セリウムミッシュメタル-銅-コバルト 3 元系合金の 磁気特性におよぼす高温加熱処理効果について

川口寅之輔* 山 元 洋* 高田新三**

Toranosuke Kawaguchi, Hiroshi Yamamoto and Shinzo Takata : The Effect of High-Temperature Heating on Magnetic Properties of (Ce-MM)-Cu-Co Ternary Alloys.

Studies on magnetic properties of intermetallic compounds of 3d-transition elements and metals of the rare-earth (R) have been carried out by many workers. Especially, RCO_5 of these compounds have been investigated as a new fine particle permanent magnet, in view of its large magnetocrystalline anisotropy. Recently cast magnets of the RCO_5 - RCu_5 system become a subject of ever increasing attention. The present experiment has been carried out to investigate the effect of composition and heat-treatment on magnetic properties of cast (Ce-MM)-Cu-Co ternary alloys. The specimens are made by melting the above ternary alloys with the induction furnace filled with argon gas, and then, cast into the metal or shell mould. These cast samples are heat-treated in the temperature range from 200° to 1220°C.

The results are summarized in the following : (1) In the ternary alloys of (Ce-MM) $\text{Cu}_x\text{Co}_{4-x}$, (Ce-MM) $\text{Cu}_x\text{Co}_{4.5-x}$, and (Ce-MM) $\text{Cu}_x\text{Co}_{5-x}$, the best magnetic properties are obtained in the composition range from $x=0.6$ to $x=1.0$. (2) The magnetic properties of these alloys be improved remarkably by the heat-treatment at higher temperature such as 1180°C. (3) The magnetic properties of a typical sample are as follows : $4\pi I_{10000}=5650(\text{G})$, $4\pi I_r=5450(\text{G})$, $iH_C=2450(\text{Oe})$, $B_H C=1950(\text{Oe})$, $(B \cdot H)_{\max}=3.7(\text{MG} \cdot \text{Oe})$.

(Received May 22, 1970)

I. 緒 言

近年、稀土類金属(R)と遷移金属との金属間化合物の磁気的性質に関する研究が活発に行なわれている。この中で、特定の稀土類金属と Co との原子比が 1 : 5 という金属間化合物 RCO_5 は永久磁石としてとくに脚光を浴びてきている。

これらの化合物の結晶構造は六方晶⁽¹⁾であり、かつ、きわめて高い結晶磁気異方性をもっている⁽²⁾⁽³⁾ので、この特徴を生かすため粉末磁石の研究が数多く報告されている^{(4)~(11)}。しかし、これらの報告で用いられている方法では粉末を粉砕するときに理想とする粉末形状と大きさのものをうるのがむずかしい。なお、このとき粉末の塑性変形や格子欠陥などの結晶欠陥が生じることが考えられるの

* 明治大学工学部(Faculty of Engineering, Meiji University, Tokyo)

** 明治大学大学院(Graduate School, Meiji University, Tokyo)

- (1) J. H. Wernick and S. Geller : Acta Cryst., **12**(1959), 662.
- (2) G. Hoffer and K. Strnat : I. E. E. E. Trans. Mag. vol. **Mag-2** No. 3, (1966), 487.
- (3) W. M. Hubbard, E. Adams and J. V. Gilfrich : J. Appl. Phys., **31** (1960), 368 s.
- (4) K. Strnat, G. Hoffer, J. Olson, W. Ostertag and J. J. Becker : J. Appl. Phys., **38** (1967), 1001.
- (5) W. A. J. J. Velge and K. H. J. Buschow : Conf. on Magnetic Materials and Their Applications, London, September (1967), 45.

(6) W. A. J. J. Velge and K. H. J. Buschow : J. Appl. Phys., **39** (1968), 1717.

(7) K. H. J. Buschow, W. Luiten P. A. Naastepad and P. P. Westendorp : Philips Tech. Rev., **29** (1968), 336.

(8) K. Strnat, J. C. Olson and G. Hoffer : J. Appl. Phys., **39** (1968), 1263.

(9) K. J. Strnat, G. I. Hoffer, J. C. Olson and R. W. Kubach : I. E. E. E. Trans. Mag. vol. **Mag-4** No. 3, (1968), 255.

