

Nd-Fe-B系およびSm-Fe-N系永久磁石材料の物性研究*

永田 浩**

広島大学大学院生物圏科学研究科

Physical Properties of Nd-Fe-B and Sm-Fe-N Permanent Magnetic Materials

Hiroschi NAGATA

Graduate School of Biosphere Sciences, Hiroshima University
Hiroshima 730, Japan

要 旨

永久磁石材料の研究はモーターやアクチュエーターなどの電気部品の小型化、軽量化、高性能化、省エネルギー化に寄与できることなどから、学界や産業界において現在も精力的に研究開発が進められている。Nd-Fe-B系永久磁石材料はNd₂Fe₁₄B型金属間化合物を主相とする永久磁石材料の総称であり、1983年に発見された。一方、Sm-Fe-N系永久磁石材料は既知のSm₂Fe₁₇金属間化合物(Th₂Zn₁₇型結晶構造)の結晶格子間位置に窒素(N)を侵入することにより得られる侵入型窒化物Sm₂Fe₁₇N_xを主相とする新永久磁石材料の総称であり、1990年に発見された。本論文は、この両永久磁石材料をモデル物質として採り上げ、基礎・応用の両面から総合的に研究した結果をまとめたものである。以下に両系の研究目的、実験結果並びに検討結果を要約する。

1. Nd-Fe-B系永久磁石材料

Nd-Fe-B系永久磁石材料は主相であるNd₂Fe₁₄B化合物相の持つ大きい飽和磁化($I_s = 1.6$ T)、高い磁気変態温度(キュリー温度: $T_c = 573$ K)、大きな一軸磁気異方性($\mu_0 H_A = 8$ T, $K_1 = 4.5$ MJ/m³)などにより、最大エネルギー積(BH)_{max} = 320 kJ/m³ (40 MGOe)の永久磁石材料として知られている。Nd₂Fe₁₄B型化合物は空間群がP4₂/mnmである正方晶構造をとり、NdとBは特定のc面のみに存在する層状構造を持つ。その単位胞は4分子式68個の原子から構成されている。本研究では単結晶試料、粉末冶金法により作製した単相焼結体試料および焼結永久磁石体試料を用い、以下の2つの課題研究を行い、その結果について考察を加えた。

(1) R₂Fe₁₄B化合物(R=Y, Ce, Nd, Tm)の比熱、熱膨張、キュリー温度の圧力効果

Nd-Fe-B系永久磁石材料の主相であるR₂Fe₁₄B化合物について比熱の測定を行い、デバイ温度、電子比熱、スピン再配列に伴う潜熱の値を求めた。その結果、Y₂Fe₁₄Bに対して電子比熱係数

広島大学総合科学部紀要IV理系編、第18巻、pp103-105(1992)

* 広島大学審査学位論文

口頭発表日 1992年2月27日、学位取得日 1992年3月25日

**現在の所属: 京都市西京区松室追上町22-1-401 インターメタリックス株式会社

$\gamma = 86 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$ 、デバイ温度 $\theta_D = 400 \text{ K}$ を得た。またスピン再配列に伴う磁気エントロピー変化 $\Delta S = 16 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$ ($R = Nd$)、および $\Delta S = 0.2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$ ($R = Tm$) を得た。電子比熱係数 γ の実験値は最近のバンド計算より得た値の約 2 倍の大きさであり、理論的計算が未だに十分でないことを示している。また $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の 4.2 ~ 293 K での比熱の測定結果はデバイ近似により計算されたフォノンの比熱、分子場近似により計算された Fe の磁気モーメントの磁気比熱、電子比熱の総和により良く表わされることを見いだした。ただし、説明に必要な分子場係数の値は T_c から評価した値よりも小さく、Fe の磁気モーメントの遍歴性を示唆している。

熱膨張はキュリー温度以下でインバー効果的な異常熱膨張を示した。さらに、単結晶試料の測定結果よりこの異常熱膨張は大きな異方性を示し、 T_c 以下の温度領域では a 軸方向が c 軸方向より大きな異常熱膨張を示すことを明らかにした。この異常熱膨張による自発体積磁歪の大きさは 0K で 2.4 % であり、希土類化合物の中では異常に大きな値であった。さらに T_c 以上の温度領域でも c 軸方向に大きな異常熱膨張が存在することを見いだした。

$\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物のキュリー温度 T_c の圧力効果を 6GPa までの圧力下で測定した。 T_c の圧力効果 ($\partial T_c / \partial P$) は $-30 \sim -100 \text{ K/GPa}$ の大きさで、圧力依存性を示しながら低下した。 $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ に於ては加圧、昇温中に T_c が異常上昇することを見いだした。この T_c の異常昇温は、この化合物中の Ce 原子の圧力誘起価数変化によるとみられるが詳細は不明である。

得られた圧力効果の結果を R-Fe 2 元系金属間化合物に対して得られた結果と比較した結果、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 3 元系化合物のキュリー温度の圧力依存性は通常の遍歴電子モデルでは説明出来ないことを示した。

(2) Nd-Fe-B 系永久磁石材料の保磁力並びに保磁力の温度特性

Nd-Fe-B 系永久磁石材料は、キュリー温度 T_c が 593K であるが、保磁力の大きな温度変化 (減少) が実用上の大きな障害になっている。これまで希土類永久磁石の保磁力の温度変化に関して理論的取り扱いはされていたが、実験的な確証は得られていなかった。本研究ではこの点に着眼し、 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 単結晶試料を作製し、その異方性磁界 H_A 、飽和磁化 I_s の温度変化を測定し、加えてこの化合物を主相とする焼結永久磁石体を作製し、保磁力 H_{ci} の温度変化を測定した。その結果、保磁力 H_{ci} は広い温度範囲にわたり $\mu_0 H_{ci} = C \cdot \mu_0 H_A - N \cdot I_s$ (N と C は定数) の関係で表わされることを実証した。

