還元拡散法による Sm-Co 磁石合金の 生成過程における化学拡散現象*

木村直樹** 岩崎 智*** 中村 泰****

J. Japan Inst. Metals, Vol. 54, No. 1 (1990), pp. 48-53

Chemical Diffusion in the Production of Sm-Co Magnet Alloys by Reduction-Diffusion Processing*

Naoki Kimura**, Satoshi Iwasaki*** and Yasushi Nakamura****

Diffusion experiments were made by using diffusion couples between Sm and Co metals and Co metal and Co-Sm alloy with liquidus composition to clarify the reaction steps and mechanism occurring in the Reduction-Diffusion Process for making Sm-Co magnet alloys. Microscopic observation and EPMA analysis showed that Sm reacted easily with Co metal to produce liquid Sm-Co alloy, and subsequently diffused into Co metal to form multi-layers of intermetallic compounds such as $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, SmCo_5 and Sm_2Co_7 . The thickness of the layer (W) was found to be proportional to the square root of the reaction time (t); $W = (kt)^{1/2}$, where k is the rate constant of layer growth. The diffusion constant (D in $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) of Sm in a single phase was calculated from the observed values of k to be expressed by $D = 1.17 \times 10^{-3} \exp(-265000/RT)$ and $D = 6.90 \times 10^{-5} \exp(-220000/RT)$ for $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ and SmCo_5 , respectively (the activation energy in J/mol).

(Received August 7, 1989)

Keywords: permanent magnet, samarium cobalt alloy, reduction-diffusion process, diffusion, multi-phase layers, diffusion coefficient

I. 緒 言

Sm-Co 系永久磁石は SmCo_5 ⁽¹⁾ または $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ⁽²⁾ の基本的な組成をもつことが知られている。これらの合金の工業的な製造法は溶融法と還元拡散法の二通りがある。溶融法は金属 Sm と Co を目的の組成比にして溶解し、鑄造・粉碎して磁石成形用原料とするものである。一方、還元拡散法⁽³⁾⁽⁴⁾ は R-D 法 (Reduction-Diffusion Process) と略称され、 Sm_2O_3 、金属 Co の粉末および粒状の Ca を出発原料とする。 Sm_2O_3 を Ca で還元し、生成した Sm は Co 粉末と反応拡散することにより目的の合金の粉末が直接得られる。還元時に生成した CaO は反応終結後に水洗により除去する。反応温度は SmCo_5 、 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ の融点より低い 1373 K 付近である。R-D 法は Cech⁽⁵⁾ によって初めて SmCo_5 合金について試みられたが、経済的に有利なため溶融法に代って工業的規模で実施されるようになった。

最近では $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 系磁石、Nd-Fe-B 系磁石についても適用されるようになった⁽⁶⁾。しかしながら還元拡散法の反応機構、反応速度についての基礎的な研究はほとんど報告

されていない。そこで、以下では、還元拡散過程は次のような単純な過程が順次起きるものと仮定する。

- 1) Ca による Sm_2O_3 の還元反応による金属 Sm の生成
- 2) 金属 Sm と Co 粉末との接触による低融点の Sm-Co 融体の形成
- 3) Sm-Co 融体と固体 Co との反応拡散による均一組成の合金の形成

正確には、これらの過程は並列的に進行すると考えるべきであるが、3) の過程は遅い固体間の拡散反応であるため近似的に 1), 2) の過程の終了後に 3) の過程が進行するものとみられる。本研究の目的は R-D 法の基礎研究の一環として、2), 3) の過程、特に 3) の固体内拡散の過程について詳細に研究することである。

II. 実 験

1. 液体合金生成の実験

Buschow and Van Der Goot の Sm-Co 系状態図⁽⁷⁾によると Sm-rich 側に共晶点 (848 K, 868 K) があり、広い融体領域をもっている。したがって、Sm の融点 (1345 K)

* 1988年4月日本金属学会春期大会に発表

** 東京大学大学院生 (Graduate Student, University of Tokyo, Tokyo)

*** 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, Tokyo)

**** 東京大学工学部金属工学科 (Department of Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, University of Tokyo, Tokyo)

以下でも Sm と Co を接触させると接触面で液相が生成することが考えられる。この液相の形成速度を調査するために次のような実験を行った。

まず金属 Sm と Co 表面をバフ研磨 ($0.05\ \mu\text{m}$ の Al_2O_3 を使用) 仕上げを行い、研磨面を密着させ、酸化および Sm の蒸発損失を防止するために Ta 箔で包んだのち所定の温度に保持してある電気炉に挿入し Ar 雰囲気中で熱処理を行った。加熱条件は 1173 K-180 s, 1273 K-180 s, 1273 K-900 s の 3 つである。加熱後の試料は、接合面に垂直な断面に対して光学顕微鏡観察、EPMA による半定量分析を行った。

