粉末間磁氣的相互作用による希土類ボンド磁石の高性能化

High Performance Rare Earth Bonded Magnets Using Interparticle Interactions

北澤淳憲・石橋利之

セイコーエプソン(株), 長野県諏訪市大和 3-3-5 (〒392)

A. Kitazawa and T. Ishibashi

Seiko Epson Corporation, 3-5 Owa 3-chome, Suwa, Nagano 392

High-performance bonded magnets composed of $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ powder mixed with $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ powder were developed. This is an important technology using the magnetostatic interaction between $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ and $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ particles. The interparticle interaction (IPI) is estimated by the mean field approximation. IPI suppresses the magnetization reversal of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ particles, and increases the alignment of both types of magnetic particles. The amount of IPI is influenced by the magnetic properties of each powder, which necessarily must be homogeneously dispersed. With proper adjustment of the preparation conditions, the magnetic properties of mixed bonded magnets are $B_r=10.1$ kG, $iH_c=12.6$ kOe, and $(BH)_{\max}=22.6$ MGOe. The temperature coefficients of B_r and iH_c in this magnet are $-0.05\%/^{\circ}\text{C}$ and $-0.26\%/^{\circ}\text{C}$, respectively, which are comparable with those of $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$.

Key words: permanent magnet, bonded magnet, $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, magnetostatic interparticle interaction, mean field approximation

1. はじめに

近年、高性能異方性ボンド磁石用材料として $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ (以下、SFN と略) 系¹⁾や $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (HDDR 法) 系²⁾が開発されている。これら新規磁性材料は飽和磁化は高いものの、温度特性の点に問題を有している。さらに、いずれの粉末も磁気特性の粉末粒径依存性が大きく、特に、SFN は微粉にしなければならず、ボンド磁石の充填率はかなり低いことから磁気特性はあまり高くなかった。また、粉末粒径が異なる粉末を混合させることより充填率が向上することが知られている。

そこで、本論文では、小径粒子として SFN 系粉末を、大径粒子として温度特性に優れ、磁気特性の粉末粒径依存性の少ない $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ (以下、SM と略) 系粉末を使用、混合し、ボンド磁石化することにより、各々単独のときよりも、高性能で、かつ、温度特性にも優れたボンド磁石を作製したので報告する。

2. 実験方法

まず、SM 粉末 ($\text{Sm}(\text{Co}_{0.599}\text{Fe}_{0.320}\text{Cu}_{0.065}\text{Zr}_{0.016})_{8.35}$ となるように溶解・鑄造し、溶体化処理・時効処理を施し、平均粒径 $22\text{ }\mu\text{m}$ まで粉砕) と SFN 粉末 ($\text{Sm}_2\text{Fe}_{16.7}\text{N}_{3.2}$ となるように H_2 と NH_3 の混合ガス中で窒化処理を施し、平均粒径 $2\text{ }\mu\text{m}$ まで粉砕) を混合比および、それぞれの粉末の磁気特性を変えて混合

した。なお、SFN 粉末は粉末粒径を、SM 粉末は熱処理条件を変えることにより、磁気特性を変化させた。混合粉末に、エポキシ樹脂を約 2 wt% 添加し、混練を施し、混練物を 20 kOe の磁場中で成形し、その後 150°C で樹脂を硬化させ、ボンド磁石とした。磁気特性は 40 kOe でパルス着磁した後、最大印加磁場 25 kOe において直流自記磁束計により測定した。また、温度係数は加熱用アタッチメントを用い、高温での減磁曲線を測定し、算出した。

さらに、ボンド磁石の断面を EPMA を用いて分析し、SM 粉末と SFN 粉末の分散性を観察した。

3. 実験結果および考察

3.1 混合ボンド磁石の磁気特性

Fig. 1 に、SFN 粉末混合量と混合ボンド磁石の磁気特性および充填率の関係を示す。SM 粉末と SFN 粉末を混合すると、充填率が向上し、それぞれ単独の場合よりも特性が大幅に向上

Fig. 1 Magnetic properties of mixed bonded magnets as functions of the amount of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ powder.

