

Sm₂Fe₁₇N₃ 粒子を用いた保磁力機構の研究

佐々木 巖

広島大学大学院生物圏科学研究科

Coercivity mechanism in Sm₂Fe₁₇N₃ permanent magnetic particles

Iwao SASAKI

*Graduated School of Biosphere Sciences, Hiroshima University,
Higashi-Hiroshima, 739-8521, Japan*

要 旨

本論文は、永久磁石材料の性能を左右する問題として残されている、保磁力発生機構の機構解明をテーマに取り上げ、高圧窒化法を用いて合成された良質なSm₂Fe₁₇N₃をモデル系として、実験的研究を行った結果を論じたものである。本論文は7章から構成されている。

第1章は序論として、永久磁石材料の性質および研究の歴史を概観し、Sm₂Fe₁₇窒化物について、その研究の歴史、結晶構造、磁気特性であるCurie点および飽和磁化について概説した後、研究の中心となる技術、高圧窒化法について概説している。さらに保磁力のこれまでの研究を概観し、その問題点を指摘した。

第2章は、本論文の研究目的を記述している。これまでの保磁力研究は基礎的な疑問に対して明確な回答を与えていないという問題点を指摘し、本研究の意義を論じている。さらに、具体的にSm₂Fe₁₇N₃が取り上げられた理由を述べている。

第3章では、本研究で行なった実験の種類及び方法など実験手法について記述している。

第4章では、強磁場磁化測定の実験結果を基に、以下のような事実を明らかにした。保磁力の目安を与える磁気異方性のパラメーター、一軸磁気異方性定数 $K_{u1} = 2.3 \times 10^3$ J/kg、 $K_{u2} = 2.5 \times 10^3$ J/kgを得た。この値を用いて、絶対零度でJ混成が無視できると仮定することにより、結晶場パラメーター A_2^0 は ~ -660 K/a₀² であると評価した。この値はバンド計算による理論的研究より求められた値とよく一致している。この窒化により誘起される一軸磁気異方性は、c面内のSm原子付近のN-2p電子とSm-5d電子との異方的混成による価電子の非球対称電荷密度による A_2^0 の増強として説明できる。

第5章では、磁気異方性から決定される異方性磁場 H_A と保磁力 H_c とがどのように結びついているかを明確にするため、メカニカルグランド法 (MG法) による粉砕法を用いた保磁力の粒径依存の実験結果を基に以下のような事実を明らかにした。(1)MG法を用い粉砕したSm₂Fe₁₇N₃粒子におい

て、 $2\ \mu\text{m}$ 以上の粒径では、保磁力は平均粒径の減少により増大する。これは保磁力が粒径に反比例するという逆磁区の核生成型（ニュークリエーション型）による磁化反転機構と一致する。一方、 $2\ \mu\text{m}$ 以下では、保磁力はほとんど飽和する。この飽和は粒径減少による保磁力増大効果とMG中の表面元素析出、内部歪などのニュークリエーションサイトの増加による保磁力減少効果の競合によるものと推論された。(2)最高保磁力値は $1.32\ \text{T}$ が得られたが、この値は異方性磁場に比べるとなおオーダーが1桁小さい。これは、保磁力を低下させる様々な要因の存在を想定し、中でも粒表面における逆磁区の発生が保磁力低下を導いていると推論された。(3)飽和磁化は粒径の減少とともにわずかながら減少した。これは、MG粉碎中に表面相からわずかに窒素が抜け、それに伴い磁化が低下するものと推論される。なお、この高圧窒化法により合成した良質な $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粒子をMG法により粉碎した実験により、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ における世界最高の $(BH)_{\text{max}}$ 値 $\sim 330\text{kJ/m}^3$ を得た。

第6章では、保磁力の粒径依存性から推察された保磁力に対する粒表面効果すなわちニュークリエーションサイト発生の効果を明らかにするために、Znとの合金化で粒表面のニュークリエーションサイトを磁氣的に除去する実験結果を基に以下のような事実を明らかにした。まず、保磁力が $1\ \text{T}$ におよぶ $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ を、等重量のZnと共に磁氣的に等方的なZnボンド磁石を作製することにより、保磁力が $3\ \text{T}$ におよぶことを推定した。これにより、保磁力に対する表面の効果が極めて大きいことが確認でき、本研究で用いた $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ において、ニュークリエーションサイトが粒子全体に分布するのではなく、主に表面に分布すると推論できた。次に、平均粒径 $40\ \mu\text{m}$ の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粒子を用いて磁氣的に異方性のZnボンド磁石を作製し、保磁力の温度変化の測定により、保磁力の表面処理効果に関して以下の事を明らかにした。①保磁力は、温度上昇とともに単調に減少する。この時の保磁力は、異方性磁場 H_A のべき乗則に従い、表面処理前において保磁力は H_A の2乗に従っていたのが、表面処理後はほぼ H_A に比例する。これは表面の清浄効果によるものと推論された。②保磁力の温度変化は熱活性型過程の2つの重ね合わせで表わされることを明らかにした。つまり、高温領域($100\sim 200\ ^\circ\text{C}$)ではニュークリエーションサイトが生成する頻度が保磁力の温度依存を決め、低温領域($-200\sim -150\ ^\circ\text{C}$)では生成した磁壁が試料を通過する時のポテンシャルの深さが保磁力の温度依存を支配していることを明らかにした。従って、低温領域において表面処理効果は顕著に現われず、高温領域で表面清浄効果が顕著に見られたと結論された。

第7章では、本研究において得られた結果を総括している。本研究で着目した $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ モデル系を用いて、(1)強磁場磁化測定より、保磁力の目安を与える磁気異方性定数を導出し、その結果から窒化により誘起される一軸磁気異方性の起源を明らかにした。(2)保磁力の粒径依存の結果は、ニュークリエーションサイト型による磁化反転機構を支持する結果であると結論できた。(3)ニュークリエーションサイトの除去により、ニュークリエーションサイトの存在が主に粒子表面に分布することを明らかにし、保磁力に対する効果として、異方性磁場のべき乗依存性の変化および熱活性型モデルにおける高温領域での表面清浄効果が実証された。