研究

SmCo₅ 焼結磁石の高温における熱処理による保磁力の劣化*

西 尾 孝 幸**, 岩 間 義 郎**

Takayuki Nishio and Yoshiro Iwama: Deterioration Behaviour of Coercivity in SmCo₅ Sintered Permanent Magnet Material at Elevated Temperatures.

Phase analysis and magnetic measurements are made on SmCo₅ liquid phase sintering magnet materials, to elucidate deterioration behaviour of coercivity during annealing at about 973 K. Results obtained are summarized as follows:

- (1) Eutectoid decomposition of SmCo₅ does not exist in Sm-Co binary system.
- (2) Sm₂Co₇ and Co-rich SmCo₅ phases coexist in non-equilibrium state in the liquid phase sintering magnet materials, and the Sm₂Co₁₇ phase is precipitated at about 973 K, leading in a decrease in coercivity.
- (3) The deterioration behaviour of coercivity during annealing at various temperatures can be described as a kind of relaxation process, of which an activation energy is estimated about 230 kJ/mol.

(Received February 13, 1984)

1 緒 言

SmCo₅ 焼結磁石は 160 KJ/m³ に及ぶ最大エネルギー積をもつ高性能の永久磁石として広く実用化されている。特に 1.6 MA/m を超える高いその固有保磁力 H_{ci} は注目に値する。この材料は一般に 1423 K で液相焼結した後 1173 K で均一化処理を行い、室温まで急冷することによってその高い保磁力が得られる。しかし、この磁石を 973 K 付近の温度に保つと、短時間のうちにその保磁力が著しく低下する¹⁾。その原因は SmCo₅ $\rightleftharpoons$ Sm₂Co₇+Sm₂Co₁₇ の共析変態により SmCo₅ 相中に Sm₂Co₁₇ 相が析出することによってと考えられてきた^{2,3)}。しかし最近いくつかの研究によってその共析変態の存在に対して疑問が示されている^{4,5)}。従って SmCo₅ 焼結磁石の劣化の原因が Sm₂Co₁₇ 相の析出によるとしても、その析出は共析変態とは異なる別の機構によると考えなければならない。そこで本研究ではこの液相焼結磁石について、973 K 以下の温度での焼鈍中の構造変化を詳細に調べ、その保磁力劣化の原因を解明することを目的とする。

II 実験方法

本研究で用いた試料は配合組成が 83.3 at% Co-Sm (No. 1 試料) および 80.6 at% Co-Sm (No. 2 試料) の焼結磁石である。前者は固相焼結法、後者は液相焼結法により作製した。いずれも 1423 K で 1 時間焼結した

後、1173 K で 2 時間の熱処理を行って室温に急冷した。この熱処理は本系磁石の最適熱処理として知られるもので、これによりたとえ No. 2 試料は約 3 MA/m の高い保磁力を示す。

No. 1 試料および No. 2 試料に 973 K および 1023 K で長時間の焼鈍を施した後、高速昇温による熱磁分析法⁶⁾ならびに光学顕微鏡による組織観察により相分析を行った。特に乳鉢で粉碎した試料について Debye-Scherrer 法により、試料中に含まれる SmCo₅ 相の格子定数の精密測定を行った。

保磁力の測定にはパルス磁界によるヒステリシス曲線測定装置を用い、室温で 5.6 MA/m の最高磁界で測定を行った⁷⁾。

III 実験結果および考察

III-1 相 分 析

Sm-Co 二元系における SmCo₅ 相の共析変態の有無を調べるために、No. 1 試料について相分析を行った。試料を 1173 K-2 時間の焼鈍後急冷して測定した熱磁曲線を Fig. 1 (a) に示す。キュリー温度の値から試料中には SmCo₅ 相と Sm₂Co₁₇ 相の二相が存在することがわかる。この試料の配合組成はちょうど SmCo₅ の化学量論組成であり、Fig. 2 に示す状態図⁸⁾によれば SmCo₅ 単

* 昭和58年11月本協会秋季大会にて発表，昭和59年2月13日受理

** 名古屋大学工学部，〒464 名古屋市千種区不老町

Fig. 1 Thermomagnetic curves for No. 1 sample.

Fig. 2 Co-rich portion of Sm-Co binary system.