した。混合ボンド磁石の保磁力は両粉末の保磁力をほぼ比例配分した値をとっていた。充填率はSFN量が20 wt%以上まで増加しており、 $(BH)_{\max}$ はSFN量50 wt%で最大を示し、それ以上の混合量では急激に低下していた。

このように、混合により性能は大きく向上したが、 $(BH)_{\max}$ の最大値と充填率の最大値を示すSFN混合量は一致しておらず、混合による磁気特性の向上は、充填率の向上だけが原因ではないと考えられる。

3.2 静磁気的な相互作用の影響

SFN混合量が25 wt%の場合の混合ボンド磁石の減磁曲線をFig. 2に示す。点線は、次の計算に従ったものである。

- (A) 測定した単独のボンド磁石の減磁曲線を充填率100 vol%とした場合の減磁曲線に変換する。
- (B) 混合割合(wt%)を体積割合(vol%)に変換(樹脂および空隙などは考慮した)し、各々を(A)の減磁曲線に掛ける。
- (C) 二つの減磁曲線を足し合わせる。

この計算方法は混合による充填率の向上とそれぞれの粉末の磁気特性の違いを考慮している。このようにして計算した混合

Fig. 2 Demagnetization curves for bonded magnets consisting of $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ powder mixed with $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ powder (25 wt%).

Fig. 3 Demagnetization curves for a bonded magnet consisting of an $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ magnet joined to an $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ magnet (2 wt%).

ボンド磁石の減磁曲線はヘビ型であるが、実験値は角形性の良い曲線になっており、両者は一致していない。

計算により混合ボンド磁石の減磁曲線を求めることの妥当性は次の実験から理解できる。Fig. 3に示すように、単独に作製したSMとSFNのボンド磁石をSFN粉末が25 wt%になるような大きさに各々加工後接着し、矢印の方向に測定を行った。この場合は実験値と計算値が非常によく一致した。このことから、Fig. 2の実験値と計算値の相違は2種類の粉末を混合したことにより生じたものと考えられる。

磁性粉末または磁性相間に働く作用には、大きく分けて、静磁気的な相互作用(以下、磁気的相互作用と略)と交換相互作用があるが、ボンド磁石のように、粉末同士が直接接触(結晶学的に結合)していない状態では、交換相互作用は存在せず、静磁気的な相互作用のみが支配していると考えられる。

磁気的相互作用は次のような効果を与える。すなわち、外部磁場がSFN粉末の保磁力の大きさになったとき、混合ボンド磁石中のSFN粉末の磁化は、磁気的相互作用がない場合はゼロになるが、磁気的相互作用がある場合は、まだ、十分な大きさを持っているSM粉末の磁化がつくる磁場に引かれて、ある程度の磁化をもつことになる。したがって、磁気的相互作用の存在により、現実の混合ボンド磁石は、二つの曲線を単に足し合わせた計算値よりも磁気特性が向上したと考えられる。

また、磁気的相互作用は、このような磁化反転の抑制だけではなく、混合ボンド磁石を作製する段階でも働いている。すなわち、微粉末であるSFN粉末は回転トルクが小さいために配向しにくい、混合することにより、比較的粗粉末のSM粉末の配向に連動してSFN粉末が単独の場合よりも容易に配向する。その結果、実験値の B_r よりも計算値の B_r の方が高くなっていると考えられる。

3.3 磁気的相互作用の現象論的解析

粒子間に働く磁気的相互作用については、古くは単磁区粒子磁石について研究されており^{3), 4)}、また最近では、磁気記録などの分野でも重要になってきている^{5), 6)}。これらでは磁気的相互作用を取り入れる最も簡単な方法として、平均場(印加磁場方向の平均磁化の定数 α 倍を印加磁場に加える)近似を用いている⁷⁾。本論文でも、次に示すような計算により、磁気的相互作用を取り入れた。

