

氏名	さくらだ しん や 櫻田 新 哉		
授与学位	博士(工学)		
学位授与年月日	平成18年9月13日		
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項		
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程) 電子工学専攻		
学位論文題目	TbCu ₇ 型 Sm-Zr-Fe-N 磁性化合物と それを用いた等方性ボンド磁石に関する研究		
指導教員	東北大学教授 佐橋 政司		
論文審査委員	主査 東北大学教授 佐橋 政司	東北大学教授 高橋 研	
	東北大学教授 杉本 諭	東北大学教授 佐久間 昭正	
	東北大学助教授 土井 正晶		

論文内容要旨

希土類ボンド磁石はハードディスクドライブ (HDD) や CD-ROM、DVD 等円板状の記録媒体を回転させる高性能・高精度スピンドルモータや携帯電話の着信通知用振動モータ、デジタルカメラ用小型アクチュエータなどに採用されているが、昨今の小型軽量化、省電力化の潮流の中、より小型で高性能なモータが求められており、これを実現するための高(BH)_{max} 磁石粉末が切望されていた。現在生産されている希土類ボンド磁石のほとんどは、1980年代半ばに発見された Nd₂Fe₁₄B 化合物を主相とする Nd-Fe-B 急冷粉末を用いた等方性ボンド磁石である。これを超える高(BH)_{max} 化を実現するためには Nd₂Fe₁₄B を上回る飽和磁化を持つ希土類化合物の開発が必要であった。本論文では、まず、高い飽和磁化が期待される鉄を多く含む希土類化合物の相安定性について論じた後、本研究によって実現された従来に無い高鉄濃度な TbCu₇ 相化合物の磁気物性 (飽和磁化、キュリー温度、磁気異方性) について議論した。鉄を多く含む TbCu₇ 相化合物(Sm,Zr)(Fe,Co)₁₀N_{1.5} は Nd₂Fe₁₄B を上回る飽和磁化と同等の磁気異方性を有し、永久磁石として高いポテンシャルを持つことを示した。次に、この化合物を用いて磁石化の検討を行った。高保磁力化と残留磁化向上の視点から結晶粒径の微細化・均一化について論じ、Sm-Zr-Fe-Co-B-N という独自の六元合金組成において、Nd-Fe-B 磁石よりも 1.4 倍高い 120 (kJ/m³) の(BH)_{max} を持つ最強等方性ボンド磁石を実現して製品化した。本論文は、これらの研究成果をまとめたもので、全文7章よりなる。

第1章は序論であり、本研究の背景と目的を述べている。

第2章では、本論文で論じる磁性化合物およびボンド磁石の製造方法、評価・解析方法について述べている。

第3章では、高(BH)_{max} 磁石を得るために重要となる鉄を多く含む希土類化合物の結晶構造と相安定性について論じている。ThMn₁₂ 相、Th₂Zn₁₇ 相、Th₂Ni₁₇ 相および TbCu₇ 相といった CaCu₅ 相由来の結晶相の生成要因について検討し、非平衡プロセスで実現される高 Fe 濃度の TbCu₇ 相の生成機構について議論している。

第3章の結論は以下のようにまとめられる。

1. $R(Fe,Si)_{12}$ において $ThMn_{12}$ 相生成のためには希土類の原子半径が重要な要因であり、これを低下させることによって $ThMn_{12}$ 相が安定化することがわかった。また、Zrは $R(Fe,Si)_{12}$ における希土類サイトを占有し、希土類サイトの平均原子半径を低下させることによって $ThMn_{12}$ 相の生成が促進されることが明らかになった。
2. 希土類サイトにZrを置換した $(R,Zr)Fe_{10}Si_2$ においてSi量を低減すると $ThMn_{12}$ 相は生成せず、 $(R,Zr)Fe_{11}Si_1$ においては Th_2Ni_{17} 相が、 $(R,Zr)Fe_{12}$ においては Th_2Zn_{17} 相が生成することがわかった。
3. 希土類サイトにZrを置換した $(Nd,Zr)Fe_{10}$ では高速の液体急冷によって実現される非平衡状態において、格子定数比 c/a の値が0.87を超える $TbCu_7$ 相が得られることがわかった。 c/a 値が高い $TbCu_7$ 相はダンベルFeを多く含む化合物と考えられる。
4. $(Nd,Zr)Fe_{10}$ におけるFeの一部をCoで置換した $(Nd,Zr)(Fe,Co)_{10}$ において、上記 c/a 値が0.87を超える $TbCu_7$ 相がほぼ単相化されることが明らかになった。 $TbCu_7$ 相中のFe濃度は90原子%を超え、これまでにない高いFe濃度の希土類化合物が得られた。
5. NdサイトへのZr置換によって軽希土類化合物であるにもかかわらず Th_2Ni_{17} 相が安定化されることがわかった。 Th_2Ni_{17} 相は高Fe濃度側に固溶域を持ち、このことが $(Nd,Zr)(Fe,Co)_{10}$ 急冷合金において高いFe濃度の $TbCu_7$ 相が得られた要因と考えられる。

