



Title	メカニカルグラインディング(MG)法によるSm ₂ Fe ₁₇ N _x 粉末の合成と磁気特性に関する研究
Author(s)	井藤, 幹夫
Citation	大阪大学, 1997, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3129016
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

メカニカルグラインディング (MG) 法による
 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粉末の合成と磁気特性に関する研究

1997年

井藤 幹夫

メカニカルグラインディング (MG) 法による
 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粉末の合成と磁気特性に関する研究

1997年

井藤 幹夫

目 次

第1章 序論	1
1-1. 永久磁石材料の歴史	1
1-1.1 金属系磁石・酸化物磁石	1
1-1.2 希土類系磁石材料	2
1-2. $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物の基本特性および結晶構造	5
1-2.1 各希土類磁石材料との比較	5
1-2.2 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物の結晶構造および窒素導入の効果	7
1-2.3 磁気特性発現のメカニズム	10
1-3. $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物の作製プロセス	11
1-4. 本研究の目的および意義	13
1-5. 本論文の構成	14
第1章の参考文献	16
第2章 「MG－結晶化－窒化」による $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粉末の合成と磁気特性	19
2-1. 緒言	19
2-2. 実験方法	20
2-3. 結果および考察	21
2-3.1 MG処理	21
2-3.2 結晶化処理	22
2-3.3 窒化処理および均質化処理	25
2-4. 第2章のまとめ	36
第2章の参考文献	37

第3章 真空中結晶化处理による $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粉末の磁気特性の改善	38
3-1. 緒言	38
3-2. 実験方法	39
3-3. 結果および考察	39
3-3.1 真空中結晶化处理	39
3-3.2 原料組成の影響	44
3-4. 第3章のまとめ	50
第3章の参考文献	51
第4章 結晶化处理を省略した「MG-直接窒化」による $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粉末 の合成と磁気特性	52
4-1. 緒言	52
4-2. 実験方法	53
4-3. 結果および考察	54
4-3.1 MG処理条件の影響	54
4-3.1.1 MG処理時間	54
4-3.1.2 MG処理および窒化处理	56
4-3.1.3 磁気測定	62
4-3.2 原料組成の影響	65
4-3.3 MG処理時間の影響	72
4-4. 第4章のまとめ	81
第4章の参考文献	83

第5章 回転式ボールミルを用いた「MG-直接窒化」による $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$	
粉末の異方性付与とその磁気特性.....	84
5-1. 緒言	84
5-2. 実験方法	85
5-3. 結果および考察	86
5-3.1 回転式ボールミルによる NH_3 雰囲気中MG処理	86
5-3.2 窒化处理.....	90
5-3.3 磁気特性.....	92
5-4. 第5章のまとめ	106
第5章の参考文献.....	108
第6章 結論	110
謝辞	113
発表論文リスト.....	114

第1章 序論

1-1. 永久磁石材料の歴史

1-1.1 金属系磁石・酸化物磁石

現在のエレクトロニクス産業の発展を支えてきた永久磁石材料はその歴史が古く、またその開発においては日本が世界をリードしてきた数少ない産業の一つでもある。永久磁石材料の起源は炭素鋼磁石にあり、これに Cr, W, Co などを添加することによって、保磁力 250 Oe 程度、最大エネルギー積 1 MGOe を超える KS 鋼磁石が 1920 年、本多光太郎らによって開発され⁽¹⁾、世界中を驚かせた。その 12 年後の 1932 年、三島徳七により Fe-Ni-Al 系の MK 鋼が開発された⁽²⁾。この磁石は 580~600℃で時効処理することによって、弱磁性の NiAl 相中に強磁性の伸長な α -Fe 単磁区粒子を析出させ、その形状異方性から 700 Oe 以上の保磁力および 1.5 MGOe の最大エネルギー積を持つ。続いてこれに Co, Ti を加えた NKS 鋼が本多らにより発明され⁽³⁾、その保磁力は KS 鋼の 3 倍を超えるという優れた磁石であった。その後米国において、MK 鋼に Co を添加し、さらに磁場中冷却方法の開発などによって、磁気特性が大幅に向上した。この磁石は主成分である Al, Ni, Co の頭文字からアルニコ磁石 (ALNICO) と呼ばれ、1960 年代後半における希土類系磁石の出現まで最強の永久磁石材料としての地位を確立し、50 年を経た今日でもその市場価値は失われていない。これらアルニコ磁石に代表される金属系磁石は、その磁性を Fe-Co に富む α_1 相に負っているため、キュリー温度が高く（アルニコ系で約 850℃）、また磁気の温度係数も小さく安定した使用が可能である。このため、精密計測機器など、温度変化を嫌う分野に利用されている。

以上のような金属系磁石の他に、永久磁石材料としてシェアを獲得したものに酸化物磁石（フェライト磁石）が挙げられる。工業製品としては、1933 年に加藤、武井により発見された OP 磁石⁽⁴⁾ ($\text{CoO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) が初めてのフェライト磁石であるが、高価であることや機械的強度が弱いなどの理由で生産が中止された。その後オランダの J.J.Went ら⁽⁵⁾ によって原料に炭酸バリウムを

使用した Ba フェライトが発明され、その価格の安さから自転車の発電ランプや電話機などに利用された。1977, 1978 年には Co の生産地であるザイールで内乱が起こるなどコバルトの価格が暴騰した。そのため Co を成分とする金属系磁石の利用分野においてもフェライト磁石の需要が高まり、高性能化を求められた結果、Ba を Sr で置換した Sr フェライトが開発された。Sr フェライトはそのコストが安いことに加え、比重の軽さ、化学的安定さなどの理由で金属系磁石をしのぐシェアを獲得し、現在でも多く利用されている。しかし磁気温度係数が金属系の約 10 倍という弱点もあり、安定度や精度を要求される分野での利用は少なくなっている。

1-1.2 希土類系磁石材料

1966 年、Hoffer と Strnat により YCo_5 が高い結晶磁気異方性を有することが報告された⁽⁶⁾。これを受けて YCo_5 を含めた R-Co 化合物 (R: 希土類元素) の永久磁石化の研究が精力的に行われた。その結果、 SmCo_5 が飽和磁化、キュリー点および一軸結晶磁気異方性のいずれにおいても高い値を有するという強力磁石の条件を満たし、しかも焼結による永久磁石化が可能であることが明らかとなった。この SmCo_5 磁石は保磁力機構が逆磁区発生抑制型であり、最大エネルギー積では当時最強だったアルニコ磁石の約 2 倍という高性能であった。

その後 10 年を経ずして SmCo_5 磁石よりも最大エネルギー積が 10 MGOe 高く、キュリー点も約 200°C 高い $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 系磁石が開発された。 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 化合物は SmCo_5 よりも飽和磁化が高いが結晶磁気異方性が小さく、したがって保磁力が低いことが難点であった。しかしこれに Cu を添加することにより Cu を多く含む $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu})_5$ と Cu 含有量の少ない $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Cu})_{17}$ に二相分離し、磁壁エネルギーの違いにより 2-17 相中の磁壁が 1-5 相によりピンニングされるといいうピンニング型の保磁力機構を有する 2-17 型磁石が見出された⁽⁷⁾。実用に際しては、これに Ti⁽⁸⁾ や Zr⁽⁹⁾, Hf⁽¹⁰⁾ を添加したものが $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 型磁石として利用されている。このように同じ Sm-Co 磁石でも 1-5 系と 2-17 系では保磁力の発現機構が異なっている。Fig.1 (a) には逆磁区発生抑制型の、(b)

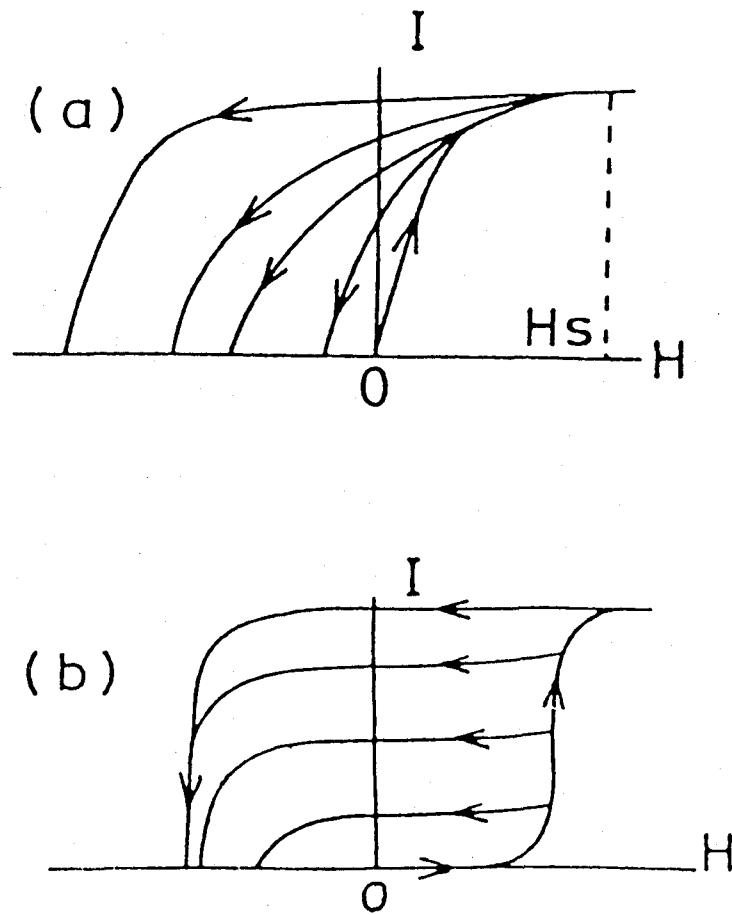


Fig.1 Magnetization curves as a function of applied field for (a) nucleation type and (b) pinning type magnets.

にはピンニング型の初磁化曲線を比較して示している。逆磁区発生抑制型はピンニング型のような磁壁の移動を妨げるピンニングサイトを持たないため、磁壁の移動が容易である。そのため低い外部磁場でも磁壁が移動し、容易に磁化される。しかしながら磁壁が残存している状態では、逆方向に磁界を印加すると磁壁はその方向に容易に移動してしまい、保磁力は低くなる。しかし一旦、磁壁が消失するまでの高い磁界 (Fig.1 (a) では H_s で示されている) を印加し飽和状態にすると、つぎに逆方向に磁界がかかっても、再び磁壁が生成するまで、すなわち逆磁区が発生するまでは磁化反転させることができず、高い保磁力が得られる。一方ピンニング型 (b) では、磁壁がピンニングサイトを乗り越えることができる磁界以上の外部磁場をかけることにより磁壁を移動させなければ磁化が進行しない。そのため初磁化曲線の立ち上がりは小さくなる。しかしある程度ピンニングサイトを越えて磁化が進行すると、次に逆磁場をかけても磁壁がピン止めされるため、再びそのピンニングサイトを乗り越える程度の逆磁界がかかるまでは磁化を保持する。したがって Fig.1 (b) に示されるように、完全に飽和状態まで磁化しなくてもある程度の保磁力を有することになる。このようなピンニング型磁石は保磁力が結晶粒径に依存しないため、粒径を微細にする必要がないという製造上の利点を持つ。

1980 年代には、戦略物資となり安定供給が疑問視され、しかも高価格な Co に代わり、Fe を含んだ希土類磁石の探索が行われるようになった。しかしながら Co を Fe に置き換えた RFe_5 型化合物は存在せず、一方 R_2Fe_{17} 型は安定に存在するがキュリー点が低いため実用的な磁石材料とすることは不可能であった。しかし Fe-Fe 間の原子間距離を大きくすることによりキュリー点 T_c が上昇することが予想され、Fe-Fe 間の距離を伸ばす目的で、従来の R-Fe 二元系から R-Fe-X 三元系化合物へと磁石開発がなされていった。その結果 1984 年、住友特殊金属の佐川ら⁽¹¹⁾ によって $Nd_2Fe_{14}B$ が優れた磁気特性を有することが発見された。この磁石は $SmCo_5$ 型磁石と同様、保磁力発現機構が核生成抑制型である。工業的には、超急冷法を利用して作製する急冷型磁石と、粉末冶金法により作製する焼結型磁石の二種類がある。急冷型磁石は個々の結晶粒がランダムな方向を向いており、磁氣的に等方性の磁石となる。しかし単磁区粒子径より微細な $Nd_2Fe_{14}B$ 粒子をアモルファス相が取り囲む構造を持ち、焼結型よ

りも高い保磁力が得られる特徴がある。一方焼結型は化学量論組成よりも Nd-rich な合金組成を用いて作製される。Nd-rich 相は焼結中に液相となり、液相焼結により圧粉体の高密度化を促すとともに、Nd₂Fe₁₄B 主相を取り囲んで粒子表面を磁氣的に清浄化することにより逆磁区の発生源を取り除くという保磁力の発生に重要な役割を果たしている。この焼結型磁石は、磁場中で結晶粒の方向をそろえた状態で圧縮成型した後焼結することにより作製され、磁氣的異方性を有している。そのため飽和磁化が 1.6 T と高く、優れたエネルギー積を示す。これらの Nd₂Fe₁₄B 磁石は、優れた磁気特性により現在に至るまで最強の永久磁石材料としてその生産量を伸ばし続けている。しかしながらこの世界最強の磁石も、Sm-Co 系に比較してキュリー一点が低いため、保磁力の温度係数が大きくなり、高温での熱安定性が悪いことや、耐食性に劣るなどの欠点があり、これを克服すべく現在も研究が続けられている。

さらにこの Nd₂Fe₁₄B を超える強力な永久磁石材料の探索が行われた結果、1990 年 Coey および Sun⁽¹²⁾ により Sm₂Fe₁₇N_x 磁石が発見された。この化合物は非常に高い一軸磁気異方性を有することから、Nd₂Fe₁₄B に代わる新しい磁性材料として実用化に向けての研究が現在行われている。Sm₂Fe₁₇N_x 化合物の基本特性および作製プロセスは次節にて詳しく述べることにする。

1-2. Sm₂Fe₁₇N_x 化合物の基本特性および結晶構造

1-2.1 各希土類磁石材料との比較

これまでに実用化されてきた主な希土類磁石材料と Sm₂Fe₁₇N_x 化合物の基本的な磁気特性を比較してみる。Sm₂Fe₁₇N_x は X=3 のとき最も好特性を示すことが明らかにされており⁽¹³⁾、ここでは Sm₂Fe₁₇N₃ 化合物の基本特性を比較する。Table 1 に示されるように、飽和磁化は 1.57 T であり、Nd₂Fe₁₄B に匹敵する値を示す。また SmCo₅ や Sm₂Co₁₇ と比較しても優れた値となっている。異方性磁界は 260 kOe という極めて高い値を有し、Nd₂Fe₁₄B や Sm₂Co₁₇ に比べて 4 倍近い数字となっている。SmCo₅ も高い異方性磁界を示すが、飽和磁化が 1.14 T であり他の希土類磁石に比較して低く、理論的に獲得し得るエネルギー

Table 1 Intrinsic magnetic properties of rare earth magnets⁽¹⁴⁾.

		Nd ₂ Fe ₁₄ B	Sm ₂ Co ₁₇	SmCo ₅	Sm ₂ Fe ₁₇ N ₃
飽和磁化 $4\pi I_s$	(kG)	16.0	12.5	11.4	15.7
	(T)	1.6	1.25	1.14	1.57
異方性磁界 H_a	(kOe)	67	65	250~440	260
	(MA/m)	5.3	5.2	20~35	21
キュリー点 T_c	(°C)	313	920	727	474
	(K)	586	1,193	1,000	747

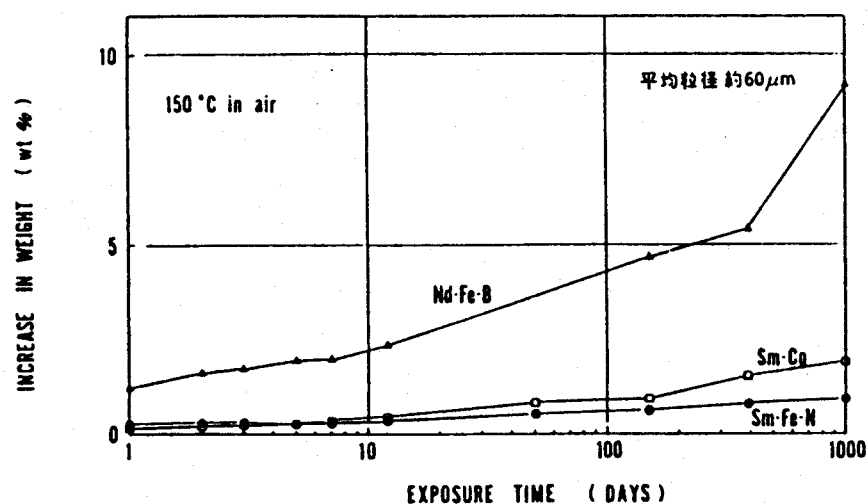


Fig.2 Increase in weight of rare earth magnets exposed at 150 °C in air⁽¹⁵⁾.

一積を考慮すると一步を譲る形となる．キュリー点 T_c は SmCo_5 および $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ において優れた値を示す．このことは，これらの磁石がその磁束の温度安定性に優れることの一因となっている． $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 化合物のキュリー点は 747 K であり，Sm-Co 系に比較して低い値であるが， $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ が 586 K であるのに対し，約 160 K も高いことがわかる． $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁石は室温での特性が優れているが，そのキュリー点が低いため，100℃前後の実用温度域において大幅な熱減磁が問題となる．このことを考慮すると， $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 化合物のキュリー点が約 160 K 高いことは，実用化を考える際，非常に有利な特性であるといえる．さらに酸化などの耐食性においても他の希土類磁石，特に $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ に対して優れていることが報告されている⁽¹⁵⁾ (Fig.2 参照)．

このように $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 化合物は希土類磁石材料の中でも優れた基本特性を有している．特に，現在最強の永久磁石材料として実用化されている $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ に対し，異方性磁界，キュリー点および耐環境性において大幅に優れており， $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ に代わる新しい永久磁石材料として期待されるのは当然のことであろう．

1-2.2 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物の結晶構造および窒素導入の効果

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 金属間化合物はその結晶構造が Fig.3 に示されるような， $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型と呼ばれる菱面体晶である． $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金のみでは永久磁石とはなり得ず，これを窒化処理して $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ の結晶格子間に窒素を導入し， $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物となつてはじめて永久磁石材料としての特性を発揮する．このとき窒素は $x \leq 3$ では 9e と呼ばれるサイト (Fig.3 参照) に侵入型として優先的に入ることがわかっている⁽¹⁷⁾．この 9e サイトが全て窒素に占められたとき，組成は $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ となる． $x=3$ を超えてさらに窒素が導入される場合，窒素原子が侵入できるサイトとしては 18g または 3b サイトの可能性が報告されている⁽¹⁸⁾，⁽¹⁹⁾．

Table 2 では $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ と $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の諸特性を比較している． $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 格子間に窒素が侵入型に導入されることにより，格子定数が増加する．また磁気特性では $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ はその窒化物 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ に比べてキュリー点は 300 K 以上低

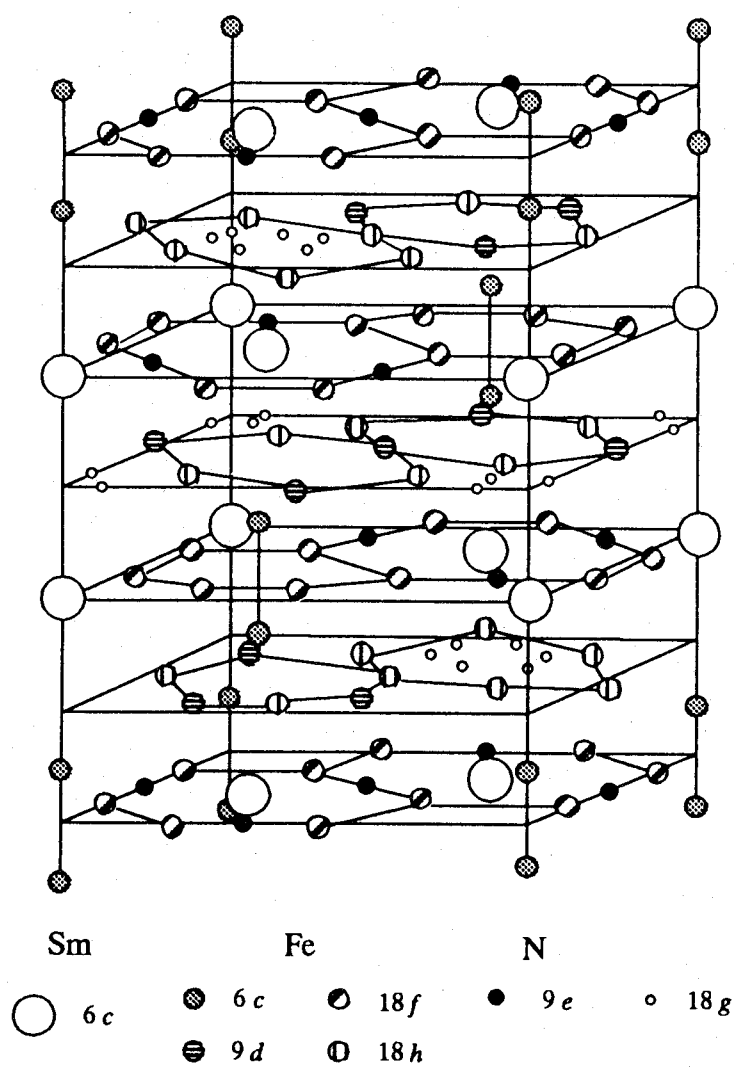


Fig.3 Crystal structure of rhombohedral $R_2Fe_{17}N_x$ (Th_2Zn_{17} type)⁽¹⁶⁾.

Table 2 Lattice constants and intrinsic magnetic properties of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ and $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ compounds⁽²⁰⁾⁽²¹⁾.

Compound	a (Å)	c (Å)	T _c (K)	J _s (T)	EMD	H _a (kOe)
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$	8.543	12.433	413	1.20	ab-plane	—
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$	8.731	12.674	747	1.57	c-axis	260

EMD : easy magnetization direction

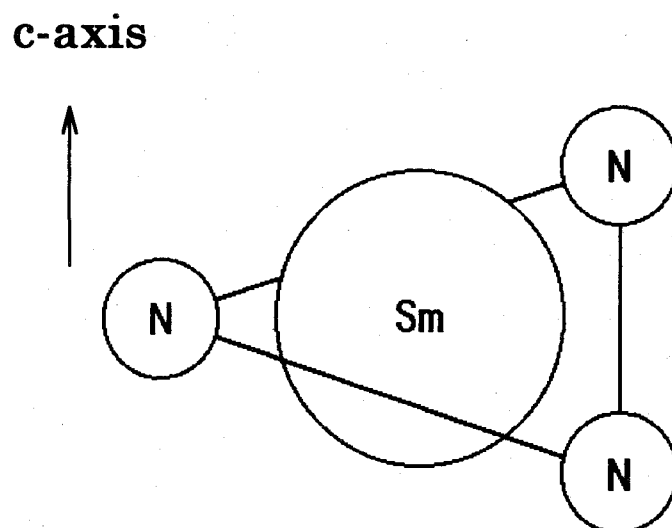


Fig.4 Disposition of 9e-nitrogen atoms around 6c-samarium atom⁽²⁷⁾.

く、飽和磁化も小さな値となる。注目すべき点は容易磁化方向（自発磁化の安定方向）である。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ は ab -plane（ c 面内）が容易磁化方向であり、面内磁気異方性となる。したがって永久磁石に必要な一軸磁気異方性を示さず、これが $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ のみでは永久磁性材料になり得ない理由である。しかしこれに窒素を導入することによって容易磁化方向が c -axis となり、一軸磁気異方性を有するようになる。そして前述したようにその異方性磁界は 260 kOe と極めて高い値をとり、永久磁石材料として優れた基本特性を示すようになる。このように格子間に侵入した窒素は、ハード磁性材料としての特性を付与するという点において非常に重要な役割を果たしている。

1-2.3 磁気特性発現のメカニズム

上述のように、窒素が格子間に侵入することによって磁気特性は劇的に向上する。まず、キュリー点が上昇することは、窒素侵入にともなう格子の膨張により Fe-Fe 原子間の距離が離れることによって、Fe-Fe 交換相互作用が強められるためと説明されている^{(22), (23)}。一般に、 R_2Fe_{17} （R：希土類元素）に第三成分が侵入型で入る場合、格子の膨張にともないキュリー点が増大することが報告されている^{(24), (25)}。

室温での飽和磁化が増大するのはこのキュリー点の上昇による寄与の他に、Fe の平均の磁気モーメントが増加することによる。すなわち、窒素原子の近接 Fe 原子の 3d 電子は、窒素の 2p 電子と混成することによりその磁気モーメントを減少させる。しかし第二、第三近接原子の磁気モーメントは、窒素原子とのオーバーラップが減少することや格子の膨張、さらには窒素原子による直接的な磁気モーメント向上効果を受けることにより増大する。その結果、平均として Fe の磁気モーメントが上昇すると説明されている⁽²⁶⁾。

一軸磁気異方性の発現は、Sm 原子が 9e サイトに侵入した窒素からの負電荷の影響を受けることにより次のように説明できる。9e サイトの窒素原子の 2p 電子は Sm の 5d¹, 6s² 電子と強く混成することにより、9e サイトが負の電荷を帯びた状態となる。Fig.4 に示されるように、9e サイトの窒素原子は Sm を取り囲む形で c 面内に配置している。磁気異方性を作る原因となっている Sm

の 4f 電子はこの窒素原子の負電荷に反発した分布を取るようになり、c 軸方向に大きな一軸異方性が現れることになる⁽²⁷⁾。

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ の $x=3$ を超えて、9e サイトの他に 18g や 3b サイトにも窒素が侵入した場合、これら 18g, 3b サイトの窒素原子は Sm に対して c 軸方向に負電荷を配置する形となる。このため Sm の 4f 電子に対し、c 面内に異方性を生じる働きをする⁽¹⁸⁾。このことは c 軸方向の一軸異方性を阻害するため、 $x=3$ を超えて窒素を導入することは磁気特性を劣化させる原因となる。最も理想的なのは、9e サイトのみを窒素原子が完全に埋め尽くした状態であり、このときの組成が Table 1 で例に挙げたように、最も好特性を示す $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ となる。

1-3. $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物の作製プロセス

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物は基本的には準安定相であり、770 K 程度以上の温度において徐々に SmN と α -Fe への分解が進行し、900 K を超える温度では完全に SmN と α -Fe に分解する⁽²⁸⁾。したがって従来の希土類磁石のような焼結磁石としての作製は不可能である。そこで $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物は主としてボンド磁石用としての開発が進められてきた。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の臨界単磁区粒子径は、カー顕微鏡を用いた実測から $0.26\sim 0.36\ \mu\text{m}$ ^{(29), (30)} と報告されている。保磁力の発現機構は Nd-Fe-B 系磁石と同様、その初磁化曲線が Fig.1 (a) で示される核発生抑制型である。したがって単磁区粒子径よりも結晶粒径が大きい粉末を用いてボンド磁石を作製する場合、逆磁区の発生源となる核を取り除く必要がある。そこで低融点の Zn などバインダーに用いたメタルボンド磁石の開発が行われた。これは $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粒子表面を非磁性相 (Fe-Zn 化合物など) で覆うことにより逆磁区の核生成サイトを除去、また非磁性相が磁化反転の伝搬を妨げる磁氣的絶縁体としての役割も担うという磁氣的清浄化の効果で保磁力を得ようというものである⁽³¹⁾。最近ではメタルボンド磁石とは別に、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粉末を Zn コーティングすることにより粒径の大きな粉体でより高い保磁力を得る試みも行われている⁽³²⁾。

メタルボンド磁石は $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粗粉末と Zn などのバインダーを混合・圧粉し、バインダーの融点以上であるが $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ が分解しない程度の温度 (Zn

の場合で 600~800 K) に加熱，液相焼結の状態を作り出すという，いわゆる粉末冶金プロセスによって作製される．したがって製品形状が制限されるため，一方ではより製品形状の任意性に優れた樹脂ボンド磁石としての開発が望まれている．樹脂ボンド磁石では，メタルボンド磁石のような逆磁区の発生源を除去する効果は期待できないため，単磁区粒子径より微細な結晶粒径を有する粉末を用いることで逆磁区が発生し得ない状態にする必要がある．このような微細結晶粒を作製する方法としては，超急冷による方法⁽³³⁾，メカニカルアロイング (MA) やメカニカルグラインディング (MG) による方法^{(20), (34)} などがある．また最近では，Nd-Fe-B 系の異方性粉末の作製に利用されている HDDR 法⁽³⁵⁾ を応用した方法⁽³⁶⁾ なども試みられている．超急冷法では， $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 微細結晶粒を有する薄帯リボンを得ることができる．MA・MG 法では，原料から一旦 MA・MG により Sm-Fe アモルファス相を生成させる．このアモルファス相を 750℃ 付近の温度で結晶化の熱処理を施すことにより，単磁区粒子径よりも微細な $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 結晶粒を析出させる．その後これを窒化処理して $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 微細結晶粒とする方法である．HDDR 法を利用する方法は， $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金をまず水素雰囲気中，775℃ で熱処理することにより $\alpha\text{-Fe}$ と SmH_2 に分解させる．次にこれを真空中で熱処理し，強制的に脱水素することで $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相を結晶化させ，微細な結晶粒を得るというものである．この後さらに窒化処理が必要なのは上記の方法と同じである．

超急冷法で作製された試料は $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相以外に SmFe_2 や SmFe_3 , SmFe_9 , SmFe_{12} 相などを含んでおり，これらの割合は原料組成，冷却速度により変化する．そのため $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 単相を得ることが難しいという問題がある．また薄帯リボンを粉砕した粗粉末を窒化処理する際にこれらの不純物が SmN , $\alpha\text{-Fe}$ に分解し，磁気特性を劣化させる．さらに MA・MG 法により得られた微粉末に比べて窒化に高温・長時間を要し， $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 相の分解を進行させる原因となる． $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 単相を得るには急冷リボンを 750℃ 付近で熱処理する方法が効果的であるが，結晶粒の粗大化が進行し，保磁力の低下を招く．これらの理由から超急冷法により得られる磁気特性は，MA・MG 法を用いて作製した試料の特性よりも低いものしか得られていない．一方 HDDR 法は，得られる結晶粒径が 150~300 nm であり，MA・MG 法により得られる 10~50 nm に比べて

もかなり大きい。したがって超急冷法や MA・MG 法によって作製した試料に対して低い保磁力しか得られないという弱点があり、この弱点をいかに克服するかが大きな課題となっている。これらの超急冷法および HDDR 法に対し、MA・MG 法は容易に Sm-Fe アモルファス相を作製でき、これを結晶化することにより $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ のほぼ単相を得ることができる。結晶粒径は前述のように 10~50 nm であり、単磁区粒子径よりもはるかに微細な結晶粒が得られ、これにより他の方法に比較してはるかに高い保磁力が得られている。このように単磁区粒子径よりも微細な結晶粒径を有する $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 微粉末を得る方法としては、MA・MG による作製が最も有効であり、さらなる特性の向上を目指した研究が現在も進められている。

1-4. 本研究の目的および意義

前節で述べたように、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 微細結晶粒の作製に関しては、様々な方法が試みられている。しかしながら現在のところ、残留磁化の値が低いことや、減磁曲線の第二象限における角形性に劣るなど、最も高い保磁力が得られる MA・MG 法を用いた場合でも、樹脂ボンド磁石用粉末として十分な特性を得るには至っていない。またこれらの手法で作製された試料はいずれも、結晶粒の c 軸がランダムな方向を向いており、磁氣的に等方性の磁石しか得られない。もちろん等方性磁石としての需要に対しては、等方性の状態でさらに磁気特性を改善していくことが大切である。その一方、等方性磁石では、得られる残留磁化が理論的には飽和磁化の半分になってしまうため、基本的に高磁化・高エネルギー積を有する磁石を得るのは困難である。したがって、単磁区粒子径よりも微細な結晶粒径を持ちながら、各結晶粒の方位をそろえた磁氣的な異方性を有する $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粉末の作製が望まれている。

すでに述べたように、単磁区粒子径よりも微細な結晶粒径を有する $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粉末の作製は MA・MG 法により行うのが効果的である。しかしながらこれらの方法で作製された粉末の磁気特性は、その窒素含有量や酸素含有量、原料組成並びに結晶粒径や軟磁性相である $\alpha\text{-Fe}$ の析出などに大きく影響を受ける。したがって MA・MG 法を用いた $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 微粉末の合成において、

これらの諸要因と、残留磁化や保磁力、減磁曲線の角形性といった磁気特性との関連性について明らかにすることは、今後の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 樹脂ボンド用微粉末の研究開発に対し、大きな貢献を果たすことができるものと考えられる。なお、試料作製において MA 法と MG 法のどちらを用いるかについては、MA 法による作製に対して次のような問題点が指摘されている。すなわち Sm と Fe の素粉末を原料に用いてミリングを行う MA 法では、MA 処理時に Sm が非常に活性となり、試料の取り扱いが危険となる可能性がある。また延性のある Sm がミリング中に MA 容器の内壁やボールの表面に付着することにより、相当量の Sm ロスが見込まれること、さらにそれにより MA 粉末の組成が仕込み組成よりずれてしまうこと⁽³⁷⁾などである。特に原料組成と磁気特性との関連について検討するにあたっては、このような組成のずれは極力避けることが必要である。以上の理由により、MA 法よりも、Sm-Fe の合金粉末を原料に用いた MG 法による試料の作製が望ましいと思われる。

以上の点を踏まえ、本研究では、単磁区粒子径よりも微細な $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 結晶粒を得るのに有効なメカニカルグライディング (MG) 法を用いて、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物を合成し、MG 処理並びに結晶化処理・窒化処理などの作製プロセスが $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粉末に与える影響およびその磁気特性との関連について検討を行い、従来法では不可能であった MG 法による異方性粉末の作製を含め、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物の磁気特性の向上を図ることを目的とする。

1-5. 本論文の構成

上述の実験方針に基づき、第2章以下の本論文は、以下のように構成されている。

「第2章 「MG－結晶化－窒化」による $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粉末の合成と磁気特性」では、MG 法により原料粉末をアモルファス化し、これを結晶化した後さらに窒化処理を施すことによって $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物の合成を試み、得られた試料が高い保磁力を有することを示す。試料の酸化により発生する α -Fe の析出と試料中の酸素含有量との関連性について考察する。また窒素含有量や結晶粒径が磁気特性に及ぼす影響について論じる。

「第3章 真空中結晶化処理による $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粉末の磁気特性の改善」では、結晶化処理を真空中で行うことにより、試料の酸化を低減可能であることを示す。またこれにより $\alpha\text{-Fe}$ の析出を抑制し、減磁曲線の角形性を改善できることを示す。酸化を低減できることから、原料の出発組成をより定比組成 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ に近づけた試料の作製が可能となり、これが試料中の磁性不純物を減少させ、飽和磁化および残留磁化の向上をもたらすことを示す。

「第4章 結晶化処理を省略した「MG-直接窒化」による $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粉末の合成と磁気特性」では、プロセスの簡素化および試料の酸化の抑制を目的として、結晶化処理を省略した「MG-直接窒化」による $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粉末の作製について述べる。原料粉末に対する水素処理および MG 処理雰囲気の違いが、窒化処理における窒素吸収や磁気特性に及ぼす影響について考察する。その結果、通常の原料粉末を NH_3 雰囲気中 MG 処理する方法が最も効果的であることを示す。また NH_3 雰囲気中 MG 処理において、原料組成の違いが窒素吸収量を変化させ、磁気特性に差を生じることについて考察する。さらに MG 処理時間を変化させて MG による試料活性化効果および結晶性保持の観点から磁気特性への影響について論じる。

「第5章 回転式ボールミルを用いた「MG-直接窒化」による $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粉末の異方性付与とその磁気特性」では、機械的エネルギーの低い回転式ボールミルを用いた NH_3 雰囲気中 MG 処理による試料の作製について述べる。MG 処理のみにより約 35000 ppm の十分な窒素含有量が得られる一方、磁気特性は不十分となることを示す。「短時間 MG 処理-直接窒化」により試料を作製することで課題となっていた減磁曲線の角形性の改善および最大エネルギー積の向上が実現できることを示し、試料中に蓄積された歪と磁気特性との関連について論じる。また、得られる試料は優れた残留磁化を示し、磁氣的異方性を有することを明らかにし、従来の MA・MG 法を用いた作製では不可能とされてきた異方性粉末の作製が可能となることを示す。

「第6章 結論」では、本研究を総括する。

第1章の参考文献

- (1) K.Honda, and S.Saito : Sci. Rept. Tohoku. Imp. Univ., 9 (1920), 417.
- (2) 三島徳七 : Ohm, 19 (1932), 353.
- (3) 本多, 増本, 白川 : Sci. Rept. Tohoku. Imp. Univ., 23 (1934), 365.
- (4) 加藤与五郎, 武井武 : 電学誌, 53 (1933), 408 ; 工化誌, 36 (1933), 506.
- (5) J.J.Went, G.W.Rathenau, E.W.Gorter and Oosterhout : Philips Tech. Rev., 13 (1952), 194.
- (6) G.Hoffer, and K.J.Strnat : IEEE Trans. Magn., MAG-2 (1966), 487.
- (7) Y.Tawara and H.Senno : Jpn. J. Appl. Phys., 7 (1968), 966.
- (8) 五嶋康雄, 東本通武, 高橋克明 : 粉体および粉末冶金, 21 (1974), 21.
- (9) 猪俣浩一郎, 山田昌和 : 第8回応用磁気学術論文集, (1976), 144.
- (10) T.Ojima, S.Tomizawa, T.Yoneyama and T.Hori : Jpn. J. Appl. Phys., 16 (1977), 671.
- (11) M.Sagawa, S.Fujimura, N.Tagawa, H.Yamamoto and Y.Matsuura : J. Appl. Phys., 55 (1984), 2083.
- (12) J.M.D.Coe and H.Sun : J. Magn. Magn. Mat., 87 (1990), L251.
- (13) T.Iriyama, K.Kobayashi, N.Imaoka, T.Fukuda, H.Kato and Y.Nakagawa : IEEE Trans. Magn., 28 (1992), 2326.
- (14) 今岡伸嘉 : 第4回希土類サマースクールテキスト, (1996), 55.
- (15) 小林久理真, 山口富男, 中川康昭 : 第15回日本応用磁気学会学術講演概要集, (1991), 375.
- (16) 入山恭彦, 今岡伸嘉 : 粉体および粉末冶金, 43 (1996), 59.
- (17) T.W.Capehart, R.K.Mishra and F.E.Pinkerton : Appl. Phys. Lett., 13 (1991), 58.

