



Title	SmFe ₁₇ N _x ボンド磁石 -実用化を目指して-
Author(s)	町田, 憲一; 足立, 吟也
Citation	大阪大学低温センターだより. 1998, 102, p. 15-22
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/4532
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

Sm₂Fe₁₇N_x ボンド磁石—実用化をめざして—

工学研究科 町田 憲一 (内線7353)

足立 吟也 (内線7352)

E-mail:machida@ap.chem.eng.osaka-u.ac.jp

adachi@ap.chem.eng.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

Sm₂Co₁₇、Nd₂Fe₁₄Bを始めとする希土類金属間化合物は高い自発磁化と保磁力をもつことから優れた永久磁石を与え、小型モータや各種アクチュエーターとして、あるいは遠隔地用のMRI（磁気共鳴画像診断）装置*の超伝導磁石の代替用などとして用いられている。一方、1990年に我国と欧州とで独立して開発されたSm₂Fe₁₇N_x金属間化合物は、希土類磁石において現在主流となっているNd₂Fe₁₄B系材料に匹敵する磁化に加え、さらに高いキュリー温度と異方性磁界を有することから、Nd₂Fe₁₄Bに代わる材料として脚光を浴びている[1-5]。また、この化合物に続きさらに炭素を導入したSm₂Fe₁₇(C,N)_x[6-8]およびSmをNdに置き替えたNd(Fe,M)₁₂N_x(M=Mo,Ti,V)[9]が見い出され、これらはSm₂Fe₁₇N_xに比べキュリー温度が高く異方性磁界が大きい、あるいは高価なSmに代えて安価なNdを原料として使用できるという点で注目されている。しかしながら、これらの金属間化合物はいずれも準安定相であり、600℃付近から分解し始めることから、Nd₂Fe₁₄B系材料のように焼結磁石として活用することは不可能と考えられた。さらに、これらの逆磁区発生機構はニュークリエーション型であるため、本来の優れた磁気特性を発現するためには、粒径がおよそ3 μm以下の単磁区粒子サイズまで微粉碎する必要がある。従って、これによって生成した微粉末は表面積の増大のためにさらに酸化され易くなり、磁石として活用する場合耐候性が深刻な問題となる（特に、Sm₂Fe₁₇N_xに比べSm₂Fe₁₇(C,N)_xおよびNd(Fe,M)₁₂N_xの方がより酸化され易く不安定である）。そこで、Sm₂Fe₁₇N_xを始めとする上記の窒素あるいは炭素侵入型金属間化合物を実用化するためには、今岡の報告[10]にもあるように、上記の欠点を凌駕するブレークスルー技術の確立が不可欠となる。本稿では、Sm₂Fe₁₇N_x粉末を用いた異方性ボンド磁石の可能性について、我々が上記の問題点を考慮しつつこれまで得た研究成果を中心に紹介する。

2. 結晶構造と磁性

Sm₂Fe₁₇N_xはTh₂Zn₁₇型構造をとり、Sm₂Fe₁₇N_x化合物を出発物質としてこれに窒素を導入することで作製される。Sm以外の希土類(R)においても同様の化合物は存在するが、Yと重希土(R=Dy, Ho, Er, Tm, Lu)ではTh₂Ni₁₇型構造が形成される。ここで、窒素はTh₂Zn₁₇型構造(z=3)では9eサイトを、またTh₂Ni₁₇型構造(z=2)では6hサイトをそれぞれ占有する(図1参照)[11]。ここで、Sm₂Fe₁₇N_xの合成はN₂ガスまたはNH₃-H₂混合ガスによる熱窒化法により行なわれる。