(10) K. Strnat, G. Hoffer and A. E. Ray : I. E. E. E. Trans. Mag., vol. **Mag-2** No. 3, (1966), 489.

(11) K. Strnat, G. Hoffer, W. Ostertag and J. C. Olson : J. Appl. Phys., **37** (1966), 1252.

で⁽¹²⁾、磁区粒子の臨界粒径と磁気特性の関係などについての詳しい報告は見当らない。また、このような粉末は高い磁界中で成型しなくてはならず⁽⁷⁾⁽⁸⁾⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾、かつ、 B_r を高めるための高密度化の問題も起こる⁽⁷⁾⁽¹⁴⁾。このため、特殊で複雑な技術を用いなければならない。以上のことがらが、本系磁石の実用化を困難なものにしている原因であろう。

本研究は、従来より Nesbitt^{(15)~(17)}、俵⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾などが報告している R-Cu-Co 系磁石について、実用化の見地から、現在比較的安価に入手できる Ce-MM†を用い、かつ、従来の一般的な鑄造法によって安価にそして量産的に作ることを目標にして実験を進めた。

セリウムミッシュメタル-銅-コバルト ((Ce-MM)-Cu-Co) 3 元系合金の組成、鑄造法、熱処理法、そして組織などについて実験検討を試みた結果、その熱処理過程において従来発表されていなかったきわめて興味ある現象を見出したのでここに報告する。

II. 実験方法

実験に使用した原材料、ならびにそれらの組成を Table 1 に示す。Cu としては電解銅を用いた。これから知られるように、Ce/T・R は 86.82% となるので、普通ミッシュメタルと呼ばれているものより Ce の量は多く、不純物として Fe を 3.20% も含んでいる。

Fig. 1 に本実験における試料作成法の過程を示した。(Ce-MM)-Cu-Co 3 元系合金においてもっとも適切な化学組成を求めるに当り、 RCO_5 金属間化合物を中心とし、Co のうちのいくぶんかを Cu をもって置換してゆくことを考えた。このため、(Ce-MM) $Cu_xCo_{5.0-x}$ 、(Ce-MM) $Cu_xCo_{4.5-x}$ および (Ce-MM) $Cu_xCo_{4.0-x}$ の 3 系列について、 x を 0 から 1.8 まで 0.2 モルごとに变化させた。秤量に当り、(Ce-MM) の原子量を 140.3 として計算した。

鑄造については、金型とシェルモールドの両者を用いた。

Table 1 Chemical compositions of materials used (wt%)

(Ce-MM)	Ce 82.51	La 2.85	Nd 3.80	Sm, Pr 5.87	Total RE 95.03
	Fe 3.20	Si 0.73	Mg 0.37	Al 0.27	
Co (Co bal)	Fe 0.147	Ni 0.150	Si 0.018	Mn 0.011	S, C tr.

(12) K.J.Strnat : Cobalt, **36** (1967), 133.

(13) J.J.Becker : J. Appl. Phys., **39** (1968), 1270.

(14) D.K.Das : I.E.E.E. Trans. Mag., vol. **Mag-5** No. 3, (1969), 214.

(15) E. A. Nesbitt, R. H. Willens, R. C. Sherwood, E. Bueliler and J. C. Wernick : Appl. Phys. Letters, **12** (1968), 361.

(16) E. A. Nesbitt : Bell Laboratories Record July-August, (1968), 240.

(17) E. A. Nesbitt : J. Appl. Phys., **40** (1969), 1259.

† Ce Misch-Metal

Fig. 1 Block diagram of making specimens

(Ce-MM) $Cu_xCo_{4.0-x}$ 系については、すべて金型によった。しかし、このとき冷却速度が早すぎるためか、試料にき裂が入り易く、大きな試料が得られにくいようなことがあった。このため、(Ce-MM) $Cu_xCo_{4.5-x}$ 、(Ce-MM) $Cu_xCo_{5.0-x}$ の 2 系列については、すべてシェルモールドを採用することにした。なお、鑄込み温度は湯流れ具合と、Ce-MM の揮散を防ぐ目的から、種々実験を試みた結果 1400°C (光高温計による) くらいが適当である。

金型によって鑄造されたインゴットは 10×10×10 mm の長方形試料、シェルモールドによって鑄造されたものは、10×16mm φ の円柱状にそれぞれダイヤモンドカッターによって切り出して実験に供した。

