

修士学位論文要約（令和 4 年 3 月）

## 不活性雰囲気でのコールドスプレー法により作製した Sm-Fe-N 膜の構造と磁気特性

田口 裕城

指導教員: 齊藤 伸、研究指導教員: 小川 智之

### Structure and Magnetic Properties of Sm-Fe-N Films Prepared by Cold Spraying in Inert Atmosphere

Yuki TAGUCHI

Supervisor: Shin SAITO、Research Advisor: Tomoyuki OGAWA

Sm-Fe-N films were prepared by cold spraying (CS) in an inert atmosphere, and their structural and magnetic properties were evaluated. The maximum thickness of the film without Zn was 52  $\mu\text{m}$ , and the maximum thickness of the film with Zn was 438  $\mu\text{m}$ , indicating that the addition of Zn improves the film-making efficiency. The coercive force of the CS film was 19.7 kOe for the Zn-free film and 12.6 kOe for the Zn-doped film, compared to that of 11.2 kOe for the raw powder, suggesting that the impact of the CS method improved the coercive force due to the refinement of the Sm-Fe-N particles.

#### 1. はじめに

現在、永久磁石モータに用いられている Nd-Fe-B は高い飽和磁化と保磁力をもつ優れた磁石材料であるが、熱による飽和磁化の低下(熱減磁)が大きく、熱減磁を低減するためには資源リスクの高い重希土類金属が必要となっているため、Nd-Fe-B に代わる磁石材料が求められている。

このような状況で注目されている磁石材料が Sm-Fe-N である。Sm-Fe-N は、Nd-Fe-B と同等の飽和磁化をもち、Nd-Fe-B の約 3 倍の異方性磁界を持つ。しかし、Sm-Fe-N 粉末は、従来の焼結方法では固化成形時の熱により分解が起こり、特性が劣化することが知られている<sup>2)</sup>。高密度化し、高磁石特性を得るためには、粉末の分解を起こさない新しい低温プロセスの構築が必要となる。そこで、本研究では、不活性雰囲気コールドスプレー(CS)法を新たに構築することで、Sm-Fe-N 粉末を積層し、Sm-Fe-N 膜を作製した。

#### 2. 実験方法

はじめに、窒素ガスで満たされたグローブ内に CS

装置を構築し、不活性雰囲気での Sm-Fe-N 膜の作製を可能とした。CS 法には Sm-Fe-N 粒子のみのものと、Sm-Fe-N 粒子と Zn ナノ粒子を混ぜたものをそれぞれ 40 MPa で造粒し、50 - 200  $\mu\text{m}$  で分級した造粒粉を用いた。Sm-Fe-N 粒子は平均粒径 3.2  $\mu\text{m}$ 、飽和磁化: 123 emu/g、保磁力: 11.2 kOe のものを用い、Zn ナノ粒子は平均粒径 5 nm のものと平均粒径 20 nm のものの 2 種類を用いた。

成膜条件は、キャリアガス温度 100 - 400  $^{\circ}\text{C}$ 、キャリアガス圧力 0.5 MPa、スプレー移動速度 30 mm/s、積層回数 30 回、スプレーノズル-基板間距離 10 mm とし、基板は-5  $^{\circ}\text{C}$ に冷却しながら成膜を行った。また、配向には Nd-Fe-B 磁石を用いて基板面内に磁界を印加した。

作製した Sm-Fe-N 膜の構造は走査電子顕微鏡(SEM)を、密度評価は液中秤量法を、結晶構造は X線回折(XRD)を、組成評価は誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)を、磁気特性は超伝導量子干渉型振動試料磁力計(MPMS3)を用いて評価した。

