

Graduate School of Advanced Science and Engineering
Waseda University

博士論文概要

Doctoral Thesis Synopsis

論文題目

Thesis Theme

Development of Liquid Phase Sintering Technique
with Sm-based Alloy Binder for $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$
Permanent Magnets

Sm 基合金を使用した液相焼結による
 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 永久磁石作製方法の開発

申請者
(Applicant Name)

| | |
|-------|---------|
| Kohei | OTOGAWA |
| 乙川 | 光平 |

Department of Advanced Science and Engineering,
Research on Life Science and Medical Bioscience

November, 2017

近年環境への配慮からハイブリットカーや電気自動車が台頭してきている。これらの次世代型自動車は動力源として IPM モーターが使用されている。IPM モーターは使用する磁石の最大エネルギー積が大きい程作動効率が良くなる。現時点で最も高い最大エネルギー積を持つ磁石は Nd-Fe-B 焼結磁石であるが、通常は自動車モーターの作動温度域である 180~200℃ の高温域において保磁力が急激に低下してしまうため、最大エネルギー積も低下してしまう。そのため、Dy を添加することで保磁力を向上させた高温耐性型 Nd-Fe-B 焼結磁石が自動車モーター用磁石として使用されている。しかしながら、重希土類元素である Dy は地殻存在量が少なく、特定国に偏在しており、安定供給が見込まれないため Dy を使用せずとも高温耐性を示す焼結磁石の開発が求められている。

その有力な候補として $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ が挙げられる。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ は高い飽和磁化と異方性磁界を持つことに加えて、キュリー温度が 450℃ と Nd-Fe-B よりも 100℃ 以上高温であり、最大エネルギー積の理論最大値の約 6 割しか達成できないとしても 180℃ 付近において Dy 添加 Nd-Fe-B 焼結磁石よりも高い最大エネルギー積を持つことが出来る。

しかしながら $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ は焼結が困難であることから焼結磁石の実用化には至っていない。焼結を困難にしている原因は 2 つ挙げられる。一つが不可逆的な熱分解である。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ は約 620℃ 以上で α -Fe と SmN に熱分解され磁石特性を失ってしまう。二つ目が熱分解温度以下での焼結においても引き起こされる急激な保磁力の低下である。これは粒子表面の酸化膜と $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 主相間の酸化還元反応によって α -Fe が表面に析出し、磁化反転核となることに起因すると解明されている。このように金属間化合物の焼結温度としては低温である 620℃ 以下での焼結の実現に加え、表面酸化膜による急激な保磁力の低下を克服しなければ理想的な $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 焼結磁石の作製は実現出来ない。

そこで本論文ではこれらの焼結困難性を克服するために、低融点 Sm 基共晶合金を焼結バインダーとして用いた液相焼結による $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 焼結磁石作製方法を開発することを目的とした。熱分解温度以下で溶解する合金を使用すれば低温での焼結時に液相が存在することで毛管力による粒子の再配列や主相の溶解-再析出による粒子の形状緩和により磁性相の緻密化が促進される。また、Sm は還元力が強いため、表面酸化膜を除去することで保磁力低下を克服することにも期待できる。本研究によって焼結困難性の弱点を克服した $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 焼結磁石作製の道が拓かれ、Dy フリー高性能磁石開発の更なる発展が期待される。

本論文は全 5 章から構成されている。1 章は序論、2 章はバインダーとして使用する低融点 Sm 基共晶合金の探索、3 章は作製した合金をバインダーとした $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 焼結磁石の作製とその磁気特性の測定、4 章は焼結プロセスの改良についてそれぞれ述べ、5 章で総括と今後の展望を述べる。各章の概要は以下の通りである。

