



先端磁性材料

真島一彦*, 井藤幹夫**, 勝山 茂***, 永井 宏****

Advanced Magnetic Materials

Key Words : mechanical grinding, nitriding, coercivity single magnetic domain size, nano-structure

1. 緒 言

永久磁石材料の開発に携わる研究者の大きな



*Kazuhiko MAJIMA
1941年11月6日生
昭和46年大阪大学大学院工学研究科冶金学科修士課程修了
現在, 大阪大学大学院工学研究科, マテリアル応用工学専攻, 助教授, 工博, 粉体物性工学, 磁性材料学
TEL 06-879-7507



**Mikio ITO
1969年1月26日生
平成9年大阪大学大学院工学研究科博士後期課程材料物性工学専攻修了
現在, 大阪大学大学院工学研究科, マテリアル応用工学専攻, 助手, 工学博士, 粉体物性工学, 磁性材料学
TEL 06-879-7506



**Shigeru KATSUYAMA
1960年10月9日生
平成2年京都大学大学院理学研究科博士後期課程化学専攻修了
現在, 大阪大学大学院工学研究科, マテリアル応用工学専攻, 助手, 理博, 粉体物性工学, 無機固体化学
TEL 06-879-7507



****Hiroshi NAGAI
1940年5月5日生
昭和44年大阪大学大学院工学研究科博士課程修了
現在, 大阪大学大学院工学研究科, マテリアル応用工学専攻, 教授, 工学博士, 粉末冶金学, 焼結材料学
TEL 06-879-7504

夢の一つに単磁区径以下の結晶粒にすることがあり, これぞ, 窮極の磁性強化法とも言われている. メカニカルアロイング法¹⁾(素粉末を使用する場合にはメカニカルアロイング(MA法), 合金粉末を使用する場合にはメカニカルグライディング(MG法)とに分けられている.)はこれを実現できる可能性を秘めている. 本稿では, 現在, 最強の永久磁石であるNdFeBより優れた磁気特性を有する可能性のある $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁性材料の作製を従来から採用されているMG法および筆者らが開発した新しいMG法によりそれぞれ行った場合の結果, ならびにナノ組織ゆえに可能性のある交換スプリング磁石および筆者らの最もホットな研究テーマである $(\text{NH}_3 + \text{H}_2)$ ガスによるナノ結晶および異方性を共に有する $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁性材料等, 主にハード磁性材料について述べるが, その他に, 近年, その需要が高まっている高周波に対応できるソフト磁性材料に関するMG法の有効性についても言及したい.

なお, 主として, 筆者らが行った結果²⁻¹⁴⁾をもとに解説するが, 代表的な他研究者の報告に関しても, 文献として記述しているので参考に供していただきたい.

2. 従来法: MG-結晶化-窒化処理による $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁性材料の作製

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ は1990年Coeyら¹⁵⁾により発見された窒化物である. 飽和磁気は15.7TとNdFeBの16Tに比較し, わずかに劣るものの, キュリー温度は749Kと高く, また異方性磁界

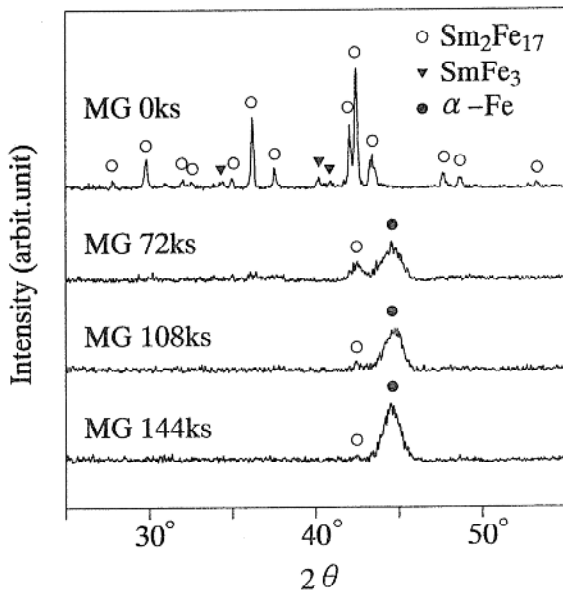


図1 MG 処理後のX線回折パターン

の大きさは260 Tときわめて高い値を示し、永久磁石材料として優れた性能を有していることが報告されている。単磁区径以下のナノ結晶から成る本系磁石粉末を得るにはまず $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金粉末に MG 処理を施し、図1に見られるように $\alpha\text{-Fe}$ と $\text{Sm}+\text{Fe}$ からなるアモルファスにすることが必要である。その後、結晶化熱処理を施すことにより、ナノ寸法から成る結晶相とし、続く窒化処理により、最適窒素量を含む $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ とする。上記のようにして得られた保磁力が2.5 Tの試料の組織は図2に示す通りであり、その結晶粒は単磁区径の270 nm¹⁶⁾ よりはるかに微細な30-50 nmから成り立っていることがわかる。上記のような作製過程で問題となるのは、酸素との親和力がきわめ



