

プラズマ溶射プロセスによる磁性薄膜材料の開発

報告者 大学院総合理工学研究科東大阪モノづくり専攻 教授 沖 幸男

共同研究者 NEOMAX 株式会社 上原 稔

(近畿大学理工学部 研究員)

1. 背景

近年、電子機器の小型集積化が進み、内蔵される HDD 等に利用される永久磁石にも実用的かつ小型な薄膜磁石の開発が望まれている。現在の小型電子機器類で主に使用される希土類磁石は焼結で作られているが、薄膜にするのが難しく、必要なサイズに加工後に部品の所定の位置に接合する工程が必要になる。一方、プラズマ溶射プロセスは、高効率に厚膜を作製することができる技術である。また、溶射は急冷凝固による材料固化技術であり、高性能交換結合（ナノコンポジット）磁石作製に不可欠なアモルファス皮膜を形成することができる。

そこで、減圧プラズマ溶射プロセスを用いて、必要な場所に直接溶射加工を行うことが可能になれば、磁石のさらなる薄型化・小型化が可能であると同時に、接合工程が省ける。

2. 目的

NdFeB 系合金の単結晶は結晶の C 軸方向に磁化しやすく（磁化容易軸）、結晶の C 軸が一定方向になるよう個々の結晶粒子を配向させること（異方性磁石）で高い磁気エネルギー積が得られる。

このため、まず異方性磁石の開発を行ったが、本実験で使用した DC（直流）型プラズマ溶射装置では粉末全体を均一に熔融することが難しく、結晶粒子を配向制御しながら結晶化させるために必要な基材温度の冷却速度のコントロールも困難であった。

そこで、本研究では通常の溶射プロセスで開発できる、結晶の向きがランダムな等方性磁石の開発を行った。等方性は理論的には異方性の 1/2 の残留磁束密度になる。しかし結晶粒子が微細化すると粒界面の面積が増すため、この界面を通して作用するスピンを同一方向に向けようとする力（強磁性的交換相互作用）が強まり、等方性であっても残留磁束密度が理論値よりも高くなることが知られている。NdFeB 系合金粉末の高温熔融粒子を、水冷 Cu 基盤に取り付けた 3mm 厚の Ti 基材に吹き付けて急冷することによりアモルファス状の緻密な NdFeB 系合金皮膜が得られ、加熱処理（ポストアニール 700°C×10min）を行うことにより微細結晶組織に成長させて、磁化処理を施し、磁石を作製した。これらの皮膜の断面を、レーザー顕微鏡による観察・XRD 回折の測定を行い、粉末の完全熔融条件を検討した。また磁気特性の測定を行い、市販の NdFeB 系焼結磁石で要求されている磁気特性を満

たす溶射条件を検討する。

3. 研究組織

近畿大学工学部機械工学科材料物性研究室と NEOMAX 株式会社との共同研究であり、NEOMAX が原料粉末の提供、磁気特性の調査を担当、近畿大学が皮膜作製条件の最適化、皮膜作製、組織解析を担当した。また、NEOMAX 株式会社から上原 稔を近畿大学研究員として迎え入れ、密接な関係の下に共同研究を実施した。

4. 研究方法

4-1. 供試材料

本実験では、粒径 $63\mu\text{m}$ の NdFeB 系合金を皮膜原料として使用した。粉末形状を図 1. に示す。また、基材には縦 20 mm×横 50 mm・厚さ 3 mm の JIS2 種・Ti 板を使用した。



図 1. 原料粉末の形態

4-2. 実験装置・実験方法

図 2. は本研究で用いた減圧プラズマ溶射装置の概略図を示す。今回の実験ではこれまでの実験で結果の良かった溶射条件、プラズマガン電流 700A・Ar ガス流量 100L/min・チャンバー圧力 100Torr・フィーダーのフローガス (Ar) 流量 4.0L/min・フィードレート 25 g/min に固定し、1.)セカンダリガスの H_2 添加量・2.)溶射ガンと Ti 基材の距離、の二つのパラメータを変更することにより、NdFeB 系合金粉末の完全溶融条件を探った。1.) H_2 添加量は、プラズマ温度分布の変化による粉末の溶融具合の違い・2.)溶射ガンと Ti 基材の距離は、基材温度の変化によるアモルファス化の度合いの違い。上記の二つが磁気特性に及ぼす影響を調査した。

