MA 法による α -Fe-Sm₂Fe₁₇N_x 系交換スプリング磁石の作製

梅本 実^{☆1}, 巖 金弟^{☆2}, 鹿子生 悟^{☆2}
K. Raviprasad^{☆1}, 岡根 功^{☆1}, 広沢 哲^{☆3}

^{☆1} 豊橋技術科学大学工学部生産システム工学系, 〒411 豊橋市天伯町字雲雀ヶ丘1-1.

^{☆2} 豊橋技術科学大学大学院, 〒441 豊橋市天伯町字雲雀ヶ丘1-1.

^{☆3} 住友特殊金属(株), 〒618 大阪府三島郡島本町江川2-15-17.

Formation of Fe-Sm₂Fe₁₇N_x Exchange Spring Magnet by Mechanical Alloying

Minoru Umemoto^{☆1}, Jindi Yien^{☆2}, Satoru Kakoo^{☆2}
K. Raviprasad^{☆1}, Isao Okane^{☆1} and Satoshi Hirosawa^{☆3}

^{☆1} Dept. of Production Systems Engineering, Faculty of Engineering, Toyohashi University of Technology, 1-1 Hibarigaoka Tempaku-cho, Toyohashi 441.

^{☆2} Graduate School, Toyohashi University of Technology, 1-1 Hibarigaoka Tempaku-cho, Toyohashi 441.

^{☆3} Sumitomo Special Metals Co., Ltd., 2-15-7 Egawa Shimamoto-cho Mishima-gun, Osaka 618.

Received August 26, 1994

Exchange spring magnets are a new class of permanent magnets consisting of exchange coupled hard and soft magnetic phases at nano meter scale. Such an exchange coupling helps these magnets to exhibit high coercive force as well as high saturation magnetization, resulting in a higher energy product. Recent surge in the research interest in this field has shown that the nitrides of rare earth-iron compound to exhibit good magnetic properties. Also, the application of mechanical alloying technique for the synthesis of the rare earth-iron compound is found to be more versatile. In the present study we have mechanically alloyed Sm_xFe_{100-x} (X=7,9,11,13). In the as milled condition α -Fe was found to co-exist with an amorphous phase. Heat treating the mechanically alloyed powder resulted in the formation of Sm₂Fe₁₇ compound (hard phase) and α -Fe (soft phase). The formation of the hard phase as a function of Sm content and heat treatment temperature is studied. The heat treated samples were nitrided for different durations and at various temperatures. The major and the minor hysteresis loops of these nitrided samples were measured and their magnetic properties were studied. Good magnetic properties were observed for alloys with 9at.% Sm. Improvements in the magnetic properties and thermal stabilities of the hard phase is studied by the substitution of Co,Cr and Si for Fe. It was found that Co substitution for Fe increases both the remanence and the coercivity, resulting in a higher energy product.

I 緒 言

磁性材料は高い飽和磁束密度をもつソフト磁性相と高い保磁力をもつハード磁性相とに分けられ、これらは本来相反する特性を持つものである。交換スプリング磁石(Exchange Spring Magnet)¹⁾は超微細

なソフト磁性相とハード磁性相とがナノスケールで混合し、ソフト磁性相の磁気モーメントが周囲のハード磁性相との交換結合により、十分に強く拘束されることで系全体がひとつのハード磁性相として振る舞い、ソフト磁性相が磁化を、ハード磁性相が保

磁力を担う全く新しいタイプの永久磁石材料である。ソフト磁性体とハード磁性体およびこの二相からなる交換スプリング磁石の模式的な磁化曲線をFig.1に示す。この磁石では磁化の大きなFeなどをソフト磁性相として超微細に混合することで、これまでの永久磁石材料のように磁化の大きさに制約がなくなるため、高い残留磁束密度と保磁力を持った従来のハード磁性相の枠を越えた高い磁気特性を持つ磁石材料が得られる可能性がある。

Fig.1 Schematic diagram showing the magnetic curves of soft, hard and exchange spring magnets.

