₇ コアシェル粉末が作製でき、さらにそれを窒化処理することで Sm₂Fe₁₇N_x/Sm₂(Fe, M)₁₇N_x コアシェル粉末の開発に成功した。そこで本論文では、著者らのグループで開発を進めてきた Sm₂Fe₁₇N_x/Sm₂(Fe, M)₁₇N_x コアシェル粉末について紹介する。

一方、Sm-Fe-N 系ボンド磁石に用いられるもう一つの化合物は TbCu₇ 型 Sm-Fe-N 系化合物である。TbCu₇ 型 Sm-Fe(-N) 系化合物は準安定相であり、Katter ら⁽³⁾によって Sm-Fe 系急冷薄帯にて報告された。その後、Sakurada ら⁽⁴⁾によって、TbCu₇ 型構造を有する (Sm_{0.7}Zr_{0.3})(Fe_{0.8}Co_{0.2})₉B_{0.1}N_x 合金の J_s は 1.70 T と、Nd₂Fe₁₄B 化合物の J_s を超える高い飽和磁化を有することが報告された。さらに同グループは、この TbCu₇ 型 Sm-Fe-N 系合金を用いて樹脂ボンド磁石を作製し、 $(BH)_{\max} = 180 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-3}$ なる高い $(BH)_{\max}$ を報告している⁽⁵⁾。その後、Mochizuki ら⁽²²⁾⁽²³⁾は、Nb と B を添加した Sm-Fe-Co-Nb-B 系合金において、液体急冷法で作製したアモルファスリボンを熱処理することで、TbCu₇ 型 Sm-Fe 系相の微結晶を形成し、窒化処理しなくても比較的高い保磁力を発現することを報告した。この TbCu₇ 型 Sm-Fe-Co-Nb-B 系合金の特徴として、比較的低い冷却速度であってもアモルファスが得られること、さらに窒化処理をしなくても比較的高い保磁力が得られること、が挙げられるが、同合金でこれまで報告されてきた保磁力は 550–600 kA·m⁻¹ 程度⁽²²⁾⁽²³⁾と、ボンド磁石への応用を考えるとまだ十分ではない。

そこで、Sm-Fe-Co-Nb-B 系合金において、近年著者らのグループでは、組成と熱処理条件の最適化による高保磁力化を実現し、さらに高保磁力の発現に寄与する微細組織を明らかにしてきた⁽²⁴⁾。

以上より本論文では、ボンド磁石用磁性粉末として用いられている異なる二種類の Sm-Fe 系磁石化合物に着目し、我々の最近の研究である Sm₂Fe₁₇N_x/Sm₂(Fe, M)₁₇N_x コアシェル粉末の開発および高保磁力 TbCu₇ 型 Sm-Fe-Co-Nb-B 系粉末の開発について紹介する。

2. 実験方法

(1) コアシェル構造 Sm₂Fe₁₇N_x 粉末の作製

図 1 に試料作製フローを示した。まず、Sm₂Fe₁₇ 粉末に M-O (M: Metal) および Sm₂O₃ 粉末をボールミルで粉碎・混合した。この混合粉末に Ca を加え、840–880°C で 1.5–2 h

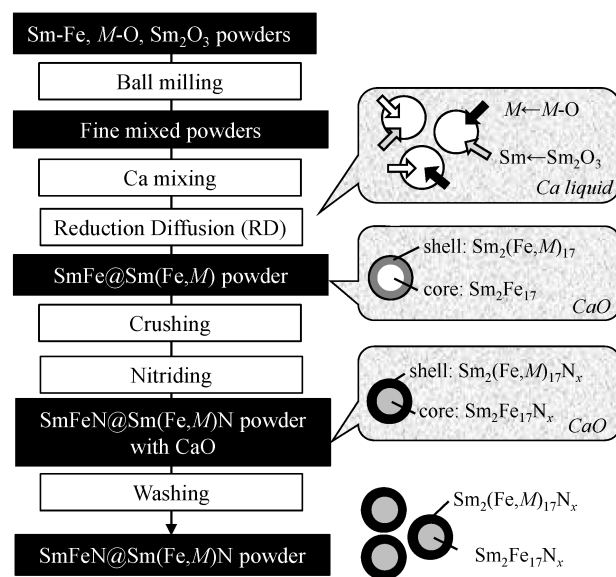


図 1 Sm₂Fe₁₇N_x/Sm₂(Fe, M)₁₇N_x コアシェル粉末の作製フロー。

還元拡散熱処理した。その後解砕し、窒素ガスを用いて 400–450°C で窒化した。得られた Sm-Fe-N 系粉末は CaO を含んでいるため洗浄を行う必要があるが、洗浄溶媒としてはエチレングリコールまたは水を用いた。その後、エタノールを用いてリンスし、真空乾燥することで Sm-Fe-N 系粉末を得た。このようにして得られた Sm-Fe-N 系粉末は、耐熱試験として Ar ガス雰囲気下で 300°C、1.5 h 熱処理して磁気特性の変化を調べ、窒化後の保磁力に対する耐熱試験後の保磁力の減少率を耐熱性の指標として用いた。

