

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月14日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06715

研究課題名(和文) 粒界の精密制御によるSm-Fe-N焼結磁石の高保磁力化

研究課題名(英文) Enhancement in coercivity of Sm-Fe-N sintered magnet by precise control of grain boundary

研究代表者

山口 渡 (Yamaguchi, Wataru)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員

研究者番号：30292775

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：乾式薄膜プロセスを応用した粉末コーティング装置を、独自に開発した低酸素粉末冶金システムに組み込んだ。これを用いて、表面に酸化膜のないSm₂Fe₁₇N₃磁石粉末を作製し、その清浄表面に直接、均一な異種材料のナノ被膜を形成する技術を確立した。成膜法にアークプラズマ蒸着法およびスパッタ法を採用し、いくつかの非磁性単体金属を低酸素Sm₂Fe₁₇N₃粉末にコーティングしたところ、成膜粒子のエネルギーが低く、磁性相への損傷が少ないスパッタ法の方が、いずれの元素の場合にも保磁力改善効果が高いことが分かった。スパッタ法により20元素の被覆実験を行い、保磁力改善効果を俯瞰する基礎データを整備した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により期待される直接の成果は、Sm₂Fe₁₇N₃磁石に重希土類フリーの本格的な耐熱高性能磁石材料としての地位を与えることである。しかし、より一般的な意義は、高度に制御された雰囲気下で、ナノレベルで粉末表面の改質を行う技術を提供することだと言える。磁石材料の保磁力発現機構は、現在も完全には明らかにされておらず、精力的に研究が進められている分野であるが、粒界特性が重要な役割を果たしていることは疑いのないところである。それを自在にチューニングする方法論の確立は、磁石材料開発に大きなブレークスルーをもたらすものと期待される。

研究成果の概要(英文)：Powder coating apparatus using a dry thin film process is incorporated into a low oxygen powder metallurgy system. A powder coating process to form a uniform film of other materials directly on the clean surface of magnet powder was established by using the system. Arc plasma deposition method and sputtering method are adopted as film forming technique to coat Sm₂Fe₁₇N₃ powder with some nonmagnetic metals. It was demonstrated that the sputtering, which has lower energy of deposited particles, has better effects on coercivity improvement for all the elements. The coating experiment for 20 elements was conducted by the sputtering method, and basic data on the coercivity improvement effect was obtained.

研究分野：ナノ材料工学

キーワード：粉末コーティング 低酸素プロセス 保磁力 粒界制御

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

現在の高性能磁石の市場は $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の独壇場であるが、この材料はキュリー温度が低いため高温での性能低下が著しいという弱点がある。これに対して、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ はキュリー点が 160 も高く高温での性能低下が少ない上、保磁力の理論的上限值となる異方性磁界は $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の約 3 倍と、非常に優れた物性を持っている。しかし、焼結に伴う保磁力低下が著しいことから、焼結磁石としての実用化が実現してこなかった。

研究代表者の所属グループでは、この保磁力低下の原因が表面酸化膜と磁性相の間の反応にあることを突き止め、独自の低酸素プロセスを用いることで、保磁力低下のない焼結を実現した。一方、Zn や Sn などをバインダーとして $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ を固化すると、保磁力が上昇することが以前から知られていたが、従来の報告は全て表面酸化膜を有した $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粉末に関するもので、磁性相に酸化膜を介さず直接磁性相と Zn や Sn などを接触させた場合の効果については未知であった。

2. 研究の目的

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の潜在的なポテンシャルを引き出し、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁石に匹敵、もしくは特に高温においてそれを凌駕する性能を実現することを目的とする。プロセスの低酸素化により保磁力低下を抑制した上、表面酸化膜のない $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粉末に非磁性材料のナノ被膜を形成することで粒界特性をチューニングし、さらに保磁力を向上させる。

3. 研究の方法

粉末作製から焼結に至る全行程を低酸素下で行う独自の低酸素粉末冶金システムに、粉末表面へのナノ被膜形成装置を組み込む。粒界改質相を粉末にコーティングすることで、高保磁力化を実現する。非磁性材料のコーティングは全体として磁石を希釈することになり、磁化低下につながるため、薄膜技術を応用したコーティング法により平均膜厚を数 nm 程度に抑えながら均一な被膜形成を実現する。

