

氏名	入山 恭彦
授与学位	博士（工学）
学位授与年月日	平成6年10月12日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第2項
最終学歴	昭和57年3月 九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学 専攻修士課程修了
学位論文題目	Sm-Fe-N系硬質磁性化合物の研究
論文審査委員	東北大学教授 増本 健    東北大学教授 藤森 啓安 東北大学教授 本間 基文

## 論 文 内 容 要 旨

### 第1章 緒 論

新しい永久磁石材料である  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  は1987年著者らのグループによって見出され、その後1990年になって Trinity 大の Coey らによる論文が公開されることで世界的に注目されるようになった。本材料の特徴は、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  を窒化することにより結晶格子間に窒素が導入され、キュリー温度  $T_c$  および飽和磁化  $M_s$  が上昇し、かつ一軸の磁気異方性となることであり、最強の磁石材料である Nd-Fe-B と同程度の  $M_s$  と高い結晶磁気異方性を有することから、高エネルギー積をもつ永久磁石として期待される。

本研究では、次の事項を目的とした。(1)  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  の合成条件と構造の関係を明らかにし、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  単一相試料の合成方法を確立する。(2) 強磁場磁化曲線を測定することにより、その磁氣的性質を明らかにする。(3) Sm-Fe-N系磁石の作製条件について検討を加え、Sm-Fe-N系磁石の実用化への基本手法を築く。

本章では、永久磁石の歴史および希土類磁石の特徴を述べた後、本研究の背景および目的を述べた。

### 第2章 実験方法

本章では、試料の作製方法および使用した諸物性の測定方法について述べた。

### 第3章 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ の合成およびその構造

図1に示される合成法にしたがって  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  試料を作製した。Sm および Fe 金属を高周波溶解後、1273Kにて熱処理を施すことにより、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  単一相母合金を作り、その粗粉末化後、 $\text{NH}_3\text{-H}_2$  混合ガスにより窒化処理を施した。その結果、窒化処理温度、時間、ガス分圧あるいは窒化処理後の Ar 雰囲気中熱処理条件を制御することにより、種々の窒素および水素組成を有する窒化試料  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x\text{H}_y$  を合成することができた。

各種試料の X 線回折パターンの解析から、窒素組成が  $0 < x < 3$  の領域では、格子定数の異なる 2 組の  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  型構造の窒化物相と未窒化物相の 2 相混合状態であるが、 $3 \leq x < 5.9$  の試料において  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  型構造の窒化物単一相が得られた。一方、 $x=6.6$  の試料ではアモルファス状態となっていた。

各試料の格子定数  $a$  および  $c$  の窒素組成依存性を図に示す。 $0 < x < 3$  の 2 相共存領域では  $x$  が増加しても 2 相とも格子定数が変化しない。一方、 $x > 3$  の領

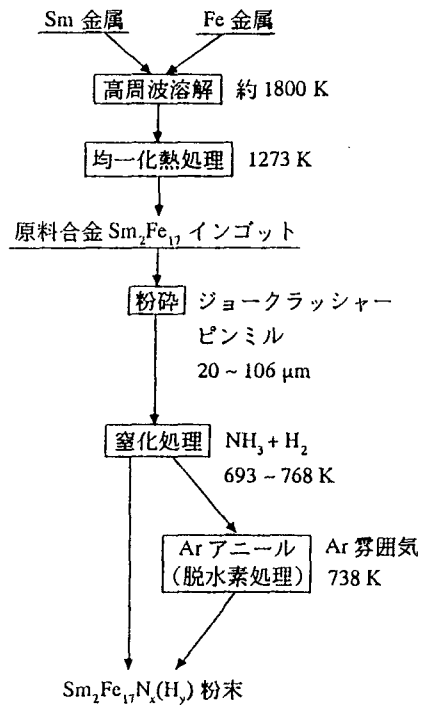


図1  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  試料の合成プロセス

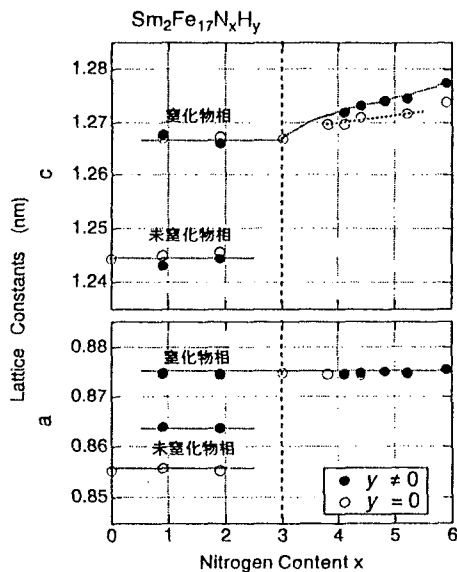


図2  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x\text{H}_y$  の格子定数  $a$ ,  $c$  の窒素組成  $x$  依存性

