

ThMn₁₂ 型 (Nd_{0.7}Zr_{0.3})-(Fe_{0.75}Co_{0.25})_{11.5}-Ti_{0.5}-N 粉における添加元素効果

佐久間紀次、鈴木俊治*、久野智子*、漆畑貴美子*、矢野正雄、加藤晃、真鍋明、小林久理眞*
(トヨタ自動車(株)、高効率モーター用磁性材料技術研究組合(MagHEM)、静岡理工科大*)

Elemental substitution effect on ThMn₁₂ phase stability of (Nd_{0.7}Zr_{0.3})-(Fe_{0.75}Co_{0.25})_{11.5}-Ti_{0.5}-N powder

N.Sakuma, S.Suzuki, T.Kuno, K.Urushibata, M.Yano, A.Kato, A.Manabe, K.Kobayashi

(Toyota Motor Corporation, Technology Research Association of Magnetic Materials for High-Efficiency Motors (MagHEM), *Shizuoka Institute of Science and Technology (SIST))

はじめに

ThMn₁₂ 型結晶構造を有する 1-12 系強磁性物質は高い飽和磁化(M_s)と異方性磁界(H_a)を有し、Nd₂Fe₁₄B の磁気特性を超える可能性がある物質として注目されている¹⁾²⁾。これらの高い磁気特性の発現機構や、相安定化機構の解明は、本物質の高性能磁石化の可能性を見極めるために重要である。本発表では高い飽和磁化が報告²⁾された(Nd_{0.7}Zr_{0.3})-(Fe_{0.75}Co_{0.25})_{11.5}-Ti_{0.5}-N 粉末の Zr, Co, Ti の添加効果について考察した。

実験方法

ストリップキャスト法によって作製した(Nd_{0.7}Zr_{0.3})-(Fe_{0.75}Co_{0.25})_{11.5}-Ti_{0.5} 合金を溶体化処理後、粉碎分級して数十 μm 径の粉末とし、窒素ガス中で窒化処理を行った。試料の結晶構造評価には XRD(RIGAKU, SmartLab)、Cs-STEM(JEOL, ARM200F)、磁気特性評価には VSM(QuantumDesign, Inc. PPMS(9T))を用いた。

実験結果

(Nd_{0.7}Zr_{0.3})-(Fe_{0.75}Co_{0.25})_{11.5}-Ti_{0.5}-N 粉末の [001] 方向からの STEM-EDX 結果を Fig.1 に示す。Nd と Fe の像から、原子分解能でそれぞれの元素サイトの識別ができていことがわかる。添加元素である Zr は Nd2a サイトに、Ti は Fe8i サイトに濃化していることが分かり、報告されている結晶構造解析結果³⁾と整合していた。安定化元素の Ti 量を減少させて Fe 比率を増やすと、Nd を中心とし Fe8i, Fe8j サイトで構成される 6 員環の [100] 方向の長さ(Fig.1 の原子モデル図参照)が縮むため構造が不安定となると推察される。そのため、Fe 分率が増加しても異方性磁界を損なわずに磁化の向上が可能であると考えられる。当日は結晶構造や磁気特性の Zr 置換量依存性に関しても言及を行う。

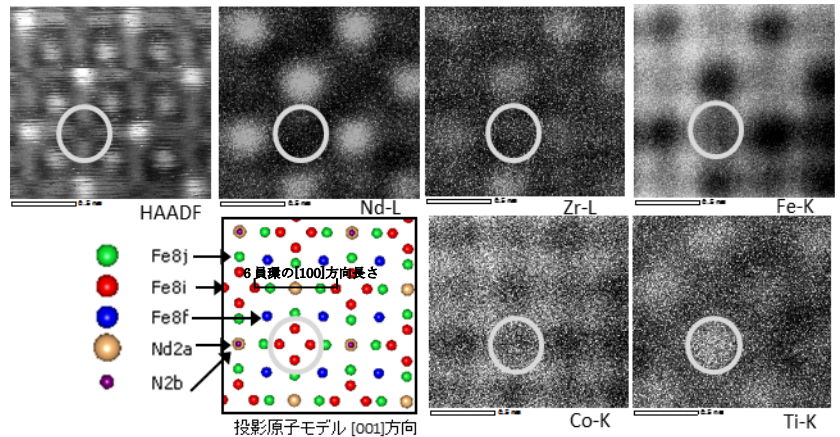


Fig.1 Element specific STEM-EDX mapping of (Nd_{0.7}Zr_{0.3})-(Fe_{0.75}Co_{0.25})_{11.5}-Ti_{0.5}-N (Circle in center is a marker of Fe8i site)

謝辞

本研究は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の未来開拓研究プロジェクト 次世代自動車向け高効率モーター用磁性材料技術開発の結果得られたものである。