図2 72ksのMG後、結晶化および窒化処理を施した試料のTEM写真

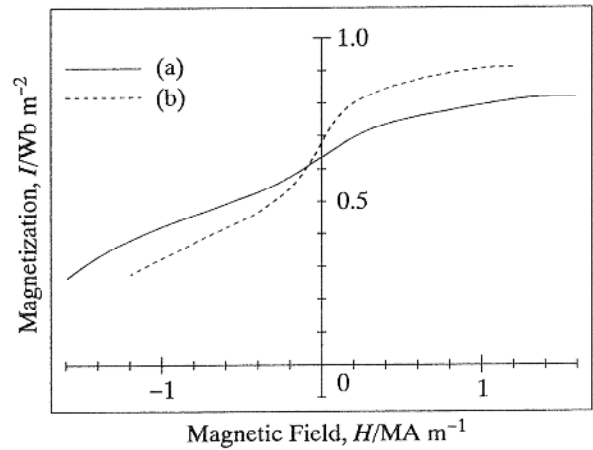


図3 (a)真空中および(b)Ar中で結晶化処理した試料の減磁曲線

て高い希土類元素のSmを含有することによる酸化である。特に、結晶化処理は比較的高温での1023 Kで行われるため、酸化を抑制するための処理が必要である。従来、結晶化処理はArガス中で行われていたが、筆者らが真空中での結晶化処理を行ったところ、試料中の酸素量は減少し、その磁気特性は図3に示すように、大きく改善されることが確かめられた。真空中における熱処理では、昇温過程に吸着ガスの脱離に関すると思われる真空度の低下が認められた。これらの結果から判断すると、真空中で結晶化熱処理を行うことは雰囲気中の酸素量を減少させるのは勿論のこと、粉末粒子表面に吸着する酸素をはじめとする、不純物ガスの除去に効果があったものと解される。しかしながら、真空中において結晶化を行い、その後窒化を施した試料においても、まだわずかに磁化の減少が認められた。上記の窒化試料の組織をTEMにより観察したところ、混粒組織から成ることが確かめられた。このような混粒組織、その他窒素の不均一性等の問題など、今後解決すべきことがまだまだ多く残されている。

3. 新しい方法：MG-直接窒化による $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁性材料の作製

上記のような従来法¹⁷⁻¹⁹⁾ではMG、結晶化および窒化の3過程を要するが、筆者らは(1)窒化雰囲気中でMG処理を施し、それだけで $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 試料が得られないか、(2)MG処理後、

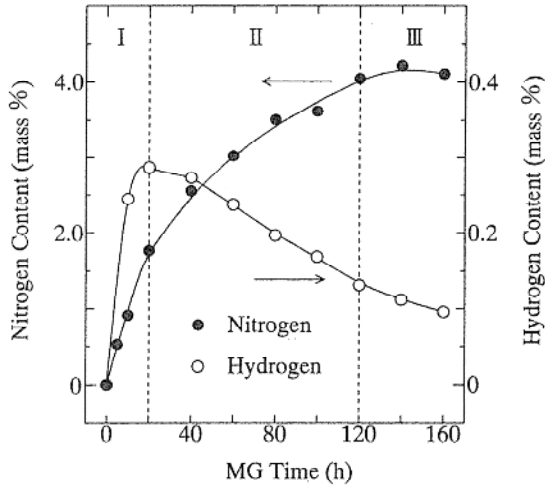


図4 NH₃中でMG処理した試料中に含有される、窒素および水素量

直接窒化を施すことにより 1023 Kで行う結晶化熱処理を省略できないか、等についても検討している。

図4にはNH₃中でのMG処理を行い、MG時間と窒素含有量との関係を示す。この結果によると、約90hのMGでSm₂Fe₁₇N₃粉末が得られることがわかるが、その試料ではほとんど保磁力が認められないことが確かめられた。これに対し、MG時間を5-40hとし、その後、窒化処理を施したものでは、非常に良好な磁気特性を呈することが確かめられた。結果の一例を示すと図5となり、(BH)_{max}は160kJ/m³である。現在、使用するボール径を変化させることにより、190kJ/m³に達するものが得られるようになっている。従来、メルトスピニング、

