

希土類コバルト磁石 $\text{Sm}(\text{Co}_{0.63}\text{Cu}_{0.09}\text{Fe}_{0.26}\text{Zr}_{0.02})_{7.1}$ の組織と磁気的性質

万 永*・古賀 秀人**・羽坂 雅之**
久恒 邦博***・安田 克廣***

Microstructure and Magnetic Properties in
Rare-earth-cobalt Magnets $\text{Sm}(\text{Co}_{0.63}\text{Cu}_{0.09}\text{Fe}_{0.26}\text{Zr}_{0.02})_{7.1}$

by

Yong Wan*, Hideto Koga**, Masayuki Hasaka**,
Kunihiro Hisatsune*** and Katsuhiko Yasuda***

The microstructure of the rare-earth-cobalt magnets $\text{Sm}(\text{Co}_{0.63}\text{Cu}_{0.09}\text{Fe}_{0.26}\text{Zr}_{0.02})_{7.1}$ aged at 750°C, 850°C and 900°C was investigated by means of X-ray diffraction, optical microscope, SEM and related to coercivity of the magnets. The magnets aged at 750°C, 850°C and 900°C consisted of the mixture of ZRSD phase, 2-7 phase, cells of 2-17 phase surrounded by 1-5 phase boundary in grains and precipitates along grain boundaries. The cells became larger in size with aging temperature, which appeared in transient state. The magnets aged at 850°C and 900°C contained many stacking faults parallel or inclined at about 60-90° to each other which lay on pyramidal and basal planes, although the magnet aged at 750°C contained no stacking faults. The coercivity was the largest in the magnet aged at 850°C, which had cells with about 240 nm in diameter and proper distribution of copper. The change of coercivity with aging temperature was interpreted on the basis of modified model in which no magnetic domain walls could move through the 2-17 phase of cells.

I. 緒言

希土類コバルト磁石とは希土類元素Rと鉄族遷移金属Coを主成分とする金属間化合物系の永久磁石をいう。この磁石の開発は、1966年に YCo_5 の磁気異方性定数がきわめて大きいことが見出されたこと⁽¹⁾を契機として急速に展開された。その結果、1970年代前半には RCo_5 型の SmCo_5 、 SmPrCo_5 、 $\text{Sm}(\text{CoCu})_5$ 等の優れた性能をもつ希土類コバルト磁石が続々と開発され、1970年代後半から1980年代にかけては、 R_2Co_{17} 型

の $\text{Sm}_2(\text{CoCrMn})_{17}$ 、 $\text{Sm}_2(\text{CoCuFeZr})_{17}$ 等のより優れた性能をもつ希土類コバルト磁石が誕生した^{(2)~(6)}。特に、 $\text{Sm}_2(\text{CoCuFeZr})_{17}$ はその最大エネルギー積 $(\text{BH})_{\text{max}}$ が従来の磁石よりも著しく大きく、また、理論的見地からはさらに性能の向上が期待されるために今日なおその開発研究が行われている^{(5)~(7)}。

R_2Co_{17} 型の希土類コバルト磁石 $\text{Sm}_2(\text{CoCuFeZr})_{17}$ はあらかじめ所定量の元素を含む合金を作成し、これを微粉化、高温焼結し、800-850°Cで等温時効後1-

昭和59年4月24日受理

* 北京冶金研究所 中国北京清河 (Beijing Metallurgical Research Institute, Qinghe, Beijing, China)

** 材料工学科 (Department of Materials Science and Engineering)

*** 長崎大学歯学部 長崎市坂本町 (School of Dentistry, Nagasaki University, Sakamoto-cho, Nagasaki)

2℃/min の速度で400℃まで徐冷し、さらに400℃で一定時間保持した場合に性能が著しく向上し、その最大エネルギー積 $(\text{BH})_{\text{max}}$ は30MGOeを越える⁽⁶⁾この原因については主に透過型電子顕微鏡 (TEM) による研究の結果、800–850℃で等温時効中に2–17相と1–5相とからなるセルが形成し、徐冷の際にセルと境界での成分原子の再分配が起こることによって、セルの境界が磁壁をピンニングすることに基づく⁽⁶⁾とされている。

