

博士学位論文

希土類 遷移金属系磁性体の  
硬質磁気特性に関する研究

平成 21 年 3 月

九州工業大学大学院 工学研究科

日高 徹也

## 目次

### 第1章 はじめに

- 1.1 永久磁石の重要性と用途について . . . . . 1
- 1.2 希土類 - 遷移金属系永久磁石 . . . . . 1
- 1.3 研究の背景 . . . . . 2

### 第2章 希土類 - Mn 系硬質磁性体

- 2.1 はじめに . . . . . 4
- 2.2 実験方法 . . . . . 4
- 2.3 実験結果
  - 2.3.1  $R_6Mn_{23}$  金属間化合物 . . . . . 4
  - 2.3.2  $R$ -Mn-N 系硬質磁性体 . . . . . 9
- 2.4 小括 . . . . . 22

### 第3章 Nd-Fe-B 系金属間化合物

- 3.1 はじめに . . . . . 24
- 3.2 実験方法
  - 3.2.1 Nd-Fe-B 系焼結磁石 . . . . . 25
  - 3.2.2 Nd-Fe-B 系急冷薄帯磁石 . . . . . 27
- 3.3 高エネルギー積 Nd-Fe-B 系焼結磁石の作製
  - 3.3.1 低  $O_2$  焼結磁石の実現 . . . . . 27
  - 3.3.2 微量 Cu 添加による  $H_J$  改善 . . . . . 30
  - 3.3.3 組織解析 . . . . . 31
- 3.4 Nd-Fe-B 焼結磁石の磁区観察法と磁化過程 . . . . . 34
- 3.5 Nd-Fe-B 急冷異方性磁石 . . . . . 39
- 3.6 小括 . . . . . 42

### 第4章 Sm-Fe-N 系交換スプリング磁石

- 4.1 はじめに
  - 4.1.1  $R_2Fe_{17}N_X$  ( $X=3$ ) 窒素侵入型金属間化合物 . . . . . 45
  - 4.1.2 交換スプリング磁石 . . . . . 47
  - 4.1.3 Sm-Fe-N 系交換スプリング磁石 . . . . . 49

4.2	実験方法	
4.2.1	HDDR 法による Sm-Fe-N 系交換スプリング磁石の作製	50
4.2.2	溶湯急冷法による Sm-Fe-N 系交換スプリング磁石の作製	51
4.3	実験結果	
4.3.1	$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 相を硬質磁性相とした検討	52
4.3.2	HDDR 法による Sm-Fe-N 系交換スプリング磁石	53
4.3.3	溶湯急冷法による Sm-Fe-N 系交換スプリング磁石	66
4.4	小括	
4.4.1	HDDR 法による Sm-Fe-N 系交換スプリング磁石	85
4.4.2	溶湯急冷法による Sm-Fe-N 系交換スプリング磁石	85
第5章 総括		
5.1	総括	87
5.2	今後の課題	88
謝辞		89

## 第1章 はじめに

### 1.1 永久磁石の重要性と用途について

硬質磁気特性を示す磁性体を永久磁石材料と呼び、現代の生活やものづくりに欠くことのできない工業材料である。主用途はモータであり、アナログ式腕時計内の運針用の超小型のものから、携帯電話のバイブレーション用、発電所の発電機等の大型のものまで幅広く使用されている。最近では、環境問題を背景に電気自動車（EV）やハイブリッド自動車（HEV）の駆動用としても用いられている。またモータの変形としてスピーカーやイヤホンなどのボイスコイルモータにも使用される。この原理はハードディスクドライブ（HDD）の磁気ヘッド駆動用にも適用され、広く使用されている。モータ以外の用途としては、冷蔵庫のガスケット、自動車の初心者マークや核磁気共鳴（MRI）の磁場発生用などが挙げられる。モータの効率向上には磁石の磁気特性向上が大きな影響を与えることから、省資源化に貢献する観点からも永久磁石の用途や需要は益々増加すると推測される。

### 1.2 希土類 - 遷移金属系永久磁石

永久磁石は、いくつかに分類することが出来る。主なものにフェライト磁石、希土類磁石、アルニコ等の金属磁石がある。ここで、希土類磁石は、希土類元素（ $R$ ）とFe系の遷移金属（TM）元素を必須とする磁石のことである。高価であるものの、その高い磁気特性から希土類 - 遷移金属系の永久磁石の重要性が増している。最初の希土類 - 遷移金属系磁石である  $\text{SmCo}_5$  型磁石が1960年代後半に発明されて以来、強力な磁石に対する強い要望を背景に精力的に研究が行われてきた。その結果、 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  型磁石、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  磁石、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  磁石等が見出され、研究者の努力によりそれぞれの磁気特性が向上し理論限界に近づいていった。その様子を他の磁石の特性変化と併せ図1.2.1に示す。このように希土

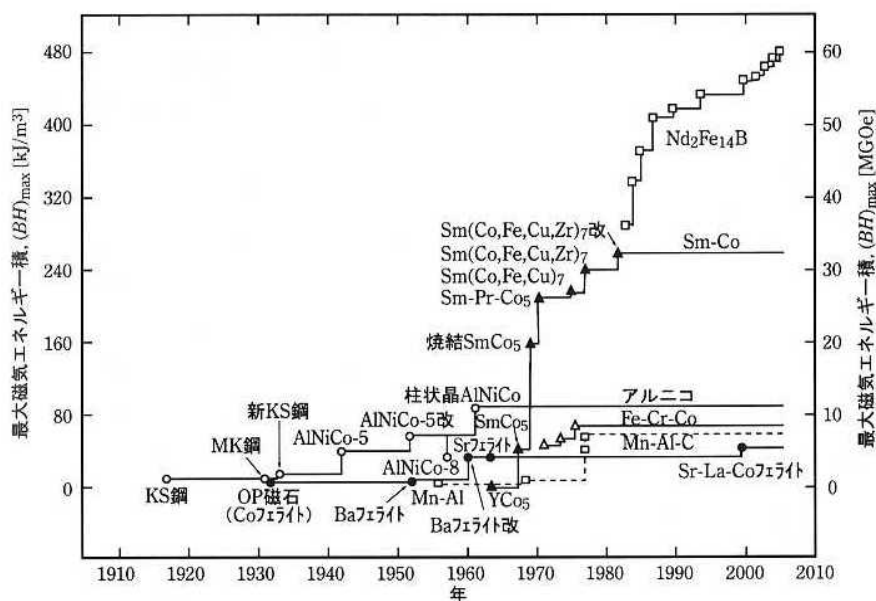


図 1.1.1 永久磁石の最大エネルギー積の推移<sup>1)</sup>

類 遷移金属系の磁石は  $R-Co$  系から始まり、次いで  $R-Fe$  系へと移った。また、磁性を担う化合物も 2 元系から 3 元系以上の多元系へ移り変わった。

また、磁石の別の分類法として焼結磁石とボンド磁石が挙げられる。磁石は粉でなくバルク(塊)として使用する。そのため、粉末冶金法により焼き固めた磁石(焼結磁石)と、樹脂により粉を固めた磁石(ボンド磁石)が存在する。一般には磁石粉の割合が高い焼結磁石の方が高特性となるが、樹脂を使用する形状任意性の高さから、ボンド磁石にも一定の用途と需要が存在する。ボンド磁石の製法としては圧縮成型法、射出成型法、押し出し成型法等がある。

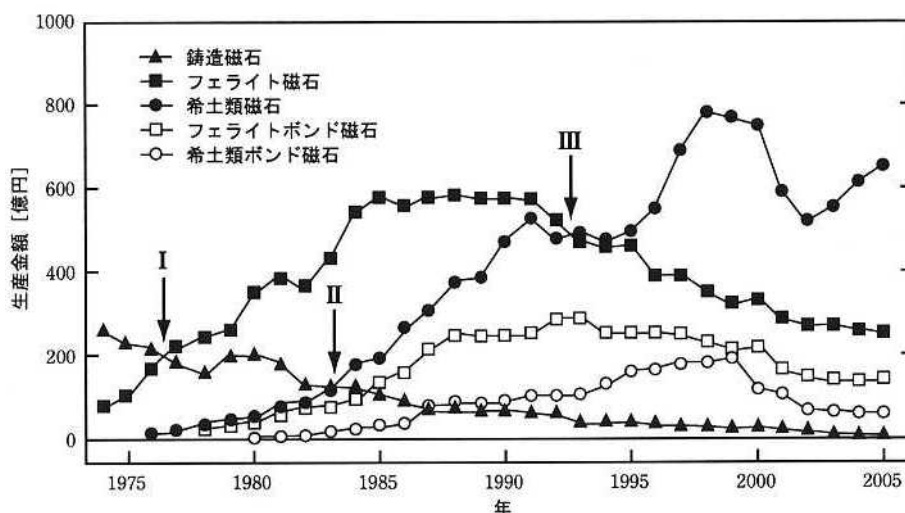


図 1.2.2 永久磁石の国内生産金額の推移<sup>1)</sup>

希土類磁石の価格は、現在も市場を 2 分しているフェライト磁石に比べ百倍以上であったため、当初の用途は限定されたものであった。しかし、軽小短薄化の流れ、また快適性向上の流れに加え、製造メーカーの努力もあり、高性能化と低価格化が進んだことで、既存の磁石の置き換えだけでなく、例えば、MRI 用磁石等の新規用途も開拓された。図 1.2.2 に国内の磁石の生産金額を示す。1980 年代には生産金額が首位であった、フェライト焼結磁石は、生産が海外にシフトしたこともあり、希土類磁石に首位を明け渡している。また永らく希土類磁石の大半の生産は国内で行われてきたが、希土類資源を豊富に持つ中国に近年、生産量で追い抜かれた。

### 1.3 研究の背景

先に述べた様に永久磁石の重要性はますます高まるばかりであり、その磁気特性向上への期待も大きい。最も特性の高い希土類磁石に対しても、更なる特性向上の要求も強い。磁気特性向上の手法としては次の様なものが挙げられる。

- ・ 新規硬質磁性相の発見と磁石化実現
- ・ 組織、組成制御による既存磁石の特性改善

- ・ 新理論に基づく構造制御による磁石化実現特性改善

本研究は、上記の項目に対し、それぞれ検討を行ったものである。

以下、2章で新規磁石の探索として希土類(*R*)-Mn系における硬質磁性体について研究を行った結果を報告する。先にも述べたように希土類(*R*)-遷移金属系硬質磁性相は、*R*-Co系から始まり、*R*-Fe系へ中心が移っている。この2系については検討例が多いが、*R*-Mn系は報告例が少なく、新規硬質磁性相が発見される可能性が高いと考えられる。また、Mnは比較的安価であることから、磁石として安価な材料となることが期待される。

3章ではNd-Fe-B系金属間化合物磁石の高特性化の研究について報告する。希土類-遷移金属系磁石として主流であるNd-Fe-B系磁石はNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B金属間化合物を硬質磁性相とするもので、永久磁石としては最も高特性を示すものである。しかし、一層の高性能化の強い要求がある。そこで、焼結磁石において組成、組織制御による高エネルギー積( $BH$ )<sub>max</sub>化の検討を行った。また、高特性化を促す解析手法の1つとして、磁区観察法の改良に取り組んだ。さらにボンド磁石用の磁粉となる溶湯急冷法で作製する薄帯磁石において、異方性化に取り組んだ。

4章では微細構造の制御によるSm-Fe-N系交換スプリング磁石の研究について報告する。交換スプリング磁石の硬質磁性相としてSm-Fe-N系相、軟質磁性相として-Feを選択した。その交換スプリング磁石の作製法としてHDDR(Hydrogenation Disproportionation Desorption Recombination)法及び溶湯急冷法の2つの手法で取り組んだ。

以上の結果を5章で総括する。

#### 参考文献

- 1) 佐川真人、浜野正昭、平林真 編「永久磁石 - 材料科学と応用」(アグネ技術センター、東京、2007)

## 第2章 希土類-Mn系硬質磁性体

### 2.1 はじめに

高性能永久磁石の開発は希土類 - コバルト ( $R\text{-Co}$ ) 系から始まり、より高い磁化を求めて希土類 - 鉄 ( $R\text{-Fe}$ ) 系へと対象が変化した。また、当初の2元系化合物から3元系あるいは、より多元系の化合物へと変化した。

$R\text{-Co}$  系、 $R\text{-Fe}$  系での新規磁石化合物の研究例は数え切れないほど多く、今後、これらの系において新規の高性能磁石化合物が発見される可能性が小さくなっている。そこで、差別化を図るためには他の系での探索が必要と判断し、希土類 - マンガン ( $R\text{-Mn}$ ) 系での新規磁石化合物の探索に取り組むこととした。 $R\text{-Fe}$  系には磁化の大きさが及ばないものの、Mnは比較的安価であることから、 $R\text{-Co}$  系よりコストパフォーマンスに優れた磁石が実現できる可能性がある。

### 2.2 実験方法

実験工程を図 2.2.1 に示す。合金はアーク溶解もしくはストリップキャスト (Strip Casting ; SC) 法にて作製した。合金をスタンプミルで粉砕後、一部の試料に対し、300、600、900 °C での「窒化」処理、及び 600、900 °C での Ar 中熱処理を行った。磁気特性は VSM により評価した。組成分析は ICP 法、ガス分析は不活性ガス融解法で行い、結晶構造は Cu-K $\alpha$  線を用いた XRD、組織観察は SEM 及び EPMA にて行った。なお以下での  $H_{19}$  は VSM にて外部磁場 19 kOe 印加時の磁化の値を指し、飽和磁化  $H_s$  の代替として参照評価している。

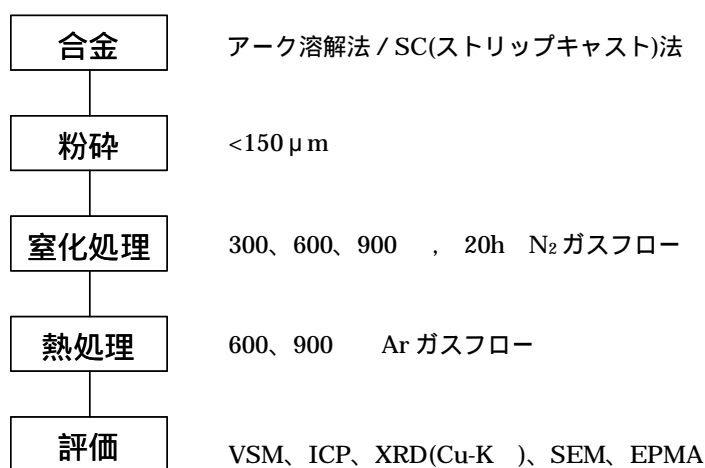
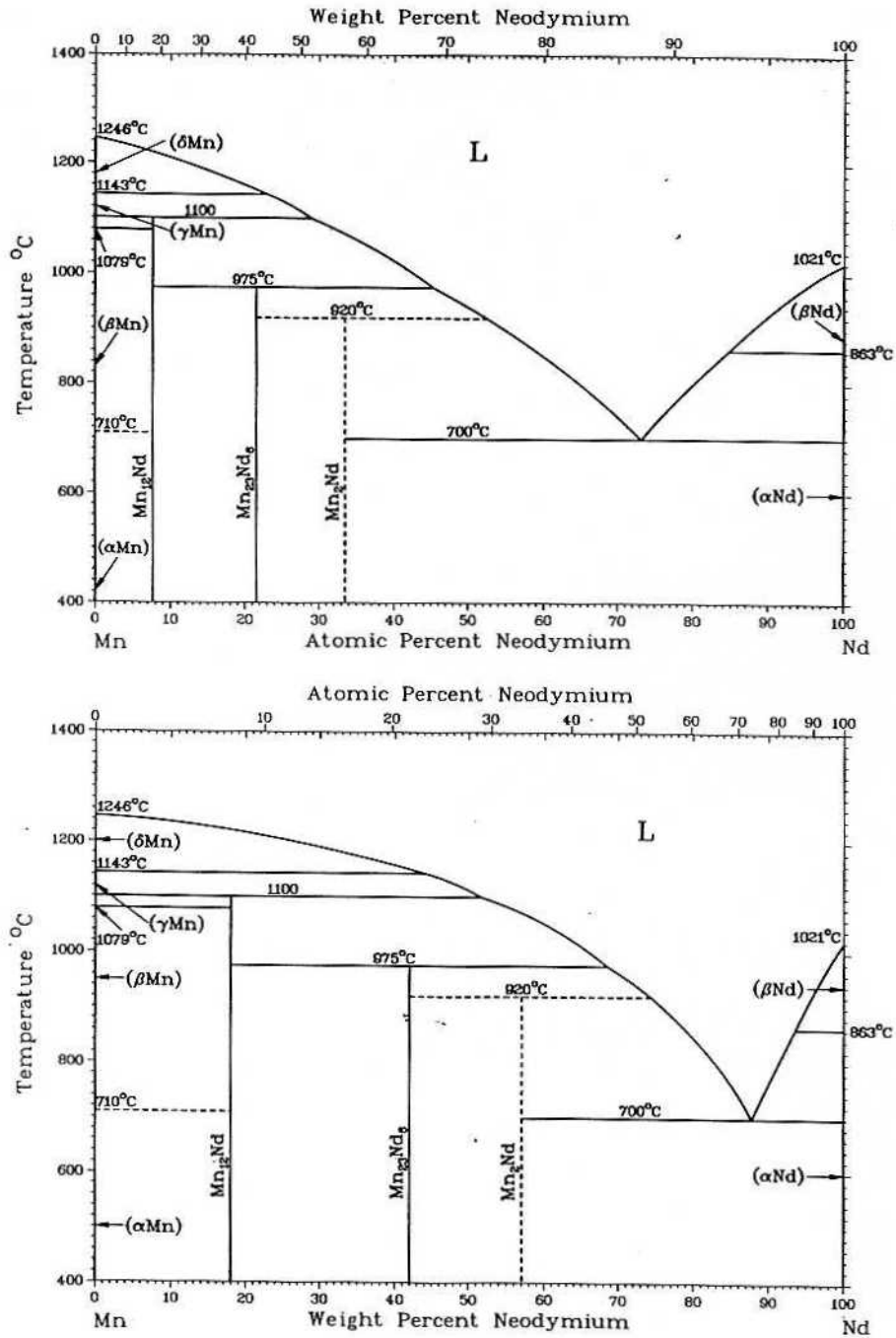


図 2.2.1 実験工程図

## 2.3 実験結果

### 2.3.1 $R_6Mn_{23}$ 金属間化合物

$R$ -Mn 系の 1 例として Nd-Mn 系の状態図を図 2.3.1 に示す。



From [Brandes].

図 2.3.1 Nd - Mn 系状態図



R-Mn 系において、唯一  $R_6Mn_{23}$  化合物は室温で強磁性を示すことが知られている。この化合物は比較的高い磁化とキュリー温度を併せ持つが、結晶構造が立方晶( $Th_6Mn_{23}$  型)のため強い磁石材料に成りえない。結晶構造の異方性化を試みるため、まずは Mn と置換させる狙いで、Cu、Si、B、Al の 4 元素をそれぞれ 2 あるいは 5 at% 置換添加検討を行った。合金はアーク溶解法により作製した。その組成及び酸素量を表 2.3.1 に示す。また磁気測定結果を表 2.3.2 に示す。図 2.3.2 に示す XRD パターンから、NMA-2 試料で、 $Nd_6Mn_{23}$  以外の相が認められる他は全ての試料で  $Nd_6Mn_{23}$  相が主相であることがわかった。しかし、表 2.3.2 に示す様に上記添加物による磁気特性の向上は認められなかった。また、図 2.3.3 に示す様に磁化曲線は保磁力の小さい( $<0.1$  kOe)軟質磁性的な挙動を示した。

表 2.3.1  $Nd_6(Mn,M)_{23}$  系合金( $<150 \mu m$ )の組成分析結果(at%)と酸素量(ppm)

	Nd	Mn	M	O <sub>2</sub>	
NM0-0	19.48	80.52	-	3820	$Nd_6Mn_{24.5}$
NMA-1	20.31	77.24	M=Al, 2.44	3730	$Nd_6(Mn_{0.97}Al_{0.03})_{23.5}$
NMA-2	19.82	75.23	Al, 4.95	4320	$Nd_6(Mn_{0.94}Al_{0.06})_{24.3}$
NMB-1	20.43	77.49	B, 2.08	3830	$Nd_6(Mn_{0.97}B_{0.03})_{23.4}$
NMB-2	18.87	76.60	B, 4.53	3820	$Nd_6(Mn_{0.95}B_{0.05})_{25.8}$
NMC-1	18.79	79.44	Cu, 1.78	2690	$Nd_6(Mn_{0.98}Cu_{0.02})_{26.0}$
NMC-2	19.44	77.36	Cu, 3.20	7880	$Nd_6(Mn_{0.96}Cu_{0.04})_{24.9}$
NMS-1	19.61	78.36	Si, 2.03	3050	$Nd_6(Mn_{0.98}Si_{0.02})_{24.6}$
NMS-2	20.61	74.73	Si, 4.66	3760	$Nd_6(Mn_{0.94}Si_{0.06})_{23.2}$

表 2.3.2  $Nd_6(Mn,M)_{23}(-N)$ 系合金( $<150 \mu m$ )の飽和磁化  $\mu_{19}$ (emu/g)

	NM0-0	NMA-1	NMA-2	NMB-1	NMB-2	NMC-1	NMC-2	NMS-1	NMS-2
未窒化	21.5	20.1	5.4	18.7	18.0	19.3	14.1	17.7	11.8
窒化処理後	4.6	3.9	4.7	4.6	5.0	3.9	4.5	3.1	3.2

ここで、さらに文献を調査した結果、 $R_6Mn_{23}$  化合物の水素化(H 原子の結晶格子間への侵入)により、結晶構造を変えること無しに格子の膨張とキュリー温度の向上が見られることが既に報告されていた<sup>1)</sup>。よって、第 4 章で後述する Sm-Fe-N 系磁石で適用されている、結晶格子へ N 原子を侵入させる方法(以下「窒化」と表記)の適用を検討した。まずは、425 °C、20 h の条件で N<sub>2</sub> ガス中の処理を行った。磁化の値を表 2.3.2 に示す。いずれも窒化処理により  $\mu_{19}$  が大幅に低下する。しかし、図 2.3.4 に示すように保磁力が発現した。このときの XRD パターンを図 2.3.5 に示すが、 $R_6Mn_{23}$  化合物は分解しているようである。代わりに R-N 系及び Mn-N 系の化合物の生成が認められる。 $R_6Mn_{23}$  化合物の結晶格子間に

N 原子が侵入した形跡は認められず、当初の目的であった  $R_6\text{Mn}_{23}$  化合物への「窒化」は実現出来ていないが、磁化曲線が硬質磁性的に変化したため、次節以降で詳細な窒化処理に取り組んだ。

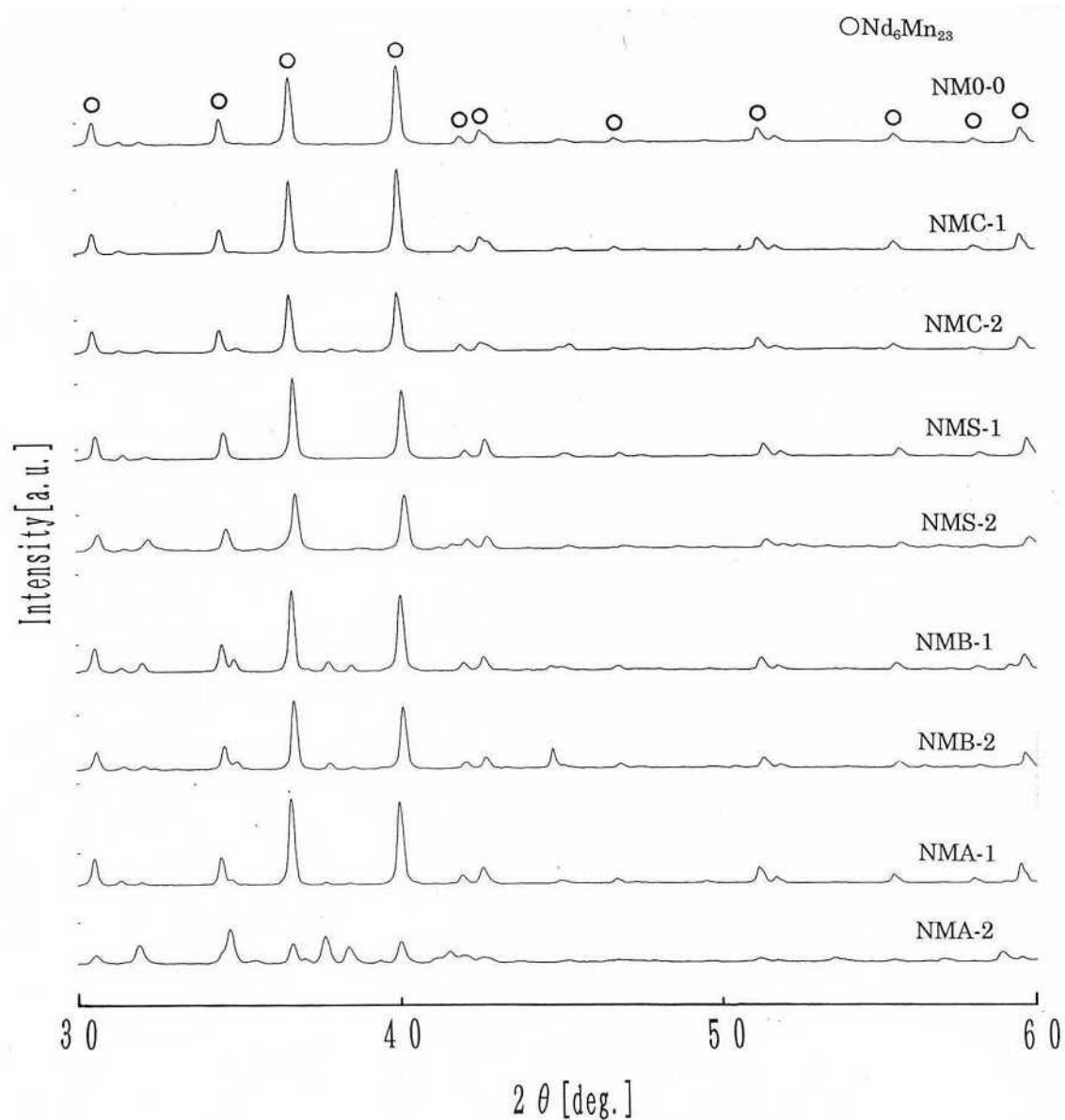


図 2.3.2  $\text{Nd}_6(\text{Mn},\text{M})_{23}$  系合金粉 (<150  $\mu\text{m}$ ) の XRD パターン

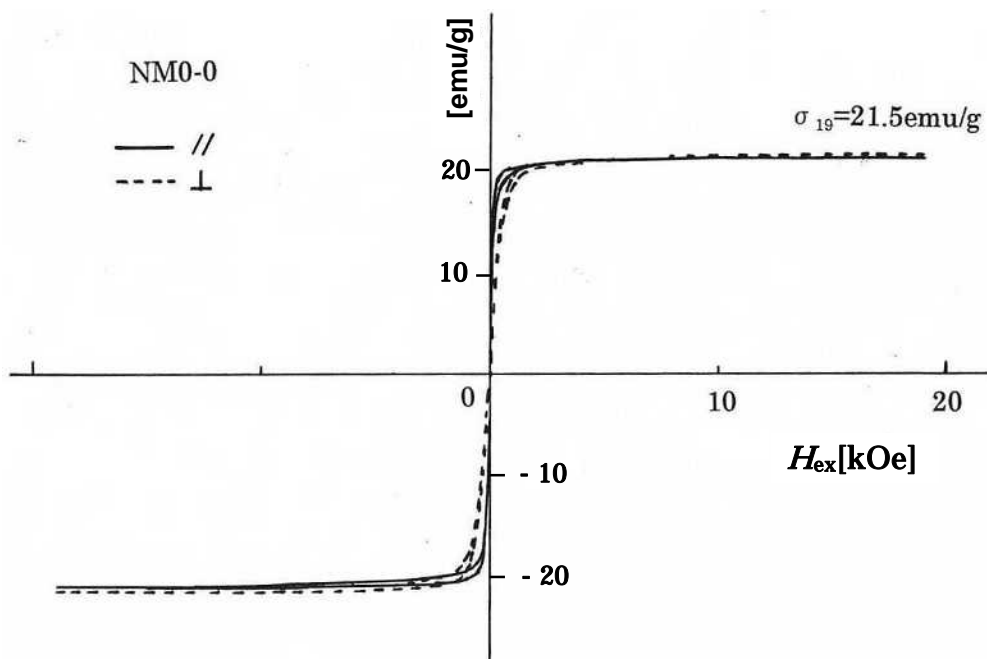


図 2.3.3 Nd-Mn 系合金粉(<math>< 150 \mu\text{m}</math>)の磁化曲線の 1 例

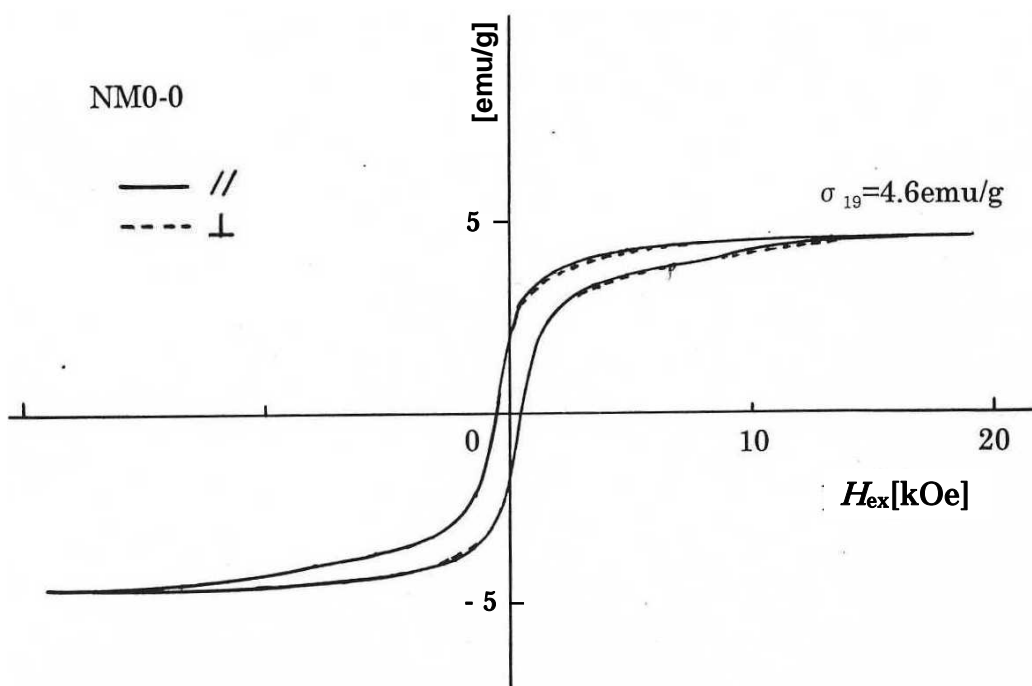


図 2.3.4 窒化処理後の Nd-Mn 系合金粉の磁化曲線の 1 例

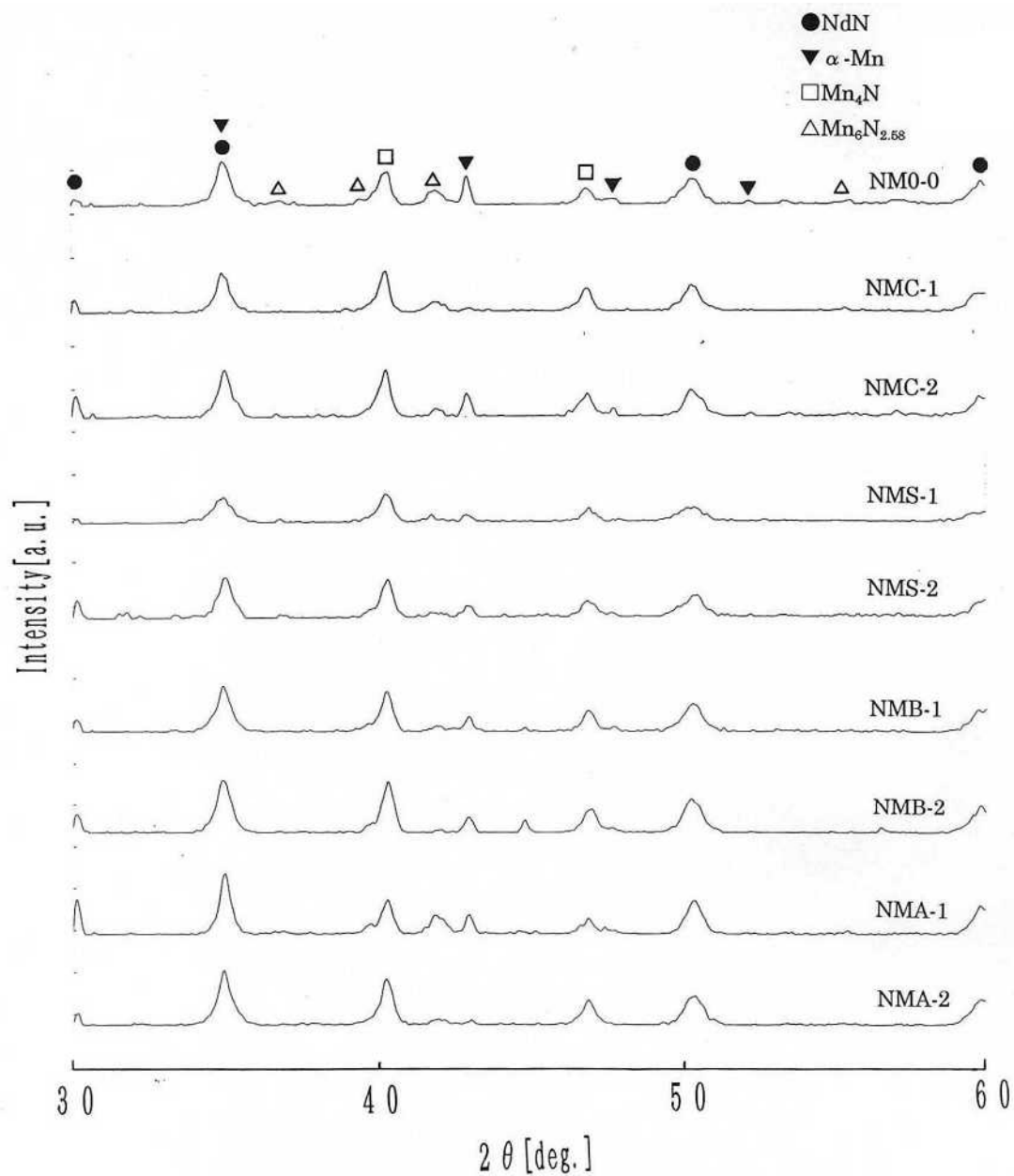


図 2.3.5 425 °C, 20 h 窒化処理後の  $\text{Nd}_6(\text{Mn},\text{M})_{23}$  系合金粉 ( $<150 \mu\text{m}$ ) の XRD パターン

### 2.3.2 R-Mn-N 系硬質磁性体

#### 窒化処理の検討

希土類 - 遷移金属 ( $R\text{-TM}$ ) 系の磁石は、 $R$  が軽希土類元素 (L.RE) である場合と重希土類元素 (H.RE) である場合で、磁気的な性質が異なることが多い。そのため、ここでは  $R$  として L.RE の Sm と H.RE の Dy を選択し、Nd に加えて検討を行った。

合金はアーク溶解法にて作製し 800-850 °C の温度で 8-12 h 溶体化処理を行った。その

後、合金をスタンプミルにて $<150\ \mu\text{m}$ に破碎し、その構成相をXRDにて調査した。表 2.3.3 に示す様に  $R_6\text{Mn}_{23}$  化学量論組成からずれているため、図 2.3.6 に示す XRD パターンからは、 $R$  リッチ合金では  $R\text{Mn}_2$  相が、 $R$  プア合金では  $\alpha\text{-Mn}$  相が見られるが、全ての試料に  $R_6\text{Mn}_{23}$  相の存在が見られた。

窒化処理の前の段階で、磁気特性の測定を行ったところ、先の図 2.3.3 で示した様な保磁力の小さい軟質磁性的な磁化曲線を示した。軽希土類の Nd、Sm に対して重希土類の Dy で磁化の高い傾向が見られた。Mn/ $R$  に対して磁化をプロットすると、図 2.3.7 に示す様に  $R_6\text{Mn}_{23}$  組成を中心とした曲線となった。唯一の強磁性相である  $R_6\text{Mn}_{23}$  相の生成比率に応じて磁化が決まっていると考えられる。

表 2.3.3  $R$ -Mn 合金の組成分析結果[at%]と酸素量[ppm] ( $<150\ \mu\text{m}$ )

	$R$	Mn	$\text{O}_2$	組成式
NM0-0	Nd, 19.48	80.52	3820	$\text{NdMn}_{4.1}$
NM0-1	Nd, 17.26	82.74	2790	$\text{NdMn}_{4.8}$
NM0-2	Nd, 28.75	71.25	10060	$\text{NdMn}_{2.5}$
NM0-3	Nd, 14.52	85.48	3150	$\text{NdMn}_{5.9}$
NM0-4	Nd, 6.02	93.98	1600	$\text{NdMn}_{15.6}$
DM0-0	Dy, 18.83	81.17	2620	$\text{DyMn}_{4.3}$
SM0-0	Sm, 13.60	86.40	2300	$\text{SmMn}_{6.4}$

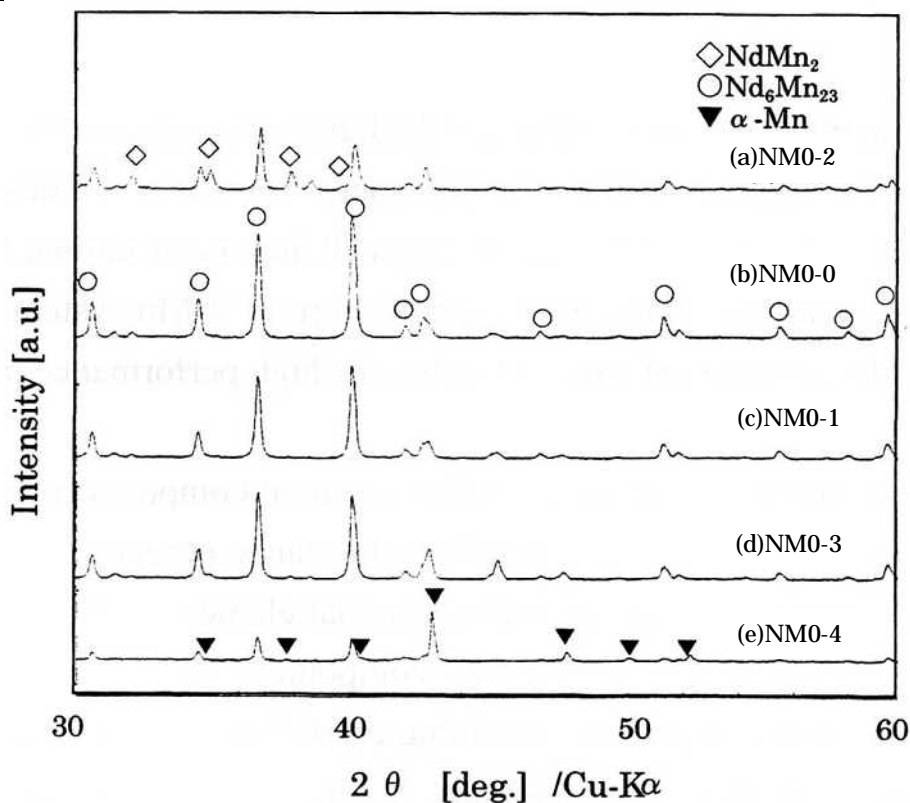


図 2.3.6 合金粉の XRD パターン(未窒化、 $<150\ \mu\text{m}$ )

