永久磁石としての MnBi 化合物の研究*

牧 野 昇** 鈴木 正 樹**

Noboru Makino and Masaki Suzuki: Study on MnBi Compound as Permanent Magnet Material. The method for producing MnBi magnet has been studied. A satisfactory high-purity MnBi compound was prepared by sintering powders of Mn and Bi at 260°C for about 1,000 hours. To pulverize MnBi compound, a hammer mill was used in argon atmosphere, and this gave good results. MnBi magnet was produced by pressing powder containing about 8% of resin at 100°C, and curing at 200°C. To obtain good magnetic properties, the magnetic field applied during the pressing should be as powerful as 9,000 Oe or greater. A magnet thus prepared has the residual flux density (Br) of 2,500~3,800 gauss, and the coercive force ($B_H C$) of 1,200~2,600 Oe. The thermal coefficient of flux density (α) was about -1.23×10^{-3} gauss/°C.

(Received July 27, 1959)

I. 結 言

金属間化合物は近年新材料として各方面から注目され、その応用は急速に開拓されつつある。当社の研究室においても数年来この方面の研究を続けているので、今回その第1報として MnBi 化合物の永久磁石への利用を取り上げて、主にその製造技術上の諸問題について研究した結果を報告する。

II. 実 験 方 法

熔解炉と熔製法：高温熔解は 38 mm ϕ $\times$ 360 mm のニクロム線管状炉の中に外径 36 mm ϕ 、長さ 500 mm のステンレス製の気密管を通し、適宜傾斜して H₂, A などを通しながら加熱した。気密管は 2~3 r.p.m. で廻転する。坩堝は 21 mm ϕ $\times$ 120 mm の 18-8 ステンレス製である。

焼結炉と焼結法：低温で焼結するには Mn および Bi の粉末を 1.5 t/cm² 位の圧力でグリーンコンパクトにしてテレックス管に真空封入し、80 mm ϕ $\times$ 600 mm のニクロム線管状炉で焼結した。大量に焼結する時は 25 $\times$ 25 mm² の間仕切り 18 個を施したステンレス箱に上記のガラス管

** 東京計器製造所

* 1958 年 4 月本会東京大会に発表；金属間化合物の応用に関する研究（第1報）

18 本を収め、 $120 \times 200 \times 330 \text{ mm}^3$ の電気マッフル炉で行った。

使用原料：Mn は 99.95 % の電解マンガ、Bi は 99.8 % のインゴットを使用した。

圧搾装置：Fig.1 のような装置を用いて加熱しながら磁

Fig.1 Apparatus for pressing MnBi magnets.

JIS の永久磁石測定法に類似の逆転法で測定した。iH_C を測るにはサーチコイルと大同巻数の補償コイルをサーチコイルと並べて極間に設置し、これをサーチコイルに逆向きに直列に入れ、磁束計に $4\pi I$ に相当する振れが現われるようにして測定した。 $4\pi I$ を測る時は iH_C の測定と同じ結線では磁場を逆転した時の振れから求めた。

測定に当つて次の諸点に特に注意した。(i) 試片と磁極の間に空隙を残さないこと。(ii) 磁場の強さはすべてその都度実測によつて求めること。(iii) 成るべく強い磁場を使うこと。著者らの使用した電磁石では、最大 20000 ~ 23000 Oe であった。

試験片の寸法：試験片の寸法は、鋳塊の $4\pi I$ 試片では $16 \text{ mm}\phi \times 15 \text{ mm}$ 、MnBi 磁石の Br, Hc 試片では $16 \text{ mm}\phi \times 8 \text{ mm}$ が標準である。

III. MnBi 化合物の製造

純粋な MnBi 化合物を作ることは甚だ困難である⁽¹⁾⁽²⁾。従来は高温で熔融するか、或いはその後 445° の包晶反応を併用する方法が専ら行われて来た。例えば Adams ら⁽³⁾の実験が挙げられる。

著者らは初めすでに報告されている上記の方法をいろいろ試験したが、結果は頗る不良で到底見込がなかつたので、新しい方法として粉末冶金による方法を研究して、ほぼ満足すべき結果を得た。まず高温溶解の追試から述べる。

1. 高温溶解の実験

Table 1 に MnBi 化合物を高温溶解した実験の実例を

- (1) A.U.Saybolt, et al: Trans. AIME, J.Metals, 8(1956),606.
- (2) B.W.Roberts: Conf. on Magnetism and Magnetic Materials, AIEE, (1956),225.
- (3) E.Adams, et. al: J.Appl. Phys., 11(1952), 1207.