次に、(Ce-MM) $Cu_xCo_{4.0-x}$ 系のものは、溶体化処理として 1050°C×2 hr の加熱後水焼入れを行なった。水焼入れ後の試料はついで環状炉によって 200°~1220°C までアルゴン気流中で加熱した。

ここで (Ce-MM) $Cu_xCo_{4.0-x}$ 系のものについて、再加熱温度として 1180°C というきわめて高い温度が効果的であるということがわかってきたので、(Ce-MM) $Cu_xCo_{4.5-x}$ 、(Ce-MM) $Cu_xCo_{5.0-x}$ の 2 系列については、あらかじめアルゴン気流中で 1050°C×2 hr 加熱後、これを冷却することなく、引続いて 1100°, 1140°, 1160°, 1180°, 1220°C まで段階的にそれぞれの温度に 2 hr ずつ保つことにした。高温加熱処理温度としてどの辺の温度が適当であるかをみるためである。このような高温から水焼入れを行なうと、試料の多くに焼割れを生ずるので、すべて炉中冷却 (8°~10°C/min) することにした。なお、このように高温加熱処理を施した試料については、(Ce-MM) $Cu_xCo_{4.0-x}$ で行なった再加熱処理は行なわなかった。

これらの試料についての磁気測定には高感度自記磁束計を使用し、この際測定磁界としては 10 kOe を採用した。

(18) Y. Tawara and H. Senno : Japan. J. Appl. Phys., **7** (1968), 966.

(19) H. Senno and Y. Tawara : Japan. J. Appl. Phys., **8** (1968), 118.

また、ミクロ組織については光学顕微鏡を用い、さらに、X・M・A および X 線回折図形などによってこれらの結晶構造について検討を加えた。

III. 実験結果並びに考察

1. (Ce-MM)-Cu-Co 3 元系合金における組成の変化と磁気特性との関係

(Ce-MM) $\text{Cu}_x\text{Co}_{4.0-x}$, (Ce-MM) $\text{Cu}_x\text{Co}_{4.5-x}$, (Ce-MM) $\text{Cu}_x\text{Co}_{5.0-x}$ の 3 系列の鋳造試料について、 x を変化させたときの磁気特性は、それぞれ Fig. 2~4 にみるものである。

Fig. 2 の (Ce-MM) $\text{Cu}_x\text{Co}_{4.0-x}$ 系についてみると、 x の増加 (Cu の増加) とともに $4\pi I_{10k}$ はほぼ直線的に減少し、 $x=1.8$ ではこれが 150 (G) と非常に低下してくる。しかし、 $4\pi I_r$, iH_c , BH_c などは x の増加とともに上昇し、とくに iH_c は $x=1.0$, すなわち (Ce-MM) CuCo_3 で 1500 (Oe) とピークを示してくる。 $4\pi I_r$, BH_c は iH_c とほぼ同様の傾向を示している。これらの値も $x=1.0$ でピークを示してい

Fig. 2 Magnetic properties vs composition in the (Ce-MM) $\text{Cu}_x\text{Co}_{4.0-x}$ ternary alloys (cast in metal mould)

Fig. 3 Magnetic properties vs composition in the (Ce-MM) $\text{Cu}_x\text{Co}_{4.5-x}$ ternary alloys (cast in a shell mould)

Fig. 4 Magnetic properties vs composition in the (Ce-MM) $\text{Cu}_x\text{Co}_{5.0-x}$ ternary alloys (cast in a shell mould)

る。また、 $(BH)_{max}$ も同じ $x=1.0$ の点でピークが存在し、その値は 0.11 (MG·Oe) である。

Fig. 3 の (Ce-MM) $\text{Cu}_x\text{Co}_{4.5-x}$ 系の試料は前述したように金型によらずにシェルモールドによったものであるが、Cu の入った試料は鋳造のままでもかなり良好な磁気特性を示している。

Fig. 4 は (Ce-MM) $\text{Cu}_x\text{Co}_{5.0-x}$ 系についての鋳造試料について、組成の変化と磁気特性の関係を示したものであるが、全体の傾向としては前述の (Ce-MM) $\text{Cu}_x\text{Co}_{4.5-x}$ 系の場合とほぼ同様である。すなわち、 $4\pi I_{10k}$ はやや高く、 $x=0.8$ に磁気特性のピークがある。この点の $(BH)_{max}$ は 1.1 (MG·Oe) と相当良好な値を示している。

