Sm(Co, Cu, Fe, Zr)₇₋₉ 磁石合金の相変態と磁性に 及ぼす Zr 含有量の影響

盛田 芳雄* 梅田 高照** 木村 康夫***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 52, No. 2 (1988), pp. 243-250

Effects of Zr Content on Phase Transformation and Magnetic Properties of Sm(Co, Cu, Fe, Zr)₇₋₉ Magnet Alloys

Yoshio Morita*, Takateru Umeda** and Yasuo Kimura***

Sm-Co-Cu-Fe-Zr phase diagram near compositions of magnet alloys, that is, Sm-Co-7.0 at% Cu-22.0 at% Fe-(0, 1.4, 2.0 and 3.0 at%) Zr sections of the phase diagram were determined in the Sm content range from 6 to 16 at% above 1073 K, and effects of Zr on the phase transformation and magnetic properties of the magnet alloys were investigated. The results are summarized as follows:

(1) Addition of Zr by 1.4 or 2.0 at% expands the Sm solubility in 2/17 phase towards both richer and poorer side, and changes the crystal structure of 2/17 phase to TbCu₇ and/or Th₂Ni₁₇ type structure(s) at high temperature. Addition of Zr by 3.0 at% expands (2/17+2/7) phase region, in which 2/17 phase has the TbCu₇ and/or Th₂Ni₁₇ type structure(s).

(2) Sm(Co, Cu, Fe, Zr)_z alloys possess high coercivity, when homogenized in 2/17 single phase with TbCu₇ (Zr 1.4 and 2.0 at%) at high temperature and decomposed into 2/17 phase with Th₂Zn₁₇ type structure and 1/5 phase with CaCu₅ type structure by aging treatment. The alloys which have this phase transformation shift the Sm content towards poorer Sm as the Zr content increased, and possess high coercivity in the above-mentioned Sm and Zr content range.

(Received August 19, 1987)

Keywords: samarium-cobalt-copper-iron-zirconium alloys, magnet alloys, phase diagram, crystal structure, coercive force

I. 緒 言

Sm-Co-Cu-Fe 4 元系磁石合金において実用上重要である Cu, Fe 一定組成断面状態図を求め、高温の相変態と保磁力との関係を検討し、均質化処理によって得られる 2/17 相の結晶構造が TbCu₇ 型構造であることが時効後にえられる高保磁力に強く関係することを前報⁽¹⁾で明らかにした。Sm-Co-Cu-Fe 4 元系磁石合金は Zr 添加によって高い保磁力の発生が可能となった⁽²⁾⁻⁽⁴⁾。Zr を添加した磁石合金について、その微細構造に関する研究⁽⁴⁾⁻⁽¹¹⁾は数多くなされているものの、相変態と保磁力の関係について状態図に基づく研究はまだ行われていない。さらに、Zr を添加した Sm(Co, Cu, Fe, Zr)_z 磁石合金における適当

な組成比 Z は、今までに報告された結果をみると、Z が 7.2 から 8.9 の範囲に広がっている。Sm(Co, Cu, Fe)_z 磁石合金における適当な組成比 Z ≈ 7.0 に比べて、Zr が添加されると適当な組成比 Z の大きい、Sm の少ない組成域が磁石合金に適することになる。Zr の添加によって 2/17 相の存在域が変化することが予想される。この変化を明らかにすることは、Zr 添加磁石合金を理解する上で、また磁石の合理的製造のためにも重要である。

以上の観点から Sm-Co-Cu-Fe-Zr 系状態図の作成を行った。多段長時間時効により高保磁力がえられた磁石合金組成付近の状態図作成のために本実験で用いた合金組成は、Cu 7.0 at%, Fe 22.0 at% 一定とし、Zr は、よい磁性を示すと報告されている添加量 1.4~2.0 at% を基準とし、無添加, 1.4 at%, 2.0 at% および 3.0 at% の 4 種と

* 東京大学工学部, 現在: 松下電器産業(株)光半導体研究所(Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo. Present address: Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., Moriguchi)