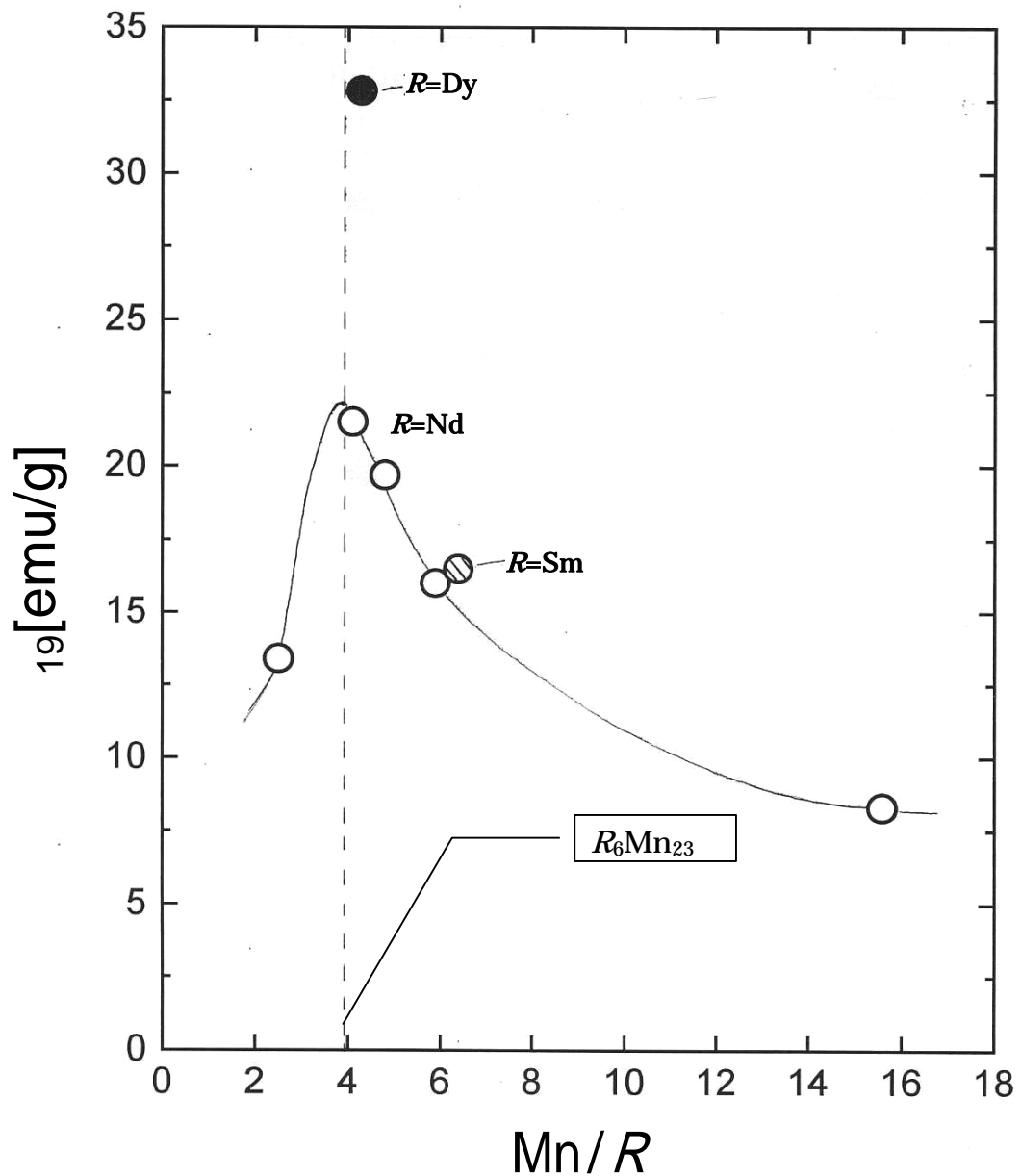


図 2.3.7 磁化  $\chi_{19}$  の Mn/R 依存性

続いて窒化処理を行った。処理は  $N_2$  ガスフロー中 300、600 及び 900 において各 20 h 行った。ガス分析結果を表 2.3.4 に、XRD パターンを図 2.3.8 に示す。ガス量は処理温度の高温化に伴い酸素量は増加、窒素量は 600 でピークをとる。ともに数万 ppm という高い値となった。

表 2.3.4 窒化処理条件と処理後の N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> 量[ppm]

	300 °C, 20 h	600 °C, 20 h	900 °C, 20 h
NM0-2 N <sub>2</sub>	66280	79240	54000
O <sub>2</sub>	29530	24690	42440
NM0-0	80500	82190	72780
	5870	9250	9030
NM0-1	76490	82280	63630
	5770	10540	7980
NM0-3	68060	96520	76860
	8420	5210	7670
NM0-4	35590	73990	73230
	3510	3280	3970
DM0-0	55970	78640	71040
	3560	3610	4410
SM0-0	58730	71070	72220
	3370	4860	5340
Mn	200	50170	71440
	2010	3360	2860

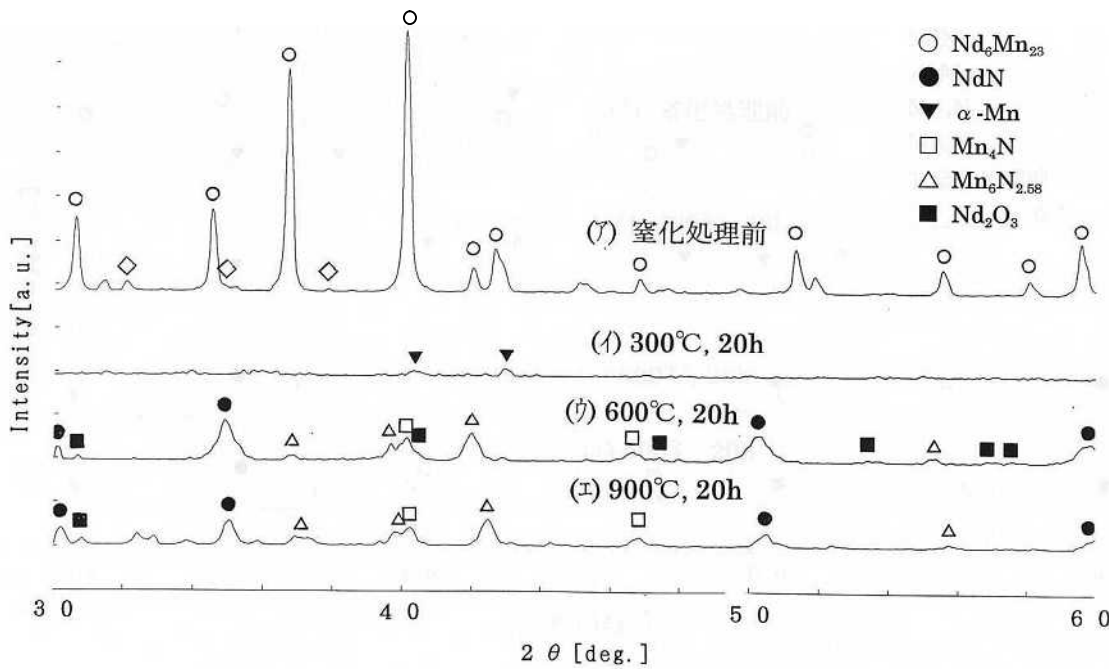


図 2.3.8 窒化処理前後の XRD パターンの 1 例(NM0-0)

図 2.3.8 に示す XRD パターンから 300 °C の処理では、 $R_6Mn_{23}$  相は分解することがわかる。また  $Mn_4N$  の弱いピークが見られる。一方、900 °C 処理では  $Mn_6N_{2.58}$  及び  $RN$  化合物のピークの他に同定出来ないピークが見られる。600 °C 処理ではこれ等の中間の相状態を示す。加えて、 $Mn_4N$  のピークが確認できる。磁気特性の測定結果を表 2.3.5 に示す。また、 $Mn/R$  組成比による磁化の変化を図 2.3.9 に示す。窒化処理温度により磁化の傾向が異なる。300 °C 処理では  $Mn/R$  比によらず、小さな磁化を示し、600 °C、900 °C 処理では  $R_6Mn_{23}$  組成付近をそれぞれピーク、ボトムとする曲線を示す。一方保磁力は 1 kOe を上回る値を示すものが存在する。磁化曲線の 1 例を図 2.3.10 に示す。 $R=Dy$  の時に磁化が飽和しない特異な磁化曲線を示した。反強磁性相の存在はないと考えられ<sup>2)</sup>、原因は不明である。

表 2.3.5 各窒化処理前後の飽和磁化  $M_{19}$ [emu/g]と保磁力  $H_{cJ}$ [kOe]

	未窒化	300 °C, 20 h	600 °C, 20 h	900 °C, 20 h
NM0-2	13.4	0.79(1.2)	2.2(0.7)	4.0(0.8)
NM0-0	21.5	0.67(0.8)	3.4(0.7)	3.7(0.8)
NM0-1	19.7	0.92(0.6)	3.0(0.5)	4.0(0.6)
NM0-3	16	1.2(0.6)	2.5(1.1)	4.5(0.4)
NM0-4	8.3	0.86(0.6)	0.76(0.3)	7.6(0.2)
DM0-0	32.8	3.1(0.1)	4.6(1.2)	6.1(0.8)
SM0-0	16.5	1.2(0.7)	2.5(1.0)	4.8(0.4)
Mn	*0.25(0.8)	*0.35(0.6)	15.7(-)	8.1(0.2)

( )内が保磁力値

\*: Mn 粉の磁化及び保磁力は粉碎による歪みで発現していると考えられる。



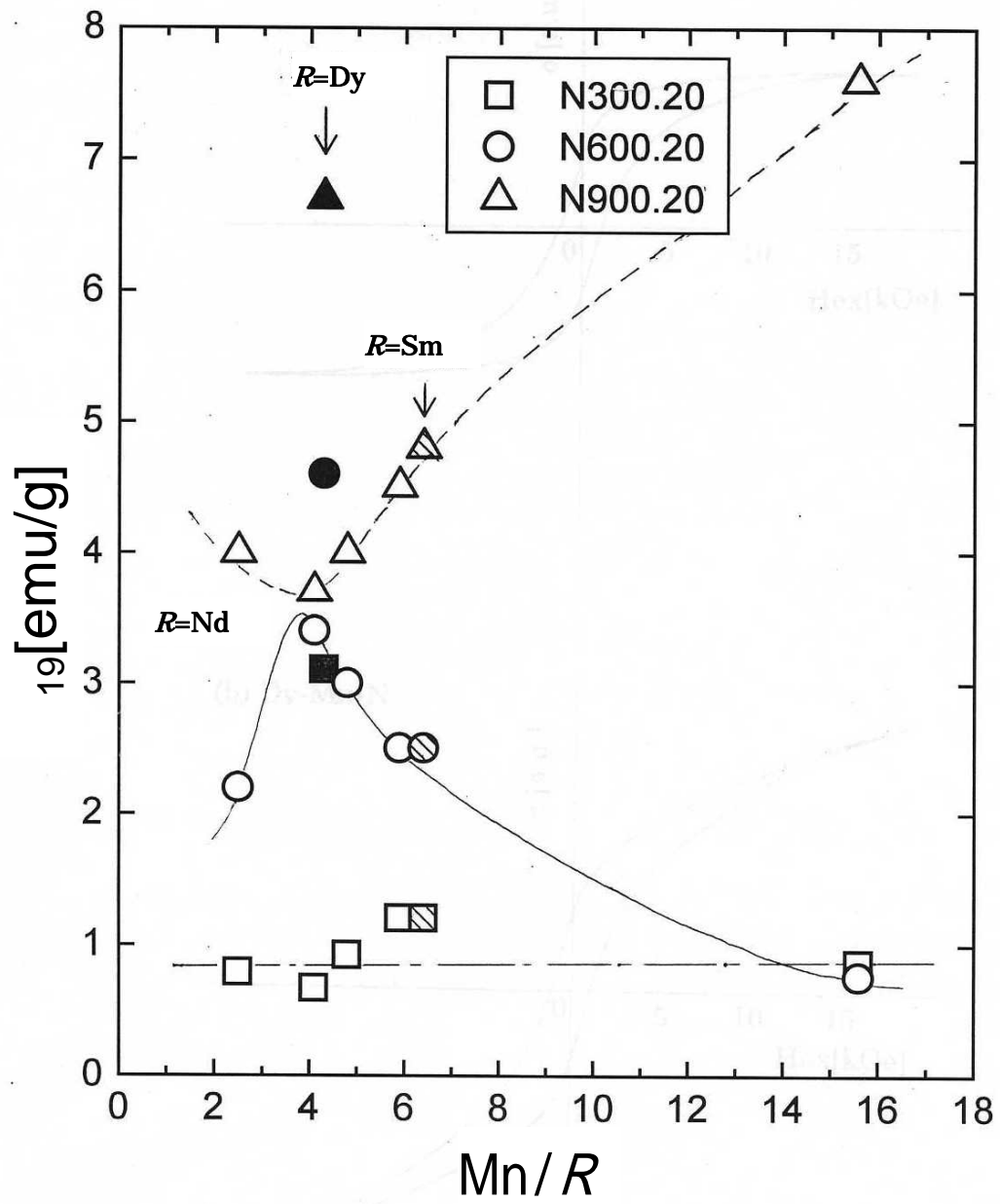


図 2.3.9 窒化処理後の磁化  $19$  の  $\text{Mn}/R$  依存性

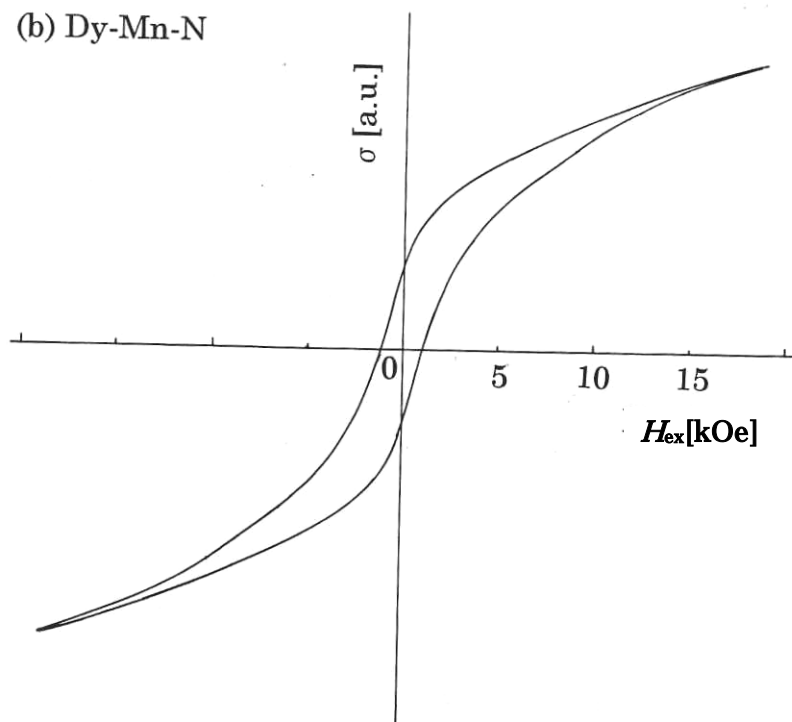
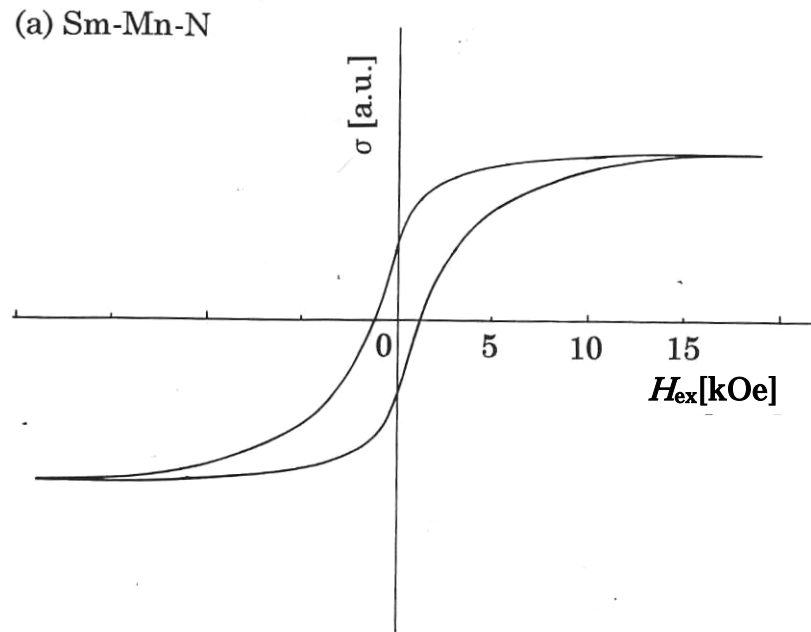


図 2.3.10 600 ,20 h 窒化処理後の磁化曲線例

### 追加熱処理の検討

窒化後に N<sub>2</sub> 量が多いことから、アニールによる N<sub>2</sub> 量の適正化を目指した。先ず 300 °C、20 h の窒化処理を行った試料に対し、Ar ガスフロー中で 300、600、900 °C で各 2 h の熱処理を行った。表 2.3.6 にガス量を、表 2.3.7 に磁気特性を示す。N<sub>2</sub> 量は 900 °C 処理で減少するが、600 °C 以下ではバラツキの範囲内で変化なしと考える。磁気特性は 300 °C 熱処理では変化しない。900 °C 処理で H<sub>cJ</sub> が 1 kOe を超えるが、磁化 M<sub>19</sub> は小さい。図 2.3.11 に XRD パターンの 1 例を示す。ここで、Mn<sub>4</sub>N 相の回折ピーク位置が 600 °C 処理と 900 °C 処理で異なっている。このことは以下の様に既に知られている。Mn-N 系の状態図を図 2.3.12 に示す。この図からも分かるように、Mn<sub>4</sub>N は幅広い N<sub>2</sub> 量に対して安定に存在し、N が少ないと結晶格子が小さくなり、キュリー温度が上昇することが知られている<sup>3-5)</sup>。この Mn<sub>4</sub>N 相は Mn-N 系では唯一の強磁性相と言われている<sup>6)</sup>。よって、図 2.3.11 では 600 °C に対し、900 °C 処理後の Mn<sub>4</sub>N のピーク位置が高角側にずれているが、これは N 量が少ないことを示し、表 2.3.6 に示した結果と定性的に一致する。

表 2.3.6 300 °C、20 h 窒化処理後の Ar 中熱処理条件による N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 量 [ppm]

	As-nitrogenated	300 °C, 2 h	600 °C, 2 h	900 °C, 2 h
NM0-2 N <sub>2</sub>	49500	50560	64180	19320
O <sub>2</sub>	65560	61300	48520	1810
NM0-4	34650	35820	35470	37580
	3070	3070	4310	3310
DM0-0	66100	67010	67440	56470
	3300	2870	5440	4030
SM0-0	59730	60710	63460	55330
	3380	3280	3780	4990

表 2.3.7 300 °C、20 h 窒化処理後の飽和磁化 M<sub>19</sub> [emu/g] と保磁力 H<sub>cJ</sub> [kOe]

	As-nitrogenated	300 °C, 2 h	600 °C, 2 h	900 °C, 2 h
NM0-2	0.88(1.0)	0.84(0.7)	1.3(0.5)	1.8(1.5)
NM0-4	0.86(0.7)	0.77(0.6)	3.4(0.2)	1.5(1.0)
DM0-0	3.2(0.1)	3.1(0.1)	2.7(0.5)	4.2(1.5)
SM0-0	0.95(0.7)	1.2(0.7)	3.9(0.15)	4.1(1.0)

( ) 内 が H<sub>cJ</sub> 値

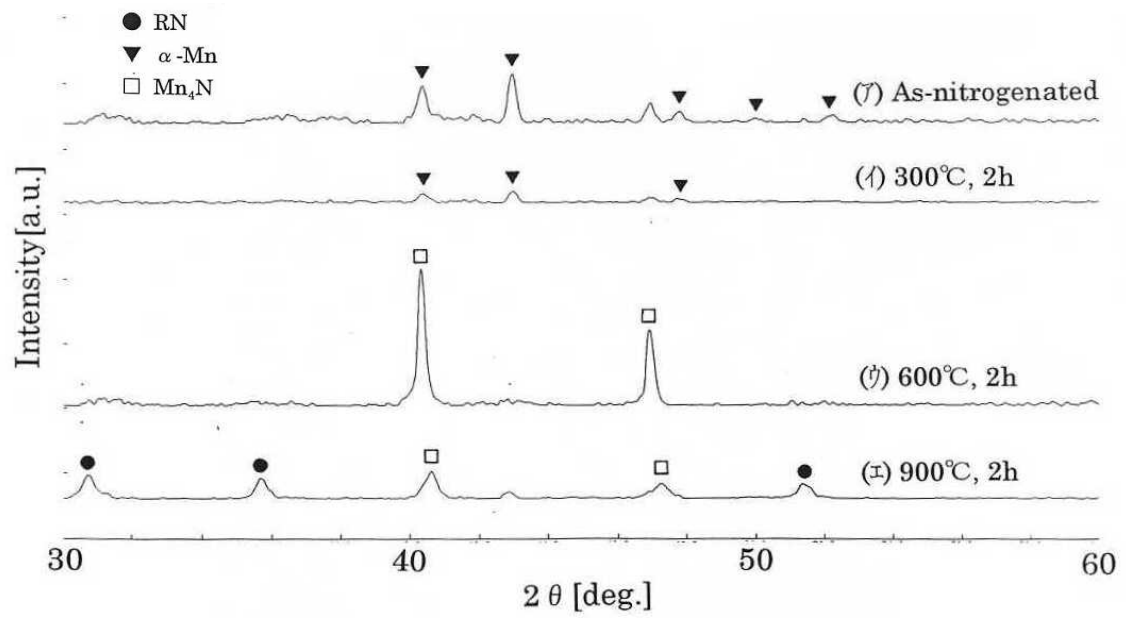


図 2.3.11 Ar 中熱処理による R-Mn-N 系粉の XRD パターンの変化例  
(試料: SMS-0、窒化処理: 300 , 20 h)

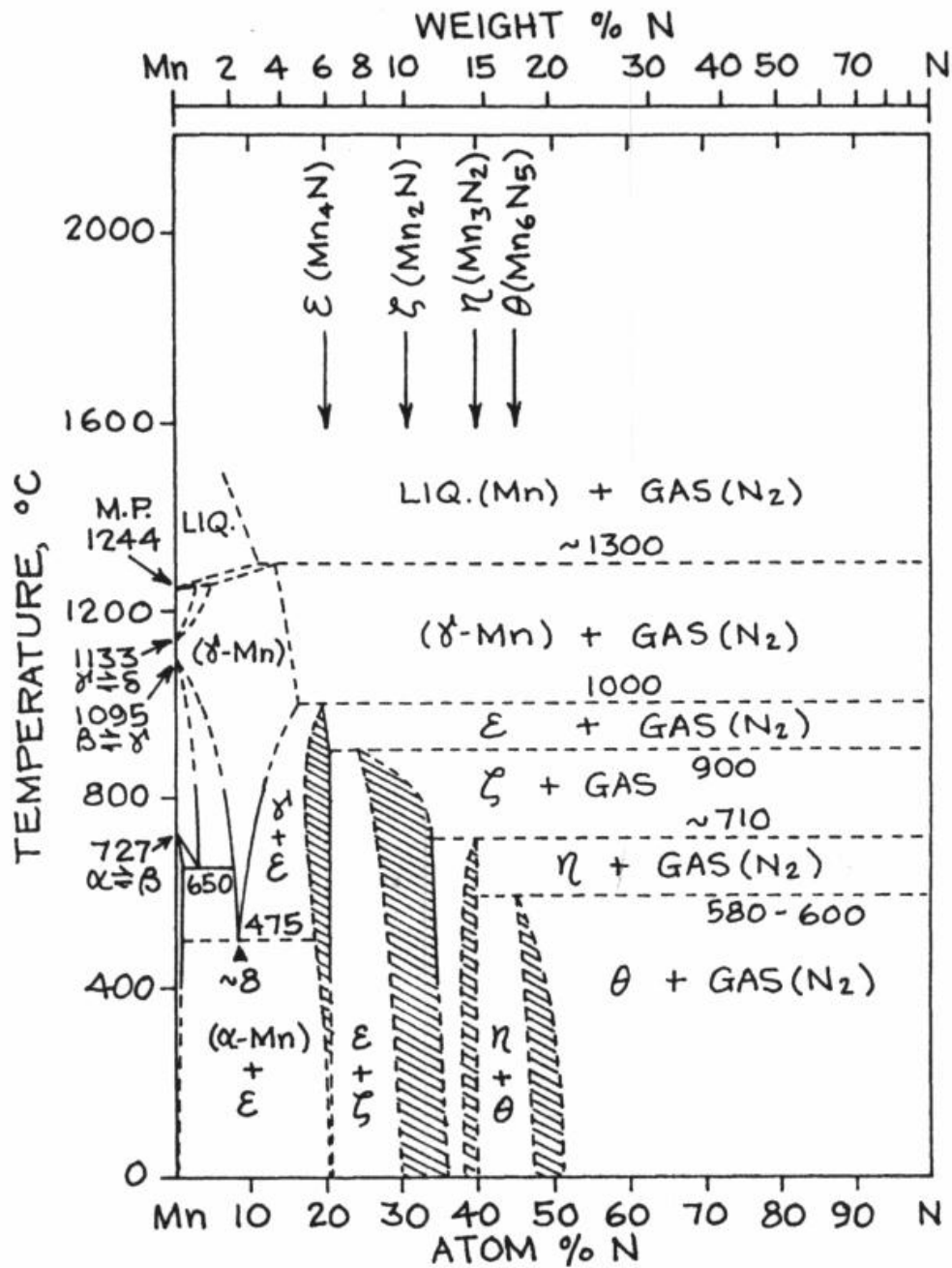


図 2.3.12 Mn-N 系状態図

次に 600 °C、20 h の窒化処理を施した試料に対し、Ar 中熱処理を行った。表 2.3.8 にガス量を、表 2.3.9 に磁気特性を示す。ガス量に関しては 300 °C 窒化処理時の結果と同様に、900 °C の Ar 中熱処理で、N<sub>2</sub> 量の減少が確認された。磁気特性に着目すると、900 °C の Ar 中熱処理で、磁化率  $\mu$  が向上している。これは図 2.3.13 に示す様に磁性相である Mn<sub>4</sub>N が生成したためと考える。一方、900 °C の Ar 中熱処理により非磁性相と考えられる Mn<sub>6</sub>N<sub>2.58</sub>

相は消失している。それでも硬質磁性的な磁気特性は維持されている。よってこの  $Mn_6N_{2.58}$  相は微細組織的にも磁気特性には影響を与えていないと考えられる。

表 2.3.8 600 °C, 20 h 窒化処理後の Ar 中熱処理条件による  $N_2$ ,  $O_2$  量 [ppm]

	As-nitrogenated	600 °C, 2 h	900 °C, 2 h
NM0-2 $N_2$	53540	62710	57790
$O_2$	58250	21920	23070
NM0-4	77900	78710	47590
	3190	2310	3800
DM0-0	63170	65450	50530
	31210	11500	11680
SM0-0	72280	71990	50440
	11190	5720	8880

表 2.3.9 600 °C, 20 h 窒化処理後の飽和磁化  $M_{19}$  [emu/g] と保磁力  $H_{cJ}$  [kOe]

	As-nitrogenated	600 °C, 2 h	900 °C, 2 h
NM0-2	2.9(0.7)	3.7(0.5)	3.5(1.3)
NM0-4	1.2(0.9)	1.1(0.8)	5.5(0.3)
DM0-0	4.2(0.55)	4.2(0.5)	7.0(1.1)
SM0-0	2.2(0.7)	2.0(0.5)	4.2(0.5)

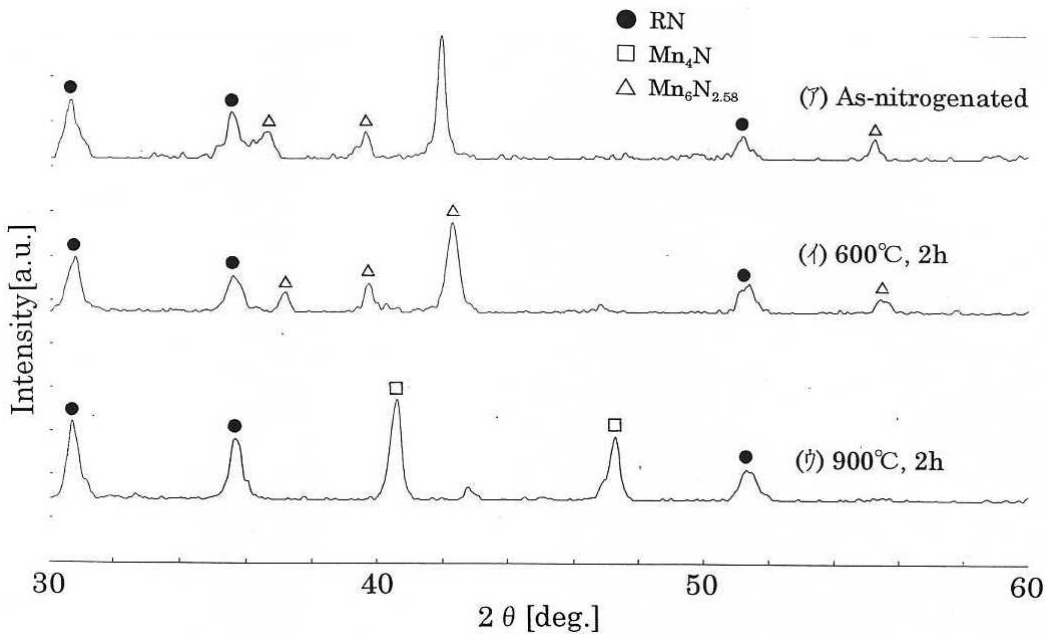


図 2.3.13 Ar 中熱処理による  $R$ -Mn-N 系粉の XRD パターンの変化例 (試料: SMS-0、窒化処理: 600 °C, 20 h)

### 硬質磁性の評価

大きな保磁力を示す相が同定できず、その割合も不明なため、飽和磁化の推定は困難である。そこで、硬質磁性材料としてのもう 1 つの重要な指標である異方性磁界の評価を行った。試料は多結晶と考えられるため、測定は回転ヒステリシス損を評価することで行った<sup>7-8)</sup>。NM0-2 粉を 300 °C, 20 h 窒化処理したもの(NdMnN-1)と NM0-4 粉を 600 °C, 20 h 窒化処理したもの(NdMnN-2)を試料とした。図 2.3.14 に評価結果を示す。測定値から外挿した直線と  $W_r/M_s = 0$  の交点の逆数が異方性磁界となる。その結果、同様の方法で測定した Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 系化合物(商品名 MQPB : 概略組成 Nd<sub>12.3</sub>Fe<sub>77.1</sub>Co<sub>5.3</sub>B<sub>5.3</sub>)と同等以上の > 50 kOe という大きな異方性磁界が確認された。また 2 種の試料で異方性磁界が一致することから、これら 2 種の試料には実用上十分な異方性磁界を持つ同一の強磁性相が存在しているものと推測される。この強磁性相は未知の相である可能性が高いが、これまで述べてきた様に、試料には複数の相が存在する上に、該当磁性相の結晶構造等も不明で、存在比率が分からない。そこで、組織評価から該当磁性相の存在比率の推定を試みた。図 2.3.15 に EPMA による元素マッピング結果を示す。観察試料は SMS-1 に 600 °C, 20 h の窒化処理後、900 °C で 2 h の Ar 中熱処理を施したものである。同図右上に示すカラーバーで上の方にある色(例えば白や赤)はそれぞれの元素の濃度が高いことを示す。マッピング図から分かる様に複数の相が存在していると考えられる。大きくは「Sm と O がリッチな領域」と「Mn リッチで O プアな領域」の 2 つに別れているように見える。しかし、複数存在すると考えられる Mn-N 系相の区別も出来ず、大きな異方性磁界を持つ相の比率を推定するには到らなかった。

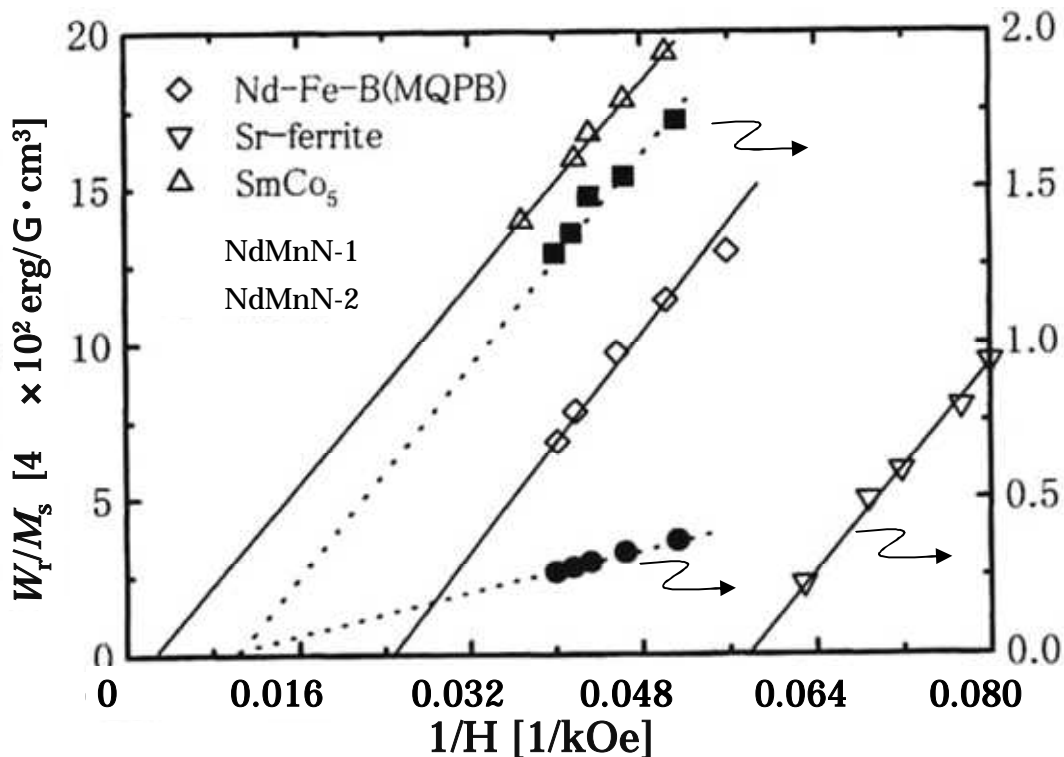


図 2.3.14 各種磁石の異方性磁界

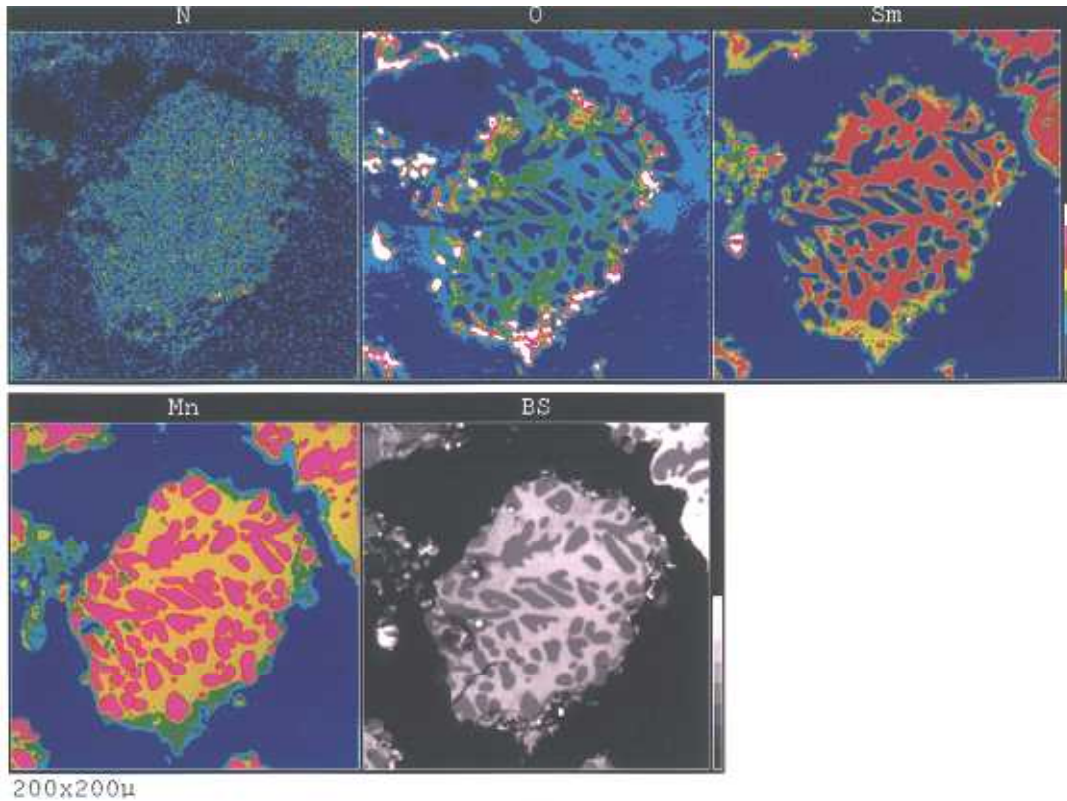


図 2.3.15 窒化処理後の Sm-Mn 粉の EPMA マッピング図

最後に温度特性を評価した。表 2.3.10 及び図 2.3.16 に結果を示す。試料は DM0-0 に 900 °C, 20 h 窒化処理を行ったものである。図から、約 400 K においても  $H_{cJ}$  を維持しており、 $T_c$  は 400 K 以上と高い値を持つ。25 K から 195 K 間の  $H_{cJ}$  の温度係数は、 $-0.068\%$  / K であり、希土類-遷移金属系磁石の中で突出して良好な値を示した。

表 2.3.10 Dy-Mn-N の温度特性

測定温度[K]	$s$ [emu/g]	$r$ [emu/g]	$H_{cJ}$ [kOe]
-196	15.4	2.47	0.70
25	6.1	1.53	0.78
195	4.1	1.01	0.69

\*  $s$  は飽和漸近則による



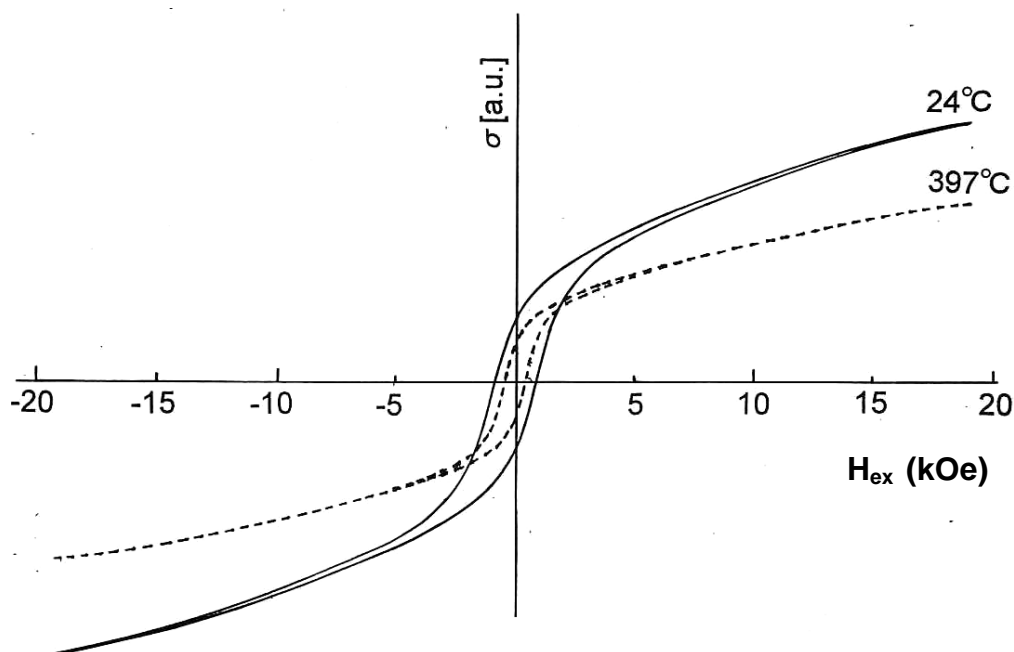


図 2.3.16 各温度における磁化曲線例(試料 : DM0-0、窒化処理 : 900 ,20h)

## 2.4 小括

以上、希土類(*R*)-Mn 系において新規硬質磁性体の検討を行った。以下に小括する。

### 2.4.1 $R_6Mn_{23}$ 金属間化合物

*R*-Mn 系で唯一、室温以上で強磁性を示す表記化合物に対し、Mn の一部置換を行うことで立方晶結晶構造の変化を実現させることによる硬質磁性材料化を試みたが、硬質磁気特性は発現しなかった。

### 2.4.2 *R*-Mn-N 系硬質磁性体

*R*-Mn 系合金に窒化処理を施すことで、元々存在していた *R*-Mn 系の化合物は分解するものの、400 以上のキュリー温度  $T_c$ 、50 kOe 以上の大きな異方性磁界  $H_a$  と、良好な  $H_{cJ}$  の温度係数を併せ持つ硬質磁気特性が発現することを見出した。これは新規硬質磁性相の生成によるものと考えられる。

## 参考文献

- 1) K. H. J. Buschow, P. C. M. Gubbens, W. Ras, and A. M. van der Kraan: *J. Appl. Phys.*, **53**, 8329(1982).
- 2) T. Hidaka, H. Nishio and A. Fukuno: Proc. of 11th Int. Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare-Earth Transition Metal Alloys, eds. H. Kaneko, M. Homma and M. Okada, Sendai, 2000, S173(The Japan Institute of Metals, Miyagi, 2000).

- 3) C. Guillaud and J. Wyart: *Rev. Metall.* **45**, 271(1948).
- 4) R. Juza, H. Puff, and F. Wagenknecht: *Z. Electrochem.*, **61**, 804(1957).
- 5) W. J. Takei, R. R. Heikes, and G. Shirane: *Phys. Rev.* **125**, 1893(1962).
- 6) N. A. Gokcen: *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, **11**, 33(1990).
- 7) D. M. Paige, S. R. Hoon, B. K. Tanner, K. O'Grady: *IEEE Trans. Magn.*, **20**, 1852(1984).
- 8) H. Nishio: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **S2**, 301(1997).

