

平成 30 年 6 月 14 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K18230

研究課題名(和文) 溶融塩を用いた低温還元拡散法による高性能Sm-Fe-N磁石粉末の開発

研究課題名(英文) Synthesis of high performance Sm-Fe-N magnetic powder by development of low-temperature reduction-diffusion technique using molten salt

研究代表者

岡田 周祐 (Okada, Shusuke)

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・主任研究員

研究者番号：90712480

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では理論単磁区臨界径(約 $0.3\mu\text{m}$)の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 超微粉末を作製し、これまでにない高い保磁力の発現を目的としている。

本研究により以下を明らかにした。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 微粉末はカルシウムにより還元されたSmがFe粒子に拡散することで生成する。よって、 $0.3\mu\text{m}$ サイズの微粉末を作製するにはさらに微細なFe微粉末が必要である。水熱合成時に硝酸カルシウムを加え、水素還元時の粒子間焼結を抑制することで $0.1\mu\text{m}$ サイズFe微粉末が作製できる。溶融塩を用いることでCa融点以下でも還元拡散反応が可能であり、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 超微粉末を作製することができる。

研究成果の概要(英文)：This study aims to synthesis a theoretical single-domain sized $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ powder, which is about $0.3\mu\text{m}$, with very high coercivity than ever.

The following things were clarified by this study. [1] $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ fine particle was formed thorough the reduction of Sm oxide with Ca and diffusion of the reduced Sm into Fe particle. Thus, synthesis of $0.3\mu\text{m}$ sized $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ powder requires the smaller Fe fine powder. [2] $0.1\mu\text{m}$ sized Fe fine powder was newly synthesized with hydrogen reduction of sintering-tolerant cubic hematite using calcium nitrate. [3] $0.3\mu\text{m}$ sized $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ powder was synthesized with a newly developed low-temperature reduction-diffusion technique using molten salt.

研究分野：希土類磁石粉末合成

キーワード：磁石 還元拡散法 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$

1. 研究開始当初の背景

磁石はモーターの核となる材料であり、特に電気自動車で使用される (Nd, Dy) - Fe - B を超える磁石の開発が急務である。現在、(Nd, Dy) - Fe - B 磁石に代わる最も可能性のある材料として挙げられるのが $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 磁石である。

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の課題として、非常に高い潜在力 (異方性磁界, $H_a = 260 \text{ kOe}$) を秘めているのに対し、発現できている保磁力が十分でないことが挙げられる。電気自動車のような高温環境下用強力モーターには保磁力 25 kOe 程度が必要と考えられるのに対し、現在市販されている $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 微粉末の保磁力は $10 \sim 15 \text{ kOe}$ である。Ti 等の元素を添加することで高保磁力化が報告されているが、磁化の低下を招いてしまう。添加元素無で 25 kOe を超える $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 微粉末の実現が望まれている。

申請者は高保磁力 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粉末作製のため、粒径微細化の保磁力向上効果に着目し、ナノ希土類鉄酸化物粉末の化学的湿式合成法とカルシウム用いた還元拡散法の組み合わせることでサブミクロンサイズの $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 微粉末の開発に取り組んできた。特に、新規な Sm リッチ相除去プロセスを開発することで、還元拡散温度を金属カルシウム融点付近まで低温化することを可能とし、粉碎を行うことなく平均粒子径が $0.6 \mu\text{m}$ の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 微粉末を作製し、保磁力 22.8 kOe の高い保磁力の発現に成功している。粒径をさらに微細化し、単磁区サイズ (約 $0.3 \mu\text{m}$) まで小さくすることで一層高い保磁力 25 kOe 超の発現が期待される。

一方で還元拡散法において還元拡散反応を行うには Sm 酸化物に Ca が接触する必要があるため Ca の融点 (約 850) 以上にすることが必要と考えられる。よって、従来の還元拡散法ではこれ以上の低温化による $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粉末の微細化は難しい。さらなる低温化のためには新たな還元拡散手法を開発する必要

