研 究

Sm₂Fe₁₇N_x 化合物の保磁力に対する熱処理と MA 条件の影響

五日市 剛^{☆1}, 細川 宗孝^{☆1}, 伊賀 輝典^{☆2}
 梅本 実^{☆3}, 岡根 功^{☆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, [(現) 土佐市役所].

☆3 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.

Effect of Heat Treatment and Mechanical Alloying on the Coercivity of Sm₂Fe₁₇N_x Compound

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

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

☆2 Undergraduate, Toyohashi University of Technology, [Present address: Tosa City Hall].

☆3 Dept. of Production Systems Eng., Fac. Eng., Toyohashi University of Technology, Tempaku-cho, Toyohashi 441.

Received December 9, 1991

Mechanical alloying (MA) of elemental Sm and Fe powders in a laboratory ball mill was conducted to prepare Sm₂Fe₁₇N_x permanent magnet. MA resulted in the formation of an amorphous phase with α -Fe in a wide composition range of Sm-Fe binary system. A single Sm₂Fe₁₇ phase was obtained after the subsequent heating of MA powder of the nominal composition of Sm₁₅Fe₈₅. The MA powder of Sm₁₅Fe₈₅ milled for 360ks was heated at various temperatures in the range 973-1073K and nitrided in an atmosphere of purified N₂ gas flow for various times in the range of 0.3-21.6ks at 703K. It was observed that coercivity depends on both the heating temperature and nitriding time. When the MA powder was nitrided at 703K for 3.6ks, coercivity was observed to be higher as the heating temperature is lower. The coercivity showed a peak with nitriding time and the peak coercivity was obtained with shorter nitriding time as the heating temperature is lower. The effect of MA time on coercivity was studied under the condition of heating temperature 973K and nitriding at 703K for 3.6ks. The coercivity showed a peak with MA time and the largest coercivity was obtained at around 1080ks of MA. The dependence of coercivity on the heating temperature, nitriding condition and MA time was discussed in relation with the powder particle size and the crystal grain size of MA powder.

1 緒 言

昨年、Coevら¹⁻³⁾により学会に初めて報告され、また旭化成の研究グループ⁴⁾により独自に見い出されたSm₂-Fe₁₇N_x化合物は、それまでエネルギー積の最も大きかったNd₂Fe₁₄Bと比較して、キュリー点や異方性磁界の点で

より優れた性質を示すことから、新しい磁石材料として大きな注目を集めている。しかし、その保磁力に関しては急冷凝固材で640kA/m⁵⁾程度であり、ハード材料としての十分な値が得られておらず、現在保磁力を向上させる種々の方法が模索されている。

保磁力を大きくする手段の一つとして、結晶粒または粉末の粒子径を微細化する方法がある。これは、結晶粒径の減少とともに逆磁区の発生する磁場（核生成磁場）が大きくなること、および結晶粒径がある大きさより小さくなると単磁区構造になるためである。結晶粒を微細化する手段の一つにメカニカルアロイング（MA）法がある。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物についてMAを適用した研究は、Schultzら^{6,7)}により行われている。彼らによると、SmとFeの素粉末をMAするとSm-Fe合金アモルファス相と α -Fe相の混合相が得られ、これを適当な温度で加熱することにより $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 化合物が得られる。つまり $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ の結晶粒径を決定する因子として、MA時間と加熱条件があることになる。しかし、これらの因子や窒化条件の保磁力に対する影響に関しては、未だ系統的な研究はほとんど行われていない。

著者ら⁸⁾はMA法を使って作製した $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物の磁気的性質についての研究を行い、MA時間の増加とともに保磁力が著しく上昇することを報告した。しかし、著者らの前回の実験においては、MA処理した粉末が大気に触れると発火することがあることから、Ar雰囲気グローブボックス内で粉末を回収後直ちに723Kで1.2ksの徐酸（窒）化を行った。しかし、この処理によりSmの酸化物または窒化物が相当量生成した。そして、加熱処理により α -Feを含まず $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 化合物の割合が最大となる仕込組成は $\text{Sm}_{19}\text{Fe}_{81}$ となり、Smの割合が $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 化合物におけるよりも非常に多いものとなった。そこで、本研究では、安定化処理を廃止し、加熱処理をより気密性の高い炉で行うことにより、Smの酸化物または窒化物の生成を極力おさえることを試みた。そして、この新しいプロセスにおける $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 化合物を得るに適切な仕込組成を求め、保磁力に対する加熱温度、窒化条件の影響を明らかにした。さらに、高い保磁力が得られる加熱および窒化条件において、保磁力に対するMA時間の影響を検討した。