磁気特性は試料振動型磁力計 (VSM) で、出現相は X 線回折 (XRD) で、微細組織は走査型電子顕微鏡 (SEM)、透過型電子顕微鏡 (TEM) ならびにオーグジュ電子分光法 (AES) で調べた。

(2) TbCu₇ 型 Sm-Fe-Co-Nb-B 系急冷合金の作製方法

高周波溶解により、Sm_{6.2}Fe_{66.4}Co_{16.4}Nb_{2.7}B_{8.3} (at%) なる組成の合金を作製し、1000°C で 24 h の均質化熱処理を行った。この合金を用い、15–25 m·s⁻¹ のロール回転速度にて急冷薄帯を作製し、それらを片封じ石英管に入れて、Ar 雰囲気下で 600–675°C で 1–25 h 熱処理した。さらに、一部試料については熱処理後の冷却速度を 4–10°C·min⁻¹ に制御して冷却し、得られた TbCu₇ 型 Sm-Fe 系合金を粉碎し、樹脂 (2.6 mass%) と混合して圧縮成形し、樹脂ボンド磁石を作製した。

磁気特性の評価は VSM および直流 B-H ループトレーサーで、出現相の評価は XRD で、微細組織は TEM および三次元アトムプローブ (3DAP) で行った。

3. 結果と考察

(1) コアシェル構造 Sm₂Fe₁₇N_x 粉末の開発

図 2 に、M-O として Mn₂O₄ を混合して作製した Mn 拡散

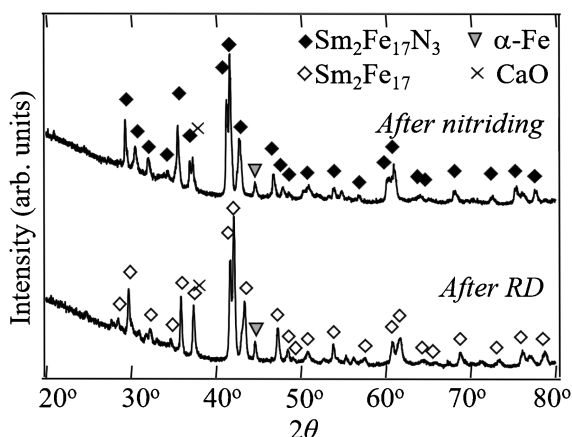


図2 Mn_3O_4 粉末を混合し還元拡散熱処理して作製した Sm-Fe 系粉末の、還元拡散熱処理後ならびに窒化処理後の XRD パターン⁽¹⁸⁾.

Sm-Fe-N 系粉末の、窒化処理前後の XRD パターンを示した。図2より、窒化前(還元拡散熱処理後)の粉末では主相として $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型構造の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相のピークがみられ、さらに CaO, $\alpha\text{-Fe}$ 相のピークがみられた。これは、 Mn_3O_4 を添加して還元拡散熱処理しても $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型の結晶構造を維持しており、さらに還元剤として用いた Ca が酸化した CaO のピークが見られることから、Ca による還元が進んだことが示唆される。この傾向は M-O として Cr_2O_3 や Sm_2O_3 を用いた場合でも同様であった⁽¹⁹⁾⁻⁽²¹⁾。

同粉末を窒化処理した後の出現相をみると、図2より、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 型の結晶構造は維持されているが、それらピークは窒化処理前よりも低角側にシフトしていた。これは、 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 相が窒化され、それによって格子が広がったものと判断され、窒化処理によって $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 相が得られたことが分かる。また、窒化処理後も CaO および $\alpha\text{-Fe}$ 相のわずかなピークが確認されたが、これら出現相は窒化前後で変化はなかった。

続いて図3に、 Mn_3O_4 粉末を混合し還元拡散熱処理し、さらに窒化処理して得られた粉末断面の SEM 像ならびに Fe, Sm および Mn の元素マッピング像をそれぞれ示した。図3(a)の BSE 像より、粉末の一次粒径はおよそ $3\mu\text{m}$ 程度であり、これは還元拡散熱処理前の粉末と同等のサイズであったことから、還元拡散熱処理に伴う粉末サイズの増大は小さかった。一方、EDX による元素マッピング像をみると、Fe や Sm は粉末全体に分布しているが、図3(d)に見られるように Mn については粉末表面に濃化していることが分かった。この Mn 濃化層の拡散距離は還元拡散熱処理温度および時間に依存し、 860°C で熱処理した図3に示した粉末では約 $1.5\mu\text{m}$ であった。したがって、図2および図3の結果から、本研究で新たに採用した還元拡散熱処理プロセス(図1)によって、Mn が粉末表面に濃化した $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x/\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Mn})_{17}\text{N}_x$ コアシェル粉末が作製できたと分かった。

