SmFeN 系磁石の開発と展望

久米 道也 富本 高弘 山本 宗生 井原 公平
吉原 秀明 多田 秀一 住友 三幸

日亜化学工業株式会社

J. Japan Inst. Metals, Vol. 76, No. 1 (2012), pp. 107-111
Special Issue on Recent Progresses of Materials Science of Rare Earth Permanent Magnet Materials and Their Perspectives
© 2012 The Japan Institute of Metals
OVERVIEW

Progress and Prospects of SmFeN Magnets

Michiya Kume, Takahiro Tomimoto, Muneo Yamamoto, Kohei Ihara,
Hideaki Yoshiwara, Shuichi Tada and Miyuki Sumitomo

Nichia Corporation, Anan 774-8601

More than 20 years have passed since SmFeN was discovered. At that time, because of its huge anisotropy field and high Curie temperature, SmFeN was expected to become a next-generation permanent magnetic material. However, SmFeN has the drawback that it cannot be sintered. Although considerable research has been carried out, this problem has still not been overcome. Therefore, SmFeN magnets have less potential for mass commercialization than NdFeB magnets. We propose two methods that are expected to lead to the commercial use of SmFeN. One is to increase coercivity by controlling the shape of particles, consequently increasing heat resistance. The other is to form products with new magnetic patterns by examining the magnetic orientation process. Moreover, it is important to use all rare-earth elements efficiently. Thus, we consider that SmFeN should be reappraised as a magnetic material.

(Received July 1, 2011; Accepted October 27, 2011; Published January 1, 2012)

Keywords: samarium, iron, nitrogen, coercivity, magnet, anisotropy

1. 緒 言

1990年のCoeyらの報告¹⁾は衝撃的だった。金属間化合物に窒素を侵入させるだけで、飽和磁化は50%、キュリー点は350℃以上も上昇したからである。この発表から20年余りが経過した現在、この材料の研究の歴史と今後の展望について述べることを本稿の目的とする。

Coeyらのアプローチは、水素吸蔵の研究²⁾に端を発すると思われる。一方、同時期に研究を行っていたIriyamaらの出発点は、Kimらによる鉄-窒素薄膜の研究³⁾であるとされている⁴⁾。出発点が全く違う彼らが同じ結論に達したことが興味深い。

さてIriyamaらの初期の報告⁵⁾においてSm₂Fe₁₇N₃組成の異方性磁界 H_a は20.7 MA/m、飽和磁化 B_s は1.57 Tとされた。この結果、SmFeNはNdFeBに匹敵するポテンシャルを持つと認知された。またImaokaらによって、金属に窒素を導入するという独特のプロセスについての理解が進んだ⁶⁾。

一方でCoeyらはSmFeNが650℃でFeとSmNに分解することを報告した⁷⁾。このことがSmFeNの本格的な実用化を阻む最大要因であり、言い換えれば焼結ができないという欠点を最初から抱えていたということになる。焼結ができ

ないゆえに様々なアプローチがなされたことも、SmFeN研究の大きな特徴である。

2. ナノコンポジット化

Schnitzkeらはmechanical alloying法でSmリッチ側のSm_{12.5}Fe_{87.5}組成合金を微細化したのちに窒化して、固有保磁力 $H_{cj}=2.4$ MA/mを得た⁸⁾。DingらはFeリッチ側で同様のプロセスを経てremanence enhancementを観測した。最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ は真密度換算で160 kJ/m³、 H_{cj} は最大で0.8 MA/mであった⁹⁾。

急冷薄帯プロセスでは、KatterらがSmFe二元系においてTh₂Zn₁₇およびTbCu₇構造を得て、これらを窒化した。Th₂Zn₁₇構造では残留磁化 B_r が0.73 T、 $H_{cj}=1.67$ MA/m、 $(BH)_{max}=65.6$ kJ/m³、一方TbCu₇構造では $B_r=0.86$ T、 $H_{cj}=0.49$ MA/m、 $(BH)_{max}=69.6$ kJ/m³の粉末を得た¹⁰⁾。Yamamotoらは2-17相の微細化を研究する過程において、バナジウムを添加することでTbCu₇構造が生成する領域があることを指摘した¹¹⁾。YoneyamaらはZrとCo添加をすることでFeの多い領域でTbCu₇構造を得て、これを窒化することで $B_r=0.94$ T、 $H_{cj}=0.76$ MA/m、 $(BH)_{max}=118$ kJ/m³を得た¹²⁾。その後、Kawashimaらはボロンを加えて $B_r=1.0$ T、 $H_{cj}=0.76$ MA/m、 $(BH)_{max}=156$ kJ/m³を得

