解説

希土類永久磁石のための新しい粉体粉末冶金技術

高木 健太*, 平山 悠介, 岡田 周祐, 山口 渡, 尾崎 公洋

(国研) 産業技術総合研究所磁性粉末冶金研究センター, 〒463-8560 名古屋市守山区下志段味字穴ヶ洞 2266-98.

Novel Powder Processing Technologies for Production of Rare-earth Permanent Magnets

Kenta TAKAGI*, Yusuke HIRAYAMA, Shusuke OKADA, Wataru YAMAGUCHI and Kimihiro OZAKI

Magnetic Powder Metallurgy Research Center, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),
2266-98 Anagahora, Shimo-Shidami, Moriyama-ku, Nagoya 463-8560, Japan.

Received March 29, 2021; Revised May 6, 2021; Accepted May 7, 2021

ABSTRACT

Post-neodymium magnets that possess high heat resistance, coercivity, and $(BH)_{max}$ are desired for future-generation motors. However, the candidate materials for post-neodymium magnets such as $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ and metastable magnetic alloys have certain process-related problems: low sinterability due to thermal decomposition at elevated temperatures, deterioration of coercivity during sintering, and the poor coercivity of the raw powder. Various developments in powder processing are underway with the aim of overcoming these problems. So far, the development of advanced powder metallurgy techniques has achieved $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ anisotropic sintered magnets without coercivity deterioration, and advances in chemical powder synthesis techniques have been successful in producing $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ fine powders with huge coercivity. The challenge of a new powder process is expected to open the way to realizing post-neodymium magnets.

KEY WORDS

rare-earth permanent magnets, sintering, powder synthesis, coercivity, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$

1 緒 言

現代社会には不可欠となったハイブリット自動車やエコ家電は、飛躍的な高効率化を実現した埋込磁石型同期モーター (IPMSM) の登場によって生み出された。このモーターの性能は永久磁石の性能に依るところが大きく、次世代モーターに向けては更に高性能な磁石の登場が求められている。加えて、現行のネオジム磁石には常に資源問題が付きまとう^{1,2)}。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁石の耐熱性を向上させるために必要な添加物である Dy や Tb 元素は地殻存在率が低いうえに産出地の地域偏在性が強い、価格が国際情勢に影響されやすい。以上のことから、現状を超える磁石性能をもち、かつ原料調達安定化ができるポスト $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁石の開発が望まれている。

Fig. 1 は各磁性化合物の永久磁石として潜在力を、飽和磁化 J_s と異方性磁界 H_a を指標として比較した。飽和磁化と異方性磁界が高い化合物ほど高い残留磁化と保磁力をもつ高性

能な磁石が期待できる。また、モーター設計には磁石から取り出すことのできる最大エネルギーである $(BH)_{max}$ が重要なため、その理論値 ($=J_s^2/4\mu_0$) を Fig. 1 の横軸として併用した。現在までに $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁石と同等以上の残留磁化および異方性磁界を持つ化合物は $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ や TbCu_7 型希土類遷移金属化合物 (例えば $(\text{SmZr})(\text{FeCo})_{10}\text{N}_x$)、 ThMn_{12} 型希土類遷移金属化合物 (例えば $\text{Sm}(\text{FeCo})_{12}$ や $\text{NdFe}_{12}\text{N}_x$) の3種類しか見出されていない³⁻⁸⁾。例えば、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ は1990年にIriyamaやCoeyらにより初めて報告された磁性化合物であり、その飽和磁化は $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ と同等ながら、異方性磁界は約3倍となる20.7 MA/mを示す^{3,4)}。最近のモーターには大きな保磁力が要求されることから、この巨大異方性磁界は大変魅力的である。また、キュリー温度は $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ よりも160 K以上も高く、優れた耐熱性も期待できる。一方で、他の2種類の候補化合物についてはFig. 1から分かるように、さらに高い飽和磁化を有する。Fig. 2は上記の3つの化合物の理論 $(BH)_{max}$ の温度依存性を文献値から予測した図である。ここで、理論 $(BH)_{max}$ は $B_r = 0.8J_s$ と仮定して計算している。図から分

* Corresponding author, E-mail: k-takagi@aist.go.jp

本論文のオリジナルの論文は“Science and Technology of Advanced Materials (STAM)” Vol. 22, No. 1, pp. 150-159に掲載済みである。

Fig. 1 Comparison of magnetic properties of various magnetic compounds. The rectangle, triangle, and circle symbols represent rare-earth alloys, non-rare-earth alloys, and oxides. The same color (except black) means the same crystal structure. Open symbols represent a compound for which a single crystal powder has never been obtained⁵⁶⁾.