2. 融体/固体間の多相拡散の実験

状態図⁽⁷⁾より Sm-Co の融体と Co を接触させると拡散により、Co-rich 側より順に $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, SmCo_5 , Sm_2Co_7 などの金属間化合物が層状になって生成すると予想される。そこで、まず、拡散温度での Co 側の液相線濃度の Sm-Co 合金と金属 Co の拡散対を作成した。使用した Co は多結晶であり結晶粒径は約 $200\ \mu\text{m}$ 以上であるが、観測した拡散層の厚さと比べると粒径は十分に大きく粒界拡散は無視できると考えられる。Sm-Co 合金は別途に溶解法で目的成分に調整したものである。拡散対作成に使用した装置は Fig. 1 に示す。Ar 雰囲気中で、拡散実験と同じ温度で Sm-Co 合金を溶解し Co チップ (厚さ約 2 mm, 幅約 8 mm) を数秒間融体中に浸漬してチップの表面に約 100~300 μm の厚さの合金を付着させることにより拡散対を製作した。拡散対は幅約 2 mm に切断し、Sm の蒸発損失を防止するため Ta 箔に包んだ後、石英管中に脱酸用の Ta 箔と共に真空封止した。脱酸用 Ta 箔のみを加熱して石英

Fig. 1 Experimental apparatus for diffusion couple.

管内のガスを脱酸した後、拡散温度に保持した電気炉に石英管を挿入した。昇温時間は 180 s 以内である。所定の拡散時間が経過した後、石英管を炉から取り出し冷却した。拡散温度は 1173 K から 1473 K までとし、拡散時間は温度にもよるが 450 s から 115.2 ks の範囲である。拡散後の試料は拡散層に垂直な断面の光学顕微鏡観察を行い、EPMA (加速電圧 20 kV, 試料電流 10 nA, ビーム径 2 μm , Sm: $L\alpha$, 0.219 nm, Co: $K\alpha$, 0.179 nm) による相の同定を行った。

III. 実験結果

1. 融体形成の実験結果

前述の融体形成の 3 つの実験条件のいずれの場合も液相が生成した。Fig. 2 に 1173 K-180 s の加熱を行った試料の断面の光学顕微鏡写真を示す。金属 Sm と金属 Co の間に幅約 2 mm の Sm-Co の融体が生成しており、Fig. 3 に示す EPMA による線分析結果により SmCo_2 と共晶点近傍の組成の Sm-Co 合金と判断される。この結果より、Sm の単体の融点 (1345 K) より低温である 1173 K, 1273 K において、Sm と Co が接触している場合には 180 s 以内の短時間に Sm-Co 融体が形成されることがわかった。

Fig. 2 Optical microphotograph of the sample of Sm and Co held at 1173 K for 180 s.

2. 固体/液体 拡散実験結果

Fig. 4 に熱処理前の試料、Fig. 5 に 1248 K-14.4 ks の熱処理後の試料のエッチング (ナイタル液) した断面の光学顕微鏡写真を示す。熱処理前の試料では、Co の表面に冷却時に生成した SmCo_2 と共晶点近傍の組成の Sm-Co 合金が平面的に接触しており、拡散層は生成していない。熱処理後の試料では、拡散層が層状に生成している。次に、この多相膜を横断する形で EPMA による線分析を行った結果を Fig. 6 に示す。別途製作した $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, SmCo_5 を標準試料として半定量分析を行い、生成した相は Co 側

Fig. 3 EPMA scanning chart of the sample of Sm and Co held at 1173 K for 180 s.

Fig. 4 Optical microphotograph of initial diffusion couple with Co metal and alloy with liquidus composition.

Fig. 5 Optical microphotograph of diffusion couple with Co metal and alloy with liquidus composition heated at 1248 K for 14.4 ks.

Fig. 6 EPMA scanning chart of diffusion couple with Co metal and alloy with liquidus composition heated at 1248 K for 14.4 ks.

