

令和 4 年 6 月 20 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04994

研究課題名（和文）4T級の巨大保磁力を有するSm-Fe-N粉末の合成

研究課題名（英文）Synthesis of Sm-Fe-N powder with 4T-class giant coercive force

研究代表者

鈴木 一行（SUZUKI, Kazuyuki）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・特定技術担当主査

研究者番号：70357276

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）：SmHもしくはSmとFeの混合粉を出発原料とする熱プラズマプロセスを用いてSm-Fe-N異方性ナノ粉末の合成を行った。得られた合金相は、熱プラズマプロセス直後ではTbCu7型の準安定相を有していたが、700℃以上の熱処理により、Tb<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub>型の安定相に変化することが分かった。得られたナノ粒子の平均粒径は約100nmであり、これまでのプロセスでは到達できない程度の微細化に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では初めて希土類元素を含む合金を気相法である熱プラズマプロセスで作製できること、得られた100nm程度のナノ粒子を酸化させることなくハンドリングできることを示すことができた。熱プラズマプロセスを用いたナノ粒子合成は基本的にはすべての元素においてナノ粒子を作製することができるため、これまで酸化により作製が困難とされてきた金属ナノ粒子も合成することができ、材料開発の幅が大きくげることができる。Sm-Fe-N磁石は現状のネオジム磁石と比較して特に高温で高ポテンシャルを有する。

研究成果の概要（英文）：The Sm-Fe-N anisotropic nanopowder was synthesized using a thermal plasma process using a mixed powder of Sm or SmH, and Fe as a starting material. It was found that the obtained alloy phase had a TbCu7 type metastable phase as a thermal plasma process and changed to a Tb<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub> type metastable phase by heat treatment at 700 °C or higher. The average particle size of the obtained nanoparticles is about 100 nm. We have succeeded in making improvements that could not be achieved by conventional processes.

研究分野：工学

キーワード：永久磁石 ナノ粒子 熱プラズマ

1. 研究開始当初の背景

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  はポストネオジム磁石材料として 1992 年に入山らによってその飽和磁化は 1.57 T と  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  の飽和磁化 (1.61 T) と遜色ない値が報告された[1]。さらに特筆すべきは、異方性磁界 26T、キュリー温度 473°C と  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  の値 (異方性磁界 7T、キュリー温度 313°C) [2] と比べて極めて優れた磁気特性を有する。しかしながら、巨大な異方性磁界を有しながらも、保磁力が小さいために、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  に取ってかわっていない。

保磁力を向上させるためには、粉末の微細化が有効であるが、粉末微細化の方法にはボールミルなどを用いて粒子を細かくしていくトップダウンプロセスと、化学的手法を用いる還元拡散法のボトムアッププロセスに大別される。図 1 左からも分かるように、同じ粒径でもボトムアッププロセスの方が保磁力は高い。この原因の一つとして、還元拡散法で作製された粒子は、粒子表面形状が平滑であるために、磁気反転核の生成が抑制されること挙げられており、ボトムアッププロセスには高い優位性がある。

還元拡散法は、Fe と Sm 酸化物の混合粉末を Ca 金属で Sm 酸化物を還元し、Sm 金属とした後、Fe 粒子に拡散することで Sm-Fe 合金を得る方法であるが、本方法では Ca の還元効果を得るために、Ca の融点以上 (842°C) に熱処理温度を高くする必要があり、必然的に Sm の Fe への拡散反応の最低温度が 842°C と決定する。その結果、Sm-Fe 合金粒子が 500 nm 程度まで粗大化してしまう。そのため、還元拡散法を用いてのさらなる微細化は難しく、現状では申請者らが報告している 2.47 T の保磁力に留まっている[3]。

