

博士論文審査報告書

論文題目

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

Kohei	OTOGAWA
乙川	光平

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

2018年4月

2018年2月22日に公聴会を開催し、論文内容の説明と質疑応答が行われた。以下にその概要を記載し、審査報告とする。

1. 論文内容

学位申請者は学位論文の構成に従って、全5章の内容を説明した。

第1章では学位論文の概要を述べた。近年自動車モータ用磁石として高温耐性を持たせるためにジスプロシウム(Dy)が添加されたNd-Fe-B焼結磁石が使用されている。しかしながら、Dyは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。その候補として $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ が挙げられる。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実用化には至っていない。そのため本研究は低融点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 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 焼結磁石作製方法の開発を目的としていることを説明した。

第2章では焼結バインダーとして使用する低融点Sm基共晶合金の探索結果について述べた。焼結温度に許容性を持たせるために500℃以下の融点を示す合金の作製を目標とすることを説明した。2元系のSm基共晶合金で最も低い共晶点を示すのはSm-Cuの555℃であることから、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-Cuの共晶組織にFeまたはAlが固溶することにより低融点化することが確認され、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することを明らかにした。

第3章では開発した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た。まずSm-Fe-Cu-Alインゴットをアセトニトリル(CH_3CN)を溶媒として湿式ボールミルで粉碎し微粉末を得た。そのSm-Fe-Cu-Al微粉末と市販の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粉末を乾式ボールミルにより混合し、Sm-Fe-Cu-Alバインダーが20wt%含まれた混合粉末を作製した。このバインダー添加粉末および無添加粉末を通電焼結法により焼結した。まず、焼結体の飽和磁化は無添加焼結体よりもバインダー添加焼結体の方が20%低い値を示しており、バインダーの混合割合と同じであることから、焼結することで $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 相の磁化に悪影響を与えないことが確認された。一方、過去の報告と同様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いたため、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による α -Fe強度測定により、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いることが明らかとなり、この α -Fe析出抑制によって保磁力低下が抑制されていると考察した。

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た。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 $\alpha\text{-Fe}$ の析出が抑制されていると考察した。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砕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 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 表面に直接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砕した 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 バインダーを十分量用いることで高保磁力な焼結体を作製するために必要なバインダー添加量を減らすことが可能であるとの考えを示した。

第 5 章では本論文の総括と将来展望を述べた。本研究をもとにして Sm-Fe-Cu-Al の効果を最大限に発揮させる粉末冶金技術が開発されることにより、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と述べた。

2. 質疑応答（抜粋）

1) バインダー添加焼結体の保磁力が維持された原因として粒界層が厚いことを仮説として挙げているが、 $\alpha\text{-Fe}$ の析出量は関係なかったのかという質問に対し、まず主な原因は $\alpha\text{-Fe}$ の析出が抑制されたことだと考えていると述べた。しかし、 $\alpha\text{-Fe}$ の析出抑制だけでは説明できない現象が見受けられ、それ以外の原因が存在していると推測されることを説明した。そのもう一つの原因の仮説として粒界層の厚さを提案していると回答した。

2) バインダー合金の添加量がボールミルしたバインダーを添加した焼結体 (20wt%) とスパッタコートした粉末の焼結体 (3.4wt%) では異なっているため、同じ条件での比較となっていないが、添加量を等しくして実験することは出来なかったのかという問いに対し、合金の炭化、窒化を確実に防いで添加する方法としてスパッタによるコーティングを選択したが、スパッタでは添加効率が非常に悪く、1 週間かけてようやく 3.4wt% の添加量となることを説明した。そのため、炭化、窒化をさせずにバインダーをより効率的に添加出来る方法を開発することが今後の課題であると回答した。

3) 過去に報告された亜鉛 (Zn) をバインダーとした $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 焼結磁石では飽和磁化の低下割合がバインダー添加割合よりも大きく、過剰に低下してしまっているが、今回の Sm 基合金バインダーでは飽和磁化の過剰な低下が見られず、優れた特徴の一つとなっている。その違いの原因は何であるのかと

いう質問に対し、まず過去に報告されている Zn を添加した焼結体で飽和磁化が低下する原因を説明した。一部の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 相は Zn と反応し、非磁性相へと変化してしまう。その結果、強磁性相の体積分率が減るため過剰に飽和磁化が低下していると述べた。一方、Sm 基合金バインダーは適切に $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 相を溶解・再析出しており、副生成物が形成されていないために飽和磁化が過剰に低下していないと推測されると回答した。

4)今回使用した Sm 基合金は非磁性ではなく、弱い磁化(3~4emu/g 程)を持つ強磁性を示している。この程度の磁化ならば $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粒子間の交換結合を切断し保磁力を向上させることができると考えられているのかとの問いに対し過去の報告内容の説明を交えて回答した。過去の報告で、今回使用した合金の磁化よりもはるかに大きな磁化を持つ強磁性体または非磁性体が粒界に存在する場合の二つの条件でシミュレーションを行った例があることをまず述べた。この報告において粒界層が非磁性だと磁性粒子間の交換結合が切断され、保磁力が向上すると述べられているが、非常に弱い磁化を持った粒界層が保磁力に与える影響について研究した報告はないことを説明した。しかしながら、この Sm 基合金が示す磁化は $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 等の永久磁石材料の飽和磁化が 150emu/g 程度であることと比較すると非常に小さな値であることから、仮に保磁力を低下させるように働くとしても、その効果は非常に小さいと予想されると回答した。

以上の研究内容に関する説明と質疑応答を踏まえて、申請者は本研究の意義と目的を理解し、当該学問領域における学識と考察力を備えていると判断した。本研究の成果は、Dy フリー高性能磁石の開発に貢献していると評価でき、主査及び副査は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。

2018年3月

審査員

主査 早稲田大学教授 博士（理学）早稲田大学 朝日透

副査 早稲田大学教授 博士（理学）東京大学 勝藤拓郎

産業技術総合研究所 博士（工学）東北大学 高木健太

釜慶大学教授 博士（工学）東北大学 Kwon Hansang