第4章では、本研究によって実現された従来に無い高鉄濃度な $TbCu_7$ 相化合物の磁気物性（飽和磁化、キュリー温度、磁気異方性）について結晶構造との関係に着目して議論している。

第4章の結論は以下のようにまとめられる。

1. $TbCu_7$ 相化合物の室温における飽和磁化は、 $TbCu_7$ 相の格子定数比 c/a 値の増大に伴って増大し、 $c/a=0.87$ を超える $TbCu_7$ 相は1.7 Tを超える高い飽和磁化を持つことが明らかになった。
2. 上記に伴う飽和磁化の増大はダンベルFe (Co)の増大のみならず、Fe (Co) 1原子当りの磁気モーメントの増大にも起因する。このような磁気モーメントの増大は、 c/a 値の増大に伴う2eサイト（ダンベル）の磁気モーメントの増大に起因することがメスbauerスペクトルの解析によって明らかになった。
3. $TbCu_7$ 相化合物のキュリー温度は Th_2Zn_{17} 相と $ThMn_{12}$ 相のその中間的な値を示す。これら化合物のキュリー温度は格子定数に強く依存し、特にダンベルFe-Fe間距離の増大をもたらすc軸長の増大はキュリー温度上昇に大きく寄与することが示された。
4. Fe濃度が高く c/a 値が大きい $TbCu_7$ 相化合物に対して窒化による磁気異方性の改善を検討した。希土類としてSmを用いた場合に窒化に伴う磁気異方性の顕著な増大が観測された。
5. $(Sm_{0.75}Zr_{0.25})(Fe_{0.7}Co_{0.3})_{10}N_{1.5}$ は飽和磁化1.7 T（室温）、異方性磁場6.2MA/m（室温）、キュリー温度600°C以上という磁気物性を有しており、磁石材料として高いポテンシャルを持つことが明らかになった（表1）。

表1 各種希土類化合物の磁気物性比較

	化合物	飽和磁化 (T)	異方性磁界 × 10 ⁶ (A/m)	キュリー 温度 (°C)
本研究	(Sm _{0.75} Zr _{0.25})(Fe _{0.7} Co _{0.3}) ₁₀ N _{1.5}	1.70	6.2	>600
本研究	(Nd _{0.75} Zr _{0.25})(Fe _{0.7} Co _{0.3}) ₁₀	1.76	<2.0	650
	Nd ₂ Fe ₁₄ B	1.60	5.3	312
	Sm ₂ Fe ₁₇ N ₃	1.57	20	474

第5章では、高い飽和磁化と大きな磁気異方性を併せ持つ TbCu₇型 Sm-Zr-Fe-Co-N 磁性化合物を用いて磁石化を検討、等方性ボンド磁石に適用するために高保磁力化と残留磁化向上の視点から結晶粒径の微細化・均一化について論じ、製造プロセスおよび材料組成と磁石特性の関係を議論している。

