液体急冷 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{17}\text{Sm}_2$ 合金の磁気特性

Magnetic Properties of Rapidly Quenched $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{17}\text{Sm}_2$ Alloys

宮崎照宣・高橋幹雄・高橋 研

東北大学工学部, 仙台市青葉区荒巻字青葉 (〒980)

T. Miyazaki, M. Takahashi and M. Takahashi

Faculty of Engineering, Tohoku University, Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980

The formation of metastable TbCu_7 -type disordered compounds and their magnetic properties for rapidly quenched $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{17}\text{Sm}_2$ ($0 \leq x \leq 1.0$) alloys were investigated by X-ray diffraction and thermomagnetization analysis. The disordered compound is formed with single phase in the range $0.5 \leq x \leq 1.0$ at the disk velocity of 42 m/s. The disordered phase is magnetically harder than the ordered phase of $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ structure.

1. 緒 言

近年, 高性能磁石材料を開発しようとの観点から, 新しい化合物を平衡状態で作製しようとする努力が払われている^{1)~7)}. よく知られているように, Co_5Sm , Co_7Sm_2 化合物は平衡状態で存在し⁸⁾, しかも前者は代表的な希土類化合物磁石である. ところが, 平衡状態では, Fe_5Sm , Fe_7Sm_2 などの化合物は存在しない. また Schneider らの報告⁹⁾によると, $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, SmCo_5 , および SmCo_2 の三つの化合物については Co を Fe で置換することは可能であるが, SmCo_5 , Sm_2Co_7 , Sm_9Co_4 , Sm_3Co 化合物については不可能である. しかしながら, 液体急冷法によると $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_5\text{Sm}$ ($0.6 \leq x \leq 1.0$), $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_7\text{Sm}_2$ ($0.7 \leq x \leq 1.0$) の化合物を生成することができる^{1), 2)}.

一方斉藤らは, $(\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x)_{17}\text{Sm}_2$ ($0 \leq x \leq 0.26$) 合金を急冷すると急冷速度の増加に伴って $17/2$ 型の規則構造から TbCu_7 型の不規則構造に変化することを報告している⁴⁾. しかもこの不規則構造の合金は規則構造のものに比べて磁氣的に硬くなる.

ところで Sm-Co-Cu-Fe 系磁石合金において均一化処理により TbCu_7 型構造を単相状態で得ると時効後の保磁力に強く影響する¹⁰⁾. さらに, 盛田らの最近の Sm-Co-Cu-Fe-Zr5 元系状態図の研究¹¹⁾によると, 1.4~3 at%Zr の添加は高温での TbCu_7 相の生成領域を広げ, 時効後の磁石特性に大きく影響する. 上記の Fe-Co-Sm 系の研究からこの合金を急冷することにより, 室温状態

において, 多くの非平衡相の生成が期待され, しかもその磁気特性に興味がもたれる.

本論文では $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{17}\text{Sm}_2$ ($0 \leq x \leq 1.0$) 化合物相当の合金を液体急冷法により作製し, 生成される相と磁気特性について調べた結果を先にその一部報告した $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_5\text{Sm}$, $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_7\text{Sm}_2$ ($0 \leq x \leq 1.0$) の結果と併せて記述する.

2. 試料ならびに実験方法

純度 99.9% Fe, Co, Sm を用いて所定の組成になるように秤量した後, アーク炉にてアルゴン雰囲気中で溶解した. この場合, $(\text{Fe-Co})_5\text{Sm}$ および $(\text{Fe-Co})_7\text{Sm}_2$ 系合金のリボンについての組成のズレ¹²⁾を考慮して, リボンの組成が $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{17}\text{Sm}_2$ になるようにあらかじめ母合金の組成を調整した. 組成を均一化するために, 一度溶解したインゴットを砕き, 再び溶解することを4回繰り返した. 作製したインゴット約 1 g を石英ノズルに入れて再びアルゴン雰囲気中で溶解し, 直径 160 mm の銅製のディスクに噴射し, 溶湯から急冷した. 銅ディスクの表面速度 V_R を 4.2~42 m/s の範囲で変化させることにより, 急冷の速度を変えた. その場合, 他の急冷条件を一定に保った. すなわちノズルの径, 噴射圧, 噴射時のアルゴン雰囲気圧力をそれぞれ 0.5 mm, 1 kg/cm² および大気圧とした. このようにして得られた試料の形状は長さが 1~12 cm, 幅が 1~2 mm, 厚さが 12~70 μm のリボン状であり, 厚さは V_R が速くなるに従って, 薄くなった.

