受賞記念講演：平成 24 年度研究進歩賞

熱分解性磁性粉末の高密度焼結と焼結体の結晶粒子界面の研究

高木 健太, 中山 博行, 尾崎 公洋

(独) 産業技術総合研究所サステナブルマテリアル研究部門, 〒463-8560 名古屋市守山区下志段味穴ヶ洞 2266-98.

Sintering Densification of Thermally Degradable Magnetic Powders and Characterization of Their Grain Boundaries

Kenta TAKAGI, Hiroyuki NAKAYAMA and Kimihiro OZAKI

National Institute of Advanced Industrial and Technology (AIST), 2266-98 Anagahora Shimoshidami, Moriyama-ku, Nagoya 463-8560, Japan.

Received January 6, 2014

ABSTRACT

This paper reviews our study of developing a sintering technique of thermally degradable Sm-Fe-N powders. The Sm-Fe-N coarse powder in the flake form was sintered using a low-thermal-load process of high pressure current sintering. By using cyclic compaction and optimum sintering temperature, this process produced dense isotropic bulk magnets without thermal decomposition that exhibited the high maximum energy product of 17.1 MGOe. Meanwhile, the Sm-Fe-N fine powder was also sintered by the same sintering technique. The coercivity of the sintered compacts considerably decreased regardless of sintering temperatures under the thermal decomposition temperature. TEM and XPS analyses on the grain boundaries led to estimation of the mechanism of coercivity decrease: the oxidation-reduction reaction between the initial iron oxides and the primary Sm-Fe-N phase generated α -Fe phases which might act as reverse magnetic domain nucleation sites.

KEY WORDS

permanent magnets, Sm-Fe-N, low-temperature sintering, thermal decomposition, coercivity

1 緒 言

地球環境保護に関する意識の高まりを受けて、ハイブリッド自動車やエコ家電の普及が世界的に進んでいる。これら省エネ製品を可能としたのは、近年における電気モーターの飛躍的な高効率化であり、これに不可欠なのが高性能な永久磁石である。IPMモーターに代表される高効率モーターのほとんどに最強磁石と言われるNd-Fe-B系焼結磁石が使用されている。ところが、最近になってNd-Fe-B磁石は資源問題に直面している。ハイブリッド自動車などの駆動用モーターに使用されるNd-Fe-B磁石では、保磁力や耐熱性の改善のためにDyやTbなどの重希土類元素が添加される。しかし、これら元素は資源的に少ない上に事実上中国でしか産出されておらず、このリスクは2011年から始まる価格高騰として顕現した。そのため、国内では産官学が連携して、永久磁石における重希土類元素の使用量削減技術に関する研究開発が精力的に行われている。

そのような中で、著者らは重希土類元素を使用しない高性能磁石としてSm-Fe-N系磁石に着目している。Sm-Fe-N化

合物では、 TbCu_7 型の結晶構造を持つ $\text{Sm}_1\text{Fe}_9\text{N}_x$ と $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の2種類が高い磁気特性を有する。 $\text{Sm}_1\text{Fe}_9\text{N}_x$ の飽和磁束密度(B_s)と異方性磁界(H_A)はそれぞれ1.7 Tおよび75 kOeであり、 B_s はNd-Fe-Bを上回る。また、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ では、 B_s は1.57 Tとやや低いものの、 H_A はNd-Fe-B磁石の約3倍となる260 kOeを有している。これは、重希土類元素を添加せずとも高保磁力が発現できることを示唆している。また、両者ともキュリー温度は450°C以上であり、また耐酸化性にも優れる。このように、Sm-Fe-N磁石はNd-Fe-B磁石に匹敵する性能を持つが、現在における注目度は高いとは言えない。この主たる原因は焼結磁石作製の難しさにあり、その理由として以下の二点が挙げられる。第一に、Sm-Fe-N化合物は熱安定性が低く、550°C以上でSmNおよび α -Feに容易に分解する^{1,2)}。従って、通常の焼結法を適用してその磁粉を高温で焼結すると、熱分解により直ちに磁石特性を消失する。さらに悪いことに、微粉化したSm-Fe-N磁粉では、分解点以下の温度で焼結を行ったとしても著しい保磁力の低下を生じる^{3,4)}。微粉末の焼結は異方性磁石の作製には必須であるが、