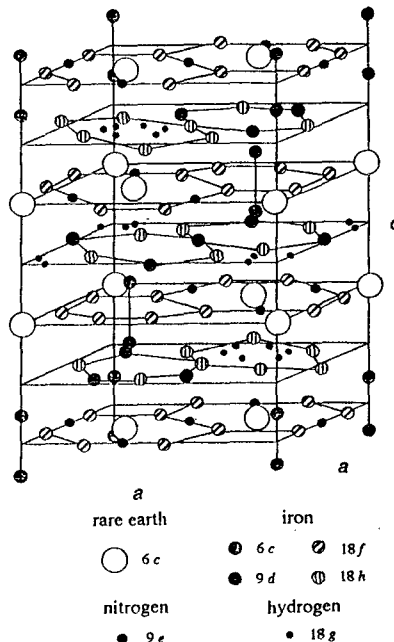


図3  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x\text{H}_y$  の結晶構造

域では、 $x$  の増加に伴い  $c$  軸のみが増加することから、窒化物相の格子間に窒素原子あるいは水素原子がさらに侵入することを示唆する。さらに中性子回折の結果、窒素原子は格子間に分子式当たりほぼ 3 個までしか侵入せず、 $x > 3$  の領域での格子の伸びは水素原子の侵入によることが明らかとなった。中性子回折の結果明らかになった結晶構造を図 3 に示す。

以上の結果から、次の過程に従って窒化反応が進行すると考えられる。i)  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  はまず水素を吸収し水素化物となる。ii) 粒子表面から窒化物相 ( $x = 3$ ) が生成し、2 相構造となる。iii) 粒子全体が  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3\text{H}_y$  相となる。iv) 窒素が増加し一部アモルファス化する。v) 全体がアモルファス相となる。この窒化過程は EPMA 分析の結果によって支持された。

本章では、窒化処理条件を制御することにより、種々の組成をもつ、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x\text{H}_y$  を合成し、組成と構造の関係を明らかにした。そして、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  単一相の合成方法を確立することができた。

#### 第 4 章 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ の磁氣的性質

各種組成の  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  試料について、容易軸 ( $c$  軸方向) および困難軸 ( $c$  軸に対し垂直方向) 方向の強磁場磁化曲線を測定し、磁氣的性質の組成依存性を調べた。図 4 には典型例として、窒素組成  $x = 0, 1.9, 3.0, 5.9$  および  $6.6$  の試料の容易軸および困難軸の磁化曲線を示す。磁化および磁気異方性が組成により変化することが図からわかる。窒化物単相試料である  $x = 3.0$  においては磁化、磁気異方性とも大きくなる。母合金である  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  ( $x = 0$ ) の磁気異方性は小さく、磁化も  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  より 20% 程度小さい。また、アモルファス状態である  $x = 6.6$  の試料について磁気

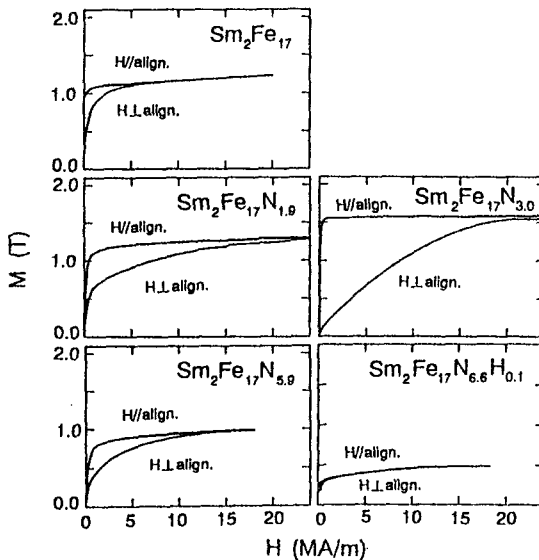


図 4  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x\text{H}_y$  の 296K における極磁場磁化曲線

