

Sm-Fe-Co-Nb-B化合物の 磁気特性

Magnetic Properties of Sm-Fe-Co-Nb-B Compounds

望月光明*

Mitsuaki Mochizuki

清水径久*

Michihisa Shimizu

村川政男*

Masao Murakawa

谷川茂穂*

Shigeho Tanigawa

Sm-Fe-Co-Nb-B合金薄帯を液体急冷法を用いて作製し、組成、熱処理条件の磁気特性と結晶構造に及ぼす効果を調べた。その結果、 α -Fe/Nd₂Fe₁₄B交換結合磁石と類似した組成域において、TbCu₇型ナノ結晶構造を有するSm-Fe-Co-Nb-B合金が高い磁気特性を有することを見いだした。本系はBを8at%程度含むため、非晶質形成能に優れ実際の製造において有利である。

We studied the effects of compositions and annealing conditions on the magnetic properties and crystal structures of Sm-Fe-Co-Nb-B alloy ribbons, prepared using a rapid quenching technique. We concluded that Sm-Fe-Co-Nb-B alloy with a TbCu₇-type nanocrystalline structure has excellent magnetic properties in a composition range that is similar to α -Fe/Nd₂Fe₁₄B exchange spring magnets. Containing B at around 8 at%, this Sm-Fe-Co-Nb-B alloy system has advantages in actual production because of its high amorphous forming abilities.

① 緒 言

ポストNd-Fe-B磁石をねらった新しい磁石合金探索の研究が数多くなされている。Sm-Fe系合金の研究もその中のひとつであり、これまでTh₂Zn₁₇型、TbCu₇型結晶構造を有するSm-Fe-N(C)化合物、またSm-Fe-Tiに代表されるThMn₁₂型化合物など、数多くの組成系が研究されてきた。Sm-Fe-N系磁石は、ボンド磁石として実用化が開始されている。新磁石材料探索の手段としては、液体急冷法を用いた研究が主流となっており、磁性合金に微細組織を付与する最も代表的な方法である。非晶質合金薄帯を熱処理することにより微細なナノ結晶組織を形成する場合、合金の非晶質形成能は製造上重要な因子となる。例えば非晶質形成能が低い場合には急冷過程で α -Fe相や粗大結晶粒が析出するため、磁石特性に好ましくないこれらの相の析出を抑制するためには、速い冷却速度が要求される。一般にSm-Fe系合金は、非晶質形成能の向上に優れた効果をもつBを含まないため、Nd-Fe-B系合金と比較し速い冷却速度が必要であり、50m/s以上のロール周速が要求されている。これまで、Sm-Fe系合金ではBを微量添加した例は知られているが^{1), 2)}、Sm₂Fe₁₄B₁相（面内異方性）の析出が懸念されるため、積極的にBを添加した報告例はこれまでなかった。

本研究では α -Fe/Nd-Fe-B交換結合磁石と同程度以上のBを含むSm-Fe-Co-Nb-B合金薄帯を液体急冷法にて作製し、組成、熱処理条件の磁気特性と結晶構造に及ぼす効果を調べた。本系はFeを主体としながらNまたはCを含まず、いわゆるSm系侵入型化合物磁石とは異なるものである。

② 実験方法

Sm-Fe-Co-Nb-B合金インゴットはAr雰囲気中アーク溶解にて作成した。溶解後のインゴットは5～10mm程度の大きさに解砕し、 ϕ 0.8mmのオリフィス径を有する石英管に約10g装入し、高周波溶解後、回転するCuロール上に噴出させ急冷薄帯を作製した。ロールとノズル間のギャップは0.2mmに固定し、噴出圧はチャンバー内を-23kPa（ゲージ圧）、加圧5kPa（ゲージ圧）とした。ロール周速Vsは8～40m/sの範囲で変化させたが、主として16～18m/sの周速を用いた。Smは溶解中の蒸散が激しいため、ICP分析により急冷薄帯中Sm量の確認を行い実測値にて表記した。急冷薄帯はAr雰囲気中873～973Kにて1～3h程度の熱処理を施したが、保磁力H_{ci}の熱処理時間に対する変化を調べるために10min～16hの熱処理も行った。熱処理後薄帯は振動試料型磁力計（VSM）を用いて磁気測定を行っている。測定試料形状がNi標準試料の形状4mm×6mmとなるように、長さ6mmに切断した薄帯4～6個を幅4mmの範囲に張り付けて作製した。あらかじめ着磁は行わず試料長手方向に1.6MA/mの磁場をかけて磁気特性の測定を行った。なお、反磁界補正は行っていない。試料密度は乾式密度測定器（（株）島津製作所製）を用い、残留磁束密度Brを求める際にこの値を用いた。結晶構造の同定、組織観察は粉末X線回折（XRD:CuK α ）、および透過型電子顕微鏡（TEM）により行った。

③ 実験結果

3.1 組成と磁気特性、結晶構造の関係

* 日立金属株式会社 先端エレクトロニクス研究所

* Advanced Electronics Research Laboratory, Hitachi Metals, Ltd.

