Sm₂Fe₁₇N₃ 圧縮粉末磁石および Zn ボンド磁石の保磁力

Coercivity of Sm₂Fe₁₇N₃ Compacted-Powder and Zinc-Bonded Magnets

入山恭彦・岡本 敦・今岡伸嘉・加藤宏朗*・塩見 淳*・中川康昭**・香取浩子***・後藤恒昭***

旭化成工業(株), 基礎研究所, 富士市駿島 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)

**東北工業大学, 仙台市太白区八木山香澄町 35-1 (☎982)

***東京大学物性研究所, 東京都港区六本木 7-22-1 (☎106)

T. Iriyama, A. Okamoto, N. Imaoka, H. Kato*, J. Shiomi*, Y. Nakagawa**,

H. Aruga Katori*** and T. Goto***

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

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

**Tohoku Institute of Technology, Yagiyama-Kasumicho 35-1, Taihaku-ku, Sendai 982

***The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, Roppongi 7-22-1, Minato-ku, Tokyo 106

The temperature dependence of the anisotropy field and anisotropy constants of Sm₂Fe₁₇N₃ was evaluated from the calculated magnetization curves, using crystal field parameters obtained in a previous study. The anisotropy field of Sm₂Fe₁₇N₃ at 0 K was estimated to be 750 kOe; this estimate was confirmed by pulsed-field magnetization measurements up to 1100 kOe. The coercivity of Sm₂Fe₁₇N₃ magnets was found to be strongly influenced by the maximum applied field. This fact indicates that the coercivity of Sm₂Fe₁₇N₃ magnets is nucleation-controlled. The coercivity of Sm₂Fe₁₇N₃ magnets increased monotonically with decreasing temperature, except in the case of a zinc-bonded magnet (30 wt% Zn). The relationship between the coercivity and the magnetocrystalline anisotropy of Sm₂Fe₁₇N₃ is discussed.

Key words: Sm₂Fe₁₇N₃, bonded magnet, coercivity, anisotropy field, megagauss field

1. はじめに

Sm₂Fe₁₇N₃ は, 永久磁石材料として優れた基本的磁気特性をもつ^{1)~3)}ことから, 種々の方法により磁石化が試みられている。その中で, Sm₂Fe₁₇N₃ の微粉末がもつ高保磁力を利用する異方性圧縮成形磁石および射出成形磁石⁴⁾は比較的高いエネルギー積を有しており有望である。しかしながら, これら磁石の保磁力は 5~10 kOe とやや低く, 例えば高温で不可逆減磁が大ききことなどが懸念される。実用化のためには保磁力発現機構を明らかにし, さらに保磁力を向上させることが望まれる。

永久磁石材料にとって, 実用的に重要な特性の一つが保磁力であり, したがって永久磁石の保磁力機構に関す

る報告は多い。希土類磁石の保磁力は, 一般に, 材料の本来の性質である結晶磁気異方性と磁石の微構造に深く関わりがある。Kronmüller⁵⁾ は焼結磁石の保磁力 H_c に及ぼす微構造の影響について議論し, 理論的に (1) 式を導出している。そして, Durst ら⁶⁾あるいは佐川ら^{7), 8)} は, Nd-Fe-B 焼結磁石の iH_c の温度依存性について詳細に調べ, iH_c が (1) 式にのることを示している。

$$iH_c = cH_a - NM_s \quad (1)$$

ここで, H_a は異方性磁場, M_s は飽和磁化, c および N は定数である。(1) 式右辺における第一項は異方性に, また第二項は反磁場に関わっており, c や N の値は材料中に含まれる不純物相や微構造の違いで変化する。 c や N の物理的意味は明らかでないが, 同様の解析を行うことにより, Sm₂Fe₁₇N₃ 磁石の保磁力機構解明の手がかりが得られると予想される。そのためには, まず Sm₂Fe₁₇N₃ の結晶磁気異方性に関するパラメータを知り, 次に Sm₂Fe₁₇N₃ 磁石の保磁力の温度依存性などについて詳しく調べる必要がある。