相となるべきである。それにもかかわらず $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 相が少量ではあるが存在する理由は、おそらく試料に含まれるサマリウム酸化により、 SmCo_5 相の組成がコバルトに富む側に移動したためと思われる⁸⁾。同じ試料を 973 K で 90 日の長時間焼鈍した後の熱磁曲線は Fig. 1 (b) である。この焼鈍により $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 相が増加する。もし $\text{SmCo}_5 \rightleftharpoons \text{Sm}_2\text{Co}_{17} + \text{Sm}_2\text{Co}_7$ の共析変態が存在すれば、このような長時間の焼鈍中に $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 相とともに Sm_2Co_7 相の析出が観察されるはずである。しかしながら、本実験の時間内にはその痕跡はまったく認められなかった。従って 973 K 以上の温度領域にはこの共析変態は存在しないと考えるのが妥当である。この考えに基づいて、Fig. 2 の状態図には共析変態が記入されていない。この状態図に見られるように、 SmCo_5 ならびに $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ は化学量論的化合物ではなく、ある組成範囲にわたってそれぞれの単相領域を持つ。特に SmCo_5 相について言えば、サマリウムに富む側の固溶度線はほぼ横軸に垂直な直線で示されるが⁹⁾、コバルトに富む側では高コバルト側に広がることが報告されている⁹⁾。従って高温で単相域にある SmCo_5 相が固溶度線を越えて低

Table 1 Lattice parameters of SmCo_5 phase for No. 1 sample.

Heat Treatment	a (nm)	c (nm)
1173 K - 2 h	0.4996 ± 0.00005	0.3974 ± 0.00008
973 K - 50 d	0.5006 ± 0.00005	0.3967 ± 0.00008
973 K - 90 d	0.5007 ± 0.00005	0.3966 ± 0.00008

Fig. 3 Time dependence of lattice parameter of SmCo_5 phase for No. 1 sample.

温で焼鈍されると、 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 相の析出が起こる。No. 1 試料の組成はまさにこれに該当し、973 K の焼鈍により増加した $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 相はこのような機構で母相の SmCo_5 相から析出したものである。その際の SmCo_5 相の格子定数の変化が Table 1 にまとめられている。格子定数 a と c を焼鈍時間に対してプロットすると Fig. 3 のようになる。時間とともに a は増加するのに対し、 c は減少し、90 日ではそれぞれの最終値に近づくように見える。Khan によれば^{10,11)}、化学量論組成よりもコバルトに富む側にある SmCo_5 相では、いくつかのサマリウム原子が c 軸方向にならぶ 2 個のコバルト原子によって置換され、コバルト濃度の増加とともに a は減少し、 c は増加する。従って上述の格子定数の変化は $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 相の析出により SmCo_5 相のコバルト濃度が減少する結果と考えられる。このように格子定数の精密測定によって SmCo_5 相中のコバルト量の変化を追跡できることは注目すべきことである。973 K で 90 日焼鈍した試料に含まれる SmCo_5 相は状態図において SmCo_5 相のコバルト側の固溶度線上にあると考えられるから、その格子定数 $a = 0.5007 \text{ nm}$, $c = 0.3966 \text{ nm}$ という値は化学量論組成よりもコバルトに富む SmCo_5 相の格子定数として銘記すべきである。

次に No. 2 試料の相分析について述べよう。この試料は液相焼結法で作製された実用 SmCo₅ 焼結磁石であり、その製法は以下のようなものである。83.3 at% Co-Sm の主成分粉末に添加物粉末として 63.0 at% Co-Sm の合金粉末を適当な割合で混合し、80.6 at% Co-Sm の平均組成の混合粉末とし、これをさらに 3 μm 程度まで粉碎し、磁界中で配向してプレスする。得られた圧粉体をアルゴン中で 1423 K-1 時間焼結した後、さらに 1173 K-2 時間の熱処理を施して室温に急冷する。この最終の処理は高保磁力を得るためにこの磁石材料に不可欠のものである。Photo. 1 ならびに Fig. 4 はこの液相焼結磁石の組織写真および熱磁曲線である。この試料の平均組成が Sm₂Co₇+SmCo₅ の二相域に位置することに対応してその熱磁曲線は SmCo₅ と Sm₂Co₇ の二相の存在を示す。Photo. 1 で暗く見える約 10 μm 径の領域が Sm₂Co₇ 相である。この試料を 1023 K および 973 K でそれぞれ 50 日焼鈍した後、熱磁分析を行った。得られた熱磁曲線を Fig. 5 に示す。1023 K では、図中の曲線 (a) に見られるように、SmCo₅ と Sm₂Co₇ 相の二相のみで、Sm₂Co₁₇ 相はまったく認められない。同じ試料を 973 K で焼鈍すると、曲線 (b) の高温側に伸びた延長線上に示されるように、Sm₂Co₁₇ 相が析出することが明らかである。