2. (Ce-MM)-Cu-Co 3 元系合金の磁気特性に及ぼす熱処理効果

熱処理については、Fig. 2~4 における鋳造磁気特性においてとくにピークを示した前後の成分について行なった。すなわち、(Ce-MM) $\text{Cu}_x\text{Co}_{4.0-x}$, (Ce-MM) $\text{Cu}_x\text{Co}_{4.5-x}$, (Ce-MM) $\text{Cu}_x\text{Co}_{5.0-x}$ の 3 系列とも、 $x=0.6, 0.8, 1.0$ の各組成についてそれぞれ熱処理を施したもののうちすぐれた磁気特性の得られたものを Fig. 5, 7, 9 に示した。

Fig. 5 は (Ce-MM) $\text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{3.2}$ の金型鋳造試料を溶体化処理後 1220°C まで再加熱したときの磁気特性の変化をみたものである。このときの溶体化処理条件としては、アルゴン気流中 1050°C×2 hr を採用した。溶体化処理後の冷却には水冷、再加熱後の冷却には炉冷を用いた。

この図から $4\pi I_{10k}$ は水焼入れ (W.Q.) 直後から 700°C までほとんど変化はみられないが、800°C から 900°C に至って一時下降をたどり、1000~1050°C で急激な上昇の傾向が現われた。 $4\pi I_r$ については、水焼入れ直後から 400°C に至ってその値は 1.5 倍となり、700°C まで大きな変化はなく、それ以上の温度では $4\pi I_{10k}$ と同様の变化傾向を示している。 iH_c は水焼入れ直後 930 (Oe) であったが、

400°C で約 2 倍近くまで上昇するが、500°C で一時下降し、それ以後急激な上昇を示してくる。

この Fig.5 において 400°C 付近の再加熱温度で、磁気特性 (iHc) が向上することは、組成は若干異なるが、Nesbitt の報告⁽¹⁷⁾ と現象的には同一のものと思われる。

Fig.5 Magnetic properties vs reheating temperature in the (Ce-MM) $\text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{3.2}$ ternary alloys (cast in metal mould)

Fig.6 Micro vickers hardness vs reheating temperature in the (Ce-MM) $\text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{3.2}$ ternary alloy (cast in metal mould). (solution treatment: $1050^\circ\text{C} \times 2\text{hr}$)

このように 400°C で iHc が上昇を示しているのは、Fig. 6 の再加熱温度とビッカース硬さとの関係からもこの温度付近で何かが析出してくるのではないかと考えられるが、ビッカース硬さ(あるいは歪み)と飽磁力との関係については明らかにされていず、これらの現象の詳細は現在不明である。

これら図で示されるように、 $4\pi I_{0k}$, $4\pi I_r$, BHc はいずれも、900°C で一度下降を示すが、1000~1050°C の間で再び上昇線をたどり始め、溶体化処理温度 (1050°C) を越えるところ、すなわち、1180°C 付近の加熱のところできわめて顕著なピークが現われてくる。この時点で、 $4\pi I_r = 2300$ (G), $BHc = 2150$ (G) となり、 $(BH)_{\max}$ は低温部分では 0.3 (MG-Oe) であったがこの温度付近では約 4 倍の 1.3 (MG-Oe) となった。この特異現象の理由については後で述べる。

以上のように良好な磁気特性をうるためには、溶体化処理温度 1050°C を越えた 1180°C という高温加熱処理の必要なることを知った。このため以後の系列の熱処理は主として高温部分である 1050°C 以上について行なった。

Fig.7 は (Ce-MM) $\text{CuCo}_{3.5}$ のものについて溶体化処理と

Fig.7 Magnetic properties vs heat-treatment temperature in the (Ce-MM) $\text{CuCo}_{3.5}$ ternary alloys (cast in shell mould)

Fig.8 Typical demagnetization curve of the (Ce-MM) $\text{CuCo}_{3.5}$ ternary alloy (maximum magnetizing field; $H_m = 10\text{ kOe}$)