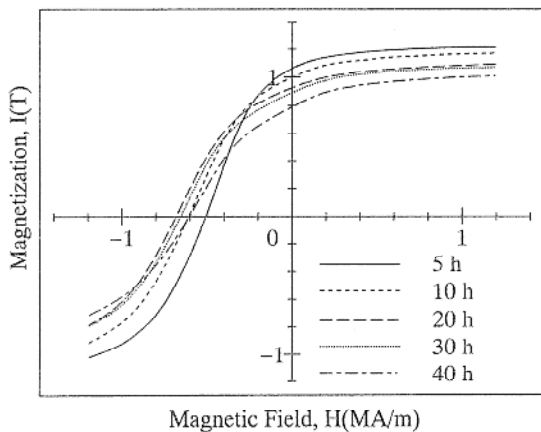


図5 NH₃中、5～40時間のMG後窒化処理を施した試料の減磁曲線

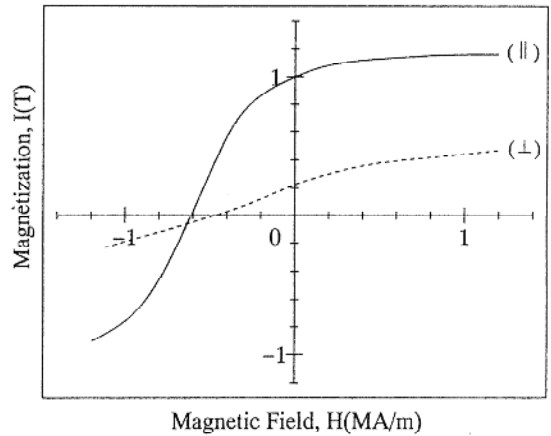


図6 配向方向に平行および垂直方向な方向で測定した減磁曲線

MAあるいはMG法等により得られるナノサイズ結晶では等方性のものしか得られず、これが大きな問題であったが、筆者らが開発した本法では、図6から明らかなように、異方性を有するものが得られることが確かめられた。従って、今後の検討により、さらに特性の向上を図れる可能性がある。

4. 交換スプリング磁石

ソフト磁性材料とハード磁性材料とのコンポジット磁石、それが交換スプリング磁石である。ソフト磁性相とハード磁性相が共存しても、両相間に結合がなければ、ソフト磁性相は外部磁界により容易に磁化反転し、減磁曲線の第2象限で2段カーブとなる。これに比し、交換スプリング磁石では、両相間に強い交換相互作用が働く。その結果、ソフト磁性相はまわりに存在するハード磁性相の影響を受け、減磁曲線の第2象限においても、容易に磁化反転せず、ソフト相とハード相とが一体となり、全体としてハード磁性相単相のような挙動を示す。この交換相互作用の効果を十分に働かせるため、最も重要なことは如何にして結晶粒を微細化するかである。これに対しても、メカニカルアロイング法が威力を発揮する。

交換スプリング磁石を最初に開発したのはフィリップ社のCoehoonら²⁰⁾のグループである。彼らは通常の焼結NdFeB系磁石の組成より希土類元素の濃度を低くしたNd₄Fe₈₀B₂₀をメル

トスピニング法により非晶質とした後、943Kで1.8ks熱処理することによりリボン状に交換スプリング磁石を得ている。その後、広沢ら²¹⁾は、これに各種元素を添加し、特性の向上を図っている。

筆者らは交換スプリング磁石の作製に対しても、MA法の有効性を検討している。-100メッシュのNd₁₆Fe₇₈B₆合金粉末とFe₃B合金とから成るNdが4.0-7.0at%の混合粉末にAr中でのMA処理を施した後、893Kで結晶化を行い、交換スプリング磁石としての特性を評価した結果、Ndが5.0の試料で2.8kOeの保磁力、144emu/gの飽和磁化が得られた。さらにNdが4.0-5.0の試料では、交換スプリング磁石に特有のリコイル現象が認められた。

Shenら²²⁾により報告されたメルトスピニング法による2.9kOeの保磁力、164emu/gの飽和磁化には及ばないものの、交換スプリング磁石の作製にもMA法が有効であることが確かめられた。なお、試料の溶解を必要とするメルトスピニング法では作製出来ないようなソフト相とハード相との組み合わせの交換スプリング磁石の作製も可能であると思われるので、MA法はこの分野でも大きく発展するものと期待される。

