

氏名	はまのまさあき 濱野正昭
授与学位	工学博士
学位授与年月日	昭和53年2月1日
学位授与の根拠法規	学位規則第5条第2項
最終学歴	昭和41年3月 京都大学工学部原子核工学科卒業
学位論文題目	$R_2Co_{17}$ 合金の磁気異方性に及ぼすCo置の影響に関する研究
論文審査委員	東北大学教授 金子 秀夫    東北大学教授 井垣 謙三 東北大学教授 平林 真

## 論文内容要旨

本研究の目的は、 $R_2Co_{17}$ 合金（RはYを含めた希工類元素）におけるCoもしくはCoとRを他の種々の元素で置換した際に生じる磁気異方性の変化を測定して、この合金の磁気異方性に関する基本的情報を得ることと、その情報に基づき、1イオン異方性の考え方により、各添加元素がどのような置換様式をとっているかを考察して、添加元素の種類と磁気異方性の変化との関連を検討することである。

従来、 $R_2Co_{17}$ 合金や $RCO_5$ 合金に関しては、 $SmCo_5$ 合金磁石で代表されるように、永久磁石材料としての評価を行なう応用的研究は数多く報告されている。しかし、これに対して、これらの合金が有する本質的かつ最大の特徴である大きな磁気異方性の原因など、合金に固有な性質を究明しようとする基礎的研究は数少ない。特に、これらの合金において種々の原子位置を占め

ている Co 原子が発生している異方性に関する系統的な研究は皆無に等しい。

本研究はこのような着眼に基づいて行なわれたものであり、かつ、本研究がもたらす諸々の基本的情報が、今後の磁性合金に関する研究に反映され、その発展に寄与することを意図するものである。このような観点から、現在磁性材料としての開発研究が最も盛んに行なわれている系である  $R_2Co_{17}$  合金を研究対象として採り上げた。

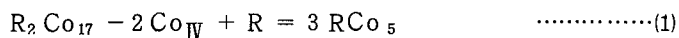
本論文の内容は、 $R_2Co_{17}$  合金を出発合金とし、これに種々の元素を添加した合金の作製、その合金に関する磁気異方性測定を中心とする磁気測定、さらには、測定結果に基づく置換様式の考察から成り立っている。

本論文は全編 6 章からなり、以下に章を追ってその概要を記述する。

第 1 章は緒論であり、初めに R-Co 系合金の出現に至る歴史的背景を述べ、次いで本研究の着眼点、必要性、目的、構成内容について述べた。さらに、本研究を進めて行く上で必須である既知情報として、 $R_2Co_{17}$  合金および  $RCo_5$  合金磁性材料の開発経過、 $R_2Co_{17}$  合金の結晶学的性質、さらには、 $R_2Co_{17}$  合金の磁気異方性に及ぼす R の寄与に関する従来の研究経過について記述した。これらの記述により、本研究の必要性や意義を明確にし、かつ、具体的な研究目的を示すとともに、本研究の位置すべき研究分野を明瞭にした。

第 2 章では、R として非磁性の Y を有する  $Y_2Co_{17}$  を出発合金とし、その組成巾を利用して  $Y_2 + y Co_{17-2y}$  合金を作製して、その異方性定数を測定した結果とそれに基づく考察について記述した。この章の主な目的は、 $R_2Co_{17}$  合金において 4 種類の結晶学的位置を占めている。Co 原子のうち、特に大きな負の異方性定数を有しているものと推定される  $Co_{IV}$  の局在的異方性定数を実験的に定めることにある。この  $Co_{IV}$  は、 $R_2Co_{17}$  の C 軸に平行方向に伸びた対として存在するものであり、これが原因で  $R_2Co_{17}$  の Co 副格子 (Co 原子のみで構成すると考えた結晶格子) は負の異方性定数を有するものと推測されていたが、その値を定量的に定めた研究は行なわれていなかった。

そこで、本章の実験では、下式(1)に示すような置換が部分的に行なわれているといわれる  $Y_2Co_{17}$  の組成巾の中における合金の単結晶の異方性定数を測定することにより、 $Co_{IV}$  の有する局在的異方性定数を初めて決定した。



その値は  $-17.2 \text{ cm}^{-1}/\text{Co}$  (77 K) であり、金属 Co における異方性定数  $0.39 \text{ cm}^{-1}/\text{Co}$  と比べると著しく大きい絶対値を有していることが判明した。また、 $Y_2 + y Co_{17-2y}$  単結晶 ( $Th_2Ni_{17}$  型六方晶) の格子定数  $a$  は  $y$  の増大に伴い増大するが、 $c$  は逆に減少するので、合