** 東京大学工学部金属工学科(Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo)

*** 東京大学工学部, 現在: 東海大学工学部(Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo. Present address: Faculty of Engineering, Tokai University, Hiratsuka)

した．各 Zr 一定量について Sm 量を変化させた 2/17 相付近の垂直断面図を作成し，さらに，高温における相変態と保磁力との関係を検討した．

II. 実験方法

Cu 7.0 at%, Fe 22.0 at% 一定組成で，Zr 0 at% の場合の断面を A 断面，同じく Zr 1.4 at% の場合を B 断面，Zr 2.0 at% の場合を C 断面，Zr 3.0 at% の場合を D 断面とする．A 断面では，Sm 8.0~15.0 at% 成分範囲の 7 種の合金を，B 断面では，Sm 8.0~16.0 at% の 10 種の合金を，C 断面では，Sm 7.0~16.0 at% の 11 種の合金を，D 断面では，Sm 6.0~16.0 at% の 13 種の合金を調べた．各合金は非消耗型アーク溶解炉で約 50 g 溶製された．鑄造したままの合金について示差熱分析を行い，液相の関与する高温部の相境界を求めた．また，溶製合金を種々の温度で長時間保持後急冷し，光学顕微鏡観察，微小部濃度分析 (EPMA 分析)，X 線回折，振動試料型磁力計によるキュリー点測定を行い，高温で存在する相の同定，相変態などについて検討した．相の体積率については光学顕微鏡像を点算法によって算出した．試料の作成方法，相の同定方法の詳細は前報と同様である．

次に，溶製合金を均質化処理後急冷し，時効処理の後，保磁力を測定した．この場合の均質化処理は，求めた状態図を基に 2/17 単相領域もしくは (2/17+2/7) 相領域で行い，また時効処理は，1073 K で 1.8~172.8 ks の範囲で種々変化させて保持後 0.02 K/s の速度で冷却し，673 K で 36 ks 保持する方法によった．磁性測定では最大の磁化磁界が 1280 kA/m のために保磁力の高い合金では飽和できず，この場合には時効処理後粉砕して得た粉末をパラフィン浴中で 560 kA/m の磁界で配向させ測定した．

III. 結 果

断面状態図を初めに記し，次いでこれを作成できるに至った実験結果について述べる．

1. 断面の状態図

本研究で得られた Cu 7.0 at%-Fe 22.0 at%-Zr 0 at% (A)，Zr 1.4 at% (B)，Zr 2.0 at% (C) および Zr 3.0 at% (D) 断面の状態図をそれぞれ Fig. 1, Fig. 2, Fig. 3 および Fig. 4 に示す．固相としては，Fe, Cu を固溶した Co 固溶体相 (Co s.s.)，2/17 相 ($\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ と同じ結晶構造をもつ相)，1/5 相 (SmCo_5 と同じ CaCu_5 型結晶構造をもつ相)，および 2/7 相 (Sm_2Co_7 と同じ Ce_2Ni_7 型結晶構造をもつ相) が存在する．2/17 相の結晶構造には， $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 型， $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型および TbCu_7 型の 3 種類の結晶構造が存在し，図中にはそれぞれ区別して示す．

A 断面では，2/17 単相域は 1458 K で $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ の化学

Fig. 1 Sm-Co-7.0 at% Cu-22.0 at% Fe section of phase diagram. (A section)

Fig. 2 Sm-Co-7.0 at% Cu-22.0 at% Fe-1.4 at% Zr section of phase diagram. (B section)

Fig.3 Sm-Co-7.0 at%Cu-22.0 at%Fe-2.0 at%Zr
section of phase diagram. (C section)

Fig.4 Sm-Co-7.0 at%Cu-22.0 at%Fe-3.0 at%Zr
section of phase diagram. (D section)

量論的組成である 10.5 at%Sm から 12.0 at%Sm まで存在し、高 Sm 側の固溶限は温度の低下とともにおよそ 11.0 at%Sm まで減少する。この単相域内はいずれも $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型構造である。2/17 単相域の周囲に (2/17+1/5), (Liq.+2/17+1/5), (Liq.+2/17), (Liq.+2/17+Co s.s.), (2/17+Co s.s.) の各相領域が存在する。

