研 究

Sm₂Fe₁₇N_x 化合物の磁気特性に対する MA の効果

梅本 実^{☆1}, 五日市 剛^{☆2}, 岡根 功^{☆1}
水野 保敏^{☆3}, 清宮 照夫^{☆3}, 松井 一雄^{☆3}

☆1 豊橋技術科学大学工学部生産システム工学系, 〒441 豊橋市天伯町雲雀ヶ丘.

☆2 豊橋技術科学大学大学院, 〒441 豊橋市天伯町雲雀ヶ丘.

☆3 富士電気化学株式会社基礎研究部, 〒431-04 湖西市鷺津2281.

Effect of Mechanical Alloying on the Magnetic Properties of Sm₂Fe₁₇N_x Compound

Minoru Umemoto^{☆1}, Tsuyoshi Itsukaichi^{☆2}, Isao Okane^{☆1}
Yasutoshi Mizuno^{☆3}, Teruo Kiyomiya^{☆3} and Kazuo Matsui^{☆3}

☆1 Department of Production Systems, Engineering Faculty of Engineering, Toyohashi University of Technology, Tempaku-cho Toyohashi 441.

☆2 Graduate School, Toyohashi University of Technology, Tempaku-cho Toyohashi 441.

☆3 Advanced Technology Laboratories, Fuji Electrochemical Co. Ltd., 2281 Washizu Kosai 431-04.

Received June 6, 1991

Mechanical alloying is applied to prepare Sm₂Fe₁₇N_x permanent magnet. Starting from elemental powders, the formation of hard magnetic phase of Sm₂Fe₁₇N_x by milling in a horizontal ball mill and a successive solid-state reaction was studied. The effect of starting composition of powder on product phase was first investigated. At as milled condition powder was found to consist of α -Fe and Sm-Fe alloy amorphous phases when Sm content is less than 19 at% and consist of α -Fe and SmFe₂ phase when Sm content is 26 at%. After heating and nitriding treatments powder was found to consist of α -Fe and Sm₂Fe₁₇N_x when Sm content is less than 15 at% and consist of α -Fe and SmN when the Sm content is 26 at%. When Sm content was 19 at%, nitrided MA powder consists of mostly Sm₂Fe₁₇N_x phase. The effect of milling time was studied for the powder of starting composition of Sm₁₉Fe₈₁. When powder was milled longer than 180ks, almost single phase of Sm₂Fe₁₇N_x was formed after nitriding. Coercivity was observed to increase linearly with logarithm of milling time from around 72ks and reached to 1200kA/m after 360ks of milling. This high value of coercivity was considered to be obtained by ultra fine grain size of Sm₂Fe₁₇N_x produced by ball milling and heat treatment.

1 緒 言

1983年のNd₂Fe₁₄Bの発見¹⁾以来、それに代わる新しい高性能永久磁石材料の研究が世界各国で行われ続けてきた²⁾が、多くの努力にも関わらず、磁気特性がNd₂Fe₁₄Bに匹敵する材料は容易には発見されなかった。

しかし、1990年にCoeyら³⁻⁶⁾により見出し出されたSm₂

Fe₁₇N_x化合物はNd₂Fe₁₄Bに匹敵する材料として現在大きな注目を集めている。Sm₂Fe₁₇N_xは飽和磁束密度、キュリー点、異方性磁界においてNd₂Fe₁₄Bと同等またはそれ以上の特性を有している³⁾。しかし、保磁力に関しては冷間プレスした粉末で80kA/m⁷⁾、メタルボンド材で最高480kA/m⁶⁾、急冷凝固材で640kA/m⁸⁾と現在までは低い値しか得られていない。

保磁力を上げるためには、結晶粒内に磁区壁をもたない単磁区構造とするのが理想的な方法である。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ において単磁区化する臨界サイズは26nmと計算されており⁵⁾、このような微細結晶粒を作る方法としては、メカニカルアロイング法が最も有効と考えられる。

