Sm(Fe, Co, V)₇ 窒化化合物の磁気特性山元 洋^{☆1}, 高橋 加洲^{☆1}, 岡野 健^{☆1}, 鈴木 俊治^{☆2}, 福野 亮^{☆3}^{☆1} 明治大学理工学部, 〒214 川崎市多摩区東三田1-1-1. ^{☆2} ミネベア開発技術センター, 〒437-11 静岡県磐田郡浅羽町浅名1743-1. ^{☆3} TDK 鉄基礎材料研究所, 〒286 成田市南羽鳥字松ヶ下570-2.Magnetic Properties of Sm(Fe, Co, V)₇ Nitriding CompoundsHiroshi Yamamoto^{☆1}, Kasyu Takahashi^{☆1}, Takeshi Okano^{☆1},
Syunji Suzuki^{☆1} and Akira Fukuno^{☆3}^{☆1} School of Science and Technology, Meiji Univ., 1-1-1 Higashimita Tama-ku, Kawasaki 214. ^{☆2} R & D Center, Minebea Corporation, 1743-1 Asana Asaha-cho Iwata-gun, Shizuoka 437-11. ^{☆3} Material Research Center, TDK Corporation, 570-2 Aza-Matsugashita Minami-Hatori, Narita 286.

Received June 12, 1997

SYNOPSIS

This experiment was carried out to investigate the magnetic and physical properties of Sm(Fe,Co,V)₇N_x compounds. The preparation of melt spun ribbons of Sm₁₀(Fe_{0.95}Co_{0.05})_xV_{7.5} (X=82.5~102.5) system alloys was tried by the single roller rapid-quenching method. And the effect of roller velocity, heat-treatment and nitrogenation on some properties were investigated. The optimum making conditions and some properties are as follows : composition-Sm₁₀(Fe_{0.95}Co_{0.05})_{82.5}V_{7.5}N_{17.45}; roller velocity - 50m/s; pre-heating condition - 650°C×0.5h (in Ar atmosphere); nitriding condition - 525°C×5h (in high-purity N₂ gas at pressures of 4.9MPa); magnetic properties - H_{cj}=428kA/m (5380 Oe), σ_r=86.3×10⁻⁶ Wb·m/kg (68.7 emu/g), σ_p=134.7×10⁻⁶ Wb·m/kg (107.2 emu/g), T_c=492 °C, Lattice constant ; a=0.5030nm c=0.4277nm.

KEY WORDS

Sm(Fe,Co,V)₇N_x, single roller rapid-quenching, nitriding condition, magnetic properties

1 緒 言

液体急冷法を用いたSm-Fe系窒化化合物の研究は盛んに行われている。そのなかで、最近、急冷法によるSm-Fe-N系交換スプリング磁石の研究が注目されている。このような交換スプリング磁石の中で、SmFe₇-N系化合物を硬質磁性相とした複合磁石材料は新しい実用化材料の可能性を秘めている^{1,3)}。著者らの一人は先にV添加によりSmFe₇-type相が安定して生成するという報告^{4,6)}を行っている。そこで本実験では、Feの一部をV, Coで置換させたSm₁₀(Fe_{0.95}Co_{0.05})_xV_{7.5} (X=82.5~102.5) 組成について種々検討を行い、特に保磁力が高い値を得られたSm₁₀(Fe_{0.95}Co_{0.05})_{82.5}V_{7.5} 組成について報告する。

2 実験方法

原材料として純度99.9%以上のSm, Fe, Co, V金属を用いた。Sm₁₀(Fe_{0.95}Co_{0.05})_{82.5}V_{7.5}組成の母合金は真空高周波炉にて溶解鑄造した。急冷薄帯の作製は、高純度Arガス雰囲気中において高周波誘導炉で溶解した後に、回転ロール表面上に射出する単ロール液体急冷法により行い、周速度は、20~100m/sと変化させた。なお、石英射出管はオリフィス径が約0.7mmのものを使用し、射出時には高純度Arガスを用いて射出圧を35kPa一定とした。また、用いたロールは直径300mmの銅製のロールにCrメッキを施している。その後、作製した急冷薄帯を45μm~106μmに粉碎した。さらに、高純度Arガス雰囲気中600~750°Cの温度で0~2時間熱処理を行った。窒化処理は、高圧オートクレーブを用いて4.9MPaの高純度N₂ガス中で450~600°Cの温度で1~30時間行った。粉末の諸特性について、磁気特性と