- (18) Yu-Nian Wei, Ke Sun, Yuan-Bing Fen, Jun-Xian Zhang, Bo-Ping Hu, Yi-Zhong Wang, Xiao-Lei Rao and Gui-Chuan Liu : J. Alloys Comp., 194 (1993), 9.
- (19) S.Brennan, R.Skorski, J.M.D.Coey and T.W.Capehart : IEEE Trans. Magn., 30 (1994), 571.
- (20) 白幡浩幸, 村角敬, 南雲道彦 : 日本金属学会誌, 57 (1993), 1438.
- (21) M.Katter J.Wecker and L.Schultz : J. Magn. Magn. Mat., 92 (1990), L14.
- (22) O.Isnard and D.Fruchart : J. Alloys Comp., 205 (1994), 1.
- (23) H.Sun, T.Tomida, K.Makita and Y.Maehara : J. Alloys Comp., 237 (1996), 108.
- (24) Y.Otani, D.P.F.Hurley, H.Sun and J.M.D.Coey : J. Appl. Phys., 69 (1991), 5584.
- (25) H.Nagata and H.Fujii : Jpn. J. Appl. Phys., 30 (1991), L367.
- (26) S.S.Jaswal : IEEE Trans. Magn., 28 (1992), 2322.
- (27) 藤井博信, 永田浩 : 金属, 1993 年 1 月号, 60.
- (28) 小林久理真, 入山恭彦, 今岡伸嘉, 福田隆生 : 希土類, 19 (1991), 31.
- (29) T.Mukai and T.Fujimoto : J. Magn. Magn. Mat., 103 (1992), 165.
- (30) Jifan Hu, T.Dragon, M.-L.Sartorelli and H.Kronmüller : phys. stat. sol. (a) 136 (1993), 207.
- (31) S.Suzuki and T.Miura : IEEE Trans. Magn., 28 (1992), 994.
- (32) 泉宏和, 塩見篤史, 井口雅之, 町田憲一, 足立吟也 : 希土類, 28 (1996), 128.
- (33) M.Katter, J.Wecker and L.Schultz : J. Appl. Phys., 70 (1991), 3188.
- (34) P.G.McCormick, R.Street, J.Ding, Yinong Liu and P.A.I.Smith : 12th

Int. Workshop on RE Magnets & their Applications, Canberra, (1992),
392.

(35) P.J.Mcguiness, X.J.Zhang, H.Forsyth and I.R.Harris : J. Less-Common
Metals, 162 (1990), 379.

(36) M.Okada, K.Saito, H.Nakamura, S.Sugimoto and M.Homma : J. Alloys
Comp., 231 (1995), 60.

(37) 五日市剛, 細川宗孝, 伊賀輝典, 梅本実, 岡根功 : 粉体および粉末冶金,
39 (1992), 569.

第2章 「MG－結晶化－窒化」による $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粉末の合成と磁気特性

2-1. 緒言

第1章で述べたように、単磁区粒子径よりも微細な結晶粒径を有する $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粉末を得るには、メカニカルアロイング (MA) 法あるいはメカニカルグラインディング (MG) 法を用いた作製が効果的である。これまでにこれらの方法を用いた $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粉末の作製に関する報告がいくつかなされているが^{(1) - (3)}、得られる磁気特性は試料作製条件に対し非常に敏感であり、MA・MG 処理、結晶化処理および窒化処理といった各プロセスが磁気特性に及ぼす影響やその機構については、不明確な点が多い。また窒素吸収量の制御や、軟磁性相であり磁気特性に悪影響を及ぼす α -Fe の析出の抑制、さらに試料が酸化を受けやすいことから酸化との関連性など解決すべき多くの問題点を抱えている。

以上のようなことを踏まえ、本章では MG 法を利用した $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物の作製において磁気特性に影響を及ぼす様々な要因を明らかにすることを目的としている。本実験における $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粉末の作製は、振動型ボールミルによる MG 処理を施した後、結晶化処理、窒化処理さらに均質化処理の3段階の熱処理により行っている。本章では各処理後の粉末の粒径や熱処理条件の違いが窒素吸収量および磁気特性に及ぼす影響や、また窒素量と磁気特性との関連、さらには試料中に含有される酸素や α -Fe の存在が磁気特性に及ぼす影響などについて検討を行った。原料粉末の組成については、MG 処理時やその後の熱処理中に起こる試料の酸化により Sm が失われることによって軟磁性相である α -Fe が析出してくることを避けることを目的に、定比組成である $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ よりも Sm 量を多くした $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ という組成の合金粉末を原料粉末として使用し、MG 処理を行うことにした。

2-2. 実験方法

原料粉末には純金属の Sm, Fe を Ar 雰囲気中において高周波溶解することにより得られた $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ 組成の合金インゴットを 1373 K で 28.8 ks, Ar 雰囲気中にて均質化処理を施した後, $45\ \mu\text{m}\sim 150\ \mu\text{m}$ に粉砕したものを使用した. MG 処理には, ステンレス製の振動型ボールミル用ポット (内容積 $70\times 10^{-6}\ \text{m}^3$) に直径 12 mm のステンレス製ボール 5 個とともに上記の合金粉末を約 25 g 装入し, 酸素などの吸着不純物ガスを除去するため, $1.33\times 10^{-3}\ \text{Pa}$ まで真空排気した後 Ar ガスを充填する処理を 3 度繰り返し行ったものを用い, SPEX 8000 振動型ボールミルにより 72 ks $\sim$ 144 ks の処理を行った. この後 MG 処理を施した粉末に対し, 1023 K で 1.8 ks, Ar ガスフロー中にて結晶化の熱処理を行った. この場合も熱処理前に炉内を $1.33\times 10^{-3}\ \text{Pa}$ まで真空排気した後, Ar ガスを流す処理を 3 度繰り返し行った. 窒化処理は, 結晶化処理を施した後の粉末に対し, N_2 ガスフロー中, 723 K にて 21.6 ks $\sim$ 172.8 ks と時間を変化させて行った. なお, この場合も窒化処理に先立ち, 炉内を $1.33\times 10^{-3}\ \text{Pa}$ で真空排気し N_2 ガスで置換する処理を 3 度施した. さらに一部の試料に対し, 均質化処理として Ar あるいは N_2 ガスフロー中にて 623 K, 7.2 ks の熱処理を行った. それぞれの処理により得られた各粉末に対して, 窒素および酸素含有量の分析, X 線回折実験, 磁気測定, および TEM 観察を行った. 窒素および酸素含有量の分析には LECO 社製 TC-30 型装置を用い, X 線回折実験には島津製作所製 XD-5A を用いた. X 線回折のターゲットには Cu を使用し, 走査速度は $0.017^\circ\ \text{s}^{-1}$ ($1^\circ\ \text{min}^{-1}$) であった. 磁気測定には試料粉末をアクリルケースにパラフィンとともに入れ, $0.8\ \text{MA}\cdot\text{m}^{-1}$ の磁界中で配向させ固定した後 $6\ \text{MA}\cdot\text{m}^{-1}$ のパルス磁界中で着磁したものを使用し, 東英工業製 VSM-3 型装置により減磁曲線を記録し, これにより残留磁化および保磁力を求めた. なお VSM の最大印加磁場を超える保磁力については, 得られた減磁曲線を外挿することにより求めた.

2-3. 結果および考察

2-3.1 MG 処理

まず、原料である $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ 合金粉末に対し、Ar 雰囲気中での MG 処理を 72 ks, 108 ks, 144 ks 行った試料に対する X 線回折の結果を Fig.1 に示す. MG 時間が増加するにしたがって $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相のピークはブロードとなっていき、それとは逆に α -Fe のピークが成長してくることを示している. $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物を MG すると Fig.1 の 144 ks MG 処理試料と同様な回折パターンを示し、 α -Fe 相および Nd-Fe アモルファス相との混合状態になることが明らかにされている⁽⁴⁾. また、単体の Fe と Sm の混合粉末を用いて MA 処理を施す従来の素粉末法では、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物の場合と同様に α -Fe 相および Sm と Fe のアモルファス相との混合状態になることが Schnitzke ら⁽⁵⁾ によって報告されて

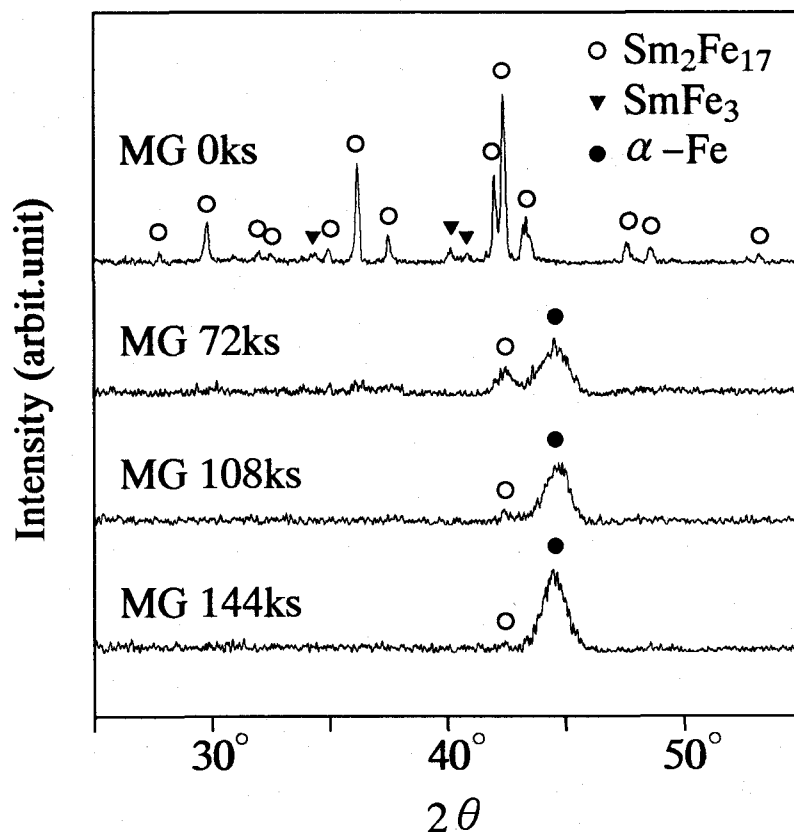


Fig.1 X-ray diffraction patterns of powders after MG.

いる。Fig.1 の X 線回折の結果から、Sm-Fe の合金粉末を用いた今回の我々の実験においても、素粉末を用いた場合と同様に α -Fe 相および Sm と Fe のアモルファス相との混合状態になっていることが確かめられた。

Fig.2 には MG 処理を施した粉末粒子を TEM により観察した結果を示す。MG 時間が最も短い試料 (a) において、粒径にはばらつきがみられるものの、10 nm 以下の小さいものから大きいものでも 20 nm 前後の粒子径となっていることが分かる。この MG 処理後の粉末粒子は、MG 時間が 108 ks (b) , 144 ks (c) と長くなることによって均一且つ微細となり、144 ks の試料では 10 nm 程度の均一な粒子径が得られることが確認された。本系磁石合金の単磁区粒子限界サイズは $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.6}$ の組成において約 270 nm⁽⁶⁾ と報告されているが、Fig.2 より 72 ks の MG 処理を施したものでも単磁区粒子径よりはるかに微細な粒子が得られていることが確認できる。これらの粒子径は、MA 法を用いて作製された試料において得られている粒径にほぼ一致している⁽⁷⁾、⁽⁸⁾。また MG 時間が長くなるにしたがい粉末粒子は微細になっていく一方、酸素分析の結果、試料中に含有される酸素量は増加する傾向を示した。

2-3.2 結晶化处理

MG 処理を施した各試料に対し、Ar ガスフロー中にて 1023 K, 1.8 ks の結晶化处理を施した。これらの試料に対する X 線回折の結果を Fig.3 に示す。各試料とも結晶化处理によって、Fig.1 の α -Fe と Sm-Fe のアモルファス相との 2 相混合状態から再び $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相になっている様子が確認できる。また、これらの X 線回折パターンにはわずかながら Sm_2O_3 のピークが観察され、Sm が酸化によって失われていくことが確認できる。なお MG 時間が 72 ks, 108 ks の試料には α -Fe のピークは認められないが、144 ks の試料にはその存在が認められる。Fig.4 には、結晶化处理後の各試料の酸素含有量を測定し、その結果を MG 処理後の酸素量と併せて示している。MG 処理後の状態で、72 ks の試料では約 4500 ppm, 108 ks のものでは約 5600 ppm, 144 ks のものでは約 6700 ppm の酸素量が試料中に含有されていることが確認された。そして各試料とも MG 処理後から結晶化处理を施すことにより酸素含有量が増加している

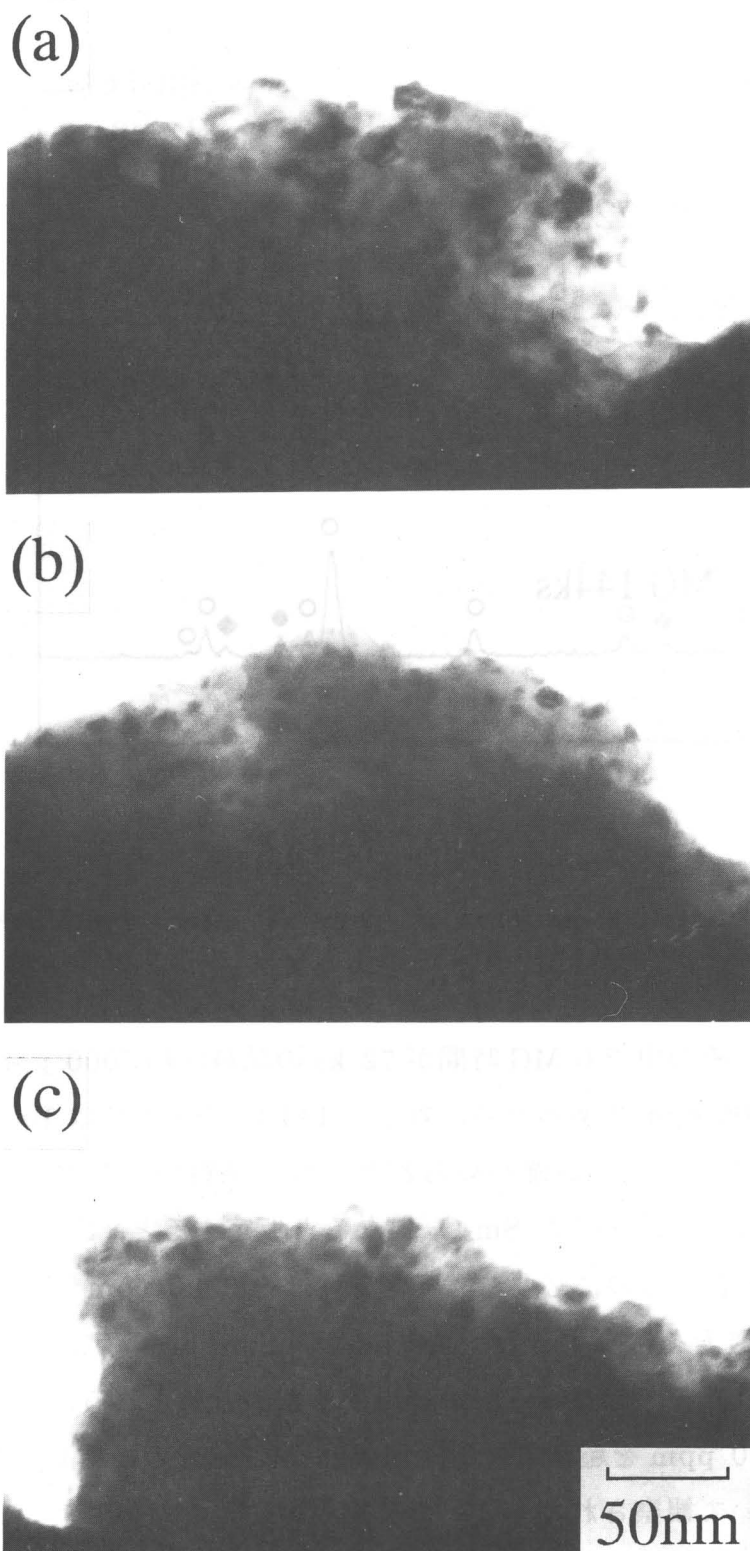


Fig.2 TEM photographs of powders after MG for (a) 72 ks, (b) 108 ks and (c) 144 ks.

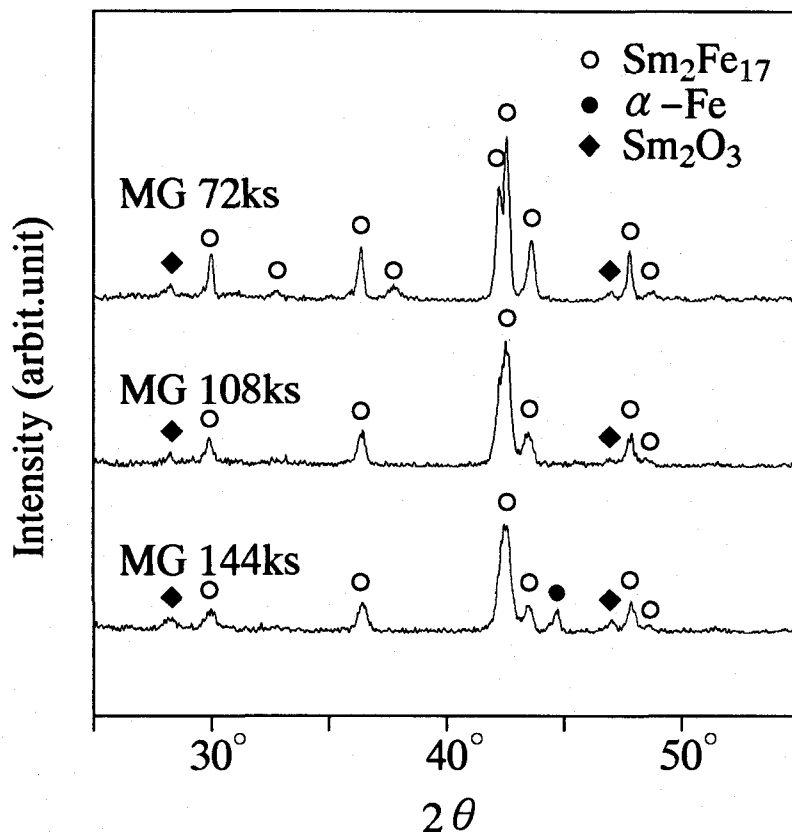


Fig.3 X-ray diffraction patterns of powders after crystallization heat treatment at 1023 K for 1.8 ks in Ar.

様子が分かるが、その中でも MG 時間が 72 ks の試料は約 7000 ppm, 108 ks の試料では約 8000 ppm であったのに対して 144 ks のものでは 10000 ppm を超える値となっていることが確かめられた。今、試料中に含有される酸素が Sm を優先的に酸化し、すべて Sm_2O_3 になると仮定すると、 $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ 組成が $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 組成に移行するのに必要な酸素含有量は約 9000 ppm と計算される。従ってこれ以上酸素を含有すると、酸化により $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ の定比組成に対して Sm が不足となり、その結果 $\alpha\text{-Fe}$ が析出するものと解される。このことは酸素含有量が 10000 ppm を超えている、144 ks MG 処理の後結晶化処理を施した上記試料において観察された $\alpha\text{-Fe}$ の析出現象によく対応している。以上のことにより、本実験で用いた $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ 組成の合金粉末の場合には、酸化による $\alpha\text{-Fe}$ の析出を抑えるためには少なくとも酸素含有量を 9000 ppm 以下に抑制する必要があることが分かる。

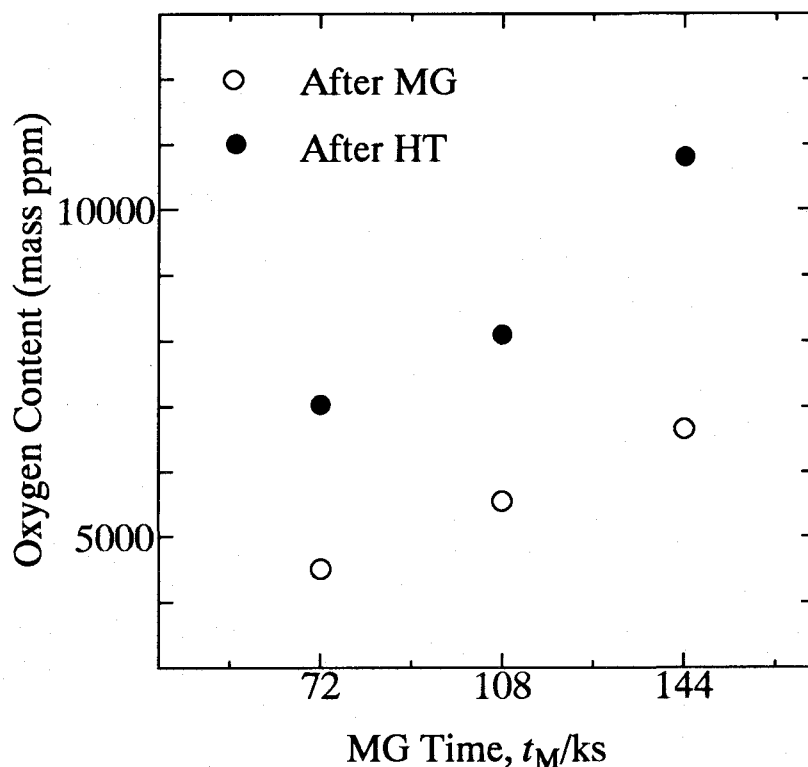


Fig.4 Oxygen content of powders after MG and crystallization heat treatment at 1023 K for 1.8 ks in Ar plotted against MG time.

2-3.3 窒化处理および均質化处理

結晶化处理を施した試料のうち、最も酸素含有量が少なかった MG 処理時間が 72 ks の試料について、 N_2 ガスフロー中、723 K での窒化处理を行った時の窒素含有量の変化を Fig.5 に示す。窒化時間の増加にしたがって窒素含有量が増加していく様子が分かる。129.6 ks の窒化处理を施した試料では約 33500 ppm の窒素量となっている。また、各試料中の酸素含有量を測定した結果、各試料においてその値はほぼ 8000~8200 ppm という値となり、9000 ppm よりも低い値であった。これらの窒化物の X 線回折の結果を Fig.6 に示す。Fig.3 の結晶化处理後の状態と比較して、窒素の固溶にともないピークが若干低角度側へシフトしている以外は大きな変化はみられなかった。また、各試料において α -Fe のピークはほとんど見られず、このことは上記の酸素分析の結果とよく一致している。

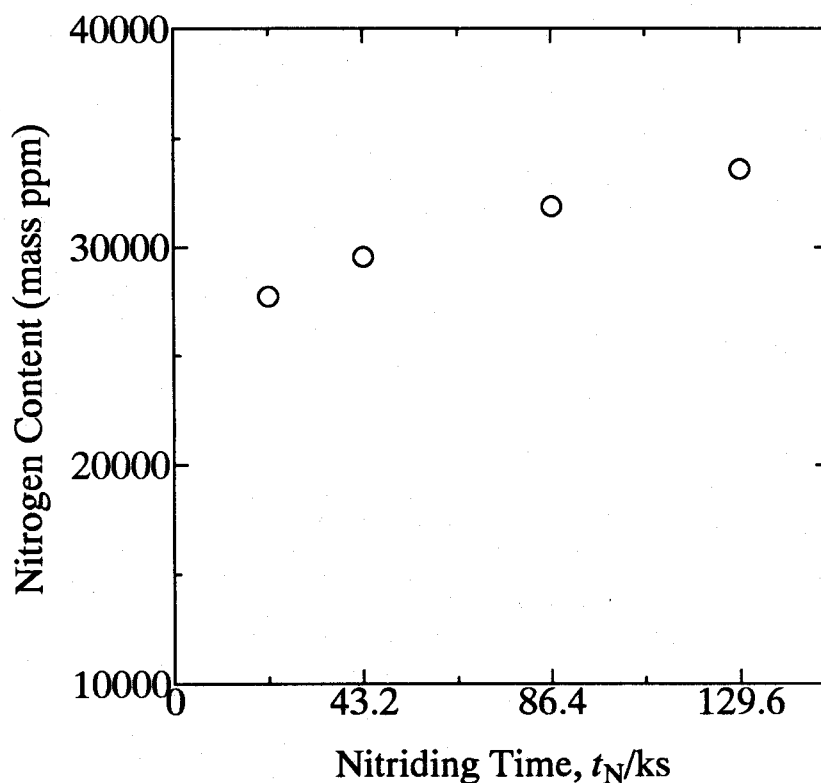


Fig.5 Nitrogen content of powders nitrided at 723 K in N_2 after MG (72 ks) and crystallization (1023 K, 1.8 ks) plotted against nitriding time.

Fig.7 には、これらの窒化試料の減磁曲線を示す。窒化処理時間が長いほど、すなわち窒素含有量が増加していくほど保磁力が大きくなっていく様子が分かる。これらの試料の中では、129.6 ks 窒化処理を施した試料において最も高い保磁力が得られ、その値は $1.90 \text{ MA} \cdot \text{m}^{-1}$ であった。

このように窒素を吸収することにより保磁力が向上することが確かめられた。そこで試料中の窒素の吸収を粉末中心部まで十分に進行させ、固溶をより均一にすることができれば、磁気特性をさらに向上させることが期待できる。よって次にこれらの窒化処理を施した各試料に対し、窒素の固溶を均一にすることを目的として、623 K で 7.2 ks の均質化処理を行うことにした。Fig.8 に示すように、まず窒化時間が 21.6 ks, 43.2 ks, 86.4 ks までの各試料に対して Ar ガスフロー中での均質化処理を施したところ、均質化処理前の状態に比べて窒素含有量が減少することが確認された。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ は窒素を吸収することにより

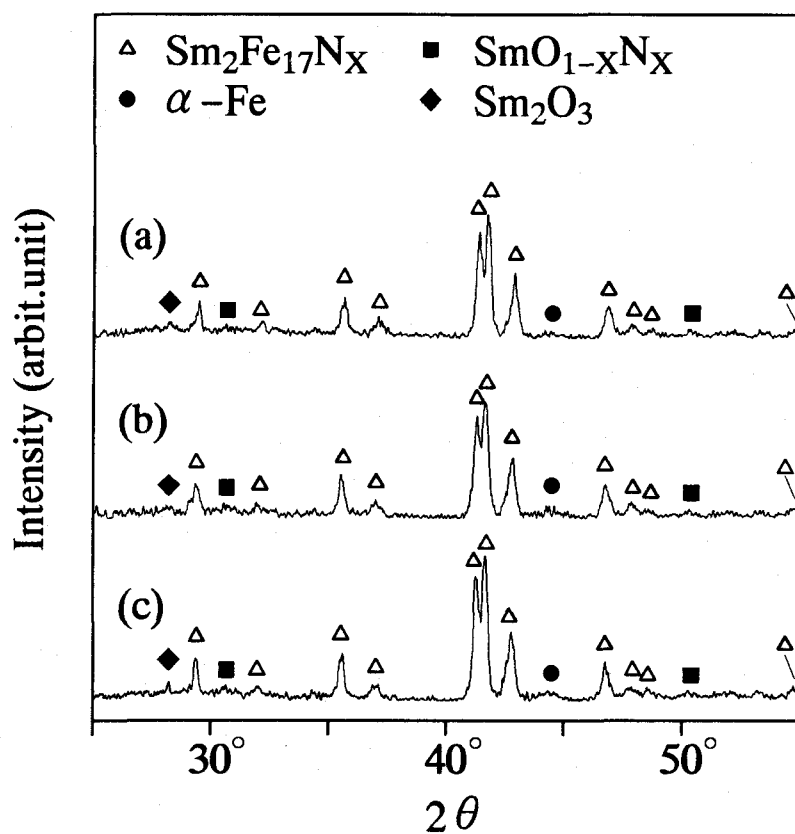


Fig.6 X-ray diffraction patterns of powders nitrided at 723 K in N_2 for (a) 43.2 ks, (b) 86.4 ks and (c) 129.6 ks after MG (72 ks) and crystallization (1023 K, 1.8 ks).

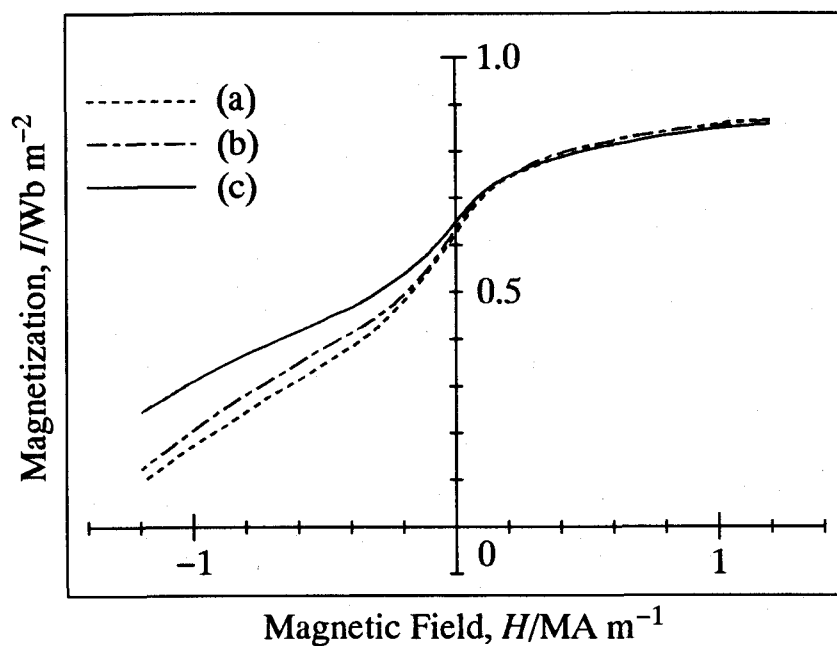


Fig.7 Demagnetization curves of powders nitrided at 723 K in N_2 (a) for 43.2 ks, (b) 86.4 ks and (c) 129.6 ks after MG (72 ks) and crystallization (1023 K, 1.8 ks).

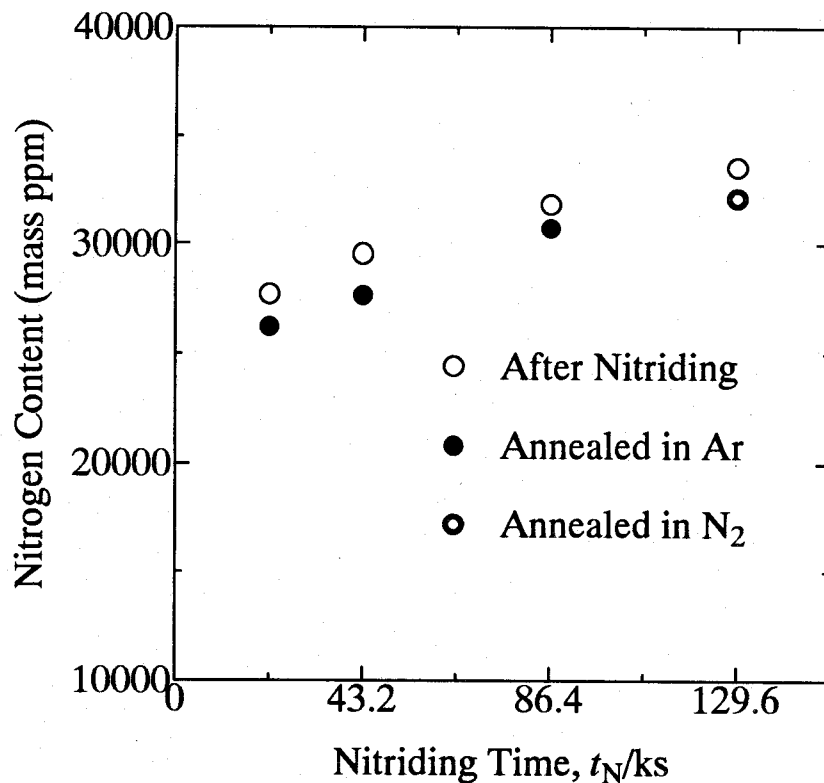


Fig.8 Nitrogen content of powders nitrided at 723 K in N₂ and annealed at 623 K for 7.2 ks in Ar or N₂ after nitriding treatment (MG: 72 ks and crystallization: 1023 K, 1.8 ks) plotted against nitriding time.

ハード磁性材料としての特性を発揮する。また Fig.7 の結果からも、窒素量が減少することによって磁気特性が低下することが考えられる。そこで 129.6 ks 窒化処理を施した試料に対しては、窒素量の減少を抑制し、窒化相の窒素の不足を補うため、雰囲気を N₂ ガスに変更して同様の熱処理を行った。しかしこの場合でも Fig.8 に示されるように窒素含有量が低下することが確認された。これらの Ar あるいは N₂ 中での熱処理を加えた試料に対し、X 線回折実験を行ったところ、窒化処理後の状態と比べてパターンには特に変化はみられなかった。また、これらの試料には α -Fe のピークはほとんど観察されなかった。酸素分析の結果、これらの試料の酸素含有量は 8500 ppm 以下であり、前節での考察から α -Fe の析出が観察されなかったことはこの酸素分析の結果によく対応している。

これらの均質化処理後の各試料に対する減磁曲線を Fig.9 に示す。均質化処

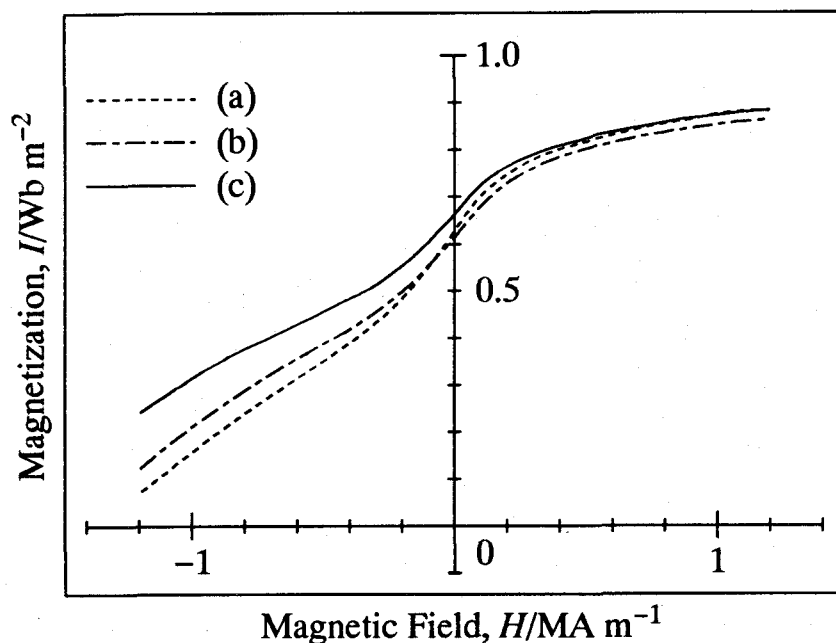


Fig.9 Demagnetization curves of powders nitrided at 723 K in N_2 and annealed at 623 K for 7.2 ks after nitriding treatment (MG: 72ks and crystallization: 1023 K, 1.8 ks), (a) nitrided for 43.2 ks and annealed in Ar, (b) nitrided for 86.4 ks and annealed in Ar, (c) nitrided for 129.6 ks and annealed in N_2 .

理後の試料における保磁力は Fig.7 における窒化処理後の値に対してほぼ同じかわずかに低下している。これは均質化処理によって窒素含有量が減少したためと考えられる。

以上の結果はすべて MG 時間が 72 ks の試料についてのものであった。次に 108 ks MG 処理を施した試料について、上述の中で最も高い保磁力が得られた 129.6 ks 窒化処理という条件をあてはめて試料の作製を行ったときの窒素含有量を Fig.10 に示す。ここでは上述の MG 時間が 72 ks の試料の窒素含有量も比較のため示している。72ks MG 処理の試料に対して 108 ks MG 処理の試料は、同じ窒化時間でも窒素の固溶量が大きい。これは MG 時間が長い分、結晶粒がより微細であることが窒素の吸収を助ける役割を果たしているものと思われる。さらに Ar 中での均質化処理を行うと、72 ks MG 処理の試料の時と同様に窒素含有量の低下がみられた。そこで雰囲気を N_2 ガスに切り替えて同様の熱処理を施したところ、Ar 中均質化処理の場合ほどではないがそれでもやはり

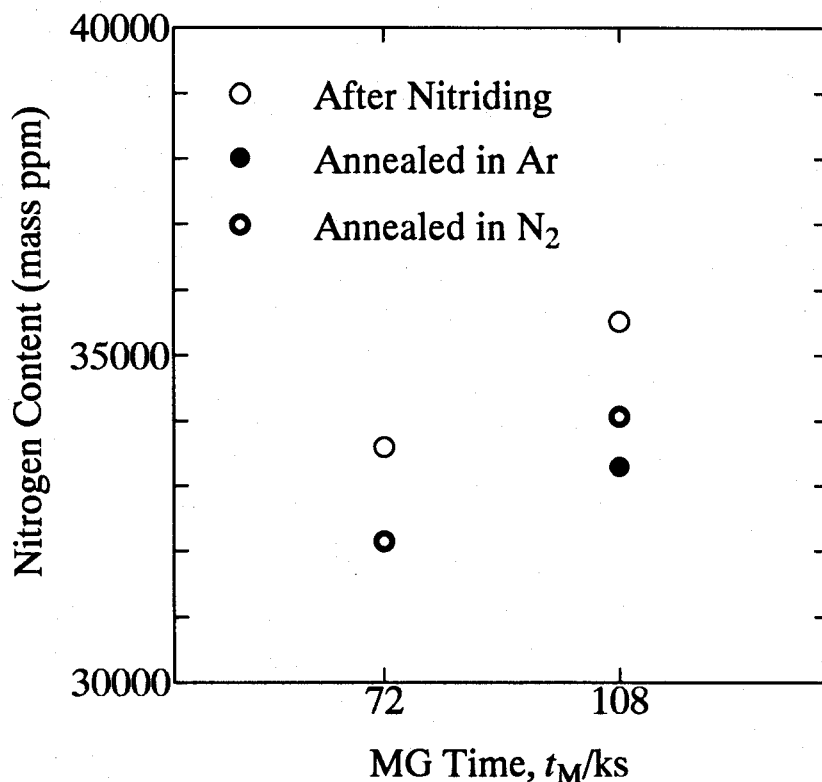


Fig.10 Nitrogen content of powders nitrided at 723 K for 129.6 ks in N₂ and annealed at 623 K for 7.2 ks in Ar or N₂ after nitriding treatment (MG: 72 ks or 108 ks and crystallization: 1023 K, 1.8 ks) plotted against MG time.