B断面では、2/17単相域はSm 10.5 at% よりも高Sm側、低Sm側の両方向へ固溶限を広げて存在する。すなわち、1433 Kでは9.5 at% Smから13.5 at% Smまで単相域が広がる。この高Sm側の固溶限は温度の低下とともにおよそ10.9 at% Smまで減少する。2/17単相域内には、およそ1323 Kより高温側において、低Sm側でTh₂Ni₁₇型構造域が、高Sm側でTbCu₇型構造域が、また両者の間においてそれらの共存域がそれぞれ存在し、さらに、1323 Kより低温側においてTh₂Zn₁₇型構造域が存在する。2/17単相域の周囲に、(2/17+1/5+2/7), (2/17+2/7), (Liq.+2/17+2/7), (Liq.+2/17), (Liq.+2/17+Co s.s.), (2/17+Co s.s.)の各相領域が存在する。(2/17+2/7)相領域において、2/17相の結晶構造はTbCu₇型および(TbCu₇型+Th₂Ni₁₇型)共存の2種類が存在し、また、2/7相の体積率は図中に示したように高Sm側、低温側ほど増加する。約1330 K以下の(2/17+1/5+2/7)相領域における2/17相の結晶構造はTh₂Zn₁₇型である。

C断面では、2/17単相域は1443 Kで9.5 at%Smから13.0 at%Smまで存在し、高Sm側の固溶限は温度の低下とともに10.5 at%Smまで減少する。2/17単相域内の結晶構造には、B断面と同様にTh₂Ni₁₇型、TbCu₇型、Th₂Zn₁₇型の3種類が存在し、また、2/17単相域の周囲にはB断面と同様の相領域が存在する。

D 断面では、2/17 単相域は 1443 K で Sm 10.5 at% からかなり低 Sm 側へ寄った Sm 7.5 at% 付近から約 12 at% の範囲で存在する。高 Sm 側の固溶限は温度の低下とともにおよそ 9.9 at% Sm まで減少する。この 2/17 単相の結晶構造は $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 型と TbCu_7 型であり、 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型は 1073 K 以上で存在しなかった。後述するように、この 2/17 単相域には Sm 量が増すにつれて、2/7 相が増加し、体積率最大限 1% 以下の 2/7 相を含む。2/17 単相域の周囲には、(2/17+2/7)、(Liq.+2/17+2/7)、(Liq.+2/17)、(Liq.+2/17+Co s.s.)、(2/17+Co s.s.) の各相領域が存在し、また、(2/17+1/5+2/7) 相領域が約 1300 K 以下の Sm 9.9~15.6 at% の範囲に存在した。(2/17+2/7) 相領域では、高 Sm 側になるにつれて、2/17 相の結晶構造が、(TbCu_7 型+ $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 型) 共存、 TbCu_7 型へと移行し、また、2/7 相の体積率も極少量から 80% まで急激に増加する。(2/17+1/5+2/7) 相領域における 2/17 相の結晶構造は $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型である。

2. 各断面図決定のための実験結果

(1) A 断面

A 断面 (Cu 7 at%, Fe 22 at% 一定) の Sm-Co-Cu-Fe

4 元系状態図を前報の断面(Cu 9 at%, Fe 18 at%)の状態図と比較すると, 2/17 相の結晶構造は $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型で単相域が狭くなったことを除けば, 実験事実はほぼ同じである。

(2) B 断面および C 断面

B 断面および C 断面は存在する相領域が同じであるので, ここでは Zr 2.0 at% 組成で求めた実験結果について述べることにする。

まず, Sm 12.5 at% 合金を 1443 K で, また, Sm 10.0 at% 合金を 1443 K および 1073 K でそれぞれ均質化処理後急冷した 2/17 単相領域の試料について得られた X 線回折結果を Fig.5(a)~(c)に示す。(a)は格子定数 $a=0.4937$ nm, $c=0.4090$ nm の TbCu_7 型構造, (b)は $a=0.8468$ nm, $c=0.8224$ nm の $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 型構造, (c)は $a=0.8470$ nm, $c=1.2318$ nm の $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型構造の 2/17 相とそれぞれ同定することができた。このように 2/17 単相は Zr の添加により, 高温において TbCu_7 型および $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 型構造の相に変化し固溶限もまた高 Sm 側および低 Sm 側の両方向へ拡大した。

