Sm₂Fe₁₇N_x の磁気特性

Magnetic Properties of Sm₂Fe₁₇N_x

入山恭彦・小林久理真・加藤宏朗*・中川康昭*

旭化成工業(株)技術研究所, 富士市岐島 2-1 (〒416) *東北大学金属材料研究所, 仙台市青葉区片平 2-1-1 (〒980)

T. Iriyama, K. Kobayashi, H. Kato* and Y. Nakagawa*

Central Lab., Asahi Chemical Industry Co., Ltd. Samejima 2-1, Fuji 416

*Institute for Materials Research, Tohoku Univ., Katahira 2-1-1, Aoba-ku, Sendai 980

Sm₂Fe₁₇N_x ($x=3$) of 95 vol% purity was obtained by nitrogenation of Sm₂Fe₁₇ alloy using a mixed-gas of NH₃ (0.35 atm) and H₂ (0.65 atm). The saturation magnetization, $4\pi M_s$, was 15.5 kG, and the anisotropy field, H_a , was found to be 220 kOe. Aligned powders of Sm₂Fe₁₇N₃ having an average grain size of 3 μ m showed the $(BH)_{\max}$ value of 35 MGOe on the assumption that the powder was compressed into full density. The effects of the presence of non-nitrogenated phase and SmFe₃N_y phase on magnetic properties of compressed powder magnets are also discussed.

Key words: Sm₂Fe₁₇N_x, nitrogenation, Sm₂Fe₁₇, anisotropy field, SmFe₃N_y

1. はじめに

Sm₂Fe₁₇N_x は、磁石材料として、Nd-Fe-B 系に匹敵あるいは凌ぐほどの基本磁気特性を有し、しかも耐酸化性に優れることから、次世代の磁石材料の候補として注目されている^{1)~3)}。そして、すでに高保磁力化が達成されており、単磁区タイプの微粒子ボンド磁石^{2), 4)}あるいは、Zn をバインダーとする金属ボンド磁石^{1), 5), 6)}で 10~20 MGOe の $(BH)_{\max}$ 値が報告されている。しかし、本材料を実用化するためには、さらに特性を改善していくことが望まれる。

一方、基礎物性面においても、Sm₂Fe₁₇N_x の大きな磁気異方性発現機構や T_c の向上の機構の解明、あるいは N の入り得るサイトはどこかなど、今後明らかにすべき問題が数多く残されている。

このような応用・基礎両面にわたる課題を解決するためには、単一相（さらに、できれば単結晶試料を用いて）の Sm₂Fe₁₇N_x を合成し、諸特性・諸性状を調査・解析していくことが望まれる。Sm₂Fe₁₇N_x は、一般には、まず Sm₂Fe₁₇ を作製し、窒化処理を施すことにより合成されるが、Sm₂Fe₁₇N_x 単一相の合成は、かなり困難であ

る。その理由として、(1) まず Sm と Fe を溶融するとき Sm の蒸気圧が高く、組成のコントロールがむずかしい、(2) 包晶反応で Sm₂Fe₁₇ が生成するときに初晶の Fe が消失しにくい、(3) 窒化過程であらたに α -Fe が生じやすい^{3), 7)}、(4) 窒化処理が不十分な場合、未窒化相が残存することなどが挙げられる。特に、上記 (3) の窒化過程については、未知の部分が多く、窒化処理中に α -Fe が生成する場合が多い。したがって、本材料に関する報告を見ると、明らかに Sm₂Fe₁₇N_x 中に α -Fe を含むと思われるものが多いのが現状である。

我々は、窒化処理法について種々の検討を加え、その結果、水素とアンモニアの混合ガスを用いる方法が効率的に N を母合金に侵入させることができ、しかも α -Fe が比較的生成しにくいことを見いだしている。本研究では、磁氣的に影響力の大きいと予想される α -Fe 相を生成させないことに特に配慮しながら、水素・アンモニア混合ガス窒化法により、高純度の Sm₂Fe₁₇N_x を合成し、その基本的磁気特性を調べた。さらに、未窒化相・SmFe₃N_y 相などの不純物相の磁石特性への影響について検討した。

