Sm(Co, Fe, Cu, Ni, Zr)_{7.6} 磁石の磁気特性に及ぼす 繰返し時効処理の効果

森本耕一郎* 渡辺宗明* 武下拓夫*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 51, No. 5 (1987), pp. 458-464

Effects of Cycle-Aging on Magnetic Properties of Sm(Co, Fe, Cu, Ni, Zr)_{7.6} Magnets

Koichiro Morimoto*, Muneaki Watanabe* and Takuo Takeshita*

It is now well established that the addition of Zr and/or Hf increases the coercive force of the Sm₂Co₁₇ type magnets. The coercive force of this type magnets is due to the domain wall pinning mechanism, and it is industrially important to improve the squareness of the hysteresis loop in order to minimize the magnetizing field. In this study, influences of aging treatments of Sm(Co_{0.67}Fe_{0.21}Cu_{0.08}Ni_{0.02}Zr_{0.02})_{7.6} magnets were investigated with regard to the coercive force and the shape of the hysteresis loop. Results obtained are as follows; the continuous cooling, which is well known as a standard aging treatment for producing a high coercive force in the Sm₂Co₁₇ type magnets, increases the intrinsic coercive force, as the starting temperature of continuous cooling is raised in the range of 1103-1173 K. However, the squareness of the hysteresis loop becomes poorer, if the intrinsic coercive force of magnets was increased to a higher value than 520 kA·m⁻¹ by this treatment. On the contrary, we found that a repeated continuous cooling from lower starting temperatures (i.e. 1053-1073 K) induced a high coercive force in this material with a good square hysteresis loop making it easier to be magnetized. For instance, a magnet which possesses an intrinsic coercive force of 820 kA·m⁻¹ and a maximum energy product of 223 kJ·m⁻³ can be obtained by three cycles of continuous cooling from 1053 K, and it can be magnetized almost fully with a field less than 1600 kA·m⁻¹. We also observed that a cycle-aged magnet has a finer two-phase structure consisting of the 2-17 phase and the 1-5 phase as compared with a single-aged magnet of about the same intrinsic coercive force.

(Received November 14, 1986)

Keywords: Sm₂Co₁₇ type magnet, aging treatment, coercive force, hysteresis loop, magnetizing field, two phase structure

1. 緒 言

組成式 Sm(Co, Cu, Fe)₇ で代表される開発初期の Sm₂Co₁₇ 型磁石⁽¹⁾は, SmCo₅ 型磁石に比べ高い残留磁束密度 B_r , 最大エネルギー積 $(BH)_{\max}$ を有するものの, 保磁力 bH_c , iH_c が低いため, SmCo₅ 型に替わってすべての応用分野に適用可能とはいえなかった。しかしながら, 近年, Zr や Hf を添加することにより, SmCo₅ 型と同等の高保磁力も得られることが明らかになり⁽²⁾⁻⁽⁴⁾, 幅広い用途に応じた Sm₂Co₁₇ 型磁石の材料設計が可能となりつつある。

ところで, これまでに実用化された Sm₂Co₁₇ 型磁石はいずれも時効硬化型磁石であり, 保磁力は, 時効処理過程で形成される粒内の微細組織に磁壁がピンニングされ

て発生すると考えられている⁽⁵⁾⁻⁽¹¹⁾。この保磁力発生機構から予想されるように, 一般に Sm₂Co₁₇ 型磁石においては, 高保磁力の付与は必要着磁磁界の増大を招くという実用上の問題点がある⁽¹²⁾。これまでに高保磁力を得るための組成, 熱処理条件などについては多数の報告がある⁽²⁾⁻⁽⁴⁾⁽⁸⁾⁽¹¹⁾⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾が, 実用上重要な着磁性が, 磁石製造条件によってどのように変化するかについては, 著者らの知るかぎり報告例がない。

以上の観点から, 本研究では, Sm(Co_{0.67}Fe_{0.21}Cu_{0.08}-Ni_{0.02}Zr_{0.02})_{7.6} 合金について, 製造工程中で磁気硬化に最も大きな影響を及ぼす時効処理の条件を種々変化させ, 保磁力ならびに磁化特性の変化を調べた。