た¹³⁾。2011 年現在, TbCu₇ 系の急冷薄帯は耐食性の良さを生かし, 成形品として $(BH)_{\max} = 110 \text{ kJ/m}^3$ 級の等方性圧縮ボンド磁石として市販されている¹⁴⁾。

3. その他のプロセス

薄膜化を始めとする高密度化へのアプローチがなされた。Rani らは $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 組成の薄膜を, スパッタとその後の窒化で作成し, 等方性ではあるが $H_{\text{cJ}} = 1.8 \text{ MA/m}$ を得た¹⁵⁾。Jang らはスパッタで ThMn_{12} 構造の SmFeN 薄膜を得て, 結晶粒子径が 50 nm 以上の領域で $H_{\text{cJ}} = 0.32 \text{ MA/m}$ 以上を得た¹⁶⁾。Song らは $\text{Sm}(\text{Zr})\text{Fe}_7\text{N}_x$ 組成の薄膜を, スパッタとそれに続く窒化で得て, 有意な H_{cJ} は得られなかったものの, リコイル線から明瞭なスプリングバックが観測された¹⁷⁾。

薄膜以外の研究は以下のとおりである。Otani らは $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 微粉末 ($H_{\text{cJ}} = 0.08 \text{ MA/m}$) を 15 vol% の Zn で固めると H_{cJ} が 0.44 MA/m まで上昇することを報告した¹⁸⁾。Machida らは $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粉末を 3 GPa (550°C) の高圧力によって結晶構造を保ちつつ真密度まで焼結したものの, H_{cJ} は原料の三分の一程度まで低下した¹⁹⁾。Izumi らはジエチル Zn 溶液の光分解によって $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粒子に薄い Zn 膜をコーティングしたのちにボンド磁石にすると, 保磁力の長期安定性に優れるとし²⁰⁾, さらに Fe の一部を Co 置換することで成形品として $(BH)_{\max} = 186 \text{ kJ/m}^3$ を得た²¹⁾。Makita らは真空蒸着の要領で Zn 処理が可能であることを示し, 最大で 1.2 MA/m を超える H_{cJ} を得た²²⁾。Sugimoto らは aerosol deposition 法で厚膜を作成し, 無配向で $B_r = 0.4 \text{ T}$, $H_{\text{cJ}} = 1.11 \text{ MA/m}$ ²³⁾, 配向ありで $B_r = 0.54 \text{ T}$ を得た²⁴⁾。Saito は spark plasma sintering 法で相対密度 90% 以上の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ バルク体を作成し, Zn を 5 mass% 含んだ場合は $B_r = 0.52 \text{ T}$, $H_{\text{cJ}} = 0.75 \text{ MA/m}$ を得た²⁵⁾。Mashimo らは衝撃圧縮法で空孔率が 5% 以下の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ バルク体を作成し, $B_r = 0.97 \text{ T}$, $H_{\text{cJ}} = 0.57 \text{ MA/m}$, $(BH)_{\max} = 122 \text{ kJ/m}^3$ を得た²⁶⁾。

4. 粉 末 合 成

Ishikawa らは微粒子合成技術として有していた還元拡散法²⁷⁾を使用し, 金属の溶解工程を経ることなく $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金を得た。これを窒化後, 微粉碎した $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粉末の磁気特性は $B_r = 1.24 \text{ T}$, $H_{\text{cJ}} = 1.07 \text{ MA/m}$ であった²⁸⁻³⁰⁾。2011 年現在, 成形品で $(BH)_{\max} = 110 \text{ kJ/m}^3$ 級の異方性射出成形ボンド磁石として市販されている。