B, Sm, Co, Nb量を変化させた合金後薄帯の、熱処理の磁気特性と結晶構造の測定結果を示す。

図1に、 $\text{Sm}_{6.2}\text{Fe}_{91.1-x-y}\text{Co}_y\text{Nb}_{2.7}\text{B}_x$ ($y=12.2, 16.4, x=0\sim 15.5$) 組成の熱処理後合金薄帯における H_{CJ} とB量の関係を示す。ここで、 $V_s=16\text{m/s}$ 、熱処理は $953\text{K}\times 10\text{min}$ ($y=12.2$) および $913\text{K}\times 1.5\text{h}$ ($y=16.4$) とした。いずれも、B量の増加とともに H_{CJ} は増大し $B=8\text{at}\%$ 近傍で最大値に達することがわかった。得られた H_{CJ} は $0.5\sim 0.6\text{MA/m}$ であり、 $\text{Q-Fe/Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$ 交換結合磁石と同程度の値が得られる。なお、熱処理条件については次節で議論する。

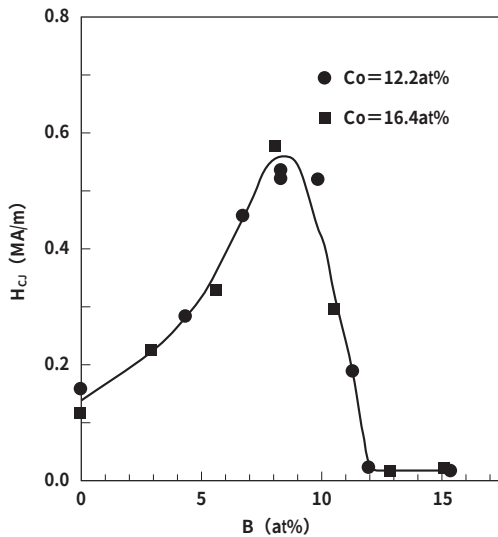


図1 $\text{Sm}_{6.2}\text{Fe}_{91.1-x-y}\text{Co}_y\text{Nb}_{2.7}\text{B}_x$ 熱処理後薄帯の H_{CJ} ($y=12.2, 16.4, x=0\sim 15.5$)

Fig. 1 H_{CJ} of $\text{Sm}_{6.2}\text{Fe}_{91.1-x-y}\text{Co}_y\text{Nb}_{2.7}\text{B}_x$ annealed ribbons ($y=12.2, 16.4, x=0\sim 15.5$).

図2には $\text{Sm}_{6.2}\text{Fe}_{74.4-x}\text{Co}_{16.4}\text{Nb}_{2.7}\text{B}_x$ ($x=0\sim 15.0$) 組成の熱処理後薄帯のXRDパターンを示す。B量が0at%の試料は TbCu_7 -型相と Q-(Fe,Co) 相からなり、B量の増加とともに Q-(Fe,Co) 相は減少し、 $B=5.5\sim 8.1$ の試料では TbCu_7 型相のみが観察された。ただし、バックグラウンドとしてハロー成分もありX線的に非晶質な相(非晶質相または数nm以下の微細結晶相)が存在している。さらにB量を増加させると異なる結晶構造が現れ、 $B=10.5\text{at}\%$ では TbCu_7 型相とともに $\text{Sm}_3(\text{Fe,Co})_{62}\text{B}_{14}$ 相、 $B=12.8\text{at}\%$ では $\text{Sm}_3(\text{Fe,Co})_{62}\text{B}_{14}$ 相と $\text{Sm}_2(\text{Fe,Co})_{23}\text{B}_3$ 相が観察され、さらに $B=15.0\text{at}\%$ の試料では $\text{Sm}_2(\text{Fe,Co})_{23}\text{B}_3$ 相の比率が増加した。いずれのB量においても $\text{Sm}_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}_1$ 相が析出しないことは注目すべきことである。

図3には、上記組成のうち、 $B=0, 8.1\text{at}\%$ の急冷後薄帯および溶解後インゴットのXRDパターンを示した。 $B=0\text{at}\%$ の薄帯は、すでに急冷後の時点で TbCu_7 -型相と Q-(Fe,Co) 相からなり、溶湯から直接結晶化したことがわかった。一方、 $V_s=16\text{m/s}$ で急冷した $B=8.1\text{at}\%$ の薄帯ではカスプがあるもののハローパターンとなっており、従来のSm-Fe合金系($V_s>50\text{m/s}$)よりも非晶質形成能に優れていることがわかる。なお、溶解後のインゴットは $\text{Sm}_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}_1$ 相と Q-(Fe,Co) 相からなり、これらの結晶相は冷却が遅い場合の安定相として析出するものと考えられる。

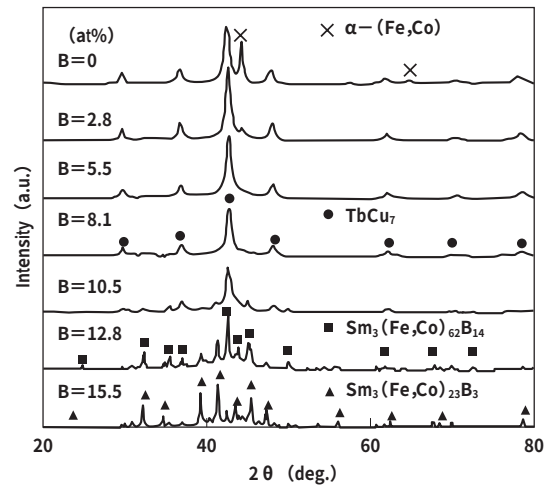


図2 熱処理後 $\text{Sm}_{6.2}\text{Fe}_{74.4-x}\text{Co}_{16.4}\text{Nb}_{2.7}\text{B}_x$ ($x=0\sim 15.0$) 薄帯のXRD図形

Fig. 2 XRD patterns of $\text{Sm}_{6.2}\text{Fe}_{74.4-x}\text{Co}_{16.4}\text{Nb}_{2.7}\text{B}_x$ ($x=0\sim 15.0$) annealed ribbons.

