研 究

Ar および NH₃ 中での MG 処理により作製された Sm₂Fe₁₇N_x 粉末の窒化過程と磁気特性井藤 幹夫^{☆1}, 真島 一彦^{☆2}
勝山 茂^{☆2}, 永井 宏^{☆2}^{☆1} 大阪大学大学院, 〒565 吹田市山田丘2-1.^{☆2} 大阪大学工学部材料物性工学科, 〒565 吹田市山田丘2-1.Nitriding Process and Magnetic Properties of Sm₂Fe₁₇N_x Powders
Prepared by MG in Ar or NH₃Mikio Ito^{☆1}, Kazuhiko Majima^{☆2}
Shigeru Katsuyama^{☆2} and Hiroshi Nagai^{☆2}^{☆1} Graduate School, Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita 565.^{☆2} Department of Materials Science and Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita 565.

Received January 25, 1994

Though the process composed of mechanical alloying, crystallization treatment and nitriding treatment has been used to prepare the Sm₂Fe₁₇N_x permanent magnet powders with high coercivity, the crystallization treatment increases the oxygen content in the specimen.

In this experiment, we tried to prepare the Sm₂Fe₁₇N_x powders by mechanical grinding(MG) and the nitriding treatment at as low temperature as 623K, where two kinds of powders; i.e., hydrogenated Sm_{2.5}Fe₁₇ powder and non-treated Sm_{2.5}Fe₁₇ powder, were used as the starting materials, and MG was carried out in three kinds of atmosphere; i.e., in Ar, N₂ and NH₃ gas.

Though the nitriding was promoted by the existence of hydrogen, the oxidation was also promoted. And it was confirmed that too much hydrogen in the specimen impede nitriding. This phenomenon suggests the existence of the most effective concentration of hydrogen for nitriding. In this work, the nitriding was carried out most effectively on the specimen mechanically ground in NH₃, where the nitrogen content after nitriding treatment was about 38000ppm.

1 結 言

1990年にCoeyら¹⁾により発見されたSm₂Fe₁₇N_x化合物は磁気異方性およびキュリー点等の磁気特性に関しては佐川ら²⁾により発見され現在最強の永久磁石として実用に供されているNd₂Fe₁₄Bに匹敵する、

あるいはそれより優れている可能性があると言われていたが、これまでに開発されたボンド磁石等³⁾では保磁力が低い点が指摘されている。最近この保磁力を改善するためMA法による単磁区構造を有する微細結晶粉末の製造が試みられている。しかしなが

らこの製造法ではMA法により一旦 α -FeとSm-Feの非晶質相とにした後, 973K~1023Kでの結晶化处理, 約723Kでの窒化处理及び623K付近での均質化处理等の熱処理が必要とされる. これらの熱処理のうち, 特に973K~1023Kでの結晶化处理においては試料の酸化が懸念されるので⁴⁾ (試料が酸化されるとSmロスを引き, 軟磁性の α -Feが析出し, 磁気特性に悪影響を与える.), 出来れば結晶化处理を省ける製造法が望まれている.

以上のようなことを踏まえた上で, 本実験では各種の雰囲気下でのMG処理を $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相の結晶性が保たれている時間行い, その後結晶化のための熱処理を省き, 上記のように通常, 窒素の均質化のために行われる623Kの低温度での熱処理を施し, 窒素が十分に固溶されるか, またその場合に酸素量はどの程度含有されているか等についての検討を行った. また原料粉末に水素を含有させることで窒素の固溶量を増大させ得る可能性があるという観点から水素処理を施した原料粉末を用意し, 同様の実験を行って窒化及び磁気特性などに及ぼす水素の影響についても比較検討を行った.

2 試料および実験方法

原料粉末は, Ar雰囲気中における高周波溶解によって得られた $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金粉末を使用した. この合金粉末25gを, ステンレス製のポット(70ml)に直径が12.5mmのステンレス製ボール5個と共にいれ, 1.33×10^{-3} Paで真空脱気した後, 各種ガス雰囲気中(Ar, N_2 , NH_3)での振動ミルによるMG処理を行った. また, 水素処理を施した $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金粉末(水素含有量約4000ppm)についても同様のMG処理を行った. その後これらの得られた各粉末に対し, 623Kでの窒化处理を N_2 中で3.6ks~10.8ks行った(この場合においても窒化处理前に 1.33×10^{-3} Paで真空脱気を行った). 得られた各試料に対し, 窒素・酸素及び水素の含有量を測定するとともに, X線回折, 磁気測定などを行った.