第5章の結論は以下のようにまとめられる。

1. TbCu₇構造を持つ Sm-Zr-Fe-Co-N 粉末について高(BH)_{max}化の観点から熱処理温度と(Sm_{0.75}Zr_{0.25})(Fe_{0.7}Co_{0.3})_zにおける z 値の最適化を行った結果、(Sm_{0.75}Zr_{0.25})(Fe_{0.7}Co_{0.3})_{9.0}組成の急冷合金を720°Cで熱処理後に窒化することにより、(BH)_{max} = 148 kJ/m³ (18.5 MGOe)の磁石粉末を得た。1%未満と極めて低い収率ではあったが高磁力粉末の存在を確認した。
2. 材料組成に B を微量 (1 原子%程度) 添加することによって急冷合金のアモルファス化が容易となり、TbCu₇相の微細均一化によって高磁力粉末の収率が大幅に改善された。
3. B 添加合金において再度組成とプロセスを最適化し、高い飽和磁化と結晶粒微細均一化によるレマネンスエンハンスメント効果によって等方性磁石粉末として過去最高の(BH)_{max} = 180 kJ/m³ (22.6 MGOe)をほぼ 100%の収率で達成した (Br = 1.07T (10.7kG), HcJ = 780 kA/m(9.8 kOe))。
4. Sm-Zr-Fe-Co-B-N 粉末における飽和磁化と残留磁化の比 Mr/Ms は 65%に達し、Nd₂Fe₁₄B 急冷粉末 (60%) よりも高い値を示す。
5. 上記 Sm-Zr-Fe-Co-B-N 粉末を用いて作製した等方性ボンド磁石の磁石特性は以下の通りである (図1)。

Br = 0.85T (8.5 kG), HcJ = 780 kA/m (9.8 kOe), (BH)_{max} = 121 kJ/m³ (15.1 MGOe)

Br = 0.89T (8.9 kG), HcJ = 650 kA/m (8.2 kOe), (BH)_{max} = 123 kJ/m³ (15.4 MGOe)

本ボンド磁石は長期耐熱性と耐食性に優れ、使用できる温度域が広いという利点を持つ。

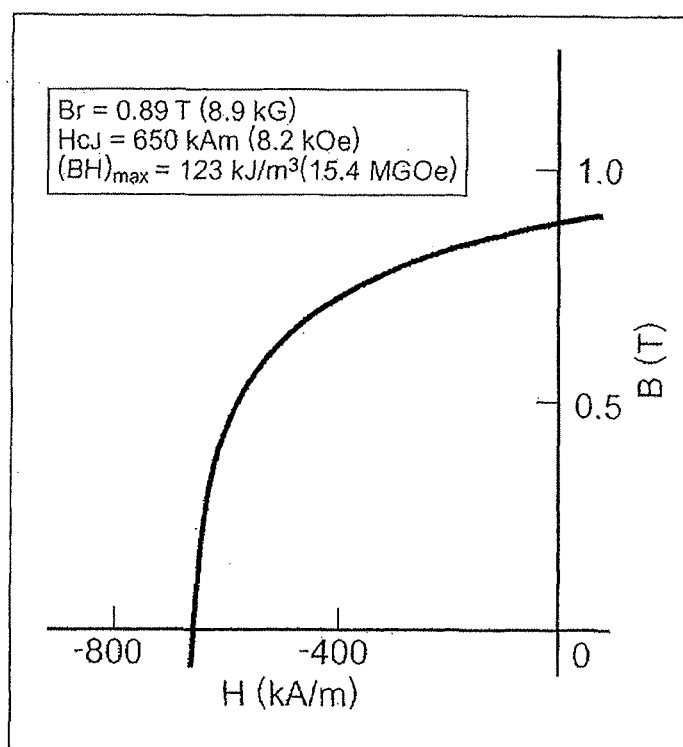


図1 Sm-Zr-Fe-Co-B-N等方性ボンド磁石の減磁特性

第6章では、磁石粉末を量産する際に重要となる超急冷薄帯の安定製造技術と高効率窒化処理技術について論じている。品質工学に基づくロバスト化によって急冷薄帯の収率が改善されるとともに、窒化処理した磁石粉末の減磁曲線のばらつきが低減、10 kg/lot規模の磁石粉末の製造技術に目途を立てることができた。

第7章は結論である。

以上のように、本研究は、希土類原子半径制御（希土類サイトへのZr置換）の検討と液体急冷で生成する結晶相に関する考察をもとに、従来よりも鉄を多く含み高い飽和磁化を持つTbCu₇型磁性化合物を実現、窒化による磁気異方性の付与とB添加による結晶微細均一化によってNd-Fe-B磁石よりも1.4倍高い120 (kJ/m³)の(BH)_{max}を持つ最強等方性ボンド磁石を実現したものである。

本研究によって得られた高(BH)_{max}等方性ボンド磁石は現在、小型アクチュエータに組み込まれて製品化されている。今後はさらにその用途を拡大し、情報通信分野を中心に機器の小型化、薄型化、軽量化、高機能化あるいは省電力化に貢献することが期待される。