この保磁力低下現象に関しては発現メカニズムすら報告されておらず、第二の課題と言える。従って、これら焼結劣化の問題を解決できれば、Sm-Fe-N系磁石は高性能な重希土類フリー磁石になることが期待できる。

これまでも、熱分解なくSm-Fe-N粉末を焼結固化する試みは行われてきた。例えば、焼結時の熱負荷の小さいホットプレス法や放電プラズマ焼結法などを用いた研究が挙げられる^{3,5,6)}。しかし、いずれの研究においても熱分解や保磁力低下を回避できた結果は得られていない。一方で、更に低熱負荷で固化する方法として衝撃固化法や圧縮せん断法などを用いた研究も報告されている⁷⁻¹⁰⁾。これらの研究では、熱分解の無い相対密度90%以上のバルク磁石が得られている。しかし、上記の固化法は生産速度や固化サイズの制約から工業化に適するとは言えない。

そこで、著者らはより工業的な手法によってSm-Fe-N磁粉を低熱負荷で焼結固化するために、通電焼結と高加圧プレスを組み合わせた高加圧通電焼結技術の開発を行った。これまでも、この焼結技術を用いてアモルファスMg合金粉末を結晶化させることなく約200℃で焼結緻密化することに成功している¹¹⁾。本研究ではこの高加圧通電焼結技術をさらに発展させ、熱劣化のないSm-Fe-N磁粉の焼結固化を試みた。その結果、Sm₁Fe₉N_{1.5}磁粉を熱分解させることなく、相対密度90%以上に焼結固化することに成功した。また、本焼結法で得られたSm₂Fe₁₇N₃焼結体の結晶粒子界面を調査するにより、微粉末の焼結時に起こる保磁力低下のメカニズムを提案した。本報ではこれらの詳細について報告する。

2 実験方法

本研究では、原料粉末としてSm₁Fe₉N_{1.5}粉末およびSm₂Fe₁₇N₃微粉末を使用した。前者は単ロール法により作製した急冷薄帯を粉砕することで作製され、厚み20μmで長さが数10~400μmの粗粉末である。また、急冷法で作製されたため、構成粒子はナノサイズの多結晶構造であり、等方性の磁気特性を有する。一方で、後者の粉末は粒径が2~5μmの球形粒子からなる微粉末であり、構成粒子はほぼ単結晶の構造を持つ。これら2種類の粉末に対して、以下に述べる高加圧通電焼結を試みた。本研究では、焼結機として高精度かつ高

Fig. 1 Cross-sectional images of the Sm₁Fe₉N_{1.5} samples after (a) compaction at a pressure of 1.2 GPa and (b) subsequent sintering at 400°C. The inset shows the TEM image around the interface between the particles¹³⁾.

速の成形荷重制御が可能なサーボ制御加圧型通電焼結機を用いた。また、焼結型としてWC-Co製の超硬合金製の円筒ダイ(内径6mm)およびパンチを準備した。焼結型の内壁にセラミック離型剤を塗布した後、粉末を充填した。これを焼結機に設置して焼結室を真空とし、まず室温にて1.2~1.8 GPaの一軸圧で圧密成形した。この成形においては100サイクル以下の繰返し成形も行った。成形後に再び1.2~1.5 GPaの圧力を負荷し、通電焼結を行った。通電焼結における印加電場は直流とし、昇温速度は40°C/minとした。焼結温度は200~500°Cの範囲で変化させ、いずれも保持時間は1分間とした。

得られた焼結体に対しX線回折測定やSEM, TEM観察を行い、焼結による構造変化や組織変化を評価した。また、XPS測定によって焼結に伴う粉末界面の相変化を分析した。焼結体の磁気特性の測定には、パルスB-Hトレーサーを用いた。