その結果, Zr 添加 Sm₂Co₁₇ 型磁石の時効処理法として従来から知られている単一の連続冷却処理⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾では, 連続冷却開始温度を制御することにより高保磁力が得られる

* 三菱金属株式会社中央研究所 (Central Research Institute, Mitsubishi Metal Corp., Ohmiya)

ものの、保磁力の増大にともない磁気履歴曲線の角型性が悪くなり、試料の着磁が困難になることが明らかになった。この単一連続冷却に対して、著者らは、連続冷却を複数回繰り返し焼結体に施すことにより高保磁力が得られること、また、冷却開始温度、繰り返し回数などの条件を適切に選択することにより、上述の単一連続冷却の場合に比べ、角型性が良好で着磁容易な高性能磁石が作製できることを見出した。

本報告では、従来の単一の連続冷却時効法の実験結果をまとめ、続いて新たに見出した時効処理法、繰り返し時効処理の結果について述べる。また、両時効処理法により得られた試料の透過電顕観察を行った。

II. 試料作製および実験方法

時効処理の実験に用いた試料は、以下に述べる粉末冶金的方法により作製した。原料として、純度 99.9% の Sm, Co, Fe, Cu, Ni, 純度 99.5% の Zr を用い、Ar 雰囲気中の高周波溶解により Sm(Co_{0.67}Fe_{0.21}Cu_{0.08}Ni_{0.02}-Zr_{0.02})_{7.6} 組成の合金を溶製した。この合金を Ar 気流中のスタンプミル粉碎により -48 mesh の粗粉末にした後、トルエン溶剤中の振動ミル粉碎により平均粒径 4.8 μm (Fisher Sub Sieve Sizer による) の微粉末にした。得られた微粉末を約 900 kA·m⁻¹ の磁界中において配向させながら、150 MPa の圧力で配向方向と直角方向に圧縮成形を行い、9 mm×9 mm×7 mm の圧粉体を作製した。圧粉体の焼結は、Ar 雰囲気中 1483 K で 3.6 ks(1 h) 行い、引き続き 1453 K で 28.8 ks(8 h) の溶体化処理を施した後試料に Ar ガスを吹き付け急冷を行った。得られた焼結体に、Ar 雰囲気中で種々の条件のもとで時効処理を施し、その磁気特性に及ぼす影響を調べた。

磁気特性の測定は、B-H トレーサーを用い最大 1600 kA·m⁻¹ の磁界を印加して行った。また、一部の試料については、超電導マグネットを用い 4400 kA·m⁻¹ の磁界で室温にて着磁を施した後同様の測定を行った。

試料の微細組織の観察には 200 kV 透過電顕を用いた。観察用試料は、機械研磨後イオンシニングにより作製した。

III. 実験結果および考察

1. 単一の連続冷却時効法の結果

従来から、Zr を添加した Sm₂Co₁₇ 型磁石の磁気硬化のための時効処理法としては、連続冷却処理が知られている⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。この時効処理法による本研究の Sm(Co_{0.67}Fe_{0.21}-Cu_{0.08}Ni_{0.02}Zr_{0.02})_{7.6} 合金の磁気特性は、連続冷却の開始温度に強く依存することが以下に述べるように明らかになった。

Fig.1 には、保磁力 iH_c と連続冷却開始温度の関係を示す。なお挿入図に示したように、連続冷却開始温度での

Fig.1 Variation of the intrinsic coercive force of the Sm(Co_{0.67}Fe_{0.21}Cu_{0.08}Ni_{0.02}Zr_{0.02})_{7.6} magnets as a function of the starting temperature of continuous cooling.

保持時間は 7.2 ks(2 h)、冷却速度は 8.3×10^{-3} K/s(30 K/h)、連続冷却終了温度は 673 K とし、673 K から試料に Ar ガスを吹き付けガス急冷を施した。Fig.1 から知られるように、 iH_c は、連続冷却開始温度が 1053~1083 K の範囲において約 500 kA·m⁻¹ でほぼ一定であるが、冷却開始温度が 1103 K 以上になると顕著な増大を示し、1173 K では 1600 kA·m⁻¹ の高い値となる。これらの試料の初磁化曲線を Fig.2 に示す。Fig.2 に見られるように、

Fig.2 Virgin magnetization curves of the Sm(Co_{0.67}Fe_{0.21}Cu_{0.08}Ni_{0.02}Zr_{0.02})_{7.6} magnets which were produced by continuous cooling from various temperatures.