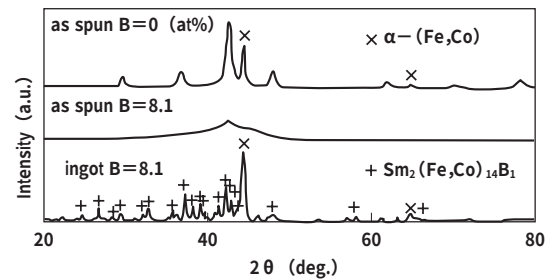


図3 急冷後薄帯およびインゴットのXRD図形

Fig. 3 XRD patterns of as-spun ribbons and ingot.

次に、Sm量を変化させた場合の磁気特性と結晶構造の変化を示す。図4には $V_s=16\text{m/s}$ で作製した $\text{Sm}_x\text{Fe}_{72.6-x}\text{Co}_{16.4}\text{Nb}_{2.7}\text{B}_{8.3}$ ($x=3.8\sim 11.7$) 組成の熱処理後薄帯の磁気特性を示した。熱処理条件は $913\text{K}\times 1.5\text{h}$ である。この結果から、Sm量が6at%近傍において高い磁気特性が得られることがわかった。Sm量が5at%より少ないと H_{CJ} はほとんど得られない。Sm量が5at%から増加するとともに H_{CJ} は急激に増加し最大で $0.5\sim 0.6\text{MA/m}$ の値が得られる。 B_r はSm量とともに減少し、 $\text{Sm}=6\text{at}\%$ 近傍では $0.9\sim 0.95\text{T}$ の値が得られ、エネルギー積は 120kJ/m^3 を越える値が得られた。しかし、さらにSm量を増加させると H_{CJ} は低下し、 $\text{Sm}=10\text{at}\%$ 以上では H_{CJ} は 0.15MA/m 程度の低い値であった。この点はNd系交換結合磁石の場合とは異なる特長である。

次に最適Sm量から外れた領域での結晶構造を示す。図5には $\text{Sm}=3.8\text{at}\%, 11.7\text{at}\%$ での熱処理後薄帯のXRDパターンを示した。その結果、3.8at%の試料は Q-(Fe,Co) 相と $\text{Sm}_3(\text{Fe,Co})_{62}\text{B}_{14}$ 相、11.7at%の試料は $\text{Sm}_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}_1$ 相からなることがわかった。

R-Fe-Nb-B合金の非晶質相からの結晶化の過程は $R=\text{Nd,Pr,Dy,Tb}$ の場合、すでに詳しく調べられている³⁾。例えば、 $\text{Nd}_x\text{Fe}_{93-x}\text{Nb}_1\text{B}_6$ 組成の場合、Ndが10at%以上では $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$ 相が非晶質相から直接結晶化し、7~10at%

では $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ 相および $\text{Nd}_3\text{Fe}_{62}\text{B}_{14}$ 相が、4~7at%では $\text{Nd}_3\text{Fe}_{62}\text{B}_{14}$ 相が初期析出相であることが報告されている。高希土類側では $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$ 構造、低希土類側では $\text{R}_3\text{Fe}_{62}\text{B}_{14}$ 構造が現れる点は本系と類似しているが、 $\text{R}=\text{Sm}$ の場合は $\text{Sm}=6\text{at}\%$ 近傍で TbCu_7 型構造となる点が異なっている。

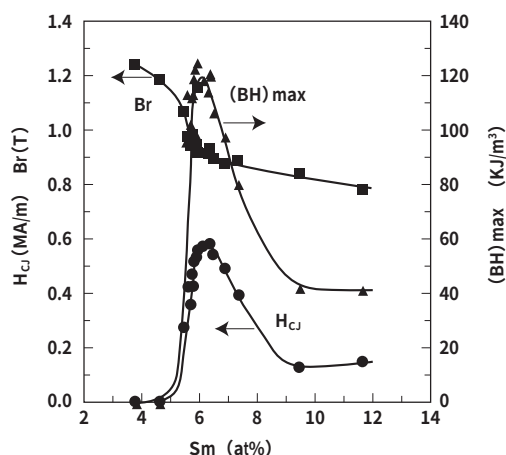


図4 熱処理後薄帯 $\text{Sm}_x\text{Fe}_{72.6-x}\text{Co}_{16.4}\text{Nb}_{2.7}\text{B}_{8.3}$ ($x=3.8\sim11.7$) の磁気特性

Fig. 4 Magnetic properties of $\text{Sm}_x\text{Fe}_{72.6-x}\text{Co}_{16.4}\text{Nb}_{2.7}\text{B}_{8.3}$ ($x=3.8\sim11.7$) annealed ribbons.