低酸素 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 微粉末は、高純度 N_2 ガスを満たしたグローブボックス内で、粗粉（平均粒径 $25\ \mu\text{m}$ ）を気流旋回式ジェットミルを用いて粉砕することにより作製した。グローブボックス内の酸素濃度は不活性ガス精製装置により常に 1 ppm 以下に保たれるようにした。粉砕前の粗粉は市販の製品で表面酸化膜を有しているが、粉砕により新たに作られた新生表面は酸素に触れない。表面積が飛躍的に増加することにより、全表面に対する酸化された部分の割合は数パーセントの桁まで下がる。

低酸素粉末は低酸素雰囲気を保ったままコーティング装置に移動させた。コーティング装置の成膜室のベース圧力は 5×10^{-4} Pa 程度である。成膜室には、図 1 に示すような自動粉末攪拌機構が設置されている。粉末容器は回転導入端子を通してステップモーターに接続されており、鉛直軸の周りに回転するようになっている。粉末容器にはスクレイパーおよびスタンパーと呼ばれる 2 種類の攪拌棒が差し込まれている。スクレイパーはチャンバーに固定されているため、容器が回転すると粉末をかき分ける役割を果たす。スタンパーは上下動を繰り返し、粉末の凝集体を解砕する役割を果たす。成膜手法にはアークプラズマ蒸着 (APD) 法または DC マグネトロンスパッタリング法を用い、成膜中に自動粉末攪拌機構を動作させることにより、均一な被覆相を形成した。

4. 研究成果

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 磁石粉末の表面へ非磁性金属のナノ被膜形成を試みた。ナノ被膜の膜厚や均一性、表面化学状態について、走査電子顕微鏡 (SEM) や X 線光電子分光法 (XPS) により分析した。さらに磁石粉末の凝集体内部への成膜の可否について検討するため、成膜後の凝集体断面のエネルギー分散型蛍光 X 線分析 (EDS) を行った。