して $1050^\circ\text{C} \times 2\text{hr}$ 加熱後、引き続いて 1100° , 1140° , 1160° , 1180° , 1220°C にそれぞれ 2 hr ずつ加熱保持後冷却した場合の結果である。

Fig.7 によると、 $(BH)_{\max}$ は 3.7 (MG-Oe) という、鋳造時の値の 3 倍以上の向上がみられた。これは $4\pi I_r$ の著しく高い値による。このときの減磁曲線は、Fig.8 にみるものである。

Fig.9 は (Ce-MM) $\text{Cu}_x\text{Co}_{5.0-x}$ 系のうちで熱処理によって最良の磁気特性を示した (Ce-MM) $\text{Cu}_{0.6}\text{Co}_{4.4}$ の組成のものについて Fig.7 と同様な実験を行なった結果である。このときの結果も (Ce-MM) $\text{CuCo}_{3.5}$ とほぼ同じ傾向を示し、やはり 1180°C 付近で $(BH)_{\max} = 3.5$ (MG-Oe) とピークを示している。

ところで, Fig.5, 7, 9 を通じて 1180°C 付近に磁気特性のピークが現われることについては, 铸造時の偏析などがあるため, 高温加熱による拡散効果のほか, ほかに重要な原因が存在すると思われる. Ce-Co 系状態図⁽²⁰⁾などを参考にして考えてみると, Cu が入った場合, 1180°C 付近に

Fig.9 Magnetic properties vs heat-treatment temperature in the (Ce-MM) $\text{Cu}_{0.6}\text{Co}_{4.4}$ ternary alloys (cast in shell mould)

包晶反応領域が存在すると思われる. このためこの温度付近で一部の液相が出現し, 包晶反応によって RCO_5 化合物の生成がより促進されるものと考えられる. おそらく Cu rich 液相中に Co rich 相が分離生成するのではないかと予想される. CeCo_5 の強磁性相がマトリックスの中に適当な大きさと微細に分散してくると考えれば, 高温処理による磁気特性の著しい向上がある程度説明されると思われる. この辺の組成の相互関係については, 現在のところ R-Cu-Co 3 元系状態図が完成されていないので, これを明確にすることができない.

3. ミクロ組織並びに X・M・A による検討

Photo.1 は, 本実験で最良の磁気特性を示した (Ce-MM) $\text{CuCo}_{3.5}$ のミクロ組織であり, このうちの (a) はシェルモールドに铸込んだ試料を $1100^{\circ}\text{C} \times 2 \text{ hr}$ アルゴン気流中で加熱処理を施したものである. このときの組織からみると, 拡散が十分行なわれていない 2 相分離の有核組織が観察されるが, これをさらに高温の 1180°C に加熱処理すると, 同図 (b) にみるように析出物も微細かつつきわめて均一に分散してくることを認めうる.

これらの写真における (a) および (b) について, 白い部分と黒い部分の境界領域を X・M・A によってラインスキャンニングしたところ, 白い部分が Co rich 相 (ビッカース硬さ 642), 黒い部分が Cu rich 相 (ビッカース硬さ 322) であることが判明した. このときの腐食液としては $\text{HCl} : 5 \text{ cc}$, アルコール : 100 cc , ピクリン酸 : 1 g の溶液を用いた. こ

のパターンを Fig.10 に示した. この図における (a) は 1100°C で熱処理した Photo.1 の (a) に相当する. (b) は 1180°C で熱処理したもので, Photo.1 の (b) に相当する.

Photo.1 Microstructure of the (Ce-MM) $\text{CuCo}_{3.5}$ ternary alloy. (a) heated specimen at 1100°C for 2 hr in Ar atmosphere. (b) heated specimen at 1180°C for 2 hr in Ar atmosphere

Fig.10 X-ray micro-analysis pattern of the (Ce-MM) $\text{CuCo}_{3.5}$ ternary alloys. (a) heated specimen at 1100°C for 2 hr in Ar atmosphere. (b) heated specimen at 1180°C for 2 hr in Ar atmosphere

(20) M.Hansen and K.Anderko : *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill Book Co., Inc., (1958), 449, 450, 469.

