日本金属学会誌 第49巻 第3号(1985)177-186

液体急冷法により作製された Sm-Co 合金薄帯の 構造と磁気特性

高橋 研* 斎藤 準* 高倉 敬一**
宮崎 照宣** 脇山 徳雄* 高橋 実**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 49, No. 3 (1985), pp. 177-186

Structure and Hard Magnetic Properties of Rapidly Quenched Sm-Co Alloy Ribbons

Migaku Takahashi*, Hitoshi Saito*, Keiichi Takakura**, Terunobu Miyazaki**,
Tokuo Wakiyama* and Minoru Takahashi**

Structure analysis by X-ray diffraction and precise metallographic observations by SEM were made for rapidly quenched Sm-Co alloy ribbons. The high temperature phase of $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ compound was found in the composition range between 10 and 16 at%Sm. The SmCo_5 phase was found in the Sm concentration above 16 at%Sm. According to observation results on the metallographic structure, the columnar structure in which c-axis was aligned parallel to the ejected direction of the ribbons was present in the ribbons fabricated at the relatively low roll velocity V_R below 18 m/s. In the ribbons fabricated at the higher roll velocity $V_R > 18$ m/s, any columnar structure was absent, and only homogeneous spherical fine particles with random orientation of c-axis were present. The origin of the change in the coercive force iH_c and the residual magnetization M_r with the roll velocity was discussed in connection with the change in the metallographic structure of the ribbons. As a result, the following were clarified: (1) The magnetization reversal process for the ribbons consisting of SmCo_5 phase is ruled by the irreversible movement of 180° walls. (2) Increment of iH_c and the decrement of M_r with increasing roll velocity on fabrication are caused by the decrease of the degree of c-axis orientation of grains and also by the structure change from the columns to fine spherical particles with random orientation. (3) iH_c for the columns about $2\mu\text{m}$ in diameter is nearly the same as that of the spherical fine particles with the single domain structure, even though the multidomain structure is realized in the columns.

(Received October 2, 1984)

Keywords: samarium-cobalt alloys, rapidly quenching, magnetic properties, structural properties, magnetic domain structure, magnetization reversal

I. 結 言

前報⁽¹⁾で種々の Sm 濃度を有する Sm-Co 系急冷薄帯についてその磁石特性の作製条件依存性、および Sm 濃度依存性を各々明確化してきた。その結果、急冷直後の薄帯では SmCo_5 相の化学量論組成 (16.7 at%Sm) より高 Sm 濃度側 (約 18 at%Sm) において、抗磁力 iH_c および最大エネルギー積 $(BH)_{\max}$ の最大値が得られることがわかった。これらの値を SmCo_5 型の焼結磁石での値と比較すると、薄帯の iH_c は焼結磁石の値 (約 1300 kA/m) にほぼ匹敵するが、薄帯の $(BH)_{\max}$ は焼結磁石での値 (約 180 kJ/m³) と比べると $\frac{1}{2}$ 程度となっている。この理由は薄帯の残留磁化

M_r が、焼結磁石でのそれに比べて $\frac{1}{3}$ 割程度小さな値となっていることによる。

一方、この組成を有する Sm-Co 合金薄帯の磁石特性は、薄帯作製時のロール周速に強く依存し大きく変化する。したがって、より性能のよい薄帯磁石を作製するためには、作製条件の違いを反映した金属組織と、磁石特性との対応を明確化する必要がある。そこで本論文では、第一に急冷薄帯における生成相、結晶粒の大きさ、および結晶粒の配向性のロール周速依存性を明確化した。第二にその結果にもとづき、磁氣的に c 軸の分布形態を決定し、ロール周速の違いによる c 軸配向度の度合を明らかにした。また磁化反転機構を検討し、粒配向性ならびに結晶粒の大き

* 東北大学工学部電子工学科 (Department of Electronics, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

** 東北大学工学部応用物理学科 (Department of Applied Physics, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

さとその形態が、抗磁力 iH_c に及ぼす影響を中心に詳細に議論し、金属組織の磁石特性への影響を明らかにした。

II. 実験結果

1. 構造解析

(1) 生成相および格子定数の Sm 濃度依存性

この項では、液体急冷された種々の Sm 濃度を有する Sm-Co 合金薄帯について X 線ディフラクト法により決定された結晶構造についての結果を示す。試料としては各 Sm 濃度で最大の $(BH)_{\max}$ を示したものをを用いた。本実験での薄帯は全組成範囲において結晶質よりなる。Fig. 1 には一例として、数種の異なった Sm 濃度をもつ合金薄帯のロール面（ロール接触面）における X 線回折図形を示す。ここで各回折線の指数付けを行い、相の同定を試みた。また同定された SmCo_5 相および $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 高温相について、比較的回折強度の強い各相からの 5 本の回折線を用い、Cohen の方法⁽²⁾により格子定数 a 、ならびに c 、また軸比 c/a を求めた。それらの結果を Fig. 2 に示した。Fig. 2 に見られるように、Sm 濃度が約 11 at% では fcc Co と $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ の高温相である TbCu_7 型の 2 相となっているの

Fig. 1 Change in the X-ray diffraction spectra for the rapidly quenched Sm-Co alloy ribbons.