参考文献

- 1) Y. Hirayama et al., *Scripta Materialia*, **95**, 70 (2015)
- 2) S. Suzuki et al., *AIP advances*, **4**, 117131(2014)
- 3) 小林久理眞ら, 日本金属学会春期講演大会, **S1-9** (2015)

ThMn₁₂系における窒化機構の解明

久野智子、鈴木俊治、漆畑貴美子、小林久理眞
佐久間紀次*、鷲尾宏太*、矢野正雄*、加藤晃*、真鍋明*
(静岡理工科大学、*トヨタ自動車株式会社)

Analysis of nitriding mechanism in ThMn₁₂ new magnet materials

T. Kuno, S. Suzuki, K. Urushibata, K. Kobayashi
N. Sakuma, K. Wasio, M. Yano, A. Kato, A. Manabe
(Shizuoka Institute of Science and Technology,*Toyota Mortor Corporation)

はじめに

ThMn₁₂系窒化物では、高い磁気特性を示す新磁性化合物が見出された¹⁾。しかし、この新化合物の窒化機構の詳細は不明である。本研究では、従来研究されたNd(Fe_{0.8}Co_{0.2})₁₁Ti合金((I)試料)を標準試料として、(Nd_{0.7}Zr_{0.3})(Fe_{0.75}Co_{0.25})_{11.5}Ti_{0.5}系新化合物(Ti, Co, Zr含有量を変更)((II)試料群)における窒素(N)原子の拡散及び窒化物生成機構について検討する。

実験方法

予備実験としてThMn₁₂系窒化物の窒素の再拡散の確認を行った。粒径<32 μmの(I)試料粉体をN₂ガス雰囲気中で窒化した試料と、同試料をさらにAr雰囲気中でアニールした試料を調製した。得られた粉体のN濃度分布を電子プローブマイクロアナライザ(EPMA)で分析した。

また、(II)試料群については、その組成(Ti, Co, Zr含有量)を変化させた合金を窒化し、窒素含有量を変化させた一連の化合物を調製した。得られた窒化物のThMn₁₂構造中の窒素の含有量、分布、占有サイトについて検討した。そして、(I)試料と同様に、窒素の再拡散を中心に窒化機構についても検討した。

実験結果

Fig.1は(I)試料をN₂ガス雰囲気中で450°C/4h窒化した試料のEPMAによるN濃度分布分析結果である。Fig.2は同条件で窒化後、Ar雰囲気中で450°C/48h熱処理した試料を同様にN濃度分布分析した結果である。重量増から算出したN量は前者が9.7at%、後者が11.0at%である。また、後者の試料は粒子表面の窒素が中心部へ拡散している。以上の結果から、ThMn₁₂系窒化物は熱処理によりN原子の再拡散が可能であることが明らかとなった。

一方、(II)試料群ではThMn₁₂構造中の窒素含有量が(Nd,Zr)(Fe,Co)_{11.5}Ti_{0.5}N_x表示でx>1の窒化物試料が得られた。この結果から、従来指摘された2bサイト以外の位置をN原子が占有している可能性が明らかになった。また、窒化とアニール条件の最適化により、既報の化合物¹⁾の物性に匹敵する比較的広い組成領域の試料群も見出されている。

報告時には、窒化及び再拡散時のThMn₁₂構造中の窒素原子の拡散機構と同係数²⁾についても報告する予定である。

謝辞

本研究は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の未来開拓研究プロジェクト 次世代自動車向け高効率モーター用磁性材料技術開発の結果得られたものである。

参考文献

- 1) S.Suzuki et al. AIP Advances 4, 117131 (2014)
- 2) J.Crank, *Mathematics of Diffusion*, (Oxford University Press)(1956)

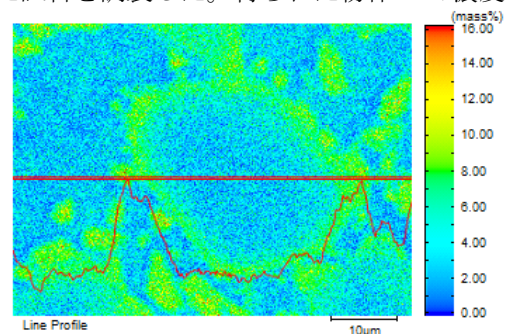


Fig.1 N-distribution in (I)-sample
(Nitrided at 723K for 4hrs)

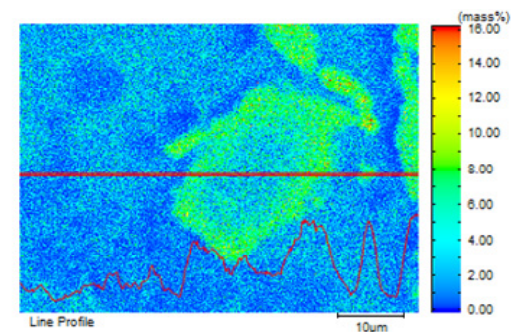


Fig.2 N-distribution in (I)-sample
(Annealed at 723K for 48hrs of Fig.1 sample)