次に, C 断面における (2/17+2/7), (Liq.+2/17+2/7) および (2/17+1/5+2/7) 各相領域について述べる。Sm 15.0 at% 合金を 1393 K で, Sm 15.5 at% 合金を 1433 K で, さらに Sm 12.0 at% 合金を 1073 K でそれぞれ均質化処理後急冷したマイクロ組織を Fig.6(a)~(c)に示す。Fig.6(a)は黒い地の相に白い棒状の相が分散した 2 相組織を示した。この試料について求めた X 線回折から黒い地の相は TbCu_7 型 2/17 相であることがわかったが, 白い相は

Fig.5 X-ray diffraction patterns of Sm-Co-7.0 at% Cu-22.0 at% Fe-2.0 at% Zr alloys homogenized; (a) 12.5 at% Sm, for 14.4 ks at 1443 K, (b) 10.0 at% Sm, for 14.4 ks at 1443 K and (c) 10.0 at% Sm, for 345.6 ks at 1073 K.

Fig.6 Optical micrographs of various Sm-Co-7.0 at% Cu-22.0 at% Fe-2.0 at% Zr alloys homogenized; (a) 15.0 at% Sm, for 86.4 ks at 1393 K, (b) 15.5 at% Sm, for 10.8 ks at 1433 K and (c) 12.0 at% Sm, for 345.6 ks at 1073 K.

含有量が少ないために得られる回折ピークが弱く, 同定するのが困難であった。そこで, この白い相について微小部 X 線回折(ビーム径 10 μm)を行い, 得られた結果を Fig.7 に示す。Fig.7 の白い相は $a=0.5039$ nm, $c=2.4144$ nm の Ce_2Ni_7 型 2/7 相と同定でき, これによって Fig.6(a) は (2/17+2/7) 相領域を示すことがわかった。Fig.6(b) は黒い部分の 2/17 相, 液相の急凝固組織, および白い部分の 3 相から成るが, 白い部分について Fig.7 と同様に微小部 X 線回折を行った結果, 2/7 相であることがわかり, これにより, Fig.6(b) は (Liq.+2/17+2/7) 相領域を示すことがわかった。Fig.6(c) は, 黒い相に白い微細な相が析出した組織と, 白い棒状の相が少量分布した複合組

Fig.7 X-ray diffraction pattern for 2/7 phase of 15.0 at% Sm-7.0 at% Cu-22.0 at% Fe-2.0 at% Zr-Co alloy homogenized for 86.4 ks at 1393 K.

Fig.8 X-ray diffraction pattern of 12.0 at% Sm-7.0 at% Cu-22.0 at% Fe-2.0 at% Zr-Co alloy homogenized for 345.6 ks at 1073 K.

織であった。この試料について求めた X 線回折結果を Fig.8 に示す。Fig.8 は、 $a=0.8446$ nm, $c=1.2339$ nm の $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型 2/17 相と $a=0.4996$ nm, $c=0.4010$ nm の 1/5 相の 2 相の存在を示し、このことによって Fig.6(c) において大部分を占める黒い相と白い微細な析出相の混合組織は (2/17+1/5) 相であることがわかった。また、少量の白い棒状の相は微小部 X 線回折により 2/7 相であることがわかり、これらによって Fig.6(c) は (2/17+1/5+2/7) 相領域を示すことがわかった。

なお、(Liq.+2/17), (Liq.+2/17+Co s.s.) および (2/17+Co s.s.) 各相領域に関する結果は前報と同様なのでここでは省略する。

(3) D 断面

D 断面では 2/7 相は広い範囲にわたって存在する。Sm 8.0 at% および 10.5 at% 合金を 1433 K で、Sm 13.3 at% 合金を 1423 K で、それぞれ均質化処理後急冷したマイクロ組織はいずれも、微小部 X 線回折から、地の 2/17 相に白