作製皮膜の特性評価としてレーザー顕微鏡による断面組織観察、Cu $K\alpha$ 線を用いた X 線回折による相の同定を行った。磁気特性は、作成した皮膜を Ti 基材ごと 5 mm×5 mm に切断して、700°C×10min の加熱処理を行い、着磁後に試料振動型磁力計で皮膜垂直方向に測定を行った。また、実験を進める過程で、ゼロ磁界付近での磁気特性の急激な落ち込みは、

プラズマの中心以外を通った未熔融粒子が関係している可能性が疑われたので、周辺粒子（未熔融）除去のためのカーボンシャッター機構（図 3.）を作製し、磁気特性の最も良かった条件で再度溶射を行い、皮膜の評価を行った。

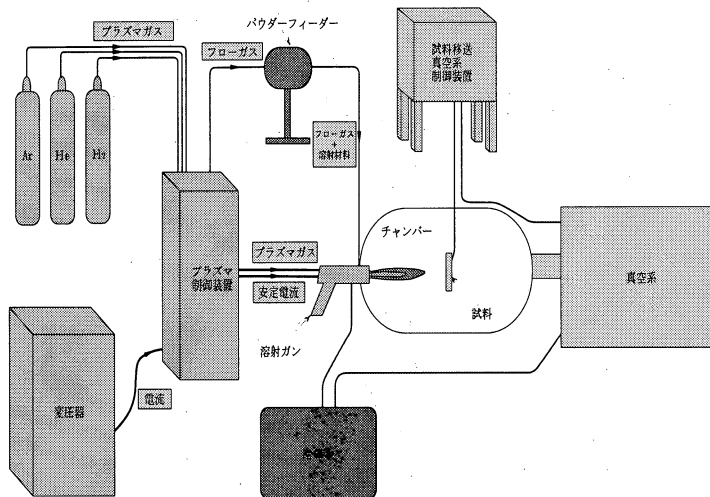


図 2. 減圧プラズマ溶射装置の構成図

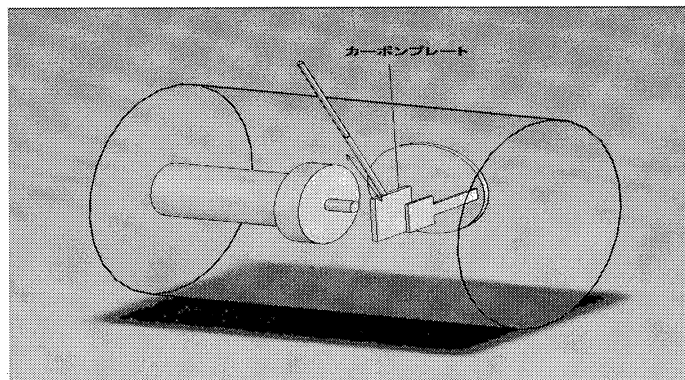


図 3. カーボンシャッター機構

5. 研究成果

5-1. NdFeB 系合金皮膜の緻密皮膜の作製

図 4. に、溶射条件と皮膜組織の関係を示した。H₂添加量が (Ar100 : H₂3) → (Ar100 : H₂15) と増えるほど、皮膜中の未熔融粒子の数が減少し、NdFeB 系合金粉末が良く溶けていることが分かる。これは、H₂添加量が増えるほど高温のプラズマ部分が広がり、合金粉末の未熔融が減少している。よって、完全熔融させるため Ar100 : H₂15 の条件で以下の検討を行った。

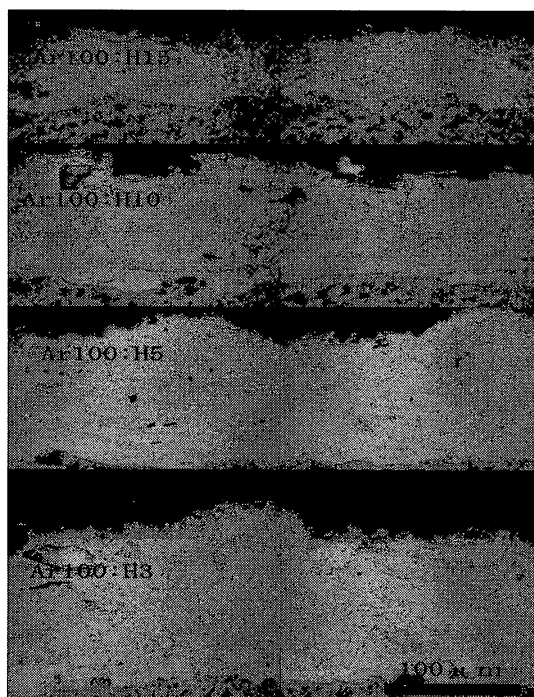


図 4. 溶射条件と皮膜組織の関係

また、溶射距離が 200 mm→300 mm と離れるほど、溶射効率が落ちた。これは、距離が離れることにより、基材温度と熔融粒子の温度差が大きくなり、基材への熔融粒子の付着効率に影響したものと思われる。一方、 H_2 添加量が (Ar100: H_2 3) → (Ar100: H_2 15) と増えるほど、溶射効率が悪くなることを示した。これは、 H_2 添加量が増えると高温のプラズマ部分が広がり、熔融粒子が蒸発した結果であると推測される。

