研 究

Sm-Fe-Co-M-N (M=Cr, V) 系化合物の微細構造解析

佐藤 隆文^{☆1}, 長谷部章雄^{☆1}, 大槻 悦夫^{☆1}, 山元 洋^{☆2}, 高橋 加洲^{☆2}^{☆1} ㈱トーキン商品開発部, 〒982 仙台市太白区郡山6-7-1.^{☆2} 明治大学理工学部, 〒214 川崎市多摩区東三田1-1-1.

Micro-Structure Analysis of Sm-Fe-Co-M-N (M=Cr, V) Compounds

Takafumi Satoh^{☆1}, Akio Hasebe^{☆1}, Etsuo Otsuki^{☆1}
Hiroshi Yamamoto^{☆2} and Kasyu Takahashi^{☆2}^{☆1} Materials Development Laboratory, Tokin Corporation, 6-7-1 Koriyama Taihaku-ku, Sendai 982. ^{☆2} School of Science and Technology, Meiji University, 1-1-1 Higashi-mita Tama-ku, Kawasaki 214.

Received March 11, 1996

SYNOPSIS

The microstructures of $R_3(\text{Fe}, \text{M})_{29}$ compounds in the compositional range between 2-17 and 1-12 phases have been studied by using High-Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM).

The purpose of this paper is to investigate the crystal structures and the lattice constant of $\text{Sm}_3(\text{Fe}, \text{Co}, \text{M})_{29}$ (M=Cr, V) compounds and their nitrided ones.

As a result, it was revealed by the electron diffraction and lattice image analysis that the crystal of the main phase in the nitrided samples has a hexagonal structure and its crystal form is not influenced by the nitrifying.

The lattice constant of $\text{Sm}_3(\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.10}\text{Cr}_{0.15})_{29}$ are $a=2.432\text{nm}$ and $c=2.088\text{nm}$, and the unit cell is composed by the stacking five cells of CaCu_5 along a and c axes.

KEY WORDS

$\text{Sm}_3(\text{Fe}, \text{Co}, \text{M})_{29}\text{N}_x$ (M=Cr, V) compound, HRTEM, crystal structure, microstructure

1 緒 言

$\text{Sm}_3(\text{Fe}, \text{M})_{29}\text{N}_x$ 化合物 (M=Ti, V, Cr, Mo) は新しい窒化化合物として注目されている^{1) 2)}. これら化合物のコバルト置換の影響についての報告はない.

そこで, 我々はFeをCoで置換した $\text{Sm}_3(\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.10}\text{Cr}_{0.15})_{29}\text{N}_x$ と $\text{Sm}_3(\text{Fe}_{0.81}\text{Co}_{0.10}\text{V}_{0.09})_{29}\text{N}_x$ 化合物について, 窒化処理条件, 更には窒化後の熱処理により磁気特性がどのように変化するかを詳細に検討した結果, ある窒化条件で高い保磁力が得られ, 更に熱処理をすることにより保磁力が向上することを明らかにした³⁾. 3-29相化合物の結晶構造の解析例として, $\text{Sm}_3(\text{Fe}, \text{Ti})_{29}$ 化合物⁴⁾, $\text{Sm}_3(\text{Fe}, \text{Ti})_{29}\text{N}_x$ 化合物¹⁾, Nd_3

$(\text{Fe}, \text{Ti})_{29}$ ⁵⁾ 化合物の結晶系をX線回折より単斜晶系であること, 一方 $\text{Ce}_2(\text{Fe}, \text{Ti})_{17+8}$ 化合物⁶⁾の結晶系を電子線回折より六方晶系であることが報告されている. しかし未だ明確ではない.

本研究では, 2-17相と1-12相のほぼ中間の組成域をもつSm-Fe-Co-M (M=Cr, V) 系化合物 ($\text{Sm}_3(\text{Fe}, \text{Co}, \text{M})_{29}$) について, 窒化前後及び窒化後熱処理した化合物の微細構造を高分解能電子顕微鏡法 (HRTEM) により解析を行い, 結晶系の同定を行ったので報告する.