窒素含有量の減少が確認された。試料中に含有される窒素量は、雰囲気中の窒素圧力および温度により変化し、圧力および温度が高いほど増加すると考えられる。今回、均質化処理の温度を窒化処理温度の 723 K よりも 100 K 低い 623 K としたことが、窒素含有量低下の原因となっていることが考えられる。

Fig.11 には 108 ks MG 処理の各試料に対する減磁曲線を示す。108 ks MG 処理を施した試料の中で保磁力が最も高かったのは窒化処理後 N₂ 中での均質化処理を施した試料で、その減磁曲線から保磁力を求めると $2.24 \text{ MA} \cdot \text{m}^{-1}$ という値が得られた。この値は MA 法を用いた Schnitzke ら⁽⁵⁾の結果にかなり近いものとなっている。窒化処理後、均質化処理を施していない試料と比較して、N₂ 中均質化処理を施した試料の保磁力は、窒素含有量が減少しているにもかかわらずその値が向上している。しかしながら Fig.10 から分かるようにこの均質化処理後の窒素量は、72 ks MG の試料において最高の保磁力を示した窒化処

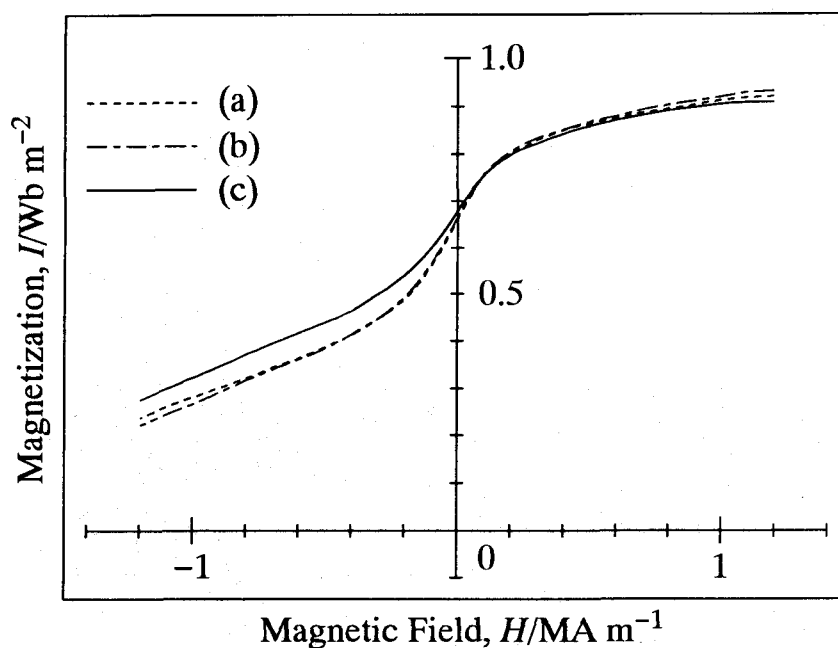


Fig.11 Demagnetization curves of powders, (a) nitrided at 723 K for 129.6 ks in N₂, and annealed (b) in Ar and (c) in N₂ at 623 K for 7.2 ks after nitriding treatment (MG: 108 ks and crystallization: 1023K, 1.8 ks).

理後の試料の窒素量に近い値となっている。このことから磁気特性に対しては、34000 ppm 程度の窒素含有量が最適であるものと考えることができる。以上のように、試料の磁気特性は窒素の吸収量に大きく依存している。従って窒化時間を変化させることで窒素含有量を 34000 ppm 程度にコントロールすることにより、特に均質化処理を必要とすることなく、今回得られたのと同様の高い磁気特性を得ることができるものと考えられる。また、これらの最適と思われる窒素含有量から、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ における x の値を計算するとおよそ $x=3.1$ となり、このことは $x=3$ という窒素量において最も好特性が得られた Iriyama ら⁽⁹⁾ の結果にほぼ一致している。一方、これら各試料に対する減磁曲線については、第一象限から第二象限にわたる領域において磁化の落ち込みが見られ、その角形性がやや不十分となり、この点についてさらに改善していくことが必要である。

MG 72 ks, 108 ks の試料についてそれぞれ最高の保磁力を示した粉末の TEM 写真を Fig.12 に示す。MG 処理後の約 20 nm 以下であった粒子径と比較し、それぞれ結晶化処理、窒化処理などの熱処理を経て、結晶粒径が粗大化し

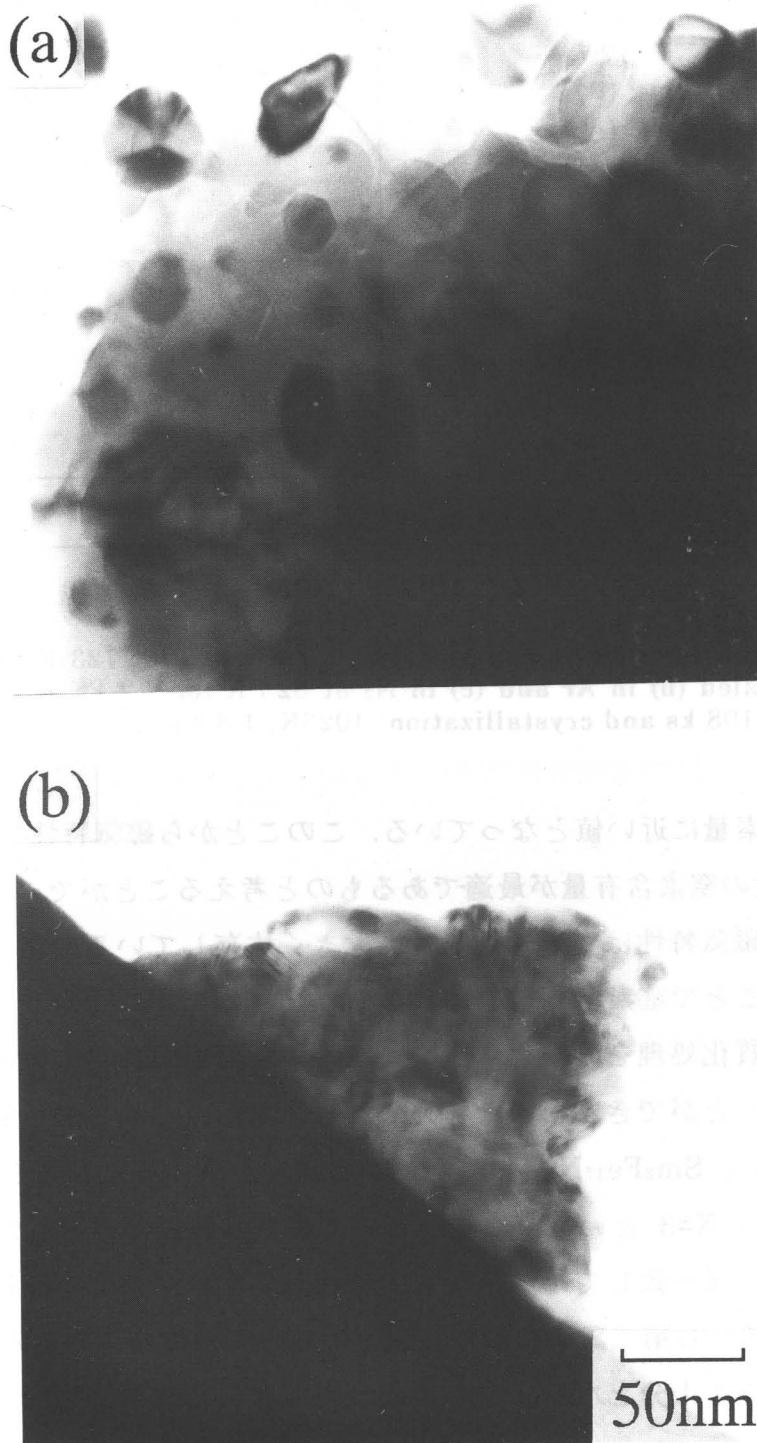


Fig.12 TEM photographs of powders, (a) MG for 72 ks, crystallized at 1023 K for 1.8 ks and nitrided at 723 K for 129.6 ks in N_2 , and (b) MG for 108ks, crystallized at 1023 K for 1.8 ks, nitrided at 723 K for 129.6 ks in N_2 and annealed at 623 K for 7.2 ks in N_2 .

ている様子が分かる．しかし大きいものでも 50 nm よりは微細で，どちらも単磁区粒子径よりはるかに微細な粒径を保っていることが確認できる．また，MG 処理時間の長い 108 ks の試料 (b) の方が，72 ks MG 処理の試料 (a) に対し粒径がより微細且つ均一であり，双方試料間で差異が認められる．このようなこともまた，保磁力に差を生じる原因となっていることが考えられる．

本実験で作製した試料の格子定数を求めたところ，最も良好な磁気特性が得られた Fig.12 (b) の試料において $a = 0.868$ nm および $c = 1.262$ nm が得られた．窒化処理前の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相の格子定数は $a = 0.859$ nm, $c = 1.262$ nm であるので，結晶格子間への窒素原子の侵入にともない格子が膨張していることが分かる． $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物の格子定数は Capehart ら⁽¹⁰⁾ および Yang ら⁽¹¹⁾ などによって報告されている．これらの格子定数は各報告によりばらつきがあるが，ほぼ $a = 0.873$ nm および $b = 1.264$ nm 前後である．本実験で得られた上記の格子定数はこれに近い値が得られており，このことから目的の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 窒化相の形成は行われているものと判断できる．

磁気特性に影響を及ぼす要因としては，窒素の固容量はもちろん酸素含有量やそれに関する α -Fe の析出などが挙げられるが，それ以外にも様々な要因が

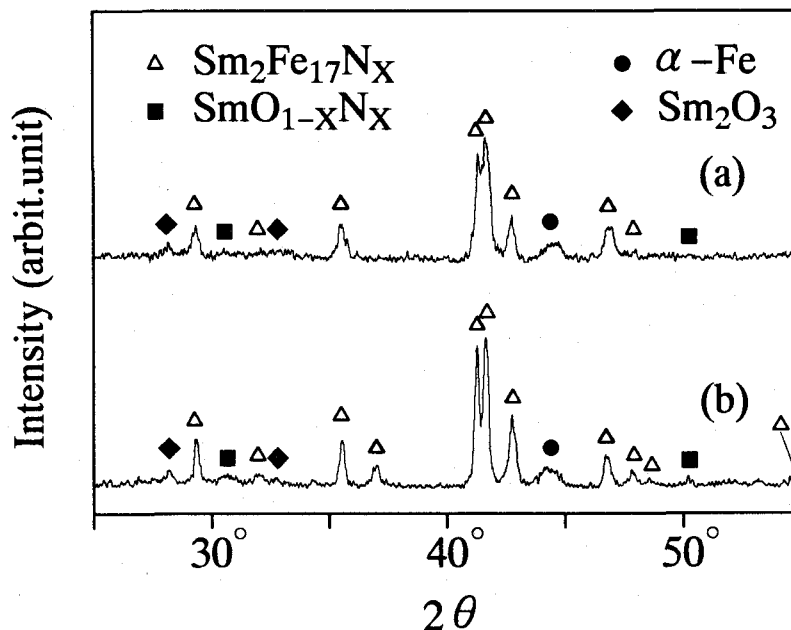


Fig.13 X-ray diffraction patterns of powders, (a) MG for 108 ks, crystallized at 1023 K for 1.8 ks, nitrided at 723 K for 129.6 ks in N_2 and annealed at 623 K for 7.2 ks in N_2 , and (b) MG for 72 ks, crystallized at 1023 K for 1.8 ks, nitrided at 723 K for 172.8 ks in N_2 and annealed at 623 K for 7.2 ks in N_2 .

考えられる。このことについて今回最高の保磁力が得られた 108 ks MG 処理－結晶化処理－129.6 ks 窒化処理－N₂ 中均質化処理により得られた試料と 72 ks MG 処理－結晶化処理－172.8 ks 窒化処理－N₂ 中均質化処理という条件において作製された試料について比較をしてみる。これらの試料は窒素含有量がどちらも共に約 34000 ppm, 酸素含有量もそれぞれ約 11000 ppm, 約 12000 ppm という値でどちらも 9000 ppm を超えており, α -Fe の析出についても, Fig.13 に示すように, どちらもわずかながら析出している。しかしながら保磁力の値については前者が上述のように約 $2.24 \text{ MA}\cdot\text{m}^{-1}$ であるのに対し, 後者は約 $1.15 \text{ MA}\cdot\text{m}^{-1}$ という低い値であった。このような結果となる要因について TEM 観察による検討を行ったところ, Fig.14 に示されるように (a) の試料は粉末が微細で比較的均一となっているのに対し, (b) の試料はどの粒子も単磁区粒子径よりは微細であるが, その中でも 100 nm 位に粗大になった粒子や細かい粒子などが混在しており, 粒径のばらつきが大きいことが認められた。このように磁気特性は窒素量や酸素量, α -Fe の析出などのほか, 単磁区粒子径以下の微細な結晶粒が得られていてもなお, その粒径のばらつきにより影響を受けることが確かめられた。

(a)



(b)



Fig.14 TEM photographs of powders, (a) MG for 108 ks, crystallized at 1023 K for 1.8 ks, nitrified at 723 K for 129.6 ks in N_2 and annealed at 623 K for 7.2 ks in N_2 , and (b) MG for 72 ks, crystallized at 1023 K for 1.8 ks, nitrified at 723 K for 172.8 ks in N_2 and annealed at 623 K for 7.2 ks in N_2 .

2-4. 第2章のまとめ

MG 法による $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁性体粉末の作製を試み、その熱処理条件、結晶粒径、 α -Fe の析出など、磁気特性に影響を及ぼす諸因子について検討を行った。本実験により得られた結果を要約すると次のようになる。

- (1) MG 処理を施すことにより粉末粒子径は 20 nm 以下になる。すなわち単磁区粒子限界サイズよりもはるかに微細にすることが可能である。また MG 処理時間が長いものほどより均一に微細となることが確かめられた。
- (2) 試料中の酸素量が多くなると、酸化によって Sm が失われ、 α -Fe の析出を引き起こす。 α -Fe は軟磁性相であり試料の磁気特性に悪影響を及ぼすためこの α -Fe の析出はできる限り抑える必要があるが、そのためには $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ 組成の試料では試料中の酸素含有量を少なくとも 9000 ppm 以下に抑える必要があることが明らかとなった。
- (3) 結晶粒径は、MG 処理後の非常に微細な状態から、結晶化処理や窒化処理を施すことにより粗大化することが確かめられた。しかしこの場合でも結晶粒径は 50 nm 以下となっており、単磁区粒子径よりはるかに微細な構造を保っていることが確認された。
- (4) 磁気特性に関しては、108 ks MG 処理－結晶化処理－129.6 ks 窒化処理－ N_2 中均質化処理により作製された試料において、最大の保磁力 $2.24 \text{ MA}\cdot\text{m}^{-1}$ が得られた。
- (5) 試料中の窒素の固溶量や酸素含有量、またそれに関する α -Fe の析出の程度が同様であっても、磁気特性はさらに粒径のばらつきなどによって敏感に影響されることが明らかとなった。

第2章の参考文献

- (1) L.Schultz, K.Schnitzke, J.Wecker, M.Katter and C.Kuhrt : J. Appl. Phys., 70 (1991), 6339.
- (2) 梅本 実, 五日市 剛, 岡根 功, 水野保敏, 清宮照夫, 松井一雄: 粉体および粉末冶金, 38 (1991), 957.
- (3) Liu Wei, Wang Qun, X.K.Sun, Zhao Xin-Guo, Zhao Tong, Zhang Zhi-dong and Y.C.Chuang : J. Magn. Magn. Mat., 131 (1994), 413.
- (4) T.Alonso, H.Yang, Y.Liu and P.G.McCormick : Appl. Phys. Lett., 60 (1992), 833.
- (5) K.Schnitzke, L.Schultz, J.Wecker and M.Katter : Appl. Phys. Lett., 57 (1990), 2853.
- (6) T.Mukai and T.Fujimoto : J. Magn. Magn. Mat., 103 (1992), 165.
- (7) P.A.I.Smith and P.G.McCormick : Scripta Metall., 26 (1992), 485.
- (8) P.G.McCormick, R.Street, J.Ding, Yinong Liu and P.A.I.Smith: 12th Int. Workshop on RE Magnets & their Applications, Canberra, (1992), 392.
- (9) T.Iriyama, K.Kobayashi, N.Imaoka, T.Fukuda, H.Kato and Y.Nakagawa : IEEE Trans. Magn., 28 (1992), 2326.
- (10) T.W.Capehart, R.K.Mishra and F.E.Pinkerton : Appl. Phys. Lett., 58 (1991), 1395.
- (11) Ying-Chang Yang, Xiao-Dong Zhang, Liu Yang and Sen-Lin Ge : J. Less-Common Met., 170 (1991), 37.

第3章 真空中結晶化处理による $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粉末の磁気特性の改善

3-1. 緒言

第2章では、微細結晶粒を作製するのに有効な MG 法を用いて $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 微細結晶粉末の作製を試みた。MG 処理により得られた α -Fe と Sm-Fe アモルファスとの混合相を結晶化处理，続いて N_2 ガス中で窒化处理することによって得られた $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 微粉末は最高で約 $2.24 \text{ MA}\cdot\text{m}^{-1}$ という高い保磁力を示した。しかしこれらの試料は，減磁曲線の角形性が不十分であり，試料が酸化されることにより α -Fe が析出し，磁気特性に悪影響を及ぼすなど，改善すべき課題が多く残されていた。一般に，MA・MG 法を用いて試料を作製する場合， α -Fe が析出することおよび減磁曲線の角形性が劣ることが問題となっている^{(1) - (3)}。第1章でも述べたように微細結晶粒を得る方法として利用されている超急冷法では， α -Fe の析出を抑えることが困難で，これにより減磁曲線の角形性が劣化する上，得られる保磁力も低い^{(4), (5)}。また HDDR 法では α -Fe の析出は少ないものの，得られる結晶粒径が $100\sim 300 \text{ nm}$ あるいは $200\sim 500 \text{ nm}$ で，MA・MG 法や超急冷法に比べて大きくなり，高い保磁力を得られない^{(6) - (8)}。したがって，優れた保磁力が得られる MA・MG 法を用いた試料の作製において α -Fe の析出を抑え，減磁曲線の角形性を改善することは非常に重要な課題であると考えられる。

以上のことから，本章では α -Fe の析出の抑制および減磁曲線の角形性の改善を主目的として試料作製プロセスの改善を試みた。前章では，MG 処理後の結晶化处理は Ar 雰囲気中で行っていた。そこで今回の実験では結晶化处理を真空中で行うことにより，試料中の酸素含有量を低減させ，それにともなう α -Fe の析出を抑制し，さらに酸化物などの不純物の生成を抑えることにより，磁気特性の向上，特に減磁曲線の角形性の改善に対して有効かどうか検討した。さらに従来は，酸化による Sm のロスを考慮して原料粉末組成として，化学量論組成である $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ よりも Sm の過剰な組成 $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ を用いていた。真空中での結晶化处理により酸素含有量の低減が期待できることから，より化学量

論組成に近い組成の原料粉末を使用して同様の実験を行い、磁気特性の向上に及ぼす組成の影響についても検討した。

3-2. 実験方法

原料粉末は第2章と同様の方法で作製した $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ 組成の合金粉末を用いた。MG 処理も第2章と同様の方法により、振動型のボールミルを用いて 72 ks~144 ks 行った。MG 処理した粉末を、炉内にセットし、 1.33×10^{-3} Pa まで真空排気した後そのまま真空に引きながら 1023 K で 1.8 ks 結晶化処理を行った。結晶化処理した後の粉末について、710 kPa の N_2 ガス中、723 K で 14.4 ks 窒化処理を行った。また、組成 $\text{Sm}_{2.3}\text{Fe}_{17}$ の原料粉末についても、上記と同様の方法により窒化物試料を作製した。これらの粉末試料について、窒素および酸素含有量の分析、X 線回折、磁気測定、および透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を第2章と同様の方法で行った。

3-3. 結果および考察

3-3.1 真空中結晶化処理

前章と同様の方法で作製された 72 ks, 108 ks, 144 ks MG 処理粉末 (X 線回折パターン、粒子径は第2章の Fig.1 および Fig.2 をそれぞれ参照) に対し、1023 K で 1.8 ks、真空中で結晶化処理を行った。Fig.1 は、これらの試料の X 線回折パターンを示す。いずれの試料も第2章の Ar 中での結晶化処理と同様、 α -Fe と Sm-Fe アモルファスとの混合状態から $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 結晶相になっていることが分かる。また α -Fe 相のピークは Ar 中結晶化処理の場合と比較して小さい。

結晶化処理したこれらの試料を、710 kPa の N_2 ガス中で 723 K, 14.4 ks 窒化処理した。窒素分析の結果、各試料中に含有される窒素量は約 33500 ppm の一定値を示し、前章で述べた、磁気特性に対して最適の窒素含有量と考えられる 34000 ppm にほぼ近い値であった。Fig.2 は、窒化処理した試料を着磁し、VSM により測定した減磁曲線を示す。72 ks MG の試料 (a) に比べ、108 ks

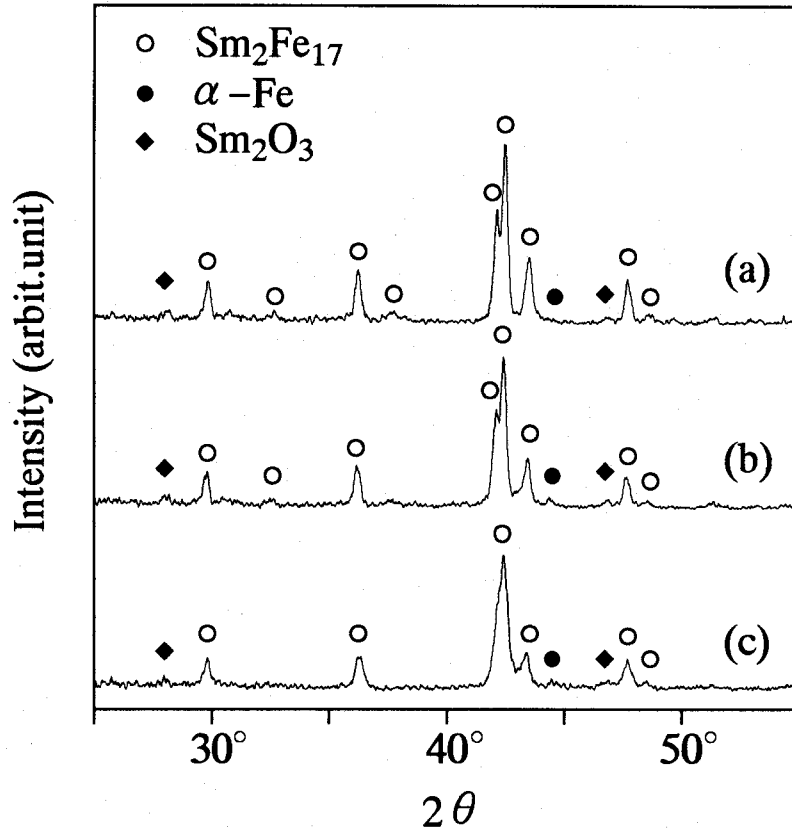


Fig.1 X-ray diffraction patterns of $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ powders after crystallization heat treatment at 1023 K for 1.8 ks in vacuum. (The MG time is (a) 72 ks, (b) 108 ks and (c) 144 ks.)

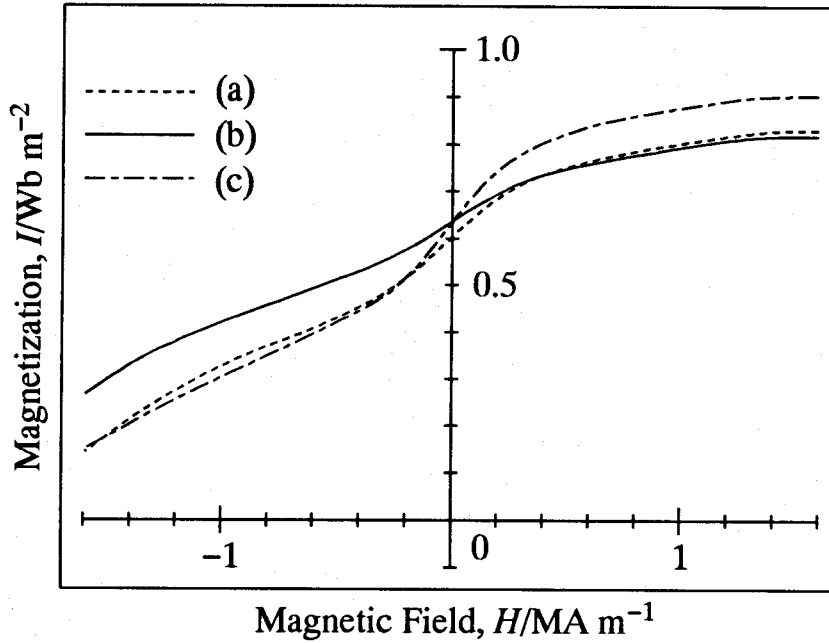


Fig.2 Demagnetization curves of $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ powders nitrided at 723 K in N_2 for 14.4 ks after MG (a) for 72 ks, (b) for 108 ks and (c) for 144 ks and crystallization at 1023 K for 1.8 ks in vacuum.

MG の試料 (b) の保磁力が高い値となっている．これは MG 処理時間が長いほど，結晶粒径がより微細で均一になることに起因すると考えられる．また，MG 144 ks の試料 (c) は，108 ks MG の試料 (b) に比べてさらに結晶粒径が微細で均一になるので，保磁力がより高くなると期待された．しかし Fig.2 に示すように 108 ks MG の試料 (b) に比べ，保磁力が低く，また減磁曲線の角形性もこれら 3 種類の試料中最も悪くなった．最も微細で均一な結晶粒径を持つ試料の磁気特性が劣化する原因について，不純物相の存在との関連を調べるため，各試料につき，X 線回折実験を行った．Fig.3 に示すように，144 ks MG の試料 (c) では， α -Fe のピークが存在する．これに対して 72 ks MG の試料 (a) および 108 ks MG 処理の試料 (b) では α -Fe の析出はほとんど見られない．このことから，144 ks MG の試料の減磁曲線における角形性の劣化および保磁力の低下は， α -Fe の析出が原因であると推測される．また，この試

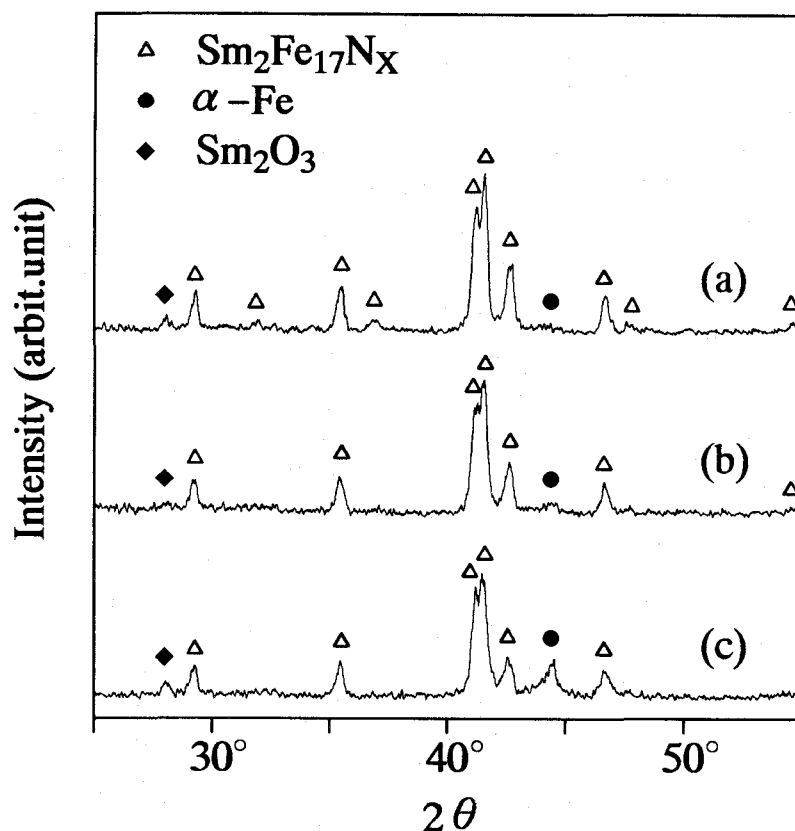


Fig.3 X-ray diffraction patterns of $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ powders nitrided at 723 K in N_2 for 14.4 ks after MG (a) for 72 ks, (b) for 108 ks and (c) for 144 ks and crystallization (at 1023 K for 1.8 ks in vacuum).

料の第一象限の磁化が、他の試料より高いことも、析出した α -Feの磁化が現れているためと考えられる。したがって、144 ks MGの試料において、 α -Feの析出が抑制できれば、3種類の中で最も優れた角形性と高い保磁力が得られることが期待される。

磁気特性を劣化させる α -Feの析出と関連して、各試料の酸素含有量を分析した結果をFig.4に示す（□印はMG処理後、○印は結晶化処理後、△印は窒化処理後の酸素含有量である）。この図はMG時間が増加するにしたがい、酸素含有量が増加し、また熱処理（結晶化処理、窒化処理）を施すことにより、さらに酸素量が増えることを示している。 $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ 組成を原料粉末として用いた場合、Smが優先的に酸化されると仮定すると、金属相の組成 $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ が化学量論組成 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ に移行するのに必要な酸素量は約9000 ppmであることを第2章で計算した。これ以上に試料が酸化されると、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ よりSmが不足するため、 α -Feが析出することになるが、Fig.4に示すように144 ks MG

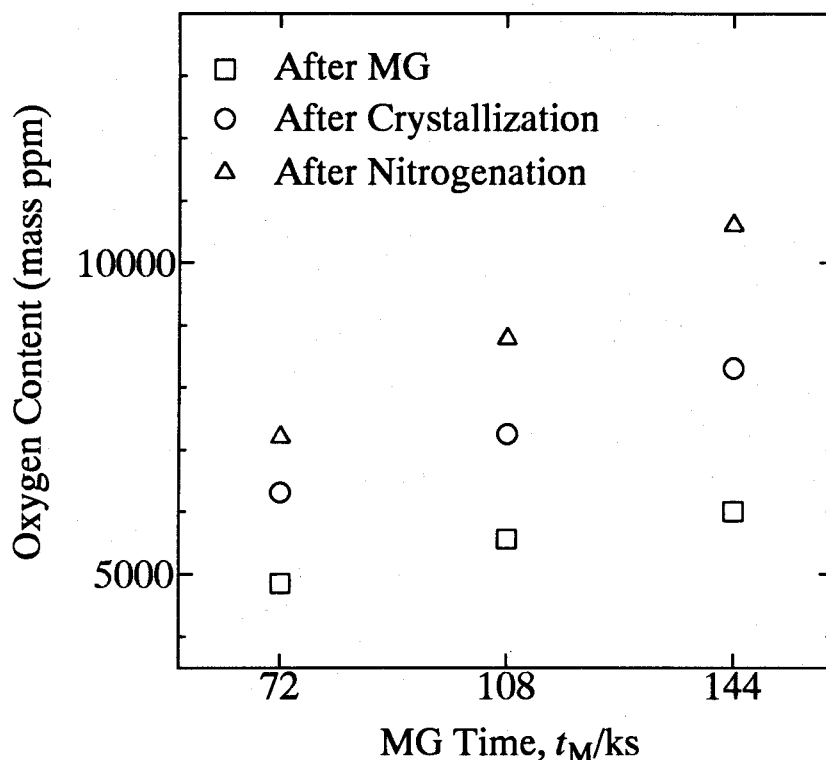


Fig.4 Oxygen content against MG time of $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ powders after MG, crystallization heat treatment at 1023 K for 1.8 ks in vacuum and nitriding at 723 K in N_2 for 14.4 ks.

処理粉末を窒化処理した試料では、酸素含有量が 10000 ppm を超えることが分かる。これ以外の試料では酸素含有量は 9000 ppm 以下であり、これらの酸素分析結果は Fig.1 および Fig.3 の X 線回折パターンに観察される α -Fe の析出の有無によく対応している。以上のことから、試料の酸化を抑制することが、磁気特性の改良に不可欠であることが明らかとなった。Fig.5 には、最良の磁気特性を示した 108 ks MG 処理後に真空中結晶化处理して作製した試料 (a) と、108 ks MG 処理後、従来のように Ar 雰囲気中で結晶化处理して作製した試料 (b) の減磁曲線を対比させて示した。試料 (b) は酸素含有量が約 11000 ppm (9000 ppm 以上) であり、 α -Fe が析出している試料である。一方試料 (a) は、酸素含有量が 9000 ppm 以下であり、 α -Fe の析出もほとんど認められない試料である（ここで窒素含有量は (a) が 33500 ppm, (b) が 34000 ppm でありほぼ同じである）。Fig.5 から明らかなように、試料 (b) においては析出した α -Fe による高い磁化が第一象限で観察され、また角形性が著しく劣化している。これに対し試料 (b) は角形性が改善されていることが分かる。また、真空中で結晶化处理を行う際、炉内の真空度が一時的に悪くなること、

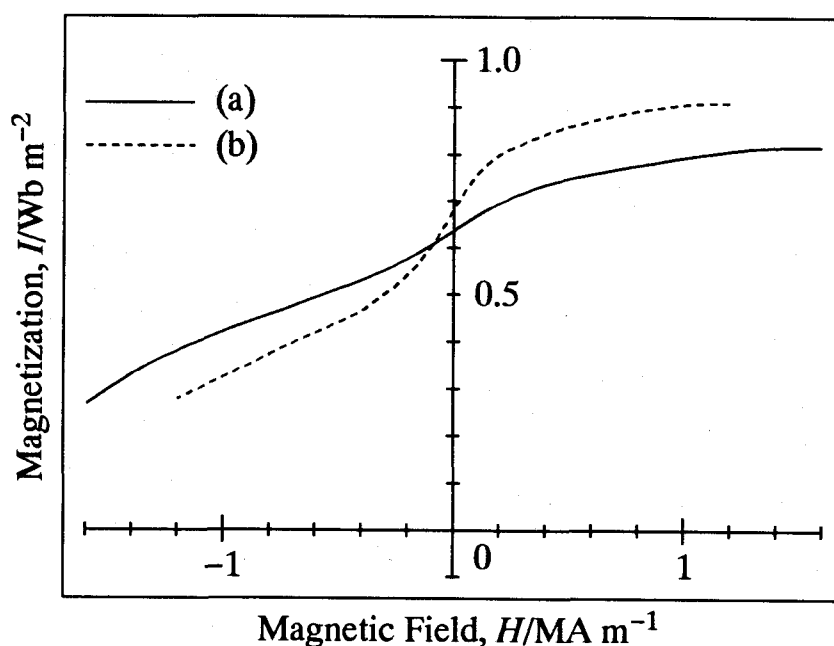


Fig.5 Demagnetization curves of nitrided $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ powders, (a) MG for 108 ks, crystallized at 1023 K for 1.8 ks in vacuum and (b) MG for 108 ks and crystallized at 1023 K for 1.8 ks in Ar.

すなわち炉内残留ガスおよび粉末試料に吸着していた不純物ガスが除去されることを確認した。このように，酸化の低減が可能な真空中結晶化処理が，減磁曲線の角形性の向上に対し，非常に有効なプロセスであることが明らかとなった。

3-3.2 原料組成の影響

これまでは，試料が酸化されることにより金属相の Sm が失われ，これが α -Fe の析出を引き起こし磁気特性が劣化することを考慮に入れ，原料粉末には化学量論組成である $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ よりも Sm 量の多い $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ という組成を用いてきた。Sm を多くすることは， α -Fe の析出を抑制するのに効果的である一方，Sm 酸化物，Sm 窒化物や SmFe_3 窒化物などの磁性不純物を試料中に混在させることになり，これらの不純物が磁気特性に悪影響を及ぼすことが考えられる。

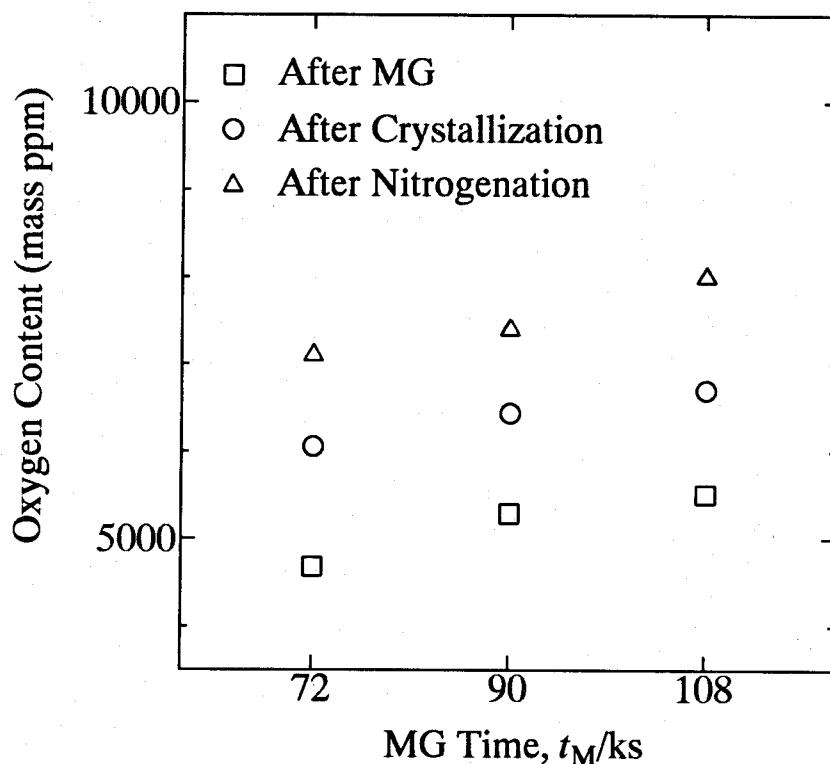


Fig.6 Oxygen content against MG time of $\text{Sm}_{2.3}\text{Fe}_{17}$ powders after MG, crystallization heat treatment at 1023 K for 1.8 ks in vacuum and nitriding at 723 K in N_2 for 14.4 ks.

