MA 法による Nd-TM-Fe 窒化物 (ThMn_{12} 構造) の作製と磁気特性

五日市 剛^{☆1}, 細川 宗孝^{☆1}, 梅本 実^{☆2}
 岡根 功^{☆2}, 広沢 哲^{☆3}

^{☆1} 豊橋技術科学大学大学院, 〒441 豊橋市天伯町字雲雀ヶ丘 1 の 1.

^{☆2} 豊橋技術科学大学工学部生産システム工学系, 〒441 豊橋市天伯町字雲雀ヶ丘 1 の 1.

^{☆3} 住友特殊金属㈱研究開発部, 〒618 大阪府三島郡島本町江川 2 の 15 の 17.

Formation and Magnetic Properties of Nd-TM-Fe Nitrides (ThMn_{12} Structure) Prepared by Mechanical Alloying

Tsuyoshi Itsukaichi^{☆1}, Munetaka Hosokawa^{☆1}, Minoru Umemoto^{☆2}
 Isao Okane^{☆2} and Satoshi Hirosawa^{☆3}

^{☆1} Graduate School, Toyohashi University of Technology, Tempaku-cho, Toyohashi 441.

^{☆2} Dept. of Production Systems Engineering, Faculty of Engineering, Toyohashi University of Technology, Tempaku-cho, Toyohashi 441.

^{☆3} Sumitomo Special Metals Co., Ltd., Egawa Shimamoto-cho, Osaka 618.

Received July 20, 1992

Mechanical alloying was applied to prepare the permanent magnets of ThMn_{12} -type $\text{NdTM}_c\text{Fe}_{12-c}$ nitrides for $\text{TM}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr-Mo}$ and Mo-Ti . After isothermal aging and nitrogenation, $\text{NdTM}_c\text{Fe}_{12-c}$ nitrides were obtained in the alloys of $\text{TM}=15(\text{at}\%)\text{Cr}, 15\text{Mo}, 7.5\text{Cr}-7.5\text{Mo}, 4\text{Mo}-4\text{Ti}, 7.5\text{Mo}-7.5\text{Ti}$. Relatively high coercivities of 500 and 450 kA/m were obtained in $\text{NdMo}_2\text{Fe}_{10}\text{N}_x$ and $\text{NdCrMoFe}_{10}\text{N}_x$ compounds, respectively. Crystal size smaller than 100 nm was observed in $\text{NdMo}_2\text{Fe}_{10}\text{N}_x$ powder by TEM and x-ray diffraction. This ultra fine crystal size was considered to be the origin of observed high coercivity.

I 緒 言

近年、新しい永久磁石材料として希土類窒化物が注目されている。 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 構造を持つ $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 窒化物は、高いキュリー一点と飽和磁束密度、磁気異方性を示すが、保磁力が低い弱点があった。Schnitzkeら¹⁾はこの問題に対し、メカニカルアロイング(MA)により30 kOeという高い保磁力が得られることを示した。また、著者ら^{2,3)}はMAにより $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 窒化物を作製する条件および磁気特性に及ぼすMA条件の影響を明らかにした。しかし、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 化合物は高価なSmの割合が高いため、実用化を考えるとより希土類の割合の少ない ThMn_{12} 構造のものが有利と考えられる。 ThMn_{12} 構造においては希土類のNdのみが一軸異方性を示すが、Nd- Fe_{12} 組成では ThMn_{12} 構造は不安定であり、安定させる

ためには遷移金属の添加が必要となる^{4,5)}。

本研究では、遷移金属の種類とその割合を変化させてMAを行い、 ThMn_{12} 構造を持つ永久磁石材料の作製を試みた。対象とした組成は、Nd-Ti-Fe系、Nd-V-Fe系、Nd-Cr-Fe系、Nd-Mo-Fe系、Nd-Cr-Mo-Fe系およびNd-Mo-Ti-Fe系であり、MA後に加熱処理および窒化処理を施して、生成相および磁気特性を調べた。

II 実験方法

MA中のNdの酸化やミル媒体への付着^{2,3,6)}を考慮して、 $\text{NdTM}_c\text{Fe}_{12-c}$ 組成に対してNdの割合を若干増やした。本研究では、 $\text{Nd}_{11}\text{TM}_c\text{Fe}_{89-c}$ の組成に統一して実験を行った。試料の仕込組成はat%でTMのみを表すと、7Ti, 15V, 15Cr, 15Mo, 7.5Cr-7.5Mo, 4Mo-4Ti,

Fig.1 Heat treatment patterns of mechanical alloying powders.