Fig. 2 Concentration dependence of the lattice constants a , c , and axial ratio c/a for the rapidly quenched Sm-Co alloy ribbons. Closed circles correspond to the values of a , c , and c/a for the $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ (h) and SmCo_5 compounds with stoichiometric composition.

の間では TbCu_7 型の $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 化合物の高温相が単一相で得られる。さらに Sm 濃度の増大に伴い Sm 濃度が約 16 at% より約 19 at% にかけては、 CaCu_5 型の SmCo_5 相がやはり同様に単一相として得られる。Sm 濃度として約 22 at% では、 SmCo_5 相と Sm_2Co_7 相との 2 相が共存状態で得られることがわかった。

以上の結果より、急冷薄帯の特徴としては $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 高温相および SmCo_5 相が化学量論組成よりはるかに広い組成範囲において凍結できること、かつこれらの相が X 線的には単一相で存在すること等があげられる。

次に、これらの相の格子定数 a , c および軸比 c/a の Sm 濃度依存性を見える。図に見られるように、 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 高温相が得られる組成範囲においては、格子定数 c および軸比 c/a は Sm 濃度の増加に伴って徐々に減少し、また格子定数 a は逆に徐々に増加する傾向を示す。また SmCo_5 相が得られる組成範囲においても、 SmCo_5 相の格子定数および軸比の Sm 濃度依存性は $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 高温相の場合と同様であり、Sm 濃度の増加に伴い c および c/a は減少し a は増加してくる傾向を示す。また同図には比較のため、 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 高温相および SmCo_5 相の化学量論組成における格子定数および軸比の値⁽³⁾⁽⁴⁾を示した。興味ある結果として SmCo_5 相の場合、化学量論組成値としての約 16.7 at%

Sm 濃度で得られる a および c と同様の値は、急冷薄帯では約 2 at% 高 Sm 濃度側にずれた 18.5 at% Sm 濃度付近の薄帯で見られ、かつ前報⁽¹⁾の論文での III. 2. (2) 項で示したように磁石特性の最大値は、この Sm 濃度付近で得られることがわかった。

(2) 薄帯作製条件と粒配向性

前項での実験結果より急冷薄帯における生成相およびその格子定数の Sm 濃度依存性が明らかになった。ここでは次に結晶粒の配向性を吟味する。試料としては最大の $(BH)_{\max}$ を呈する 18.6 at% Sm 濃度をもつ Sm-Co 合金薄帯を一例として採用し、その結晶粒の配向性を調べてみた。第一に液体急冷法により薄帯が形成される過程を考えてみた場合、片ロール法によって薄帯が形成される時、溶湯がロールに触れる面(ロール面)およびそれと反対側の面(自由面)では、Ar 噴出圧またはロール周速の変化により結晶粒の配向性に大きな差が生じると予想できる。したがって本実験では、種々のロール周速で作製された薄帯のロール面および自由面での結晶粒の配向性を X 線ディフラクト法により調べてみた。Fig. 3 にロール面での X 線回折図形を、Fig. 4 に自由面でのそれを各々示した。両図に見られるように、薄帯両面ではすべての回折線は SmCo_5 相の

Fig. 3 Change in the X-ray diffraction spectra of the roll surface with the roll velocity V_R on fabrication for the rapidly quenched $\text{Sm}_{18.6}\text{Co}_{81.4}$ alloy ribbons.

Fig. 4 Change in the X-ray diffraction spectra of the free surface with the roll velocity V_R on fabrication for the rapidly quenched $\text{Sm}_{18.6}\text{Co}_{81.4}$ alloy ribbons.