3 研究過程と成果

3.1 熱分解のないSm-Fe-N粉末焼結技術の開発

Sm-Fe-N粉末の焼結においては、前述したとおり熱分解と微粉末における保磁力低下の二つの問題がある。そこで、本研究では先ず熱分解のない焼結技術の開発を目的として、Sm₁Fe₉N_{1.5}粗粉末を用いて研究を開始した。最初の試みとして、1.2 GPaの加圧下において熱分解温度以下である200~500°Cの温度範囲でSm₁Fe₉N_{1.5}粉末を通電焼結した。得られた焼結体の相対密度と強度をFig. 1に示す。ここでの強度は、簡易的な圧潰試験より得られた直径引張り強度値である¹²⁾。焼結温度と相対密度の関係を見ると、400°C以上の温度で緻密化が進行することが分かる。実際に、Fig. 2に示す圧粉体と焼結体の断面組織を比べると、400°Cの低温にも関わらず、通電焼結によって粒子間の空隙は大幅に減少した。特に、焼結によって鱗片状粒子同士は界面が判別できないまでに密着していた。この界面のTEM観察を行ったところ、粒子同士は機

Fig. 2 Changes in (a) the relative density and (b) the diametral tensile strength for the sintered Sm₁Fe₉N_{1.5} samples as a function of the sintering temperature¹³⁾.

機械的接合ではなく原子レベルで接合されていることが分かった (Fig. 2 (c)). このことは、焼結温度 350°C 以上で焼結体の強度が増加したことから実証された。従って、Sm-Fe-N 粉末では 350~400°C の低温でも焼結できることが分かった。

上記で得られた焼結体の残留磁束密度 (B_r) と保磁力 (H_{cj}) を Fig. 3 に示す。 B_r は焼結温度の上昇とともに増加しているが、これは単純に密度増加に依るものである。一方で、 H_{cj} は焼結温度 400°C 以下ではほぼ一定であった。しかし、それ以上の焼結温度になると H_{cj} は減少し、焼結温度 500°C で半分以下となった。この急激な H_{cj} の減少は、Sm-Fe-N の熱分解によって α -Fe 相が析出したためと考えられる。一般的に、Sm-Fe-N などの核発生型の保磁力機構を持つ永久磁石においては、軟磁性相が存在すると低保磁力となることが知られており、軟磁性である α -Fe 相は保磁力低下の要因となる。実際に、焼結体の X 線回折測定を行ったところ、焼結温度 500°C の焼結体からは α -Fe の強いピークが検出された。以上より、高加圧通電焼結を用いれば、焼結温度 350~400°C で Sm-Fe-N 粉末を熱分解なく焼結できることが分かった。

しかし、熱分解を回避できる焼結温度は低温のため、焼結体の密度は Fig. 1 から分かる様に 85% 程度に留まる。ゆえに、 B_r 向上のためには更なる緻密化が必要であるが、限られた温度範囲内での焼結条件の改善には限界がある。そこで、焼結前の圧密成形過程における検討を行った。特に、圧密成形時の高密度化に有効と考えられる加圧力と繰返し圧密について詳細な検討を行った。 Fig. 4 に様々な圧力によって繰返し圧密した時の成形密度の変化を示す。圧力にかかわらず、20 回ほど繰返し圧密することで相対密度が 3~4% 増加した。これは、圧密を繰返す度に粒子同士の擦り合わせによって粒子間摩擦が減少して再配列が促進されたためと考えられる。また、圧力を 1.2 GPa から 1.8 GPa に増すことにより相対密度は約 4% 向上した。更なる増圧も密度向上に有効と推測されるが、1.8 GPa 以上では超合金製の焼結型が高頻度で破損したため、1.8 GPa を上限とした。結果的に、圧密工程における増圧および繰返し圧密が高密度化に有効であることが示された。また、粒度分布も成形密度に影響する結果が得られたが、効

Fig. 3 Dependencies of (a) the remanence and coercivity on the sintering temperature for the sintered $\text{Sm}_1\text{Fe}_9\text{N}_{1.5}$ samples¹³⁾.