そこで、更なる保磁力向上には、100 nm 程度の微細な粉末が得られる新規のボトムアッププロセスを提案し、実現していく必要がある。

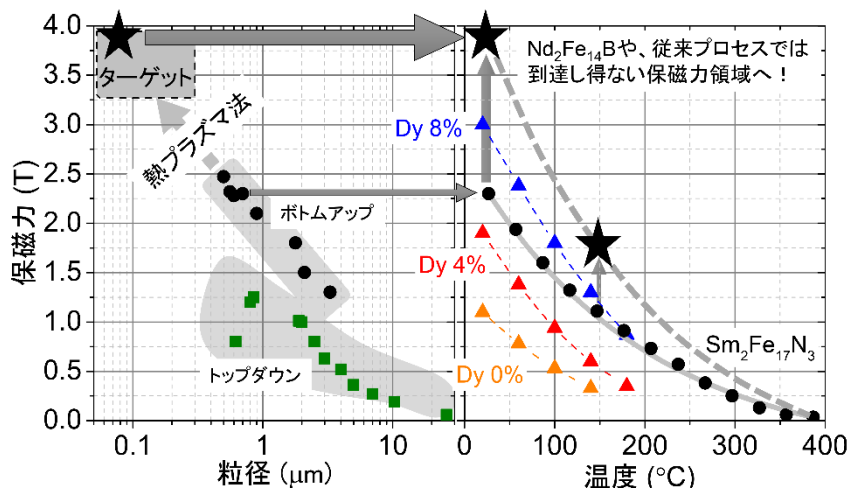


図 1 熱プラズマプロセスで作製する  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  の可能性 (左) 室温での粒径 100 nm の  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  の保磁力推測と (右) その高温特性

2. 研究の目的

物理的ボトムアッププロセスである熱プラズマ法を用いて単相の  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  化合物の 100 nm 程度の粉末を作製し、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  化合物を用いた巨大保磁力を有する永久磁石としての新たなステージを開拓する。

3. 研究の方法

原料粉は  $\text{SmH}_2$  もしくは Sm と Fe (粒径 3μm 程度、高純度化学研究所製) の混合粉とした。ここで、 $\text{SmH}_2$  粉末は Sm 金属を 500°C、水素中で 2 時間処理し、ヘプタン中で 2 時間ボールミルによる粉砕を行い、さらに 600 °C 真空中で 1 時間熱処理をすることで得た。XRD 測定結果より得られた粉末は単相の  $\text{SmH}_2$  であることがわかる。一方で Sm 金属微粉は一般的に市販されていない。その理由は Sm は非常に反応性が高いため、石英やアルミナ製のるつぼを用いた従来のガスアトマイズ法では Si や Al の混入が避けられないためである。そこで、るつぼレスであるスカルガスアトマイズ装置 (シンフォニアテクノロジー株式会社製) で球形状の Sm 金属粉末を作製した。得られた Sm 粉末の SEM 画像を図 2 に示す。その後、目開きが 25 μm のふるいを通った Sm 粉末 ( $D_{50}=18\mu\text{m}$ ) を用いた。

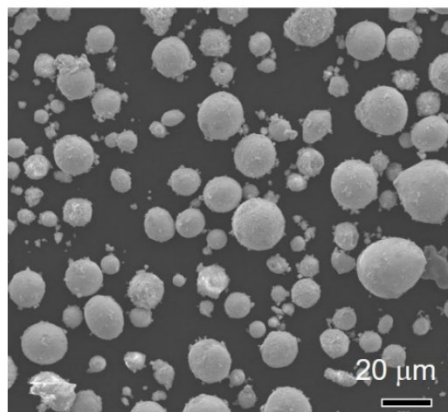


図 2 ガスアトマイズによって粉末化した Sm 金属

上記の本混合粉を用いて投入電力 6 kW、プロセス

圧力 100 kPa の条件下で熱プラズマ処理をおこなった。得られた微粉末はグローブボックス内で石英のキャピラリーに封入し、粉末を酸化させることなく、あいしンクロトロン BL5S2 で粉末 X 線回折実験により結晶構造評価を行った。また、微細構造解析は SEM、TEM を用いた。また、得られた粉末は Ar 中、400~800°C (100°C 刻み) で 5 分熱処理し、XRD を用いて相の変化を詳細に評価した。窒化処理は、N<sub>2</sub> 気流中 400°C で 10 分保持の条件で行った。

#### 4. 研究成果

図 3 に SmH<sub>2</sub> と Fe の混合粉末を用いて作製して作製したナノ粉末の XRD 測定結果を示した。熱プラズマ処理したままの試料(asTP)から、Sm-Fe 合金に起因するピークが観測され、合金化していることがわかった。asTP 粉末とさらに 400°C で熱処理をした粉末については、500°C 以上で熱処理をした粉末のピークよりも合金由来のピークが低角ヘシフトしている。これは、一旦熱プラズマプロセスにより合金化した後、原料粉に含まれる水素の影響により、合金相に水素が侵入することで格子が広がったことが原因であると考えられる。一方、500°C 以上の熱処理では脱水素化が進み、TbCu<sub>7</sub> 構造を有する Sm-Fe 合金の参照ピークに合うことより、準安定相の TbCu<sub>7</sub> 構造を有していることがわかった。700°C より高い温度域では安定相である Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub> 構造が観測されたことから、700°C 以下でのみ TbCu<sub>7</sub> 構造は保たれることが分かった。