Fig. 4 Thermomagnetic curve for No. 2 sample annealed at 1173 K for 2 hours.

Fig. 5 Thermomagnetic curves for No. 2 sample.

Photo. 2 (a), (b) はそれぞれ 1023 K および 973 K で 50 日焼鈍した試料の顕微鏡組織である。上述のように 1023 K の場合 (a) は SmCo₅ と Sm₂Co₇ の二相のみであるが、973 K の場合 (b) にはこの二相のほかに少量の Sm₂Co₁₇ の析出が白く見える粒子として確認される。このような三相状態の形成を根拠として $\text{SmCo}_5 \rightleftharpoons \text{Sm}_2\text{Co}_{17} + \text{Sm}_2\text{Co}_7$ の共析変態が提案された。平衡状態にある二元系で三相共存状態が出現するのは共析変態の場合に限られるからである。しかしながら、著者らはこの提案に対して否定的な見解をもつ。すでに述べたように、No. 1 固相焼結試料の実験によって、本系にはこの共析変態は存在しないことを示した。またここに観察された三相平衡は共析変態によるものではなく、過渡的な非平衡状態に過ぎないと考えている。これを以下に説明しよう。

液相焼結磁石においては、製造直後にすでに SmCo₅ 相と Sm₂Co₇ 相が非平衡状態で共存する。状態図 (Fig. 2) において Sm₂Co₇ 相と平衡に共存する SmCo₅ 相の組成はそのサマリウム側の相境界線に位置するから、化学量論比に近いコバルト濃度をもつべきである。それにもかかわらず、製造直後の No. 2 試料の格子定数を測定すると、Table 2 の第 1 行に示すように、 $a=0.5005_8 \text{ nm}$, $c=0.3970_6 \text{ nm}$ である。この値を 973 K で 90 日焼鈍した

1173 K-2 h

Photo. 1 Microstructure for No. 2 sample.

(a) 1023 K-50 d

(b) 973 K-50 d

Photo. 2 Microstructures for No. 2 sample, (a) annealed at 1023 K, and (b) annealed at 973 K.

No. 1 試料において得られた値, $a=0.5007_5$ nm および $c=0.3966_7$ nm (Table 1 最下段) と比較すると, 明らかに前者の方が a が短く c が長い. これは No. 2 試料が No. 1 試料よりも SmCo_5 相中のコバルト濃度が高いことを意味する. 前述のように, No. 1 試料に含まれる SmCo_5 相が化学量論組成よりもコバルトに富むことを考慮すると, この No. 2 試料中で Sm_2Co_7 相と共存する SmCo_5 相の組成はさらにコバルトに富む組成をもつことがわかる. 従って No. 2 試料中に共存する二相は明らかに非平衡状態にあると結論される. この非平衡がその後の焼鈍でも維持されるとすれば, No. 1 試料での観察結果と同様にコバルトに富む組成の SmCo_5 相から $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 相が析出し, その結果として三相共存状態が形成されるであろう. 実際に三相状態にある試料に含まれる SmCo_5 相の格子定数を測定すると, Table 2 の第3行に見られるように $a=0.5006_7$ nm, $c=0.3968_2$ nm となり, 析出前のそれ (第2行) に比べて a は長く c は短くなり, コバルト濃度が減少したことを示す. このように非平衡状態が 973 K で50日の長時間にわたって維持されることは驚くべきことである. その液相焼結過程において初期に発生した液相は比較的早期に消失し, Sm_2Co_7

相が SmCo_5 相で囲まれた固相状態になるため拡散が遅くなり, その結果この二相が非平衡状態で長期にわたって共存するものと推測される⁸⁾.