Fig.3 Magnetic properties and demagnetization curves of the $\text{Sm}(\text{Co}_{0.67}\text{Fe}_{0.21}\text{Cu}_{0.08}\text{Ni}_{0.02}\text{Zr}_{0.02})_{7.6}$ magnets which were produced by continuous cooling from 1053 K (a) and 1103 K (b), respectively.

$iH_c = 520 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ の低保磁力を有する冷却開始温度 1053 K の試料の磁化は、はじめゆるやかに増加し iH_c 点近傍で急激に立上るピンニング型磁石特有の磁化曲線を示し、 $800 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ の印加磁界でほぼ飽和状態になる。これに対し、冷却開始温度が上がり 1103 K になると、磁化はより低い磁界から開始されるもののその増加はゆるやかであり、 $1600 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ の磁界でも飽和に達しなくなる。さらに冷却開始温度が高くなるに従い、磁化の立上りはよりゆるやかになり、 $1600 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ までの印加磁界で得られる磁化の値は次第に低くなる。

Fig.3 には代表例として、冷却開始温度 1053 K と 1103 K の各試料の減磁曲線と永久磁石特性を比較して示す。なお、減磁曲線に付した数字は測定時の最大印加磁界である。また、永久磁石特性は、1053 K の試料では最大印加磁界 $1600 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ のときの値を、1103 K の試料では $4400 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ の高磁場着磁を施したときの値を採用している。減磁曲線の冷却開始温度による変化は次の通りである。低 iH_c を示す冷却開始温度 1053 K の試料では、(a) に見られるように、減磁曲線の角型性は良好であるが、冷却開始温度を 1103 K に上げて iH_c を増大させた試料では、

(b) に見られるように、減磁曲線は高磁場側で尾を引く形を呈し角型性が悪くなる。この角型性の劣化は、冷却開始温度をさらに高くし試料の iH_c を増大させるにつれて、より顕著となる。ここで角型性の指標として、ひざ磁場 H_k と iH_c の比を採用すると、1053 K の試料では 0.769、1103 K の試料では 0.432 となる。この $I-H$ 曲線の角型性の差に起因して、1103 K の試料の bH_c と $(BH)_{\max}$ は、 iH_c の低い 1053 K の試料のそれらに比べむしろ低い値となる点が注目される。次に、 iH_c の印加磁界依存性を見ると、1053 K の試料の iH_c は、印加磁界にあまり依存せず $600 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ 程度の低い磁界で一定値に達するのに対し、冷却開始温度が 1103 K 以上の試料では、その iH_c は、印加磁界の増加に従って比較的単調な増大を示すようになる。例えば、(b) の 1103 K の試料では、その iH_c の値は、最大印加磁界 $1600 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ のとき $632 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ であるが、 $4400 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ の高磁場着磁を施すことにより $760 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ にまで増大する。このように、本研究で用いた条件下では、連続冷却時効法による $\text{Sm}(\text{Co}_{0.67}\text{Fe}_{0.21}\text{Cu}_{0.08}\text{Ni}_{0.02}\text{Zr}_{0.02})_{7.6}$ 合金の磁化および磁化反転の挙動は冷却開始温度に強く依存し、冷却開始温度を 1103 K 以上の高温にして iH_c を増大させた試料は、初磁化曲線の立上りが鈍いため着磁が困難であり、またその減磁曲線の角型性も悪い。

2. 繰り返し時効処理法の結果

前節の単一連続冷却の開始温度よりも低い温度から、連続冷却を複数回繰り返す時効処理法によると、角型性を損なうことなく高保磁力が得られ、着磁が容易な高性能磁石が作製できることを見出した。以下、この繰り返し時効処

Fig.4 Change in the intrinsic coercive force and the knee field of the $\text{Sm}(\text{Co}_{0.67}\text{Fe}_{0.21}\text{Cu}_{0.08}\text{Ni}_{0.02}\text{Zr}_{0.02})_{7.6}$ magnets during aging cycles.