ものと同定できる。また各々の面では、各回折線の位置はロール周速の変化にもかかわらずほぼ等しく、かつ両面での各回折線の位置もほぼ等しい。以上の結果よりこの組成の薄帯は、同一の格子定数をもつ SmCo_5 単相よりなることがわかる。次に、各々の面での各回折線の相対強度の変化をロール周速に対して検討してみる。

Fig. 3 に示したロール面の場合、すべてのロール周速域で主たる強度を有する回折線は強度順に、(111), (101), (200), (110), (002) の順になっている。これは SmCo_5 相の ASTM カードの強度順と同一である。この事実も SmCo_5 相からなる結晶粒は方位配列がなく、無配向であることに対応する。

Fig. 4 に示した自由面の場合、最大の回折強度を有する回折面は (200) 面であり、次いで (110) 面、(111) 面となっている。特にロール周速が 18.0 m/s までの範囲では、ロール周速の増加に伴って他の回折面からの回折強度の変化は伴わないで (110) 面と (111) 面との強度比が徐々に大きくなるのがわかる。以上のことは、自由面においては六方晶の柱面方位配列が存在し、この配向の度合がロール周速が 18.0 m/s までの範囲においては周速の増加に伴い、より良くなることに対応している。さらに 18.0 m/s よりロール周速が増加すると、上述した回折線の他に (002) 面等の

回折線が顕著に現われ始める。このことは柱面配向のほか、c 面配向をもつ結晶粒の割合が徐々に多くなってくることに対応する。この事実、高ロール周速域では結晶粒の配向性が乱れ無配向状態に変化し、ロール面での状態と同様となることを意味している。

以上の結果より、18.6 at%Sm 濃度をもつ Sm-Co 薄帯においては、ロール面では結晶粒の方位配列は作製時のロール周速によらず見られないこと、および自由面では SmCo_5 相の柱面配向が観測され、この柱面配向の度合はロール周速が 18 m/s 程度の所で非常に高くなっていることがわかった。

(3) 薄帯作製条件と金属組織

この項では、薄帯作製条件を変化させた時の薄帯の結晶粒の形態およびその粒径を調べた結果について述べる。試料としては前項と同じ $(BH)_{\max}$ として最大値を呈する 18.6 at%Sm-Co の薄帯を用いた。Fig.5 にはロール面での

の走査型電子顕微鏡, SEM, による金属組織観察の結果を、また Fig.6 には自由面での結果を各々示した。

Fig.5 のロール面の場合、表面で観察された結晶粒径はほぼ均一な円形を呈しており、かつロール周速の増加に伴い粒径は徐々に小さくなり、平均的に粒径はロール周速が 4.3 m/s での $0.7 \mu\text{m}$ から 42.7 m/s での $0.2 \mu\text{m}$ 程度まで変化する。

一方、Fig.6 に示した自由面での表面模様の場合にはロール面でのそれとは大分様相を異にしている。すなわち各結晶粒の表面での形状は薄帯作製時の溶湯の吹き出し方向(リボン軸)に沿って長広く、ロール面で見られたような均一な円形をしたものとは大幅にその形状が異なっている。また自由面の場合はロール面での場合と異なり、見かけ上の結晶粒径の大きさに非常にばらつきが多いのが特徴である。自由面における平均的な結晶粒径の大きさは、ロール周速が 4.3 m/s の時に $1.5 \mu\text{m}$ 、周速が 42.7 m/s の時に

Fig.5 SEM micrographs of the roll surface for the rapidly quenched $\text{Sm}_{18.6}\text{Co}_{81.4}$ alloy ribbons fabricated with different roll velocities V_R (m/s); (a) $V_R=4.3$, (b) $V_R=18.0$ and (c) $V_R=42.7$.

Fig.6 SEM micrographs of the free surface for the rapidly quenched $\text{Sm}_{18.6}\text{Co}_{81.4}$ alloy ribbons fabricated with different roll velocities V_R (m/s); (a) $V_R=4.3$, (b) $V_R=18.0$ and (c) $V_R=42.7$.

約 $0.5\mu\text{m}$ 程度となり、ロール周速の増加に伴いロール面での場合と同様に平均表面粒径は減少していく。ここで焼結磁石の場合の平均結晶粒径、約 $10\mu\text{m}$ と上記の結果を比較すると、急冷薄帯において得られる平均結晶粒径は約一桁程度小さいことがわかる。

以上より、薄帯のロール面および自由面においては結晶粒径および粒の形が各々異なることが明らかとなった。また II.1.(2) 項での結果より、ロール面では各結晶粒の配向はなく、自由面では各結晶粒に配向が存在し面内に c 軸が分布した形態をもつことが明らかとなっている。これらのことは薄帯の厚み方向に沿っての各結晶粒の成長が、ロール面側および自由面側では異なっていることを示している。

