研 究

Pr 置換型 $\text{Sm}_2(\text{TM})_{17}$ 系 ボンド 磁石

セイコーエプソン (株) 研究開発部 秋岡宏治、井熊健、下田達也

Koji Akioka, Ken Ikuma and Tatsuya Shimoda:

Partial Substitution of Sm with Praseodymium in $\text{R}_2(\text{TM})_{17}$ Resin Bonded Magnets

This paper describes the magnetic properties of resin-bonded magnets having the composition $\text{R}(\text{Co}_{0.672}\text{Cu}_{0.08}\text{Fe}_{0.22}\text{Zr}_{0.028})_{0.35}$. This composition is able to possess a high intrinsic coercivity (iHc) only when Sm is adopted as the rare earth element. We studied the effects of partial substitution of Sm with Pr in $\text{Sm}(\text{TM})_{0.35}$. The obtained results were as follows:

1) Saturation magnetization increased and the optimum solid solution heat treatment temperature decreased as the Pr content was increased.

2) Magnetic properties such as $(\text{BH})_{\text{max}}=14.5\text{MGoe}$, $\text{Br}=8.1\text{kG}$, $\text{iHc}=10.6\text{kOe}$ were achieved in $\text{Sm}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}(\text{TM})_{0.35}$ resin bonded magnet. The achieved values are comparable to those of $\text{Sm}(\text{TM})_{0.35}$ magnets.

(Received August 25, 1988)

1. 緒言

希土類コバルト磁石の市場は、近年 急激に拡大し続けている。しかしこの磁石の大部分は、Sm-Co合金を基にしていることから、Smの資源問題が表面化しはじめている。この問題の解決方法の一つとして、Smの一部を他の希土類元素で置換する方法が考えられる。1-5系では、この種の研究は広範囲に行なわれており、一部 量産化もされている。ところが2-17系では、基本組成の保磁力の低いことと飽和磁化が $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ に比べて小さなCe が置換元素として用いられてきたので、得られた磁気特性は一般に大幅に低下していた⁽¹⁾。我々は既に高保磁力組成⁽²⁾を基本組成として採用し、NdとCeによる複合置換により、2-17系磁石においても磁気特性を低下させずにSmの50%の置換が可能であることを報告した⁽³⁻⁵⁾。今回置換元素として採用したPrは $\text{Pr}_2\text{Co}_{17}$ の飽和磁化が $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ より高く⁽⁶⁾、 $\text{Nd}_2\text{Co}_{17}$ より異方性定数 K_1 の値が大きいので⁽⁷⁾ Ndよりも有望な元素と考えられる。

2. 実験方法

本研究で使用了基本組成は次の通りである。

Fig. 1 Production steps of resin-bonded $\text{R}_2(\text{TM})_{17}$ type magnets

Table 1 The relation between R(Pr or Nd) contents and optimum S.S.T. temperature in $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x(\text{Co}_{0.672}\text{Cu}_{0.08}\text{Fe}_{0.22}\text{Zr}_{0.028})_{0.35}$ system.

X value	S.S.T. Temperature(°C)	
	Pr	Nd
0	1180	1180
0.2	1160	1160
0.4	1150	1160
0.5	1140	1150
0.6	1140	1150
0.8	1130	1140
1.0	1110	1140

この組成の特徴は、高Zr量、高Z値（Smに対する遷移金属の原子比）にあり、熱処理によっては30kOe以上の保磁力を得ることができる⁽⁸⁾。従って、他希土類元素でのSm置換による保磁力の低下を、熱処理条件の最適化によって補うことが可能となる。

2-17系ボンド磁石の製造工程をFig. 1に示す。使用した原料の純度は、Coのみが99.5%で、他元素は全て99.9%品を使用した。これらの原料を所望組成に成るように誘導炉で溶解・ castingし、得られたインゴットはAr雰囲気中で溶体化処理(SST)・時効処理を施した。次に、粉碎機によって、平均粒径 約20 μm に粉碎し、バインダーとしてエポキシ樹脂 約2wt%を混練後、約15kOeの配向磁場中で圧縮成形しキュア処理を経て、約25kOeの測定磁場で磁気測定を行なった。