そこで、得られたコアシェル粉末に対し、CaO を除去する洗浄を行った後、耐熱性の評価として 300°C で 1.5 h, Ar

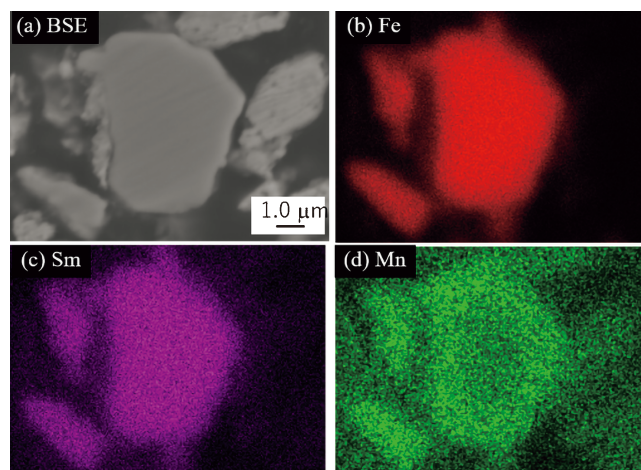


図3 Mn_3O_4 粉末を混合し還元拡散熱処理して作製した Sm-Fe-N 系粉末断面の SEM 像ならびに元素マッピング像⁽¹⁸⁾。(オンラインカラー)

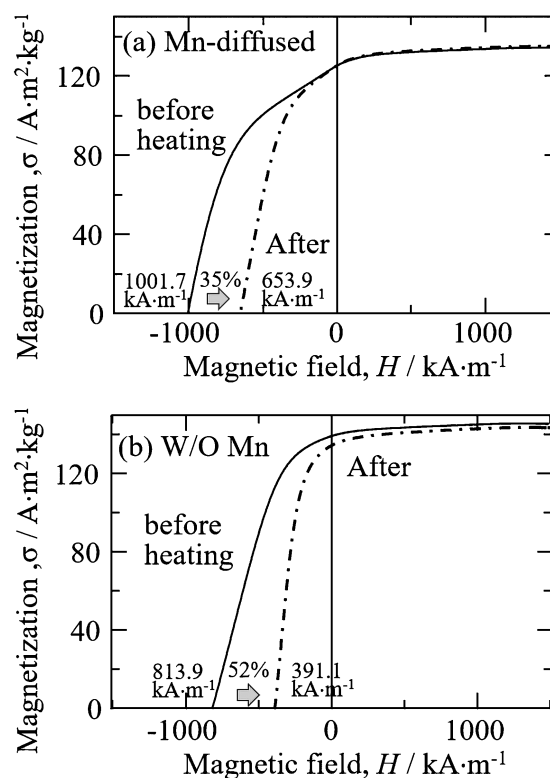


図4 Mn 拡散あり、なしの Sm-Fe-N 系粉末における熱処理 (300°C , 1.5 h) 前後の磁化曲線⁽¹⁸⁾.

ガス雰囲気中で熱処理したときの、熱処理前後の磁気特性変化を調べた。図4に、(a) Mn 拡散コアシェル粉末および(b) Mn 拡散のない市販の Sm-Fe-N 系粉末について、減磁曲線をそれぞれ示した。さらに同図には、耐熱性評価のための 300°C での熱処理を施した後の減磁曲線も併せて示した。図4(b)より、市販の Sm-Fe-N 系粉末では 300°C で熱処理後に保磁力が52%程低下してしまったことが分かる。一方、図4(a)に示すように Mn を拡散させた粉末については、その減

少量は35%と低減されていることが分かり、300°Cで熱処理後も $650 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ 程度の保磁力を維持していることが分かった。この結果は、Mnを拡散させた $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x/\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Mn})_{17}\text{N}_x$ コアシェル粉末にすることで、保磁力の減少が抑えられ、耐熱性が向上する可能性を示唆した結果である。

このように、本研究では $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粉末表面にのみ第三元素(Mn)を添加したコアシェル粉末の作製に成功した。さらに我々のグループでは、M-O粉末として、 Mn_3O_4 粉末の代わりに Cr_2O_3 粉末を混合して還元拡散熱処理をした場合についても、粉末表面にCrが濃化した $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x/\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Cr})_{17}\text{N}_x$ コアシェル粉末が作製できることを報告した(図5(a)-(d))⁽¹⁹⁾。さらにそのCrの拡散距離は熱処理温度と熱処理時間によって1.2-3.7 μm にて変化することを報告した。また、 Sm_2O_3 粉末のみを混合して還元拡散熱処理した場合、図5(e)のTEM明視野像にみられるように $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 相表面に10 nm程度のアモルファスな表面層が存在しており、さらに図5(f)に示したAESによる元素分析の結果から、Smが粉末表面に濃化していることが分かった⁽²⁰⁾。本稿では詳細は割愛するが、このSm-rich シェルを有するSm-Fe-N系コアシェル粉末についても、Sm-rich シェルの存在によって表面酸化の影響が緩和され、耐熱性が向上する可能性が見いだされている。