3 種類挙げた。鋳塊を 200 mesh に粉砕し、5000 Oe の極間磁場を通して強磁性の粉末を選別して、歩留を調べた結

Table 1 Examples of high temperature melting.

Melting process	Charge composition	Yield of ferromagnetic powder
Melted at 1000° in air, annealed at 450° × 16hr in H ₂	Mn 25 %	75 %
Melted at 1000° in argon, annealed at 440° × 17hr in argon	Mn 20 %	84 %
Melted at 800° in H ₂ , slow cooled	Mn 20 %	80 %

果である。この“強磁性粉末”は MnBi 粉の表面に多量の Bi が密着したものであることは、X 線の的にも飽和磁化の測定からも確認される。したがつて純 MnBi のみを選別すれば、歩留りはさらに低いものになるであろう。

Photo.1 には高温溶解で得られた鋳塊の典型的な組織を示す。笹葉状の結晶が MnBi、白い地は未反応 Bi である。この組織から見ても精々 30 % 位の MnBi 化合物

Photo.1 × 50 Microstructure of Mn ingot melted at 800°, subsequently annealed at 260° for 400 hours. Photo.2 × 50 Microstructure of Mn ingot sintered at 260° for 400 hours. 溶解は実用化する

には極めて困難な方法であることが認められた。

2. 焼結による実験

焼結温度の影響：Mn, Bi とも 200 mesh に粉砕し、原子比で 1 : 1 に配合してグリーンコンパクトを作り、次の 3 種類の温度で長時間加熱した焼結体を粉砕し、それを磁気選別して強磁性歩留りを調べた。

250° (共晶点以下、液相全く存在せず)

340° (Bi は熔融する)

500° (MnBi の分解温度以上)

実験結果は Fig.2 に示す通りである。340°および 500°

Fig.2 Relation between heating time and yield of ferromagnetic powder at various temperatures.

では速やかに 90 % に達するが、その後は保持時間を増しても歩留りは増さない。これに反し 250° では反応速度こ

そ遅いが8時間熱すればもはや磁気選別では分離できないまでに反応が進行し、反応が停頓する傾向が現われない。すなわち焼結法による MnBi 化合物の生成は、液相の存在しない状態で反応させるのが最も順調に進行することがわかる。

次に最適の温度を求めるため、共晶点前後の温度において同様な実験を行つた。この場合は磁場 20000 Oe における試料の磁化の強さと密度の比 (I/ρ) を測定して、反応進行の割合を比較した。焼結時間はいずれも9時間である。

実験結果を Fig.3 に示す。260° の所に急峻な極大を生

Fig.3 Relation between specific magnetization and sintering temperature of MnBi sintered ingot. (Sintering time is 9hr)

Fig.4 Specific magnetization of MnBi ingot as a function of sintering time.

Fig.5 An example of magnetization curve of MnBi ingot.

MnBi 鋳塊は非常に磁化し難く、著者らの測定は 20000~23000 Oe における値であるが、まだ未飽和の状態である。Fig.4 の値が Guillaud⁽⁴⁾ の値 66.7 に比べてやゝ低い原因の一つはこの点にあると思われる。

Photo.2 は 260° で焼結した MnBi 化合物の顕微鏡組織である。白い斑点が未反応の Bi、黒い大きな斑点は空隙で、灰色の地は全部 MnBi 化合物である。Photo.1 に比べて MnBi 以外の相が著しく少いことが認められる。

IV. MnBi 磁石の圧搾成型

1. 粉 碎

MnBi で磁石を作るには、数 μ に粉碎する必要がある

(3)(5)(6)。Adams⁽³⁾ はハンマーミルを使用して粉碎しており、ボールミルは思わしくないと言っている。著者らもハンマーミルを使用してほぼ良好な結果を得た。この際酸化を防ぐため装置全体を大きな気密箱に入れ、アルゴンあるいは N_2 ガスを満たして粉碎を行なつた。粉碎後ベンゾールに粉末を入れて外に取り出す。

Photo.3 にはハンマーミルで4回粉碎した粒子を示す。大体 10 μ 程度に収つており、所要の粒度に粉碎することが可能であることが認められる。

Photo.4 はこの粒子をさらにボールミルで15時間粉碎

Photo.3 MnBi powder pulverized four times in a hammer mill. Photo.4 MnBi powder ground for 16 hours in a ball mill.

