燃焼合成法による Sm-Fe 系合金の作製とその磁気特性に及ぼす 衝撃圧縮の効果

野口正広・友重竜一・池辺雅彦・加藤昭夫・今村喜八郎*・千葉 昂*

熊本工業大学応用化学科, 860-0082 熊本市池田 4-22-1

*熊本大学工学部知能生産システム工学科, 860-8555 熊本市黒髪 2-39-1

Preparation of Alloy in the Sm-Fe System by Combustion Synthesis and the Effect of Shock Compaction on Their Magnetic Properties

Masahiro NOGUCHI, Ryuichi TOMOSHIGE, Masahiko IKEBE, Akio KATO,
Kihachiro IMAMURA* and Akira CHIBA*

Department of Applied Chemistry, Kumamoto Institute of Technology, 4-22-1, Ikeda, Kumamoto-shi 860-0082

*Department of Mechanical Engineering and Materials Science, Faculty of Engineering, Kumamoto University,
2-39-1, Kurokami, Kumamoto-shi 860-8555

In this study, self-propagating high temperature synthesis (SHS) reaction was utilized for the production of Sm-Fe alloys which are precursor for Sm-Fe-N system hard magnetic materials. A main goal was to shorten the processing time required for the alloy production. Furthermore, super high pressure by explosive shock compaction method was applied to the alloys obtained by SHS reaction for very short time. The effect of the high pressure on the crystal structures was also investigated. Samarium and iron powders were used as raw materials. Mixture molar ratios of these powders were varied from Sm : Fe = 2 : 7 to 2 : 17 in order to find the optimum condition. The SHS reaction was initiated by a tungsten heating coil. Although variation in temperature, resulting from the synthesis reaction, was significantly abrupt at the initial stage (i.e., for 15 s), the temperature gradually decreased from the maximum temperature. Specimens showed a similar tendency for the variation in synthesis temperature, and attained a maximum at about 1200°C, except for the specimen with a composition of Sm : Fe = 2 : 17. From the results of X-ray diffraction (XRD), an expected $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ phase, and small amounts of SmFe_2 , SmN , and $\alpha\text{-Fe}$ phases were detected. The magnetic properties were also studied on as-SHSed, explosively hot-compacted, and cold-compacted specimens. Pulverized Sm-Fe alloys, obtained by SHS reaction, were used as raw materials for the cold compaction. The cold-compacted specimen had relatively good magnetic properties. It was considered that the lattice defects introduced by the shock processing, which made a crystal lattice distorted, improved the coercive force.

[Received December 17, 1998; Accepted May 17, 1999]

Key-words : SHS, Shock compaction, Hard magnetic materials, Magnetic properties, Microstructures

1. 緒 言

高い発熱反応を伴う自己伝播高温合成 (self-propagating high temperature synthesis : SHS) 法は、適切な条件下において自発的に化学反応が進行するので外部からの加熱を必要とせず、各種セラミックスや金属間化合物を高速かつ低コストで合成できる新技術として注目を集めている¹⁾。著者らの研究グループでは、これまでに SHS 法と、爆薬の爆発に伴い発生する超高圧力を利用した、いわゆる衝撃圧縮法を組み合わせた複合プロセスにより、極短時間で高機能性無機材料の作製を試みてきた。その結果、TiC 単相材²⁾、TiC/ Al_2O_3 ³⁾ 及び TiB₂/TiN⁴⁾ の複合材料、そして TiC/Ti₄Al₂C₂/TiAl 系傾斜組成機能材料⁵⁾ 等の作製において、いずれの場合も高密度で機械的特性、耐食性に優れた材料を瞬時に得られることを報告してきた。一方、1990 年に Coey と Sun⁶⁾ によって発表された $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 金属間化合物は、高い磁気異方性及びキュリー温度などの優れた磁気特性を持つ次世代高性能永久磁石材料として注目され、多くの研究が現在も行われている⁷⁾。しかしながら、この $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物は約 600°C 以上の温度において、 $\text{SmN} + \text{Fe}_4\text{N} + \alpha\text{-Fe}$ に分解するため⁸⁾、従来の融解鋳造や焼結法等では作製が困難である。最近の研究では、Sm-Fe-N 系化合物を合成する第一段階として、金属原料粉末をメカニカルグラインディング⁹⁾ する方法や Hydrogenation Decomposition Desorption Recombination (HDDR) 法¹⁰⁾ 等の処理を行った

