

高温磁気特性に優れる新規希土類磁石の

微細組織と高磁力発現機構の解明

立命館大学 理工学部機械工学科

久野 智子

1. はじめに

ネオジム磁石は、現在、最も高い磁力を持つ永久磁石である。ネオジム磁石は単位体積当たりの磁力が大きく、小型化しても十分な磁力を得られるため、高性能な工業製品に用いられている。ネオジム磁石は、高温下で磁力が著しく低下するため、高温下でも高磁力を発現する新規希土類磁石の開発が求められている。

磁石材料が磁石として機能するには、「磁場の向きを維持する性質(保磁力)」が高い必要がある。ネオジム磁石などの希土類磁石の場合、保磁力発現は主相の粒径と粒界相の有無といったヘテロ構造に影響されることが明らかとなっている。また、ネオジム磁石を始め、一般的に高磁力を示す希土類磁石は磁石粉体粒子が配向した磁氣的に異方性である。このような希土類磁石は、等方的に数 μm オーダーの結晶粒子で構成されるストリップキャスト法(SC 法)で調製した合金を単結晶サイズまで微粉砕し、印加磁場下で各粉体粒子の磁極を配向させてから焼結する。同じ磁力を示す磁石でも、異方性磁石は等方性磁石の約 4 倍以上高い磁力を有する。

本グループは、ネオジム磁石を超える新規希土類磁石として期待されている高温特性に優れた新規 1-12 型焼結磁石の開発に成功した。この焼結磁石は XRD 図形が TbC_7 型結晶構造を有する 1-9 相と ThMn_{12} 型結晶構造を有する 1-12 相の 2 つの相が存在し、ヘテロ構造を形成すると、比較的高い保磁力を発現することが明らかとなっている。¹⁾ しかし、この新規 1-12 型焼結磁石の保磁力は、ネオジム磁石の保磁力より低い。さらに、新規 1-12 型焼結磁石はアモルファス合金を放電プラズマ焼結法(SPS 法)で結晶化および焼結を同時に行うため、等方的な 100 nm オーダーの結晶粒子で構成される。すなわち、磁氣的に等方性となり磁力を十分に発揮できない。

そこで、同型焼結磁石の磁力を最大限発揮させるのを目標に、先ず本研究では、ストリップキャスト法で調製した新規 1-12 型磁石材料(SC 合金)保磁力発現は可能か検討を行った。一般的な希土類磁石は主相と希土類リッチな副相の複合材料である。そこで、1-12 型 SC 合金と Sm-rich なアモルファス合金を混合した焼結体を調製し、保磁力発現を試みる。

2. 実験方法

本研究では、表 1 に記した 2 種類の出発合金を用いた。SC 合金を出発合金①、超急冷アモルファス合金を出発合金②とする。図 1 に両出発合金の外観を示す。出発合金①は(株)三徳にて、出発合金②は大同特殊鋼(株)にて調製した。出発合金①は 1-12 型結晶構造を有し、

出発合金②はアモルファス状態である。遊星型ボールミル(Fritsch 社製 P-5)を使用し、メカニカルミリング(MM)にて、ポット(SKD11 製)に Ar 封入した出発合金①を粒径 $<5\mu\text{m}$ 、出発合金②を粒径 $<1\mu\text{m}$ まで微粉碎した。得られた出発合金①の微粉末の表面に出発合金②の微粉末を付着させるため、得られた両出発合金の微粉末を一つのポットに入れてバイモーダルミリング(BiM)を行った。表 2 に、両 MM 条件および BiM 条件を記す。得られた BiM 粉末を超硬製焼結型に約 1 g 封入し、SPS 焼結装置(SPS-510L：住友金属鉱山(株)製)を用い、真空中(1.5×10^{-1} Pa)、加圧力 50~100 MPa、923 K / 0.3 ks で焼結した。焼結体を調製するまでの上記の流れの模式図を図 2 に、SPS 焼結パターンを図 3 に示す。