一方で、SmH<sub>2</sub> の代わりに Sm 金属粉を用いて合成したナノ粉末では、XRD 結果より SmFe 合金相としては SmFe<sub>2</sub> 相、TbCu<sub>7</sub> 構造を有する相が確認できた。加えて、Fe と Sm さらには SmN、Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 由来のピークも検出された。Fe と Sm に関しては、未処理の粉末由来のピークも含まれ、SmN、Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は Sm ガスアトマイズ原料粉に既に窒素と酸素が存在する影響で生成したと考えられる。従って、不純物相である Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や SmN を最小化するためには、ガスアトマイズ粉を大気に晒すこと無く回収し、熱プラズマプロセスを行うことが効果的であると考えられる。SEM 画像より、SmFe 合金の粒子径は約 100nm 程度であった。

上述の結果より、Sm 元素ソースとしての原料粉が SmH<sub>2</sub> でも Sm でも得られる強磁性合金相は TbCu<sub>7</sub> タイプの準安定相であり、熱処理によって安定相へと変化する。また、窒化処理によってその強磁性相の格子内に窒素が適切に侵入させることに成功した。ただ、副相として軟磁性である Fe の生成は抑制できておらず、Sm-Fe-N 化合物の単相での合成には成功していない。従って、磁気特性による粒子の配向性についての評価は非常に難しい。そこで、得られたナノ粉末を磁場配向させ、XRD によってその配向度を評価することとした。

XRD 測定面に対して、面内方向に配向させた試料では(hk0)のピーク強度が増加し、面直方向に配向させた試料では(00l)のピーク強度が増加していることから、磁化容易軸である c 軸の向きを磁場によって制御することができた。また、c 軸まわりの極点図を描くことで、その粒子の配向度は 90.7%と見積もることができ、ナノ粒子でも磁場配向可能であり、その配向度は非常に高いことが分かった。今後は、副相として多く含まれている軟磁性の Fe の生成をゼロにすること(単相化)を実現し、合成条件の最適化を進めることで粒子径微細化に対応する磁気特性が得られることを目指す。

#### <参考文献>

- [1] T. Iriyama et al., IEEE Transactions on, 28 (1992) 2326-2331.
- [2] M. Sagawa et al., J. Appl. Phys. 55 (1984) 2083.
- [3] Y. Hirayama et al., Scripta Materialia, 120 (2016) 27-30.

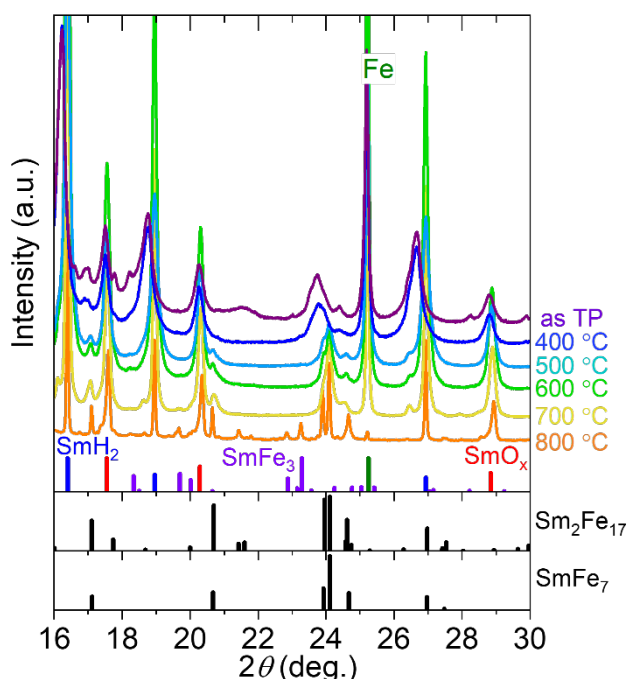


図 3 SmH<sub>2</sub> と Fe の混合粉末を用いて作製して作製したナノ粉末の XRD 測定結果

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Y. Hirayama, M. Shigeta, Z. Liu, A. Hosokawa, N. Yodoshi, and K. Takagi
2. 発表標題 Preparation of R-Fe alloy particulate by thermal plasma process
3. 学会等名 REPM2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Y. Hirayama, Z. Liu, K. Takagi and K. Ozaki
2. 発表標題 Nano-sized anisotropic Sm-Fe-N particle preparation by induction thermal process
3. 学会等名 Intermag21 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Y, Hirayama
2. 発表標題 Synthesis of R-TM hard magnetic powder by thermal plasma
3. 学会等名 2020MSJ (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	平山 悠介 (HIRAYAMA Yusuke) (60617059)	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  (82626)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------