水素中熱処理した $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 合金の相変化と磁気特性

Phase Changes and Magnetic Properties of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ Alloys Heat-treated in Hydrogen

中村 元・栗原研一・田附 匡・杉本 諭・岡田益男・本間基文

東北大学工学部材料物性学科, 仙台市青葉区荒巻字青葉 (980)

H. Nakamura, K. Kurihara, T. Tatsuki, S. Sugimoto, M. Okada, and M. Homma

Dept. of Materials Science, Faculty of Engng., Tohoku Univ., Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980

This paper describes the use of hydrogen in the processing of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ powders with good coercivity. The hydrogen absorption and desorption behavior of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ compound were studied. The green compacts of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ compound were heat-treated in hydrogen at around 600~1000°C, in decomposing into α -Fe and samarium hydrides. They underwent further dehydrogenation by alternating the heating atmosphere into a vacuum, resulting in the reforming $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ phase.

Key words: $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, hydrogen heat-treatment, HDDR process, nitrogenation, coercivity

1. 緒 言

新しい硬質磁性材料である $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物は, 15.4 kG の飽和磁化, 476°C のキュリー温度¹⁾ならびに 140~260 kOe と極めて大きい異方性磁界^{2), 3)}を有し, その高い磁気的性質の点で注目されている. しかし, この化合物は高温で化学的に不安定であり, 600°C 以上で SmN と α -Fe に分解してしまうため¹⁾, 磁石化についてはボンド磁石への応用を中心に研究が進められている. これまでに作製法で大別して①従来の粉末法^{1), 4), 5)}, ②メカニカルアロイング法^{2), 6)}, そして③液体急冷法^{7)~9)}による Sm-Fe-N 系磁石粉末が報告されている. ①については, Zn などバインダーを使用することや, 粉末の表面および粒径を制御することによって逆磁区の核生成を抑え保磁力を発現させており, ②, ③についてはそれぞれの作製法によって得られるアモルファス合金から微細な結晶粒を析出させることにより保磁力を得ている.

一方, Nd-Fe-B 系合金においてボンド磁石用粉末の作製法として HDDR 法 (Hydrogen Decomposition Desorption Recombination または Hydrogenation Disproportionation Desorption Recombination) が 1989 年中山, 武下^{10), 11)}, 1990 年 Harris ら^{12), 13)}によって報告されている. この HDDR 法の工程を要約すると以下のようなものである. まず粗大な結晶粒を有するインゴッ

トを水素中約 800°C で熱処理し, 主相の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物相が NdH_2 , α -Fe, そして Fe_2B の各相に分解する. 続いて熱処理雰囲気を実空に切り替え, 強制的に脱水素し単磁区サイズの $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物結晶粒を析出させる. 作製された粉末は高い保磁力を有しており, 簡便な工程で高い磁気特性が得られている点で興味深い. Sm-Fe-N 系合金においてもこの HDDR 法を用いることで高い磁気特性が期待できるが, これまでにそれらに関する報告はされていない. そこで本研究では $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 系合金について HDDR 法適用の可能性を明らかにすることを目的として, 水素中熱処理による相の変化と磁気特性について検討した.

2. 実験方法

試料作製工程を Fig. 1 に示す. 母合金については原料に純度 99.98% の Sm と純度 99.9% の Fe を用い, 母合金の組成 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ に対し Sm の収率を 90.9% として秤

Fig. 1 Schematic representation of the process for preparation of hydrogen-treated $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ magnetic powders.

Fig. 2 Schematic illustration of the heat-treatment in hydrogen and subsequently in vacuum.