本研究ではX線回折、光学顕微鏡観察、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察により、 R_2Co_{17} 型の希土類コバルト磁石 $\text{Sm}(\text{Co}_{0.63}\text{Cu}_{0.09}\text{Fe}_{0.28}\text{Zr}_{0.02})_{7.1}$ について、従来十分には明らかにされていない組織と時効温度、磁気的性質との関係を調べるとともに、組織の安定性について明らかにする。ここで、採用した実験技術はTEMの技術と比較していずれも容易であり、しかも磁石のかなり広い視野にわたる組織についての知見を得るのに適するので、磁石の開発に際して非常に有効である。

II. 実験方法

本研究においては北京冶金研究所製の希土類コバルト磁石 $\text{Sm}(\text{Co}_{0.63}\text{Cu}_{0.09}\text{Fe}_{0.28}\text{Zr}_{0.02})_{7.1}$ を用いた。ここで、用いた磁石は(1)Sm, Co, Cu, Fe, Zrをアルゴン雰囲気中でアーク溶解し、26.4mass% Sm–46.2mass% Co–7.1mass% Cu–18.1mass% Fe–2.2mass% Zr 合金を得た後、(2)合金をボールミルを用いて3–5μmの粉末に加工し、(3)続いて、粉末を10kOe

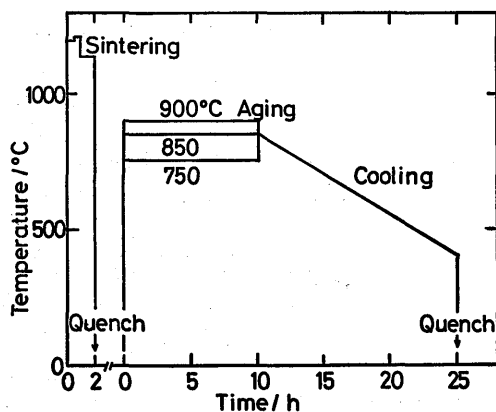


Fig. 1 Schematic illustration of heat treatment procedure. After aging, the specimens were continuously cooled to 400℃ at cooling rate of 0.5℃/min. Quenching medium was water at room temperature.

Table 1 Magnetic properties of rare-earth-cobalt magnets $\text{Sm}(\text{Co}_{0.63}\text{Cu}_{0.09}\text{Fe}_{0.28}\text{Zr}_{0.02})_{7.1}$ measured by an auto flux meter.

| Number | Magnetic properties Aging temperature/℃ | | | |
|--------|--|------------------|------------------|--------------|
| | | $4\pi I_s$ kG | $4\pi I_r$ kG | H_c kOe |
| i | 750 | 9.45 | 8.50 | 5.3 |
| ii | 850 | 9.60 | 8.80 | 17.5 |
| iii | 900 | 9.90 | 8.70 | 5.6 |

の磁場中で3ton/cm²の圧力をかけてプレスすることによりφ9mm×9mm程度の円柱状圧粉体となし、Fig. 1に示すように、(4)圧粉体をアルゴン雰囲気中で1140–1190℃で焼結させた後、(5)それぞれ、750℃、850℃および900℃で10h時効させ、(6)850℃より400℃まで約0.5℃/minの速度で徐冷することによって作製した3種類のものである。これら各磁石の磁気的性質はTable 1に示すように時効温度により異なる。すなわち、時効温度750℃、850℃、900℃の磁石をそれぞれ(i), (ii), (iii)と記すと、磁石の保磁力 H_c 、残留磁化強度 $4\pi I_r$ は(ii), (iii), (i)の順序に、飽和磁化強度 $4\pi I_s$ は(i), (ii), (iii)の順序に増大し、特に、保磁力 H_c は(ii)において著しく大きい。

本研究においては(i), (ii), (iii)の磁石をそのまま、あるいは粉末に加工後、および(ii)の磁石を再び加熱、時効させた後、これらの試料についてX線回折実験、光学顕微鏡観察、SEM観察を行い、磁石の組織と時効温度、磁気的性質の関係、および組織の安定性について検討した。なお、X線回折実験は理学電機製 Geigerflex 2034 型ディフラクトメーターを用いて室温でMo-K α 線の強度を測定することにより行い、光学顕微鏡観察はオリンパス製MG、SEM観察は日立製作所製S–520を用いて、すべての磁石を2.5%ナイトール腐食した後行った。