そこで、次に薄帯断面での金属組織を観察してみた。Fig.7 に薄帯断面での SEM による組織観察の結果を示す。図に見られるように、極端に低いロール周速 4.3 m/s 時では、明確な柱状晶の存在は見られない。しかしながらロール周速が 18.0 m/s の所では、ロール面から自由面にかけて薄帯の厚み方向に沿って成長する柱状晶の形成が見られる。一方、ロール周速が 42.7 m/s と高くなった場合には、この柱状晶の厚み方向に沿っての形成は抑止され非常に乱雑な形態の金属組織となるのがわかる。そこでさらに微細に断面組織を調べるため、典型的な例として、ロール周速が 18.0 m/s での薄帯の断面模様を拡大した写真を Fig.8 に示す。

Fig.8 に見られるように、薄帯の断面組織は表面模様より類推されたように自由面側とロール面側では極端に異なっている。すなわち (a) 自由面側では霜柱状の柱状晶が見られる。一方 (b) ロール面側では 3 次元的にほぼ均一な球形をした粒が分布しているのが見られる。また断面でのこれらの割合は柱状晶が約 $\frac{2}{3}$ で、球状晶が約 $\frac{1}{3}$ となっている。

Fig.7 SEM micrographs of the cross section of the rapidly quenched $\text{Sm}_{18.6}\text{Co}_{81.4}$ alloy ribbons fabricated with different roll velocities $V_R(\text{m/s})$; (a) $V_R=4.3$, (b) $V_R=18.0$ and (c) $V_R=42.7$. The upside of the photograph corresponds to the regions near the free surface. (the bottom side, near the roll surface)

Fig.8 SEM micrographs of the regions near the free (a) and roll (b) surfaces of the rapidly quenched $\text{Sm}_{18.6}\text{Co}_{81.4}$ alloy ribbons fabricated with $V_R=18.0\text{ m/s}$.

III. 考 察

ここでは以上得られた構造的な知見をもとに、前報⁽¹⁾で報告した磁石特性と構造との関連性を中心に議論し、薄帯作製条件の違いが及ぼす磁石特性への影響を検討する。以下では前報⁽¹⁾ですでに示した $(BH)_{\text{max}}$ として最大値を呈する $18.6\text{ at}\%\text{Sm-Co}$ 薄帯の磁石特性について、本論文での II.1.(2) および II.1.(3) 項での構造上の結果をもとに、これらの関連性について検討した。

この薄帯は同一の格子定数をもつ SmCo_5 単相の結晶粒よりなる。しかしながらこの結晶粒の形状および大きさと、その配向性は薄帯作製時のロール周速に強く影響を受け、周速の違いによって金属組織が薄帯の厚み方向で異なっている。したがって、この薄帯においては磁石特性がこれら金属組織の違いに依存していると考えられる。先に見たように、この薄帯のロール面および自由面におけるX線回折図形より、自由面側においては SmCo_5 相の柱面配向が見られ、この配向の度合は周速が 18 m/s 程度のもので最大となっていることが明らかとなっている。しかしながら、自由面内におけるc軸の分布形態はこの実験のみでは明らかではない。

したがって、次に磁気的に配向の度合を検討する方法として、種々のロール周速で作成された薄帯について、薄帯面内での長手方向(リボン軸)と、それに直角な方向とに磁場を印加した場合の磁気履歴曲線を各々測定し、自由面内におけるc軸の分布形態を類推した。さらにその結果をもとに、磁石特性に影響を及ぼすと考えられる結晶粒の配向性と磁石特性との関連性を検討した。

1. c 軸の分布形態

Fig.9に、18.6 at%Sm-Co 合金薄帯について、各々リボン軸および薄帯面内でそれと直角な方向に磁場を印加した場合の磁気履歴曲線を、薄帯作製時のロール周速をパラメータとして各々示した[†]。

図に見られるように、いずれのロール周速においても磁気履歴曲線の形はリボン軸およびそれに直角な方向とで異なる。両者を比較すると、リボン軸に磁場を印加した場合の方が、初磁化曲線の立ち上がりが鋭く、かつ比較的低い印加磁場下でより強く磁化されることがわかる。この事実はリボン軸が磁化容易軸で、それに対する直角方向が磁化困難軸となっていることを意味する。このことは SmCo_5 化合物で磁化容易方向であるc軸が、より多くリボン軸に向いていることを示していると考えられる。

次に、これらの磁気履歴曲線から磁石特性値として前報⁽¹⁾で述べたのと同様の量を考慮し、各々 iH_c , $4\pi M_r$ および $(BH)_{\max}$ を求めロール周速の関数として Fig.10に示した。ここで $4\pi M_r$ のロール周速依存性に着目してみる。一般に同一粒径をもつ結晶粒からなる多結晶体の残留磁化は各結晶粒の残留磁化の和となるために、各結晶粒の磁化容易方向と印加磁場方向のなす角を θ とした場合、この角の余弦の平均値 $\cos \theta$ は、多結晶試料の配向度のよい指数となることがわかる。したがって各ロール周速で作製された薄帯の見かけ上の磁化容易方向であるリボン軸方向での残

Fig.9 Change in the hysteresis loop for the rapidly quenched $\text{Sm}_{18.6}\text{Co}_{81.4}$ alloy ribbons fabricated with different roll velocities V_R ; loops along the ribbon axis (solid line) and loops along the transverse direction of the ribbon axis (broken line).