試料の構造解析には X 線ディフракトメーターを用い $\text{Cu-K}\alpha$ 線をディスクに接したリボン表面に照射した. また振動試料型磁力計により 16 kOe の磁界を印加して磁化測定を行った.

3. 実験結果ならびに考察

3.1 構造解析

Fig. 1 に $x=0.1$ 合金についての X 線回折図形を示

Fig. 1 X-ray diffraction patterns for rapidly quenched $(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{17}\text{Sm}_2$ ribbons prepared at various disk velocities.

す。ディスクの周速度 V_R が 4.2~21.1 m/s の範囲では $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型の規則構造と $\alpha\text{-Fe}$ に対応する回折図形を示す。これに対して 29.3~42 m/s では TbCu_7 型の不規則構造に相当する回折図形になる。規則構造であるか不規則構造であるかの判定は $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型の規則格子を示す面指数 (211), (024), (321) の有無によった。

これらの X 線回折図形をもとに、Co の濃度 x とディスクの周速度 V_R に対して生成される構造をまとめた結果を Fig. 2 に示す。図に見るように $x \geq 0.5$ の Co 濃度が多い組成でしかも冷却速度の速い範囲で TbCu_7 型の不規則構造が生成されることがわかる。図のカッコ内の数値については次節で説明する。

Fig. 3(a), (b) には、 V_R がそれぞれ 8.4 および 42 m/s で作製した場合の構造を $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_5\text{Sm}$ および $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{17}\text{Sm}_2$ 合金の結果^{1), 2)}と併せて示す。図に見るように冷却速度が速くなると、アモルファス、 $(\text{Fe}-\text{Co})_5\text{Sm}$ および TbCu_7 型不規則構造などの非平衡相が広い組成範囲でしかも単相で得られることがわかる。

3.2 磁気特性

Fig. 4(a), (b) にはそれぞれの組成について保磁力 H_C の V_R 依存性を示す。図には前節の X 線回折の結果をもとに、生成された構造をおおまかに示してある。図に見るように V_R が 4.2 m/s では、いずれの組成の合金も H_C が、0.1 から 0.4 kOe と小さい。しかし 25 m/s 以上で TbCu_7 型不規則構造となる範囲では H_C は 0.8~2.5 kOe と大きく $(BH)_{\max}$ が 4~5 MGOe となる。先の Fig. 2 のカッコ内の数値は保磁力の値を示すが、 TbCu_7 型不

Fig. 2 Summarized results of phases as functions of Co content and disk velocity for $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{17}\text{Sm}_2$ alloy systems. The value in the bracket shows the value of coercivity (kOe).

Fig. 3 Structure formed by rapid quenching of Fe-Co-Sm ternary alloys at $V_R=8.4$ m/s (a) and 42 m/s (b). ○: Amorphous, ⊖: 3/1, ⊕: $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ type, △: 7/2, ▲: 5/1, ●: TbCu_7 type, □: $\alpha\text{-Fe}$.

規則構造の状態では H_C が最も大きくなっていることがわかる。このように $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{17}\text{Sm}_2$ 合金系においても TbCu_7 型の不規則状態の方が $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型の規則状態と比べて保磁力は大きい。同じ不規則状態でも $(\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x)_{17}\text{Sm}_2$ の保磁力と比較すると小さい。これは規則状態から不規則状態への構造変化に伴う結晶場の変化が両者で異なるためと考えられるがその理由について

Fig. 4 Coercivity as a function of disk velocity of rapidly quenched $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{17}\text{Sm}_2$ ($0 \leq x \leq 1.0$) alloys.

は明らかでない。

$\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型の規則状態から TbCu_7 型の不規則状態へ

Fig. 5 16 kOe magnetization as a function of temperature for rapidly quenched $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{17}\text{Sm}_2$ alloys at $V_R=42$ m/s.