Fig. 2 Comparison of temperature dependencies of $(BH)_{max}$. The values of Dy-added and hot-deformed $Nd_2Fe_{14}B$ sintered magnets are experimental^{9,10)}. The $(BH)_{max}$ of the other materials are theoretical values that are calculated with $0.8 J_s$ ^{5,7,8,45,57-59)}.

かるように、 $Sm_2Fe_{17}N_3$ は $120^\circ C$ 以上では最新の熱間強加工 $Nd_2Fe_{14}B$ 磁石よりも高い $(BH)_{max}$ が期待できる。またこの化合物は、既存技術によって異方性磁石の作製に必要な単結晶粉末の生産が容易である。加えて、Sm 元素は北米や豪州など広域に埋蔵しており、かつ他の工業用途が少ないことから $Nd_2Fe_{14}B$ 磁石に比べて資源的課題は遥かに小さい。さらに、 $TbCu_7$ 型や $ThMn_{12}$ 型の化合物は、さらに高い飽和磁化と耐熱性を有することが見出されており、Fig. 2 に示すように高温域では $Sm_2Fe_{17}N_3$ を超える性能が期待できる。

しかしながら、これらの候補化合物を実用的なバルク磁石するには3つの大きな課題を有している。一般的に、希土類化合物の焼結磁石は、単結晶粉末の製造工程－磁場配向成形

工程－焼結工程を経て作製される。一つ目の課題は、粉末の性能を保ったまま焼結することが難しくにある。 $Nd_2Fe_{14}B$ の場合、液相焼結が適用できるために保磁力向上や緻密化が得られることは良く知られている。しかし、候補材料のうち $Sm_2Fe_{17}N_3$ や $(SmZr)(FeCo)_{10}N_x$ などの窒化物は熱分解性のため^{5,9,10)}、 $Nd_2Fe_{14}B$ のように高温まで加熱する液相焼結は難しい。したがって、低温加熱により焼結せざるを得ないため、液相焼結による粉末表面の清浄化や緻密化の効果は期待できず、焼結磁石の磁石性能は粉末から大幅に劣化する。二つ目の課題は、高い異方性磁界を有するにも関わらず、それに見合う保磁力が得られないことである。上述の通り、 $Nd_2Fe_{14}B$ 磁石では液相焼結によって粉末表面が清浄化される結果として、異方性磁界の30%以上の保磁力が得られてる。一方で、例えば $Sm_2Fe_{17}N_3$ では、粉末状態において異方性磁界の7%程度の保磁力しか得られていない¹¹⁾。三つ目の課題は、 $TnCu_7$ 型や $ThMn_{12}$ 型の化合物は準安定相であるため、これまでは急冷法や HDDR 法などで粉末を合成するしかなく、結果として異方性磁石の原料としては利用できない多結晶粉末しか得られていない¹²⁻¹⁶⁾。

$Sm_2Fe_{17}N_3$ をはじめとする候補化合物の潜在力を引き出し、 $Nd_2Fe_{14}B$ を超える磁石とするには、 $Nd_2Fe_{14}B$ にはない上記の問題を克服する必要がある。特に、これらの問題は粉末作製や粉末固化の工程が強く関与していることから、工程中で起こる現象を分析し、その科学的根拠に基づいた新たな粉末冶金技術の開発が行われている。そこで、本稿ではこれらの問題の解決に向けたこれまでの研究成果を固化成形技術と粉末作製技術の観点から紹介する。特に、 $Sm_2Fe_{17}N_3$ は候補化合物の中で最もよく知られ、かつ一部実用化もされていることから、紹介内容は $Sm_2Fe_{17}N_3$ の研究を中心とする。

2 焼結・固化成形技術

2.1 熱分解型希土類磁石の粉末固化成形技術

$Sm_2Fe_{17}N_3$ や $(SmZr)(FeCo)_{10}N_x$ などの窒化物磁石の熱分解温度は $600^\circ C$ 付近であり、それ以上に加熱すると磁石特性を失う^{5,9,10)}。これらの熱分解温度は Sm-Fe 系の液相出現温度 ($720^\circ C$) より低いいため、 $Nd_2Fe_{14}B$ のように液相焼結によって容易に緻密化することはできない。そこで、熱分解以下での緻密化のため $Sm_2Fe_{17}N_3$ の研究初期には、Table 1 に示すように低温加熱でも緻密化が可能なホットプレスや熱間等方圧プレスなどの加圧焼結法が試みられてきた^{17,18)}。その後、さらなる熱負荷を減らす目的として、放電プラズマ焼結や通電焼結などの高速加圧焼結も適用された^{19,20)}。いずれも、熱分解なく焼結固化はできるものの、保磁力の大幅な減少という問題が立ちはだかった。例えば放電プラズマ焼結や熱間等方圧プレスの場合には、保磁力 600 kA/m 以上の $Sm_2Fe_{17}N_3$ 粉末を熱分解温度より $100^\circ C$ 以上低い温度で焼結しても、保磁力は 300 kA/m まで低下する¹⁹⁾。その他の方法を含めても、保磁力は焼結によって 35~75% 低下する。そして、この現象は従来は熱分解の一種と考えられ、保磁力低下は不可避とされた。そこで、衝撃成形法や微粉末噴射法、圧縮せん断法などの常