Fig.10 Changes in iH_c , $4\pi M_r$ and $(BH)_{\max}$ for the rapidly quenched $\text{Sm}_{18.6}\text{Co}_{81.4}$ alloy ribbons with roll velocity V_R , ribbon axis (open circle) and transverse direction to ribbon axis (closed circle).

[†] この実験においては、同一薄帯を用いることが望ましいが、それには一旦着磁後の厳密な消磁が必要となる。しかしながら、この薄帯に厳密な交流消磁を施すことは難しく、かつ熱消磁を行った場合には薄帯の組織が変化する恐れがある。そこで今回の実験では同一薄帯は用いず、同一の作製条件下で得られた2~3の薄帯片について各々測定を行っている。

留磁化 $4\pi M_r'$ の大小関係は、配向度 $\overline{\cos\theta}$ の大小関係にはほぼ対応すると考えられる。

ここではこの配向度のロール周速依存性を相対的に比較するために、各周速時に得られる $4\pi M_r'$ の値を周速 42.7 m/s の時の $4\pi M_r'$ の値で規格化した値を求め、それをロール周速に対して Fig.11 に示した。この 42.7 m/s で薄帯を基準とした理由は、他のロール周速で作製された薄帯と比較して、この薄帯を構成する結晶粒がほぼ粒径の等しい球状粒子であること、およびこの粒子がロール面および自由面で無配向に近いことからである(II.1.(2)およびII.1.(3)項参照)。図に見られるように、相対比 $M_r'(V_R)/M_r'(V_R=42.7 \text{ m/s})$ はロール周速が約 43 m/s より減少するに伴い、ほぼ単調に増加し低周速域でのリボン軸への c 軸の配向度は、高周速域でのほぼ無配向と見なせる配向度と比べて 6 割程度高い状態にあることがわかる。

Fig.11 Ratio of M_r' to M_r' at $V_R=42.7 \text{ m/s}$ determined from each loop along the ribbon axis, as a function of the roll velocity V_R for the rapidly quenched $\text{Sm}_{18.6}\text{Co}_{81.4}$ alloy ribbons.

以上 X 線回折および本項での磁気的に類推された相対配向指数の結果から、この薄帯の c 軸の分布形態は以下に述べるものとなっていることが推察できる。

すなわち、ロール周速が 18.0 m/s 以下の薄帯ではほぼ c 軸が薄帯自由面内にあり、この面内にある c 軸はリボン軸方向に集積している。かつロール周速が増加すると、その集積の度合は弱くなり、その分散が増す。一方ロール周速が 18.0 m/s 以上では自由面における c 軸の面内への配向は、ロール周速の増加に伴い悪化し無配向に近づく。かつリボン軸への c 軸の集積の度合は、ロール周速の増加に伴いさらに弱くなる。このことは結晶粒が 3 次元的に無配向になることとよく対応している。

2. 磁化反転機構

Fig.10 に見られるように、いずれのロール周速においても薄帯面内で得られる抗磁力は、見かけ上の磁化容易方向であるリボン軸の方がそれと直角方向(磁化困難軸)よりも小さく、一方残留磁化 $4\pi M_r$ はリボン軸の方が大きい。この結果は、この SmCo_5 急冷薄帯の減磁過程が単磁区粒子によって起る非可逆回転磁化よりもむしろ、 180° 磁壁の

非可逆的移动により支配されていることを示しているように思われる。そこで本項では薄帯磁石の磁化反転が、 180° 磁壁の非可逆的移动により支配されているか否かを定量的に検討してみる。

一般に一軸異方性を有し、かつ飽和磁化が M_s で与えられる 1 個の結晶粒の磁氣的ふるまいは以下のように表わされる。磁化容易方向と印加磁場方向とのなす角を θ とした場合、単一磁区状態まで一旦磁化された後の残留磁化 M_r は、 $M_s \cos \theta$ となり、抗磁力は $H'_0 / \cos \theta$ (H'_0 は $\theta=0$ (磁化容易方向)での抗磁力)となる⁽⁵⁾。したがって、 M_s と H'_0 とが未知である結晶粒の磁化反転が 180° 磁壁の非可逆的な移動で支配されているか否かを調べるには、試料内の任意の二方向 θ_1, θ_2 で各々決定された残留磁化 M_r および抗磁力 iH_c 同志の比 $M_r(\theta=\theta_1)/M_r(\theta=\theta_2), iH_c(\theta=\theta_2)/iH_c(\theta=\theta_1)$ を直接比較し、その比の値の同一性を検討すればよい。