キュリー温度は、振動試料型磁力計 (VSM) を用いて測定した。また、結晶構造は、CuK α を用いた粉末X線回折法 (XRD) により調べた。窒化化合物の窒素と酸素の含有量を不活性溶解ガス分析法により測定した。また、急冷薄帯のミクロ組織は透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察した。

3 実験結果並びに考察

Fig.1 は Sm₁₀(Fe_{0.95}Co_{0.05})_{82.5}V_{7.5} 組成を周速度 50m/s で作製した試料を、熱処理 650℃×0.5h, 750℃×0.5h を行ったときのX線回折図形を示している。この図から分かるように、急冷した試料は、TbCu₇型構造と思われるピークと α -(Fe,Co) からのピークが見られた。熱処理を加えた試料でも、同様なピークがみられたが、熱処理温度 750℃では、 α -(Fe,Co) からのピークが弱くなっていることが分かった。このことは、熱処理により急冷薄帯に非平衡相が含まれていて、 α -(Fe,Co) と反応し SmFe₇-type 相になるものと思われる。

Fig.1 X-ray diffraction patterns of Sm₁₀(Fe_{0.95}Co_{0.05})_{82.5}V_{7.5} compounds. V_s=50m/s.

Fig.2 は、Sm₁₀(Fe_{0.95}Co_{0.05})_{82.5}V_{7.5} 組成を周速度 50m/s で急冷した試料を熱処理を行わないで直接、窒化温度 525℃で窒化時間を変化させたときの磁気特性を示している。図から知られるように、保磁力が窒化時間 20h まで徐々に上昇しており、その後減少している。飽和磁化は窒化時間と共に増加していることが分かる。20h 窒化の試料の磁気特性は、保磁力 H_{cJ}=285 kA/m (3580 Oe), 残留磁化 σ_r =77.0×10⁻⁶ Wb·m/kg (61.3 emu/g), 飽和磁化 σ_s =142.3×10⁻⁶ Wb·m/kg (113.2 emu/g) の値を示

した。これらの試料は急冷薄帯を作製後、ただちに窒化処理を施したが、次に窒化前に熱処理を行った試料について検討した。

Fig.2 Effect of nitriding time on magnetic properties of Sm₁₀(Fe_{0.95}Co_{0.05})_{82.5}V_{7.5} nitriding compounds. Nitriding temperature: 525℃ (4.9MPa), Particle size: 45~106 μ m, V_s=50m/s.

Fig.3 は、窒化処理前に熱処理 650℃×0.5, 1.0h を行い、窒化温度 525℃で窒化時間を変化させた時の磁気特性を示している。図から分かるように、熱処理 650

Fig.3 Effect of nitriding time on magnetic properties of Sm₁₀(Fe_{0.95}Co_{0.05})_{82.5}V_{7.5} nitriding compounds. Nitriding temperature: 525℃ (4.9MPa), Particle size: 45~106 μ m, V_s=50m/s.

℃×0.5hの試料では、保磁力は時間と共に上昇し、5hで最高値を取り、その後減少する。飽和磁化は、時間の増加に伴って上昇する傾向を示した。熱処理650℃×1hの試料では、保磁力は時間と共に5hまで上昇し、6hでは減少する。飽和磁化は窒化時間の増加に伴い大きくなっている。この様な結果とFig.2とを比較すると、窒化前に熱処理を行うことで保磁力が向上し、保磁力が最大となる窒化時間が1/4に短縮されることが分かった。熱処理されない急冷薄帯は非平衡相が含まれているため、結晶化と窒化に時間がかかるため、前述のような長時間窒化処理で保磁力のピークをとるものと考えられる。

次に、窒化温度を450℃から550℃まで変化させたときの磁気特性をFig.4に示す。図から知られるように、熱処理650℃×0.5hの試料では、保磁力は窒化温度の上昇に伴い増加し525℃で最高値を示し、550℃で減少している。飽和磁化は475℃から525℃まではほぼ一定で、その後550℃で上昇する。熱処理650℃×1hの試料では、保磁力は500℃までは非常に緩やかに上昇し、525℃では急激に上昇し、550℃で減少する。この図とFig.3から、窒化処理の最適条件は525℃×5hであり、窒化処理前の熱処理は650×0.5hの時に保磁力が最大を示すことが分かった。

Fig.4 Effect of nitriding temperature on magnetic properties of $\text{Sm}_{10}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_{82.5}\text{V}_{7.5}$ nitriding compounds. Nitriding time: 5h (4.9MPa), Particle size: 45~106 μm , $V_s=50\text{m/s}$.