後、窒化処理をすることで、いずれも高磁気特性を持つ化合物が得られている。しかし、これらのプロセスには、合成時に長時間の複雑な処理が必要であるため、製造技術及びコストの点から問題が残されている。そこで本研究は、Sm-Fe-N 系化合物の前駆物質である Sm-Fe 系合金の作製に関して、SHS 反応を利用することで短時間・低コスト化が可能と考え、新規製造プロセスの開発を試みた。また、SHS 反応によって得られた試料について、熱間又は冷間で爆発衝撃圧縮を行い、Sm-Fe 系合金の磁気特性に与える衝撃圧縮の効果についても検討した。

2. 実験方法

本実験に用いた原料粉末はサマリウム (Sm ; 高純度化学研究所製、平均粒径 : 約 250 μm 、純度 : 99.9%) と鉄 (Fe ; 高純度化学研究所製、平均粒径 : 約 2~3 μm 、純度 : 99% 以上) の 2 種類である。両粉末はモル比 (Sm : Fe, 以下 R と略す) で R = 2 : 7, 2 : 11, 2 : 14 そして 2 : 17 の比で秤量し、目的とする $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相が最も多量に得られる最適条件を求めた。これらの粉末は大気中で約 10 min 乾式混合した後、SHS 反応に供した。この (Sm+Fe) 混合粉末は断熱燃焼温度、 T_{ad} 、が低く自発的な反応が起こりにくいいため、Ti (住友シチックス製、平均粒径 : 約 45 μm 、純度 : 99.4% 以上)、Al (東洋アルミニウム製、平均粒径 : 約 17 μm 、純度 : 99.87%) 及び graphite

Fig. 1. Schematic illustration of assembly for hot-shock compaction.

(Aldrich Chemical 製, 平均粒径: 約 $1\sim 2\ \mu\text{m}$, 純度: 99%) の粉末からなる chemical oven を, 図 1 (a) のように, SHS 反応容器内で (Sm+Fe) 混合粉末の周囲に配した. この chemical oven 用の混合粉末は, エタノール中で 1 h 湿式混合を行い, 十分乾燥させた後に使用した. 本実験では, まずはじめに, タングステンヒーターの熱により, 上述の chemical oven が (1) 式の SHS 反応を起こし, それに伴う高い合成反応熱 (約 2200 K) が, その内側にある (Sm+Fe) 混合粉末の SHS 反応を誘発・促進させ, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相が得られるように設計した.

次に, 本実験で用いた熱間衝撃圧縮装置の模式図を図 1 (b) に示す. 装置は上部から爆薬充填容器, 水槽及び SHS 反応容器の三つで構成されている. 爆薬充填容器は塩化ビニール製で, 他の二つは軟鋼製である. まず SHS 反応容器部について説明する. 容器の内壁 (直径 20 mm × 深さ 30 mm) には, 前報^{2)~5)}と同様に, 燃焼合成時に生じる高い熱量が軟鋼製容器へ拡散しないように, 厚さ約 1 mm の断熱シート (日本バルカー工業製, バルカーパック) を内張りした. 試料の (Sm+Fe) 混合粉末を, 直径 10 mm, 高さ 15 mm の円柱状に成形した後, 容器内でその周囲を Ti-Al-C 系混合粉末で充填した (図 1 (a)). その後, 反応容器内の充填粉末の上部に埋設したコイル状のタングステンヒーター (ニラコ製, 線径 0.45 mm) に通電することで反応を開始させた. なお, SHS 反応初期温度は室温であった. また, 反応時の燃焼温度の変化も測定した. 燃焼温度は, SHS 反応容器下部の通気孔から, Pt-PtRh 熱電対を (Sm+Fe) 混合粉末中央に挿入し, 熱電指示温度計を用いて, SHS 反応開始から 5 s 間隔で 3 min 測定を行った. 次に熱間衝撃圧縮実験には, 硝酸エステルを主成分とする爆轟速度約 6900 m/s の可塑性爆薬 (SEP: Slurry for Explosion, 旭化成工業製) を用い, 直径 50 mm, 高さ 17 mm の円柱状に成形した後, 水槽上部に固定した. 爆薬は, 後述 (3.1 節) の, 最適条件である SHS 反応開始から 60 s 後に, 爆薬上部の電気雷管により起爆させた. 次に, 冷間衝撃圧縮実験装置を図 2 に示すが, 熱間衝撃圧縮装置 (図 1 (b)) と異なる点は, 爆薬充填容器が軟鋼製で, 直径 34 mm, 高さ 30 mm の円柱状に爆薬を成形したこと, そして粉末充填容器の内径が 12 mm であることである. 被圧縮材には, あらかじめ SHS 法により合成した Sm-Fe 系合金を, *n*-ヘプタン (和光純薬工業製, 純度 99%) を入れたアルミナ乳鉢中で酸化を防ぎながら, 80 mesh 以下まで粉碎したものを用いた. 十分に乾燥させた後, 衝撃圧縮装置の粉末充填容器内 (図 2 の下部) へ充填した後, 室温で直ちに爆薬を起爆させて圧縮成形体を得た. 本実験装置における水