本研究では, まず Sm₂Fe₁₇N₃ 粉末配向試料の磁化曲線から異方性磁場 H_a および異方性定数 K_1, K_2 の温度依存性を求めた。次に, 微粉末試料および Zn ボンド磁石試料を作製し, それらの保磁力の最大印加磁場依存性や温度依存性などを調べた。最後に, Sm₂Fe₁₇N₃ 磁石の保磁力と結晶磁気異方性の関連性について考察を加えた。

2. 実験方法

Sm₂Fe₁₇ 母合金は, 高周波溶解で得たインゴットに, 1100℃ で 20 時間均質化処理を施すことにより作製した。母合金をジョークラッシャーおよびピンミルによ

り、粒径 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下に粗粉碎した後、得られた粗粉末を窒化した。窒化処理は、アンモニア-水素混合ガス雰囲気下、 465°C で 2 時間行った。窒化後、アルゴン雰囲気下で 1 時間のアニールを行い、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粗粉末を得た。次に、窒素ガスを用いて、ジェットミル粉碎機により微粉碎を行い、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 微粉末を得た。通常、異方性粉末磁石は $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 微粉末を磁場配向させながら、圧縮あるいは射出成形することにより作製するが、本研究において保磁力測定に使用した試料（一辺 3 mm の立方体）は以下のように作製した。すなわち、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 微粉末とエポキシ樹脂を約 $1:2$ の重量比で混合し、 12 kOe の磁場中で配向させながら、エポキシ樹脂を硬化させたものである。Zn ボンド磁石は、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 微粉末と Zn 粉末の混合物を磁場配向-プレス後、 7 ton/cm^2 の加圧下、 450°C で熱処理することにより作製した。

保磁力の測定は、東北大金属研超伝導強磁場センターの大電力水冷マグネット⁹⁾を用い、VSM 法により行った。また、 1100 kOe までの超強磁場中での磁化測定は、東大物性研超強磁場施設の一巻コイル型パルス磁場発生装置を用いて誘導法により行った¹⁰⁾。このときの試料は、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粗粉末をエポキシ樹脂と混合し、 12 kOe の磁場中、室温でエポキシ樹脂を硬化させることにより作製した。

3. 実験結果および考察

3.1 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の結晶磁気異方性

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の場合、その結晶磁気異方性が非常に大きいため、通常の磁化測定から異方性磁場 H_a あるいは異方性定数 K_1 , K_2 などを知ることは容易ではない。例え

Fig. 1 Temperature dependence of H_a , H_a^* , and H_k for $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$.

Fig. 2 dM/dt versus H curves for $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ powder (hard-axis) at (a) 9 K and (b) 150 K .

ば、 4.2 K では、 260 kOe における困難軸磁化は、容易軸磁化の 78% 程度と報告されている¹¹⁾。そこで、ここでは、以前我々¹¹⁾が $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の強磁場磁化曲線の解析から求めた結晶場パラメータを用いて、 H_a などを求めた。すなわち、文献 11 において用いたパラメータを適用し、各種の温度における容易軸、困難軸両方向の磁化曲線を描く。そして、困難軸磁化が外部磁場と完全に平行になる磁場を H_a と定義し、各温度における H_a を求めた結果を Fig. 1 に示す。 0 K における H_a は 750 kOe にも及ぶことがわかる。次に、ここで求めた H_a 値の妥当性を、パルス超強磁場下の磁化測定を用いて実験的に確めた結果を示す。Fig. 2 は、 9 K および 150 K において外部磁場を困難軸方向に加えたときの、磁化の時間微分 dM/dt を外部磁場 H に対してプロットしたものである。図中の太い矢印は、それぞれの温度における H_a の計算値 (Fig. 1) であり、実験と良く一致していることがわかる。

ここで、次項で述べる保磁力の解析の際に用いる H_k および H_a^* という指標を新しく導入した。一般に結晶磁気異方性は、

$$E_a = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + \dots \quad (2)$$

Fig. 3 Schematic description of H_a , H_a^* , and H_k defined in this study.

