

Zr量による  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  磁石合金の磁気特性と構造の変化

福井康二\* 西尾孝幸\*\* 岩間義郎\*\*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 51, No. 3 (1987), pp. 256-261

Changes of Magnetic Properties and Structures of  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  Magnet Alloys with Zr Content

Yasuji Fukui\*, Takayuki Nishio\*\* and Yoshiro Iwama\*\*

Ribbons with compositions of  $\text{Sm}(\text{Co}_{0.70-x}\text{Fe}_{0.20}\text{Cu}_{0.10}\text{Zr}_x)_{7.5}$ ,  $x=0\sim 0.06$ , have been prepared by melt-spinning technique, in order to examine the change of their magnetic properties and structures with Zr content. Under their optimum-aged conditions, the value of coercivity increases drastically with the increase of Zr content,  $x$ , when  $0.02 < x < 0.04$ . When  $x=0.04$ , the maximum value of coercivity, 1.15 MA/m, is achieved. With the increase of coercivity, the two phase cellular structure composed of the 1-5 and 2-17 phases changes into the three-phase cellular structure superimposed by the 1-3 phase. And the Curie temperatures of the 1-5 and 2-17 phases change very slightly with Zr content.

(Received November 19, 1986)

**Keywords:** samarium-cobalt-iron-copper-zirconium alloys, permanent magnet, rapidly quenching, magnetic properties, microstructure, transmission electron microscopy, Curie temperature

## I. 緒 言

2-17型希土類コバルト磁石は高性能永久磁石として今日広く実用化されている。その基本組成は、一般に、 $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{TM})_z$  ( $6.8 < z < 8.35$ ,  $\text{TM} = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Ti}, \text{Ni}$ )で表される。この型の磁石は高温から急冷すると単相状態にあるが、適当な熱処理を通じて変態により  $\text{SmCo}_5$ 相と  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 相の2相が微細に分散した合金組織が形成されて高い保磁力が達成される。ここに含まれるFeは、合金の飽和磁化を高め磁石の最大エネルギー積の向上に寄与する。

代表的な2-17磁石の一つは、1977年尾島らにより開発された  $\text{Sm}(\text{Co}_{0.685}\text{Fe}_{0.20}\text{Cu}_{0.10}\text{Zr}_{0.015})_{7.4}$  組成の焼結磁石で、その最大エネルギー積は  $(BH)_{\text{max}} = 240 \text{ kJ/m}^3$  (30 MGOe)に及ぶと報告されている<sup>(1)</sup>。この合金は、少量のZrの添加によって相安定性を保ったまま固溶するFe量をかなり増加することが出来るので、それにより合金の飽和磁化を高め磁石の最大エネルギー積を向上し得ることを示したものとして注目された。また、下田らはボンド磁石用としてさらにFe量の高い  $\text{Sm}(\text{Co}_{0.672}\text{Fe}_{0.22}\text{Cu}_{0.08-x}\text{Zr}_{0.028})_{8.35}$ の合金を開発し、熱処理条件により固有保磁力

$H_C$ が1590 KA/m (20 kOe)にも及ぶことを報告した<sup>(2)</sup>。それ以来Zrを含む2-17型希土類コバルト磁石の構造と磁気特性との関係について数多くの研究がなされている<sup>(3)-(9)</sup>。しかしながら、Zr添加による保磁力上昇のメカニズムについて、また相安定性を保ったままFeの固溶量を増加するメカニズムについては、まだ十分に理解されていない。

前報<sup>(10)</sup>において著者らは、 $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_{7.4}$ 合金について焼結材料ではなく液体急冷法で作成した薄帯試料を用いて研究を行い、熱処理による磁気特性ならびに構造の変化について報告した。それによれば、このZrを含む2-17型希土類コバルト磁石合金の実験的研究に、液体急冷法による薄帯試料を用いることの有効性が明らかになった。そこで、本報においても液体急冷法によってZr量を変化させたSm-Co-Fe-Cu-Zr合金薄帯試料を作成し、その磁気特性および構造を調査し、それらにおよぼすZrの効果について検討した。

## II. 実験方法

$\text{Sm}(\text{Co}_{0.70-x}\text{Fe}_{0.20}\text{Cu}_{0.10}\text{Zr}_x)_{7.5}$  ( $x=0\sim 0.06$ )の分子式で表される組成の合金を高周波誘導炉で溶製し、その母合

