論 文

Alnico 5 磁石の熱処理について*

三島 徳七** 橋口 隆吉*** 木村 康夫****

Tekushichi Mishima, Ryukiti R. Hasiguti and Yasuo Kimura: On the Heat-Treatments of Alnico 5 Magnet. The magnetic properties of Alnico 5 magnet (8% Al, 14% Ni, 24% Co, 3% Cu and Fe) depend sensitively on heat-treatment, that is cooling in magnetic field and subsequent aging. The changes of coercive force, residual induction, maximum energy products and powder patterns of the magnetic domain were observed during these processes. The coercive force (or residual induction) changes logarithmically with the cooling rate. This empirical relationship is satisfied with or without magnetic field when cooling from 1,000 to 700°. The changes of coercive force as a function of aging time after cooling in magnetic field can be expressed by Austin-Rickett's formula. These results are explained qualitatively, if we consider that during cooling in magnetic field the nuclei of meta-stable phase are mainly formed and then the growth process takes place during subsequent aging. In the cooling rate between 0.8 and 7°/sec, the activation energy of subsequent aging process is $46,000 \pm 2,000$ cal/mol which is independent of the cooling rate.

(Received December 10, 1956)

I. 緒 言

今日世界各国で多量生産されている磁石で最も磁性のよいのは Alnico 5 磁石 (MK 5 磁石) である。この磁石は MK 5 (日本), Alnico 5 (アメリカ), Magniko (ソビエト) など各国、各社により色々の名称がついているが、成分は殆んど同一であり、Al 8%, Ni 14%, Co 24%, Cu 3%, Fe 51% が代表的な成分である。各国で公表されているこの系の磁石の抗磁力を横軸に、残留磁束密度を縦軸に取ると Fig. 1 のようになる。すなわち、抗磁力 H_c が増

きくためであろう。この論文において Alnico 5 磁石の熱処理による磁性の変化を明らかにしようと思う。

II. 実験方法

合金成分となる純金属を高周波炉で溶解して試料を作った。試料の大きさは 10~13 mm 角で、長さ 50~60 mm であった。試料は 1,300° 加熱後磁場冷却した。磁場冷却中の磁場の強さは 1,500 Oe, 冷却速度として 950° から 750° までの平均速度を用いた。磁性測定は、電磁石と磁束計を組合せた JIS 磁性測定装置と殆んど同一の装置で測定した。また、抗磁力は磁力計によつても測定し、上記の装置での抗磁力とチェックした。磁区模様は Williams, Bozorth and Shockley⁽¹⁾, 鈴木, 近角⁽²⁾などにより行われた処理方法と殆んど同じ方法で観察した。

III. 実験結果と考察

(I) 冷却速度の磁性に及ぼす影響

Alnico 5 磁石の磁性に冷却速度が重大な影響を与え、磁性 H と磁場冷却速度 v との間に次式が実験的に成立つことを先に発表した⁽³⁾。

$$H = H_1 - m \log v \dots \dots \dots (1)$$

ここで H_1 は $v = 1^\circ/\text{sec}$ のときの H を示す。0.8~7°/sec の磁場冷却範囲では H として抗磁力、残留磁束密度、トルク係数の値を取つたとき上式によく一致する。ここで m は測定する量、すなわち抗磁力、残留磁束密度などにより異なるのは勿論であるが、同一の測定量でも成分により m の

A: Austria E: England F: France
G: Germany H: Holland USA: United States of America
△: Columnar grain casting
○: Normal, randomly oriented, grain casting

Fig. 1 Relation between coercive force and residual induction of Alnico 5 magnets in various countries.

加すると、残留磁束密度 B_r が減少する。また、抗磁力 H_c が減少すると、残留磁束密度 B_r が増加する傾向がある。成分が同一でありながら、このように磁性に差が生ずるのは熱処理—磁場冷却と時効—が磁性に敏感に

** 東京大学名誉教授

*** 東京大学工学部冶金学教室

**** 東京計器製造所

* 1955年10月本会金沢大会に発表

(1) H. J. Williams, R. M. Bozorth and W. Shockley, Phys. Rev., **75**(1949), 155.

(2) 鈴木, 近角, 金属物理, **2** (1956), 207.

(3) 木村, 橋口, 金属物理, **2** (1956), 78.

値は可成り異なる。

(1) 式が成立するのは磁場冷却した場合のみに成立するか否かを確かめるために磁場を加えずに冷却速度を変化し空冷したときの冷却速度と磁性の関係を調べた。比較のために同一試料につき磁場冷却した場合と、磁場を加えずに空冷した場合の冷却速度と残留磁束密度との関係を Fig. 2 に、抗磁力との関係を Fig. 3 に示した*。その結果、磁場冷却をすると磁場を加えなかつた場合に較べて残留磁束密度は非常に増加すると共に、冷却速度による差が減少してくることがわかった。他方、抗磁力は磁場があるなしに拘らず冷却速度に同様な影響をうけるが、その値は磁場冷却した方が高く、時効後も冷却速度による差が持ち来たされている。

Fig. 2 Dependence of residual induction on cooling rate and on magnetic anneal.