金の組成は式(1)に示した置換様式に従って変化していることが確認された。さらに、飽和磁化  $I_s$  の組成による変化から、 $\text{Co}_{\text{IV}}$  のモーメントは約  $1.7 \mu\text{B}$  (77 K) であり、他の  $\text{Co}_{\text{I}} \sim \text{Co}_{\text{III}}$  に比べてより大きなモーメントを有していることが判明した。異方性定数  $K_1$  は  $y = 0.115$  で  $K_1 = 0$  となるように、 $y$  の増大につれて初めの負値から正值へとほぼ滑らかに増大する。 $K_2$  は零値近辺の小さな値を示した。

本章で得た考察結果を以下に要約する。

- (1)  $\text{Co}_{\text{IV}}$  が有する大きな負の局所的異方性定数と大きな磁気モーメントの原因は、結晶中における  $\text{Co}_{\text{IV}}$  対間の原子間距離 (約  $2.3 \text{ \AA}$ ) が金属  $\text{Co}$  の約  $2.5 \text{ \AA}$  よりも短いことと、 $\text{Co}_{\text{IV}}$  の近接原子配置が他の  $\text{Co}_{\text{I}} \sim \text{Co}_{\text{III}}$  のそれとは著しく異っており、R原子の影響を受けにくいことによるものと思われる。
- (2)  $\text{R}_2\text{Co}_{17}$  の  $\text{Co}$  副格子における負の異方性定数は、 $\text{Co}_{\text{IV}}$  の有する大きな負の局所的異方性定数に帰因するものであるが、その他の  $\text{Co}$  の異方性に関しては、 $\text{Co}_{\text{II}}$  が正の寄与、 $\text{Co}_{\text{I}}$  および  $\text{Co}_{\text{III}}$  は極めて僅かな正の寄与かもしくは全然寄与していないものと推察される。

第3章では、 $\text{Y}_2\text{Co}_{17}$  を出発合金とし、これに  $\text{Fe}$  または  $\text{Ni}$  を添加した合金について、磁気異方性の組成による変化を調べた結果とその考察について記述した。この章の主な目的は、 $\text{Co}$  とは僅かに性質の異なる添加元素が、合金全体の異方性に及ぼす影響を調べることである。さらに、前章の結果に基づけば、もしも  $\text{Co}_{\text{IV}}$  が他の  $\text{Co}_{\text{I}} \sim \text{Co}_{\text{III}}$  に比べて多少なりとも優先的に置換されれば、合金の異方性定数は大きく変化することが予想されるため、これを確認することも目的の1つとなっている。

本章の実験では磁場中整列させた粉末試料を用いた。 $\text{Fe}$  添加合金  $\text{Y}_2 + y(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{17-2y}$  ( $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$  型六方晶) の格子定数  $a$  は  $x$  の増大に伴い単調に増大するが、 $c$  は  $x=0.6$  付近で極大値をとるような異状変化を示した。磁化容易方向 ( $K$  の符号) は  $x < 0.03$  の合金では  $y$  の値によって変化するが、 $x > 0.03$  の合金では  $y$  の値にかかわらず、 $x$  の値に依存して変化することが判明した。(室温)。例えば、 $y = 0$  の合金では  $0.03 > x > 0.53$  の範囲で  $c$  軸方向が磁化容易方向 ( $K > 0$ ) となることなどが本実験によって初めて見出された。また、この合金の  $I_s$  は、 $\text{Fe} - \text{Co}$  二元合金と同様に、 $x = 0.5$  付近までは増大することが判明した。一方、 $\text{Ni}$  添加合金  $\text{Y}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_{17}$  ( $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$  型六方晶) の格子定数は  $a$ 、 $c$  ともに  $x$  に対して単調に減少し、 $I_s$  の変化も単調であることが分かった。また、磁化容易方向は全組成において  $c$  面内方向 ( $K < 0$ ) を示した。

本章で得た考察結果を以下に要約する。

- (1)  $\text{Fe}$  添加合金の磁化容易方向が組成により変化することや格子定数  $c$  が異常増大することは、

- 添加された Fe が  $\text{Co}_{\text{IV}}$  を優先的に置換したことに基づく現象と考えられる。また、Fe の Co 置換順序は、初めに  $\text{Co}_{\text{IV}}$ 、次に  $\text{Co}_{\text{I}}$  もしくは  $\text{Co}_{\text{III}}$ 、最後に  $\text{Co}_{\text{II}}$  となるものと推定される。
- (2) Ni 添加合金においては、組成の変化に伴う諸性質の変化に何ら特異性を示さなかったことから、Ni は、Fe とは逆に、最初に  $\text{Co}_{\text{II}}$ 、次に  $\text{Co}_{\text{I}}$  もしくは  $\text{Co}_{\text{III}}$ 、最後に  $\text{Co}_{\text{IV}}$  という順序で Co 置換するものと思われる。

