

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 8 月 29 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K18246

研究課題名(和文) ナノセル状組織の回転制御による異方性Sm-Fe-Mn-N磁粉の開発

研究課題名(英文) Development of anisotropic Sm-Fe-Mn-N magnet powder by controlling the rotation of nano-cell structure

研究代表者

細川 明秀 (Hosokawa, Akihideo)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・磁性粉末冶金研究センター・研究員

研究者番号：10748461

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：Sm-Fe-N磁粉は、一般的には粉末粒径を微細化する事で高保磁力を得る。一方で、Sm-Fe-N粉末を過窒化する事で粒子内部に微細なナノセル状組織が形成し保磁力が高まる事も知られているが、過窒化中に結晶セルが回転し粉末が等方的になるという問題がある。本研究ではこの過窒化によるナノセル状組織の生成機構をマルチスケール組織解析を駆使して解明し、結晶セルが回転している領域はごく限られた領域で起きる現象で、多くの部分では結晶セルは配向したまま回転しない事を明らかにした。この研究により、結晶セルの回転制御よりも粉末粒子内部の組織の均一化に注力した組織制御が高特性化に有効である事を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：It is known that the refinement of particle size is effective in improving coercivity of Sm-Fe-N magnet powder. By contrast, it is also known that high coercivity can be obtained by overnitridation that introduces a unique microstructure made of amorphous and nanocrystalline cells. This highly coercive magnet powder unfortunately becomes isotropic and exhibits poor squareness, which has been ascribed to the random crystallographic orientations of the cells. In this study, detailed multi-scale electron microscopy was performed to clarify the formation mechanism of those fine microstructure. The results demonstrated that the microstructure inside a particle is highly heterogeneous, and that the orientations of the nanocrystalline cells are aligned meaning that the statement that the cells rotate during overnitridation seems to be wrong. To improve the property and squareness, it would be effective to improve the homogeneity in microstructure inside the individual overnitridated particles.

研究分野：組織制御

キーワード：永久磁石 窒化 TEM SEM EBSD 集合組織

### 1. 研究開始当初の背景

近年、ハイブリッド自動車や電気自動車、風力発電用タービンなどのモーター部分で使われる永久磁石の使用量が増加している。現在最も広く利用されている Nd-Fe-B 磁石は三元系のままでは熱減磁による性能劣化が避けられず、Dy という極めて稀少な元素が添加されている。Sm-Fe-N 磁石は原料粉末の状態であれば Nd-Fe-B 磁石に匹敵する性能を有し、Dy のような稀少元素を添加せずとも高温での磁気特性に優れる事から古くから注目を集めてきた。Sm-Fe-N が潜在的に有する保磁力を十分に引き出すためには、粉末粒子サイズを微細化するという手法を取る事が一般的である。これに対し、Sm-Fe-N 磁石の粗粉を過窒化する事で粒子内部にアモルファス壁に囲まれた非常に微細な結晶セル(=ナノセル状組織)が生成し、結果として微粉化する事なく保磁力を高める事ができる事も知られている。しかしながら、この方法で得られる磁粉は角型性が悪く、磁気特性も等方的に振る舞うという欠点がある。これは結晶セルが過窒化により回転する事で配向性が低下するためと考えられていた。これを解決するためには、結晶セルの高配向化を目指したプロセスを開発する必要があると考えられた。

### 2. 研究の目的

本研究では、過窒化による結晶セル相の回転機構を解明するとともに、この現象を利用した強加工処理による結晶方位配向技術を開発し、これまでにない異方性ナノ構造磁粉の合成法を提案することを目的とする。

### 3. 研究の方法

本研究ではまず過窒化中の結晶回転のメカニズムを調べるため、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  合金の粗粉(平均粒径 29  $\mu\text{m}$ )を様々な条件で過窒化する事で窒素量  $x$  が異なる種々の  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  過窒化粉末を作製し、走査型電子顕微鏡 (SEM) や透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて組織観察を行うとともに、磁気特性の評価を VSM 法により行った。また、Mn フリーの Sm-Fe-N 系ではナノセル状組織ができていても保磁力はあまり高くない事が知られているため、Mn を添加した系についても並行して研究を進めた。

### 4. 研究成果

過窒化した  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  粉末の X 線回折の結果では、窒素量  $x$  が 3 を超えて 4 程度までは  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  構造に由来するピークがシャープに見られるのに対し、 $x$  が 5 を超えると次第にピーク強度が著しく低下しやがてブロードになった。非常に微細な結晶サイズもしくは非晶質相の生成が示唆される。

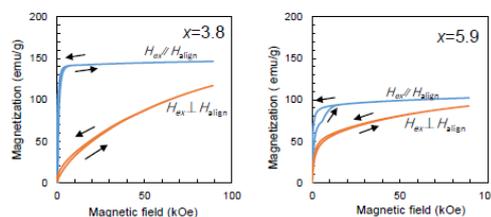


図1 過窒化した磁粉の磁化曲線

過窒化粉末を樹脂に埋めて磁場配向し、磁化曲線を測定した結果を図 1 に示す。ここでは配向軸に平行な方向(容易軸)に磁場をかけて測定した磁化曲線と、垂直な方向(困難軸)に磁場を与えて測定した磁化曲線を示してい