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物の保磁力に対するMAの影響に関する研究については、これまで唯一シーメンスのShultzらのグループ^{9, 10)}が2.4MA/mの保磁力を得たとの報告があるのみである。しかも、彼らの研究は組成およびMA条件は一つに固定したものであり、組成やMA時間を変化させた系統的な研究は未だ行われていない。

そこで、本研究ではSm-Fe-N系合金について組成およびMA条件を系統的に変化させ、生成相や保磁力に対する組成、MA条件の影響について詳細に検討した。

2 試料および実験方法

供試粉末は市販のFe粉末(粒径180 μm 以下、純度99.9%)とSm粉末(粒径300 μm 以下、純度99.8%)を使用した。MA処理はステンレス製の容量1.7 ℓ 、内径128mmの回転式ボールミル容器に、直径9.5mmのステンレス鋼球3.8kgと粉末試料36g(ボール/粉末重量比=100)を入れ、アルゴン雰囲気中で回転速度95 $\pm 1\text{rpm}$ で行った。ミル助剤はコンタミ防止のため使用していない。粉末の仕込組成の影響を調べる目的の実験では、MA時間を360ksに統一し、組成が $\text{Sm}_{11}\text{Fe}_{89}$ 、 $\text{Sm}_{15}\text{Fe}_{85}$ 、 $\text{Sm}_{19}\text{Fe}_{81}$ 、 $\text{Sm}_{26}\text{Fe}_{74}$ (at%)の4種類のもの

について行った。MA時間の影響を調べる目的の実験では、組成を $\text{Sm}_{19}\text{Fe}_{81}$ とし、MA時間を72, 180, 360ksに変化させて行った。MA処理した粉末は大気に触れると発火することがあるので、粉末表面層の徐酸化を目的に一旦Ar雰囲気グローブボックス内(酸素濃度1ppm以下)で723Kで1.2ks安定化処理を施した後、Arフロー中の電気炉で1023Kで1.8ksの加熱を行った。窒化処理は703Kで N_2 ガスフロー中で21.6ks行った。MA後および種々の熱処理後の粉末についてSEMおよびEPMAによる外観観察、X線回折(Fe, K α)による相の同定を行った。磁気測定(VSM)にあたっては4.8MA/mでパルス着磁後、1.2MA/mの印加磁場でを行った。

3 実験結果および考察

3-1 相および磁気特性に対する組成の影響

Fig.1に $\text{Sm}_{11}\text{Fe}_{89}$ 、 $\text{Sm}_{15}\text{Fe}_{85}$ 、 $\text{Sm}_{19}\text{Fe}_{81}$ 、 $\text{Sm}_{26}\text{Fe}_{74}$ の各組成の粉末を360ksMAした後種々の熱処理を施した場合のX線回折パターンを示す。Fig.1(a)は安定化処理(Ar中723K 1.2ks)を施した場合のX線回折パターンである。 $\text{Sm}_{11}\text{Fe}_{89}$ 、 $\text{Sm}_{15}\text{Fe}_{85}$ 、 $\text{Sm}_{19}\text{Fe}_{81}$ 組成では $2\theta = 57.0^\circ$ 付近に α -Feの大きなピークと $2\theta = 40^\circ$ 付近を頂点としたならかなピークが認められる。 α -Feの回折ピーク角度が純鉄のそれと 0.1° 以下の差で一致していることから、 α -FeへのSmの固溶はほとんどおこっておらず、SmはFeと合金化してアモルファス相になっていると考えられる。 $\text{Sm}_{26}\text{Fe}_{74}$ 組成では α -Fe以外に SmFe_2 化合物の回折ピークが認められる。Fig.