これら試料の窒化処理温度別のX線回折図形をFig.5に示す。この図から知られるように、急冷した試料は

TbCu_7 型構造からのピークと α -(Fe,Co)からのピークが見られる。また、窒化処理を行うことによって回折線の半値幅はブロードになるが、窒化温度の上昇にともなって TbCu_7 型構造からのピーク位置が低角度側にシフトしていることが分かる。また、550℃では(111)面からのピークがブロードとなっており分解が始まっているものと思われる。

Fig.5 X-ray diffraction patterns of $\text{Sm}_{10}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_{82.5}\text{V}_{7.5}$ nitriding compounds. Pre-heating condition: 650℃×0.5h (98kPa), $V_s=50\text{m/s}$.

Table 1はこの化合物の格子定数を示したものである。窒素が侵入型で入っていることから、急冷後と比べ窒化後では、a軸方向に格子が伸び単位胞体積が大きくなっていることが知られる。

Table 1 Physical properties of melt-spun $\text{Sm}_{10}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_{82.5}\text{V}_{7.5}$

Composition	Pre-heating condition (98 kPa)	Nitriding condition (4.9 MPa)	a (nm)	c (nm)	c/a	$\Delta V/V$ (%)
$\text{Sm}_{10}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_{82.5}\text{V}_{7.5}$	—	—	0.4885	0.4229	0.8656	—
$\text{Sm}_{10}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_{82.5}\text{V}_{7.5}\text{N}_{17.5}$	650℃×0.5h	525℃×5h	0.5030	0.4277	0.8504	7.229

Pre-heating condition: 650℃×0.5h (98kPa), Particle size: 45~106 μm , $V_s=50\text{m/s}$.

次に、 $\text{Sm}_{10}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_{82.5}\text{V}_{7.5}$ 組成を用いて周速度50m/sで急冷薄帯を作製し熱処理温度を600℃から750

℃で0.5h熱処理をし、その後、窒化処理を525℃×5hを行ったときの磁気特性をFig.6に示す。図から、保磁力は熱処理温度650℃で上昇し、700℃以上の温度では160kA/m程度の値を示した。一方、飽和磁化は、熱処理温度の上昇と共に減少している。この原因としては次の二つが考えられる。1) 熱処理によりSmFe₇-type相の粒径が大きくなり、窒化が不十分である。2) 熱処理温度の上昇に伴いX線回折図形等からα-(Fe,Co)相の強度が低くなっている。この図とその前の結果を踏まえて、Sm₁₀(Fe_{0.95}Co_{0.05})_{82.5}V_{7.5}組成での熱処理の最適条件は650℃×0.5h、窒化処理の最適条件は525℃×5hであることが分かった。

Fig.6 Effect of pre-heating temperature on magnetic properties of Sm₁₀(Fe_{0.95}Co_{0.05})_{82.5}V_{7.5} nitriding compounds. Nitriding condition: 525℃×0.5h (98kPa), Particle size: 45~106μm, Vs=50m/s.