3.2節中の(B)で算出したSMとSFNの減磁曲線をそれぞれ $M_{\text{SM}}(H)$ および $M_{\text{SFN}}(H)$ とし、また、計算で求める混合ボンド磁石の減磁曲線を M_{tot} とした。(1)式に平均場(α)、配向の向上(k)、および反磁場の減少(ΔN)を考慮した計算式を示した。

$$M_{\text{tot}}(H) = k \cdot M_{\text{SFN}}[H + \alpha \cdot M_{\text{SM}}(H) - \Delta N \cdot k \cdot M_{\text{SFN}}(H)] + M_{\text{SM}}[H + \alpha \cdot k \cdot M_{\text{SFN}}(H)] \quad (1)$$

第1項はSM粉末が作る磁場がSFN粉末に及ぼす影響を、また、第2項はSFN粉末が作る磁場がSMに及ぼす影響を意味する。ここで、同種の粉末間の磁気的相互作用は、すでに単独のボンド磁石の減磁曲線に考慮されているので必要ないと考えた。また、単独のボンド磁石よりも配向が向上するのはSFNのみ(3.2節で示した微粉末の特徴から)とし、単独のボンド磁

Fig. 4 Demagnetization curves calculated by the mean field approximation.

Fig. 5 $(BH)_{\max}$ of mixed bonded magnets as a function of the amount of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ powder.

石の配向度で規格化した配向係数: k で取り入れた。 k は計算値と実験値の飽和磁化が一致するように算出した。さらに、SFN に関しては単独のときよりも充填率が 10% 以上も向上しているので、これによる反磁場の減少も考慮した⁹⁾。反磁場の減少分は、孤立した球が確率的にどれだけ減少するかという仮定に従って計算し (球の反磁場係数に混合前後の充填率の増加割合を掛けた)、反磁場係数 ΔN で取り入れた。以上のように k と ΔN は実験データから一意的に決定し、(1) 式に従い、平均場の強さを表す α を変化させ、実験値と計算値の差の合計が最小になる場合を求め、 α を決定した。ただし、本来ならば、セルフコンシステントに $M_{\text{SM}}(H)$ および $M_{\text{SFN}}(H)$ を求める必要があるが、今回は、それぞれ 1 回だけ繰り込みを行った。

その結果を Fig. 4 に示す。平均場として取り入れた磁気的相互作用により、計算値と実験値がかなりよく一致した。

以上のような磁気的相互作用という観点からもう一度、SFN 混合量と混合ボンド磁石の $(BH)_{\max}$ の関係を示すと、Fig. 5 のようになる。すなわち、相互作用を考慮しない計算では、SM 単独のボンド磁石よりも約 1 MGOe 程度の向上であるのに対し、実験値は約 2 MGOe 向上しており、この差が磁気的相互作

Fig. 6 B_r of mixed bonded magnets converted into 100 vol% as a function of the amount of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ powder.

Fig. 7 EPMA cross-sectional analysis of mixed bonded magnets according to $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ powder content: (a) 5 wt% and (b) 25 wt%.

用により生じたものであり、具体的には磁化反転の抑制による角型性の向上と配向度の向上が主要因と考えられる。

3.4 混合量と反磁場の関係

Fig. 5 より、SFN 粉末の混合量が少ない領域では充填率が高いにもかかわらず、実験値の磁気特性が計算値 (磁気的相互作用がない) に対して低下している。

Fig. 6 に SFN 混合量と混合ボンド磁石の充填率を 100 vol% としたときの B_r を示した。実験値から算出した B_r は、磁気的相互作用がない場合の計算値よりも SFN 粉末の混合量の少ない領域で低くなっている。したがって、 $(BH)_{\max}$ の計算値に対する特性の低下は B_r の低下に起因していることがわかる。

Fig. 7 に SFN 混合量 5 wt% と 25 wt% の場合の混合ボンド磁石の断面の EPMA 観察結果を示した。Fe と Co でマッピングを行い重ね合わせた。黒の部分が SFN 粉末、灰色の部分が SM 粉末である。5 wt% では、SFN 粉末が孤立して存在しているが、25 wt% では、SFN 粉末は連結しており、むしろ SM 粉末が孤立した状態にある。磁場を印加した場合、5 wt% の場合は B_r の高い SFN 粉末が孤立しているために、その表面に磁極が生じ、反磁場が発生し、SFN 粉末の B_r は低下する。一方、25 wt% の場合は、SFN 粉末が連結していることから、磁束の通り道が確保され、磁極が生じにくく、SFN 粉末はポテンシャ

Fig. 8 Magnetic properties of mixed bonded magnets ($Sm_2Fe_{17}N_x$ powder content: 25 wt%) as a function of the iH_c of (a) Sm_2Co_{17} and (b) $Sm_2Fe_{17}N_x$.