以上のように、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 粉末に対しM-O粉末を混合し還元拡散処理するという新たな粉末作製プロセスにより、粉末表面近傍にのみ元素Mを濃化させたコアシェル粉末を開発することができ、耐熱性の向上を示唆する結果が得られつつある。現在、これらコアシェル粉末の更なる磁気特性向上を進めている。

(2) 高保磁力 TbCu₇ 型 Sm-Fe-Co-Nb-B 系合金の開発

2.(2)に示したように、メルトスピニング法によって $\text{Sm}_{6.2}\text{Fe}_{66.4}\text{Co}_{16.4}\text{Nb}_{2.7}\text{B}_{8.3}$ 合金の急冷薄帯を作製した。はじめに、このSm-Fe-Co-Nb-B系急冷薄帯の熱処理に伴う磁気特性の変化を調べた。図6に、As-spun および、それを600、

625, 650, 675°Cの各温度で1 h 熱処理した急冷薄帯の磁化曲線を示した。図6において、as-spun では保磁力は $1.2 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ と小さかったが、熱処理に伴い保磁力が増加し、650°Cで $597 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ まで増大した。一方、熱処理温度を675°Cまで上げると保磁力は大きく減少し、 $76 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ まで低下した。また、飽和磁化 $\sigma_{1.6}$ ($1.6 \text{ MA} \cdot \text{m}^{-1}$ 印加時の磁化)については保磁力とは逆の傾向であり、as-spun で最も大きい、熱処理温度の上昇に伴い小さくなる傾向であった。これは、図6の磁化曲線をみると分かるように熱処理後の試料の磁化曲線は飽和しておらず、本研究で用いた $1.6 \text{ MA} \cdot \text{m}^{-1}$ の最大印加磁界では十分に飽和させることができなかったためと考えられる。

続いて、熱処理に伴う出現相の変化をXRDで調べた。図7にSm-Fe-Co-Nb-B系合金のXRDパターンを示した。まずAs-spun 試料のXRDプロファイルを見るとブロードであり、結晶相に由来するピークは見られなかったことから、アモルファスであることが分かる。同急冷薄帯に対し600-675°Cで1 hの熱処理を行い出現相の変化を調べたとこ

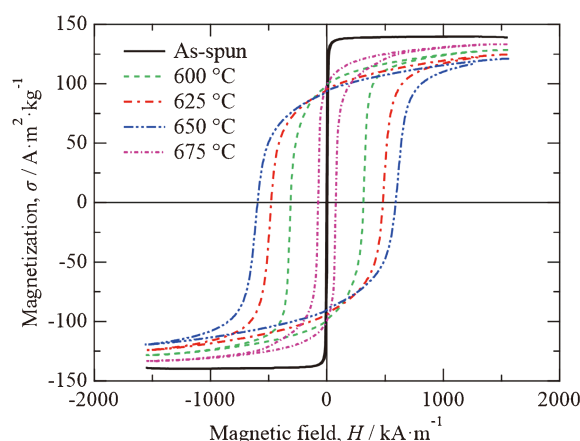


図6 Sm-Fe-Co-Nb-B系急冷薄帯の熱処理に伴う磁化曲線の変化⁽²⁴⁾。(オンラインカラー)

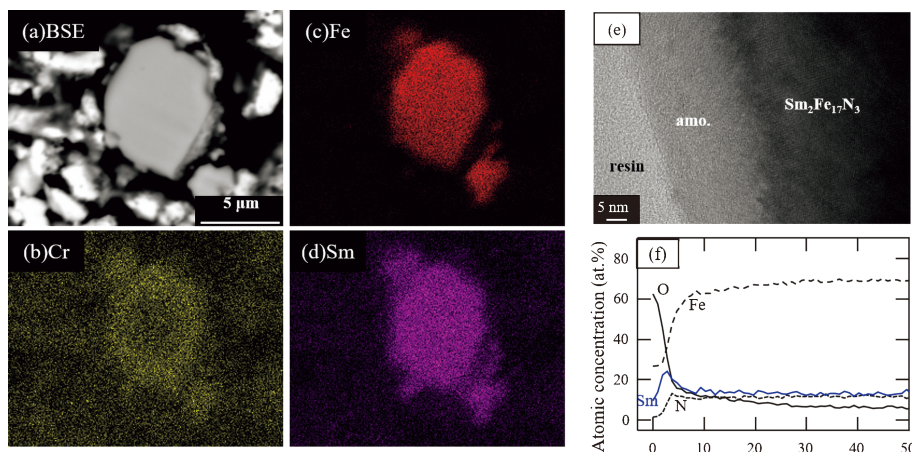


図5 Cr_2O_3 粉末を混合して還元拡散熱処理したSm-Fe-N系粉末断面の(a) SEM像ならびに(b)-(d) 元素マッピング像⁽¹⁹⁾, Sm_2O_3 粉末のみを混合して還元拡散熱処理したSm-Fe-N系粉末表面の(e) TEM像ならびに(f) AESによる組成分析結果⁽²⁰⁾。(オンラインカラー)

