

北海道大学工学部 ○田中孝之 浜田弘一 廣田榮一 岡田亜紀良 石田 巖

要 旨

Sm₂Fe₁₇N_x(x~3)は硬磁性材料として注目されている。本研究ではSm₂Fe₁₇N₃を作成するための窒素雰囲気または窒素、水素混合雰囲気での窒化処理条件の検討を行った。

1. 序論

1990年、Coeら¹⁾は Sm₂Fe₁₇化合物を窒素中で熱処理し、固相-気相反応により、Sm₂Fe₁₇化合物中に窒素を侵入型で固溶させ、永久磁石材料に要求される高いキュリー温度(T_c)、大きな飽和磁化(M_s)、大きな一軸異方性の三条件を發現させ得ることを報告した。この Sm₂Fe₁₇N_xは、Sm₂Fe₁₇を窒化することにより、キュリー温度で約350°C、飽和磁化も 0.4Tほど増加し、異方性が面内から c軸方向への一軸異方性に変化し、異方性磁場もSmCo₅に匹敵する値を示す。したがって、Sm₂Fe₁₇N_x(x=3で準安定かつ最大磁気特性を示すといわれている)化合物は次世代の永久磁石材料の候補として有望視されている。また、この固相-気相反応法は新しい希土類化合物を創製する方法として注目されている²⁾。しかし、Sm₂Fe₁₇N₃の単相純良試料は得られていないのが現状である。本研究では Sm₂Fe₁₇N₃の単相試料を作成するための適切な窒化処理条件(窒素または窒素、水素混合雰囲気)の検討を行った。

2. 実験方法

実験プロセスを図1に示す。SmとFeを原料として高周波真空溶解し、Sm₂Fe₁₇の溶解インゴットを作成した。試料の均質化のためにアルゴン雰囲気中で1100°C、12時間保持した。こうして作成された Sm₂Fe₁₇母合金をメノー乳鉢で44μm以下に粉碎し、これを窒化処理する。窒化処理は窒素雰囲気または窒化の促進を意図して窒素(500ml/min)、水素(50ml/min)混合雰囲気中で、400~450°Cの温度で、0.5~24時間保持する事によって行った(表1)。

試料中の結晶相の同定はCo-Kα線を用いた粉末試料のX線回折によって行った。また振動試料型磁力(VSM)を用いてキュリー温度を決定し、それを結晶相のデータと対応させる事により結晶相の同定を行った。

3. 窒化処理後の試料の結晶相の同定と磁性

3.1 窒素雰囲気での窒化処理

窒素雰囲気での窒化処理後の各試料のX線回折パタ

ーンを図2(1)~(3)に示す。400°Cで30分窒化処理した試料では Sm₂Fe₁₇相のピークの窒化による結晶格子の伸びに伴う低角側へのシフトはほとんど見られない。保持時間を2時間、24時間と長くするに従ってピークは低角側へシフトしており、窒化されている。またピークがブロードになるので結晶が乱れるとともにアモルファス化することを表している。

また、図3(a)に各試料の磁化温度曲線を示す。この図から分かるように試料2及び3は 190°C付近と 480°C付近にキュリー温度があり、これらはそれぞれ Sm₂Fe₁₇と Sm₂Fe₁₇N₃のキュリー温度に対応する事が知られている。試料2よりも試料3のほうが Sm₂Fe₁₇N₃相が多く生成しており、保持時間を長くすることにより窒化が進むことが分かるが、それと同時に α-Fe相が生

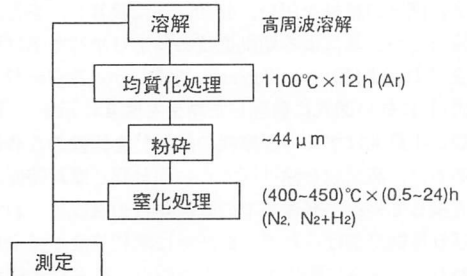


図1 実験プロセス

試料番号	保持温度(°C)	保持時間(hr)	雰囲気
1	400	0.5	N ₂
2	400	2	N ₂
3	400	24	N ₂
4	400	0.5	N ₂ +H ₂
5	450	0.5	N ₂ +H ₂
6	450	2	N ₂ +H ₂