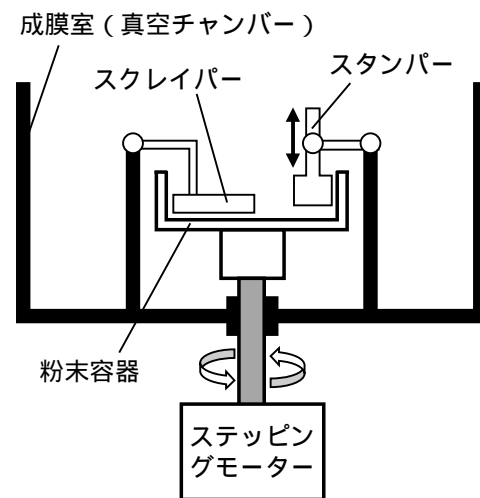


図1: 自動粉末攪拌機構の模式図

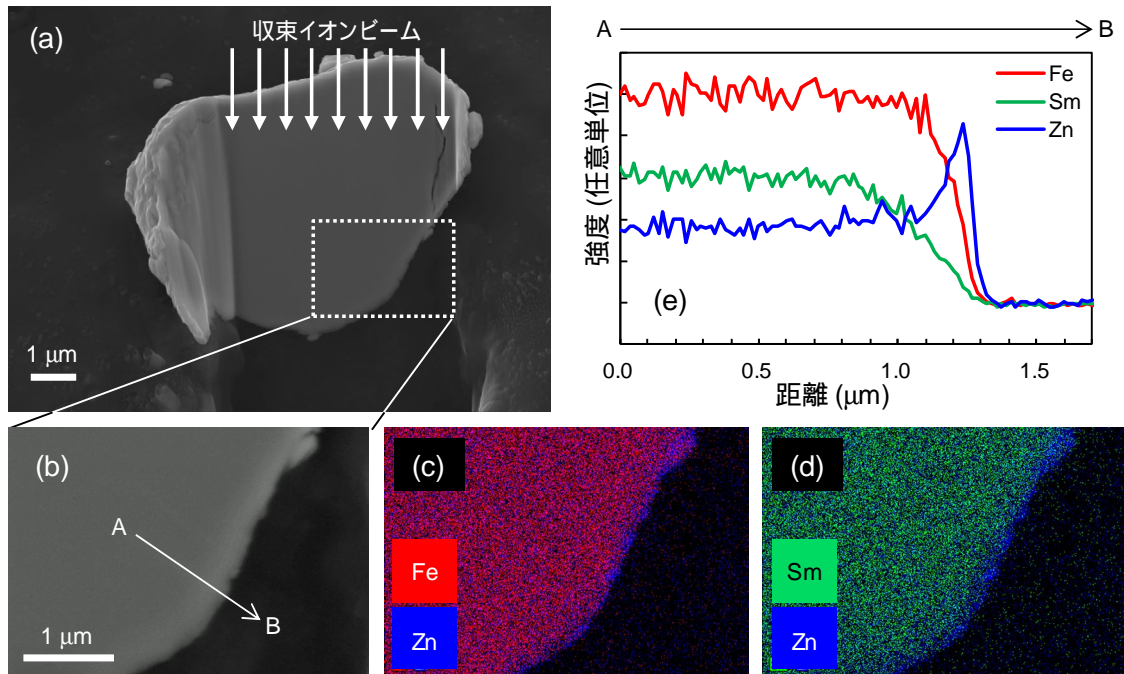


図2: Znを被覆した $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粒子のEDS分析結果。(a) 収束イオンビーム (FIB) により断面を形成したZnを被覆粒子のSEM像。(b) 断面SEM像の端部の拡大図。(a)中に点線の長方形で示した範囲に対応。(c) FeとZnのEDSマッピング像。(b)と同じ範囲に対応。(d) SmとZnのEDSマッピング像。(e) (b)中の矢印A-Bに沿ったFe、Sm、ZnのEDS線分析結果。

図2にAPD法によりZnを被覆した $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粒子のSEM-EDS分析の結果を示す。(e)に示すEDS線分析により得られたFe、Sm、Znの濃度プロファイルによると、粒子内部から表面を横切るところで、FeとSmの強度は単調に減少してゼロになるが、Znの強度は鋭いピークを示す。SEM像中の至るところで同様のプロファイルが得られ、(c)、(d)に示すマッピング像でもZnが端部に均一に存在することが見て取れる。このことから、Znが連続した被膜を形成していることが確認できた。以上は孤立した1個の粒子に対する結果であるが、磁石粒子の多くは凝集体を形成している。凝集体内部の粒子にもZnが被覆されているかどうかを調べるため、凝集体をまるごとFIBにより切断し、断面のEDSマッピング分析を行った。その結果、内部の粒子もひとつひとつがZnに覆われていることが確認された。これは、凝集体の構成粒子が攪拌中絶えず入れ替わっているためと推察される。

XPSによる表面分析結果からは、Znを成膜した粉末の最表面は、基本的にZnによって占められ、SmやFeはほとんど検出されないことがわかった。この結果も、粒子表面がZn被膜によってほぼ隙間なく覆われていることを示唆しており、SEM-EDXの結果と一致する。

図3はZn被覆 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粉末の表面をArスパッタによりエッチングしながらFe $2p_{3/2}$ 準位の光電子スペクトル変化を追跡した結果である。Arスパッタが進行するにつれスペクトルは図の下から上へ変遷する。(a)は大気暴露して表面に酸化膜が形成された $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粉末へ被覆した結果、(b)は表面酸化膜のない粉末へ被覆した結果である。(a)ではまず710 eV付近に幅の広いピークが現れて成長する。しかしエッチングが進むにつれ、このピークは再び小さくなり、これと入れ替わるように707 eVに鋭いピークが立ち上がる。前者は鉄の酸化相、後者は金属相に対応している。(b)では、酸化相に対応するピークがほとんど検出されず、Arスパッタの初期から金属相のピークが成長する。このことは、酸化膜を介さない直接のZnコーティングが実現していることを示している。

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 磁石粉末への均一なナノ被膜形成ができることを確認したので、次に

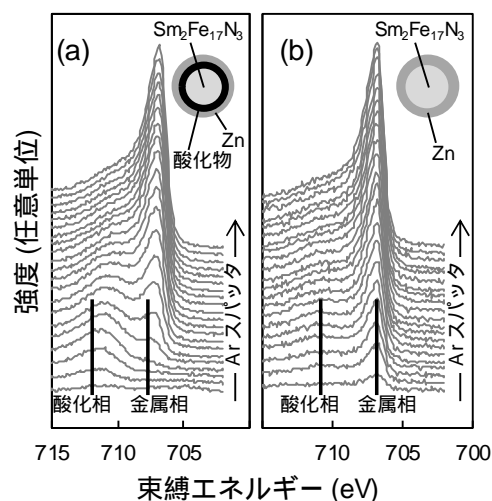


図3: Zn被覆した $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粉末のFe $2p_{3/2}$ X線光電子スペクトル。Arスパッタに伴うスペクトルの変遷を示す。(a) 表面酸化膜のある粉末および(b) 表面酸化膜のない粉末にそれぞれZn被覆した場合の結果。Arスパッタに伴い、それぞれの図中で下から上へ光電子スペクトルが変化する。