と書けるが、(2)式右辺の第二項まで考えたとき、Fig. 3のように H_k , H_a^* および H_a が定義できる。

$$H_k = 2K_1/M_s \quad (3)$$

$$H_a^* = 2(K_1 + K_2)/M_s \quad (4)$$

$$H_a = (2K_1 + 4K_2)/M_s \quad (5)$$

まず、困難軸磁化曲線の立ち上がりに接線を引くことにより K_1 が求まる。そして、この接線と容易軸磁化が交わる磁場が H_k である。言うまでもなく、 H_k は、 K_1 に対応している。また、Fig. 3において面積 $S_1 = S_2$ となるように直線を引き、この直線と容易軸磁化が交わる磁場を H_a^* とした。容易軸磁化曲線と困難軸磁化曲線に囲まれる部分の面積は異方性エネルギー E_a に相当するので、 H_a^* は E_a に対応している。

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の困難軸磁化曲線は直線ではなく、文献8に示されるように、大きく上に凸で、このことは K_1 のみならず K_2 も大きい値であることを意味する。ここでは、 K_2 は(6)式により求めた。

Fig. 4 Temperature dependence of K_1 and K_2 for $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$.

$$K_2 = (M_s \cdot H_a^*)/2 - K_1 \quad (6)$$

上記手順により得られた H_k および H_a^* の温度変化を Fig. 1に、 K_1 および K_2 の温度変化を Fig. 4に示す。後述するように、 H_k , H_a^* , H_a のうち、SFN 磁石の保磁力は H_a^* と密接に関わっていると推測される。

3.2 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 微粉末および Zn ボンド磁石の保磁力

まず、微粉末の保磁力の最大印加磁場依存性を調べた結果を示す。配向試料に（配向時の磁場印加方向と同方向に）12～150 kOe の磁場を印加後、再び磁場 0 まで戻し、今度は逆方向に磁場を印加したときの減磁曲線を Fig. 5 に示す。減磁曲線の角型性は、最大印加磁場により大きな違いはないが、磁化および保磁力がかなり変化するのわかる。このときの保磁力の最大印加磁場依存性を示したのが Fig. 6 である。着磁磁場が 30 kOe 以上では保磁力はほぼ一定であるが、30 kOe 以下のときは、保磁力が着磁磁場に大きく依存しており、このことは保磁力機構が逆磁区の核発生支配型であることを示している。Hu ら¹²⁾は、HD プロセスによって保磁力を高めた等方性 Sm-Fe-N 磁石の最大印加磁場依存性を調べ、Fig. 6 と同様の結果を報告している。

次に、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 微粉末および Zn ボンド磁石の保磁力の温度依存性を調べた結果を示す。保磁力の異なる微粉末試料 (Powder A: 室温保磁力 8.9 kOe, Powder B: 7.0 kOe) および Zn ボンド磁石 (Zn-bonded C (30 wt% Zn): 室温保磁力 13.2 kOe, Zn-bonded D (10 wt% Zn): 5.5 kOe) を 4 種類準備し、4.2～422 K の温度範囲で保

Fig. 5 Demagnetization curves of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ fine powder magnetized with various fields.

Fig. 6 Coercivity versus maximum applied field for $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ fine powder.

Fig. 7 Temperature dependence of the coercivity of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ fine powder and zinc-bonded magnets.