第 4 章では、 $\text{Y}_2\text{Co}_{17}$  を出発合金とし、これに非磁性の Al または Cu を添加した合金について、磁気異方性の組成による変化を調べた結果とその考察について記述した。この章の主な目的は、合金中に含まれる磁性原子を Co だけに限り、Co から発生する異方性が、合金の組成すなわち Co の濃度によりどのように変化するかを、単結晶試料を用いて定量的に検討することである。同時に、Co と比べて原子半径が同等な Cu と、より大きな Al を添加することによって、原子寸法が異方性変化に及ぼす影響を調べることも本章の主眼点となっている。

Al 添加合金  $\text{Y}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_{17}$  単結晶 ( $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$  型六方晶) の格子定数  $a$ 、 $c$  ともに  $x$  に対して単調に増大する。 $I_s$  は  $x$  の増大に伴い急激に減少する。 $K_1$  は初めの負値から  $x > 0.118$  で正となるような急激な変化を示す。 $K_2$  は  $x$  にかかわらず小さな正の値である。一方、Cu 添加合金  $\text{Y}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)_{17}$  単結晶 ( $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$  型六方晶) の格子定数も  $a$ 、 $c$  ともに  $x$  に対して単調に増大するが、 $I_s$  の組成による変化は、Cu 添加に伴い各 Co が平均的に置換されると仮定した場合の  $I_s$  の変化 (単純稀釈直線) とよく一致する。また、 $K_1$  は  $x$  の値にかかわらずほぼ一定の負値であり、 $K_2$  も同様に小さな正値を示した。

本章で得た考察結果を以下に要約する。

- (1) Al 添加合金においては、 $x$  の増大につれて  $I_s$  が急減し  $K_1$  が顕著に増大することから、Al は  $\text{Co}_{\text{IV}}$  を優先的に置換しているものと考えられる。ただし、その優先の度合はかなり低いことが推察される。
- (2) Al 添加合金について、第 2 章で求めた  $\text{Co}_{\text{IV}}$  の異方性定数とその他の  $\text{Co}_{\text{I}} \sim \text{III}$  の平均的異方性定数だけを考慮して  $K_1$  の Co 濃度依存式を導びき、実測値と比較した結果、ほぼ一致することから、この合金の異方性の組成による変化は、単純な 1 イオン異方性の考え方によって良く説明できることが判明した。
- (3) Cu 添加合金においては、 $I_s$  の変化が単純稀釈直線によく一致することと、 $K_1$  が Cu 添加量にかかわらずほぼ一定の値を示すことから、Cu は各 Co とランダムに置換するものと推定される。
- (4)  $\text{R}_2\text{Co}_{17}$  合金における Co 副格子の異方性変化と添加元素の原子寸法との関係は次のように推察される。すなわち、Co よりもかなり大きな原子半径を有する Al などは、 $\text{Co}_{\text{IV}}$  を多少と

も優先的に置換するため、Co 副格子の異方性定数は正に転じる。これに対して、Co とほぼ同等もしくはそれより小さい原子半径を有する Cu などは、各 Co をランダムに置換するかあるいは  $\text{Co}_{IV}$  以外の Co を優先的に置換するため、Co 副格子の異方性定数は負のまま不変である。

第 5 章では、 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  を出発合金とし、これに非磁性の Al を添加した合金について、磁気異方性の組成による変化を調べた結果とその考察について記述した。この章の主な目的は、Co よりもかなり原子半径の大きい Al が、Co のみならず Sm をも置換する可能性を検討することである。Sm は約  $2.4 \text{ cm}^{-1}/\text{Sm}$  という大きな局在的異方性定数を  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  において発生していると予測されており、したがって Al が Sm をも置換するならば、その合金の異方性定数の組成による変化が、前章の  $R=Y$  の Al 添加合金のそれとは異なるものと考えられる。