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of $\text{Sm}_{11}\text{Fe}_{89}$, $\text{Sm}_{15}\text{Fe}_{85}$, $\text{Sm}_{19}\text{Fe}_{81}$ and $\text{Sm}_{26}\text{Fe}_{74}$ powders milled for 360ks. (a) after milled and stabilized (723K 1.2ks in Ar), (b) after milled, stabilized and heated (1023K 1.8ks in Ar flow), (c) after milled, stabilized, heated and nitrided (703K 21.6ks in N_2 flow).

2にFe-Sm二元系状態図¹¹⁾を示すが、 α -Feと共存するのはSm₂Fe₁₇化合物であり、 α -FeとSmFe₂化合物の共存は平衡状態では起こり得ない。つまり、MAにより準安定な二相共存状態が起こっているのがわかる。

Fig. 2 Fe-Sm binary phase diagram.

Fig. 1(b)はSm-Fe系の上記4種類の組成の粉末をMA360ks後に安定化処理(Ar中723K 1.2ks)をし、加熱処理(Arフロー中1023K 1.8ks)を施した場合のものである。Smの割合の増加とともに α -Feの割合が減少し、Sm₂Fe₁₇化合物の割合が増加し、Sm₁₉Fe₈₁組成ではほぼSm₂Fe₁₇単相となっている。Smがさらに多いSm₂₆Fe₇₄ではSm₂Fe₁₇化合物とSmFe₃化合物の混合相となっている。Sm₂Fe₁₇化合物に丁度一致する仕込組成のSm₁₁Fe₈₉の粉末は一番上の回折パターンに見られるように α -Feとわずかな量のSm₂Fe₁₇化合物を示すにすぎない。このようにMAや熱処理によって見かけ上Smが減少している理由としては、次の3つが考えられる。(1) MAによりボールまたはポットに付着するSmはFeよりも多い。(2) 原料粉末中の酸素および窒素がその後の過程でSmと反応しSmO_{1-x}N_xとなる。(3) MAおよびその後の熱処理中に外部から混入した酸素および窒素によるSmのSmO_{1-x}N_xへの反応。本研究においてはこれら3つの原因が同時に働いたと考えられる。

Fig. 1(c)はSm-Fe系の4種類の組成の粉末をMA360ks後、安定化処理(Ar中723K 1.2ks)および加熱処理(Arフロー中1023K 1.8ks)をし、703Kで21.6ks窒素ガスフロー中で窒化処理を行った場合のX線回折パターンである。Sm₁₁Fe₈₉、Sm₁₅Fe₈₅、Sm₁₉Fe₈₁の各組成においては α -FeやSmO_{1-x}N_xの量に変化はなく、Sm₂Fe₁₇化合物のみがSm₂Fe₁₇N_x化合物へ変化している。Sm₂₆Fe₇₄組成においてはSm₂Fe₁₇およびSmFe₃化合物が消失し、代わって α -FeとSmN化合物が生成している。Sm₂Fe₁₇N_x化合物は準安定で873Kで α -FeとSmNに分解することが他の研究者らにより報告されている⁵⁾。本研究の結果よりSm₂Fe₁₇化合物とSmFe₃化合物が共存して

いる場合にはSm₂Fe₁₇N_x化合物はより不安定で、703Kにおいても分解することがわかった。

表1は上述のX線回折により同定された相の結果をまとめたものである。(ただし、それぞれの粉末には若干のSmO_{1-x}N_xが含まれている。) Sm₂Fe₁₇相はMAのみでは生成せず、1023Kでの加熱により初めて生成する。加熱後の相は仕込組成におけるSmの割合が少ないときはSm₂Fe₁₇に α -Feが混在し、Sm₁₉Fe₈₁組成ではほぼSm₂Fe₁₇単相となることがわかった。また仕込組成がSm₂₆Fe₇₄の場合ではMAにより α -FeとSmFe₃の準安定共存が得られることおよびSm₂Fe₁₇にSmFe₃が混在するとSm₂Fe₁₇N_xがより不安定になることが注目される。

Table 1 Summary of detected phase by X-ray diffraction analysis at various heat treatment stages of 4 compositions of Sm-Fe mixed powders milled for 360ks.