III. 実験結果

1. X線回折

Fig. 2はTable 1に示した磁石(i), (ii), (iii), すなわち、時効温度750℃、850℃、900℃の $\text{Sm}(\text{Co}_{0.63}\text{Cu}_{0.09}\text{Fe}_{0.28}\text{Zr}_{0.02})_{7.1}$ 磁石のX線回折パターンを示す。(a)は粉末、(b), (c)はそれぞれ磁界方向に垂直およ

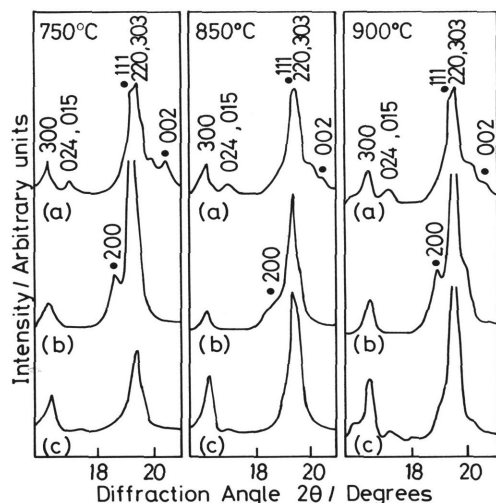


Fig. 2 X-ray diffraction pattern of $\text{Sm}(\text{Co}_{0.68}\text{Cu}_{0.09}\text{Fe}_{0.26}\text{Zr}_{0.02})_{7.1}$ magnets aged at 750°C, 850°C and 900°C. (a) powder, (b) sections normal to, and (c) sections parallel to magnetic alignment direction (c -axis). Marks ● correspond to SmCo_5 type of reflections and no marks correspond to $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ type of reflections. $\text{Mo-K}\alpha$.

び平行な面を測定した結果である。(a)における回折ピークはすべて2-17相と1-5相に帰属するので、この合金の主要な相は2-17相と1-5相であると判断される。時効温度850°C, 900°Cの磁石の002線の回折強度が750°Cのそれよりもやや小さいことは1-5

相が750°Cにおけるよりも850°C, 900°Cの時効中に少量しか析出しないことを示している。しかし850°Cと900°Cの磁石においては002線の強度にほとんど差が認められない。すなわち、両磁石の磁気的性能に大きな差があるにもかかわらず、1-5相の析出量はほとんど同じである。

(b)と(c)を比較すると2-17相の300線の強度が磁界方向に垂直な面では小さく、平行な面では大きいのに対して、1-5相の200線の強度は磁界方向に垂直な面では大きく、平行な面では小さい。このように回折線の強度が面によって異なるのは2-17相の c 軸方位が磁化容易方向にあるので、磁石の製作方法(3)の段階で磁界方向にそろった傾向を有するのに対して、(5)の時効中に析出する1-5相の c 軸方位は2-17相の c 軸方位と異なることに起因すると考えられる。

2. 磁石の組織

(i)の磁石、すなわち時効温度750°Cの $\text{Sm}(\text{Co}_{0.68}\text{Cu}_{0.09}\text{Fe}_{0.26}\text{Zr}_{0.02})_{7.1}$ 磁石の光学顕微鏡像をFig. 3(a)に、SEM像をFig. 3(b), (c)に示す。(a)における粒子状の白く見える相と一部の黒い相はKianvashら⁽⁷⁾の報告によれば、Zrが多く、Smが少ないZRSD相、および2-17相であるとされている。また、(a)における白と黒の微細な混合相は腐食の難易から見てそれぞれSmが少ない相と多い相から構成され、この状態が磁石内のほとんどの領域を占めることからこれらは1-5相と2-17相であると判断される。(b), (c)におけるセル構造はこの混合相の詳細な状態を示し、磁界方向と垂直な面で六角形の形状を、平行な