表 1 出発合金①および②の調製方法、組成、結晶構造

	調製法	組成	結晶構造
出発合金①	ストリップキャスト法	$(\text{Sm}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{11.3}\text{Ti}_{0.7}$	1-12型結晶構造
出発合金②	超急冷法	$(\text{Sm}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})_{1.26}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{11.3}\text{Ti}_{0.8}$	アモルファス状態

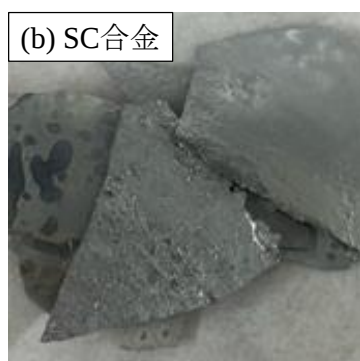
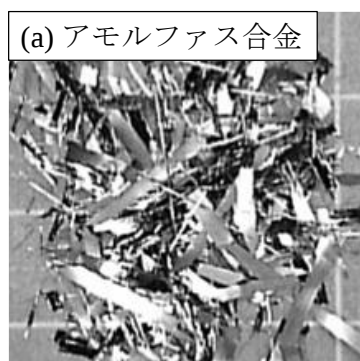


表 2 出発合金①および出発合金②の
MM 条件および BiM 条件

	出発合金①	出発合金②	出発合金①の微粉末 + 出発合金②の微粉末
Ball (Material)	SUJ-2	SUJ-2	SUJ-2
Ball(Diameter)	Φ 1.6 mm	Φ 3.2 mm	Φ 1.6 mm
Temperature	R. T.	R. T.	R. T.
Powder : Ball	1 : 10	1 : 5	1 : 5
Rotating speed	200 rpm	100 rpm	100 rpm
MM Time	30 h	30 h	10 h
粉末比 ① : ②	-	-	10 : 0, 5 : 5, 3 : 7, 0 : 10