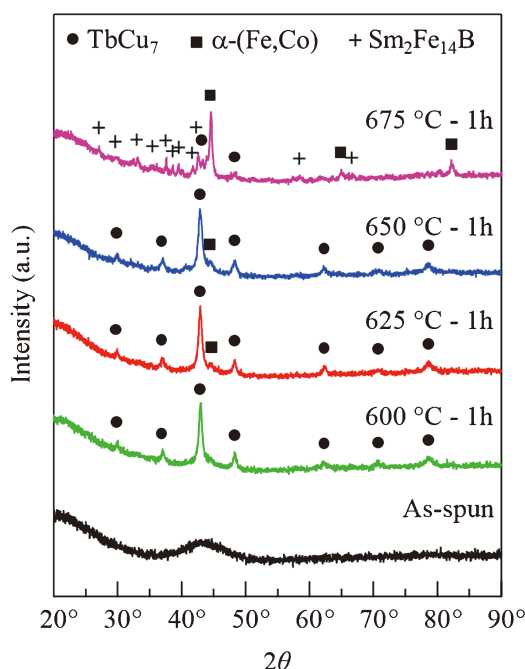


図7 Sm-Fe-Co-Nb-B 系急冷薄帯の熱処理に伴う XRD パターンの変化⁽²⁴⁾。(オンラインカラー)

ろ、600°Cで1 h 熱処理後では TbCu₇ 型 Sm-Fe 相のピークが確認された。さらに、625°C以上ではわずかに α-Fe 相のピークがみられるものの、650°Cまでは TbCu₇ 型相が主相であった。一方、675°Cまで熱処理温度を高めると TbCu₇ 型 Sm-Fe 相のピークは大きく減少し、α-Fe 相と Sm₂Fe₁₄B 相のピークが大きくなったことから、675°Cでは TbCu₇ 型相が分解してしまったことが分かる。以上、図7に示した出現相の変化と図6に示した磁気特性の変化をあわせて考えると、as-spun ではアモルファスであり保磁力は小さかったが、600–650°Cで1 h 熱処理することでハード磁性相である TbCu₇ 型 Sm-Fe 相が形成し保磁力が増大した。ところが、675°Cまで熱処理温度を高めると、TbCu₇ 型相が分解してしまったため保磁力が大きく減少したものと考えられる。

続いて、図6において比較的高い保磁力が得られた625および650°Cで熱処理したときの、磁気特性の熱処理時間依存性を調べた。図8に、625または650°Cで熱処理したときの飽和磁化($\sigma_{1.6}$)および保磁力(H_{cj})の熱処理時間依存性を示した。まず青いマーカーで示した650°Cで熱処理した試料についてみると、熱処理温度が1 h では保磁力が 597 kA·m⁻¹まで増大し、 $\sigma_{1.6}$ は as-spun に比べて低下した。さらに650°Cで3 h 熱処理すると、 $\sigma_{1.6}$ は増加に転じたものの、保磁力は大きく減少してしまった。その理由として、650°Cで3 h 熱処理すると TbCu₇ 型 Sm-Fe 相が α-Fe 相と Sm₂Fe₁₄B 相に分解してしまうためと分かった。したがって、熱処理温度が650°Cの場合は熱処理時間は1 h が最適であり、それ以上熱処理時間を延ばしても保磁力の増大は見込めないと分かった。続いて、図8にて赤いマーカーで示した625°Cで熱処理した試料について、磁気特性の熱処理時間依存性をみてい

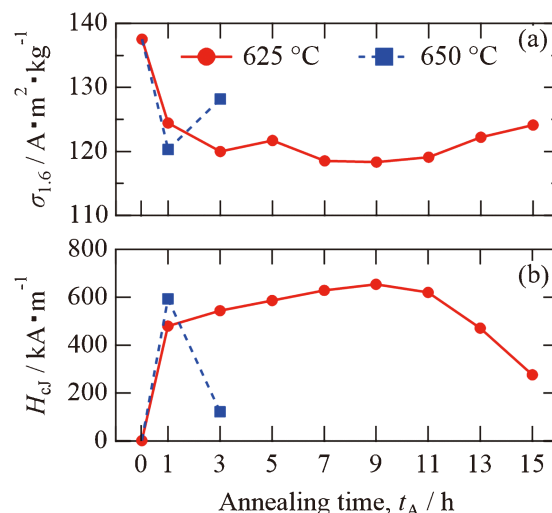


図8 Sm-Fe-Co-Nb-B 系急冷薄帯の磁気特性の625, 650°Cでの熱処理時間依存性⁽²⁴⁾。(オンラインカラー)

