Sm-Fe-Co-Ga-N 化合物とそのボンド磁石の磁気特性

Magnetic Properties of Sm-Fe-Co-Ga-N Compounds and Bonded Magnets Made from Them

山元 洋・大平健夫・高橋加洲

明治大学理工学部, 神奈川県川崎市多摩区東三田 1-1-1 (〒214)

H. Yamamoto, T. Oohira, and K. Takahashi

School of Science and Technology, Meiji Univ., 1-1-1 Higashimita, Tama-ku, Kawasaki 214

An experiment was carried out to investigate the magnetic and physical properties of Sm-Fe-Ga-N and Sm-Fe-Co-Ga-N compounds. These compounds were prepared by nitrogenation of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ga}_x$ and $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{16.7}\text{Ga}_{0.3}$ powders (about $30\mu\text{m}$) in high-purity nitrogen gas at pressures of 4.9 MPa, and temperatures of 475–600°C for 1–4 h. It was found that the value of the anisotropy field (H_A) in $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ga}_x\text{N}_y$ compounds increased with increasing Ga concentration (up to $x=0.3$), while the saturation magnetization (σ_s) decreased. The values of H_A and σ_s in nitride of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{16.7}\text{Ga}_{0.3}$ were 9.95 MA/m and 188.5 Wb·m/kg, respectively. The magnetic and physical properties of an anisotropic $\text{Sm}_2\text{Fe}_{16.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}_{3.36}$ epoxy-bonded magnet were $(BH)_{\text{max}}=93.1\text{ kJ/m}^3$ and $D=5.36\text{ Mg/m}^3$. It was found that the value of the Curie temperature, and the reversible temperature coefficients of the bonded magnet in Sm-Fe-Co-Ga-N compounds were better than those of Sm-Fe-Ga-N compounds.

Key words: Sm-Fe-(Co)-Ga-N compounds, magnetic properties, bonded magnet, low-temperature magnetic properties

1. 緒 言

Sm-Fe-Ga 系窒化化合物に関しては, 1994 年に中国の Li らにより報告¹⁾されているが, Co 入りの Sm-Fe-Co-Ga 系窒化化合物に関する報告はない. この報告において Ga 置換は, 窒素の侵入を妨げることににより異方性磁界の低下を招き, 良好な結果が得られていない. 異方性磁界については Ga 置換量が多いところでの測定で, Ga 少量置換についての検討は行われていない. また常圧窒化処理による粉末磁気特性のみで, ボンド磁石に関する報告はされていない^{2), 3)}. そこで本実験では, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 組成において Fe の一部を Ga で置換し, 高圧窒化処理⁴⁾を施すことにより, その窒化化合物の磁気特性がどのように変化するかを詳細に実験検討し, 得られた窒化化合物粉末を用いて圧縮成形ボンド磁石を作り, 諸特性について検討した. これらの検討の結果に基づいて, さらに, Fe の一部を Co で置換した組成についても検討を行った.

2. 実験方法

実験に用いた試料は $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ga}_x$ 組成において, $x=0, 0.1,$

0.3, 0.5, 1.5 (それぞれの組成における Ga の wt% 値は 0%, 0.56%, 1.67%, 2.77%, 8.23% である) と変化させたものと $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{16.7}\text{Ga}_{0.3}$ 組成である. 母合金は真空高周波炉にて溶解 casting し, Ar ガス雰囲気中 1050°C で 12 時間溶体化処理後, ジョークラッシャーを用いて $30\mu\text{m}$ 程度に粉碎した. 窒化処理は, 高圧オートクレーブを用いて 4.9 MPa の高純度窒素ガス中, 475–600°C の温度範囲で 1.0–4.0 h 行った. 異方性圧縮成形ボンド磁石は, これら窒化化合物粉末をジェットミル粉碎で $3\sim5\mu\text{m}$ 程度に粉碎後, エポキシレジン 3.5 wt% を結合剤としてプレス圧 980 MPa で成形し, その後キュア処理を真空中 150°C で 1 h 行った. 粉末試料の諸特性について, 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. なお, 異方性磁界 (H_A) は, $30\mu\text{m}$ 程度の配向粉末試料の磁化曲線から外挿法によって求め, 飽和磁化 (σ_s) は, 印加磁界 1600 kA/m における磁化容易方向の磁化値を用いた. また, 結晶構造は, Cu-K α を用いた粉末 X 線回折法により考察し, 窒化化合物の窒素の含有量は不活性溶融ガス分析法で調べた. 異方性圧縮成形ボンド磁石の磁気特性に関しては, 4800 kA/m でパルス着磁後, 高感度自記磁束計を用い, 低温高磁場測定では, 超電導マグネットを用いて球状試料に高印加磁場 (8 MA/m) をかけたときの磁気特性を測定した. このときの反磁界係数は 1/3 として補正を行った.