### 第3章 Nd-Fe-B系金属間化合物

#### 3.1 はじめに

Sm-Co系焼結磁石を超え、実用材料で最も高い磁気特性が得られるNd-Fe-B系焼結磁石<sup>1)</sup>。その磁性を担うのは図3.1.1に示すNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B化合物である。結晶構造は正方晶であり、c軸が磁化容易軸となっている。発見当初は耐食性の悪さや、熱安定性の悪さなどで、必ずしも現在の広範な実用化が予想されていたわけではない。しかし、Sm、Coに比べ、安価なNd、Feを主原料としていること、耐食性は金属めっき等の表面処理により解決できること、機械的に割れ欠けが少ないことなどから、急速に生産量を増やした。主な用途として、HDDのヘッド駆動用に使われるVCMモータ、電気自動車の駆動モータ、最近では、エアコンや洗濯機にも使用される。

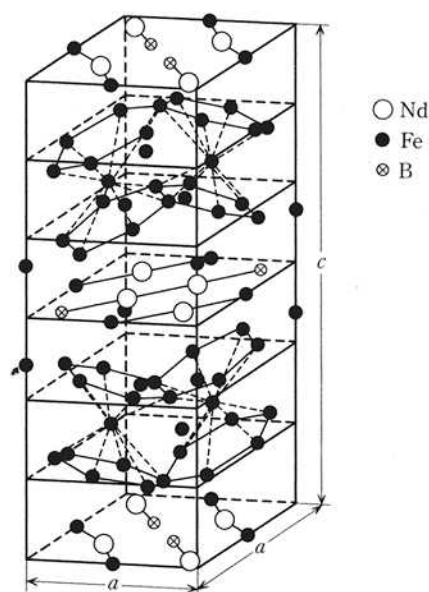


図 3.1.1 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 化合物

この磁石の特徴として製造法により微細組織が異なることが挙げられる。主な製造法に粉末冶金による焼結法<sup>1)</sup>、溶融合金を急速に冷却する溶湯急冷法<sup>2)</sup>、水素介在による相変化を利用したHDDR法<sup>3)</sup>がある。いずれも磁性を担うのはNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相であるが、その粒径や粒界構造に違いがある。このうち、最も高い磁気特性が得られるのが粉末冶金法による焼結磁石である。主相であるNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相の粒径は数μm、主相粒子を取り囲むようにRリッチ相と呼ばれる粒界相が存在している。磁気特性が高いのは主相の比率が高いこと、結晶の配向度が高いこと、これは、焼結中に粒成長により配向が高まることが影響している、による。欠点としては小物、薄物を製造する際、加工に起因する歪や、組織の破壊により磁気特性が低下することが挙げられる。

Nd-Fe-B系磁石は基本のNd-Fe-Bの3元系で使用されることはなく、 $H_{cJ}$ 向上、耐食性向上に加え、生産安定性を重視した添加元素が用いられている。主な添加元素にCo、Al、Cuが挙げられる。飽和磁化に関しては唯一Coの少量添加で向上することが知られている。

飽和磁化から期待される理論的な磁気特性の限界は $(BH)_{max}$ で64 MGOe、 $B_r$ で16.0 kGであるが、実現される値も徐々にそれに近づいている。 $B_r$ は密度、配向度、主相比率の掛け合わせで算出される。焼結密度は真密度に対しほぼ100%であるので、配向度をいかに向上させるか、主相比率をいかに向上させるかについて研究が続けられている。報告されている最高特性は $(BH)_{max}$ で59.5 MGOe、 $B_r$ で15.55 kGである<sup>4)</sup>。

一方、 $H_{cJ}$ は用途の使用環境(主に温度)に応じて必要な値が決まる。高 $B_r$ を高 $(BH)_{max}$ に反映させるためには、 $B_r$ に応じた一定以上の $H_{cJ}$ が必要である。 $H_{cJ}$ の可変法として、焼結粒径、特定元素の添加、「時効」と呼ばれる焼結後の熱処理等が挙げられる。この $H_{cJ}$

発現の挙動については、現在も不明な点が多い。そのため、理論的解析<sup>5)</sup>が行われるとともに、直接的に磁化過程、磁化反転過程を観察することが試みられている<sup>6)</sup>。

Nd-Fe-B 系のボンド磁石の磁粉としては、溶湯急冷法により作製した急冷薄帯を粉碎したものの、いわゆる MQ 粉が主流である。これらは等方性のものである。異方性の磁粉として HDDR 法<sup>3)</sup>によるもの、及び MQ 粉を熱間塑性変形させた<sup>7)</sup>MQ タイプと呼ばれるものの 2 つが市販されている。いずれも生産には高い技術を要すること等から、大きな市場を形成し得ていない。

本章の検討内容を以下に述べる。

3.3 節では、高特性化の要求に応えるため、高  $B_r$  かつ高  $(BH)_{max}$  の焼結磁石を低  $O_2$  化により実現する検討を行った。

3.4 節では、磁気特性向上の一助となる解析法の改良に取り組んだ。具体的には磁区構造の観察法として知られる磁気 Kerr 効果を用いた偏光顕微鏡の磁気コントラストの改善に取り組んだ。

3.5 節では、焼結磁石に比べ、数分の一の磁気特性でありながら、一定の市場を確保している Nd-Fe-B 系ボンド磁石について、高特性化のために簡便に異方性急冷薄帯磁石を作製する検討を行った。

## 3.2 実験方法

### 3.2.1 Nd-Fe-B 系焼結磁石

製造工程を図 3.2.1 に示す。工程的には  $O_2$  を徹底的に排除している他は、通常、工業的に採用されている工程と同じである。原料合金は、専門メーカーに SC(Strip Casting)法にて製造を依頼した。B を含む主相合金と B フリーの粒界相合金を別々に微粉化してそれぞれの組成確認後、所望の組成となるように配合した。粉碎は最初に水素粉碎、次いで粗粉碎として回転ディスク型粉碎機である BM(ブラウンミル)、最後に気流式粉碎機 JM(ジェットミル)とした。成型は微粉をゴム型に充填しパルス磁場印加し配向させた後、CIP(Cold Isostatic Press)成型した。得られた成型体を所定の条件で、焼結・時効し、加工して評価に用いた。焼結パターンを図 3.2.2 に示す。850 °C の棚は水素粉碎後に残留している水素の脱水素処理を意識したものであり、焼結後は急冷する。時効パターンを図 3.2.3 に示す。基本は第 1 時効 T1、第 2 時効 T2 の 2 段処理である。こちらも熱処理後は急冷する。それぞれの詳細条件は以下で述べる。磁気特性は BH トレーサで、微細組織は SEM、TEM により評価した。

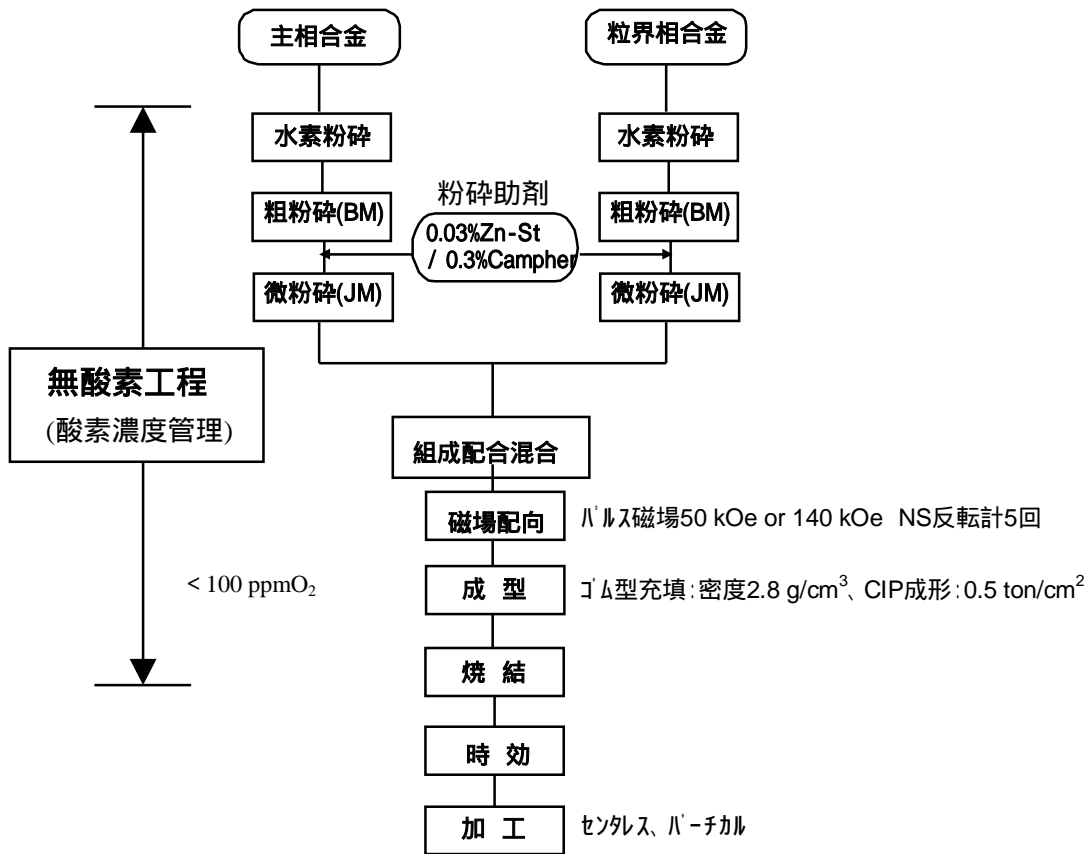


図3.2.1 Nd-Fe-B系焼結磁石の作製工程

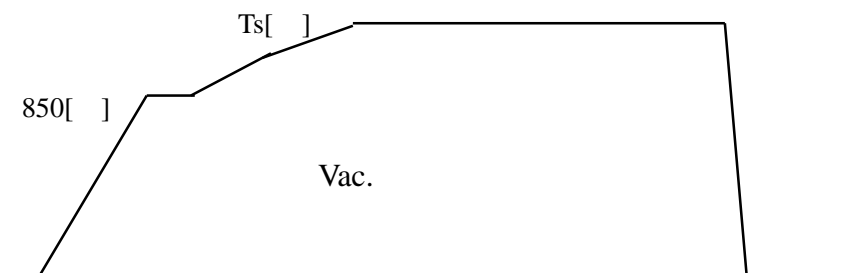


図 3.2.2 焼結パターン

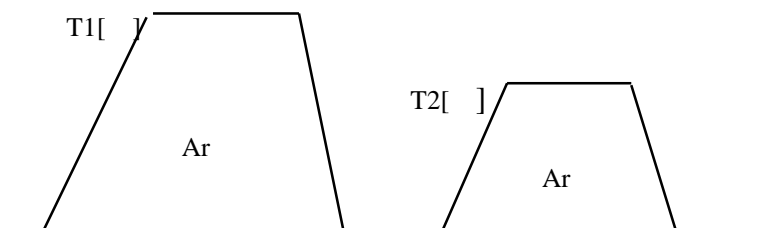


図 3.2.3 時効処理パターン

### 3.2.2 Nd-Fe-B系急冷薄帯磁石

図 3.2.4 に工程図を示す。あらかじめ所望の組成にしておいた合金を高周波溶解し、ある条件で回転している Cu 製のロールに吐出させ、薄帯状の試料を得る(図 3.5.1 参照)。得られた薄帯の磁気特性を VSM で評価し、XRD 及び Kerr 効果顕微鏡で磁気配向度を確認した。

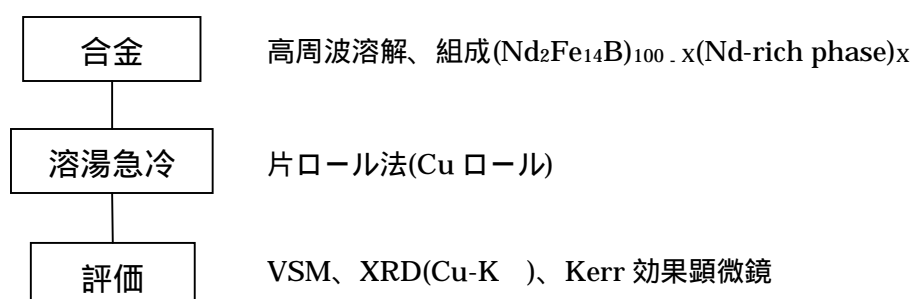


図 3.2.4 Nd-Fe-B 系急冷薄帯磁石の作製工程

## 3.3 高エネルギー積 Nd-Fe-B 系焼結磁石の作製

### 3.3.1 低 O<sub>2</sub> 焼結磁石の実現

$B_r$  の高い焼結磁石を得るためには、主相比率、焼結密度、磁気配向度のいずれかを高める必要があるのは上述した通りだが、究極の高  $B_r$  実現を目指す場合は、Nd、Fe、B 以外の元素を削減し、主相をピュアな  $Nd_2Fe_{14}B$  とすることが必要である。なぜなら、通常添加されている、Al や Cu 等は Fe と置換して  $Nd_2Fe_{14}B$  化合物の飽和磁化を低下させてしまうからである。そこで、ここでは Nd、Fe、B の 3 元系で試料を作製し、究極の高  $B_r$ 、つまり高  $(BH)_{max}$  を実現することを目指した。さらに高  $(BH)_{max}$  を得るためには  $B_r$  に見合う最低限の  $H_{cJ}$  が必要であることを付け加えておく。例えば、 $B_r$  が 15 kG を超える領域では  $H_{cJ}$  8 kOe が 1 つの目安となる。

高  $B_r$  の実現を図るため、主相である  $Nd_2Fe_{14}B$  相の体積比率増大を目指した。量産の Nd-Fe-B 系焼結磁石は希土類(R)量が 30-32 wt%程度で生産されているが、ここでは 29 wt%以下で検討した。このとき B 量は約 1 wt%とした。この組成では同時に工程中で不可避に含有される O<sub>2</sub> の低減を行う必要がある。今回検討する低 R 組成において、通常の焼結磁石同様の 5000 ppm 程度の O<sub>2</sub> 量が存在すると  $Nd_2O_3$  の生成によって焼結時に必要な Nd 成分が不足し、焼結しにくくなるとともに、高い  $H_{cJ}$  も得にくくなるからである。

そこで、まずは焼結体の低酸素化に取り組んだ。通常は大気に触れる、成型から炉入れまでを含め、水素粉碎以降の粗粉、微粉の取り扱いは一切 O<sub>2</sub> 濃度を 100 ppm 以下に管理したグローブボックス内で行った。焼結の炉入れの際にも図 3.3.1 で示す様に両端に O<sub>2</sub> ゲッターとしてのダミー成型体を 1 から 2 ヶ入れる様にし、さらに Nb と SUS の箔で包む工夫を行った。それでも焼結体の O<sub>2</sub> 濃度は 2000 ppm 程度しか実現できず、一層の低酸素化が必要であった。そこで、水素粉碎後の粗粉を大気に触れずに取り出せるように、炉体と

回収容器を接続する配管を作製する設備の改造を行った。この改造により、焼結体の酸素濃度を 1000 ppm 以下にすることが可能となった。

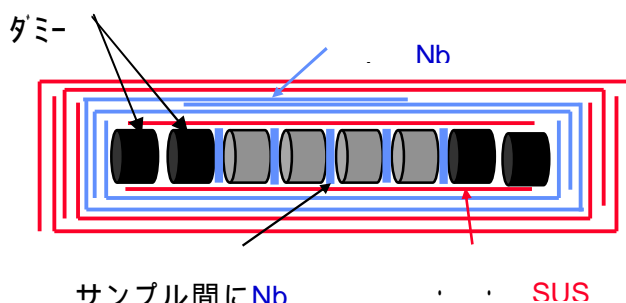


図 3.3.1 焼結荷姿例

ここで、低酸素にすることにより問題が発生した。焼結時の異常粒成長(Abnormal Grain Growth : 以下 AGG)の発生である。図 3.3.2 に示す様に正常な組織(~5  $\mu\text{m}$ )の周りに突如として 100  $\mu\text{m}$  オーバーの巨大な粒子が隣接しているのがわかる。また図 3.3.3 に示す様に、この巨大な粒子は結晶方向が磁場印加方向から大きく外れている場合があることもわかっている。巨大粒子は  $H_{cJ}$  も低いことから、AGG の発生を抑制することが必要となる。

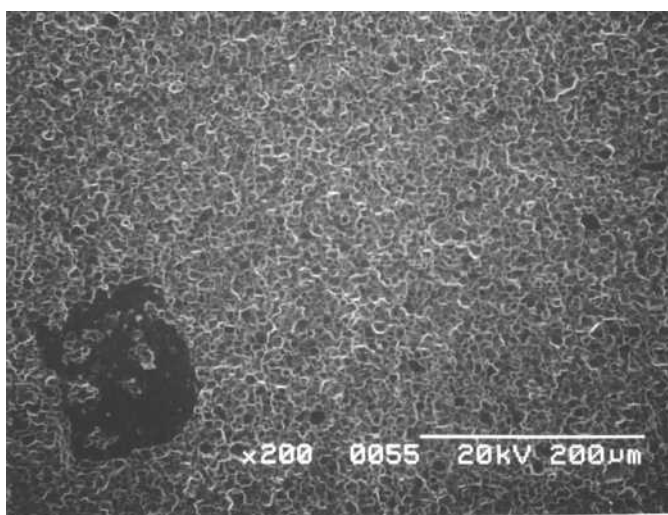


図 3.3.2 AGG 粒子

上記 AGG 現象は既知であり、対策として粒成長抑制元素、例えば Zr の添加が提案されている。粒成長抑制元素の添加は基本的には  $B_r$  の低下を招くため、ここでは焼結条件の検討による粒成長抑制の回避を試みた。通常、工業的には数時間の焼結温度処理で生産されているが、ここでは温度以外に長時間焼結の検討も行った。焼結密度を調べた結果を図 3.3.3 に示す。また、組織観察により AGG 粒子が認められたものを図中に赤丸で示した。図より低温長時間側で AGG なく高密度化が実現出来る条件が存在することが分かった。

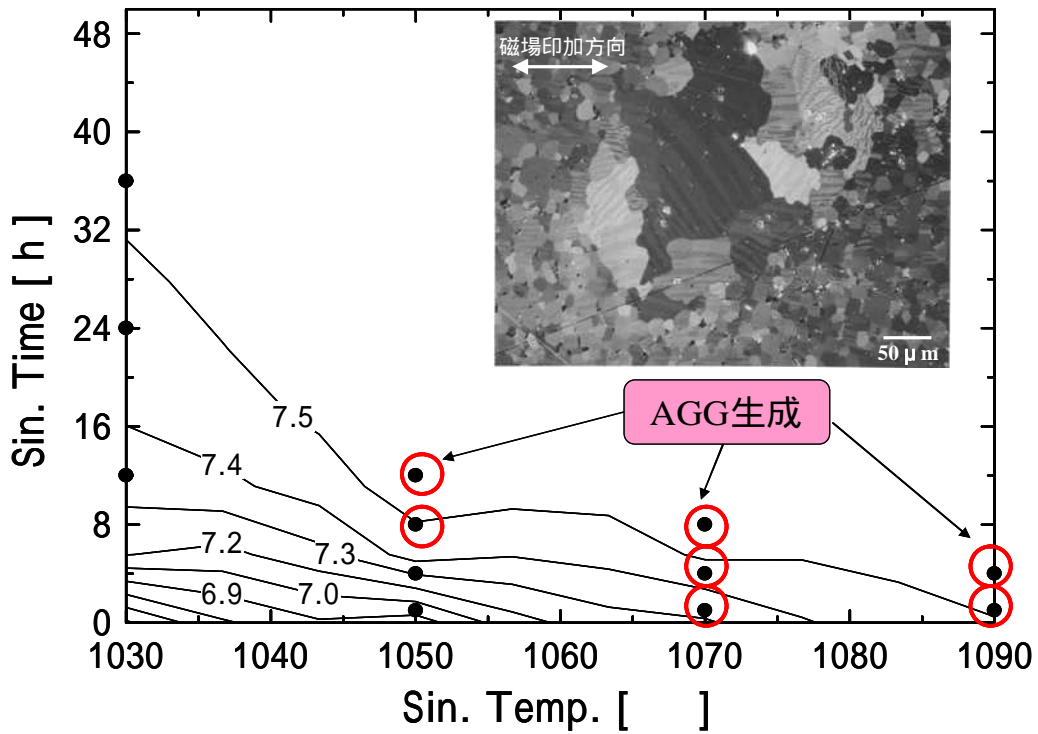
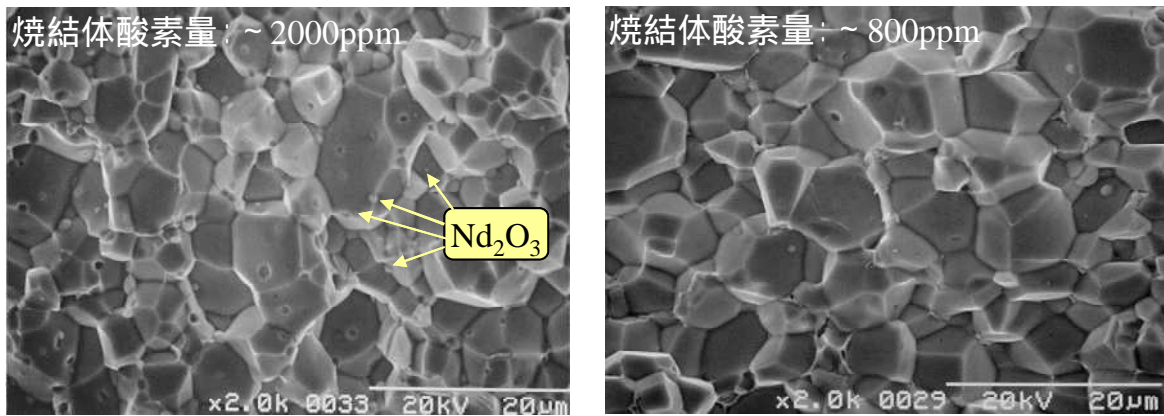


図 3.3.3 焼結密度マップ(焼結温度、焼結時間依存)



(a)従来無酸素プロセス(28.6 wt%Nd)

(b)新規無酸素プロセス(28.0 wt%Nd)

図 3.3.4 焼結体破断面 SEM 写真

以上の検討による焼結体酸素量の削減と、低温焼結による AGG なき緻密化実現により図 3.3.4 に示す様な  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  粒子の少ない焼結体組織が得られるようになった。低  $R$  組成の安定した焼結が可能となったため、 $H_c$  向上を目指して時効条件の検討を行った。

時効条件の検討は図 3.2.3 に示すパターンで行った。処理時間は各 1h とした。1 段目時効温度  $T_1$  及び 2 段目時効温度  $T_2$  の双方の温度を変化させて、磁気特性を評価した。



その結果、 $H_{cJ}$ の絶対値は 2 kOe 未満に留まった。このため、 $H_{cJ}$ の向上に少量で効果のあることが知られている Cu 添加を次節で検討した。

### 3.3.2 微量 Cu 添加による $H_{cJ}$ 改善

Cu は主相系の合金から添加した。Cu 添加量と  $B_r$ 、 $H_{cJ}$ の関係を図 3.3.5 に示す。微量添加で保磁力は急増し、0.04 wt%以上の添加では、ほぼ一定の値を示した。この時、 $B_r$ はほとんど変化しなかった。 $H_{cJ}$ の絶対値を含めた Cu 添加の影響を図 3.3.6、表 3.3.1 に示す。0.04 wt%Cu 添加で、必要十分な  $H_{cJ}$ と良好な減磁曲線形状、及び低ばらつきが実現され、目標としていた  $H_{cJ}$  8 kOe が実現出来ることから、以降では Cu 量は 0.04 wt%に固定し検討を継続した。

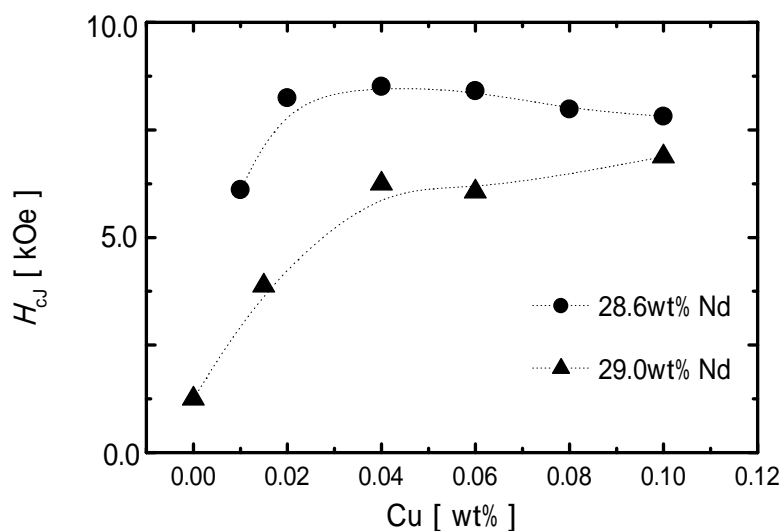


図 3.3.5(a)  $H_{cJ}$ の Cu 量依存性

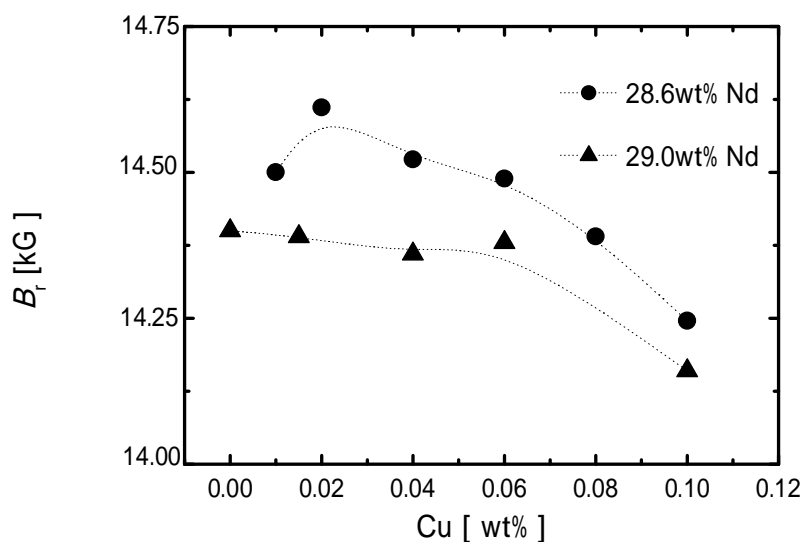


図 3.3.5(b)  $B_r$ の Cu 量依存性

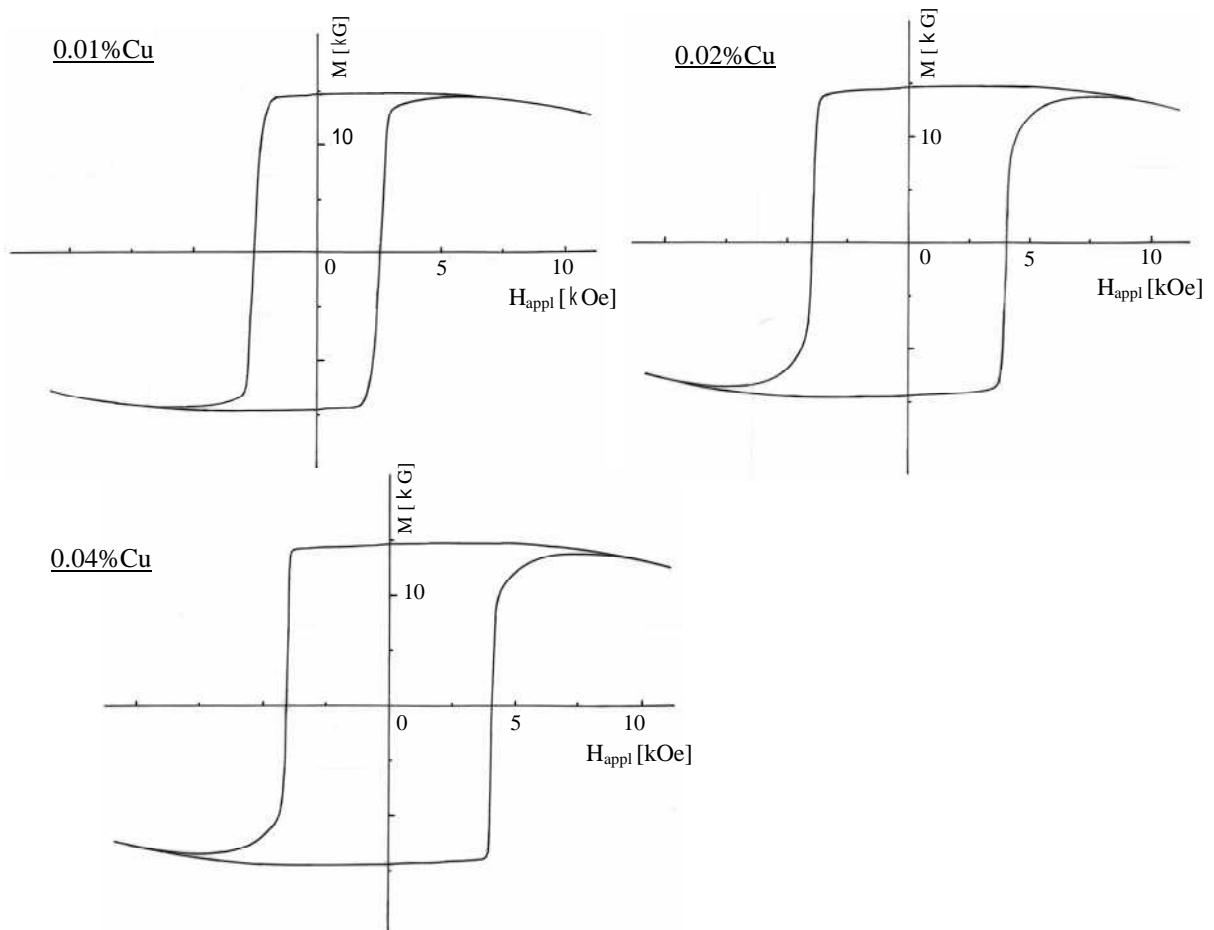


図3.3.6. 微量Cuに対する磁化曲線変化例

表3.3.1 Cu添加効果一覧

Cu量(wt%)	0.01	0.02	0.04
1段時効時最適温度( )	700	650	650
2段時効時最適T2温度( )	650	600	550
$H_{cJ}$ 値(kOe)	低( ~ 6.15)	中( ~ 8.66)	高( ~ 9.43)
$H_{cJ}$ 安定性(kOe)	低(2.2 ~ 3.5)	中(3.6 ~ 4.5)	良(3.5 ~ 3.8)
減磁曲線角型	悪	中	良
$H_{cJ}$ 近傍の磁化曲線の傾き	緩	中	急

Cuフリーで $H_{cJ}$ : ~ 2kOe

$H_{cJ}$ 安定性は同一条件で焼結した場合の時効前の $H_{cJ}$ の値のばらつきを評価

### 3.3.3 組織解析

微量 Cu による  $H_{cJ}$  向上の原因を探るため TEM/EDS 及び HRTEM による解析を行った。その結果、図 3.3.7 に示す様に主相  $Nd_2Fe_{14}B$  相の 2 粒子界面には厚さ 2 nm 程度の粒界相

が存在していることがわかった。

Cu の存在に着目して解析したところ、図 3.3.8 に示す様に 2 粒子界面にある粒界相には Cu の存在が確認された。図 3.3.9 及び表 3.3.2 に図 3.3.8 で観察した領域の EDS 分析結果を示す。EDS のため、B は分析出来ない。表 3.3.2 から、粒界は主相に比べ Nd、Cu リッチであることが分かる。一方粒界 3 重点にある粒界相の中央部付近では図 3.3.10 に示す様に Cu が検出出来なかった。Cu が検出されたのは同図の 8 と 12 の位置である。このことから Cu は主相でなく、2 粒子界面及び、3 重点の主相近傍に偏在しているものと考えられ、融点低下効果などにより、主相との濡れ性が改善され  $H_{cJ}$  が向上したものとする。この結果は表 3.3.1 に示した様に Cu 添加量増加に伴い、最適時効温度が低温化していることとも合致する。

以上の検討より、 $B_r = 15.43$  kG、 $H_{cJ} = 8.57$  kOe、 $(BH)_{max} = 58.5$  MGOe の高い磁気特性を実現することが出来た<sup>9)</sup>。これは当時の世界最高記録である。

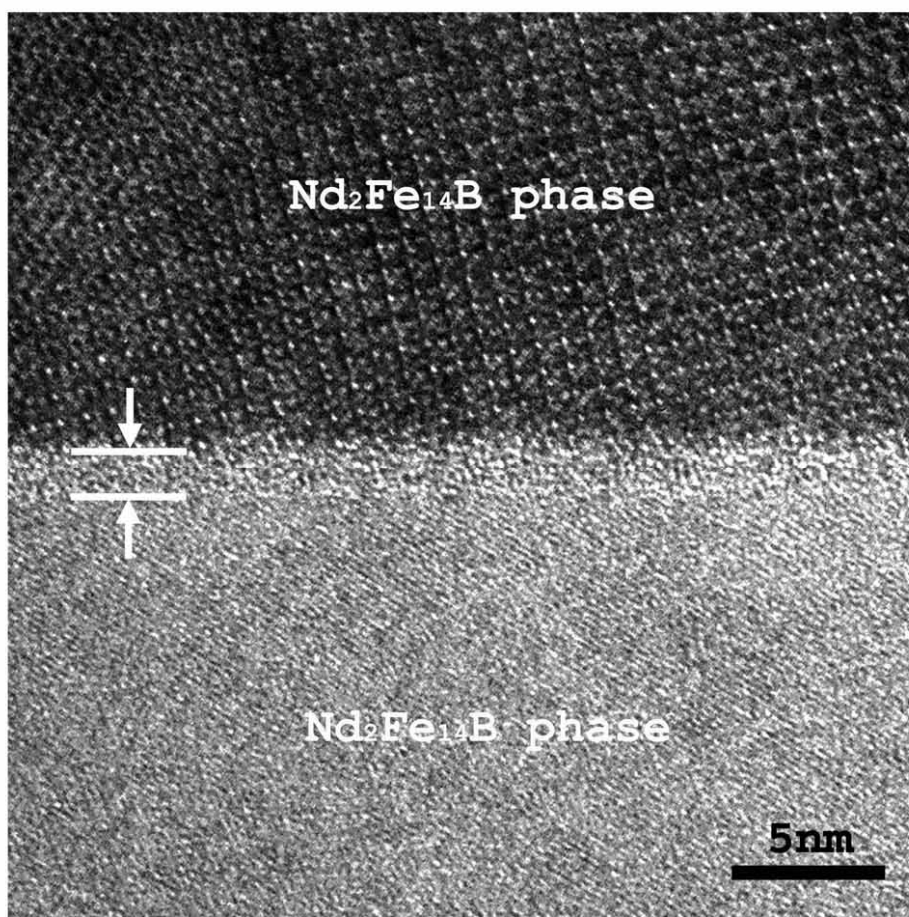


図 3.3.7  $Nd_2Fe_{14}B$  結晶 2 粒子界面の TEM 写真

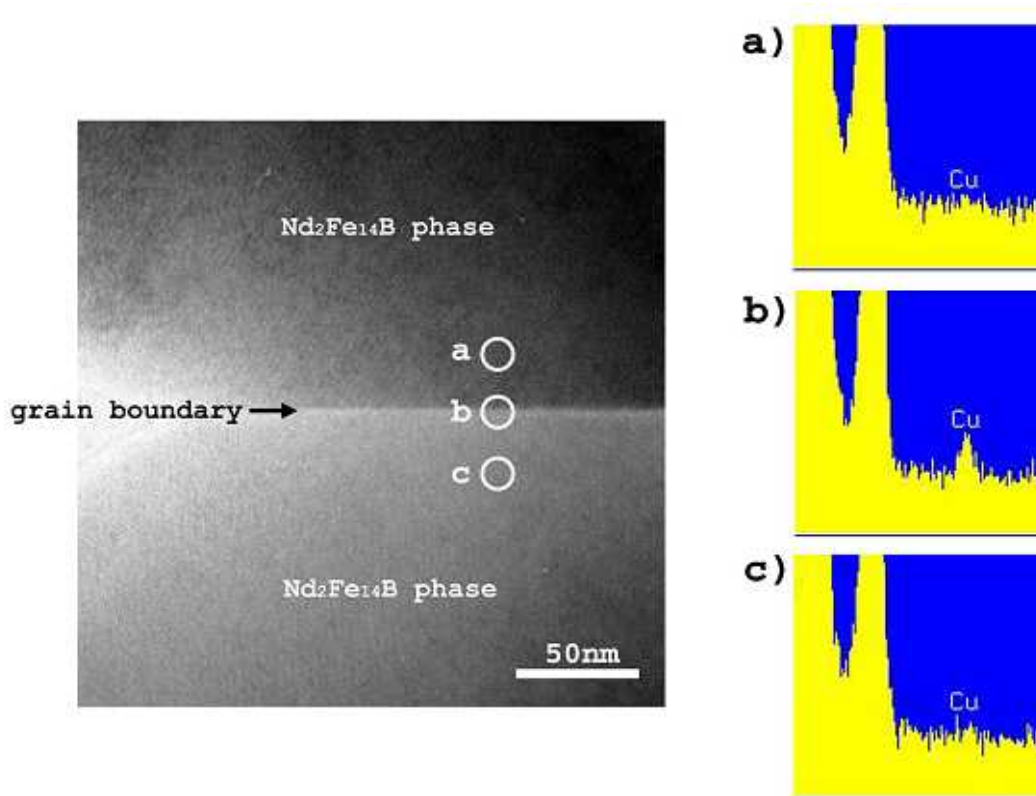


図 3.3.8 時効処理後の 2 粒子界面の TEM 写真と Cu 分析

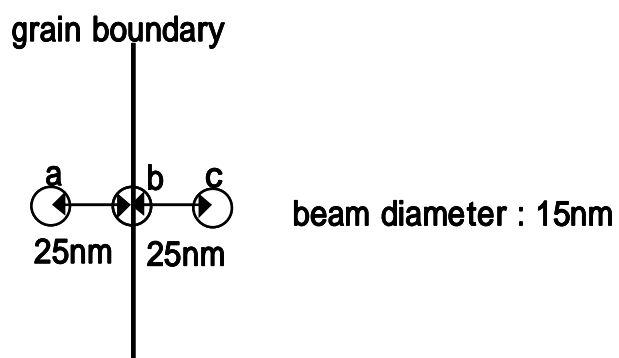


表3.3.2 EDS組成分析結果 (wt%)

	Fe	Nd	Cu
a	70.06	29.84	0.10
Sigma	1.00	1.02	0.02
<b>b</b>	<b>64.26</b>	<b>35.10</b>	<b>0.65</b>
Sigma	1.42	1.36	0.06
c	69.85	30.07	0.08
Sigma	0.29	0.21	0.09

n=3

図 3.3.9 2 粒子界面及び界面近傍の EDS 組成分析結果

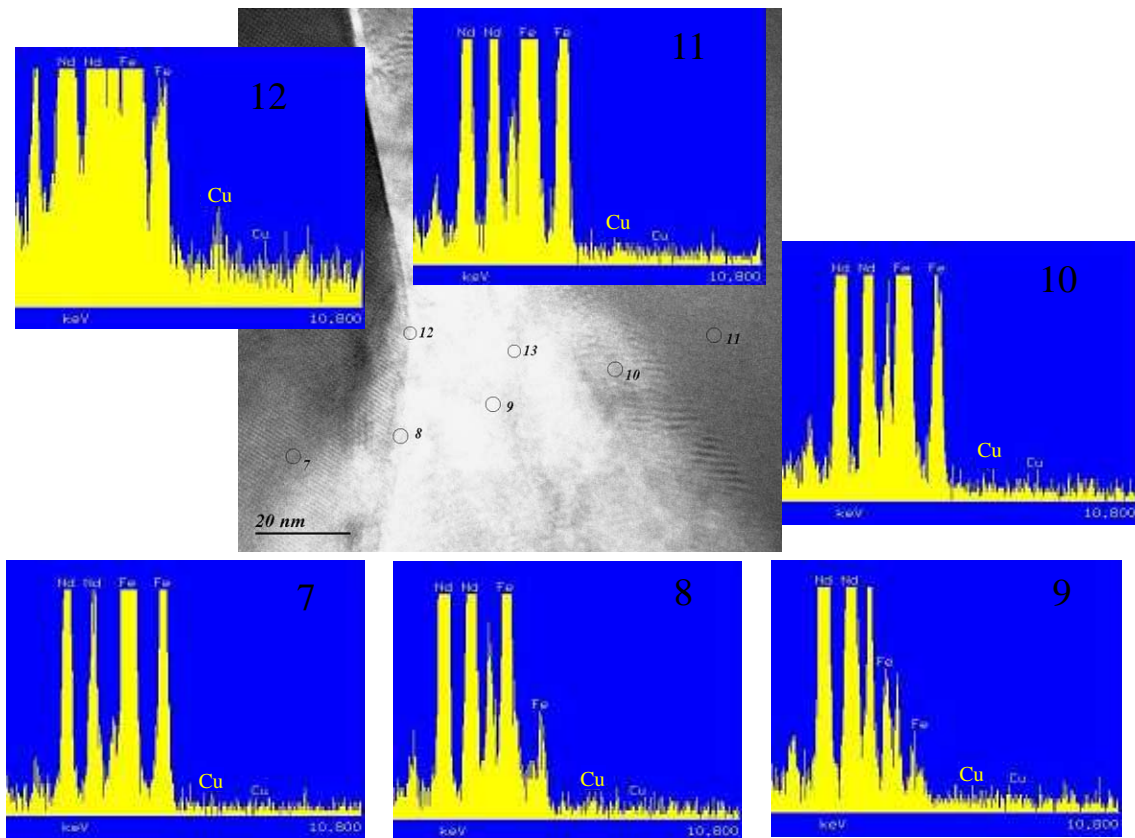


図 3.3.10 粒界 3 重点近傍での Cu 分析

### 3.4 Nd-Fe-B 系焼結磁石の磁区観察法と磁化過程

Nd-Fe-B 系焼結磁石の  $H_{cJ}$  については、理論値に比べ著しく低い<sup>10)</sup>ことから、絶対値の向上を目指して、理論的、実践的研究が続けられている。中でも磁区構造の観察は、 $H_{cJ}$  に直接関わる、磁化過程及び磁化反転過程を知る上で非常に重要な手法である。磁区構造の観察法はいくつか知られているが、ここでは磁気的な Kerr 効果を用いた観察について検討する。この手法は大気中で観察が出来るため幅広く用いられている。