*この印の付いている語は、後に「用語説明」があります。

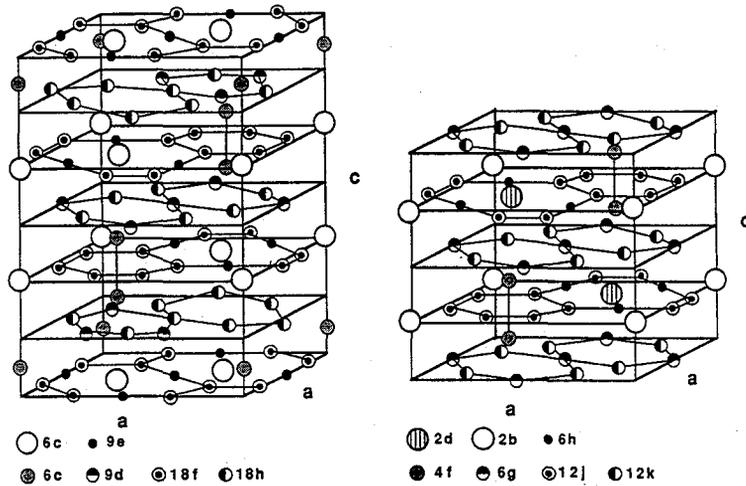
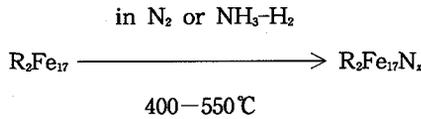
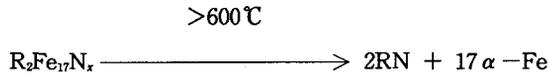


図1 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ (左)および $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ (右)型構造[11]



しかしながら、この化合物は上述の通り準安定相のため熱窒化の際下式の分解反応を併発し、これにより生成する α -Fe軟磁性相のために磁気特性、特に保磁力が大幅に低下する。これを避けるためには、より低温で窒化反応を効率よく進行させることができる $\text{NH}_3\text{-H}_2$ 混合ガスを用いる方法が好都合である。



また、プラズマ窒化法は生産面で熱窒化法と比べ劣っている反面、より低温でも窒化できる点で注目されている[12,13]。

R_2Fe_{17} のキュリー温度は一般に、窒化物 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ あるいは炭化物 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ への移行に伴って上昇し(図2参照)、特に窒化物で上昇の割合は大きくなる[11]。これは、窒素および炭素の R_2Fe_{17} 格子内への侵入に伴ってFe-Fe間距離が増大し、これによりFe-Feペア(特に、6cあるいは4fサイトを占め、図中、直線で上下に結んだdumbbell型Fe-Feペア)の磁気的交換相互作用

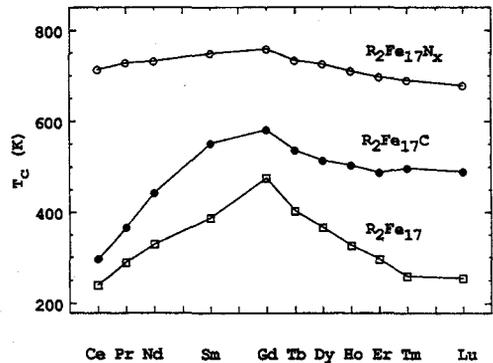


図2 R_2Fe_{17} 、 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{C}$ および $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ ($x=2\text{--}3$)のキュリー温度[11]

用が却って強くなるためと考えられている。ここで、結晶格子の膨張の割合は、炭化物では導入できる炭素量が $x \sim 1$ と限界があるのに対し、窒化物の窒素は $x=3$ まで無理なく入ることから、窒素の原子半径は炭素のそれに比べ小さいにもかかわらず窒化物の方が格子定数が大きくなる。そのため、キュリー温度も炭化物のそれに比べ窒化物の方が高くなると理解される。

一方、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 格子内に導入された窒素はSmに対して図3のように配位する[14]。ここで、9eサイトに導入された窒素の2p軌道はSmの5dおよび6s軌道と強く混成し、その結果窒素は負の電荷を帯びることでc軸方向に伸びたSmのf軌道が相対的に安定となり、 $\text{SmFe}_{17}\text{N}_3$ でのみc軸方向に一軸磁気異方性が生じることになる[15]。

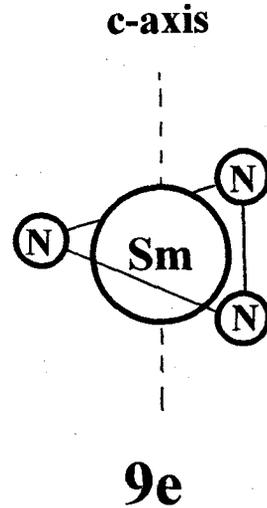


図3 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ における窒素のSmへの配位状態[14]