がある。

2. 研究の目的

本研究では、 $0.3 \mu\text{m}$ の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 微粉末作製のための要件の明確化、必要な前駆体の開発、新たな低温還元拡散法の開発を行う。これらにより目的とする $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 超微粉末の開発し、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の高い潜在力、特に 25 kOe 以上の保磁力を発現できることを実証することを目的とする。

3. 研究の方法

[3-1] $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 粒生成メカニズムの解明

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 微粉末は $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 粉末を窒化することで作製される。よって平均径が $0.3 \mu\text{m}$ の粉末を作製するためには、同粒径の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 超微粉末を作製する必要があり、そのために何を開発する必要があるかを知ることが第一ステップである。還元拡散法において、Sm 酸化物と Fe のバルク体を貼り合わせ、還元拡散過程を観察した報告において、Ca で還元された Sm が Fe に拡散していくと報告されている。サブミクロンサイズの粉末の作製においても同様のメカニズムで $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 粒子が形成されているのかを確認する必要がある。通常加熱炉では降温に時間を要するため、反応過程を追うことは難しい。そこで、なるべく早く降温することを可能にするため、高周波炉を用い、加熱温度・保持時間を変えたサンプルを作製した。サンプルは共沈法で作製した Sm-Fe 酸化物を水素還元し、カルシウムと混合し、鉄るつぼを用いてアルゴン雰囲気中で熱処理した。得られた粉末を FIB 加工・FE-SEM・EDS 観察による断面観察にて還元拡散法のメカニズムを調査した。

[3-2] 微細 Fe 粉末の開発

先の実験より、Fe 粒子に Sm が拡散することが確認された。よって $0.3 \mu\text{m}$ の粉末を作製するには、これよりも細かい Fe 粒子を用いる必要がある。現在のプロセスでは Fe 粒

子の粒径は $0.5\ \mu\text{m}$ 程度であり、より微細な Fe 粒子の作製方法を開発する必要がある。そこで新たに微細な Fe 粒子の製造方法を開発した。硝酸カルシウムと硝酸鉄の水溶液に水酸化カリウム水溶液を加え、これを水熱合成することで水素還元時の粒子間焼結を抑制するための炭酸カルシウムを含むキューブ状ヘマタイト粒子を作製した。これを水素還元することで $0.1\ \mu\text{m}$ 程度の Fe 粒子を作製した。

[3-3] 単磁区径の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の開発

Ca 融点以下での還元拡散反応を行うため、本研究では Ca を溶かすことができ、高温で使用可能な溶媒として熔融塩に着目した。作製した Fe 粒子と Sm 源、これにアルカリ金属塩もしくはアルカリ土類金属塩とカルシウム加え、アルゴン雰囲気下にて加熱することで還元拡散反応をおこなった。得られた粉末を XRD 測定及び FE-SEM 観察・EDS 分析をおこなった。

4. 研究成果

[4-1] $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 微粒子生成メカニズムの調査

反応時間を変えて作製したサンプルの XRD 測定をおこなった。850 まで昇温ただけで Fe 相に起因するピークはかなり小さくなっており、還元拡散反応がほとんど終了していることがわかったため、800 までの昇温でとめたサンプルを作製した。結果、XRD パターンから $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ と Fe の混相からなり還元拡散反応途中と思われるサンプルを作製することが出来た。800 の加熱で Ca が蒸気となり Ca 蒸気が Sm 酸化物を還元し、Fe 粒子に拡散することで合金化したものと思われる。このサンプルの断面 FE-SEM 観察をおこなった。反射電子像及び各点の EDS 分析結果を図 1 に示す。 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下の微細な粒子は未反応の Sm 酸化物であり、サブミクロンサイズの粒子は中心部分が Fe で、周囲が $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相からなる粒子であることが確認された。このこ

とからサブミクロンサイズの $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 粒子作製においても Fe 粒子に Sm が拡散することで $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 粒子となっていることがわかり、 $0.3\ \mu\text{m}$ サイズの $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 微粉末を作製するためには、 $0.3\ \mu\text{m}$ よりも微細な Fe 微粉末を用いる必要があることが明らかとなった。