磁力を測定した。各試料の保磁力の温度変化を Fig. 7 に示す。Zn-bonded Cを除いて、いずれも温度の低下とともに、保磁力が単調に増加することがわかる。これは、Fig. 1 に示されるように、低温になる程、結晶磁気異方性が増加するためと思われる。一方、Zn-bonded C は 100 K 付近で保磁力低下の傾向を示す。Handstein ら¹³⁾ は、Zn ボンド磁石の低温減磁曲線にくぼみを観測しており、これは Zn を含む相によると推測している。今回

の我々の実験でも、Zn-bonded C 試料は、他の試料と異なり、低温で Handstein らと同様の減磁曲線のくぼみが見られた。したがって、100 K 付近の保磁力低下は $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ と Zn との反応によって新しく生成した相の影響であろう。TEM 観察¹⁴⁾によれば、Zn ボンド磁石の粒界付近には、 Fe_3Zn_7 あるいは $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Zn})_{17}\text{N}_3$ 相が存在しており、これらのうち、いずれかの相が低温で磁氣的に影響を及ぼすようになると考えられる。

3.3 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の保磁力と結晶磁気異方性の関連性

ここでは、佐川ら^{7), 8)}にならった解析を試みた。(1) 式より、

$$iH_a/M_s = cH_a/M_s - N \quad (7)$$

となり、 iH_c/M_s と H_a/M_s をプロットし、直線関係が得られたときに、その傾きの値が c であり、また y 軸切片の値が N である。3.1 および 3.2 で求められた結晶磁気異方性パラメータおよび保磁力のデータを用いて、 iH_c/M_s vs. H_a/M_s プロットをしたものが Fig. 8 である。ただ

Fig. 8 iH_c/M_s vs. H_k/M_s , iH_c/M_s vs. H_a^*/M_s and iH_c/M_s vs. H_a/M_s .

Table 1 c and N values of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ fine powder and Zn-bonded magnets

Sample	c	N
Powder A	0.073	0.36
Powder B	0.080	0.58
Zn-bonded C	0.084	0.23
Zn-bonded D	0.045	0.22

Fig. 9 Coercivity of fine powder vs. exposure time in vacuum and air at 110°C.

し、 H_a の値として、3.1 で求めた H_k , H_a^* および H_a の三つを考えている。 H_a^* および H_a を用いた場合、いずれもよく直線になるが、 N の符号が逆で、 H_a^* で正、 H_a で負となる。(1) 式の考え方を前提にするならば、 NM_a は反磁場に相当するものであるから、 N は正でなければならず、したがって、Sm-Fe-N 磁石の保磁力は、 H_a^* と最も密接に相関していると考えられる。言い換えれば、Sm-Fe-N 磁石においては、磁化反転は異方性エネルギーに支配されることを示唆している。一方、 H_k を用いた場合は、低温側で直線から大きくずれることがわかるが、このずれは、 H_k が低温であまり変化しない (Fig. 1) のに対し、保磁力の方は低温で上昇することから生じている。この結果は、Sm-Fe-N 磁石の保磁力は少なくとも K_1 のみでは決まらないことを示している。これと類似する例として、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ は、約 135 K において K_1 が 0 となり、スピン再配列するにもかかわらず、Nd-Fe-B 焼結磁石の保磁力の温度変化に異常は見られず、温度の低下に伴って単調に増加する。Herzer ら¹⁵⁾ は、低温での Nd-Fe-B 焼結磁石の保磁力は、 K_2 によって決まることを示している。また、Hirosawa ら¹⁶⁾ は、異方性エネルギーが磁化反転のためのエネルギーバリア ΔE となると考え、

ΔE と保磁力が相関するとしている。

結晶磁気異方性パラメータとして H_a^* を用い、Fig. 8 における直線の傾きと切片から c および N の値を求めた結果を Table 1 に示す。 N は反磁場係数に相当するが、微粉末の N が 0.4~0.6 であるのに対し、Zn ボンド磁石は 0.2 程度と小さい。これは $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ と Zn との反応によって、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粒子表面の凹凸が平滑化するためと予想される。 c の値は、微粉末で 0.07~0.08、Zn ボンド磁石で 0.05~0.08 であるが、これらの値は、Nd-Fe-B 焼結磁石の約 0.3⁷⁾ に比べ著しく小さい。すなわち、Sm-Fe-N 磁石は、磁気異方性が大きい割には保磁力が発現していないということになる。この理由の一つとして、Sm-Fe-N 磁石が微粉末型であるため、表面欠陥が多く、これが磁化反転の核となっていることが考えられる。Fig. 9 は、初期の保磁力が約 9 kOe の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 微粉末を真空中および大気中、110°C で放置し、保磁力の経時変化を見たものである。大気中の方が保磁力の低下が大きく、酸素の存在が保磁力に悪影響を及ぼしていることがわかる。このことは、酸化により粒子表面に軟磁性相が生成し、それが磁化反転の核となることを示唆している。したがって、Sm-Fe-N 磁石の保磁力を向上させるためには、このような粒子表面の欠陥をいかに減少させるかが重要であると考えられる。