交換スプリング磁石の減磁曲線、マイナーループと磁化状態の模式図をFig.2に示す。Fig.2のa, b点における磁気モーメントの様子を右側の図に示している。a点は外部磁界を取り除いたときで、両構成相ともに磁気モーメントは平行になっている。b点は逆磁界によりソフト磁性相の磁気モーメントが反転し始めた様子を示している。ソフト磁性相とハード磁性相は交換相互作用で結ばれているために、ハード磁性相に遠いソフト磁性相の部分でのみ、磁化の反転が起こっており、逆磁界を取り除くとソフト磁性相の磁化は元に戻る。このように磁化がバネのように回復するところに、交換スプリング磁石の名前の由来がある。

交換スプリング磁石の歴史は大変新しく、その概念は1991年にKnellerとHawing¹⁾により提唱され、近年Fe₃B-Nd₂Fe₁₄B系²⁻⁵⁾ および α -Fe-Sm₂Fe₁₇N_x系⁶⁻⁸⁾でこの現象が認められるようになってきた。

交換スプリング磁石の特性を発現するには、ソフト磁性相が均一かつ微細に分散する必要がある。これはソフト磁性相が粗大になるとハード磁性相との交換結合が弱くなり、交換スプリング磁石の有効性が著しく失われるためである。このような微細結晶

粒組織⁹⁻¹¹⁾を作る手段としてメカニカル・アロイング(MA)法¹²⁾がある。

McCormickらはソフト磁性相に α -Fe、ハード磁性相にSm₂Fe₁₇N_x相からなる磁石材料を、結晶粒微細化に有効な手段であるメカニカル・アロイング法により作製し、交換スプリング磁石を得たことを報告している⁶⁻⁸⁾。そこで本研究ではMA法を使って、 α -FeとSm₂Fe₁₇N_x相からなる交換スプリング磁石の作製を試みた。さらにSm₂Fe₁₇N_x相の熱安定性の向上と、加熱に伴う結晶粒粗大化による保磁力と交換相互作用の低下を抑制することを目的として^{13, 14)}, Co, Cr, Siをそれぞれ単独に添加し、その効果について調べた。

Fig.2 Minor loop and magnetic moment in an exchange spring magnet.

II 試料および実験方法

原料粉末にはSm粉末(粒径300 μ m以下、純度99.9%以上)とFe粉末(粒径150 μ m以下、純度99.9%以上)とCo, Cr, Si粉末(粒径75 μ m以下、純度99.9%以上)を使用した。MA処理は上記の供試原料粉末を所定の組成にグローブボックス中で秤量し、ボールミルに供した。MAの仕込み組成は最適Sm量を求める目的の実験では、Sm_xFe_{100-x}(X=7, 9, 11, 13at%)の4種類とした。次に合金元素の添加の効果を調べる実験では、Sm量をSm-Fe系で保磁力が最大であった9at%に固定し、合金元素をそれぞれ単独に添加したSm₉Fe₉₁M₉(M=Co, Cr, Si)の3種類とした。ボールミルに使用したミル容器とミリング媒体は共にSUS304で、回転速度は95 $\pm$ 1rpmで行った。ボールの充填率はポット容積の50%とし、原料粉末はボール重量の1/100の36.0gとした。ミリング助剤は使用していない。ミリング中の酸化を防止する目的で、ミル容器中への

仕込みは, Ar雰囲気グローブボックス内 (O_2 濃度 <1 ppm, H_2O 濃度 <10 ppm) で行った. MA時間は360ksと720ksの2条件で行った.

MAを施した粉末は一度も大気に触れることなく, Ar雰囲気グローブボックス内で透明石英管に封入し, 10^{-2} Paまで減圧後, 873K~1023Kの間の所定温度で1.8ks加熱した. 加熱温度は α -Feと $Sm_2Fe_{17}N_x$ 相が生成し, かつ結晶粒径が微細となるできるだけ低い温度を選んだ. 加熱後に透明石英管内を1気圧になるよう窒素ガスで充満させ, 523K~773Kの間の所定温度で3.6ksから10.8ks窒化を行った.

MAした粉末および加熱処理, 窒化処理を施した粉末の相を同定するために, ディフラクトメーターを用いてCuK α 線によるX線回折を行った. MA粉末の加熱による組織の変化温度を調べるために, 示差走査型熱分析装置(DSC)による熱分析を行った. 窒化処理後の粉末の磁気特性は振動試料型磁力計(VSM)により測定した. 試料を4.8MA/mでパルス着磁した後, 1.2MA/mの印加磁場で磁気特性を測定した. 一部の試料では交換スプリング磁石の生成を確認するため, マイナーループを測定した.