† 磁化の強さが残留磁化の 90% になる逆磁界。

Fig.5 Change in the I - H curves of the $\text{Sm}(\text{Co}_{0.67}\text{Fe}_{0.21}\text{Cu}_{0.08}\text{Ni}_{0.02}\text{Zr}_{0.02})_{7.6}$ magnets with the number of aging cycles.

理の効果について述べる。

Fig.4には、開始温度 1053 K から終了温度 673 K までの連続冷却を 3 回繰返す過程における保磁力 iH_c とひびき磁場 H_k の変化を示し、Fig.5には、その際の初磁化曲線ならびに減磁曲線を示す。なお、Fig.4 に示したように、連続冷却開始温度および終了温度での保持時間は各々 1500 s, 600 s とし、冷却速度は 1 回目を 0.033 K/s (120 K/h), 2 回目, 3 回目を 0.017 K/s (60 K/h), 昇温速度はすべて 0.17 K/s (600 K/h) とした。また、処理過程中所定のところで試料に Ar ガス急冷を施し、試料の磁気特性の測定は室温で行った。

Fig.4 に見られるように、 iH_c と H_k は連続冷却を繰返す回数とともに増大する。まず、1 回目の連続冷却時効における iH_c の変化を見ると、冷却開始温度での等温時効のみではあまり増大せず、次の徐冷の段階で増大することがわかる。次に、一度連続冷却を施した試料を再び冷却開始温度まで加熱すると、 iH_c は一たん減少するが完全には消失せず、続いて連続冷却を施すことにより、2 回目の冷却終了時には 1 回目の終了時に比べて顕著に増大する。このように連続冷却を繰返すと前段の履歴が残り、繰返し回数を増すとともに試料の iH_c は増大し、3 回の繰返し処理後では 800 kA·m⁻¹ を越える高い値を示すようになる。また、繰返し時効処理を施した試料では、その H_k も iH_c と同様の増大挙動を示し、Fig.5 の I - H 曲線からも明らかなように、 iH_c を増大させても角型性が良好に保たれる点が大きな特長である。この 3 回の繰返し時効処理を行って得た試料を 4400 kA·m⁻¹ の磁界で着磁し、その永久磁石特性を求めて次の値を得た。

$B_r = 1.08$ T, $bH_c = 693$ kA·m⁻¹, $iH_c = 820$ kA·m⁻¹, $H_k/iH_c = 0.777$, $(BH)_{\max} = 223$ kJ·m⁻³。

これらを、1103 K から単一の連続冷却を施しほぼ同等の iH_c を付与した Fig.3(b) の試料の各磁石特性値 (4400 kA·m⁻¹ の着磁磁界において、 $B_r = 1.06$ T, $bH_c = 464$

kA·m⁻¹, $H_k/iH_c = 0.432$, $(BH)_{\max} = 184$ kJ·m⁻³) と比較すると、繰返し時効によるものは、角型性 (H_k/iH_c) が優れており高い bH_c と $(BH)_{\max}$ を有していることがわかる。また、繰返し時効を施した試料は、Fig.5 に見られるように、その初磁化曲線が iH_c 点近傍で鋭く立上るため着磁性に関しても優れている。この着磁性については、後で定量的な評価結果を述べる。

Fig.6 には、連続冷却の繰返し回数をさらにふやした試料の iH_c と H_k を示す。なお、4 回目以後の冷却速度はすべて 0.017 K/s (60 K/h) である。Fig.6 に見られるように、 iH_c と H_k はともに 3 回までは繰返し回数が増すにつれて顕著に増大するが、それ以後増大の傾向がゆるやかになる。そして iH_c は 7 回、 H_k は 5 回でほぼ飽和に達し、それぞれ約 1040 kA·m⁻¹, 約 720 kA·m⁻¹ の値を示すようになる。

次に、 I - H 曲線の角型性を損なわずに高保磁力が得られるという本研究の繰返し時効法の効果が、1053~673 K の温度範囲における時効処理の長時間化によるものではなく、連続冷却の繰返しの効果であることを示す実験

Fig.6 Change in the intrinsic coercive force and the knee field of the $\text{Sm}(\text{Co}_{0.67}\text{Fe}_{0.21}\text{Cu}_{0.08}\text{Ni}_{0.02}\text{Zr}_{0.02})_{7.6}$ magnets with the number of aging cycles.