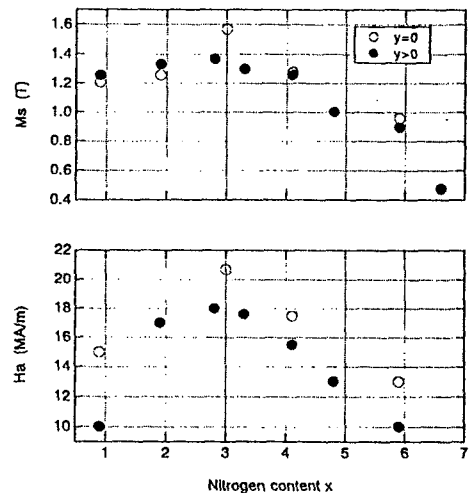


図 5  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x\text{H}_y$  の飽和磁化および異方性磁場の窒素組成依存性

異方性がなく等方性を示し、かつ磁化も0.5T程度の小さい値である。磁化曲線における12MA/mでの容易軸磁化を飽和磁化 $M_s$ 、困難軸磁化が飽和する磁場を異方性磁場 $H_a$ と定義したときの $M_s$ および $H_a$ の組成依存性を図5に示す。 $M_s$ 、 $H_a$ ともに $x=3.0$ で極大となることがわかる。この理由は、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ が不純物相を含まず最も純粋な試料であるためと考えられる。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の飽和磁化は1.57T、異方性磁場は20.7MA/mであり、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ と同等の飽和磁化、約3倍の異方性磁場をもつことが明らかとなった。

次に、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の強磁場磁化曲線の解析から求めた結晶場パラメータを用いて、異方性磁場 $H_a$ および異方性定数 $K_1$ 、 $K_2$ の温度変化を求めた。室温において $H_a$ は約20MA/m、0Kにおいては60MA/mであることがわかった。また、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の室温における $K_1$ は $9.3 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$ 、 $K_2$ は $3.2 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$ 、また0Kにおいては、 $K_1$ は $11.7 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$ 、 $K_2$ は $10.1 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$ であった。

### 第5章 Sm-Fe-N 磁石の作製およびその特性

本章では、まず $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の粒子径と保磁力の関係を調べ、粒子径の減少に伴い保磁力が増大することを見出した。そして、約 $2 \mu\text{m}$ の粒子径のとき0.8MA/mと実用的に十分な保磁力を示すことがわかった。このことから、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の微粉末を固めるだけで高性能磁石が得られることが期待される。そこで、図6(a)に示す方法で圧縮粉末磁石を作製した結果、 $160 \text{ kJ/m}^3$ の最大エネルギー積を達成した。この値は市販の希土類圧縮ボンド磁石の最高値を20%近く上回る。

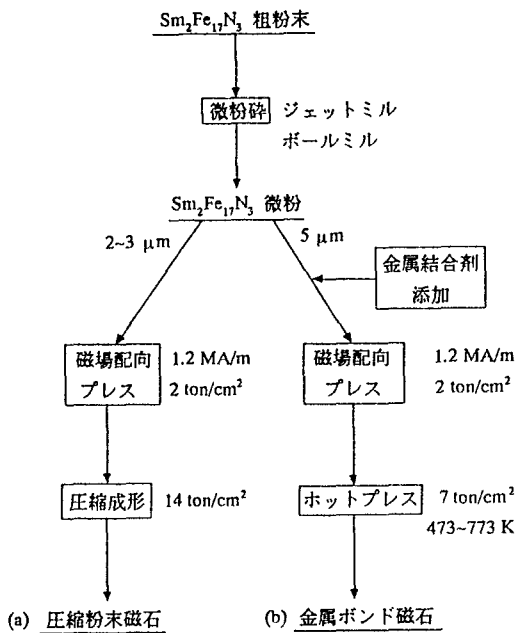


図6 Sm-Fe-N 磁石の作製方法

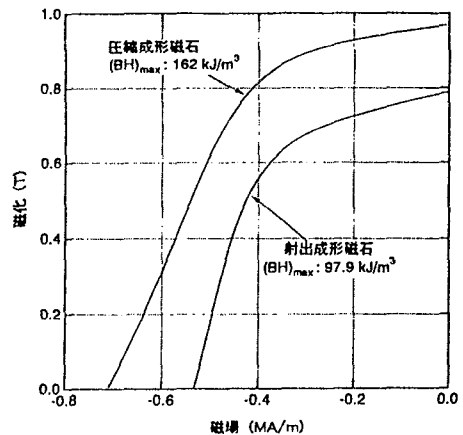


図7 圧縮成形および射出成形ボンド磁石の減磁曲線

次に、実用的磁石としてエポキシ圧縮成形磁石およびナイロン射出成形磁石を作製した。得られた各磁石の減磁曲線を図7に示す。良好な角型性をもつ磁石が得られ、しかも  $(BH)_{\max}$  値が市販磁石よりも約20%高く、実用性の高さが示された。