の構造変化に伴って磁気異方性の他に、磁化、キュリー温度などの物理量が変化するか否か、さらには非平衡の TbCu_7 型構造がどの程度安定かを調べるため磁化の温度変化を測定した。Fig. 5 には一例として $V_R=42$ m/s で作製した主に TbCu_7 型構造の試料の磁化の温度変化を示す。図に見るように $x \leq 0.4$ の試料の磁化は昇温とともに単調に減少した後増加し、冷却後の室温での値は最初の状態に比べて増加する。 σ 対 T の冷却曲線の形から考えて、この増加は $\alpha\text{-Fe}$ の析出によるものである。一方 $x \geq 0.6$ の試料の磁化は昇温とともにわずかながら増加し、800~900 K 付近から急激に増加する。 σ 対 T の冷却曲線の形から、この増加はやはり Co(Fe) が析出するためである。従って、 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{17}\text{Sm}_2$ を液体急冷することにより得られる TbCu_7 型構造は熱的に不安定で約 700 K 以上で $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型構造 + $\alpha\text{-Fe}$ または Co(Fe) に分解すると考えられる。

Fig. 6 には $V_R=4.2$ m/s (大部分が $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型構造) と 42 m/s (大部分が TbCu_7 型構造) で作製した試料の室温での磁化の値を示す。図には Mildrum らの $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型規則構造の結果¹²⁾も併せて示した。 $x \leq 0.3$ ではいずれの磁化の値もほぼ一致するが、 $x > 0.3$ ではそれぞれの値が異なる。特に同一条件で測定した $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型と TbCu_7 型の値がわずかながら異なるのは、 TbCu_7 型構造が $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型構造に比べて磁気異方性が大きいので測定磁界 16 kOe では磁化が十分に飽和していないためと考えられる。また $x > 0.3$ で本実験結果と Mildrum

Fig. 6 16 kOe magnetization of $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ and TbCu_7 type alloys as a function of Co content.

Fig. 7 T_c of $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ and TbCu_7 type alloys as a function of Co content.

らの結果と異なるのは、やはり 16 kOe では磁化が十分に飽和していないためと予想される。

Fig. 7 には、磁化の温度変化から σ^2 対 T プロットより求めた T_c の Co 濃度依存性を示す。図には Mildrum らの結果¹²⁾も併せて示す。 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型の T_c は両者ともよく一致している。しかしながら、 TbCu_7 型の T_c は

$\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ のそれに比べて $x < 0.3$ で大きい。この原因については不規則構造への変化によって T_c が高くなったのか、それとも、より高い T_c の化合物がわずかに生成しているためなのか試料が混相状態であるため明らかでない。

4. まとめ

($\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$) $_{17}\text{Sm}_2$ ($0 \leq x \leq 1.0$) 合金を液体急冷することにより全組成範囲で TbCu_7 型不規則構造の化合物を作製できる。特にディスクの周速度が 42 m/s で $0.5 \leq x \leq 1.0$ の組成では単相状態で不規則構造が得られる。

TbCu_7 型不規則構造の方が $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型規則構造に比べて磁氣的にハードであり、保磁力が最大 2.5 kOe、 $(BH)_{\max}$ が 4~5 MGOe の磁気特性を示す。

文 献

- 1) T. Miyazaki, Mikio Takahashi, Yang Xingbo, H. Saito and Migaku Takahashi: *J. Magn. Magn. Mater.*, **75**, 123 (1988).
- 2) T. Miyazaki, Mikio Takahashi, Yang Xingbo, H. Saito and Migaku Takahashi: *J. Appl. Phys.*, **64**, 5974 (1988).
- 3) H. Saito, M. Takahashi and T. Wakiyama: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **11**, 225 (1987).
- 4) H. Saito, M. Takahashi and T. Wakiyama: *J. Appl. Phys.*, **64**, 5965 (1988).
- 5) K. Ohashi, T. Yokoyama, R. Osugi and Y. Tawara: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-23**, 3101 (1988).
- 6) F. J. Cadieu, T. D. Cheung, L. Wickramasekara and S. H. Aly: *J. Appl. Phys.*, **55**, 2611 (1984).
- 7) T. D. Cheung, L. Wickramasekara and F. J. Cadieu: *J. Appl. Phys.*, **57**, 3598 (1985).
- 8) K. H. J. Buschow and A. S. van der Goot: *J. Less-Common Metals*, **14**, 323, (1968).
- 9) G. Schneider, E. -TH. Henig, H. L. Lukas and G. Petzow: *J. Less-Common Metals*, **110**, 159 (1985).
- 10) 盛田芳雄, 梅田高昭, 木村康夫: 日本金属学会誌, **50**, 235 (1986).
- 11) 盛田芳雄, 梅田高昭, 木村康夫: 日本金属学会誌, **52**, 243 (1988).
- 12) H. F. Mildrum, M. S. Hartings, K. J. Strnat and J. G. Tront: *AIP Conf. Proc.*, **10**, 618 (1972).

1988 年 11 月 21 日受理, 1989 年 2 月 10 日採録