Fig. 3 Dependence of coercive force on cooling rate and on magnetic anneal.

らず全部析出すると思われる。そこで冷却速度の大小また磁場処理の有無により磁性に差が出てくるのは析出物の大きさ、形状、およびその方向が問題となるためであろう。事実、析出物の大きさが径 $75 \sim 100 \text{ \AA}$ で、長さ $400 \text{ \AA}$ 、析出物間の距離が約 $200 \text{ \AA}$ のときに最良の磁性がえられるこ

* こゝで使用した試片の Ni 量は標準値より少し高かつたので抗磁力が高い。

とが発表されている⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾。

(2) 時効温度曲線

0.8°/sec の速度で磁場冷却後 $550 \sim 800^\circ$ の温度範囲で 1 hr づつ時効したときの残留磁束密度、抗磁力および最大磁気エネルギーを測定した。磁場処理方向と平行方向に測定した結果を Fig. 4 に、磁場処理方向と垂直方向に測定した結果を Fig. 5 に示した。残留磁束密度は磁場処理方向と平行方向で測定すると $11,500 \sim 12,500 \text{ gauss}$ であるが、垂直方向で測定すると $4,500 \sim 5,000 \text{ gauss}$ しかなく非

Fig. 4 Aging temperature versus magnetic properties of Alnico 5 measured in direction parallel to the field used during cooling.

Fig. 5 Aging temperature versus magnetic properties of Alnico 5 measured in direction perpendicular to the field used during cooling.

で一度上昇した後、急に減少する。抗磁力もまた、残留磁束密度と同様に測定方向によつて非常に測定値に差があるが、時効温度による変化の挙動は大体同一である。すなわち、抗磁力は磁場冷却後時効により段々と上昇し、 625° 附近で最大値を示し、それより高温で時効すると急激に減少するようになる。特に最大磁気エネルギー $(BH)_{\max}$ では測定方向による差が非常に大きい。磁場冷却した Alnico 5 磁石でこのように磁気異方性が測定されたので、粉模様によ

(4) R. D. Heidenreich and E. A. Nesbitt, J. Appl. Phys., **23**(1952), 352.

(5) E. A. Nesbitt and R. D. Heidenreich, J. Appl. Phys., **23**(1952), 366.

(6) K. J. Kronenberg, Z. Metallk., **45**(1954), 440.

り磁区を調べてみた。一例として約 $6^\circ/\text{sec}$ の速度で矢印方向に磁場冷却した場合、磁場処理方向に平行な面での磁区模様を **Photo. 1** に、垂直な面での磁区模様を **Photo. 2** に示した。Photo. 1 から判るように磁場処理した方向に磁

Photo. 1 Powder pattern of Alnico 5 on surface parallel to direction of magnetic field during cooling.

Photo. 2 Powder pattern of Alnico 5 on surface perpendicular to direction of magnetic field during.

区が並んでいる。これらの図は (100) に近い面の集合した部分の磁区模様である Alnico 5 磁石の磁区模様について詳しくはすでに発表した(7)のでこゝでは略するが、この磁石の磁区模様は単一容易磁化方向をもつコバルトの磁区模様と非常によく似ていて、磁気異方性が大きいことがわかる。しかし、磁場を加えずに空冷し時効した試料の磁区模様は全く異なる。

(3) 時効曲線

磁場冷却後 550, 575 および 600° の一定温度で時間を変化し時効させたときの残留磁束密度、抗磁力および最大磁気エネルギーを測定した。こゝで用いた冷却速度は $1.3^\circ/\text{sec}$ と $2.0^\circ/\text{sec}$ の 2 種であった。その中 $1.3^\circ/\text{sec}$ の冷却速度で磁場冷却後時効したときの残留磁束密度、抗磁力および最大磁気エネルギーの変化曲線をそれぞれ **Fig. 6**, **Fig. 7** および **Fig. 8** に示した。残留磁束密度は磁場冷却のままでは 12,500 gauss であるが、時効時間と共に徐々に低下し、抗磁力が最高になったときに大体 11,500~11,700 gauss

Fig. 6 Residual induction versus aging time at various aging temperatures after field cooling.

になつてその後時効しても殆んど変化しない。抗磁力は磁場冷却のままでは約 300 Oe であるが、時効と共に急激に増加し、その後増加率は時効時間と共に減少し、時効温度ごとにある一定値に近づく。時効による抗磁力の増加の割合は残留磁束密度の減少の割合に較べて大きく、最大磁気エネルギー $(BH)_{\text{max}}$ の増加は主として抗磁力の増加によることがわかる。

Fig. 7 Coercive force versus aging time at various aging temperatures after field cooling.