る。窒素量  $x$  が低い時は比較的大きな異方性(ここでは容易軸と困難軸の磁化挙動の差異)が見られるのに対し、 $x$  が高い試料ではより等方的に振る舞うと同時に飽和磁化が低下する事が確認できる。この時測定した各種粉末の代表的な磁気特性値を表 1 にまとめた。窒素量  $x$  の増加とともに飽和磁化は低下する一方で、保磁力は少し増加する傾向が見られた。また、角型比( $H_k/H_{cj}$ )もいずれの試料においても極めて低い数値となっている事がわかった。ここまでは文献に報告されている内容にほぼ一致する。

表 1 過窒化した磁粉の磁気特性まとめ

Sample ID	Saturation magnetization (emu/g) @2T	Coercivity (Oe)	$H_k/H_{cj}$
#3 ( $x=4.0$ )	145	403	0.12
#4 ( $x=4.1$ )	143	383	0.12
#7 ( $x=4.7$ )	122	944	0.15
#8 ( $x=5.0$ )	91	972	0.10
#9 ( $x=5.5$ )	102	1067	0.19
#10 ( $x=5.9$ )	95	1091	0.04

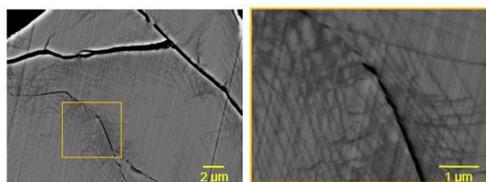


図 2 過窒化した磁粉( $x=4.7$ )の反射電子像

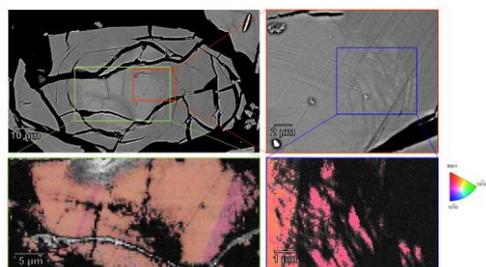


図 3 過窒化した磁粉( $x=5.9$ )の反射電子像と結晶方位マッピング像

このような挙動を示す粉末粒子の内部組織について詳細に観察すると意外な事実が明らか

になってきた。過窒化した粒子を樹脂に埋めて研磨し、粒子の断面を SEM 反射電子(BSE)検出器を使って 3 mm 程度という非常に小さいワーキングディスタンス(WD)で観察したところ、図 2 に示すような縞状組織が観察された。なお、10 mm 程度の WD で BSE 像を観察した時は研磨された平滑な面が観察されるだけでこのような組織は全く見えなかった。一般に、WD を小さくして BSE 像を観察すると、原子番号によるコントラスト(Z コントラスト)よりも結晶組成によるコントラスト(チャンネルリングコントラスト)が像に寄与する割合が高くなると言われている。そのため、BSE 像に見られる縞状組織や粒子外周部の暗いコントラストの領域は①窒素が濃化した領域か②チャンネルリングコントラストで見えている転位セルの両方の可能性があり像からだけでは判断できない。

転位セルであれば、セル間に方位差が出て来るはずなので、電子線後方散乱回折(EBSD)を用いて方位マッピングを行った結果が図 3 である。この結果によれば、粒子中央部の明るいコントラストの部分ではほぼ単結晶になっており、外周部の暗いコントラスト部分では EBSD では指数付できないほど微細化もしくは非晶質化している事がわかった。さらに高倍率で、縞々状コントラストが見えている領域において同様の解析を行うと、縞状組織の暗い部分は粒子外周部と同じように指数付できない領域となる一方で、明るい部分は縞を超えても同じ方位になっている事がわかった。この事は、BSE 像で見られる暗いコントラストの縞状組織は転位とは関係がない可能性が高い事を示唆している。

さらに高倍での観察を行うために、図 4 に

示すように、BSE像で暗いコントラストが支配的な領域(領域 A)と縞状組織が支配的な領域(領域 B)から収束イオンビーム(FIB)により切り出した微小サンプルを TEM 観察した。