3. 実験結果ならびに検討

Fig. 1 は $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ga}_x$ 組成において, Ga 置換量 x を 0~1.5 と変化させたときの窒化化合物の保磁力 H_{cj} を示したものである. 窒化処理に用いた粉末の粒径は $30\mu\text{m}$ 程度で, 窒化処理条件 550°C×2 h 一定とした. 図から知られるように, 保磁力は $x=0.3$ まで直線的に上昇し, その後減少する. また, 窒化処理時間を 2 h 一定として窒化処理温度を 475–600°C と変化させて行ったところ, 保磁力 H_{cj} は, 550°C でピークとなることがわかり, さらに窒化処理時間を, 1~4 h と変化させたところでは, 保磁力 H_{cj} は 2 h でピークを取ることが知られた.

Fig. 2 は, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ga}_x$ 組成において, Ga 置換量 x を 0~1.5 と変化させたときの異方性磁界 H_A と飽和磁化 σ_s を示す. 異方性磁界 H_A は 1600 kA/m (20 kOe) の磁場中配向を行った $30\mu\text{m}$ 程度の試料を用いて 1600 kA/m の印加磁界で測定した平行方向 (//) と垂直方向 (⊥) の磁化曲線から直線外挿法を

Fig. 1 Effect of the x value on the H_{cj} of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ga}_x$ nitriding compounds.

用いて求めた。図から、異方性磁界 H_A は、 $x=0.3$ まで直線的に上昇し、その後減少することが知られた。これまでの Ga 置換の報告では、異方性磁界の増加はみられなかったが、本実験では Ga の少量置換において、無添加のものより大きくなることがわかった。また、飽和磁化 σ_s は Ga 置換量の増加とともに単調に減少する。

Fig. 3 は、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ga}_x$ 組成において、Ga 置換量 x を 0~1.5 と変化させたときの X 線回折図形を示したものである。なお、窒化処理条件 $550^\circ\text{C} \times 2 \text{ h}$ 一定とした。どの組成においても $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型結晶構造を有していることがわかった。図から、Ga 置換量 x が 0, 0.1 の組成からは $\alpha\text{-Fe}$ の回折線が明瞭に現れ、0.3, 0.5, 1.5 の組成からは $\alpha\text{-Fe}$ の回折線がノイズの範囲内に収まっており、ほぼ単相であると思われる。

Fig. 4 は、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ga}_x$ 組成において、Ga 置換量 x を 0~1.5 と変化させたときの窒化処理前後における格子定数を示している。格子定数はゴニオメーターの 2θ を 1° 当たり 8 分間で回転させ X 線回折を行い計算した結果、窒化処理前は、Ga 置換量が増加するとともに格子定数 a 軸、 c 軸共に増加する傾向を示し、窒化処理後においては、 $x=0.5$ までは格子定数 a 軸、 c 軸共に増加するがその後減少する。この $x=1.5$ における減少は窒素量が減少したためと思われる。Ga の少量置換においては窒素の侵入に対して影響を与えなかったが、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ga}_x$ 組成において $x=1.5$ まで Ga 置換量を増やすと、窒素の侵入に対して大きな影響を与え、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{15.5}\text{Ga}_{1.5}\text{N}_y$ 組成においては、窒化処理温度を高くし、さらに時間を長くしても窒素量 y は 3 に達しなかった。窒化処理前後における単位胞体積については、約 5.4~6.2% の増加を示した。

Fig. 5 は、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ga}_x$ 組成において、Ga 置換量 x を 0~1.5 と変化させたときの窒化処理前後におけるキュリー温度を示す。図から知られるように、窒化処理前は Ga 置換量が増加するに従い、 $141 \sim 255^\circ\text{C}$ に単調に増加するが、窒化処理後においては、Ga 置換量が増加するに従い、 $491 \sim 419^\circ\text{C}$ に単調に減少する。このことより Ga は母相に固溶していると思われる。

Fig. 6 は、本実験で最高の特性が得られた $\text{Sm}_2\text{Fe}_{16.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}_{3.36}$ 異方性圧縮成形ボンド磁石の減磁曲線を示す。これより得られた磁気特性は $J_r = 0.779 \text{ T}$, $H_{cj} = 558 \text{ kA/m}$, $H_{cB} = 377 \text{ kA/m}$, $(BH)_{\max} = 93.1 \text{ kJ/m}^3$, $D = 5.36 \text{ Mg/m}^3$ であった。この

Fig. 2 Effect of the x value on the H_A and the σ_s of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ga}_x$ nitriding compounds.