実験は磁場中整列された粉末試料について行なった。合金の組成は仮に  $(\text{Sm}_{1-x}\text{Al}_x)_2(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_{17}$  と表わされ、その結晶構造は前章までの合金とは異なり、 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  型菱面体晶であった。六方晶表示した格子定数  $a$ 、 $c$  ともに Al 量の増大につれて単調に増大する。Is は前章の Al 添加合金と同様に、Al 量の増大に伴い急激に減少する。しかし、K は前章とは傾向を異にし、Al 添加量の増大につれて僅かずつ減少する。

本章で得た考察結果を以下に要約する。

- (1)  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  に Al を添加してゆくと、K が僅かずつ減少することから、本章の合金においては、Al が Co のみならず Sm をも置換しているものと考えられる。これに対して、前章の  $R=Y$  の合金においては、Al は Co のみを置換するものと考えられる。
- (2) このような置換様式の相違は、合金の結晶構造の相違に基づくものと思われ、それはさらに、それぞれの結晶の安定性に関連すると推察されるが、詳細は不明である。

第 6 章は総括であり、初めに  $R_2\text{Co}_{17}$  合金の磁性材料としての展望を述べ、次に本研究の全般にわたる総まとめを行なった。最後に本研究の成果を要約すると、 $R_2\text{Co}_{17}$  合金における Co 原子の異方性挙動を明確にしたこと、Co 置換に伴う合金の異方性の変化を系統的に究明したこと、さらに、添加元素の原子寸法と Co 置換順序との関係を見出したことなどであり、これらの情報は、磁性合金に関する今後の研究に大きく寄与するものと思われる。

## 審査結果の要旨

希土類磁石材料として $R_1Co_5$  形化合物を利用する方式はすでに研究開発が完了しているが、つぎの世代のこの種の化合物としては、 $R_2Co_{17}$  が注目されている。しかし $R_2Co_{17}$  系合金の研究の歴史が浅いためこれに関する基礎研究が少なく、特に本合金系の特徴である大きな磁気異方性に関する研究は皆無に等しい。本研究はこの点を解明するために行われたものである。すなわち $R_2Co_{17}$  形化合物を基本として種々な元素を添加した合金について、磁気異方性を中心として追究し、添加元素の置換様式を究明し、これらの合金を磁石材料として開発するための基礎を明らかにしたものであって、全編6章より成る。

第1章は緒論であって、本研究の背景、意義、目的などについてのべている。

第2章においては、Rとして非磁性Yをとりあげ、非化学量論的組成範囲内の $Y_{2+y}Co_{17-2y}$  合金の磁気異方性定数を測定し、その結果に考察を加えている。この合金のCo原子は $Th_2Co_{17}$  形六方晶のI~IVの4種類の異なる格子位置を占めているが、この内 $Co_{IV}$ はC軸に平行に伸びた対をなして存在し、これが磁気モーメントおたび局在的磁気異方性に寄与している。従って組成yの増加につれて磁気異方性定数は負から正へと変化することを明らかにした。

第3章においては、 $Y_2Co_{17}$  化合物を基本とし、これに磁性元素であるFeまたはNiを添加した合金につき、組成と磁気異方性の関連を測定している。その結果Feは $Co_{IV}$ を優先的に置換し、従って $Y_2Co_{17}$ の磁気異方性を著しく変えるが、Niは $Co_{II}$ を優先的に置換するため、磁気異方性に及ぼす影響が少ないことが明らかになった。

第4章においては、 $Y_2Co_{17}$  化合物を基本とし、非磁性元素であるAlまたはCuを添加した場合の磁気異方性の変化が調べられている。その結果Al添加合金においては添加量の増加と共に飽和磁化が急減し、磁気異方性定数が増加することがわかった。これはAlが $Co_{IV}$ を優先的に置換するためと考えている。またCu添加の場合は、飽和磁化が単純希釈的に変化し、磁気異方性の変化は少ないことがわかり、これはCuがCoをランダムに置換するためと推論している。

第5章においては、 $Sm_2Co_{17}$  化合物を基本としてAlを添加した合金の磁気異方性定数の測定結果がのべられている。この場合はSm原子が大きな局在的磁気異方性を発生しているゆえ、AlがCoのみならずSmも置換すればその影響が強く現われる。測定結果としてAl添加により飽和磁化が急減し、磁気異方性は僅かに減少することがわかった。これらよりAlはCoとSmとを同時に置換するものと結論している。

第6章は総括である。

以上要するに本論文は $R_2Co_{17}$  系合金におけるCo原子の磁気異方性に対する寄与を明らかにし、さらに添加元素がCoまたはRを置換する様式ならびに磁気異方性に及ぼす影響を究明した

もので、これらの結果はこの種の化合物が磁石合金として応用される場合の重要な資料となるもので金属工学に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。