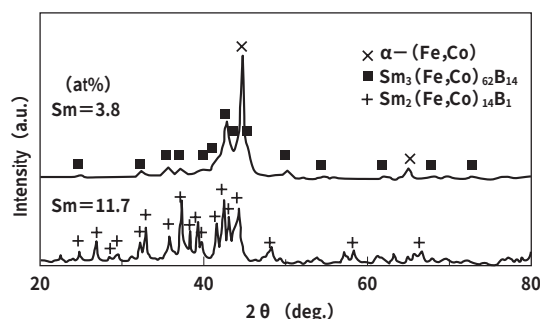


図5 Sm=3.8,11.7at%における熱処理後薄帯のXRD図形

Fig. 5 XRD patterns of annealed ribbons ($\text{Sm}=3.8, 11.7\text{at}\%$).

図6には、Co量を変化させた場合の熱処理後薄帯の磁気特性を示す。薄帯組成 $\text{Sm}_{6.2}\text{Fe}_{82.8-x}\text{Co}_x\text{Nb}_{2.7}\text{B}_{8.3}$ ($x=0\sim41$)、熱処理条件はCo量の大小により、より適切と考えられる $933\text{K}\times15\text{min}$ ($\text{Co}<15\text{at}\%$)、 $913\text{K}\times1.5\text{h}$ ($\text{Co}>15\text{at}\%$)とした。図6の結果から、CoをFeに対して置換していくと磁気特性が大幅に改善されていくことがわかる。 H_{CJ} はCo量とともに増加し、 $\text{Co}=12.5\text{at}\%$ 近傍で最大値に達した。また、 Br はCo量とともに増加し、 $\text{Co}=15\sim20\text{at}\%$ 程度で一定値に達した。図7には、 $\text{Co}=0, 41\text{at}\%$ の熱処理後薄帯のXRDパターンを示す。 $\text{Co}=0\text{at}\%$ の試料は $933\text{K}\times15\text{min}$ 、 $913\text{K}\times1.5\text{h}$ の熱処理を施した2試料、 $\text{Co}=41\text{at}\%$ の試料は $913\text{K}\times1.5\text{h}$ の熱処理を施したものである。Sm量、B量を変化させた場合と異なり、いずれのXRDパターンも TbCu_7 型構造を示している。磁気特性の大きな違いは結晶構造の変化によるものではなく、他のSm-Fe系化合物と同様に、Co量の変化による結晶磁気

異方性、飽和磁化の変化によるものと考えられる。なお、SPD法を用いた異方性磁界の測定を試みたが、試料が等方性のためか、明確な値は得られなかった。

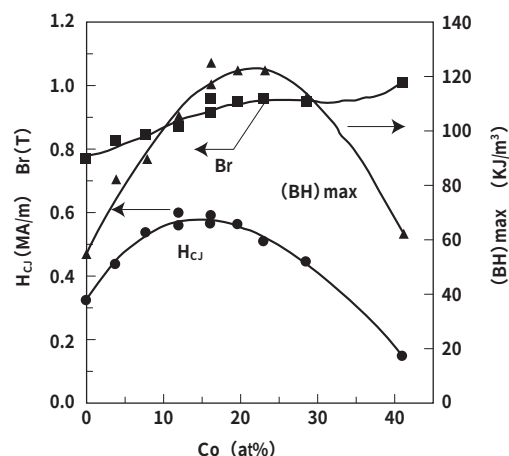


図6 熱処理後薄帯 $\text{Sm}_{6.2}\text{Fe}_{82.8-x}\text{Co}_x\text{Nb}_{2.7}\text{B}_{8.3}$ ($x=0\sim41$) の磁気特性

Fig. 6 Magnetic properties of annealed ribbons $\text{Sm}_{6.2}\text{Fe}_{82.8-x}\text{Co}_x\text{Nb}_{2.7}\text{B}_{8.3}$ ($x=0\sim41$).

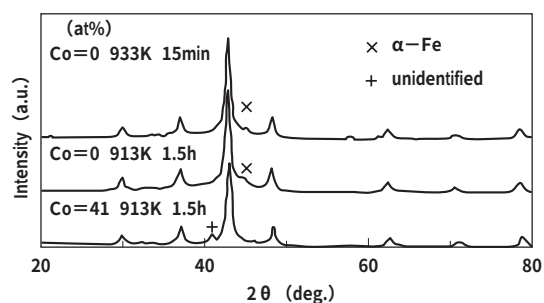


図7 熱処理後薄帯 ($\text{Co}=0, 41\text{at}\%$) のXRDパターン

Fig. 7 XRD patterns of annealed ribbons ($\text{Co}=0, 41\text{at}\%$).