く。図8(b)において、as-spun に比べて1 h の熱処理によって保磁力は 479 kA·m⁻¹まで増加しており、逆に $\sigma_{1.6}$ は減少した。これは、上述のように、TbCu₇ 型相の結晶化に伴い保磁力が増加したが、その一方で等方性試料であることから最大印加磁界が 1.6 MA·m⁻¹では十分に飽和しないため、 $\sigma_{1.6}$ は as-spun よりも小さい値になったと考えられる。さらに625°Cで熱処理時間を伸ばしていくと9 h のときに最大の保磁力を示し、その値は 655 kA·m⁻¹という、既報値を上回る値を示した。ところが、熱処理時間を9 h からさらに伸ばすと保磁力は減少傾向に転じた。このとき $\sigma_{1.6}$ は保磁力とは逆の傾向を示し、熱処理時間が9 h まではゆるやかな減少傾向を示すが、それ以上の熱処理時間では増加傾向に転じた。このように熱処理時間を9 h 以上に伸ばすと保磁力が減少し $\sigma_{1.6}$ が増加傾向を示した原因としては、XRDの結果から、9 h よりも長時間熱処理すると Sm-Fe 相が α-Fe 相と Sm₂Fe₁₄B 相に分解してしまうためと分かった。

以上より、Sm-Fe-Co-Nb-B 系急冷薄帯を625°Cで9 h 熱処理することで 655 kA·m⁻¹なる高保磁力を発現した。このとき XRDの結果より9 h 以下の熱処理時間においては TbCu₇ 型 Sm-Fe 相が主相であったものの、図8(b)に示すように保磁力は熱処理時間依存性を示した。出現相は同様であるが保磁力が異なるという結果から、微細組織に違いがあることが示唆される。そこで、625°Cで1または9 h 熱処理した、保磁力の異なる試料について微細組織を調べた。

図9に、Sm-Fe-Co-Nb-B 系急冷薄帯を625°Cで1または9 h 熱処理した試料の TEM 像および制限視野回折(SAD)パターンをそれぞれ示した。図9に示す両試料の明視野像をみると、両試料共に 30–50 nm 程度の微細な結晶粒にて構成されていることが分かる。さらに同サンプルの SAD パターンをみると、1または9 h どちらの時間で熱処理した試料であっても、TbCu₇ 型相に起因するリングパターンを示した。したがって、TEM 観察結果からは625°Cで1または9 h

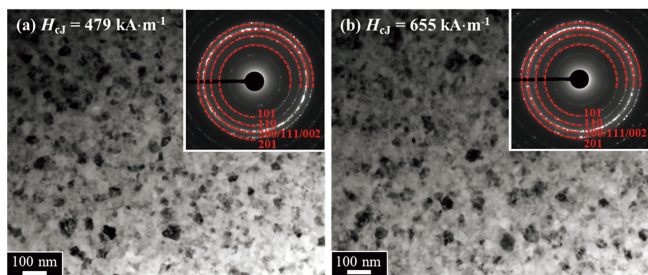


図9 625°Cで1または9 h 熱処理した Sm-Fe-Co-Nb-B 系急冷薄帯の TEM 像および制限視野回折像⁽²⁴⁾。(オンラインカラー)

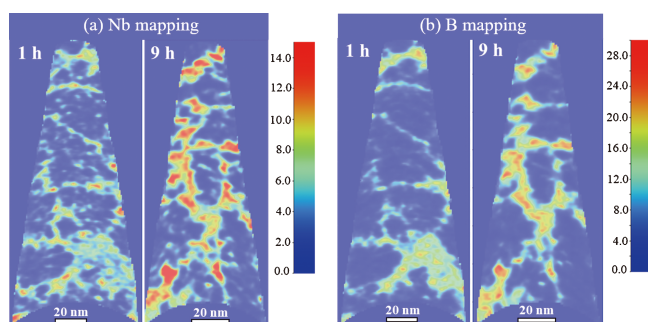


図10 625°Cで1または9 h 熱処理した Sm-Fe-Co-Nb-B 系急冷薄帯の Nb および B の 3DAP 分析像⁽²⁴⁾。(オンラインカラー)

の熱処理に伴う微細組織の明確な違いを見出すことはできなかった。そこで、詳細な元素分布を調べるため、三次元アトムプローブ(3DAP)を用いて分析した。

図10に、Sm-Fe-Co-Nb-B 系急冷薄帯を625°Cで1または9 h 熱処理した試料における、(a)Nb および(b)B のマッピング像をそれぞれ示した。図10の 3DAP 像をみると、熱処理時間が9 h になると1 h に比べて粒界で Nb および B の色が濃くなっており、これら Nb および B が濃化していることが分かる。一方、本論文では詳細は割愛するが、粒界では Sm, Fe および Co の濃度は低下する傾向が見られた。図9の TEM 像および図10の 3DAP の結果を考慮すると、Sm-Fe-Co-Nb-B 系急冷薄帯を625°Cで熱処理すると 30–50 nm サイズの TbCu₇ 型相が結晶化し、それに伴い粒界には Nb および B が濃化し Sm, Fe, Co は減少する。さらに熱処理時間を9 h まで伸ばすと、TbCu₇ 型相の結晶粒径は 30–50 nm と同様であるものの、Nb および B は粒界に一層濃化することが分かった。この 30–50 nm という結晶粒径は単磁区粒径サイズ相当と考えられ、さらに非磁性元素である Nb および B が粒界に濃化し、強磁性元素である Fe, Co が減少することから粒界相は非強磁性となる。そのため、単磁区粒径サイズの TbCu₇ 型微結晶相に対し、さらに非強磁性の粒界相がそれらの磁気的な分断を促進したことで保磁力が増大したものと考えらえる。

