

Mn 添加 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 系材料の磁気特性と微細構造Magnetic Properties and Microstructure of Mn-Substituted $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Mn})_{17}\text{N}_x$

今岡伸嘉・岡本 敦・加藤宏朗*・大砂 哲**・平賀賢二**・本河光博**

旭化成工業(株) 基礎研究所, 静岡県富士市鮫島 2-1 (☎416-8501)

*東北大学工学部応用物理学科, 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 (☎980-8579)

**東北大学金属材料研究所, 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1 (☎980-8577)

N. Imaoka, A. Okamoto, H. Kato,* T. Ohsuna,** K. Hiraga,** and M. Motokawa**

Central Lab., Asahi Chemical Industry Co., Ltd., 2-1 Samejima, Fuji 416-8501

*Department of Applied Physics, Faculty of Engineering, Tohoku Univ., Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-8579

**Institute for Materials Research, Tohoku Univ., 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577

The magnetic properties and microstructure of $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_{17}\text{N}_x$ and $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.84}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.05})_{17}\text{N}_x$ powders were investigated. It was found by high-field magnetization measurement in steady fields of up to 150 kOe that the intrinsic saturation magnetizations of $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_{17}\text{N}_x$ and $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.84}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.05})_{17}\text{N}_x$ with $x=3.3-5.5$ were 130-160 emu/g. The theoretical $(BH)_{\text{max}}$ value for $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_{17}\text{N}_{3.3}$ is calculated to be about 60 MGOe ($\rho=7.70 \text{ g/cm}^3$, $M_s=15.5 \text{ kG}$). The anisotropy fields of $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_{17}\text{N}_x$ and $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.84}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.05})_{17}\text{N}_x$ powders were estimated to be 140-170 kOe by extrapolation of the magnetization curves. From TEM observations, it was found that the $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_{17}\text{N}_{5.5}$ powder had a cell structure consisting of the crystals about 10 nm in diameter. It is concluded that the magnetic reversal of $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_{17}\text{N}_{5.5}$ powder is pinning-controlled, judging from the microstructure and the relationship between the coercivity and the maximum applied field.

Key words: $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, Mn, Co, microstructure, magnetization, anisotropy field, magnetic reversal, pinning

1. はじめに

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 材料 ($x=3$) はニュークリエーション型¹⁾の材料であるため, 7 kOe を超える実用的な保磁力を得るには, 磁石粉体の粒径を 2~3 μm 程度に細かくする必要がある。したがって, 圧縮成形ボンド磁石に適用した場合, 成形圧が低いと磁石粉体の充填率が小さな値となり, 現状の射出成形ボンド磁石の $(BH)_{\text{max}}$ 値 14 MGOe²⁾ に対して十分高い磁石特性を得ることができない。満足する圧縮ボンド磁石特性を得るためには, 10 tonf/cm² 以上の高い成形圧を必要とする問題点があった³⁾。低成形圧で高い充填率を得るためには, 粒度分布が広い材料とする必要がある。筆者らは, 粗粉で保磁力が高く, しかも粒径依存性がない $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 系材料を得ることを目的として, Fe 置換元素の種類と窒素導入量の検討を行った。その結果, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 材料に Mn (または, Mn および Co) を添加し, 窒素量を $x=3$ より過剰に導入することによって, 平均粒径約 30 μm で 9 kOe を超える保磁力を得ることができた^{3), 4)}。また H_c が 4.3 kOe のとき, $(BH)_{\text{max}}=12.2 \text{ MGOe}$ の磁石特性を達成している (Mn および Co 添加系)^{3), 4)}。しかし, これらの材料は残留磁束密度がまだ低く, 十分な磁石特性が得られて

いない。

本研究では, Mn 添加 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 系材料のポテンシャルを知るため, 150 kOe までの高磁場下における磁化測定を行って, 真の飽和磁化および見かけの異方性磁場の大きさを求めた。次に, 現状の Mn 添加 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 系磁石の残留磁束密度が低い理由を明らかにするため, 透過型電子顕微鏡による微細構造観察を行った。最後に, 着磁場 150 kOe までの保磁力の着磁場依存性を測定し, 微細構造観察の結果を併せて磁化反転のメカニズムを推定した。