III 実験結果および考察

3.1 加熱および窒化に伴う相の変化

360ksMAした Sm_9Fe_{91} 組成の粉末のDSC熱分析結果をFig. 3に示す. 500Kと870K付近に発熱のピークが認められた. 各ピークでの反応を調べる目的で, MA直後および673Kと873Kに加熱した粉末についてX線回折を行った. その結果MA直後ではFig. 4に示すように α -Feとアモルファス相の混合相であった. 673Kで加熱後は α -Feのピークがシャープにかつ大きくなったことから, 500K付近の発熱はアモルファス相から α -Fe相が生成するのに対応していると考えられる. 次に873Kに加熱した場合, Sm_2Fe_{17} 相が初めて認められ, Fig. 4に示すように α -Feと Sm_2Fe_{17} 相の混合相となった. このことから, 870K付近の発熱ピークはアモルファス相からの Sm_2Fe_{17} 相の生成に対応すると考えられる. 以上のことから, Sm_2Fe_{17} 相の生成には870K以上の加熱が必要であることがわかった.

Fig. 4に Sm_9Fe_{91} 組成の360ksMAした粉末のMA後, 873Kで1.8ks加熱後, 更に623Kで7.2ks窒化後のX線回折パターンを示す. MA直後においては, α -Feのピークと $2\theta = 31^\circ$ 付近にアモルファスライク

なブロードなピークが現れている. FeとSmの混合粉末はMAにより α -FeとFe-Sm合金のアモルファス相の混合相になることはすでに報告されている¹⁵⁻¹⁷⁾. 873Kで1.8ks加熱後には, α -Feのピークがシャープになると同時に Sm_2Fe_{17} 相が生成しているのが認められる. 623Kで7.2ksの窒化後には, α -Feのピーク位置にはほとんど変化がないが, Sm_2Fe_{17} 相のピークが低角度側に移動しており, 窒素の侵入により格子が膨張しているのがわかる.

Fig.3 DSC curve of mechanically alloyed Sm_9Fe_{91} powder.

Fig.4 XRD patterns showing phase change with heat treatment.

3.2 窒化後の生成相の仕込みSm量による変化

Sm量を変化させた Sm_xFe_{100-x} ($x=7,9,11,13$)組成の360ksMAした粉末を823Kで1.8ks加熱後, 623Kで7.2ks窒化した場合のX線回折パターンをFig. 5に示

す。Sm₇Fe₉₃組成ではSm₂Fe₁₇N_x相の生成は僅かで、大半は α -Feである。Sm量が増加するほどSm₂Fe₁₇N_x相のピークは大きくなるが、Smが11at%以上の試料では窒化中にSm₂Fe₁₇相の一部が α -FeとSmNに分解し、Smが13at%の試料ではSm₂Fe₁₇相がほとんど分解し、 α -FeとSmNが主体の相になっている。以上のことから、交換スプリング磁石としてはSm₉Fe₉₁組成が最適と判断し、以下では仕込み組成をSm₉Fe₉₁を基本として合金元素添加の効果の実験を行った。

Fig.5 XRD patterns of MA powders with various Sm content after annealing and nitrogenation.

3.3 Co, Cr, Si 元素添加の効果

MA 粉末においては、Sm₂Fe₁₇相は加熱処理において生成する。高い保磁力を得るにはSm₂Fe₁₇相の結晶粒径を小さくし、単磁区構造にすることが望ましい。従って、加熱中に生成するSm₂Fe₁₇相の成長速度を遅くすることが高い保磁力を得るために有効と考えられる。成長速度を遅くする方法として合金元素を添加し、その界面への偏析により界面の移動抵抗を高くしたり、各相への分配に要する時間を長くする方法がある。一方、Sm₂Fe₁₇N_x相は熱的不安定で773K付近で α -FeとSmNに分解する。合金元素を添加することにより、Sm₂Fe₁₇N_x相の熱安定性の向上が期待される^{13, 14)}。本研究では、以上の2点を目的として、 α -Feにほとんど固溶しないCo, Cr, Siをそれぞれ単独に添加した。添加量としてはFe原子の10%としてSm₉Fe₈₂M₉(M=Co, Cr, Si)とした。

合金元素を添加したそれぞれの試料について873K～1023Kの間で50K毎に1.8ksの加熱処理を行った。加熱温度はSm₂Fe₁₇相が生成するに十分高く、かつ α -FeとSm₂Fe₁₇相の結晶粒径を小さくするためにできるだけ低くという条件で決定した。その結果、Co添加材は923K, Cr, Si添加材は1023Kが最適であることが判明した。次に窒化温度については623K～773Kの間で50K毎に7.2ksの窒化処理を行った。窒化温度はSm₂Fe₁₇相に窒素が入るのに十分高く、かつSm₂Fe₁₇相窒化物の α -FeとSmNへの分解が起こらないよう低くという条件で決定した。その結果、CoおよびCr添加材では673K, Si添加材では773Kが最適であることが判明した。