2. 実験方法

Sm₂Fe₁₇ 母合金は、純度 99.9% の Sm および Fe を高周波溶解後、アルゴン雰囲気中、包晶温度直下の 1250℃ にて均一化処理を施すことにより作製した。窒化処理は、母合金を粉砕し、粒径 106 μ m 以下の粉末とし、電気炉中、465℃、水素・アンモニア混合ガス雰囲気にて行った。このとき、水素およびアンモニアガスの分圧をそれぞれ 0.65 および 0.35 atm とした。また、窒化処理後、同温度で、アルゴン雰囲気にて焼鈍した。窒化された粗粉末の一部をボールミル法あるいはジェットミル法を用いて微粉砕し、平均粒径 5 μ m および 3 μ m 程度のものを得た。基本磁気特性測定用の配向サンプル（一辺 3 mm の立方体）は、窒化粉末とエポキシ樹脂を

混合し、磁場配向しながらエポキシ樹脂を硬化させることにより作製した。配向は、東北大金研強磁場超伝導材料研究センターの大電力水冷マグネットにて、150 kOeの定常磁場を印加して行った。なお、配向をできるだけ完全にするため、窒化粉末濃度を希薄（窒化粉末とエポキシ樹脂の混合比率を重量比で1:10とした）にした。

圧粉磁石は、窒化微粉末を金型内に充填し、15 kOeの磁場にて配向させながら、圧力を加え、充填率80%程度まで圧縮することにより作製した。圧粉磁石の磁気特性は、B-H ループトレーサにて測定した。

最高260 kOeまでの強磁場磁化の測定は、東北大同センターのハイブリッドマグネット中で、試料引き抜き法によって行った。粉末の磁化測定結果の解析において、emu/g から kG への単位換算はSun ら⁸⁾の報告した $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ の格子定数から求めた密度 7.66 g/cm^3 を用いて行った。したがって、この場合、圧粉磁石とは違って、100%の充填率に相当する値となる。また、I-H 曲線およびB-H 曲線を求めるためには反磁界係数 N の値が必要であるが、それについては後で述べる。

構造評価は、X線回折($\text{Cu-K}\alpha$)を用いた。SmとFeの組成分析にはICPを、また N の組成分析は、不活性ガス融解法を用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 母合金中の $\alpha\text{-Fe}$ 相の影響

SmとFeを高周波溶解後、包晶温度直下の 1250°C にて均一化処理を施した。このとき、Sm組成が約25

wt% 以上の場合、3時間以上の均一化処理で、X線回折にて $\alpha\text{-Fe}$ の回折ピークが消失した。均一化処理時間が2時間以下のときは、その回折ピークが観測された。この場合、最終的に得られる窒化粉末中に $\alpha\text{-Fe}$ が混在することになる。例えば、 $\alpha\text{-Fe}$ が数%程度混在する場合、圧粉磁石の $(BH)_{\text{max}}$ 値は、 $\alpha\text{-Fe}$ が存在しないときの約半分まで減少することがわかっている。このように、 $\alpha\text{-Fe}$ の存在は磁石特性に悪影響を及ぼすので、 $\alpha\text{-Fe}$ が完全に消失するように、Sm組成を25%以上とし、母合金作製時の均一化処理時間は 1250°C 、3時間とした。

3.2 窒化過程における $\alpha\text{-Fe}$ の生成

窒化過程における $\alpha\text{-Fe}$ 生成の原因としては、窒化Smの生成による $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ の分解($\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x \rightarrow \text{SmN} + \alpha\text{-Fe}$)、あるいは酸化物の生成($\text{Sm}_2\text{Fe}_{17} \rightarrow \text{Sm}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-Fe}$)などが考えられる。

窒化に使用するガスの種類として代表的なものは、アンモニアを含む混合ガスおよび純窒素ガスであるが、両者で窒化物生成速度を比較すると前者の方が格段に大きい。これは、窒化反応時の活性な窒素濃度が前者の方が高いことによると思われる。したがって、窒素ガスを用いる場合、アンモニア法よりも高温で窒化を行うか、あるいは母合金の粒径を、より小さくする必要がある。SmNの生成は高温ほど起こりやすく、また Sm_2O_3 の生成も高温ほど起こりやすい。さらに、母合金粒径が小さいほど生成する酸化物の体積率が大い。このために、窒素ガス法は、アンモニア法よりも、窒化過程において $\alpha\text{-Fe}$ が生成しやすい。窒化過程で生成する $\alpha\text{-Fe}$ の磁気