い 2/7 相が分散した 2 相組織であった。この場合の 2/7 相の体積率は Sm 量の増加にともない 0.2%, 1.0%, 10% と増加した。このように本実験の均質化時間内では、2/7 相は Sm 量 8.0 at% でも存在し、2/17 相単相域は 7.5 at% Sm 付近のごく狭い範囲にしか存在しなかった。しかしながら、この極少量の 2/7 相は非平衡相の可能性があること(平衡に達するまでの長時間焼鈍となっていない)、また、後述のように、1% 以下の体積率で 2/7 相が存在しても高保磁力の得られる組成域は Sm 10~12 at% であり、B, C 断面と同様な表示が適切と考えられ、体積率 1% 以下の 2/7 相を含む 2/17 相域を 2/17 単相領域とした。D 断面における各相領域の種類と範囲を今までと同様の方法によって求めた。

3. 保磁力と飽和磁化の強さ

Zr 量, Sm 量の異なる各合金について得られた保磁力 iH_c の最高値を組成の関数として求めた結果を Fig.9 に示す。Zr 無添加合金では iH_c が 100 kA/m 以下と低いが、1.4~3.0 at% Zr 合金では Sm 11~12 at% において iH_c 2000 kA/m と高い保磁力が得られた。また、Zr 1.4~3.0 at% 合金において高い保磁力が得られる Sm 量は、Zr 量の増加とともに低 Sm 側へ移行する傾向を示し、特に Zr 3.0 at% 合金では 2/17 相の化学量論的組成である Sm 10.5 at% より低 Sm 側の Sm 10.0 at% においても 640 kA/m の iH_c がえられた。

次に、保磁力および飽和磁化の強さの Zr 量に対する変化を求めた結果を Fig.10 に示す。Fig.10 には、Zr 0, 1.4, 2.0, 3.0 at% 以外の組成合金について本実験と同様の方法で得られた結果もあわせて記入した。図中における保磁力および飽和磁化の強さは、最高の保磁力がえられた Sm 組成の値である。飽和磁化の強さは Zr 量の増加とともに減少し、また、保磁力はおおよそ 1.5 at% 以上の Zr 量で 2000 kA/m と非常に高い値となる。なお、保磁力が 2000 kA/m

Fig.9 Relationship between intrinsic coercive force, iH_c and Sm content for Sm-Co-7.0 at% Cu-22.0 at% Fe-0, 1.4, 2.0 and 3.0 at% Zr alloys.

Fig.10 Variation of intrinsic coercive force, iH_c , and saturation magnetization, $4\pi I_s$, with Zr content for Sm-Co-7.0 at%Cu-22.0 at%Fe-Zr alloys. Each value is that for an alloy having maximum iH_c , in alloys with constant Cu, Fe, Zr and various Sm contents.

と非常に高い試料では、それらの保磁力の値を正確に比較することができなかったので点線を用いて記入した。

IV. 考 察

1. 2/7 相について

Zr 添加によって 2/7 相が出現することは微小部 X 線回折によって確認されたが、さらに、組成濃度を知ることは元素、特に Sm および Zr の各相に対する分配を考える上で重要であり、また、キュリー点および飽和磁化の強さを知ることは磁石特性を考える上で重要である。

(1) 組成濃度

濃度分析結果の一例として、1073 K で存在する 2/7 相について求めた結果を Table 1 に示す。2/7 相中の Zr 量は合金平均濃度より高く、Zr は 2/7 相中に濃縮していることがわかる。合金の Sm 量が減少するにしたがい、2/7 相中の Zr 濃度は増加、Sm 濃度は減少する傾向があった。この傾向は Fig.2~4 のいずれの (2/17+2/7) 相領域、あるいは (2/17+1/5+2/7) 相領域においても見られた。Table 1 において Sm と Zr の和をとってみると、いずれも約 22 at% となり、この値は Sm_2Co_7 化合物における Sm の化学量論的組成である 22.2 at% に一致する。2/7 相におい

Table 1 Composition of each 2/7 phase of Sm-Co-7.0 at%Cu-22.0 at%Fe-Zr alloys homogenized for 345.6 ks at 1073 K.