したがって α -Fe の析出を抑えながら，できる限り化学量論組成に近い組成の原料粉末を選択することが磁気特性向上には必要となる．今回結晶化処理を真空中で行うことにより，従来法に比較して試料の酸化を低減できることが確認された．そこで， $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ よりも化学量論組成に近い組成となる $\text{Sm}_{2.3}\text{Fe}_{17}$ の原料粉末を用いて試料を作製し，磁気特性が向上されるかどうか検討した．

Fig.6 は， $\text{Sm}_{2.3}\text{Fe}_{17}$ 組成の原料粉末を用い，72 ks～108 ks の MG 処理後，真空中結晶化処理および窒化処理を施した試料の酸素含有量を示す．窒化処理した試料（ Δ 印）の酸素含有量は，72 ks MG 処理試料において約 7000 ppm で，MG 処理時間が長くなるのにもとない増加する．Sm が優先的に酸化すると仮定し， $\text{Sm}_{2.3}\text{Fe}_{17}$ が $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ に組成移行するのに必要な酸素量を計算すると，約 5500 ppm となる．したがって，これらの窒化処理後の試料には α -Fe が析出していることが予想される．Fig.7 には窒化処理後の試料の X 線回折パ

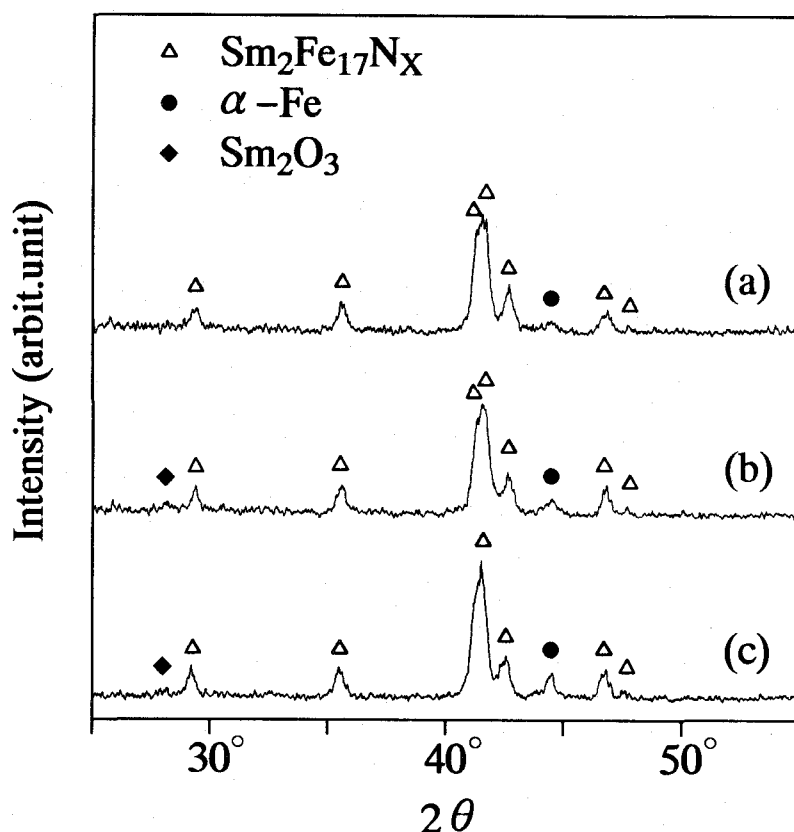


Fig.7 X-ray diffraction patterns of $\text{Sm}_{2.3}\text{Fe}_{17}$ powders nitrided at 723 K in N_2 for 14.4 ks after MG (a) for 72 ks, (b) for 90 ks and (c) for 108 ks and crystallization at 1023 K for 1.8 ks in vacuum.

ターンを示す．酸素含有量が約 7000 ppm であった 72 ks MG の試料 (a) において，わずかではあるが α -Fe の析出が認められる．この α -Fe の存在比は MG 処理時間が長くなるにしたがい増加する．この結果は Fig.6 の酸素分析の結果によく対応している．なお，各試料について，窒素含有量の分析を行った結果，約 33500 ppm とほぼ一定の値を示した．

次にこれらの減磁曲線を Fig.8 に示す．これらの試料の角形性は MG 時間の増加にともない劣化する．この結果は Fig.7 における α -Fe の存在比とよく対応しており，この角形性の劣化は前節と同様， α -Fe の析出に起因していると考えられる．

Fig.9 は， $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ 組成および $\text{Sm}_{2.3}\text{Fe}_{17}$ 組成の原料粉末を用い，72 ks MG 処理を施し作製した試料の減磁曲線を対比させて示した．これらの 2 つの試料の窒素量および酸素量はそれぞれ約 33500 ppm および約 7000 ppm であり，両者に差異は認められなかった．化学量論組成に近い $\text{Sm}_{2.3}\text{Fe}_{17}$ 組成の原料粉末から作製した試料 (a) の方が飽和磁化および残留磁化ともに優れた値を示している． α -Fe による磁化が現れる場合， α -Fe が軟磁性であるために，そ

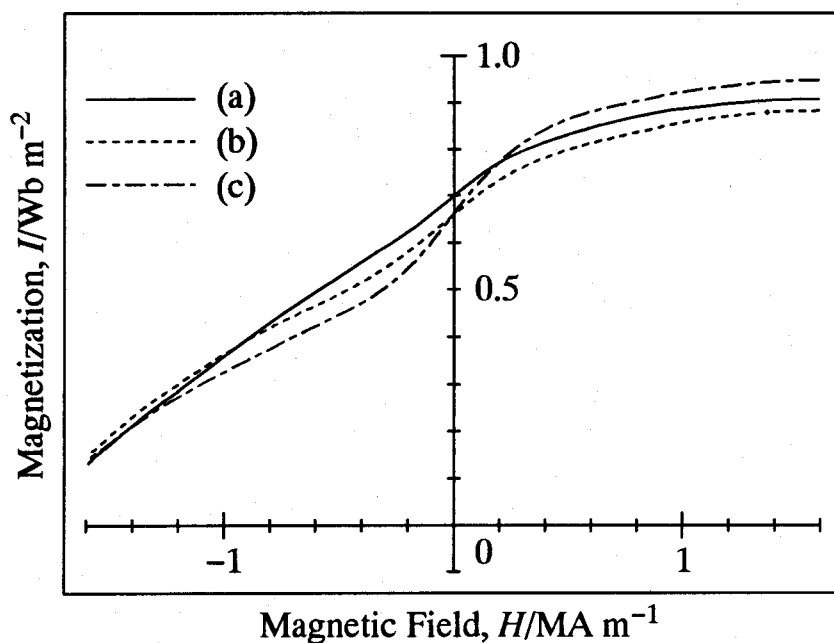


Fig.8 Demagnetization curves of $\text{Sm}_{2.3}\text{Fe}_{17}$ powders nitrided at 723 K in N_2 for 14.4 ks after MG (a) for 72 ks, (b) for 90 ks and (c) for 108 ks and crystallization at 1023 K for 1.8 ks in vacuum.

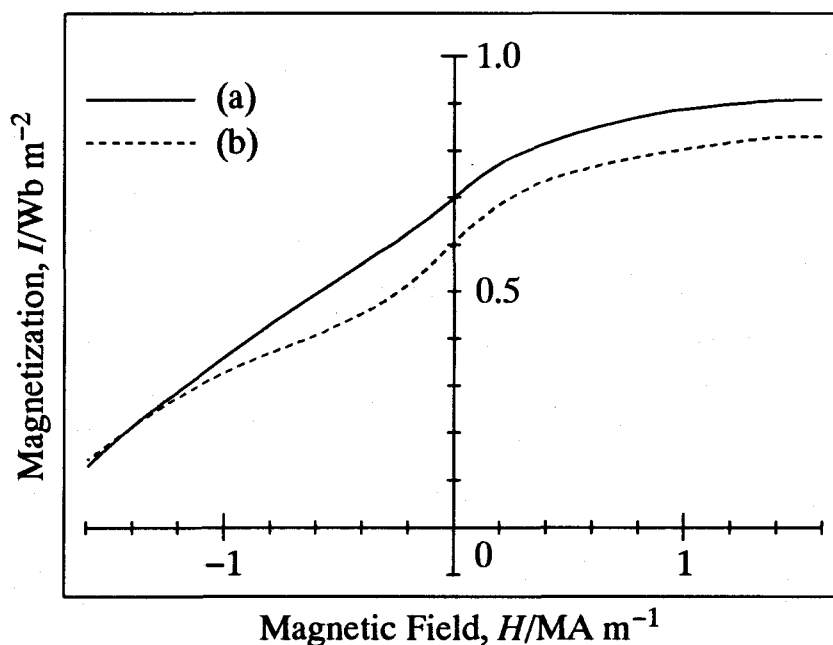


Fig.9 Demagnetization curves of (a) $\text{Sm}_{2.3}\text{Fe}_{17}$ and (b) $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ powders after MG for 72 ks, crystallization at 1023 K for 1.8 ks in vacuum and nitriding at 723 K in N_2 for 14.4 ks.

の磁化の増加は第一象限にのみ現れ、第二象限では消失する。しかし、Fig.9 における第一象限の磁化の増加は第二象限においても保持されている。また Fig.7 から分かるように、試料 (a) の α -Fe の析出が微量である。したがってこの磁化の増加は α -Fe によるものではなく、原料粉末の組成がより化学量論組成に近づくこと、すなわち Sm 窒化物および酸化物や SmFe_3 窒化物などの不純物が減少したことに起因すると考えられる。特に SmFe_3 相は窒素を吸収することによりアモルファス SmFe_3N_x 相となり、この飽和磁化は $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 相の 3 分の 1 程度であるため磁気特性に悪影響を及ぼす⁽⁹⁾ことが報告されている。

Fig.10 には、Fig.9 において磁化の向上が見られた試料、即ち $\text{Sm}_{2.3}\text{Fe}_{17}$ 組成の原料粉末を用い 72 ks MG 処理して作製した試料と、Fig.2 において最も良好な磁気特性が得られた試料 ($\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ 組成の原料を 108 ks MG 処理して作製した試料) の減磁曲線を比較して示した。原料粉末の組成が化学量論組成に近い試料 (a) の方が、飽和磁化および残留磁化が優れており、これは Fig.9 の結果に一致している。しかし保磁力については逆に試料 (b) の方が優れて

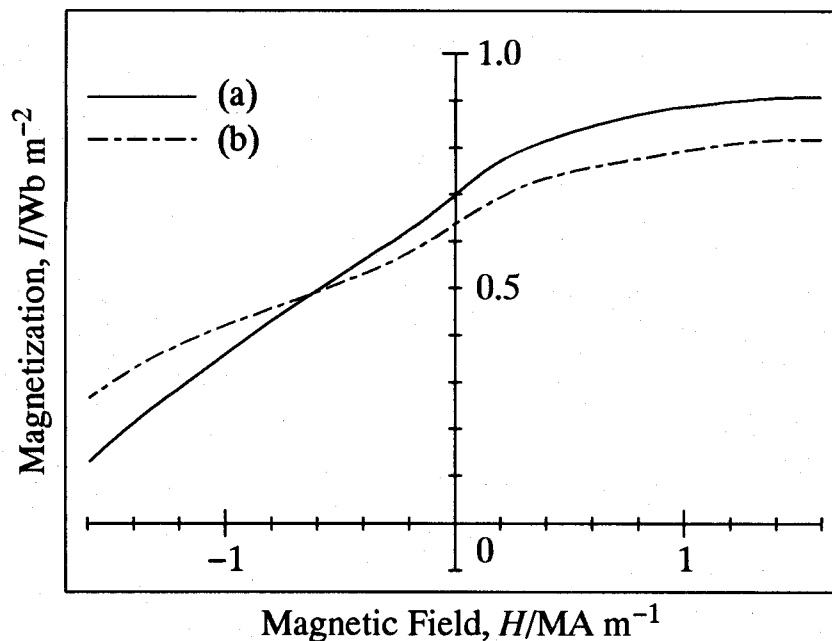


Fig.10 Demagnetization curves of Sm-Fe powders after MG, crystallization at 1023 K for 1.8 ks in vacuum and nitriding at 723 K in N₂ for 14.4 ks. (a) Sm_{2.3}Fe₁₇ powder after MG for 72 ks and (b) Sm_{2.5}Fe₁₇ powder after MG for 108 ks.

いる。試料 (b) は MG 処理時間が 108 ks であり、試料 (a) の 72 ks よりも長い。第 2 章でも述べたように、MG 処理時間が長くなるにしたがい結晶粒径がより均一に微細となる。1~50 μ m の粗大な Sm₂Fe₁₇N₃ 粒子では、微細になるにしたがい保磁力が向上することが明らかにされている⁽¹⁰⁾。今回のような MG による微細な結晶粒であっても、粗大粒子の場合と同様に、より微細となることが保磁力の向上に寄与しているものと考えられる。以上のことから、磁化の向上には原料粉末の組成を化学量論組成に近づけることにより磁性不純物の存在を低減させることが重要であり、保磁力の向上には MG 処理時間を長くし、結晶粒径をより均一に微細にすることが重要であることが確かめられた。

Fig.11 には Sm_{2.3}Fe₁₇ 組成の原料粉末を 72 ks MG 処理し真空中結晶化処理して作製された試料の TEM 写真を示す。結晶粒径はほぼ 20~50 nm であることが確認され、従来の Ar 雰囲気中 MG 処理により作製された粉末の結晶粒径 (第 2 章 Fig.11 参照) と差異は認められない。すなわちこれらの結晶粒径は Sm₂Fe₁₇N_{2.6} の組成における単磁区粒子径約 270 nm⁽¹¹⁾ よりもはるかに微細

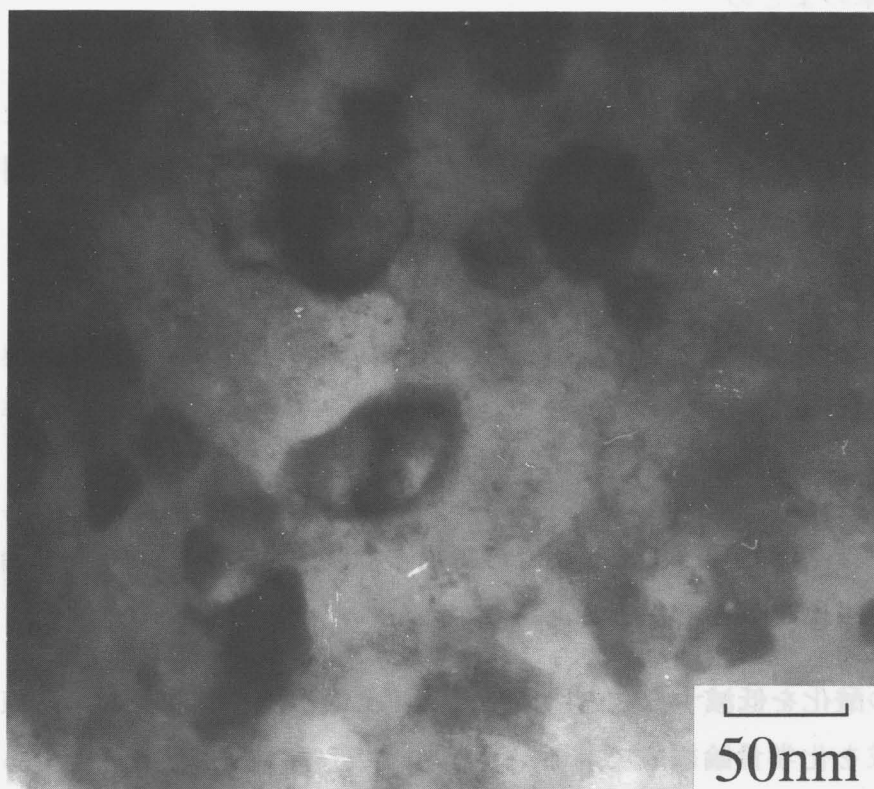


Fig.11 TEM photograph of Sm_{2.3}Fe₁₇ powder nitrided at 723 K in N₂ for 14.4 ks after MG for 72 ks and crystallization at 1023 K for 1.8 ks in vacuum.

である。なお、結晶粒径には若干のばらつきが見られるが、MG 処理時間がより長くなると、さらに微細で均一になっていくことが確認され、保磁力の向上に寄与しているものと考えられる。

以上のことから、磁気特性を向上させるためには、試料の酸化をより一層低く抑えることにより、 α -Fe の析出を発生させることなく、できる限り化学量論組成 Sm₂Fe₁₇ に近い原料粉末を用い、MG 処理時間を長くして結晶粒を微細および均一にすることが重要となる。

3-4. 第3章のまとめ

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁性体粉末を MG 処理後、真空中結晶化处理して作製した。原料粉末の組成および MG 処理時間や熱処理雰囲気の影響について検討を行った。本実験の結果は次のように要約される。

- (1) 結晶化处理を真空中で行うことにより、従来の Ar 雰囲気中での処理に比べ、試料の酸化を抑制できること、それにとまって α -Fe 析出が抑制できることが確かめられた。
- (2) 真空中結晶化处理して、 α -Fe の析出を抑制することにより減磁曲線の角形性の劣化を改善できることが確かめられた。
- (3) 試料の酸化を低減することにより、 α -Fe の析出を抑制しながら原料粉末の組成を化学量論組成である $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ に近づけることが可能である。このことにより、試料中の磁性不純物を減少させ、飽和磁化および残留磁化の改善に効果的であることが確認された。
- (4) MG 処理時間を長くすることにより、酸素含有量は増加するものの、結晶粒径はより均一に微細となり、これが保磁力の向上に寄与することが確かめられた。

第3章の参考文献

- (1) C.Kuhrt, K.Schnitzke and L.Schultz : J. Appl. Phys., 73 (1993), 6026.
- (2) 白幡浩幸, 村角敬, 南雲道彦 : 日本金属学会誌, 57 (1993), 1438.
- (3) Ming Tan : J. Mater. Sci., 29 (1994), 1306.
- (4) M.Katter, J.Wecker and L.Schultz : J. Appl. Phys., 70 (1991), 3188.
- (5) J.Bletry, C.Taravel, J.P.Nolin, I.Touet and O.Sicardy : J. Mater. Sci., 27 (1992), 6513.
- (6) 中村元, 栗原研一, 田附匡, 杉本諭, 岡田益男, 本間基文 : 日本応用磁気学会誌, 16 (1992), 163.
- (7) Jun Yang, Shengzhi Dong, Weihua Mao, Ping Xuan and Yingchang Yang : J. Appl. Phys., 76 (1994), 6053.
- (8) Shaoying Zhang and Lizhi Tai : phys. stat. sol. (a) 147 (1995), 229.
- (9) 入山恭彦, 小林久理真, 加藤宏朗, 中川康昭 : 日本磁気応用学会誌, 16 (1992), 153.
- (10) K.Kobayashi, R.Skonski and J.M.D.Coey : J. Alloys Comp., 222 (1995), 1.
- (11) T.Mukai and T.Fujimoto : J. Magn. Magn. Mat., 103 (1992), 165.

第4章 結晶化処理を省略した「MG—直接窒化」による $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粉末の合成と磁気特性

4-1. 緒言

第2章および第3章では、MG 処理によって得られる α -Fe と Sm-Fe アモルファスの混合相に結晶化処理を施し、微細な $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 結晶粒を析出させ、さらに窒化処理を行うことによって $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物の作製を行った。このプロセスは、MA および MG 法を用いたものとしては一般的な作製方法である。Sm と Fe の各素粉末を出発原料とする MA 法では、このように一旦アモルファス化した後、結晶化処理を施して $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 結晶相を得ることが必要不可欠となる。しかし、出発原料として $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金を用いる MG 法では、粉末がすでに $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相となっているので、アモルファス化および結晶化処理というプロセスを必要とすることなく単磁区粒子径よりも微細な結晶粒を得ることが可能となる。すなわちこれまでの作製方法を著しく簡素化できる可能性がある。そこで本章では、アモルファス相を得ることを主目的として行ってきたこれまでの MG 処理を、原料粉末がまだ十分に $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ の結晶構造を保持し得る短時間の MG 処理に変更して、従来法にて行われてきた結晶化処理を省略し、MG 処理の後直接窒化処理を行うというプロセスによって $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 微粉末の作製を試みた。この方法では、従来法に比較して多くの利点を有している。まず一つは、MG 処理に要する時間を大幅に短縮できることである。第2章で述べたように、MG 処理の長時間化は試料粉末の酸素含有量を増大させる（第2章、Fig.4 参照）。したがって MG 処理時間を短縮できることは単なるプロセス簡素化としてのメリットの他に、試料の酸化を抑制するという利点を併せ持つことになる。二つめは、結晶化処理を省略できることが挙げられる。プロセス簡素化として、このこと自体効果的であるが、さらにその他にも MG 処理時間の短縮化の場合と同様、試料の酸化を抑制するうえでも非常に有効である。すなわち第3章で示されたように、酸化の低減に効果的であった真空中での結晶化処理によっても、MG 処理後における試料粉末が非常に活性な状態で熱処理が施されるために、試料粉末の酸素含有量を少ないもので 1300 ppm, 多いときで 2000 ppm

以上も増大させる原因となっていた（第3章，Fig.4 参照）．このように結晶化処理の省略はプロセスの簡素化および酸化の低減の両方に対し，非常に効果的である．さらに三つめの利点は，MG 処理後，試料粉末が活性な状態で直接窒化処理を施せることから，従来法に比較し，より低温で速やかな窒化が期待できることがある．以上のように，「短時間 MG 処理後，直接窒化処理」というプロセスは多くの利点および効果が期待される．しかしながら一方，このような作製方法で単磁区粒子径よりも微細な結晶粒が得られるかどうかが問題となる．これについては TEM および SEM を用いて試料粉末の結晶粒径を観察することが必要となる．

まず，4-2 において実験方法を述べる．4-3.1 では「短時間 MG 処理後，直接窒化処理」というプロセスによる試料の作製において，これまでに用いてきた $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ 組成の合金粉末に加え，この原料粉末に水素処理を施した粉末を用いて試料の作製を試みた．この水素処理が，MG 処理後の窒化処理における窒素の吸収を促進させる可能性，および磁気特性に及ぼす影響について検討した．さらに結晶化処理を行わないことから，MG 処理の雰囲気を従来の Ar のみならず N_2 や NH_3 に変化させることにより，MG 処理時での窒化を試み，それが後の窒化処理や磁気特性に及ぼす影響について検討した．4-3.2 および 4-3.3 では，4-3.1 で得られた結果をもとに，それぞれ原料組成および MG 処理時間を変化させ，それらの違いが窒素含有量や磁気特性にもたらす影響について検討を行い，磁気特性の向上を試みた．

4.2. 実験方法

原料粉末にはこれまでと同様の $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ 組成の粉末を使用した．この通常の原料粉末に対し，623 K において H_2 ガスフロー中 7.2 ks の水素処理を施したものを水素化粉末とした．なお，水素処理の際，熱処理前に炉内を 1.33×10^{-3} Pa まで真空排気した後， H_2 ガスを流す処理を 3 度繰り返し行った．水素処理を施した試料の水素含有量を分析した結果，約 4000 ppm の水素が含まれていることが確認された．MG 処理は，これまでと同様のポット，ボールを用い上記の合金粉末を約 25 g 装入し， 1.33×10^{-3} Pa まで真空排気した後，MG

雰囲気に応じてそれぞれ Ar, N₂, NH₃ ガスを充填する処理を 3 度繰り返し行ったものを使用した。このポットを SPEX 8000 振動型ボールミル装置にセットし、3.6 ks~14.4 ks の MG 処理を行った。MG 処理を施した各粉末に対し、窒化処理を 623 K で 3.6 ks~10.8 ks, N₂ ガスフロー中にて行った。この場合も熱処理前に炉内を 1.33×10^{-3} Pa まで真空排気した後、N₂ ガスを流す処理を 3 度繰り返し行った。組成を変化させる実験では、これまでの Sm_{2.5}Fe₁₇ 組成に加え、定比組成となる Sm_{2.0}Fe₁₇ および Sm_{2.3}Fe₁₇ 組成の原料粉末を作製し、上記と同様の方法で Sm₂Fe₁₇N_x 化合物を作製した。MG 処理および窒化処理により得られた各粉末に対して、窒素および酸素含有量の分析、X 線回折実験、磁気測定、および TEM 観察をこれまでと同様の方法で行った。SEM 観察は、試料粉末を樹脂に埋め込み研磨した後、約 3% のナイタールにより腐食したものをを用い、その結晶粒径を観察した。

4-3. 結果および考察

4-3.1 MG 処理条件の影響

4-3.1.1 MG 処理時間

MG 処理時間の違いによる原料粉末の結晶性の変化を調べ、試料作製に最適な MG 時間を決定するために、水素処理を施していない通常の原料粉末に対して、Ar 雰囲気中での MG 処理を 7.2 ks~14.4 ks 行った。Fig.1 には各粉末に対する X 線回折実験の結果を示す。MG 処理前の状態と比較して、7.2 ks の短時間の MG 処理でも、粉末の微細化あるいは不均一歪を受けることによる回折パターンにおけるプロファイルの広がりが認められる。MG 時間が 7.2 ks と 10.8 ks の試料の回折パターンには特に差異は認められず、Sm₂Fe₁₇ 相のピークを明確に読みとることができるが、14.4 ks MG 処理の試料では Sm₂Fe₁₇ 相のピークはかなりブロードとなり、またわずかながら α -Fe のピークを生じていることがわかる。この後さらに長時間 MG 処理を続けると、Sm₂Fe₁₇ 相のピークは消失していく一方 α -Fe のピークが増大して、最終的には Sm-Fe のアモル

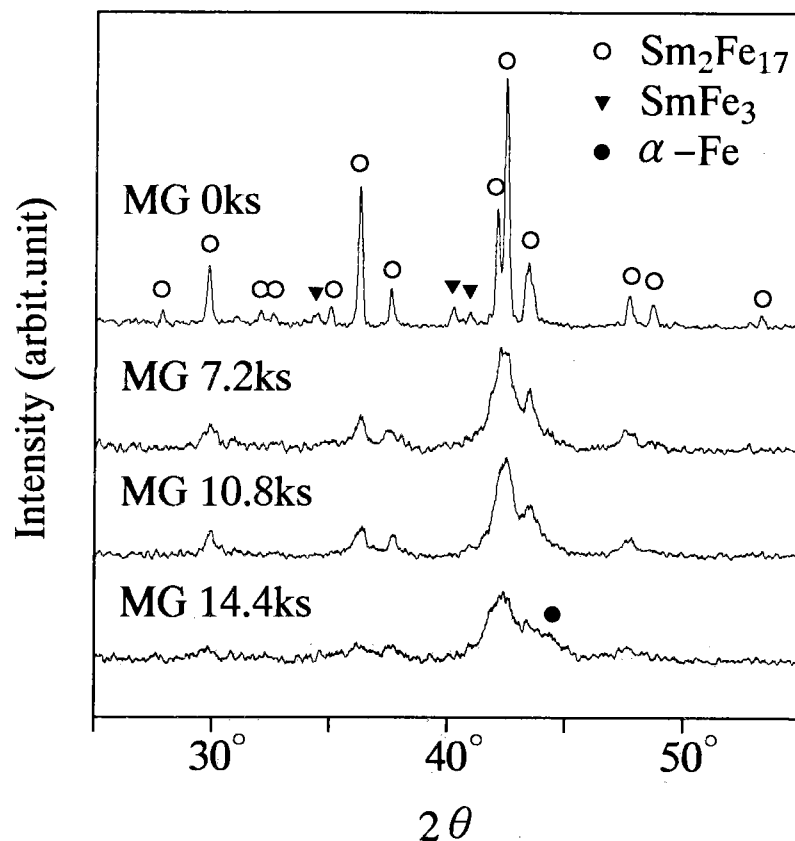


Fig.1 X-ray diffraction patterns of untreated powders after MG in Ar.

フラス相と α -Fe 相との混合相になっていくことは第2章で述べた通りである。14.4 ks MG 処理試料はその過渡的な段階にある。今回の実験では、MG 処理後、結晶化処理を省いて直接窒化処理を施すことにより試料を作製することを目的の一つとしている。したがって MG 処理後の試料の状態としては $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相の結晶性を保ち、また軟磁性相である α -Fe が析出していないことが要求される。さらに結晶粒はより微細であることが望ましいことから、MG 時間は長い方が好ましいと考えられる。以上の要求から、最適な MG 処理時間として 10.8 ks を採用することにした。なお、水素処理を施した原料粉末に対しても同様の MG 処理を施したところ、上記の結果と特に差異は認められず、この場合も MG 時間は 10.8 ks が最適であることが確認された。

Fig.2 には通常の原料粉末に 10.8 ks MG 処理を施した粉末の TEM 写真を示す。結晶粒径は 10 nm 前後となっており、単磁区粒子径よりは十分に微細であ

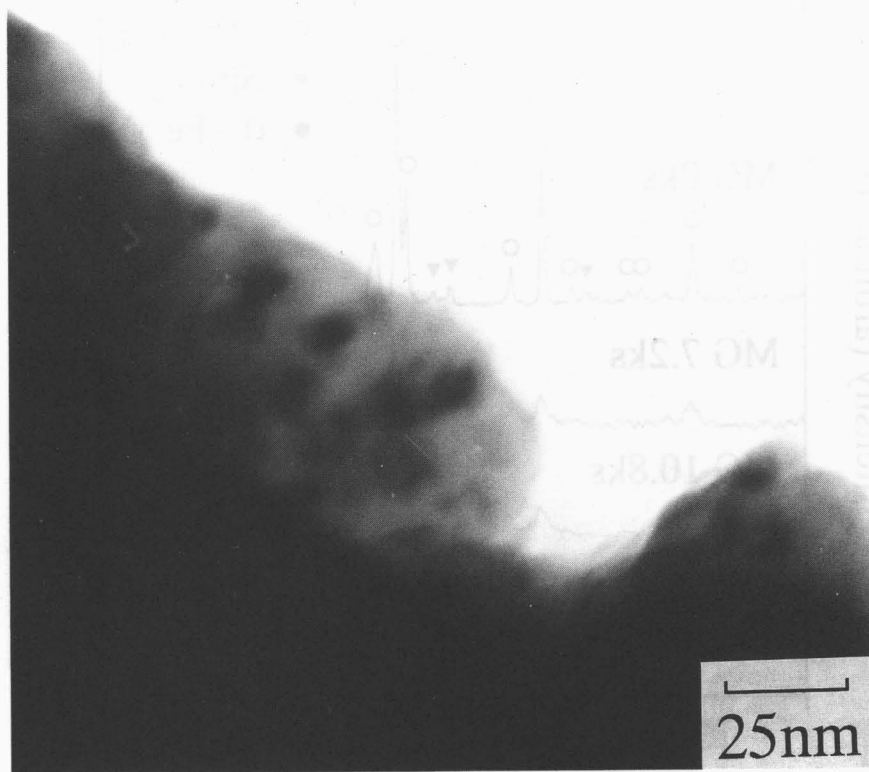


Fig.2 TEM photograph of untreated powder after MG for 10.8 ks in Ar.

る．この粒径は第2章においてアモルファス状態となった MG 処理後の試料の粒径とほぼ同じであり（第2章，Fig.2 参照），10.8 ks という短時間の MG 処理によっても十分微細となることが確かめられた．

4-3.1.2 MG 処理および窒化処理

通常の原料粉末および水素処理を施した原料粉末に対し，Ar 雰囲気中での MG 処理を 10.8 ks 施した後，623 K で 3.6 ks～10.8 ks の窒化処理を行った各粉末の窒素含有量を Fig.3 に示す．窒化時間が長くなるにしたがい，各試料の窒素量は徐々に増加していく．しかしながら通常の原料粉末を用いた場合，30000 ppm 以上の窒素を吸収するには 10.8 ks の窒化時間が必要であるのに対し，水素処理を施した原料粉末を用いた場合では 3.6 ks の窒化処理においてす

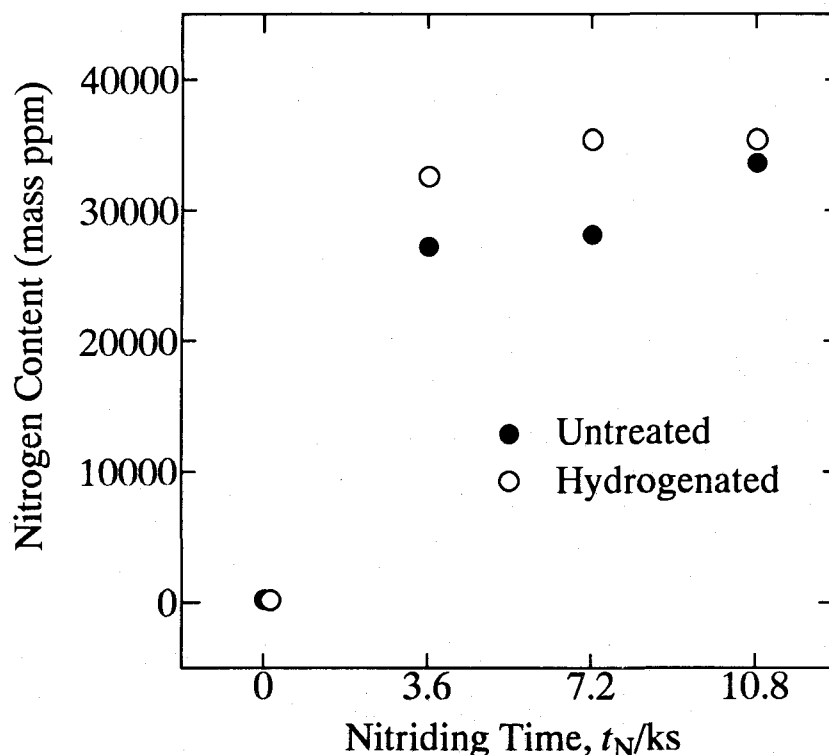


Fig.3 Nitrogen content of untreated and hydrogenated powders nitrided at 623 K in N_2 after MG for 10.8 ks in Ar as plotted against nitriding time.

でに 30000 ppm を超えており、窒素の吸収が促進されていることがわかる。 $Sm_2Fe_{17}N_x$ において $X=3$ となるのに少なくとも必要な窒素含有量は約 32500 ppm であった。その意味からも原料粉末に水素処理を施すことは、Fig.3 のような 30000 ppm 付近における窒素吸収の促進に対し効果的であるといえる。

今回、窒化処理は 623 K で行っている。従来の MA および MG 法を用いた作製方法では、窒化処理には少なくとも 723 K 前後が必要であり^{(1) - (3)}、さらに粒径の大きい $Sm_2Fe_{17}N_x$ 粗粉を窒化する場合には 773 K 以上の温度が必要とされる^{(4), (5)}。MG 処理後、試料が活性な状態で直接窒化処理できる今回の方法では、623 K という低い温度でも 30000 ppm 以上の窒素を速やかに吸収できることが明らかとなった。

以上の実験では MG 処理時の雰囲気は Ar であったが、MG 処理の段階から窒素を試料中に吸収させることを目的に、MG 処理の雰囲気に N_2 ガスを用いて実験を行った結果を Fig.4 に示す。MG 処理のみで十分な窒素量を試料中に

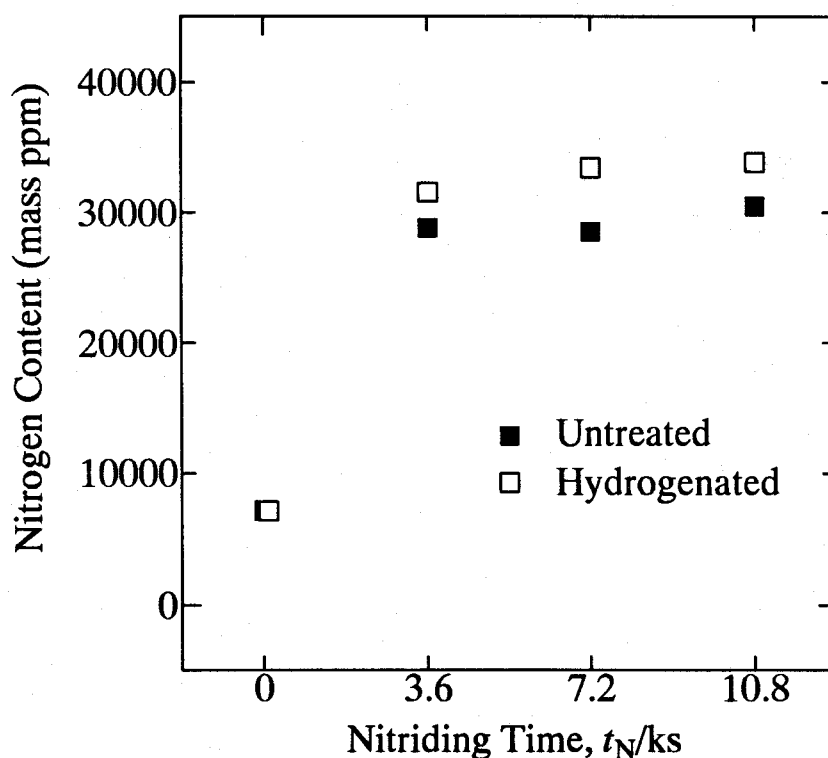


Fig.4 Nitrogen content of untreated and hydrogenated powders nitrided at 623 K in N_2 after MG for 10.8 ks in N_2 as plotted against nitriding time.