\* 名古屋大学大学院生 (Graduate Student, Nagoya University, Nagoya)

\*\* 名古屋大学大学院結晶材料工学専攻 (Department of Crystalline Materials Science, Graduate School of Engng., Nagoya University, Nagoya)

金を用いて単ロール型液体急冷法で薄帯試料を作成した。その際の雰囲気は 90 kPa の Ar で、ロール周速度は 5.2 m/s、射出圧は 10 kPa とした。このようにして得られた試料は、幅 1.5~3 mm、厚さ 40~70  $\mu\text{m}$  の結晶質薄帯で、金属光沢を示し、やや脆いが十分に実験に耐える試料であった。その組成は薄帯試料の EPMA 分析によって決定された。その結果を Table 1 に示す。

一般にこの種の焼結磁石では 1423~1473 K で溶体化処理後、適当な温度で時効処理を行って高い保磁力を賦与する。前報<sup>(10)</sup>において示したように、急冷直後にすでにほぼ単相状態にあるので、薄帯試料に直接時効を施すことが出来る。本研究でも急冷直後の薄帯試料を石英管中に真空封入または Ar ガス封入し、以下のような最適熱処理を施した。すなわち第 1 段の時効処理として 1073 K (800°C) で所定の時間保持したのち 673 K (400°C) まで 0.017 K/s (1 K/min) で連続冷却処理を施す。その磁気特性の測定には振動試料型磁力計 (V.S.M.) を用い、薄帯面内の長手方向に最高 1.47 MA/m (18.5 kOe) の磁場を加えて行った。ただし、高保磁力の試料においては飽和まで磁化することが困難であるため、あらかじめパルス磁化装置により最大 5.57 MA/m (70 kOe) の磁場を印加した後、減磁曲線を V.S.M. により測定した。なお、飽和磁化の値の正確な測定は困難なため、それに代わるものとして印加磁場 1.47 MA/m (18.5 kOe) における磁化の強さから密度は 8.5  $\text{Mg}/\text{m}^3$  一定として  $4\pi M_{18}$  を求めた。

構造解析は、薄帯試料の自由面側についての  $\text{CuK}\alpha$  線による X 線回折と薄片試料による透過電顕観察により行った。なお、電顕観察用試料の作成には過塩素酸 - 酢酸溶液 (15 : 85) による電解研磨法を用いた。さらに、熱磁分析により薄帯試料のキュリー温度を測定した。この際の昇温速度は約 10 K/s とした。

Table 1 Composition of ribbon specimens.

No.	Chemical Formula	Chemical Composition (at %)				
		Sm	Co	Fe	Cu	Zr
1	$\text{Sm}(\text{Co}_{0.699}\text{Fe}_{0.200}\text{Cu}_{0.101})_{7.5}$	11.7	61.7	17.7	8.9	0
2	$\text{Sm}(\text{Co}_{0.688}\text{Fe}_{0.202}\text{Cu}_{0.100}\text{Zr}_{0.010})_{7.4}$	11.9	60.6	17.8	8.8	0.9
3	$\text{Sm}(\text{Co}_{0.681}\text{Fe}_{0.202}\text{Cu}_{0.100}\text{Zr}_{0.017})_{7.4}$	11.9	60.0	17.8	8.8	1.5
4	$\text{Sm}(\text{Co}_{0.675}\text{Fe}_{0.199}\text{Cu}_{0.097}\text{Zr}_{0.028})_{7.5}$	11.6	59.7	17.6	8.6	2.5
5	$\text{Sm}(\text{Co}_{0.662}\text{Fe}_{0.198}\text{Cu}_{0.099}\text{Zr}_{0.041})_{7.5}$	11.7	58.5	17.5	8.7	3.6
6	$\text{Sm}(\text{Co}_{0.647}\text{Fe}_{0.198}\text{Cu}_{0.096}\text{Zr}_{0.058})_{7.5}$	11.8	57.1	17.5	8.5	5.1

### III. 実験結果

#### 1. 急冷直後の試料の構造と磁気特性

種々の Zr 量の薄帯試料について、急冷直後の構造を X 線回折により調べた結果を Fig.1 に示す。Zr を含まない、すなわち  $x = 0$  の試料では  $\text{TbCu}_7$  型六方構造の 1-7 相の