Table 1 Composition of starting alloy and nitrogenated sample

Sample	Composition of starting alloy		Time of nitrogenation (hrs)	Composition of nitrogenated sample			Molar fraction		
	Sm (wt%)	Fe (wt%)		Sm (wt%)	Fe (wt%)	N (wt%)	$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ (mol%)	$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ (mol%)	$\text{SmFe}_3\text{N}_{1.7}$ (mol%)
A	25.1	74.9	4.0	24.3	72.2	3.5	83.5	0	16.5
B	25.1	74.9	3.0	24.4	72.3	3.3	82.0	1.5	16.5
C	25.1	74.9	2.7	24.4	72.4	3.2	79.1	4.4	16.5
D	25.1	74.9	1.5	24.4	72.5	3.1	74.0	9.5	16.5
E	25.5	74.5	4.0	24.7	71.8	3.5	78.5	0	21.5
F	25.9	74.1	4.0	25.1	71.4	3.5	74.0	0	26.0
G	26.4	73.6	4.0	25.4	71.0	3.6	69.5	0	30.5

的な影響は、3.1 で述べた母合金中の α -Fe の影響と同様であるため、より良好な硬質磁気特性を得るためには、窒化過程においても、 α -Fe の生成を極力抑える必要がある。そこで、本研究では、アンモニアガスを用いて窒化処理を行った。

3.3 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ の合成

Table 1 に数種の母合金について、種々の窒化処理を施したときの組成および生成した各相の存在比率を示す。

Fig. 1 には、Table 1 におけるサンプル A の窒化前後の X 線回折パターンを示す。窒化前の母合金の回折パターンでは、 SmFe_3 相のわずかな回折ピークが見られる。しかし、窒化後は、 SmFe_3 由来の回折ピークは消滅し、X 線的には、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ の単一相となっている。このことから、 SmFe_3 相は N を吸収することによってアモルファス化したと考えられる。なお、Table 1 に示される A 以外のサンプルは、いずれもサンプル A と同様の回折パターンを示した。また、Table 1 における各相の存在比率は、組成分析結果より算出した。未窒化相の存在比率については、本窒化法では、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 相が母合金粒子の表面から内部に向かって生成していくという窒化過程のモデル⁴⁾に基づいて算出した。サンプル B, C および D について、未窒化相が存在するにもかかわらず、X 線回折で単相を示す理由は、未窒化相の比率が小さく、しかも粒子中心部に存在するためと考えられる。サンプル A が最も高純度であり、 $\text{SmFe}_3\text{N}_{1.7}$ 相の密度は

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of (a) $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ and (b) $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$.

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ とほぼ同等と考えられるので、体積率で 95% 程度の純度の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ が合成できたことになる。

3.4 不純物相の磁気特性への影響

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 中に未窒化相や SmFe_3N_y 相が存在する場合、圧粉磁石の磁気特性にどのように影響するかについて調べた。Table 1 に示されるサンプルを同一の条件で微粉砕し、平均粒径を約 $3\ \mu\text{m}$ 程度とし、圧粉磁石を作製した。サンプル A および D についての減磁曲線を Fig. 2 に示す。サンプル A は、残留磁化 B_r および最大エネルギー積 $(BH)_{\text{max}}$ が最も高い (iH_c は、7.7 kOe)。未窒化相を最も多く含むサンプル D では、それぞれの値がかなり小さくなっている。

未窒化相の磁気特性への影響を示すグラフを Fig. 3 に、 SmFe_3N_y 相の影響を Fig. 4 に示す。両者とも存在率の増加につれて、 B_r および $(BH)_{\text{max}}$ が大きく減少することがわかる。今回我々が行った窒化条件では、未窒化相は、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ が水素を吸蔵した相であり、その容易磁形方向は c 面内にある⁹⁾ことがわかっている。また、今回の窒化条件では、母合金中に存在する SmFe_3 相は、N 吸収により、アモルファスの SmFe_3N_y となる。このとき、 y の値は 1.7 程度であり、飽和磁化は $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 相の $1/3$ 程度で、軟磁的な挙動を示す¹⁰⁾ことがわかっている。この理由により、 SmFe_3N_y 相・未窒化相いずれの存在によっても磁石の磁気特性を悪化させるものと思われる。

3.5 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ の基本磁気特性

今回合成した $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ の中で最も高純度のサンプル (Table 1 のサンプル A) の基本磁気特性の測定結果を示す。磁化測定用のサンプルは、2. で記したように、できるだけ完全な配向状態を得るために、粉末を

Fig. 2 Demagnetization curves of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ compressed magnets (A and D in Table 1).