したものである。ボールミルをかけると写真に見られるように粒度はさらに細か

くなりかつ揃つてくる。しかしこの方法はハンマーミルに比し操作時間が極端に長いので酸化の影響を受け易いのが欠点である。

2. 圧 搾 成 型

バインダー添加量：Adams らは特別なバインダーを使用せず、加熱圧搾の際過剰 Bi が熔融したものにバインダーの役をさせている。実験的に検討した結果、著者らは合成樹脂のバインダーを使用した。合成樹脂は単なるバインダーとしてのみでなく、圧搾の時は潤滑剤になり、成型後は粒子を空気から保護する役もする。樹脂としては低融点で流動性の良いものとして尿素樹脂を用いた。これは約 80° で熔融し、200° で固結する。

Fig.6 Relation between amount of resin addition and magnetic properties of MnBi magnet.

Fig.6 は尿素樹脂添加量と磁性の関係を示す。この実験の条件は次の通りであり、以下の実験においてもよく指定のないものは凡てこの条件で試料を作製した。

使用粉末：ハンマーミルにて4回粉碎。

潤滑剤： CCl_4 を加えて固い泥状にした。

圧搾温度：ダイスを 80° に予熱、100° にて圧搾。

固結温度：ダイス中で 200° に加熱して固結。

圧搾磁場：圧搾終了時で約 8000~9000 Oe。

(5) C.Kittel. Rev. of Mod. Phys., 21(1949), 541.

(6) T.O.Pain, Conf. on Magnetism and Magnetic Materials, AIEE, (1956), 101.

(4) C.Guillaud: Thesis Strassbourg, (1943).

圧搾圧力：樹脂添加量に対する最適圧力を求めて使用した。

この結果から見ると、Br は 8 % 樹脂添加で最大になる。iHc は単調に減少するが、6 % 以上ではほぼ一定になる。また bHc は余り影響を受けない。総合して大体 8 % 位の添加が最良であると考えられる。

圧搾圧力の影響：微粉末磁石は一般に圧搾圧力を大にしてバックングを良くすれば、Br は上昇し、iHc は低下することが知られている⁽⁵⁾⁽⁶⁾。実用上最適な圧力を求めるた

Fig.7 Relation between compacting pressure and magnetic properties of MnBi magnet.

め、圧力を変えた試料を作つて磁性を測定した。その中の一例として 8 % 樹脂の実験結果を Fig.7 に示す。種々の樹脂添加量について実験した結果をまとめると、Br は圧力が強い程上昇するが、4~5t/cm² 程度で飽和し、iHc は単調に低下することがわかつた。また bHc は余り変化しないが、4t/cm² 位のところで極大が現われる。

Fig.8 Magnetic properties of MnBi magnet as a function of magnetic Field Strength (Oe) applied during pressing.

ある。磁場の強さは押棒の位置によつて変わるので、圧搾終了時における磁場の強さで表わした。

10000 Oe の磁場で圧搾しても、Br はまだ極限に達していない。bHc はばらつきが多いので掴みにくい、恐らく Br と同様な傾向をもつものと思われる。このような強い磁場で圧搾するのは、なかなか困難な仕事であるが、その効果は極めて著しい。

圧搾方向と磁場方向の組合せ：微粉末磁石は単に圧搾するだけでも磁氣的異方性ができるので、磁場方向と圧搾方向の組合わせ方には問題がある。その影響を見るため、16 × 18 × 10 mm³ の試片を圧搾した。圧搾は短軸の方向に、磁場は 18 mm の軸の方向にかけた。この試片を各方向に

着磁測定した。但し圧搾の時の磁場は約 7000 Oe、測定の磁場は約 20000 Oe である。Table 2 にその結果の一例

Table 2 Comparison of magnetic properties of MnBi magnet, measured in various directions.