表1 窒化処理条件

成していることも分かる。

このように保持時間を長くすると $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ の窒化が進み $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 相は増えるが、 α -Fe相も増加し、更に窒素を吸収することにより結晶がアモルファス化するという問題点が生じる。よって窒素のみの雰囲気では窒化物の単相試料を作成することは難しいと思われる。

3.2 窒素、水素混合雰囲気での窒化処理

窒素、水素混合雰囲気での窒化処理後の各試料のX線回折パターンを図2(4)~(6)に示す。400°Cで30分窒化処理した試料4では $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相のピークは低角側にシフトしたが $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ のデータと比較すると結晶格子の伸びが小さいことが分かる。また図3(b)からキュリー温度は292°Cであり、これは $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_8$ のキュリー温度に対応する。よってこの窒化条件では窒化は進まずに試料は水素化して $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_8$ 相が生成したようである。

さらに保持温度を450°Cとして窒化処理を行った結果、図2に示すように試料5及び6のX線回折パターンは低角側にシフトしたものが二組あられ、それぞれの格子定数は $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_8$ と $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の格子定数に近い。また図3(b)を見ても分かるように、キュリー温度は300°C付近と480°C付近にあり、これらはそれぞれ $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_8$ と $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ のキュリー温度に対応する。またやはり時間とともに α -Fe相の生成が増加している。

以上より窒素、水素混合雰囲気では窒素のみの雰囲気の場合よりも窒化が容易になり水素により窒化が促進されているが、水素化物 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_8$ 相が生成するという問題点が生じる。

3.3 窒化処理後の試料の磁性

各窒化試料の磁気ヒステリシス曲線を測定した結果、いずれの試料も保磁力が小さく、ハード磁性材料としての特性があらわれていない。いずれの試料も軟磁性の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ と α -Fe相を含み、さらには非磁性のアモルファス相も生成している。これらの存在が、窒化試料の低い保磁力の原因である。

4. 今後の課題

今後の課題として、窒化処理を行う $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金の微粉化(〜数 μm)の検討、さらに適切な窒化処理条件の検討がある。

参考文献

- 1) J. M. D. Coey and Hong Sun : J. Magn. Magn. Mater., 87 (1990), L251
- 2) 岡田益男 : 日本応用磁気学会誌, 17(1) (1993), 5

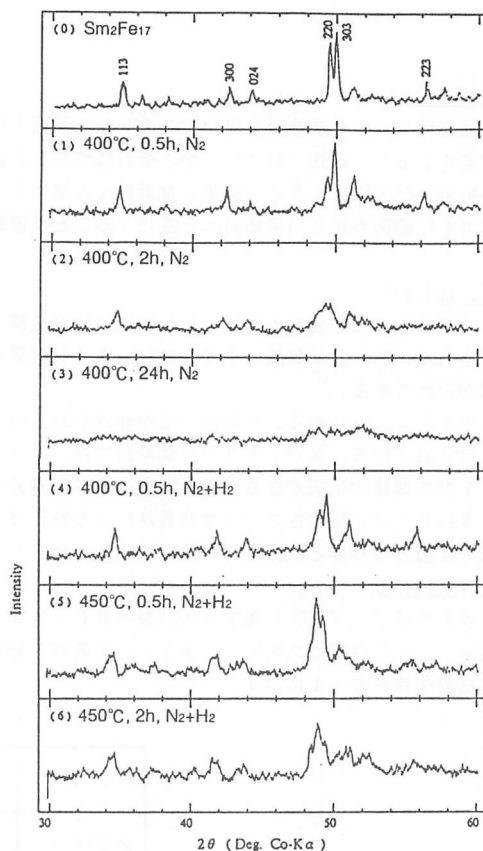


図2 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 及び各窒化試料のX線回折データ

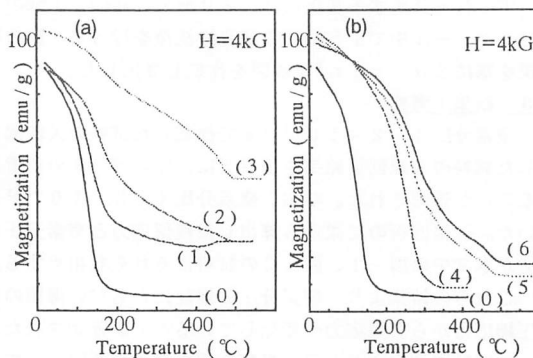


図3 各窒化試料の熱減磁曲線
(a) N_2 雰囲気 (b) N_2, H_2 混合雰囲気