その技術を用いて、表面酸化膜のない $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粉末に様々な非磁性金属をコーティングし、その前後での保磁力の変化について調べた。保磁力の評価には振動試料式磁力計 (VSM) を用い、簡略化のため、焼結体ではなく粉末を樹脂に埋め込んだボンド磁石を評価した。まず成膜手法としてアークプラズマ蒸着法を採用し、かねてより保磁力向上効果が報告されている Zn をコーティングし熱処理を施した結果を図 4(a) に示す。期待に反して全体的に磁気特性が未コート粉末よりも劣化した。この際 α -Fe が生成しており、Zn コート量の増加に伴い α -Fe も増加することが XRD 測定により明らかになった。Zn コート粉末の断面 TEM/STEM 観察、電子回折および EDX 分析により、粒子表面から深さ数十 nm の範囲にわたって、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 相がナノ結晶 (あるいは非晶質) 化していることがわかった。またこの領域に Zn が拡散、浸透していることがわかった。

これらの分析結果を踏まえ、上記の保磁力低下や α -Fe 析出等の減少は、Zn との化学的相互作用により引き起こされたものではなく、APD 法に特有の高エネルギー成膜粒子による磁性相の損傷であると推測した。そこで、成膜手法をエネルギー密度が 1 桁以上低い DC マグネトロンスパッタリング法に置き換えると、保磁力は大幅に上昇した。被覆材料として Zn、Ti、Al の 3 元素を対象とし、APD 法とスパッタ法の比較を行った結果を図 4 にまとめた。(a) と (b) は Zn、(c) と (d) は Ti、(e) と (f) は Al の結果で、(a)、(c)、(e) には APD 法を、(b)、(d)、(f) にはスパッタ法を用いた。破線はコーティング前の、実線はコーティング後の減磁曲線を示している。用いた原料粉はそれぞれ異なるので、比較を容易にするため、横軸を原料粉の保磁力の値で、縦軸を原料粉の 9 T における磁気分極の値で、それぞれ規格化した。いずれの元素においても、スパッタ法によるコート粉で保磁力が原料粉を上回った。一方、APD 法による粉末は、いずれもスパッタ法による粉末よりも保磁力の上昇率が低かった。特に Zn では保磁力の他に磁気分極や角形性にも顕著な劣化が見られ、Ti の場合には保磁力が原料粉を下回った。

以上の結果を踏まえ、以後はスパッタ法を用いることとし、非磁性金属 20 元素について $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粉末へのコーティング実験を行い、保磁力改善効果を俯瞰する基礎データを整備した。その結果を踏まえて被膜形成による保磁力増減機構の解明を進めるとともに、得られた知見をヒントに $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の潜在力を引き出す被膜材料の探索に取り組んだ。

対象とした 20 元素のうち Bi を唯一の例外とする 19 元素について、膜厚数 nm 程度のナノ被膜を形成した時点で、磁石粉末の保磁力上昇が観測された。上昇幅は元素により異なるものの、上昇するという点では一致していることから、この現象には非化学的な単一の機構がはたらいっているものと推測される。一方、被膜形成後にアルゴン中で 500 の熱処理を施すと、保磁力はさらに上昇するもの、被膜形成直後よりは低下するが原料粉よりは高い値にとどまるもの、原料粉よりも低い値にまで低下するもの、などいくつかのパターンをとって変化した。熱処理後の挙動は元素種に大きく依存することから、その機構は各論的かつ複合的で、化学反応を伴うものも含まれると推測される。

単体元素で最も保磁力上昇効果が高かったのは Zn であり、前記の熱処理が保磁力上昇を促進するタイプに属する。被覆量や熱処理温度の最適化により、原料粉の約 1.7 倍まで保磁力を上昇させることができた。また、Zn 被覆 Sm-Fe-N 粉末の表面における反応や各元素の化学状態について分析を進めた結果、被膜材料の Zn は熱処理温度以下で主相の Sm-Fe-N と反応し、いくつかの合金あるいは化合物相を形成することがわかった。このうちで保磁力上昇に寄与する物質相を特定し、その機能を明らかにするとともに、その知見をより効果の高い被膜材料の設計に活かすことは今後の課題である。