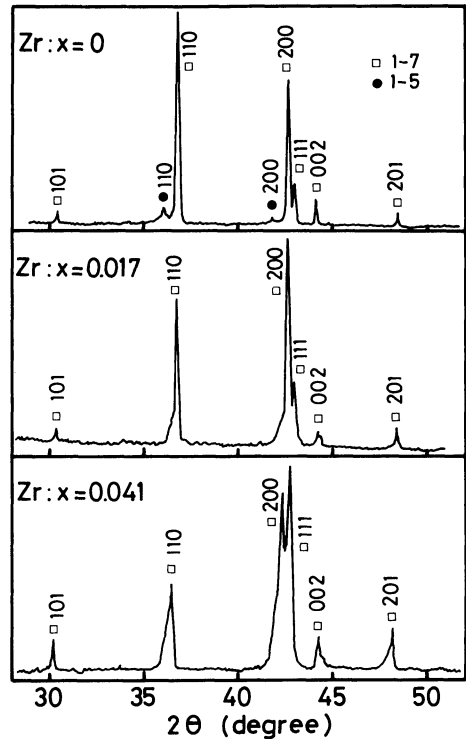


Fig.1 X-ray diffraction patterns from  $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_{7.5}$  ribbon specimens with various Zr content in the as-prepared state.

回折線に加え、 $\text{CaCu}_5$  型六方構造の 1-5 相の弱い回折線が認められ 2 相共存状態と同定される。これに対して Zr を含む  $x = 0.017$  および  $0.041$  の試料では 1-5 相の回折線が認められず 1-7 相単相と同定される。この 1-7 相は本系合金の高温安定相であり、Zr を含む試料では液体急冷直後にすでに溶体化状態にあることが分かる。この 1-7 相の回折線の中で (200), (110) のような 1-7 相の  $c$  軸に平行な面からの回折線の相対強度は、ASTM の粉末図形のそれと比較すると大きい。これは、薄帯試料では 1-7 相の  $c$  軸が薄帯の面内に配向する傾向が強いことを示唆している。その傾向は、Zr 量の増加に伴って弱くなる。

この急冷状態での保磁力  $H_c$  は、Zr 量の増加に伴い  $x = 0$  の試料の 30 kA/m から  $x = 0.058$  の試料の 80 kA/m まで若干上昇する傾向にあるが、その値は時効処理後の値に比べ極めて低い。

#### 2. 時効処理による磁気特性の変化

前報では、最適時効処理として初段の 1073 K の等温時効の後 673 K までの 100 K 毎の各温度で多段時効を施した。本研究では多段時効の実験的な煩雑さを避けるため、それに代わるものとして 1073 K (800°C) の初段時効の後、673 K (400°C) まで 0.017 K/s (1 K/min) で連続冷却する方法を採用した。後でも述べるように、この処理は実質的

に多段時効と同程度に有効であることが確認される。

Fig.2 には  $x = 0, 0.017, 0.028$  および  $0.041$  の 4 種類の試料について  $1073\text{ K}$  ( $800^\circ\text{C}$ ) で種々の時間保持したのち、 $673\text{ K}$  ( $400^\circ\text{C}$ ) まで  $0.017\text{ K/s}$  ( $1\text{ K/min}$ ) で連続冷却した場合の時効時間に対する保磁力の変化が図示されている。いずれの試料においても約  $10.8\text{ ks}$  ( $3\text{ h}$ ) の時効で保磁力は極大値に達してのち再び低下する。さらに、初段時効の温度については  $1173\text{ K}$  から  $973\text{ K}$  までの範囲で変化させて同様な実験を重ねて検討した結果  $1073\text{ K}$  ( $800^\circ\text{C}$ ) の初段時効で最も優れた磁気特性が得られることが確認された。したがってこの合金系については  $1073\text{ K}$  ( $800^\circ\text{C}$ ) で  $10.8\text{ ks}$  ( $3\text{ h}$ ) の焼鈍の後、 $673\text{ K}$  ( $400^\circ\text{C}$ ) まで  $0.017\text{ K/s}$  ( $1\text{ K/min}$ ) の速度で連続冷却するのが、最適の時効処理と決定

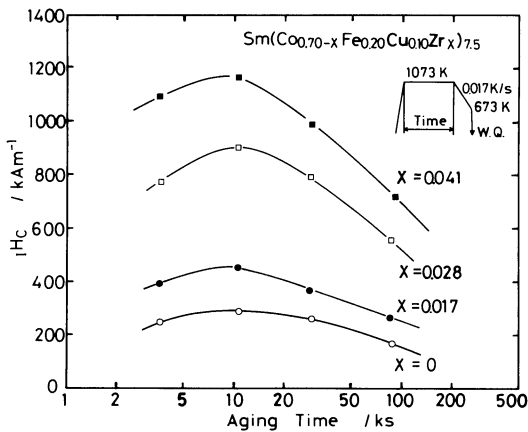


Fig.2 Dependence of coercivity on the holding time at  $1073\text{ K}$  before continuous cooling.