2. 実験方法

高周波溶解法により鋳造した $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_{17}$, および $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.84}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.05})_{17}$ 合金を約 60 μm に粉碎し, アンモニア-水素法^{5), 6)}により窒化して, $x=3.3\sim 6.0$ の窒素量を有する $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_{17}\text{N}_x$, および $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.84}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.05})_{17}\text{N}_x$ 磁石粉体を調整した。これらの磁石粉体をエポキシ樹脂中に分散した後, 15 kOe の外部磁場中で硬化し 1 辺 3 mm の立方体に成形して, 磁化曲線測定用試料とした。外部磁場 150 kOe までの磁化曲線は, 東北大学金属材料研究所附属強磁場超伝導材料研究センターの大電力水冷マグネット WM-5 を用いて, VSM 法により測定した。微細構造観察用試料は, 窒化後の磁石粉体をめう乳鉢中で軽く粉碎して調整した。加速電圧 400 keV の透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて, マイクログリット上に乗せた磁石粉体破断面の端部を観察した。

3. 結果と考察

3.1 強磁場磁化測定

$\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_{17}\text{N}_x$, および $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.84}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.05})_{17}\text{N}_x$ の外部磁場 150 kOe までの磁化曲線を Fig. 1 および Fig. 2 に示した。図中●は磁場配向方向に 150 kOe の磁場を印加した後, 零磁場まで掃引したときの磁化曲線, ○は磁場配向方向と垂直な方向に 150 kOe の磁場を印加した後, 零磁場まで掃引したときの磁化曲線である。磁石粉体の配向の影響を除くため, 外部磁場 100 kOe 以上の領域における磁場配向方向の磁化曲線に, 次のような飽和漸近則 (1) 式を適用し, 真の飽和磁化 (自発磁化) M_s を求めた。

$$M = M_s (1 - a/H - b/H^2) + \chi H \quad (1)$$

ただし, H は外部磁場, M は外部磁場を H としたときの磁

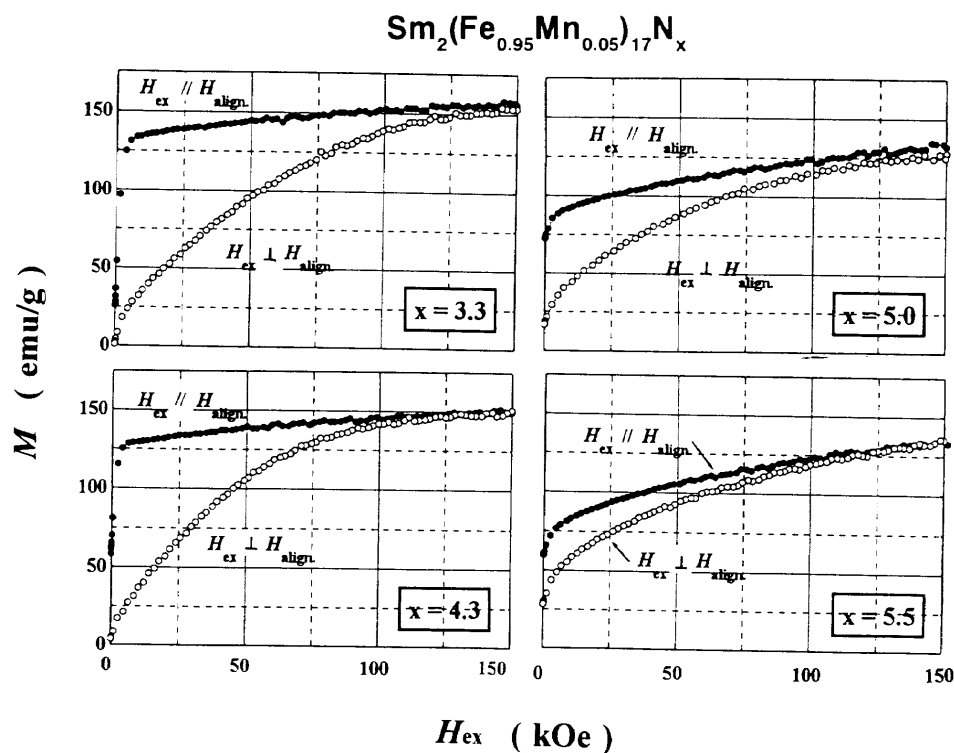


Fig. 1 Magnetization curves of $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_{17}\text{N}_x$ with $x=3.3, 4.3, 5.0$, and 5.5 .