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of Sm-Fe-Ga nitriding compounds. Master alloys, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ga}_x$; nitriding condition, $550^\circ\text{C} \times 2 \text{ h}$ (4.9 MPa).

Fig. 4 Lattice parameters of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ga}_x$ and $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ga}_x\text{N}_y$ system compounds.

密度は X 線密度の 70% の値である。

Table 1 は、組成別の異方性圧縮成形ボンド磁石の磁氣的、物理的特性を示している。この実験から、Ga 置換したものの

Fig. 5 Curie temperature of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ga}_x$ and $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ga}_x\text{N}_y$ compounds.

Fig. 6 Demagnetization curve for an anisotropic epoxy-bonded magnet prepared from $\text{Sm}_2\text{Fe}_{16.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}_{3.36}$ compound powder.

Table 1 Magnetic and physical properties of anisotropic epoxy-bonded magnets

Composition	$(BH)_{\max}$ (kJ/m ³)	J_r (T)	H_{cB} (kA/m)	H_{cJ} (kA/m)	D (Mg/m ³)
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3.01}$	89.2 (12.4 MGOe)	0.821	356.5 (4.46 kOe)	491.2 (6.14 kOe)	5.38
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{16.9}\text{Ga}_{0.1}\text{N}_{3.29}$	70.8 (8.9 MGOe)	0.743	324.4 (4.08 kOe)	532.9 (6.70 kOe)	5.37
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{16.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}_{3.36}$	93.1 (11.7 MGOe)	0.780	377.4 (4.74 kOe)	557.8 (7.01 kOe)	5.36
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{16.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}_{3.20}$	80.0 (9.8 MGOe)	0.705	368.0 (4.63 kOe)	588.5 (7.40 kOe)	5.33
$\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{16.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}_{3.18}$	59.7 (7.5 MGOe)	0.684	279.3 (3.51 kOe)	409.8 (5.15 kOe)	5.17

なかでは、 x が 0.3 の時 $(BH)_{\max}$ が最大を示した。また、密度が低いために全体の J_r の値が低くなっている。この時、ボンド磁石の組織を SEM で観察したところ、粉末粒径は、3~5 μm で、若干粉末が大きいので、保磁力も大きな値が得られていないと思われる。

Fig. 7 は、 $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{16.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}_{3.18}$ 組成粉末を用いて作製した異方性圧縮成形ボンド磁石を球状に加工し、25~125°C の温度範囲における J_r と H_{cJ} の温度特性を VSM を用いて調べた

Fig. 7 Temperature dependence of the J_r and the H_{cJ} in an anisotropic epoxy-bonded magnet prepared from $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{16.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}_{3.18}$ compound powder.

ものである。その結果、 J_r の可逆温度係数は $-0.059\%/^{\circ}\text{C}$ 、 H_{cJ} の温度係数は $-0.513\%/^{\circ}\text{C}$ であった。これは、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{16.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}_{3.36}$ の異方性圧縮成形ボンド磁石の J_r の可逆温度係数 $-0.062\%/^{\circ}\text{C}$ 、 H_{cJ} の温度係数 $-0.537\%/^{\circ}\text{C}$ と比較すると若干よい値となっている。

Fig. 8 は、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{16.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}_{3.36}$ 組成の異方性圧縮成形ボンド

Fig. 8 Temperature dependence on magnetic properties of an anisotropic epoxy-bonded magnet prepared from $\text{Sm}_2\text{Fe}_{16.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}_{3.36}$ compound powder.