Composition of alloys/at%		Composition of 2/7 phase at 1073 K/at%				
Sm	Zr	Sm	Zr	Cu	Fe	Co
14.0	1.4	16.2	5.3	9.5	12.3	56.7
12.2	2.0	13.7	8.0	7.3	15.5	55.5
14.3	2.0	16.4	5.2	7.7	16.6	54.1
16.0	2.0	19.0	3.5	9.3	15.9	52.3
12.0	3.0	12.9	10.0	7.1	15.0	55.0

て Zr が Sm に置換することに関しては、すでに Ivanova ら⁽¹²⁾によって示唆されているが実験的には確認されていない。なお、Ivanova らの最近の報告⁽¹³⁾によれば、我々の結果とは異なり、Zr を含んだ磁石合金は均質化状態において Zr に富んだ 1/3 相が存在すると述べている。なお、2/7 相の Fe 量は合金の Sm 量にあまり依存せず、Cu 量は Sm 量の増加とともにやや増加する傾向を有する。

(2) キュリー点と飽和磁化の強さ

Zr 3.0 at% で高い保磁力がえられる磁石合金では必ず均質化状態において 2/7 相が少量共存することから、ここでは、Zr 3.0 at% 合金の (2/17+2/7) 相領域における 2/7 相のキュリー点および飽和磁化の強さを調べてみる。Zr 1.4, 2.0, 3.0 at% で、Sm 16.0 at% の合金をそれぞれ 1373 K で均質化処理後急冷した (2/17 相 + 2/7 相) からなる試料についてキュリー点を測定した結果を Fig.11 に示す。2/7 相のキュリー点は Zr 量に対してほとんど変化せず約 700 K であった。この値は Sm_2Co_7 のキュリー点である 700 K⁽¹⁴⁾に等しい。また、Zr 3.0 at% の試料の飽和磁化の強さは 0.78 T であったが、試料中に含まれる 2/17 相および 2/7 相の体積率が約 20% および 80% であることより、2/17 相の飽和磁化の強さがわかれば 2/7 相の飽和磁化の強さが求められる。2/17 相の飽和磁化の強さについては、EPMA による組成分析結果 (Sm 12.7 at%, Zr 1.2 at%, Cu 5 at%, Fe 28 at%, Co bal.) を基に単相試料を作成して測定し、1.10 T という値が得られた。その結果、2/7 相の飽和磁化の強さは 0.70 T となった。

次に、Zr 3.0 at% の高い保磁力がえられる合金の均質化状態で存在する 2/7 相のキュリー点、飽和磁化の強さについては、含まれる 2/7 相が少量であることから、Sm 16.0 at% の試料の場合と同様に求めることは困難である。そこで、EPMA による組成分析結果を基に 2/7 単相試料を作成し、直接測定してみることにした。また、この方法の妥当性を吟味するために、前述の Sm 16.0 at% 合金に存

Fig.11 Curie temperature of 2/7 and 2/17 phases of 16.0 at%Sm-7.0 at%Cu-22.0 at%Fe-1.4, 2.0 and 3.0 at%Zr-Co alloys homogenized for 129.6 ks at 1373 K.

在する 2/7 相に関して得られた単相合金について同様に測定した。組成分析結果によれば, Sm 11.0~12.0 at% 合金の均質化状態で存在する 2/7 相は, およそ Sm 12 at%, Zr 10 at%, Cu 7 at%, Fe 17 at%, Co 残り, Sm 16.0 at% 合金の 2/7 相はおよそ Sm 17 at%, Zr 5 at%, Cu 7 at%, Fe 17 at%, Co 残りであった。この結果より Cu 7 at%, Fe 17 at% 一定とした (Sm, Zr)₂(Co, Cu, Fe)₇ 単相試料を作成し, キュリー点, 飽和磁化の強さの Zr 量による変化を調べた結果, Zr 5 at% ではキュリー点 700 K, 飽和磁化の強さ 0.69 T, Zr 10 at% ではキュリー点 670 K, 飽和磁化の強さ 0.49 T であった。Sm 16.0 at% 合金に存在する 2/7 相に関してはキュリー点, 飽和磁化の強さは一致し, この方法による測定結果は妥当であると考えられる。