III-2 熱処理による保磁力の変化

III-1 において液相焼結磁石を低温で焼鈍するとき, SmCo_5 相から $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 相が析出することを示した. この $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 相は結晶磁気異方性が低く, その析出によって SmCo_5 磁石の高い保磁力が劣化することが知られている. そこで 973 K 以下の温度で焼鈍する際の保磁力の低下の挙動を詳細に調べた. 753 K から 833 K の間の種々の温度で焼鈍した場合の保磁力の変化を焼鈍時間に対して示すと Fig. 6 のようになる. いずれの温度においても, 保磁力の低下は初期は急激であるが, しだいに緩やかになる. この変化が $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 相の析出という拡散現象に支配されるとすれば, これは一種の緩和過程と考えられる. そこでこれらの実験結果を次の緩和方程式によって整理することを試みた.

$$\frac{[H_{ci}(T, t) - H_{ci}(T, \infty)]}{[H_{ci}(0) - H_{ci}(T, \infty)]} = \exp(-t/\tau) \quad (1)$$

Table 3 Parameters involved in the rate equation (1).

T (K)	$H_{ci}(0)$ (MA/m)	$H_{ci}(T, \infty)$ (MA/m)	τ (ks)
753	2.9	0.2	290
773	2.7	0.2	80
793	2.6	0.2	34
813	2.7	0.2	17
833	2.6	0.2	6

Table 2 Lattice parameters of SmCo_5 phase for No. 2 sample.

Heat Treatment	a (nm)	c (nm)
1173 K- 2 h	$0.5005_8 \pm 0.00005$	$0.3970_6 \pm 0.00008$
1023 K-50 d	$0.5005_7 \pm 0.00005$	$0.3970_8 \pm 0.00008$
973 K-50 d	$0.5006_7 \pm 0.00005$	$0.3968_2 \pm 0.00008$

Fig. 6 Variation of coercive force for No. 2 sample.

Fig. 7 Arrhenius plot of relaxation time.

ここで T は焼鈍温度, $H_{ci}(T, t)$ は温度 T で t 秒間焼鈍した試料の保磁力, $H_{ci}(T, \infty)$ は温度 T における最終到達値, τ はその緩和時間である. また $H_{ci}(0)$ は $t=0$ すなわち焼鈍前の保磁力の値で温度によらない一定値である. 各焼鈍温度について Fig. 6 に示された実験値に合致するように $H_{ci}(T, \infty)$ と τ を決定すると Table 3 のようになる. Fig. 6 の実線はこれらの値を用いて計算したもので, 保磁力の変化が式 (1) でよく表現されることがわかる.

次に緩和時間 τ の温度依存性について考察する. この τ は拡散に基づくものとして次のように書かれる.

$$\tau(T) = (\tau_0 \cdot \exp(\Delta H/kT)) \quad (2)$$

ここで ΔH はこの反応の活性化エネルギー, τ_0 は時間定数, k はボルツマン定数である. Table 3 の τ の値について Arrhenius プロットを行うと Fig. 7 のようになり, その直線の傾きからその活性化エネルギーは約 230 kJ/mol と決定される. 保磁力の低下が Sm₂Co₁₇ 相の析出によるとしても, この緩和の活性化エネルギーは直ちに

Sm₂Co₁₇ 相の析出の活性化エネルギーと見ることはできない. SmCo₅ 相よりも結晶磁気異方性が低い Sm₂Co₁₇ の析出相が磁化反転の際に保磁力の低下に寄与しているけれども, その析出量と保磁力は比例するものではなく, その間には複雑な関係が予想されるからである. またその直線の高温側, たとえば 973 K では緩和時間は極めて短く 1 分以下になるので, 前述の方法で保磁力の劣化過程を正確に観測することはできない. その場合には試料を 973 K まで昇温する間にかなりの緩和すなわち劣化が起こるからである.

IV 結 言

SmCo₅ 焼結磁石の保磁力の劣化の原因を解明するために, 相分析ならびに保磁力の熱処理依存性を測定し次の結果を得た.