含有させることができれば理想的であるが、Fig.4 に示されるように今回の 10.8 ks の MG 処理では約 7000 ppm 程度しか窒素を吸収しないことが確認された。さらに MG 時間を長くすることによって、この窒素含有量が増加することが考えられるが、前節で述べたように、結晶性保持という条件から MG 処理時間は 10.8 ks より長くできない。したがって MG 処理後それぞれの粉末に対し、さらに窒化処理を施すことが必要となる。窒化処理後の試料については Fig.4 から分かるように、上記の Ar 雰囲気中での MG 処理の場合と同様に、水素処理を施した原料粉末を用いた試料において窒素の吸収が促進されることが確認された。しかしながら Ar 雰囲気中での MG の場合と違い、MG 処理後の段階ですでに約 7000 ppm の窒素を含有しているにもかかわらず、窒化処理後の窒素含有量は、Ar 雰囲気中 MG した場合と比べてほぼ同じである。このことから N_2 雰囲気中での MG 処理は、MG 処理時からある程度の窒素を含有することができるものの、後の窒化処理における窒素吸収には特に効果を持たな

いことが分かる。

以上のように原料粉末に水素処理を施すことによって、水素を含まない通常の原料粉末を用いた場合に比べて、窒化処理時の窒素の吸収を促進できることが確認された。水素処理を施すことで窒化が促進されることは、MG法を用いたものではないがいくつかの報告例がある⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾。また $\text{NH}_3\text{-H}_2$ 混合ガスを用いて水素が存在する雰囲気中で窒化することにより、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ において x が 3 以上窒化できるという報告もある⁽⁹⁾。このように窒化が促進されるのは、水素の存在により試料表面が活性化されるためである⁽¹⁰⁾。水素処理した粉末を MG 処理した試料は、水素の存在によりその表面が活性化されていることが考えられ、それにより窒素の吸収が促進されたと思われる。このほかにも水素の果たす役割としては、水素が $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ の格子間に侵入し、水素化物を形成した後、窒素が水素と入れ替わることにより窒素の固溶を容易にする働きをするといった可能性などが考えられている⁽¹¹⁾。

水素の働きによって窒化が促進されることが明らかとなったので、次に MG の雰囲気をも NH_3 ガスにして MG 処理を施した。この方法では NH_3 からの水素の効果が加わることにより、通常の原料粉末を用いた場合でも窒素の吸収が促進され、また水素処理を施した原料粉末においてもこれまで以上に窒化が促進されることが期待される。そこでそれぞれの原料粉末に対し、 NH_3 雰囲気中で MG 処理を施し、その後窒化処理を行った各試料の窒素含有量を Fig.5 に示す。まず MG 処理後の状態では、上記の N_2 雰囲気中での MG 処理の場合と同様に約 7000~8000 ppm の窒素含有量となっており、やはり MG 処理のみでは窒素の固溶が不十分であることがわかる。窒化処理後の試料については、まず通常の原料粉末を用いた場合、Fig.3 の●印および Fig.4 の■印に示されるように、これまでの Ar や N_2 雰囲気中での MG 処理による試料は 30000 ppm 以上の窒素を吸収するのに 10.8 ks の窒化時間が必要であった。これに対して NH_3 雰囲気中 MG 処理の試料は 3.6 ks という短時間においてすでに 30000 ppm を超えている。その後も窒化時間の増加とともに窒素含有量は増大する。そしてこれらの窒素含有量は Fig.3 および Fig.4 において水素処理を施した原料粉末を用いた場合の窒素量（それぞれ○印と□印で示される）とほぼ同量である。以上の結果から NH_3 からの水素の効果によって窒素の吸収が大きく促進されること

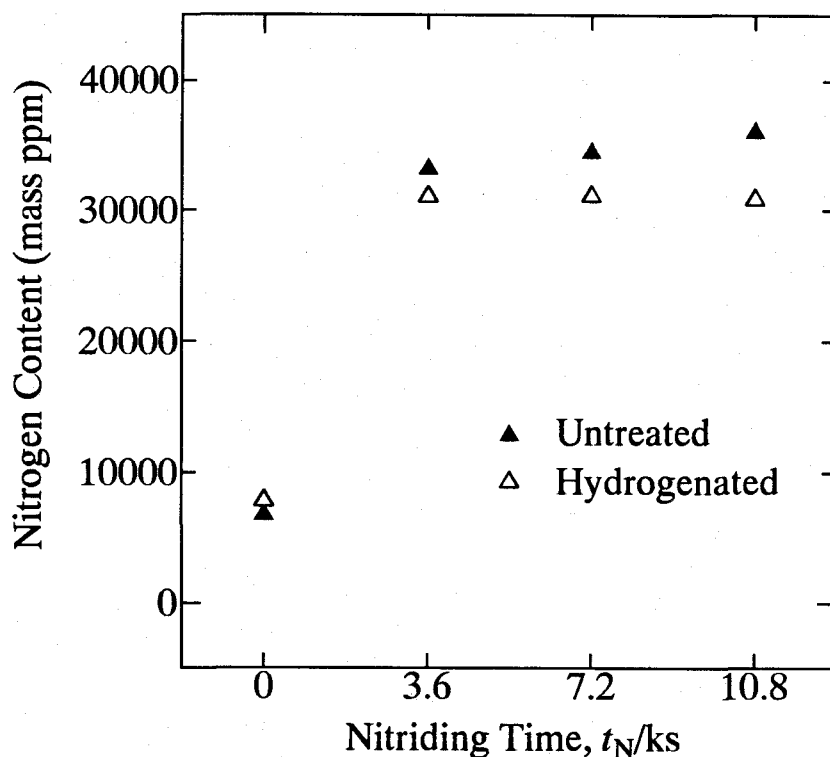


Fig.5 Nitrogen content of untreated and hydrogenated powders nitrided at 623 K in N_2 after MG for 10.8 ks in NH_3 as plotted against nitriding time.

が確認された。次に水素処理を施した原料粉末を用いた場合には、より一層の窒化が期待されたが、Fig.5 に示されるように窒素含有量は 30000 ppm をわずかに超える程度であった。この窒素含有量は窒化時間を長くしても増加せず、Ar あるいは N_2 雰囲気中での MG 処理による試料 (Fig.3 の○印, Fig.4 の□印) と比べても最も低い値となっている。また通常の原料粉末を用いた▲印の試料と比較してもかなり低い値となっており、Fig.3 および Fig.4 の窒素含有量の関係とは逆転していることが確認された。

原料粉末に水素処理を施すことによって、あるいは NH_3 雰囲気中で MG 処理を施すことによって、窒化処理における窒素の吸収が促進されることが確かめられた。一方 Fig.5 で、水素処理粉末を NH_3 雰囲気中 MG 処理した試料において、逆に窒素含有量が低下した。この原因として、試料の酸化が関連していることが予想されるため、窒化処理後の各試料の酸素含有量の分析を行った。水素処理を施していない通常の原料粉末を用いて Ar あるいは N_2 雰囲気中での

MG 処理を施した試料 (Fig.3 の●印, Fig.4 の■印) は試料作製の過程で全く水素が関与していない試料である. これらの酸素含有量を測定した結果, ほぼ 6000 ppm であった. これに対し, 水素処理粉末を用いた試料 (Fig.3 の○印, Fig.4 の□印) の酸素含有量は 10000 ppm 前後であった. このことから水素の存在によって, 前述のように窒化が促進されると同時に, 酸化の方も促進されることが明らかとなった. また通常の原料粉末を用いた場合でも, NH_3 雰囲気中で MG 処理した試料 (Fig.5 の▲印) の酸素量は約 7000 ppm であった. 酸素量が水素の関連しない Fig.3 の●印や Fig.4 の■印の試料の約 6000 ppm に対して多くなっているのは, NH_3 からの水素の影響を受けることが原因であると考えられる. したがって水素処理を施した原料粉末を用いて NH_3 雰囲気中 MG 処理を行った試料 (Fig.5 の△印) は, 原料粉末中の水素と NH_3 からの水素の影響を重ねて受けるため他の試料よりも著しく酸化されていることが予想される. そしてこれらの試料の酸素含有量を分析した結果, 約 13000 ppm 前後であることが確認された.

今回, 原料粉末には酸化により Sm が失われるため化学量論組成の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ よりも Sm を過剰にした $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ 組成の合金粉末を用いている. この組成においては酸素含有量が 9000 ppm 以上になると化学量論組成の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ に対し Sm が不足してくることが計算されている. したがって約 13000 ppm もの酸素を含有すると過剰分の Sm は完全に酸化され, さらに $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相を形成している Sm が酸化によりかなり失われることになる. すなわち, 窒素を吸収する $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相が相当量減少することが考えられる. したがって, 試料中に固溶できる窒素量も, それに応じて制限されることになる. このことから判断して, 上記の水素処理を施した原料粉末を用い, NH_3 雰囲気中 MG 処理を行った試料 (Fig.5 の△印) の窒化処理で, その窒素含有量が低い値となったのは, 酸化が著しく進んだことが原因であるものと思われる. 以上のことから水素の影響を受けすぎると酸化が進み, 逆に窒素の吸収に対し有害であることが明らかとなった. したがって窒素吸収を促進させるには, 少なくとも酸素量を 9000 ppm 以下に抑制できるように水素の影響を制御することが必要となる. 一方, 通常の原料粉末を NH_3 雰囲気中で MG 処理した後窒化処理して作製した試料は, 酸素含有量が約 7000 ppm で, しかも窒化は十分に促進されている. 以上

の結果から、通常の原料粉末を NH_3 雰囲気中で MG 処理する方法は酸化および窒化両面からみて、非常に有効な作製方法であるといえる。

4-3.1.3 磁気測定

窒化処理により得られた各試料に対し、VSM による減磁曲線の測定を行った。Fig.6 には Ar 雰囲気中での MG 処理を施した後、10.8 ks の窒化処理を施した試料の減磁曲線を示している。通常の原料粉末を用いて作製された試料 (a) と水素処理を施した原料粉末を用いて作製された試料 (b) を比較してみる。第一象限においては水素処理試料 (b) が (a) に対して高い磁化を示している。しかし第二象限では両者ともほぼ同様の減磁曲線を示しており、保磁力の値もほぼ同じである。原料粉末に水素処理を施すことは、前節で述べたように窒素の吸収に対しては効果がみられた。しかし永久磁石材料としての磁気特性の向上に対する寄与は特に認められないことが確認された。なお、上記のよ

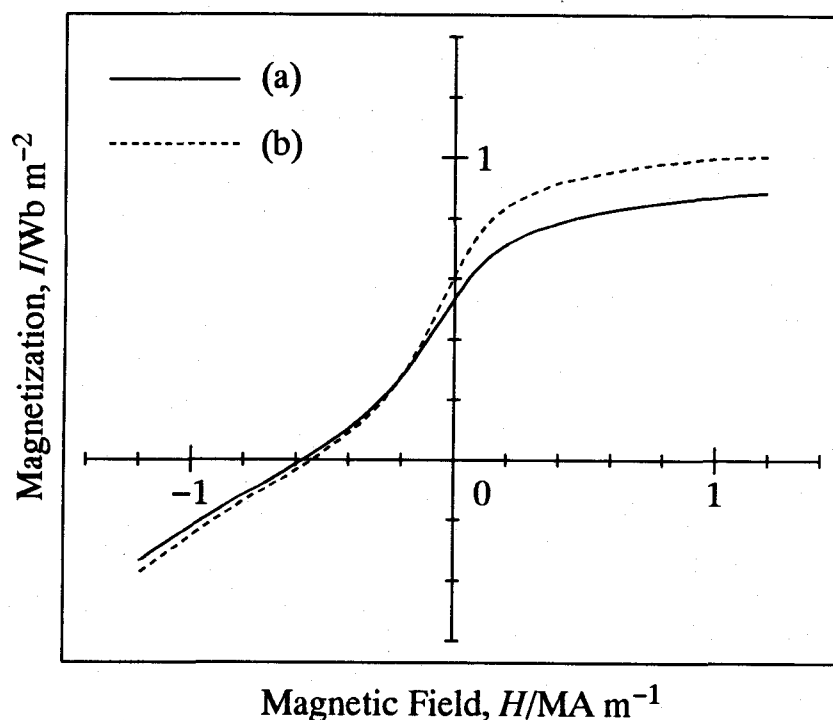


Fig.6 Demagnetization curves of (a) untreated and (b) hydrogenated powders nitrified at 623 K for 10.8 ks in N_2 after MG for 10.8 ks in Ar.

うに、第一象限において水素処理試料 (b) の方が大きな磁化を示すのは、試料が酸化されることが原因であると考えられる。すなわち、前節で述べたように酸化により Sm が消費され、化学量論組成に対し Sm が不足した結果、軟磁性相である α -Fe が生成し、この α -Fe の磁化が現れていることが考えられる。この他にも第3章で述べたように、Sm の酸化物や窒化物などの不純物も磁気特性に影響を及ぼしていることが考えられる。

次に N_2 雰囲気中で MG 処理を施し、10.8 ks の窒化処理を行った試料に対する減磁曲線を Fig.7 に示す。この場合も第一象限の磁化は (b) の方がやや高いものの第二象限ではその差は消滅する。そして保磁力はむしろ通常の原料粉末を用いた (a) の方が高い値を示した。前述のように、水素処理を施した原料粉末を用いた場合では窒化が促進される一方、酸化も同時に促進される。窒素含有量が増加し、理想的な窒素量に近づくにもかかわらず磁気特性の向上がみられないのは、この酸化の進行が原因となっているものと思われる。

Fig.8 には NH_3 雰囲気中 MG 処理した後、10.8 ks の窒化処理を施した試料

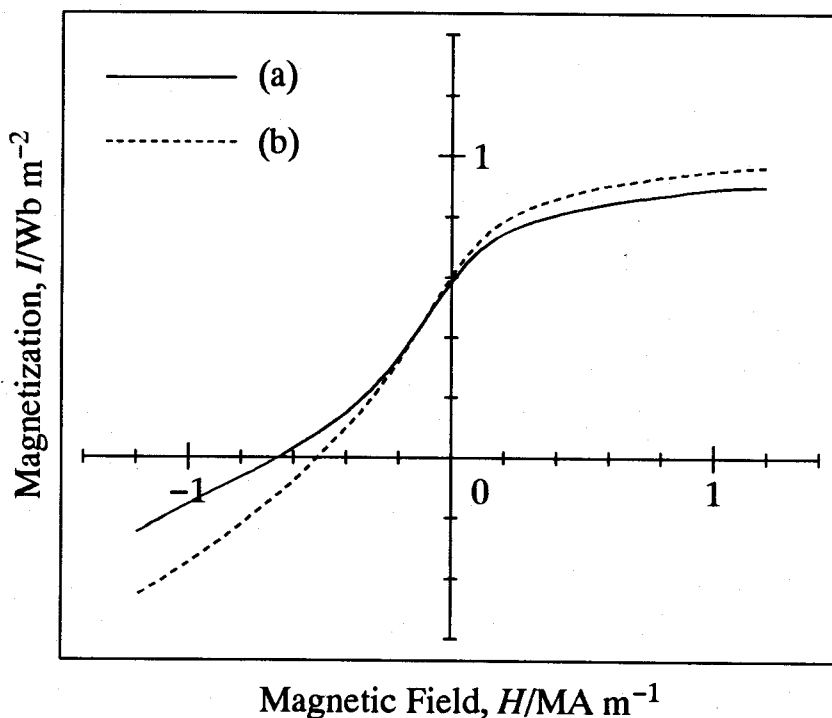


Fig.7 Demagnetization curves of (a) untreated and (b) hydrogenated powders nitrified at 623 K for 10.8 ks in N_2 after MG for 10.8 ks in N_2 .

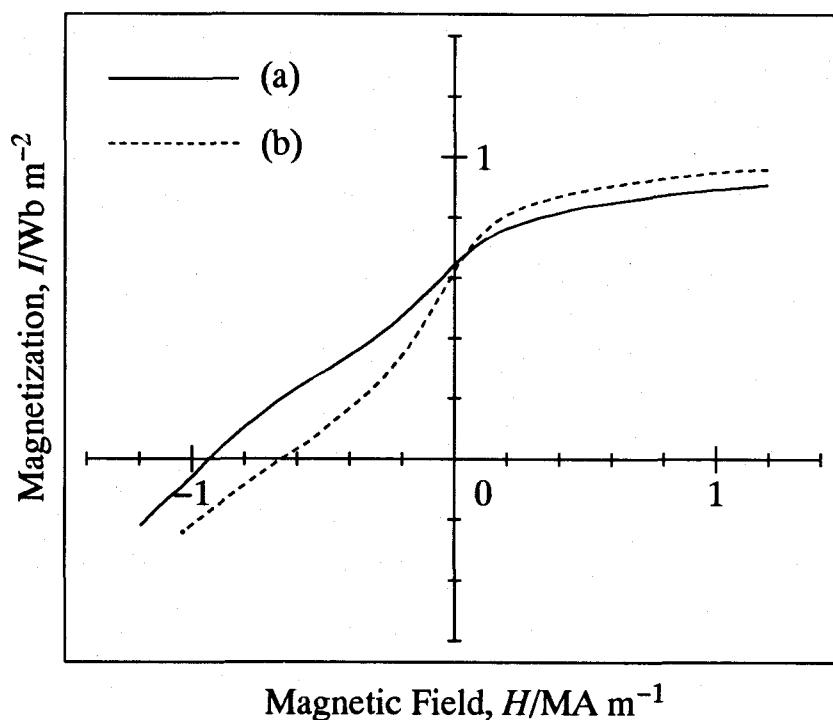


Fig.8 Demagnetization curves of (a) untreated and (b) hydrogenated powders nitrified at 623 K for 10.8 ks in N_2 after MG for 10.8 ks in NH_3 .

の減磁曲線を示す。水素処理を施した原料粉末を用いた試料 (b) は Fig.6, Fig.7 の各試料と同様に角形性が悪く、保磁力も低い値となった。これに対し通常の原料粉末を用いた試料 (a) は角形性に改善がみられ、さらに保磁力も向上しておりその値は $0.93 \text{ MA} \cdot \text{m}^{-1}$ (11.7 kOe) であった。MG 処理後の結晶化処理を省いた作製方法は、本研究の他に、Ding ら⁽¹²⁾ によっても試みられているが、 NH_3 雰囲気中での MG 処理ではなく、得られる保磁力は最高で $0.44 \text{ MA} \cdot \text{m}^{-1}$ (5.5 kOe) と低い値にとどまっており、さらなる特性の向上が望まれていた。本研究において NH_3 中 MG 処理によって得られた $0.93 \text{ MA} \cdot \text{m}^{-1}$ (11.7 kOe) という保磁力は Ding らによって得られた値に比べて、かなり高い値となっている。また、最大エネルギー積は $48.2 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-3}$ (6.03 MGOe) であった。しかしながらこの試料においても減磁曲線の角形性にはまだ不十分な点があり、永久磁石材料としては、この点を改善することが不可欠である。

Fig.9 には Fig.8 に示した各試料に対する X 線回折パターンを示す。水素処理試料 (b) は試料中の酸素含有量が約 13000 ppm と多いことから、(a) に

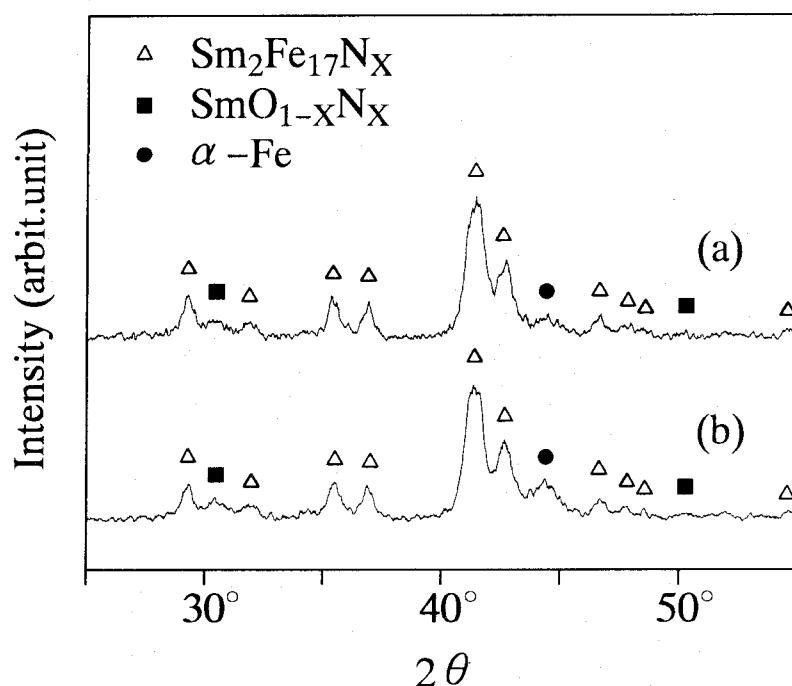


Fig.9 X-ray diffraction patterns of (a) untreated and (b) hydrogenated powders nitrided at 623 K for 10.8 ks in N_2 after MG for 10.8 ks in NH_3 .

比べて α -Fe のピークが成長していることが分かる．これにより減磁曲線の角形性が悪化し，保磁力も低くなったものと考えられる．しかしながら最も高い特性を示した (a) の試料においてもわずかながら α -Fe のピークが認められ，磁気特性はこのわずかな α -Fe によっても悪影響を受けることが考えられる．したがって今後，この α -Fe の析出を極力抑えることによって，さらに角形性の改善および保磁力の向上を図ることができるものと期待される．

4-3.2 原料組成の影響

前節では， $Sm_{2.5}Fe_{17}$ 組成の通常粉末とこれに水素処理を施した粉末の 2 種類を用い，また MG 処理の雰囲気を Ar, N_2 , NH_3 と変化させて試料の作製を行った．その結果，酸化の抑制および窒化の促進の両面から見て，通常の原料粉末を NH_3 中 MG 処理する方法が最も効果的であった．この方法により，磁

気特性についても最も優れた特性が得られたが、それでもその減磁曲線の角形性など、さらに改善の必要があった。そこで本節では、MG 処理雰囲気を NH_3 に固定し、原料組成の違いが磁気特性に及ぼす影響を調べる。

原料粉末として、定比組成 $\text{Sm}_{2.0}\text{Fe}_{17}$ 、 $\text{Sm}_{2.3}\text{Fe}_{17}$ および $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ の 3 種類を準備した。X 線回折測定の結果、Sm 量の違いにより若干 SmFe_3 相や $\alpha\text{-Fe}$ 相のピークに差が生じるものの、これらのピークは小さく、各試料ともほぼ $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ が主相であることを確認した。Fig.10 には、各組成の原料粉末を、 NH_3 雰囲気中で 10.8 ks の MG 処理を施した後の X 線回折測定の結果を示す。MG 処理後の粉末は非常に活性であり、酸化に対して敏感である。希土類元素である Sm は Fe よりも酸化されやすいため、試料が酸化されると Sm が酸化物として消費され、余剰の Fe が $\alpha\text{-Fe}$ として析出することになる。MG 処理後の各粉末の酸素含有量の分析結果によれば、 $\text{Sm}_{2.0}\text{Fe}_{17}$ 試料が 3100 ppm、

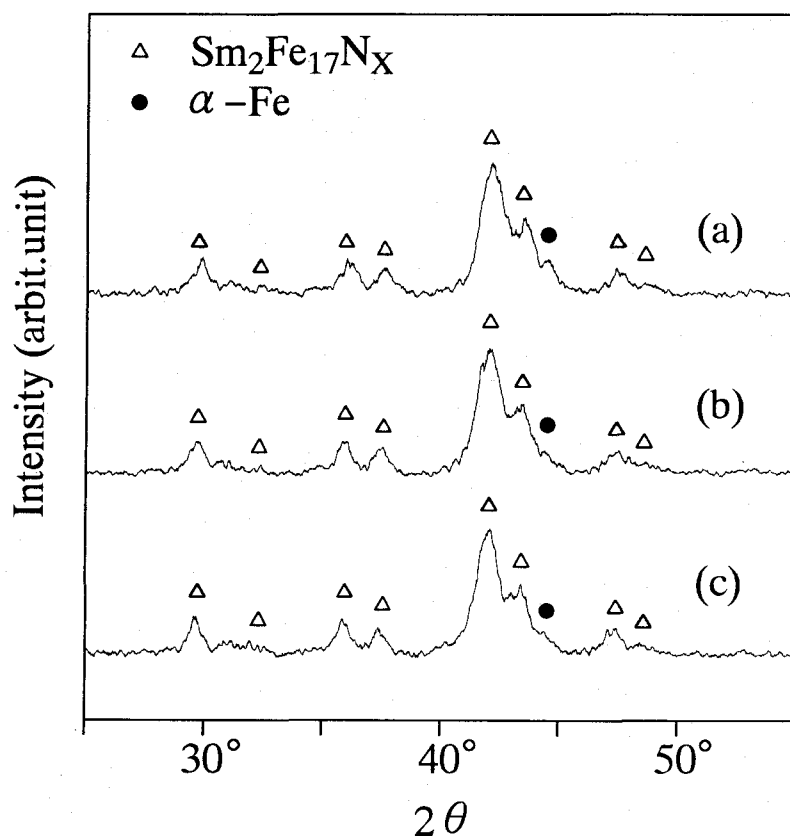


Fig.10 X-ray diffraction patterns of (a) $\text{Sm}_{2.0}\text{Fe}_{17}$ powder, (b) $\text{Sm}_{2.3}\text{Fe}_{17}$ powder and (c) $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ powder after MG for 10.8 ks in NH_3 .

$\text{Sm}_{2.3}\text{Fe}_{17}$ 試料が 4800 ppm, $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ 試料が 5300 ppm であり, Sm 量が増加するにしたがい酸素含有量は増加する. また Fig.10 から分かるように α -Fe 相のピークは定比組成の $\text{Sm}_{2.0}\text{Fe}_{17}$ 試料 (a) が最も大きく, それよりも Sm が過剰な (b), (c) の試料は小さなピークとなっている. このように, α -Fe の析出を抑制するには, Sm を過剰にした組成を用いることが効果的であることが分かる. MG 処理は NH_3 雰囲気中で行うため, 試料は MG 処理中に窒素や水素を吸収する. そこで MG 処理後の各試料の窒素および水素の含有量を分析した. 窒素含有量は各試料とも差異はなく, 約 6800 ppm である. 一方, 水素含有量は Fig.11 に示すように, Sm 量の増加とともに増加する. Sm が定比組成よりも過剰になると $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相よりも Sm がリッチな相が存在するようになるが, Fig.11 の結果から, この Sm-rich 相の水素濃度は $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相よりも高くなると考えられる. 前節で明らかとなったように MG 処理試料の場合, 試料中に水素が存在することにより試料が活性化され, 酸化が促進される. 上述のように, 酸素含有量は Sm 量の増加にともない増加したが, この酸素分析の結果

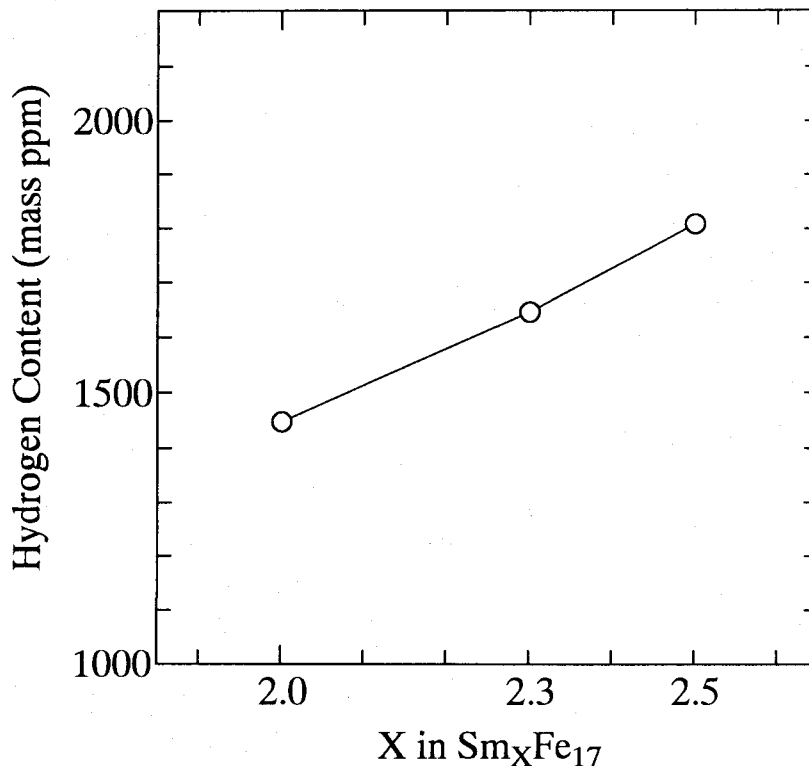


Fig.11 Hydrogen content of powders after MG for 10.8 ks in NH_3 plotted against X in $\text{Sm}_x\text{Fe}_{17}$.

は、Fig.11 の水素含有量の変化によく一致している。

MG 処理後の各試料を窒化するため、 N_2 ガスフロー中 623 K で 10.8 ks の窒化処理を施した。窒化処理後の各試料の窒素含有量の分析結果を Fig.12 に示す。窒素量が最も少なかった $Sm_{2.0}Fe_{17}$ 試料でも、 $Sm_2Fe_{17}N_x$ の $X=3$ に相当する 32500 ppm 以上含有していることが確認された。また窒素含有量は Sm 量の増加とともに増加し、 $Sm_{2.5}Fe_{17}$ 試料では $Sm_2Fe_{17}N_x$ の $X=3.3$ に相当する 36000ppm となる。試料中に水素が含有されると窒化処理時の窒素吸収が促進されることを前節で述べたが、これらの結果は、Fig.11 で示されたように、Sm 量が多いほど、水素が多く含有されていたことに起因する。

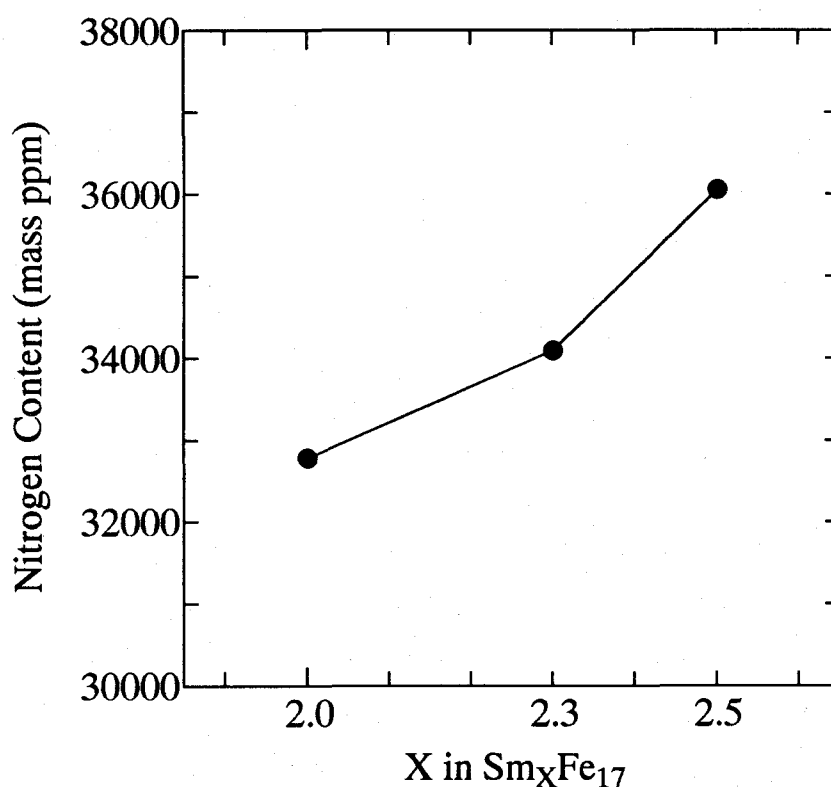


Fig.12 Nitrogen content of powders after MG for 10.8 ks in NH_3 and nitriding at 623 K for 10.8 ks in N_2 plotted against X in Sm_xFe_{17} .

窒化処理後の各試料の磁気特性を VSM により測定した。減磁曲線から求めた飽和磁化 (M_s) および残留磁化 (M_r) の値を Fig.13 (a) に示す。 M_s , M_r ともに $Sm_{2.0}Fe_{17}$ 試料が最高の値を示し、その値は Sm 量が増加するにしたがい減少する。第 3 章において、定比組成よりも Sm を過剰に含むことは酸化に

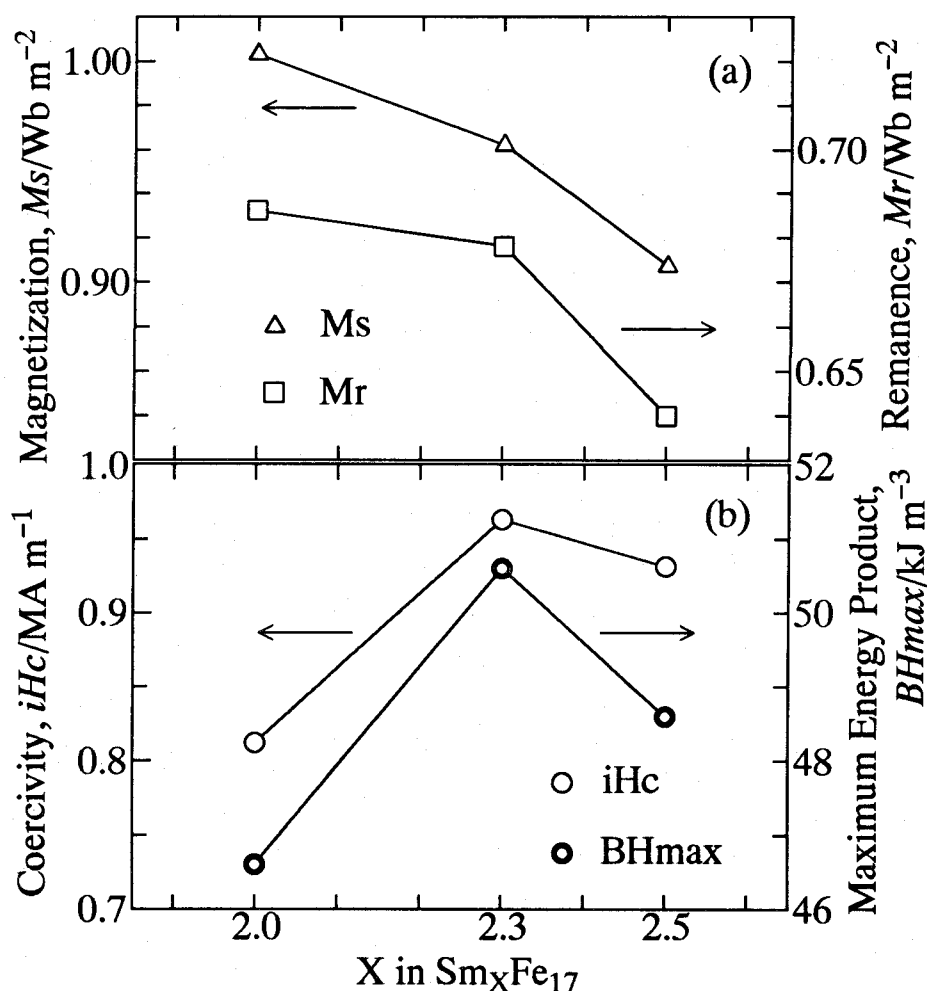


Fig.13 Magnetic properties of powders after MG for 10.8 ks in NH_3 and nitriding at 623 K for 10.8 ks in N_2 plotted against X in $\text{Sm}_x\text{Fe}_{17}$.

(a) saturation magnetization (M_s) and remanence (M_r),
 (b) coercivity (iH_c) and maximum energy product (BH_{max})

よる α -Fe の析出を抑制するのに効果的であるが、Sm の酸化物や $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 以外の窒化物などの不純物を試料中に含有させる原因となること、また SmFe_3 相が窒素を吸収することによりアモルファス化し、磁化を劣化させるという報告もあることなどを述べた。このように、Sm 量の増加にともなう磁化の低下は不純物の増加に起因する。逆に Sm 過剰組成から定比組成に近づくにしたが、不純物相の影響が低減され、磁化が改善されることは第3章で確認されており、Fig.13 (a) の結果とも一致している。Fig.13 (b) には保磁力 (iH_c) および最大エネルギー積 (BH_{max}) の値を示す。Fig.13 (a) において最大の

磁化を示した $\text{Sm}_{2.0}\text{Fe}_{17}$ 試料は、保磁力・最大エネルギー積ともに 3 種類中最低の値となった。 $\text{Sm}_{2.3}\text{Fe}_{17}$ 試料において、これらの値は最大となり、 $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ 試料で再び減少している。 磁気特性は、上述した不純物以外に、試料中に含まれる窒素量にも敏感である。 これまでの実験結果から、磁気特性に最適な窒素含有量は約 34000 ppm であり、これよりも窒素量が多くても少なくても、保磁力などの磁気特性が劣化する。 Fig.12 に示すように窒化処理後の窒素含有量は、 $\text{Sm}_{2.3}\text{Fe}_{17}$ 試料において最適値 34000 ppm になっている。 Fig.13 (b) において $\text{Sm}_{2.3}\text{Fe}_{17}$ 試料が最も良好な磁気特性を示したのは、窒素含有量が最適であることによると推測される。

Fig.14 に、これらの試料の減磁曲線を示す。 曲線の形状については各試料ともよく似た傾向を示し、第一象限から第二象限にかけて、磁化の落ち込みがみられる。 また、3 種類の中では $\text{Sm}_{2.0}\text{Fe}_{17}$ 試料 (a) の落ち込みが最も大きい。 Fig.15 には、窒化処理後のこれらの試料の X 線回折パターンを示す。 各試料とも Fig.10 の MG 処理後の状態と比較して、窒素の侵入にともない $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$

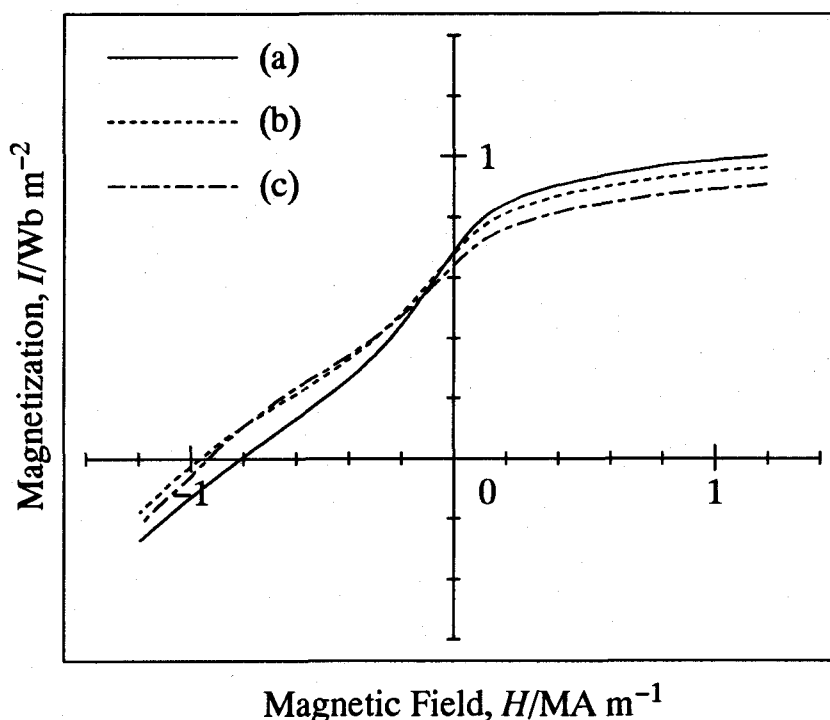


Fig.14 Demagnetization curves of (a) $\text{Sm}_{2.0}\text{Fe}_{17}$ powder, (b) $\text{Sm}_{2.3}\text{Fe}_{17}$ powder and (c) $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ powder after MG for 10.8 ks in NH_3 and nitriding at 623 K for 10.8 ks in N_2 .

