The Pressure-Composition-Temperature Relation of the $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{-N}$ System

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{-N}$ 系のP-C-T特性

Kazuki KINOSHITA¹⁾, Shingo TACHIBANA¹⁾, Takashi KAWANABE¹⁾, Hirohisa UCHIDA¹⁾,
Yoshihito MATSUMURA¹⁾, Veit KOENINGER¹⁾, Haruhisa UCHIDA²⁾, Tsunehisa KURINO³⁾ and Hideo KANEKO³⁾

¹⁾Department of Applied Physics, ²⁾Department of Resources and Environmental Science

Tokai University, 1117 Kita-Kaname, Hiratsuka, Kanagawa 259-12 JAPAN

³⁾Society of Non-Traditional Technology, 1-2-8 Toranomon, Minato-ku, Tokyo 105 JAPAN

(Accepted for publication 17 November 1994)

1. 緒言

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金に窒素を吸収させた化合物 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ は、キュリー温度が約750 Kと高く、また飽和磁化や磁気異方性が非常に大きいなど優れた磁気特性を持ち超強力永久磁石への応用が期待されている。¹

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ は、通例の磁石材料の作製プロセスにはない、いわゆる金属-気体反応で作製されるためこの材料の熱力学的相平衡に関する知見が非常に重要である。本研究室では、その基礎データとなる $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{-N}$ 系の圧力-濃度-温度(P-C-T)特性を窒素濃度 $2.0 < [\text{N}]/[\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}] < 3.0$ の領域について測定した。また、得られたP-C-T測定データをもとに気体-格子のモデルであるLacher Modelを適用し、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{-N}$ 系の部分状態図を作成した。これより、この化合物がその磁気特性²を最大に発揮する $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ が安定に存在する臨界温度について検討した。

2. 実験方法

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金はアーク溶解によって作製し、Ar雰囲気中、1373Kで6時間の熱処理を施した。合金の化学量論組成の確認はICPにより、構造の確認はXRDにより行った。合金はAr雰囲気中でボールミルによって粉碎し実験試料として用いた。実験装置は、到達真空度 4×10^{-4} [Pa]、リークレート 2.7×10^{-11} [Pa·m³/s]のスペックを持つ高圧Sieverts装置を用い、 N_2 ガス中で印加圧力 $10^2 \sim 10^6$ [Pa]、反応温度623~673 Kの条件で反応させ、窒素吸収濃度を体積測定法によって測定した。³ 窒化後の試料は、XRDによって構造と格子定数の変化を測定し、EPMAによって窒素原子の均一分布を確認した。また、測定後には窒素吸収濃度を重量変化、ガス分析法によって再確認している。

3. 結果

Figure.1に測定したP-C-T曲線を示す。窒素濃度約 $2.1 < [\text{N}]/[\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}] < 2.8$ にかけてプラトー領域が存在していることがわかる。また異なった試料を用いても非常に再現性の良いデータが得られた。窒素吸収反応が平衡状態に達するまでには窒素濃度によっては

Fig.1 Pressure-composition-isotherms at 623, 648 and 673K for the $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{-N}$ system

Fig.2 X-ray diffraction patterns of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$

Fig. 3 Calculated isotherms for the $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{-N}$ system

約1ヶ月程の長期間の反応になるため、通常合金の不均化が懸念されるが、Fig.2に示すように長期間の反応にわたっても $\alpha\text{-Fe}$ の析出はわずかに抑えることができた。

通常、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金を N_2 ガスで反応させた場合⁴、窒素濃度 $[\text{N}]/[\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}]=3.0$ で飽和するが、等温線はこのことに一致した傾向を示している。等温線のプラトー領域は異なる2相の共存領域であり、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ は単なる固溶体相ではなく、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_2$ 相とは異なる化合物相であると考えられる。

窒化後のXRD測定より $[\text{N}]/[\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}]=0 \rightarrow 2.0$ に増加すると、a軸、c軸の格子定数はそれぞれ2.3%、1.6%の急激な伸びを生じ、 $[\text{N}]/[\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}]>3.0$ では格子の伸びはほぼ飽和した。この事実は格子間に窒素原子が侵入し、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 相は内部応力の蓄積と非常に強く歪んだ格子構造を有していることを示唆するものである。

プラトー領域の平衡圧力からvan't Hoff Plotを行った結果、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 相の相対部分モルエンタルピー $\Delta H = -46.9 \pm 2.4 [\text{kJ/molN}_2]$ 、相対部分モルエントロピー $\Delta S = -25.4 \pm 1.3 [\text{J/molKN}_2]$ と算出した。また、測定データにLacher Model⁵を適用してモデル計算を行った。それより算出した等温線をFig.3に、等圧線をFig.4に示す。この部分状態図から $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 相が安定に存在することのできる臨界温度は $T_c = 793 \pm 30 \text{K}$ と推定した。これは磁気的なキュリー温度 $T_{cm} \approx 750 \text{K}$ を上回るものである。この臨界温度以上は窒素の固溶体領域であり、以下の反応式で示されるような平衡状態に至ると考えられる。

Fig. 4 Calculated partial phase diagram for the $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{-N}$ system

しかし、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ の強く歪んだ格子構造のもとでは窒素原子が放出反応の際に、隣接するSm原子と結合してより安定な SmN_x を形成する。これにより $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 構造は SmN_x と $\alpha\text{-Fe}$ への分解を生ずると考えられる。このような不均化を起こすと $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金構造は再生不可能である。不均化を顕著なものにする要因は出発材料となる $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金にあり、化学量論組成が不十分であると不均化は著しい。この場合不均化は臨界温度以下の低温でさえ容易に生じてしまう事実も実験的にわかっている。合金の不均化を抑制するためには、試料の化学量論組成の厳密な制御が要求されるものであるといえる。このことはまた、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ の作製にあたっては、合金の構造と組成の確認なしには議論や評価には値しないということを指摘しているものである。

References

- 1 J.M.D.Coey, H.Sun and Y.Otani, Proc.6th Int.Symp.on Mag. Anisotropy & Coercivity in RE-TM Alloys, Pittsburgh, Pa, Oct, 1990; Published by Carnegie Mellon Univ., Pittsburgh, 1990, P.36.
- 2 T.Iriyama, K.Kobayashi, N.Imaoka, T.Suzuki, H.Kato and Y.Nakagawa, IEEE Trans.Mag.28(1992)2326
- 3 H.Uchida, K.Terao and Y.C.Huang, Z.Phys.Chem.N.F. 164(1989)1275
- 4 H.Uchida, H.H.Uchida, T.Yanagisawa, H.Kaneko, U.Koike, K.Kamada, Y.Matsumura, T.Noguchi and T.Kurino J.Alloys and Compounds, 184(1992)L5
- 5 J.R.Lacher, Proc.Roy.Soc.London, Ser.A.161(1937)526

'94 SAS Intelligent Symposium