Table 1 Properties of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ magnets consolidated by various methods. $T_{\text{cons.}}$, H_{cj} , and ρ represent the consolidation temperature, coercivity, and density, respectively.

Consolidation method	$T_{cons.}$ (°C)	H_{cj} (kA/m)		ρ (%)	$(BH)_{max}$ (kJ/m ³)	Ref.
		powder	bulk			
<i>Sintering processes</i>						
Ultra high-pressure sintering	550	700	453	97	88	[17]
Hot isostatic pressing	450	600	300	90	118	[18]
Spark plasma sintering	500	≈680	≈310	89	-	[19]
	420	≈850	≈200	85	50	[28]
Current sintering	450	1162	287	82	-	[20]
Low-oxygen process	420	720	730	85	167	[28]
	500	987	870	91	191	[29]
<i>Cold compaction processes</i>						
Shock/explosion compaction	-	700	34	77	88	[21]
	-	-	400	97	84	[22]
	-	358	454	98	174	[23]
	-	-	-	≈100	191	[24]
Aerosol deposition	-	923	1480	77	-	[25]
Compression shearing	-	860	920	84	-	[26]
	-	-	880	-	228	[27]

Fig. 3 Low oxygen powder metallurgy process for $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ sintered magnets³³⁾.

温成形法も試みられた²¹⁻²⁷⁾。これらのうちいくつかの方法では保磁力低下のない固化成形に成功しており、特に圧縮せん断法では $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ バルク磁石としては最高となる 228 J/m^3 の $(BH)_{\text{max}}$ を達成した²⁷⁾。但し、これらの常温成形法は量産性の低さや製品形状制約の問題から、実用技術として用いるのは難しい。

一方で、近年になって焼結による保磁力低下の原因は熱分解ではなく、粉末表面の酸化膜に起因することが見出された²⁰⁾。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粉末の表面酸化膜は通常は Sm_2O_3 と Fe_2O_3 から構成され、加熱すると $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 母相との間に次のような酸化還元反応が生じる：

希土類元素である金属 Sm は還元力が非常に強いいため、数 100°C の加熱でも上記の反応が進行する。また、反応式からも分かるように、 Fe_2O_3 が僅かに還元されただけでも大量の

$\alpha\text{-Fe}$ が析出する。 $\alpha\text{-Fe}$ は軟磁性であるため、粒子表面に存在すると逆磁区の発生サイトとなり、結果的に保磁力低下に繋がる。この仮説に従えば、酸化膜のない粉末を焼結すれば、保磁力低下のない $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 焼結磁石が実現できるはずである。ここで重要なことは、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ は希土類元素を含む上に熱分解性であるために、水素還元熱処理による酸化膜除去はできない。

そこで、粉砕から焼結まで酸化膜を形成させずに焼結磁石を作製できる低酸素粉末冶金技術が試みられた^{28,29)}。例えば著者らの試みでは、Fig. 3 に示すような連結型グローブボックスを用いて微粉砕から焼結までの全工程を酸素濃度 0.5 ppm 以下の極低酸素雰囲気下で行われた²⁹⁾。本技術で得られる $1 \mu\text{m}$ 級の粉砕粉末の酸素濃度は、従来の大気暴露された市販粉末の $1/2 \sim 1/3$ 以下に抑制できる。この粉末を酸化させることなく 500°C で加圧焼結すると、Fig. 4 に示すように粉末からの保磁力低下は 10% 程度である。つまり、表面

Fig. 4 Demagnetization curves of powder and sintered magnets produced by the low-oxygen powder metallurgy process²⁹⁾.