および7.5Cr-7.5Moの7組成である。

純元素粉末を上記の組成に配合し、回転式ボールミルを用いてMAを行った。MA処理は、ステンレス製の容器(容量1700ml,内径128mm)に直径9.5mmのステンレス鋼球3.6kgと粉末試料36g(ボール/粉末重量比=100)を入れ、アルゴン雰囲気下でミリングを行った。MA後の粉末は、Fig.1に示すように、加熱処理をAr雰囲気中1073K、1.8ksの条件で行った。加熱処理によりThMn₁₂構造の化合物相が生成したものについては、引き続き窒化処理を673~823Kで3.6~7.2ksの範囲で1気圧の窒素気流中において行った。熱処理前後

の粉末についてX線回折、DSC熱分析、SEM観察、TEM観察を行い、組成とMA時間に伴う物性の変化を調べた。ThMn₁₂構造の窒化物になった試料については、VSMによる磁化曲線の測定を行った。

III 実験結果および考察

Fig.2に360ksMAした後、1073Kで加熱処理を施したMA粉末のX線回折結果を示す。Nd₁₁Ti₇Fe₈₂組成では、Nd₂Fe₁₇およびFe₂Tiが同定され、ThMn₁₂構造をもつNdTiFe₁₁は認められなかった。この合金系に関しては、1023Kから1173Kの範囲で加熱温度を変えて相の同定を行ったが、NdTiFe₁₁の生成は認められなかった。著者ら^{6,7)}は、急冷凝固法によりNdTiFe₁₁化合物の作製に成功しているが、本合金系は他の合金系に比べて単相が得られにくい。Nd₁₁V₁₅Fe₇₄及びNd₁₁Mo₁₅Fe₇₄においては、それぞれThMn₁₂構造のNdV₂Fe₁₀とNdMo₂Fe₁₀の生成が認められる。1073KにおけるThMn₁₂構造の生成は、Nd₁₁Cr₁₅Fe₇₄、Nd₁₁Ti₄Mo₄Fe₈₁、Nd₁₁-Ti_{7.5}Mo_{7.5}Fe₇₄、およびNd₁₁Cr_{7.5}Mo_{7.5}Fe₇₄においても認められた。よって、Nd-Ti-Fe系を除くすべての合金系について、その後窒化処理を行った。

Nd₁₁V₁₅Fe₇₄およびNd₁₁Mo₁₅Fe₇₄について、加熱処理後823Kで3.6ks窒化処理した結果をFig.3に示す。

Fig.2 X-ray diffraction patterns of Nd₁₁Ti₇-Fe₈₂, Nd₁₁V₁₅Fe₇₄, and Nd₁₁Mo₁₅Fe₇₄ powders after milled for 360ks and aged at 1073K for 1.8ks.

Fig.3 X-ray diffraction patterns of Nd₁₁V₁₅-Fe₇₄ and Nd₁₁Mo₁₅Fe₇₄ powders after milled for 360ks, aged at 1073K and nitrided at 823K for 3.6ks under N₂ gas.

Fig.4 X-ray diffraction patterns of $\text{Nd}_{11}\text{V}_{15}\text{Fe}_{74}$ powders after milled for 360ks, aged at 1073K and nitrided at various temperatures.

Fig.5 X-ray diffraction patterns of $\text{Nd}_{11}\text{Cr}_{7.5}\text{Mo}_{7.5}\text{Fe}_{74}$ powders after milled, aged at 1073K and nitrided at various temperatures.