2 実験方法

$\text{Sm}_3(\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.10}\text{Cr}_{0.15})_{29}$ 組成と $\text{Sm}_3(\text{Fe}_{0.81}\text{Co}$

$\text{Fe}_{0.10}\text{V}_{0.09}\text{Co}_{0.29}$ 組成の母合金を真空高周波炉にて溶解鑄造し, Arガス雰囲気中1050℃で12時間溶体化処理を行った。その後, ジョークラッシャーで20~45 μm の大きさに粉砕を行った。窒化処理は高圧オートクレーブを用いて4.9 MPaの高純度窒素ガス雰囲気中, 475~600℃の温度で1~5時間行い, 更にArガス雰囲気中500~600℃の温度で3~20時間熱処理を行った。

未窒化試料はインゴットを溶体化処理後機械研磨で30~50 μm の厚さに薄片化し, イオンミリング法にてTEM観察用薄膜に仕上げた。窒化及び窒化後熱処理した試料に関しては, 保磁力の最も大きい粉末状試料をカーボンマイクログリッド上に分散させてTEM観察用試料とした。試料の観察には, EDX分析装置を装備した日立-9000NA型分析電子顕微鏡を用いた。試料観察の際EDX分析により組成確認後, TEM観察(格子像, 電子線回折像)を行った。

また, X線回折(XRD, $\text{Cu K}\alpha$)により格子定数の決定を行った。

3 実験結果および考察

3.1 未窒化試料

$\text{Sm}_3(\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.10}\text{Cr}_{0.15})_{29}$ 化合物の結晶系を同定するに当たり, 様々な方向から電子線を入射させた電子線回折像から解析を試みた。解析には簡単な方位から入射した電子線回折像を基準にして, ある結晶系を推定し, 原点からの距離(面間隔)及び二つの斑点と原点を結んだときの内角(面角)から面指数を求め, 格子定数と結晶系を決定した。

Photo. 1(a)~(c)には異なる三方向から電子線を入射させた場合の電子線回折像と格子像を示す。

Photo. 1(a)の電子線回折像より, 正六角形のスポットが観察された。これは六方晶構造においてc面に垂直に電子線が入射した場合(晶帯軸[0001])に見られる回折像である。 $\{5\bar{1}5\}$ の面間隔に対応した格子縞が鮮明に現れている。Photo. 1(b)は, 六方晶構造においてc面に平行に電子線が入射した時に見られる回折像である。晶帯軸は $[11\bar{2}0]$ であり, (0005), $(5\bar{5}00)$ に相当するスポットと格子縞が観察された。Photo. 1(c)は電子線が斜め方向(晶帯軸 $[\bar{2}241]$)から入射した場合の回折像である。ユニットセルの大きさを表す基本となる最小の整数を持つ $(\bar{1}\bar{1}24)$, $(3\bar{2}1\bar{2})$, $(\bar{2}3\bar{1}2)$ 面に相当するスポットが観察された。以上の結果から判断して,

Photo. 1 Electron diffraction patterns and lattice-fringe images of $\text{Sm}_3(\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.10}\text{Cr}_{0.15})_{29}$.

Zone axes are (a):[0001], (b): $[11\bar{2}0]$ and (c): $[\bar{2}241]$.

Fig. 1 Schematic representation of hexagonal structure.

Fig. 2 Schematic representation of the crystal structure of $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ -type.

この化合物の結晶系は六方晶構造であることがわかる。

Photo. 1(a)~(c)に対応する電子線の入射方向とそれに垂直な格子面との関係を模式的に描いた六方晶構造のモデルをFig. 1に示す。

Photo. 1(a)~(c)の電子線回折像において、中心から各回折点間の距離を測長して格子定数を求めると、 $\text{Sm}_3(\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.10}\text{Cr}_{0.15})_{29}$ 化合物は $a_{(3-29)} = 2.43\text{nm}$, $c_{(3-29)} = 2.08\text{nm}$ の六方晶構造である。以上の計算より得られた格子定数は、Fig. 2に示す $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型の菱面体結晶構造を有する $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ の格子定数 ($a_{(2-17)} = 0.8543\text{nm}$, $c_{(2-17)} = 1.2433\text{nm}$)⁷⁾と比較して、 a 軸が約2.84倍、 c 軸が約1.67倍のユニットセルを示している。 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型では a 軸がFig. 3に示す CaCu_5 型の c 面の対角線(Fig. 3中の一点鎖線)を a 軸としていることから CaCu_5 型の a 軸の $\sqrt{3}$ 倍($a_{(2-17)} = \sqrt{3}a_{(1-5)}$)を示す。

Fig. 3 Schematic representation of the crystal structure of CaCu_5 -type.