図 1 (a)出発合金①および
(b)出発合金②の外観

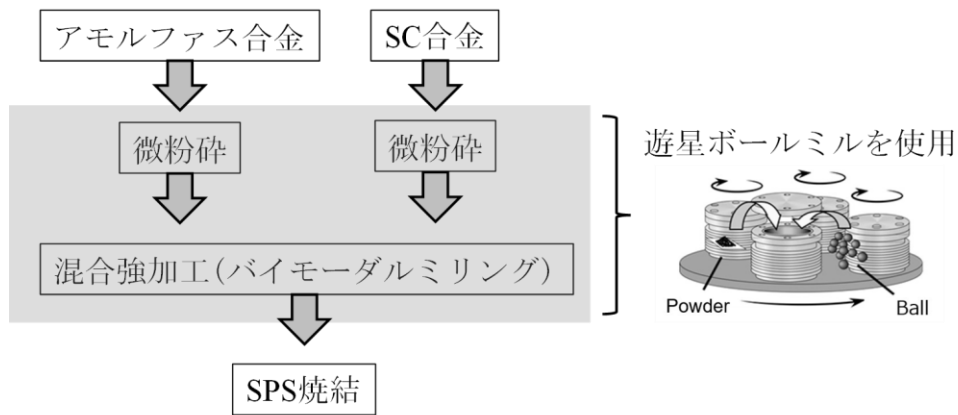


図 2 焼結体調製のフローチャート

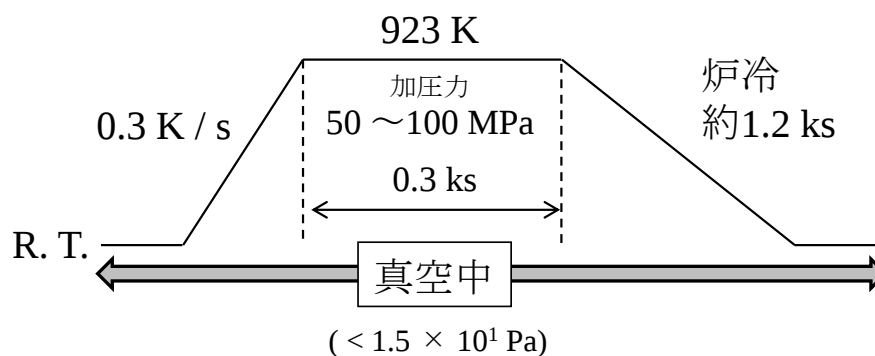


図 3 SPS 焼結パターン

結晶構造は X 線回折装置(LabX XRD6100：(株)島津製作所製、Cu-K α)を用いて得た X 線回折図形から同定した。保磁力(H_c)は 5T-VSM(東英工業(株)製)で得た磁化曲線から測定した。焼結体の観察表面は、OP-S (コロイダルシリカ懸濁液：ストルアス社製)を用いて鏡面仕上げをした後、走査型電子顕微鏡(SEM：JSM-7200(日本電子(株)製))を用いて微細組織を観察した。

3. 実験結果

3. 1 結晶構造

図 4 に MM 後の出発合金①および出発合金②の微粉末の XRD 図形を示す。出発合金①の微粉末は標準回折図形である SmFe₁₁Ti (ICDD：No. 03-065-5363)と各回折ピークが一致することから、MM 後も 1-12 型結晶構造を保持していることが確認できる。また、出発合金②の微粉末は標準回折図形である SmFe₉ (ICDD：No. 00-043-131) と回折ピークが一致するが、XRD 図形が全体的にブロードニングしていることから、1-9 相を含んだアモルファス合金であると推測される。

図 5 に、出発合金①の微粉末を各割合で BiM した粉末の SPS 焼結体の XRD 図形を示す。1-12 相における $2\theta = 43.25^\circ$ の (202) 面がショルダーピークを形成する試料は、1-9 相と 1-12 相の 2 相の混相と見なした。出発合金①の微粉末が 0~30 wt. % の焼結体は 1-9 相を、50 wt. % の焼

結体は 1-9 相と 1-12 相の混相を、100 wt. %の焼結体は 1-12 相を示すことが明らかとなった。また、焼結前の微粉末に対し、各焼結体は α -Fe の回折ピークが明確に表れていることから、焼結によって α -Fe が析出することが判明した。この結果から、XRD 図形で 1-12 相が確認できる焼結体を調製するには、出発合金①の微粉末の割合が 50 wt. %以上が必要である。