このように、Sm-Fe-Co-Nb-B 系急冷薄帯を625°Cで熱処理することで高保磁力が得られたことから、この熱処理した急冷薄帯を用い、樹脂と混合することでボンド磁石を作製

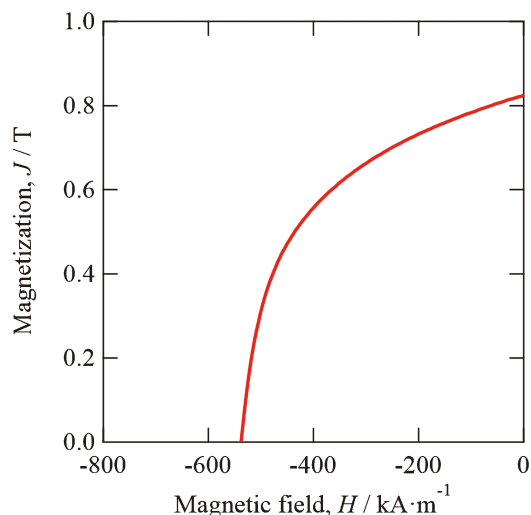


図11 熱処理した Sm-Fe-Co-Nb-B 系急冷薄帯を用いて作製したボンド磁石の減磁曲線⁽²⁴⁾。(オンラインカラー)

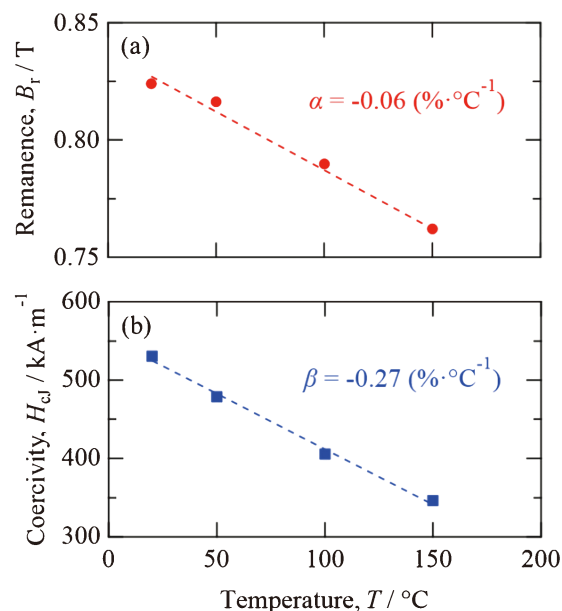


図12 熱処理した Sm-Fe-Co-Nb-B 系急冷薄帯を用いて作製したボンド磁石の B_r および H_{cJ} の温度依存性と、それぞれの温度係数 (α, β)⁽²⁴⁾。(オンラインカラー)

し、その磁気特性を調べた。図11に、625°Cで熱処理した Sm-Fe-Co-Nb-B 系急冷薄帯を用いて作製した樹脂ボンド磁石の減磁曲線を示し、さらに図12にこのボンド磁石の残留磁束密度(B_r)および保磁力の温度依存性と温度係数を示した。図11より $B_r = 0.82$ T, $H_{cJ} = 538$ kA·m⁻¹ であり、これは Nd-Fe-B 系の等方性樹脂ボンド磁石の磁気特性と同等の特性であった⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾。さらに今回作製した Sm-Fe-Co-Nb-B 系合金を用いたボンド磁石においては、 B_r の温度係数(α)は $-0.06\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$, H_{cJ} の温度係数(β)は $-0.27\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ であり、これは Nd-Fe-B 系等方性樹脂ボンド磁石の α, β と比較して良好であった⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾。したがって、本研究で得られた Sm-Fe-Co-Nb-B 系ボンド磁石は、Nd-Fe-B 系ボンド磁石

よりも高温での磁気特性に優れていることが明らかとなった。

以上より、本研究では熱処理プロセスを最適化することで、これまでの報告値を上回る TbCu₇ 型 Sm-Fe-Co-Nb-B 系合金の高保磁力化を実現した。さらに、その粉末を用いて作製した樹脂ボンド磁石において、Nd-Fe-B 系ボンド磁石と同等の磁気特性が得られ、Nd-Fe-B 系ボンド磁石よりも熱安定性に優れることが明らかとなった。このように TbCu₇ 型 Sm-Fe 系合金は優れたポテンシャルを有する材料であり、現在、さらなる磁気特性の向上を目指して研究を進めている。

本研究の遂行にあたり多大なご協力を頂きました、住友金属鉱山(株)・米山幸伸様、石川 尚様、(株)東芝・桜田新哉様に厚く御礼申し上げます。

また本研究の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)委託事業「次世代自動車向け高効率モータ用磁性材料技術開発/新規高性能磁石材料に関する検討」ならびに「部素材の代替・使用量削減に資する技術開発・実証事業」の支援の下で行われました。