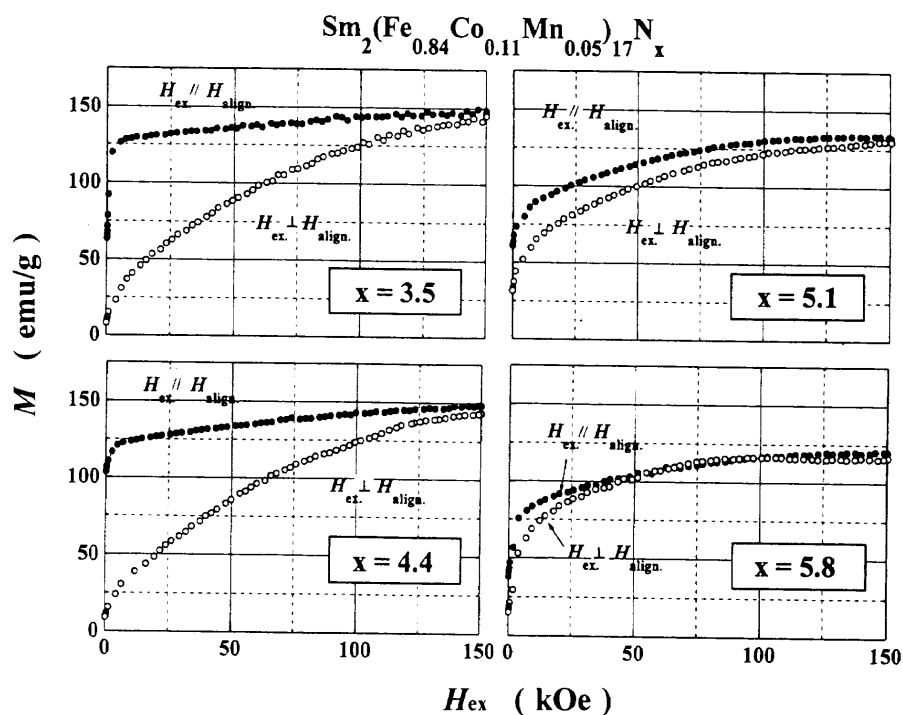


Fig. 2 Magnetization curves of $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.84}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.05})_{17}\text{N}_x$ with $x=3.5, 4.4, 5.1$, and 5.8 .

化の実測値, a, b, x は正の係数である. 窒素量 x に対する $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_{17}\text{N}_x$ および $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.84}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.05})_{17}\text{N}_x$ の真の飽和磁化 M_s との関係を図 3 に示した. 図中には, 外部磁場 15 kOe としたときの磁化の値 (最大印加磁場 15 kOe の試料振動式磁束計による⁴⁾) を併せて記した. この図から, 真の飽和磁化 M_s の値は, Co の有無によらず, 130~160 emu/g ($x=3.3\sim5.5$) となり, 低い外部磁場 15 kOe で測定した磁化の

値と大きく隔たることがわかった. この測定磁場の相違による隔たりは, x が大きくなるほど顕著となる. 本研究においては, 磁化の解析に飽和漸近則を適用しているため, 自発磁化自体が高磁場により増大する寄与は (1) 式における xH 項で表現されていて, M_s の値に影響しないと見なしている. したがって, 配向磁場に容易磁化方向が 100% そろえば, 零磁場において残留する磁化の値は M_s に近いと推測している. なお, M_s

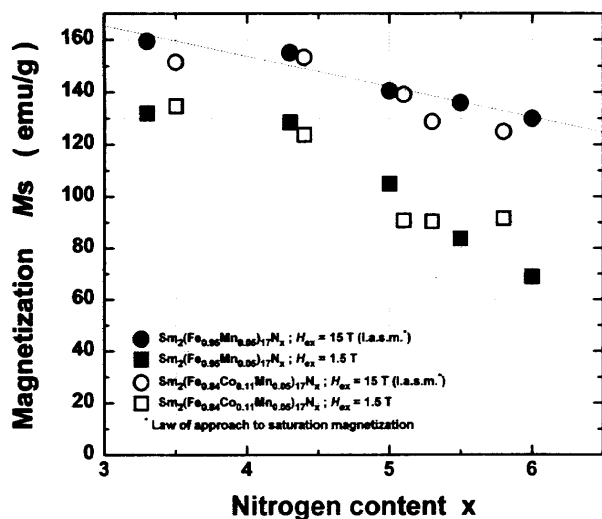


Fig. 3 Intrinsic saturation magnetization M_s (●, ○) and magnetization in an external field of 15 kOe (■, □) as a function of the nitrogen content x .