磁石の球状試料を用いて 27~-270°C の温度特性を調べたものである。測定は、各温度で最大磁界 8 MA/m を印可してヒステリシスループを描かせた。図から、 $(BH)_{\max}$ 、 H_{cJ} いずれも低温になるにつれて増加するが、 J_r 、 H_{cB} については大きな変化はなかった。

Table 2 は、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{16.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}_{3.36}$ 組成粉末と $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{16.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}_{3.18}$ 組成粉末の磁気特性を比較したものである。Co 置換

Table 2 Magnetic properties of Sm-Fe-Ga-N and Sm-Fe-Co-Ga-N compounds

Composition	σ_s ($\times 10^{-4}$ Wb·m/Kg)	H_A (MA/m)	T_C (°C)
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{16.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}_{3.36}$	188.5 (150 emu/g)	9.95 (125 kOe)	474
$\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{16.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}_{3.18}$	169.4 (135 emu/g)	8.42 (106 kOe)	524

Table 3 Physical properties of Sm-Fe-Ga-N and Sm-Fe-Co-Ga-N compounds

Composition	a (nm)	c (nm)	$\Delta V/V$ (%)	X-ray density (Mg/m ³)
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{16.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}_{3.36}$	8.76	12.68	6.19	7.69
$\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{16.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}_{3.18}$	8.73	12.66	5.16	7.77

したものはキュリー温度は増加するが、飽和磁化と異方性磁界ともに低下した。

Table 3 は、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{16.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}_{3.36}$ 組成粉末と $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{16.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}_{3.18}$ 組成粉末の物理特性を比較したものである。Co 置換したものは、格子定数は a 軸、 c 軸共に小さくなり、X 線密度が大きくなった。窒化処理前後における単位胞体積の増加率は、Co 置換したものは小さくなり、窒素の侵入がしづらくなっていると思われる。

4. 結 言

(1) $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ga}_x$ 系合金において Ga 置換量 x を 0~1.5 と変化させ、550°C、2.0 h の窒化処理を施した結果、保磁力 H_{cj} と異方性磁界 H_A は $x=0.3$ の時に最大を示し、Ga の少量置換において異方性磁界 H_A は増加し、飽和磁化 σ_s は Ga 置換量の増加とともに単調に減少することが知られた。

(2) $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ga}_x$ 系合金において Ga 置換量 x を 0~1.5 と変化させたときの X 線回折図形から、どの組成においても $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型結晶構造を有していることがわかり、窒化処理前

は、格子定数 a 軸、 c 軸共に Ga 置換量の増加と共に増加する傾向を示し、窒化処理後においては、 $x=0.5$ までは格子定数 a 軸、 c 軸共に増加するがその後減少する。この $x=1.5$ における減少は窒素量が減少したためと思われる。Ga の少量置換においては窒素の侵入に対して大きな影響を与えなかったが、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ga}_x$ 組成において $x=1.5$ まで Ga 置換量を増やすと、窒素の侵入に対して大きな影響を与え、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{15.5}\text{Ga}_{1.5}\text{N}_3$ 組成においては、窒化処理温度を高くしさらに時間を長くしても窒素量 y は 3 に達しなかった。

(3) $\text{Sm}_2\text{Fe}_{16.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}_{3.36}$ 組成の異方性圧縮成形ボンド磁石の磁気特性は、 $J_r=0.779$ T、 $H_{cj}=558$ kA/m、 $H_{cB}=377$ kA/m、 $(BH)_{\max}=93.1$ kJ/m³、 $D=5.36$ Mg/m³ であった。25~125°C の温度範囲における温度特性では、残留磁化の可逆温度係数は $-0.062\%/^{\circ}\text{C}$ で保磁力の温度係数を直線外挿すると $-0.537\%/^{\circ}\text{C}$ であった。

(4) $\text{Sm}_2\text{Fe}_{16.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}_{3.36}$ 組成粉末と $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{16.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}_{3.18}$ 組成粉末の諸特性を比較すると、Co 置換したものはキュリー温度は増加するが、飽和磁化と異方性磁界ともに低下した。窒化処理前後における単位胞体積の増加率は、Co 置換したものは小さくなり、Co 置換は Ga 単一置換に比べて窒素の侵入を妨げることがわかった。

文 献

- 1) W.-Z. Li, N. Tang, J.-L. Wang, Fuming Yang, Y. W. Zeng, J. J. Zhu, and F. R. de Boer: *J. Appl. Phys.*, **76**, 6743 (1994).
- 2) Zhou Shouzheng, Yang Jun, Zhang Maocai, Ma Deqing, Li Fobiao, and Wang Run: Proc. of the 12th Int. Workshop on RE Magnets & Their Applications, p. 45, Canberra (1992).
- 3) S. Sugimoto, H. Nakamura, M. Okada, and M. Honma: Proc. of the 12th Int. Workshop on RE Magnets & Their Applications, p. 219 Canberra (1992).
- 4) H. Yamamoto, J. Iwasawa, T. Kumanbara, and T. Kojima: *IEEE Trans. Magn.*, **29**, 2845 (1993).

1995 年 10 月 16 日受理、1996 年 1 月 12 日採録