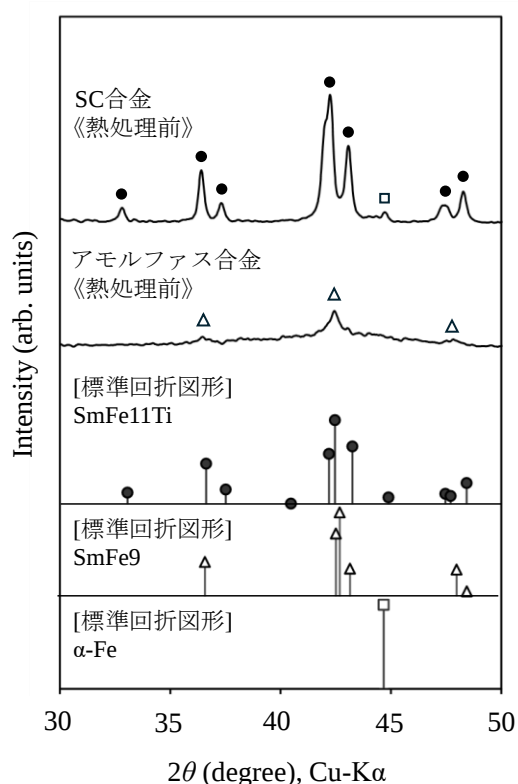


図 4 MM 後の出発合金①および
出発合金②の微粉末の XRD 図形

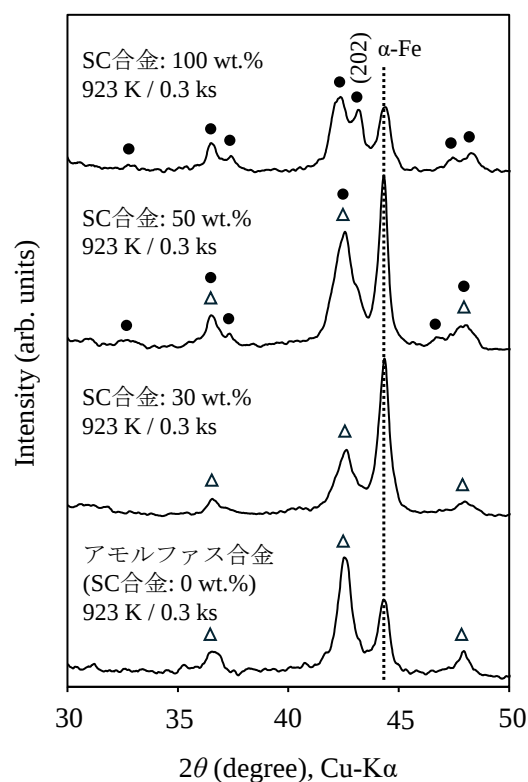


図 5 出発合金①の微粉末を各割合で
BiM した粉末の SPS 焼結体の XRD 図形

3. 2 保磁力

図 6 に、出発合金①の微粉末の割合が 50 wt. %、加圧力 100 MPa で調製した焼結体のヒステリシス曲線を示す。各焼結体の H_c は測定したヒステリシス曲線の値を用いた。図 7 に各焼結体における出発合金①の微粉末の割合と H_c の関係を示す。加圧力 50 MPa で調製した焼結体の場合、出発合金①の微粉末の割合 0 wt. %が最も高い $H_c = 1.36$ kOe を示したが、出発合金①の微粉末の割合が 30 wt. %に増加すると $H_c = 0.81$ kOe を示し、 H_c は約 40 %減少した。さらに出発合金①の微粉末の割合が増加しても H_c はほぼ一定の値を示した。しかし、出発合金①の微粉末の割合が同じ 50 wt. %で加圧力のみ異なる焼結体の H_c を比較すると、加圧力 100 MPa で調製した焼結体の H_c は、加圧力 50 MPa で調製した焼結体より、約 1.6 倍高い $H_c = 1.17$ kOe を示した。この結果により、新規 1-12 型磁石材料(SC 合金)における保磁力発現は可能であることが判明した。