### 3. CS 法による Sm-Fe-N 膜の作製と微細構造

CS 法を用いて Sm-Fe-N 膜の作製に成功した。作製した膜の膜厚を Fig. 1 に示した。Zn フリーで最大 52  $\mu\text{m}$ 、Zn 添加で最大 438  $\mu\text{m}$  となり、Zn の添加により成膜効率が向上することが確認された。膜の密度は、Zn フリーは膜厚が薄く、測定ができなかった。Zn 添加の密度は Zn 添加 Sm-Fe-N 膜の Zn 含有量から Zn 添加の膜の Sm-Fe-N のみの密度を見積もると、Sm-Fe-N 膜の密度は Sm-Fe-N の理論密度 (7.67  $\text{g}/\text{cm}^3$ ) の 50 - 60 % 程度であると考えられるため Zn 添加量を調整することで Sm-Fe-N の密度が増やせるか検討する必要がある。また、SEM 観察により求めた粒径分布は、Fig. 2 のようになり、 $D_{90}$  の値が 1.070  $\mu\text{m}$  から 0.290  $\mu\text{m}$  まで減少し、大粒径の Sm-Fe-N 粒子が微細化したことが確認された。この原因として、大粒径の粒子は運動エネルギーが高く、基板との衝突による衝撃が大きいため、微細化したことが考えられる。

### 4. CS 法で作製した Sm-Fe-N 膜の磁気特性

CS 膜の保磁力 ( $H_c$ ) とキャリアガス温度の関係を Fig. 3 に示した。原料粉の  $H_c$  は 11.2 kOe であったのに対して、作製した膜の  $H_c$  は Zn フリーが 19.7 kOe、Zn 添加が 12.6 kOe となり CS 膜の保磁力が向上することが確認された。これは一部の大粒径 Sm-Fe-N 粒子が微細化したことによる変化であると考えられる。

### 5. Sm-Fe-N 膜の結晶配向制御

磁石を用いて成膜を行った結果、 $M_r/M_s$  が 0.65 となり配向度はわずかに上昇した。

### 6. まとめ

CS 法を用いた Sm-Fe-N 膜の作製に成功した。作製した膜は、原料粉に比べて保磁力が向上することがわかった。また、磁石を用いて外部磁界を印加しながら作成を行い、磁石による外部磁界で配向度が向上することがわかった。

### 参考文献

1) 入山 恭彦, 今岡 伸嘉, 粉体および粉末冶金, **42**, 59-65 (1996).

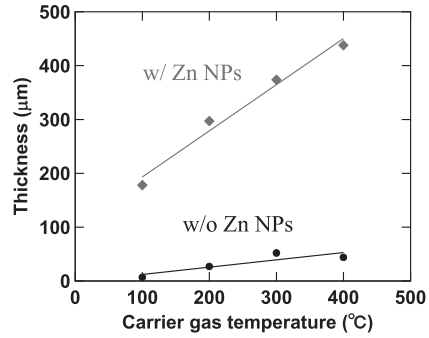


Fig. 1: Film thickness of Sm-Fe-N films.

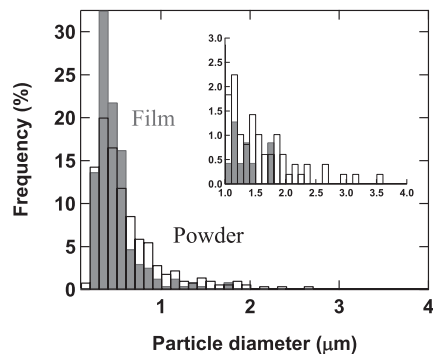


Fig 2: Particle size distribution of Sm-Fe-N film.

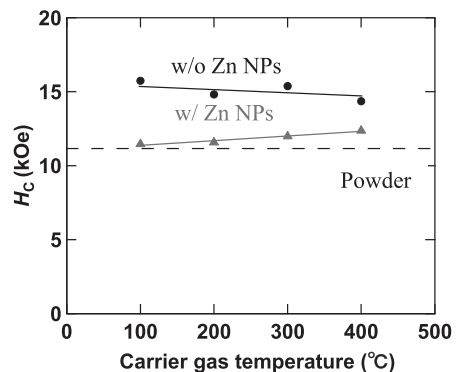


Fig 3: Carrier gas temperature dependence of coercivity.

2) M. Katter *et al.*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **117**, 419 (1992).