3 実験結果及び考察

3.1 MG処理時間について

原料粉末(水素処理なし)をAr雰囲気中でMG処理した試料のX線回折の結果をFig. 1に示す. MG時間の増加にともなって回折パターンは徐々にブロードとなるが, MG時間が14.4ksの試料になるとわ

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of non-treated $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ powders mechanically ground in Ar.

ずかに α -Feのピークが成長し始める. さらにMG時間を長くすると, 108ksの試料のように従来の素粉末法のもの⁵⁾と同様な α -Fe及びSmとFeによるアモルファス相が混合した状態になってゆく. 試料としては, α -Feは軟磁性であり磁気特性に悪影響を及ぼすことから α -Feが現れず, 更に粒子がより微細で, しかも $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相の結晶性が保たれていることが望ましい. これらの条件ならびにFig. 1の結果から判断して, 今回行った実験の範囲ではMG時間は10.8ksが最適であると考え, 以下の実験ではMG時間は10.8ksとした. なお水素処理を施した原料粉末を用いた場合あるいはMGの雰囲気を N_2 , NH_3 に変えた場合ともMG時間とX線回折パターンの関係はほぼ上記の場合と同様の結果が得られたことを付言しておく.

Fig. 2 Nitrogen contents of Sm_{2.5}Fe₁₇ powders after nitriding. (MG in Ar)

Fig. 3 Nitrogen contents of hydrogenated Sm_{2.5}Fe₁₇ powders after nitriding.

3.2 原料粉末における水素処理の効果

通常の原料粉末と水素処理を施した原料粉末をそれぞれAr雰囲気中でMGを行った後、窒化処理を施した各試料の窒素含有量をFig. 2に示す。各試料とも窒化時間の増加にともない窒素含有量が増加するが、水素処理を施した試料は通常の試料に比べ、より短い時間から速やかに窒素を吸収していることがわかる。これは水素を含有することによって、試料表面が清浄化及び活性化されることにより、その後の窒素の吸収が容易になったと考えられる。また、水素がSm₂Fe₁₇の格子を拡張させ、窒素の吸収を容易にする働きのある可能性について以前報告している⁶⁾が、本報ではこの点については明確にすることはできなかった。今後格子定数の評価なども加えてこの問題に対して更に詳しく検討していきたいと考えている。

3.3 窒素吸収に対するMG雰囲気の効果

3.2の結果から、水素処理を施した試料に対して今度は雰囲気を変化させてMGを行い、同様に窒化処理を施した後の窒素含有量をFig. 3に示す。Ar中MGに対してN₂及びNH₃中MGの試料はMG処理後の段階から約7000ppmの窒素を含有する。にも関わらずその後の窒化処理では、Ar中MGの試料よりもより低い窒素含有量となった。特にNH₃中MGの試料についてはNH₃からの水素の効果が加わることで、より一層の窒素の吸収が期待されたが、結果は3種

類の中で最低の値であった。また、窒化処理後の保磁力についても各試料とも約6~7kOeであり、この値は通常の原料粉末をAr中MGした同様の試料とほぼ同じ値であることから、水素の存在が特性の向上に何ら効果を示さないという結果となった。このような結果になる理由は各試料の酸素含有量をみれば理解できる。通常の原料粉末をAr中MGした後窒化した各試料の酸素含有量は約6000ppmであるのに対し、これらの水素処理を施した原料粉末をAr及びN₂中MGした同様の試料は約9000~10000ppm、NH₃中MGの試料については約12000~13000ppmという高い値であった。このことから原料粉末に水素処理を施すことによって窒素の吸収を促進させることができると同時に酸化も促進されてしまうことが明らかになった。NH₃中MGの試料の酸素含有量が高いのはNH₃中からの水素の影響がさらに加わるためであると思われる。このように酸化が進むことによりかえって窒素の吸収が妨げられるようになると考えられる。

3.4 通常の原料粉末のNH₃雰囲気中でのMG

上述のように水素処理した原料粉末から作製した試料では酸素の含有量が多くなってしまうので、今度は水素の効果をより少なくし、窒化は促進されるが酸化はそれほど促進されない領域が存在するのではないかという観点から、水素処理をしない通常の原料粉末をNH₃雰囲気中でMGを行い、NH₃からの水

Fig. 4 Nitrogen contents of $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ powders after nitriding.