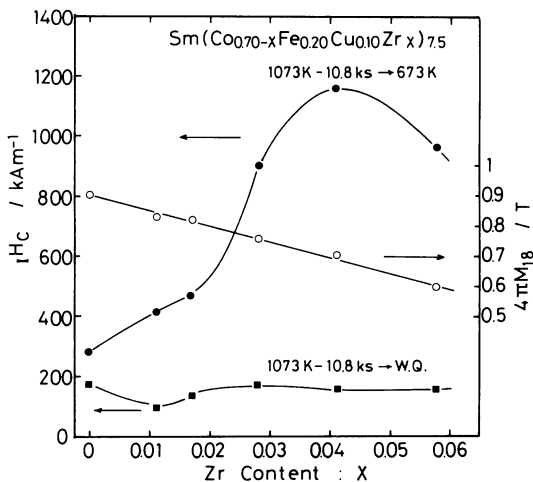


Fig.3 Dependence of magnetic properties on Zr content. Open circles correspond to  $4\pi M_{18}$ . Solid circles indicate the coercivity in the optimum-aged state. And solid squares indicate the coercivity after the isothermal aging at  $1073\text{ K}$  for  $10.8\text{ ks}$ .

された。

次に、すべての試料に最適時効処理を施し、磁気特性を測定してその Zr 濃度依存性を検討した。Fig.3 には、 $1073\text{ K}$  の初段時効直後の保磁力およびそれに続く最終の連続冷却後の保磁力とを Zr 量に対してプロットした。初段時効では、下の曲線に見られるように、ほとんど Zr 量には依存しないで  $200\text{ kA/m}$  ( $2.5\text{ kOe}$ ) 以下の低い保磁力であるが、その後の連続冷却を加えると保磁力は著しく上昇することが上の曲線によって明らかである。その保磁力の上昇は、 $x = 0.02$  付近から急激に増加して  $x = 0.04$  付近で明らかなピークを示し  $1.15\text{ MA/m}$  ( $14.5\text{ kOe}$ ) の非常に高い保磁力が得られる。しかし磁化の強さ  $4\pi M_{18}$  の値は、白丸で示されるように、Zr 濃度とともに単調に減少する。

### 3. 時効処理による構造の変化

最適時効処理後の各試料の X 線回折図形を Fig.4 に示す。Fig.1 との比較によって明らかのように、時効処理により 1-7 相が消失し、それに代わって  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  型面心体構造の 2-17 相の顕著な回折線と  $\text{CaCu}_5$  型六方構造の 1-5 相の比較的弱い回折線が認められる。しかし、それ以外の回折線は確認されなかった。この結果は、時効処理によって 1-7 相が分解して 2-17 相と 1-5 相の 2 相となることを示す。

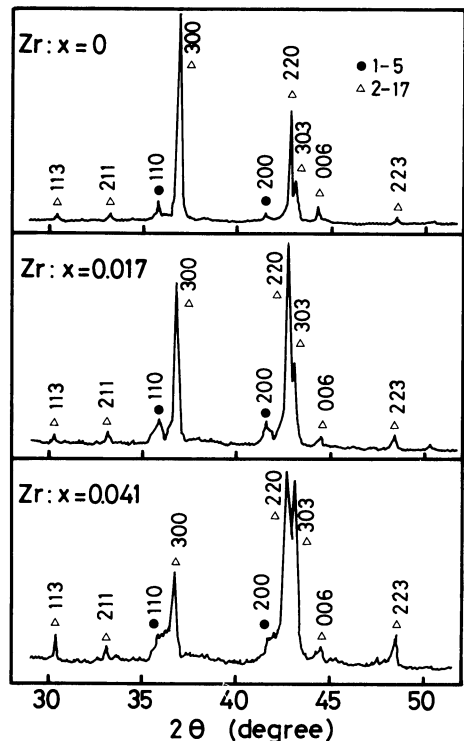


Fig.4 X-ray diffraction patterns from  $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_{7.5}$  ribbon specimens with various Zr content in the optimum-aged state.