ル通りの B_r を示すことになる。

したがって、 B_r の違う粉末を混合ボンド磁石化する場合には、高 B_r の粉末が孤立しないような状態にすることが重要である。

3.5 構成磁性粉末の磁気特性の影響

SM 粉末および SFN 粉末の磁気特性による混合ボンド磁石の磁気特性の変化を Fig. 8 の (a) および (b) に示す。混合量はすべて SFN 混合量 25 wt% である。SM 粉末の iH_c が 10~12 kOe で、SFN 粉末の iH_c が高くなるに従い $(BH)_{max}$ が高くなっている。

このように、混合ボンド磁石の特性を向上させるには、それぞれの粉末の磁気特性を調整することが重要である。このことは、平均場を用いた磁気的相互作用の計算から明らかなように、磁気的相互作用の強さが両粉末の減磁曲線の形に影響されることから理解できる。

3.6 最適化した混合ボンド磁石の特性

以上のように、両粉末の混合比や磁気特性を最適化し、粉末の分散性を向上させ磁束の通り道を確認し、さらに製造方法を改善することにより、Fig. 9 に示すように、 $B_r = 10.1$ kG, $iH_c = 12.6$ kOe, $(BH)_{max} = 22.6$ MGOe のボンド磁石が得られた。ま

Fig. 9 Demagnetization curves for a bonded magnet composed of Sm_2Co_{17} powder mixed with $Sm_2Fe_{17}N_x$ powder having a $(BH)_{max}$ of 22.6 MGOe.

た、温度係数は $\Delta B_r / \Delta T = -0.05\% / ^\circ C$, $\Delta iH_c / \Delta T = -0.26\% / ^\circ C$ であり、 Sm_2Co_{17} 系と同等の優れた温度特性を有していた。

4. 結 論

- (1) SM 粉末と SFN 粉末を混合することにより、それぞれ単独の場合よりも高い磁気特性をもつボンド磁石を実現した。
- (2) 高性能化の要因には 2 種類の粉末間に働く静磁気的な相互作用があることがわかった。
- (3) 磁気的相互作用を平均場近似を用いて、現象論的に説明できることを示した。
- (4) 混合ボンド磁石は混合比、および 2 種類の粉末の磁気特性を最適化することが重要である。
- (5) 異なった B_r を有する磁性粉末を混合ボンド磁石化するには、高 B_r 粉末を連結した状態にする必要がある。
- (6) (3) (4) の最適化により、22.6 MGOe のボンド磁石が得られた。また、温度係数は Sm_2Co_{17} 系と同等だった。

文 献

- 1) J. M. Coey and Hong Sun, *J. Magn. Magn. Mat.*, **87**, L251 (1990).
- 2) T. Takeshita and R. Nakayama, Proc. 11th Int. Workshop on RE Magnets, p. 49 (1990).
- 3) L. Néel, *Compt. Rend.*, **224**, 1550 (1947).
- 4) D. F. Eldridge, *J. Appl. Phys.*, **32**, 247S (1961).
- 5) P. I. Mayo, K. O'Grady, R. W. Chantrell, J. A. Cambridge, I. L. Sanders, T. Yogi, and J. K. Howard, *J. Magn. Magn. Mat.*, **95**, 1894 (1991).
- 6) 広幸正樹, 田河育也, 中村慶久, 日本応用磁気学会誌, **17**, 143 (1993).
- 7) D. L. Atherton and J. R. Beattie, *IEEE Trans. Magn.*, **26**, 3059 (1990).
- 8) G. J. Tomka, P. R. Bissell, R. W. Chantrell, K. O'Grady, *IEEE Trans. Magn.*, **29**, 2869 (1993).

1995 年 10 月 16 日受理, 1996 年 1 月 12 日採録