文 献

- (1) J. M. D. Coey and H. Sun: J. Magn. Magn. Mater., **87**(1990), L251-254.
- (2) T. Iriyama, K. Kobayashi, N. Imaoka and T. Fukuda: IEEE Trans. Magn., **28**(1992), 2326-2331.
- (3) M. Katter, J. Wecker and L. Schultz: J. Appl. Phys., **70**(1991), 3188-3196.
- (4) S. Sakurada, A. Tsutai, T. Hirai, Y. Yanagida, M. Sahashi, S. Abe and T. Kaneko: J. Appl. Phys., **79**(1996), 4611-4613.
- (5) S. Sakurada, A. Tsutai and T. Arai: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall., **50**(2003), 626-632.
- (6) A. Kawamoto, T. Ishikawa, S. Yasuda, K. Takeya, K. Ishizaka, T. Iseki and K. Ohmori: IEEE Trans Magn., **35**(1999), 3322-3324.
- (7) 久米道也: BM NEWS, **23**(2000), 34-37.
- (8) T. Ishikawa, T. Iseki, K. Yokosawa, K. Watanabe and K. Ohmori: IEEJ Trans. FM, **124**(2004), 881-886.
- (9) S. Tada, T. Tomimoto and M. Kume: Proc. 22nd Int. Workshop RE Perm. Magnets and Appl., Nagasaki, Japan, (2012), 48-53.
- (10) Y. Hirayama, A. K. Panda, T. Ohkubo and K. Hono: Scr. Mater., **120**(2016), 27-30.
- (11) S. Okada, K. Suzuki, E. Node, K. Takagi, K. Ozaki and Y. Enokido: J Alloys Compd., **695**(2017), 1617-1623.
- (12) 前原 永, 冨本高弘, 久米道也: 粉体粉末冶金協会2016年秋季大会概要集, (2016), 22.
- (13) 松浦昌志, 鈴木志歩, 山本邦子, 手束展規, 杉本 諭: 粉体および粉末冶金, **67**(2020), 682-687.
- (14) M. Endoh, M. Iwata and M. Tokunaga: J. Appl. Phys., **70**(1991), 6030-6032.
- (15) S. Sugimoto, H. Nakamura, M. Okada and M. Homma: Proc. 12th Int. Workshop RE Perm. Magnets and Appl., (1992), 218-226.
- (16) N. Imaoka, T. Iriyama, S. Itoh, A. Okamoto and T. Katsumata: J. Alloy. Compd., **222**(1995), 73-77.
- (17) N. Imaoka, A. Okamoto, T. Ohsuna, K. Hiraga and M. Motokawa: J. Magn. Soc. Jpn., **22**(1998), 353-356.
- (18) M. Matsuura, K. Yarimizu, K. Osawa, N. Tezuka, S. Sugimoto, T. Ishikawa and Y. Yoneyama: J. Magn. Magn. Mater., **471**(2019), 310-314.
- (19) 松田瑠香, 鎌水啓介, 松浦昌志, 手束展規, 杉本 諭, 石川 尚, 米山幸伸: 粉体および粉末冶金, **66**(2019), 116-121.
- (20) R. Matsuda, M. Matsuura, N. Tezuka, S. Sugimoto, T. Ishikawa and Y. Yoneyama: Mater. Trans., **61**(2020), 2201-2207.
- (21) 松浦昌志, 松田瑠香, 手束展規, 杉本 諭, 石川 尚, 米山幸伸: 電気学会論文誌 A, **142**(2022), 335-340.
- (22) M. Mochizuki, M. Shimizu, M. Murakawa and S. Tanigawa: Proceedings of the Seventeenth International Workshop on Rare Earth Magnets and Their Applications, Newark, Delaware, USA (2002), 401-408.
- (23) 望月光明, 清水径久, 村川政男, 谷川茂穂: 粉体および粉末冶金, **50**(2003), 22-27.
- (24) N. Kurokawa, M. Matsuura, S. Sakurada and S. Sugimoto: J. Magn. Magn. Mater., **556**(2022), 1-9.
- (25) N. F. Mehr, S. Behrangi, M. Ahmadi and A. Kianvash: Indian J. Phys., **95**(2021), 2001-2008.
- (26) D. N. Brown, Z. Chen, P. Guschl and P. Campbell: J. Magn. Magn. Mater., **303**(2006), e371-e374.



松浦昌志



杉本 諭

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
2012年3月 東北大学大学院工学研究科 博士後期
課程修了
2012年4月-2020年3月 同助教
2020年4月-現在 同講師
専門分野: 磁性材料
◎磁性材料開発, 永久磁石材料の高特性化に関する研究に従事。
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
1984年3月 東北大学大学院工学研究科 博士前期
課程修了
1984年3月-1992年3月 同助手
1992年4月-2006年3月 同助教授
2006年4月-現在 同教授
専門分野: 磁性材料
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★