- (1) Sm-Co 二元状態図には SmCo₅ 相の共析変態は存在しない.
- (2) 液相焼結磁石では Sm₂Co₇ 相とコバルトに富む

SmCo₅ 相が非平衡状態で共存し、低温焼鈍中にその SmCo₅ 相から Sm₂Co₁₇ 相が析出する。

(3) 保磁力の熱処理による変化は緩和過程としてよく記述できる。その緩和時間から求められる活性化エネルギーは約 230 kJ/mol である。

最後に、実験用試料を提供していただいた住友特殊金属株式会社の日口章氏ならびに石垣尚幸氏に感謝します。

文 献

- 1) F. F. Westendorp: Solid State Commun., **8** (1970), 139.
- 2) F. J. A. Den Broeder and K. H. J. Buschow: J. Less-Common Metals, **29** (1972), 65.
- 3) F. J. A. Den Broeder and K. H. J. Buschow: J. Less-Common Metals, **70** (1979), 289.
- 4) K. N. Ivanova, V. V. Pristavko, G. P. Samarcheva, G. E. Sheikovnikova and A. V. Andreeva: Izv. Akad. Nauk. SSSR., **6** (1977), 1339.
- 5) T. Nishio, Y. Iwama and U. Mizutani: Proc. 4th Intl. Workshop on REPM, (1979), 271.
- 6) 西尾, 岩間: 固体物理, **15** (1980), 165.
- 7) K. H. J. Buschow and Van der Goot: J. Less-Common Metals, **14** (1968), 233.
- 8) 真島, 石垣, 森本, 三谷: 粉体および粉末冶金, **28** (1981), 20.
- 9) K. L. Williams and R. W. Bartlett: J. Less-Common Metals, **37** (1974), 174.
- 10) Y. Khan: Phys. Stat. Sol. (a), **21** (1974), 69.
- 11) Y. Khan: Phys. Stat. Sol. (a), **23** (1974), 425.

新 入 正 会 員

(昭和60年1月7日現在)

氏 名	卒業学校	卒業 年次	会員 番号	専 門	勤 務 先	現 住 所
船 越 淳	京 都 大	54	53051	金属材料	661 尼崎市浜1-1-1 久保田鉄工㈱ 06(489)7565	567 茨木市南春日丘1-17-20- 201 0726(27)7581
金 子 泰成	九州工大	52	11102	金属化学 無機工業 化学	大光炉材㈱ セラミック研究セン ター 093(871)1631	805 北九州市八幡東区大蔵2丁 目3番5号 093(652)5454
西 野 敦	金 沢 大	36	42026	電気化学 触 媒	570 守口市八雲中町3丁目15番地 松下電器産業㈱ 中央研究所 06(909)1121	572 寝屋川市南水菱町19番9号 0720(22)6728
土 田 繁雄	早稲田大	45	33023	金属製錬	366 埼玉県深谷市上野谷1351 スカイアルミニウム㈱ 深谷工場研究部 0485(72)1311	366 埼玉県深谷市上野台152 0485(73)0417
中 山 直登	東京工大	53	41113	物理化学	100 千代田区丸ノ内3-2-3 富士ビル427号 アルコア・ジャ パン㈱ 03(287)1701	270 千葉県松戸市栗ヶ沢780-25 0473(85)8925
吉 岡 文孝	鈴鹿工専	47	75047	金属工学	227 横浜市緑区鴨志田町1000 三菱化成工業㈱ 総合研究所 無機研究所 045(962)1211	227 横浜市緑区つつじヶ丘3-3 三苑化成 青葉台第2アパート 228 045(983)9718
松 添 信行	東京工大	43	61082	金属工学	227 横浜市緑区鴨志田町1000 三菱化成工業㈱ 炭素無機研究所 045(962)1211	214 川崎市多摩区南生田4-12-7 044(977)7506
永 井 弘	慶 応 大	52	41114	報道関係	101 千代田区神田小川町1-1 日経マグロウヒル社 03(233)8067	330 大宮市高鼻町1-378 0486(43)1208
丹 信 全	中 央 大	40	31140	情報管理	416 富士市鮫島2-1 旭化成工業㈱ 0545(63)7856	411 静岡県三島市大場1086-285 0559(73)0178
松 井 五郎	東 京 大	18	61083		733 広島市西区構川新町7-1 戸田工業㈱ 082(231)2181	730 広島市中区小町6-17-204 082(245)1134