量し、高周波溶解した後、鉄製鑄型に鑄込み作製した。1000℃で50時間均質化処理した試料は、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 化合物相を主相とし、その他数パーセントの $\alpha\text{-Fe}$ 相と SmFe_3 化合物相を含有することがX線回折と組織観察により確認された。これを粒径63 μm 以下(250 mesh以下)に粉砕した後、プレス圧1.5 ton/cm²で圧縮成形し圧粉体試料とした。この圧粉体に対して水素中熱処理を引き続いて真空中熱処理した(以後、“HV処理”と略す)が、Fig. 2にその模式図を示す。HV処理については、室温で10⁻² Torrの真空にした後、水素を200 ml/minの流量で流し、400℃/hの昇温速度で650~850℃まで昇温し1時間保持、続けて流量200 ml/minのAr中で0.1時間保持して炉内のガスをArに置換し、さらにロータリーポンプで排気しながら0.5時間保持して、その後炉冷するという条件で行った。窒化処理は流量100 ml/minの窒素気流中500℃で4時間の条件で行われた。磁気特性については、パルス磁化器で50 kOeで着磁した後、最大印加磁界15 kOeのVSMを用いて測定した。このときの試料は窒化処理後の圧粉体を粗粉砕し、溶融パラフィン中12 kOeの磁界を印加しながら固化したものであり、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 相単相試料とみなせるものについては密度としてX線回折から得た格子定数と窒素量の仮定値 $x=2.3$ から計算したX線密度を用いた。キュリー温度については印加磁界9 kOeの磁気天秤で大気中10℃/minの昇温速度の条件で測定した。試料の相の同定にはX線回折を用い、この時のX線には Fe-K_α 線を使用した。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ の水素吸収特性は400℃/hの昇温速度で測定し、 dP/dT は、炉体前後の水素ガス流量の差から求めた。

3. 結果と考察

3.1 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金における水素中熱処理による相の変化

はじめに $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金の水素中熱処理による相の変

Fig. 3 Hydrogen absorption characteristics for $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ powders on heating at 400℃/h in H_2 .

化を調査した。Fig. 3に示した $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金の水素吸収特性より、水素中昇温過程において四つの吸収および放出のピークが観察される。すなわち、(a) 250~300℃にかけて第1の吸収ピークが、そして(b) 350~550℃にかけて緩やかな第1の放出ピークがみられ、(c) 引き続き600℃付近で第2の吸収ピークがあり、さらに(d) 高温の1050~1100℃にかけて第2の放出ピークが認められた。これらのガスの出入りに伴う相の変化を明らかにするために、(a)~(d)に対応した270℃、450℃、775℃、1100℃の各温度で水素気流中1時間保持した後、Ar気流に切り換えて炉冷した $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金についてX線回折とキュリー温度の測定を行った。X線回折の結果をFig. 4に示す。また、X線回折パターンから計算した格子定数と単位胞体積、同試料のキュリー温度をTable 1に示す。270℃で水素中熱処理した試料は、熱処理前の試料で観察される一連の $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型構造のピークに対しピークの位置が低角度側にシフトしている。このことは格子定数の増大を意味し、単位胞体積は水素中熱処理前と比べて3.4%増大している。またキュリー温度は246℃であり、水素中熱処理前と比べて約100℃上昇している。したがってFig. 3における第1の吸収ピークは、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 化合物の格子間に水素が取り込まれ、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_x$ 化合物が形成されることを示していると考えられる。また、得られた $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_x$ 化合物の格子定数およびキュリー温度はCoeyらの報告¹⁴⁾に近い値である。450℃で熱処理した試料においてキュリー温度は水素中熱処理前と比べ10℃ほど上昇しているが、格子定

数には差がみられなかった。このことから緩やかな第1の放出ピークは第1の吸収ピークにおいて格子間に吸収された水素が抜け出ていくことに対応していると考えられる。第2の吸収ピークより高い775°Cで水素中熱処理した試料はSmH₂とα-Feとに完全に分解しており、したがってこの吸収はSm₂Fe₁₇化合物の分解反応に対応していると考えられる。第2の放出ピークの終了付近である1100°Cで水素中熱処理した試料は再びTh₂Zn₁₇型構造をとり、キュリー温度も水素中熱処理前とほぼ同一の値となっている。このことから、第2の放

出ピークはSmH₂がSmとH₂に分解し、Smとα-Feとが再結合してSm₂Fe₁₇化合物が生成される反応に対応していると考えられる。

3.2 HDDR法の可能性

次に、水素中熱処理に引続き真空中熱処理を施すこと(HV処理)による相の変化を調べ、本系合金のHDDR法の可能性について検討する。Fig. 5に、775°Cの水素中熱処理し、(b) Fig. 4で示したようにSmH₂とα-Feとに完全に分解している状態の試料、および(c)水素中熱処理に引続きAr気流中0.1時間、真空中0.5時間熱処

Fig. 4 X-ray diffraction patterns (Fe-K_α) of Sm₂Fe₁₇ after heating at various temperatures for 1 h in H₂.