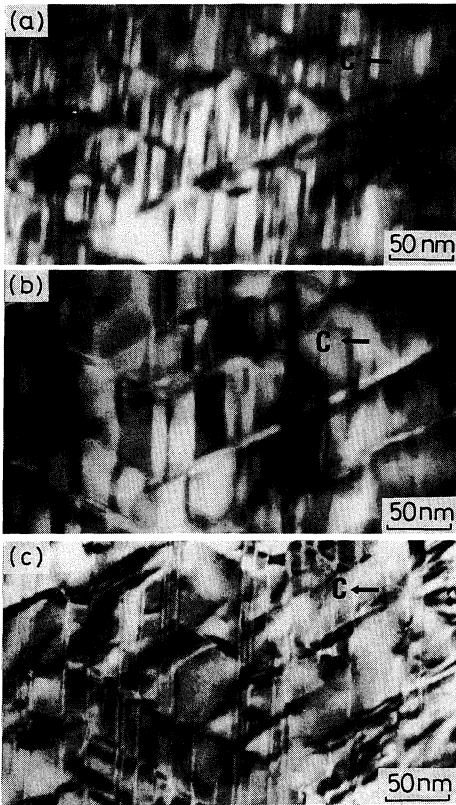


Fig.5 Transmission electron micrographs of  $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_{7.5}$  ribbon specimens with various Zr content; (a) Zr content,  $x=0$ , (b)  $x=0.017$  and (c)  $x=0.028$ . These specimens were aged at 1073 K for 28.8 ks and then continuously cooled at the rate of 0.017 K/s to 673 K.

そこで、透過電顕観察によって時効後の組織を調べた。その結果を Fig.5 に示す。ここでは 1073 K (800°C) で 28.8 ks (8 h) の長時間の初期時効後に連続冷却して組織を粗大化させ観察を容易にしている。なお電顕観察には 2-17 相の [100] 方向から電子線を入射させた。いずれの試料でも方向性を持ったセル状の組織が観察され、セル内部は双晶を含む 2-17 相であり、セルの境界は 1-5 相である。 $x \geq 0.028$  の高 Zr 濃度の試料では、例えば  $x = 0.028$  の写真に見られるように、2-17 相の  $c$  軸に垂直に配向して析出する薄板状の第三の相が観察される。この第 3 相の量は、試料の Zr 濃度とともに増加する傾向が認められる。

この第 3 相の構造に関して Fidler らは、高分解能電顕による実験に基づいて  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$  型六方構造の 2-17 相であると提案し<sup>(4)</sup>、また Rabenberg らは、電子線回折から菱面体構造の  $\text{SmCo}_3$  相であると報告している<sup>(5)</sup>。本研究ではこの相の析出した高 Zr 濃度の試料 ( $x = 0.041$ ) の電子線回折を行い、Fig.6 に示す回折図形においてこの相のものと思われる回折斑点を検出することが出来た。1-3 相、1-5 相および 2-17 相は、いずれも六方晶系の結晶構造を持ち

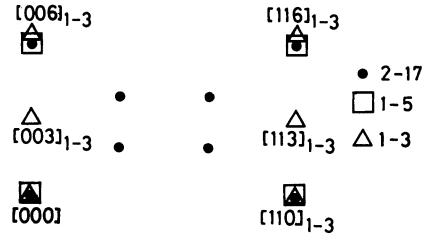
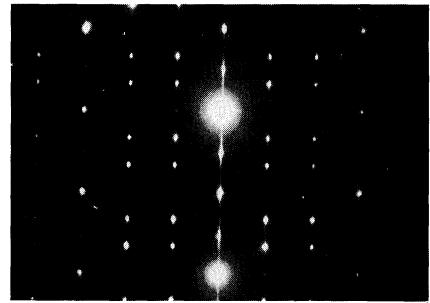


Fig.6 Selected area diffraction pattern and its indexing of the aged specimen with high Zr content,  $x=0.041$ . Electron probe is drawn from the direction of [100] of 2-17 phase.