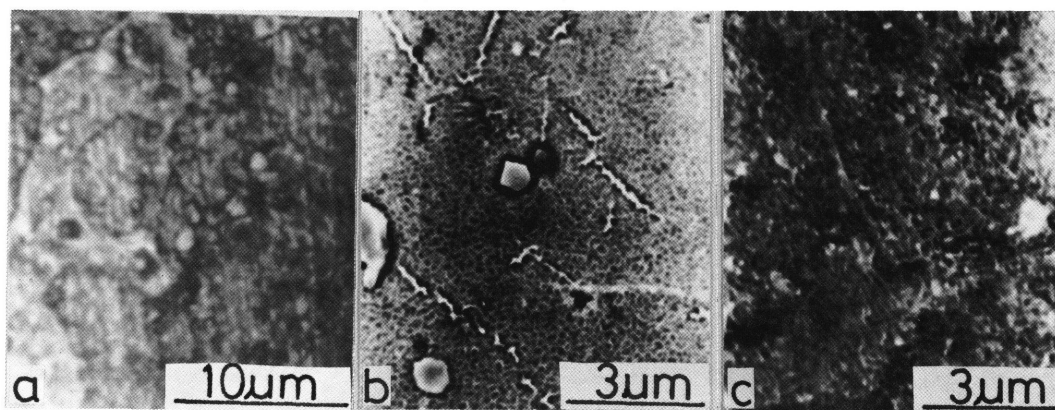


Fig. 3 Microstructure of $\text{Sm}(\text{Co}_{0.68}\text{Cu}_{0.09}\text{Fe}_{0.26}\text{Zr}_{0.02})_{7.1}$ magnet aged at 750°C. (a), (b) sections normal to and (c) section parallel to magnetic alignment direction (c -axis), observed by optical microscope (a) and by SEM (b), (c).

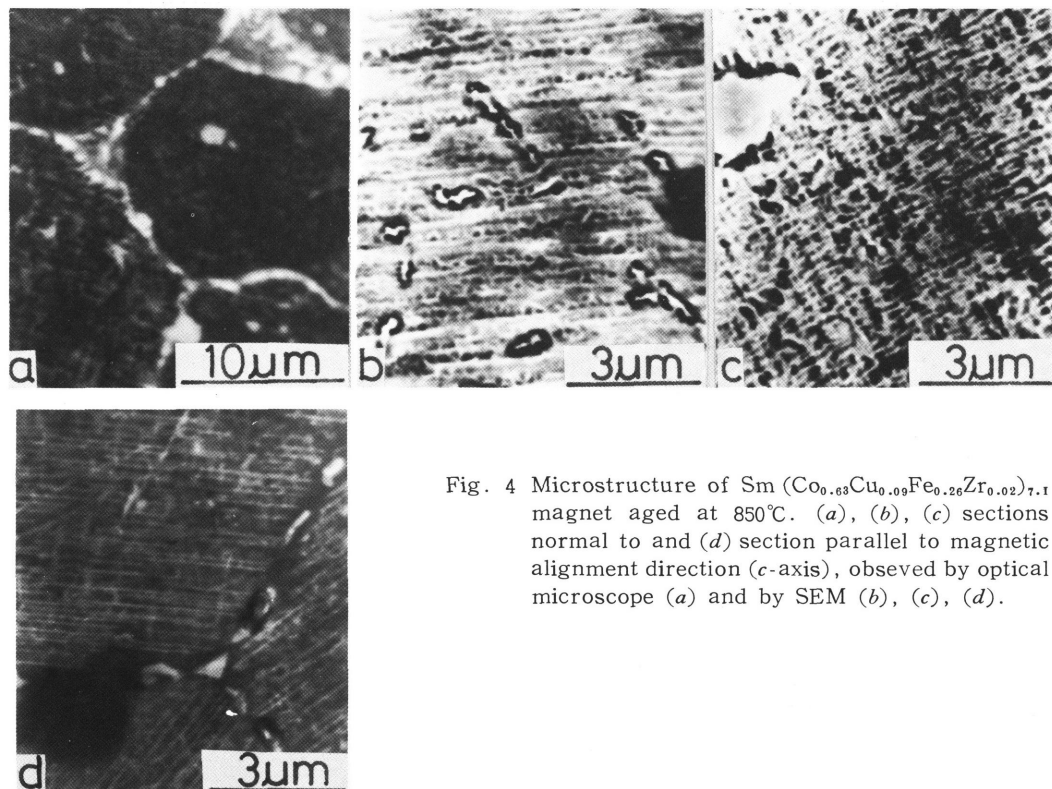


Fig. 4 Microstructure of $\text{Sm}(\text{Co}_{0.63}\text{Cu}_{0.09}\text{Fe}_{0.26}\text{Zr}_{0.02})_{7.1}$ magnet aged at 850°C . (a), (b), (c) sections normal to and (d) section parallel to magnetic alignment direction (*c*-axis), observed by optical microscope (a) and by SEM (b), (c), (d).