果が限定的であったため本稿では割愛する。

圧密過程および焼結過程に最適条件を適用して作製された焼結体の断面組織を Fig. 5 に示す。本焼結体は完全緻密体ではないものの、相対密度は Sm-Fe-N 焼結体としては高い 92% に達した。特に、焼結体の内部では際立った空隙は無く、ほぼ緻密体であった。 Fig. 5 (a) から分かるように、全体的な密度を下げているのは焼結体外側の緻密化不足であり、これを解決できれば更なる高密度化も期待できる。また、本焼結体の B_r および H_{cj} は 9.1 kG および 9.8 kOe であった。とりわけ、 H_{cj} は原料粉末から全く減少していないことから、高加圧通電焼結法により Sm-Fe-N 粉末を熱分解なく高密度に焼結できることを実証できた。加えて、この焼結体は等方性磁石ながら、その最大エネルギー積は 17.1 MGOe であり、Sm-Fe-N 異方性ボンド磁石 (約 18 MGOe) に匹敵する値である¹⁴⁾。

一方で、得られた焼結体を用いて、Sm-Fe-N 焼結磁石に期待される耐熱性についても検証した。 Fig. 6 は本研究の Sm-Fe-N 焼結磁石と市販 Nd-Fe-B 異方性焼結磁石の熱減磁特性を調査した結果である。Sm-Fe-N 磁石は等方性であるため、加熱前の表面磁束は Nd-Fe-B 磁石に比べて大幅に小さい。しかし、温度に対する磁束の減少率は Sm-Fe-N 磁石の方が圧倒的に小さく、Sm-Fe-N 磁石の表面磁束は 200°C で 3 wt.% Dy-Nd-

Fig. 4 Changes in green density during cyclic compression with the various pressures for the $\text{Sm}_1\text{Fe}_9\text{N}_{1.5}$ samples.

Fig. 5 Cross-sectional images of the sintered $\text{Sm}_1\text{Fe}_9\text{N}_{1.5}$ sample fabricated with the optimized conditions (50-cycle compression under 1.8 GPa, and sintering at 400°C). (a) and (b) show the entire region and center region of cross-sectional images.

Fig. 6 Changes in surface flux after the annealing for the sintered $\text{Sm}_1\text{Fe}_9\text{N}_{1.5}$ samples and commercial Nd-Fe-B anisotropic sintered magnets. Permeance coefficients of all the samples were unified to 1.58.

Fig. 7 Changes in the remanence and coercivity for the sintered $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ samples as a function of sintering temperature¹⁵⁾.

Fe-B 磁石と同等となった。さらに、300°C に加熱すると、Nd-Fe-B 磁石はほぼ消磁されたが、Sm-Fe-N 磁石は磁化を維持した。このように、Sm-Fe-N 焼結磁石は重希土類元素の添加がなくとも優れた耐熱性を有することが実証できた。但し、自動車用モーターにおける環境温度は180°C以下であり、この温度域において等方性 Sm-Fe-N 焼結磁石は異方性 Nd-Fe-B 焼結磁石に及ばない。従って、異方性 Sm-Fe-N 焼結磁石への展開は必須である。

3.2 Sm-Fe-N 微粉末の焼結と保磁力低下現象

緒言に述べたように、異方性焼結磁石を作製するには磁場中配向成形が可能な単結晶の微粉末を焼結する必要がある。そこで、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 微粉末に対して高加圧通電焼結技術を適用し、熱分解しない温度範囲において焼結を試みた。Fig. 7に焼

結温度と磁気特性の関係を示す。焼結温度に対して B_r の変化はほとんど見られなかった。しかし、 H_{cj} は焼結温度が僅か200°Cでも減少し、400°Cで得られた焼結体の H_{cj} は原料粉末の約1/3まで激減した。これまでも、このような現象は報告されていたが、その原因については熱分解や窒素の離脱を予測するに留まっている^{3,4)}。しかし、高性能な異方性 Sm-Fe-N 焼結磁石の達成にはこの保磁力低下問題の解決は必須であり、そのためには本現象の原因を実験的に明らかにしなくてはならない。