Fig. 5 X-ray diffraction patterns (Fe-K_α) of Sm₂Fe₁₇ powders (a) before and (b) after heating in H₂ at 775°C for 1 h without or (c) with following heat treatment in vacuum for 0.5 h.

Table 1 Lattice parameters and Curie temperatures of Sm₂Fe₁₇ alloys after heating at various temperatures for 1 h in H₂.

heat treatment temp.(°C)	phases	lattice parameter*		V(Å ³)	ΔV(%)	T _c (°C)*
		a(Å)	c(Å)			
as-homogenized	Sm ₂ Fe ₁₇	8.55	12.44	788	-	130
270	Sm ₂ Fe ₁₇ H _x	8.67	12.54	816	3.4	246
450	Sm ₂ Fe ₁₇ (H _x)	8.55	12.44	788	0	145
775	SmH ₂ +αFe	-	-	-	-	-
1100	Sm ₂ Fe ₁₇	8.55	12.43	787	0	133

*Of Th₂Zn₁₇ structures

Fig. 6 Hysteresis loops of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ nitro-nitrogenated powders (a) without or (b) with heat treatment in hydrogen and subsequently in vacuum.

Fig. 7 X-ray diffraction patterns ($\text{Fe-K}\alpha$) of the green compacts of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ powders produced by the heat-treatment in hydrogen and subsequently in vacuum, pressed (a) with or (b) without magnetic field of 12 kOe.

理した後炉冷した試料の X 線回折パターンを (a) 熱処理前の試料のパターンとともに示す。 (c) の 0.5 時間真空中で保持した試料では熱処理前の試料と同じ $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型構造をとっており、雰囲気を真空中に切り替えることでも $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 化合物への再結合が起こることが判明した。この相変態は、Fig. 3 と Fig. 4 で示した分解反応が起きる約 600°C から再結合が起きる約 1000°C までの温度範囲において HV 処理することにより可能であると考えられる。 Fig. 6 に HV 処理を (b) 行った試料と (a) 行かなかった試料に対して窒化処理して得た $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 合金のヒステリシスループを示す。 HV 処理を施さなかった試料の保磁力は 0.5 kOe であるのに対し HV 処理を行った試料は 8.7 kOe と高い保磁力が得られている。本実験において均質化処理した合金は、結晶粒径が数十 μm 以上に及ぶ結晶粒を含み、HV 処理を施さなかった試料では、この粗大な結晶粒が残存しているため低い保

Fig. 8 Magnetic properties of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ powders produced by the heat treatment at $650\sim 850^\circ\text{C}$ in hydrogen and subsequently in vacuum, followed by nitrogenation at 500°C for 4 h in N_2 .

磁力であったと考えられる。一方、HV 処理を行った試料では、SEM による組織観察では明らかにされなかったが、結晶粒が微細になっているため高い保磁力が得られたと考えられる。一連の結果により、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 系合金においても Nd-Fe-B 系と同様に HDDR の適用が可能であることが示唆された。

Fig. 7 に HV 処理後窒化処理を行った $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粉末を、磁界中で圧縮成形した試料の磁化印加方向に垂直な面に対する X 線回折パターンを、無磁界中で圧縮成形した試料のものとともに示す。これより両試料共に同一のピーク強度比を示していることがわかる。粉末が単一結晶あるいは c 軸に配向した多結晶性であれば、印加磁界により配向した (006) 面の強い反射が存在するはずである。したがって本研究において得られた粉末は、再結合により析出した $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 化合物相の結晶粒の方位が無秩序の多結晶性で、一つの粉末としては等方性であると推定される。また得られた $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粉末の残留磁束密度は 7.2 kG であり、報告されている $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物の飽和磁化 15.4 kG¹⁾ の半分程度の値になってい

Fig. 9 X-ray diffraction patterns (Fe- K_{α}) of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ powders produced by the heat treatment at various temperatures in hydrogen and subsequently in vacuum, followed by nitrogenation at 500°C for 4 h in N_2 .