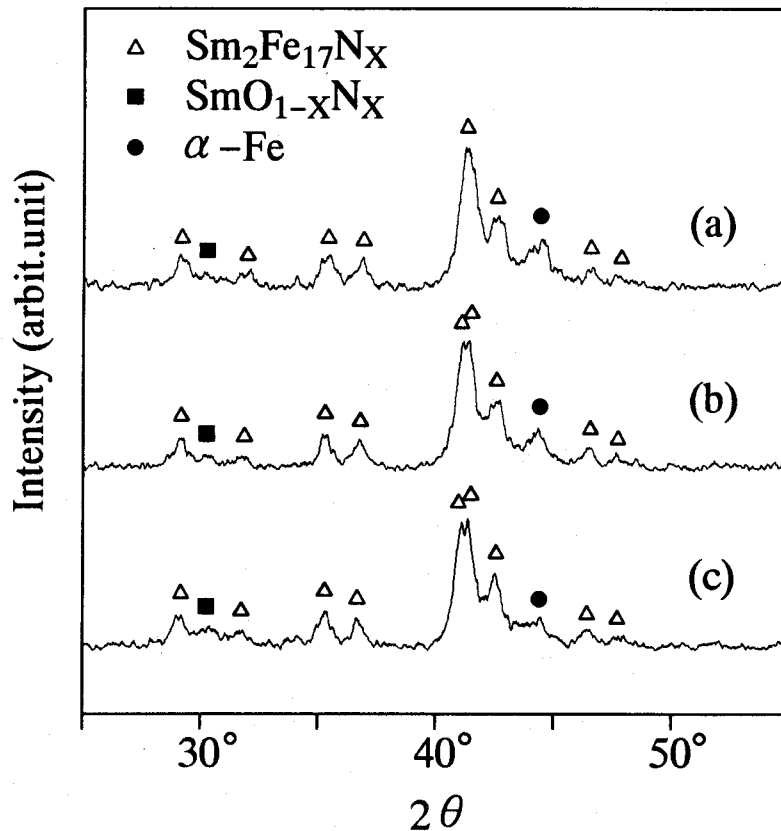


Fig.15 X-ray diffraction patterns of (a) $\text{Sm}_{2.0}\text{Fe}_{17}$ powder, (b) $\text{Sm}_{2.3}\text{Fe}_{17}$ powder and (c) $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ powder after MG for 10.8 ks in NH_3 and nitriding at 623 K for 10.8 ks in N_2 .

に相当するピークが低角度側にシフトし、わずかに $\text{SmO}_{1-x}\text{N}_x$ のピークも観察される。また、試料の酸化にともない $\alpha\text{-Fe}$ のピークが成長している。 $\alpha\text{-Fe}$ は軟磁性であり、減磁曲線の角形性の劣化、すなわち第一象限から第二象限にかけての磁化の落ち込みを引き起こす。特に (a) の試料において磁化劣化の程度が大きかったのは、他の試料に比較して $\alpha\text{-Fe}$ の析出量が多かったためと推測される。Fig.13 (a) に示すように、第一象限において $\text{Sm}_{2.0}\text{Fe}_{17}$ 試料 (a) が高い磁化を示すにもかかわらず、Fig.13 (b) では 3 種類中最低の保磁力および最大エネルギー積を示すのは、この磁化の落ち込みによる。

以上の結果から、原料組成としては、Fig.13 (b) で示したように $\text{Sm}_{2.3}\text{Fe}_{17}$ 組成が 3 種類中最も有効であることが確かめられた。しかしながら、最も良好な磁気特性を示した $\text{Sm}_{2.3}\text{Fe}_{17}$ 試料も、減磁曲線の角形性はまだ不十分であり、

原料組成を調節するだけではこの角形性を大幅に改善することは困難である。そこで次に、この $\text{Sm}_{2.3}\text{Fe}_{17}$ 組成の原料粉末を用いて、MG 処理時間を変化させ、その違いが磁気特性に及ぼす影響について検討した。

4-3.3 MG 処理時間の影響

$\text{Sm}_{2.3}\text{Fe}_{17}$ 組成の原料粉末を用い、 NH_3 雰囲気中での MG 処理を時間を変化させて行った場合の X 線回折パターンを Fig.16 に示す。MG 時間が増加するにしたがい、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相のピークが徐々にブロードになる。MG 時間が 14.4 ks

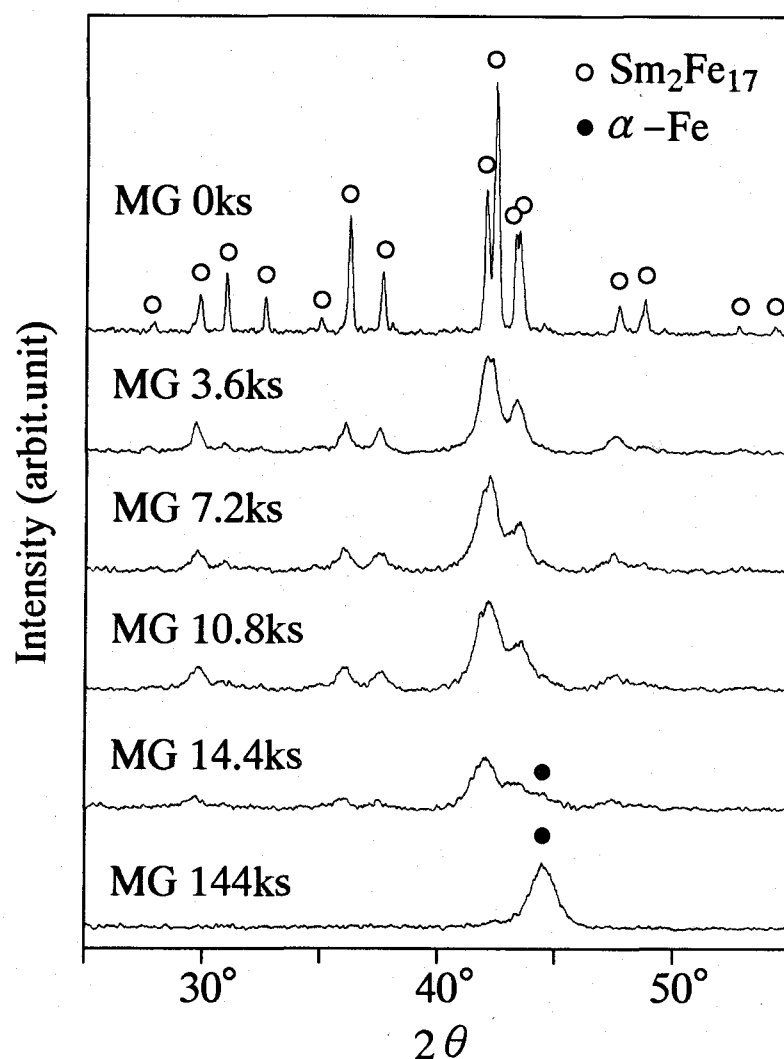


Fig.16 X-ray diffraction patterns of $\text{Sm}_{2.3}\text{Fe}_{17}$ powders after MG in NH_3 .

の試料では、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相のピークがかなりブロードとなり、 $\alpha\text{-Fe}$ 相のピークも増大する。この後さらに長時間の MG 処理を続けると、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相のピークは消滅する。一方、 $\alpha\text{-Fe}$ 相のピークはより増大し、最終的には 144 ks MG 処理試料のように、 Sm-Fe アモルファスと $\alpha\text{-Fe}$ の混合相になる。Ar 雰囲気中で長時間 MG 処理する場合、 Sm-Fe アモルファスと $\alpha\text{-Fe}$ の混合相になることは第 2 章で確認されているが、今回の NH_3 雰囲気中での MG 処理によっても同様の結果が得られることが確認された。本実験では短時間の MG 処理後、直接窒化処理を施すことにより、結晶化処理を省略した方法で試料を作製する。したがって MG 処理後の状態で、十分に $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相の結晶構造を保持し、かつ $\alpha\text{-Fe}$ の析出をできる限り抑制する必要がある。そこで試料としては、MG 処理時間が 3.6 ks から、 $\alpha\text{-Fe}$ のピークが増大してくる 14.4 ks までの 4 種類について、さらに検討を進めた。

アモルファスの状態から結晶化処理を施すことにより、単磁区粒子径よりもはるかに微細な結晶粒を析出させる従来の方法とは違い、試料は短時間の MG 処理により、結晶化処理を省略して作製される。したがって、このような方法によって作製された試料において、結晶粒径が単磁区サイズよりも微細になっているかどうか確認する必要がある。前節での透過型電子顕微鏡 (TEM) による結晶粒の観察では、粉末の外部付近で単磁区粒子径よりも微細になっていることを確認しているが、粉末の内部においても微細な結晶粒が得られているかどうかを観察することはできなかった。そこで本実験では高倍率の SEM を用いて、MG 処理後の各粉末の内部断面を観察し、その結晶粒径を調べた。MG 時間が 3.6 ks と 14.4 ks の粉末の SEM 写真を Fig.17 に示す。3.6 ks MG 処理試料 (a) において結晶粒径は 100 nm 前後となっている。MG 時間が増加してもその粒径には大きな変化はみられず、Fig.17 から分かるように 14.4 ks MG 処理試料 (b) においても約 100 nm 程度の結晶粒径が得られている。粉末内部の粒径は、前節の TEM 観察による約 10 nm よりも大きくなっているが、それでも単磁区粒子径よりも十分に微細になっていることが分かる。Fig.18 (a) には MG 処理後の各粉末の窒素含有量を分析した結果を示す。MG 処理時間の増加にともない窒素含有量は増加する。しかしながら $\alpha\text{-Fe}$ のピークが増大してくる 14.4 ks MG 処理試料でもその値は約 8000 ppm にすぎず、最適

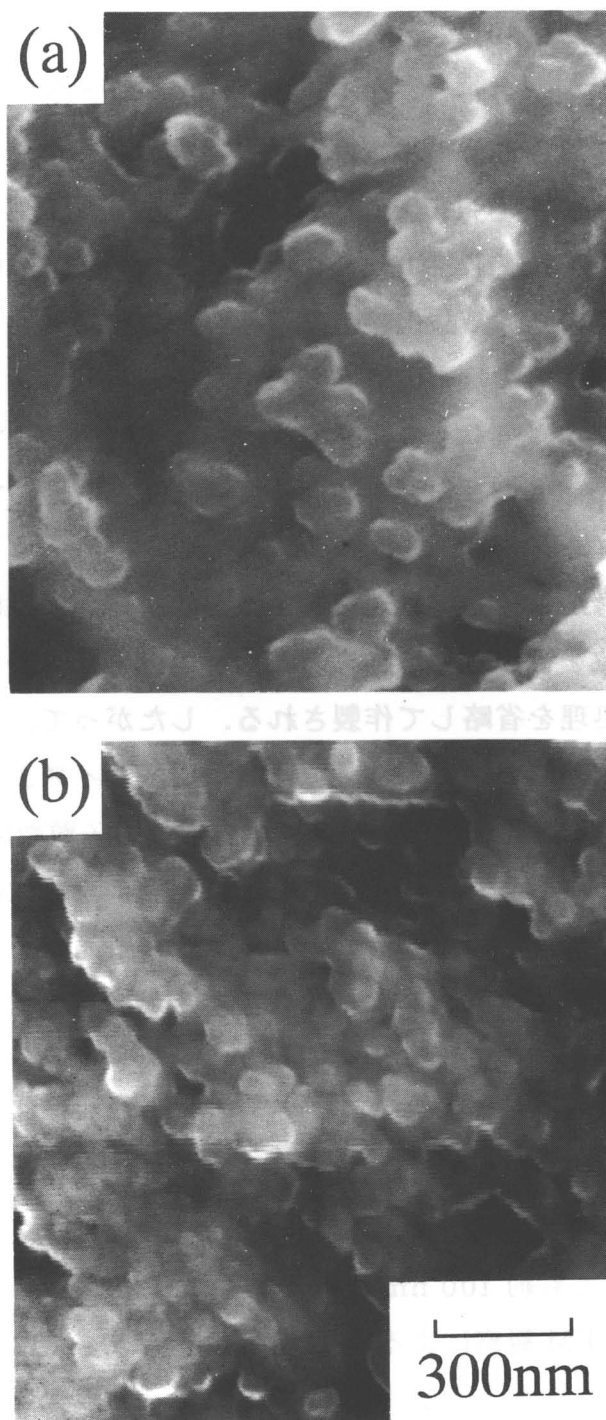


Fig.17 SEM photographs of $\text{Sm}_{2.3}\text{Fe}_{17}$ powders after MG in NH_3 for (a) 3.6 ks and (b) 14.4 ks.

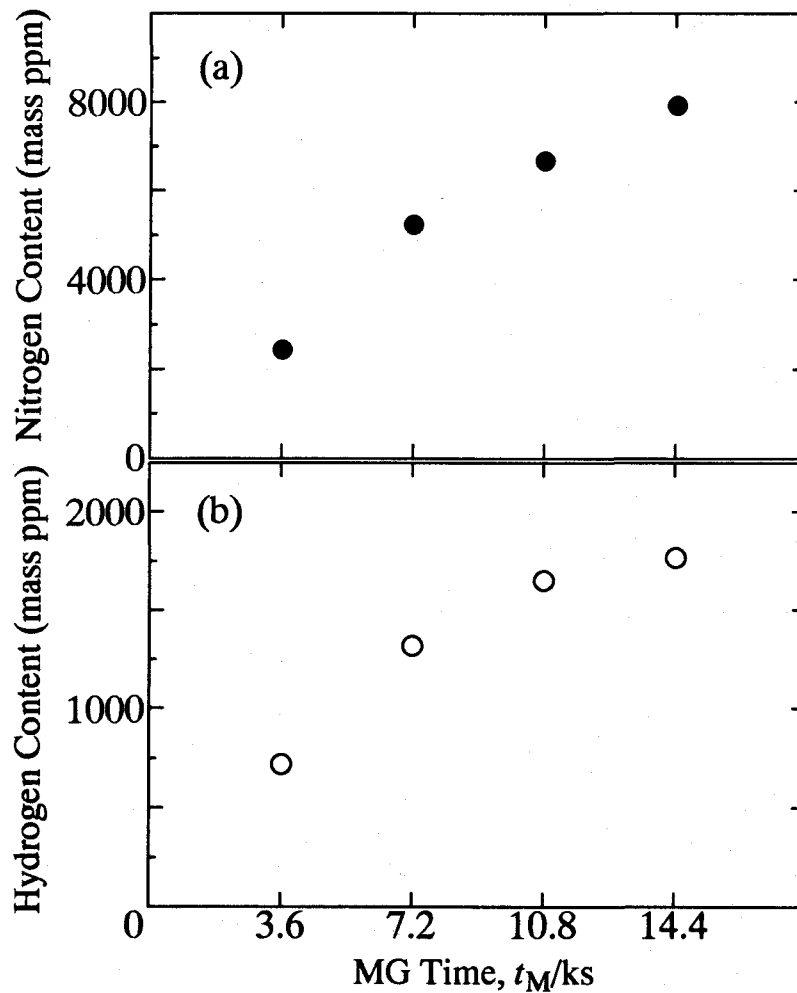


Fig.18 (a) Nitrogen content and (b) hydrogen content of $\text{Sm}_{2.3}\text{Fe}_{17}$ powders after MG in NH_3 plotted against MG time.

値である 34000 ppm 程度の窒素含有量を得るには、この後さらに窒化処理が必要となる。Fig.18 (b) にはこれらの試料の水素含有量の分析結果を示す。水素含有量も Fig.18 (a) の窒素と同様、MG 時間の増加とともに増加する傾向を示した。前節の結果から、この水素含有量の違いが、後の窒化処理における窒素吸収に影響を及ぼすことが予想される。

MG 処理後の各試料に対し、窒化処理として N_2 ガスフロー中、623 K、3.6 ks~10.8 ks の熱処理を施した。窒化処理後の各試料の窒素含有量を分析した結果を Fig.19 に示す。各試料とも窒素含有量は窒化時間とともに増加する傾向を示した。一方 MG 時間が 3.6, 7.2, 10.8 ks と増加するにしたがい、窒素含

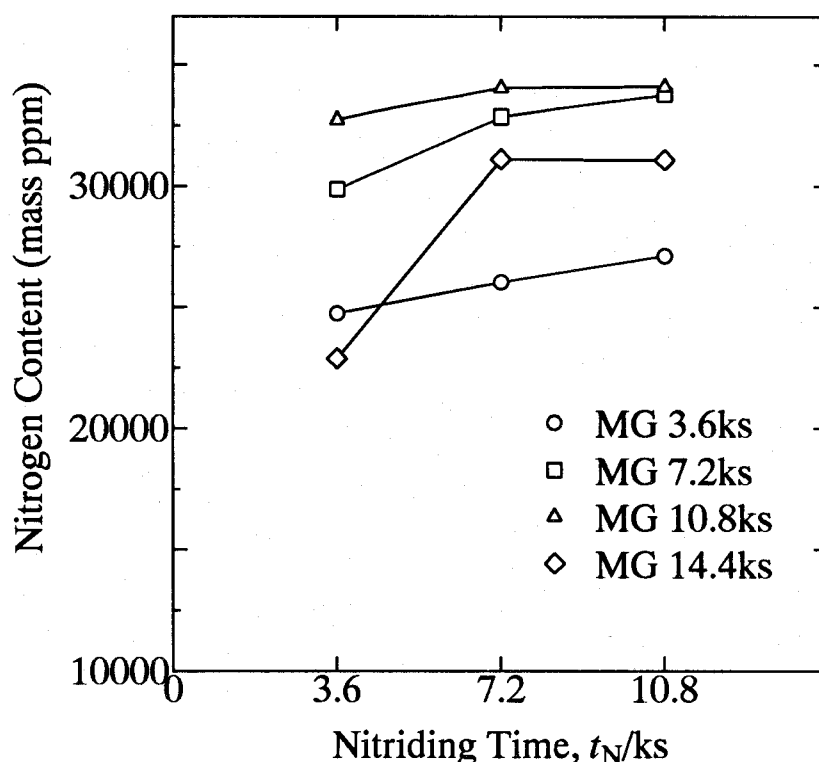


Fig.19 Nitrogen content of $\text{Sm}_{2.3}\text{Fe}_{17}$ powders after MG in NH_3 and nitriding at 623 K in N_2 plotted against nitriding time.

有量は増加するものの、14.4 ks の試料では減少に転じている。Fig.18 (b) の水素分析結果からは、最大の水素含有量を示した 14.4 ks MG 処理試料に対して、窒化処理時の窒素吸収が最も促進されることが予想されたが、実際の窒素含有量が減少に転じたのは、次のように考えることができる。Fig.16 の X 線回折パターンから分かるように、14.4 ks MG 処理試料は $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相に相当するピークが他の 3 試料に比較してかなりブロードになっている。上述のように、各試料の結晶粒径は大差なく、ピークのブロード化は窒素を吸収する $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相が相当量失われていることを示している。これによる窒素吸収量の減少効果が、Fig.18 (b) における水素含有量増加による窒化促進の効果を上回ったために、全体として窒素含有量が減少に転じたものと思われる。以上の結果から、MG 処理時間としては、7.2 ks~10.8 ks の窒化処理でほぼ 34000 ppm の窒素含有量が得られた 10.8 ks が最適であると判定される。

窒化処理後の各試料に対し、VSM による磁気測定を行った。飽和磁化およ

び残留磁化は、全体的に窒素含有量の少なかった 3.6 ks MG 試料に対し、窒化時間の増加とともに増加する傾向がある以外は、窒化時間による変化はなくほぼ一定となり、また MG 時間による大きな相違も観察されなかった。一方、保磁力および最大エネルギー積は試料間に差異がみられた。まず、Fig.20 (a) には保磁力の値を示す。MG 時間にかかわらず、保磁力は窒化時間の増加とともに増加する。MG 時間の違いについてみると、窒素含有量が最も少なかった 3.6 ks MG 処理試料が 4 種類中最低の保磁力を示した。これらの値は 7.2 ks, 10.8 ks の順に増加し、10.8 ks MG 処理後 10.8 ks 窒化処理した試料において最高値約 $0.96 \text{ MA} \cdot \text{m}^{-1}$ (12.1 kOe) が得られた。この値は、前節において $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ 組成の原料粉末を用いて同様の条件で作製した試料の保磁力 0.93

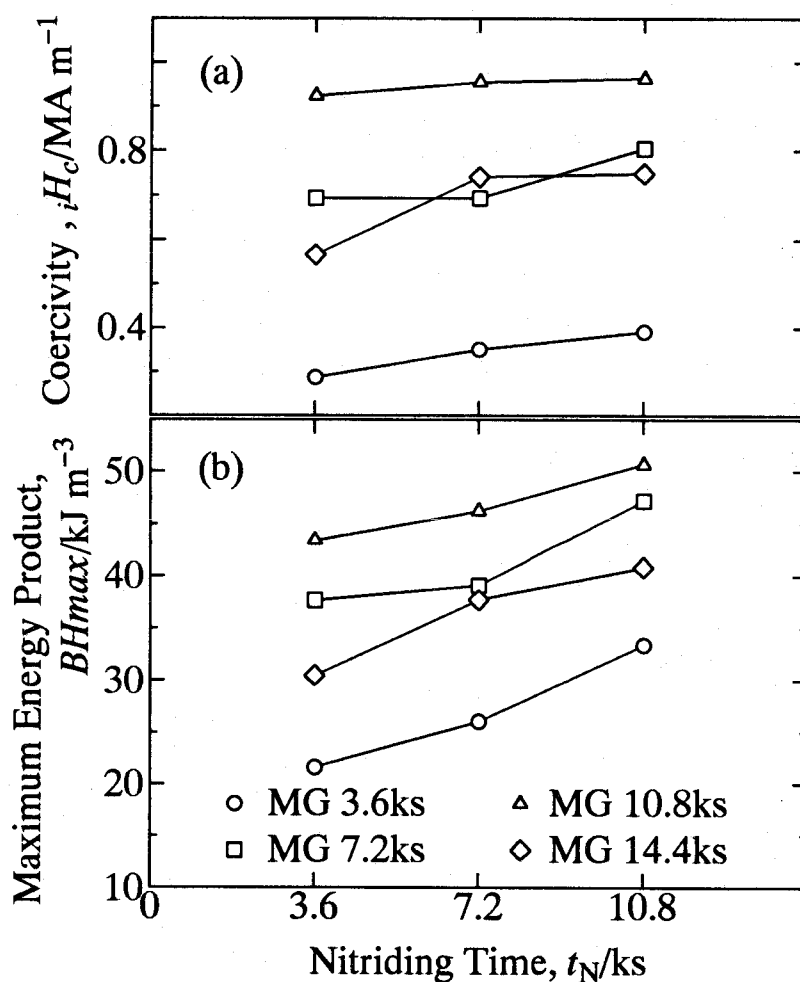


Fig 20 (a) Coercivity and (b) maximum energy product of $\text{Sm}_{2.3}\text{Fe}_{17}$ powders after MG in NH_3 and nitriding at 623 K in N_2 plotted against nitriding time.

$\text{MA} \cdot \text{m}^{-1}$ (11.7 kOe) を上回っている。一方、14.4 ks MG 処理試料の保磁力は、10.8 ks MG 処理試料よりも低い値となっており、これらの結果は Fig.19 の窒素含有量の傾向に対応するものである。Fig.20 (b) には各試料の最大エネルギー積を示している。これらの値は Fig.20 (a) の保磁力と全く同様の傾向を示し、窒化時間の増加にともない上昇するとともに、最大値は 10.8 ks MG 処理後 10.8 ks 窒化処理した試料において約 $50.7 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-3}$ (6.34 MGoe) が得られた。また MG 時間の違いによる傾向も全く同様であり、3.6, 7.2, 10.8 ks と MG 時間が増加するにしたがい増加するが、14.4 ks の試料では減少している。以上の結果から、これらの磁気特性は、試料中に含有される窒素量に密接に関連していることが分かる。MG 時間を長くすることは、試料中の水素含有量を増加させ試料を活性化させる。これは後の窒化処理における窒素吸収を促進させ、窒素含有量の最適値に近づくことにより磁気特性を向上させる。しかしながらある MG 時間を超えると、Fig.19 で述べたように、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相が失われることから窒素吸収量が減少するため磁気特性が劣化する。すなわち、磁気特性の観点からも、今回の 10.8 ks MG 処理試料に代表されるような、MG 時間の最適値が存在することが分かる。

Fig.21 は 4 種類の MG 時間の中で最も良好な磁気特性を示した 10.8 ks MG 処理試料の、MG 処理後 (a) と 10.8 ks 窒化処理後 (b) の SEM 写真である。MG 処理後の粉末 (a) の結晶粒径は約 100 nm であり、単磁区粒子径よりも十分に微細である。また、粒径のばらつきも小さく、均一な結晶粒が得られている。この粉末に窒化処理を施したものが (b) であるが、窒化の熱処理により粗大化することなく、微細で均一な結晶粒が得られる。アモルファス状態から高い温度で結晶化処理を行う従来法では、結晶化や窒化の熱処理を経て粒径が粗大化する (第 2 章および第 3 章)。本実験ではこの結晶化処理を省略すると同時に、MG 処理後の、試料が活性な状態で直接窒化できることから、従来法 (723 K) よりも低い温度 (623 K) での窒化処理が可能であった。以上のことから、MG 処理後の微細で均一な結晶粒径は窒化処理しても粗大化することなく、窒化処理後の最終的な段階まで微細であることが確かめられた。

各時間の MG 処理後、10.8 ks の窒化処理を施した 4 種類の粉末の減磁曲線を Fig.22 に示す。磁気特性は、上述のように MG 時間が 10.8 ks までは MG

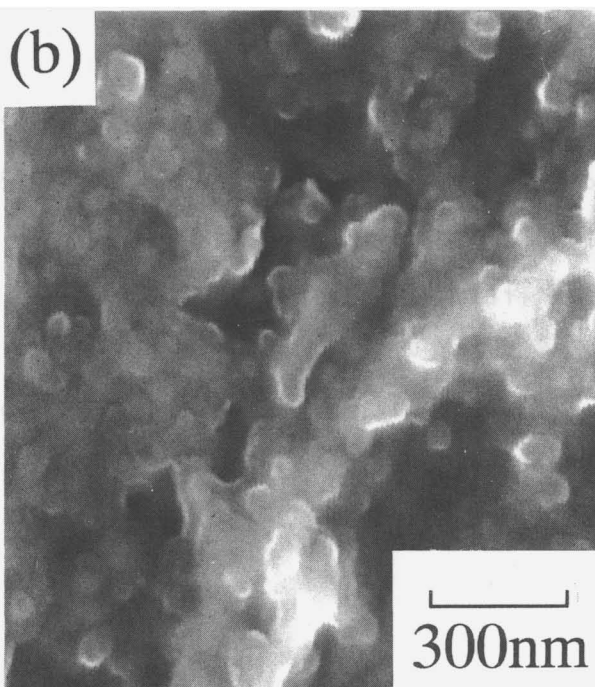
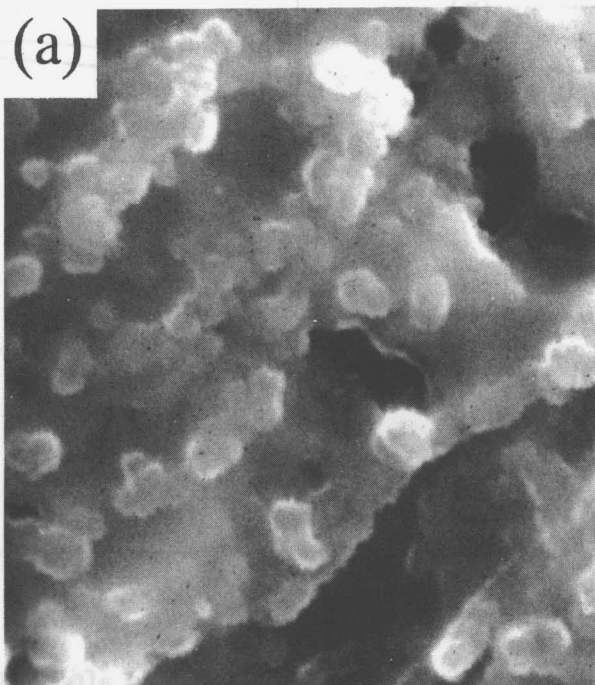


Fig.21 SEM photographs of $\text{Sm}_{2.3}\text{Fe}_{17}$ powders (a) after MG for 10.8 ks in NH_3 and (b) after MG for 10.8 ks in NH_3 and nitriding at 623 K for 10.8 ks in N_2 .

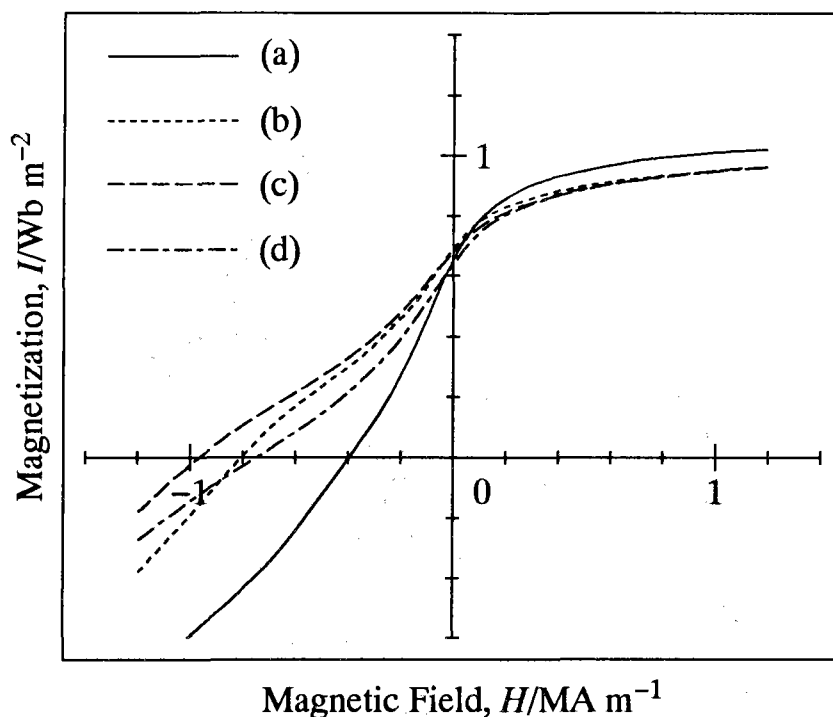


Fig.22 Demagnetization curves of $\text{Sm}_{2.3}\text{Fe}_{17}$ powders after MG in NH_3 for (a) 3.6 ks, (b) 7.2 ks, (c) 10.8 ks and (d) 14.4 ks and nitriding at 623 K for 10.8 ks in N_2 .

時間とともに向上するが、14.4 ks になると劣化する様子が分かる。各試料の減磁曲線は、Fig.14 と同様、第一象限から第二象限にかけて急激な磁化の落ち込みがみられ、その角形性が不十分となっている。

今回、4-3.2 において原料粉末の組成を、4-3.3 において MG 処理時間を変化させ、4-3.1 で得られた磁気特性のさらなる向上を試みた。その結果、保磁力には向上が見られたものの、Fig.14 および Fig.22 に示されるように減磁曲線の形状にはあまり大きな変化は見られず、角形性を向上するにはさらに別の要因について検討する必要があることが明らかとなった。

4-4. 第4章のまとめ

短時間の MG 処理により，結晶化処理を省略した $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁性体粉末の作製を試みた．原料粉末に対する水素処理および MG 処理の雰囲気が窒化処理や磁気特性に及ぼす影響について検討を行った．また，原料組成や MG 処理時間を変化させて試料を作製し，窒素の吸収量および磁気特性に対する最適化を行った．本章で得られた結果を要約すると以下のようなになる．

- (1) 原料粉末に水素処理を施すことにより，あるいは NH_3 雰囲気中での MG 処理を施すことにより，窒化処理における窒素の吸収を促進させることができる．しかし酸化も同時に促進されるため，水素の影響が大きすぎると酸化が進み，このことが逆に窒素吸収を妨げることになり，結果的に磁気特性は劣化する．
- (2) MG 処理の段階から試料の窒化を行う目的で， N_2 あるいは NH_3 雰囲気中での MG 処理を試みた．どちらの雰囲気でも MG 処理により試料は窒素を吸収する．しかしその窒素含有量は 10.8 ks の MG 処理でともに 7000～8000 ppm であり，32500 ppm 以上の必要量には全く不十分であった．特に N_2 雰囲気中 MG 処理試料については，窒化処理後の窒素含有量が Ar 中 MG 処理後窒化処理した試料とほぼ同じであり，MG 処理時に窒素を含有できるにもかかわらず，後の窒化処理における窒素吸収に対し，効果を持たないことが分かった．
- (3) 通常の原料粉末に NH_3 雰囲気中での MG 処理を施した場合，酸化の促進を抑えると同時に，窒化処理での窒素の吸収を効果的に促進した試料を作製することができる．この方法を用いることにより，水素処理粉末を用いた試料や Ar あるいは N_2 雰囲気中 MG 処理により作製した試料と比較して，減磁曲線の第二象限における角形性が改善され，また保磁力も向上した．
- (4) 本章では 3.6 ks～14.4 ks の短時間の MG 処理による試料の作製を行った．

得られた試料の結晶粒径は、SEM による観察から粉末内部でも約 100 nm となっていることが確認された。この結晶粒径は、MG 処理によるアモルファス化－結晶化処理というプロセスを経て作製した粉末で得られる約 50 nm よりは大きいものの、このような短時間での MG 処理によっても、単磁区粒子径よりは十分に微細な結晶粒が得られることが分かった。また、本プロセスでは、結晶化処理を行わず、窒化処理も従来法より 100 K 低い温度で行えるため、窒化処理後の状態においても粒径が粗大化することなく、MG 処理後の微細な構造を保持できることが確かめられた。

- (5) 定比組成にあたる $\text{Sm}_{2.0}\text{Fe}_{17}$ を原料組成として試料を作製すると、酸化による α -Fe の析出量が多くなる。これよりも Sm 量を過剰にした $\text{Sm}_{2.3}\text{Fe}_{17}$ および $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ 組成を用いることにより、第 3 章と同様に α -Fe の析出を抑制することができた。窒化処理後の窒素含有量は、Sm 量の増加にともない増加し、 $\text{Sm}_{2.3}\text{Fe}_{17}$ 組成の試料において最適値である約 34000 ppm が得られた。一方、磁化は定比組成から離れるにしたがって減少した。各組成の中では $\text{Sm}_{2.3}\text{Fe}_{17}$ 組成を用いて作製した試料において、最も良好な磁気特性が得られた。
- (6) NH_3 雰囲気中での MG 処理において、MG 時間を増加させることにより、MG 処理中に試料に吸収される窒素量は増加する。しかしながら、14.4 ks の MG 処理でもその窒素含有量は約 8000 ppm 程度にすぎなかった。これ以上 MG 処理時間を増加させることは、試料の結晶性を失わせ、 α -Fe の析出を引き起こす。したがって今回の振動型ミルを用いた MG 処理では、MG 処理のみによって、32500 ppm 以上の十分な窒化処理を行うことは不可能であることが分かった。
- (7) MG 処理時間の増加は試料粉末を活性化させ、窒化処理時での窒素吸収を効果的に促進させる。しかし MG 処理は同時に $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相の結晶性を徐々に失わせ、これにより窒化処理時の窒素の吸収が妨げられる。したがって MG 処理時間が長すぎると逆に窒素含有量が減少するため、MG 処理時間には最適値が存在し、本実験ではその最適値が 10.8 ks であった。

第4章の参考文献

- (1) L.Schultz, K.Schnitzke, J.Wecker and M. Katter : Mater. Sci. Eng., A133 (1991), 143.
- (2) 五日市剛, 細川宗孝, 伊賀輝典, 梅本実, 岡根功 : 粉体および粉末冶金, 39 (1992), 569.
- (3) 白幡浩幸, 村角敬, 南雲道彦 : 日本金属学会誌, 57 (1993), 1438.
- (4) K.H.J.Bushow, R.Coehoorn, D.B.de Mooij, K.de Waard and T.H.Jacobs : J. Magn. Magn. Mat., 92 (1990), L35.
- (5) S.Suzuki, S.Suzuki and M.Kawasaki : J. Appl. Phys., 76 (1994), 6708.
- (6) A.Fukuno, C.Ishizaka, H.Chihara and T.Yoneyama : IEEE Trans. Magn., 28 (1992), 2575.
- (7) H.W. Kwon and I.R.Harris : J. Appl. Phys., 76 (1994), 6050.
- (8) Xin-guo Zhao, Zhi-dong Zhang, Wei Liu, Qun-feng Xiao and X.K.Sun : 148 (1995), 419.
- (9) T.Iriyama, K.Kobayashi, N.Imaoka, T.Fukuda, H.Kato and Y.Nakagawa : IEEE Trans. Magn., 28 (1992), 2326.
- (10) H.Uchida, K.Ishikawa, T.Suzuki, T.Inoue and H.H.Uchida : J. Alloys Comp., 222 (1995), 153.
- (11) 真島一彦, 新見徳一, 勝山茂, 富澤浩之, 永井宏 : 粉体および粉末冶金, 39 (1992), 197.
- (12) J.Ding, P.G.McCormick, R.Street and P.A.I.Smith : 12th Int. Workshop on RE Magnets & their Applications, Canberra, (1992), 428.