第 1 章では序論として磁石開発に関連する技術用語の定義や希土類磁石材料の先行研究を概説する。

第 2 章では低融点 Sm 基共晶合金の探索結果について述べる。焼結進行度の観点から合金の融点と焼結温度には差があることが望ましいため、500℃以下の融点を示す合金の作製を目標とした。Sm の 2 元系共晶合金で最も低い共晶点を示すのは Sm-Cu の 555℃であり目標温度には達しないため、3 元系または 4 元系の合金とすることで低融点化を試みた。Sm 以外には Fe, Cu, Al を構成元素の候補とした。Sm-Fe の共晶点は 720℃であるが、Fe は $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の主構成元素であるため液相焼結に不可欠な濡れ性の向上に期待できる。先述したように Cu は Sm の 2 元系共晶合金で最も低い共晶点を示す。また、Cu と Al は Nd-Fe-B 磁石においてキュリー点を向上させるなど磁気特性を向上させる効果がある。加えていずれの元素も地殻存在量が豊富であり安定した供給が見込めることも候補とした理由の一つとなっている。まず、適当な組成比で混合した原料をアーク溶解法によって合金化し、DSC による熱分析と EDX を備えた FE-SEM による金属組織観察を行い、得られた結果を基に合金組成の最適化を行った。3 元系の Sm-Fe-Cu, Sm-Cu-Al 合金において 2 元系の Sm-Cu 共晶合金よりも低融点化が確認されたが目標とする 500℃以下は達成しなかった。一方 4 元系の Sm-Fe-Cu-Al 合金において Sm:Fe:Cu:Al=63:5:22:10 の組成比の合金が 495℃の融点を示し目標とする融点を達成した。この Sm-Fe-Cu-Al 合金の金属組織観察を行ったところ、SmCu 相と Cu 相から成る共晶組織となっておりそれぞれの相に Al と Fe の固溶が確認された。この Al と Fe の固溶によりギブズ自由エネルギーが低下したため合金が低融点化していることが明らかとなった。

第 3 章では Sm-Fe-Cu-Al 合金をバインダーとした $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 焼結磁石を作製し、その焼結体の磁気特性評価を行うことでバインダー添加が焼結体の磁気特性に与える影響について述べる。Sm-Fe-Cu-Al 合金を粉碎し、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粉末との混合粉末を作製して焼結させるが、Sm 基合金は非常に酸化しやすく、大気雰囲気ではこれらの操作を行うと発火する危険性もあることから、酸素濃度を 0.1ppm 以下に制御した Ar 雰囲気グローブボックス内で粉碎と混合を一貫して行えるシステムを構築した。まず Sm-Fe-Cu-Al インゴットをハンドグラインダーで削り粗粉末を得た。その粗粉末をアセトニトリルを溶媒として湿式ボールミルで粉碎し、7 μm の微粉末を得た。Sm-Fu-Cu-Al 微粉末と市販の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粉末(3 μm)を乾式ボールミルによって混合し、Sm-Fe-Cu-Al バインダーが 20wt%含まれた混合粉末を作製した。バインダー添加の有無が焼結体の磁気特性に与える影響を比較するために同条件で乾式ボールミルを行った $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ のみの粉末も準備した。混合粉末を FE-SEM で観察したところ、Sm-Fe-Cu-Al が均一に分散していることが確認された。また、無添加 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粉末とバインダー添加 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粉末の減磁曲線を測定したところ、両者の保磁力は 12kOe で同じ値であり、磁化はバインダ

一添加 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粉末が 20%低い値となっていた。20%の低下はバインダー添加割合に一致するため、混合段階では Sm-Fe-Cu-Al 合金は $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の磁気特性に影響を与えていないことが確認された。これらの粉末を超硬合金ダイス($\phi 6$)に詰め 1.2GPa の圧力を掛けながら通電焼結法により昇温速度 $40^\circ\text{C}/\text{min}$ 、保持時間 5 分として $300\sim 650^\circ\text{C}$ の焼結温度範囲で焼結し、それぞれの減磁曲線を測定した。まず、飽和磁化はバインダー添加焼結体が常に 20%低い値を示しており、焼結前粉末と同じであることから、焼結しても磁化に悪影響を与えないことが明らかとなった。一方、過去の報告と同じように無添加焼結体の保磁力は焼結温度の上昇に伴い急激に低下していたが、バインダー添加焼結体では広い焼結温度範囲で原料粉末の保磁力を維持しており、 Sm-Fe-Cu-Al 合金は保磁力低下抑制効果を持つことが明らかとなった。XRD により α -Fe 強度を測定したところ、焼結に伴う α -Fe の析出がバインダーを添加することによって抑制されており、この効果によって保磁力低下が抑制されていたことが明らかとなった。