より順に $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, SmCo_5 , Sm_2Co_7 , SmCo_3 , SmCo_2 と同定した。層幅の測定は、光学顕微鏡写真で行い、5 点の平均をとった。 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, SmCo_5 について、層幅の測定値の相対的な標準偏差は大略 6 % 以内であるが、 Sm_2Co_7 については大略 20 % 程度である。

Fig. 7 に、 SmCo_5 合金層の 1173 K から 1473 K の範囲での W と $t^{1/2}$ の関係を示す。Fig. 8 に、 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 合金層の 1173 K から 1473 K の範囲での W と $t^{1/2}$ の関係を示す。各温度ともよい直線関係が得られ $W = (kt)^{1/2}$ の形で

Fig. 7 Relation between the thickness of the SmCo_5 layer and the reaction time.

Fig. 8 Relation between the thickness of the $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ layer and the reaction time.

表わせる。ここで k は層成長係数 (m^2/s) である。

次章で説明するが、相成長係数 k は隣接する相を含めた 3 個の拡散係数と 4 個の界面濃度に依存しているのて k は温度に対して複雑な変化を示すことが予想される。しかしここでは単純な経験式を求めることを目的として $k = k_0 \exp(-Q/RT)$ なる形で実験値を整理することを試みた。Fig. 9 に $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, SmCo_5 , Sm_2Co_7 の $\ln k$ の値を温度の逆数 $1/T$ に対してプロットした。近似的に直線で整理ができ、 k の単位を m^2/s 、活性化エネルギーの単位を $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ として次のように表わされる。

Fig. 9 Plot of layer growth rate constant k against the inverse of temperature.

$$\text{Sm}_2\text{Co}_{17} : k = 2.55 \times 10^{-5} \exp(-242000/RT)$$

$$\text{SmCo}_5 : k = 4.53 \times 10^{-3} \exp(-266000/RT)$$

$$\text{Sm}_2\text{Co}_7 : k = 1.81 \times 10^{-5} \exp(-240000/RT)$$

これらの関係式は、R-D プロセスの合金化過程を数式モデルで表現するのに便利である。特に、 Sm_2Co_7 のように組成幅が不明な場合(定比化合物)、このような経験式で整理しておくのはプロセス解析の点では便利である。しかし組成幅が知られている SmCo_5 , $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ については、次章で述べるように、 k の値から拡散係数の値を推算することが可能である。

N. 相互拡散係数

1. 拡散のモデル式

前章の結果から反応は多相層を形成し、各相の成長は $t^{1/2}$ に比例している。このような現象は拡散現象として扱うことができる⁽⁸⁾。Fig. 10 に示すように相境界の濃度を C_{ij} とする。この値は温度が決まれば、一般的には状態図から求められる一定値で i 相と j 相が平衡した時の i 相の濃度を意味する。($i=1, 2, 3, 4$ の順で Sm_2Co_7 , SmCo_5 , $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, Co の順に対応する。)

i 相中の拡散係数 D_i は濃度 C_i (mol/m^3) に依存しないと仮定すると、拡散の方程式は

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x_i^2}$$

となる。ここで x_i は i 相の位置を表す。この方程式の解は一般的に次の様に書ける⁽⁹⁾。

$$C_i = a_i + b_i \operatorname{erf}(x_i/2(D_i t)^{1/2})$$

i と j 相の境界の位置 ξ での物質収支の式は次のようになる⁽¹⁰⁾。

$$(C_{ij} - C_{ji}) \frac{d\xi_{ij}}{dt} = \left(-D \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{ij} - \left(-D \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{ji} \quad (1)$$

Fig. 10 Schematic representation of concentration distribution in multi-layers of intermetallic compounds.