5. 異 種 混 合

O'Sullivan らは粒子径の違う $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ と $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ を混合した成形体において, H_{cJ} と B_r の増強を確認した³¹⁾。Kitazawa らは $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粉末と異方性 HDDR-NdFeB 粉末を混合することで充填密度を向上し, 前者が 30 mass% のときに, 成形品で $(BH)_{\max} = 200 \text{ kJ/m}^3$ の圧縮成形ボンド磁石を得た³²⁾。Yamashita らは $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粉末と異方性

HDDR-NdFeB 粉末を組み合わせ, さらにバインダーの化学設計によって比較的低压での圧縮成形を可能にして成形品で $(BH)_{\max} = 160 \text{ kJ/m}^3$ 級のボンド磁石を得た³³⁾。また, これをモーターのロータに組み込んでモーター特性を評価した³⁴⁾。Fukunaga らは NdFeB/SmFeN 磁石のフラックスロスを, 単体磁石のそれから予測する手法について述べた³⁵⁾。

6. 改良された還元拡散法による粒子合成とその応用

著者らの周辺には, 希土類を使用した蛍光体粉末の製造技術や設備が整っていた。そこでこれらの技術を永久磁石材料にも展開することが, 研究のスタートであった。

6.1 粉末合成

著者らは $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ が持つ良特性を磨くことに集中している。良特性とは, 微粒子状態で磁気性能を発揮することである。このため, 還元拡散法をベースにして, 溶液からの素原料調整, 予備還元や窒化処理の最適化等の研究を行ってきた。著者らは, これを改良された還元拡散法と呼び, これによって従来にない形状の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粒子を得た。粉末の H_{cJ} は量産ベースで 1 MA/m, B_r は 1.2 T から 1.3 T 程度である。Fig. 1 に示す SEM 写真は $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粒子の代表的な例である。機械的な粉碎を伴わずに, 平均粒子径約 3 μm の球状の分散した粒子が得られている。

2011 年現在, この粉末は商業生産され, 主として射出成形プラスチック磁石のコンパウンドとして市販されている。高耐食性や一体成形が可能な点が評価されている。

6.2 高保磁力化

Zn 粉末を上記の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粉末に対して 5 mass% 混合してアルゴンガス中 427°C で熱処理すると, Zn 蒸気が粉末の隙間を満たして Zn による表面処理が行われる。この結果, H_{cJ} は 1.04 MA/m から 1.6 MA/m まで上昇する, しかし B_r は 30% 低下する³⁶⁾。

一方, 還元拡散の前工程において適量のチタンを添加した場合, B_r の低下を 9% 程度にとどめる一方で, H_{cJ} は 1.53 MA/m まで上昇させることに成功した。これは還元拡散反

Fig. 1 SEM image of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ powder made by advanced reduction and diffusion method.

Fig. 2 SEM images of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ powder (a) Ti-less SmFeN, (b) Ti-added SmFeN.

応時の活性化エネルギーを低下させて、粒子の凝結を防ぎつつも、一回り小さな粒子合成を狙ったものである。チタンなしの場合の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粉末の平均粒子径は $3\mu\text{m}$ であったが、チタンを添加した場合は $2.1\mu\text{m}$ であった³⁷⁾ (Fig. 2)。

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粉末を熱可塑性樹脂と練り合わせる際には、どうしても酸化等による影響で H_{cJ} は低下する。このため、あらかじめ H_{cJ} を上げておくことで、PPS(poly phenylene sulfide)を始めとする高融点樹脂でのコンパウンドの実用化を目指して研究を行っている。

6.3 特殊成形品の例

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 射出成形磁石の特長は自由な形状が得られることである。また我々の作製した $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ コンパウンドを使用して成形する場合、射出成形金型に組み込まれた界磁用永久磁石によって異方化が実施可能である。著者らは、この特長を生かして様々な形状を持つ試作品を製作している。

例えば、Fig. 3 に示すような成形品では、ギャップ部分に磁束が集中するように、成形時に配向する向きを調整する。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 射出成形磁石の B_r は高々 0.75 T 程度であるが、配向方向を工夫すれば焼結磁石に匹敵するだけの磁束密度を得ることも可能である。Fig. 4 にはギャップ部の磁束密度を示すとともに、配向方向の概略図を示す。