また $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$ の単結晶試料を作り、 H_A と I_s の温度変化を測定した。その結果、前式により、Nd-Fe-B 系永久磁石材料の保磁力の温度特性の改善に Co の添加は有効でない原因をつきとめた。さらに、Al と Co を同時に添加した場合において、Al の添加は保磁力の向上に対して極めて有効であることを実験的に明らかにし、その原因は粒界に存在する軟磁性相生成の抑制に起因することをつきとめた。

以上の結果より、Nd-Fe-B 系焼結永久磁石材料の保磁力の温度特性の改善には、これまで言われていたように、ただ単に主相の異方性磁界 H_A を大きくするだけでなく、420 K 以下の温度領域では定数 C を大きくするように、また 420 K 以上の温度領域では定数 N および I_s の値を小さくするように物質設計するべきであることを明らかにした。

2. Sm-Fe-N 系永久磁石材料

Sm-Fe-N 系永久磁石材料の主相である $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物は、数 μ 程度の粒径の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 試料に対し、723K ~ 873K の限られた温度範囲内でガス窒化処理を行った場合に得られることが知られていた。窒素 (N) が $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 格子間に侵入することにより、キュリー温度 T_c の著しい増大、

一軸磁気異方性の出現、磁気モーメントの増大が得られることが示されていた。本研究では窒化処理方法に改良を加え、その基礎物性研究および材料開発を行った。窒化処理方法では、表面活性化処理、適当な窒化処理温度と窒化処理時間の選択を行えば、百 μ 程度の比較的大きな粒度の試料に対しても窒化可能なことを見いだした。そこで、 R_2Fe_{17} 窒化物試料を30気圧の窒素ガス雰囲気中で作製し、窒化によるキュリー温度の上昇と格子定数の伸びの間の相関を系統的に調べた。また応用研究としてアモルファス-再結晶法を用いた薄帯（リボン）試料に窒化処理を行い、窒化物永久磁石を作成した。その詳細を以下に記述する。

(1) 窒素侵入が R_2Fe_{17} 、 $R_2Fe_{17}Co_{0.5}$ 化合物のキュリー温度 (T_c) に与える効果

本研究では窒化前の母合金として R_2Fe_{17} 、 $R_2Fe_{17}Co_{0.5}$ 化合物 ($R=Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) を用い、窒化処理前後の格子定数、キュリー温度 T_c の測定を行った。その結果、窒化処理により $R_2Fe_{17}Co_{0.5}N_x$ ($2.0 \leq x \leq 2.5$)、 $R_2Fe_{17}Co_{0.5}N_x$ ($1.4 \leq x \leq 2.0$) ができ、各格子定数の値は1.3~3.0%増大し、 T_c の値は230~480 K大きくなった。また窒化処理後の T_c のR依存性は弱くなった。これは窒化によりFe-Fe原子間の相互作用が強くなったためと考えられる。窒化による T_c の増大とa軸、c軸の伸び率並びに体積増加率の関係を整理した結果、キュリー温度の上昇は格子定数のa軸の増大と強い相関関係があることを見いだした。このことは格子間の窒素原子がc面内のサイトに優先的に占有しているためと結論づけられた。

(2) $Sm_2Fe_{17}C$ アモルファス超急冷薄帯の結晶化、窒化による永久磁石材料の開発

アモルファス-再結晶法により窒化物永久磁石材料を開発するため、 $Sm_2Fe_{17}C$ 組成試料を単ロール法により溶解後超急冷却を行った。その結果、51m/secのロール周速度の冷却条件下で、薄帯試料全体がほぼアモルファス相から成る超急冷薄帯試料を作成できた。次に、試料を熱処理(793~933 K)により結晶化し、その後窒化処理を行った。はじめに窒化処理後の試料の永久磁石特性に与える結晶化熱処理温度依存性を調査し、次に、窒化処理後の試料の永久磁石特性に与える結晶化熱処理時間依存性を調査した。以上の結果、893 Kで2時間結晶化熱処理を行った後、723 Kで4時間窒化処理を行った場合に最も良い永久磁石特性が得られることを見だし、残留磁束密度 $M_r = 0.87T$ 、保磁力 $\mu_0 H_{ci} = 0.78 T$ であり、最大エネルギー積 $(BH)_{max} = 92 \text{ kJ/m}^3$ の新しい窒化物永久磁石材料を開発することができた。

以上、Nd-Fe-B系永久磁石材料については、基礎物性の面からその主相である $R_2Fe_{14}B$ の熱力学的物理量を測定し、理論的考察を加えた。応用面からは、Nd-Fe-B、Pr-Fe-B系永久磁石を作製し、保磁力 H_{ci} の温度依存を測定し、両系の保磁力 H_{ci} は異方性磁界 H_A と飽和磁化 I_s を用い、式 $\mu_0 H_{ci} = C \cdot \mu_0 H_A - N \cdot I_s$ で記述されることを実証し、この材料の温度特性改善に関する議論を行った。一方、Sm-Fe-N系永久磁石材料については、窒化処理に改良を加え、基礎物性面で、窒化によるキュリー温度の上昇は格子定数 a の伸びと極めて強い相関があることを見いだした。応用面からは、Sm-Fe系アモルファス超急冷薄帯より出発して、再結晶化後窒化することによりSm-Fe-N系永久磁石材料を開発した。なおSm-Fe-N系永久磁石材料は発見されて1年余りしか経過していないため、不明な点も多く、現在も基礎・応用両面からの研究が活発に行われている。