Fig. 2. Schematic illustration of assembly for cold-shock compaction.

中衝撃波の衝撃圧力は, 以前行った実験結果から試料に入射する直前で, 熱間衝撃圧縮では約 5 GPa¹¹⁾, 冷間で約 10~20 GPa¹²⁾ と見積もられている. なお衝撃圧縮実験は熊本大学工学部附属衝撃エネルギー実験所にて行った.

本実験より得られた試料は, X 線回折 (XRD; 理学電機製, RINT2500 ultraX 18, 線源: Cu K α), 走査型電子顕微鏡 (SEM; 日本電子製, JSM-6301F) による微細組織観察, ならびにエネルギー分散型 X 線解析装置 (EDS; Oxford 製, ISIS Series 300) による組成分析, 及び試料断面における元素マッピングを行った. 磁気特性は振動試料型磁力計 (VSM; 玉川製作所製, TMVSM2430MH-HGC) を用い, 最大印加磁場 1.6 MA/m で, 反磁界補正なしで評価した.

3. 結果及び考察

3.1 断熱燃焼温度変化及び最適熱間衝撃圧縮条件の決定

図 3 に各種組成における混合粉末の燃焼温度の測定結果を示す. 図より, 本系における反応の最高到達温度は $R=2:7\sim 2:14$ の組成域において, 約 1200°C であった. $R=2:17$ の試料については, それらに比べて低く, 約 1150°C であった. また, $R=2:17$ 組成のものは, 反応初期段階の立ち上がり方が他のものと比べて遅いことが分かる. しかしながら, Fe の配合割合が多いものほど, 600~200°C までの温度域における持続時間は, 長くなる傾向があった. 図 4 に Sm-Fe 系の相図を示すが¹³⁾, SHS 反応による本系試料の最高到達温度域はいずれも ($\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ + 液相) の範囲にあることが分かる. これを 1010°C まで冷却することで $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相が得られることが期待される. ところで, 本実験では SHS 反応直後に爆薬を用いた熱間衝撃圧縮を行うが, その際考慮しておかなければならない点は, 瞬

Fig. 3. Typical temperature-time histories during combustion synthesis.

Fig. 4. Phase diagram for Sm-Fe system.¹³⁾

Fig. 5. Photograph of the hot-shock compacted (right) and as-synthesized Sm-Fe system alloys (left).

間的な超高圧力の負荷のために固体間の圧縮成形（ミクロ的には局所的な粒子間摩擦による結合）が妨げられないようにすることである。すなわち、反応中に生成した液相が固化するまで冷却すること、及び反応時に発生する不純物ガスを試料から十分放出させることである。それゆえ、本実験では、上記 T_{ad} の測定結果から、すべての試料が固相領域にある約 800°C の温度域、すなわち SHS 反応開始から 60 s 後に衝撃圧力を負荷した。図 5 に SHS 反応で得られた試料（左側）と熱間で衝撃圧縮した試料（右側）の外観を示す。衝撃圧縮した試料は圧力負荷前と比較すると、およそ 1/3 程度に圧縮されていることが分かる。なお、冷間衝撃圧縮材についても同様な緻密体を得ることができた。

3.2 生成物の同定

永久磁石材料において、大きなエネルギー積を得ることは重要であり、そのためには、軟磁性相である α -Fe の析出や副生

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of samples with compositions of (a) Sm:Fe (molar ratio)=2:7, (b) 2:11, (c) 2:14 and (d) 2:17 produced by the SHS reaction.