	(1)	(2)	(3)
MA360 ks → 723 K × 1.2 ks (in Ar)	(1)	(2)	(3)
1023 K × 1.8 ks (in Ar)	(1)	(2)	(3)
703 K × 21.6 ks (in N ₂)	(1)	(2)	(3)
Composition	(1)	(2)	(3)
Sm ₁₁ Fe ₈₉	α -Fe + Am	α -Fe + Sm ₂ Fe ₁₇	α -Fe + Sm ₂ Fe ₁₇ N _x
Sm ₁₅ Fe ₈₅	α -Fe + Am	α -Fe + Sm ₂ Fe ₁₇	α -Fe + Sm ₂ Fe ₁₇ N _x
Sm ₁₉ Fe ₈₁	α -Fe + Am	Sm ₂ Fe ₁₇	Sm ₂ Fe ₁₇ N _x
Sm ₂₆ Fe ₇₄	α -Fe + SmFe ₃	Sm ₂ Fe ₁₇ + SmFe ₃	α -Fe + SmN

(Am: Amorphous)

Every powder contains some amount of SmO_{1-x}N_x

Fig. 3はMAを360ks行った4種類の組成の粉末の窒化後の磁化曲線を示している。X線回折よりSmの組成が11at%から19at%に増加するにつれて、Sm₂Fe₁₇N_x相が増加するのが確認されたが、それに伴って保磁力(iHc)が増加している。Sm₂Fe₁₇N_x化合物はほぼ単相となったSm₁₉Fe₈₁ではiHcは1200 kA/mと本研究における最大値を示した。Sm₂₆Fe₇₄組成では窒化処理後Sm₂Fe₁₇N_x化合物は消失し α -FeとSmO_{1-x}N_xの混合相となっているため、保磁力のほとんどない磁化曲線となっている。

3-2 相および磁気特性に対するMA時間の影響

Photo. 1にSm₁₉Fe₈₁組成粉末のMA時間に伴う形状の変化を示す。MA72ksでFeおよびSm粉末は偏平化し、数mmの大きさのフレーク状を呈している。EPMAの観察からフレーク状の個々の粉末内にはFeおよびSmリッチ領域が混在し、原料のFeとSm粉末が折り重なって形成されたものであることがわかった。さらにMAを続けるとフレーク状のものが破砕され、MA180ksでは大半がPhoto. 1(b)に示すような直径3~30 μ mの粒状となる。さらにMA360ksでは1~10 μ m程度

Fig.3 Hysteresis curves of 4 compositions of Sm-Fe mixed powders milled for 360ks, stabilized (723K 1.2 ks in Ar), heated (1023K 1.8ks in Ar flow) and nitrided (703K 21.6ks in N_2 flow).

の粒状となっている。

Fig.4に $Sm_{19}Fe_{81}$ 組成の粉末のMA時間に伴うX線回折パターンの変化を示す。Fig.4(a)はMAままのものである。72ksMAした粉末では α -FeとSmのピークが認められるが、180ks以上のMAを行うと、 α -Feと $2\theta = 40^\circ$ C付近にピークをもつSmとFeの合金アモルファス相の混合相となっている。Fig.4(b)はMA後、安定化処理 (Ar中 723K 1.2ks) を施したものである。72ksおよび180ksMAした粉末では $SmFe_2$ 化合物が新たに生成し、 α -Fe, Smと $SmFe_2$ の3相の混合となっている。360ksMAした粉末では安定化処理による変化はほ

Photo.1 Scanning electron micrographs of $Sm_{19}Fe_{81}$ MA powders milled for 72ks(a), 180ks(b) and 360ks(c).