3. 界面活性剤を用いた効率的粉砕法

緒言でも述べた通り、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の逆磁区発生機構はニュークリエーション型であるため、これを磁石として活用するためには微細な粒子に粉砕する必要がある。希土類金属間化合物の粉砕にはこれまで、ジェットミル粉砕法と有機溶媒を分散媒としたボールミル粉砕法とが主として適用されてきた。ここで、前者の粉砕法では狭い粒径分布の試料粉末が得られる反面、試料中の酸素含有量を抑えることができないのに対し、後者では試料への酸素の混入が少ない反面、試料の粒径分布が広く均一に粉砕できない、等の特徴をこれらは有している。これに対し筆者らはボールミル法に着目し、特に有機溶媒に試料粉末間の凝集を防ぐために界面活性剤をさらに導入したところ、 $(\text{BH})_{\text{max}} = \sim 330 \text{ kJm}^{-3}$ の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 微粉末が容易に得られることを見出した[16]。

図4は、内容積がおよそ1000mlのガラス容器を使用し、粒径12mmφの鋼球0.3kgと数gのAerosol OT ($\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{O}_2\text{SO}_3\text{Na}^+$)を含むヘキサン溶液160mlとを用いて6gの $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ を種々の時間粉砕して得た粉末試料における酸素量、保磁力*iHc*、残留磁化*Br*および最大エネルギー(BH)*max*の各値の変化を示したものである[16]。粉砕時間と共に保磁力は増大する反面、磁化の値は逆に減少した。ここで、粉砕時間と共に酸素量が増大していることから、試料が酸化されるため磁化

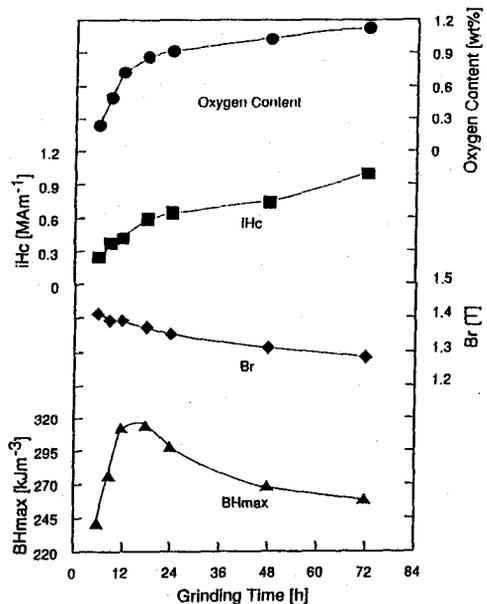


図4 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の酸素含有量および磁気特性における粉砕時間依存性[16]

の値は徐々に低下するものと考えられる。その結果、(BH)maxの値に極大値が見られ、この場合は15 hの粉碎時間で(BH)max \approx 320kJm⁻³となることがわかる。なお、ボールミル粉碎時の鋼球数、界面活性剤濃度および溶媒量を最適化することにより、酸素量が0.4wt%以下で(BH)max値は330kJm⁻³にも達する試料を得ることも可能である[16]。

上述のボールミル粉碎して得られたSm₂Fe₁₇N₂粉末試料の典型的なSEM観察より、界面活性剤を使用しない場合、試料表面には細かい凹凸が見られるのに対し、界面活性剤の使用により粉末表面はより平滑になることがわかった。このことは、これら粉末の表面積にも反映し、ヘキサンのみを分散媒とする場合と界面活性剤を含むヘキサン溶液を分散媒とする場合とで、同じ時間粉碎した試料において表面積に明らかな差がみられ、前者の表面積の方が一般に後者に比べ2～3倍も大きいことが明らかとなった。これより、粉碎に伴う不必要な表面積の増大を避けることで、耐酸化性の向上と表面欠陥数の低減をはかることができ、その結果磁気特性が向上したものと結論される。

4. 亜鉛金属被覆による安定化とボンド磁石の試作

上述の通り、Sm₂Fe₁₇N₂微粉末は非常に酸化され易く、このままボンド磁石としても本来の高い性能を発揮させることは不可能である。一方、亜鉛金属は融点(419.6℃)が低いため、これをバインダーとしたSm₂Fe₁₇N₂メタルボンド磁石の研究が行われ、これまでに高い保磁力を有するボンド磁石を作製することに成功している[4]。これは、Sm₂Fe₁₇N₂の部分的な酸化により表面に生成した α -Fe軟磁性相が、亜鉛金属との反応により常磁性のFe-Zn系化合物として除去されるためと考えられている。そこで、もしSm₂Fe₁₇N₂微粉末表面に亜鉛金属を均一に被覆することができれば、良好な磁気特性をもつSm₂Fe₁₇N₂粉末等を作製できるものと期待される。