このような問題に対して行われる解析法を適用すると次のようにおく⁽⁸⁾.

$$\frac{\xi_{ij}}{2(Dt)^{1/2}} = \gamma_{ij}$$

ここで、温度一定ならば、 γ_{ij} は無次元の定数である。計算を行うにあたり以下の仮定をした。

仮定 1) Fig. 6 では Co 中に Sm が拡散しているように見えるが、別途行った Sm と Co をはり合わせた断面を走査する実験により、けい光励起効果によるものと判断した。式(1)は $D_4 \partial c_4 / \partial x$ を無視して、式(2)となる。

$$\pi^{1/2} C_{34} \gamma_{34} = -b_3 \exp(-\gamma_{34}^2) \quad (2)$$

仮定 2) SmCo_5 に隣接する、 Sm_2Co_7 は定比組成に近いため濃度勾配が極端に小さくなり、 $D_1 \partial c_1 / \partial x$ が無視できるほど小さくなる。したがって、式(1)は、式(3)となる。

$$\pi^{1/2} (C_{12} - C_{21}) \gamma_{21} = b_2 \exp(-\gamma_{21}^2) \quad (3)$$

SmCo_5 と $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ の界面においては、式(1)は、式(4)のように D_2, D_3 を含んだ式となる。

$$\pi^{1/2} (C_{23} - C_{32}) \gamma_{23} = b_3 (D_3/D_2)^{1/2} \exp(-\gamma_{23}^2) - b_2 \exp(-\gamma_{23}^2) \quad (4)$$

また、 $\xi_{23} = \xi_{32}$ であるので

$$\gamma_{32} = \gamma_{23} (D_2/D_3)^{1/2} \quad (5)$$

ここで、 $b_2 = (C_{23} - C_{21}) / (\text{erf}(\gamma_{23}) - \text{erf}(\gamma_{21}))$

$$b_3 = (C_{34} - C_{32}) / (\text{erf}(\gamma_{34}) - \text{erf}(\gamma_{32}))$$

界面濃度 C_{ij} (mol/m³) については、Sm の mol 分率 Z を Williams ら⁽¹¹⁾ の状態図から求め、単位体積当りの全原子数 N は Fidler ら⁽¹⁴⁾ の値を用い、アボガドロ数を A とすると $C = NZ/A$ の関係式から求めた。なお、使用した Co 側の Sm-Co 系状態図⁽¹¹⁾は、Buschow と Goot⁽⁷⁾ の結果を参照して Williams and Bartlett が実験的に作成したものである。一方、Khan⁽¹²⁾ の報告した状態図もあるが、Bartram ら⁽¹³⁾ の研究で SmCo_5 の組成範囲について疑問が提出されているので、採用しなかった。

2. 拡散係数の計算

計算の手順としては

- $D_r = D_3/D_2$ の初期値を設定する。
- 式(2), (3), (4), (5) より、電子計算機を用いて Newton-Raphson 法により $\gamma_{21}, \gamma_{23}, \gamma_{32}, \gamma_{34}$ を求める。
- SmCo_5 について

$$W_{1-5} = \xi_{23} - \xi_{21} = 2(\gamma_{23} - \gamma_{21})(D_2 t)^{1/2}$$

であり、実験から求めた値 $k = W^2/t$ を用いて D_2 が求まる。同様に D_3 が求まる。

d) c) で求めた D_2, D_3 から D_r を計算し、b) へもどる。この手順をくり返し、収束することにより自己矛盾のない解を求めた。 D_r の初期値としては $D_r = 10^m$ において $m=0, \pm 1, \pm 2$ を用いた。

Fig. 11 Calculated values of diffusion coefficients.

収束条件は、 n 回目の計算の $D_r = D_3/D_2$ を、 $D_r^{(n)}$ と書くとして $(D_r^{(n)} - D_r^{(n-1)})/D_r^{(n)} < 10^{-3}$ を用いた。収束するまでの繰り返し数は50回程度である。 D_2, D_3 の収束値は、 D_r の初期値に依存せず一定であった。

Fig. 11 に上記の方法で計算した拡散係数のアレニウス・プロットを示す。拡散係数 D 、活性化エネルギー Q の単位をそれぞれ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ として最小 2 乗法を用いて整理すると

$$\text{Sm}_2\text{Co}_{17} : D = 1.17 \times 10^{-3} \exp(-265000/RT)$$

$$\text{SmCo}_5 : D = 6.90 \times 10^{-5} \exp(-220000/RT)$$

と表わされる。

V. R-D 法との関連

Sm-Co 融体の生成については、実験結果 2-1 で示したように、1173 K において金属 Sm と金属 Co を接触させた場合には、180 s 以内に Sm-Co 融体が形成される。この時間は 1373 K での R-D 反応に要する時間 10.8 ks の約 1/60 に相当する。緒言で R-D プロセスを 3 つに分けたが、このうち(2)の過程が速やかに進行していることを裏付けている。