したがって, Sm 11.0~12.0 at% 合金の均質化状態で存在する 2/7 相のキュリー点はおよそ 670 K, 飽和磁化の強さはおよそ 0.49 T と考えられる。これらの値は 2/17 相と比べてかなり低い。したがって, 飽和磁化の強さが低下することから合金の均質化状態における 2/7 相の存在は好ましくなく, Cu 7 at%, Fe 22 at% 磁石合金の場合の Zr 量は 1.4~2.0 at% が適している。

2. 相変態と保磁力について

Fig.1~4 および Fig.9 を用いて, 高温における相変態と保磁力との関係について検討を行った。Zr 無添加合金では Th₂Zn₁₇ 型 2/17 単相から時効によって 1/5 相が析出して高い保磁力は出ないが, Zr 1.4 at% および 2.0 at% 合金では, TbCu₇ 型あるいは (TbCu₇ 型+Th₂Ni₁₇ 型) 共存の 2/17 単相が時効によって Th₂Zn₁₇ 型 2/17 相, 1/5 相および 2/7 相に相変態する合金で高い保磁力が得られる。前報⁽¹⁾で, Cu>Fe の Sm-Co-Cu-Fe 4 元系合金では, TbCu₇ 型 2/17 単相から時効によって Th₂Zn₁₇ 型 2/17 相と CaCu₅ 型 1/5 相に分解する合金が高い保磁力を発生することを述べた。Fe>Cu で存在する高温の Th₂Zn₁₇ 型 2/17 相が Zr 添加によって TbCu₇ 型 2/17 相あるいは一部 Th₂Ni₁₇ を含む TbCu₇ 型 2/17 相へ変化することが, 時効後の高保磁力発生に深く関係していると考えられる。Zr 3.0 at% で高い保磁力が得られる合金 (Sm~11 at% 付近) では, 均質化状態において少量 2/7 相が共存しているが, 大部分を占める TbCu₇ 型 (あるいは一部 Th₂Ni₁₇ 型を含む TbCu₇ 型) の 2/17 相が時効によって Th₂Zn₁₇ 型 2/17 相, 1/5 相に相変態するために高い保磁力が発生していると考えられる。

また, 高保磁力発生に深く関係する上記の相変態を満足する Sm 組成範囲は Zr 添加によって, 低 Sm 側に移動する。すなわち, Zr 1.4 at% では Sm 11.0~13.5 at%, Zr 2.0 at% では Sm 10.5~13.0 at%, Zr 3.0 at% では Sm 10.0~12.0 at% というように次第に移動している。状態図におけるこの変化が, Fig.9 において Zr のより多い合金の方が少ない Sm 量でも高い保磁力が得られることに

対応している。従来から報告されている Zr 添加磁石合金の Sm 量が Z 比 7.2~8.9 (Sm 12.2~10.1 at%) というように低 Sm 側に寄っているのは, 状態図上における上記と同様の変化があるからと考えられる。

また, 従来から Zr を含む磁石合金の微細構造の研究が数多く行われており, それによれば, Th₂Zn₁₇ 型 2/17 相のセルが 1/5 相のセル境界によって取り囲まれたセル組織を示し, さらに, Zr に富むプレート状の相が存在すると報告されている。この Zr に富む相に関しては, 1/3 相⁽⁷⁾⁽⁸⁾⁽¹⁵⁾, Th₂Ni₁₇ 型 2/17 相⁽⁹⁾, あるいは 2/7 相⁽¹⁰⁾ というように報告されているが, 高い保磁力が発生した状態では時効によって析出した相が必ずしも平衡相であるとは限らないので, 本実験において確認された均質化状態で存在する Zr に富む 2/7 相が微細セル組織における Zr に富む相と同一であるかどうかはさらに検討する必要がある。