以上の観点から、まず検討されたのがSm₂Fe₁₇N₂微粉末表面への亜鉛金属の電着であった。向井らは、粒径5mm前後のSm₂Fe₁₇N₂粉末に亜鉛金属を被覆し、これを加熱処理したのちその磁気特性を調べ、亜鉛金属の電着により保磁力が0.09から0.85MAm⁻¹まで増大したと報告している[17]。しかしながら、この場合電着を水溶液中で行っているため、水による酸化が顕著となり試料の劣化は避け難いものと思われる。他方、福永らは急冷法により作製したSm₂Fe₁₇N₂フレークに真空蒸着で亜鉛金属を被覆後、同様に熱処理を行うことにより、これらの保磁力が向上することを報告している[18]。同様の結果は、植田ら[19]によっても得られているが、いずれも高い保磁力が達成できる反面磁化の値が低下することが難点であり。これは試料表面への亜鉛金属の蒸着等の操作時にSm₂Fe₁₇N₂が酸化されるためと推察される。

これに対し筆者らは、ジエチル亜鉛[Zn(C₂H₅)₂]が分解し亜鉛金属を遊離すること、およびこの物質が通常上記のボールミル粉碎時の分散溶媒に用いたヘキサンの溶液として供給されることに着目し、この有機金属化合物を亜鉛源とする亜鉛金属の被覆を行った。ここで、Zn(C₂H₅)₂を亜鉛源とする薄膜化合物等の作製は一般に熱分解あるいはプラズマ分解によりこれまで行われてきており、まずこれらの方法によりSm₂Fe₁₇N₂への亜鉛金属の被覆を試みた。しかしながら、これらのプロセスでは炭素が不純物として混入することがわかった。そこで、次にZn(C₂H₅)₂の紫外光による分解を行い生成するZn金属による被覆を行った[20,21]。分解はヘキサン溶液中で行う溶液法とZn(C₂H₅)₂蒸気を分解する気相法により

行った。なお、この方法の利点は $Zn(C_2H_5)_2$ の分解で生成する一方の物質が不活性な炭化水素であり、炭素による汚染が皆無であると考えられる点である。また、分解反応が室温で進行するため、不用意な試料の酸化も避けることができることも重要な点である。

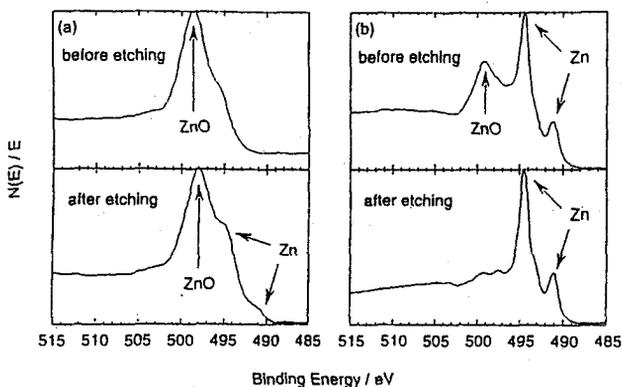


図5 $Zn(C_2H_5)_2$ を前駆体として(a)液相および(b)気相で分解して亜鉛被覆した $Sm_2Fe_{17}N_3$ 板状試料のオージェ電子スペクトル[22]

図5は、まず亜鉛被膜の性状を調べるために $Sm_2Fe_{17}N_3$ 板状試料上に同被膜を作製し、そのAESシグナルを測定した結果である。溶液法で得られた被膜の亜鉛は ZnO の状態となっているのに対し、気相法の場合は表層でも ZnO と共に Zn 金属で存在していた。また、溶液法の亜鉛被膜でもイオンエッチングすることにより亜鉛金属のシグナルが観察されることから、やはり内部は亜鉛金属となっていると判断された。従って、 $Zn(C_2H_5)_2$ による亜鉛の被覆は Zn 金属の生成とこれに続く試料表面への堆積によって進行し、その後の取り扱いの際に表面が ZnO に酸化され、その酸化の程度は溶液法の方が大きいと推察される。一方、これら両法によって得られた亜鉛被膜のSEM写真には大きな違いが見られた。すなわち、液相法の場合試料表面はdendrite状に亜鉛で被覆されているのに対し、気相法の場合は小球状の亜鉛で覆われていた。そのため、気相法の亜鉛金属の方が酸化されにくく、上記のAESシグナルを与えたものと考えられる。