近年の Nd-Fe-B 系磁石の研究から、保磁力は結晶粒界の形態に支配され、その僅かな変化が保磁力に大きな影響を及ぼすことが分かっている。そこで、本研究においても、結晶粒子界面に着目して保磁力低下の原因調査を行った。Fig. 8に焼

Fig. 8 TEM cross-sectional images and elemental distributions of (a, d) the surface of the raw powder, (b, e) the internal surface, and (c, f) inter-particle interface in the sample sintered at 350°C¹⁴⁾. The inset in (b) shows the SAD pattern in the secondary layer.

結体内の粒子/ボイド界面近傍と粒子/粒子界面近傍の断面組織および元素分布を原料粉末の表面と比較して示す。まず、原料粉末を見ると、表面には10~20 nmの酸化膜が存在するのみで、粒子内部に他相の存在は確認されない。しかし、焼結体においては、粒子/ボイド界面と粒子/粒子界面ともに酸化層の内側に濃灰色の第2相が出現した。EDX分析の結果から本層はいずれもFeリッチであり、電子線回折像を解析すると α -Feが含まれることが判明した。従って、保磁力低下はこの α -Fe相によって引き起こされたと考えられるが、なぜ分解温度以下で α -Feが析出したかは不明であった。

そこで、原料粉末および350 °Cで熱処理した粉末の表面のXPS分析を行った。Fig. 9に示すように、原料粉末の最表面は Sm_2O_3 , FeO , Fe_2O_3 から構成され、内部に向かうにつれ $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ となる。しかし、熱処理後では最表面のFe酸化物は殆どなくなり、代わりに Sm_2O_3 の増加と金属Feの出現が確認された。以上の測定結果に基づき、著者らはFig. 10に示す保磁力低下のメカニズムを提案した。 Sm-Fe-N 粉末の表面には、粉末作製過程に形成した Sm_2O_3 , FeO , Fe_2O_3 から成る酸化被膜が存在する(通常は粉末の燃焼防止等のため意図的に形成)。しかし、一旦加熱されると $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 母相中のSm原子が Fe_2O_3 (FeO)を還元する。この還元反応では下式のように大量の金属Feが放出される。

そのため、表面酸化層の内側には α -Fe結晶を含む層が形成される。そして、この軟磁性の α -Feが逆磁区の発生サイトとなることで保磁力を低下させ、 α -Fe含有層が粒子全体を取り囲むにつれて更なる保磁力低下を招くと推測される。この推測

に基づけば、保磁力低下を抑制して Sm-Fe-N 微粉末を焼結するためには、原料粉末として表面酸化膜を極力低減した粉末を用いることが肝要となる。もしくは、上記の還元反応を回避するための粉末表面処理や、生成 α -Feを非磁性化合物に変える表面修飾などを施すことも方策として考えられる。現在、著者らは本研究で得られた保磁力低下機構に基づいた焼結用粉末を開発し、高性能な異方性 Sm-Fe-N 焼結磁石の作製を目指している。

4 ま と め

易熱分解性の Sm-Fe-N 粉末の焼結に向けて、高加圧通電焼結による低熱負荷焼結技術を開発した。これにより、熱分解なく高密度な等方性 Sm-Fe-N 焼結磁石を作製することができた。得られた焼結磁石は等方性磁石としては優れた磁石性能を持つとともに、異方性Nd-Fe-B磁石に匹敵する高温磁石特

Fig. 10 Schematic of the mechanism of coercive decrease phenomenon suggested in this study.

Fig. 9 In-depth changes in the binding energy of (a) $\text{Sm}3d_5$ and (b) $\text{Fe}2p_{3/2}/\text{Fe}2p_{1/2}$ for the raw powder and the powder annealed at 350 °C⁽¹⁵⁾.