$\text{Nd}_{11}\text{Mo}_{15}\text{Fe}_{74}$ においては、一部 α -Feを含むものの、試料のほとんどが $\text{NdMo}_2\text{Fe}_{10}\text{N}_x$ 窒化物になっている。と

Fig.6 X-ray diffraction patterns of $\text{Nd}_{11}\text{Mo}_{15}\text{Fe}_{74}$ powders after milled for various times, aged at 1073K and nitrided at 823K.

ところが、 $\text{Nd}_{11}\text{V}_{15}\text{Fe}_{74}$ では、主に α -Feを含む相に分解し、 ThMn_{12} 構造の窒化物は得られなかった。これは、 $\text{NdV}_2\text{Fe}_{10}$ の窒化物が823Kで不安定であることを示している。そこで、Nd-V-Fe系において更に窒化条件を変化させて窒化を行った。Fig.4は、 $\text{Nd}_{11}\text{V}_{15}\text{Fe}_{74}$ について窒化条件を変えた場合のX線回折パターンの変化を示している。673Kで7.2ksの窒化処理では、 $\text{NdV}_2\text{Fe}_{10}$ はほとんど窒化されておらず、743Kで3.6ks窒化処理しても $\text{NdV}_2\text{Fe}_{10}$ と α -Fe相に分解し、823Kでは、 α -Feを主体とした相に分解している。これらのことより、 $\text{Nd}_{11}\text{V}_{15}\text{Fe}_{74}$ の窒化は非常に難しいことが分かる。

Fig.5は723Kおよび773Kで3.6ks窒化処理した $\text{Nd}_{11}\text{Cr}_{7.5}\text{Mo}_{7.5}\text{Fe}_{74}$ のX線回折結果を示す。どちらの温度でも ThMn_{12} 構造の窒化物 $\text{NdCrMoFe}_{10}\text{N}_x$ が認められ、この合金系では窒化物相が安定して生成する窒化温度が比較的広い範囲で存在すると考えられる。

MA時間の異なる $\text{Nd}_{11}\text{Mo}_{15}\text{Fe}_{74}$ を823Kで3.6ks窒化させた後のX線回折結果をFig.6に示す。どのMA時間においても $\text{NdMo}_2\text{Fe}_{10}\text{N}_x$ が生成している。MA180ksから360ksにかけて回折ピークがよりシャープになっており、360ks以上のMAではピークの形状にほとんど変化はない。これらの窒化した粉末に対応した磁

Fig.7 Hysteresis loops of Nd₁₁Mo₁₅Fe₇₄ powders after milled for various times, aged at 1073K and nitrided at 823K.

Photo.1 Scanning electron micrograph of Nd₁₁Mo₁₅Fe₇₄ powder after milled for 360ks, aged and nitrided.

化曲線をFig.7に示す。これより、この合金系において、MA時間は保磁力に大きな影響を及ぼさず、360ks付近に保磁力の緩やかなピークがあるものと思われる。MA360ksにおける保磁力は500kA/mであった。Photo.1に360ksMAした後、加熱処理および窒化処理

TM	Starting composition	Phases formed after aging	Nitriding Temp. (K)	iHc (kA/m)
Ti	Nd ₁₁ Ti ₇ Fe ₈₂	Nd ₂ Fe ₁₇ , Fe ₂ Ti		
V	Nd ₁₁ V ₁₅ Fe ₇₄	NdV ₂ Fe ₁₀	decomposed	
Cr	Nd ₁₁ Cr ₁₅ Fe ₇₄	NdCr ₂ Fe ₁₀	823	220
Mo	Nd ₁₁ Mo ₁₅ Fe ₇₄	NdMo ₂ Fe ₁₀	823	500
Cr-Mo	Nd ₁₁ Cr _{7.5} -Mo _{7.5} Fe ₇₄	NdCrMoFe ₁₀	773	450
Mo-Ti	Nd ₁₁ Mo _{7.5} -Ti _{7.5} Fe ₇₄	NdMoTiFe ₁₀	673	220
	Nd ₁₁ Mo ₄ -Ti ₄ Fe ₈₁	NdMo _{0.5} Ti _{0.5} Fe ₁₁	733	250

Fig.8 Summary of the experimental results with respect to phases formed during aging and coercivities of the nitrides.

