Pr-Co 系超急冷薄帯合金の磁気特性

Magnetic Properties of Rapidly Quenched Pr-Co Alloys

八木正昭・森本耕一郎*・八幡誠朗*

宮城高専，宮城県名取市愛島塩手字野田山 48 (☎981-12)

*三菱金属中央研究所，大宮市北袋町 1-297 (☎330)

M. Yagi, K. Morimoto* and S. Yahata*

Miyagi National College of Technology

48, Nodayama Medeshima-Shiote, Natori, 981-12

*Mitsubishi Metal Res. Inst.,

297, Kitafukuromachi 1-chome, Ohmiya, 330

Pr-Co binary ribbons with 11.1~17.3 at% Pr were produced by rapid quenching techniques. The samples were melted and quenched in Ar gas atmosphere to avoid oxidation. A maximum coercivity of about 10 kOe was obtained for 17.3 at% Pr-Co ribbons (approximately the stoichiometric content of PrCo_5), which was twice the value of sintered PrCo_5 magnets. Oxygen content of these ribbons was 300~500 ppm (by weight), less than about 1/10 the content of sintered magnets. These 17.3 at% Pr-Co ribbons were magnetically and chemically stable under atmospheric conditions for a 30 month period.

1. ま え が き

PrCo_5 は， SmCo_5 に比べ，飽和磁化が20%程度高く，理論的な最大磁石エネルギー積 $(BH)_{\text{max}}$ も大きい。さらに，異方性磁界やキュリー温度などの磁気的物性値も高性能磁石としての十分な条件を備えている¹⁾ ので，粉末冶金法を用いた磁石化の試みが行われてきた^{2),3)}。しかしながら，従来の PrCo_5 焼結磁石の磁石特性は理論値に比べまだかなり低く，特に，保磁力 iH_c は 4~5 kOe の低い値にとどまっている^{2),3)}。

PrCo_5 焼結磁石の保磁力が低い原因として，Wallace らの従来の報告によると，次のような問題が指摘されている³⁾。すなわち，Pr-Co 系が特段に酸化されやすく，通常の粉末冶金的手法では含有酸素量が著しく高いこと，さらに PrCo_5 特有の問題として，酸化による組成ずれのために生成する $\text{Pr}_2\text{Co}_{17}$ 相が，Sm-Co 系の 2-17 相の場合とは異なり，硬質磁性を有さないことがあげられている。また，磁気特性の安定性に問題があることも指摘されている。

そこで，本研究では，これら PrCo_5 磁石特有の問題を解決する手がかりを得るために Pr-Co 系超急冷薄帯について検討を行った。すなわち，筆者らが Sm-Co 系薄帯に関して先に報告したように⁴⁾，超急冷法を用いると結晶粒の微細化効果によって高い保磁力が得られ，さらに酸化されにくく安定であることが明らかになっているので，これら特長利点を Pr-Co 系に応用すれば，上述

の問題の解決に寄与できると考え，Pr-Co 系超急冷薄帯を作製し磁気特性を調べた。その結果， PrCo_5 単相の 17.3 at% Pr-Co 薄帯で，従来の PrCo_5 焼結磁石に比べ，2 倍程度の高保磁力が得られ，しかも 1/10 以下の低酸素含有量で磁気的・化学的に長期間安定な特性がえられることを見出した。

2. 試料作製・実験方法

17.3 at%，14.1 at% および 11.1 at% Pr の Pr-Co 薄帯をガス雰囲気制御可能な片ロール超急冷薄帯作製装置を用いて作製した。これらの Pr 濃度は，それぞれ， PrCo_5 ， PrCo_5 と $\text{Pr}_2\text{Co}_{17}$ の中間および $\text{Pr}_2\text{Co}_{17}$ の組成にほぼ相当するものである。主な作製条件は次のとおりである。

雰囲気：Ar 160 Torr (予備排気 $3\sim5\times10^{-5}$ Torr)

ロール：銅 (直径 240 mm)，周速 18.8~52.8 m/sec

ノズル：透明石英管 (先端孔径 0.4~0.6 mm)

射出圧：0.2 kg/cm²

母合金：アーク溶解による母材より切出し

作製した薄帯は，厚さ 20~60 μm ，幅 1~2 mm で，結晶質である。表面は銀白色の金属光沢を呈しており，大気中に長期間放置しても変化は認められなかった。

磁気特性は，長さ 10 mm に切り取った薄帯の長手方向について，室温で振動試料形磁力計を用いて最大測定磁界 15 kOe で測定した。結晶構造の解析には X 線ディフラクトメータ (線源 $\text{CoK}\alpha$) を用い，断面組織の観察