Table 1 Intrinsic coercive force and knee field of the $\text{Sm}(\text{Co}_{0.67}\text{Fe}_{0.21}\text{Cu}_{0.08}\text{Ni}_{0.02}\text{Zr}_{0.02})_{7.6}$ magnets which were produced by continuous cooling from 1053 K.

Sample No.	Holding time at 1053 K (ks)	Cooling rate (10 ⁻³ K/s)	iH_c (kA/m)	H_k (kA/m)
a	4.5	6.7	496	376
b	6.0	4.8	548	368
c	7.5	3.7	612	384

結果を述べる. Table 1 には, 単一の連続冷却処理において, 冷却開始温度を上述の繰返し時効と同じ 1053 K とし, そこでの保持時間と冷却終了温度 673 K までの冷却速度を変化させて得た試料の iH_c と H_k を示す. 表の処理条件は, 冷却開始温度での保持時間ならびに連続冷却過程での処理時間が繰返し時効法における各々対応する工程での合計時間と等しくなるように設定されており, 試料 a, b, c の時効処理時間はそれぞれ 3 回, 4 回, 5 回の繰返し時効と等しい. Table 1 から知られるように, 単一の連続冷却処理において 1053~673 K の温度範囲の処理時間が長くなると, 試料の iH_c は増大するが, その値は, Fig.6 に示された同じ処理時間の繰返し時効によるものに比べ約 $320 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ も低い. また, H_k は処理時間に依存せずほぼ一定である. このことは, 単一の連続冷却による長時間処理では保磁力の増大にともなって減磁曲線の角型性が悪くなることを示している. これらの実験結果から, 上述の繰返し時効の効果は, 時効処理の長時間化によるものではなく, 連続冷却の繰返しそのものによって生じた効果であることが理解される.

以上, 冷却開始温度を 1053 K としたときの繰返し時効の効果について述べてきたが, 本研究の繰返し時効法においても前節の単一の連続冷却処理と同様に, 冷却開始温度が試料の磁気特性に大きな影響を及ぼすことを次に示す. Fig.7 には, 3 回の繰返し時効において冷却開始温度を変化させて得た試料の iH_c と H_k を示す. なお, 冷却開始温度以外の条件はすべて Fig.4 の場合と同じである. Fig.7 に見られるように, iH_c は冷却開始温度が高くなるに従い, 1003 K での $440 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ から 1103 K での $1024 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ まで単調に増大する. 一方 H_k は, 1053 K で極大値 $673 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ を示し, さらに冷却開始温度が高

Fig.7 Variation of the intrinsic coercive force and the knee field of the $\text{Sm}(\text{Co}_{0.67}\text{Fe}_{0.21}\text{Cu}_{0.08}\text{Ni}_{0.02}\text{Zr}_{0.02})_{7.6}$ magnets as a function of the starting temperature of continuous cooling in the three aging cycles.

Fig.8 Magnetizing field vs. magnetic properties of the cycle aged $\text{Sm}(\text{Co}_{0.67}\text{Fe}_{0.21}\text{Cu}_{0.08}\text{Ni}_{0.02}\text{Zr}_{0.02})_{7.6}$ magnet with iH_c of $820 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$.

くなるとわずかに減少する傾向を示す. また, 1053 K で繰返し回数を 3 回よりさらに増した処理では, H_k を減少させずに iH_c を約 $1040 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ まで増大させ得ることはすでに述べた (Fig.6). これらのことから, 高保磁力が得られかつ減磁曲線の角型性が良好に保たれるという繰返し時効の効果は, 1053 K 付近の冷却開始温度において最も顕著であることが理解される.