第 4 章では第 3 章で作製した焼結体における $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 表面と Sm-Fe-Cu-Al との界面反応を解明し、得られた知見を基に Sm-Fe-Cu-Al をバインダーとして用いた $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 焼結体作製方法の改良を試みた結果を述べる。第 3 章で作製したバインダー添加 550°C 焼結体を TEM で観察したところ、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ と Sm-Fe-Cu-Al は直接接合しており、界面に酸化膜層は確認されなかった。このことから Sm-Fe-Cu-Al には $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 表面の酸化膜を除去する効果があり、それによって α -Fe の析出が抑制されていたことが明らかとなった。しかし、一部の Sm-Fe-Cu-Al 合金が融解していなかったことが確認され、EDX による局所的元素分析結果から合金が炭化・窒化していることが明らかとなった。この炭化・窒化は湿式ボールミルによる合金粉碎時に使用したアセトニトリルに起因していた。そこで、炭化・窒化していない Sm-Fe-Cu-Al バインダーが磁気特性に与える影響を明らかとするために Sm-Fe-Cu-Al をスパッタによって $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 表面に薄くコーティングした粉末を用いて焼結体を作製した。湿式ボールミルで粉碎した Sm-Fe-Cu-Al を使用した焼結体と比べてスパッタコーティングした粉末の焼結体では合金層 1nm 当たりがもたらす保磁力回復量が 3 倍大きいことが明らかとなった。そのため、炭化・窒化していない Sm-Fe-Cu-Al バインダーの添加量を増やすことができれば原料粉末よりも保磁力を向上させることに期待ができる。また、 Sm-Fe-Cu-Al 合金液相の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 固相への濡れ性は良好であることも確認され、十分な量の液相が存在すれば緻密化の促進にも期待できることが明らかとなった。

以上の結果から炭化・窒化させずに Sm-Fe-Cu-Al を適量混合させた $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 焼結磁石の作製手法が開発されれば、保磁力の向上と緻密化の促進が同時に達成される可能性が示唆された。

第 5 章では本論文の総括と展望を述べる。本研究をもとにした粉末冶金技術により、現状の Nd-Fe-B 磁石を凌駕する $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 焼結磁石の作製が期待される。

早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

(List of research achievements for application of doctorate (Dr. of Engineering), Waseda University)

乙川 光平

印

(As of March, 2018)

| 種 類 別 (By Type) | 題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者 (申請者含む) (theme, journal name, date & year of publication, name of authors inc. yourself) |
|--------------------|---|
| 論文 ○ | <p><u>Kohei Otogawa</u>, Kenta Takagi, Toru Asahi, “Consolidation of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ magnets with Sm-based eutectic alloy binder”, <i>Journal of Alloys and Compounds</i>, 746C, 19-26 (2018)</p> |
| ○ | <p>Kohei Otogawa, Toru Asahi, Miho Jinno, Wataru Yamaguchi, Kenta Takagi, Hansang Kwon, “Coercivity Recovery Effect of Sm-Fe-Cu-Al alloy on $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ magnet”, <i>Journal of the Korean Physical Society</i>, in press</p> |
| 講演 | <p>・国際学会, ポスター発表 <u>Kohei Otogawa</u>, Masahito Tanaka, Hiroshi Ogawa, Hiromi Kashiwaya, Hiroyuki Toyokawa, Kenta Takagi, Kimihiro Ozaki, Toru Asahi, “Development of magnetic domain observation technique for Sm-Fe-N sintered magnet with photo-emission electron microscope”, REPM2016, Darmstadt, Germany, August 2016</p> |
| 講演 | <p>・国内学会, 口頭発表 乙川光平, 高木健太, 朝日透, 「Sm 基共晶合金をバインダーとした $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 磁粉の焼結」, 粉体粉末冶金協会平成 29 年度秋季大会, 京都, 2017 年 11 月</p> <p>乙川光平, 田中真人, 小川博嗣, 柏谷裕美, 豊川弘之, 高木健太, 尾崎公洋, 朝日透, 「MCD-PEEM による Sm-Fe-N 焼結磁石の磁区観測手法の開発」, 粉体粉末冶金協会平成 28 年度春季大会, 京都, 2016 年 5 月</p> |
| その他 | <p>(論文) <u>Kohei Otogawa</u>, Kazuhiko Ishikawa, Motoo Shiro, Toru Asahi, “Crystal structure of (S)-4-carbamoyl-4-(1,3-dioxoisindolin-2-yl)butanoic acid”, <i>Acta Crystallographica Section E</i>, 71, 107-109 (2015)</p> |