第5章 回転式ボールミルを用いた「MG—直接窒化」による $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粉末の異方性付与とその磁気特性

5-1. 緒言

第4章では、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金を出発原料とする MG 法の特徴を生かし、「短時間の MG 処理—直接窒化」という、結晶化処理を省いた簡便なプロセスによる $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物の作製を試みた。MG 雰囲気は NH_3 が窒素吸収および磁気特性に対し効果的であることが明らかとなったが、それでも得られる減磁曲線の第二象限における角形性は不十分なものであった。ハード磁性材料としては、磁化や保磁力を向上させることはもちろん、最大エネルギー積においても優れた値を得ることが重要であり、そのためにはこの第二象限における角形性の改善は必須となる。そこでさらに原料組成を変化させ、その磁気特性に及ぼす影響を調べた。その結果、窒素含有量および保磁力、最大エネルギー積に対し、 $\text{Sm}_{2.3}\text{Fe}_{17}$ 組成が最適であることを確認した。また MG 処理時間を変化させその影響を調べ、MG 時間に最適値が存在することを確認した。以上の結果を踏まえて最適な方法により作製された試料は、窒素含有量において最適値が得られ、また結晶粒径も約 100 nm であり、単磁区粒子径より十分に微細でしかも均一であることが確認された。しかしながら減磁曲線の角形性の不十分さを解決するには到らなかった。このことは、原料組成、MG 時間、窒素含有量および結晶粒径以外にも、磁気特性、特に減磁曲線の角形性を支配する要因が存在することを示している。前章では、短時間の MG 処理および低温での窒化処理により試料の作製を行ってきた。この方法では、従来の MG 処理後結晶化処理を経る方法とは違い、MG 処理により試料中に導入される不均一歪が窒化処理後の最後の状態まで残留する可能性が大きくなる。磁気特性は、このような不均一歪によっても劣化することが考えられ、減磁曲線の角形性の改善を妨げていた可能性がある。これまで MG 処理には効果的と考えられる比較的機械的エネルギーの高い振動型ミル (SPEX 8000) を用いてきた。そこで本章では、機械的エネルギーの低い回転式のボールミルを用いて MG 処理を行い、歪の影響を低減した試料を作製することによって、磁気特性の向上、特に減磁曲線の角

形性への影響について検討した。

優れたエネルギー積を得るには、上述のような減磁曲線の改善の他にも、磁化を向上させることが重要となる。従来の MA および MG 法を用いて作製した試料は、アモルファス状態を結晶化処理するため、個々の結晶粒の c 軸がランダムな方向を向いた磁氣的に等方性の粉末しか得られなかった。等方性磁石は理論的には、残留磁化が飽和磁化の半分に制限されてしまうため、優れたエネルギー積を得ることが難しいという弱点がある。したがって結晶粒の方位をそろえた、磁氣的な異方性を有する試料を作製することにより残留磁化を向上させ、その結果として高いエネルギー積を実現できると期待される。原料粉末の結晶性を十分に保持した短時間の MG 処理後、直接窒化処理を施し試料を作製する本実験では、アモルファス状態を結晶化処理する方法とは違い、個々の粉末の結晶方位が原料粉末の結晶方位を保持している可能性が高いと思われる。したがって外部磁場をかけて各粉末の c 軸方向をそろえることが可能となり、磁氣的な異方性を付与できることが期待される。そこで本章では、上述のように低エネルギーの回転式ボールミルを用いて MG 処理を行い、減磁曲線の角形性などの磁気特性の改善を試みるとともに、得られた $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粉末の、高い磁化の獲得に必要な磁氣的異方性の有無についても検討した。

5-2. 実験方法

原料粉末にはこれまでと同様の方法により作製した $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ 組成の合金粉末を使用した。回転式ボールミルを用いた MG 処理は、ステンレス製回転式ボールミル用ポット（内容積約 $1.3 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ）に原料粉末約 25 g を、ステンレス製ボール（直径 5.556 mm）約 1250 g とともに入れ、振動型ミルの場合と同様に $1.33 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ まで真空排気した後、 NH_3 ガスを充填する処理を 3 度繰り返したものを使用した。このポットを回転数 120 rpm で 36 ks～576 ks MG 処理した。窒化処理を行う場合は、623 K あるいは 723 K で N_2 ガスフロー中で 10.8 ks～21.6 ks の熱処理を行った。この場合も熱処理前に炉内を $1.33 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ まで真空排気した後、 N_2 ガスを充填する処理を 3 度繰り返した。MG 処理および窒化処理により得られた各粉末に対して、窒素および酸素含有量の分析、

X 線回折測定，走査型電子顕微鏡（SEM）観察，および磁気測定をこれまでと同様の方法で行った．

5-3. 結果および考察

5-3.1 回転式ボールミルによる NH_3 雰囲気中 MG 処理

振動型ミルに比較して，機械的エネルギーの低い回転式ボールミルを用いて MG 処理する場合，より長時間の処理が必要となる．そのためこれまでの振動型ミルを用いた MG 処理試料よりもさらに試料が酸化を受けることが考えられる．これに対応するため，原料粉末には第 4 章において最適組成と判断された $\text{Sm}_{2.3}\text{Fe}_{17}$ ではなく， $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ 組成を用いて MG 処理することにした． Fig.1

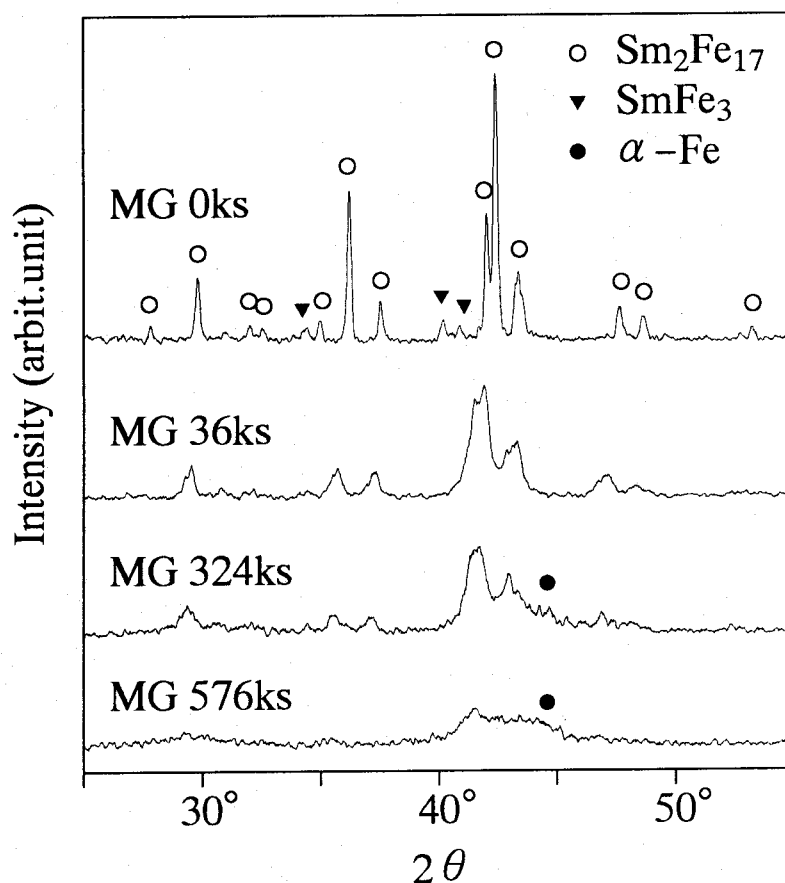


Fig.1 X-ray diffraction patterns of $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ powders after MG using a rotary ball mill in NH_3 .

には、回転式ボールミルにより NH_3 雰囲気中 MG 処理を施した合金粉末の X 線回折パターンを示す。MG 処理時間に対する回折パターンの変化の度合は、振動型ミルを用いて作製した第 4 章の Fig.16 に比較してきわめて緩やかとなる。第 4 章の Fig.16 では、 α -Fe のピークが増大し始める時間が 14.4 ks であり、完全に Sm-Fe アモルファスと α -Fe の混合相になる時間は 144 ks であった。これに対し、回転式ボールミルを用いた MG 処理では、 α -Fe の析出が 324 ks で検出され、また 576 ks の MG 処理でも $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相に相当するピークは完全には消失していない。このことから今回用いた回転式ボールミルは、振動型ミルに対してその機械的エネルギーがきわめて低いことが分かる。

Fig.2 (a) には、MG 処理後の試料の MG 時間と窒素含有量の関係を示す。

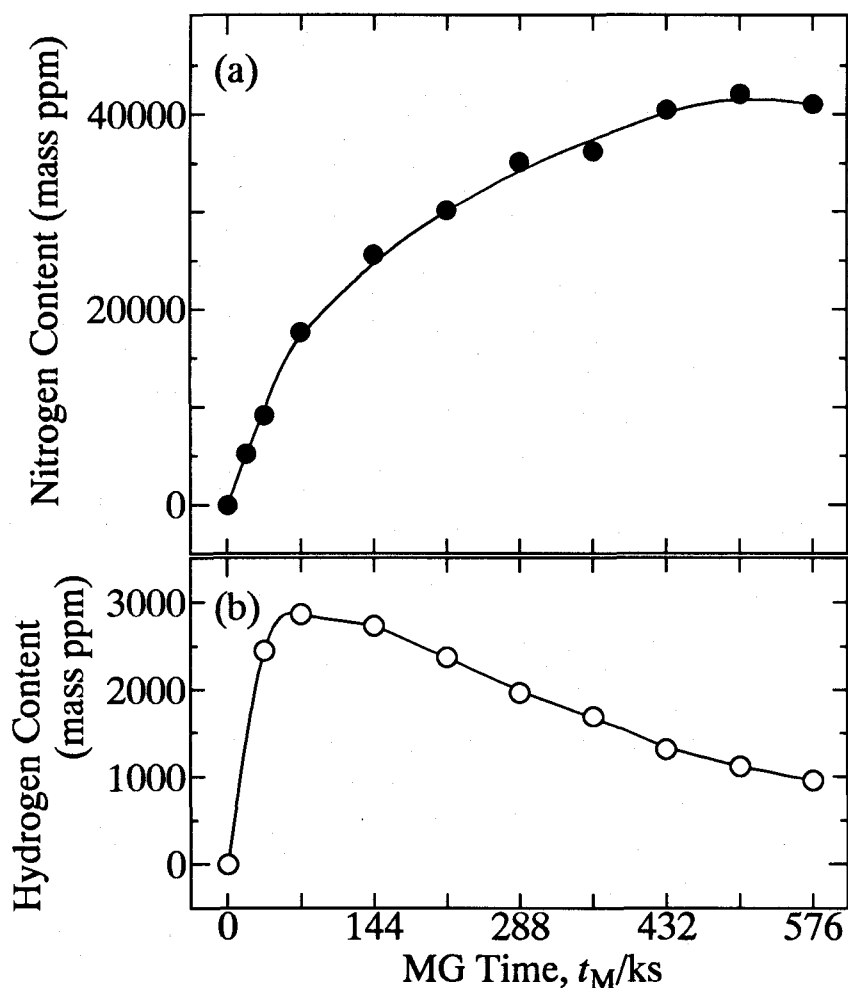


Fig.2 (a) Nitrogen and (b) hydrogen content of $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ powders after MG using a rotary ball mill in NH_3 plotted against MG time.

窒素含有量は MG 時間とともに上昇し、これは第 4 章において振動型ミルを用いた場合 (Fig.16) と一致した傾向である。この窒素吸収の上昇カーブは、その傾きが徐々に緩やかになり、504 ks 付近でその上昇は止まる。そのときの窒素含有量は約 42000 ppm である。窒化を目的とした NH_3 雰囲気中での MA (MG) 処理は、窒化鉄の作製に関するものが報告されており、MA によって窒素を強制的に固溶させることが可能である⁽¹⁾。また、MA あるいは MG 法を用いたものではないが、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ は最大 $x=6$ ⁽²⁾ あるいは $x=8$ ^{(3),(4)} まで窒素を含有できることが報告されている。今、MG 処理により強制的に窒素を吸収させて $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_6$ 組成になったとすると、そのときの窒素含有量は 60000 ppm 以上になる。今回それよりも低い約 42000 ppm で窒素含有量の上昇が止まったのは、前節でも述べたように、長時間の MG 処理によって結晶性が失われることにより、窒素を吸収する $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相が減少し、MG 時間が長いほどその影響が大きくなったためと考えられる。しかしながら 288 ks MG 処理試料において、約 35000 ppm の含有量が得られ、最適値の 34000 ppm を若干上回るものの、十分な窒素量となった。振動型ミルを用いた場合、第 4 章の Fig.18 (a) に示したように MG 処理後の窒素含有量は MG 時間とともに増加するが、 α -Fe のピークが増大し始める 14.4 ks MG 処理試料でもその値は約 8000 ppm でしかなかった。回転式ボールミルによる 288 ks MG 処理試料は、その X 線回折パターンにおいて α -Fe の析出はほとんどなく、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相も保持されている状態で 35000 ppm という十分な窒素量であった。このように回転式ボールミルを用いて MG 処理することにより、振動型ミルでは不可能であった MG 処理のみによる十分な窒化が可能となることが明らかとなった。Fig.2 (b) は MG 処理後の試料の MG 時間と水素含有量の関係を示す。MG 処理時間が 72 ks までは、 NH_3 から供給される水素を急速に吸収していることが分かる。このときの水素含有量を $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_y$ で示すと約 $y=3.7$ となる。一方、窒素は 288 ks の MG 処理時間でようやく $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ の $x=3$ を超える程度であった。したがってこの水素の吸収は、Fig.2 (a) の窒素吸収に比較してかなり速いといえる。しかしながら 72 ks で水素吸収量は最大値を示し、その後単調に減少していく。このように、窒素が単調に増加するのとは対照的な挙動を示す。水素および窒素が同時に存在する雰囲気では、まず原子半径の小さい水素

が $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 格子中に侵入し、水素化物を形成する．この後窒素原子がこの水素と入れ替わることにより $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相の窒化が進行していくことが報告されている⁽⁴⁾．このことは、今回の NH_3 雰囲気中 MG 処理において観察されたこれらの水素化および窒化挙動によく一致している．

MG 処理のみにより十分な窒素含有量が得られた 288 ks 試料に対し、窒化処理などを行わず、直接 VSM により減磁曲線を測定した．その結果は Fig.3 (a) に示すように、十分な窒素量を有するにもかかわらず磁気特性はきわめて低いものとなった．MG 処理後の粉末は、窒素のみならず同時に水素も含有している．一般に水素は $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_Y$ において最大 $Y=5$ まで入り⁽⁵⁾、 $Y=3$ までは 9e サイトを、 $Y=5$ までは 18g サイトを占めるといわれている⁽⁶⁾．今回の実験では、窒素が同時に存在しているため、水素含有量が $Y=5$ まで達することはなかったが、窒素は 9e サイトを占有するため、水素は主に 18g サイトに侵入していると考えられる．これらの水素の侵入は c 面内異方性に寄与するため、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 相の c 軸方向の磁気異方性を阻害する⁽⁷⁾．また $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 水素

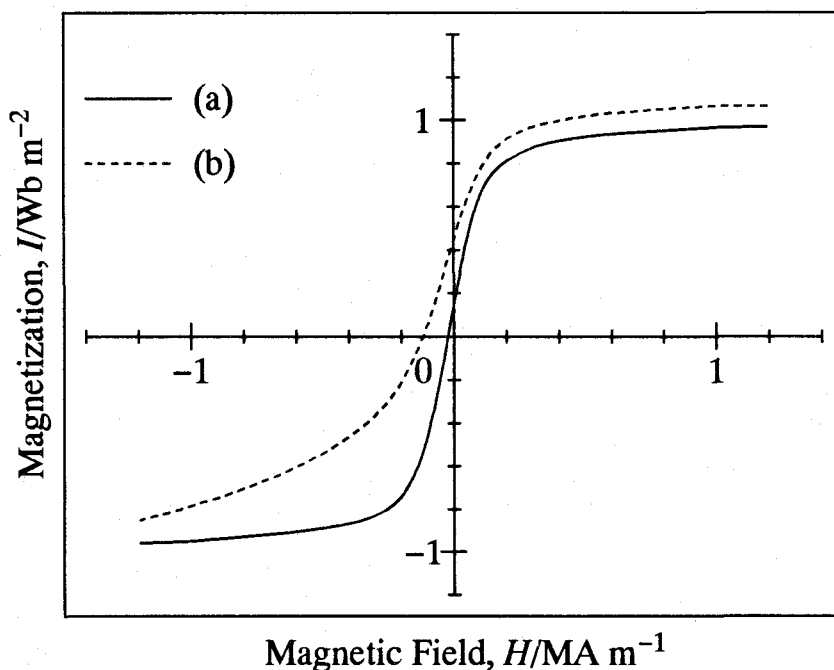


Fig.3 Demagnetization curves of (a) $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ powder after MG using a rotary ball mill for 288 ks in NH_3 and (b) $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ powder after MG using a rotary ball mill for 288 ks in NH_3 and annealing at 623 K for 10.8 ks in Ar.

化物は、その窒化物よりもキュリー点⁽⁸⁾ および飽和磁化⁽⁹⁾ が低いことが報告されており、水素の存在は $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物の磁気特性には好影響をもたらさない。そこで、288 ks MG 試料に対し、水素を取り除くために Ar ガスフロー中 623 K、10.8 ks の熱処理を施した。その結果、約 2000 ppm であった水素含有量は 200 ppm 程度まで減少することが確認された。一方窒素含有量は熱処理前後でほぼ同じであった。この熱処理後の試料の減磁曲線が Fig.3 (b) である。MG 処理直後の (a) に比較して、残留磁化や保磁力が向上しており、これは水素を取り除いたことに起因していると考えられる。しかしながら脱水素した試料でも、その十分な窒素含有量にもかかわらず磁気特性は極めて低いものとなっている。このことから、磁気特性は 288 ks という長時間の MG 処理によって試料中に導入された歪の影響を強く受けているものと思われる。

5-3.2 窒化処理

前節では、回転式ボールミルを用いた NH_3 雰囲気中 MG 処理を 288 ks 施すことにより、MG 処理後の段階で約 35000 ppm という十分な窒素含有量が得られることが分かった。しかし、一方では MG 処理による歪の影響を強く受け、磁気特性は大きく劣化することが確かめられた。このことは、優れた磁気特性を得るためには MG 処理により試料中に導入される歪の影響をできる限り低く抑える必要があることを示している。したがって本節では、288 ks MG 処理試料よりも歪の影響を十分に低減した試料として、MG 処理時間を短くした 18 ks~144 ks MG 処理試料に着目した。これらの試料は MG 時間が短いため、MG 処理時に吸収できる窒素量は 288 ks MG 処理試料に比較してかなり少なくなる。これらの窒素含有量は Fig.2 (a) に示されるように、18 ks の試料で約 5000 ppm、144 ks の試料でも約 25000 ppm 程度であり、最適値である 34000 ppm には遠く及ばない。したがって MG 処理のみでは窒化が不十分であり、十分な窒素含有量を得るためこの後さらに窒化処理を施す必要がある。

まず、36 ks MG 処理試料に対して、 N_2 ガスフロー中 623 K で 21.6 ks の窒化処理を施した。しかしながら得られた窒素含有量は約 29000 ppm であり、最適値には達しなかった。前章における振動型ミルを用いて MG 処理した試料

では、623 K, 10.8 ks という窒化条件で最適な窒素含有量が得られた（第4章, Fig.19 参照）。これは、振動型ミルに比べて機械的エネルギーの低い回転式ボールミルでは試料活性化効果が小さかったことが原因と考えられる。そこで 723 K, 21.6 ks に窒化条件を変更して熱処理した結果、約 35000 ppm の窒素含有量が得られ、十分な値となった。よって他の 18 ks, 72 ks, 108 ks, 144 ks MG 処理試料に対しても同条件の窒化処理を施した。その結果、MG 処理後の窒素含有量は上述のように約 5000 ppm~25000 ppm であり試料によって差があったにもかかわらず、窒化処理後の窒素量は各試料ともほぼ一定となり、約 35000 ppm の十分な含有量が得られた。このことから、723 K, 21.6 ks の窒化条件において、窒素量はほぼ飽和状態に達しているものと思われる。

Fig.4 には、上記の 36 ks MG 処理試料を 623 K, 21.6 ks 窒化処理した試料 (a) と、723 K で 21.6 ks 窒化処理した試料 (b) の減磁曲線を比較している。約 35000 ppm の十分な窒素含有量が得られた試料 (b) は $1.0 \text{ Wb} \cdot \text{m}^{-2}$ という優れた残留磁化を有しており、その角形性も極めて良好である。この試料の磁

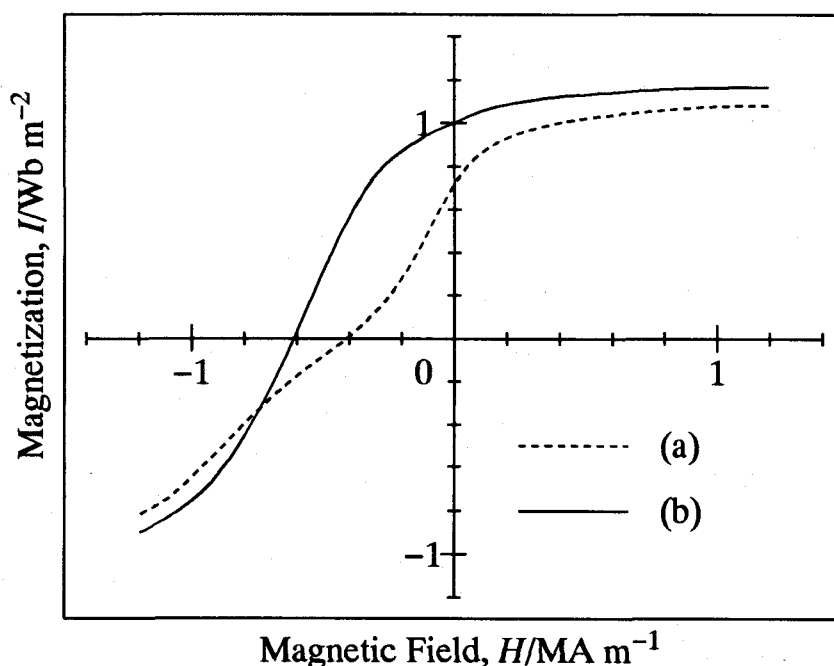


Fig.4 Demagnetization curves of $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ powders after MG using a rotary ball mill for 36 ks in NH_3 and nitriding at (a) 623 K and (b) 723 K for 21.6 ks in N_2 .

気特性については次節にて詳しく述べることにする。これに対し、試料 (a) は窒素含有量が約 29000 ppm であり、最適値には達しないが、それに近い窒素量を有しているにもかかわらず、その磁気特性は残留磁化、保磁力、特に第二象限の角形性において、極めて不十分なものとなった。

一般に $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 粗粉末を窒化する方法としては、従来の N_2 ガスによるものの他に、 $\text{N}_2\text{-H}_2$ 混合ガスを用いる方法^{(7), (10)} や NH_3 ガス中での窒化^{(11), (12)}、さらには $\text{NH}_3\text{-H}_2$ 混合ガスを用いるもの^{(2), (3), (13)} など、水素が存在する雰囲気中で窒化处理を行うことにより効果的に窒化できるという報告がある（窒化効果はここに挙げた順に良好となり $\text{NH}_3\text{-H}_2$ 混合ガスが最も効果的となる）。このように水素の存在は窒素の吸収を助ける働きを有している。本研究において、窒化处理は一貫して N_2 ガスフロー中で行ってきた。しかしながら NH_3 雰囲気中 MG 処理を施された試料は、窒素とともに水素を含有しており、第4章でも述べてきたように、この水素が後の窒化处理に影響する。Fig.4 において、約 35000 ppm の十分な窒素含有量を持つ試料 (b) が良好な磁気特性を示した一方、最適値には届かないが約 29000 ppm もの含有量を持つ試料 (a) が全く不十分な磁気特性となったことは、良好な特性を得るためには、最適値 34000 ppm の窒素を確実に含有する必要があることを示している。本実験において、MG 処理後の窒化处理により約 35000 ppm の十分な窒素含有量が得られたことは、 NH_3 雰囲気中での MG 処理時に試料に含有された水素の、上述のような窒素の吸収を助ける効果によるところが大きい。すなわち、 NH_3 雰囲気中での MG 処理は後の窒化处理を確実に促進させるための前処理として極めて重要な役割を果たしているといえることができる。

5-3.3 磁気特性

Fig.5 には 18 ks~144 ks の MG 処理後、窒化处理を施した試料の減磁曲線を示している。各試料とも、前節で述べたようにその窒素含有量は約 35000 ppm であり、十分な値を持つ。曲線の形状はどれも似た傾向を示し、角形性は良好なものが得られている。また $\alpha\text{-Fe}$ などの軟磁性相が存在する場合にみられる、第二象限における磁化の落ち込みもなく、不純物による角形性の劣化は

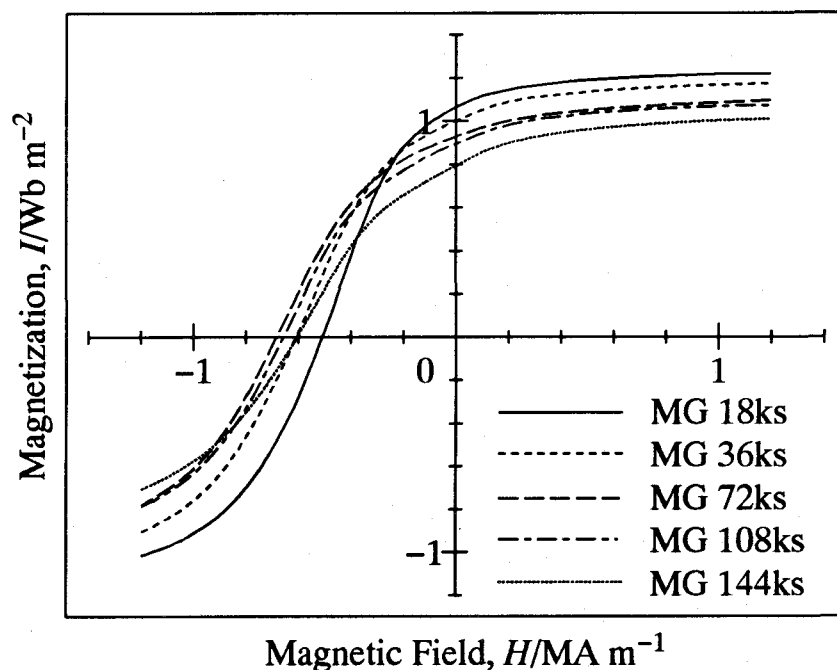


Fig.5 Demagnetization curves of $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ powders after MG using a rotary ball mill in NH_3 and nitriding at 723 K for 21.6 ks in N_2 .

ほとんど見受けられない。一方、磁化や保磁力、最大エネルギー積などの個々の磁気特性は MG 処理時間により違いが見られた。

Fig.6 では、各試料の減磁曲線から求めた飽和磁化 (M_s) および残留磁化 (M_r) を MG 処理時間に対してプロットした。 M_s は、18 ks MG 処理試料において最大値 $1.22 \text{ Wb} \cdot \text{m}^{-2}$ が得られ、MG 処理時間の増加にともない単調に減少する。 $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の飽和磁化は第 1 章で示されたように $1.57 \text{ Wb} \cdot \text{m}^{-2}$ である。18 ks MG 処理試料が示したこの最大値 $1.22 \text{ Wb} \cdot \text{m}^{-2}$ は飽和磁化の 80% 近い数字となっており、MA あるいは MG 法を用いて作製された試料としては優れた値といえる。残留磁化 M_r も M_s と同様、18 ks MG 処理試料において最大値をとった後、MG 処理時間の増加にともない単調減少した。 M_s および M_r が MG 処理時間の増加にしたがい単調減少したのは、MG 処理により試料中に蓄積された歪により磁気特性が劣化したためと考えられる。

Fig.7 (a) には保磁力 (iH_c) を、Fig.7 (b) には最大エネルギー積 (BH_{max}) の値を MG 時間に対してプロットしたものを示す。保磁力は MG

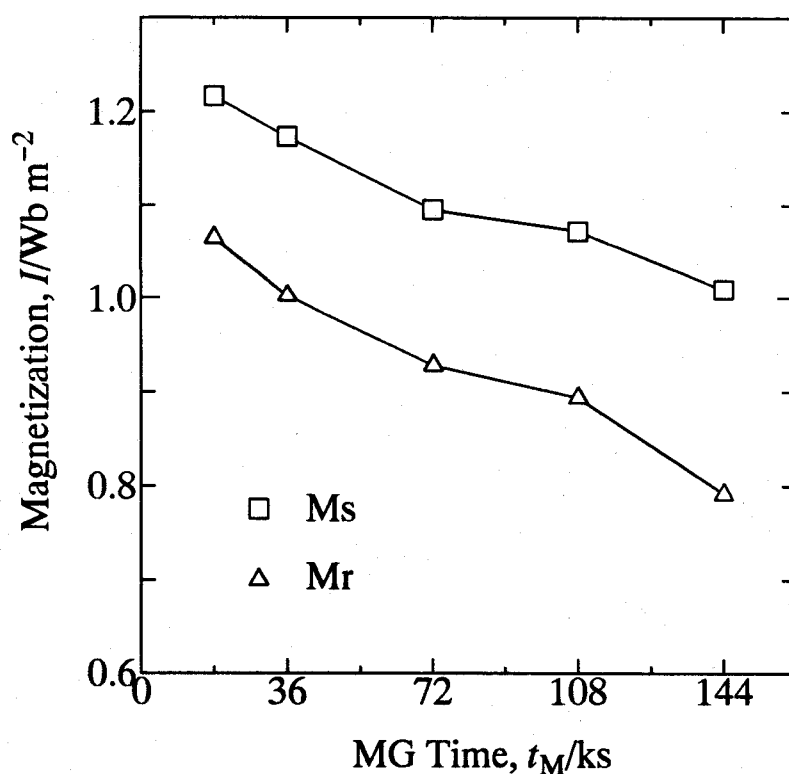


Fig.6 Saturation magnetization (Ms) and remanence (Mr) of $Sm_{2.5}Fe_{17}$ powders after MG using a rotary ball mill in NH_3 and nitriding at 723 K for 21.6 ks in N_2 .

処理時間とともに一旦上昇するがその後減少するのに対して，最大エネルギー積は単調に減少した．まず保磁力については Fig.6 とは異なり，18 ks MG 処理試料において最小値となった．その後 72 ks までは MG 時間が増加するにしたがい向上し，72 ks MG 処理試料において最大値 $0.68\ MA \cdot m^{-1}$ (8.6 kOe) が得られた．この保磁力の向上は，MG 処理により粉末粒径が微細になることによると考えられる．このことについて Fig.8 には 18 ks MG 処理試料，Fig.9 には 72 ks MG 処理試料の粉末断面を SEM により観察した結果を示す．Fig.8 (a) に示される 18 ks MG 処理試料は大きいもので $6\ \mu\ m$ 前後の粒子が存在しており，粗大な粒子が多く含まれていることが分かる．一方そのまわりには小さな粒子も多く存在しており，粗大な粒子と微細な粒子の混粒組織になっていることが分かった．しかしながら，これらの粒子をさらに拡大して観察すると，(b) に示されるように，それぞれの粒子は約 100 nm 前後の微細な結晶

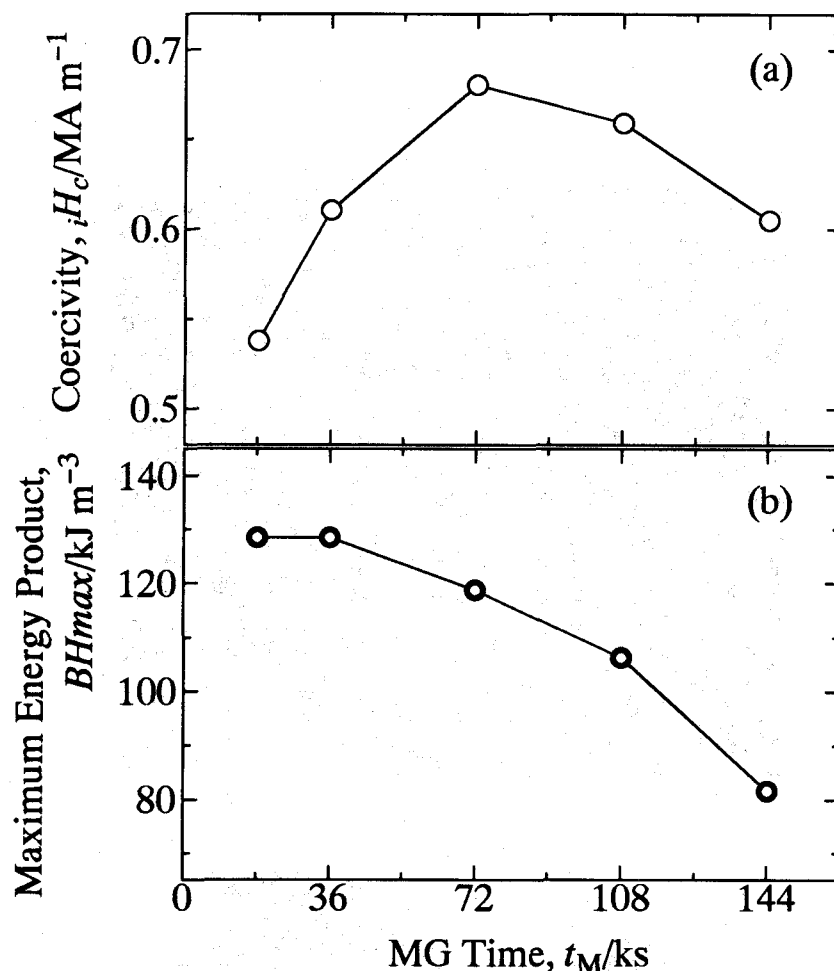


Fig.7 (a) Coercivity and (b) maximum energy product of $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ powders after MG using a rotary ball mill in NH_3 and nitriding at 723 K for 21.6 ks in N_2 .

粒から構成されていることが確認された。この粒子径は単磁区粒子径よりも微細であり、振動型ミルを用いて作製された試料（第4章，Fig.17あるいはFig.21参照）で観察された粒子径とほぼ同じである。一方，Fig.9 (a) に示される 72 ks MG 処理試料は， $3\sim 4\ \mu\text{m}$ 程度の大きい粒子が観察され微細な粒子も存在していることから混粒組織となっており，また (b) に示されるように個々の粒子が 100 nm 前後の結晶粒により構成されていることは 18 ks MG 処理試料と同様である。しかしながら Fig.8 (a) と Fig.9 (a) を比較すると分かるように粗大な粒子の割合はかなり減少している。すなわち MG 処理時間が長くなることによって微細化が進んでいることが分かる。粒径が微細化するこ

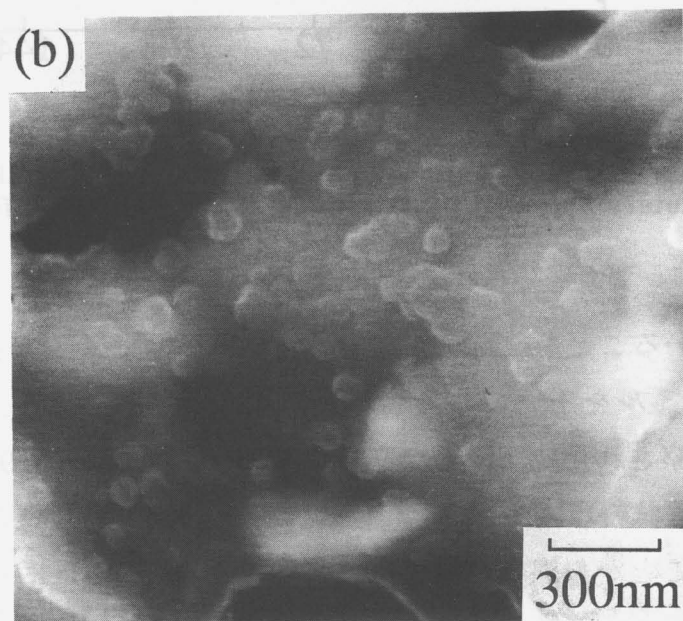
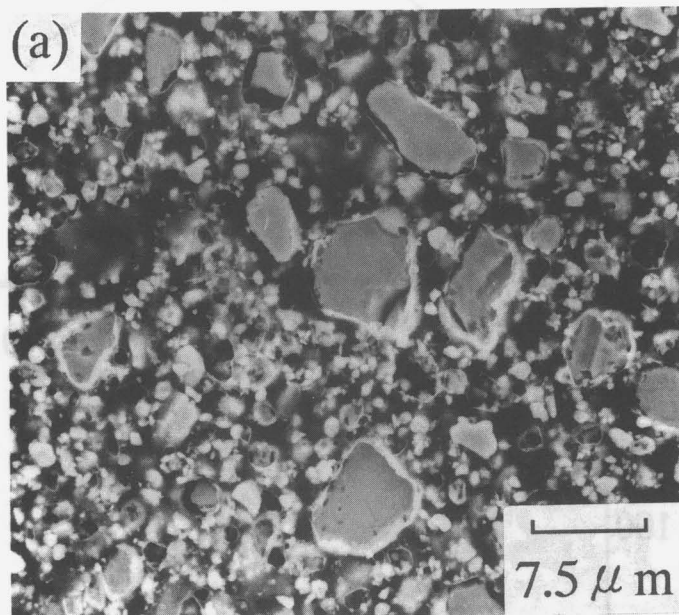


Fig.8 SEM photographs of $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ powder after MG using a rotary ball mill for 18 ks in NH_3 and nitriding at 723 K for 21.6 ks in N_2 .

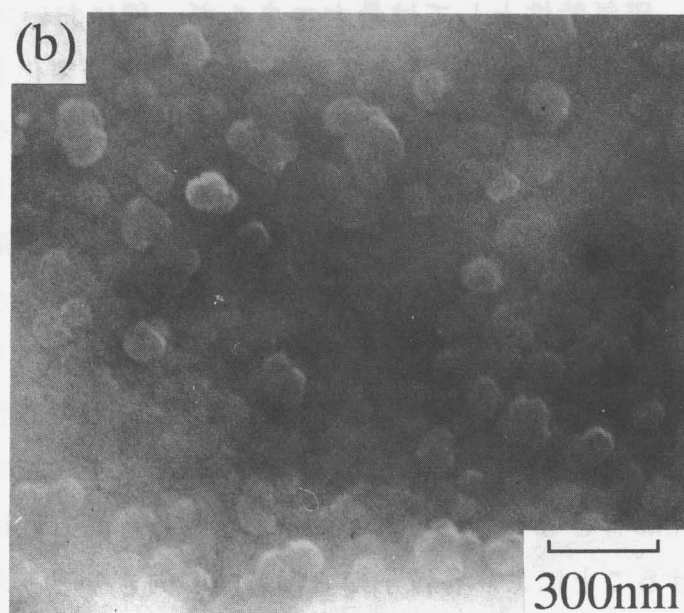
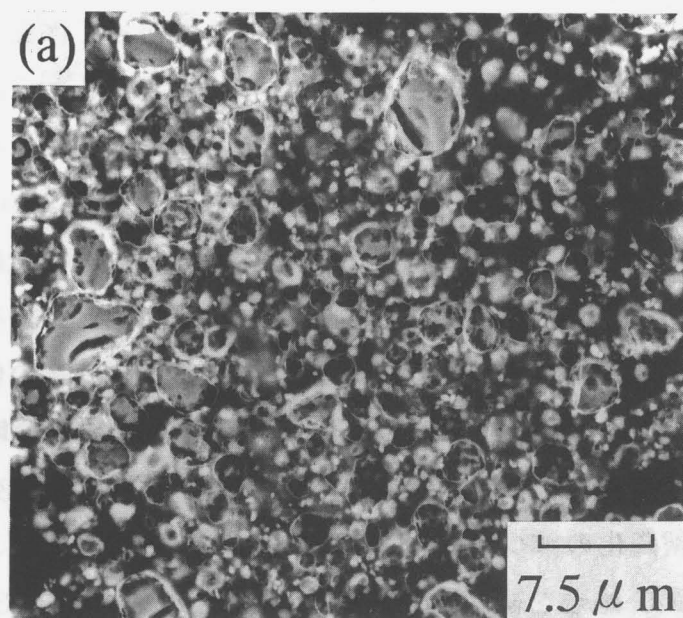


Fig.9 SEM photographs of $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ powder after MG using a rotary ball mill for 72 ks in NH_3 and nitriding at 723 K for 21.6 ks in N_2 .