一方 c 軸は CaCu_5 型の3倍($c_{(2-17)} = 3c_{(1-5)}$)を示している。これは CaCu_5 型が希土類元素-遷移金属元素(R-T)層と遷移金属元素(T)層との積層構造を有し、R-T層からR-T層の1周期を c 軸としているのに対し、 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型では3周期を c 軸としている。

以上のように $\text{Sm}_3(\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.10}\text{Cr}_{0.15})_{29}$ 相のユニットセルは CaCu_5 型を基本にして考えると、 CaCu_5 型に対して a 軸、 c 軸がともに5倍であることがわかる。

$$a_{(3-29)} = 4.93a_{(1-5)}$$

$$c_{(3-29)} = 5.02c_{(1-5)}$$

これらの結果は電子線回折像に反映しており、Photo. 1(a)~(c)の $\{50\bar{5}0\}$ や $\{100\bar{1}00\}$ のように h, k, i , 及び l が5の倍数を示す回折点が強く現れる傾向が見られる。

Photo. 2には $\text{Sm}_3(\text{Fe}_{0.81}\text{Co}_{0.10}\text{V}_{0.09})_{29}$ 試料において、 $[1\bar{1}00]$ 方向から電子線を入射させた場合の電子線回折像と格子像を示す。Photo. 2の格子像より $(11\bar{2}1)$ 格子面において5層の周期性構造が明確に観察され、 a , c 軸が5倍であることを反映している。

3.2 窒化試料

Photo. 3には $\text{Sm}_3(\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.10}\text{Cr}_{0.15})_{29}$ 試料を窒化($600^\circ\text{C} \times 1.5\text{Hr}$, 4.9MPa , N_2 中)した時の電子線回折像と格子像を示す。この時の保磁力 H_{c1} は 229.5KA/m (2.88KOe)という高い保磁力が得られている。Photo. 1(a)の電子線回折像とは異なり明確なスポットではなく、窒化による格子の歪みを表すリング状の広がりを帯びた正六角形のスポットが観察された。

Photo. 1(a)の電子線回折像と同様、六方晶構造において c 面に垂直に電子線が入射(晶帯軸 $[0001]$)した場合に見られる回折像である。格子像からも窒化による格子の歪みを示す格子面($\bar{1}01000$)が観察された。

ただしTEM観察で得られた像は、電子線が $[0001]$

Photo.2

Photo.3

Photo.4

Photo.2 Electron diffraction pattern and lattice-fringe image of $\text{Sm}_3(\text{Fe}_{0.81}\text{Co}_{0.10}\text{V}_{0.09})_{29}$. Zone axis is $[1\bar{1}00]$.

Photo.3 Electron diffraction pattern and lattice-fringe image of $\text{Sm}_3(\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.10}\text{Cr}_{0.15})_{29}\text{Ny}$. Zone axis is $[0001]$.

Photo.4 Electron diffraction pattern and lattice-fringe image of $\text{Sm}_3(\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.10}\text{Cr}_{0.15})_{29}\text{Ny}$ at 550°C for 10hr in Ar. Zone axis is $[0001]$.

方向から入射した場合のみで、それ以外の方向からの像は観察されておらず、このことは窒化によりc面に沿って劈開する傾向があることを示しているものと思われる。また $\text{Sm}_3(\text{Fe}_{0.81}\text{Co}_{0.10}\text{V}_{0.09})_{29}\text{Ny}$ 試料においても同様にリング状の広がりを持った回折像をもつ正六角形のスポットが観察されている。

3.3 窒化後熱処理した試料

Photo.4には $\text{Sm}_3(\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.10}\text{Cr}_{0.15})_{29}$ 試料を窒化後熱処理($550^\circ\text{C} \times 10\text{Hr}$, Ar中)した時の電子線回折像と格子像を示す。この時の保磁力 H_c は 332.0KA/m (4.17KOe)というさらに高い値を示す。窒化後と同様にリング状の広がりを持った回折像をもつ正六角形のスポットが観察された。この場合も六方晶構造においてc面に垂直に電子線が入射した場合(晶帯軸 $[0001]$)した場合に見られる回折像である。格子像からも窒化による格