成物及び酸化物相の生成を合金合成段階で抑える必要がある。例えば α -Fe が数%程度混在する場合、圧粉磁石の最大エネルギー積値は、 α -Fe が存在しないときの約半分まで減少することが知られている¹⁴⁾。本実験においても、 $R=2:7\sim 2:17$ の組成のうち、 α -Fe の析出が最も少ない組成を X 線回折結果から調べた。図 6 に SHS 反応で得られた試料の X 線回折パターンを示す。上から順に図 6 (a) $R=2:7$, (b) $2:11$, (c) $2:14$, (d) $2:17$ の組成に対応しており、いずれも酸化物は確認されなかった。図 6 (a) で $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物の前駆物質である $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相、そして SmFe_2 相及び α -Fe 相が、図 6 (b) 及び (c) においては $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相と α -Fe 相が検出された。更に、同図(d)では $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相と α -Fe 相に加え、 SmN も確認された。この SmN は空気中の窒素を源として生成したと考えられる。ここで、 SmN の生成が妥当であるかを判断するために、次式 (2), (3) 式に基づいた Sm_2O_3 と SmN の熱力学的安定性から考察した。

SmN に関する熱力学的データが不明であるため、内遷移元素を構成しているランタノイドが化学的に非常に似た性質であることを考慮し、推定法を用いて次のような概算値を求めた。まず希土類元素の塩化物、フッ化物、硫化物及び窒化物の 1000 K における標準生成自由エネルギー、 ΔG_f の値^{15), 16)}を酸化物の ΔG_f 値で規格化した値を表 1 に示した。ここで、希土

Table 1. ΔG_f Values of Various Rare-Earth Compounds Standardized by the Value of Oxides

[illegible]

Table 2. Comparison in Standard Formation Free Energy for Sm_2O_3 (Cubic) and SmN

T (K)	ΔG_f (kJ/mol)	
	1/2 Sm_2O_3 (cubic)	SmN
300	-868	-226
400	-853	-222
500	-839	-218
600	-824	-214
700	-809	-210
800	-795	-207
900	-780	-203
1000	-766	-199
1100	-751	-195
1200	-736	-191
1250	-729	-190

類元素の原子番号が大きくなるにつれて、規格化された値に連続性があれば、希土類酸化物と未知化合物の ΔG_f の比をこの値から類推することができる。表 1 より、規格化された値は希土類の塩化物、フッ化物及び硫化物と各希土類酸化物間において、ほぼ連続した値を持つので窒化物についても同様の傾向があると考えられる。以上の方法で得られた Sm_2O_3 に対する SmN の ΔG_f 比は、約 0.13 と推定される (表 1)。この値から各温度における SmN の ΔG_f は表 2 に示したような値を取るものと思われる。これより窒化物の生成は可能と考えられるが、その生成過程は、鉄と反応しなかったサマリウムが、粉末表面で SHS 反応時の高温下で窒素と反応した結果と考えた。また、それよりも低い ΔG_f 値を持つ酸化物が前出の X 線回折 (図 6) で見られなかったのは、大気中の窒素と酸素の存在割合 (窒素:酸素=4:1) に起因した酸化物生成量の少なさにあると推測した。また、Sm-Fe-N 系磁性体の生成との関連について、この結果からは示唆されなかった。

次に、X 線回折結果 (図 6) より、出発原料組成での Fe の割合が減るにつれて、生成する $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相は相対的に増加し、未反応の $\alpha\text{-Fe}$ 相が減少していることが分かる。ところで出発原料組成において、 $R=2:14$ から $2:7$ へと Sm の量が増加するにつれて、反応が活性になり、大きな空隙が見られるようになった。これは、Sm の蒸気圧が高く、SHS 反応初期段階での急加熱、もしくは最高温度到達時における Sm の気化が原因と考えられる⁷⁾。実際、更に Sm-rich 組成にした $R=2:6$ では、SHS 反応中に Sm の気化がより激しくなり、試料はほとんど回収できなかった。また、本試料は Fe と Sm の自己拡散係数の差と、SHS による反応時間が極端に短いことに起因した Fe-rich の SmFe_2 相の生成、及び未反応 $\alpha\text{-Fe}$ 相の残留など、反応経路に急加熱・急冷過程を有する SHS 反応の特徴¹⁾を強く反映していると言える。このように、良好な磁気特性を得るために必要な試料の単相化は、今回の 1 ステップ製法では達成することは困難であったが、熱処理等と組み合わせることにより今後改良できると考えられる。以上の結果から、本実験条件

Fig. 7. X-ray diffraction patterns of samples with a composition of Sm:Fe=2:7 (molar ratio) (a) after SHS reaction, (b) hot-, and (c) cold-shock compactions.

