

## 学位論文の要旨

氏名	尾上 昌平
学位論文題目	希土類系磁石 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の合成及び分解過程における磁場効果

本論文は、永久磁石材料としての優れた磁気特性を有する $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 化合物の気相-固相反応による合成過程及び窒化物の熱分解過程における磁場効果について、まとめたものである。

第1章は、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系磁石の代替として、研究が進展している $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 磁石の現状及び希土類永久磁石の課題についてまとめた。 $\text{N}_2$ ガスとの気相-固相反応で合成される $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 化合物は、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ と比べほぼ同等な飽和磁化、160 K高いキュリー温度、約3倍の異方性磁場を有する優れた永久磁石材料であるが、720 K以上で熱分解するため、焼結できない欠点を有する。この欠点を克服して焼結するための研究過程をまとめた。また、Nd、Dy、Sm等の永久磁石に使用される希土類元素の市場動向、リサイクル状況及び課題についてまとめた。一方で、ゼーマンエネルギーの利得による強磁性相の安定化を利用して、固相-固相反応、液相-固相反応における、強磁性材料の平衡状態、化学反応を熱力学的に制御する種々の磁場効果についての報告をまとめた。強磁性材料である $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 化合物を対象に、気相-固相反応過程における磁場効果を明らかにすること、及び希土類元素リサイクルを目指した $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 化合物の熱分解過程における磁場効果を研究目的としている。

第2章は、磁場中気相-固相反応熱処理装置の設計・作製と、装置の動作安定性について説明している。複数のガスシステムを設置し、圧力0.7 MPaまでの様々な気相-固相反応による合成が可能な装置とした。さらに $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3.0}$ 試料合成を目的とした高圧窒化熱処理がで

きるシステムとした。この磁場中気相-固相反応熱処理装置の構造、熱処理温度の安定性、窒化合成の安定性などの性能試験結果を報告した。

第2章は、実験方法について説明している。合成及び分解熱処理における試料作製の条件及び方法、使用した装置、評価方法について記述した。

第4章は、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 母合金と $\text{N}_2$ ガス間の気相-固相反応の磁場効果について報告している。合成前後の試料の質量差から得られた窒素量に応じて、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 試料の構造特性及び磁気特性は変化した。構造特性の変化は、粉末X線回折測定により評価された。磁気特性の変化は、磁化測定、熱分析、Fe- $\gamma$ 線メスバウア測定から評価された。印加磁場 $\mu_0H = 5$  Tにおいて、磁場は窒化合成を促進したことを見出した。磁場効果ではギブスの自由エネルギーのうち、磁気エネルギー（ゼーマンエネルギー）の項が平衡状態、相変態において重要な役割を果たす。合成の磁場効果は、各熱処理温度における強磁性相と常磁性母相とのキュリー温度、飽和磁化及び飽和磁化の差から見積もられたゼーマンエネルギーの利得 $\Delta G_M$ を用いて考察され、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の気相-固相反応過程のモデルを提案した。

第5章は、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 化合物の熱分解の温度依存性、時間依存性、酸素依存性についての実験結果を報告し、熱分解時の磁場効果について議論した。熱分解を促進する要因として酸素の存在が挙げられるため、真空度を約38 Paに固定した低真空状態と1 Pa以下とした高真空状態にてそれぞれ熱処理を行った。熱分解により生じた析出物の組成は、粉末X線回折測定、磁化測定、Fe- $\gamma$ 線メスバウア測定から推定された。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 相から生じた析出物のうち、 $\alpha$ -Fe相及び $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 相の相分率は、リートベルト解析によって求められた。 $P_d \approx 38$  Paの低真空において、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の分解が印加磁場 $\mu_0H = 5$  Tで促進されたことを見出した。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の分解には、真空度、特に酸素濃度が重要であることを考察した。

第6章は、本研究で実施した熱処理温度における研究成果及び得られた磁場効果について総括した。

## Summary of Doctoral Dissertation

Title of Doctoral Dissertation:

Magnetic field induced effect of nitridation and decomposition of  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$

Name: Masahira Onoue

This thesis mainly comprises chapters 1-6.

Chapter 1 gives the recent progress in the low thermal load sintering technics of  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ . This technic is necessary for practical application of sintered  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  magnet which decomposes easily at temperatures above 720 K. On the other hand, it has been found that magnetic field stabilizes the ferromagnetic phase because the gain of large Zeeman energy. The aim of work is to clarify magnetic field effects on the nitrogenation and decomposition processes of the ferromagnetic  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  compound.

Chapter 2 gives the experimental procedure. The conditions of sample preparation, the apparatus, and the evaluation method are described.

Chapter 3 gives the development of in-field heat treatment furnace to synthesize nitride by gas-solid reaction. This furnace was placed in the center of cryogen-free superconducting magnet with a maximum field of 5 T and an inner bore of 52 mm. In-field heat treatment up to 743 K was performed in  $\text{N}_2$  gas atmosphere of maximum 0.1 MPa.

Chapter 4 gives the results of in-field heat treatment effect on the nitridation. Zero-field nitrogenation and in-field nitrogenation of 5 T were performed by heating host  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  powder at constant nitrogenation temperature of  $T_n = 623, 673, \text{ and } 743$  K for nitrogenation time of  $t_n = 24$  h under a  $\text{N}_2$  gas pressure of  $P_n = 0.1$  MPa. The in-field heat treatment effect for the nitrogenation of  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  was discussed.

Chapter 5 gives the results of in-field heat treatment effect on decomposition of the  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ . Zero-field heat treatment and in-field heat treatment at 5 T were performed by heating  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  powder at constant heat treatment temperature of  $T_d = 723, 773, \text{ and } 823$  K for heat treatment time of  $t_d = 24, 48, 72$  and 96 h under a vacuum pressure of  $P_d \approx 38$  and less than 1 Pa. The in-field heat treatment effect for the decomposition of  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  was discussed.

Finally, the summary of this study was described in Chapter 6.