次のような結晶学的方位関係を持つ。

$$[001]_{1-3} // [001]_{1-5} // [001]_{2-17}$$

$$\{100\}_{1-3} // \{100\}_{1-5} // \{110\}_{2-17}$$

これを考慮して回折図形を解析すれば、第 3 相は菱面体構造の  $\text{SmCo}_3$  相であると同定され、その格子定数は  $a = 0.49 \text{ nm}$ ,  $c = 2.42 \text{ nm}$  と決定された。なお、これら三つの相は上述の方位関係を満すので、第 3 相すなわち 1-3 相はその他の相と整合的に析出し得る。

また、初段の時効の後急冷した試料についても電顕観察を行ったが、いずれの Zr 濃度においてもその組織は最終の連続冷却後のものと変わらない。すなわち初段の時効処理により 1-5 相と 2-17 相から成る 2 相組織あるいは 1-3 相も含めた 3 相組織がほぼ完成され、その後の連続冷却処理の段階では組織上ほとんど変化しないことがわかる。

#### IV. 考 察

Zr を全く含まない試料では、急冷直後に 1-7 相単相ではなく少量の 1-5 相が混在するが、Zr を含む試料ではすべて 1-7 相単相の溶体化状態を示す (Fig.1 参照)。この事実は、この組成合金については Zr の添加が 1-7 相単相域を広げて安定な溶体化に寄与し得ることを示唆する。

次に最終の時効処理後の保磁力に及ぼす Zr 濃度の効果について考えてみよう。Fig.3 に見るように、Zr 濃度  $x = 0.02$  付近から保磁力は急激に増加して  $x = 0.041$  付近で極大となる。その際に得られる電顕組織は、1-5 相と 2-17 相からなる 2 相の微細なセル状組織を形成する。とく

に保磁力が大きい高 Zr 濃度試料では、薄板状の 1-3 相が析出して 3 相構造となる。Zr 濃度が  $x = 0.02$  を越えて増加するときの保磁力の急激な上昇は、この 1-3 相の析出組織と密接に関係していると思われる。

これまで種々の 2-17 型 Sm-Co 系磁石合金は、初段時効によって微細な 2 相構造が形成されて、あるレベルまで保磁力が上昇するが、その後の低温での時効によってその 2 相間で Cu などの元素の再配分が起こって保磁力がさらに上昇することが知られている。著者らは前報<sup>(10)</sup>において、Sm(Co<sub>0.68</sub>Fe<sub>0.20</sub>Cu<sub>0.10</sub>Zr<sub>0.02</sub>)<sub>7.4</sub> 合金薄帯を取上げ、初段時効に続く多段時効における保磁力の著しい上昇の原因について考察した。そこでは多段時効した試料のキュリー温度を測定し、時効が進むにつれて 1-5 相のキュリー温度が低下することから、1-5 相中へ Cu が濃化されると推定した。その結果 1-5 相と 2-17 相の磁壁エネルギーの差が拡大することによりセル境界での磁壁固着作用が強化されて保磁力が上昇すると推測した。

そこで本研究においても、含まれる各相のキュリー温度を測定して Zr 濃度の効果について検討を試みた。Fig.7 には、Zr 量に対して急冷直後および最適時効後の各相のキュリー温度の変化を示す。急冷状態で存在する 1-7 相のキュリー温度は Zr 量  $x = 0.03$  付近まで低下しそれ以上ではほぼ一定となる。この結果は、 $x = 0.03$  以下の試料では急冷直後の 1-7 相に Zr を固溶しているが、高い Zr 濃度の試料では急冷状態ですでに Zr がおそらく 1-3 相として析出することを示唆する。一方、最適時効後の試料においては 1-5 相と 2-17 相のキュリー温度はいずれも Zr 量による変化はほとんど見られない。これは、 $x = 0.02$  以上の Zr を含む試料では時効処理の間に Zr は 1-3 相として析出し、1-5 相にも 2-17 相にも僅かしか含まれないことを意味するとともに、Zr 濃度により時効後析出する 1-5 相と 2-17 相の組成があまり変化していないことを予想さ

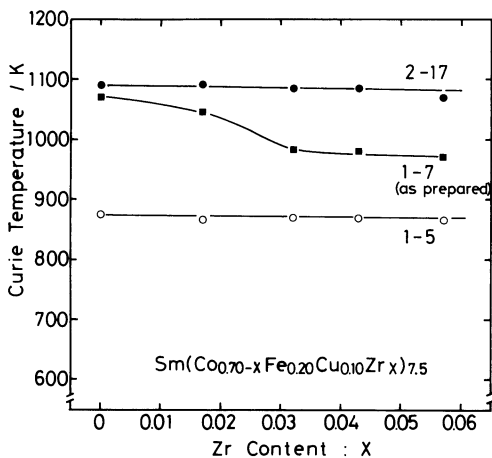


Fig.7 Change in Curie temperature of 1-7 phase, 1-5 phase and 2-17 phase with Zr content.