4. ま と め

本研究では、まず、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の強磁場磁化曲線の解析から得た結晶場パラメータを用いて、結晶磁気異方性に関するパラメータ (H_a , H_a^* , H_k , K_1 および K_2) を求めた。次に、Sm-Fe-N 微粉末の保磁力の最大印加磁場依存性から、Sm-Fe-N 磁石の保磁力は、逆磁区の核発生支配型であることがわかった。また、保磁力の温度依存性を調べた結果、Sm-Fe-N 磁石においては、磁化反転は異方性エネルギーに支配されることが示唆された。さらに、Sm-Fe-N 磁石は、Nd-Fe-B 磁石と比較すると、結晶磁気異方性に見合うほどの保磁力が発現できていないこともわかった。

文 献

- 1) J. M. D. Coey and Hong Sun: *J. Magn. Magn. Mat.*, **87**, L251 (1990).
- 2) 入山恭彦, 小林久理真, 加藤宏朗, 中川康昭: 日本応用磁気学会誌, **16**, 153 (1992).
- 3) T. Iriyama, K. Kobayashi, N. Imaoka, T. Fukuda, H. Kato and Y. Nakagawa: *IEEE Trans. Mag.*, **28**, 2326 (1992).
- 4) T. Iriyama, T. Katsumata and R. Mitsui: presented at IUMRS-ICAM-93, to appear in Proc. IUMRS-ICAM-93,

- Tokyo, Japan (1993).
- 5) H. Kronmüller: *Phys. Stat. Sol. (b)*, **144**, 385 (1987).
 - 6) K. -D. Durst and H. Kronmüller: Proc. 8th International Workshop on Rare Earth Magnets and Their Applications, p. 725, ed. by K. J. Strnat (University of Dayton, Dayton, OH, 1985).
 - 7) 佐川真人: 日本応用磁気学会誌, **11**, 526 (1987).
 - 8) M. Sagawa and S. Hirosawa: *J. Mater. Res.*, **3**, 45 (1988).
 - 9) Y. Nakagawa, G. Kido, A. Hoshi, K. Watanabe, S. Miura and Y. Muto: *Physica B*, **164**, 29 (1990).
 - 10) 天谷喜一, 石塚 守, 嶽山正二郎, 三浦 登: 固体物理, **24**, 28 (1989).
 - 11) H. Kato, M. Yamada, G. Kido, Y. Nakagawa, T. Iriyama and K. Kobayashi: *J. Appl. Phys.*, **73**, 6931 (1993).
 - 12) J. Hu, X. C. Kou, H. Kronmüller and S. Zhou: *Phys. Stat. Sol. (a)*, **134**, 499 (1992).
 - 13) A. Handstein, P. A. P. Wendhausen, D. Eckert and K. -H. Müller: *IEEE Trans. Magn.*, **28**, 2596 (1992).
 - 14) K. Hiraga, K. Okamoto and T. Iriyama: *Mater. Trans., JIM*, **34**, 569 (1993).
 - 15) G. Herzer, W. Fernengel and E. Adler: *J. Magn. Magn. Mat.*, **58**, 48 (1986).
 - 16) S. Hirosawa, K. Tokuhara, Y. Matsuura, H. Yamamoto, S. Fujimura and M. Sagawa: *J. Magn. Magn. Mat.*, **61**, 363 (1986).

1993 年 10 月 14 日受理, 1994 年 3 月 18 日採録