鮮明な磁区コントラストを得るために画像処理が広く行われている。観察画像とリファレンス像との差分を取る手法が主な処理であり、軟質磁性体においては外部磁場を印加し磁気飽和させた像をリファレンスとすることが多い<sup>11-12)</sup>。しかし、磁気飽和に大きな外部磁場を必要とする硬質磁性体においては、磁気飽和像をリファレンスとして用いることは難しい。

そこで、別の手法でリファレンス像を得る検討を行った。市販の液晶素子(LC:Liquid Crystal)を入射光の可変偏光板として用いた。図 3.4.1 にリファレンス像の取得方法を示す。液晶素子に電圧を印加し一定周期で偏光面を正負に変化させ(c)、その像を積分することで、リファレンス像(d)とする。Kerr 効果顕微鏡の装置構成図を図 3.4.2 に示す。入射光を偏光

させるため液晶素子は(g)の位置に挿入した。

具体的には 12 Hz のピーク対ピーク電圧 100 mV<sub>p-p</sub> を液晶素子に印加することで、偏光面を ±2~3 度以内で変化させた。図 3.4.3 に液晶素子に印加した電圧波形を示す。液晶素子の劣化を防ぐために 2 kHz、2.9 V<sub>p-p</sub> の変調信号を加えてある。

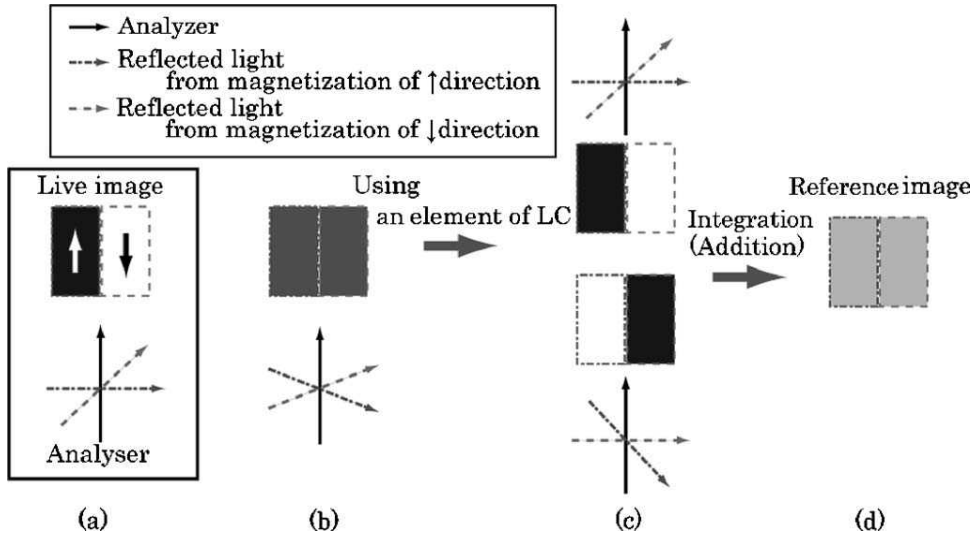


図 3.4.1 リファレンス像の取得方法。(a)ライブ像、(b)初期状態、(c)変調像、(d)リファレンス像。

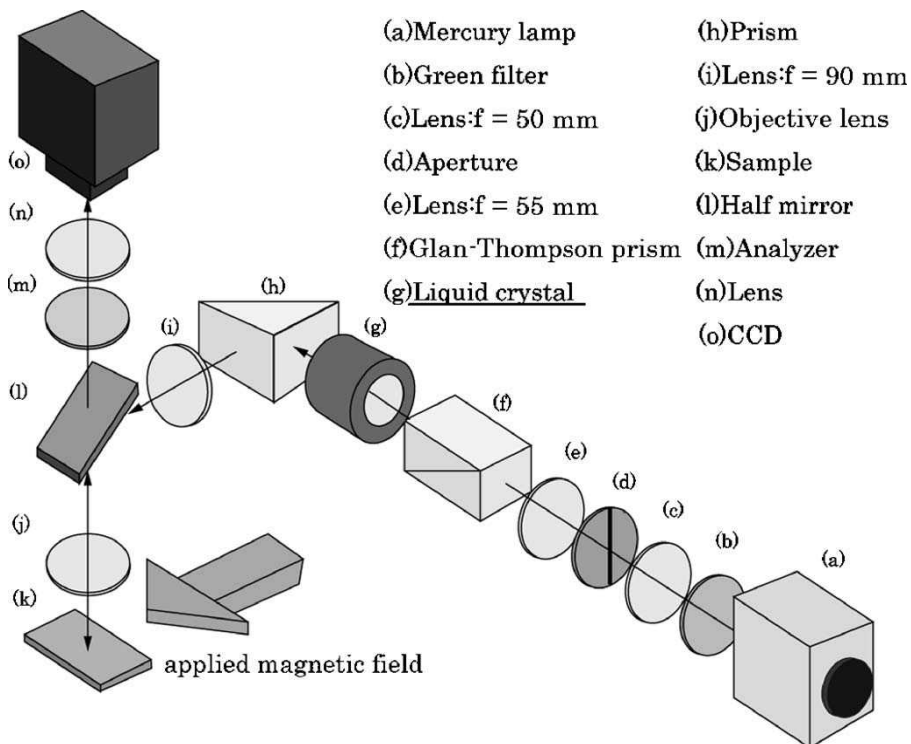


図 3.4.2 液晶素子を用いた Kerr 効果顕微鏡の装置構成

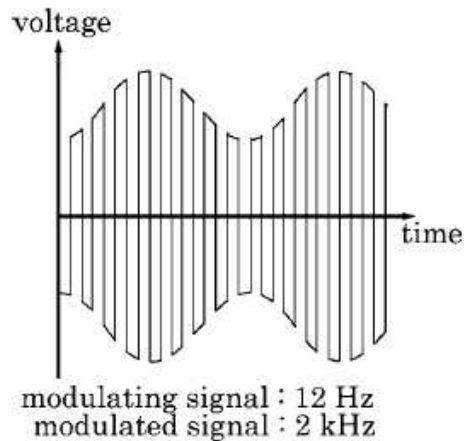


図 3.4.3 液晶素子に印加した駆動電圧波形

図 3.4.4 に実際の Nd-Fe-B 系焼結磁石で、磁区像を取得する様子を示す。観察に用いた焼結磁石は HDD(Hard Disk Drive)の磁気ヘッド駆動用 VCM(Voice Coil Motor)磁石用途に用いられる  $H_{cJ} = 15 \text{ kOe}$  程度の市販されているものである。観察試料は焼結磁石の観察面を  $11 \text{ mm} \times 7 \text{ mm}$  サイズとし、耐水研磨紙及びダイヤモンドペーストにより機械研磨し、さらにアルカリコロイダルシリカを用いた化学研磨した。さらに酸化防止膜及び反射防止膜としての役割を果たすように、観察に用いる光の波長を  $\lambda = 546 \text{ nm}$  として  $3/4$  厚さの SiO<sub>2</sub> 薄膜を真空蒸着した。同図(a)はライブ像で、うっすらとストライプ模様の磁区が見えている。(b)はリファレンス像で、磁気的なコントラストのない状態である。(c)はライブ像とリファレンス像の差分をとった像であり、磁区コントラストが強調されるとともに、粒界等の脱粒部が目立たなくなっている。(d)は(c)の差分像を積分したもので、(c)に比べてもさらに磁気コントラストが強調されている。このように画像処理を行うことで、観察される磁区像が非常に鮮明になることが分かる。以上より、磁気飽和像でないリファレンス像を取得することで、硬質磁性材料において期待した磁区コントラストの鮮明な画像取得に成功した。

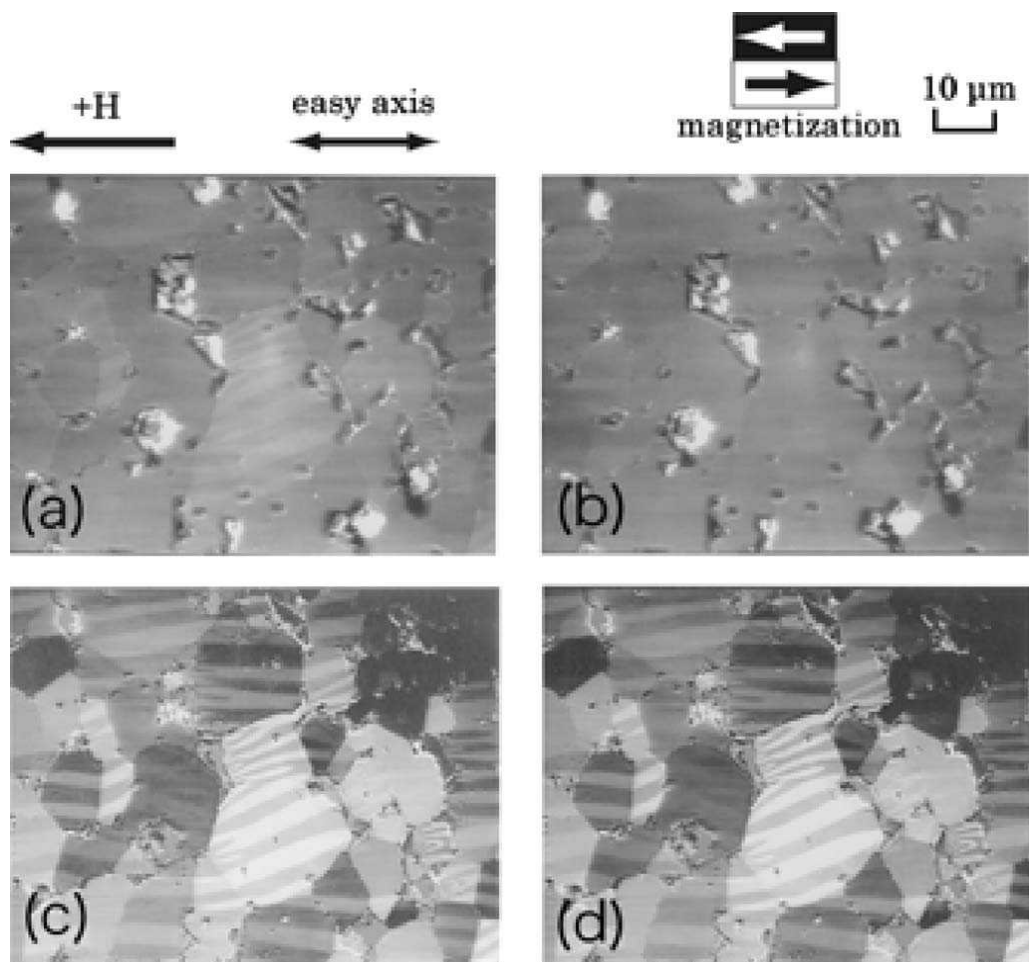


図 3.4.4 Nd-Fe-B 系焼結磁石の磁区像。(a)ライブ像、(b)リファレンス像、(c)差分像、(d)積分像

図 3.4.5 に最大 4.4 kOe の外部磁場を印加した際の磁化過程の磁区像を示す。写真の左右方向が磁化容易方向であり、外部磁場もこの方向に印加した。観察した磁石は図 3.4.4 同様のもの、観察しやすいように粒子の大きな場所を選んだ。(a)の熱消磁状態では、左右方向に走る磁区模様が観察され、その一部は結晶粒界を超えて、隣接する粒子内につながっている。(b)から(e)へと外部磁場を大きくしていくと徐々に黒いコントラストの領域が増えていき、4.4 kOe の磁場を印加した(f)では、ほとんどの粒子で磁区コントラストが観察されず、磁気飽和状態に近い像が得られた。飽和に要するこの磁場の大きさは、VSM で測定した場合より小さく、観察試料作製の際の加工歪み等により磁氣的に軟質化しているものと推測される。



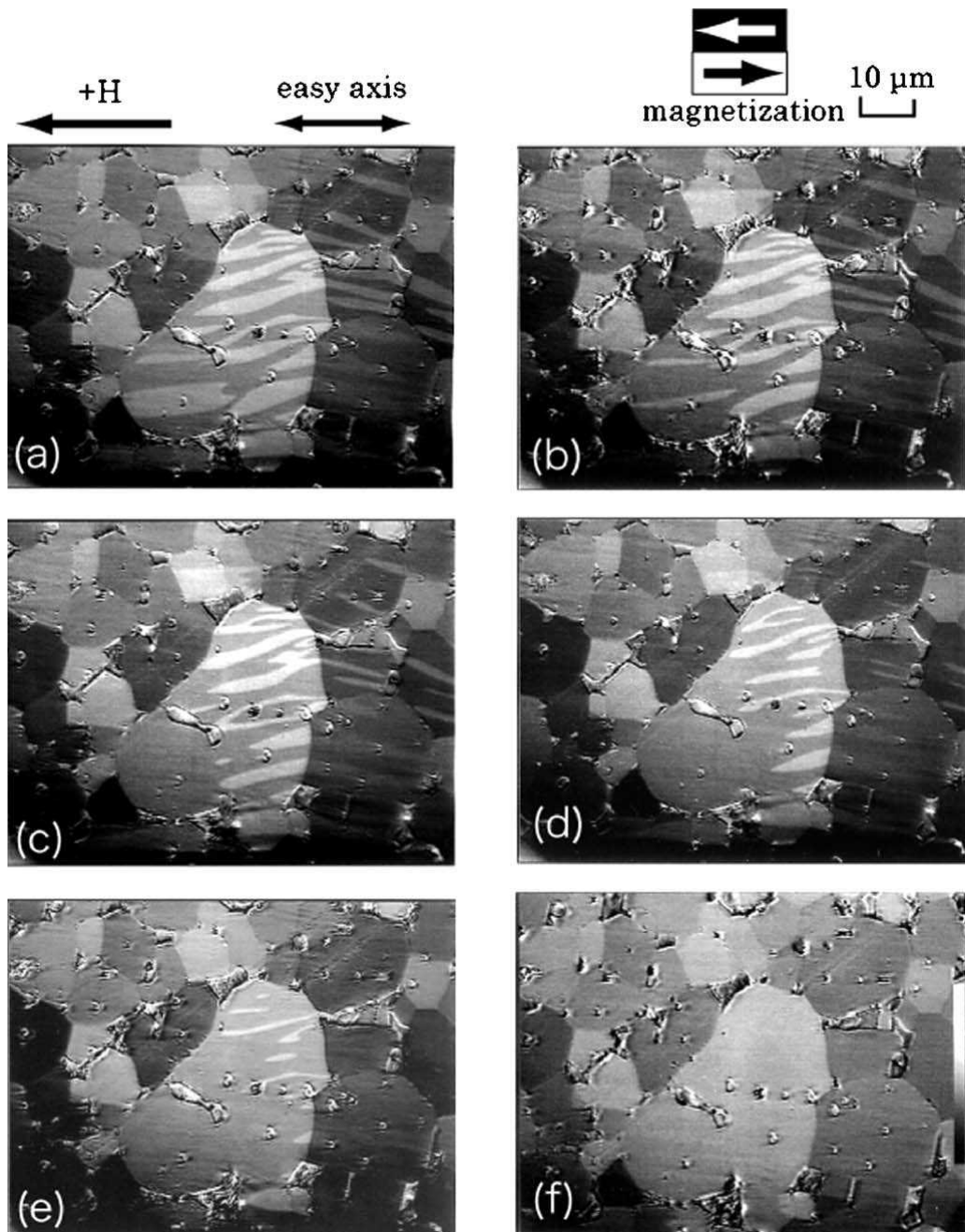


図 3.4.5 Nd-Fe-B 系焼結磁石の磁化過程。(a) $H = 0$  kOe、(b) $H = 0.3$  kOe、(c) $H = 0.7$  kOe、(d) $H = 1.3$  kOe、(e) $H = 2.0$  kOe、(f) $H = 4.4$  kOe。

上述のように、硬質磁性体の磁区構造を Kerr 効果顕微鏡で行う際に、軟質磁性体の観察で用いられている磁気飽和像と異なる、新たなリファレンス像の取得方法を実現した。これにより、硬質磁性体において鮮明な磁区像を得ることが可能となった。

今後の改良点を以下に列挙する。

印加磁場をさらに大きくすること(Nd-Fe-B 焼結磁石ではフル着磁には 20 kOe の磁場

が必要とされている)

微細な粒子の観察を可能にすること(解像度の向上)

観察試料の加工劣化を抑制すること

得られた(表面の)磁区構造から、全体の磁区構造を推定出来るようにすること

### 3.5 Nd-Fe-B 系急冷異方性磁石

その形状任意性を武器に、一定の用途及び需要を確保しているボンド磁石であるが、樹脂成分の存在により磁石成分の比率が低下するため、磁気特性では焼結磁石の後塵を拝している。さらに希土類系ボンド磁石の主流である Nd-Fe-B 系においては、等方性の材料がほとんどを占めており、 $(BH)_{\max}$  は焼結磁石の 1/5 程度にとどまっている。そこで、高特性の磁石粉の開発は以前から熱望されている。Nd-Fe-B 系においては、これまでに HDDR 法<sup>3)</sup>や、MQ と呼ばれる塑性変形を利用した異方性磁石が開発されている<sup>7)</sup>。これらは等方性磁石に比べれば、高い磁気特性を示すものの、主要な材料に成り得ていない。

一方、等方性ボンド磁石の材料である急冷薄帯において、急冷条件を制御することにより、As-spun の状態で異方性化可能であることが従来より報告されている<sup>13-14)</sup>。しかし、異方性化の程度は不十分であるため、 $B_r$  が期待ほど大きくない上に、実用化の 1 つの目安である  $H_{cJ} = 8 \text{ kOe}$  の達成が難しく、研究段階にとどまっている。

ここでは、Nd-Fe-B 系焼結磁石で  $H_{cJ}$  発現に重要な役割を果たしていると考えられる Nd リッチ相<sup>15-16)</sup>を加えることで、高  $H_{cJ}$  の確保を狙う。その際の急冷薄帯での異方性化の程度やその磁区構造について検討した。

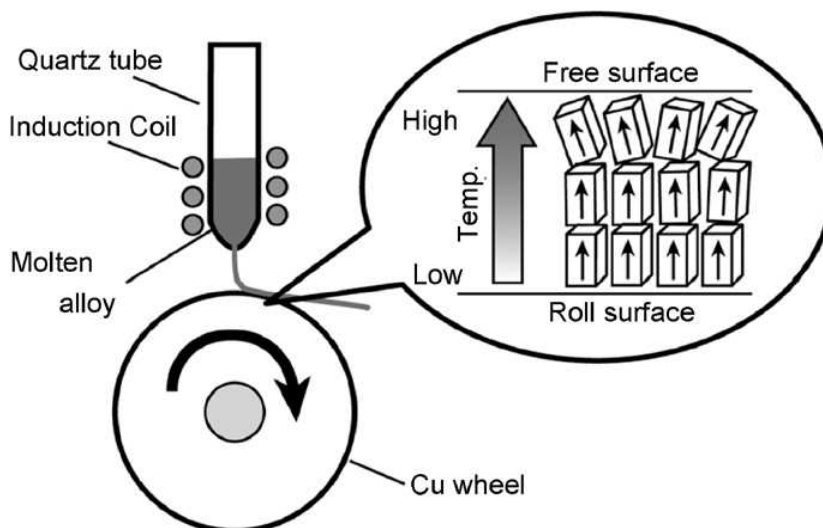


図 3.5.1 Nd-Fe-B 系溶湯急冷法の模式図

図 3.5.1 に溶湯急冷法の模式図を示す。石英管中で高周波溶解された合金は Cu 製の回転ロールに Ar ガスで吐出され、薄帯形状に固化する。この際にロール表面から抜熱されるこ

とで、薄帯の厚み方向に c 軸が配向する。薄帯においてロールに接した面をロール面(Wheel surface)、その反対側の面をフリー面(Free surface)と呼ぶ。

組成式 $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_{100-x}(\text{Nd-rich phase})_x$  (at%)において $X=0-15$ の試料を作製した。Nd リッチ相の組成は $\text{Nd}_{4.9}\text{Fe}_{6.4}\text{B}$ (at%)とした<sup>14)</sup>。溶湯急冷の条件はノズルの穴径： 0.9 mm、吐出圧：0.3 kg/cm<sup>2</sup>、ロール周速度 $V_s$ は 7.5-15.0 m/s. で可変した。評価した試料を表 3.5.1に示す。

表3.5.1 急冷薄帯磁石試料

	X in	$V_s$ (m/s.)
試料A	5	10
試料B	5	15
試料C	15	10

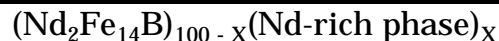


図3.5.2に試料Aにおける急冷薄帯試料のXRDパターンを示す。(004)、(006)、(008)のいわゆるC面からの強い回折ピークが見られ、薄帯の厚み方向に c 軸が配向していることが分かる。

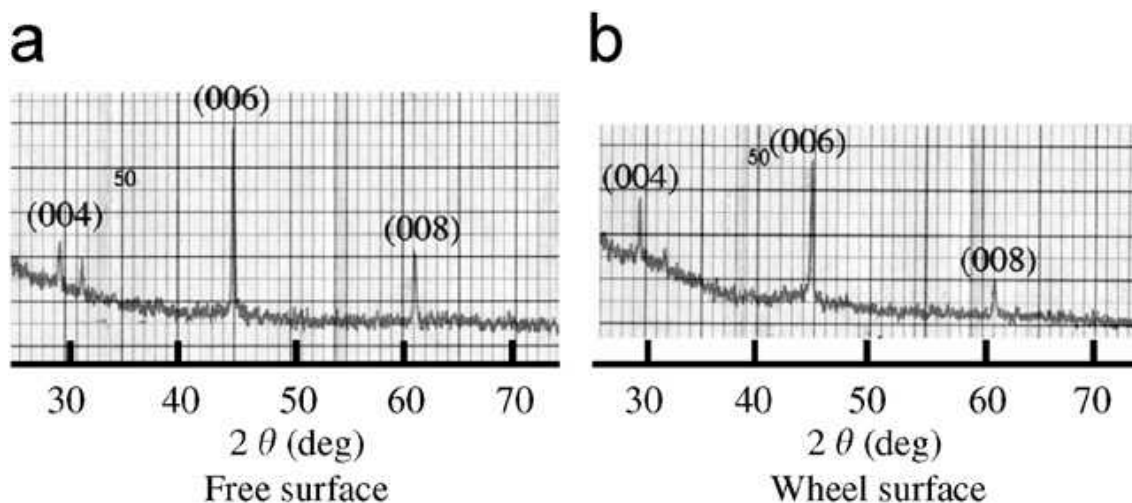


図 3.5.2 試料 A における XRD パターン。(a)フリー面、(b)ロール面

次に試料 B の XRD パターンを図 3.5.3 に示す。フリー面では c 軸配向が得られているものの、ロール面においては、ピーク強度が小さく、明確な c 軸配向は認められない。

最後に試料 C の XRD パターンを図 3.5.4 に示す。ロール面では c 軸配向が得られているものの、フリー面で c 軸配向が得られていない。

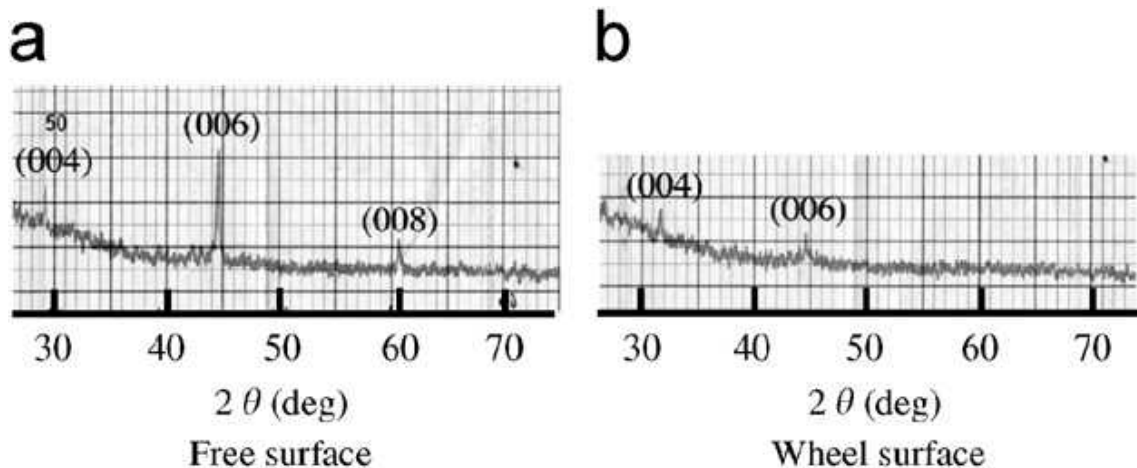


図 3.5.3 試料 B における XRD パターン。(a)フリー面、(b)ロール面

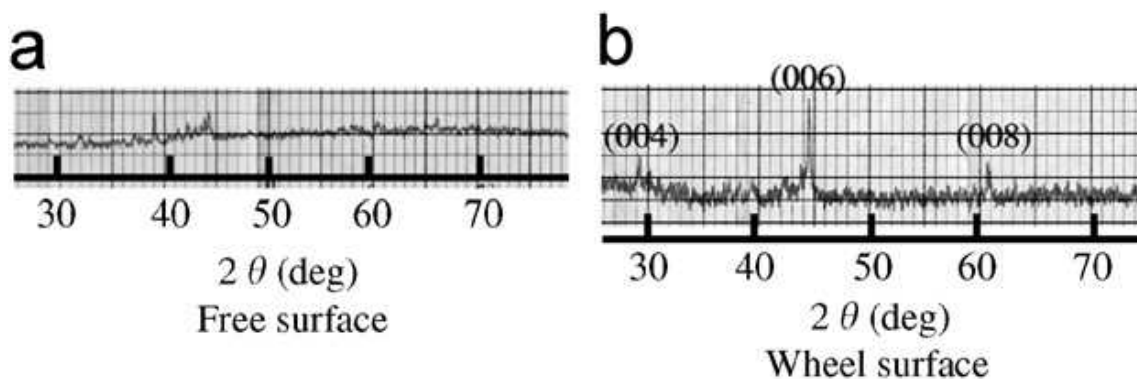


図3.5.4 試料CにおけるXRDパターン。(a)フリー面、(b)ロール面

次にKerr効果顕微鏡を用いて薄帯の磁区観察を行い配向度を評価した。試料Aの磁区写真を図3.5.5に示す。先に図3.5.2で示したXRDパターンから推測される通り、フリー面ではc軸が観察面に垂直方向に配向していることを示すメイズ（迷路状）磁区が観察される。また断面の観察を行ったところ、厚み方向に沿ってストライプ磁区が観察され、薄帯内部もc軸が配向していることが分かる。この磁区模様は焼結磁石の原料合金の製造方法として知られるSC(Strip Casting)法で作製し、柱状晶が厚み方向にわたって生成しているNd-Fe-B系合金と類似のものである。

一方、試料Bでは、図3.5.6(a)に示す様にストライプ磁区が見られるものの、薄帯の厚み方向から向きがずれているものも観察される。図3.5.6(b)に示す試料Cでは、粒子が細かく丸いことが注目される。磁区模様ははっきりしないが、ランダムになっている。

なお、 $H_{cJ}$ については試料Aが約2-3 kOeの値であり、X値の増大、すなわちNdリッチ成分の増加により向上した。これは、図3.5.6(b)で見られたように粒子が細かくなっているためと考えられる。

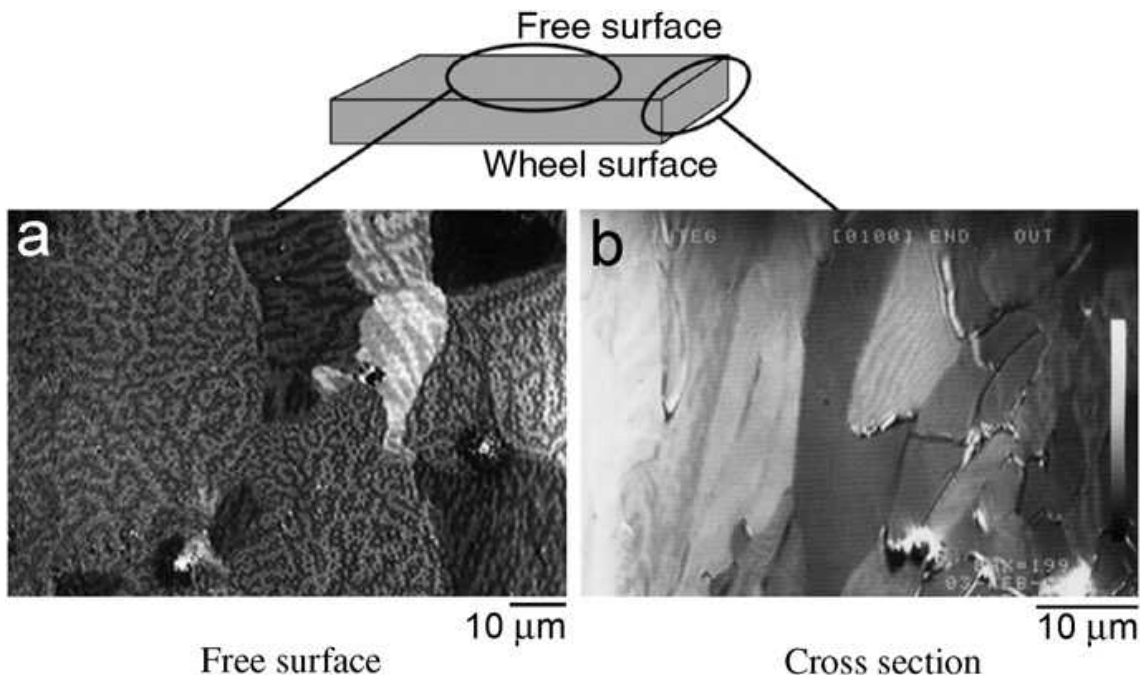


図3.5.5 試料Aの磁区写真。(a)フリー面、(b)断面。

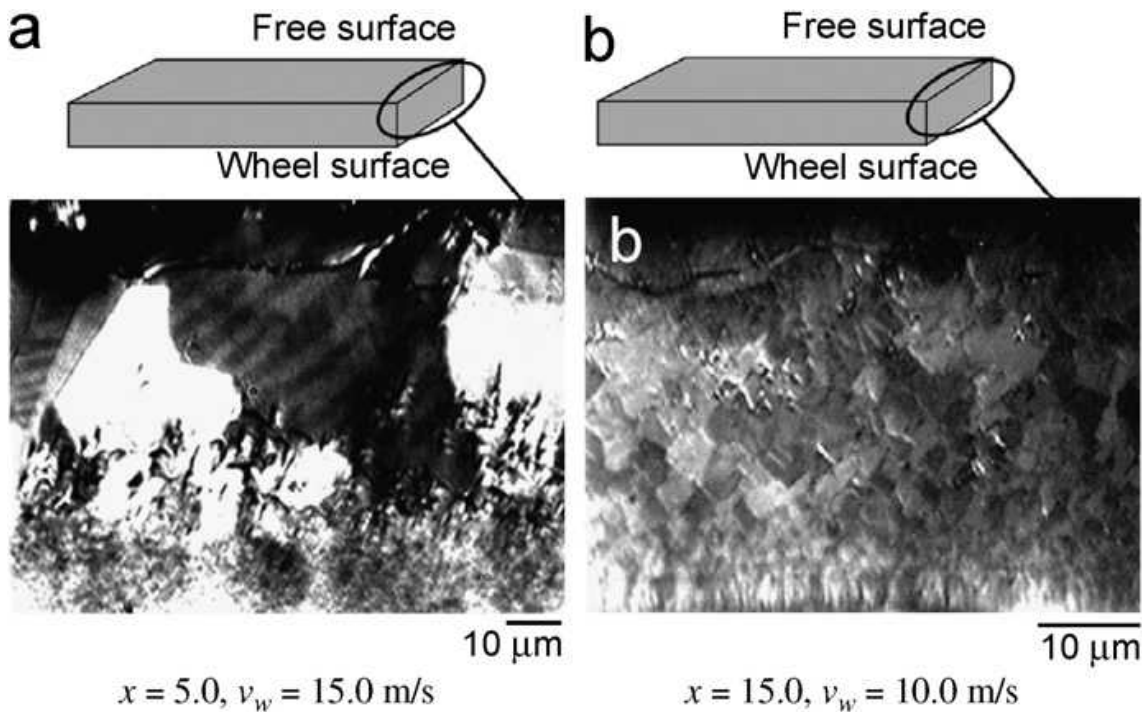


図3.5.6 試料の断面磁区写真。(a)試料B、(b)試料C。

### 3.6 小括

以上、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B金属間化合物について検討を行った。以下に小括する。

#### 3.6.1 高エネルギー積Nd-Fe-B系焼結磁石の作製

高エネルギー積実現のため、 $B_r$ の向上に取り組んだ。組成的には添加元素のないNd-Fe-Bの3元系を基本とし、低Nd化、低酸素化、高配向化の検討を行った。作業時の雰囲気管理や焼結条件の最適化により、低Nd組成の焼結磁石の安定焼結に成功した。しかし、 $H_{cJ}$ は2 kOe以下であり、 $H_{cJ}$ 向上が必要である。そこで、低Nd組成試料に対し、微量Cuの添加効果を検討した。その結果、Cu添加により $H_{cJ}$ は著しく増大し、0.04 wt%程度の添加で飽和し約8 kOeの値を示した。 $B_r$ はこの範囲では大きく変化しない。また微量Cuの添加は減磁曲線の角型性や、最適時効処理温度にも大きな影響を与えていることが分かった。以上の検討より $(BH)_{\max} = 58.5$  MGOeの世界最高特性(当時)を達成した。

Cuに関して微細組織観察を行ったところ、主相Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>Bの2粒子界面に2 nm程度の粒界相の存在が確認された。この2粒子界面にはCuが検出されたが、界面から主相側に25 nm内側ではCuは検出されなかった。また結晶粒界3重点においては、主相近傍のみCuが検出された。

### 3.6.2 Nd-Fe-B系焼結磁石の磁区観察

観察容易なKerr効果による磁区観察において、鮮明な磁区像を得るための手法を開発した。液晶素子を電圧駆動し、偏光面を周期的に正負に回転させることで、ライブ像との差分を取るためのリファレンス像を取得できた。この手法により硬質磁性体においても鮮明な磁区像を得ることが出来ることを確認した。また、4.4 kOeまでの外部磁場を印加し、Nd-Fe-B系焼結磁石の磁化過程を観察した。

### 3.6.3 Nd-Fe-B系急冷薄帯磁石の異方性化

熱間加工や、水素を介在させることなく簡単な手法で、結晶配向した薄帯磁石を得る検討を行った。Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相とNdリッチ相の比率及び、ロール速度を変化させ、結晶配向度をXRDとKerr効果顕微鏡で評価した。その結果、一定条件下で薄帯全面にわたって結晶配向した試料を得ることが出来た。

## 参考文献

- 1) M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto, and Y. Matsuura: *J. Appl. Phys.*, **55**, 2083(1984).
- 2) J. J. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee and F. E. Pinkerton: *J. Appl. Phys.*, **55**, 2078(1984).
- 3) T. Takeshita and R. Nakayama: Proc. of 11<sup>th</sup> Int. Workshop on RE Magnets and Their Applications, Pittsburgh, 1990, p.49.
- 4) F. Kuniyoshi, K. Nakamura and Y. Kaneko: *J. Jpn Soc. Powder Powder Mat.*, **51**, 698(2004).
- 5) M. Sagawa and S. Hirosawa: *J. Mater. Res.*, **3**, 45(1988).
- 6) D. Eckert, K. H. Müller, P. Nothnagel, J. Schneider, and R. Szymczak: *J. Magn.*

- Magn. Mater.* **83**, 197( 1990).
- 7) Y. Kawashita, T. Tayu, T. Sugiyama., H. Ono, H. Takebayashi and T. Iriyama: *Trans. Magn. Soc. Jpn.*, **4**, 46(1998).
  - 8) K. D. Durst and H. Kronmuller: *J. Magn. Magn. Mater.*, **68**, 63(1987).
  - 9) A.Sakamoto, T.Hidaka, C.Ishizaka, N.Uchida, and A.Fukuno: *Trans. MRS-J*, **29**, 1719(2004).
  - 10) F. Schmidt, W. Rave, and A. Hubert: *IEEE Trans. Magn.*, **21**, 1596(1985).
  - 11) A. Honda: *IEEE Trans. Magn.*, **17**, 3096(1981).
  - 12) K. Shirae and K. Sugiyama: *J. Appl. Phys.*, **53**, 8380(1982).
  - 13) D. Dadon, Y. Gefen, M.P. Dariel: *IEEE Trans. Magn.*, **23** (1987) 3605.
  - 14) J. Yamasaki, A. Furuta, Y. Hirokado: *IEEE Trans. Magn.*, **25**, 4120(1989).
  - 15) E. Otsuki, T. Otsuka: 71st Papers Technical Meeting Mag. Soc. Jpn. p45(1991).
  - 16) M. Tokunaga, N. Meguro, M. Endoh, S. Tanigawa, H. Harada: *IEEE Trans. Magn.*, **21**, 1964 (1985).

