

整理番号	2021-J-009	報告者氏名	田村 卓也
------	------------	-------	-------

研究課題名

ヘテロ凝固核を用いた低希土類ポストネオジム磁石の創出

<代表研究者> 機関名：産業技術総合研究所 職名：研究チーム長 氏名：田村 卓也

<共同研究者> 機関名：産業技術総合研究所 職名：主任研究員 氏名：李 明軍

機関名：産業技術総合研究所 職名：リサーチアシスタント

氏名：後藤 真矢子

<研究内容・成果等の要約>

ハイブリッド車・電気自動車の普及及び販売台数激増の予測から、駆動用モーターに用いられる希土類磁石への需要が増加しており、現行ネオジム磁石を凌駕する磁石材料探索は非常に重要な研究課題となっている。そのような中で近年、薄膜材料ではあるが、 ThMn_{12} 構造を有する $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_{12}$ 薄膜が現行最強ネオジム磁石の最大エネルギー積(磁石の強さ)の1.3倍もの高度機能性を有する事が報告された。この磁石薄膜はバナジウム薄膜上にスパッタプロセスによりヘテロエピタキシャル成長させ作製している。そこで、本研究助成では SmFe_{12} 合金において液体急冷法を用い、ロール速度による出現相の変化、及び冷却速度推定を行う事により新しい磁石作製の手法を見出せるかの調査、及びバナジウム粉末を溶湯へ投入する手法を確立、ヘテロ凝固核として添加したバナジウムがどのような影響を与えるかを調査した。

その結果、各種ロール速度におけるXRD結果と計算冷却曲線より、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相及び $\alpha\text{-Fe}$ 相の臨界冷却速度は約 $5\times 10^6\sim 7\times 10^6\text{ }^\circ\text{C/s}$ であり、 SmFe_9 準安定相の臨界冷却速度は約 $1\times 10^7\text{ }^\circ\text{C/s}$ であることが判明した。この事は、 SmFe_{12} 合金における SmFe_9 準安定相の晶出領域を導き出す事ができた成果であり、今後の進展に対して非常に期待している。 SmFe_9 準安定相は窒化を行う事により、 ThMn_{12} 構造を有する $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_{12}$ 薄膜に匹敵する強力磁石になる事が知られているが、結晶の配向性制御が出来ないため、異方性磁石ではなく、等方性磁石となり特性が低下することから、 SmFe_9 準安定相が出現する冷却速度、 $\alpha\text{-Fe}$ 相が出現する冷却速度を推定する事は学術的に非常に重要である。

さらに、バナジウム粉末を添加した試料においては、 550°C 以上の熱処理により SmFe_9 相と $\alpha\text{-Fe}$ 相が混相となる試料が得られた。この試料は SmFe_9 準安定相と $\alpha\text{-Fe}$ 相がナノレベルで混相になっていると考えられることから、窒化を行う事によりナノコンポジット磁石としても働く予想され、今後の進展が期待される。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

口頭発表

- ・ 田村卓也：「難アモルファス化組成 Fe-7.7at%Sm 合金におけるアモルファス化及び冷却曲線の推定」：日本材料学会金属ガラス部門委員会・研究会：オンライン開催：2021/12/7.
- ・ 田村卓也：「磁性材料における鑄造技術の「見える化」」：テクノブリッジフェア in 中部：オンライン開催：2022/3/8.
- ・ 田村卓也：「磁性材料における鑄造技術の「見える化」」：社会実装フェア：メルパルク名古屋：2022/10/28.

誌上発表

- ・ 田村卓也：「溶解・凝固プロセスにおける雰囲気ガスの影響」：材料, **72** 3(2023) アクセプト済.
- ・ 田村卓也、後藤真矢子、渡辺義見、佐藤尚：「Fe-7.7mol%Sm 合金のアモルファス化に及ぼすロール速度の影響及び冷却曲線の推定」：論文作成中.