面で四角形的形状を呈す。このようなセルの形状は2-17相のピラミッド面に1-5相が形成することを暗示しており、セルの立体像を描く際の参考となろう。セルのサイズは140nm程度であり、時効温度が低いためにかなり小さい。一方、(a), (b), (c)のすべてにおいて粒界に析出物のような白い相が観察される。この相は(a)において白く見えることからSmが少量の相であると推察され、後述するように再時効によってラメラ状に成長し磁石全面をおおうので平衡状態における2-17相であると考えられる。

保磁力が高い(ii)の磁石、すなわち時効温度 850°C の $\text{Sm}(\text{Co}_{0.63}\text{Cu}_{0.09}\text{Fe}_{0.26}\text{Zr}_{0.02})_{7.1}$ 磁石の光学顕微鏡像をFig. 4(a)に、SEM像をFig. 4(b), (c), (d)に示す。(a)よりこの磁石にも粒内にセル、ZRSD相、2-7相、粒界に2-17相が存在し、粒界の一部で2-17相がややラメラ的に広がるのがわかる。また、(b)より磁界方向に垂直な面には正六角形的形状のセル、(d)より磁界方向に平行な面には四角形的形状のセルが形成し、2-17相のピラミッド面に1-5相が形成することがうかがえる。セルのサイズは240nm程度であり、時効温度 750°C の磁石の場合よりもかなり大きい。MishraらはTEM観察により25.5mass%

Sm-50.mass% Co-8mass% Cu-15mass% Fe-1.5mass% Zr 磁石を 850°C で1h時効した場合のセルのサイズとして35nm, 30h時効した場合350nmを報告している⁽⁶⁾。本研究において得たセルのサイズはこれらの中間的な値である。一方、(b), (c), (d)において磁界方向に垂直な面にはセルを横切るように平行な縞模様と互いに直交した縞模様が見られ、磁界方向に平行な面には平行な縞模様が見られる。この平行な縞模様はほとんどすべての視野で観察されるが、これは1-5相と2-17相の整合性が失なわれる際に{001}面に積層欠陥が導入され易いこと⁽⁶⁾から本研究においても{001}面に導入された積層欠陥を示すものと考えられる。互いに直交した縞模様が稀に観察されるが、これは積層欠陥が{001}面以外にも形成されることを示している。保磁力が高い(ii)の磁石、すなわち時効温度 850°C の磁石においては保磁力が低い(i)の磁石、すなわち 750°C の磁石と比較して積層欠陥を生じるのに十分な程度にセルが発達することを示すので、比較的容易に観察される積層欠陥の有無は磁石の製造工程において磁石の良否を判定するための一つの目安となろう。

Fig. 5は(iii)の磁石、すなわち時効温度 900°C のSm

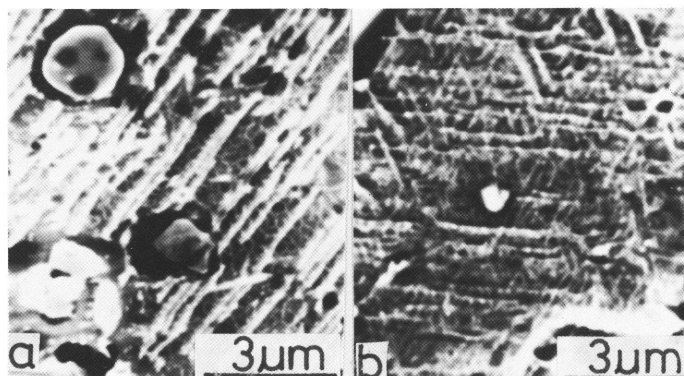


Fig. 5 Microstructure of $\text{Sm}(\text{Co}_{0.63}\text{Cu}_{0.09}\text{Fe}_{0.26}\text{Zr}_{0.02})_{7.1}$ magnet aged at 900°C . (a) section normal to and (b) section parallel to magnetic alignment direction (c -axis), observed by SEM.