Sm₉Fe₉₁およびそれにCo, Cr, Siを添加した試料の窒化後のX線回折パターンをFig. 6に示す。すべての試料において α -FeとSm₂Fe₁₇N_x相のみの回折パターンを示している。また、 α -Feの回折ピーク的位置が合金元素の添加により変化がないことから、添加元素はほとんどSm₂Fe₁₇相中に含まれていると考えられる。

Fig.6 XRD patterns of mechanically alloyed Sm₉Fe₈₂M₉ powders with M=Co, Cr and Si after annealing and nitrogenation.

3.4 磁気特性の評価

Fig. 7は本研究で測定した試料の保磁力をSm濃度に対してプロットしたものである。実線で結んだ白丸(—○—)はMA 360ksのSm_xFe_{100-x}組成のもので、Sm₉Fe₉₁組成で最も高い保磁力が得られた。次に

Sm₉Fe₉₁組成で結晶粒径をより細かくする目的で、MA時間を720ksとしたところ、△で示されるように保磁力は僅かに増加した。そこで合金元素を添加した試料についてはSm量を9at%，MA時間を720ksとした。合金元素を加えた試料についての結果では、Coを添加した場合の保磁力は464kA/mとSm₉Fe₉₁組成の場合よりも大きくなった。この理由はCoの添加で結晶粒径の粗大化が抑制されたものと考えられる。一方Siを添加した場合には保磁力の変化はほとんどなく、Crに至っては保磁力が大きく減少した。Crの添加により保磁力が減少した原因としてはSm₂Fe₁₇相が生成するための加熱温度がSm₉Fe₉₁の試料に比べて150K高くなったためと考えられる。つまり合金元素による粒成長抑制効果以上に加熱温度による粒の粗大化の効果の方が大きくなった結果と思われる。

Fig.7 Variation of coercivity with Sm content, alloying elements and MA time.

本研究で、最大の保磁力が得られたSm₉Fe₈₂Co₉組成試料のVSM磁気測定の結果をFig. 8(a)に示す。交換相互作用により、飽和磁束密度は132emu/g、保磁力は464kA/mと高い磁気特性が得られた。なお磁化曲線の往路と復路が原点に対し非対称になっているのは、-1.2MA/mの逆磁場中でも磁化の方向が反転しないSm₂Fe₁₇Nx相が存在しているためと思われる。この組成のマイナーループ測定結果をFig. 8(b)に示す。この図において磁化を零まで減磁した後でも外部磁界を取り除くと、磁化は約80%回復しており、強い交換相互作用が起きていることがわかる。

最大の保磁力が得られたSm₉Fe₈₂Co₉試料のTEM明視野像をPhoto. 1に示す。この写真により、結晶子サイズの平均値は約26nmであることが分かる。この26nmという大きさは、交換スプリング磁石が求め

ている結晶微細化の条件を満たしていると考えられ、MA法の効果が得られたと思われる。

Fig.8 (a)Hysteresis loop and (b)Minor loop of Sm₉Fe₈₂Co₉ alloy (without demagnetization correction).

Photo.1 Bright field micrograph of mechanically alloyed and nitrided Sm₉Fe₈₂Co₉ alloy.

磁化曲線より測定した主な試料の飽和磁束密度、残留磁束密度、保磁力および最大エネルギー積の値をTable 1に示す。表に示しているようにCoを添加したSm₉Fe₈₂Co₉の試料においては上記の4つの特性でともに大きい値が得られた。

Table 1 Magnetic characteristics of Sm₉(Fe,M)₉₁N_x. (M=Co,Cr and Si)

composition (at%)	saturation magnetization (emu/g)	Remanence (emu/g)	Coercivity (kA/m)	Maximum energy product (kJ/m³)
Sm ₉ Fe ₉₁	133	78	302	48
Sm ₉ Fe ₈₂ Co ₉	132	83	464	78
Sm ₉ Fe ₈₂ Cr ₉	111	42	104	11
Sm ₉ Fe ₈₂ Si ₉	108	62	280	35

without demagnetization correction

IV まとめ

本研究では結晶粒微細化に有効な手段であるMA法を用いて、ソフト磁性相に α -Fe、ハード磁性相にSm₂Fe₁₇N_x相からなる高い磁気特性の交換スプリング磁石の作製を試みた。また、Sm₂Fe₁₇N_x相の熱安定性の向上と加熱に伴う結晶粒粗大化の抑制を目的として、Co, Cr, Siをそれぞれ単独に添加し、その効果について研究を行った。得られた主な結果は次の通りである。