せるものである。

Hadjipanayis らは、この 1-3 相が時効処理中の成分元素の拡散の経路となって 1-5 相と 2-17 相との組成差の拡大に寄与して保磁力を大幅に上昇すると説明した<sup>(8)</sup>。しかし、われわれの結果によれば、Zr 濃度が増加しても時効後の 1-5 相と 2-17 相の組成はほとんど変化しないように見える。したがって Hadjipanayis らの考え方では Zr の添加による保磁力の増加を説明できない。

以上を総合すると、Zr 添加による保磁力の上昇は、連続冷却処理後に達成され、その原因は Zr 濃度によって 1-5 相と 2-17 相の組成差が拡大されるためではなく、1-3 相の析出組織に由来すると結論される。しかしながら、1-3 相の析出に伴う保磁力の上昇の理由については、現在のところ明確に説明することは出来ない。

## V. 結 言

Zr 量を変化した Sm(Co<sub>0.70-x</sub>Fe<sub>0.20</sub>Cu<sub>0.10</sub>Zr<sub>x</sub>)<sub>7.5</sub> ( $x = 0 \sim 0.06$ ) 合金の急冷薄帯を用いて、Zr 量が磁気特性ならびに構造に及ぼす影響を検討した。その結果をまとめると次のようになる。

(1) いずれの Zr 量の試料についても最適熱処理は 1073 K (800°C) - 10.8 ks (3 h) の初段時効後、673 K (400°C) まで連続冷却する処理である。

(2) 初段の時効後の保磁力は、Zr 量によらず約 200 kA/m と低いが、連続冷却後の保磁力は、 $x = 0.02$  付近から急激に増加し  $x = 0.04$  で 1.15 MA/m の最大値を経たのち低下する。また磁化の強さは Zr 量の増加に伴い単調に減少する。

(3) Zr 量  $x = 0.02$  以上の試料では 1-5 相と 2-17 相のセル状の 2 相構造に重畳して薄板状の SmCo<sub>3</sub> 相の析出が観察され、その量は Zr 濃度とともに増加する。Zr による保磁力の上昇は、1-3 相の析出と密接に関係しているように思われる。

(4) 最適時効後の 1-5 相と 2-17 相のキュリー温度は Zr 濃度によりほとんど変化しないことから、Zr 濃度による 2 相間の組成変化は、かなり小さいことが予想される。

終わりに、この研究が文部省科学研究助成金によって実施されたことを付記して感謝の意を表する。

## 文 献

- (1) T.Ojima *et al.*: Japan J. Appl. Phys., 16(1977), 671.
- (2) T.Shimoda, K.Kasai and K.Teraishi: Proc. 4th. Int. Workshop on REPM, (1979), 335.
- (3) J.Fidler and P.Skalicky: Proc. 6th. Int. Workshop on REPM, (1982), 585.
- (4) J.Fidler, P.Skalicky and F.Rothwarf: Proc. 7th. Int. Workshop on REPM, (1983), 319.

- (5) L.Rabenberg, R.K.Mishra and G.Thomas :  
J. Appl. Phys., 53(1982), 2389.
- (6) L.Rabenberg, R.K.Mishra and G.Thomas :  
Proc. 6th Int. Workshop on Rare-Earth-  
Cobalt Magnets, (1982), 599.
- (7) G.C.Hadjipanayis : Proc. 6th Int. Workshop  
on Rare-Earth-Cobalt Magnets, (1982), 609.
- (8) G.C.Hadjipanayis : Proc. 7th Int. Workshop  
on Rare-Earth-Cobalt Magnets, (1983), 483.
- (9) G.C.Hadjipanayis : J. Appl. Phys., 55(1984),  
2091.
- (10) 福井康二, 西尾孝幸, 岩間義郎 : 日本金属学会誌,  
50(1986), 436.