そこでこの手法を実際の薄帯に適用してみた。この際、一方向として薄帯のリボン軸を、他の方向として薄帯面内でそれに対する直角方向を採用し、Fig.10 の結果を用いて各ロール周速における $M_r'/M_r, iH_c^\perp/iH_c'$ を求めた。その結果を Fig.12 に示した。図に見られるように各ロール周速でのこの両者の値は大体同じ程度となる。

この事実より急冷直後の薄帯では(1)各結晶粒間の磁氣的相互作用はほぼ無視でき、(2)薄帯全体としての抗磁力は単純に各結晶粒の抗磁力の平均で与えられ、(3)各結晶粒の c 軸の集積が高く c 軸の分散が比較的少ない、こと等がほぼ満足されていることがわかる。

以上のことから、この急冷薄帯の磁化反転は SmCo_5 単

Fig.12 Ratios, M_r'/M_r and $iH_c^\perp/iH_c'$, determined from each hysteresis loop for the ribbons fabricated with the same roll velocity against roll velocity V_R in the case of the rapidly quenched $\text{Sm}_{18.6}\text{Co}_{81.4}$ alloy ribbons.

磁区粒子の一斉磁化反転とは異なり、 180° 磁壁の非可逆的な磁壁移動によって起っていると考えられる。

3. 粒配向性と抗磁力

前節の結果より、薄帯の磁化反転は作製時のロール周速によらず 180° 磁壁の非可逆的な移動によって起ると推察される。そこで以下では、薄帯の体積平均値としての抗磁力と粒配向との関連性を全ロール周速域にわたり検討してみた。第一に III.1. 節で求めた配向指数の逆数に、基準にとった薄帯(ロール周速 42.7 m/s)の抗磁力(1090 kA/m)をかけることにより、各ロール周速での抗磁力を計算し実験値と比較してみた。この場合ロール周速が 42.7 m/s での薄帯の抗磁力を基準として用いた理由は、この薄帯が無配向ではほぼ同一粒径をもつ球状粒子よりなるため、薄帯の体積平均値的な抗磁力が個々の結晶粒の抗磁力をよく反映しているものと考えられることによる。

結果を Fig. 13 に示す。図に見られるように、ロール周速が基準とした 42.7 m/s より 10 m/s 程度までの範囲内では、 iH_c の計算値と実験値との間には大差がない。しかしながら、約 5 m/s の非常に低いロール周速時には、計算値(669 kA/m)は実験値(223 kA/m)よりも非常に大きな値となる。

この結果は以下のことを意味する。すなわち、この計算は薄帯の個々の結晶粒が、すべてロール周速によらず等しい H'_0 をもつことを仮定して行われている。したがって、実験値と計算値との差は、この仮定がすべての周速域で成り立っていないことを意味する。すなわち低周速域で見られるように計算値より実験値が小さい事実は、この周速域で作製された薄帯の結晶粒がもつ H'_0 は、基準として採用した高周速域での薄帯の結晶粒の H'_0 よりも小さいことを意味している。

そこで次には、各ロール周速での薄帯の結晶粒がもつ H'_0 が、基準とした周速 42.7 m/s での薄帯の結晶粒がもつ H'_0 と比較して、いかなる割合になっているかを検討するために、各ロール周速時の iH_c の実験値を計算値で割った比を求めた。その結果を Fig. 14 に示した。図に見ら

Fig. 13 Experimental and calculated values of coercive force iH_c at room-temperature for the rapidly quenched $\text{Sm}_{18.6}\text{Co}_{81.4}$ alloy ribbons against roll velocity V_R .

Fig. 14 Ratio of the experimental coercive force iH_c to the calculated one for the rapidly quenched $\text{Sm}_{18.6}\text{Co}_{81.4}$ alloy ribbons against roll velocity V_R .