2 試料および実験方法

供試粉末は市販のFe粉末（粒径 $150\mu\text{m}$ 以下、純度99.9%）とSm粉末（粒径 $300\mu\text{m}$ 以下、純度99.8%）を使用した。MA処理はステンレス製の回転式ボールミル容器（容量1.7L、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。

MA後の加熱温度の影響を調べるために、Arガスフロー中で973K、1023K、および1073Kで1.8ks加熱を行った。

また加熱後の窒化処理においては、 N_2 ガスをフローさせながら昇温し、703Kで、保持時間を0.3ksから21.6ksまで変化させて行った。さらに、MA時間の影響を調べる目的の実験では、仕込組成を $\text{Sm}_{15}\text{Fe}_{85}$ 、加熱温度を973K、窒化条件を703K、3.6ksとし、MA時間を180ksから1800ksまで変化させて行った。MA処理後および種々の熱処理後の粉末については、SEMによる外観観察、X線回折（Cu 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。なお、窒化後の試料の窒素および酸素濃度は、ガスクロマトグラフにより測定した。

3 実験結果および考察

3-1 広い組成範囲にわたるSm-Fe二元系合金のMA

Fig. 1に $\text{Sm}_x\text{Fe}_{100-x}$ ($x=11\sim85$)の組成の粉末を360ksMAした後のX線回折パターンを示す。このグラフから、MAによってはいかなる化合物相も生成しないことがわかる。 α -Feを示す回折ピークがSm85at%以下の全組成に渡って認められ、その量はSmの割合の増加とともに減少している。また、 α -Feの回折ピークは仕込組成に依らず純Feのピーク位置と $\pm 0.2^\circ$ の範囲内で一致していることから、Fe中にSmはほとんど固溶していないと判断できる。Smが55at%以上になると、 $2\theta=31^\circ$ 付近にアモルファスラ

Fig.1 X-ray diffraction patterns of mechanically alloyed $\text{Sm}_x\text{Fe}_{100-x}$ ($x=11\sim85$) powders milled for 360ks.

Fig.2 X-ray diffraction patterns of Sm₁₁Fe₈₉, Sm₁₅Fe₈₅, and Sm₁₉Fe₈₁ powders milled for 360ks. (a) after milling and (b) after annealing at 1023K for 1.8ks.

イクなブロードなピークが明瞭に現れている。更に共晶組成のSm₇₃Fe₂₇からSm₈₅Fe₁₅にかけては、アモルファス相とSmの結晶相が共存しているのが認められる。

3-2 加熱後の生成相に対する仕込組成の影響

MAにより原料粉末はボールやポットの壁に付着し、特に延性のあるSmの付着がFeのそれより多いことから、回収されるMA粉末の組成が仕込組成と異なることが考えられる。そこでMA後の加熱処理によりSm₂Fe₁₇化合物単相が得られる仕込組成を明かにする目的で、MA時間を360ksに統一し、Sm₁₁Fe₈₉, Sm₁₅Fe₈₅, Sm₁₉Fe₈₁(at%)の3種類の仕込組成のものについてMAを行った。これらの組成の粉末のMA後のX線回折パターンをFig.2(a)に示す。どの組成においてもα-Feの回折ピークのみが明瞭に見られるが、Fig.1に示した広範囲のSm-Fe二元系合金のMA粉末のX線回折結果から判断して、Sm-Feの合金アモルファス相のブロードなピークが混在していると考えられる。このように、FeとSmの混合粉末をMAすると、α-Fe相とアモルファス相の混合相になることはSchultzら^{6,7)}によっても報告されている。また、Smithら⁹⁾は、Sm₂Fe₁₇化合物単相の粉末をメカニカルグラインディング(MG)すると、α-Fe相とアモルファス相に相分解することを報告しており、著者らも同様の結果を得ている。