図8には、Nb量と H_{CJ} の関係を示した。試料組成は $\text{Sm}_{6.2}\text{Fe}_{69.1-x}\text{Co}_{16.4}\text{Nb}_x\text{B}_{8.3}$ ($x=0\sim4.1$)、熱処理条件は $913\text{K}\times1.5\text{h}$ とした。 H_{CJ} は $\text{Nb}=3\text{at}\%$ 近傍で最大値に達し、 $4.1\text{at}\%$ と比較的多い場合にはより長時間の熱処理を施すことで H_{CJ} は改善される。図中には $913\text{K}\times3\text{h}$ の熱処理を施した場合の H_{CJ} を示した。また、 $\text{Nb}=0\text{at}\%$ の場合には、より低温短時間の熱処理の方が高い保磁力が得られるが、その値は高々 0.2MA/m 程度であった。

図9には、 $\text{Nb}=0\text{at}\%$ の急冷薄帯を $913\text{K}\times1.5\text{h}$ および $893\text{K}\times20\text{min}$ の熱処理を施した試料、また $\text{Nb}=4.1\text{at}\%$ の急冷薄帯に $913\text{K}\times1.5\text{h}$ の熱処理を施した試料のXRDパターンを示した。その結果、 $\text{Nb}=0\text{at}\%$ 、 $913\text{K}\times1.5\text{h}$ の熱処理を施した試料は $\text{Sm}_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}_1$ 相と $\alpha-(\text{Fe,Co})$ 相、より低温短時間の熱処理 $893\text{K}\times20\text{min}$ では TbCu_7 型構造と $\text{Sm}_2(\text{Fe,Co})_{23}\text{B}_3$ 相からなっており、いずれも TbCu_7 型相単相とはならなかった。一方、 $\text{Nb}=4.1\text{at}\%$ の試料は $913\text{K}\times1.5\text{h}$ の熱処理で TbCu_7 相のみとなっており、Nbは $\text{Sm}_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}_1$ 、 $\text{Sm}_2(\text{Fe,Co})_{23}\text{B}_3$ 相の析出を抑え、 TbCu_7 型構造を安定化させることがわかった。なお、

Nb=4.1at%のXRDパターンにはハロー成分もあり、Nb=2.7at%の場合よりもやや多い。

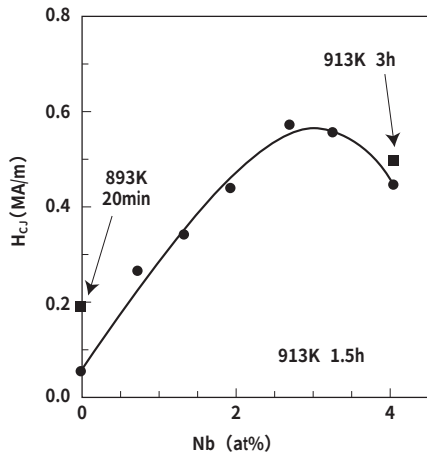


図8 熱処理後薄帯 $\text{Sm}_{6.2}\text{Fe}_{69.1-x}\text{Co}_{16.4}\text{Nb}_x\text{B}_{8.3}$ ($x=0\sim 4.1$) の H_{CJ}
Fig. 8 H_{CJ} of annealed ribbons $\text{Sm}_{6.2}\text{Fe}_{69.1-x}\text{Co}_{16.4}\text{Nb}_x\text{B}_{8.3}$ ($x=0\sim 4.1$).

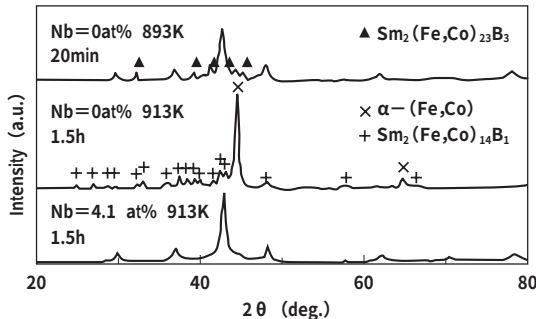


図9 熱処理後薄帯 (Nb=0, 4.1at%) のXRDパターン
Fig. 9 XRD patterns of annealed ribbons (Nb=0, 4.1at%).

処理温度が低いほど H_{CJ} の最大値は高いことがわかった。ただし、893Kの場合には最大値が得られる熱処理時間が 10^3 min程度と非常に長く、薄帯表面からのSmの蒸散が無視できず、減磁曲線の角型性が低下した。このような H_{CJ} の熱処理時間・温度依存性は従来の交換結合型磁石の場合と異なっている。例えば、 α -Fe/(Nd,Pr) $_2$ Fe $_{14}$ (B,C) $_{14}$ ^{4),5)}, α -(Fe,Co)/Sm $_2$ (Fe,Co,Cr) $_{17}$ C $_x$ ⁶⁾などの交換結合磁石では、 α -Fe相の成長を抑え、かつハード相の核生成後の粒成長を抑えるため高温短時間の熱処理を施した方がより高い H_{CJ} が得られることが知られている。

図11には熱処理温度953Kにて、0.5hおよび1h保持した場合のXRDパターンを示す。その結果、TbCu $_7$ 型構造は時間とともにSm $_2$ (Fe,Co) $_{14}$ B $_1$ 相と α -(Fe,Co)相へ変換していくことがわかった。TbCu $_7$ 型構造は準安定相として得られるものであり、低温ほどSm $_2$ (Fe,Co) $_{14}$ B $_1$ 相と α -(Fe,Co)相へ転移するまでの時間が指数関数的に長くなる。この間にソフト相である非晶質相の結晶化が進み H_{CJ} が高くなるものと推察されるが、核生成・粒成長のメカニズムは不明であり詳細な研究が必要であろう。

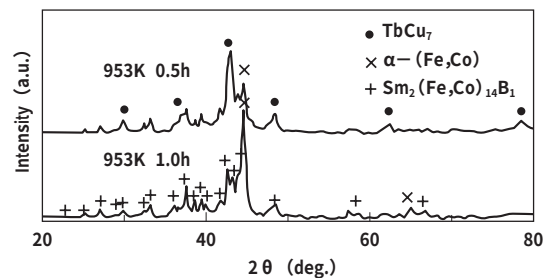


図11 過剰に熱処理を施した薄帯のXRDパターン
Fig. 11 XRD patterns of over-annealed ribbons.