Fig. 3 Influence of non-nitrogenated phase on the magnetic properties of powder compressed magnets (A, B, C and D in Table 1).

150 kOe の磁場で配向させながら、エポキシ樹脂で固定した。

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粗粉末の配向方向および垂直方向の磁化曲線を Fig. 5 に示す。飽和磁化は、15.5 kG である。また、困難軸方向の磁化曲線がほぼ飽和する磁場を異方性磁界とすれば、その値は 220 kOe 程度となる。Katter¹¹⁾ や Miraglia¹²⁾ によると、本材料の異方性磁界は 140 kOe 程度とされていたが、今回の測定値はそれを大きく上回っている。水素-アンモニア混合ガスによる窒化は、反応が N_2 ガス法よりも効率的に進行し、しかも N 組成がコントロールしやすいのが利点である。今回合成した $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ は、理想的な組成 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ ⁶⁾ を高純度で得ることができたために、従来より著しく高い異方性磁界を示したものと思われる。

Fig. 5 において、配向方向の磁化曲線を見ると、磁化の大きさは完全には飽和しておらず、わずかに正の傾きをもった曲線である。この原因としては、配向が完全ではないこと、あるいは常磁性不純物相の存在が考えられる。また、配向と垂直方向、すなわち困難軸方向の磁化

Fig. 4 Influence of SmFe_3N_y phase on the magnetic properties of powder compressed magnets (A, E, F and G in Table 1).

曲線を見ると、磁場ゼロのときの磁化がゼロではなく、飽和磁化の約 5% の値を示している。この原因は、配向不良あるいは軟磁性相の存在が考えられる。

一軸磁気異方性エネルギーの K_1 項だけでなく K_2 項まで考慮に入れた場合、困難軸方向の磁化曲線は次のように求められる。すなわち、磁気モーメントが容易軸と θ の角度をなす状態のときのエネルギーは、飽和磁化を I_s 、磁場を H として

Fig. 5 Magnetization curves of aligned $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ powder with field applied parallel and perpendicular to the aligned direction.

Fig. 6 Magnetization curves of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ fine powder. (a) $5\ \mu\text{m}$; (b) $3\ \mu\text{m}$.

Fig. 7 Demagnetization curves of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ fine powder. (a) $5\ \mu\text{m}$; (b) $3\ \mu\text{m}$.

$$E = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta - H I_s \sin \theta \quad (1)$$

と表される。そこで

$$\frac{\partial E}{\partial \theta} = (2K_1 \sin \theta + 4K_2 \sin^3 \theta) \cos \theta - H I_s \cos \theta = 0 \quad (2)$$

とおいて、 θ を求めると、磁化 $I = I_s \sin \theta$ から、磁化曲線は

$$2K_1 \cdot I/I_s + 4K_2 (I/I_s)^3 = H I_s \quad (3)$$

という式で与えられる。いま、Fig. 5の困難軸方向の磁化曲線の立ち上がりに接線を引き、容易軸方向との交点を取ると、 $2K_1/I_s = 110\ \text{kOe}$ となるので、 $K_1 = 6.6 \times 10^7\ \text{erg/cm}^3$ と見積られる。また、全体の磁化曲線をフィットさせるためには、 $K_2 = 3.3 \times 10^7\ \text{erg/cm}^3$ となり、困難軸方向に飽和する磁場は

$$H_a = (2K_1 + 4K_2)/I_s = 220\ \text{kOe} \quad (4)$$

となる。 K_2 の値が大きなことから、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ では、高次の結晶場の影響が大きいと考えられる。実際には、 $260\ \text{kOe}$ でも飽和に至っていないが、これは配向の不完全さによると思われる。

Fig. 5の試料では残留磁化も H_c も小さい。これは粒径が大きいためと考えられるので、次に、微粉末について同じような測定を行った。平均粒径 $5\ \mu\text{m}$ および $3\ \mu\text{m}$ のものについての磁化曲線を Fig. 6 に示す。ここでは反磁界の補正は行っていない。