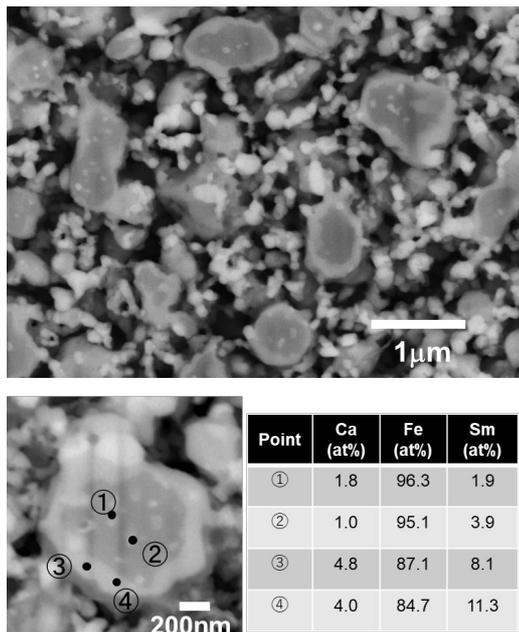


図 1. $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 粒子生成過程の反射電子像とその EDS 分析結果

[4-2] $0.1\ \mu\text{m}$ サイズ Fe 微粉末の開発

先のプロセスにおいて Fe 粒子のサイズは共沈法で作製した前駆体酸化物の水素還元温度に依存することがわかっており、なるべく低い温度で水素還元して $0.5\ \mu\text{m}$ 程度となっている。よって現状のプロセスではこれ以上の Fe 粒子の微細化は困難である。そこで、これまでに本研究代表者が開発していたアルカリ土類金属塩を水熱合成時に添加する方法 (S. Okada et al., Mater. Chem. Phys. 171 (2016) 171) を利用し、キューブ状ヘマタイトを作製し、これを水素還元することで $0.1\ \mu\text{m}$ サイズ Fe 微粉末を作製した。図 2(a), (b) に硝酸カルシウムを添加せずに作製したキューブ状ヘマタイトとその水素還元後を示す。水素還元後粒子間の焼結が起こっていることがわかる。一方、図 2(c), (d)

に示すとおり、硝酸カルシウムを添加することで水素還元時の粒子間焼結が抑制され、狙いとする $0.1\ \mu\text{m}$ サイズ Fe 微粉末を作製することができた。

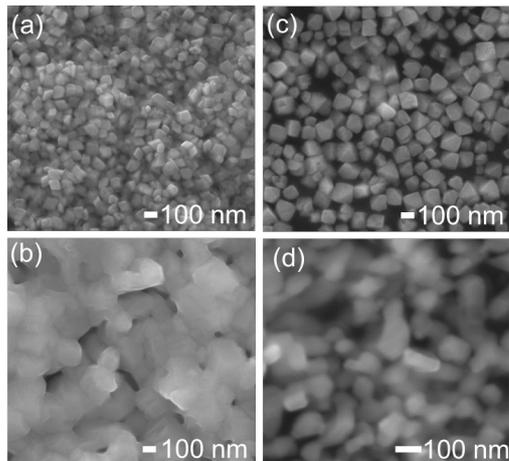


図 2 (a)従来法で作製したキューブ状ヘマタイトと(b)その水素還元後の Fe 粉末の FE-SEM 観察像、及び(c)本研究で開発したキューブ状ヘマタイト粒子と(d)その水素還元後の Fe 微粉末の観察像

[4-3] 単磁区径の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の開発

作製した Fe 微粉末を用い、溶融塩を用いた低温還元拡散法の開発、及びこれによる単磁区径の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の開発を検討した。溶融塩有/無にて還元拡散反応を行った粉末の XRD 測定結果を図 3 に示す。XRD パターンより溶融塩を用いることで、Fe 相の残存はあるもののカルシウム融点 (850) 以下でも $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 粒子が生成することが明らかとなった。溶融塩を入れずに同温度で熱処理した場合、若干の Sm-Fe 相の生成は確認出来るものの、あまり反応していないことから、溶融塩が還元拡散反応を大幅に促進していることがわかった。作製した $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 粉末の FE-SEM 観察像を図 3(b)に示す。狙いの $0.3\ \mu\text{m}$ サイズになっていることがわかったが、粒子間の焼結がおこっていることが観察された。今後、Fe 相の残存のない作製条件の開発及び還元拡散反応時の粒子間焼結を低減する手法の開発を