を施したNd₁₁Mo₁₅Fe₇₄のSEM写真を示す。粉末粒径は0.5μm~2μmとなっている。この粉末をTEM観察した結果、粉末の結晶粒径は50~150nmであることが分かった。また、X線回折ピークの半価幅から計算で求めた結晶子サイズは73nmとなった。以上のことから、MA法により作製したNdMo₂Fe₁₀窒化物の結晶粒径は平均100nm以下になっており、このことが高い保磁力を呈した原因と考えられる。

本研究で得られた結果を各合金系ごとにまとめると、Fig.8のようになる。15Mo合金の他に、7.5Cr-7.5Mo合金においても高い保磁力(450kA/m)が認められた。Moを多く含む合金系ほど加熱処理によりThMn₁₂構造の化合物が生成しやすく、その窒化物も他の合金系と比較して、より広い温度範囲で安定に存在する傾向が認められた。

IV 結 言

本研究では、MAおよびその後の熱処理により高い保磁力を持つThMn₁₂構造のNd-TM(遷移金属)-Fe-N化合物の作製を試み、ThMn₁₂構造およびその窒化物の相安定性および窒化物の磁気特性に対する遷移金属の種類とその組み合わせ、割合の影響を調べた。得られた主な結果は次のようである。

1) MA後1073Kで加熱処理を行った結果、15Cr、15Mo、15V、7.5Cr-7.5Mo、4Mo-4Tiおよび7.5Mo-7.5Ti合

金において ThMn_{12} 構造の相が得られた。しかし、7Ti合金においては $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ 相と Fe_2Ti 相の混合相となった。

2) ThMn_{12} 構造が得られた合金を673~823Kで窒化処理を行ったところ、15Cr, 15Mo, 7.5Cr-7.5Mo, 4Mo-4Tiおよび7.5Mo-7.5Ti合金において α -Feを一部含むものの ThMn_{12} 構造の窒化物が得られた。しかし、15V合金では窒化処理により α -Feを主体とする相が生成し、 ThMn_{12} 構造の窒化物は得られなかった。

3) TnMn_{12} 構造の窒化物の磁化曲線を測定したところ、15Moおよび7.5Cr-7.5Mo合金において、それぞれ500 kA/mおよび450 kA/mの比較的高い保磁力が得られた。

4) 高い保磁力の得られた15Mo合金では、TEM観察およびX線回折から窒化後の粉末粒径は0.5~2 μm 、結晶粒径は100nm以下であることが判明した。このことから高い保磁力が得られた原因として、結晶粒径が単磁区サイズよりも小さくなったためと考えられる。

謝 辞

本研究の実施に関し、文部省科学研究費総合研究Aから研究助成を受けたことを記し、謝意を表します。

文 献

- 1) K. Schnitzke, L. Schultz, J. Wecker, and M. Katter: Appl. Phys. Lett., 57(1990), 2853.
- 2) 梅本, 五日市, 岡根, 水野, 清宮, 松井: 粉体および粉末冶金, 38(1991), 957.
- 3) 五日市, 細川, 伊賀, 梅本, 岡根: 粉体および粉末冶金, 39(1992), 569.
- 4) Y. C. Yang, X. D. Zhang, L. S. Kong, Q. Pan, Y. T. Hou, S. Huang, and L. Yang: J. Less-Common Metals, 170(1991), 37.
- 5) Y. Z. Wang and G. C. Hadjipanayis: J. Appl. Phys., 70(1991), 6009.
- 6) T. Itsukaichi, M. Umemoto, I. Okane, and S. Hirose: J. Alloys and Compounds, (1992), in press.
- 7) S. Hirose, K. Makita, T. Ikegami, and M. Umemoto: Proceedings of 7th Int. Sym. on Magnetic Anisotropy and Coercivity in R.E. Transition Metal Alloys, Canberra, Australia, in press.