5. NH₃+H₂混合ガスによるナノ組織および異方性を有するSm-Fe-T(Mn, Cr, V, Ti)-N磁石粉末の作製

筆者らは上記のようなMG処理以外に、NH₃+HN₂混合ガスによるナノ組織の発現に挑戦している。通常、Sm₂Fe₁₇粉末の窒化は主に、N₂ガスにより行われ、この場合の最大窒素量はSm₂Fe₁₇N_xのxが3である。これに対し、NH₃+H₂混合ガスにより窒化を行うと、H侵入による効果があり、xが3以上になることが知られている。Sm₂Fe₁₇N_xの場合にはxが3以上になると、その磁気特性は大きく低下するが、筆者らはこれにMnを添加したSm₂(Fe, Mn)₁₇N₅系ではxが5のSm₂(Fe, Mn)₁₇N₅試料でナノ組織、異方性を有し、且つ粗粉末(約50μm)のまま優れた磁気特性を呈する粉末が得られることを明らかにした。このような粗粉

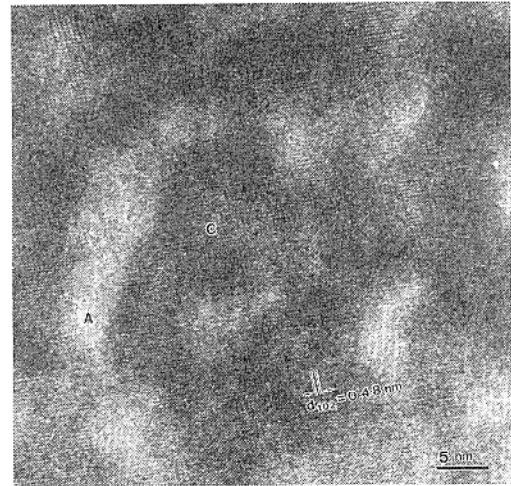


図7 (NH₃+H₂)混合ガス中で窒化処理したSm₂(Fe, Mn)₁₇N_x試料の高分解能TEM写真

末は圧縮成型が容易であり、実際製造上、大きな利点となる。なお、この場合の組織は図7に見られるようにCで示す主相のSm₂(Fe, Mn)₁₇N₃相のまわりをAで示すアモルファス相が取り囲んだセル状組織であり、永久磁性材料として理想的な様相を呈していることが確かめられた。添加元素としてはMn以外の各種の遷移元素も有効であることも明らかとなった。最強の磁気特性の発現を目指して、現在、最適条件の確立にあたっている。

6. MG法による高周波対応Mn-Znフェライトの作製

従来、ソフト磁性材料には、ひずみがない状態で、結晶粒を如何にして大きくするかが求められていたが、緒言のところでも述べたように、最近では、高周波領域での使用に耐えるべく、如何にして固有抵抗を高めるかが問題になっている。これに対しても、牧野ら²³⁾によるメカニカルアロイング法によるFe-(Hf, Ta)-O系粉末の作製に関する報告がなされている。彼らによると、メカニカルアロイングにより超微細結晶粒が生成し、その回りを酸化物が取り囲んだような構造が得られること、またそれにより電気抵抗が上昇し、高周波領域での使用に耐える、優れたソフト磁性材料が作製されると報告させている。

筆者らは、ソフト磁性材料として、メカニカ

ルアロイング法による超微細結晶粒を有する Mn-Zn フェライトの作製を試みている。

磁気ヘッド材として、Mn-Zn フェライトが使用されていることは周知の事実であるが、近年、記録密度を高めるべくヘッドの磁気ギャップとトラック幅を小さくすることが要求されている。現在、磁気ディスク用ヘッドではトラック幅は約 $7\ \mu\text{m}$ であり、ヘッドはディスクから約 $0.3\text{-}0.4\ \mu\text{m}$ という非常に狭い間隔を保ちながら浮上走行している。このため Mn-Zn フェライトには、非常に精密な機械加工が要求されている。これに応えるためには、如何にして、超微細結晶粒を有する Mn-Zn フェライトを作製するかが問題である。

Mn-Zn フェライト粉末に Ar 中での MA 処理を施したところ、ミリング時間が $144\ \text{ks}$ の試料では結晶粒が $10\text{-}15\ \text{nm}$ にまで微細になっていることが確かめられた。