以上のことからMA, MGいずれの場合もミリングした状態では、α-Fe相とアモルファス相の混合相が安定であると考えられる。

MA後の粉末をAr雰囲気中1023Kで1.8ks加熱した後のX線回折結果をFig.2(b)に示す。いずれの仕込組成においてもSm₂Fe₁₇相が生成しているのが認められる。しかし、Sm₁₁Fe₈₉組成においてはα-Fe相が、また、Sm₁₉Fe₈₁組成ではSmFe₃相が混在しており、仕込組成がSm₁₅Fe₈₅のときSm₂Fe₁₇相単相であった。そこで、仕込組成をSm₁₅Fe₈₅とし加熱処理、窒化時間、およびMA時間の保磁力への影響について以下検討を行った。

3-3 磁気特性に対するMA後の加熱および窒化条件の影響

仕込組成Sm₁₅Fe₈₅の粉末についてMAを360ks施した後973K, 1023K, および1073Kで1.8ksの加熱処理を行った。試料粉末を加熱後室温まで冷却し、窒素ガスフロー中において703Kで3.6ksの窒化処理を施した。それらの試料の磁化曲線をFig.3に示す。加熱温度の上昇とともに、保磁力が著しく低下しているのが分かる。これは、加熱温度が高温になる程、Sm₂Fe₁₇化合物の結晶粒径が大きくなるためと思われる。

次に、上記の温度で加熱処理した試料を、703Kで窒化

Fig.3 Hysteresis curves of mechanically alloyed $\text{Sm}_{15}\text{Fe}_{85}$ powder after annealed at 973K(a), 1023K(b) and 1073K(c) for 1.8ks and nitrided at 703K for 3.6ks.

Fig.4 Change in coercivity as a function of nitriding time in $\text{Sm}_{15}\text{Fe}_{85}$ powder after milled for 360ks, annealed at 973, 1023 or 1073K, and nitrided at 703K.

処理したときの保磁力の窒化時間による変化をFig.4に示す。このグラフから、各加熱温度において保磁力は窒化時間とともに一旦増大した後低下することが分かる。窒化時間が長くなると保磁力が低下する原因については明らかでないが、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 相が準安定であることから、その一部が SmN と $\alpha\text{-Fe}$ へ分解することが関係している可能性が考えられる。最大保磁力が得られる窒化時間は加熱温度が低い973Kで3.6ksと最も短くなっている。これは加熱温度が低い試料において結晶粒径が細かく、そのため窒化が速く進んだと考えられる。粉末中の窒素量を定量分析した結果、973Kで加熱処理した試料の窒素量は1.8ksの窒化時間で3.2wt%に達し（これはFe原子17個に対して窒素原子3.4個に相当する）、それ以降変化はなかった。

Photo.1 Scanning electron micrographs of $\text{Sm}_{15}\text{Fe}_{85}$ powders milled for 180ks(a), 360ks(b), and 1080ks(c).

それに対して1023Kで加熱処理したものは、窒化速度が明らかに遅く、3.6ksで3.3wt%の飽和値に達した。また、窒化処理した粉末中の酸素量は1.4~2.5wt%の範囲であり、加熱温度が高いほど、また窒化時間が長いほど多かった。よって、長時間の窒化による保磁力の減少は、試料の過度な酸化もその一因と考えられる。

以上の結果から、最大の保磁力が得られた熱処理条件として、加熱温度を973K、窒化温度および時間を703K、3.6ksに固定し、試料の保磁力に対するMA時間の影響について以下で検討した。

3-4 磁気特性に対するMA時間の影響

Photo.1に、仕込組成 $\text{Sm}_{15}\text{Fe}_{85}$ の試料のMA時間に伴う粉末形状の変化を示す。MA180ksでは10~20 μm の比較的大きな粒子も一部見られるが、粉末粒子の大半が直径1~3 μm の粒状になっている。MA360ks以降では、見かけの粒子径は1 μm 程度となり、それぞれの粒子は更に微細な粒子の凝集体であることがわかる。これらのMA粉末を973Kで1.8ks加熱し、703Kで3.6ks窒化処理した後の磁化曲線をFig.5に示す。このグラフよりMA時間により保磁力が大きく変化するのがわかる。しかし、X線回折パターンにおいてはこれら試料にほとんど変化はなく、

Fig.5 Hysteresis curves of $\text{Sm}_{15}\text{Fe}_{85}$ powder after milled for 180ks(a), 1080ks(b), and 1800ks(c), annealed at 973K for 1.8ks and nitrided at 703K for 3.6ks.

Fig.6 Change in coercivity as a function of MA time in $\text{Sm}_{15}\text{Fe}_{85}$ powder after milled, annealed, and nitrided at 703K for 1.8ks or 3.6ks.

