Alnico 5 磁石の熱膨張に対する時効処理の影響*

加 藤 哲 男**

Tetsuo Kato: The Influence of Aging Treatment on the Dilatation in Alnico 5. The change of dilatation during aging process in Alnico 5 was observed and discussed. The result was compared with the previous result of the measurement on the temperature dependence of electric resistance and it was found that the result supports the previous conclusion. The outstanding changes observed were that of contraction at 350~550°C, the great expansion at 550~650°C and the change of expansion at 700~800°C; they are changed by the aging condition. Thus, it was concluded that there are two different kinds of transformation mechanism during aging process of Alnico 5. The one occurs during aging process below about 600°C, and may be a transformation something like order-disorder transition. The other is a precipitation which occurs during aging process above 650°C. It seems that the former mainly causes the best magnetic properties.

(Received May 15, 1961)

** 大同製鋼研究所

* 1961年4月本会東京大会に発表

I. 緒 言

Alnico 5 磁石の高い抗磁力と磁気異方性の原因についてはこれまで専ら微細析出粒子の観点から説明されてきている。しかし、この合金の時効の過程においては析出以外に他の機構の存在が予想され、これ迄二三の実験^{(1)~(5)}を行ってきた。その結果によれば、Alnico 5 の時効過程において二つの異つた変態機構が存在し、完全な析出は約 650°C 以上の時効において起り、優れた磁性に対応する 550~600°C 附近の時効では析出以外の準安定な状態が達せられるものと推定される。このような推定は始め、電気抵抗の温度変化⁽²⁾⁽³⁾の測定によつて得られたのであるが、電気抵抗はいろいろ影響される因子が多く、また時効による生成析出物または他の組織範囲の大きさが電導電子の平均自由行程に比し小さいときは電気抵抗に影響をおよぼさないということも考えられ、その点の確認が必要である。また、測定結果の解釈を慎重にする意味からも他の方法によつて同様測定を行い考察することが必要となる。そこでさらに時効処理に伴う熱膨張の変化を測定し、Alnico 5 磁石の変態機構について検討を行うこととした。

II. 試 料 お よ び 測 定 方 法

試料は実用磁石の製造に使用している 50 kg 誘導炉の溶鋼から採取した 6 mm ϕ ×70 mm の铸造試片を用いた。化学成分は Al 8%, Ni 13.5%, Co 24%, Cu 3%, 残部鉄から成り、その他の不純物の混入は極力避けるようにしてある。

熱膨張の測定は本多式膨張計によつて行つた。示差熱膨張の測定に当つて、中性体には充分焼鈍した 18-8 ステンレス鋼を用いた。測定の際の升温速度は特に示したものを除きすべて 3.5°C/min とした。

III. 実 験 結 果 お よ び 考 察

Fig. 1 は 930°C に 15 分加熱して溶体化し、この材料の最も適当な磁場中冷却速度である約 1.5°C/sec の速度で磁場なしで冷却した後、550~700°C で各 4 時間の時効を行つた試料について室温から 800°C まで測定した全膨張曲線を示す。この含有成分の材料に対しては他者⁽⁶⁾⁽⁷⁾によつてすでに報告されている如く曲線に大きな彎曲が見られない。標準の Alnico 5 磁石において、この時効および昇温の温度範囲に ($\alpha + \gamma$) 共存状態が介在して磁性上大きな役割を果していると考えられる意見⁽⁸⁾があるが、もともとこの合金

の高温 (>1000°C) において見られる γ 相^{(8)~(10)}は α 相からの変態速度が遅く、1250°C 以上から適当な冷却をすれ

Fig. 1 Total dilatation of Alnico 5 cooled at 1.5°C/sec after solution heating at 930°C for 15 min and aged at a temperature from 550 to 700°C for 4 hrs. (heating rate: 3.5°C/min)