れるように、ロール周速が 10 m/s 程度以上の薄帯の結晶粒の H'_0 は、基準とした 42.7 m/s での薄帯の結晶粒の H'_0 と大差ない。一方ロール周速が約 5 m/s での薄帯の結晶粒の H'_0 は、基準とした H'_0 の 3 割程度に減少していることがわかる。

このことには、薄帯の金属組織の変化が密接に関係していると考えられるが、II.1.(3)項での組織観察の結果ではロール周速の違いによる組織の差が観察されない。そのため低ロール周速域でのこの H'_0 減少の原因としては、薄帯の磁区構造がロール周速の違いによって変化していることによると考えられる。次節ではこれら薄帯の磁区観察を行い、磁区構造を調べてみた。

4. 磁区構造

Fig. 15 に代表例として (a) ロール周速 4.3 m/s, (b) ロール周速 18.0 m/s で作製された薄帯の自由面でのコロイド SEM 写真を示した。図に見られるようにコロイド模様は (a) と (b) とで大きく異なっている。(a) の場合は磁区幅 10 μm 程度の細長い磁区模様と、迷路状の磁区模様の両者が見られる。前者は薄帯面内に柱面に近い面が出ている結晶粒の磁区模様を反映し、後者は面内には b 面に匹敵する面が出ている結晶粒の磁区模様を反映していると考えられる。このことよりこの周速で作製された薄帯の各結晶粒は、単磁区構造にはなっておらず多磁区構造となっている。また、柱面配向を反映した磁区模様の領域は c 面配向の磁区模様の領域に比べて多く、この結果は X 線回折から求めた粒配向に関する結果と矛盾しない。一方、周速が比較的大きな (b) 18.0 m/s の場合、そのコロイド模様は (a) の場合と大きく異なり、大部分が数 μm 程度の不規則な形をとったものになっている。これは結晶粒界にコロイドが付着したものと考えられる。また局所的には (a) の場合と同様の 180° 磁壁からなる磁区が見られるが、その大きさは (a) の場合のそれと比較して非常に小さい。さらに周速が 18.0 m/s より増加すると、自由面でのコロイド模様は (b) の場合よりさらに細くなり、 180° 磁壁が見られる多磁区構造をとっている領域は皆無となる。

Fig.15 Magnetic domain patterns of the regions near the free surface for the rapidly quenched $\text{Sm}_{18.6}\text{Co}_{81.4}$ alloy ribbons fabricated with different roll velocities V_R (m/s) ; (a) $V_R=4.3$ and (b) $V_R=18.0$.

一方、薄帯ロール面でのコロイド模様の場合、ロール周速によらずコロイドがほぼ一様に分散しており、多磁区構造をとっている領域は全く見られない。このことは、個々の粒子が単磁区構造をとっていることによると考えられる。

次に、この薄帯の自由面付近における薄帯断面のコロイド模様の観察結果を示す。Fig.16に(a)4.3 m/s、(b)18.0 m/s、(c)42.7 m/sで作製された薄帯の断面でのコロイド模様を示した。図に見られるように断面でのコロイド模様はロール周速により大きく異なっている。すなわち、ロール周速が18.0 m/sまでの薄帯(a)、(b)では、先にⅡ.1.(3)項で見られた自由面近くの柱状粒において、粒の成長方向と垂直な方向に多数の 180° 磁壁の存在が見られる。さらにロール周速が大きな(c)42.7 m/sでの薄帯では、多磁区構造をとっている領域は見られず、コロイドが一様に分散している。この事実は、この周速での薄帯では薄帯内部においても各結晶粒は単磁区構造をとっていることを示唆している。

以上の結果はⅡ.1.(3)項で述べた金属組織観察の結果とよい対応を示す。すなわち磁区観察の結果より、低ロール周速域で現われる柱状粒は多磁区構造をとること、およびロール周速の増加に伴う柱状粒の消滅と共に現われる球状粒は、単磁区状の磁区構造をとっていることが明らかとなった。

次に、本節での磁区観察の結果と前節で述べた H'_{90} の

Fig.16 Magnetic domain patterns of the cross section of the rapidly quenched $\text{Sm}_{18.6}\text{Co}_{81.4}$ alloy ribbons fabricated with different roll velocities V_R (m/s) ; (a) $V_R=4.3$, (b) $V_R=18.0$ and (c) $V_R=42.7$.

ロール周速依存性との関連を考えてみる。前節の結果より、ロール周速が約10 m/s以上での薄帯では、個々の結晶粒の H'_{90} が基準とした周速42.7 m/sでの薄帯の H'_{90} とほとんど同一である。しかしながら約4.3 m/sの低周速で作製された薄帯ではその H'_{90} が前記の値の3割程度に減少することが明らかとなっている。この結果を磁区観察の結果と比較すると次のことが結論づけられる。低周速域での H'_{90} が高周速域での H'_{90} の値と比べて3割程度に大きく減少しているのは、薄帯内部に形成される柱状粒の大きさに起因する磁区構造に原因がある。すなわち、 H'_{90} の極端な減少は径として $10\mu\text{m}$ 程度の柱状粒に現われる粗大磁区存在に負う所が大きいと考えられる。一方、径が $2\mu\text{m}$ 程度の柱状粒は多磁区構造をとるにもかかわらず、その H'_{90} は径として $1\mu\text{m}$ 以下の球状粒が示す単磁区構造の H'_{90} とほぼ等しい値となる。