行い、単磁区径 ($0.3\ \mu\text{m}$) サイズの $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 微粉末を作製し、その磁性特性を明らかにすることへつなげていく。

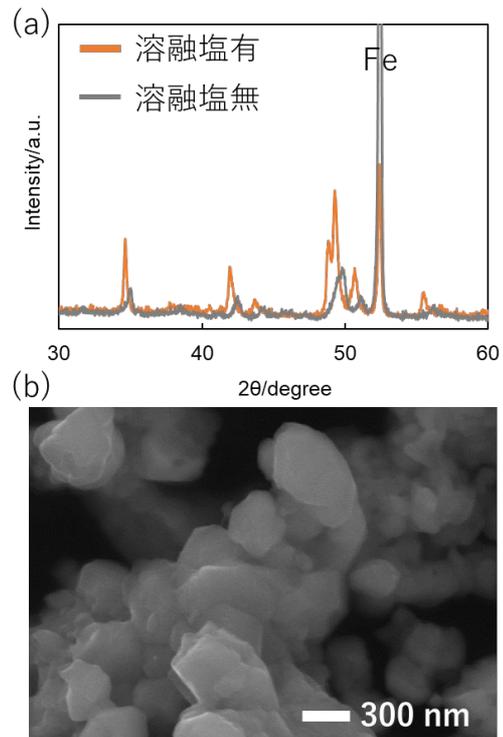


図 3 溶融塩を用いた低温還元拡散法で作製した $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 粉末の (a)XRD パターン及び (b)FE-SEM 観察像

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 2 件)

- [1] S. Okada, K. Suzuki, E. Node, K. Takagi, K. Ozaki, Y. Enokido. "Improvement of magnetization of submicron-sized high coercivity $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ powder by using hydrothermally synthesized sintering-tolerant cubic hematite", *AIP Advances* 7 (2017) 056219.
- [2] S. Okada, K. Suzuki, E. Node, K. Takagi, K. Ozaki, Y. Enokido. Preparation of submicron-sized $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ fine powder with high coercivity by reduction-diffusion process, *J. Alloys*

〔学会発表〕(計 6 件)

- [1] 岡田周祐, 鈴木一行, 能出英里, 高木健太, 尾崎公洋, 榎戸靖, “脱水素処理による高保磁力なサブミクロンサイズ $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粉末の作製”, 粉体粉末冶金協会平成 28 年度春季大会, 京都 (2016.5.24-5.26)
- [2] S. Okada, K. Suzuki, E. Node, K. Takagi, K. Ozaki, Y. Enokido, “Preparation of submicron-sized $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ powder with high coercivity”, The 24th International Workshop on Rare-Earth and Future Permanent Magnets and Their Applications (REPM 2016), Darmstadt, Germany (2016.8.28-9.1)
- [3] S. Okada, K. Suzuki, E. Node, K. Takagi, K. Ozaki, Y. Enokido, “Preparation of submicron-sized $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ powders with high coercivity by reduction-diffusion process”, 61st Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, New Orleans, U.S.A. (2016.10.31-11.4)
- [4] S. Okada, K. Suzuki, E. Node, K. Takagi, K. Ozaki, Y. Enokido, “Development of precursor for improvement of magnetization of submicron-sized $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ powder”, Intermag 2017, Dublin, Ireland. (2017.4.24-4.28)
- [5] 岡田周祐, 能出英里, 高木健太, 尾崎公洋, 藤川佳則, 榎戸靖, “還元拡散法で作製した Sm-Fe-N 微粉末の表面構造と保磁力”, 粉体粉末冶金協会平成 29 年度春季大会, 東京(2017.5.31-6.2)
- [6] 岡田周祐, 能出英里, 高木健太, 尾崎公洋, 藤川佳則, 榎戸靖, “還元拡散法によるサブミクロンサイズ Sm-Fe-N 微粉末合成における前駆体酸化物の開発”, 金属学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡田 周祐 (OKADA SHUSUKE)

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 主任研究員
研究者番号 : 90712480