Fig. 8 Maximum energy product $(BH)_{\text{max}}$ versus aging time at various aging temperatures after field cooling.

磁場冷却速度を少し早くして $2^\circ/\text{sec}$ にしたときの時効による磁性の変化も $1.3^\circ/\text{sec}$ の場合と同様である。ただし冷却速度の遅い場合には残留磁束密度が高く、抗磁力が低い傾向がある点が異なる。

一般に時効硬化現象に Austin-Rickett の式が実験式としてよくあてはまる(8)(9)(10)。磁場冷却したままの値を H_0 、飽和になつた値、すなわち時間軸に平行になつたときの値を H_s 、任意の時間 t における値を H としたときの変化率 p を

$$p = \frac{H - H_0}{H_s - H_0} \quad (2)$$

と定義する。 H として変化率の大きい抗磁力を用いることにした。 p だけ変化するに要する時間を t とすれば、Austin-Rickett の式は

$$\frac{p}{1-p} = kt^n \quad (3)$$

となる。こゝで n, k は p および t によらない常数である。

(8) Y. Mishima, Proc. First World Met. Congress, ASM, (1951), 668.

(9) T. Mishima, R. R. Hasiguti and Y. Kimura, Proc. First World Met. Congress, (1951), 656.

(10) 三島, 橋口, 木村, 本誌, 20(1956), 165; 169; 300.

(7) 木村, 橋口, 金属物理, 3 (1957), 36.

対数をとると

$$\log \frac{p}{1-p} = \log k + n \log t \dots\dots\dots (4)$$

となる。1.3°/sec および 2°/sec の速度で磁場冷却した場合の抗磁力の変化率 p を用いて、縦軸に $\log p/(1-p)$ 、横軸に $\log t$ をとると Fig. 9 のように両方の冷却速度が共に同一線上にのり、時効温度によらず、 n は大体 1 である。三島⁽⁸⁾によれば準安定析出物が生ずる場合に $n=1$ となるという実験的事実がある。Alnico 5 磁石の 600° 附近の時効では準安定析出物が出来ることが予想される。

Fig. 9 Fractional changes, p , of coercive force as a function of aging time t , at various aging temperatures after field cooling.

(4) 時効硬化の活性化エネルギー

反応速度恒数 K は Austin-Rickett の式で $n=1$ の場合には k に等しく、反応が半分だけ進むに要する時間 $t_{0.5}$ の逆数に等しい⁽⁹⁾。

$$K = k = 1/t_{0.5}$$

時効の速度恒数の対数と時効温度 (°K) の逆数との関係をとると、その傾斜から活性化エネルギーを求めると 46,000 cal/mol となる。また冷却速度を 3.7°/sec と変化させて磁場

冷却後 500~800° の温度範囲で 1 時間時効させて抗磁力の変化を測定した。冷却速度を早くするほど抗磁力の値は低いとその変化の挙動は 0.8°/sec で磁場冷却した結果の Fig. 4 と同一である。温度曲線より活性化エネルギーを求める橋口の式⁽¹¹⁾を用いて計算したところ、活性化エネルギーは大体 46,000±2,000 cal/mol となつた。この結果、磁場冷却後時効の活性化エネルギーは冷却速度が 0.8~7°/sec の範囲では大体一定で 46,000±2,000 cal/mol である。

IV. 総 括

Alnico 5 磁石の磁性は熱処理—磁場冷却と時効—に敏感にきく。そこでこれらの熱処理による磁性の変化を調べた結果を総括すると次の通りである。

(1) 抗磁力 (または残留磁束密度) H と磁場冷却速度 v との間に実験的に次式が成立つ。

$$H = H_1 - m \log v$$

抗磁力の場合には $m > 0$ 、残留磁束密度の場合には $m < 0$ となる。

(2) 上式は磁場冷却せずに空冷だけした場合にも成立するが、絶対値は磁場冷却した場合に比較して低い。

(3) 磁場冷却後時効しても磁場冷却の際に出来た磁性の差が殆んど縮まらない。このことは準安定析出物の大きさ、形状およびその方向が磁性に重大な影響を及ぼすことを示す。

(4) 磁場冷却した Alnico 5 磁石の磁区模様は、磁場処理した方向に磁区がならび、単一容易磁化方向をもつコバルトの磁区模様と非常によく似ていて、磁気異方性が大きいことがわかる。

(5) 磁場冷却後時効時間による抗磁力の変化は次式によくあてはまる。

$$p/(1-p) = kt$$

ここで k は反応速度恒数を示す。

(6) 磁場冷却後の時効硬化の活性化エネルギーは冷却速度 0.8~7°/sec の範囲で 46,000±2,000 cal/mol である。

(11) 橋口, 応用物理, 16(1949), 123.