早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

(List of research achievements for application of doctorate (Dr. of Engineering), Waseda University)

| 種 類 別 By Type | 題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）(theme, journal name, date & year of publication, name of authors inc. yourself) |
|------------------|--|
| その他 | <p>(国際学会, ポスター発表)</p> <p><u>Kohei Otogawa</u>, Miri Nakamura, Yoshiyuki Ogino, Kazuhiko Ishikawa, Togo Shimosawa, Masahito Tanaka, Hideko Koshima, Motoo Shiro, Toru Asahi, “verifying dehydration of hydrolysis compound of thalidomide”, pacifichem2015, Hawaii, USA, December 2015</p> <p><u>Kohei Otogawa</u>, Yoshiyuki Ogino, Kazuhiko Ishikawa, Masahito Tanaka, Motoo Shiro, Tetsuya Osaka, Toru Asahi, “Structural and Thermal Analysis of Hydrolysis Compound of Thalidomide”, IUCr2014, Montreal, Canada, August 2014</p> |
| その他 | <p>(国際会議, ポスター発表)</p> <p><u>Kohei Otogawa</u>, Tetsuo Shibata, Toru Asahi, “Solvent Free Thermally Induced Racemization of Thalidomide and Dehydration of Hydrolysis Compound of Thalidomide”, Chirality2014, Prague, Czech, July 2014</p> <p><u>Kohei Otogawa</u>, Yoshiyuki Ogino, Kazuhiko Ishikawa, Masahito Tanaka, Tetsuya Osaka, Toru Asahi, “Crystal structure of first hydrolytic product of thalidomide”, 4th NIMS/MANA-WASEDA international symposium, Ibaraki, Japan, March 2013</p> |
| その他 | <p>(国内会議, ポスター発表)</p> <p><u>乙川光平</u>, 荻野禎之, 石川和彦, 田中真人, 城始勇, 逢坂哲禰, 朝日透, 「サリドマイド加水分解産物の単結晶 X 線構造解析」, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川, 2014 年 3 月</p> <p><u>乙川光平</u>, 荻野禎之, 石川和彦, 田中真人, 城始勇, 逢坂哲禰, 朝日透, 「Thalidomide 加水分解産物の単結晶 X 線構造解析」, 第 3 回 CSJ 化学フェスタ 2013, 東京, 2013 年 10 月</p> <p><u>乙川光平</u>, 荻野禎之, 石川和彦, 田中真人, 逢坂哲禰, 朝日透, 「Thalidomide 加水分解産物 α-2-(Carboxybenzamido)-glutamine の結晶構造解析」, 日本薬学会第 133 年会, 神奈川, 2013 年 3 月</p> <p><u>乙川光平</u>, 荻野禎之, 石川和彦, 田中真人, 逢坂哲禰, 朝日透, 「Crystal structure of α-2-(Carboxybenzamido)-glutamine, a hydrolytic product of thalidomide」, The 4th symposium on chiral science and technology, 東京, 2013 年 3 月</p> |