とんど認められない。Fig.4(c)はMA後安定化処理 (Ar中 723K 1.2ks) をし、加熱処理 (Arフロー中 1023K 1.8ks) した粉末のX線回折パターンである。72ksMAした粉末では Sm_2Fe_{17} 化合物が生成しているが、 α -Fe, $SmFe_3$, Smもわずかに存在している。180ks以上のMAを行った粉末ではほとんど Sm_2Fe_{17} 化合物単相となっている。Fig.4(d)はMA, 安定化処理、加熱処理後、 N_2 ガスフロー中703Kで21.6ks窒化処理を施した粉末のX線回折パターンである。72ksMAした粉末では窒化処理により Sm_2Fe_{17} が $Sm_2Fe_{17}Nx$ へ変化と同時に $SmFe_3$ 相が消失している。MA180ks以上ではほぼ

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of Sm₁₉Fe₈₁ powder milled for various times. (a) as MA, (b) after milled and stabilized (723K 1.2ks in Ar), (c) after milled, stabilized and heated (1023K 1.8ks in Ar flow), (d) after milled, stabilized, heated and nitrided (703K 21.6ks in N₂ flow)

Sm₂Fe₁₇N_x単相となっている。

表2はFig. 4に示したX線回折パターンから同定したSm₁₉Fe₈₁組成粉末のMA後の熱処理に伴う相の変化をまとめたものである。注目すべき点はMA時間が180ks以下の場合、MA後723Kへの加熱中にSmFe₂化合物が生成し、α-Feとの準安定な共存となること、およびMA時間が180ks以上では加熱および窒化処理によりほぼSm₂Fe₁₇N_x単相が得られることである。

Table 2 Summary of detected phases by X-ray diffraction analysis at various heat treated stages of Sm₁₉Fe₈₁ powder milled for various times.

(1) MA → 723 K×1.2 ks (in Ar) (2) 1023 K×1.8 ks (in Ar) (3) 703 K×21.6 ks (in N₂) (4)

MA Time	(1)	(2)	(3)	(4)
72 ks	α-Fe + Sm	α-Fe + SmFe ₂ + Sm	α-Fe + SmFe ₃ + Sm ₂ Fe ₁₇	α-Fe + Sm ₂ Fe ₁₇ + Sm ₂ Fe ₁₇ N _x
180 ks	α-Fe + Am	α-Fe + SmFe ₂	Sm ₂ Fe ₁₇	Sm ₂ Fe ₁₇ N _x
360 ks	α-Fe + Am	α-Fe + Am	Sm ₂ Fe ₁₇	Sm ₂ Fe ₁₇ N _x

Fig. 5はSm₁₉Fe₈₁組成粉末を種々の時間MA後に窒化処理を施した場合の磁化曲線を示している。これらのグラフからMA時間が増加するにつれ、保磁力が増加しているのがわかる。MA72ksでは保磁力はほとんど認められない。この原因としてX線回折の結果からわかるようにSm₂Fe₁₇N_x相がわずかししか生成していないこと、さらにMA時間が短いことからSm₂Fe₁₇化合物相の結晶粒径は十分小さくないためと考えられる。MA180ksとMA360ksではX線回折の上からはほとんど差は認められず (Fig. 4(d)) ほぼ

Fig. 5 Hysteresis curves of Sm₁₉Fe₈₁ powder after milled for various times, stabilized (723K 1.2ks in Ar), heated (1023K 1.8ks in Ar flow) and nitrided (703K 21.6ks in N₂ flow).

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{Nx}$ 単相となっている。しかし磁化曲線ではかなりの違いが認められ、特に保磁力がMA180ksで720kA/m, MA360ksで1200kA/mとMA時間が長い程高くなっている。この原因としてMA時間が長くなる程、MA粉末中の α -Feの結晶粒径がより小さくなると同時により多くの格子欠陥が導入され、加熱時においてより微細な結晶粒の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 化合物相が生成し、単磁区構造に近くなり、磁壁の移動および磁区反転が困難になったためと考えられる。

Fig. 6 Change in coercivity as a function of MA time in $\text{Sm}_{19}\text{Fe}_{81}$ powder after milled, stabilized heated and nitrided.