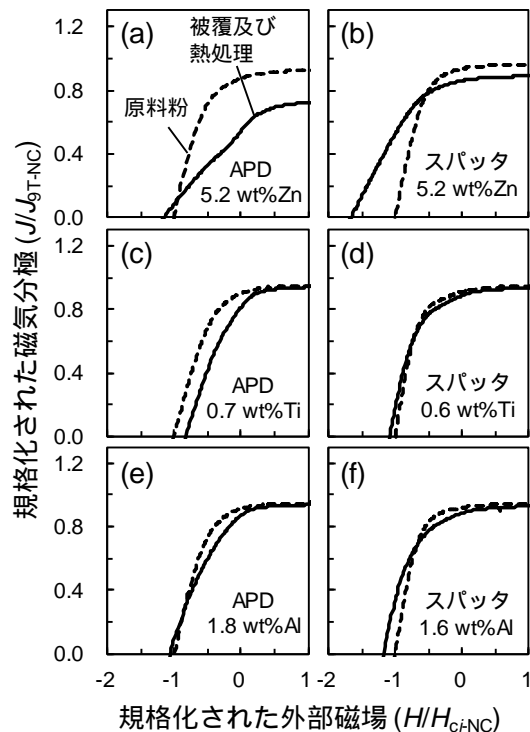


図4: Zn、Ti、Alを被覆する前後における $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粉末の磁気特性。破線は被覆前、実線は被覆および500°C、2分間の熱処理後の特性をそれぞれ表す。横軸は被覆前の粉末の保磁力で、縦軸は被覆前の粉末の90 kOeにおける磁化の値で、それぞれ規格化されている。(a)と(b)はZn、(c)と(d)はTi、(e)と(f)はAlによる被覆結果。(a)、(c)、(e)ではAPD法を、(b)、(d)、(f)ではスパッタ法を用いた。

〔雑誌論文〕(計1件)

山口 渡、曾田 力央、高木 健太、Role of Surface Iron Oxides in Coercivity Deterioration of Sm₂Fe₁₇N₃ Magnet Associated with Low Temperature Sintering、Materials Transactions、査読有、60 巻、2019 年、479-483、doi:10.2320/matertrans.M2018358

〔学会発表〕(計7件)

山口 渡、曾田 力央、荒川 希、高木 健太、Coating low-oxygen Sm₂Fe₁₇N₃ magnet powders with nonmagnetic metal elements by using DC magnetron sputtering method、2019 Joint MMM-Intermag Conference、2019 年

山口 渡、荒川 希、曾田 力央、高木 健太、低酸素 Sm₂Fe₁₇N₃ 磁粉への非磁性金属のスパッタコーティング、日本金属学会 2018 年秋期講演大会、2018 年

山口 渡、曾田 力央、荒川 希、高木 健太、低酸素 Sm₂Fe₁₇N₃ 粉末への非磁性金属コーティングと保磁力への影響、粉体粉末冶金協会平成 30 年度春季大会、2018 年

山口 渡、荒川 希、神野 美穂、曾田 力央、高木 健太、尾崎 公洋、粒界制御を目的とした Sm-Fe-N 磁石粉末への非磁性ナノ被膜の形成、粉体粉末冶金協会平成 29 年度春季大会、2017 年

山口 渡、曾田 力央、神野 美穂、高木 健太、尾崎 公洋、アークプラズマ蒸着法による Sm-Fe-N 磁石粉末への非磁性金属コーティング、日本金属学会 2016 年秋期講演大会、2016 年

山口 渡、曾田 力央、神野 美穂、高木 健太、尾崎 公洋、Surface Analysis using X-ray Photoelectron Spectroscopy of Sm₂Fe₁₇N₃ Magnet Powder Prepared by a Low-oxygen Milling Process、REPM2016、2016 年

山口 渡、曾田 力央、神野 美穂、高木 健太、尾崎 公洋、Sm₂Fe₁₇N₃ 磁石粉末の非磁性金属コーティング、粉体粉末冶金協会平成 28 年度春季大会、2016 年

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。