## 第4章 Sm-Fe-N系交換スプリング磁石

### 4.1 はじめに

本章では、近年提案された「交換スプリング磁石」という新理論に基づき、微細構造を制御し、高特性磁石の実現を検討した。

まず、この研究の元になった、窒素侵入型  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  化合物及び交換スプリング磁石、あるいはナノコンポジット磁石について述べ、最後に検討系について述べる。

#### 4.1.1 $R_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ ( $X=3$ ) 窒素侵入型金属間化合物

$R_2\text{Fe}_{17}$  化合物は  $R\text{-Fe}$  系化合物の中で、最も高 Fe 比であり、高飽和磁化  $M_s$  が期待されるが、図 4.1.1 に示されている様に、キュリー温度 ( $T_c$ ) が全体に低い。そのため、室温での  $M_s$  は本来の Fe が持つ高い磁気モーメントにも関わらず低くなる。図 4.1.2 にみるように、飽和磁化値のピークが期待される Pr、Nd ではこれらの化合物のキュリー温度が室温付近にあるため、室温では有意義な飽和磁化を発現しない。Sm に至って初めて磁気キュリー温度が 100 を越して、1.45 T (=14.5 kG) と高い飽和磁化を示す。結晶磁気異方性は全てマイナスで、磁化は容易面内にあるため、永久磁石材料の候補材料としては適していない。

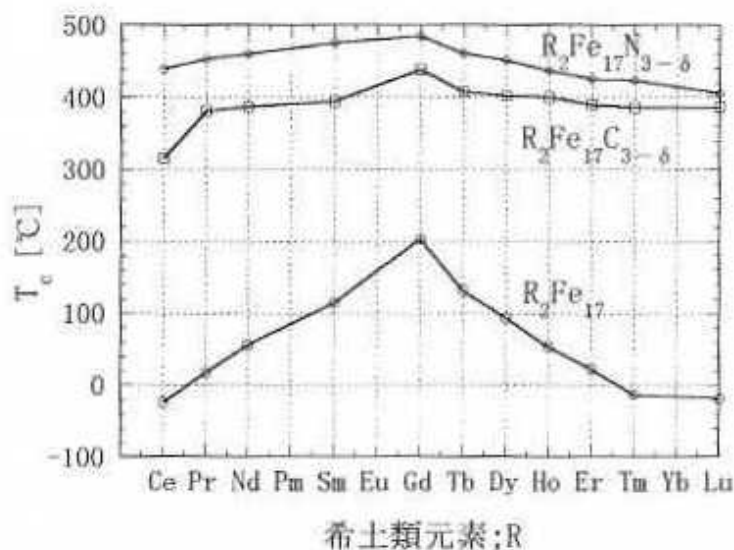


図 4.1.1  $R_2\text{Fe}_{17}$  系のキュリー温度<sup>1)</sup>

一方、結晶構造を変えことなく生成する  $R_2\text{Fe}_{17}$  の侵入型窒化物  $R_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  では、N 原子侵入による格子膨張がみられる。「窒化」は、格子膨張のみならず、磁氣的性質にも大きな変化をもたらす。まず、キュリー温度が上昇し、室温での飽和磁化が大きくなる。キュリー温度の上昇は非常に大きく、全ての  $R$  に対し 300 を超えるようになる(図 4.1.1)。キ



キュリー温度の上昇幅は  $R$  にもよるが、300 から 400 にも上る。室温での飽和磁化は  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  では 1.57 T (= 15.7 kG)まで改善する(図 4.1.2)。

一番劇的な変化を示すのは結晶磁気異方性である。図 4.1.3 は  $R_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ の強磁性温度領域での磁化容易方向を図示したものである。 $R=\text{Sm}$  の場合に室温において  $c$  軸を容易方向とする一軸異方性が発現する。また、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  は特に結晶磁気異方性が大きい

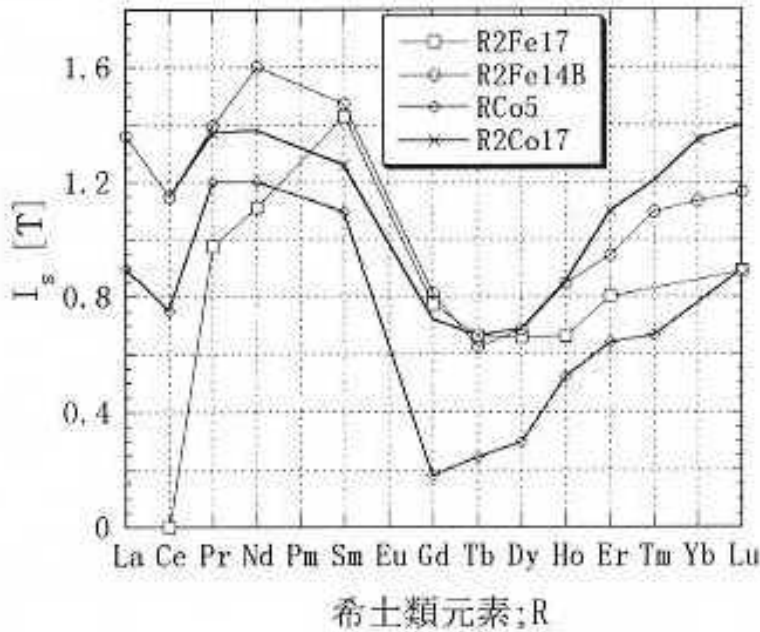


図 4.1.2 各種  $R$ -TM 系化合物の室温における飽和磁化<sup>1)</sup>

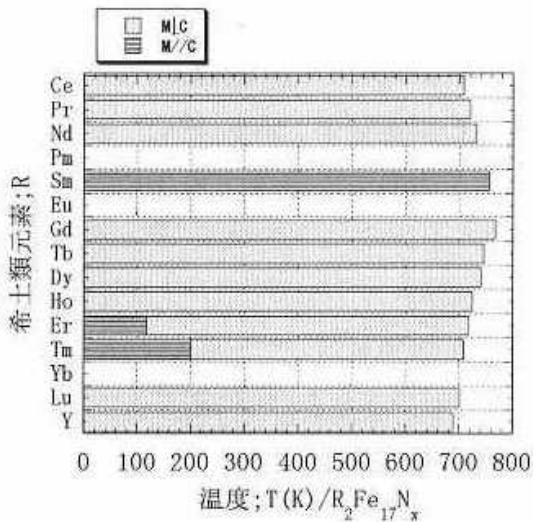


図 4.1.3 強磁性温度領域における  $R_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  の磁化容易方向<sup>1)</sup>

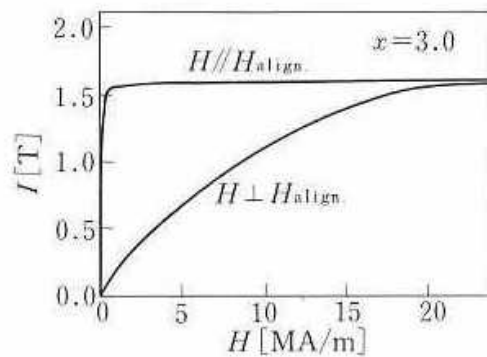


図 4.1.4 室温における  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  の磁化容易/困難方向の磁化曲線<sup>1)</sup>

い。Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>の異方性はマイナスであるにも関わらず、窒化によって大きな正の値に変化する。上記の飽和磁化、キュリー温度と合わせて考えると永久磁石材料としての高いポテンシャルを持つことがわかる。図 4.1.4 は Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>x</sub>の磁化容易方向と困難方向の室温における磁化曲線である。困難方向で磁化が飽和する磁場の値は異方性磁場を与える。図からこの値を大雑把に見積もれば 250 kOe となり極めて大きい。このため、Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>x</sub>について多数の研究が行われてきた<sup>2-4)</sup>。しかし、Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>x</sub>は約 600 以上で、SmN と -Fe に分解するため、粉末冶金法が使用出来ず、主にボンド磁石としかかなり得ないこと、実用的な H<sub>cJ</sub>を実現するためには 3 μm 程度の微細粉が必要で、高配向、高密度化が難しいこと等から、主要な磁石材料になっていない。

#### 4.1.2 交換スプリング磁石

磁石材料の組織が 10 nm オーダーになると、粒子間に交換相互作用が働くようになる、μm サイズの粒径をもつ通常の焼結磁石においても、粒子間に交換相互作用は働いている。しかし、交換相互作用の及ぶ距離はアトムサイズであるので、焼結粒内のほとんどの原子は粒間交換相互作用の束縛を受けない。ナノサイズの粒間に働く交換相互作用では、粒内のほとんどの原子はその影響を受けるため、通常の焼結磁石などではみられない特異な磁氣的性質が現れる。このような粒間に交換結合の働く磁石を交換スプリング磁石 (exchange-spring magnet) またはナノコンポジット磁石 (nanocomposite magnet) と呼ぶ。図 4.1.5 に交換結合磁石と通常の磁石の磁化曲線を示す。

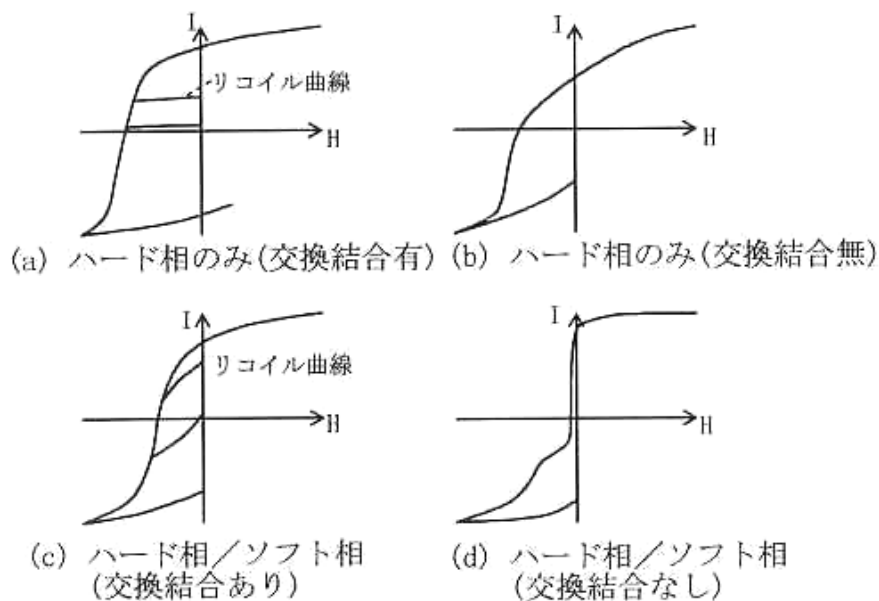


図 4.1.5 交換結合磁石と通常の磁石の磁化曲線<sup>1)</sup>

同図(a)はナノサイズの磁石組織を有し、粒間交換相互作用が働く硬質磁性相のみからなる場合で、等方性磁石であってもその残留磁化  $B_r$  は  $M_s/2$  以上の値を示す。一方、硬質磁性相のみからなり、粒間に交換相互作用が働いていない等方性磁石の磁化曲線は同図(b)である。Stoner-Wolfarth の単磁区粒子理論<sup>5)</sup>が示すように、その残留磁化  $B_r$  は  $M_s/2$  かそれ以下である。同図(c)は磁石組織中にナノサイズの硬質磁性相と軟質磁性相の間に働く交換相互作用のため、反転磁場が印加されても軟質磁性相は容易に反転しない。あたかも硬質磁性相のような振る舞いをする。その残留磁化  $B_r$  は硬質磁性相と軟質磁性相の単純和の飽和磁化の  $1/2$  以上である。一方、同図(d)は粒間に交換相互作用の働かない軟質磁性相と硬質磁性相の混在する磁石での磁化曲線である。第 2 象限の反転磁場の小さいところで、減磁曲線に軟質磁性相の磁化反転に起因する折れ曲がりが見られる。これは硬質磁性相と軟質磁性相の間に交換結合が働いていないためである。図(c)のような硬質磁性相と軟質磁性相の間に有効に交換結合が働く場合を、特別に交換スプリング磁石と呼ぶ。

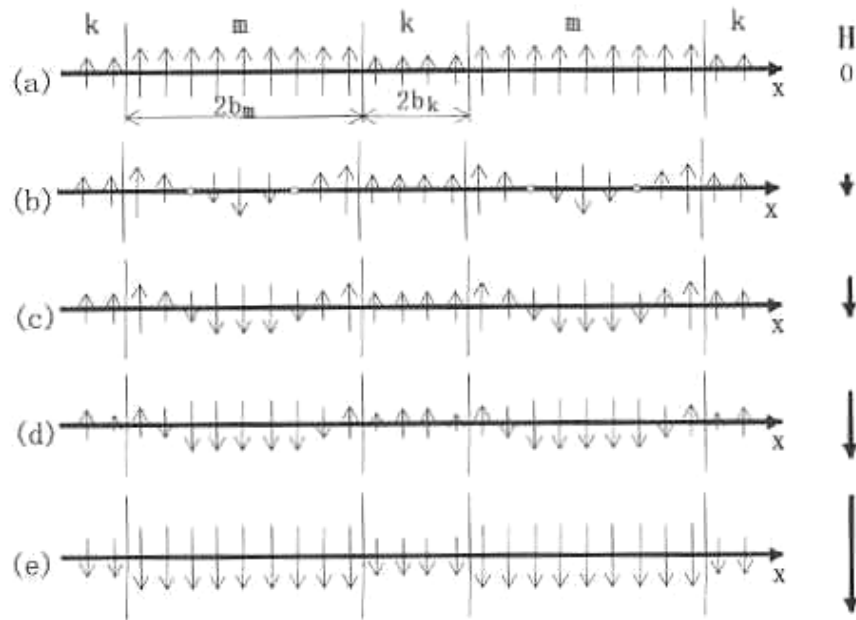


図 4.1.6 交換スプリング磁石の磁化反転の様子<sup>1)</sup>

交換スプリング磁石の 1 次元モデルを図 4.1.6 に示す。図中の“k”が硬質磁性相“m”が軟質磁性相であり、各々の幅は  $2b_m$ 、 $2b_k$  である。軟質磁性相の幅の半分  $b_m$  は軟質磁性相の磁壁幅  $m$  と同等とすると、軟質磁性相の幅全域にわたり硬質磁性相の交換相互作用の影響を受ける。図(a)は反転磁場  $H$  が 0 の時で、軟質磁性相と硬質磁性相ともに上向きに揃っ

ているとする。図(b)、(c)は徐々に反転磁場を増加させていったときの様子である。軟質磁性相の中心部は徐々に磁化反転するが、硬質磁性相からの交換相互作用により拘束されているため、全域が磁化反転することはない。さらに反転磁場を増加させると、図(d)のように硬質磁性相の境界部も容易軸から傾いていく。磁化反転の臨界磁場  $H_m$  を越えると、最期には軟質磁性相、硬質磁性相ともに反転して下向きに揃う。図(b)、(c)の状態から反転磁場  $H$  を減少させると、軟質磁性相の磁化は元の上向きに戻る。これが交換スプリング磁石の特徴の1つであり、拘束点(硬質磁性相)間をスプリング(軟質磁性相)で結んだように振舞うことから交換スプリング磁石と命名された。反転磁場に対する軟質磁性相の磁化反転の可逆性は図(c)のヒステリシス上のリコイル曲線の傾きの急峻さとして現れる。逆にリコイル曲線の傾きが交換スプリング磁石であるかどうかの目安として使われる。

薄膜層間の交換結合は光磁気記録膜ではポピュラーな概念であるが、永久磁石材料においては粒間の交換結合はすんなりと受け入れられたわけではない。等方性 Nd-Fe-B 系急冷薄帯で、飽和磁化の 1/2 を超える値が報告されたことが最初であった。その後、Nd-Fe-B 系の Fe リッチ組成で残留磁化が  $M_s/2$  を大きく超える急冷薄帯が報告された<sup>6)</sup>。これらの実験結果を基に交換スプリング磁石の概念を Kneller らが提唱した<sup>7)</sup>。その後、Skomski 等により、120 MGOe の超高性能磁石の可能性が提案された<sup>8)</sup>。

#### 4.1.3 Sm-Fe-N 系交換スプリング磁石

上述の様に、交換スプリング磁石の概念が発表され、高いポテンシャルが期待されることから、一気に研究熱が高まった。そのほとんどは Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B/Fe-B 系、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B/ -Fe 系に関するものである<sup>9)</sup>。一般に交換スプリング磁石では高  $B_r$  となる反面、低  $H_{cJ}$  となりやすい。このため、表 4.1.1 に示す様に、硬質磁性相を Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 系より高  $H_{cJ}$  の期待できる Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>x</sub> (窒化処理前の Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> 相) と想定して検討を開始した。メカニカルアロイング (MA) 法による検討も行われている<sup>10)</sup> が、以下では、より量産化に適した手法として溶湯急冷法をベースとした検討を行った。

表 4.1.1 代表的な硬質磁性相の磁氣的性質<sup>11)</sup>

	飽和磁気分極 $J_s$ [T]	異方性磁界 $H_A$ [MA/m]	キュリー温度 $T_C$ [K]	ref.
SmCo <sub>5</sub>	1.14	22.3	1000	1
Sm <sub>2</sub> Co <sub>17</sub>	1.25	4.8	1193	1
Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B	1.6	5.3	585	2
Tb <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B	0.7	17.5	620	2
Dy <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B	0.71	11.9	598	2
Sm <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> N <sub>3</sub>	1.54	20.7	749	1
NdFe <sub>11</sub> TiN	1.45	9.5	729	1
Sm <sub>10.6</sub> Fe <sub>89.4</sub> N <sub>x</sub>	1.4	8.6	743	3

1. H.Fujii and H.Sun: Handbook of Magnetic Materials, Vol.9, 395 (1995), (Elsevier).
2. K.H.J.Buschow: Handbook of Magnetic Materials, Vol.10, 506 (1997), (Elsevier).
3. M.Katter et al.: *J.Appl.Phys.*, **70**, 3188 (1991).

## 4.2 実験方法

### 4.2.1 HDDR(Hydrogenation Disproportionation Desorption Recombination)法による Sm-Fe-N 系交換スプリング磁石の作製

実験工程図を図 4.2.1 に示す。合金はアーク溶解法により作製し、Cu ロールを用いた片ロール法による溶湯急冷により  $V_s = 50 \text{ m/s}$  で薄帯化した。得られた薄帯をスタンプミルにより  $<106 \mu\text{m}$  に粉砕し、図 4.2.2 に示すパターンで HV 処理し、その後  $\text{N}_2$  ガスフロー雰囲気中で熱処理、いわゆる「窒化」処理を行った(図 4.2.3)。磁気特性は VSM で評価した。このとき反磁界補正は行っていない。組織評価は XRD、TEM にて行った。組成分析は ICP で、ガス分析は不活性ガス融解法を用いた。詳細な条件等は実験結果の中で述べる。

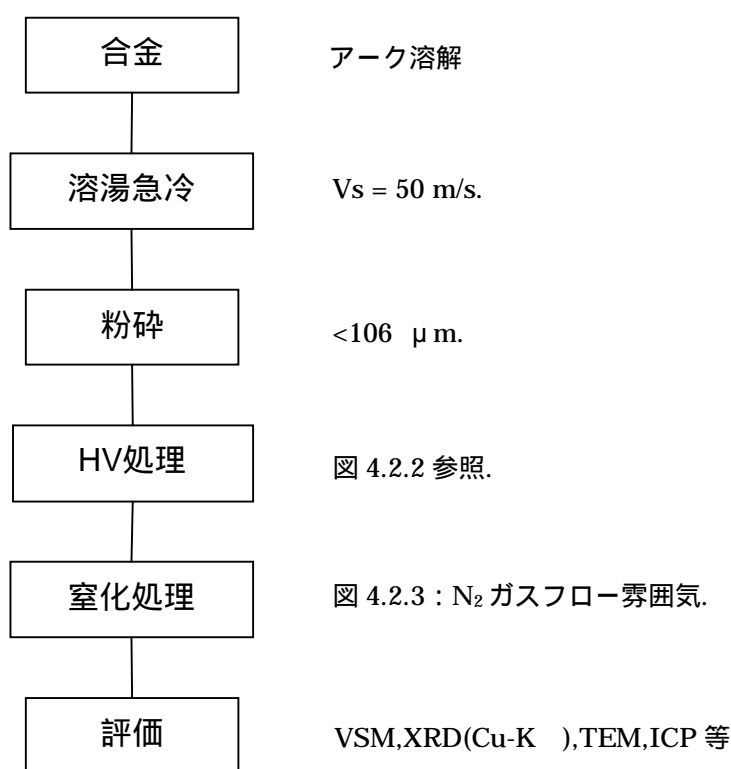


図 4.2.1 実験工程図 (HDDR 法)

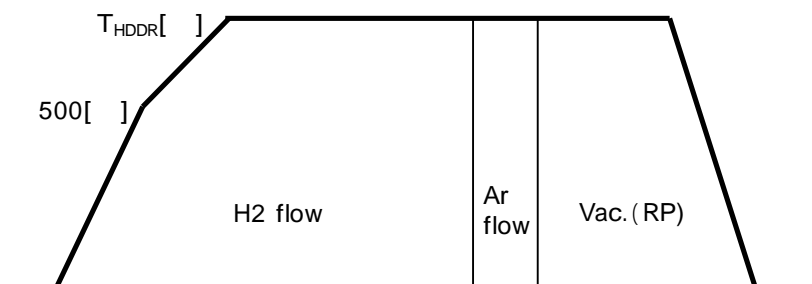


図 4.2.2 HV 処理パターン (Ar 処理 : 6 min.)

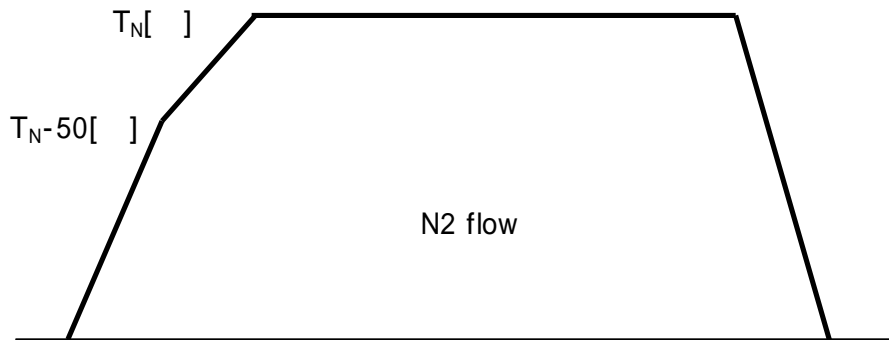


図 4.2.3 窒化処理パターン

#### 4.2.2 溶湯急冷法による Sm-Fe-N 系交換スプリング磁石の作製

実験工程図を図 4.2.4 に示す。先の HDDR 法の場合と同様に、合金はアーク溶解法、もしくは鑄造法により作製し、Cu ロールを用いた片ロール法による溶湯急冷により  $V_s = 50-100 \text{ m/s}$  で薄帯化した。得られた薄帯をスタンプミルにより  $<106 \mu\text{m}$  に粉砕し、

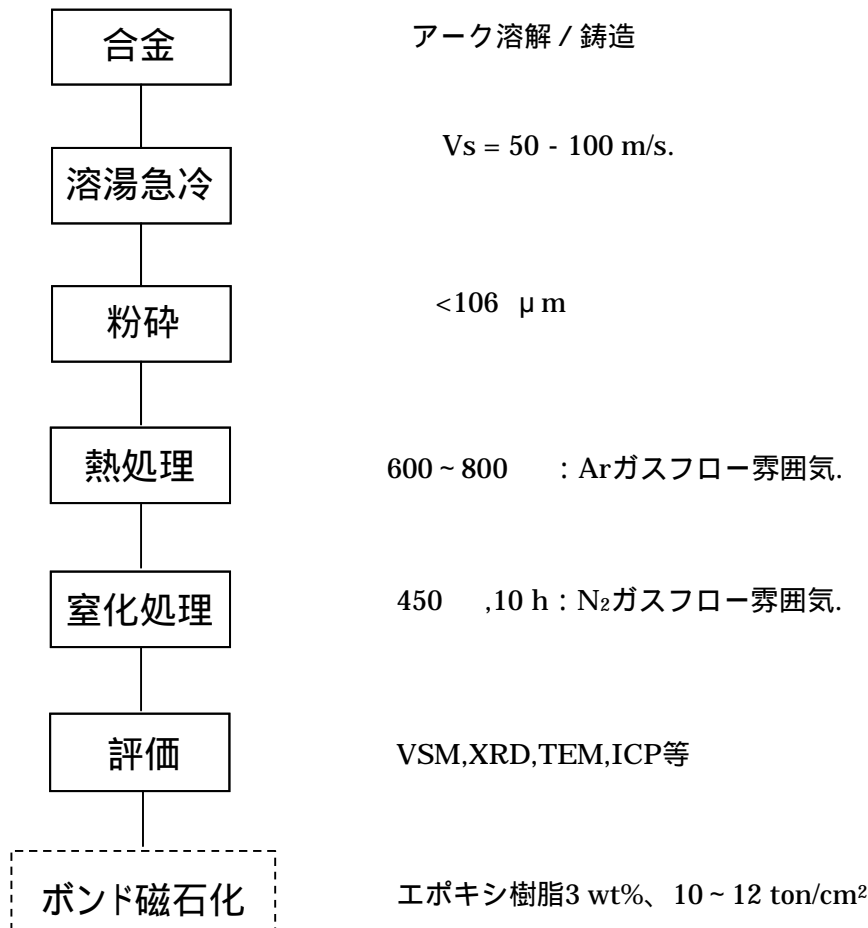


図 4.2.4 実験工程図(溶湯急冷法)

N<sub>2</sub> ガスフロー雰囲気中で熱処理、いわゆる「窒化」処理を行った。磁気特性は VSM で評価した。このとき反磁界補正は行っていない。組織評価は XRD、TEM にて行った。組成分析は ICP で、ガス分析は不活性ガス融解法を用いた。詳細な条件等は実験結果の中で述べる。窒化処理後の粉を用いてボンド磁石の作製・評価も行った。

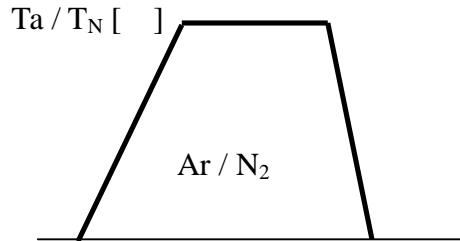


図 4.2.5 結晶化熱処理 / 窒化処理パターン

### 4.3 実験結果

#### 4.3.1 Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>x</sub>相を硬質磁性相とした検討

B(ボロン)は組織の微細化に必要な急冷促進元素でもあり、Fe 系に Fe<sub>3</sub>B、Fe<sub>2</sub>B という軟質磁性相を有することから、硬質磁性相を Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> 相、軟質磁性相を Fe<sub>2</sub>B あるいは Fe<sub>3</sub>B と考え、Sm-Fe-B 系から検討を開始した。交換スプリング磁石にはナノオーダーの微細組織が必要であることから、溶湯急冷法を用いて急冷後(as-spun)でのアモルファス化を実現

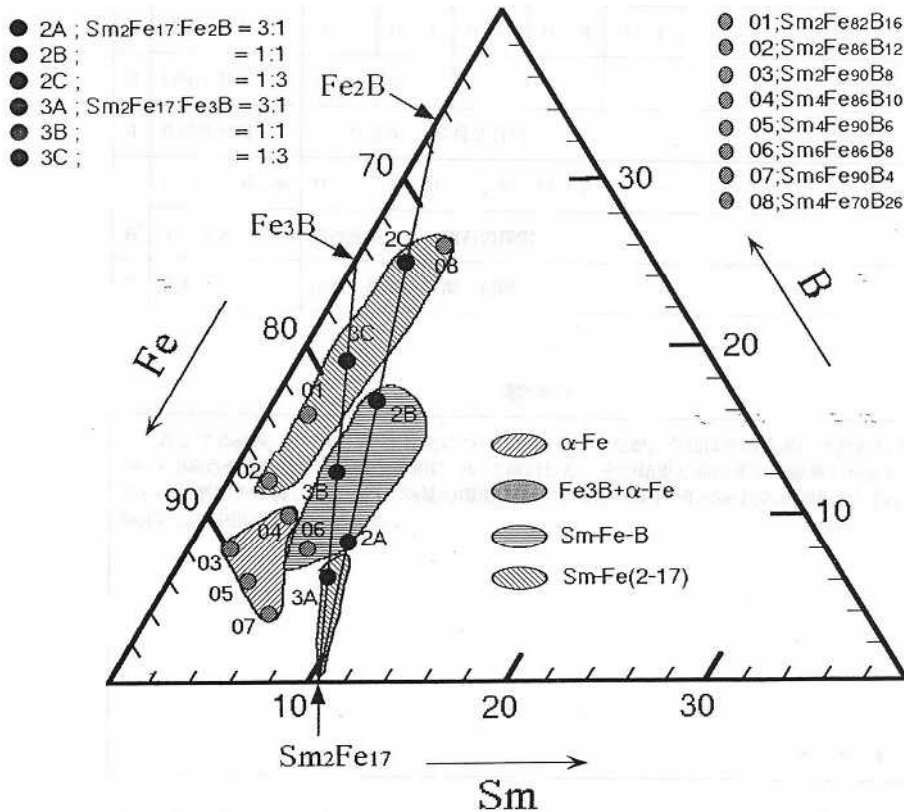


図 4.3.1 600 , 1 h 熱処理後の生成相図

し、その後に処理を施すことで微熱細組織を得ようとした。しかし、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  相と  $\text{Fe}_3\text{B}$  相との混相は得られなかった。1例として各種組成物を 600 で 1h 熱処理した時の生成相のマップを図 4.3.1 に示す<sup>12)</sup>。そこで、以下 2 つの手法により検討を継続した。

#### 4.3.2 HDDR 法による Sm-Fe-N 系交換スプリング磁石

##### 水素処理によるアモルファス化検討

上述の結果より、急冷促進元素 B を用いずに微細組織を実現する必要性が出てきた。そこで、アモルファス化を促進するために水素処理の検討を開始した。一般に水素誘起アモルファス化 (HIA : Hydrogen-Induced Amorphization) と呼ばれるものである。 $\text{H}_2$  ガスフロー雰囲気中で測定した TG-DTA 曲線を図 4.3.2 に示す。試料は組成  $\text{Sm}_{7.0}\text{Zr}_{2.1}\text{Fe}_{70.4}\text{Co}_{20.5}$  を  $V_s=50\text{m/s}$  で薄帯化し  $<106 \mu\text{m}$  に粉碎したものである。As-spun の状態では、 $\text{TbCu}_7$  型の  $\text{SmFe}_7$  相<sup>13)</sup> とアモルファスの混相となっていた。

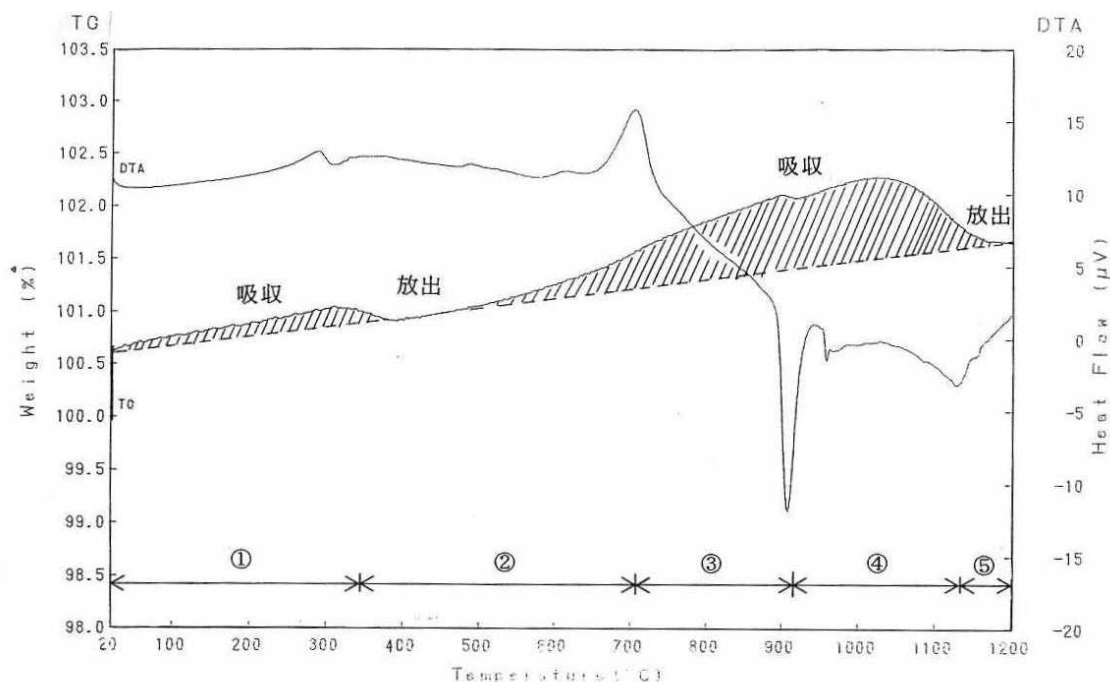


図 4.3.2  $\text{H}_2$  ガスフロー中の TG-DTA 曲線(試料 : S-1)

低温から順に  $\text{H}_2$  吸収、放出、吸収、放出の反応が起きていることがわかる。これは  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  系において報告されているものと同様である。

各温度域において  $\text{H}_2$  ガスフロー雰囲気中で熱処理し、XRD により生成相の確認を行った。また、水素吸蔵温度域において HV 処理を行い、脱  $\text{H}_2$  の可能性確認を行った。表 4.3.1 から HV 処理により脱  $\text{H}_2$  出来ていることがわかる。また XRD で確認した生成相を示した表 4.3.2 から  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  と  $\gamma\text{-Fe}$  の混相状態が実現していることが分かる。いわゆる HDDR



(Hydrogenation Disproportionation Desorption Recombination)現象である。従来の報告例<sup>14)</sup>と異なる点は、高温で生成するのが、H<sub>2</sub>処理前のSmFe<sub>7</sub>相でなく、Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>相であることである。また、検討合金ではSm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>相よりFeリッチ組成となっているので、再結合したSm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>相は -Feと共存することになる。よって条件をつめれば、Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>相と

表 4.3.1 各急冷薄帯試料のH<sub>2</sub>量[ppm]

	Z F - 1	F S - 2	S Z - 2
250H	795	431	398
250H2 (20h)	778	355	406
250HV	72	43	57
750H	2643	2266	1845
750HV	47	58	44
950H	2332	-	1574
950HV	135	194	68
1200H	637	340	462

\* HはH<sub>2</sub>中1h処理

H VはH処理の後Vac. (R.P.)で750℃は0.5h、950℃では1h処理  
(250HVは250H2をVac. (D.P.)で3h処理)

表 4.3.2 各急冷薄帯試料の生成相(XRDパターン確認)

	250℃	500℃	750℃	950℃	1200℃
Z F - 1	1-7- (H)	Fe+ (1-7)	Fe+SmH <sub>2</sub>	Fe+2-17-H	Fe+2-17
	1-7		Fe+2-17	Fe+2-17	
F S - 2	1-7- (H)	1-7+Fe	Fe+SmH <sub>2</sub>		Fe+1-3?
	1-7		Fe+2-17	Fe+2-17	
S Z - 2	1-7-H	1-7+Fe	Fe+SmH <sub>2</sub>	Fe+2-17-H	Fe+2-17
	1-7		Fe+2-17	Fe+2-17	

Z F - 1 : Sm<sub>5.7</sub> Fe<sub>51.2</sub> Co<sub>40.2</sub>

F S - 2 : Sm<sub>6.0</sub> Zr<sub>2.3</sub> Fe<sub>51.2</sub> Co<sub>40.5</sub>

S Z - 2 : Sm<sub>5.3</sub> Zr<sub>5.0</sub> Fe<sub>49.2</sub> Co<sub>40.5</sub>

ここでのFeはFe-Co相を意味し、1-7はSmFe<sub>7</sub>型を2-17はSm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>型...を意味する。

-Fe の微細複合組織が得られ、窒化処理により  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  +  $\alpha$ -Fe 交換スプリング磁石が実現出来る可能性がある。このため本手法での検討を引き続き行った。なお  $\text{H}_2$  雰囲気での熱処理でアモルファス化は認められなかった。

#### HV 処理条件の検討

##### 1) 水素中処理時間による相及び磁気特性の変化

HV 処理温度を  $750^\circ\text{C}$ 、脱水素時間を  $0.5\text{ h}$  に固定して、 $\text{H}_2$  中処理時間による相状態及び磁気特性の変化を検討した。試料は SF-1( $\text{Sm}_{7.9}\text{Zr}_{2.0}\text{Fe}_{90.1}$ ) である。窒化処理は  $425^\circ\text{C}$   $110\text{ h}$  である。図 4.3.3 に窒化処理前後の XRD パターンを示す。 $\text{H}_2$  中処理時間の増加に伴い、 $\alpha$ -Fe のピーク強度が相対的に増加している。図 4.3.4 から、この傾向は窒化処理後も維持されることが分かる。表 4.3.3 に示す様に、磁気特性もその傾向を反映し、水素中処理時間が長くなるほど磁化  $\mu_0 M_s$  が増加し、 $H_{cJ}$  が減少する。

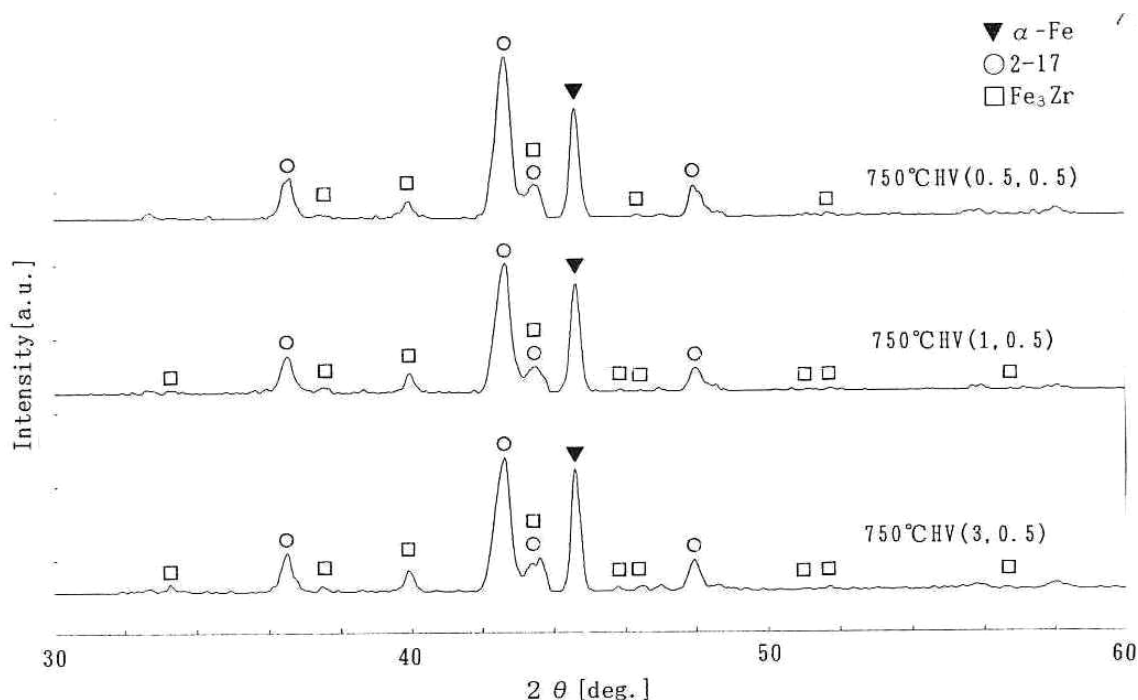


図 4.3.3.  $\text{H}_2$  中処理時間の違いによる XRD パターンの変化(窒化処理前)

表4.3.3  $\text{H}_2$  中処理時間による磁気特性変化(試料: SF-1)

$\text{H}_2$ 中処理時間 [h]	$\mu_0 M_s$ [emu/g]	$r$ [emu/g]	$H_{cJ}$ [kOe]
0.5	102.3	59.2	7.9
1.0	102.0	52.2	6.4
3.0	104.5	46.8	2.7

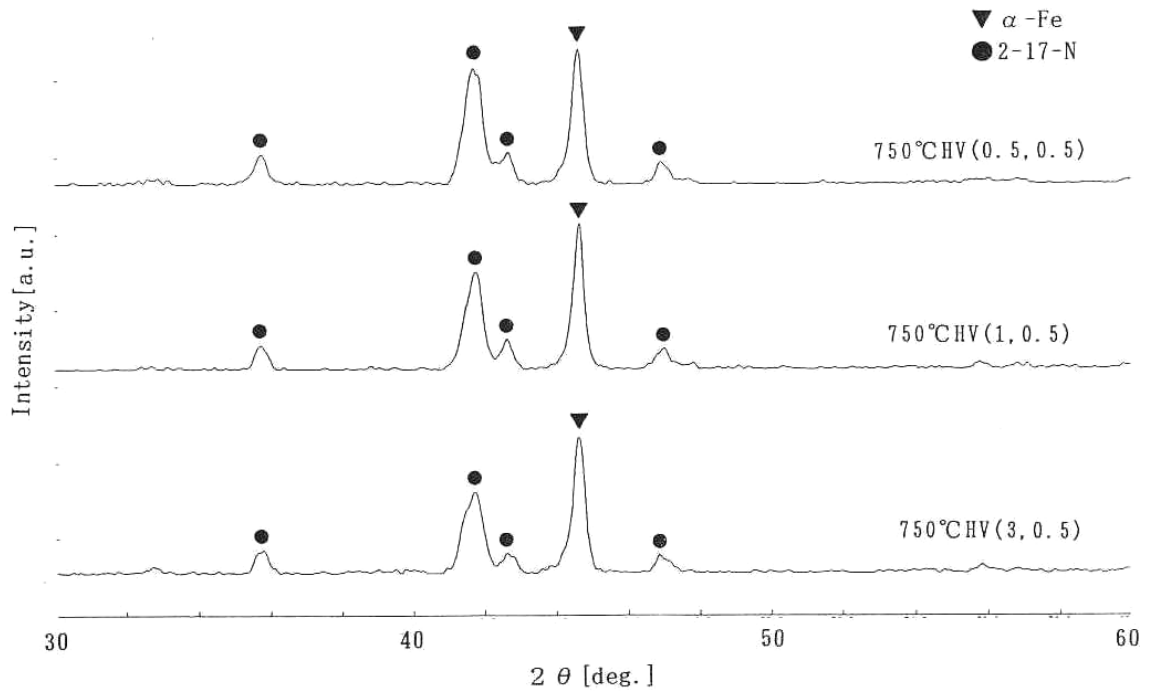


図 4.3.4 H<sub>2</sub> 中処理時間による XRD パターン(窒化処理後)

2) 脱水素処理時間による相及び磁気特性の変化

750 HV 処理において、H<sub>2</sub> 雰囲気中処理を 1 h 一定とし、脱水素時間を 0.25、0.5、1 h と変化させ、相状態、及び磁気特性の変化を調べた。窒化処理は 425 ,110 h である。処理後の XRD パターンを図 4.3.5 に示す。

0.25 h の脱水素処理でも SmH<sub>2</sub> が消失し、Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> 相が生成しており、再結合速度は速いといえる。また、処理時間が長くなるほど Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> 相のピーク強度が大きくなっていることがわかる。これは Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> 相の生成量が増えるとともに粒成長を起こしたことによると考えられる。磁気特性の変化を表 4.3.4 に示す。大きな違いは見られないが、処理時間が長いと  $r$ 、 $H_{cJ}$  とも漸増しており、過剰な粒成長は起きていないと考えられる。

表4.3.4 脱水素時間による磁気特性変化(試料: SF-1)

Vac.中処理時間 [h]	$\mu_0 M_r$ [emu/g]	$r$ [emu/g]	$H_{cJ}$ [kOe]
0.25	105.0	49.5	3.4
0.5	102.0	52.2	6.4
2.0	102.4	58.0	7.0