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

1. 目的

ハイブリッド車・電気自動車の普及及び販売台数激増の予測から、駆動用モーターに用いられる希土類磁石への需要が増加しており、現行ネオジム磁石を凌駕する磁石材料探索は非常に重要な研究課題となっている。そのような中で近年、薄膜材料ではあるが、 ThMn_{12} 構造を有する $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_{12}$ 薄膜が、現行最強ネオジム磁石の最大エネルギー積(磁石の強さ)の 1.3 倍もの高度機能性を有する事が報告された。しかし、この合金は非常に不安定な準安定相であることが知られており、粉末やバルク材を作製することには誰も成功しておらず、大胆な発想の転換と斬新なプロセス手法の創出によるブレークスルーが渴望されている。1%最大エネルギー積が増加するだけでモーターの出力も約 1%向上することが知られているので、この不安定な準安定相のバルク磁性材料を作製することが出来れば、非常に大きなブレークスルーとなり、地球温暖化の切り札と考えられている電気自動車普及にも貢献する事から工業的なインパクトは極めて大きい。 $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_{12}$ 合金を通常の合金作製方法にて作製すると、 $\alpha\text{-Fe}$ 相と $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相に分離してしまい、強力磁石とならないことが知られている。そこで本研究では、これまで構造用金属材料創製プロセスとして研究・構築されてきた『ヘテロ凝固理論』という全く新しい発想と超急冷技術を組み合わせることにより、 ThMn_{12} 構造を有する $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_{12}$ バルク合金を創出、磁石化することを目的とした。

2. 経過

薄膜技術作製法では、バナジウム薄膜上に 400°C にてスパッタプロセスによりヘテロエピタキシャル成長させ作製している。この薄膜プロセスのキー技術は、①スパッタプロセスによる基板温度が 400°C のバナジウム基板への超急冷プロセス、②バナジウム相からのヘテロエピタキシャル成長である。通常のスパッタ製膜プロセスにおける冷却速度は $10^7\sim 10^{10}\text{C/s}$ 程度であると考えられているので、上記キー技術をバルク合金作製法である「金属の凝固プロセス」に置き換えると、

【キー技術①】 $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_{12}$ 合金の超急冷技術によるアモルファス化、

【キー技術②】『ヘテロ凝固理論』によるヘテロ結晶核を用いた結晶成長技術

となる。言い換えれば、安定相が形成する前にヘテロ凝固により準安定相を強制的に形成させる技術である。

【キー技術①】に関しては、我々が 2018 年に開発した「ノズルからの溶湯射出量予測方法」によるノズルからの射出量予測をはじめ、20ms にてサンプリングした放射計温度・ノズル内圧・チャンバー内圧等 5 変数のロギングデータ、高速度カメラ 1 台、通常カメラ 2 台からの画像データを解析、更に完全制御化した液体超急冷装置を用いて、緻密なデータ駆動型プロセス開発を行う事により、これまで誰も成功していなかったアモルファス化に液体超急冷技術を用いて成功、計算冷却曲線より 400°C まで約 10^8C/s の冷却速度にて冷却できる事も証明している。しかし、ロール速度の変化による出現相の変化や冷却速度推定は行っていなかった。そこで、本研究助成ではロール速度による出現相の変化、及び冷却速度推定を行う事により新しい磁石作製の手法を見出す事とした。

また、【キー技術②】に関しては本研究助成では、バナジウム粉末を溶湯へ投入する手法を確立、ヘテロ凝固核として添加したバナジウムがどのような影響を与えるかを調査した。

3. 実験方法

①液体急冷法のロール速度が SmFe_{12} 合金の出現相に及ぼす影響

高周波溶解により作製した SmFe_{12} 合金を用いて液体急冷法により急冷薄帯を作製した。このとき、ロール速度の変化による影響を調査するため、ロール速度を $20\text{ m/s}\sim 100\text{ m/s}$ に設定し試料を作製した。これらの試料に対し X 線回折(XRD)法により結晶構造を同定、またロール速度毎の冷却曲線を算出した。

②ヘテロ凝固核理論に基づくバナジウム添加が SmFe_{12} 急冷薄帯試料に及ぼす影響

高周波溶解により作製した SmFe_{12} 合金にヘテロ凝固核としてバナジウムを添加、液体急冷することにより、急冷薄帯を作製した。比較材として母合金のみの急冷薄帯を作製、これらの試料に対し XRD 法により結晶構造を同定した。さらに、作製した急冷薄帯に対して温度および保持時間を変化させて熱処理を行った。これらの試料に対し XRD 法による結晶構造の同定や試料振動型磁力計による磁気特性の測定を行った。