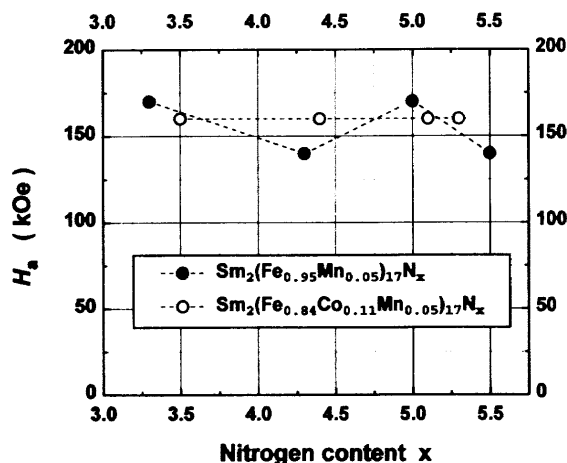


Fig. 4 Anisotropy field H_a of $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_{17}\text{N}_x$ and $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.84}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.05})_{17}\text{N}_x$ as a function of the nitrogen content x .

の値から計算される理論 $(BH)_{\max}$ の値は $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_{17}\text{N}_{3.5}$ の場合、約 60 MGOe ($\rho = 7.70 \text{ g/cm}^3$, $M_s = 15.5 \text{ kG}$) となる。

さらに、Fig. 1, Fig. 2 において、磁場配向方向と垂直方向における $H_{\text{ex}} = 0$ での磁化の値は、 x の増加につれて大きくなる傾向が見られる。これらの事実、 $x = 3.3$ を超えて窒化が進行するほど、配向磁場の方向に、容易磁化方向がそろいにくくなっていくことを示している。外挿法で求めた見かけの異方性磁場の大きさと窒素量 x の関係を Fig. 4 に示した。Co の有無によらず、約 140~170 kOe ($x = 3.3 \sim 5.5$) の範囲でほぼ一定であることがわかった。

3.2 $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_{17}\text{N}_{5.5}$ の微細構造

Fig. 5, Fig. 6 は、 $x = 5.5$ まで窒化を進めた $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_{17}\text{N}_x$ 粉体の TEM 写真である。Fig. 5 には直径 200 nm の領域における電子線回折パターンも併せて示した。これらの写真から、 $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_{17}\text{N}_{5.5}$ は、約 10 nm 程度の微細な結晶粒に分割された微細構造を有することがわかった。さらに、Fig. 5 における各結晶粒の格子縞の方向がそろっていないこ

$\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_{17}\text{N}_{5.5}$

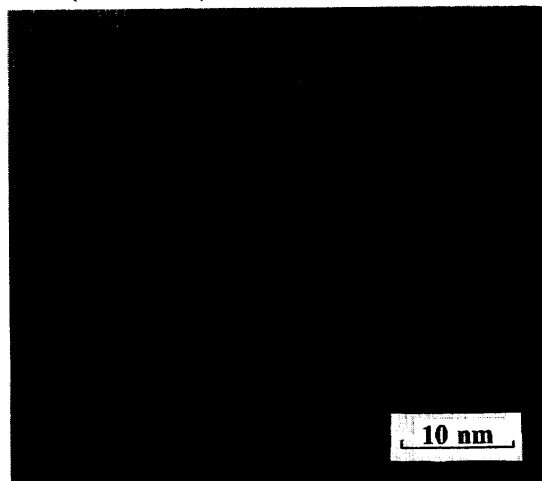


Fig. 5 TEM photograph of $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_{17}\text{N}_{5.5}$.

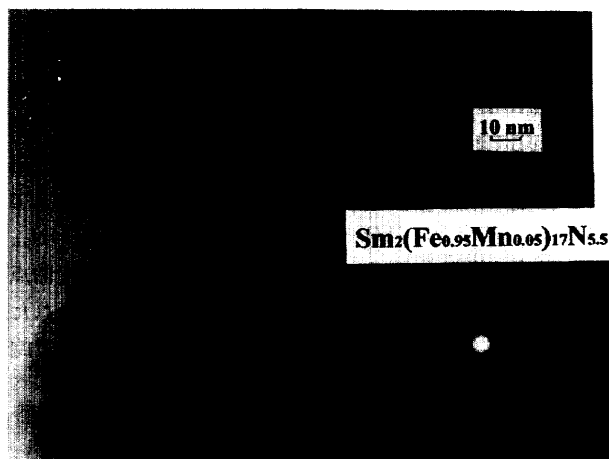


Fig. 6 TEM photograph and electron diffraction pattern of $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_{17}\text{N}_{5.5}$.