(1) Sm_xFe_{100-x}(X=7, 9, 11, 13at%)組成の各混合粉末を360ks, 720ksMAしたところ、 α -Feおよびアモルファスの混合相が得られた。

(2) Sm_xFe_{100-x}(X=7, 9, 11, 13at%)組成のMA粉末に873Kから1023Kにおいて真空中で加熱したところ、 α -Fe相およびSm₂Fe₁₇相が得られ、さらに窒化処理によりSm₂Fe₁₇N_x相の生成が確認された。窒化温度が高すぎると、Sm₂Fe₁₇相は α -FeとSmNに分解した。この分解温度はSm濃度が高くなるにつれて低温側に移行した。

(3) Sm₉Fe₉₁組成の原料粉末を720ksMAし、873Kでの加熱処理および623Kでの窒化処理を施したところ、 α -FeとSm₂Fe₁₇N_x相からなる強い交換相互作用を持った交換スプリング磁石が作製され、302kA/mの高い保磁力が得られた。

(4) 結晶粒の微細化とハード磁性相の熱安定性を目的としCoを添加したSm₉Fe₈₂Co₉組成では保磁力と熱安定性が向上し、飽和磁束密度が132emu/gで保磁力が464kA/mと優れた交換スプリング磁石が得られた。

謝 辞

本研究を行うにあたり、住友特殊金属株式会社の植田顕氏に多大なる御助言と御助力を賜り、深く感謝致します。

文 献

- 1) E.F.Kneller and R.Hawing : IEEE Trans. Magn., **27** (1991) 3588.

- 2) B-G.Shen, J-X.Zhang, L-Y.Yang, F.Wo, T-S.Ning, S-Q.Ji, J-G.Zhao, H-Q.Guo, and W-S.Zhan : J. Mang. Mater., **89** (1990) 195.
- 3) B-G.Shen, J-X.Zhang, L-Y.Yang, B-X.Gu, T-S.Tai, F.Wo, J-G.Zhao, H-Q.Guo, and W-S.Zhan : Solid State Comm., **74** (1990) 893.
- 4) L-Y.Yang, B-G.Shen, J-X.Zhang, F.Wo, T-S.Ning, J-G.Zhao, H-Q.Guo, W-S.Zhan : J. Less-Common Met., **166** (1990) 189.
- 5) J-X.Zhan, B-G.Shen, L-Y.Yang, and W-S.Zhan : Phys. Stat. Sol. (a), **122** (1990) 651.
- 6) J.Ding, P.G.McCormick and R.Street: J. Magn. Magn. Mater., **124** (1993) 1.
- 7) P.G.McCormick, J.Ding, Y.Liu and R.Street: Proc. of 2nd Inter. Confer. on Struc. Appl. of MA, (1993) 349.
- 8) P.G.McCormick: Proc. of Int. Conf. on Processing Mat. for Properties, (1993) 675.
- 9) P.Pant and H.Grewe : Tech. Mitt. Krupp. Forch. Ber. Bond., **38** (1980) 103.
- 10) W.Schlump and H.Grewe : New Materials by Mechanical Alloying Techniques, (1989) 307.
- 11) P.H.Shingu, B.Huang, S.R.Nishitani and S.Nasu : Trans. JIM, **29** (1988) 3.
- 12) J.S.Benjamin : Met. Trans., **1** (1970) 2943.
- 13) S-Z.Zhou, J.Yang, M-C.Zhang, D-Q.Ma, F-B.Li and R.Wang: Proc. of 12th Int. Workshop on RE Magnets & their Applications, (1992) 44.
- 14) S.Sugimoto, H.Nakamura, M.Okada and M.Homma: Proc. of 12th Int. Workshop on RE Magnets & their Applications, (1992) 218.
- 15) K.Schnitzke, L.Schultz, J. Wecker and M.Katter: Appl. Phys. Lett., **57** (1990) 2853.
- 16) L.Schultz: Materials Science Forum, **88-90** (1992) 687.
- 17) 五日市剛, 細川宗孝, 伊賀輝典, 梅本実, 岡根功: 粉体および粉末冶金, **39** (1992) 569.