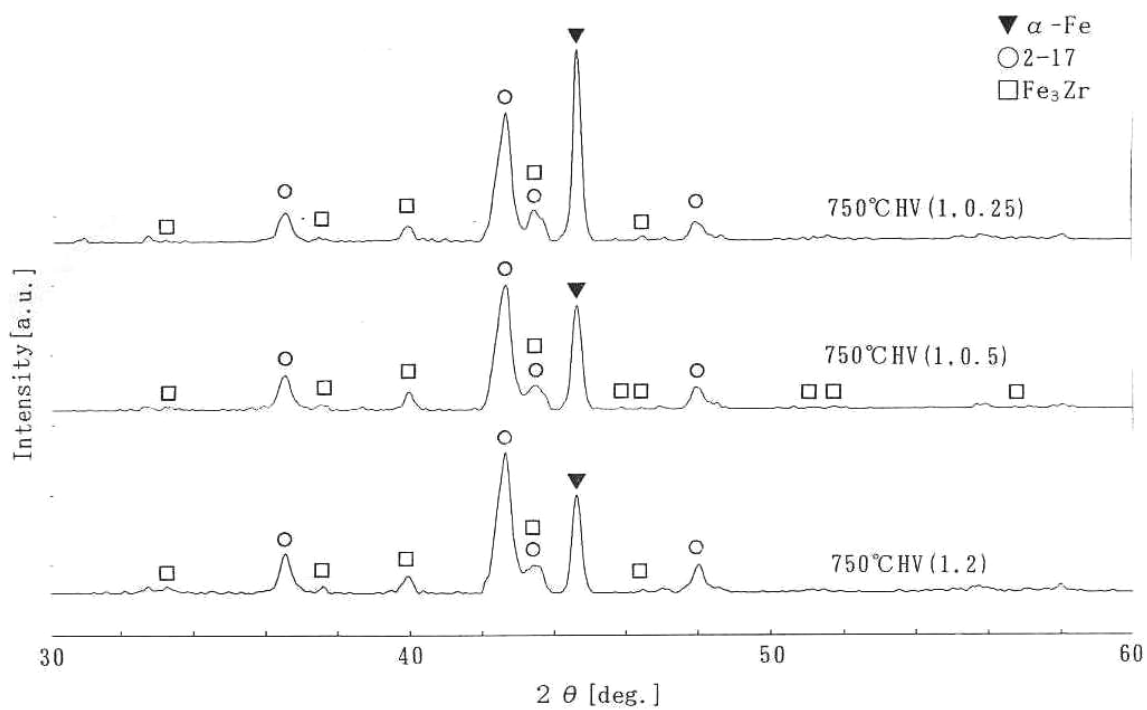


図 4.3.5 脱水素処理時間による XDR パターンの変化(窒化処理前)

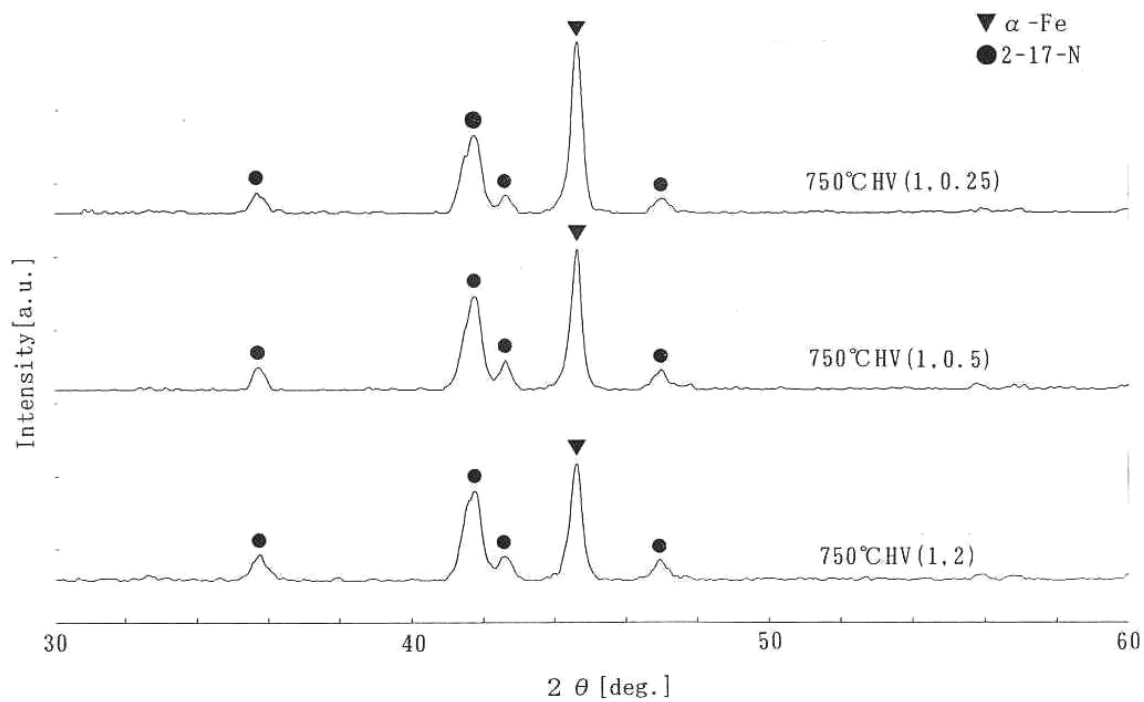


図 4.3.6 脱水素処理時間による XRD パターンの変化(窒化処理後)

### 3) 窒化処理条件の検討

FS-3( $\text{Sm}_{5.7}\text{Zr}_{1.9}\text{Fe}_{92.4}$ )を750℃においてHV処理した試料を用いて、窒化処理条件の最適化の検討を行った。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 系での最適条件が450℃、63hであった<sup>15)</sup>ため、当初この条件を標準としたが、熱磁気( $\sigma$ -T)曲線を調べたところ、図4.3.7(a)に示す様に未窒化の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相の残存が確認された。そこで、いくつかの条件で窒化処理を行い、未窒化の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相が存在しない条件を検討した。その結果、図4.3.7(b)に示す様に425℃、112h処理後に未窒化相のない状態が実現出来た。よって、この条件を標準の窒化条件と定める。

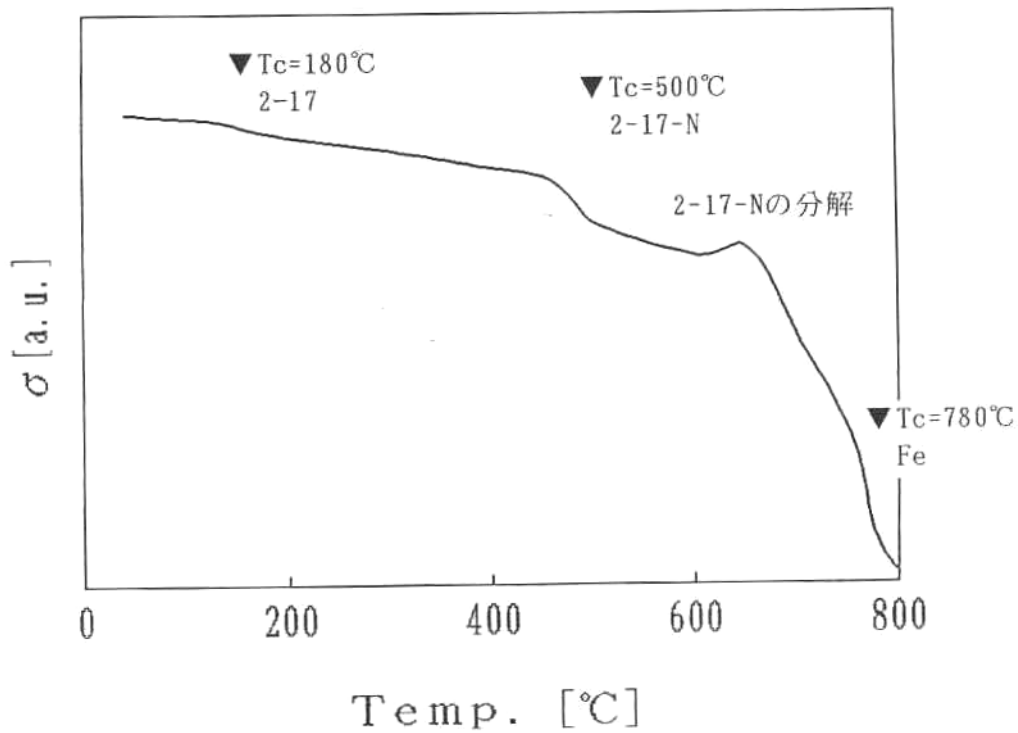


図 4.3.7(a) 450℃、63 h 窒化処理後の  $\sigma$ -T 曲線(試料: FS-3、750℃ HV 処理)

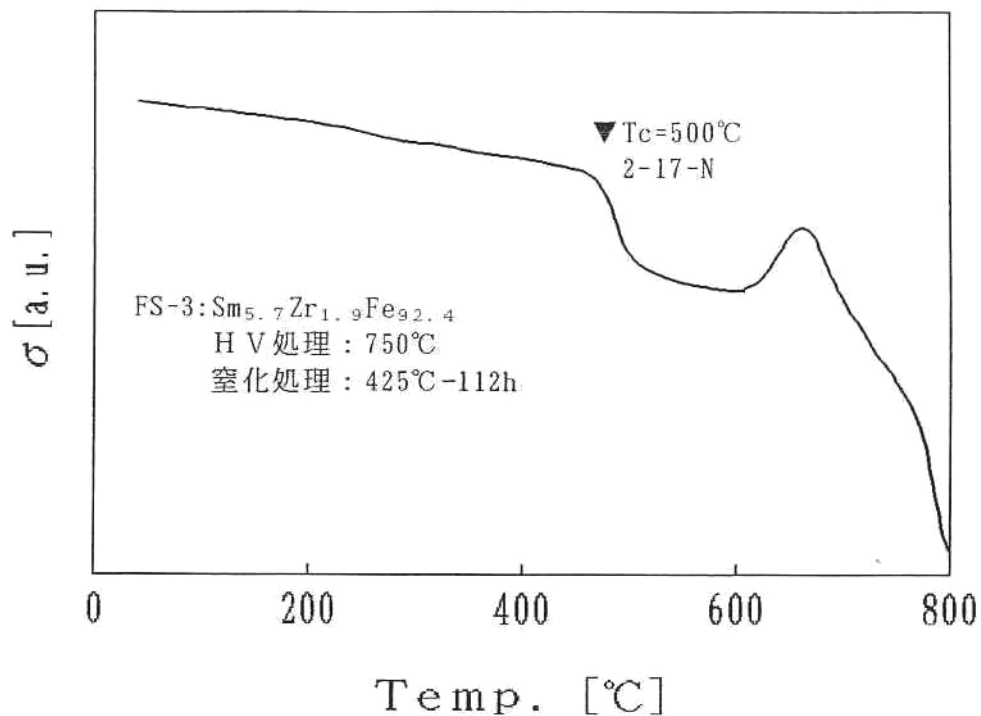


図 4.3.7(b) 425 °C、112 h 窒化処理後の  $\sigma$ -T 曲線  
(試料: FS-3、750 °C HV 処理)

#### 4) 硬質磁性相 / 軟質磁性相比の検討

初期には高磁化の磁石を作製するため、軟質磁性相の比率を高める方向で検討を行った。しかし、低 Sm 組成では磁化  $M_s$  は高いものの、 $H_{cJ}$  が低く、実用磁石になり得ない。そこで Sm 量を変化させたところ、HV 処理後の状態において高 Sm 組成で  $\sigma$ -Fe のピーク強度が相対的に小さくなった。この傾向は窒化処理後も維持された。そこで、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  相と  $\sigma$ -Fe 相の生成比を XRD パターンの回折強度から推定した。生成比はそれぞれの回折ピークで最も強度の高いピーク強度の比とした。具体的には  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  相の(303)面、 $\sigma$ -Fe 相の(110)面の回折強度比である。従来データを整理した結果を図 4.3.8 に示す。高  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  相比で低  $M_s$ 、高  $H_{cJ}$  の傾向が明確に認められる。ここで、 $H_{cJ} = 6\text{kOe}$  を得たのは、SF-1( $\text{Sm}_{7.9}\text{Zr}_{2.0}\text{Fe}_{90.1}$ )試料である。

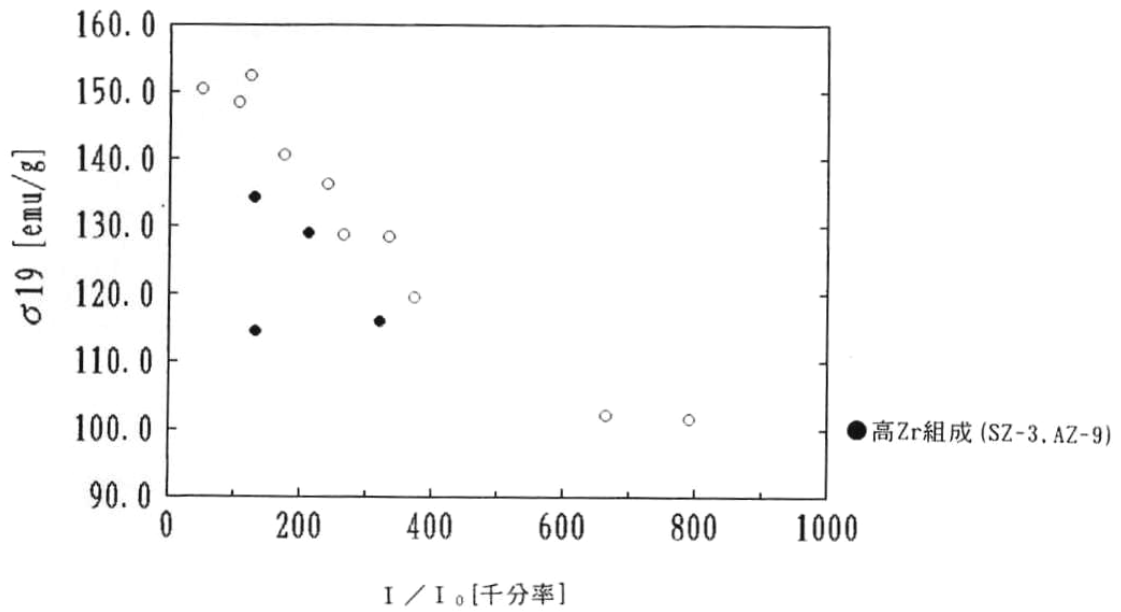


図 4.3.8(a) 磁化  $\sigma_{19}$  の ( $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  相 /  $\gamma$ -Fe 相) 比依存性

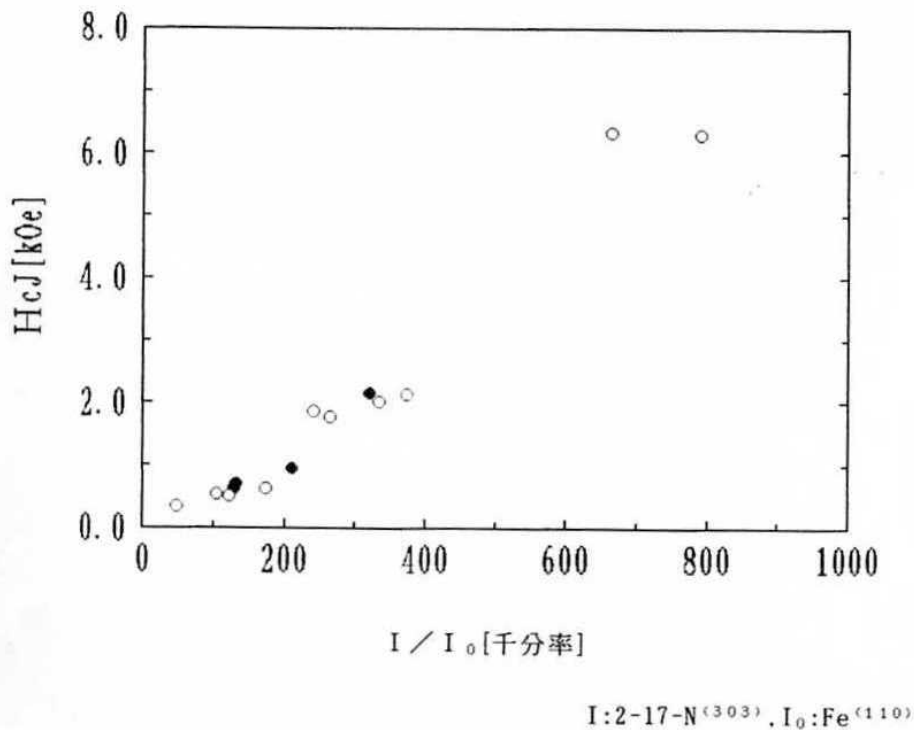


図 4.3.8(b)  $H_{cJ}$  の ( $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  相 /  $\gamma$ -Fe 相) 比依存性

### 5) 着磁性

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  化合物は  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  化合物に比べ、着磁性が悪いことが知られている。よって、硬質磁性相の着磁が不十分なため軟質磁性相を支えきれず、低角型となっている可

能性を検証するため、高磁場着磁での特性を検討した。条件は VSM による 19 kOe 印加、パルス着磁による VSM 測定前の 50 kOe 印加。図 4.3.9 に示す様に高磁場の着磁により保磁力は大きく向上し、 $H_{ex} = 19\text{kOe}$  時点の磁化を 1 として規格化した場合、 $r/\sigma_{11}$  が向上した。これは、硬質磁性相である  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  相の着磁が不十分なため、見かけの交換相互作用が小さくなっていることを示すと考えられる。

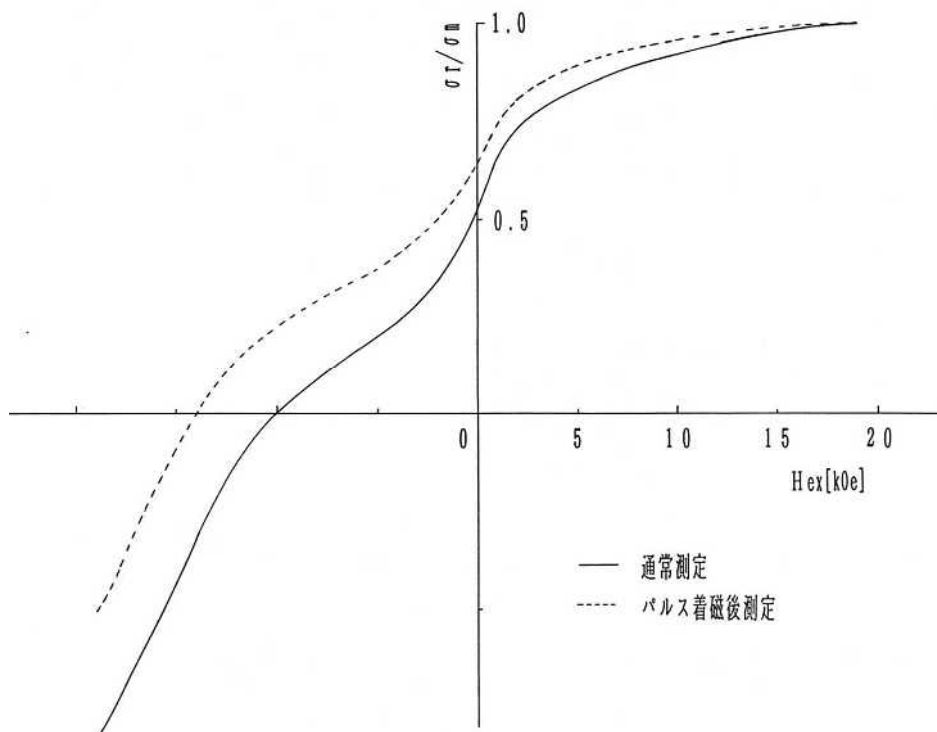


図 4.3.9 着磁磁場強度による減磁曲線形状の違い( $H_{ex} = 19\text{ kOe}$  で規格化)

#### 6) Mn 添加による着磁性向上の検討

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  磁石は高異方性磁界かつ粒径が微細なため、着磁性が悪いことが知られている。本章での検討でも、着磁磁場が 19 kOe の時と、50 kOe のパルス着磁後で大きく磁気特性が異なり、硬質磁性相である  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  相の未着磁分の存在により、軟質磁性相である  $\gamma\text{-Fe}$  との交換相互作用が十分に生じていない可能性が明らかとなっている。そこで、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  系で着磁率改善効果が認められている Mn の添加<sup>16)</sup>の検討を行った。試料は SFM-1( $\text{Sm}_{6.8}\text{Zr}_{1.7}\text{Fe}_{81.3}\text{Mn}_{10.2}$ )と SFM-2( $\text{Sm}_{7.0}\text{Zr}_{1.9}\text{Fe}_{72.1}\text{Mn}_{19.0}$ )である。比較は SF-1( $\text{Sm}_{7.9}\text{Zr}_{2.0}\text{Fe}_{90.1}$ )とした。合金はアーク溶解法により作製した。図 4.3.10 に示す急冷後の XRD パターンからは  $\text{SmFe}_7$  相が見られ完全にアモルファス化していないことがわかる。以下、従来と同工程で実験を行った。HV 処理後の XRD パターンの 1 例を図 4.3.11 に示す。Mn 添加系の試料では HV 処理後には  $\gamma\text{-Fe}$  に相当するピークがほとんど見られず、未知相が見られる。熱磁気曲線で確認できないため、この未知相は非



磁性相と考えられる。

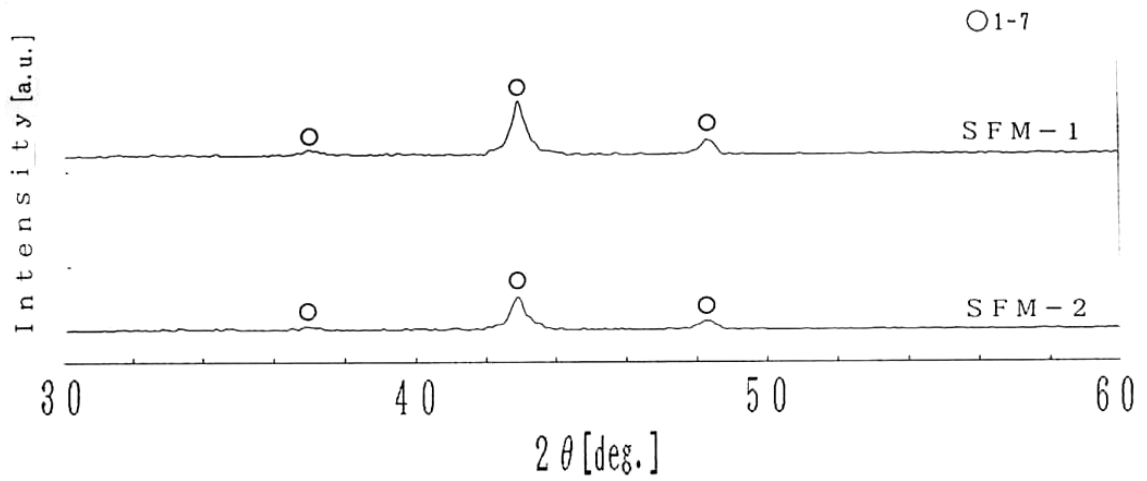


図 4.3.10  $V_s = 50$  m/s.での急冷後の XRD パターン

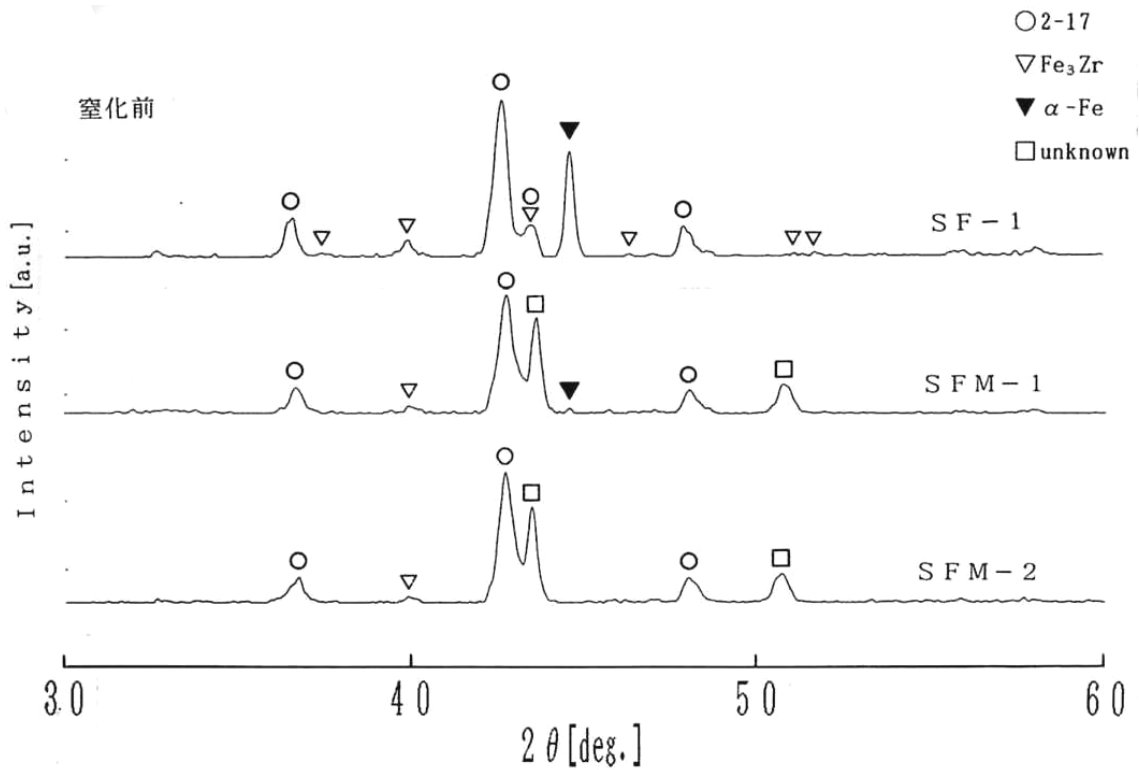


図 4.3.11 HV 処理後の XRD パターンの 1 例

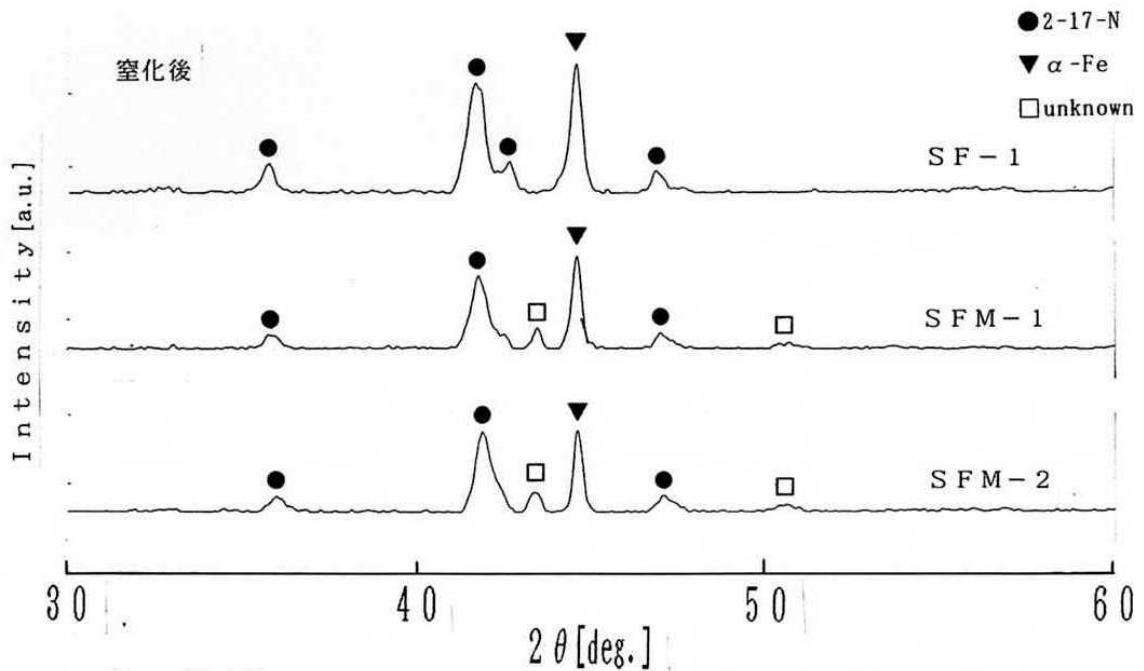


図 4.3.12 窒化処理後の XRD パターンの 1 例

窒化処理後は図 4.3.12 に示す様に Mn 未添加系と同程度の  $\alpha$ -Fe 相が見られる。 $\alpha$ -Fe 相はこの  $\alpha$ -Fe 相は Mn が固溶している Fe-Mn 相と考えられる。また、未知相のピークは窒化処理後には強度が大きく低下しており、窒化処理により(一部が)分解し、Fe-Mn 相が生成していると考えられる。

図 4.3.13 に示す様に磁化  $\mu$  は組成で決まり、 $H_{cJ}$  は一定となり、2-17 相/Fe 比に依存しない。これは先に図 4.3.8 で示した Mn 未添加系と異なる結果である。以下に述べるように磁化機構が変化したためと考える。

Mn 添加により、磁化及びキュリー温度は低下したが、比較的高い保磁力が得られた。初磁化曲線を含めた磁化曲線の第 1、第 2 象限を  $\mu$  で規格化したものを図 4.3.14 に示す。このときの印加磁界は 19 kOe である。Mn 量増加に伴い、初磁化曲線の立ち上がり方が下に凸に変化すること、減磁曲線のクニックが小さくなり、(見かけ上の)角型性は向上していることがわかる。また印加磁界 19 kOe 時と 50 kOe のパルス磁界印加後の測定では、その  $H_{cJ}$  の増加率が Mn 添加とともに小さくなっていることから、Mn 添加により着磁性が改善されていることは明らかである。しかし減磁曲線上のクニックは消失せず、また  $\alpha$ -Fe 相自体も Mn 添加により磁化が低下していると考えられる(キュリー温度の低下は確認済み)ことから、クニックの減少は必ずしも硬質磁性 / 軟質磁性相間の相互作用が増加したためとは断定できない。

保磁力は大きいものの、磁化及びキュリー温度が大幅に低下することから、磁石として魅力が乏しく Mn 添加の検討はここで中止した。

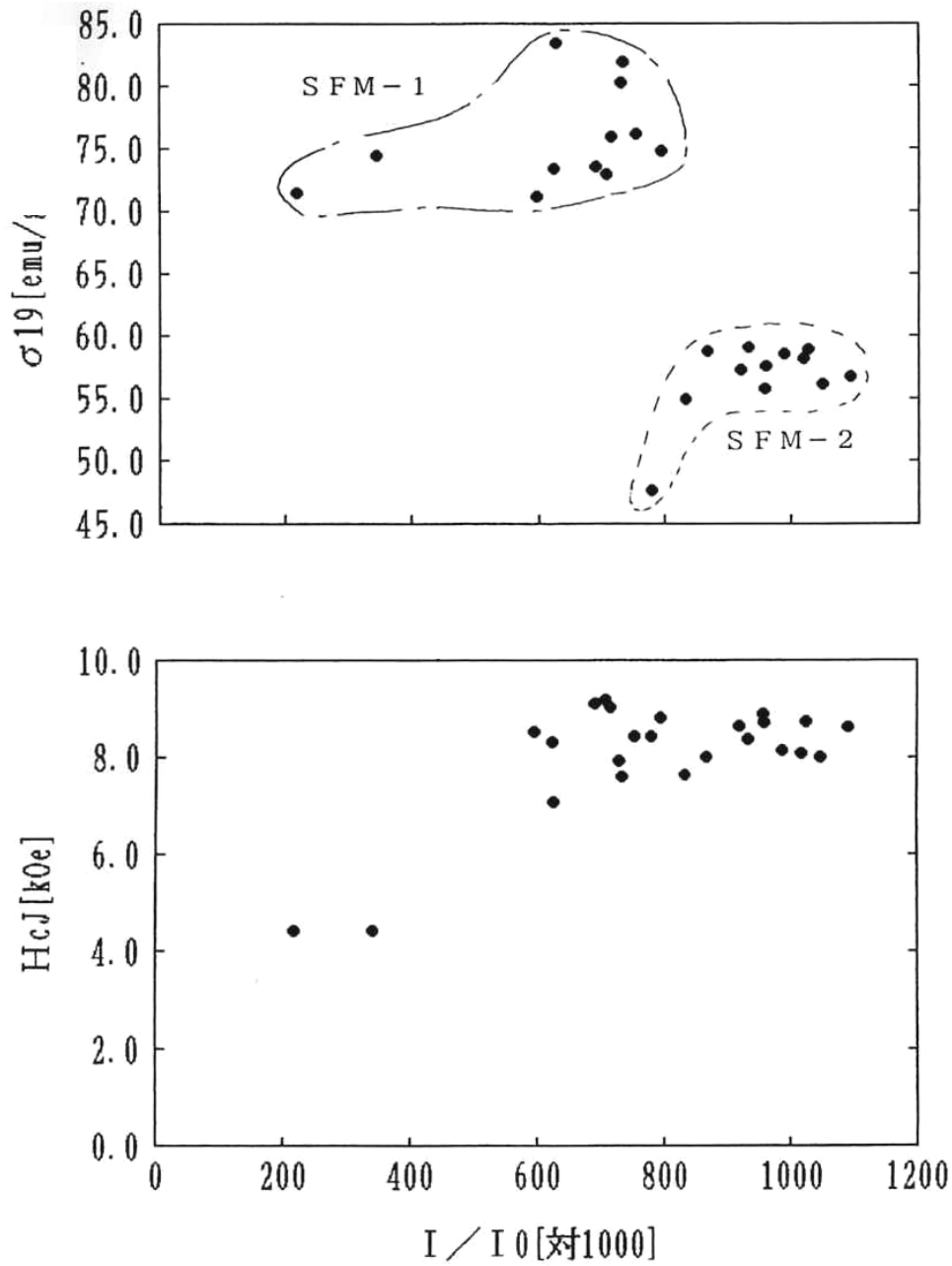


図 4.3.13 Mn 添加試料における  $\sigma_{19}$ 、 $H_{cJ}$  の ( $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  相 /  $\text{-Fe}$  相) 比依存性

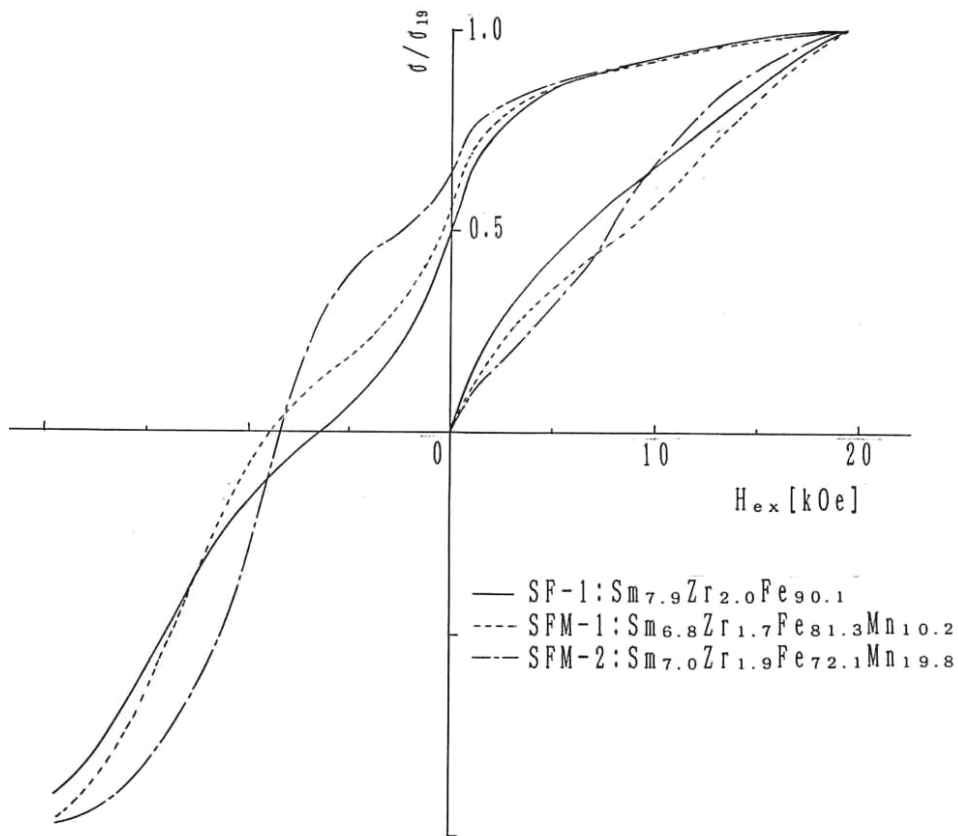


図 4.3.14 規格化した磁化曲線の Mn 添加依存性

#### 7) 微細組織の観察

高着磁磁場の使用や、Mn 添加の着磁性改善効果の検討によっても、減磁曲線のゼロ磁場付近のクニックは消失しない。そこで、微細組織の観察を行った。図 4.3.15 に SF-1 試料の窒化処理後の TEM 写真を示す。その粒径は 50-100 nm 程度であり、交換相互作用が働く 20-50 nm より大きなことがわかった。また、ここには示さないが、回折パターンから等方性であることが確認された。適正な粒径より粗大であり、かつ、ばらつきが存在することが減磁曲線のクニックの原因と考える。微細組織を均一化することが出来れば、高  $B_r$ 、高  $H_{cJ}$  を併せ持つ交換スプリング磁石が実現できると期待される。

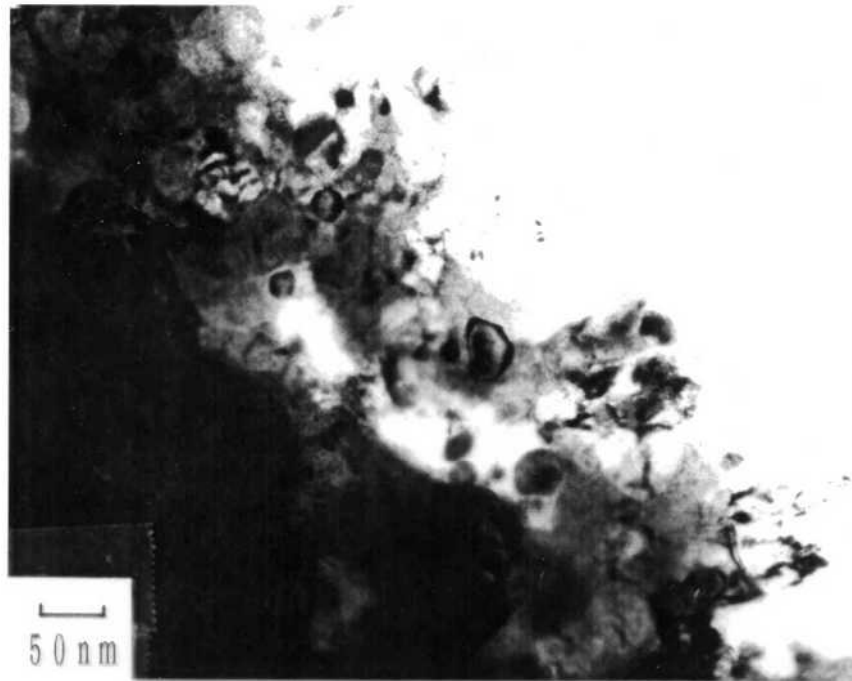


図 4.3.15 窒化処理後の試料 SF-1 の TEM 写真

#### 4.3.3 溶湯急冷法による Sm-Fe-N 系交換スプリング磁石

4.3.1 節での結果を受け、軟質磁性相を  $\alpha$ -Fe として、検討を続けた。Sm-Fe<sub>2</sub> 元系では、微細組織を得るのが困難であり、Sm-Fe-M 系で検討を行った。M=Al の時に窒化処理後に 3 kOe を超える  $H_{cJ}$  が得られた。このとき、急冷後はアモルファス相でなく、また Sm-Fe 相は安定相である Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub> 型の Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> 相でなく、準安定相である TbCu<sub>7</sub> 型の SmFe<sub>7</sub> 相であった。この TbCu<sub>7</sub> 型の SmFe 相に関しては、Sm リッチ組成での溶湯急冷法で得られることが、既に報告<sup>13)</sup>されていた。我々が得た磁石は TbCu<sub>7</sub> 型の SmFe 相(以下、SmFe<sub>7</sub> 相)に加えて  $\alpha$ -Fe を有するものであった。減磁曲線にはクニックが見られ、両相の交換相互作用が充分でないことが示唆された。そこで、結晶粒の観察を行ったところ、ナノコンポジット磁石で最適とされているサイズを大きく超える 200~300 nm と 100 nm の 2 種の粒子からなることがわかった。このため、結晶粒の微細化を目指す検討を行った。つまり、溶湯急冷後のアモルファス化の促進である。B ほどではないが、比較的アモルファス化を促進する Zr を選択し実験を開始した。

図 4.3.16 に示す様に Zr を 4 at% 程度添加することで、急冷時にほぼアモルファス化することがわかった。これに熱処理を施すと結晶粒が 20~50 nm の SmFe<sub>7</sub> 相 +  $\alpha$ -Fe 相となる。さらに窒化処理を施すことで、 $B_r = 8.1$  kG、 $H_{cJ} = 6.5$  kOe を得た。そこで、検討対象を Sm-Fe-Zr 系に絞り、詳細な検討を行った。