3.2 熱処理条件とロール周速

図10には、熱処理条件と H_{CJ} の関係を示す。用いた組成は $\text{Sm}_{6.2}\text{Fe}_{70.6}\text{Co}_{12.2}\text{Nb}_{2.7}\text{B}_{8.3}$ 、 $V_s=16\text{m/s}$ にて急冷した薄帯を用いている。この結果から、 H_{CJ} は熱処理時間の対数にほぼ比例して増加し最大値に達した後、急減すること、熱

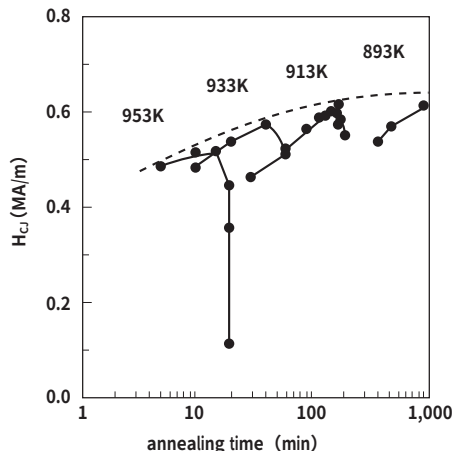


図10 熱処理条件と H_{CJ} の関係
Fig. 10 Relation between annealing conditions and H_{CJ} .

図12には組成 $\text{Sm}_{6.2}\text{Fe}_{82.8-x}\text{Co}_{12.2}\text{Nb}_{2.7}\text{B}_{8.3}$ ($x=12.2, 16.4$)で表される薄帯の V_s と熱処理後の H_{CJ} の関係および V_s と薄帯の厚みの関係を示す。Co=12.2at%の場合には $V_s=8\text{m/s}$ 、Co=16.4at%の場合には $V_s=12\text{m/s}$ 以上の周速で良好な H_{CJ}

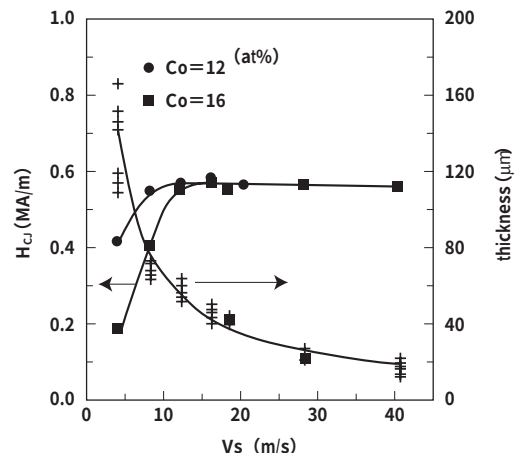


図12 H_{CJ} と薄帯厚みのロール周速依存性
Fig. 12 H_{CJ} and ribbon thickness dependence on roll surface velocity.

の値が得られる。本系は非晶質形成に重要なB, Nbを含むため従来のSm-Fe系合金で用いられたロール周速よりもかなり低い値において高い H_{ci} が得られている。また、ロール周速が低いために得られる薄帯は比較的厚く、 $V_s=15\text{m/s}$ 近傍では $40\mu\text{m}$ 程度の厚みを有する薄帯が得られる。

3.3 結晶粒径とX線的に非晶質な相の割合

図13には、 $\text{Sm}_{6.2}\text{Fe}_{66.4}\text{Co}_{16.4}\text{Nb}_{2.7}\text{B}_{8.3}$ 組成の熱処理後薄帯のTEM写真を示す。この結果を用い直接計測から求めた平均粒径は約 24nm であった。微細粒の計測漏れを考慮すると、やや過大評価した値と考えられる。一方、XRD (110) ピークからシェラー式を用い評価したところ 11.5nm の値が得られた。半値幅補正を行わなかったため、この値は過小評価になっている。以上の結果から、平均粒径は約 20nm と言えよう。

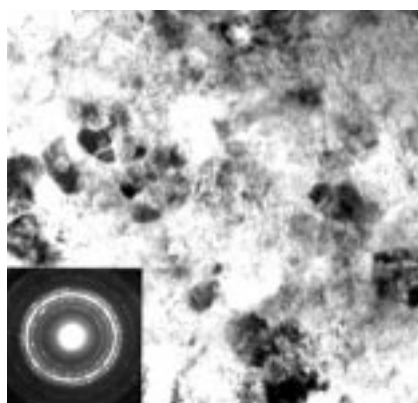


図13 TEM明視野像

Fig. 13 TEM bright-field micrograph.