ほぼ $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 単相となっていた。保磁力のMA時間による変化をFig.6に示す。保磁力はMA時間の増加とともに増加し、MA1080ksで最大となり、MA時間が更に長くなると低下している。このグラフには窒化時間が1.8ksの場合も同時に示してあるが、窒化時間が3.6ksの試料の保磁力が1.8ksのものより少し大きくなっているものの、MA時間による保磁力の変化は両者でまったく同一の傾向を示している。保磁力がMA時間とともに増加する原因として、MA時間が増加するにつれより多数の格子欠陥が導入され、加熱により生成する $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 化合物の結晶粒径がより微細になったことと、粉末粒子の大きさがMAにより磁区の大きさ程度までに小さく粉砕されたことが考えられる。さらにMA時間が長くなると保磁力が低下しているが、一般に、磁性体は粒径がある臨界値よりも小さくなると超常磁性的な挙動を示すようになる¹⁰⁾ことが知られており、MAによりこの臨界値よりも粒径が小さくなった可能性が考えられる。また、定量分析の結果、粉末中の窒素量はMA時間の増加と共に増え、MA360ksで約3.2wt%に達し、それ以降はほぼ一定となることが認められた。また、酸素量はどのMA時間においても $1.5 \pm 0.1\text{wt}\%$ の値を示し、ほとんど変化はなかった。いずれにしてもSm-Fe系において、保磁力に対する最適なMA時間が存在することが明かとなった。

4 ま と め

本研究は $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物の保磁力に対する加熱温度、窒化条件およびMAの影響を明らかにすることを目的として行った。得られた主な結果は、次の通りである。

1. $\text{Sm}_x\text{Fe}_{100-x}$ ($x=11\sim 85$)混合粉末を360ksMAしたところ、Sm組成の増加とともにアモルファス相の割合が多く

なり、 α -Fe相が減少した。 α -Feは85at%Sm付近でほとんど消失した。

2. Sm-Fe混合粉末を360ksMAし、1023K, 1.8ksの加熱処理すると、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相以外に、仕込組成 $\text{Sm}_{11}\text{Fe}_{89}$ では α -Fe相が、また $\text{Sm}_{19}\text{Fe}_{81}$ では SmFe_3 相が生成した。仕込組成が $\text{Sm}_{15}\text{Fe}_{85}$ 組成のとき $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 単相が得られた。

3. 仕込組成 $\text{Sm}_{15}\text{Fe}_{85}$ の粉末をMA後加熱及び窒化処理を施した場合、窒化時間3.6ks以下では加熱温度が低いほど高い保磁力が得られた。また窒化時間に対しては保磁力がピークを示す時間が存在し、最も高い保磁力を示したのは973K, 1.8ksの加熱処理と703K, 3.6ksの窒化処理を行ったときであった。。

4. MAした $\text{Sm}_{15}\text{Fe}_{85}$ 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、MA1080ksで本研究では最高の1344kA/mを示した。しかし、その後MA時間の増加とともに保磁力は低下した。

謝 辞

試料粉末の提供および、多くの有益な助言をしてくださいました富士電気化学(株)基盤研究部の方々に深く感謝致します。また、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) J.M.D.Coey and Hong Sun: J. Magn. Magn. Mat., 87(1990), L.250.
- 2) H. Sun, J.M.D.Coey, Y.Otani and D.P.F.Hurley: J. Phys. Condens. Matter, 2(1990), 6465.
- 3) J.M.D.Coey, Hong sun and Y.Otani: Proc. of 6th Int. Symp. on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth-Transition Metal Alloys, Pittsburgh U.S.A., (1990), 36.
- 4) 今井秀秋、入山恭彦: 公開特許広報(平2-57663)
- 5) 永田、藤井、中本、神森、後藤: 日本金属学会第108回講演大会概要, (1991), 449
- 6) K.Schnitzke, L.Schultz, J.Wecker and M.Katter: Appl. Phys. Lett., 57(1990), 2853.
- 7) L.Schultz: Int.Symp.on Mechanical Alloying, Kyoto Japan, (1991), (in press).
- 8) 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.
- 9) P.A.I.Smith and P.G.McCormick: Scripta Met. Mat., (to be published)
- 10) C.P.Bean: J. Appl. Phys., 26(1955), 1381