酸化を抑制した粉末を焼結することにより、保磁力低下のない $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 焼結磁石が実現できることが実証された。また、焼結時の保磁力低下問題は類似組成である $(\text{SmZr})(\text{FeCo})_{10}\text{N}_x$ にも起こることが予測されることから、低酸素粉末冶金技術はこの化合物にも有効と考えられる。

一方で、最近の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 焼結磁石の開発は、いくつかの新たな課題も明らかにした。先述したように、これまでに多くの低温成形方法が試みられたが、未だ高密度成形には至っていない。Table 1 にも示したように、焼結法により得られた $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 磁石の相対密度は最大でも 91% に留まっている。また、表面酸化膜の抑制により大幅な保磁力低下は回避できたものの、Fig. 4 に示すように焼結温度の上昇に伴う保磁力低下は見られる。これは緻密化に伴う粒子間の磁気結合によるものと考えられるが、さらなる調査が必要である。加えて、最も検討すべき課題は $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の保磁力の潜在力を引き出すことである。低酸素粉末冶金技術は保磁力低下を回避できるものの、その保磁力は 1 MA/m であり、20.7 MA/m の異方性磁界に比べるとはるかに低い。従って、保磁力の潜在力を引き出すための開発が必要であり、次節以下においてその開発の現状について紹介する。

2.2 保磁力向上のための焼結添加物の開発

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁石においては、結晶粒界に特定他元素を添加すると保磁力が大きく改善することが知られており、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ においても同様な効果が得られる可能性がある。これまでに、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ に対して様々な元素を添加して保磁力を向上させる試みがされてきた。とりわけ、Zn 添加が大幅に保磁力を向上することが多くの研究で示されており³⁰⁾、中でも Kuhrt らは Zn 添加によって 3.5 MA/m の巨大保磁力を得ている³¹⁾。しかし、Zn 添加は $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粒子の飽和磁化を大幅に低下させるため、結果的に $(BH)_{\text{max}}$ の改善には至っていない。従って、Zn に代わる新たな添加元素を探索する必要がある。これまでに、Zn 以外の元素として In や Sn, Al Ga などが調べられてきたが、保磁力向上に効果のある元素は見つかっていない³²⁾。しかし、これまでの研究では、熱分解温度の制約のために調査は低融点金属を中心に行われてお

り、他の元素は殆ど調べられていない。保磁力を向上させるためだけに添加剤の効果を調査する場合は、融点の高い材料に範囲を拡大する必要がある^{37,38)}。また、これまでの研究では表面酸化膜を持つ $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粉末が使われていたことから、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ と添加元素の直接接触による正確な効果が調べられたかは疑わしい。つまり、前述の低酸素粉末冶金技術を活用すれば、酸化膜のない粒子表面や粒界に直接元素を添加できる。また、このアプローチは最小限の添加で最大の効果を達成する可能性もある。

Matsuura らは、磁性粉末の表面に金属膜を形成するために、プラズマ蒸着を利用した低酸素粉末被覆技術を開発した²⁸⁾。彼らは、この技術を用いて Zn ボンド磁石を作製し、残留磁気の低下を抑えながら保磁力の向上に成功しており、結果的に 200 kJ/m^3 の優れた $(BH)_{\text{max}}$ を持つ焼結磁石を作製した³⁵⁾。Yamaguchi らも同様に、金属膜を粉末表面に直接スパッタリングする技術を報告している³⁶⁾。この技術は粉末を攪拌しながらスパッタリングすることにより、粒子表面にナノオーダーの被膜を均一に形成することができる。また、スパッタリング装置はグローブボックスと連結されているために、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粉末を大気暴露することなく、酸化膜を介さずに被覆処理が可能である。実際に Fig. 5 の TEM 写真からも分かるように、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粒子に金属層が均一に被覆されている。また、XPS 表面分析により、酸化物がない単相の表面被膜であることも実証されている。これまでに、磁性粉末に蒸着による金属成膜の技術は報告されているが^{33,37,38)}、本技術はこれらに比べ材料的制約が少なく、均一成膜が可能である。

Fig. 5 は 20 種類の非磁性金属元素を、酸化膜のない $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粉末表面に被覆し、熱処理したときの保磁力変化をまとめたものである³⁹⁾。現在のところ、Al や Ti, Mn といった 9 元素が保磁力を向上させることが見出されている。興味深いことに、これらの元素は、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ で有効とされる Cu や Dy, Ga などの元素と一致しておらず、この技術を用いた更なる研究により、保磁力向上に効果のある新たな元素や合金が見つかることが期待される。また、本技術は $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 以外の希土類磁石の添加物を探索する手法としても有効と考えられる。

3 高保磁力希土類磁石のための粉末作製技術

3.1 化学的合成手法

先述した通り、ネオジム磁石は高温に加熱を伴う液相焼結が可能のため、焼結磁石の保磁力は粉末から大幅に上昇する。しかし、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ などの熱分解性化合物や準安定相化合物などは液相焼結の適用が難しいため、Table 1 に示したように、焼結磁石の保磁力は原料粉末の保磁力に依存する。従って、高い保磁力を持つ原料粉末を準備することが重要となる。

異方性焼結磁石を作製するためには、各粒子内の結晶方位が一方方向に揃っている、つまり単結晶粒子からなる粉末が必要である。従って、異方性焼結磁石のための粉末は、一般的

Fig. 5 Summary of the effects of coating 20 non-magnetic metals on the coercivity of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ powders³⁶⁾. All coated powders were heat-treated at 500°C. The inset shows a cross-sectional TEM image of a Zn-coated powder³⁹⁾.