次に、ハロー成分に寄与するX線的に非晶質な相（非晶質相および数nmサイズ極微結晶）の比率を見積もった。評価方法は、リートベルト法に従い、 TbCu_7 結晶の回折強度計算値 $I_c(2\theta)$ と $V_s=25\text{m/s}$ で作製した完全非晶質相のハロー強度実測値 $I_a(2\theta)$ との重ね合わせでXRDパターンをフィッティングした。パラメータは格子定数 a , c , Sm位置のダンベル置換率 x_d , ダンベルのFe原子間距離 ϵ_a (c でスケール), バックグラウンド b , 平均粒径 D ,

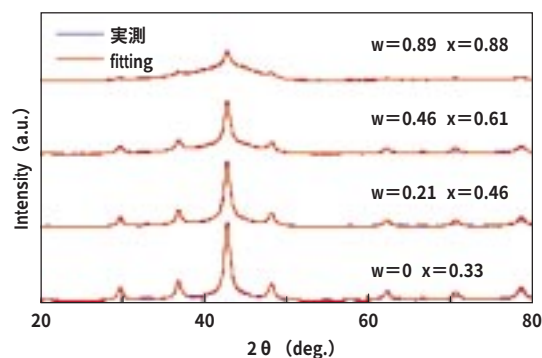


図14 実測およびフィッティングXRDパターンの比較

Fig. 14 Comparison between measuring and fitting XRD patterns.

ハロー強度比 x の7個とし、Lorentz型プロファイル関数を用いた。ここで、 $I_c(2\theta)/I_a(2\theta)$ は測定範囲 $2\theta=20\sim 80^\circ$ で規格化した値である。簡単のため、Co, NbはFeで置換え、B散乱は無視し、Sm位置の散乱因子はSm原子散乱因子とFeダンベルの散乱因子を置換率 x_d で重ね合わせている。まず、完全非晶質粉末 ($V_s=25\text{m/s}$)と熱処理後薄帯粉末 ($913\text{K}\times 1.5\text{h}$)を種々の重量比 w で混合した試料のハロー強度比 x を求めた。図14にはXRD実測パターンとfittingパターンを示す。高角側でややズレが生じるがおおむね良く再現されている。

さらに、図15に示したように、完全非晶質相の混合重量比 w とハロー強度比 x の間に $x=aw+x_0$ の関係が成り立つことがわかる。この場合、 x_0 を熱処理後薄帯試料中のx線の非晶質相の重量比と見なすことができる。本系の熱処理後薄帯では $x_0=0.33$ であった。

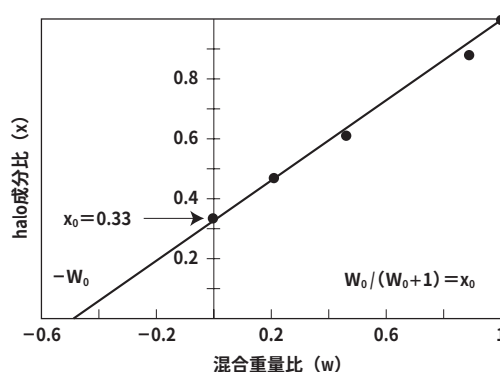


図15 ハロー成分と非晶質相粉末重量比の関係

Fig. 15 Relation between halo component and weight ratio of amorphous powder.

上記の解析を通しダンベル置換率 $x_d=0.46$ を求めることができた。この値はKatterら⁷⁾のSm-Fe合金で検討された TbCu_7 相単相組成 ($1/9$ 相: $x_d=0.36$, Sm=10at%)の値とは異なることがわかる。本系は、Sm量が $1/9$ 相より少ない6at%近傍であるにもかかわらずFeのピークが見られないことから、ダンベル比率はより大きいものと推察された。

3.4 キュリー温度 T_c と温度係数

図16には $\text{Sm}_{6.2}\text{Fe}_{82.8-x}\text{Co}_x\text{Nb}_{2.7}\text{B}_{8.3}$ ($x=0\sim 16.4$)組成の熱処理後薄帯のCo量と T_c , 温度係数 $-Q(\text{Br})$, $-\beta(H_{ci})$ の関係を示す。 T_c はCo量にほぼ比例して増加し、Co=16.4at%の場合 T_c は 870K であった。Co=0at%では $T_c=553\text{K}$ であり、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$ (586K), $\text{Sm}_2\text{Fe}_{11}\text{Ti}_1$ (584K)より低い値であるが、Co量に対する T_c 増加率はこれらの化合物より大きな値を示す。 $\text{Nd}_2(\text{Fe},\text{Co})_{14}\text{B}_1$, $\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Co})_{11}\text{Ti}_1$ では T_c の増加率は約 $10\text{K/at\%}$ であるが、上記組成の増加率は $19.3\text{K/at\%}$ であり約2倍程大きい。Brの温度係数は、Co量の増加とともに T_c が上昇するため大幅に改善され、Co=12.5~16.5at%近傍では $-Q=0.05\sim 0.06\%/K$ であった。一方、 H_{ci} の温度係数もCo量の増加とともに改善し、 $0.33\sim 0.35\%/K$ の値が得られた。

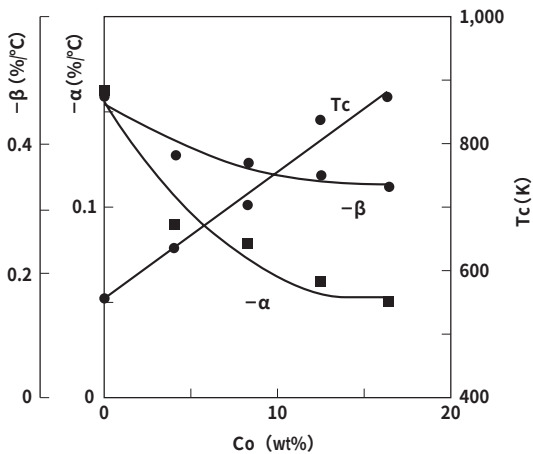


図16 キュリー温度 T_c , 温度係数 $-\alpha$, $-\beta$ のCo量依存性

Fig. 16 Curie temperature T_c and temperature coefficients $-\alpha$, $-\beta$ dependence on Co content.