つぎに、磁気特性に及ぼす、 H_2 添加量と溶射距離の影響を図 5. に示した。 H_2 添加量については、距離が 200・250・300 mm のどの条件であっても、 H_2 添加量が多い条件である Ar100: H_2 15 条件が最も磁気特性が良い。これは H_2 添加量が 3~10 の条件では、未熔融粒子が多数存在し完全熔融していないためだと推察される。

溶射距離は H_2 添加量が 15・10・5 と変化しても、最も近い 200 mm より最も遠い 300 mm の磁気特性が良い。これは、距離が近い場合、プラズマにより基材が熱せられ、基材に付着した熔融粒子の冷却速度が低下することにより、アモルファス状になるはずの組織が、結晶化してしまい、磁気特性が低下したものと思われる。

これらから、磁気特性を良くするためには、基材と熔融粒子の温度差が十分で急冷の効く溶射距離と、合金粉末を完全熔融させうる温度のプラズマ、すなわち十分な H_2 添加量が必要であることが分かった。

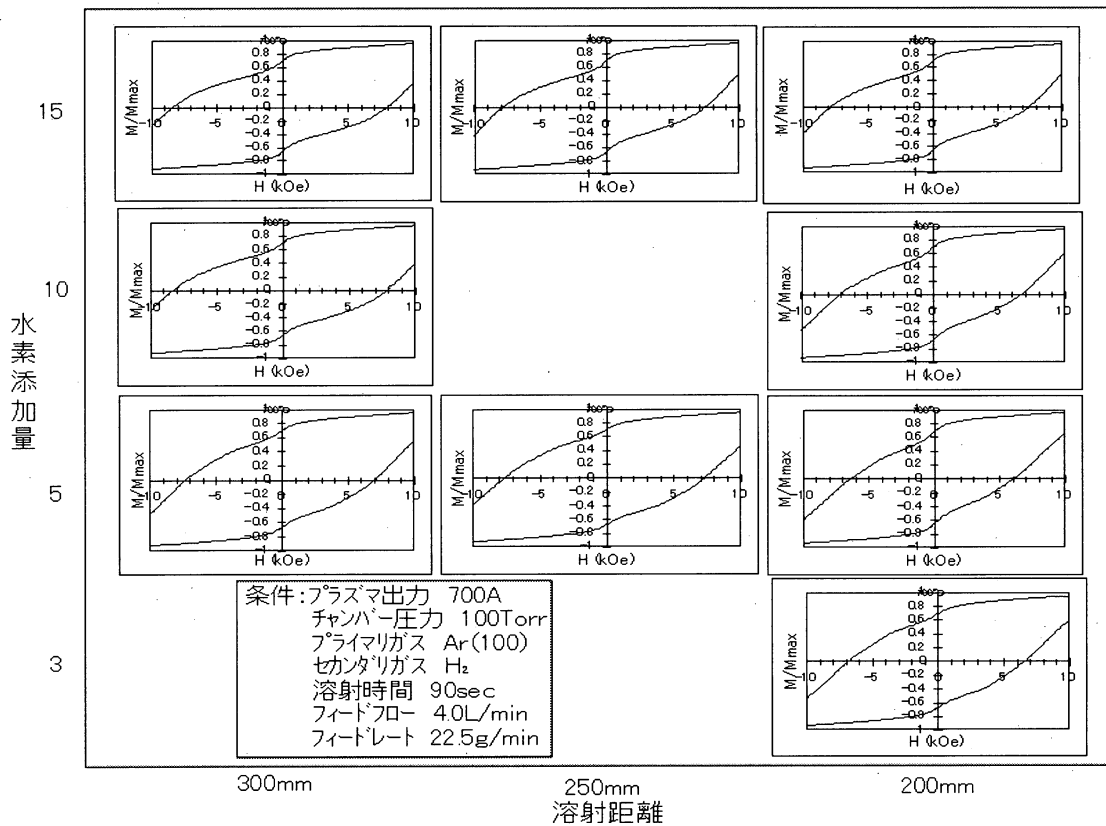


図 5. H₂添加量・溶射距離が磁気特性に及ぼす影響

5-2. 周辺粒子除去による磁気特性の改善

プラズマジェットを中心部を飛行した粒子と周辺部を飛行した粒子では、その皮膜特性に違いがあることが知られている。そこで、図 3. に示したシャッターを用いてスプレーパターンを捕集し、スプレーパターン各部の磁気特性を評価した。資料採取位置を、図 6. に示した。