Measured direction	Br(gauss)	bHc (Oe)	(BH)max (Gauss·Oe)
Parallel to press	1200	1100	0.45 × 10⁶
Parallel to magnetic field	2800	2600	2.00 "
Perpendicular to both press and field	425	350	0.05 "

を示す。

これによると確かに圧搾した方向に異方性が現われているが、影響力は断然磁場の方が強い。この粉末を通常の方法で圧搾した磁石は平均 Br 3000 Gauss, bHc 2600 Oe 位であつて、磁場と直角な方向に圧搾したものと著しい差がなかつた。

圧搾温度の影響：圧搾の際樹脂を熔融させるために加熱する必要がある。この温度を調べる為に次の実験を行つた。

樹脂は 8 %、圧力は 5.5 t/cm²、固結はダイスから取り出して 200° に加熱して行つた。結果は Fig.9 に示す通りで、この温度範囲では磁性に対して殆んど影響ないが bHc は圧搾温度が高い方がわずかに良

Fig.9 Relation between magnetic properties and pressing temperature of MnBi magnet.

ダイス内固結とダイス外固結：圧搾後そのままダイス中で加熱して固結する方法と、ダイスから取出して改めて加熱する方法とが考えられ、前者は固結中も磁場がかけられるが、工業的には後者が望ましいので、どの位結果が違つか確かめた。その結果は Table 3 の通りであつた。これ

Table 3 Comparison of curing process.

Pressing temperature (°C)	Cured in Die at 200°C × 3min		Cured in muffle Furnace at 200°C × 3min	
	Br(G)	bHc (Oe)	Br(G)	bHc (Oe)
100°	3450	1900	3470	1970
180°	3300	1970	3400	2050

によれば、ダイス内でもダイス外でも差が認められなかつた。

固結温度：ダイス外で固結するとして、その適当な温度を求めた。樹脂は 8 %、圧力は 4.5 t/cm² である。Fig.10 にその結果を示す。

これによれば、Br は固結温度が高いと低下する。殊に 200° を越すと著しい。bHc は固結温度が高いと上昇する総合的に見て実用上 200° が適当であろう。

V. Mn Bi 磁石の性質

著者らの製作した MnBi 磁石について二三の測定結果

を示しておく。

1. 減磁曲線

Fig. 10 Relations between magnetic properties and curing temperature of MnBi magnet.

Fig. 11 Typical demagnetization curve of MnBi magnet, prepared by authors.

化の様子を調べた。その結果7回の加熱冷却により、この温度範囲ではほぼ可逆的になって安定化する。

減磁曲線は製造条件によって相当変化するが、Fig. 11に一例を示す。理論上は理想的な微粉末磁石の減磁曲線は矩形になるはずであるが、実際の磁石の減磁曲線は角張りが少い。磁場圧搾の時に粒子のC軸が圧搾方向に完全には揃わないためであろう。

2. 熱減磁および温度係数

小さい MnBi 磁石をつないで、10 mmφ×41.5 mm, $l/D \approx 4$ の棒を作った。試料が長過ぎると着磁困難なので、分割して着磁した。これを $20^\circ \rightleftharpoons 100^\circ$ にサイクリングに加熱冷却をくり返して磁束変化の様子を調べた。

安定化した磁石について、1 cycle 中の磁束変化の様子を Fig. 12 に示す。この図から磁束密度の温度係数を算出すると、 -12.3×10^{-4} gauss/ $^\circ\text{C}$ であった。

VI. 総括

MnBi 磁石の製造法について研究して次のような結果が

得られた。

(i) MnBi 化合物を作るには、高温熔解は思わしくない。Mn および Bi の微粉末を圧搾し、真空中で 260° に数 100 時間加熱焼結するのが良い方法

Fig. 12 Reversible thermal demagnetization of MnBi magnet. (Measured after stabilization by times cyclical heating and cooling)

(ii) 粉碎はハンマーミルで 4 回程行なえばほぼ所要の粒度がえられる。この際酸化防止をはからなければならない。

(iii) 圧搾成型には、尿素樹脂 8% を加え、 $100 \sim 200^\circ$ で $6 \sim 7 \text{ t/cm}^2$ の圧力で圧搾する。この際少くとも 7000 Oe、できれば 10000 Oe 以上の磁場をかける必要がある。圧搾成型後は $200 \sim 210^\circ$ に加熱して樹脂を固結させる。

(iv) このような方法で得られる磁石の磁性は、大体 Br 2500~3800 gauss, BHc 12000~2600 Oe, $(BH)_{\text{max}}$ $1.5 \sim 3.5 \times 10^6$ gauss·Oe 程度である。