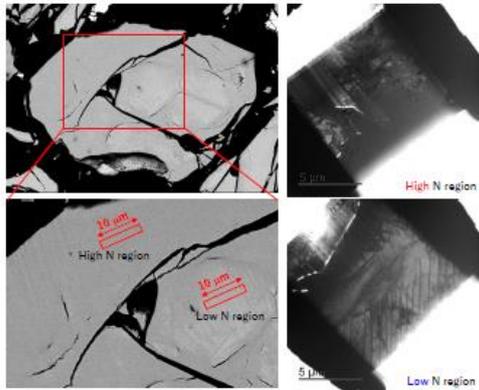


図 4 過窒化した磁粉(x=5.9)の反射電子像と TEM 観察視野

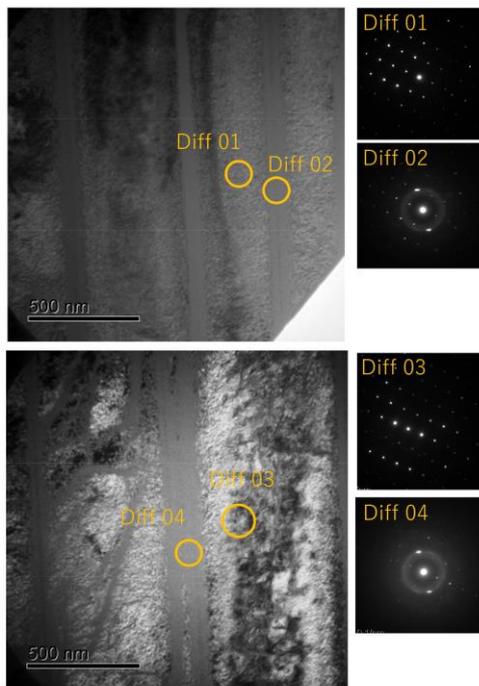


図 5 アモルファス壁を挟んだ領域の TEM 像と結晶相は同一方位であることを示す回折図形

領域 B の微小サンプルにおいて、2つの視野で撮影した TEM 像と対応する電子線回折図形を図 5 に示す。なお、粉末粒子は表面側か

ら窒化されていくため、粒子外周部に行くほど局所窒素量が高く、中央部では低めになる傾向がある。このため領域 A は高窒素領域、領域 B は低窒素領域という事もできる。これを踏まえると、高窒素な領域 A は TEM 写真においても暗いコントラストが大部分を示しており(図 4 右上)、その中は電子線回折とエネルギー分散 X 線分光(EDX)による解析で窒素が濃化したアモルファス相である事がわかった。また、低窒素な領域 B では BSE 像で見られた縞状組織がより高倍で観察され、同様に電子線回折と EDX で暗い縞状組織は窒素が濃化したアモルファス相である事が確認された。このようなアモルファス相は粒子内部に微細にネットワーク状に結晶セルを取り囲む事でいわゆるナノセル状組織が形成し、これが過窒化した磁粉の保磁力向上に寄与していると考えられる。もうひとつ着目すべき点は図 5 の回折図形である。図 5 中の TEM 像は領域 B の 1 個の同一 TEM 試料から撮影された明視野像であるが、アモルファスのセル壁を挟んだ領域で結晶方位がほぼ同じであることを示している。この結果は、従来から言われている「過窒化で生成する結晶セルは回転してランダム方位になる」という意見を否定するものであり、EBSD で得られた結果とも一致する。

まとめとして、過窒化で得られる  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  の内部にはナノセル状組織が形成し、Mn フリーの合金系においてもわずかながら保磁力向上に寄与する。しかし、その中の結晶セル部の方位は従来の理解とは異なり配向したままである事がわかった。粉末の磁気特性が等方的になってしまう理由は結晶セル方位以外の理由が考えられ、最大の原因

は組織の不均一性であると考えられる。当初は応力印加と過窒化を同時に行うプロセスを開発して結晶セルの回転を制御して異方性を高める事を計画していたが、この方法は意味がない事がわかった。むしろ、例えば粉末粒径を少し小さくする事で、粒子内部の組織を均一にする事ができれば、粉末の異方性は改善できる可能性があると考えられる。

なお、Mn を添加した系においても同様の研究を行った。同じように結晶セルは配向したままナノセル状組織を形成する事ができ、アモルファス中に Mn と N が濃化している事が確認された。保磁力は最大で 6kOe 程度の保磁力を示した。

## 5. 主な発表

### 論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

- (1) Akihide Hosokawa and Kenta Takagi, The formation mechanism of the nano-cell like microstructure in Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>x</sub> powder during overnitridation, Acta Materialia, 査読有、136C (2017) 366-377、<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.07.019>

[学会発表] (計 3 件)

- (1) Akihide Hosokawa and Kenta Takagi, Anisotropy assessment of Sm-Fe-N magnet powder overnitridized above/below the Curie Temperature, The

24th International Workshop on Rare-Earth and Future Permanent Magnets and their Applications, 2016 年 8 月 28 日、ダルムシュタット(ドイツ)

- (2) 細川明秀、高木健太、Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>x</sub> 粗粉の過窒化によるナノ結晶セルの回転機構、粉体粉末冶金協会秋季講演大会、2016 年 11 月 9 日、東北大学青葉山キャンパス(宮城県仙台市青葉区)

- (3) Akihide Hosokawa and Kenta Takagi, Multi-scale electron microscopy of nano-cell structures formed in overnitrided Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>x</sub> magnet powder, Intermag2017, 2017 年 4 月 26 日、ダブリン(アイルランド)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

出願年月日 :

国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号：

取得年月日：

国内外の別：

[その他]

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

細川 明秀 ( HOSOKAWA, Akihide )

国立研究開発法人産業技術総合研究所・磁  
性粉末冶金研究センター・研究員

研究者番号：10748461

### (2) 研究協力者

高木 健太 ( TAKAGI, Ketna )

国立研究開発法人産業技術総合研究所・磁  
性粉末冶金研究センター・チームリーダー