$(\text{Co}_{0.63}\text{Cu}_{0.09}\text{Fe}_{0.26}\text{Zr}_{0.02})_{7.1}$ 磁石のSEM像を示す。この磁石においても 850°C の磁石と同様に粒内にセルとこれを横切る縞模様、およびZRSD相と2-7相、さらに粒界の2-17相が観察される。セルは時効温度が 850°C の場合と比較して高いために成長して約 270nm とやや大きい。(a)で観察された平行な縞模様は磁界と垂直および平行な面のほとんどすべての視野で観察されるので、これは前述の理由により $\{001\}$ 面の積層欠陥を表わすと考えられる。また、(b)における縞模様は互いに $55-60^{\circ}$ 傾斜した3組の線から構成され、 $\{001\}$ 面と $\{101\}$ 面のなす角度が 59° 、 $\{101\}$ 面のなす角度が 61° であることを考慮すると $\{001\}$ 面と $\{101\}$ 面

に生じた積層欠陥の可能性が強い。時効温度 900°C の磁石においては以上のように 850°C の磁石と比較して組織的には大きな相違はない。したがって、これら両磁石の保磁力に決定的な差を与える要因は組織の微妙な相違、あるいは成分濃度の分布の相違にあると考えられる。

Fig. 6(a)は(ii)の磁石を 1200°C に加熱した場合、Fig. 6(b)は同一試料を 1140°C に加熱後 850°C で 10h 時効し、 400°C まで徐冷した場合のSEM像を示す。(a)より 1200°C に加熱すると(ii)の磁石に特有な積層欠陥はほとんど消え、ZRSDあるいは2-7相と考えられる領域が点在すること、(b)より 850°C で時効後

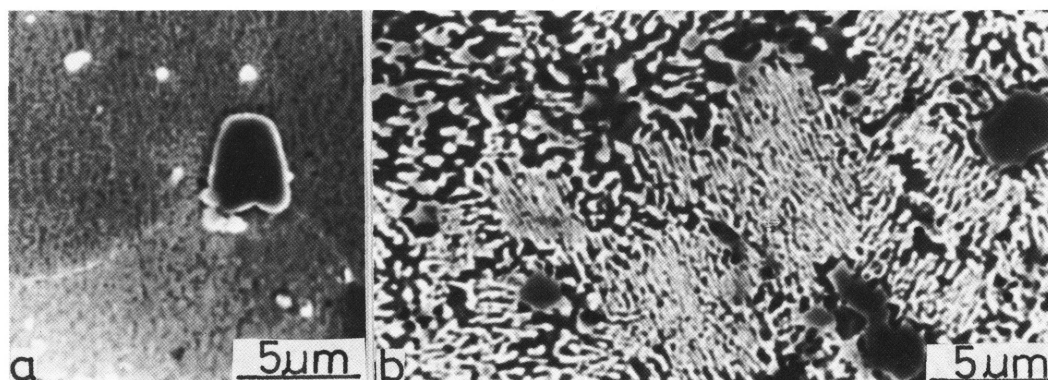


Fig. 6 Microstructural change of magnet aged at 850°C with heating, observed by SEM. (a) 0.5 h x 1200°C . (b) 0.5 h x $1140^{\circ}\text{C} \rightarrow 10 \text{ h x } 850^{\circ}\text{C} \rightarrow 400^{\circ}\text{C}$.