には走査型電子顕微鏡を用いた。また、含有酸素量の分析には、インパルス融解熱伝導法に基づく Leco 社製酸素分析装置を使用している。

3. 磁気特性

ロール周速 18.8 m/sec で作製した Pr-Co 薄帯の急冷状態のままの室温における磁化の値 σ_{15} と保磁力 iH_c を Fig. 1 に示した。 σ_{15} は測定磁界 15 kOe における磁化の値である。破線は先に報告した Sm-Co 系薄帯の結果⁴⁾で、Pr-Co と同一条件で作製したものである。

Pr-Co は、Sm-Co と同様、R (希土類元素) 量の減少に従って、 σ_{15} は増加し iH_c は減少する傾向を示すが、Pr-Co の場合は、Sm-Co に比べ、 σ_{15} は約 30% 高く、 iH_c は $1/2$ 以下の値である。本研究でロール周速の最も低い 18.8 m/sec 場合の保磁力 iH_c の値は、 PrCo_5 組成にはほぼ相当する 17.3 at% Pr-Co 薄帯で 5 kOe、14.1 at% Pr-Co 薄帯で 1 kOe である。これに対して $\text{Pr}_2\text{Co}_{17}$ (2-17 相) にはほぼ相当する 11.1 at% Pr-Co 薄帯では、Sm-Co 系の 2-17 単相薄帯が 1~2 kOe の値を示すのに対して、数 Oe 以下の極めて小さい値で硬質磁性を示さない点が大きな特徴である。この結果は、 PrCo_5 型焼結磁石で c 面に磁化容易面をもつ⁵⁾ 2-17 相が生成すると iH_c が著しく低下する従来の報告³⁾ と対応している。

つぎに、ロール周速を増加させた場合の保磁力 iH_c の変化を Fig. 2 に示した。

Fig. 1 Magnetization at $H=15$ kOe σ_{15} and coercivity iH_c as a function of Pr content for Pr-Co ribbons.

Fig. 2 Roll velocity dependence of iH_c for 11.1, 14.1 and 17.3 at% Pr-Co ribbons.

まず、11.1 at% Pr の場合は、ロール周速依存性はほとんどなく、 iH_c は極めて小さい値にとどまっており、ロール周速 37.7 m/sec でも 0.18 kOe である。また 14.1 at% Pr の場合もロール周速依存性は小さく iH_c は 1 kOe 前後の低い値である。これに対して、17.3 at% Pr-Co 薄帯の場合は大きなロール周速依存性を示し、 iH_c は高い最大値を有している。すなわち、18.8 m/sec よりロール周速を増加させると iH_c は増大し、37.7 m/sec では平均値で約 10 kOe の高い値に達している。この値は粉末冶金的手法で作製されている従来の PrCo_5 型焼結磁石の保磁力^{2),3)} の 2 倍の値で、本研究で得られた最も大きな特徴である。周速をさらに増加させると iH_c は再び低下し、52.8 m/sec では約 6 kOe の値になる。

4. 構造

17.3 at% Pr-Co 超急冷薄帯で従来の PrCo_5 焼結磁石の約 2 倍の高保磁力が得られたので、以下、この組成の薄帯について X 線回折および金属組織の観察を行ない、構造を検討した。Fig. 3 および Fig. 4 に、それぞれロール面およびフリー面の X 線回折図形を示した。

X 線回折の結果得られたこれら回折線はいずれも 1-5 相に対応しているもので、Pr-Co 系の他の化合物相は認められず、これら薄帯は PrCo_5 単相と同定することができる。格子定数はロール周速によって変化せず $a=5.024$ Å, $c=3.989$ Å で、バルク試料の PrCo_5 の値 $a=5.024$ Å, $c=3.988$ Å⁶⁾ とはほぼ一致している。

このように、17.3 at Pr-Co 超急冷薄帯の場合には、 PrCo_5 型焼結磁石で報告されているような、酸化による組成ずれに起因した 2-17 相などの生成が認められない点が大きな特徴で、この結果が前節で示した高保磁力に

Fig. 3 X-ray diffraction patterns on roll surface of 17.3 at% Pr-Co ribbons.

寄与しているものと考えられる。

また、これら回折図形に見られるように、ロール周速の増加にしたがって回折強度は小さくなり、ピークが緩やかになる傾向がある。この傾向は Sm-Co 薄帯の場合と同様であり、後述する結晶粒の微細化と密接に関係しているものと考えられる。

次に、ロール面とフリー面を比較すると、Fig. 3 のロール面については、回折線の強度比から、ロール周速に関係なく特定の配向はほとんどないと考えられる。これに対して、Fig. 4 のフリー面では、周速 18.8 m/sec で (002) の回折強度がやや高く、 c 軸がフリー面に垂直に一部配向しているものと考えられる。この特徴は周速が増加すると認められなくなり、 iH_c が最大となる 37.7 m/sec ではロール面と同様ほとんど無配向となる。