とにより保磁力が向上することは Kobayashi ら⁽¹⁴⁾によっても報告されており、Fig.7 (a) で 72 ks までは MG 時間とともに保磁力が向上したのは試料粉末の微細化が進行したことによる。粉末粒子径はこの後 MG 処理時間が 108 ks, 144 ks と長くなるにしたがい微細化が進行する。したがって保磁力はさらに向上することが期待されるが、実際には Fig.7 (a) に示されるように逆に減少する。MG 処理時間の増加は Fig.6 において M_s , M_r を単調減少させたように、歪の蓄積によって磁気特性を劣化させる原因となる。このことから 108 ks, 144 ks MG 処理試料に対して保磁力が減少したのは、粉末粒径微細化による保磁力向上効果を歪による磁気特性劣化の影響が上回ったためであると考えられる。最大エネルギー積が MG 処理時間とともに減少したのはこの値が残留磁化に大きく影響されるため、Fig.6 (a) の M_r の単調減少傾向を反映しているものと思われる。以上のように MG 処理の長時間化は粒径微細化の効果を持つにもかかわらず、残留磁化の減少とともに保磁力の減少をも引き起こす。したがってこの後さらに MG 処理を続けることにより、減磁曲線は Fig.3 (b) の 288 ks MG 処理試料に近づいていくと考えられる。

以上の結果から、磁気特性としては最大エネルギー積において最高の $129 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-3}$ (16.1 kOe) を示した 18 ks および 36 ks MG 処理後窒化した試料が優れており、その中でも保磁力において 18 ks 試料よりも高い値を持つ 36 ks MG 処理試料が最も優れた磁気特性を有しているといえる。この 36 ks MG 処理試料の残留磁化は Fig.6 に示される通り $1.0 \text{ Wb} \cdot \text{m}^{-2}$ である。一般に等方性磁石では、理論的には残留磁化が飽和磁化の半分となる。したがって $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 等方性磁石 (飽和磁化は $1.57 \text{ Wb} \cdot \text{m}^{-2}$) の場合、残留磁化が $0.8 \text{ Wb} \cdot \text{m}^{-2}$ を超えることはない。ところが 36 ks MG 処理試料は $1.0 \text{ Wb} \cdot \text{m}^{-2}$ の残留磁化を有しており、18 ks MG 処理試料ではさらに高い残留磁化を示す。このことからこれらの試料が異方性磁石となっていることが考えられる。異方性磁石では試料を磁場中で配向させることにより各粒子の c 軸方向の向きをそろえることができる。そこでこれら 18 ks および 36 ks MG 処理試料を VSM により $1.27 \text{ MA} \cdot \text{m}^{-1}$ (16 kOe) の磁場中で配向させ、その前後における配向の様子を X 線回折実験により観察し、異方性の有無を調べることにした。Fig.10 には 18 ks MG 処理試料の、Fig.11 には 36 ks MG 処理試料の、それぞれ配向前 (isotropic)

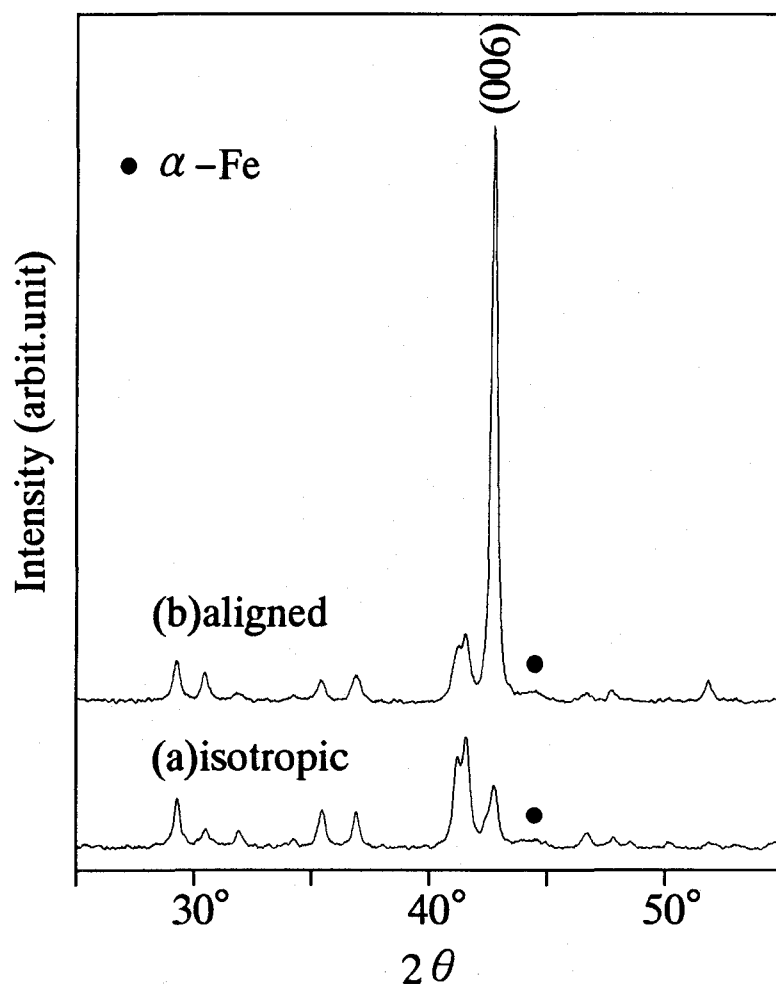


Fig.10 X-ray diffraction patterns of (a) isotropic and (b) aligned $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ powder after MG using a rotary ball mill for 18 ks in NH_3 and nitriding at 723 K for 21.6 ks in N_2 .

および配向後 (aligned) の X 線回折パターンを示している。どちらの配向後の回折パターンも、配向前の状態から (006) に相当するピークが著しく増大していることが分かる。このことは磁場をかけることによって各粒子の容易磁化方向である c 軸が一定の方向を向くこと、すなわち磁場配向により結晶粒の方位をそろえることが可能な磁氣的異方性を有していることを示している。さらに Fig.12 には最も磁気特性に優れた 36 ks MG 処理試料に対し、配向方向に平行に着磁したときの減磁曲線 (Fig.5 で示されたものと同じもの) と、配向方向に垂直に着磁した時の減磁曲線を示している。磁場配向により c 軸の方向

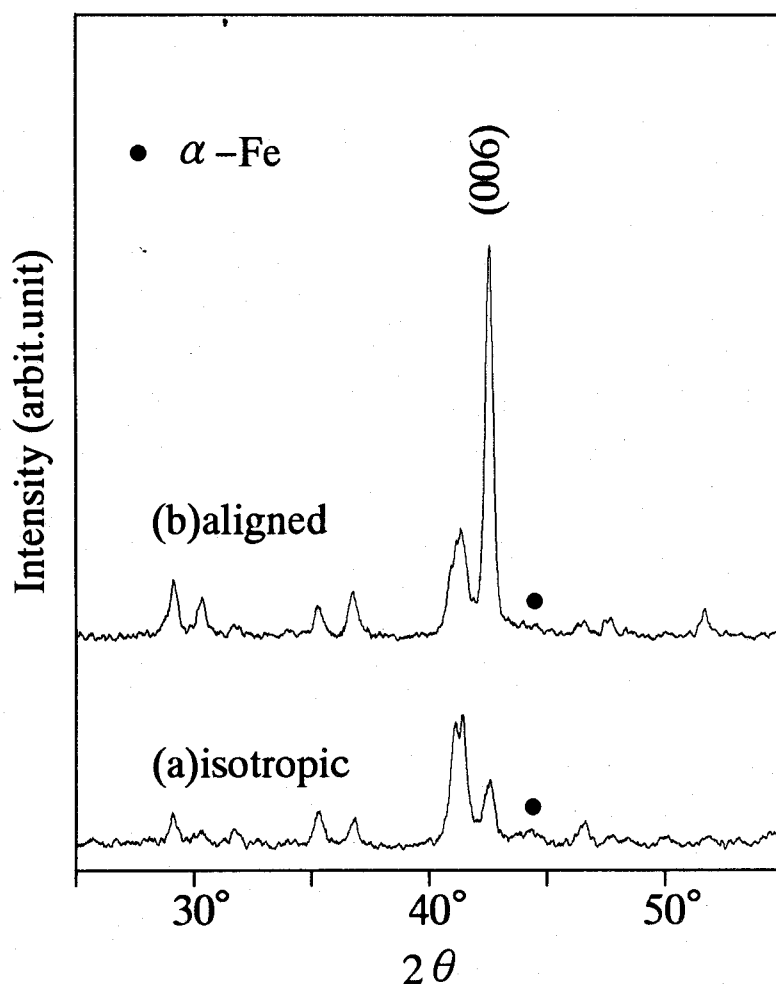


Fig.11 X-ray diffraction patterns of (a) isotropic and (b) aligned $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ powder after MG using a rotary ball mill for 36 ks in NH_3 and nitriding at 723 K for 21.6 ks in N_2 .

をそろえ、その方向に着磁した試料（ $\parallel$ ）は残留磁化も高く、角形性も良好である。一方、 c 軸方向に垂直に着磁された試料は同じ外部磁場でも磁化させることが困難となるため第一、第二象限における磁化の値は著しく低くなり、平行方向に測定した試料とは歴然とした差を生じる。等方性の磁石粉末では、磁場をかけても結晶粒の方位をそろえることは不可能なため、着磁方向が配向方向に平行かあるいは垂直かに関わりなく同一な減磁曲線を描く。したがって Fig.12 のように歴然たる差を生じることはない。すなわち 36 ks MG 処理試料が異方性を有していることが Fig.12 によっても証明されたことになる。

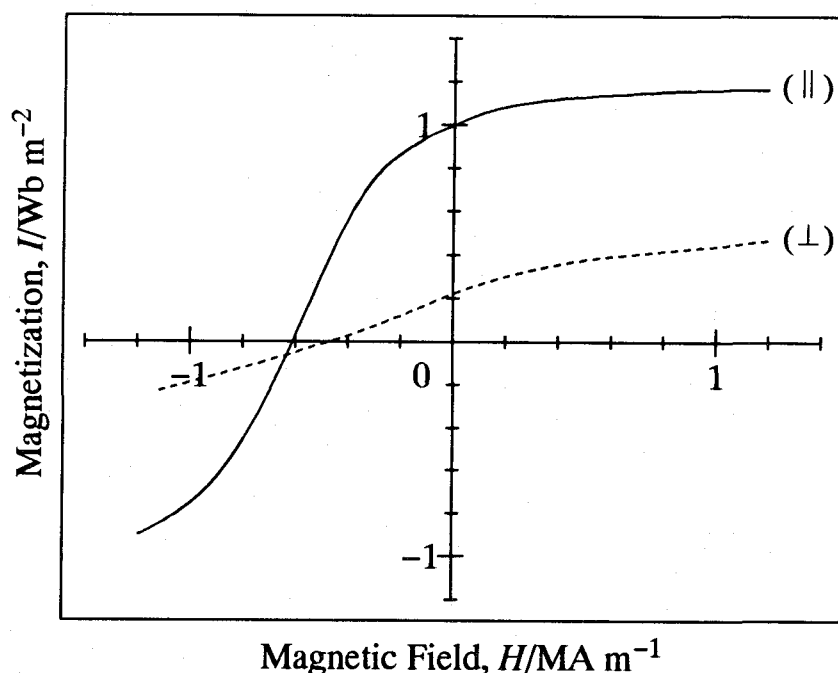


Fig.12 Demagnetization curves of $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ powder after MG using a rotary ball mill for 36 ks in NH_3 and nitriding at 723 K for 21.6 ks in N_2 , magnetized on (a) parallel and (b) perpendicular to an aligned field.

「アモルファス化－結晶化処理」というプロセスを経て試料を作製する従来の MA・MG 法では試料粉末が、結晶方位がランダムな方向を向いた多くの微細結晶粒から構成されており、磁氣的に等方性の磁石しか作製できず、異方性磁石の作製は不可能とされてきた。しかしながら今回、低エネルギーの回転式ボールミルを用い、短時間の MG 処理および窒化処理という結晶化処理を省いた方法によって、磁場配向により結晶方位をそろえることができる異方性磁石の作製が可能であることが明らかとなった。なお、Fig.10 と Fig.11 を比較してみると、(006) に相当するピークの相対強度が Fig.10 の 18 ks MG 処理試料の方が大きくなっている。これは 18 ks MG 処理試料が 36 ks MG 処理試料よりも強い異方性を有していることを示している。MG 時間が増加することは試料の微細化を進行させ、微小な粒子を増加させることになる。この微小な粒子が互いに集まって形成される二次粒子は、その中の各微粒子の結晶方位はランダムであるため、等方性の粉末となる。すなわち MG 処理時間が増加し、微

細化が進むことにより試料は等方性磁石としての性質を帯び、異方性を失っていくことになる。このことが Fig.10 および Fig.11 の (006) に相当するピークの相対強度の差に現れていると考えられる。この後さらに MG 処理時間が増大することにより試料はより等方性磁石に近づいていくものと思われる。

Fig.13 には前章の振動型ミルを用いて作製された試料の中で最も良好な磁気特性を示した、10.8 ks MG 処理後 623 K、10.8 ks 窒化処理により作製した試料の磁場配向前 (isotropic) と配向後 (aligned) の X 線回折パターンを示す。配向後の X 線回折パターンの (006) に相当するピークは配向前に比較して若干増大しているものの、回転式ボールミルを用いた試料 (Fig.10, Fig.11) で観察されたような顕著な変化は見られなかった。機械的エネルギーの大きい振動型ミルによる MG 処理では回転式ボールミルによる緩やかな MG 処理に比べて粉末の微細化が進み、上述のように微粒子の集合体である二次粒子の割合が増加し、異方性を失ったと考えられる。Fig.14 では今回最も好特性が得られた 36 ks MG 処理後 723 K、21.6 ks 窒化処理により作製した試料の減磁曲線

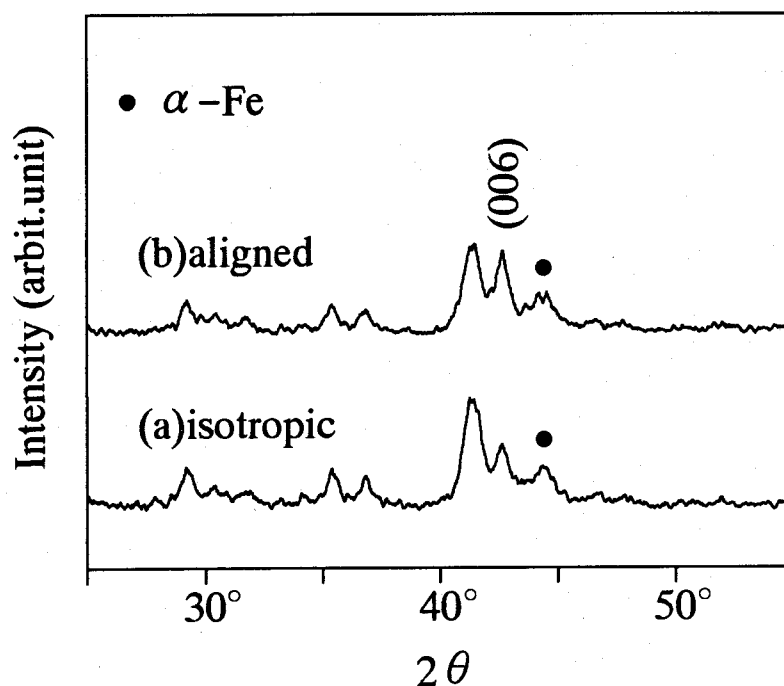


Fig.13 X-ray diffraction patterns of (a) isotropic and (b) aligned $\text{Sm}_{2.3}\text{Fe}_{17}$ powder after MG using a vibration mill for 10.8 ks in NH_3 and nitriding at 623 K for 10.8 ks in N_2 .

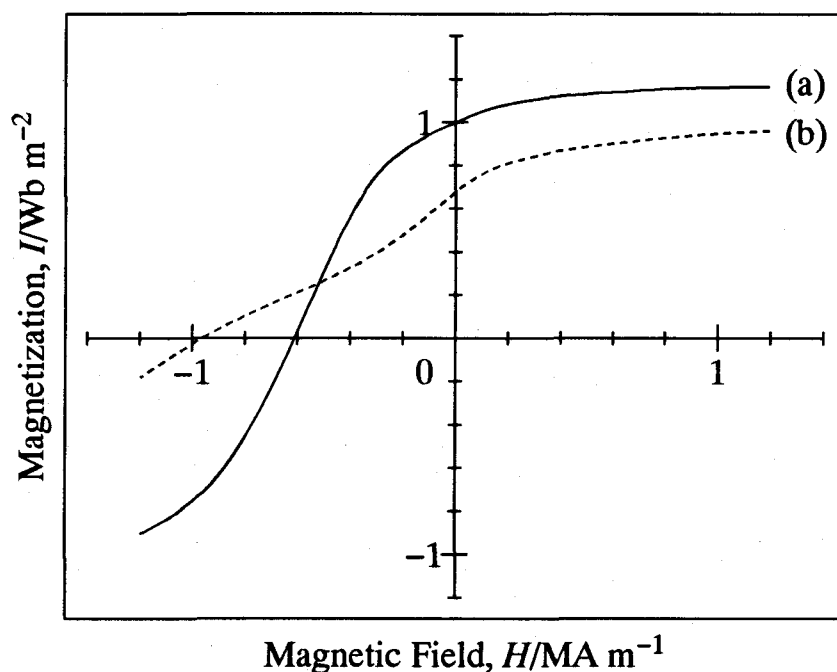


Fig.14 Demagnetization curves of (a) $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ powder after MG using a rotary ball mill for 36 ks in NH_3 and nitriding at 723 K for 21.6 ks in N_2 and (b) $\text{Sm}_{2.3}\text{Fe}_{17}$ powder after MG using a vibration mill for 10.8 ks in NH_3 and nitriding at 623 K for 10.8 ks in N_2 .

(a) と、Fig.13 の振動型ミルを用いて作製した試料の減磁曲線 (b) とを比較してみた。振動型ミルにより作製された試料 (b) は、第二象限付近の角形性が不十分となることが問題であったのに対し、回転式ボールミルを用いた試料 (a) は、保磁力の値は劣るものの、角形性が大幅に改善されている。回転式ボールミルを用いた (a) の試料は粉末中に粗大な粒子を含んでおり、これにより保磁力が低下したと考えられる。また試料 (a) は、Fig.13 に示されるように磁氣的異方性を失った試料 (b) に対し、残留磁化が大幅に向上し、さらに第一象限においても磁化が向上している。残留磁化および角形性の向上により最大エネルギー積にも大幅な向上がみられ、試料 (b) では $50.7 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-3}$ (6.34 MGOe) であったのに対して、試料 (a) では $129 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-3}$ (16.1 MGOe) となり、約 2.5 倍の値が得られた。低エネルギーミルを用いることにより保磁力および残留磁化が向上することが報告されている⁽¹⁵⁾。これは高エネルギーミルに比較して歪の影響を低減できるためとされている。本研究で

は上述のように保磁力の向上は見られなかったが、機械的エネルギーの低い回転式ボールミルにより試料を作製することで上記の報告と同様に歪の影響を低減し、振動型ミルを用いた試料では困難であった減磁曲線の角形性改善および磁化の向上が可能となることが明らかとなった。

Fig.15 には本実験で作製した、18 ks~144 ks MG 処理後窒化処理した試料の X 線回折パターンを示している。これらの回折パターンには特に差異は見受けられない。また α -Fe の析出もごく微量にとどまっている。振動型ミルを用いた場合に比較して、長時間の MG 処理および高い温度での窒化処理が必要であるために、試料の酸化が進むことになる。今回の実験では酸化の進行を見込んであらかじめ $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ 組成の原料粉末を用いていたが、これらの試料の酸

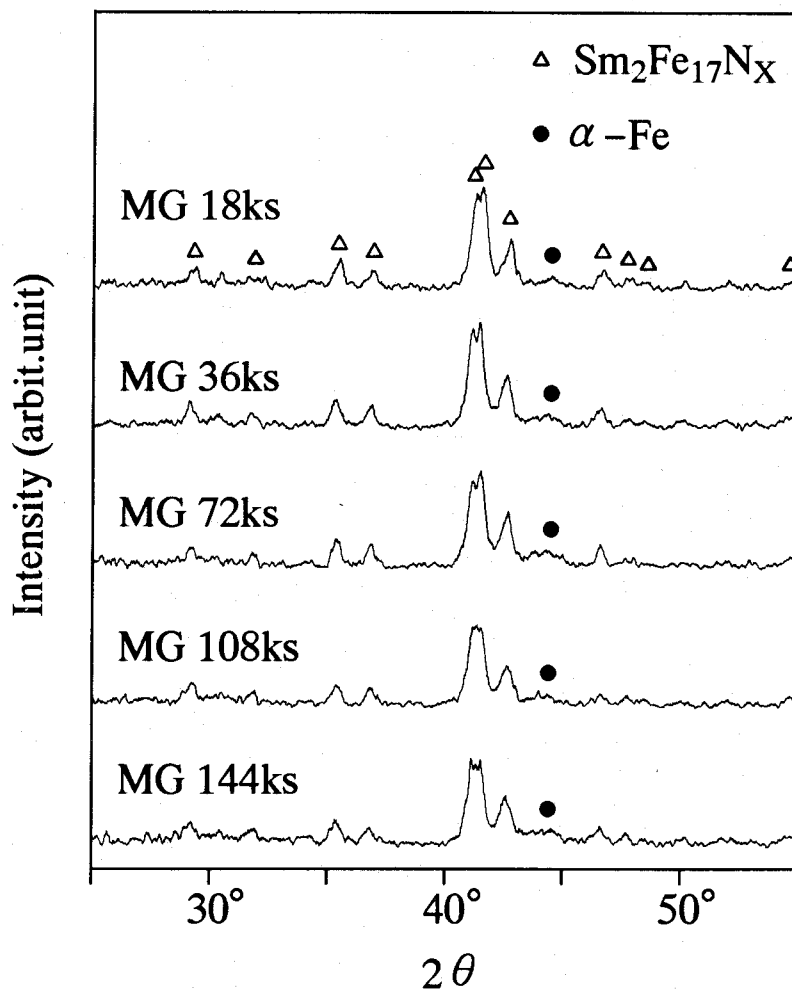


Fig.15 X-ray diffraction patterns of $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ powders after MG using a rotary ball mill in NH_3 and nitriding at 723 K for 21.6 ks in N_2 .

素含有量は振動型ミルを用いて試料を作製する場合に比べ、平均して 2000ppm 程度高い値となり、約 9000 ppm 前後の含有量となった。これは $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ 組成の原料粉末を用いたときの α -Fe 析出が発生する臨界の酸素含有量であり、振動型ミルを用いた場合の最適組成であった $\text{Sm}_{2.3}\text{Fe}_{17}$ では α -Fe が析出することになる。したがって回転式ボールミルを用いて試料を作製する場合には、その酸素含有量から少なくとも $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ 組成の原料粉末を用いる必要がある。

5-4. 第5章のまとめ

従来用いてきた振動型ミルを、機械的エネルギーの低い回転式ボールミルに変更して、 NH_3 雰囲気中で MG 処理を行った。MG 処理との同時窒化を試み、窒素含有量変化および磁気特性に及ぼす影響について検討した。さらに短時間 MG 処理→直接窒化によって試料を作製し、磁気特性の向上、特に課題となっていた減磁曲線の角形性の改善および最大エネルギー積の向上を試みた。本章で得られた結果を要約すると以下のようになる。

- (1) 回転式ボールミルを用いた NH_3 雰囲気中 MG 処理により、試料の窒素含有量は MG 処理時間とともに増加する。一方水素は 72 ks までは急速に吸収されるがその後単調に減少し、水素と窒素が入れ替わることで窒化が進行していくことが確認された。288 ks MG 処理試料に対し、その X 線回折パターンにおいて $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型構造を失うことなく、窒素含有量は約 35000 ppm となり、MG 処理のみで十分な値を得られた。
- (2) (1)で得られた 288 ks MG 処理試料の磁気特性は、残留磁化、保磁力ともに極めて低く、ハード磁性材料としての特性を全く示さなかった。この試料を 623 K で熱処理して脱水素した粉末では残留磁化・保磁力が若干向上したがそれでも磁気特性は不十分なものであった。このことから長時間の MG 処理により試料中に蓄積された歪によって磁気特性は大きく劣化することが分かった。
- (3) 歪の影響を低減させるため MG 処理時間を 18 ks~144 ks に短縮した試料の作製を試みた。これらの試料は MG 処理のみでは窒素含有量が 5000 ppm~25000 ppm となり十分な値が得られないため、さらに窒化処理が必要となった。各試料に対し 723 K, 21.6 ks の窒化処理を施したところ、約 35000 ppm の十分な窒素含有量を得られた。
- (4) 窒化処理により得られた試料の減磁曲線は角形性に優れたものが得られた。磁化 (M_s , M_r) および最大エネルギー積は MG 処理時間の増加にしたが

い歪の影響を受け単調に減少した。保磁力は MG 処理時間の増加とともに、粉末微細化の効果により一旦向上するが、さらに処理時間が長くなると歪の影響が微細化効果を上回り減少に転ずる。最も良好な磁気特性は 36 ks MG 処理試料において得られ、振動型ミルを用いた試料の作製において課題となっていた減磁曲線の角形性の改善が低エネルギーの回転式ボールミルの使用によって実現できた。最大エネルギー積についても大幅な向上が見られ、振動型ミルにより作製された試料の $50.7 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-3}$ (6.34 kOe) の約 2.5 倍にあたる $129 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-3}$ (16.1 MGOe) が得られた。

- (5) 18 ks および 36 ks MG 処理後窒化処理を施した試料に対し、磁場配向した前後の X 線回折パターンを観察した。配向後の回折パターンには (006) に相当するピークが大きく成長しており、また配向方向に平行および垂直に着磁した試料の減磁曲線には、その磁化において顕著な差を生じ、磁氣的異方性を有していることが確認された。(006) に相当するピークの相対強度は 18 ks MG 処理試料に比べて 36 ks MG 処理試料の方が小さくなっており、試料が微細化することにより等方的性質を帯びてくると考えられる。以上のように、回転式ボールミルを用いた NH_3 雰囲気中での短時間 MG 処理—直接窒化処理という方法で試料を作製することによって、従来の MA・MG 法では不可能とされてきた異方性磁石粉末の作製が可能となる。

第5章の参考文献

- (1) 真島一彦, 柳生宗一, 勝山茂, 永井宏 : 日本金属学会誌, 57 (1993), 203.
- (2) T.Iriyama, K.Kobayashi, N.Imaoka, T.Fukuda, H.Kato and Y.Nakagawa : IEEE Trans. Mag., 28 (1992), 2326.
- (3) Yu-Nian Wei, Ke Sun, Yuan-Bing Fen, Jun-Xian Zhang, Bo-Ping Hu, Yi-Zhong Wang, Xiao-Lei Rao and Gui-Chuan Liu : J. Alloys Comp., 194 (1993), 9.
- (4) Hong-Ling Li, K.Takahashi, Y.Ujihira, K.Kobayashi T.Iriyama and T.Konishi : J. Mater. Sci., 29 (1994), 6518.
- (5) D.Fruchart, O.Isnard, S.Miraglia and J.-L.Soubeyroux : J. Alloys Comp., 231 (1995), 188.
- (6) H.Fujii, M.Akayama, K.Nakao and K.Tatami : J. Alloys Comp., 219 (1995), 10.
- (7) C.N.Christodoulou and T.Takeshita : J. Alloys Comp., 198 (1993), 1.
- (8) J.-L.Soubeyroux, D.Fruchart, O.Isnard, S.Miraglia and E.Tomey : J. Alloys Comp., 219 (1995), 16.
- (9) O.Isnard, S.Miraglia, M.Guillot, D.Fruchart and K.H.J.Buschow : J. Appl. Phys., 76 (1994), 6035.
- (10) M.Endoh, M.Iwata and M.Tokunaga : J. Appl. Phys., 70 (1991), 6030.
- (11) J.M.D.Coey and H.Sun : J. Magn. Magn. Mat., 87 (1990), L251.
- (12) C.N.Christodoulou, N.Komada : J. Alloys Comp., 222 (1995), 27.
- (13) T.S.Chin, M.F.Wu, S.K.Chen and J.M.Yao : J. Alloys Comp., 222 (1995), 143.
- (14) K.Kobayashi, R.Skonski and J.M.D.Coey : J. Alloys Comp., 222 (1995),

1.

- (15) J.L.Wang, W.Z.Li, X.P.Zhong, Y.H.Gao, W.D.Qin, N.Tang, W.G.Lin, J.X.Zhang, R.W.Zhao, Q.W.Yan and Fu-ming Yang : J. Alloys Comp., 222 (1995), 23.

第6章 結論

本論文では、MG法を用いて高性能 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 永久磁石粉末を作製することを目的として、作製条件を種々変化させ、試料や磁気特性に及ぼす影響およびその機構について検討した。本章では、第1章から第5章で得られた研究成果を総括し、本研究をまとめた。

第1章「序論」では、本研究の背景および $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物の基本特性を概説し、試料作製における磁気特性向上のために解決すべき問題点および本研究の目的・意義を明らかにした。

第2章「「MG-結晶化-窒化」による $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粉末の合成と磁気特性」では、MG処理によるアモルファス化-結晶化処理-窒化処理というプロセスにより、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粉末を作製した。

MG処理によって、20 nm以下の粉末粒子径が得られ、この粒径はMG処理時間の増加とともに均一・微細となった。粒子径は後の結晶化や窒化の熱処理によって粗大化するが、それでも50 nm以下の結晶粒となっており、単磁区粒子径よりもはるかに微細な粒径が得られることを確認した。この微細な結晶粒径から試料は高い保磁力を示し、最大で $2.24 \text{ MA}\cdot\text{m}^{-1}$ が得られた。

試料が酸化されるとSmが失われ、軟磁性相である $\alpha\text{-Fe}$ が析出することを観察した。 $\alpha\text{-Fe}$ の析出を避けるには、 $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ 組成の原料粉末を用いる場合、試料中の酸素含有量を少なくとも9000 ppm以下に抑制する必要があることが明らかとなった。

第3章「真空中結晶化処理による $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粉末の磁気特性の改善」では、試料の酸化を抑制するため、結晶化処理を真空中で行うことにより、試料の作製を行った。また、原料組成を定比組成の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ に近づけた試料を作製した。

真空中での結晶化処理により、従来のAr雰囲気中での処理に比較して酸素含有量を低減できた。これにより $\alpha\text{-Fe}$ の析出が抑制され、減磁曲線の角形性を改善できることが明らかとなった。また、酸化の抑制により $\text{Sm}_{2.3}\text{Fe}_{17}$ 組成

の原料粉末を用いて作製した試料は、 $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ 組成を用いた場合に比較して、試料中の磁性不純物の減少により、飽和磁化および残留磁化の向上に効果的であることを明らかにした。

第4章「結晶化処理を省略した「MG-直接窒化」による $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粉末の合成と磁気特性」では、これまでの MG 処理を、試料がまだ十分に $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ の結晶構造を保持し得る短時間の MG 処理に変更して、従来法において行われてきた結晶化処理を省略し、MG 処理の後直接窒化処理を行うというプロセスによって $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 微粉末の作製を行った。

水素の存在する状態で窒化処理することにより窒素の吸収を促進できた。しかし酸化も同時に促進される。水素の影響が大きすぎると酸化が進み、窒素吸収を妨げるようになり、結果的に磁気特性は劣化することを確認した。通常の原料粉末に NH_3 雰囲気中での MG 処理を施すことによって、窒化処理における窒素の吸収が促進されると同時に、酸化の促進を抑えた試料を作製することができた。それによって減磁曲線の第二象限における角形性が改善され、また保磁力も向上したことから、窒素吸収・磁気特性両面において NH_3 雰囲気中での MG 処理が効果的であることが明らかとなった。

定比組成 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ に対し、原料組成が $\text{Sm}_{2.3}\text{Fe}_{17}$ 、 $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ と Sm 過剰になるにしたがい窒化処理後の試料の窒素含有量は増加した。 $\text{Sm}_{2.3}\text{Fe}_{17}$ 組成の原料粉末を用いた試料において最適な窒素量である約 34000 ppm が得られ、最も良好な磁気特性を示すことが確かめられた。

MG 処理時間の増加は試料粉末を活性化させ、窒化処理時での窒素吸収を効果的に促進させるが、一方 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相の結晶性を徐々に失わせ、これにより窒化処理時の窒素の吸収が妨げられることが明らかとなった。すなわち、MG 処理時間には最適値が存在し、本実験ではその最適値が 10.8 ks であることを確認した。

得られた試料の結晶粒径は、粉末内部でも約 100 nm となっており、短時間での MG 処理によっても、単磁区粒子径よりは十分に微細な結晶粒が得られることを確認した。

第5章「回転式ボールミルを用いた「MG-直接窒化」による $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粉末の異方性付与とその磁気特性」では、機械的エネルギーの低い回転式ボールミルを用いて MG 処理することにより、歪の影響を低減した $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粉末の作製を試みた。

試料の窒素含有量は MG 処理時間とともに増加する。一方、水素は 72 ks までは急速に吸収されるがその後単調に減少し、水素と窒素が入れ替わることで窒化が進行していくことが確認された。288 ks MG 処理試料において $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型構造を保持した状態で、窒素含有量は約 35000 ppm となり、MG 処理のみで十分な値を得られることが明らかとなった。

長時間の MG 処理により試料中に蓄積された歪によって磁気特性は大きく劣化したため、MG 処理時間を 18 ks~144 ks に短縮し歪の影響を低減させた試料を作製した。これらの窒化処理後の試料において従来の MA・MG 法で課題となっていた減磁曲線の角形性の改善が実現でき、また残留磁化も向上した。これにより最大エネルギー積についても大幅な向上が見られ、振動型ミルにより作製された試料の $50.7 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ (6.34 kOe) の約 2.5 倍にあたる $129 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ (16.1 MGOe) が得られた。

18 ks および 36 ks MG 処理後窒化処理を施した試料に対し、磁場配向した前後の X 線回折パターンを観察した結果、配向後の回折パターンには (006) に相当するピークが大きく成長しており、また配向方向に平行および垂直に着磁した試料の減磁曲線には、その磁化において顕著な差を生じ、磁氣的異方性を有していることが確認された。MG 時間の増加にともない (006) ピークの相対強度は減少し、結晶粒微細化により等方的性質を帯びてくると考えられた。このように回転式ボールミルを用いた NH_3 雰囲気中での短時間 MG 処理-直接窒化処理という方法により、従来の MA・MG 法では不可能とされてきた異方性磁石粉末の作製が可能であることが明らかとなった。

謝辞

本論文をまとめるにあたり，懇切丁寧な御指導ならびに御鞭撻を終始にわたり賜りました大阪大学工学部教授・永井 宏 先生に心より感謝申し上げます。また，本論文の内容についての御意見と御批判を賜り，論文作成の御指導をいただきました大阪大学工学部教授・山本雅彦 先生，同教授・足立吟也 先生に深く感謝いたします。

本研究の遂行にあたっては，大阪大学工学部助教授・真島一彦 先生に終始有益な御教示と御議論を賜りました。ここに深く感謝申し上げます。さらに，有意義な御助言および御指導をいただきました大阪大学工学部助手・勝山 茂先生に深く御礼申し上げます。

本実験における磁気特性の評価には住友特殊金属（株）・富澤浩之氏に，また組織観察においては兵庫工業技術センター・山田和俊氏に，有益な御助言と多大なる御協力をいただきました。ここに厚く御礼申し上げます。さらに実験結果をまとめるにあたり有意義な御助言ならびに御討論をいただきましたミネベア（株）・鈴木俊治氏に深く感謝いたします。

本研究を進めるにあたり，研究活動全般において数々の御支援ならびに御激励をいただきました大阪大学工学部材料物性工学科・永井研究室の皆様へ，心より感謝いたします。

最後に，私事であることを御容赦いただき，終始私を支えてくれた筆者の父・井藤良憲，母・妙子に心から感謝いたします。

発表論文リスト

主要論文

- (1) メカニカルグラインディング法により作製された $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粉末の磁気特性

井藤幹夫, 真島一彦, 勝山 茂, 永井 宏

日本金属学会誌 59 (1995) 666.

Magnetic Properties of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ Powders Prepared by Mechanical Grinding

M.Ito, K.Majima, S.Katsuyama and H.Nagai

Mater. Trans., JIM 37 (1996) 163.

- (2) メカニカルグラインディング法により作製された $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粉末の真空中熱処理による磁気特性の改善

井藤幹夫, 真島一彦, 勝山 茂, 永井 宏

日本金属学会誌 59 (1995) 1172.

- (3) メカニカルグラインディング法による $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粉末作製に及ぼすミル雰囲気の影響

井藤幹夫, 真島一彦, 勝山 茂, 永井 宏

日本金属学会誌 60 (1996) 427.

Effect of Milling Atmosphere on the Preparation of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ Powder by Mechanical Grinding

M.Ito, K.Majima, S.Katsuyama and H.Nagai

Mater. Trans., JIM 37 (1996) 1704.

- (4) NH_3 雰囲気中メカニカルグラインディングによる $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粉末の作製と磁気特性

井藤幹夫, 真島一彦, 勝山 茂, 永井 宏

日本金属学会誌 60 (1996) 765.

- (5) NH_3 雰囲気中メカニカルグラインディングによる $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 異方性粉末の作製
井藤幹夫, 真島一彦, 勝山 茂, 永井 宏
日本金属学会誌 投稿中.
- (6) Improvement of Magnetic Properties of Mechanically Grinding $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ Powders by Vacuum Heat Treatment
M.Ito, K.Majima, S.Katsuyama and H.Nagai
Mater. Trans., JIM submitted.

参考論文

- (1) Improvement of Magnetic Properties of Mechanically Grinding $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ Alloy Powders of Single Magnetic Domain Size Prepared by MG or MA
K.Majima, M.Ito, N.Niimi, H.Tomizawa, S.Katsuyama and H.Nagai
Proceedings of 1993 Powder Metallurgy World Congress, 684.
- (2) Preparation of Iron Nitrides by Mechanical Alloying in NH_3
K.Majima, M.Ito, S.Yagyu, S.Katsuyama and H.Nagai
Proceedings of 1993 Powder Metallurgy World Congress, 684.
- (3) (NH_3+H_2) 混合ガスによる異方性 Sm-Fe-N 系磁石の作製およびその磁気特性
真島一彦, 井藤幹夫, 松門克浩, 勝山 茂, 永井 宏
粉体および粉末冶金 43 (1996) 624.
- (4) MA 法による (Sm-Co) +Fe 磁石粉末の作製と磁気特性
真島一彦, 井藤幹夫, 梅本卓史, 勝山 茂, 永井 宏
粉体および粉末冶金 43 (1996) 629.
- (5) Structure and Magnetic Properties of $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Mn})_{17}\text{N}_x$ Coarse Powders with High Coercivity
K.Majima, M.Ito, S.Katsuyama and H.Nagai

J. Appl. Phys. submitted.

- (6) A New MG Process for $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ Powder with Nanocrystalline Structure

K.Majima, M.Ito, S.Katsuyama and H.Nagai

J. Appl. Phys. submitted.