次に、この様にして亜鉛被覆した試料 $Zn/Sm_2Fe_{17}N_3$ の磁気特性を検討した。図6は、液相法により亜鉛を被覆する前後の試料、 $Sm_2Fe_{17}N_3$ および $Zn/Sm_2Fe_{17}N_3$ の熱処理に伴う酸素含有量、磁化、保磁力および最大エネルギー積のそれぞれの変化を示したものである。なお、熱処理条件はボンド磁石の通常熱硬化条件のそれ

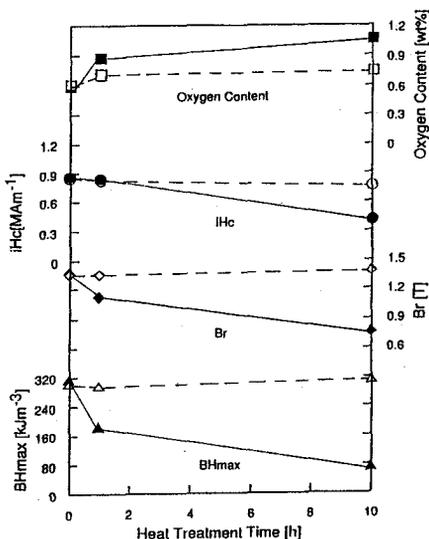


図6 $Sm_2Fe_{17}N_3$ および液相法により亜鉛被覆した $Zn/Sm_2Fe_{17}N_3$ の酸素含有量および磁気特性における熱処理時間依存性[23]

を考慮し、不活性ガス中、150℃とした。図より、亜鉛を被覆することによって熱処理に伴う酸素量の増加は抑制される、すなわち酸化の進行が抑えられることが明らかとなった。また、これに伴って、磁気特性の低下も抑制され、磁化の値は10時間の熱処理後もほとんど変化しないことが明らかとなった。

そこで、上記の亜鉛被覆試料 $Zn/Sm_2Fe_{17}N_8$ を用いてボンド磁石を作製した[24]。その典型的な減磁曲線を図7に示す。図より、磁化および保磁力は大幅に低下しているものの、前者は密度の低下(7.6→5.9g/cm³)に対応していることがわかる。従って、 $Zn/Sm_2Fe_{17}N_8$ 粉末はボンド磁石への成形時に酸化による劣化をほとんど受け

ないと判断される。しかしながら、両者の曲線の角形性を比較すると、0.51から0.41に低下しており、(BH)max値の低下は配向が不十分であったためと考えられる。しかしながら、パルミチン酸等の添加により角形性は0.46まで向上し、そのとき(BH)max値は~176 kJm⁻³にも達することが明らかとなった。また、得られたボンド磁石を大気中に放置したところ、未被覆の試料では15日前後で(BH)max値は90%まで低下するのに対し、被覆した $Zn/Sm_2Fe_{17}N_8$ では150日後でも変化は見られなかった。また、亜鉛被覆試料の不可逆減磁率の温度依存性も未被覆のものとは比べ良好であった。

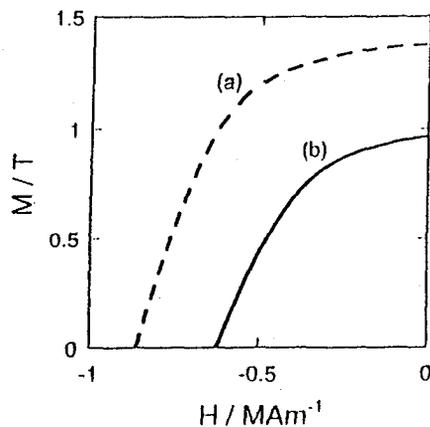


図7 (a) $Zn/Sm_2Fe_{17}N_8$ 原料粉末および(b)これを用いて作成したボンド磁石の減磁曲線[24]

5. おわりに

以上、 $Sm_2Fe_{17}N_8$ の単磁区粒子への効率的な粉碎法とその安定化の手法ならびに得られた粉末を用いたボンド磁石の試作について概説した。本研究で行った $Sm_2Fe_{17}N_8$ 微粉末に対するZn金属の被覆により、これまで報告された中で最も性能の高い $Sm_2Fe_{17}N_8$ ボンド磁石を試作することに成功した。今後は、磁石としての使用環境に準拠した耐候性の付与により、 $Sm_2Fe_{17}N_8$ ボンド磁石の実用化に道が開けるものと期待される。