と、Fig. 6 の電子線回折にリングパターンが観察されることから、結晶軸の方位はかなり乱れていることがわかる。

真島ら⁷⁾により、 $x = 5$ の試料を TEM 観測した結果が報告されている。結晶粒の大きさは 20~30 nm で、結晶の配向性は直径約 100 nm の領域において、一方向に保たれていることが示されている。本研究における $x = 5.5$ の結果と総合すると、窒化がより進むと結晶がより小さく微細化されながら、その結晶の配向性が乱れていくことが予想される。 $x = 4$ を超えて窒化が進行するに従い、結晶が微細化するとともに等方化していく現象は、すでに $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ において報告⁸⁾されており、Mn 添加系においても同様な窒化-微結晶化過程を経るものと推測している。

以上の結果と 3.1 で示した磁化曲線の解析から、Mn 添加系材料の磁石特性値において、残留磁束密度が低く、その基本磁気特性が十分引き出されていない最大の理由は、窒化により微細化した結晶粒の容易磁化方向がそろっていないためと考える。

3.3 保磁力の着磁場依存性

150 kOe までの着磁場 $H_{\max}$ に対する $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_{17}\text{N}_{5.5}$

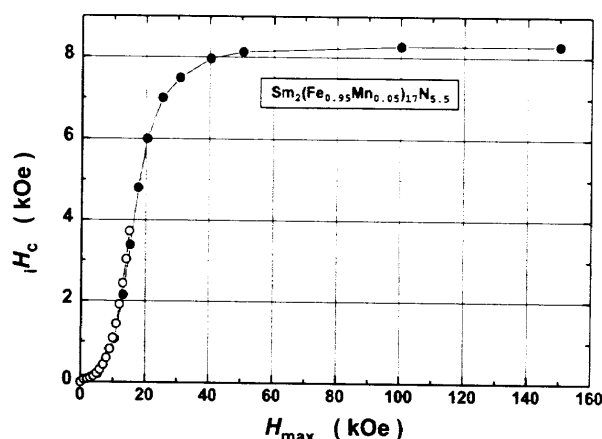


Fig. 7 Coercivity H_c of a non-aligned $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_{17}\text{N}_{5.5}$ specimen as a function of maximum applied field $H_{\max}$.

の保磁力 H_c の変化を Fig. 7 に示した。図中○は 15 kOe までの磁場が印加可能な試料振動式磁束計を用いて、●は大電力水冷マグネット WM-5 を用いて、それぞれ VSM 法により測定した結果である。なお、着磁場依存性測定用の試料は、熱消磁の処理を省くため、磁場配向せずに調整した。試料振動式磁束計、WM-5 のいずれを用いた場合でも、 $H_{\max}=15$ kOe までの H_c 測定の結果は、ほぼ一致した。 $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_{17}\text{N}_{5.5}$ の H_c の立ち上がりは緩慢で、 $H_{\max}=15$ kOe あたりに変曲点を有しており、ピンング型材料に特徴的な挙動が観測された。 $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_{17}\text{N}_{5.5}$ の H_c は、約 100 kOe の着磁場で飽和を迎え、そのときの値は 8.3 kOe であった。

3.4 磁化反転のメカニズム

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の臨界単磁区粒子径 D_c は、カー顕微鏡を用いて実測した磁壁幅の値を用いて $0.36 \mu\text{m}^9$ と計算されている。Mn 添加 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 系材料の D_c を、交換エネルギー定数 A が $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ と同程度の $1.16 \times 10^{-6} \text{ erg/cm}$ である⁹ と仮定し、強磁場測定の結果および (2) 式を用いて概算する。