次に, 繰返し時効処理により高保磁力を付与した試料の着磁性について検討した結果を述べる. Fig.8 は, 1053 K から 3 回の繰返し時効を行って得た $820 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ の iH_c を有する試料について, その永久磁石特性の着磁磁界による変化を示したものである. 各磁石特性値は, 既述の, $4400 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ の高磁場着磁で得られた値で規格化して表わしている. Fig.8 に見られるように, iH_c は着磁磁界に対する依存性が小さく, $1040 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ 以上の着磁磁界ではほぼ一定値を示す. これに対して B_r は, 着磁磁界の増加につれてゆるやかに増大し, $1600 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ ではほぼ飽和する. また, bH_c と $(BH)_{max}$ は, B_r とほぼ同様の傾向を示す. ここで, 実用磁石における着磁性の指標として, 通常の直流型磁化器で得られる着磁磁界, $1600 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ での磁石特性を採用すると, ほぼ飽和が得られたと見なせる $4400 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ で着磁を施した場合に対して, B_r は 99.5%, $(BH)_{max}$ は 98.0% の値を得る. 一方, 前節の単一連続冷却で同等の iH_c を付与した試料 (Fig.3(b)) におけるこれらの値は, B_r 93.4%, $(BH)_{max}$ 86.1% であり, 飽和値よりもかなり低い. これらのことから, 繰返し時効により高保磁力を付与した試料は, 単一連続冷却のものに比べ着磁が容易であることが知られる.

3. 微細組織

前節までの結果から、繰り返し時効を施した試料は、単一の連続冷却時効により同等の保磁力を付与した試料に比べ、優れた磁化特性を有していることが明らかになった。次にその原因についての知見を得るため、各時効処理法によって得られたほぼ等しい保磁力を有する試料について、透過電顕観察により微細組織の比較を行った。観察には、1103 K からの単一連続冷却で得た $iH_c = 760 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ を有する試料と、1053 K から 3 回の繰り返し時効を行って得た $iH_c = 820 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ を有する試料を用いた。Fig.9 には、2-17 相の c 軸に対して垂直に電子線を入射させて観察した透過電顕組織を示す。(a)は単一の連続冷却、(b)は繰り返し時効による試料の観察結果であり、各々の c 軸方向は矢印方向である。これまでに、時効硬化 Sm₂Co₁₇ 型磁石の透過電顕による観察および解析については多数の報告があり⁽⁵⁾⁻⁽¹¹⁾⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾、本研究の結果もこれらと基本的に一致する。すなわち、(a)、(b)のいずれにおいても、セル内部が 2-17 相、セル境界が 1-5 相から成るセル状構造が観察され、また Zr 添加合金に特有の c 軸に垂直なラメラ状の第 3 相が認められる。しかしながら 2 つの組織を比較すると、繰り返し時効による (b) では、セル状構造が小さく、また第 3 相も幅が狭くその存在密度が高いなど、

Fig.9 Transmission electron micrographs of the Sm(Co_{0.67}Fe_{0.21}Cu_{0.08}Ni_{0.02}Zr_{0.02})_{7.6} magnets; single-aged one with iH_c of $760 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ (a) and cycle-aged one with iH_c of $820 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ (b), respectively.

全体に微細な組織を呈している点が特徴的である。

ところで、時効硬化 Sm₂Co₁₇ 型磁石の保磁力発生機構としては、Fig.9 に見られるようなセル状構造の境界相 (1-5 相)での磁壁のピンニングが一般に支持されている。本研究の Sm(Co_{0.67}Fe_{0.21}Cu_{0.08}Ni_{0.02}Zr_{0.02})_{7.6} 合金の磁化曲線も磁壁のピンニングの関与を示しており、これまでの実験結果から明らかになった時効処理法による磁化挙動の違いは、磁壁固着力の均一度の違いにもとづくものと考えられる。すなわち、1103 K 以上の高温から連続冷却時効を施した試料では、結晶粒内の各ピンニングサイトの磁壁固着力に分布があり、外部磁界により磁壁が移動する過程でより強いサイトに固着される結果、初磁化の立上りならびに減磁過程はゆるやかになる。これに対して、1053 K の低温から繰り返し時効を施した試料では、各サイトの磁壁固着力がより均一であり、その固着力に等しい外部磁界のもとで磁化ならびに磁化反転は急峻に起こると推察される。そして、Fig.9(b)に見られる繰り返し時効処理の試料の微細な構造は、この磁化挙動と何らかの関係があると考えられる。