次に、Sm₁₀(Fe_{0.95}Co_{0.05})_{82.5}V_{7.5}組成を20m/sから100m/sの周速度で急冷した試料を、熱処理を650℃×0.5h、窒化処理を525℃×5h行ったときの磁気特性をFig.7に示した。この図から知られるように、保磁力は50m/sまでの周速度で作製した試料では上昇し、75m/sの周速度で作製した試料では減少し、その後周速度100m/sで作製した試料ではほとんど変化がない。飽和磁化は周速度に伴って僅かであるが直線的に増加する。これらの結果から、この条件下では周速度50m/sで作製した試料が保磁力で最高値を示し、良好な結果を得た。以上のことから、Sm₁₀(Fe_{0.95}Co_{0.05})_{82.5}V_{7.5}組成では、周速度50m/sの時に最高の保磁力を示すことが知られた。その時の磁気特性は、保磁力Hcj=428 kA/m (5380 Oe)、残

留磁化σ_r=86.3×10⁻⁶ Wb-m/kg (68.7 emu/g)、飽和磁化σ_s=134.7×10⁻⁶ Wb-m/kg (107.2 emu/g) という高い値が得られた。

Fig.7 Effect of wheel speed on magnetic properties of Sm₁₀(Fe_{0.95}Co_{0.05})_{82.5}V_{7.5} nitriding compounds. Pre-heating condition: 650℃×0.5h (98kPa), Nitriding condition: 525℃×5h (4.9MPa), Particle size: 45~106μm.

Fig.8は、Sm₁₀(Fe_{0.95}Co_{0.05})_{82.5}V_{7.5}組成を周速度50m/sで作製した急冷試料とそれに熱処理650℃×0.5hと窒化処理525℃で3h、4h、5h行った試料のσ-T曲線を示している。この時、試料への印加磁場は160 kA/mで測定した。この図より、急冷した試料ではSmFe₇-type相の1点のキュリー温度(T_c: 約318℃)しか現れていないが、窒化処理を行った試料を見ると、明らかにSmFe₇-type相とSmFe₇N-type相の2点のキュリー点が見られ、窒化時間に伴ってSmFe₇N-type相が増えていることが分

Fig.8 σ -T curves of Sm₁₀(Fe_{0.95}Co_{0.05})_{82.5}V_{7.5} compounds as a function of nitriding treatment conditions. Pre-heating condition: 650℃×0.5h (98kPa).

かる。また、磁気特性で最高の値を示した試料の σ - T 曲線を見ると、ほぼ単相となっており、キュリー温度は492℃であった。

Table 2は、 $\text{Sm}_{10}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_{82.5}\text{V}_{7.5}$ 組成を周速度50m/sで作製した急冷試料とそれに熱処理650℃×0.5hと窒化処理を525℃で3h～6h行った試料の窒素と酸素の分析値を示している。これから、窒化時間に伴い窒素量が増加していることが分かる。また、最高の磁気特性を示した試料での窒素量は36200ppm (17.45atm)で、atm%に換算すると14.85atm%であることが分かる。なお、これらの値は、表面の付着窒素を含めた分析値である。

Table 2 N_2 and O_2 analysis value of nitriding compounds.

Composition	Nitriding Condition (℃ x h)		N_2 (wt%)	O_2 (wt%)	Y value (N ₂)
$\text{Sm}_{10}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_{82.5}\text{V}_{7.5}\text{N}_y$	525	3	1.2640	0.1270	5.946
	525	4	2.1980	0.1060	10.438
	525	5	3.6200	0.2530	17.445
	525	6	3.9170	0.1320	18.935

Pre-heating condition: 650℃×0.5h (98kPa), Particle size: 45~106 μm , V_s =50m/s.

次に、 $\text{Sm}_{10}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_{82.5}\text{V}_{7.5}$ 組成で最高の磁気特性を示した試料の初磁化曲線とヒステリシスループ、保磁力付近まで磁界を印加したときのマイナーループをFig.9に示す。この図から従来のSm-Fe-N系のものに比べ初磁化が緩やかに上昇するのが分かる。 α - (Fe,Co)相が σ - T 曲線から16%も含まれているにも関わらず、ヒステリシスループに現れないところから、ソフト相とハード相の交換結合の影響を受けているのではないと思われる。また、保磁力付近まで磁界を掛けたとときのスプリングバックは43%であることが分かった。

Fig.9 Virgin magnetization curves and hysteresis loop of $\text{Sm}_{10}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_{82.5}\text{V}_{7.5}$ nitriding compounds. Pre-heating condition: 650℃×0.5h (98kPa), Nitriding condition: 525℃×5h (4.9MPa), Particle size: 45~106 μm , V_s =50m/s.