熱サイクル試験及び長時間熱安定性試験は、自作の測定装置を用いた⁽⁹⁾。

3. 実験結果

3-1 Prによる置換

Table 1にSmをPrで置換したときの最適溶体化処理温度の変化をNdでの結果とともに示す。本研究で採用した組成の磁石は磁気特性が溶体化処理条件に大きく依存するので⁽²⁾、各置換量での処理温度の最適化が重要となる。Pr置換ではNdの場合以上に処理温度の低下が著しいことがわかる。溶体化処理の目的は、合金を均質化し、溶質を過飽和状態にすることにある。最適溶体化温度とは状態図中で最もよく過飽和固溶体が得られる温度と推定され、その温度は合金の包晶温度より下にあるので、包晶温度に伴って上下すると考えられる。 $\text{Sm}_2(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_{17}$ 、 $\text{Nd}_2(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_{17}$ 、 $\text{Pr}_2(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_{17}$ の包晶温度は、それぞれ1296°C、1264°C、1245°Cであり、Nd、PrのほうがSmに比べ、それぞれ32°C、51°C低く、最適溶体化温度の変化と対応している。このことから、SmをPr、Ndで置換する場合、SmとPr、NdはCo以外のCu、Fe、Zrの元素に対しても等価に作用していると考えられる。

次にTable 1の各温度で溶体化処理を5時間、時効処理を800°Cで24時間行なった時のPr置換量と*iHc*、 $4\pi\text{Is}$ の関係をFig. 2, 3に示す。Pr量が増すに連れて保磁力は単調に減少する。しかしPr量が50at%で約8kOe、60

Fig. 2 Intrinsic coercive force of $\text{Sm}_{1-x}\text{Pr}_x(\text{Co}_{0.872}\text{Cu}_{0.08}\text{Fe}_{0.22}\text{Zr}_{0.028})_{8.35}$ as a function of Pr contents

Fig. 3 Saturation Magnetization of $\text{Sm}_{1-x}\text{Pr}_x(\text{Co}_{0.872}\text{Cu}_{0.08}\text{Fe}_{0.22}\text{Zr}_{0.028})_{8.35}$ as a function of Pr contents

Fig. 4 SST time dependence of *iHc*

at%でも5kOe以上の保磁力を維持しており、実用化の可能性が高いことがわかった。また $4\pi I_s$ はPr量の増加に伴いほぼ直線的に増加し、その勾配から求められる増加率は1.14である。一方、 Pr_2Co_{17} と Sm_2Co_{17} の飽和磁化の値はそれぞれ13.8kGと12kGで⁽⁶⁾、その比は1.16となり上記の増加率に近い。よって本系合金においてSmをPrで置換する際に含まれる2-17相の遷移金属サイトに対するCo以外のCu, Fe, Zrの各元素の分配状況はあまり変わらないことが示唆される。以上のことからPrがSmの置換元素として既に報告したNd⁽³⁻⁵⁾と同様な可能性を有することがわかった。

3-2 熱処理条件

次に適切な熱処理条件をNd置換の場合と比較した。

Fig. 4に $Sm(TM)_{8.35}$ 、 $Sm_{.5}Pr_{.5}(TM)_{8.35}$ および $Sm_{.5}Nd_{.5}(TM)_{8.35}$ の溶体化処理時間による保磁力の変化を示す。ここで溶体化処理温度はTable 1に示した最適温度で時効処理は800°Cで8時間施した。 $Sm(TM)_{8.35}$ に比べPr, Ndで50at%置換すると保磁力を得るのに長時間の処理が必要なことがわかる。

Fig. 5に時効温度と保磁力の関係を示す。このとき溶体化処理は、それぞれ最適温度で5時間、また時効時間は24時間に設定した。Fig. 4の結果と同様、置換により保磁力の絶対値は減少している。しかし最適時効温度は、いずれの場合も800°Cであり、置換の有無にかかわらず変化していない。

Fig. 6に時効時間と保磁力の関係を示す。溶体化処理は、最適温度で5時間、また時効温度は800°Cでおこなった。いずれの場合も時効時間 約50時間で、得られる保磁力は飽和する。

Fig. 4, 5, 6からPr置換はNdの場合とほぼ同様な熱処理挙動を示すものの、得られる保磁力はNd置換よりも大きく、置換元素としてより有効であることがわかる。

3-3 減磁曲線

Fig. 7に本研究で得られたPr置換とNd置換の磁石の代表的な減磁曲線を示す。溶体化処理条件および時効処理条件はそれぞれ1140°C, 12時間、800°C, 24時間、1160°C, 12時間、800°C, 24時間であった。基本組成の減磁曲線はPr置換のそれとほぼ同様だった。得られた

Fig. 5 Aging temperature dependence of iH_c

Fig. 6 Aging time dependence of iH_c at 800 °C

Fig. 7 Demagnetization curves of $R_2(TM)_{17}$ resin-bonded magnets

磁気特性はPr置換磁石が $(BH)_{\text{max}}=14.5\text{MG0e}$, $B_r=8.0\text{k0e}$, $iH_c=10.6\text{k0e}$ 、またNd置換磁石が $(BH)_{\text{max}}=13.3\text{MG0e}$, $B_r=8.2\text{k0e}$, $iH_c=6.6\text{k0e}$ だった。Pr置換は、Nd置換に比べて保磁力が得やすいので、結果的に高い最大磁気エネルギー積が得られる。