このようにして得られた粉末に対して真空中でのホットプレス処理を施したところ、図 8 に示すように、結晶粒径が大きいものでも、 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下であることがわかる。また、焼結密度はほぼ理論密度に近いものであった。したがって、MA 処理された粉末を使用し、これにホットプレスを施す方法は、将来さらにその要求が厳しくなるであろうと予想される超微細結晶粒を有する Mn-Zn フェライトの作製に対処出来

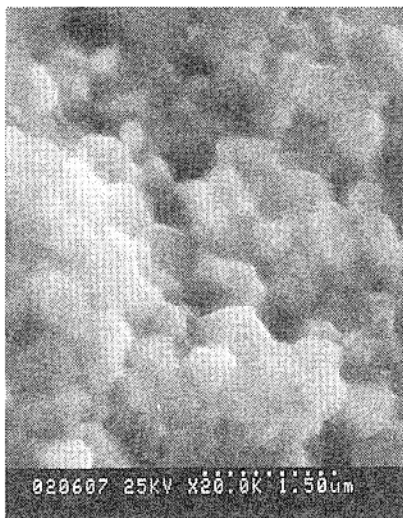


図 8 Ar 中での MG 処理後、真空中でホットプレスした Mn-Zn フェライトの SEM 写真

る一つの手段になり得るものと考えられる。

文 献

- 1) S. J. Benjamin : Materials Science Forum, 88, 90 Mechanical Alloying, Trans. Tech. Publications (1992) 1.
- 2) 真島一彦, 柳生宗一, 勝山 茂, 永井 宏: 日本金属学会誌, 57, 2, (1993)203.
- 3) K. Majima, N. Niimi, S. Katauyama and H. Nagai : Journal of Alloys and Compounds, 193, 2, (1993), 268.
- 4) 真島一彦, 小澤義則, 勝山 茂, 永井 宏: 日本金属学会誌, 58, 6, (1994)708.
- 5) 井藤幹夫, 真島一彦, 勝山 茂, 永井 宏: 日本金属学会誌, 59, 666 (1995).
- 6) 井藤幹夫, 真島一彦, 勝山 茂, 永井 宏: 日本金属学会誌, 59, 1172 (1995).
- 7) M. Ito, K. Majima, S. Katsuyam and H. Nagai : Mater. Trans. JIM. 37, 163 (1996)
- 8) 井藤幹夫, 真島一彦, 勝山 茂, 永井 宏: 日本金属学会誌, 60, 427 (1996).
- 9) 井藤幹夫, 真島一彦, 勝山 茂, 永井 宏: 日本金属学会誌, 60, 765 (1996).
- 10) M. Ito, K. Majima, S. Katsuyam and H. Nagai : Mater. Trans. JIM. 37, 1704 (1996).
- 11) 井藤幹夫, 真島一彦, 勝山 茂, 永井 宏: 日本金属学会誌, 61, 225 (1997).
- 12) M. Ito, K. Majima, S. Katsuyam and H. Nagai : Mater. Trans. JIM., 38, 142 (1997).
- 13) K. Majima, M. Ito, S. Katsuyam and H. Nagai : J. Appl. Phys., 81, 4530 (1997).
- 14) K. Majima, M. Ito, S. Katsuyama and H. Nagai : J. Appl. Phys., 81, 4536 (1997).
- 15) J. M. D. Coey and H. Sun : J. Magn. Magn. Mat., 87, 3, (1990)251.
- 16) K. Schnitzke, L. Schultz, J. Wecker and M. Katter : J. Appl. Phys. Lett., 57, 2853 (1990).

- 17) 五日市 剛, 細井宗孝, 伊賀輝典, 梅本美, 岡根 功: 粉体および粉末冶金, 38, 957 (1991).
- 18) 白幡浩幸, 村角 敬, 南雲道彦: 日本金属学会誌, 57, 1438 (1993).
- 19) J. Ding, P. G. McCormick, R. Street and P. A. I. Smith: 12th Int. Workshop on RE Magnets & Their Applications, Cambera, 428 (1992).
- 20) R. Coehoon, D. B. de Mooji, J. P. W. B. Duchateau and H. J. Buschow: Journal de Physique: 49, C8, 669 (1988).
- 21) 金清裕和, 広沢 哲: 日本応用磁気学会誌, 17, 185 (1993).
- 22) B. G. Shen, J. G. Zhang, K. Jun, L. Y. Yang, F. Wo, T. S. Ning, S. Q. Ji, J. G. Zhao, H. Q. Guo and W. S. Zhan: J. Magn. Magn. Mat., 89, 195 (1990).
- 23) 小嶋隆夫, 牧野彰宏: 粉体粉末冶金協会講演概要, 286 (1993).