以上の X・M・A の結果によると, (1) 1100°C 加熱によっても合金中の Ce の偏析はかなりみられたが, 1180°C 加熱によって Ce の偏析はほとんどなくなり均一分布となってきた。 (2) 1100°C, 1180°C 加熱のいずれの場合でも Co 量の高いところでは Cu 量は低くなっている。 1180°C の場合にはよりいっそうこの傾向は明らかである。

このことから考えてみると, 強磁性体である Co rich 相と非磁性体である Cu rich 相との 2 相がきわめて微細に均一混在していることを立証している。

4. X線回折パターンの解析結果

Fig. 11 は (Ce-MM) $\text{Cu}_x\text{Co}_{5.0-x}$ 系及び (Ce-MM) $\text{Cu}_x\text{Co}_{4.5-x}$ 系のもののうち最良の磁気特性をもつ試料の X 線回折パターンを示している。

Fig. 11 X-ray powder diffraction pattern of the (Ce-MM)-Cu-Co ternary alloys

(a) は (Ce-MM) $\text{Cu}_{0.6}\text{Co}_{4.4}$ の試料に 1180°C × 2 hr, (b) は (Ce-MM) $\text{CuCo}_{3.5}$ の試料を 1180°C × 2 hr, そして (c) は (b) と同じ組成のものを Fig. 5 を参考に低温での $(BH)_{\max}$ の最高点である 600°C を選んで 100 hr の熱処理を施したものである。

これらの回折パターンより (a), (b) では CeCo_5 の (11.1), (10.1), (11.0), (20.0) の各反射が明瞭に現われており従来の報告⁽²¹⁾と一致している。(c) では, この CeCo_5 の回折ラインに相当するところの反射は非常に弱く, また, 他に別の相のラインが現われており明らかに (a), (b) とは異なっている。(a), (b), (c) の $(BH)_{\max}$ はそれぞれ 3.5, 3.7,

0.5 (MG・Oe) で CeCo_5 の相対強度と比例しておりこの合金系では CeCo_5 が強磁性の原因となっているのがわかる。

IV. 結 言

以上の結果をまとめてみると次のようになる。

(1) これら合金系の鑄込み温度は, 湯流れ状態ならびに Ce-MM の揮散を防ぐため, 種々の実験を行なった結果, 1400°C 前後が適当である。

(2) 組成と磁気特性については, (Ce-MM)-Cu-Co 3 元系として考えると, (Ce-MM) $\text{Cu}_x\text{Co}_{4.0-x}$, (Ce-MM) $\text{Cu}_x\text{Co}_{4.5-x}$, (Ce-MM) $\text{Cu}_x\text{Co}_{5.0-x}$ について, 鑄造時, 熱処理後ともに $x=0.6\sim 1.0$ の範囲で磁気特性のピークが存在する。これらを重量パーセントで示すと Fig. 12 の斜線部分のようになり, Ce-MM=31~37 wt%, Cu=8~17 wt%, Co=46~60 wt% となる。なお, $(BH)_{\max}$ は鑄造時最高 1.1 (MG・Oe), 熱処理後最高 3.7 (MG・Oe) である。

Fig. 12 Composition range to give better magnetic properties of the R-Cu-Co ternary alloys

(3) 熱処理における磁気特性への影響は, 高温度加熱処理 (1180°C 付近) によって, 著しい向上を示すことが知られた。これらの原因については, ミクロ組織, X 線回折, X・M・A などの結果から, (Ce-MM) $\text{Cu}_x\text{Co}_{5.0-x}$ とくぶん異なった組成の (Ce-MM) $\text{Cu}_x\text{Co}_{4.5-x}$ などの合金系においても, Ce-Co, Ce-Cu, Cu-Co 系などの状態図を参考にと高温加熱に伴う包晶反応の促進効果によって Cu rich 液相中に Co rich 相の生成が起こりその結果 CeCo_5 の強磁性相が広範囲にわたり出現するものと思われるが R-Cu-Co 系の相関係が明らかにされればこの点について更に詳しい情報が得られよう。

おわりに, 実験に当り明治大学工学部永倉 充教授, 大同製鋼中央研究所 浅田千秋所長, 加藤哲男博士, および草加勝司氏らの御指導をいただいた。ここに記して厚くお礼を申しあげる。

(21) A.S.T.M X-Ray Powder Data File, *Inorganic*, 12-506.