3-4 熱安定性試験

Fig. 8に熱サイクル試験の結果を示す。用いたサンプルの形状は $L/D=0.7$ で iH_c は基本組成磁石とPr置換磁石が約 11k0e 、Nd置換磁石は約 7k0e である。 30k0e の磁場で着磁後、自作の測定装置⁽⁹⁾を用い、 $30\sim 160^\circ\text{C}$ の温度範囲を 10°C ごとに自動的に磁束を測定した。昇温速度と降温速度は各々 約 $1^\circ\text{C}/\text{min}$, $1.5^\circ\text{C}/\text{min}$ である。得られた結果をFig. 9に示す。Pr置換磁石は基本組成磁石とほぼ同じ挙動を示したが、Nd置換の場合には大きな不可逆減磁が見られた。これは、Nd置換の磁石のみが約 7k0e と保磁力が小さいことによって起る。

Table 2に不可逆減磁の値と併せて、 $160^\circ\text{C}\sim 30^\circ\text{C}$ の降温時の直線から求めた可逆減磁率を示した。計算式は以下の通り。

$$Cf(160\rightarrow 30^\circ\text{C}) = \frac{\Phi(30^\circ\text{C}) - \Phi(160^\circ\text{C})}{\Phi(30^\circ\text{C}) \times (160 - 30)} \times 100 (\% / ^\circ\text{C})$$

Table 2からPr置換磁石の場合、不可逆減磁、可逆温度係数とも基本組成磁石に比べて、若干劣るものの実用上ほぼ問題のないことがわかる。

Fig. 9に長時間熱安定性試験の結果を示す。サンプル形状、測定装置は熱サイクル試験のものと同様である。着磁したサンプルを恒温槽で 110°C に所定時間保った後、室温に戻して磁束を測定した。長時間安定性は、 H_k (磁化が B_r の90%となる時の磁場) の値に依存することが知られている⁽¹⁰⁾。そこで各組成の磁石の H_k の値を示すと $\text{Sm}(\text{TM})_{0.35}$ が 5.6k0e 、 $\text{Sm}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}(\text{TM})_{0.35}$ が 3.5k0e 、 $\text{Sm}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}(\text{TM})_{0.35}$ が 3.1k0e となる。よって熱安定性の結果は H_k に依存するとして説明できる。

Fig. 8 Results of the heat cycling test

Table 2 Irreversible loss and temperature coefficient of reversible loss of open circuit flux observed by using cylindrical shaped magnets of $L/D=0.7$

SAMPLE COMPOSITION	IRRE. LOSS ($30\sim 160\sim 30^\circ\text{C}$)	RE. LOSS ($160\sim 30^\circ\text{C}$)
$\text{Sm}(\text{TM})_{0.35}$	-4.49%	0.039%/°C
$\text{Sm}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}(\text{TM})_{0.35}$	-5.25%	0.047%/°C
$\text{Sm}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}(\text{TM})_{0.35}$	-10.52%	0.045%/°C

Fig. 9 Long term stability at 110°C

4. 結論

$\text{Sm}(\text{Co}_{0.672}\text{Cu}_{0.08}\text{Fe}_{0.22}\text{Zr}_{0.028})_{0.35}$ を基本組成として採用し、Smの一部をPrおよびNdで置換したボンド磁石を作成し、以下の結果を得た。

- (1) SmをPrで50at%置換しても、基本組成と同程度の磁気特性 $(BH)_{\text{max}}=14.5\text{MG}\cdot\text{Oe}$, $iH_c=10.6\text{kOe}$ が得られた。
- (2) Pr置換型2-17系ボンド磁石は、Smのみのものと同程度の熱安定性を示す。

5. 参考文献

- 1) T. Chino, M. Honshima, K. Ohashi and Y. Tawara: Proc. 4th Intl. Workshop on RE-Co Magnets, 387 (1979)
- 2) T. Shimoda, K. Kasai and K. Teraishi: Proc. 4th Intl. Workshop on RE-Co Magnets, 335 (1979)
- 3) 桜井、秋岡、下田、日本応用磁気学会誌、11, 243 (1987)
- 4) K. Akioka, M. Sakurai and T. Shimoda: IEEE Trans Magn., MAG-23, 2714 (1987)
- 5) 石橋、秋岡、下田、電気学会研究会資料、MAG-87-122
- 6) K. Strnat: IEEE Trans Magn., MAG-8, 515 (1972)
- 7) A. Ray and K. Strnat, Technical Report, AFML-TR-71-210, Wright-patterson AFB (1971)
- 8) Sun Tian-duo, IEEE Trans Magn., MAG-18 433 (1982)
- 9) 下田、小此木、電気学会研究会資料、MAG-84-48
- 10) 俵、森、電子材料、4, 124 (1977)