ることからも粉末が等方性であることが考えられる。さらに Fig. 6(b) にみられる減磁曲線のなだらかなカーブより、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 相の結晶粒径に広い分布があることが推測される。HV 処理を施した $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 系合金において、結晶粒の方位と粒度分布を制御することと減磁曲線の角型性を向上させることができれば、実用希土類系ボンド磁石材料の候補になりうると考えられる。

3.3 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 合金における HV 処理温度による磁気特性の変化

3.2 で述べた HV 処理が可能と考えられる 650～850°C で HV 処理した後、窒化処理を施した $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 合金の磁気特性を Fig. 8 に示す。なお図中 M_{15} は反磁界補正なしの印加磁界 15 kOe での磁化の強さであり、 M_r は残留磁化である。保磁力、残留磁化ともに 775～800°C 付近でピークをとり、775°C で HV 処理した試料において前述したように、 $H_c=8.7$ kOe、 $M_r=75$ emu/g ($B_r=7.2$ kG) なる特性が得られた。また最大エネルギー積 $(BH)_{\max}$ は 7.8 MGOe であった。Fig. 8 における 700°C、775°C、850°C、の各温度で HV 処理した後、窒化処理した $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 合金の X 線回折パターンを Fig. 9 に示す。700°C の試料は $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 相のピークが非常にブロードであり、保磁力を得るのに適当な結晶粒径に達していないと考えられる。また、 α -Fe のピークが高

く、SmN のピークが存在していることから、水素中熱処理に続く真空中熱処理において再結合が十分に進行していなかったと推測される。850°C の試料では 775°C の試料に比べ α -Fe のピークが高く、これは高温での熱処理による Sm の蒸発の影響が大きくなったためと考えられる。また、組織観察からは明らかとはならなかったが $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 相の結晶粒が粗大化していることも考えられる。いずれの HV 処理温度においても真空中熱処理の時間を変化させてやれば磁気特性の改善は可能であると考えられ、今後 TEM による組織観察とあわせて熱処理条件を詳細に検討する必要がある。

4. ま と め

本研究において $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金の水素中→真空中熱処理 (HV 処理) による相の変化と、引続き窒化処理した $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 合金の磁気特性を調査し、以下の結果を得た。

① $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金は約 600°C から 1000°C の温度範囲において HV 処理を施すことにより、分解→再結合の相変態が生じる。このことから本系合金において HDDR 法適用の可能性が示唆された。

② $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金を 775°C で HV 処理した後、窒化処理を施すことで、 $H_c=8.7$ kOe、 $B_r=7.2$ kG、 $(BH)_{\max}=7.8$ MGOe なる特性を有する等方性磁石粉末が得られた。

文 献

- 1) J. M. D. Coey, Hong Sun, and Y. Otani: Proc. 11th Intl. Workshop on RE Magnets and Their Applications, Pittsburgh (1990), p. 36.
- 2) J. Wecker, M. Katter, L. Schultz and K. Schnitzke: Proc. 11th Intl. Workshop on RE Magnets and Their Applications, Pittsburgh (1990), p. 94.
- 3) 入山, 小林, 加藤, 中川: 第 15 回日本応用磁気学会学術講演.
- 4) 入山, 和田: 第 109 回日本金属学会講演概要 (1991), p. 235.
- 5) 三浦, 川崎, 鈴木: 第 109 回日本金属学会講演概要 (1991), p. 237.
- 6) 五日市, 細川, 伊賀, 梅本, 岡根: 第 109 回日本金属学会講演概要 (1991), p. 218.
- 7) 永田, 藤井, 中本, 神森, 後藤: 第 108 回日本金属学会講演概要 (1991), p. 449.
- 8) 栗原, 中村, 杉本, 岡田, 本間: 日本応用磁気学会誌, 投稿中.
- 9) M. Katter, J. Wecker and L. Schultz: *J. Appl. Phys.*, **70**, 3188 (1991).
- 10) T. Takeshita and R. Nakayama: Proc. 10th Intl. Workshop on RE Magnets and Their Applications, Kyoto (1989), p. 551.
- 11) T. Takeshita and R. Nakayama: Proc. 11th Intl. Work-

- shop on RE Magnets and Their Applications, Pittsburgh (1990), p. 49.
- 12) P. J. McGuinness, X. J. Zhang, H. Forsyth and I. R. Harris: *J. Less-Common Metals*, **162**, 379 (1990).
- 13) I. R. Harris and P. J. McGuinness: Proc. 11th Intl. Workshop on RE Magnets, Pittsburgh (1990), p. 29.
- 14) X. Wang, K. Donnelly, J. M. D. Coey, B. Chevalier, J. Etoumeau and T. Berlureau: *J. Mater. Sci.*, **28**, 329 (1988).

1991 年 11 月 11 日受理, 1992 年 1 月 30 採録