には溶製法などで多結晶インゴットや粗粉末を準備し、これを単結晶粉末となるまでボールミル法やジェットミル法などの機械的粉碎して原料粉末を得る。しかし、Fig. 6に示すように、粉碎法によって作製された $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粉末の保磁力は高くても1 MA/m程度であり、現行の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁石の保磁力(～2 MA/m)に比べて大きく劣る。粉碎法による粉末は角部を持つ多角形であることや表面損傷によって逆磁区が発生しやすく、保磁力が低くなると考えられる。

一方で、日亜化学工業は粗粉末を合成する方法であった還元拡散法を改良し、粉碎なしで単結晶微粉末を作製する直接還元拡散法を開発した¹¹⁾。この方法はFig. 7に示すように湿式合成法などで準備した複合酸化物微粉末を H_2 ガスおよび溶融Caを使って還元して希土類合金粉末を得る方法である。Ca還元では副生成物としてCaOが発生するため、水洗によって除去する工程を経る。また、アンモニア窒化は水洗工程前に行われる。この方法により合成される単結晶粉末は、球形に近い形状を有し、かつ結晶性も高い特徴を有する。Kumeらはこの方法によって約2 μm の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 単結晶粉末を合成し、約1.5 MA/mの保磁力を得ることに成功してい

Fig. 6 Dependencies of coercivity on particle size for $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ fine powders prepared by the mechanical pulverization and reduction diffusion methods^{11,41-43)}.

る¹¹⁾。しかし、この保磁力も異方性磁界の7%程度であり、更なる保磁力の向上が可能はなはずである。

永久磁石の保磁力の依存性として最もよく知られるのは粒径依存性であり、保磁力は粒径の2乗の対数に反比例して増加する⁴⁰⁾。Fig. 6の粉碎粉の結果を見ると、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粉末に関しても明らかな粒径依存性を示すことが分かる。そこで、HirayamaらやOkadaらは更なる粒径微細化ため、Ca還元拡散温度の低減を行った。Ca還元拡散処理はこれまでは1050°Cで行われてきたが、彼らはこれを900°Cまでの低減に成功した^{41,42)}。これらの結果として、Fig. 8に示すように粒径をサブミクロンサイズまで微細化する技術を開発し、保磁力は粒径依存則に従って1.85 MA/mまで向上できることを示した。Fig. 8に見られるように、得られた粉末は等軸形状かつ粒度分布が小さく、これらの特徴も高保磁力に貢献したと考えられる。

さらにOkadaらは、Ca還元拡散工程中に $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 粉末の表面にSm-rich Sm-Fe相が形成し、これが保磁力に悪影響を及ぼしていることを見出した⁴³⁾。そこで、この異相形成を防ぐ徐酸化工程を水洗工程の前に導入したところ、保磁力の粒径依存性の水準はさらに0.4 MA/m上昇した。さらに彼らは、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粉末の保磁力は最大で2.55 MA/mまで発現するこ

Fig. 7 Direct reduction diffusion process for synthesizing $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ fine powder.

Fig. 8 Scanning electron microscopy (SEM) micrograph of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ fine powder synthesized by reduction diffusion process⁴²⁾.

とを実証しており⁴⁴⁾、これは最新のネオジム磁石と比べても高い値である⁴⁵⁾。また、最近では KCl を還元剤である Ca のフラックスとして用い、かつ反応場における反応原子の密度を減らすことで粒成長と粒子凝結を抑制し、5.7 MA/m の巨大保磁力を持つ SmCo_5 粉末の報告もある⁴⁶⁾。

上記で概説したように、還元拡散法は年々発展し続けており、さらに大きな保磁力を持つ希土類磁石粉末の創製につながる事が期待される。ただし、現在の還元拡散法は水洗工程を含むため、粉末の表面酸化を回避することは困難である。従って、還元拡散法による粉末を焼結磁石の原料粉末として利用するためには、表面酸化を抑制する洗浄工程を開発する必要がある。