ThMn₁₂ 構造を有する NdFe_{12-y}Ti_yN_x の Ti の効果

平山悠介、高橋有紀子、広沢哲、宝野和博
(物質・材料研究機構、元素戦略磁性材料研究拠点)

Effects of substitution with Ti on the NdFe_{12-y}Ti_yN_x compounds with ThMn₁₂ structure

Y.Hirayama, YK.Takahashi, S.Hirosawa and K.Hono

(The Elements Strategy of Initiative Center for Magnetic Materials, National Institute for Materials Science)

はじめに

R-Fe 系化合物 (R: 希土類元素) には多くの相が存在するが、ThMn₁₂ 相は鉄の含有量が最大であるために、大きな磁化が期待される。また、希土類元素の含有量が少なく、資源の観点からも非常に有用な材料である。近年、第一原理計算により、ThMn₁₂ 構造を有する NdFe₁₂N の飽和磁化は Nd₂Fe₁₄B のそれよりも大きな磁化を有する可能性が示唆された¹⁾。その後、薄膜法により、NdFe₁₂N_x 膜 (~70、~360 nm) の合成に成功し、その基本磁気特性 (異方性磁界、飽和磁化、キュリー温度) は、Nd₂Fe₁₄B のそれらを超える値を有することが報告され²⁾、再度注目が集まっている。しかしながら、報告されている NdFe₁₂N_x 膜は単相ではなく Fe の析出が抑制できておらず、保磁力については言及できていない。さらに、バルクでは NdFe₁₂N_x の合成に成功しておらず、NdFe₁₁TiN_x のように Fe をある程度 Ti 等で置換しなければ ThMn₁₂ 構造を得られないのが現状である³⁾。そこで、本研究では構造安定化元素として Ti 用い、 α -Fe 析出のないエピタキシャル NdFe_{12-y}Ti_y(N_x) 膜形成を MgO(100) 単結晶基板上に試み、その試料内での Ti の役割を評価した。

実験方法

試料作製には DC マグネトロン同時スパッタ法を用い、600°C に加熱した MgO(100) 基板上に下地層として W(001) をエピタキシャル成長させ、その上に約 50 nm の NdFe₁₁Ti (at. %) 膜を形成した。その後、15 mtorr の N₂ 雰囲気下、400°C において 1 時間窒化処理を行うことで NdFe₁₁TiN_x 膜を得た。構造評価には XRD (RIGAKU, SmartLab)、TEM (FEI, TitanG2) を、磁化曲線測定には VSM (Quantum Design, Inc. MPMS SQUID VSM) を用いた。

実験結果

Fig.1 に作製した試料の XRD 結果を示す。(a) は窒化前、(b) は窒化後の試料の測定結果である。(c) には参考として Ti を用いずに作製した NdFe₁₂N_x の XRD 測定結果を示す²⁾。いずれの試料からも、ThMn₁₂ 構造由来の (002)、(004) からの回折ピークが確認でき、*c* 軸が MgO(001) 面に垂直であるエピタキシャル NdFe₁₁Ti(N_x) の作製に成功した。また、Ti を置換させることで、 α -Fe の析出を抑制することができ、窒化後でも Fe の析出は見られなかった。

本発表では、詳細な磁化測定結果、TEM 観察結果を報告する。

参考文献

- 1) T. Miyake *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **83**, 043702 (2014).
- 2) Y. Hirayama *et al.*, *Scripta Materialia* **95**, 70–72 (2015).
- 3) Ying-chang Yang *et al.*, *Solid State Commun.* **78** (1991)

317

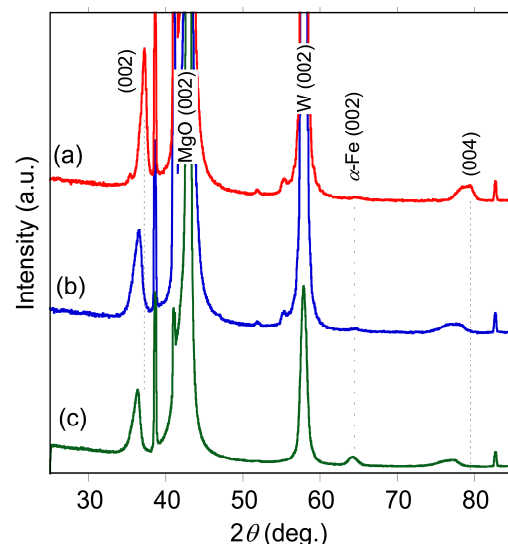


Fig.1 XRD spectra of (a)NdFe₁₁Ti and (b)NdFe₁₁TiN_x (c)NdFe₁₂N_x²⁾

急凝固法により作製した Sm-Fe-N 系合金急冷薄帯の固化成形

齋藤哲治

(千葉工業大学)