参考文献

- (1) 今井秀明、入山恭彦、公開特許公報、平2-57663.
- (2) T. Iriyama, K. Kobayashi, and H. Imai, European Patent Appl. Pub. Num. 0-369-097-A1 (1989).
- (3) J. M. D. Coey and H. Sun, J. Magn. Magn. Mater., 87, L251 (1990).
- (4) T. Iriyama, K. Kobayashi, N. Imaoka, T. Fukuda, H. Kato, and Y. Nakagawa, IEEE Trans. Magn., MAG-28, 2326 (1989).
- (5) 小林久理真、入山恭彦、今岡伸嘉、福田隆生、希土類, No.19, 31 (1991).
- (6) X.-C. Kou, R. Grossinger, M. Katter, J. Wecker, L. Schultz, K. H. J. Buschow, J. Appl. Phys., 70, 2272 (1991).

- (7) Y.-C. Yang, Q. Pan, and X.-D. Zhang, *J. Appl. Phys.*, 72, 2989 (1996).
- (8) Z. Altounian, X. Chen, L.-X. Liao, D. H. Ryan, J. O. Strom-Olsen, *J. Appl. Phys.*, 73, 6017 (1993).
- (9) Y.-C. Yang, X.-D. Zhang, L.-S. Kong, Q. Pan, S.-L. Ge, J.-L. Yang, Y.-L. Yang, Y.-F. Ding, B.-S. Zhang, C.-T. Ye, and L. Jin, *Solid State Commun.*, 78, 317 (1990).
- (10) 今岡伸嘉、*BM News*, No.15, 23 (1996).
- (11) H.-S. Li and J. M. D. Coey, "Magnetic Properties of ternary Rare-Earth transition -Metal Compounds," in "Handbook of Magnetic Materials," ed. by K. H. J. Buschow, Vol. 6, North-Holland, Tokyo (1991), pp. 3-83.
- (12) K. Machida, E. Yamamoto, and G. Adachi, *J. Alloys Comp.*, 193, 271 (1993).
- (13) K. Machida, A. Nakamoto, and G. Adachi, *Chem. Mater.*, 6, 2103 (1994).
- (14) 今岡伸嘉、希土類サマースクール講演集 (1996), pp. 55-68.
- (15) 藤井博信、永田 浩、*金属*, 1, 60 (1993).
- (16) K. Machida, A. Shiomi, H. Izumi, and G. Adachi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34, L741 (1995).
- (17) 向井俊夫、藤本辰雄、第17回日本応用磁気学会学術講演会予稿集 (1993), p. 205.
- (18) H. Fukunaga, T. Aikawa, S. Nagaoka, and Y. Kanai, *J. Magn. Magn. Mater.*, 157/158, 105 (1996).
- (19) 植田 顕、広沢 哲、日本金属学会講演概要 (1996), p. 184.
- (20) K. Machida, A. Nakamoto, Y. Nakatani, G. Adachi, and A. Onodera, *J. Alloys Comp.*, 222, 18 (1995).
- (21) H. Izumi, K. Machida, M. Iguchi, A. Shiomi, and G. Adachi, *J. Alloys Comp.*, 261, 304 (1997).
- (22) H. Izumi, K. Machida, A. Shiomi, M. Iguchi, K. Noguchi, and G. Adachi, *Chem. Mater.*, 9, 2759 (1997).
- (23) K. Machida, H. Izumi, A. Shiomi, M. Iguchi, and G. Adachi, "High-Performance Characteristics of the Bonded Magnets Produced from the $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ Powder Stabilized by Photo-induced Zinc Metal Coatings," in "Rare-Earth Magnets and Their Applications," ed. by F. P. Missell, V. Villas-Boas, H. R. Rechenberg, and F. J. G. Landgraf, World Scientific, Hong Kong (1996) pp. 203-212.
- (24) H. Izumi, K. Machida, A. Shiomi, M. Iguchi, and G. Adachi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 35, L894 (1996).

用語説明

MRI（磁気共鳴画像診断）装置

核磁気共鳴信号に基づいて生体組織中の水素原子の分布とその周辺の状態を画像化する装置。測定には高磁場を必要とし、通常は超伝導磁石が使用される。しかし遠隔地では冷媒の供給が期待できないため、磁場の発生に大量の希土類磁石が使用される。