3.2 物理的合成手法

前述の通り、粒径微細化は磁石材料の保磁力向上に非常に効果的である。また、粒径微細化は焼結を促進する効果もあり、焼結緻密化の難しい $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ や準安定系磁石に有効に働くと期待される。従って、ナノサイズの希土類磁石粉末を作製できれば、保磁力と緻密化の問題を同時に解決できる可能性が高い。また、希土類磁石のナノ粉末は、究極の磁石をされるナノコンポジット磁石の原料粉末としての適用も期待できる⁴⁷⁾。

希土類磁石のナノ粉末を作製する試みはいくつか報告されている。Hadjipanayis らのグループは、表面活性剤を使ったボールミル粉碎を用いて 10 nm 以下の SmCo_5 や $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ のナノ粉末を作製し、それぞれ ~1.48 MA/m と ~0.3 MA/m の保磁力を得ている^{48,49)}。また、彼らは物理合成法であるクラスター成膜法を用いて数 nm の Sm-Co ナノ粉末の合成に成功しているが、非常に小さい保磁力しか得られていない⁵⁰⁾。

最近、Hirayama らは熱プラズマ法による希土類磁石材料のナノ粒子合成を試みている。熱プラズマ法では、Fig. 9 に示すように、高周波電力で励起させたプラズマは 10000 K に達することから、原料粗粉末をプラズマ炎内に送り、蒸発させる^{51,52)}。次に、下降気流によってプラズマ炎の外に出た金属蒸気は核発生・凝集過程を経て最終的にナノ粒子となる。ここで、プラズマ炎を出たナノ融滴は 10^5 K/sec の超急冷下で凝固する。この冷却速度はメルトスピニングのそれ

Fig. 9 Schematic of low-oxygen thermal plasma system for synthesizing rare-earth magnet powders⁵⁴⁾.

Fig. 10 Sm-Co nanoparticles synthesized by low-oxygen thermal plasma system. (a) SEM image and (b) particle size distribution⁵⁹⁾.

($10^4 \sim 10^6$ K/sec) に近い⁵³⁾、準安定相のナノ粒子形成も期待できる。ここで、易酸化性である希土類合金のナノ粒子を作製するには、わずかな酸素にも暴露させることなく合成および回収することが肝要となる。そこで、熱プラズマ装置の一部をグローブボックスで覆い、極低酸素雰囲気とすることで、易酸化金属のナノ粒子の酸化膜形成を防ぐことが可能であることも実証されている⁵⁴⁾。Fig. 10 は熱プラズマ法で合成した希土類磁石ナノ粒子の一例であり、平均粒径 70 nm の Sm-Co 合金ナノ粒子である。この他にも、Y-Fe や Nd-Fe、Sm-Fe 合金のナノ粒子合成に成功している。特に、Sm-Fe においては TbCu_7 型合金の単結晶ナノ粒子の合成にも確認しており、これまで困難であった準安定相合金の単結晶粉末の作製も期待できる⁵⁵⁾。

4 結 言

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁石の代替として、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ や TbCu_7 型化合物などの準安定材料が注目されているが、これらの材料の実用的な磁石を実現するためには、焼結の難しさや低保磁力など

のプロセス上の問題を克服する必要がある。これらの問題を克服するために、様々な粉末作製および粉末冶金の手法が試みられてきた。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の焼結磁石開発は長きに渡り熱分解と保磁力低下に妨げられてきたが、最近になって保磁力低下を克服するための低酸素粉末冶金アプローチが発見され、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 焼結磁石の実現可能性が開かれた。但し、高性能磁石の達成に向けては、高保磁力の原料粉末も必要である。そのため、新たな微粉末作製技術として還元拡散や熱プラズマプロセスなどの化学的および物理的合成法が開発されており、その結果は従来の機械的粉碎手法を上回っている。特に、還元拡散プロセスでは、2.5 MA/mという巨大保磁力を示す $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 微粉末を作製できるに至っている。

このように、新しい粉末プロセスの開発により、これまで困難であった高保磁力 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粉末とバルク磁石が作製されている。さらに、これらの新しいプロセスは、準安定 TbCu_7 型磁石への適用も期待できる。一方で、焼結緻密化が不十分であるなどの問題は未だ解決されていないが、新たな粉末プロセスへの挑戦により、高性能希土類永久磁石への新たな道が開かれることが期待できる。