Magnetic properties of Sm-Fe-N melt-spun ribbons

Tetsuji Saito

(Chiba Institute of Technology)

はじめに

Sm-Fe-N 合金粉末は高温で分解するため Nd-Fe-B 磁石とは異なり、焼結により固化成形できないことが欠点となっていた。そのため、現在 Sm-Fe-N 磁石はボンド磁石として使用されている。最近、新しい固化成形法である冷間圧縮せん断法により Sm-Fe-N 合金粉末が固化成形できることがわかってきたが、冷間圧縮せん断法では板状の試料しか得られない⁽¹⁾。そこで、放電プラズマ焼結法により Sm-Fe-N 合金粉末が固化成形できるかどうかについて検討したところ、高温で分解する Sm-Fe-N 合金粉末も分解温度以下で放電プラズマ焼結することにより固化成形できることがわかってきた⁽²⁾。本研究では、急凝固法により作製した Sm-Fe-N 系合金急冷薄帯の放電プラズマ焼結法による固化成形について検討したので報告する。

実験方法

高周波溶解により Sm-Fe 合金を作製した後、急凝固法により Sm-Fe 合金急冷薄帯を作製した。次に、Sm-Fe 合金急冷薄帯に熱処理を施した後、窒素中で熱処理を施すことにより Sm-Fe-N 合金粉末を作製した。得られた Sm-Fe-N 合金粉末の固化成形を放電プラズマ焼結法で試みた。なお、焼結条件としては、雰囲気は真空中、焼結温度は 673–873K、焼結圧力は 100MPa とした。また、比較のため Sm-Fe-N 合金粉末の固化成形も放電プラズマ焼結法で試みた。得られた試料の密度はアルキメデス法で測定した。得られた試料の構造と組織は、X 線回折装置、透過型電子顕微鏡で調べた。得られた試料の熱磁気特性および試料のヒステリシス曲線は振動試料型磁力計で測定した。

結果および考察

放電プラズマ焼結法で Sm-Fe-N 合金粉末はバルクの磁石に固化成形できることが、その磁気特性は原料粉末に比べて大きく低下することがわかった。これは Sm-Fe-N 合金粉末が微細で熱に弱いためであると思われる。そこで、急凝固法により Sm-Fe-N 合金急冷薄帯を作製し、その固化成形を放電プラズマ焼結法で試みた。図 1 に Sm-Fe-N 合金急冷薄帯を放電プラズマ焼結法により 673–873K で固化成形した試料のヒステリシス曲線を示す。Sm-Fe-N 合金急冷薄帯を 673K で固化成形した試料は原料に用いた Sm-Fe-N 合金急冷薄帯と同様に高い保磁力を示すことがわかった。このことより、Sm-Fe-N 合金急冷薄帯は放電プラズマ焼結法で固化成形できることがわかった。しかし、Sm-Fe-N 合金急冷薄帯を 773K で固化成形した試料の保磁力は小さく、873K で固化成形した試料はほとんど保磁力を示さないことがわかった。このことより急凝固法により作製した Sm-Fe-N 合金急冷薄帯も高温では分解することがわかった。

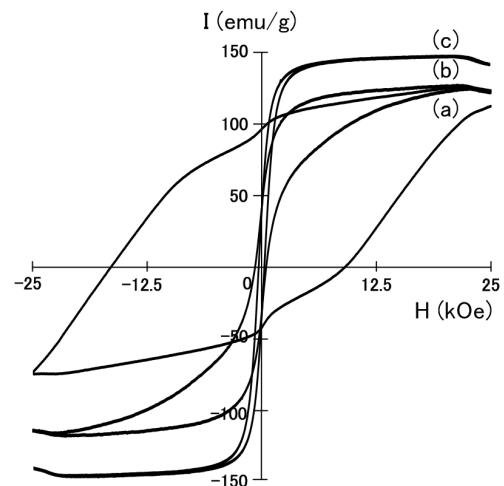


Fig.1 Hysteresis loops of Sm-Fe-N magnets produced by spark plasma sintering at (a) 673 K, (b) 773 K, and (c) 873 K.

参考文献

- 1) T. Saito, H. Sato, H. Takeishi, and N. Nakayama, Appl. Phys. Lett. vol. 89, 162511 (2006).
- 2) T. Saito, J. Magn. Magn. Mater., vol.320, pp.1893-1897 (2008).