4 結 言

Sm-Fe-Co-Nb-B系急冷薄帯に熱処理を施し、各構成元素量と磁気特性、結晶構造の関係を調べた。結果を以下にまとめる。

(1) $\text{Sm}_{6.2}\text{Fe}_{82.8-x}\text{Co}_x\text{Nb}_{2.7}\text{B}_{8.3}$ ($x=12\sim16$)組成の合金薄帯を、ロール周速16~18m/sにて作製し、適切な熱処理を施すことによりTbCu₇型構造を有する合金薄帯を得た。その磁気特性は $H_{CJ}=0.55\sim0.6\text{MA/m}$, $B_r=0.85\sim0.95\text{T}$, $(BH)_{\text{max}}=100\sim120\text{kJ/m}^3$ である。ロール周速は、従来のSm-Fe合金系の50m/sよりもはるかに低く製造しやすい条件となっている。

(2) B, Sm, Nbが最適組成から外れた場合, $\text{Sm}_3(\text{Fe,Co})_{62}\text{B}_{14}$, $\text{Sm}_2(\text{Fe,Co})_{23}\text{B}_3$, $\text{Sm}_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}_1$, $\alpha-(\text{Fe,Co})$ 相が析出し H_{CJ} は低下した。

(3) 熱処理条件は従来の交換結合型磁石の場合と異なり、より低温長時間側で高い H_{CJ} が得られた。上記磁気特性は $913\text{K}\times(1.5\sim2.5)\text{h}$ にて得られた値である。最適条件よりも高温側、長時間側へずれた場合、TbCu₇型構造は $\text{Sm}_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}_1$ 相と $\alpha-(\text{Fe,Co})$ 相に変化した。

(4) 結晶粒径は約20nmであり、X線的に非晶質な相も残存している。その重量比は約33%程度と見積もられた。また、Sm位置のダンベル比率は0.46であった。

(5) T_c および B_r , H_{CJ} の温度係数は、高い磁気特性が得られる $\text{Co}=12.5\sim16.5\text{at\%}$ の場合、 $T_c>773\text{K}$, $-\alpha(B_r)=0.05\sim0.06\%/K$, $-\beta=0.33\sim0.35\%/K$ であった。

参考文献

- 1) J. Strzeszewski, Y. Z. Wang, E. W. Singleton and G. C. Hadjipanayis: "HIGH COERCIVITY IN Sm (FeT) 12 TYPE MAGNETS", IEEE Trans. Magn., 25 (1989) 3309-3311.
- 2) F. Kawashima, S. Sakurada, T. Sawa, T. Arai, A. Tsutai and M. Sahash: "Magnetic properties and microstructure of rapidly quenched SmZrFeCoN

magnets", IEEE Trans. Magn., 35 (1999) 3289-3291.

- 3) L. Withanawasam, A. S. Murthy, G. C. Hadjipanayis, K. R. Lawless, R. F. Krause: "Intermediate phases formed during crystallization of Fe-rich Nd-Fe-B alloys", J. Magn. Magn. Mater., 140-144 (1995) 1057-1058.
- 4) Z. Chen, Y. Zhang, Y. Q. Ding, G. C. Hadjipanayis, Q. Chen and B. M. Ma: "Studies on magnetic properties and microstructure of melt-spun nanocomposite R8 (Fe,Co,Nb) 86B6 (R=Nd, Pr) magnets", J. Magn. Magn. Mater., 195 (1999) 420-427.
- 5) M. Daniil, H. Okumura, G. C. Hadjipanayis, R. A. Thomas, and D. Sellmyer: "Nanocomposite Nd-Fe Carbides Made by Melt-Spinning", IEEE Trans. Magn., 36 (2000) 3315-3317.
- 6) Z. Chen, C. Ni, G. C. Hadjipanayis: "Microstructure and magnetic properties of melt-spun $\text{Sm}_2\text{Fe}_{15-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{C}_2$ ($x=0-4$) nanocomposite magnets", J. Magn. Magn. Mater., 186 (1998) 41-48.
- 7) M. Katter, J. Wecker and L. Schuitz: "Structural and hard magnetic properties of rapidly solidified Sm-Fe-N", J. Appl. Phys., 70 (1991) 3188-3196.



望月光明

Mitsuaki Mochizuki

日立金属株式会社 先端エレクトロニクス研究所



清水径久

Michihisa Shimozu

日立金属株式会社 先端エレクトロニクス研究所



村川政男

Masao Murakawa

日立金属株式会社 先端エレクトロニクス研究所



谷川茂穂

Shigeho Tanigawa

日立金属株式会社 先端エレクトロニクス研究所