IV. ま と め

本研究では、Sm(Co_{0.67}Fe_{0.21}Cu_{0.08}Ni_{0.02}Zr_{0.02})_{7.6} 合金の保磁力ならびに磁化特性に及ぼす時効処理条件の影響を調べた。得られた結果を要約すると次のようになる。

(1) 単一の連続冷却時効法では、1103~1173 K の温度範囲で連続冷却の開始温度が高くなるに従い iH_c は増大する。しかしながら、 iH_c が $760 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ 以上に増大すると、磁気履歴曲線の角型性が劣化し試料の着磁が困難になる。

(2) 上記の温度範囲よりも低い温度から連続冷却を複数回繰り返し時効処理法によると、角型性を損なうことなく $800 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ 以上の iH_c が得られ、着磁が容易な高性能磁石が作製できることを見出した。一例として、1053 K から 3 回の繰り返し時効を施した試料は、 $iH_c = 820 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ 、 $(BH)_{\max} = 223 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-1}$ を有し、 $1600 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ の磁界ではほぼ完全に着磁できる。

(3) これら 2 つの時効処理法で得られた同等の iH_c を有する試料について、透過電顕観察を行ったところ、繰り返し時効による試料では、単一連続冷却によるものに比べ 2-17 相と 1-5 相から成る 2 相組織が微細であることがわかった。繰り返し時効の試料の優れた磁化特性は、この微細な合金組織と関係していると思われるが詳しくは現在検討中である。

最後に、本研究を行うにあたり試料作製ならびに磁気特性の測定に御協力いただいた田中一憲氏に深く感謝致します。

文 献

- (1) H. Senno and Y. Tawara : Japan J. Appl. Phys., 14(1975), 1619.
- (2) T. Shimoda, K. Kasai and K. Teranishi : *Proc. 4th Int. Workshop on Rare-Earth-Cobalt Magnets*, (1979), 335.
- (3) R. K. Mishra, G. Thomas, T. Yoneyama, A. Fukuno and T. Ojima : J. Appl. Phys., 52(1981), 2513.
- (4) N. Meguro, S. Tanigawa, M. Tokunaga and H. Harada : *Proc. 8th Int. Workshop on Rare-Earth-Cobalt Magnets*, (1985), 239.
- (5) J. D. Livingston and D. L. Martin : J. Appl. Phys., 48(1977), 1350.
- (6) J. Fidler and P. Skalicky : *Proc. 6th Int. Workshop on Rare-Earth-Cobalt Magnets*, (1982), 585.
- (7) J. Fidler, P. Skalicky and F. Rothwarf : *Proc. 7th Int. Workshop on Rare-Earth-Cobalt Magnets*, (1983), 319.
- (8) L. Rabenberg, R. K. Mishra and G. Thomas : J. Appl. Phys., 53(1982), 2389.
- (9) L. Rabenberg, R. K. Mishra and G. Thomas : *Proc. 6th Int. Workshop on Rare-Earth-Cobalt Magnets*, (1982), 599.
- (10) G. C. Hadjipanayis : *Proc. 6th Int. Workshop on Rare-Earth-Cobalt Magnets*, (1982), 609.
- (11) G. C. Hadjipanayis : *Proc. 7th Int. Workshop on Rare-Earth-Cobalt Magnets*, (1983), 483.
- (12) W. Ervens : *Proc. 6th Int. Workshop on Rare-Earth-Cobalt Magnets*, (1982), 319.
- (13) J. Fidler, P. Skalicky and F. Rothwarf : IEEE Trans. on Mag., MAG-19(1983), 2041.
- (14) F. Rothwarf, Y. Tawara, Ken Ohashi, J. Fidler, P. Skalicky, R. Grössinger, H. Kirchmayr, Shigiang Liu and K. J. Strnat : *Proc. 6th Int. Workshop on Rare-Earth-Cobalt Magnets*, (1982), 567.