4. 結果及び考察

① 液体急冷法のロール速度が SmFe_{12} 合金の出現相に及ぼす影響

ロール速度を 20, 40, 60, 80, 100m/s に変化させて作製した試料の XRD 結果より、ロール速度 60 m/s 以上で作製した試料では、ロール面、自由面共にアモルファス化していることが判明した。一方、ロール速度 40 m/s で作製した試料のロール面はアモルファス化していたが、自由面では準安定相である SmFe_9 結晶相のピークが確認された。また、ロール速度 20 m/s で作製した試料では、ロール面、自由面共に $\alpha\text{-Fe}$ 相と安定相である $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相と考えられる結晶相のピークが確認できた。これらの事からアモルファス化にはロール速度 60 m/s 以上のロール速度が必要であることが分かった。

SmFe_9 準安定相は窒化を行う事により、 ThMn_{12} 構造を有する $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_{12}$ 薄膜に匹敵する強力磁石になる事が知られているが、結晶の配向性制御が出来ないため、異方性磁石ではなく、等方性磁石となり特性が低下する事が知られており、また今回使用した SmFe_{12} 合金の組成では、 SmFe_9 準安定相と $\alpha\text{-Fe}$ 相がナノレベルで混相となるとナノコンポジット磁石としても働くことから、 SmFe_9 準安定相が出現する冷却速度、 $\alpha\text{-Fe}$ 相が出現する冷却速度を推定する事は学術的に非常に重要である。そこで、リボン厚と 1 次元非定常伝導熱式を差分法により計算する事で冷却曲線を算出した。冷却曲線の計算には 1200°C の純鉄の物性値、及びロール/溶湯間の熱伝達係数として $3.6 \times 10^9 \text{ J/m}^2\text{h}^\circ\text{C}$ を用いた。その結果、ロール速度の上昇に伴い、ロール面、自由面共に冷却速度が上昇する一方、急冷薄帯が銅ロールから剥離した後の温度がロール速度の上昇に伴い上昇する事が判明した。その結果、ロール速度 100 m/s の場合、ロールからの剥離後の温度は 450°C 以上となる事が判明した。また、各種ロール速度における XRD 結果と計算冷却曲線より、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相及び $\alpha\text{-Fe}$ 相の臨界冷却速度は約 $5 \times 10^6 \sim 7 \times 10^6 \text{ }^\circ\text{C/s}$ であり、 SmFe_9 準安定相の臨界冷却速度は約 $1 \times 10^7 \text{ }^\circ\text{C/s}$ であることが判明した。この事は、 SmFe_{12} 合金における SmFe_9 準安定相の晶出領域を導き出す事ができた成果であり、今後の進展に対して非常に期待している。

② ヘテロ凝固核理論に基づくバナジウム添加が SmFe_{12} 急冷薄帯試料に及ぼす影響

バナジウム粉末添加後の保持時間が 10s、ロール速度 80m/s で作製した試料の XRD 結果と母合金のみを同条件にて液体急冷した場合の XRD 結果を比較してみた所、バナジウムを添加した試料ではロール面、自由面共にアモルファス化していることが確認できたが、母合金のみの場合ではロール面のみがアモルファス化、自由面には SmFe_9 相と考えられる弱いピークが確認できた。また SmFe_9 相のピーク幅が広がったことから晶出した結晶相の粒径はかなり微細になっていると考えられる。

上記急冷薄帯に対し熱処理温度を変化させて 1h 熱処理した場合のバナジウム粉末添加試料 (図 1)、バナジウム粉末を添加しなかった試料 (図 2) の XRD 結果を比較した所、バナジウム粉末添加試料 (図 1) では、熱処理温度 400°C の試料において $\alpha\text{-Fe}$ 相のピーク位置にハローピークの頂点が位置しており、少量であるがアモルファス相が残存していることが確認できた。熱処理温度が 450°C 以上の試料においては $\alpha\text{-Fe}$ 相の強いピークが確認でき、 550°C 以上の試料においては SmFe_9 相と考えられる弱いピークも確認できた。これらの結果から SmFe_9 相は 550°C 以上の高温で析出するものと推測できる。次にバナジウム粉末を添加しなかった試料 (図 2) の場合、バナジウムを添加した場合と同様に、熱処理温度 450°C 以上の試料において $\alpha\text{-Fe}$ 相のピークが確認できた。しかし、全体的にピークが弱くピーク幅が広いことからバナジウム粉末を添加しなかった場合は析出する $\alpha\text{-Fe}$ 相は微細もしくは少量であり、バナジウムを添加した場合は析出する $\alpha\text{-Fe}$ 相は粗大もしくは多