文 献

- 1) Y. Seo, S. Morimoto: *Resour. Policy*, **39** (2014) 15-20.
- 2) Y. Watanabe: *Shigen Chishitsu*, **60** (2010) 103-122. (in Japanese).
- 3) T. Iriyama, K. Kobayashi, N. Imaoka, T. Fukuda, H. Kato, Y. Nakagawa: *IEEE Trans. Magn.*, **28** (1992) 2326-2331.
- 4) J. M. D. Coey, H. Sun: *J. Magn. Magn. Mater.*, **87** (1990) 251-254.
- 5) S. Sakurada, A. Tsutai, T. Hirai, Y. Yanagida, M. Sahashi, S. Abe, T. Kaneko: *J. Appl. Phys.*, **79** (1996) 4611-4613.
- 6) K. Ohashi, Y. Tawara, R. Osugi, M. Shimao: *J. Appl. Phys.*, **64** (1988) 5714-5716.
- 7) Y. Hirayama, Y. K. Takahashi, S. Hirose, K. Hono: *Scripta Mater.*, **138** (2017) 62-65.
- 8) Y. Hirayama, Y. K. Takahashi, S. Hirose, K. Hono: *Scripta Mater.*, **95** (2015) 70-72.
- 9) K. Schnitzke, L. Schultz, J. Wecker, M. Katter: *Appl. Phys. Lett.*, **57** (1990) 2853-2855.
- 10) K. Takagi, H. Nakayama, K. Ozaki, K. Kobayashi: *J. Magn. Magn. Mater.*, **324** (2012) 1337-1341.
- 11) M. Kime, T. Tomimoto, S. Yamamoto, K. Ihara, H. Yoshihara, S. Tada, M. Sumitomo: *J. Jpn. Inst. Met. Mater.*, **76** (2012) 107-111 (in Japanese).
- 12) M. Katter, J. Wecker, L. Schultz: *Appl. Phys.*, **70** (1991) 3188-3196.
- 13) W. Liu, Q. Wang, X. K. Sun, X. G. Zhao, T. Zhao, Z. D. Zhang, Y. C. Chuang: *J. Magn. Magn. Mater.*, **131** (1994) 413-416.
- 14) K. Takagi, M. Jinno, K. Ozaki: *J. Magn. Magn. Mater.*, **454** (2018) 170-175.
- 15) E. W. Singleton, J. Strzeszewski, G. C. Hadjipanayis, D. J. Sellmyer: *J. Appl. Phys.*, **64** (1988) 5717.
- 16) I. Dirba, H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, K. Hono: *Acta Mater.*, **165** (2019) 373-380.
- 17) K. Machida, Y. Nakatani, G. Adachi: *Appl. Phys. Lett.*, **62** (1993) 2874-2876.
- 18) S. Ito, M. Kikuchi, T. Fujii, T. Ishikawa: *J. Magn. Magn. Mater.*, **280** (2004) 15-21.
- 19) D. T. Zhang, M. Yue, J. X. Zhang: *Powder Metal.*, **50** (2007) 215-218.
- 20) K. Takagi, H. Nakayama, K. Ozaki: *J. Magn. Magn. Mater.*, **324** (2012) 2336-2341.
- 21) B.-P. Hu, X.-L. Rao, J.-M. Xu, G.-C. Liu, Y.-Z. Wang, X.-L. Dong, D.-X. Zhang, M. Cai: *J. Appl. Phys.*, **74** (1993) 489-494.
- 22) H. Oda, K. Kondo, H. Uchida, Y. Matsumura, S. Tachibana, T. Kawanabe: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34** (1995) L35-37.
- 23) T. Mashimo, X. Huang, S. Hirose, K. Makita, Y. Kato, S. Mitsudo, M. Motokawa, J. Magn. Magn. Mater., **210** (2000) 109-120.
- 24) A. Chiba, K. Ooyabu, Y. Morizono, T. Maeda, S. Sugimoto, T. Kozuka, E. Kakimoto, K. Kawahara, T. Watanabe: *Mater. Sci. Forum*, **449-452** (2004) 1037-1040.
- 25) T. Maki, S. Sugimoto, T. Kagotani, K. Inomata, J. Akedo: *Mater. Trans.*, **45** (2004) 369-372.
- 26) T. Saito, M. Fukui, H. Takeishi: *Scripta Mater.*, **53** (2005) 1117-1121.
- 27) T. Saito, H. Kitazima: *J. Magn. Magn. Mater.*, **323** (2011) 2154-2157.
- 28) M. Matsuura, Y. Nishijima, N. Tezuka, S. Sugimoto, T. Shoji, N. Sakuma: *J. Magn. Magn. Mater.*, **467** (2018) 64-48.
- 29) K. Takagi, R. Soda, M. Jinno, W. Yamaguchi: *J. Magn. Magn. Mater.*, **506** (2020) 166811.
- 30) Y. Otani, A. Moukarika, H. Sun, J. M. D. Coey, E. Devlin, I. R. Harris: *J. Appl. Phys.*, **69** (1991) 6735-6737.
- 31) C. Kuhrt, H. Cerva, L. Shultz: *Appl. Phys. Lett.*, **64** (1994) 797-799.
- 32) K. Machida, K. Noguchi, M. Nishimura, G. Adachi: *J. appl. Phys.*, **87** (2000) 5317-5319.
- 33) N. Imaoka, Y. Koyama, T. Nakao, S. Nakaoka, T. Yamaguchi, E. Kakimoto, M. Tada, T. Nakagawa, M. Abe: *J. Appl. Phys.*, **103** (2008) 07E129.
- 34) T. Saito, T. Deguchi, H. Yamamoto: *AIP Adv.*, **7** (2017) 056204.
- 35) R. Matsunami, M. Matsuura, N. Tezuka, S. Sugimoto: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **44** (2020) 64-69.
- 36) W. Yamaguchi, R. Soda, K. Takagi: *J. Magn. Magn. Mater.*, **498** (2020) 166101.
- 37) K. Makita, S. Hirose: *J. Alloys Compd.*, **260** (1997) 236-241.
- 38) H. Fukunaga, T. Aikawa, S. Nagaoka, Y. Kanai: *J. Magn. Magn. Mater.*, **157** (1996) 105-106.