Photo.1 TEM micrograph of melt-spun $\text{Sm}_{10}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_{82.5}\text{V}_{7.5}$ alloy ribbons. (a) as melt-spun. (b) after heat treatment at 650℃×0.5h. (c) after heat treatment at 650℃×0.5h, and nitrogeation at 525℃×5h.

Fig.10 Temperature dependence on magnetic properties of $\text{Sm}_{10}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_{82.5}\text{V}_{7.5}$ nitriding compounds powder. Pre-heating condition: $650^\circ\text{C} \times 0.5\text{h}$ (98kPa), Nitriding condition: $525^\circ\text{C} \times 5\text{h}$ (4.9MPa), Particle size: $45 \sim 106\mu\text{m}$, $V_s=50\text{m/s}$.

Photo.1に急冷後の試料, 熱処理後の試料, 最適条件で作製した試料のTEMによる組織写真を示す。写真より急冷後, 熱処理後, 窒化後と組織に大きな変化は見られず, 組織粒径が200nm前後であることが観察された。福野等 (Sm-Fe-Co-Zr) の文献²⁾では, 組織の結晶粒径20~40nmであると報告している。これと比較して非常に大きいにも拘わらず, 高い保磁力が得られた。

Fig.10は, $\text{Sm}_{10}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_{82.5}\text{V}_{7.5}$ 組成を最適条件で作製した試料における20℃から-270℃までの温度特性を示している。この測定では, 超電導マグネットを用いて8MA/mの印加磁場を掛けて行った。図から知られるように, 保磁力, 残留磁化は温度の低下と共に増加していることが分かった。飽和磁化は, -200℃で若干減少しているが変化量は小さい。これらは, ソフト相とハード相の交換結合が-100℃付近ですでにはずれているものと思われる。また, 減磁曲線も明らかに二相を示している。この原因は, ハード相の異方性定数,

異方性磁界がソフト相に比べ増加するためと思われるが詳細は良く分からない。

4 結 言

液体急冷法を用い Sm-Fe-Co-V 系化合物を超急冷することによって試料を作製し, これらを窒化処理することにより Sm-Fe-Co-V-N 系交換スプリング磁石を作製した。これらの結果をまとめると次のようになる。

- 1) $\text{Sm}_{10}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_{82.5}\text{V}_{7.5}$ 組成を周速度50m/sで作製した試料の構造は, TbCu₇ 型の SmFe_7 -type 相と α - (Fe,Co) 相の二相であった。
- 2) $\text{Sm}_{10}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_{82.5}\text{V}_{7.5}$ 組成を周速度50m/sで作製した試料では, 熱処理を $650^\circ\text{C} \times 0.5\text{h}$ を施し窒化処理を $525^\circ\text{C} \times 5\text{h}$ することにより最高の保磁力が得られた。その時の磁気特性は, 保磁力 $H_{cj}=428\text{ kA/m}$ (5380 Oe), 残留磁化 $\sigma_r=86.3 \times 10^{-6}\text{ Wb}\cdot\text{m/kg}$ (68.7 emu/g), 飽和磁化 $\sigma_s=134.7 \times 10^{-6}\text{ Wb}\cdot\text{m/kg}$ (107.2 emu/g) という高い値が得られた。この試料のスプリングバックを調べたところ, 保磁力付近からのスプリングバックは43%を示した。

文 献

- 1) T.Yoneyama, T.Yamamoto and T.Hidaka: Appl. Phys. Lett., 67 (1995) 1.
- 2) 日高徹也, 山本智実, 内田信也, 中村英樹, 岩崎信, 西澤剛一, 福野亮: 電気学会研究会資料, マグネティックス研究会, MAG-96-206~215 (1996) 59.
- 3) S.Sakurada, A.Tsutai, T.Hirai, Y.Yanagida and M.Sahashi: J. Appl. Phys., 79 (1996) 4611.
- 4) 山元洋, 九萬原崇史, 小島隆, 富井和弥: 電気学会研究会資料, マグネティックス研究会, MAG-93-245 (1993) 11.
- 5) H.Yamamoto and T.Kojima: Proc. Of Int. Workshop on RE Magnets & their application, Birmingham, England, (1994) 841.
- 6) S.Suzuki, S.Suzuki and H.Yamamoto: IEEE Trans. Magn., 31 (1995) 902.