V. 結 言

Sm-Co-Cu-Fe-Zr 系磁石合金において Cu 7 at%, Fe 22 at% と一定にし, Zr を 0, 1.4, 2.0 および 3.0 at% に変化させた 4 種類の組成断面図を作成し, 高温の相変態と保磁力の関係について調べた結果をまとめると次のようになる。

(1) Zr 1.4 at% あるいは 2.0 at% 添加されると, 2/17 相の固溶限が 2/17 相の化学量論的な 10.5 at% Sm より高 Sm 側, 低 Sm 側の両方向へ拡大し, 結晶構造は高温において, Th₂Zn₁₇ 型から Sm 量増加にしたがい Th₂Ni₁₇ 型へ, さらに TbCu₇ 型あるいはその共存型へ移行する。

(2) Zr 3.0 at% 添加されると, 2/17 単相が Sm 7.5 at% 付近から存在し, (2/17+2/7) 相領域が拡大する。後者の領域における 2/17 相の結晶構造は TbCu₇ 型, Th₂Ni₁₇ 型あるいはその共存型である。

(3) 高温で TbCu₇ 型の 2/17 相を時効によって Th₂Zn₁₇ 型 2/17 相と CaCu₅ 型 1/5 相に分解する合金が高い保磁力を発生する。この相変態を行う Sm 組成範囲は, Zr 1.4, 2.0, 3.0 at% と Zr 量が増加するにしたがい, Sm の少ない方向へ移動し, このために Zr の多い合金は少ない Sm 量で高い保磁力が得られるようになる。2/7 相が存在しないで TbCu₇ 型 2/17 単相からなる合金の Zr 量は 1.4~2.0 at% 付近である。

文 献

- (1) 盛田芳雄, 梅田高照, 木村康夫: 日本金属学会誌, 50(1986), 235.
- (2) T.Ojima, S.Tomizawa, T.Yoneyama and T.Hori: IEEE Trans. Magn., MAG-13(1977), 1317.

- (3) T.Shimoda, K.Kasai and K.Teraishi: *Proc. Fourth Int. Workshop on Rare Earth-Cobalt Permanent Magnets and Their Applications in Hakone*, Society of Non-Traditional Technology, Tokyo, (1979), 335.
- (4) R.K.Mishra, G.Thomas, T.Yoneyama, A. Fukuno and T.Ojima: *J. Appl. Phys.*, **52** (1981), 2517.
- (5) R.K.Mishra and G.Thomas: *Proc. Fourth Int. Workshop on Rare Earth-Cobalt Permanent Magnets and Their Applications in Hakone*, Society of Non-Traditional Technology, Tokyo, (1979), 301.
- (6) T.Yoneyama, A.Fukuno and T.Ojima: *ibid.*, (1979), 407.
- (7) L.Rabenberg, R.K.Mishra and G.Thomas: *J. Appl. Phys.*, **53**(1982), 2389.
- (8) G. C. Hadjipanayis, R. C. Hazelton, K. R. Lawless and L. S. Horton: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-18**(1982), 1460.
- (9) J.Fidler and P.Skalicky: *J. Magnetism and Magnetic Materials*, **27**(1982), 127.
- (10) Y.I.Teytel, A.G.Popov, V.G.Maykov, L.M. Magat, N. N. Shchegoleva and Y. S. Shur: *Phys. Met. Metall.*, **55**, No. 2(1983), 130.
- (11) 福井康二, 西尾孝幸, 岩間義郎: *日本金属学会誌*, **50**(1986), 436.
- (12) G.V.Ivanova, A.G.Popov, L.M.Magat, V.G. Maykov, N.N.Shchegoleva and Y.S.Shur: *Phys. Met. Metall.*, **57**, No. 2(1984), 49.
- (13) G.V.Ivanova, A.G.Popov, L.M.Magat, V.G. Maykov, T.Z.Puzanova, Y.S.Shur and N.V. Nikolayeva: *ibid.*, **59**, No. 6(1985), 64.
- (14) H.R.Kirchmayr and C.A.Poldy: *J. Magnetism and Magnetic Materials*, **8**(1978), 1.
- (15) 福井康二, 西尾孝幸, 岩間義郎: *日本金属学会誌*, **51**(1987), 256.