子の歪みを示す格子面($1\bar{0}100$)が観察された。

同様に $\text{Sm}_3(\text{Fe}_{0.81}\text{Co}_{0.10}\text{V}_{0.09})_{29}\text{Ny}$ 試料においてもリング状の広がりを持った回折像をもつ正六角形のスポットが観察されている。

以上の結果より、窒化した試料と窒化後熱処理した試料では保磁力に違いが見られた。しかし電子線回折像及び格子像からはそれらの差を明確に示す違いは観察されなかった。

3.4 X線回折結果

Fig.4(a), (b)には $\text{Sm}_3(\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.10}\text{Cr}_{0.15})_{29}$ 試料の窒化前後、(c), (d)には $\text{Sm}_3(\text{Fe}_{0.81}\text{Co}_{0.10}\text{V}_{0.09})_{29}$ 試料の窒化前後のX線回折図を示す。TEM解析結果の六方晶構造に基づき各指数面を付けると、どの試料からも5の倍数を示す(550), (1000)等のピークが強く現れている。また窒化後ピークが低角度側にシフト

Table. 1 Lattice parameter of $\text{Sm}_3(\text{Fe, Co, M})_{29}$ and $\text{Sm}_3(\text{Fe, Co, M})_{29}\text{N}_V$ (M=Cr, V).

	$\text{Sm}_3(\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.10}\text{Cr}_{0.15})_{29}$		$\text{Sm}_3(\text{Fe}_{0.81}\text{Co}_{0.10}\text{V}_{0.09})_{29}$	
	as milled	nitrided	as milled	nitrided
a (nm)	2.432	2.499	2.437	2.508
c (nm)	2.088	2.118	2.093	2.123
$\Delta a/a$ (%)	2.8		2.9	
$\Delta c/c$ (%)	1.4		1.4	
$\Delta V/V$ (%)	7.1		7.4

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of $\text{Sm}_3(\text{Fe, Co, M})_{29}$ compounds.
M=Cr: (a) as-milled, (b) nitrided
M=V: (c) as-milled, (d) nitrided

しており、このことから窒化により窒素が格子間に侵入し格子定数が増大したことが分かる。X線回折結果より詳細に格子定数を求めると、Table. 1に示す様になる。Photo. 1(a)~(c)の電子線回折像の計測から得られた格子定数とよく一致している。窒化によるa軸、c軸の増加率は各々約2.8%、1.4%となりa軸の増加率の方がc軸より大きい。そして窒化による体積増加

率は約7%を越えている。

4 結 言

2-17相と1-12相のほぼ中間の組成域をもつSm-Fe-Co-M (M=Cr, V)系化合物 ($\text{Sm}_3(\text{Fe, Co, M})_{29}$) について、化合物の微細構造を高分解能顕微鏡法 (HRTM) により解析を行った結果、本系化合物は六方晶構造であることが分かった。

この化合物のユニットセルは CaCu_5 型を基本にして考えると、a軸、c軸がともに CaCu_5 型の5倍であり、電子線回折像に反映している。

窒化及び窒化後熱処理による結晶系の変化は見られなかった。窒素の格子間への侵入による格子歪みがTEM観察より明らかとなった。

文 献

- 1) B. Nasunjilegal, Fu-Ming Yang, N. Tang, W. D. Qin, J. L. Wang, J. J. Zhu, H. Q. Guo, B. P. Hu, Y. Z. Wang, H. S. Li: J. of Alloys and Compounds, **222**(1995), 57.
- 2) 鈴木信也, 杉山進, 川崎正仁, 鈴木俊治: 日本金属学会春期大会講演概要集, (1995), 391.
- 3) 山元洋, 高橋加洲, 大平健夫, 富井和弥: 粉体粉末冶金協会秋季大会講演概要集, (1995), 255.
- 4) Fu-Ming Yang, B. Nasunjilegal, H. Y. Pan, J. L. Wang, R. W. Zhao, B. P. Hu, Y. Z. Wang, H. S. Li, J. M. Cadogan: J. Magn. Magn. Mater., **135**(1994), 298.
- 5) Hong-Shuo Li and J. M. Cadogan: Solid State Communications, **90**(1994), 487.
- 6) 長谷部章雄, 今井徹太郎, 遠藤和光, 大槻悦夫: 日本金属学会秋期大会講演概要集, (1994), 183.
- 7) M. Katter, J. Wecker, L. Schultz and R. Grössinger: J. Magn. Magn. Mater., **92**(1990)L14.