Fig. 5 Nitrogen contents of non-treated $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ powders after nitriding.

素の影響のみでどのような結果が得られるかの実験を行った結果をFig. 3と併せて示したものがFig. 4である。水素処理を施した原料粉末から作製したどの試料よりも窒素の吸収が促進されていることが明らかである。酸素含有量については、各試料ともおよそ7000ppmという値であり、同じ原料粉末をAr中でMGした試料よりは1000ppm程多くなるが、水素処理を施した原料粉末から作製したFig. 3の試料と比較するとかなり低く酸化を抑え得ることが確かめられた。保磁力については各試料とも11kOe前後の値を示し、特に7.2ksの窒化処理を施した試料では最

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of non-treated $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ powders mechanically ground in NH_3 .

高の11.7kOeが得られた。これらの値はJ. Dingら⁷⁾の結果を大きく上回るもので、磁気特性の方もかなり向上していることが確認された。以上のように、水素による影響をコントロールすることによって、窒素の吸収を促進させる一方で酸化がそれほど進まないような領域が存在することが明らかとなったが、そのような領域において、窒素の吸収や磁気特性の向上に対する最適な水素量がどの程度であるかについては今後更に検討が必要であると思われる。次に、NH₃からの水素の影響を明らかにするため、通常の原料粉末をMG雰囲気を変化させて作製した各試料の窒化挙動をFig. 5に示す。Ar及びN₂中でMG処理した試料は水素の効果がないものである。一方NH₃中でMG処理した試料はNH₃からの水素による効果を受けている。このグラフから明らかのようにNH₃中でMG処理した試料は水素の効果によって窒素の吸収がかなり促進されていることが分かる。そして上述のように磁気特性の方もかなり向上することが確かめられている。次にこの中で最高の保磁力を示したNH₃中でMG処理の後7.2ksの窒化処理を施した

試料の X 線回折の結果を Fig. 6 に示す。MG の段階では現れない α -Fe が窒化処理後、比較的酸素量が低いにも関わらずわずかに析出しているのが分かる。磁気特性に悪影響を及ぼすこの α -Fe の析出をどのように抑えていくかということについても今後の検討課題としたい。

4 ま と め

本実験から得られた結果を要約すると以下のようになる。

(1) MG 処理後、結晶化の熱処理を行わずそのまま窒化処理を施すと、試料が活性な状態から直接窒化処理を行えるので、比較的低い温度での窒化処理が可能である。

(2) N₂ 雰囲気中での MG 処理は、Ar 雰囲気中での MG 処理に比較して、その後の窒素吸収に効果がみられない。

(3) 原料粉末に水素処理を施すことにより、あるいは NH₃ 雰囲気中での MG 処理を行うことにより、窒素の吸収を促進させることができる。しかし同時に酸化も促進されることが確認された。従って水素が

多すぎると酸化が進み窒素の吸収に悪影響を及ぼすことが確かめられた。

(4) 窒素の吸収を促進し、しかも酸化がそれほど進まないような水素量の最適値が存在することが明らかとなった。

文 献

- 1) J. M. D. Coey and H. Sun: J. M. M. M., **87**(1990) L251.
- 2) M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto and Y. Matsuura: J. Appl. Phys., **55**(1984) 2083.
- 3) 三浦敏彦, 川崎正仁, 鈴木俊治: 日本金属学会秋季大会一般講演概要(1991) 237.
- 4) 真島一彦, 井藤幹夫, 武田利継, 勝山茂, 永井宏: 粉体および粉末冶金, 投稿中.
- 5) 梅本実, 五日市剛, 岡根功, 水野保敏, 清宮照夫, 松井一雄: 粉体および粉末冶金, **38**(1991) 957.
- 6) 真島一彦, 新見徳一, 勝山茂, 富澤浩之, 永井宏: 粉体および粉末冶金, **39**(1992) 197.
- 7) J. Ding, P. G. McCormick, R. Street and P. A. I. Smith: 12th Int. Workshop on RE Magnets & their Applications, Canberra(1992) 428.