Fig. 6は $\text{Sm}_{19}\text{Fe}_{81}$ 組成粉末の窒化後の保磁力をMA時間に対してプロットしたものである。保磁力はMA72ksあたりからMA時間の増加とともにMA時間の対数に対してほぼ直線的に増加しているのがわかる。この結果からみてさらに長時間MAを続けると保磁力がさらに向上することが期待できる。また $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{Nx}$ の結晶粒径を決定しているのはMA条件とその後の加熱条件の両方であり、今後加熱条件の保磁力に対する影響を明らかにする必要があると考えられる。

4 ま と め

本研究は $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{Nx}$ 化合物の保磁力に対するMAの影響を明らかにする目的で行った。純Smと純Fe粉末を種々の組成に配合し、360ksのMAを、また $\text{Sm}_{19}\text{Fe}_{81}$ 組成に配合した粉末について種々の時間MAを行った。得られた粉末をAr中で723℃で1.2ksの安定化処理、Arガスフロー中1023Kで1.6ksの加熱処理、 N_2 ガスフロー中703Kで21.6ksの窒化処理を施した。各処理後の粉末についてSEMおよびEPMAによる外観観察、X線回折による相の同定、VSMによる磁気測定を行った。得られた主な結果は以下のとおりである。

1. Sm組成が11~26at%のSm-Fe混合粉末を360ksMAしたところ、MA粉末はSmの割合が19at%以下では α -Feとアモルファスの準安定混合相となり、Smが26at%では α -Feと SmFe_2 化合物の準安定混合相となった。
2. $\text{Sm}_{19}\text{Fe}_{81}$ の場合MA360ks後の加熱および窒化処理により粉末はほぼ $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{Nx}$ 単相となり、Smがそれより多くても少なくとも α -Feが存在した。
3. $\text{Sm}_{19}\text{Fe}_{81}$ 組成の粉末はMA時間の増加とともに微細化し、MA時間が180ks以上ではMA後の1023Kへの加熱により大半が $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相となった。
4. $\text{Sm}_{19}\text{Fe}_{81}$ 組成の粉末の窒化処理後の保磁力はMA時間の増加とともに増加し、MA360ksで1200kA/mを示した。

文 献

- 1) M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto and Y. Matsuura: J. Appl. Phys., 55(1984), 2083.
- 2) "Concerted European Action on Magnets (CEAM)", by I. V. Mitchell, J. M. D. Coey, D. Givord, I. R. Harris and R. Hanitsch, Elsevier Applied Science (London and New York), (1989).
- 3) J. M. D. Coey and Hong Sun: J. Magn. Magn. Mat., 87(1990), L. 251.
- 4) Hong Sun, J. M. D. Coey, Y. Otani and D. P. F. Hurley: J. Phys. Condens. Matter, 2(1990), 6465.
- 5) J. M. D. Coey, Hong Sun and Y. Otani: Proce of 6th Int. Symp. on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth-Transition Metal Alloys. Pittsburgh U.S.A., (1990), 36.
- 6) Y. Otani, A. Moukarika, Hong Sun, J. M. D. Coey and E. Devlin (to be published).
- 7) M. Katter, J. Wecker, L. Schultz and R. Grossinger: J. Magn. Magn. Mat. (to be published).
- 8) 永田 浩, 藤井博信, 中本 剛, 神森達雄, 後藤道太: 日本金属学会 第108回講演大会概要, (1991), 449.
- 9) K. Schnitzke, L. Schultz, J. Wecker and M. Katter: Appl. Phys. Lett., 57(1990), 2853.
- 10) L. Schultz: Int. Symp. on Mechanical Alloying Kyoto Japan, (1991) (in press).
- 11) "Binary Alloy Phase Diagrams" ed by T. B. Massalski ASM (1986).