最後に、Fig. 5 に示した断面組織について述べる。周速 18.8 m/sec の場合、ロール面近傍で $1\sim 2\ \mu\text{m}$ の等軸粒が観察され、中央部からフリー面に向かっては数 μm の柱状粒が成長している。この柱状組織と X 線回折結果を対応させると、 c 軸がフリー面に垂直に成長しているものと考えられる。周速が 30.2 m/sec に増加すると、これら柱状粒は認められず、試料全体に結晶粒の微細化が進行している。さらに周速が増加した iH_c が最も高い 37.7 m/sec では、結晶粒の微細化がいっそう進み、全体にはほぼ均一なサブミクロン程度の微細結晶組織を呈している。

以上述べた金属組織と iH_c のロール周速依存性の関係

Fig. 4 X-ray diffraction patterns on free surface of 17.3 at% Pr-Co ribbons.

Fig. 5 Microstructures of 17.3 at% Pr-Co ribbons.

Table 1. Magnetic properties and oxygen content (by weight) of 17.3 at% Pr-Co ribbons.

Sample No.	σ_{15} (emu/g)		σ_r (emu/g)		iH _c (kOe)		oxygen cont. (ppm)
Date of Meas.	Dec. '82	Jun. '85	Dec. '82	Jun. '85	Dec. '82	Jun. '85	Jun. '85
1	64.7	68.6	50.2	51.4	3.4	4.5	290
2	60.2	60.5	50.0	49.6	10.0	10.5	460
3	54.3	55.8	44.0	46.3	11.0	11.7	430

Roll velocity : Sample No.1 ; 18.8(m/s), No.2 ; 30.2(m/s), No.3 ; 37.7(m/s)

は、先に報告した Sm-Co 薄帯⁴⁾と同様の傾向を示しており、本研究の 17.3 at% Pr-Co 薄帯の iH_c の増大にも結晶粒の微細化が寄与しているものと考えられる。

5. 安定性

従来の PrCo_5 焼結磁石の磁気特性の安定性には問題があり、製造方法によっては常温大気中時効で特性が著しく劣化することも報告されている^{3),7)}。

そこで、本研究でも、高保磁力が得られた PrCo_5 単相の Pr-Co 薄帯について、長期間時効による磁気特性の変化を調べた。Table 1 には、同一ロットの薄帯の作製直後および 30 か月後の磁気特性およびこれら薄帯の含有酸素量を示した。表のように、作製直後と 30 か月後の σ_{15} , σ_r および iH_c の値には若干のばらつきがあるが、磁気特性の劣化は認められず、本研究の 17.3 at% Pr-Co 薄帯は、常温大気中において長期間安定であることが明らかになった。さらに、これら薄帯の含有酸素量は、およそ 300~500 ppm で、従来の PrCo_5 焼結磁石の 3000~8000 ppm の $1/10$ 以下の極めて低い値であり、これらの値は大気中に長期間放置しても殆ど変化しなかった。

6. むすび

本研究で明らかになった主な点は次のとおりである。

(1) Ar ガス雰囲気中で作製した PrCo_5 単相の 17.3 at% Pr-Co 薄帯は、 PrCo_5 焼結磁石の約 2 倍の 10 kOe の

高い保磁力を有していることを見いだした。

(2) 17.3 at% Pr-Co 薄帯の結晶粒組織はロール周速に大きく依存し、低周速では c 軸が薄帯表面に垂直に配向した柱状粒を示し、周速が増加し iH_c が最大となる周速では、ほぼ均一な等軸微細組織を呈する。

(3) 17.3 at% Pr-Co 薄帯の含有酸素量は従来の焼結磁石の $1/10$ 以下で、これら薄帯は常温大気中において磁氣的、化学的に長期間安定である。

本研究の一部は、文部省・科研費補助金・試験研究(2)によって行ったものである。また、文部省「民間等の共同研究」制度も活用した。関係各位に謝意を表する。

文 献

- 1) K. J. Strnat: *Cobalt*, **36**, 133 (1967).
- 2) J. Tsui and K. J. Strnat: *Appl. Phys. Letters*, **18**, 107 (1971).
- 3) W. E. Wallace *et al.*: *IEEE Trans. Mag.*, **MAG-20**, 1599 (1984).
- 4) 八木・森本・望月: 日本応用磁気学会誌, **7**, (2), 167 (1983).
- 5) A. E. Ray and K. J. Strnat: *IEEE Trans. Mag.*, **MAG-8**, 516 (1972).
- 6) R. Lemaire: *Cobalt*, **32**, 132 (1966).
- 7) R. E. Johnson and C. J. Fellows: *Cobalt*, **1**, 21 (1974).

1986 年 1 月 6 日受理, 1986 年 2 月 27 日採録