また、本研究の成果、特に鉄を多く含む希土類化合物の相安定性と磁気物性に関する知見は一層の高磁力磁石を追及する応用研究、さらには希土類鉄系磁性材料分野における基礎研究の発展につながるものと期待される。

論文審査結果の要旨

希土類ボンド磁石は、ハードディスクドライブのスピンドルモータなどに使われており、近年その需要は急速に高まって来ている。しかしながら、昨今の更なる小型軽量化、低消費電力化の潮流の中で、より高いエネルギー積(高(BH)_{max})を示す等方性ボンド磁石の実現が切望されていた。著者は、高い飽和磁化値が期待される高鉄濃度の希土類-鉄金属間化合物について、その結晶構造と磁性(特に鉄原子が持つ磁気モーメント)の関係を精緻に調べ、TbCu₇型の独自のボンド磁石用磁性合金(Sm-Zr-Fe-Co-B-N)を開発し、Nd-Fe-B磁石よりも1.4倍高い(BH)_{max}=120kJ/m³を示す世界最強の等方性ボンド磁石を実現し、その製品化に成功した。

本論文は、この研究成果をまとめたもので、全文7章よりなる。

第1章は序論であり、本研究の背景と目的を述べている。

第2章では、磁性合金と等方性ボンド磁石の製造方法、評価方法、解析方法について述べている。

第3章では、高(BH)_{max}化のために重要な鉄を多く含む希土類-鉄金属間化合物の結晶構造とその相(構造)安定性について論じ、高鉄濃度相の生成に希土類原子半径が極めて重要な役割を担うことを明らかにしている。Ndの一部をZrで置換した(Nd,Zr)(Fe,Co)₁₀組成の合金においては、軽希土類と鉄の金属間化合物であるにもかかわらず、Th₂Ni₁₇相が安定であることを見出した。また、この合金を溶湯急冷することによって格子定数比であるc/a値の高い、多量の鉄を含むTbCu₇相が安定に得られることを明らかにしている。このことは、希土類-鉄金属間化合物における鉄濃度と相の安定性に関する結晶学上の重要な知見である。

第4章では、TbCu₇型金属間化合物の磁性とc/a値との関係について論じている。c/a値の増大に伴い、ダンベルペア位置にある鉄の磁気モーメントが増大し、c/a値が0.87以上で1.70Tを超える高い飽和磁化値が得られることがメスbauer分光法による解析などから示されている。さらに、結晶格子間に窒素を固溶した(Sm_{0.75}Zr_{0.25})(Fe_{0.7}Co_{0.3})₁₀N_{1.5}合金は、飽和磁化値1.70T、異方性磁場6.2MA/m、キュリー温度600℃以上の特性を示し、磁石合金として高いポテンシャルを持つことも同時に示されている。このことは、希土類-鉄金属間化合物においてはじめてNd₂Fe₁₄Bの飽和磁化値=1.60Tを超える飽和磁化値を実現したもので、磁性ならびに材料学上の重要な成果である。

第5章では、等方性ボンド磁石化について、高保磁力と高い残留磁束密度の実現と言った電子工学の観点からの検討がなされ、結晶粒径の微細化と均一化の重要性について論じている。また、製造プロセスならびに合金組成と磁石特性の関係についても述べている。Sm-Zr-Fe-Co-N急冷合金にBを微量添加することにより、TbCu₇型結晶粒の微細化とその均一化が実現され、これに伴う結晶粒間の交換結合の強化によって等方性ボンド磁石においても120kJ/m³と高い(BH)_{max}が達成されることを示している。この結果は、Nd-Fe-B磁石よりも1.4倍高く、モータの小型軽量化、薄型化、低消費電力化に大いに寄与する電子工学上重要な成果である。

第6章では、超急冷薄帯の安定な製造方法、効率の良い窒化処理方法などの製品化に向けた製造技術について論じている。このことは、品質工学、生産工学上重要な成果である。

第7章は結論である。

以上要するに本論文は、希土類の原子半径と結晶構造についての考察をもとに、高い飽和磁化値を示すTbCu₇型磁性化合物の実現と窒化処理による一軸磁気異方性の付与ならびにB添加による結晶粒の微細化、均一化に成功し、等方性ボンド磁石として世界最高の(BH)_{max}を実現したものであり、電子工学、磁気工学および磁性材料学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。