徐冷すると(ii)の磁石の組織とはかなり異なり、セルはなく、ラメラ状組織が全面的に視野をおおうことがわかる。このことは磁石内のセルはやがてラメラ状組織へ変化することを示すとともに、粉末を焼結後時効した場合にはセルが形成され、ラメラの成長が遅いのに対して、磁石を加熱後時効した場合には粒界におけるラメラの成長が速いことを示している。したがって、磁石の製造工程において磁気的性質を再熱処理によって改善したい場合には、ラメラの成長に注意することが必要である。

3. 保磁力

高い保磁力の $\text{Sm}(\text{Co}_{0.63}\text{Cu}_{0.09}\text{Fe}_{0.26}\text{Zr}_{0.02})_{7.1}$ 磁石には粒内に1-5相と2-17相のセル、積層欠陥、ZRSO相、2-7相、粒界に2-17相が存在し、非常に複雑な組織が出現することを見出した。そこで、組織と磁気的性質との関係について検討することとする。

セルと保磁力との関係についてはLivingstonら⁽⁸⁾により検討されている。彼らは1-5相の磁壁エネルギー γ_{1-5} が2-17相のそれ γ_{2-17} よりも大きいと考え、Fig. 7 (a)に示すように、磁壁が2-17相内に止まると仮定することによって、セルと保磁力を次式により関係づけた。

$$iH_c = \frac{1}{2I_s} (\gamma_{1-5} - \gamma_{2-17}) / \delta_{2-17} \quad (1)$$

ここで、 δ_{2-17} は2-17相内に止まる磁壁の厚さである。しかしながら、 $\gamma_{1-5} > \gamma_{2-17}$ の条件はCuを含む磁石に対しては成立しない。すなわちNagelらによると $\text{Sm}(\text{Co}_{0.87}\text{Cu}_{0.13})_{7.8}$ 素地より797Kにおいて1-5相である $\text{Sm}(\text{Co}_{0.52}\text{Cu}_{0.48})_{5.2}$ が析出し、Table 2に示すように、 $\gamma_{2-17} > \gamma_{1-5}$ が成立する⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。本研究で取扱う磁石 $\text{Sm}(\text{Co}_{0.63}\text{Cu}_{0.09}\text{Fe}_{0.26}\text{Zr}_{0.02})_{7.1}$ においてはCuをほぼ同量含むので $\gamma_{2-17} > \gamma_{1-5}$ が成立し、(1)式が成立しないことが十分考えられる。さらにMishraらの報告⁽⁶⁾、すなわち1-5相のCuが増加すると保磁力が増大するという事実は、Table 2より γ_{1-5} の減少が起こることが考えられるために(1)式を用いて説明できない。そこで、Livingstonと逆に、Cuを含む磁石に対しては磁壁が1-5相内に止まり、2-17相によって固着されると考えると(1)式の代りに(2)式が成立する。

$$iH_c = \frac{1}{2I_s} (\gamma_{2-17} - \gamma_{1-5}) / \delta_{1-5} \quad (2)$$

この式はセルの形状、Cuの分布等を詳細に考慮して導かれていないが、Table 2に示す実験事実とMishraらの報告と矛盾しない。

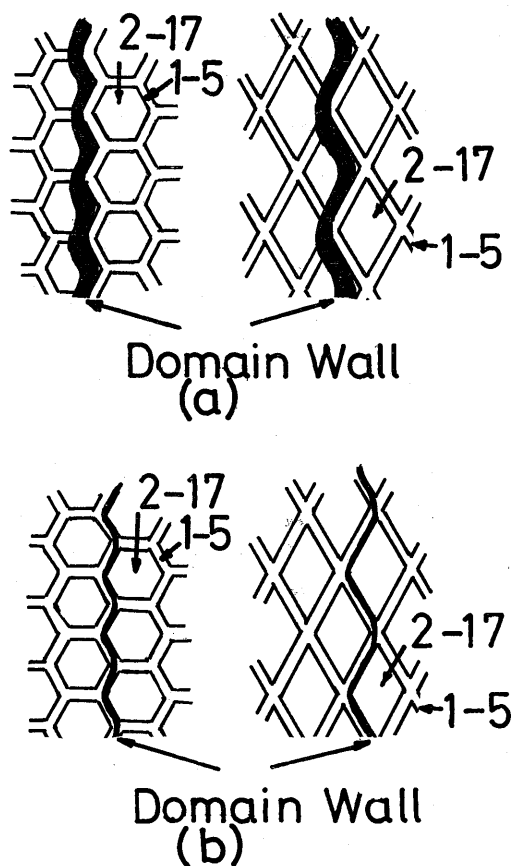


Fig. 7 Schematic diagram showing magnetic domain wall motion. (a) was offered by Livingston et al⁽⁸⁾ and (b) was proposed by present authors.