次の試作品はロッド磁石という細長い磁石である。ここで紹介するロッド磁石の特徴は、長手方向にリング状のN極S極が周期的に現れることであり、コピー機などで使われるマグロールのように円周方向に沿って磁極が現れる点とは様相が異なっている。長手方向に磁極を交互に発生させるためには、一般的に、小さな磁石を極が向かい合わせになるように非磁性の鞘の中に順次入れていく。しかし、この試作品では成形一回で一体化した磁石が製作可能である。

Fig. 5 はロッド磁石の製作例である。直径 6 mm 、長さ 275 mm 、磁極数 20 極である。Fig. 6 に長手方向に計測した表面磁束密度を示す。最大で 0.4 T が得られるので、この程度の小径磁石においては、焼結ネオジ磁石を組み合わせ使用するよりも、本ロッド磁石の有用性が出てくると考えられる。

最後に紹介する試作品が、異形押出磁石である。円筒形状の磁石を、連続的に異方化させながら押し出す技術を用い

Fig. 3 Appearance of the specially shaped magnet having an original magnetic orientation.

Fig. 4 Flux density distribution in the specially shaped magnet with the maximum flux density exceeding 0.5 tesla.

Fig. 5 Appearance of the rod magnet with maximum flux density 0.4 tesla.

Fig. 6 Flux density distribution of the rod magnet.

Fig. 7 Photograph of the extrusion test of pipe-shaped magnet.

る。技術的には押し出し速度や磁石粉末の配向率の観点で、まだまだ改良すべき点が多い。しかし、連続的に磁石を製造する方法は工業的に意義深い。従って、この異形押出磁石の研究を続けていきたい。

Fig. 7 は外径 25 mm, 肉厚 1 mm の円筒状成形体を押し出している様子である。ここでは熱可塑性樹脂を使用している。配向方向は概ね極配向であり、極数は 12 である。ただし、表面磁束密度は着磁後でも 0.1 T 程度にとどまる。成形品の強度を示す圧縮強度は 90 MPa である。

7. お わ り に

SmFeN 発見から 20 年余りが経過した。焼結ができないという欠点を克服するために、様々な方法で実用化研究がなされてきた。しかし、この欠点は現時点でも克服されていない。従って NdFeB 磁石の持つ巨大な市場と、その将来の成長性に比べて、SmFeN 磁石の勢いが劣ることは明白である。

一方、我々は SmFeN 磁石の持つ実力を愚直に磨き、プラスチック磁石の分野で特徴ある使い方を二つ提案している。一つの提案は粒子の形状をコントロールして保磁力を高め、結果的に耐熱性を高めること。もう一つの提案は配向プロセスを極めて、従来になかった形状や磁気パターン of 成形品を生み出すことである。

ところで、昨今は資源の有効利用という観点が重視される。とりわけ希土類資源は、典型的なバランス産業である。この意味で SmFeN 磁石が再評価される時期が来ていると思う。焼結についても、新プロセス、あるいは従来プロセスの組み合わせによって進歩する可能性はある。また、窒素の果たす役割について、理論的な解明がさらに進むことが期待される。最後に、これまでに増して多くの研究者が、SmFeN 磁石に携わることを希望する。