$$D_c = 9\gamma / (2\pi M_s^2) \quad (2)$$

ここに、 γ は磁壁エネルギー、 M_s は真の飽和磁化である。次に磁気異方性定数を K_1 として、 H_k を (3) 式で定義する¹¹。

$$H_k = 2K_1 / M_s \quad (3)$$

また、 γ は以下の (4) 式で与えられる。

$$\gamma = 4\sqrt{AK_1} \quad (4)$$

最も結晶の配向性が高いと考えられる $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_{17}\text{N}_{3.3}$ の磁化曲線から、 H_k を 30~60 kOe と粗く見積もって、 $M_s = 15.5 \text{ kG}$ の値と (2)~(4) 式より D_c の値を計算すれば、 $0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$ となる。これに対し、3.2 で述べたように、 $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_{17}\text{N}_{5.5}$ の微細構造観察より、結晶粒径は約 10 nm であり、臨界単磁区粒子径に対しておよそ 1 桁組織が小さいと見積もられる。このような微細な組織を有する材料においては、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 超急冷粉体¹⁰ やそのホットプレス磁石¹¹ の場合と同様に、結晶粒内で磁壁が容易に移動できないため、ニュークリエーション型のメカニズムにより磁化反転しているとは考えにくい。

以上の微細構造観察結果と 3.3 で述べた保磁力の着磁場依存性の結果、さらには文献 4 で示した初磁化曲線の立ち上がり、および保磁力の粒径依存性の結果を総合して、8 kOe を超える高保磁力を有した Mn 添加 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 系材料の磁化反転機構はピンング型と考えている。

4. ま と め

(1) 外部磁場 150 kOe までの Mn 添加 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 系材料の磁化曲線を測定し、高磁場領域において飽和漸近則を適用した結果、Co の有無によらず、真の飽和磁化の値は 130~160 emu/g ($x=3.3 \sim 5.5$) となった。また、外挿法によって求めた見かけの異方性磁場の大きさは、Co の有無によらず、140~170 kOe ($x=3.3 \sim 5.5$) であった。 $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_{17}\text{N}_{3.3}$ において、真の飽和磁化は 15.5 kG、理論 $(BH)_{\max}$ は約 60 MGOe となる。Mn 添加 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 系材料は高い基本磁気特性を有していることがわかった。

(2) $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_{17}\text{N}_{5.5}$ の微細構造を TEM 法により観察した結果、約 10 nm の微細な結晶粒に分割された構造を有しており、結晶軸の配向性は乱れていることがわかった。

(3) Mn 添加 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 系材料の磁石特性値において、残留磁束密度が低く、その基本磁気特性が十分引き出されていない最大の理由は、窒化により微細化した結晶粒の容易磁化方向が揃っていないためと考える。

(4) 保磁力の着磁場依存性および微細構造観察の結果から、8 kOe を超える高保磁力領域の Mn 添加 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 系材料の磁化反転機構はピンング型と考えている。

謝 辞 大電力水冷マグネットの運転に携わった強磁場超伝導材料研究センターの齊 邦明氏、石川由実氏に感謝します。

文 献

- 1) 入山恭彦, 岡本 敦, 今岡伸嘉, 加藤宏朗, 塩見 淳, 中川康昭, 香取浩子, 後藤恒昭: 日本応用磁気学会誌, **18**, 782 (1994).
- 2) 今岡伸嘉, 小倉康志, 中村三樹彦, 守田公裕, 入山恭彦, 加藤宏朗, 中川康昭: 平成 6 年電気学会全国大会, 14-5 (1994).
- 3) 今岡伸嘉, 入山恭彦: 電気学会研究会資料, **MAG-95-54**, 27 (1995).
- 4) N. Imaoka, T. Iriyama, S. Itoh, A. Okamoto, and T. Katsumata: *J. Alloys Comp.*, **222**, 73 (1995).
- 5) T. Iriyama, K. Kobayashi, N. Imaoka, T. Fukuda, H. Kato, and Y. Nakagawa: *IEEE Trans. Magn.*, **28**, 2326 (1992).
- 6) 今岡伸嘉, 鈴木淑男: 電気学会論文誌 A, **113**(4), 276 (1993).
- 7) K. Majima, M. Ito, S. Katsuyama, and H. Nagai: *J. Appl. Phys.*, **81**, 4530 (1997).
- 8) 齊藤恭子, 中村 元, 杉本 論, 岡田益男, 本間基文: 日本応用磁気学会誌, **18**, 201 (1994).
- 9) J. Hu, T. Dragon, M.-L. Sartorelli, and H. Kronmüller: *Phys. Stat. Sol. (a)*, **136**, 207 (1993).
- 10) R. K. Mishra: *J. Magn. Magn. Mat.*, **54-57**, 450 (1986).
- 11) R. K. Mishra and R. W. Lee: *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 733 (1986).

1997 年 10 月 29 日受理, 1998 年 2 月 2 日採録