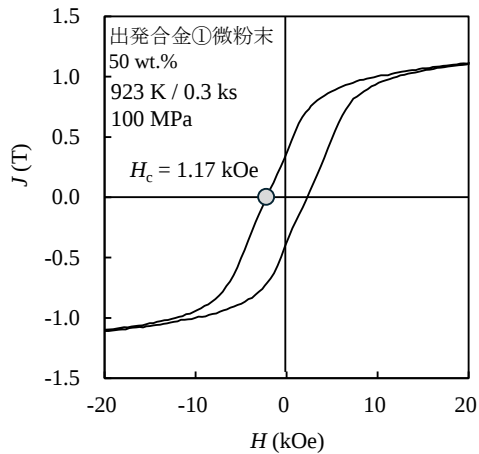


図 6 代表的な焼結体のヒステリシス曲線

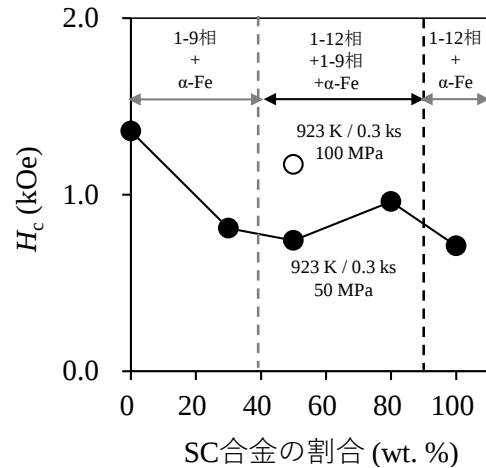


図 7 各焼結体における出発合金①の微粉末の割合と H_c の関係

3. 3 微細組織観察

図 8 に出発合金①の微粉末の割合 50 wt. %、加圧力 50 MPa で調製した焼結体(a)と加圧力 100 MPa で調製した焼結体(b)の微細組織を示す。加圧力 100 MPa で調製した焼結体(b)のみ、粉末には線状の相が形成していることが確認できる。両焼結体の差は加圧力のみであることから、加圧力の増加によって線状の相は形成されたと推測される。従って、加圧力 100 MPa で調製した焼結体が圧力 50 MPa で調製した焼結体より約 1.6 倍高い保磁力を示したのは、この線状の相による可能性がある。

4. まとめ

本研究では、新規 1-12 型磁石材料(SC 合金)における保磁力発現は可能か検討を行った。一般的な希土類磁石は主相と希土類リッチな副相の複合材料であるため、1-12 型 SC 合金と Sm-rich なアモルファス合金を混合した焼結体を調製し、保磁力発現を試みた。その結果、BiM 加工における 1-12 型 SC 合金と Sm-rich なアモルファス合金の混合重量比において、同型 SC 合金が 50 wt. % 以上でなければ、焼結体は 1-12 型結晶構造を有さないことが明らかとなった。さらに、焼結時における加圧力を増加することで、保磁力が向上することも判明した。この保磁力向上には、粉体粒子内における線状の相形成が影響を及ぼしていると推測される。

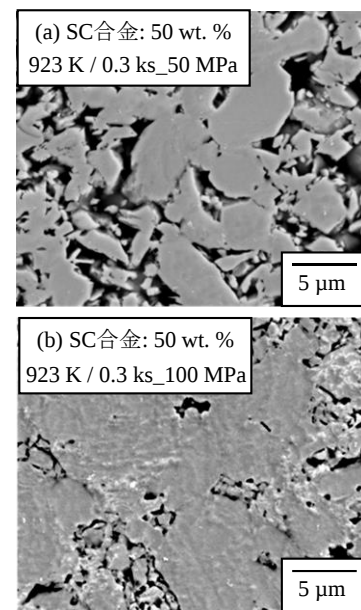


図 8 加圧力 50 MPa で調製した焼結体(a)と加圧力 100 MPa で調製した焼結体(b)の反射電子像

以上より、本研究の調製方法において、新規 1-12 型磁石材料(SC 合金)における保磁力発現は可能であることが判明した。今後は同型 SC 合金の混合割合の変更および焼結条件を検討することで、さらに保磁力が向上することが期待できる。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、以下の公益財団法人から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

- ・公益財団法人 池谷科学技術振興財団「高温特性に優れる新規希土類磁石の調製および高磁力発現機構の解析」200 万円
- ・公益財団法人 京都技術科学センター「高温特性に優れる新規希土類磁石の調製および高磁力を発現する微細構造の解析」100 万円
- ・公益社団法人 日本金属学会「高温磁気特性に優れる新規ヘテロ構造希土類磁石の調製及び高磁力発現機構の解析」150 万円

参考文献

- 1) Kurima Kobayashi, Tomoko Kuno and Takahide Yamamoto, “Preparation of (Sm_{0.8} Zr_{0.2})_{1.05} _{1.10} (Fe_{0.9}Co_{0.1})_{11.3}Ti_{0.7} Magnets by the Spark Plasma Sintering Method,” Materials Transactions, Vol. 62, No. 12 (2021) pp. 1757-1763.