量であることが考えられた。またバナジウム粉末を添加しなかった場合、熱処理温度の上昇に伴い α -Fe相のピーク幅が狭くなりピークが強くなったことから、熱処理温度の上昇に伴い α -Fe相の析出が徐々に進行していくものと考えられる。一方、バナジウムを添加した場合、熱処理温度 450 °C以上の試料において α -Fe相のピークの強さに差異は見られなかった。このことからバナジウムを添加した場合 α -Fe相の析出は急激に発生することが考えられる。

次に磁化曲線から得られた保磁力と各熱処理温度の関係を図3に示す。バナジウム粉末を添加した場合、400°Cから 500°Cにおいて保磁力が減少、500°Cから 550°Cにかけて急激に増加していることが分かる。結晶粒がナノスケールまで微細化されると保磁力はほぼ比例して減少する。このことから、 α -Fe相の析出が開始する 450~500°Cにおいては α -Feが微細であるため、保磁力が低くなったと考えられる。また、550°Cにおいて保磁力が急激に増加していることが分かる。これは550°Cで析出が開始した SmFe_9 相と急激に析出量が増加した α -Fe相が起因していると考えられる。母合金のみの場合、熱処理温度の上昇に伴い保磁力が徐々に増加していることが分かる。これはアモルファス相が残存し析出した α -Feが微細であるためだと考えられる。

バナジウム粉末を添加した試料において、550°C以上の熱処理により SmFe_9 相と α -Fe相が混合した試料が得られた。この SmFe_9 相を窒化することでナノコンポジット磁石の作製が可能であることが知られている。本実験で得られた試料に対し窒素雰囲気にて550°Cで熱処理を行うことで SmFe_9/α -Fe ナノコンポジット磁石の作製が可能であることが期待される。

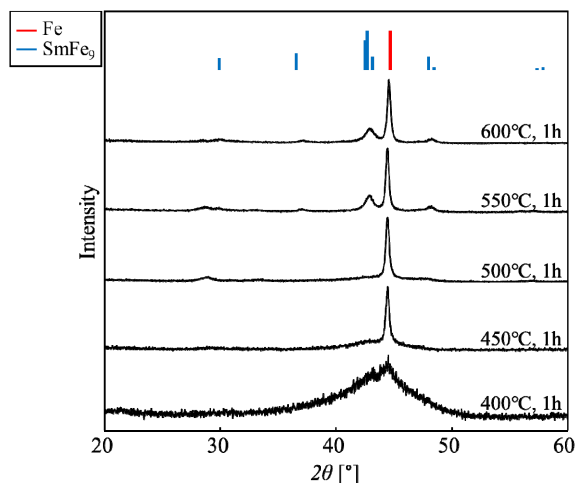


図1 バナジウム粉末添加試料における熱処理温度に対するXRD曲線の変化

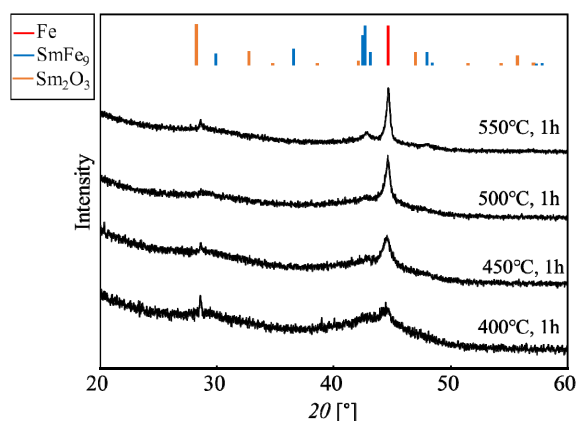


図2 バナジウム粉末未添加試料における熱処理温度に対するXRD曲線の変化

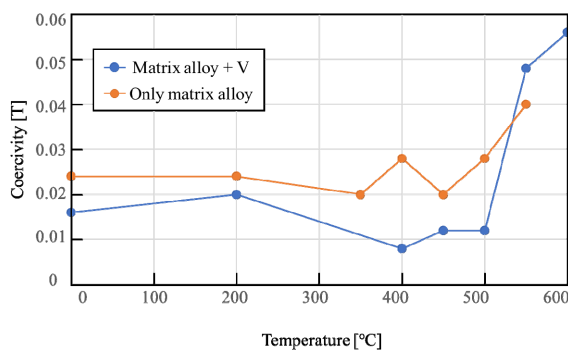


図3 保磁力と各熱処理温度の関係