以上のように、微粉末磁石において高性能化が実現したが、これらの磁石の保磁力は  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  の異方性磁場に比して、約1/30と小さい。オージェ分析によると、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  微粉末の表面近傍において酸素濃度の高い相の存在が観測された。したがって、保磁力が十分発現していない理由の一つとして、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  微粉末表面に酸化によって生じた  $\alpha\text{-Fe}$  が磁化反転の核として働き、保磁力を低下させていることが考えられる。

次に、図6(b)に示される方法で金属ボンド磁石を作製した。ここで添加金属として低融点あるいは延性のあるBi, Pb, Sn, Al, In, GaおよびZnを選定した。得られた種々の磁石の磁気特性を表1に示す。添加金属の種類によって、磁気特性が異なることがわかる。最も高特性のZnボンド磁石で  $(BH)_{\max} = 134\text{kJ}/\text{m}^3$  であり、この値は市販希土類ボンド磁石の最高値と同等である。

本研究によって高エネルギー積をもつSm-Fe-N磁石が作製できたが、その絶対値は理論値と比して1/3程度とまだ小さい。今後、Sm-Fe-N磁石の特性を高めていくためには、その微細構造、特に表面構造をいかに制御できるかがポイントなると考えられる。

## 第6章 総括

本章では、本研究によって得られた結果をまとめた。

表1 各種金属ボンド磁石の特性

金属添加量: 10質量%  
添加前の  $H_c$ : 0.27 MA/m

金属	$B_r$ (T)	$H_c$ (MA/m)	$(BH)_{\max}$ (kJ/m <sup>3</sup> )
Bi	0.40	0.064	4.0
Pb	0.56	0.11	14
Sn	0.84	0.36	100
Al	0.83	0.36	103
In	0.94	0.39	122
Ga	0.96	0.44	125
Zn	0.96	0.81	134

## 審査結果の要旨

新しく見出された永久磁石材料である  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  は、高飽和磁化および一軸の大きな結晶磁気異方性を有することから、高エネルギー積をもつ永久磁石として期待される。本論文は、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  単一相試料の合成方法を確立し、またその結晶構造および磁氣的性質を明らかにし、さらに高性能の Sm-Fe-N 系磁石の作製に成功した結果をまとめたもので、全編 6 章よりなる。

第 1 章は序論であり、永久磁石の歴史および従来磁石の特徴を述べた後、本研究の背景および目的を述べている。

第 2 章は実験方法であり、試料の作製方法および使用した諸物性の測定方法を述べている。

第 3 章では、 $\text{NH}_3\text{-H}_2$  混合ガスを用いた窒化法により  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  を合成し、作製条件と得られた試料の構造の関係を調べている。窒化処理条件により試料組成が異なること、そして窒素組成が  $3 \leq x < 6$  の範囲で単一相試料が得られることを見出している。また、中性子回折により結晶格子における窒素原子および水素原子の位置を明らかにしている。

第 4 章では、各種組成の  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  の強磁場磁化曲線を測定し、磁氣的性質を調べている。窒素組成  $x$  が 3 のとき、飽和磁化  $M_s$  および異方性磁場  $H_a$  が最大となることを見出し、このときの  $M_s$  は室温で 1.57T、 $H_a$  は 20.7MA/m であり、最強の磁石材料である  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  を凌ぐ基本特性をもつことを明らかにしている。また、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  の異方性定数  $K_1$  および  $K_2$  の温度変化など種々の磁氣的物性値を明らかにしている。

第 5 章では、Sm-Fe-N 磁石の作製方法を検討している。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  粒子の微粉化により高保磁力が発現することを見出し、微粉を磁場配向しながら固める異方性圧縮粉末磁石の作製に成功し、磁石化の基本手法を築いている。そして、実用的磁石として樹脂ボンド磁石を作製し、その最大エネルギー積が市販希土類ボンド磁石より 20% 高いことを示し、実用性の高さを実証している。金属をバインダーとする磁石についても検討し、市販磁石並の特性を達成している。また、磁石の微細構造を観察し、保磁力機構について考察している。

第 6 章は総括である。

以上要するに、本論文は新磁石材料  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  単一相の作製方法を確立し、その構造および磁氣的性質を明らかにし、さらに高エネルギー積磁石の作製に成功することによって、永久磁石としての実用性を実証したもので、材料物性学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。