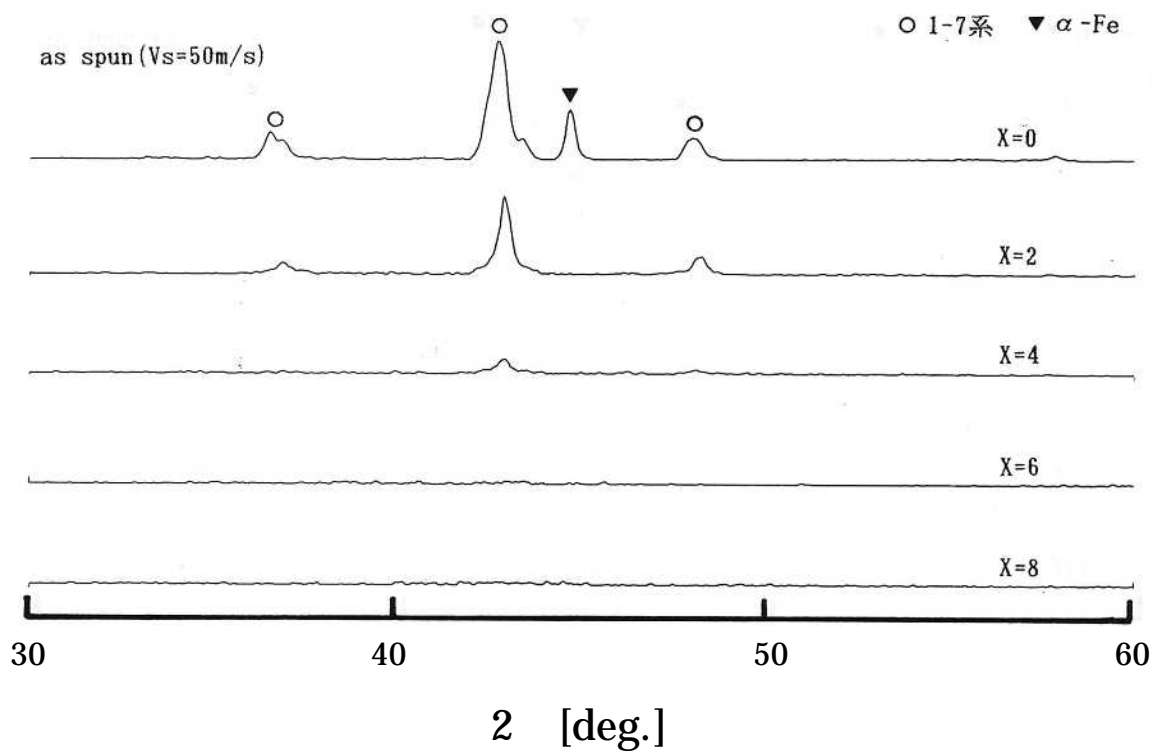


図.4.3.16  $\text{Sm}_8\text{Fe}_{88-x}\text{Al}_4\text{Zr}_x$ の Zr 量による急冷促進効果

#### 1) 窒化条件の検討

まず、窒化条件の検討を行った。検討組成は  $\text{Sm}_{6.8}\text{Fe}_{85.4}\text{Al}_{4.3}\text{Zr}_{3.5}$  の組成を  $V_s = 50 \text{ m/s}$  で急冷し、Ar 雰囲気中で、 $600^\circ\text{C}$ 、1 h の熱処理を行ったものである。図 4.3.17 に  $\text{N}_2$  ガスフロー雰囲気中  $450^\circ\text{C}$  における処理時間と XRD パターンについて示す。処理時間が 20 h 以上では未窒化の  $\text{SmFe}_7$  相が消失している。この結果から  $450^\circ\text{C}$ 、10 h を基本とし、以降の実験を行った。4.3.2 節で検討した  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x + \alpha\text{-Fe}$  磁石に比べ、非常に短時間である。これは  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  相と  $\text{SmFe}_7\text{N}_x$  相の違いが影響しているものと考えられる。

次に窒化処理前の熱処理温度について検討を行った。Ar 中の熱処理時間は 1h であり、窒化処理条件は  $450^\circ\text{C}$ 、10 h である。図 4.3.18 に窒化処理後の XRD パターンを示す。 $650^\circ\text{C}$  処理では未窒化の  $\text{SmFe}_7$  相が見られる。また一般にナノコンポジット磁石には結晶粒径が小さいことが必要とされることから、熱処理温度を  $700^\circ\text{C}$  とした。次に  $700^\circ\text{C}$  での熱処理時間の影響を確認した。図 4.3.19 に  $450^\circ\text{C}$ 、10 h 窒化処理後の XRD パターンを示すが、検討した時間内では XRD パターンに変化は見られず、磁気特性もほとんど変化しなかった。

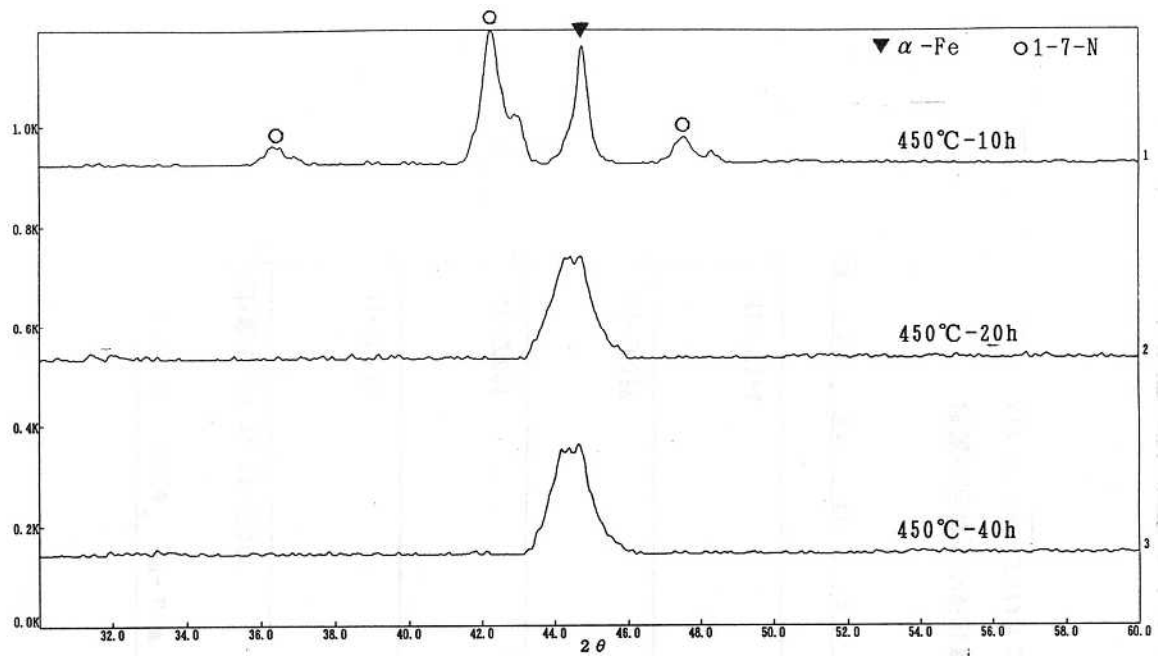


図 4.3.17 窒化処理時間を変化させた  $\text{Sm}_{6.8}\text{Fe}_{85.4}\text{Al}_{4.3}\text{Zr}_{3.5}$  急冷粉に対する窒化処理後の XRD パターン (熱処理条件:  $600^\circ\text{C}$ , 1 h)

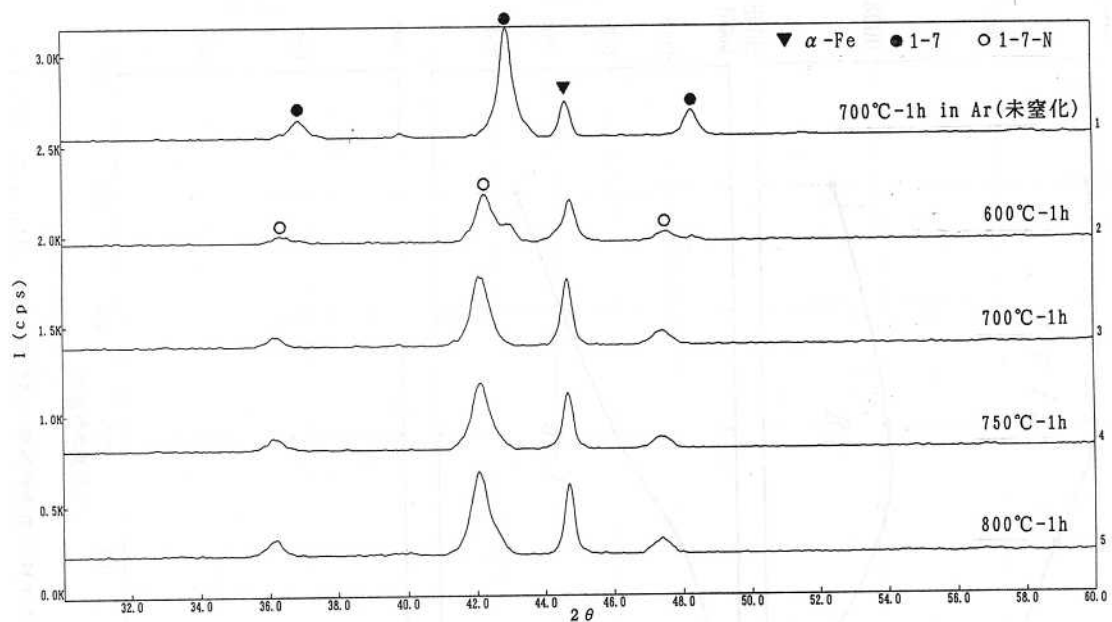


図 4.3.18 熱処理温度を変化させた  $\text{Sm}_{6.8}\text{Fe}_{85.4}\text{Al}_{4.3}\text{Zr}_{3.5}$  急冷粉に対する窒化処理後の XRD パターン (窒化処理条件:  $450^\circ\text{C}$ , 10 h)

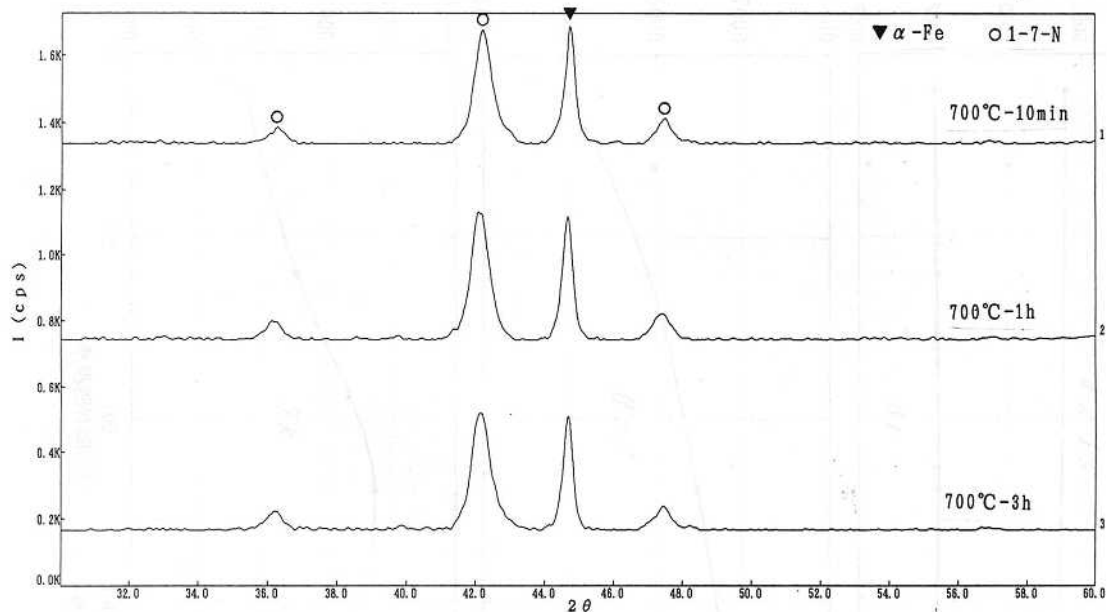


図 4.3.19 熱処理時間を変化させた  $\text{Sm}_{6.8}\text{Fe}_{85.4}\text{Al}_{4.3}\text{Zr}_{3.5}$  急冷粉に対する窒化処理後の XRD パターン (熱処理温度:700、窒化処理条件:450、10 h)

## 2) 添加物の影響

当初は Al 必須と考えていたが、Al フリーでも、 $\text{SmFe}_{7+x}$ -Fe の組織が生成し、その後の窒化で磁石特性が発現することが分かった<sup>17)</sup>。Al 添加の影響は、窒化時間の短縮(20 h)、 $T_c$ の低下として現れる。

磁気特性の向上を目指して、少量の Co 添加を検討した。Co は Nd-Fe-B 系のボンド磁石用磁粉である MQ 粉にも少量添加されているが、その目的はキュリー温度の上昇、耐食性の向上等である。本系の磁石に対してはキュリー温度の上昇、 $B_r$ の向上と  $H_{cJ}$ の低下が認められた<sup>17)</sup>。

## 3) 粒度別の磁気特性

現在、希土類ボンド磁石用磁性粉として大量に使用されている MQ 粉、すなわち Nd-Fe-B 系急冷粉 (商品名 MQPB: 概略組成  $\text{Nd}_{12.3}\text{Fe}_{77.1}\text{Co}_{5.3}\text{B}_{5.3}$ ) は、その粒度が図 4.3.20 の様に比較的粗く、小型・薄物を成型する際には金型への給粉性の観点から粉砕が必要となっている。この粉砕処理により MQPB 粉は磁気特性が劣化することが知られている。一方、 $\text{SmFe}_7\text{N}_{x+}$ -Fe 系粉は結晶粒径(グレインサイズ)が MQPB 粉より細かいため、より微粉でも高特性を維持することが考えられる。そこで、両者の粉砕粒度別の磁気特性を評価した。粉砕はスタンプミルを用いて大気中で行った。

図 4.3.21 に MQPB 粉の粉砕粒径と磁気特性の関係を示す。粒径が細くなると  $B_r$ 、 $H_{cJ}$ とも低下する傾向にあるが、特に  $H_k/H_{cJ}$ の低下が著しいことがわかる。粉砕なし



と比較して $<22 \mu\text{m}$ の粉では、 $(BH)_{\text{max}}$ が2 MGOe 低下している。

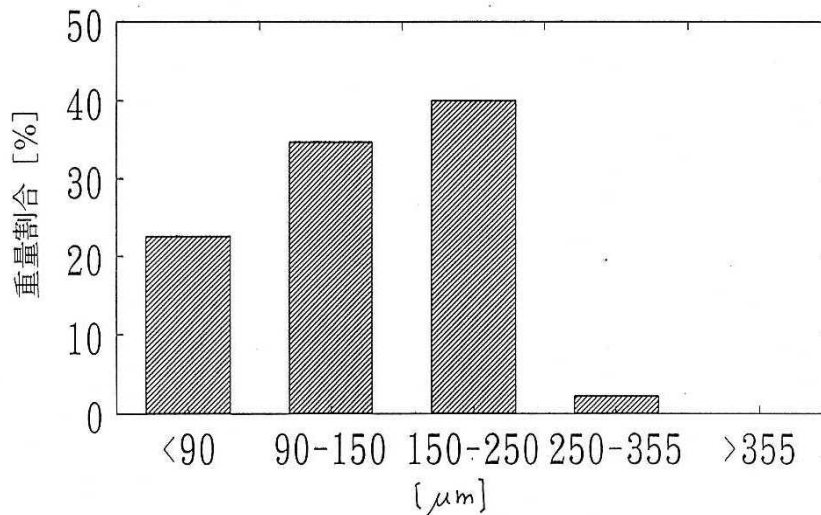


図 4.3.20 MQPB 粉の粒度分布 (ふるい分級)

SmFe<sub>7</sub>N<sub>x</sub>系 + -Fe 系については、Co フリー組成の試料 ZR-BN : (Sm<sub>8.2</sub>Zr<sub>3.3</sub>Fe<sub>88.5</sub>)<sub>85</sub>N<sub>15</sub> を評価対象とした。最適組成に比べ、 $B_r$ が低く、低角型  $H_k/H_c$  となっていることに注意願いたい。図 4.3.22 に粉碎粒径と磁気特性の関係を示す。なお熱処理前に既に  $106 \mu\text{m}$  の粉碎を行っていることから $>106 \mu\text{m}$ の粉は基本的に存在しない。先の Nd-Fe-B 系粉と異なり、粗粉で低い特性になっている。粉碎なしと比較して $<22 \mu\text{m}$ の粉では $(BH)_{\text{max}}$ が1 MGOe 低下した。粗粉で磁気特性が低い原因について検討を行った。図 4.3.23 に示す XRD パターンから、粒径が粗いと相対的に -Fe の析出が多く、またピークの裾が高角側に広く、未窒化相の存在が疑われる。含有 N<sub>2</sub> 量の確認を行ったところ、粒径が粗い場合 30000 ppm 程度しかなく、細かい場合の 40000 ppm 程度に比べ少ないことが分かった。これは XRD パターンの結果と定性的に一致する。両者の粒度別の磁気特性比較を行うと図 4.3.24 のようになる。50 kOe のパルス着磁後のデータ比較では磁気特性がやや低い ZR-BN 粉であっても $<40 \mu\text{m}$ であれば、MQPB 粉を上回る磁気特性を示すことがわかる。

図 4.3.25 に微粉粒度別の酸素量を示す。未粉碎においては粒径が粗く、工程的に熱処理が1回少ないMQPB粉の方が低酸素量となっている。粉碎するとMQPB粉が粒径の細くなるに従い大きくO<sub>2</sub>量を増やすのに比べ、SmFe<sub>7</sub>N<sub>x</sub>系 + -Fe系では増え方が緩やかで、 $<22 \mu\text{m}$ の粉ではMQPB粉の1/2となる。SmFe<sub>7</sub>N<sub>x</sub>系 + -Fe系はMQPB粉に比べ、耐酸化性に優れると言える。

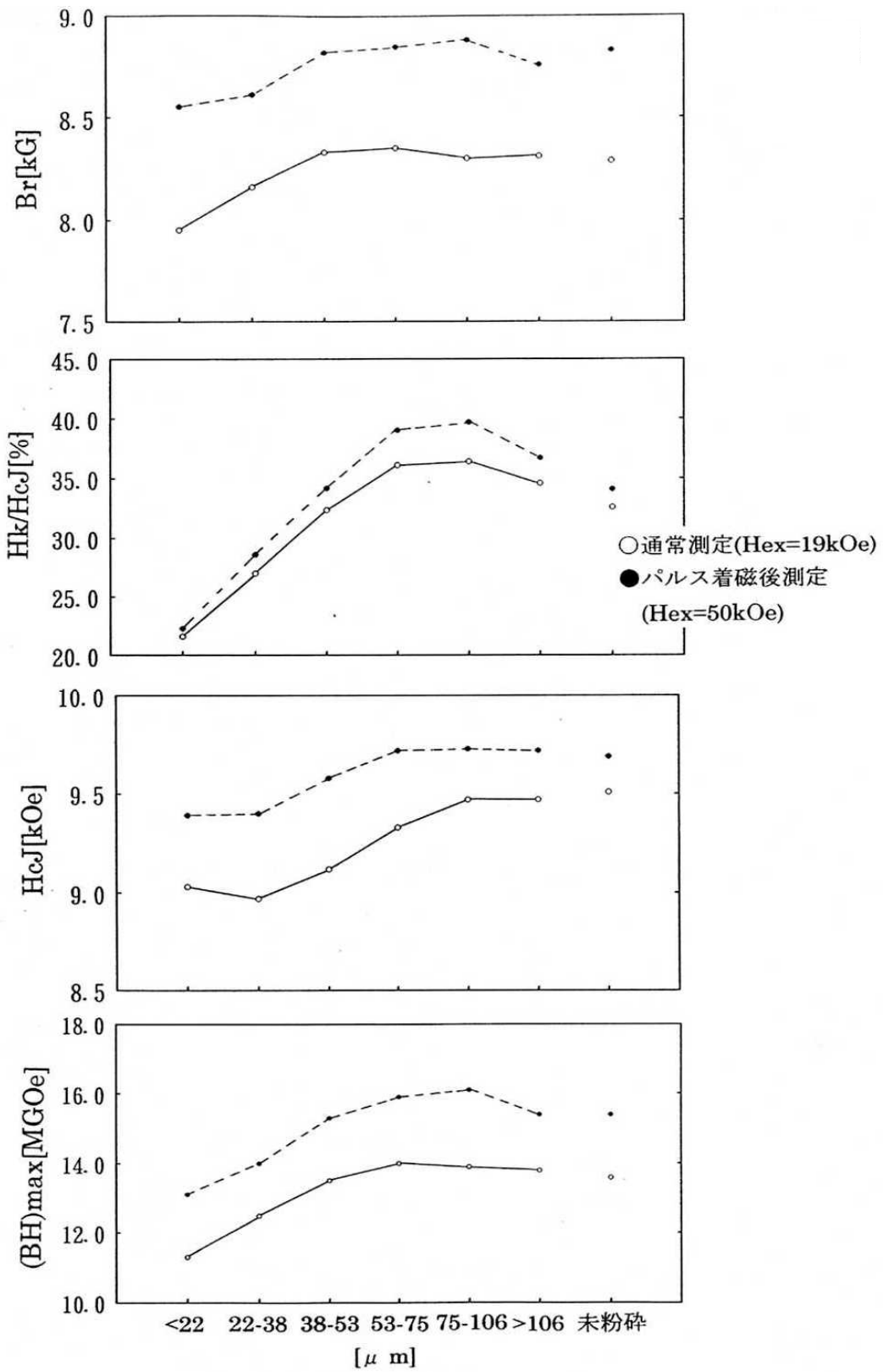


図 4.3.21 粉碎粒径と磁気特性 (MQPB 粉)

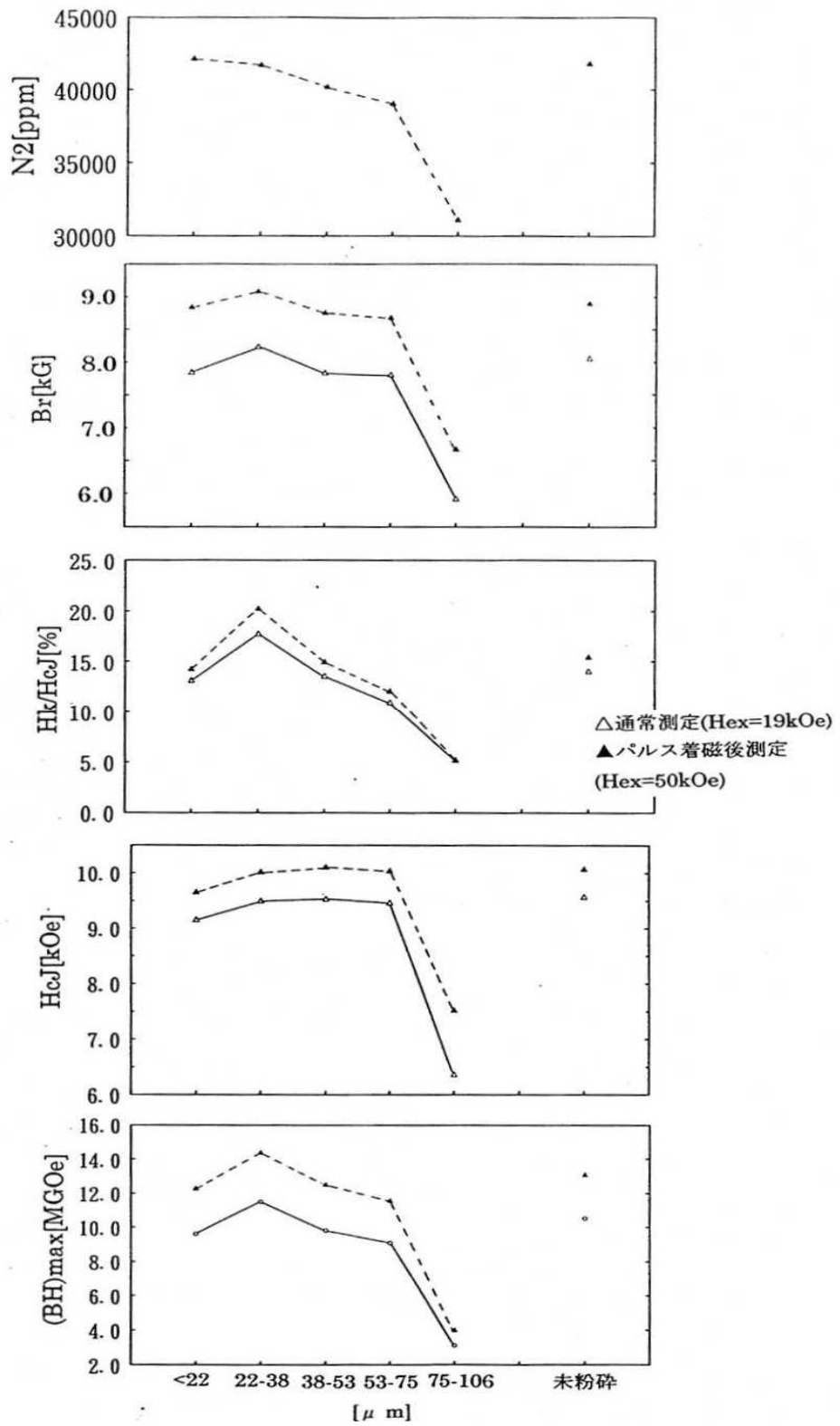


図 4.3.22 粉碎粒径と磁気特性 (ZR-BN)

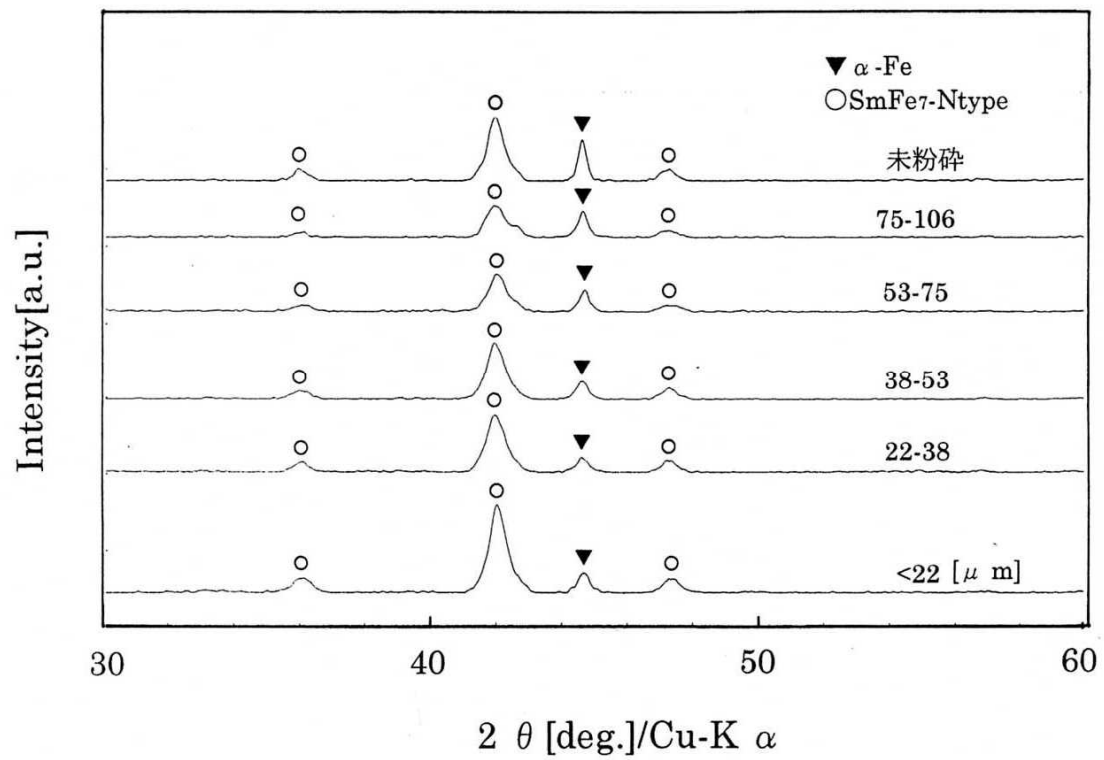


図 4.3.23 粉碎粒径別の XRD パターン (ZR-BN)

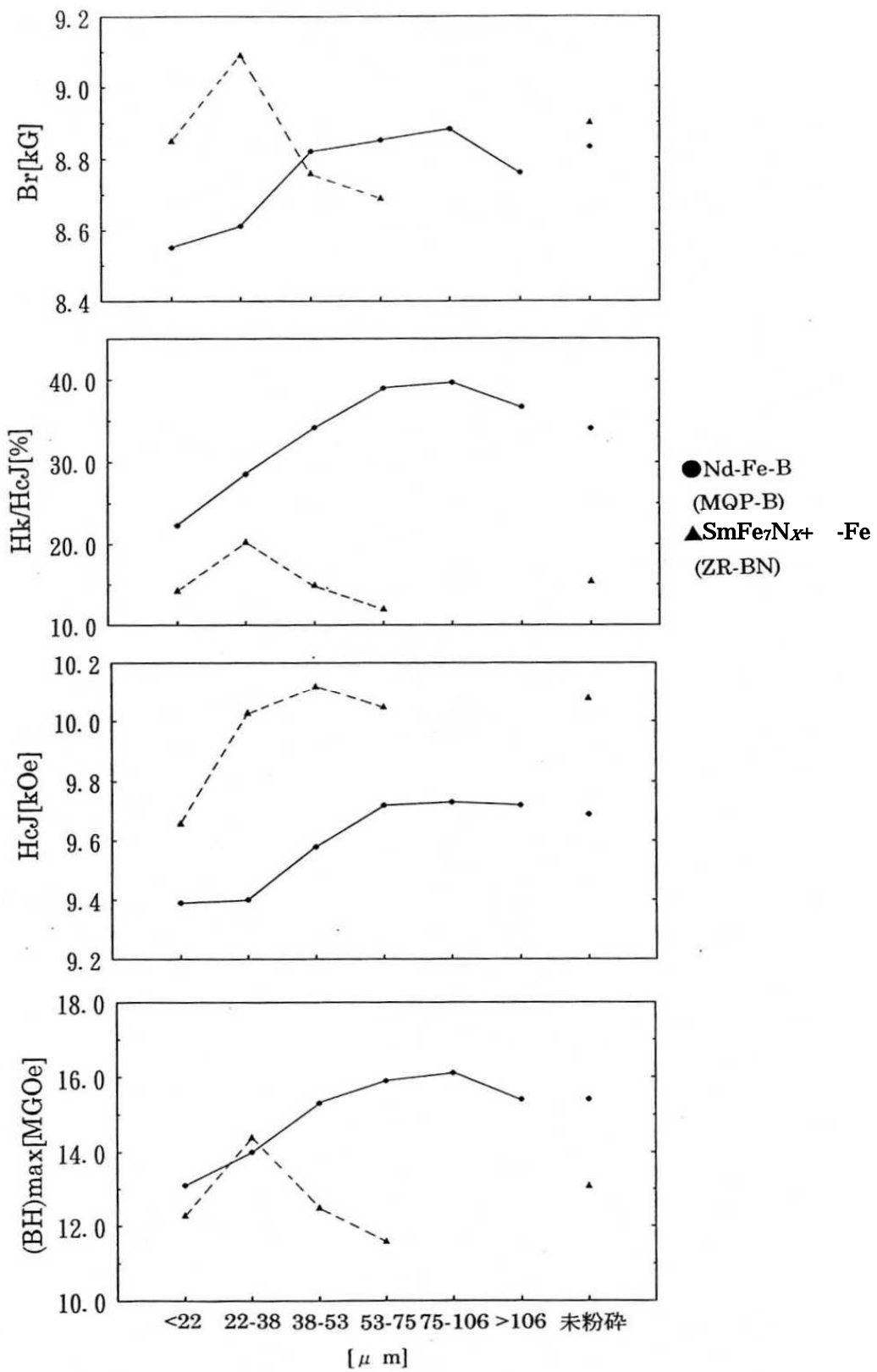


図 4.3.24 粉碎粒径と磁気特性(50 kOe パルス着磁後)

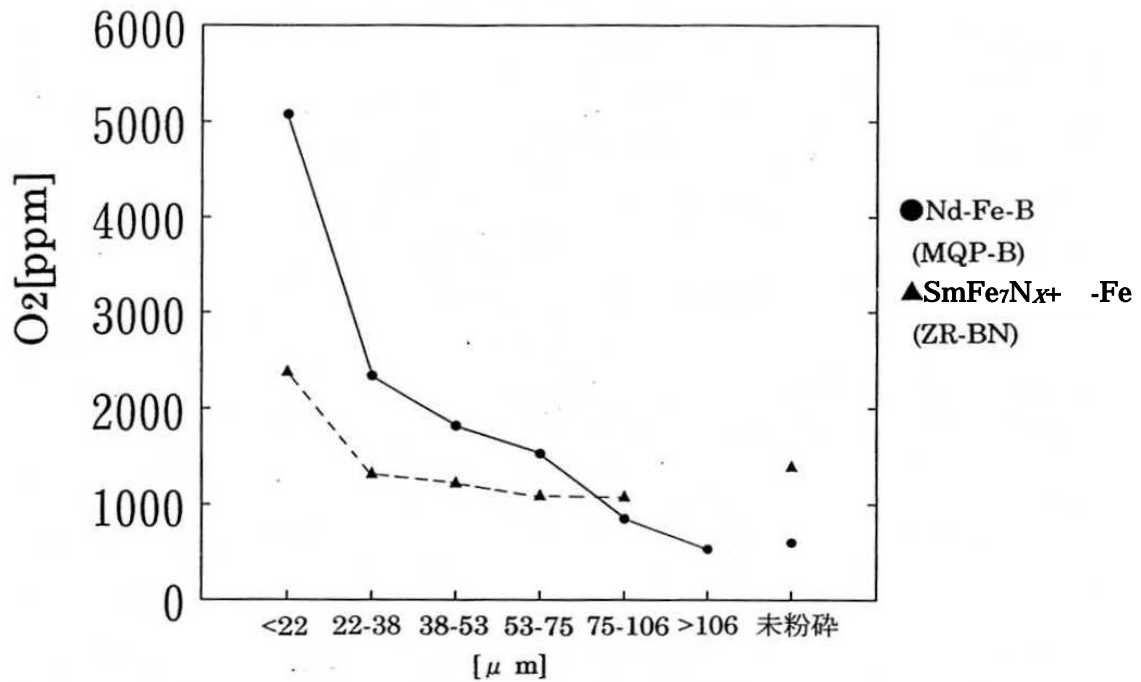


図 4.3.25 粉砕粒径と含有酸素量

#### 4) 大気中放置試験

試験条件を 120 °C、24h 大気中保持とし、粉砕粒径は <22 μm である。SmFe<sub>7</sub>N<sub>x</sub>系 + -Fe 系では、試験後の外観は黄土色っぽくなっていた。試験前後の減磁曲線を図 4.3.26 に示すが、ほとんど変化がなかった。一方、MQPB 粉は試験後の外観は黒っぽくなっていた。試験前後の減磁曲線を図 4.3.27 で示す。試験後は明らかに磁気特性が劣化している。

<38 μm の粉で 120 °C、大気中に保持し磁気特性の変化を確認した。図 4.3.28 に示す様に、保持時間の増加に伴い MQPB 粉が磁気特性を低下させるのに対し、SmFe<sub>7</sub>N<sub>x</sub>系 + -Fe 系ではほとんど変化が見られなかった。

今回の SmFe<sub>7</sub>N<sub>x</sub>系 + -Fe は Co フリー組成において検討した。Co 添加組成ではさらに耐対酸化性に優れることが予想されるが、Co フリー組成であっても SmFe<sub>7</sub>N<sub>x</sub>+ -Fe 系粉は耐酸化性に優れ、微細粒径(パーティクルサイズ)が必要とされる小物・薄型製品に向くとと言える。

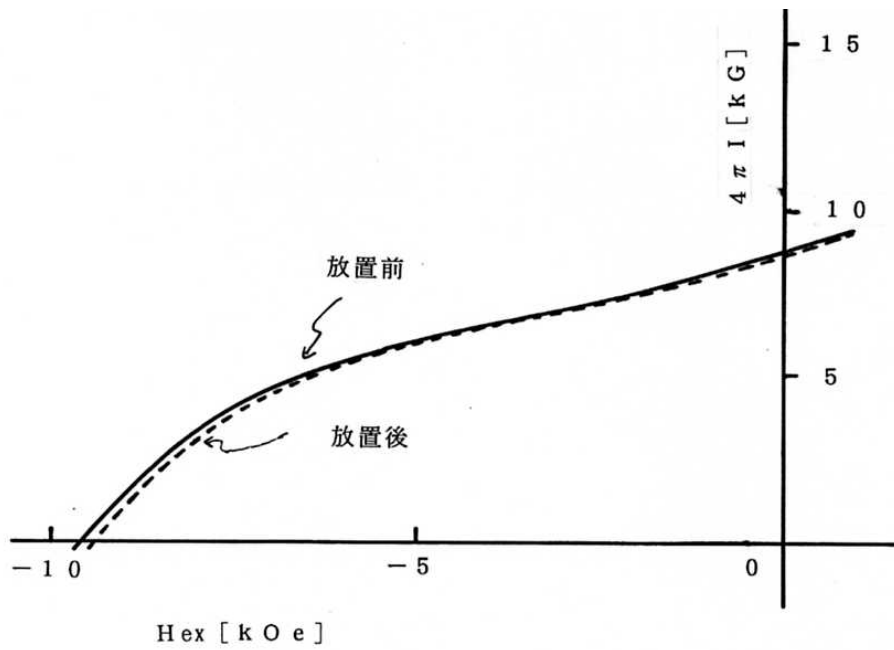


図 4.3.26 120 ,24 h 大気中放置前後の減磁曲線  
(ZR-BN : 50 kOe パルス着磁後)

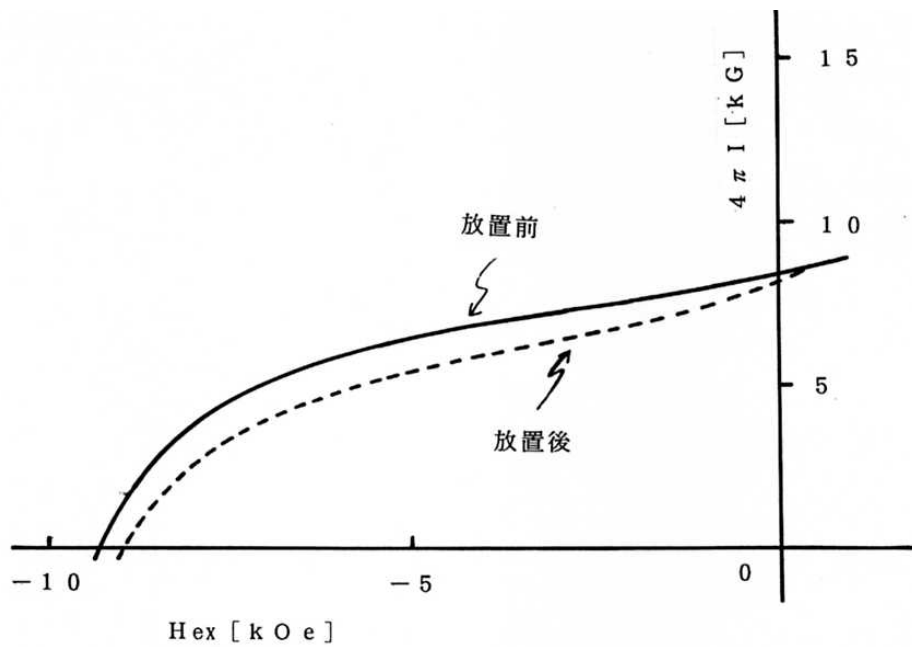


図 4.3.27 120 ,24 h 大気中放置前後の減磁曲線  
(MQPB 粉 : 50 kOe パルス着磁後)