以上総合的に検討した結果、 SmCo_5 系の急冷薄帯の

$(BH)_{\max}$ を増加させるためには、 iH_c の大きさ、および磁気履歴曲線の角型性をそこなうことなく、 $4\pi M_r$ のみを増加させることが必要である。本考察より $4\pi M_r$ は薄帯の結晶粒の配向度に強く支配されていることが明らかであり、 $(BH)_{\max}$ の増加を計るためには結晶粒の配向度の増加、すなわち径が $2\mu\text{m}$ 程度の配向度のよい柱状粒の促進形成が望まれる。この点に関しては、相の変化を伴わずに結晶粒の配向度のみを向上させる第3元素を Sm-Co 2 元素に添加する試みが考えられる。現在、 SmCo_5 系に Al または Si をごく微量に添加した 3 元素合金薄帯において、結晶粒の配向度の向上が筆者らにより確認されている⁽⁶⁾。この観点から最適な第3元素の添加は、 SmCo_5 系の急冷薄帯磁石の特性を向上させる 1 手法と考えられる。

一方 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 型の多元系薄帯においては、焼結磁石同様、その硬質磁性化が熱処理することによる最適な 2 相状態の実現により起る⁽⁷⁾。これにより、 iH_c および磁気履歴曲線の角型性の向上が実現した後に、さらに $(BH)_{\max}$ を増加させるためには SmCo_5 系の薄帯と同様に $4\pi M_r$ の増加が必要となる。以上 Sm-Co 系急冷薄帯において磁石特性を向上させるためには、いずれの場合においても急冷直後に結晶粒の配向度をより向上させることが必要となり、これは今後の検討課題となる。

IV. ま と め

(1) 種々の Sm 濃度を有する Sm-Co 系合金薄帯を片ロール法により作製し、急冷直後の薄帯の磁石特性を詳細に調べた。その結果 Sm 濃度として 18.3 at% を含む Sm-Co 合金薄帯が最良の磁石特性を示し、 $(BH)_{\max}=80\text{ kJ/m}^3$ 、 $iH_c=1430\text{ kA/m}$ 、 $4\pi M_r=0.65\text{ T}$ となることがわかった。

(2) Sm-Co 全系において最大の $(BH)_{\max}$ を示す急冷薄帯は、構造的には SmCo_5 相よりなり、その金属組織は

薄帯作製時のロール周速に強く依存し変化する。周速約 18 m/s 以下の低周速域で作製された薄帯では、薄帯面内長手方向に c 軸の配向を示す柱状粒の形成が見られる。他面高周速域で作製された薄帯では、柱状粒の生成は抑止され全体的に形状の均一な無配向に近い球状粒子が形成されているのがわかった。

(3) SmCo_5 相よりなる急冷薄帯の場合、薄帯を構成する結晶粒の配向度の増加に伴い M_r は増加し、逆に iH_c は減少する。したがってこの急冷薄帯の場合、磁化反転は 180° 磁壁の非可逆的移動により強く支配されていると考えられる。

(4) SmCo_5 相よりなる急冷薄帯の場合、径が約 $10\mu\text{m}$ の柱状粒は消磁状態で多磁区構造をとり、その粒の iH_c は消磁状態で単磁区構造をとる球状粒(径が $1\mu\text{m}$ 以下)の iH_c の約 3 割の値となる。一方、径が約 $2\mu\text{m}$ の柱状粒の場合は、消磁状態で多磁区構造をとるにもかかわらず、その iH_c は球状粒のそれにほぼ等しくなることが明らかとなった。

最後に、本研究での磁区観察を行うにあたり指導していただいた東北大学科学計測研究所 後藤公美教授、桜井伴明技官に深く感謝致します。

文 献

- (1) 高橋 研, 斎藤 準, 高倉敬一, 宮崎照宣, 脇山徳雄, 高橋 実: 日本金属学会誌, **49**(1985), 168.
- (2) B.D.Cullity: X線回折要論, 松村源太郎訳, アグネ出版, (1961), 335.
- (3) Y.Chan: Acta Cryst., **B29**(1973), 2502.
- (4) Y.Chan and D.Feldmann: J.Less-Comm. Met., **31**(1973), 211.
- (5) 近角聰信: 強磁性体の物理(下), 物理学選書, 第18巻, 裳華房, (1984), 250.
- (6) H.Saito, M.Takahashi *et al.*: to be presented.
- (7) 村瀬広恭, 西尾孝幸, 岩間義郎: 日本応用磁気学会誌, **8**(1984), 145.