- 39) W. Yamaguchi, K. Takagi: *J. Magn. Magn. Mater.*, **516** (2020) 167327.
- 40) R. Ramesh, G. Thomas, M. Ma: *J. Appl. Phys.*, **64** (1988) 6416-6423.
- 41) Y. Hirayama, A. K. Panda, T. Okubo, K. Hono: *Scripta Mater.*, **120** (2016) 27-30.
- 42) S. Okada, K. Suzuki, E. Node, K. Takagi, K. Ozaki, Y. Enokido: *J. Alloy Compd.*, **695** (2017) 1617-1623.
- 43) S. Okada, E. Node, K. Takagi, Y. Fujiwara, Y. Enokido: *J. Alloy Compd.*, **804** (2019) 237-242.
- 44) Press release of National Institute of Advanced Industrial Science and Technology: https://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2019/pr20191021/pr20191021.html
- 45) H. Sepehri-Amin, L. Liu, T. Okubo, M. Yano, T. Shoji, A. Kato, T. Schrefl, K. Hono: *Acta Mater.*, **99** (2015) 297-306.
- 46) Y. Dong, T. Zhang, Z. Xia, H. Wang, Z. Ma, X. Liu, W. Xia, J. M. D. Coey: **11** (2019) 16962.
- 47) B. Balamurugan, D. J. Sellmyer, G. C. Hadjipanayis, R. Skomski: *Scripta Mater.*, **67** (2012) 542-547.
- 48) N. G. Akdogan, G. C. Hadjipanayis, D. J. Sellmyer: *J. Appl. Phys.*, **105** (2009) 07A710.
- 49) N. G. Akdogan, G. C. Hadjipanayis, D. J. Sellmyer: *Nanotechnology*, **21** (2010) 1-5.
- 50) S. Stoyanov, V. Skumryev, Y. Zhang, Y. Huang, G. Hadjipanayis, J. Nogues: *J. Appl. Phys.*, **93** (2003) 7592-7594.
- 51) M. Kambara, A. Kitayama, K. Homma, T. Hideshima, M. Kaga, K.-Y. Sheem, S. Ishida, T. Yoshida: *J. Appl. Phys.*, **115** (2014) 143302.
- 52) A. Pant, T. Seth, V. B. Raut, V. P. Gajbhiye, S. P. Newale, A. K. Nandi, H. Prasanth, R. K. Pandey: *Cent. Eur. J. Energ. Mater.*, **13** (2016) 53e71.
- 53) V. I. Tkatch, A. I. Limanovskii, S. N. Denisenko, S. G. Rassolov: *Mater. Sci. Eng. A*, **323** (2002) 91-96.
- 54) Y. Hirayama, K. Suzuki, W. Yamaguchi, K. Takagi: *J. Alloy Compd.*, **768** (2018) 608-612.
- 55) Y. Hirayama, M. Sigeta, Z. Liu, N. Yodoshi, A. Hosokawa, K. Takagi: *J. Alloy Compd.*, (2021) (in press)
- 56) Y. Hirayama, T. Miyake, K. Hono: *JOM*, **67** (2015) 1344-1349.
- 57) Web site of Hitachi Metals Ltd.: <http://www.hitachi-metals.co.jp/products/auto/el/pdf/nmx.pdf>
- 58) H. Yamamoto, et al., Technical Report: Properties, stability and applications of high-performance permanent magnets. Tokyo: The Institute of Electrical Engineers of Japan, 1999. Japanese.
- 59) K. Takagi: *KINZOKU*, **90** (2020) 889-897. (in Japanese)