における $\alpha\text{-Fe}$ 相の析出、そして副生成物の生成が最も少ない組成は、 $R=2:7$ であることが分かり、これを最適合成条件として用いた。

次に、 $R=2:7$ の組成における SHS 反応後 (図 7 (a)) と熱間 (図 7 (b)) 及び冷間衝撃圧縮後 (図 7 (c)) に得られた試料の X 線回折パターンを示す。SHS 反応後と冷間衝撃圧縮後の試料においては、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相と $\alpha\text{-Fe}$ 相を示す回折線の強度比にほとんど差は見られないが、熱間衝撃圧縮後の試料において、 $\alpha\text{-Fe}$ 相を示す回折線の強度が増加していることが分かる。これは、図 7 (a) 及び (c) でみられた SmFe_2 相が熱間衝撃圧縮後に検出されていないことから、 800°C 付近で衝撃圧力を負荷することで、Sm と Fe の拡散が抑制されているためと考えられる。実際、熱間衝撃圧縮法の装置を用いて SHS 反応終了後、そのまま 6 min 放置し、室温まで冷却した後、固化したところ、X 線回折より冷間衝撃圧縮材と同様な結果が得られた。これは、上の結果を支持するものと思われる。

3.3 微細組織観察及び組成分析

SHS 反応後、得られた試料断面の SEM による組成像を図 8 に示す。図 8 (a)~(d) は順に、 $R=2:7, 2:11, 2:14$ そして $2:17$ の試料に対応している。これらの試料には、灰色、白色、及び黒色の三つの領域が観察され、白色と黒色の領域は灰色の領域をマトリックスとして分散している。また、出発組成の Fe の割合が減少し $R=2:7$ 組成に近づくにつれて、灰色の領域が増加していることが分かる。EDS 分析の結果、この領域の組成は、Sm-Fe-N 系磁性体の前駆体である $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相であることが分かった。合成された試料内における、この $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相の生成割合は、SEM 写真から判断して、 $R=2:7$ の組成で (図 8 (d))、およそ 80% 以上と見積もられる。それとは逆に、出発組成の Fe の割合が増加すると、黒色の領域が増加していることが分かる。この約 $1\sim 10\ \mu\text{m}$ 程度の大きさの黒色組織は、EDS 分析の結果、 $\alpha\text{-Fe}$ 相であることが分かった。また、同時に観察された $1\sim 5\ \mu\text{m}$ 程度の白色領域は酸素を多く含んだ Sm-rich 相であることも分かった。これらの結果は、前述の X 線回折結果 (3.2 節) と一致している。

次に図 9 に $R=2:7$ 組成を持つ試料の (a) SHS 反応後、(b)

Fig. 8. Composition images of samples with compositions of (a) Sm : Fe = 2 : 7 (molar ratio), (b) 2 : 11, (c) 2 : 14 and (d) 2 : 17 produced by SHS reaction.

Fig. 9. Composition images of samples with a composition of Sm : Fe = 2 : 7 (molar ratio) (a) after the SHS reaction, (b) hot-, and (c) cold-shock compactions.

熱間及び(c)冷間衝撃圧縮後のSEMによる組成像を示す。衝撃圧縮後の試料には、SHS反応後の試料と同様の灰色、白色、及び黒色の三つの領域が確認され、いずれも図8の結果と同じ相が観察された。SHS反応後と冷間衝撃圧縮後の両試料では、X線回折の結果(図7)を支持して、同様の組織が観察された。また、冷間衝撃圧縮材では、先に述べた灰色の組織とは異なった若干薄い灰色を示す領域が存在した。EDS分析の結果、その領域は SmFe_2 相であることが分かった。一方、熱間衝撃圧縮材では、前述のようにSmとFeの拡散が抑制されたことに伴う、黒色で表された $\alpha\text{-Fe}$ 相の領域が多く見られ、他の二つの材料とは異なる組織形態を示した。

3.4 磁気特性

SHS反応により得られた各試料の飽和磁化の値を図10に示す。ここで、図中の飽和磁化の単位に質量磁化を用いたのは前述のとおり、試料が複数の相で構成され、それらの構成割合についても不明であるために試料全体の密度を求められない、すなわち正確な体積が求められなかったためである。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相が少ない $R=2:17$ の試料においては、高い値を示しており、逆に同相が主相の $R=2:7$ 組成では、現在までに報告されている窒化処理前の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 化合物の値¹⁰⁾と比較すると若干低

Fig. 10. Saturation magnetization of samples with various compositions.