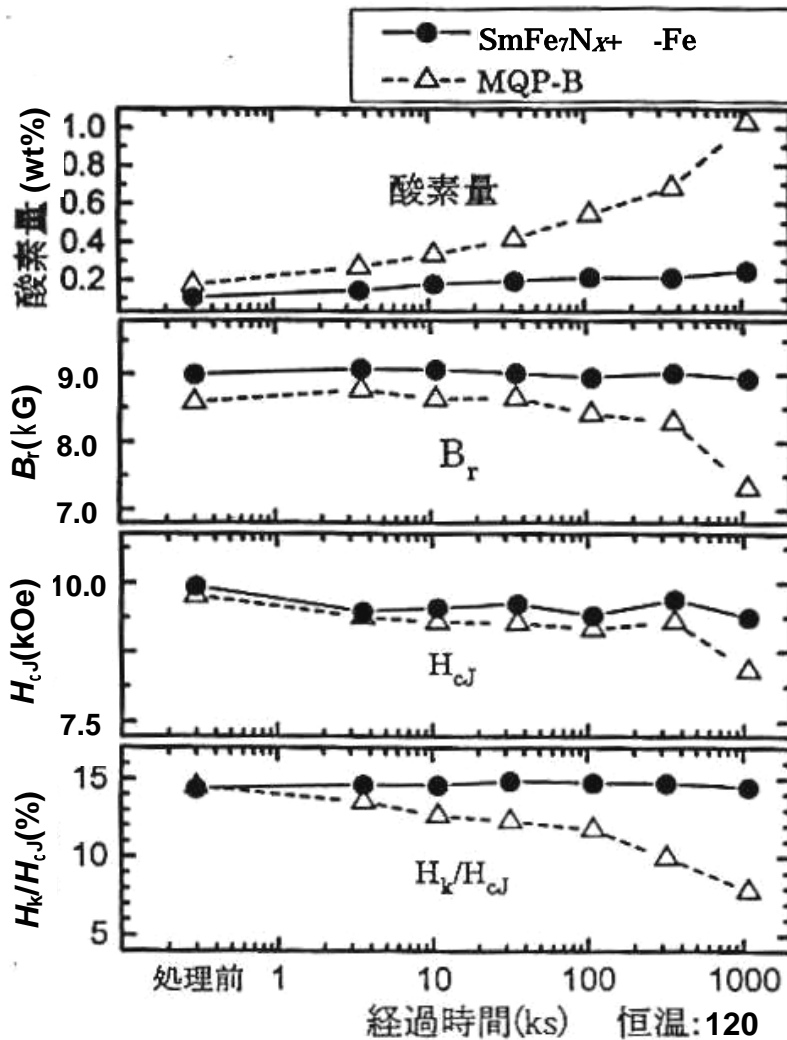


図 4.3.28 「SmFe<sub>7</sub>N<sub>x</sub>+ -Fe」粉と MQPB 粉の経時変化に対する磁気特性変化(<38 μm)

#### 5) 微細組織の観察

上述の様に、硬質磁性相 SmFe<sub>7</sub>N<sub>x</sub>と軟質磁性相 -Fe からなる、交換スプリング磁石を作製出来た。図 4.3.29 に示す様に減磁曲線上のゼロ磁場付近に明確なクニックが認められないことから、交換スプリング磁石として適正な微細組織が実現されているものと推定される。そこで、TEM 観察を行った。図 4.3.30 に代表的な組織写真を示す。試料組成は (Sm<sub>8</sub>Zr<sub>3</sub>Fe<sub>84</sub>Co<sub>5</sub>)<sub>85</sub>N<sub>15</sub> である。この図より 20-40 nm 程度の微細組織から構成されていることが分かる。この組織は先に図 4.3.15 で示した HDDR 法で得られた組織より微細であり、このことが 2 つの磁石の減磁曲線のゼロ磁場付近のクニックの有無に影響していると考えられる。図 4.4.31 に示す EDS のスペクトルから、Sm の存在する粒子と、Sm の検出されない粒子の存在が確認出来た。



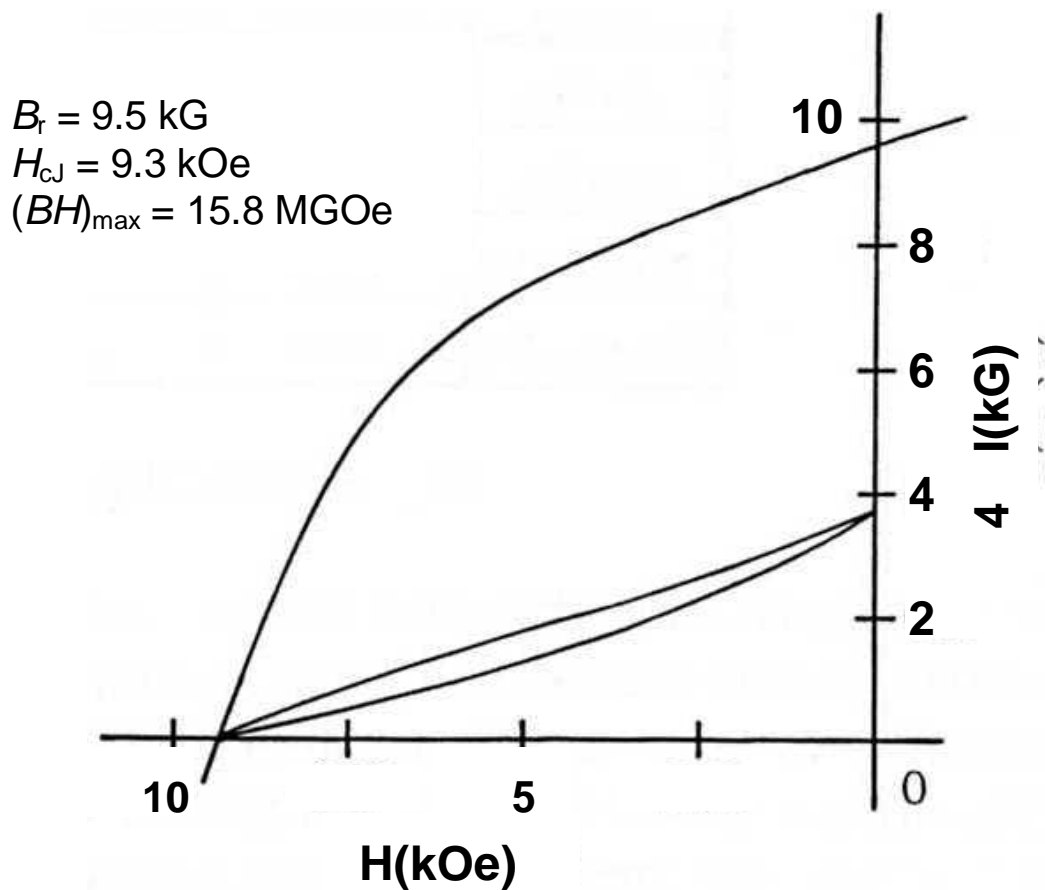


図 4.3.29 「 $\text{SmFe}_7\text{N}_x + \text{-Fe}$ 」磁石粉の減磁曲線の 1 例

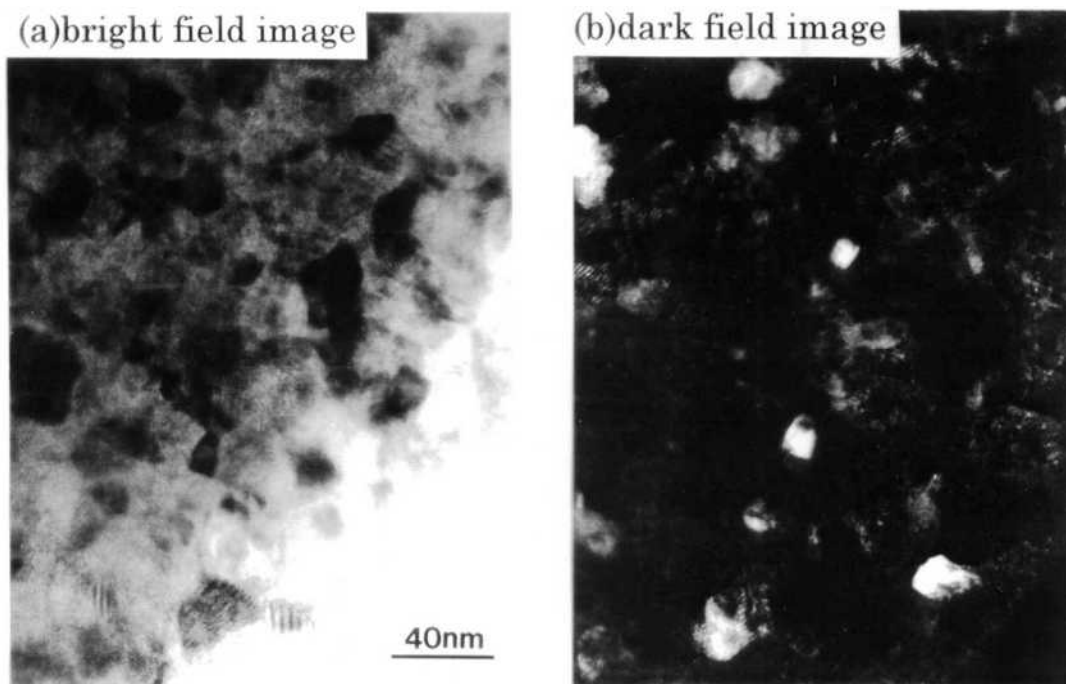


図 4.3.30 「 $\text{SmFe}_7\text{N}_x + \text{-Fe}$ 」磁石の微細組織の 1 例

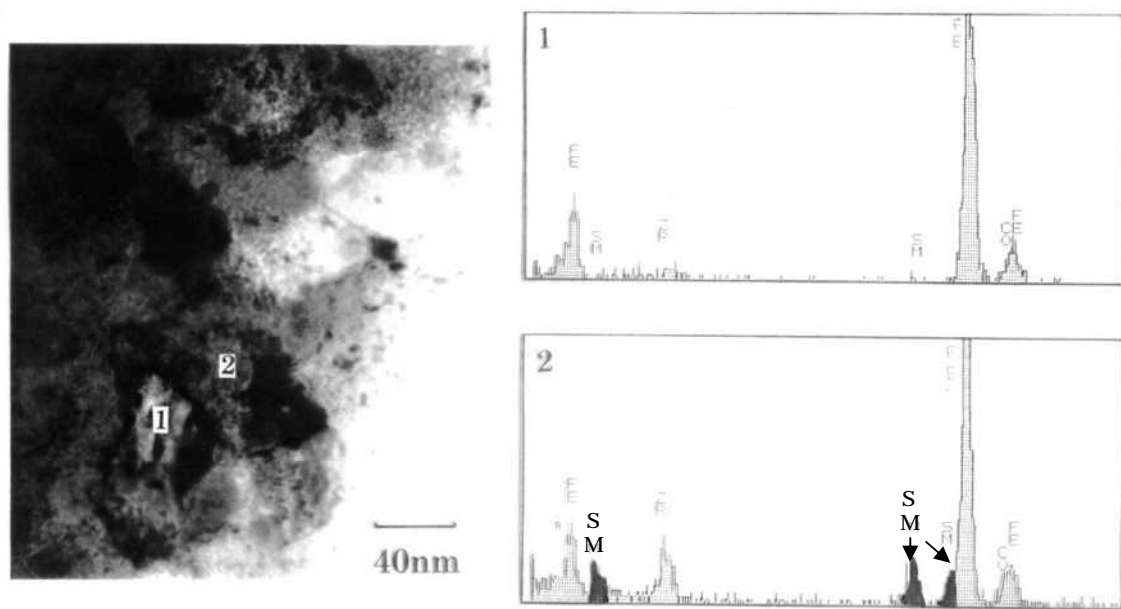


図 4.3.31 EDS スペクトルによる Sm-Fe 相 + Fe 相混相状態の確認

#### 6) ボンド磁石化の検討

ここまでで、MQ 粉と比べ、高  $B_r$ 、高  $H_{cJ}$ 、高エネルギー積、低角型性の磁石粉が出来た。得られた薄帯磁石または微粉の状態では、磁石として使用することは出来ない。ここではエポキシ系の熱硬化性樹脂によるバルク磁石化の検討を行った。ボンド磁石化の条件は図 4.2.4 の工程図中に示している。磁石形状は 10 mm の円柱型である。比較として MQPB 粉を同一条件でバルク磁石化した。ボンド磁石の密度は 10 ton/cm<sup>2</sup> 成型の場合、SmFe<sub>7</sub>N<sub>x</sub>+ -Fe 系で 5.7 g/cm<sup>3</sup>、MQPB 粉で 5.8 g/cm<sup>3</sup> 程度であり、12 ton/cm<sup>2</sup> 成型の場合、SmFe<sub>7</sub>N<sub>x</sub>+ -Fe 系で 5.8 g/cm<sup>3</sup>、MQPB 粉で 6.0 g/cm<sup>3</sup> 程度であった。10 ton/cm<sup>2</sup> 成型の場合の減磁曲線例を図 4.3.32 に示す。磁気特性に大差ないが、SmFe<sub>7</sub>N<sub>x</sub>+ -Fe 系で、高  $B_r$ 、低  $H_{cJ}$  となった。同量の樹脂、同一成型圧においては、MQ 粉と同一の密度は得られず、磁石粉の磁気特性差を十分に活かすことが出来ない。同程度の密度が得られないのは、急冷薄帯時点での板厚が、15~20 μm と MQ 粉に比べ 2/3 であり、厚み方向につぶれにくいのではないかと考える。それでも同程度のエネルギー積を持つ磁石を作製することが出来た。

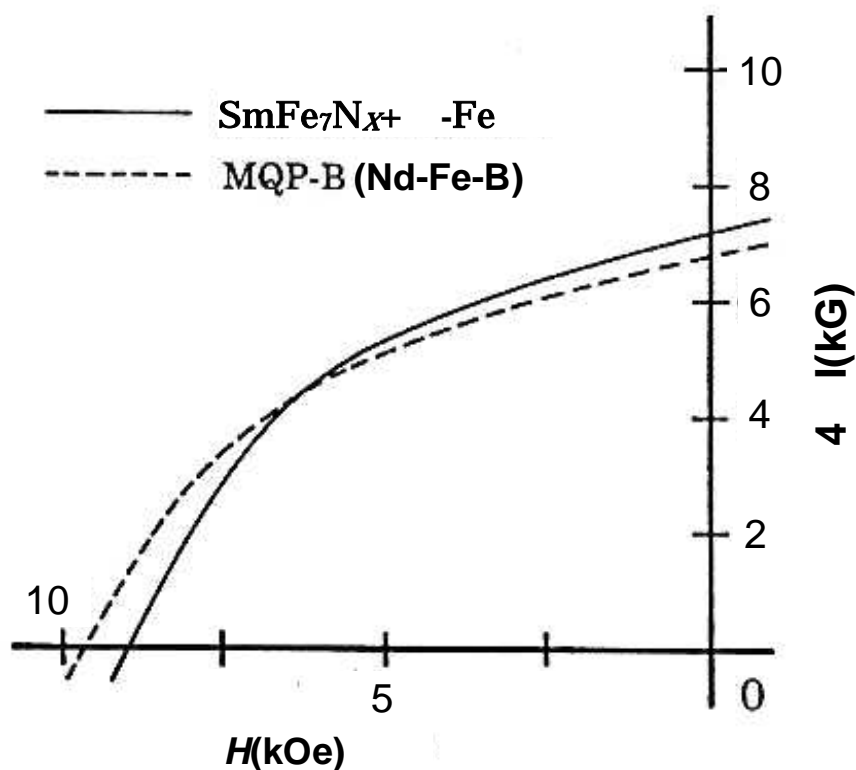


図 4.3.32 ボンド磁石の減磁曲線

#### 7) ボンド磁石の諸特性評価

次に実用的な諸特性の評価を行った。なお、今回評価したボンド磁石は表面にコーティング等は施していない。図 4.3.33 にボンド磁石の恒温恒湿試験(60 -90 %RH)の結果を示す。

ボンド磁石はそれぞれ  $n = 10$  であり、経過時間ごとに表面を観察し、発錆した磁石数の累積で評価した。この図より、MQPB 粉を用いた磁石は 36 ks(=10 h)後で全試料に発錆が見られたが、 $\text{SmFe}_7\text{N}_{x+} - \text{Fe}$  系では 3.6 Ms(=1000 h)経過した時点でも 30 %の試料しか発錆が見られなかったことがわかる。

以上の結果から  $\text{SmFe}_7\text{N}_{x+} - \text{Fe}$  系磁石は粉体の時と同様に耐酸化性に優れ、発錆しにくいことが確認された。塩酸溶液中での自然電位を調べたところ、表 4.3.5 に示す様に MQPB 粉に比べ高い電位(=電位が貴である)を示した。特に窒化処理により電位が上昇することが分かる。MQPB 粉とのこの電位差が発錆の難易を説明できると考える。

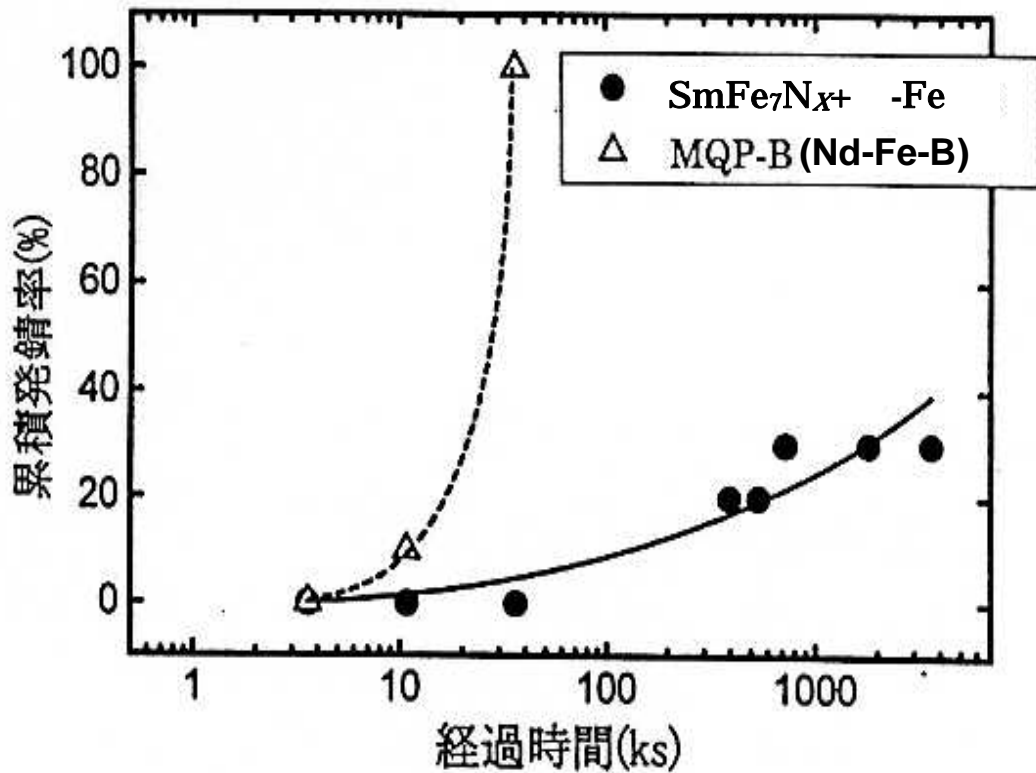


図 4.3.33 ボンド磁石の 60 , 90 %RH 恒温恒湿試験結果

表4.3.5 各種磁石と金属の自然電位

組成	状態	自然電位(V)
Nd-Fe-B	焼結体	-0.57
Nd-Fe-B	急冷粉 (MQPB)	-0.48
Sm <sub>8</sub> Zr <sub>3</sub> Fe <sub>84</sub> Co <sub>5</sub>	急冷後	-0.46
(Sm <sub>8</sub> Zr <sub>3</sub> Fe <sub>84</sub> Co <sub>5</sub> ) <sub>85</sub> N <sub>15</sub>	窒化後	-0.40
Nd	メタル	-1.04
Fe	メタル	-0.48
Cu	メタル	-0.14

図 4.3.34 は SmFe<sub>7</sub>N<sub>x</sub>+ -Fe 系ボンド磁石の  $B_r$ 、 $H_{cJ}$  の温度特性を示している。この図から  $H_{cJ}$  は MQPB 粉を用いた磁石と同等だが、 $B_r$  に関しては変化率が小さいことが知られた。これは両者のキュリー温度の違いに起因していると考えられる。次に SmFe<sub>7</sub>N<sub>x</sub>+ -Fe 系ボンド磁石における初期の不可逆減磁率を測定した。このとき熱処理温度を変化させ  $H_{cJ}$  の異なる複数のボンド磁石を作製・評価した。磁石形状は L(長さ)/D(直径)が 1.2 となるよ

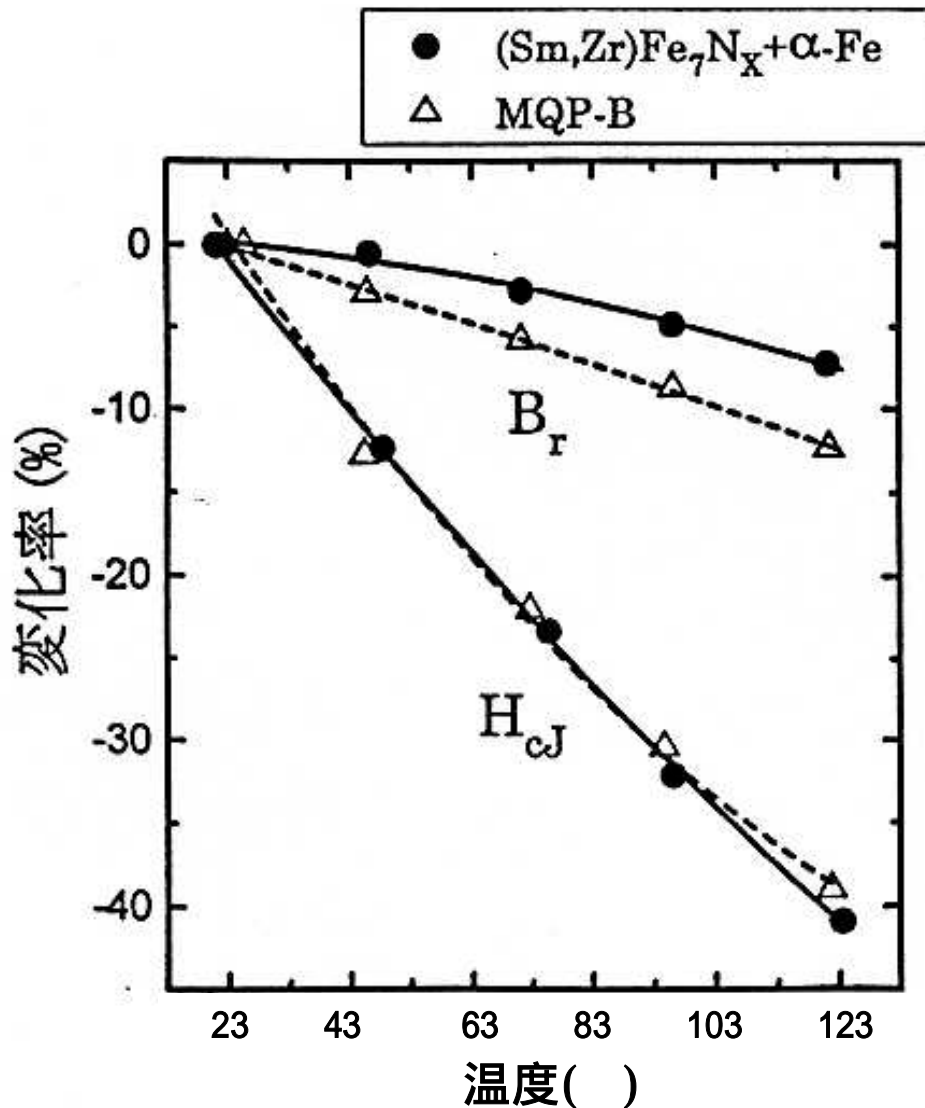


図 4.3.34 ボンド磁石の温度特性

うにした。図 4.3.35 に示す様に  $H_{cJ}$  の向上とともに、不可逆減磁率は改善される傾向にあることが知られた。しかし、 $H_{cJ} = 9.7$  kOe と MQPB 粉を用いたボンド磁石と同等の  $H_{cJ}$  を持つ試料でも 120 °C において -4.8% となり、MQPB 粉を用いた場合の -2.8% より大きい。これは  $\text{SmFe}_7\text{N}_x + \alpha\text{-Fe}$  系磁石の角型が比較的低いためと考えられる。しかし、図 4.3.36 に示す様に恒温 (100、120 °C) での経時時間に対する変化は小さく、 $H_k$  を向上させることで、不可逆減磁率が改善され、熱的に安定した特性が得られると期待される。また図 4.3.37 より  $\text{SmFe}_7\text{N}_x + \alpha\text{-Fe}$  系磁石系ボンド磁石は MQPB 粉を使用したボンド磁石に比べて不可逆減磁率は大きい、可逆減磁率は同等以下の良好な値を示すことが知られた。

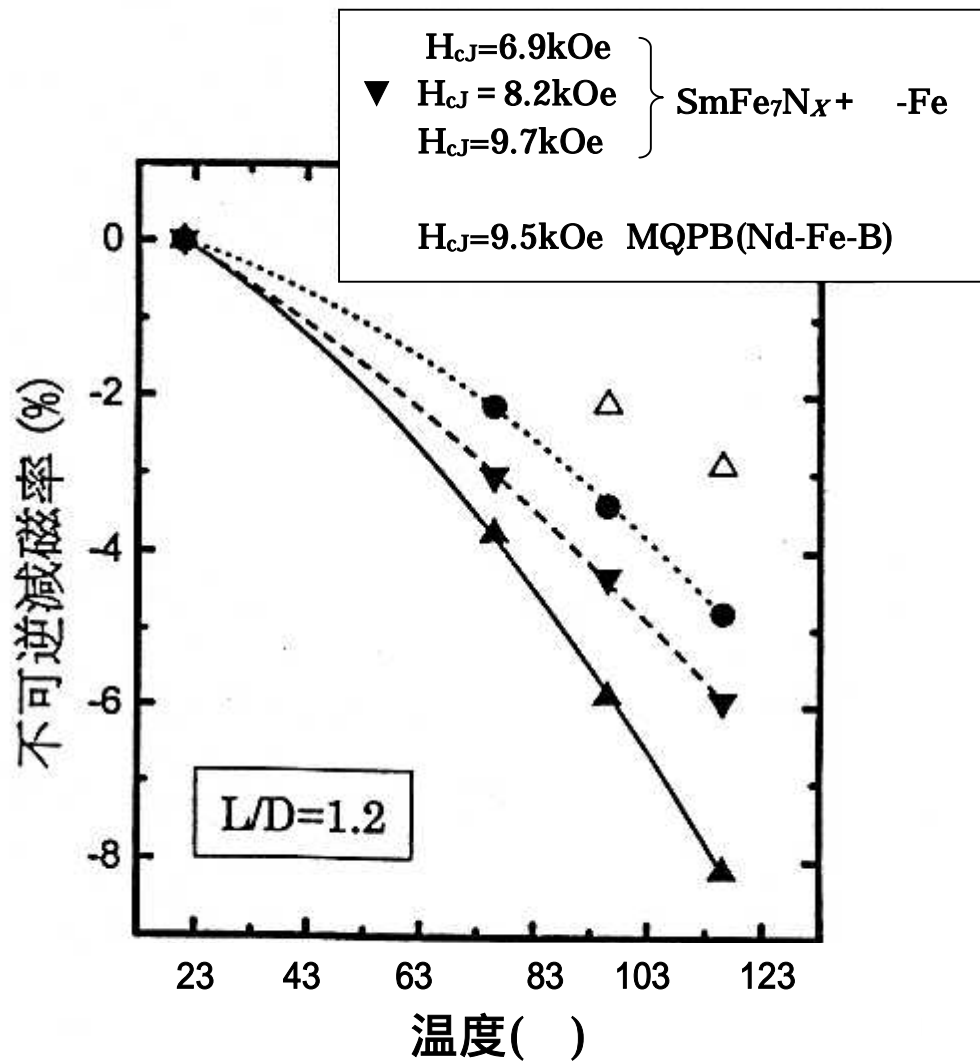


図 4.3.35 ボンド磁石の初期不可逆減磁率

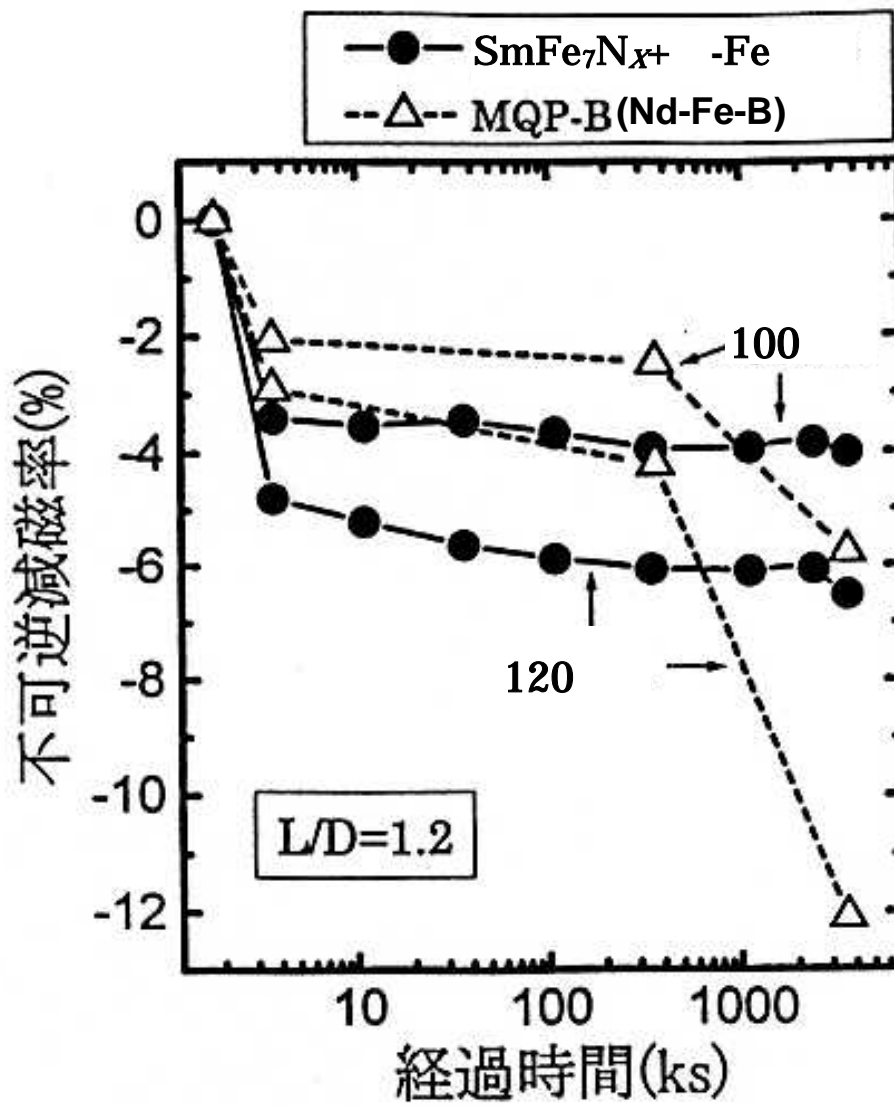


図 4.3.36 ボンド磁石の経時変化

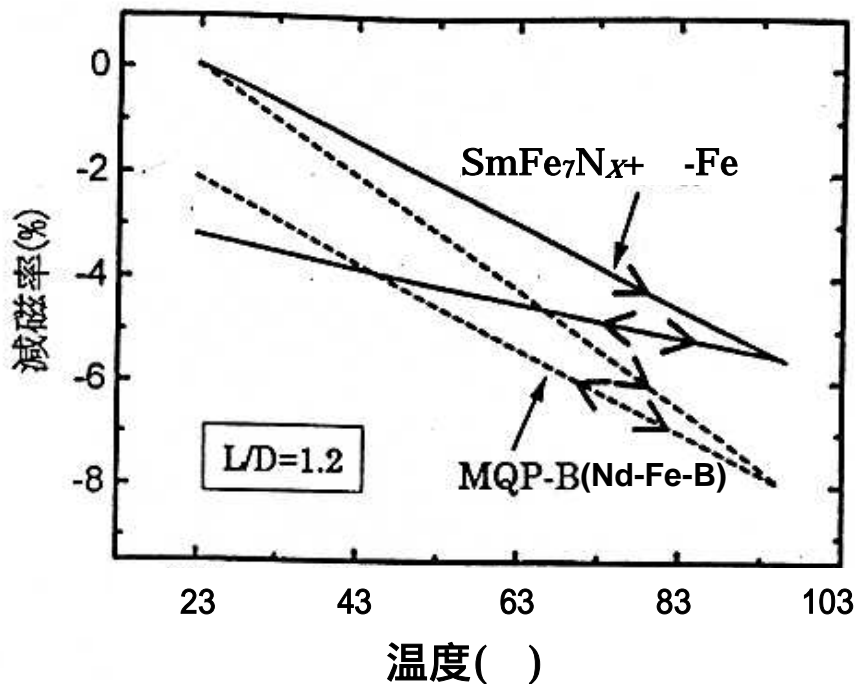


図 4.3.37 ボンド磁石の減磁率の温度依存性

#### 4.4 小括

##### 4.4.1 HDDR 法による Sm-Fe-N 系交換スプリング磁石

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  より Fe リッチな組成系の急冷薄帯において、HV 処理を施すことで、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  + -Fe 混相が生成し、これに窒化処理を施すことで、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{x+}$  -Fe 交換スプリング磁石の作製が可能であることを示した。組織が 50~100 nm と若干粗いため、減磁曲線のゼロ磁場付近にクニックが見られる。別途検討した溶湯急冷法で作製した交換スプリング磁石に比べ、 $H_{cJ}$  は高い値が得られることが特徴である。

##### 4.4.2 溶湯急冷法による Sm-Fe-N 系交換スプリング磁石

Zr を添加した Sm-Fe 系合金を溶湯急冷した薄帯において、結晶化熱処理及び窒化処理を行うことで、 $\text{TbCu}_7$  型の  $\text{SmFe}_7\text{N}_x$  と -Fe から成る交換スプリング磁石が作製できることを示した。これらは 20-40 nm サイズの均一な微細組織から構成されていることを確認した。この組織が減磁曲線のゼロ磁場付近にクニックが認められない原因と考える。この磁石は粉としては、市販の代表的な Nd-Fe-B 系磁石粉である MQPB 粉より高い磁気特性を示す。樹脂を混練したボンド磁石においては、MQPB 粉同等の高密度を得ることが難しく、粉の特性差を活かせないものの、同等の磁気特性を実現出来る。また、耐酸化性に優れることや、 $B_r$  の温度係数が MQPB 粉を用いた磁石よりも良好であること等、実用磁石となり得ることを示した。



以上、交換スプリング磁石という新しい理論に基づき、微細構造を制御することで、高特性磁石を実現出来た。

#### 参考文献

- 1) 俵好夫、大橋健, 「希土類永久磁石」(森北出版, 東京, 1999)
- 2) J. M. D. Coey and H. Sun: *J. Magn. Magn. Mat.*, **87**, L251(1990).
- 3) A. Kawamoto, T. Ishikawa, S. Yasuda, K. Takeya, K. Ishizaka, T. Iseki and K. Ohmori: *IEEE Trans. Magn.*, **35**, 3322(1999).
- 4) 久米道也: *BM News*, No23, 34(2001.3.31).
- 5) E.C. Stoner and E. P. Wohlfarth: *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **240**, 599(1948).
- 6) R. Coehoorn, D. B. de Mooij, J. P. W. B. Duchateau, and K. H. J. Buchow: *J. de Phys.*, **49**, C8-669(1988).
- 7) E. F. Kneller and R. Hawig: *IEEE Trans. Magn.*, **27**, 3588(1991).
- 8) R. Skomski and J. M. D. Coey: *Phys. Rev. B*, **48**, 15812(1993).
- 9) 例えば、広沢哲、金清裕和、三次敏夫: *粉末及び粉末冶金*, **52**, 182(2005).
- 10) J. Ding, P. G. McCormick, and R. Street: *J. Magn. Magn. Mat.*, **124**, 1(1993).
- 11) 佐川真人、浜野正昭、平林眞 編, 「永久磁石 - 材料科学と応用」(アグネ技術センター, 東京, 2007)
- 12) 山本智実、米山哲人: 日本金属学会秋季大会講演概要集, p.186(1994).
- 13) M.Katter, J.Wecker, and L.Schultz: *J.Appl.Phys.*, **75**,1032(1991).
- 14) H. Nakamura, S. Sugimoto, T. Tanaka, M. Okada and M. Homma: *J. Alloys and Comp.*, **222**, 13(1995).
- 15) A. Fukuno, C. Ishizaka and T. Yoneyama: *J. Appl. Phys.*, **70**, 6021(1991).
- 16) 岡本、今岡、伊東、入山: 日本電子材料技術協会第 31 回秋期講演大会講演概要集, 97(1994).
- 17) T. Yamamoto, T. Hidaka, T. Yoneyama, H. Nishio, and A. Fukuno: *Mat. Trans. Jpn. Inst. Met.*, **37**,1232(1996).

## 第5章 総括

### 5.1 総括

本論文は希土類-遷移金属系磁性体の硬質磁気特性の研究に関するものであり、以下について報告した。

第1章では、永久磁石の重要性及び、研究背景について述べた。

第2章では新規硬質磁性体の探索として希土類-Mn系の検討結果について報告した。

- (1)立方晶構造の  $R_6Mn_{23}$  強磁性化合物の結晶構造を異方性化することを試みたが、硬質磁気特性の発現は実現しなかった。
- (2) $R$ -Mn系合金に窒化処理を施すことで、磁化曲線は硬質磁性的となり、1 kOe を超える  $H_{cJ}$  が得られた。このとき元々存在していた  $R$ -Mn系化合物は分解し、窒化処理後は  $R$ -N系及び Mn-N系の化合物が生成する。
- (3) $R$ -N系、Mn-N系ともに硬質磁性相の報告はなく、高い  $H_{cJ}$  が得られたのは新規の硬質磁性相が生成したことによる可能性が高い。この磁性相は 50 kOe を超える高い異方性磁界、400 を超えるキュリー温度を持つ。

第3章では組織、組成制御による高特性化の研究として、Nd-Fe-B系金属間化合物磁石について研究した結果と、高性能化の指針を得るための解析法の改善について報告した。

- (1)Nd-Fe-B系焼結磁石においてCuの微量添加の効果を明らかにした。 $H_{cJ}$ の向上のみでなく、減磁曲線の角型や時効温度への影響を報告した。
- (2)焼結磁石における微量Cuの存在場所についてTEM観察を行った。Cuは  $N_2Fe_{14}B$  粒子間の2粒子界面に存在するが、 $Nd_2Fe_{14}B$  粒子内には存在しないこと、粒界3重点の中心部にはCuが存在しないことを明らかにした。
- (3)低  $O_2$  化、低Nd化及び微量Cu以外の添加元素の排除により  $B_r = 15.43$  kG、 $H_{cJ} = 8.57$  kOe、 $(BH)_{max} = 58.5$  MGOe の高い磁気特性を実現した。
- (4)硬質磁性体の磁区観察を Kerr 効果顕微鏡で行う場合に、磁気コントラストを強調する方法を提案した。またその方法に基づき、Nd-Fe-B系焼結磁石の磁区観察を行った。
- (5)異方性ボンド磁石用磁粉の簡便な作製法として、Ndリッチ相の添加量による溶湯急冷法のc軸配向を検討した。一定の条件で、急冷薄帯内部全てにわたってc軸が配向した試料を得ることに成功した。

第4章では「交換スプリング磁石」という新しい理論に基づく高性能磁石の研究としてSm-Fe-N系交換スプリング磁石の作製について報告した。

- (1)HDDR現象を利用することで、FeリッチなSm-Fe系合金の急冷薄帯で  $Sm_2Fe_{17}N_{x+}$ -Fe交換スプリング磁石の作製に成功した。
- (2)Zr添加Sm-Fe系急冷薄帯にAr中熱処理と「窒化」処理を行うことで、準安定の  $TbCu_7$ 型結晶構造の  $SmFe_7N_x$ 相と  $-Fe$ 相からなる交換スプリング磁石の作製に成功した。この磁粉は市販の磁粉を上回る磁気特性を示した。

(3)(2)で得られた磁石粉を用いたボンド磁石を作製し、量産品として広く使用されている Nd-Fe-B 系(MQPB)磁石粉を用いたボンド磁石と比較した。その結果、耐食性等で Nd-Fe-B 系ボンド磁石を上回る特性を示すことが知られた。

## 5.2 今後の課題

硬質磁性体は永久磁石として今後も大きな需要が期待される。そこには、根強い高特性化の要求がある。それに応えるには、今回検討した 3 つの手法、それぞれで検討を継続する必要がある。

新磁石としての新規硬質磁性体の探索は、従来の経験に基づくトライ＆エラーだけでなく、最新のシミュレーション技術に基づいた検討も必要と考える。今回見出された硬質磁性相についてもその組成、結晶構造、飽和磁化等の基本物性の確認が必要である。

現在、市販されている磁石に関しては、これまでに種々の検討が行われているものの、磁気特性改善の余地は残されている。現状の改良には基本に立ち戻った地道な検討が必要である。市場要求としての低コスト化にも工法を含めた検討が求められている。低コスト化のみでなく、新工法の適用による高特性化の可能性も追求する必要がある。また、磁気特性改善の指針を得るための解析・評価手法に関してもシミュレーションを含め、新たな進歩が望まれる。

新理論適用による磁石化については、シミュレーションの精度向上、新工法の探索を含めた総合的な検討が必要である。

## 謝辞

最初に、本研究の指導教官であり、恩師でもある山崎二郎教授、並びに本田崇准教授、竹澤昌晃准教授のご指導、ご鞭撻に感謝いたします。

また、学位取得の機会を与えてくださったTDK株式会社磁性製品ビジネスグループの技術部長である矢島弘一博士、上司であり、磁石研究の先達である同社同ビジネスグループの素材開発一課課長の石坂力博士、学生時代からの良き研究ライバルであり、友人でもあり同社勤務の山本智実氏、そのほか、学位取得を勧めていただいた全ての皆様に深謝いたします。

最後に、以前から学位取得を強く勧めてくれた両親と、研究・仕事に対する良き理解者である我が妻、誠子に感謝いたします。