文 献

- 1) J. M. D. Coey and H. Sun: J. Magn. Magn. Mater. **87**(1990) 251.
- 2) J. M. D. Coey, D. H. Ryan and Y. Boliang: J. Appl. Phys. **55** (1984) 1800.
- 3) T. K. Kim and M. Takahashi: Appl. Phys. Lett. **20**(1972) 492.
- 4) K. Kobayashi, T. Iriyama, N. Imaoka and T. Fukuda: Rare Earths **19**(1991) 31.
- 5) T. Iriyama, K. Kobayashi, N. Imaoka, T. Fukuda, H. Kato and Y. Nakagawa: IEEE Trans. Magn. **28**(1992) 2326.
- 6) N. Imaoka and T. Suzuki: IEEE Trans. FM. **113**(1993) 276.
- 7) J. M. D. Coey, J. F. Lawler, H. Sun and J. E. M. Allan: J. Appl. Phys. **69**(1991) 3007.
- 8) K. Schnitzke, L. Schultz, J. Wecker and M. Katter: Appl. Phys. Lett. **57**(1990) 2853.
- 9) J. Ding, Y. Kiu, R. Street and P. G. McCormick: J. Appl. Phys. **75**(1994) 1032.
- 10) M. Katter, J. Wecker and L. Schultz: J. Appl. Phys. **70**(1991) 3188.
- 11) H. Yamamoto, T. Kojima, T. Kumahara and K. Tomii: Papers of Technical Meeting on Magnetism IEEJ MAG-93-245(1993) 11.
- 12) T. Yoneyama, T. Yamamoto and T. Hidaka: Appl. Phys. Lett. **67** (1995) 3197.
- 13) F. Kawashima, S. Sakurada, T. Sawa, T. Arai, A. Tsutai and M. Sahashi: IEEE Trans. Magn. **35**(1999) 3289.
- 14) R. Omatsuzawa and T. Iriyama: Denki-Seiko (ELECTRIC FURNACE STEEL) **76**(2005) 209.
- 15) R. Rani, H. Hegda, A. Navarathna and F. J. Cadieu: J. Appl. Phys. **73**(1993) 6023.
- 16) P. W. Jang, D. Wang and W. D. Doyle: J. Appl. Phys. **81**(1997) 4664.
- 17) J. M. Song, M. Nakano, N. Ogawa and H. Fukunaga: J. Appl. Phys. **87**(2000) 6585.
- 18) Y. Otani, A. Moukarika, H. Sun and J. M. D. Coey: J. Appl. Phys. **62**(1993) 2874.
- 19) K. Machida, Y. Nakatani, G. Adachi and A. Onodera: Appl. Phys. Lett. **57**(1990) 2853.
- 20) H. Izumi, K. Machida, A. Shiomi, M. Iguchi and G. Adachi: Jpn. J. Appl. Phys. **35**(1996) 894.
- 21) K. Noguchi, K. Machida, K. Yamamoto, M. Nishimura and G. Adachi: Appl. Phys. Lett. **75**(1999) 1601.

- 22) K. Makita and S. Hirose: J. Alloys. Compd. **260**(1997) 236.
- 23) S. Sugimoto, T. Maeda, R. Kobayashi, J. Akedo, M. Lebedev and K. Inomata: IEEE Trans. Magn. **39**(2003) 2986.
- 24) S. Sugimoto, T. Maki, T. Kagotani, J. Akedo and K. Inomata: J. Magn. Magn. Mater. **290-291**(2005) 1202.
- 25) T. Saito: J. Mater. Res. **20**(2007) 3130.
- 26) T. Mashimo, S. Tashiro, S. Hirose and K. Makita: J. Appl. Phys. **80**(1996) 357.
- 27) K. Ohmori and K. Shinoyama: J. Appl. Phys. **69**(1991) 5504.
- 28) A. Kawamoto, T. Ishikawa, S. Yasuda, K. Takeya, K. Ishizaka, T. Iseki and K. Ohmori: IEEE Trans. Magn. **35**(1999) 3322.
- 29) S. Yoshizawa, T. Ishikawa, I. Kaneko, S. Hayashi, A. Kawamoto and K. Ohmori: IEEE Trans. Magn. **35**(1999) 3340.
- 30) T. Ishikawa, A. Kawamoto and K. Ohmori: J. Magn. Soc. Jpn. **24**(2000) 1394.
- 31) J. O'Sullivan, X. L. Rao and J. M. D. Coey: J. Appl. Phys. **81**(1997) 5124.
- 32) A. Kitazawa and Y. Sakagami: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metal. **44**(1997) 839.
- 33) F. Yamashita: J. Magn. Soc. Jpn. **29**(2005) 185.
- 34) F. Yamashita, K. Kawamura, Y. Okada, H. Murakami, M. Ogushi, M. Nakano and H. Fukunaga: J. Appl. Phys. **101**(2007) 09K522.
- 35) H. Fukunaga, H. Murata, T. Yanai, M. Nakano and F. Yamashita: J. Appl. Phys. **107**(2010) 09A736.
- 36) M. Kume, M. Hayashi, M. Yamamoto, K. Kawamura and K. Ihara: IEEE Trans. Magn. **41**(2005) 3895.
- 37) S. Tada, M. Shima, K. Ihara, T. Tomimoto, M. Yamamoto and M. Kume: Digests of the 34th Annual Conference on Magnetism in Japan, (2010) p. 136.