いものの $103 \times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m} / \text{kg}$ の値が得られた。 $R=2:17$ の試料では未反応 $\alpha\text{-Fe}$ 相の存在が影響していると思われる。また、最も $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 化合物の生成量が多かった $R=2:7$ 組成でも、3.3節でも述べたとおり、その生成割合が80%程度であったことから、他の生成物である SmFe_2 相、及び酸素を若干固溶したSm-rich相などの影響を受け、磁気特性は向上しな

Fig. 11. Magnetic hysteresis loops of samples with a composition of Sm : Fe=2 : 7 (molar ratio) (a) after the SHS reaction, (b) hot-, and (c) cold-shock compactions.

Fig. 12. Saturation magnetization and coercive force of samples with a composition of Sm : Fe=2 : 7 (molar ratio) after various treatment.

かったものと考えられる。

次に、図11はSHS反応後の試料と、熱間及び冷間衝撃圧縮実験後に得られた試料の $M-H$ 曲線を、そして図12には各処理後の飽和磁化と保磁力の関係を示した。飽和磁化の最高値は、熱間衝撃圧縮後の試料で $115 \times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m} / \text{kg}$ であり、他の試料については、この値を若干下回っていた。しかしながら、保磁力の値に関しては、冷間衝撃圧縮後の試料が他の二つの試料に比べて高い値の $11.4 \text{ kA} / \text{m}$ を示した。ここで著者らの数名が、以前、金属間化合物粉末の冷間衝撃圧縮を行った際に得られた成形体の観察を行ったところ、粉末粒間に白色の薄い層が

形成され、その薄い層は衝撃波の通過による粉末粒子同士の摩擦で形成されたものであることを報告した。そして、透過型電子顕微鏡観察の結果、粉末粒内部には衝撃波の通過に伴った強加工による大量の転位が残留していたものの、その溶融層内には、格子欠陥は見られなかった¹⁷⁾。これは爆発衝撃圧縮の特徴であり、粉末粒表面の局所的な摩擦熱は粉末内部まで拡散せずに、格子欠陥もまた除去されないことを示している。本研究における Sm-Fe 系合金においても、衝撃圧縮の間に同様のことが生じていることが容易に予想される。すなわち、衝撃圧縮により生じた格子欠陥が、磁壁の移動を妨げ、比較的高い保磁力を発現させたものと思われる。しかしながら、Sm-Fe-N 系永久磁性材料は、ニュークリエーション型の保磁力発生機構を持つ材料であることが知られており、衝撃圧縮による格子欠陥の導入は Sm-Fe-N 系磁性体にとっては逆磁区発生サイトになりやすいため、不向きかもしれない。むしろ、欠陥の存在により磁壁の移動を妨げて保磁力を向上させる、ピンニング型の保磁力発生機構を持つ試料に対しては、有効な要因となり得ると思われる。

4. 結 論

サマリウム及び鉄粉末を用いた SHS 反応により、Sm-Fe 系合金を短時間で作製することができた。また、その試料に熱間及び冷間で爆発衝撃超高圧力を負荷することで緻密な成形体を得た。本実験により得られた結果を以下に示す。

(1) 各種混合粉末について燃焼温度を測定したところ、 $R=2:17$ を除く試料では最高到達温度は約 1200°C であった。

(2) X 線回折、組成像及び EDS 分析結果から、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$

相, SmFe_2 相, 酸素を含んだ Sm-rich 相, SmN 及び $\alpha\text{-Fe}$ 相の五つの相が確認され, 試料の単相化を更に促進させる必要があった。

(3) 冷間衝撃圧縮後の試料において保磁力の向上が見られた。これは衝撃圧縮によって格子欠陥(転位)が $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相内に導入され, 格子歪みを生じたことに起因すると思われる。

謝 辞 本研究の一部は平成9年度文部省科学研究費補助金(奨励研究(A):課題番号 09750799)の御援助を受けたことを記し, 謝意を表します。また, 本研究を遂行するに当たり, 爆発衝撃固化実験で熊本大学工学部附属衝撃エネルギー実験所・石谷幸保助手に御協力頂きました。VSMの使用に際して熊本工業大学エネルギーエレクトロニクス研究所・八木正昭教授ならびに宗像誠助教授に御協力頂きました。ここに記して深く感謝致します。