各層中の拡散係数を求めるにあたっては、2 相間の拡散を測定する方法と、多相間の拡散を同時に測定する方法の 2 つが考えられるが、R-D 法のシミュレーションとしては後者、すなわち本研究の方法が適している。しかし反応拡散が多相にわたる場合、相の出現に潜伏期があったり、相が長時間側で消滅する例⁽¹⁵⁾が報告されているが本研究では、Fig. 6 に示すように、平衡状態図に現われるすべての金属間化合物の相が出現していることが分かる。

還元拡散法による SmCo_5 の製造は、通常 325 mesh (直

径 44 μm) 以下の Co 粉末が用いられ, 反応温度は 1373 K 前後である. 本研究で得られた k の値より, R-D 法における合金の均質化に要する時間を概算するために, 簡便な計算方法として $t=l^2/k$ を用いて計算を行った.

1373 K において, $l=22 \mu\text{m}$ を代入すると, SmCo_5 では $t \approx 1.4 \text{ ks}$ であるのに対して, $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ では $t \approx 31 \text{ ks}$ と一桁以上大きくなる. $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ の製造に対して R-D 法の適用は工業的規模ではあまり進展していない⁽¹⁶⁾. これは反応時間が長くなる不利が R-D 法の経済性を失なわせるためであろう. 一方, 拡散係数の値で SmCo_5 と $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ を比較すると, SmCo_5 の値は $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ の 4 倍程度である. これに対して k 値は約 30 倍になる理由は, k が第 4 章で述べたようにその相の拡散係数のみならず隣接する相の拡散係数や界面濃度に依存するためである.

IV. 結 言

(1) 還元により生成した Sm は Co と接触すると 180 s 以下の短時間で融体を作ることがわかった.

(2) 金属 Co と液相線濃度の Sm-Co 合金の拡散対を用いた拡散実験の結果, $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, SmCo_5 , Sm_2Co_7 などの多相拡散が観測され, それぞれの層幅は拡散時間の平方根に比例した.

(3) 本実験結果および二相間の平衡濃度の値から, 繰り返し計算で求めた拡散係数は, 次のようになった.

$$\text{Sm}_2\text{Co}_{17} : D = 1.17 \times 10^{-3} \exp(-265000/RT)$$

$$\text{SmCo}_5 : D = 6.90 \times 10^{-5} \exp(-220000/RT)$$

文 献

- (1) K. Strnat, G. Hoffer, J. Olson, W. Ostertag and J. J. Becker: J. Appl. Phys., **38**(1967), 1001.
- (2) T. Ojima, S. Tomizawa, T. Yoneyama and T. Hori: Japan. J. Appl. Phys., **16**(1977), 4, 671.
- (3) C. Herget and H. G. Domazer: GOLDSCHMIDT informiert, 4/75, Nr. 35 (1975), 3.
- (4) C. Herget: Proc. 8th Int Workshop Rare-Earth Magnets, Dayton, (1985), K. J. Strnat (Ed), University of Dayton, (1985), 407.
- (5) R. E. Cech: J. Metals, **26**(1974), 2, 32.
- (6) C. S. Herget: Metal Powder Report, **42**(1987), 438.
- (7) K. H. Buschow and A. S. Van Der Goot: J. Less-Common Metals, **14**(1968), 323.
- (8) W. Jost: Diffusion in solids, liquids, gases, Academic Press, New York, (1960), 69.
- (9) J. S. Kirkaldy: Can. J. Phys., **36**(1958), 917.
- (10) G. V. Kidson: J. Nucl. Mater., **3**(1961), 21.
- (11) K. L. Williams, R. W. Bartlett and P. J. Jorgensen: J. Less-Common Metals, **37**(1974), 174.
- (12) Y. Khan: Proc. 11th Rare Earth Res. Conf., U. S. Atomic energy commission technical information center, Oak Ridge, Tennessee, (1974), vol. 2, 652.
- (13) S. F. Bartram, J. G. Smeggil, A. M. Davis and R. P. Goehner: J. Less-Common Metals, **35**(1974), 355.
- (14) J. Fidler, H. Kirchmayr and J. Wernisch: J. Less-Common Metals, **71**(1980), 245.
- (15) 田口 収, 飯島嘉明, 平野賢一: 日本金属学会誌, **51**(1987), 292.
- (16) 伊藤勝久, 中村英次, 佐々木茂明: 住友軽金属技報, **29**, 2(1988), 29.