一般にこのようなエポキシ中に分散させた粉末試料の反磁界係数を決めることは容易ではないが、ここでは軟磁性体であるNiの微粉末の磁化曲線の測定によって見積った。すなわち、Ni微粉末を上記の試料と同じ割合でエポキシ樹脂と混合して磁場配向したものの磁化曲線に反磁界補正を施して、その初磁化率が無限大になるようにする。このようにして得られた反磁界係数は、 $N = 0.13$ であった。これは球形粒子の場合の $N = 1/3$ よりもかなり小さく、粒子が配向磁界の方向に連なる傾向があることを示唆している。Fig. 6で示した窒化粉末について、 $N = 0.13$ を用いて得た減磁曲線を Fig. 7 に示す。この図から求められる最大エネルギー積 $(BH)_{\text{max}}$ は、(b)の粒径 $3\ \mu\text{m}$ の粉体で約 $35\ \text{MGOe}$ である。この値が充填率 100% としたときの粉体の $(BH)_{\text{max}}$ 値と推測される。もちろんこの $(BH)_{\text{max}}$ 値は N に依存しており、もし N が上記の値よりも大きければ $(BH)_{\text{max}}$ としてはさらに大きい値が得られる。いずれにせよ、粉体の $(BH)_{\text{max}}$ 値は、今後の改良研究により、飽和磁化 $15.5\ \text{kG}$ のときの理論値の $60\ \text{MGOe}$ にさらに近づいていくであろう。

4. ま と め

水素-アンモニア混合ガスを用いる窒化法により、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ を 95 体積%含む $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ を合成した。基本磁気特性は、飽和磁化が $15.5\ \text{kG}$ であり、異方性磁界が $220\ \text{kOe}$ 程度である。また、粒径が $3\ \mu\text{m}$ 程度の微粉体は、約 $35\ \text{MGOe}$ の $(BH)_{\text{max}}$ 値をもつと推測される。

不純物相として、 α -Fe, 未窒化 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相または SmFe_3N_7 相が含まれる場合、圧粉磁石の磁気特性を悪化させることがわかった。

本研究での強磁場下の測定に当たり、東北大金研強磁場超伝導センターの工藤 稔氏、斎 邦明氏および石川由実氏に深く御礼申し上げます。

また、有益な助言を頂いた旭化成技術研究所の今岡伸嘉氏、須藤昭信氏および福田隆生氏と、実験を精力的に遂行して頂いた伊東 栄氏に深く感謝いたします。

文 献

- 1) T. Iriyama, K. Kobayashi and H. Imai: European Patent Appl., Pub. No. 0-369-097-A1 (1989).
- 2) K. Kobayashi, T. Iriyama, N. Imaoka, A. Sudo and N. Kashiwaya: European patent Appl., Pub. No. 0-417-733-A2 (1990).
- 3) J. M. D. Coey and Hong Sun: *J. Magn. Magn. Mat.*, **87** L

251 (1990).

- 4) N. Imaoka, K. Kobayashi, T. Iriyama and T. Konishi: *J. Appl. Phys.*, 投稿中.
- 5) Y. Otani, A. Moukarika, Hong Sun, J. M. D. Coey, E. Devlin and I. R. Harris: *J. Appl. Phys.*, **69**, 6735 (1991).
- 6) 入山恭彦, 和田 徹: 日本金属学会講演概要 1991 秋期 (第 109 回) 大会 (1991), p. 235.
- 7) J. P. Liu, K. Bakker, F. R. de Bore, T. H. Jacobs, D. B. de Mooij and K. H. J. Buschow: *J. Less-Common Metals*, **170**, 109 (1991).
- 8) Hong Sun, J. M. D. Coey, Y. Otani and D. P. F. Hurley: *J. Phys. Condens. Matter*, **2**, 6465 (1990).
- 9) 今岡伸嘉ら: 投稿準備中.
- 10) 鈴木淑男ら: 投稿準備中.
- 11) M. Katter, J. Wecker, L. Schultz and R. Grössinger: *J. Magn. Magn. Mat.*, **92**, L14 (1990).
- 12) S. Miraglia, J. L. Soubeyroux, C. Kolbeck, O. Isnard, D. Fruchart and M. Guillot: *J. Less-Common Metals*, **171**, 51 (1991).

1991 年 11 月 12 日受理, 1992 年 1 月 30 日採録