Table 2 Domain wall energies (γ) and domain wall thickness (δ) of 1-5 and 2-17 phases⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾.

| phase | γ (erg cm ⁻²) | δ (nm) |
|---|-------------------------------------|------------------|
| SmCo ₅ | 74 | 4.3 |
| Sm(Co _{0.52} Cu _{0.48}) _{5.2} | 7.5 | 1.8 |
| Sm(Co _{0.87} Cu _{0.13}) _{7.8} | 38 | 9.0 |

Table 2 より $\gamma_{1-5} = 7.5 \text{ erg/cm}^2$, $\gamma_{2-17} = 38 \text{ erg/cm}^2$, $\delta_{1-5} = 1.8 \text{ nm}$ さらに Table 1 より $I_s = 900 \text{ emu}$ と見積ると, IHc の値は 100 kOe 程度に見積もられる。この値は R_2Co_{17} 型の希土類コバルト磁石において観察された保磁力の最大値 $30 \text{ kOe}^{(6)}$ よりもかなり大きく, 磁石の開発の余地が十分にあることを示す。

積層欠陥, ZRSD 相, 2-7 相, 粒界の 2-17 相と保磁力との関係についてはこれまで検討されていない。これらがセルのように磁壁を固着するか否かは全く知られていないが, 少なくとも, セルの構造と成分原子の分布に影響をおよぼすことによって間接的に保磁力に影響を与えることは十分考えられる。例えば, 積層欠陥はセルの界面歪を解放すると同時に, 鈴木効果に基づいて成分原子の分布を変化させること, および新たな歪場を形成すること, さらに特に化学量論組成の 2-17 からはずれた領域に数原子サイズの 1-5 相を形成させること等が期待される。したがってセルと同様に積層欠陥, ZRSD 相, 2-7 相, 粒界の 2-17 相と保磁力の関係についても, 今後, 詳細な解明が望まれる。

VI. 結 言

希土類コバルト磁石 $\text{Sm}(\text{Co}_{0.63}\text{Cu}_{0.09}\text{Fe}_{0.26}\text{Zr}_{0.02})_{7.1}$ の組織と時効温度, 磁気的性質との関係, および組織の安定性について明らかにするために, X線回折実験, 光学顕微鏡観察, SEM 観察を行い, 現段階でつぎの結果を得た。

(a) 時効温度 750°C , 850°C , 900°C の磁石においては粒内に 2-17 相と 1-5 相のセル, ZRSD 相, 2-7 相, 粒界に 2-17 相が形成される。

(b) セルのサイズは時効温度 750°C で 140 nm , 850°C で 240 nm , 900°C で 270 nm となり, 時効温度の上昇

に伴い増加する。

(c) 時効温度 850°C , 900°C の磁石においては多数の積層欠陥が底面およびピラミッド面に導入されるが, 750°C で時効した磁石においては積層欠陥は導入されない。

(d) 磁石を再時効すると磁石の組織はセル組織からラメラ組織に変化する。

(e) 磁石の保磁力はセルの境界である 1-5 相に磁壁が止められることによって増加すると解釈される。また, セルの境界と内部における成分濃度, 特に Cu 濃度の分布により影響をうけるものと考えられる。

参 考 文 献

- 1) G. Hoffer, K. J. Strnat : IEEE Trans. Mag., **MAG-2** (1966), 487.
- 2) 万永 : 国外金属材料, (1977), No. 4, 26.
- 3) K. H. J. Buschow and F. J. A. den Broeder : American Inst. phys., **51** (1980), 1839.
- 4) K. H. J. Buschow : Solid State Communication, **43** (1982), 171.
- 5) 山川和郎 : 金属 (1983), No. 11, 9.
- 6) R. K. Mishra, G. Thomas, T. Yoneyama, A. Fukuno and T. Ojima : J. Appl. Phys., **52** (1981), 2517.
- 7) A. Kianvash and I. R. Harris : J. Less-Common Metals, **98** (1984), 93.
- 8) J. D. Livingston and D. L. Martin : J. Appl. Phys., **48** (1977), 1350.
- 9) E. A. Nesbitt : J. Appl. Phys., **40** (1969), 1259.
- (10) H. Nagel : J. Appl. Phys., **50** (1979), 1026.