(1998年10月第11回日本セラミックス協会秋季シンポジウムにて一部発表)

文 献

- 1) Nensho Gosei Kenkyukai Hen, "Nensho Gosei no Kagaku," T.I.C. (1992) pp. 1-60 [in Japanese].
燃焼合成研究会編, "燃焼合成の化学," ティー・アイ・シー社 (1992) pp. 1-60.
- 2) R. Tomoshige, Y. Kakoki, A. Chiba, K. Imamura and T. Matsushita, *J. Ceram. Soc. Japan*, 103, 634-38 (1995) [in Japanese].
- 3) R. Tomoshige, S. Okuma, M. Katagiri, T. Matsushita, K. Imamura and A. Chiba, *J. Japan Explos. Soc.*, 57, 231-37 (1996) [in Japanese].
- 4) R. Tomoshige, A. Murayama and T. Matsushita, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80, 761-64 (1997).
- 5) H. Tanaka, R. Tomoshige, A. Kato, K. Imamura and A. Chiba, *J. Japan Explos. Soc.*, 59, 153-59 (1998) [in Japanese].
- 6) J. M. D. Coey and H. Sun, *J. Magn. Magn. Mat.*, 87, L251-54 (1990).
- 7) K. Kobayashi, Y. Iriyama, N. Imaoka and T. Fukuda, *Rare Earth*, 19, 31-43 (1991) [in Japanese].
- 8) Seramikkusu Henshuiinkai, Kiso Kogaku Koza Sho Iinkai Hen, "Seramikkusu no Fukugoka—Kagaku to Gijutsu—," Nippon Seramikkusu Kyokai (1997) pp. 148-63 [in Japanese].
- セラミックス編集委員会基礎工学講座小委員会編, "セラミックスの複合化—科学と技術—," 日本セラミックス協会 (1997) pp. 148-63.
- 9) M. Itoh, K. Majima, S. Katsuyama and H. Nagai, *J. Japan Inst. Metals*, 59, 666-72 (1995) [in Japanese].
- 10) S. Sugimoto, M. Okada and M. Honma, Dai 78 kai Nippon Ouyo Jiki Gakkai Kenkyukai Shiryo (1993) pp. 69-74 [in Japanese].
- 杉本 論, 岡田益男, 本間基文, 第78回日本応用磁気学会研究会資料 (1993) pp. 69-74.
- 11) R. Tomoshige, Y. Kakoki, A. Chiba, K. Imamura and T. Matsushita, "Metallurgical and Materials Applications of Shock-Wave and High-Strain-Rate Phenomena," Ed. by L. E. Murr, K. P. Staudhammer and M. A. Meyers, Elsevier Science B. V., Amsterdam, Lausanne, New York, Oxford, Shannon, Tokyo (1995) pp. 67-74.
- 12) R. Tomoshige, A. Chiba, M. Nishida and T. Matsushita, "Advanced Materials '93, I/A: Ceramics, Powders, Corrosion and Advanced Processing," Vol. 14A, Ed. by N. Mizutani, M. Yoshimura, H. Kawamura, K. Kijima and M. Mitomo, Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., Elsevier Science B. V., Amsterdam, Lausanne, New York, Oxford, Shannon, Tokyo (1995) pp. 643-46.
- 13) T. B. Massalski, "Binary Alloy Phase Diagrams," Second ed., Vol. 2, Ed. by H. Okamoto, P. R. Subramanian and L. Kacprzak, ASM International, Materials Park, OH (1990) pp. 1771-73.
- 14) Y. Iriyama, K. Kobayashi, H. Kato and Y. Nakagawa, *J. Magn. Soc. Jpn.*, 16, 153-58 (1992) [in Japanese].
- 15) I. Barin, "Thermochemical Data of Pure Substances," Third ed., Vol. I, VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo (1995) pp. 507-843.
- 16) I. Barin, "Thermochemical Data of Pure Substances," Third ed., Vol. I, VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo (1995) pp. 929-1826.
- 17) R. Tomoshige, A. Chiba, M. Nishida, K. Imamura, M. Kodama and T. Matsushita, *J. Japan Explos. Soc.*, 55, 166-73 (1994) [in Japanese].