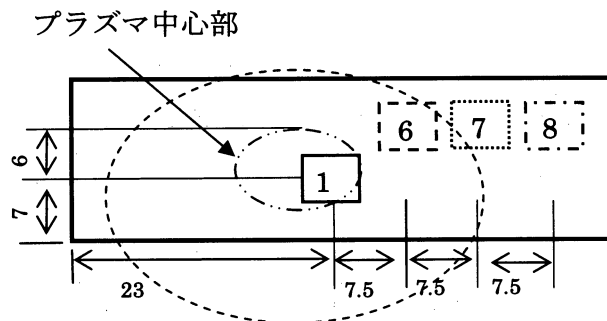


図 6. スプレーパターンと資料採取位置の関係

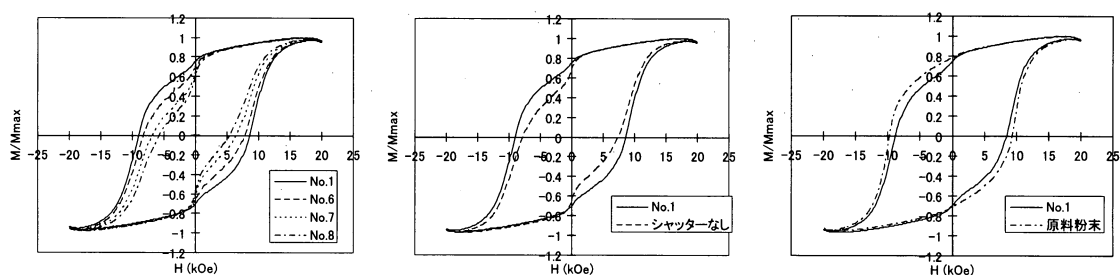


図 7. スプレーパターン各位置から採取した試料の磁気特性

この図からプラズマの中心部から遠ざかるほど磁気特性が悪いことがわかる。シャッターにより中心部だけの熔融粒子を捕らえた部位の磁気特性は、シャッターなしでの溶射による未熔融混在の部位の磁気特性より大幅に改善していることが分かった。これらから、プラズマ中心部を通った熔融粒子が良好な磁気特性を持ち、プラズマ周辺部を通った熔融粒子が全体的な磁気特性を落していたことが分かった。しかし、スプレーパターン中心部の試料の磁気特性も原料粉末に比べて幾分劣っていた。

5-3. まとめ

以上検討してきた結果から、次のことが明らかになった；

- 1) 皮膜熔融条件で、水素添加量は (100 : 15) が最も磁気特性が良く、熔融状態も良かった。これは、プラズマ温度分布が広範囲にわたり (100 : 3) 条件よりも高温であったため、合金粉末が良く溶け、未熔融が少なかったためだと思われる。しかし、水素添加量が多すぎるとヒューム (蒸発金属) が多量に発生し減圧チャンバー内が汚染される度合いも大きい、また、それだけ多量に熔融粒子が蒸発しているので、溶射効率が悪くなる。
- 2) 溶射距離は、300 mm の一番遠い条件が最も磁気特性良かった。これはプラズマガンに近づくほど溶射中の基材の温度が上昇し、基材に付着した熔融粒子のアモルファス化が起こりにくくなったことが原因と思われる。
- 3) スプレーパターン周辺 (未熔融) 部除去による磁気特性の改善は見られたが、原料粉末本来の磁気特性に対して、ゼロ磁界付近での落ち込みが認められたのは、原料粉末と溶射皮膜の微細組織構造の違いによるものではないかと思われる。
- 4) 等方性磁石の磁気特性のさらなる改善には、微細構造の違いの関係を明らかにする必要がある。

6. 今後の展開

DC プラズマ溶射法を用いた等方性磁石の磁気特性のさらなる改善のために、溶射条件の違いによる微細構造の違いの関係を明らかにする。また、DC プラズマに比べて溶射粒子の温度、速度をより高度に制御できる可能性のある RF プラズマ溶射法を用いて、異方性磁石の開発を試みる。