性を有した。

また, Sm-Fe-N微粉末の焼結で起こる保磁力低下現象の発現メカニズムを初めて示し, 粉末の表面制御による異方性Sm-Fe-N焼結磁石作製に向けた指導原理を得た。

謝 辞

本研究の遂行にあたり, 大同特殊鋼株式会社の森井浩一博士および日亜化学工業株式会社の久米道也博士には原料粉末をご提供頂きました。また, 産業技術総合研究所サステナブルマテリアル研究部門の小林慶三博士には焼結に関する貴重な議論をさせて頂きました。ここに謝意を表します。

文 献

- 1) K. Katter, J. Wecker, C. Kuhrt, L. Shulz, R. Grossinger: "Magnetic properties and thermal stability of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ with intermediate nitrogen concentrations", *J. Magn. Magn. Mater.*, **117**(1992)419-427.
- 2) C. N. Christodoulou, N. Komada: "High coercivity anisotropy $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ powders", *J. Alloys Compd.*, **222**(1995)92-95.
- 3) D. T. Zhang, M. Yue, J. X. Zhang: "Study on bulk $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ sintered magnets prepared by spark plasma sintering", *Powder Metal.*, **50**(2007)215-218.
- 4) K. Kobayashi, Q. Qi, J. M. D. Coey: "Magnetic properties of partially oxidized $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ ", *J. Magn. Magn. Mater.*, **140-144**(1995)1077-1078.
- 5) K. Machida, Y. Nakatani, G. Adachi, A. Onodera: "High-pressure sintering characteristics of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ powder", *Appl. Phys. Lett.*, **62**(1993)2874-2876.
- 6) T. Saito: "Magnetic properties of anisotropic Sm-Fe-N bulk magnets produced by spark plasma sintering method", *J. Magn. Magn. Mater.*, **320**(2008)1893-1897.
- 7) H. Oda, K. Kondo, H. Uchida, Y. Matsumura: "A Samarium-Iron Nitride Magnet Fabricated by Shock-Compaction Technique", *Jpn J. Appl. Phys.*, **34**(1995)L35-L37.
- 8) M. Leonowicz, W. Kaszuwara, E. Jezierska, D. Januszewski, G. Mendoza, H. A. Davies, J. Paszula: "Application of the shock compaction technique for consolidation of hard magnetic powders", *J. Appl. Phys.*, **83**(1998)6634-6636.
- 9) T. Mashimo, X. Huang, S. Hirose, K. Makita, Y. Kato, S. Mitsudo, M. Motokawa: "Magnetic properties of fully dense $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ magnets prepared by shock compression", *J. Magn. Magn. Mater.*, **210**(2000)109-120.
- 10) T. Saito, M. Fukui, H. Takeishi: "Sm-Fe-N bulk magnets produced by compression shearing method", *Scripta Mater.*, **53**(2005)1117-1121.
- 11) K. Ozaki, T. Nishio, A. Matsumoto, K. Kobayashi: "Preparing Mg-Ni-Si amorphous powders by mechanical alloying and consolidation by pulsed current sintering", *Mater. Sci. Eng. A*, **375-377**(2004)857-860.
- 12) C. Pittet, J. Lemaitre: "Mechanical characterization of brushite cements: A Mohr circles' approach", *J. Bio. Mater. Res.*, **53**(2000)769-780.
- 13) K. Takagi, H. Nakayama, K. Ozaki, K. Kobayashi: "Fabrication of high-performance Sm-Fe-N isotropic bulk magnets by a combination of high-pressure compaction and current sintering", *J. Mag. Mag. Mater.*, **324**(2012)1337-1342.
- 14) K. Ohmori, T. Ishikawa: "Progress of Sm-Fe-N Anisotropic Magnets", *Proceedings of the 19th International Workshop on Rare Earth Permanent Magnets and Their Applications*, Beijing, China, August 30, (2006)221-230.
- 15) K. Takagi, H. Nakayama, K. Ozaki: "Microstructural behavior on particle surface and interfaces in $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ powder compacts during low-temperature sintering", *J. Mag. Mag. Mater.*, **324**(2012)2236-2341.