ば避けられるもので、本実験の如く 930°C で溶体化した場合 1000°C 以上に見られる γ 相の影響は考えられない。また最近、高温で認められるものと別の γ 相が 600°C 附近の時効温度領域に介在⁽¹¹⁾して、磁性上重要な役割を果しているという報告⁽¹²⁾もあるが、未だ疑問の点が多い。550~650°C 附近に R 点で示した如く僅かな彎曲が見られるが、これは電気抵抗の温度変化の測定⁽²⁾⁽³⁾から予想され、その上下の温度領域で変態機構が異なると考えられるべき性質のものである。

Fig. 2 は同様に溶体化後冷却した試料について、冷却のままおよび 500°C ないし 800°C の各温度で各々 4 時間時効した場合の室温から 800°C までの示差熱膨張曲線である。これらはいずれも磁化しない状態で測定である。この曲線において次の如き諸点の変化を認めることができる。

その第 1 は AB で区間を示した如き 600°C 以下に見られる昇温に伴う収縮の変化である。これは電気抵抗の温度変化の測定において同じ位置に現われた変化と対比される。電気抵抗の温度変化では 650°C 以上での時効によつて 450°C 附近に別の屈曲の変化が現れたが、この場合それは認められない。第 2 は 550~650°C において曲線が大きく彎曲した膨張を示していることで、これは Fig. 1 の全膨張においても認められたものである。第 3 は 700°C 附近

- (1) 藤原, 加藤: 本誌, **24** (1960), 526.
- (2) T. Fujiwara, T. Kato: J. Phys. Soc. Japan, **15** (1960), 1705.
- (3) 藤原, 加藤: 本誌, **24** (1960), 597.
- (4) 藤原, 加藤: 本誌, **24** (1960), 773.
- (5) 藤原, 加藤: 本誌, **25** (1961), 216.
- (6) 角尾, 日口: 住友金属, **10** (1958), 31.
- (7) 角尾, 日口: 住友金属, **12** (1960), 339.

- (8) W. Dannöhl: Arch. Eisenhütt., **15** (1942), 321.
- (9) W. Jellinghauss: Arch. Eisenhütt., **16** (1943), 247.
- (10) W. Dannöhl: Stahl u. Eisen, **73** (1953), 65.
- (11) K. J. Kronenberg: J. Appl. Phys., **31** (1960), 80s.
- (12) E. P. Wohlfarth: Adv. Phys., **8** (1959), 88.

から上の温度で見られる僅かな収縮の曲線変化で、これは 750°C 以上で時効すると見えなくなっている。そして第 2

Fig. 2 Effect of the aging at various temperatures between 500 and 800°C on the differential dilatation in Alnico 5 cooled at 1.5°C/sec after solution heating at 930°C. (heating rate: 3.5°C/min)

および第 3 の変化は電気抵抗の温度変化において認められた変化と良く相似している。

600°C 以下において認められる変化は材料の磁性が約 600°C の時効によって良くなることと対応しており、すでに前報⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾までに述べてきた如く析出以外の他の機構に基づくもので、規則格子変態の如き機構が関与しているものの如く思われる。この場合 AB の範囲が 500~600°C の時効に対しては他の温度での時効試料にくらべて狭くなっており、この温度附近の時効によって一つの変態機構が進行したことを現わしている。しかしなお AB の範囲は図の如くある程度認められるので、この時効によって完全にその変態が終了したとはいえない。このような状況は目下熱分析による考察を進めているが、優れた磁性に対応する時効温度である約 600°C は一つの変態機構が完全に進行するところというよりは次に移行しようとする直前のところとして考えられるようである。

650°C 以上の時効になると AB の間隔はまた時効前の状態に戻る。これは 650°C 以上の時効によって規則格子の如き組織がくずれ、温度の上昇に従い再生されることを意味する。ここで、電気抵抗の温度変化の測定において見られた 450°C 附近に現われる屈曲点が熱膨張において認められないということはその変化が純磁気的なもの⁽¹³⁾であることを意味する。ただこれについて、材料が 650°C 以上の時効によって完全な 2 相となり、その内の 1 相の磁気変態点が現われたものであるという説明で充分であるかどうかはまだ検討の余地がある。何故なら、650°C 以上で時

効した試料の熱膨張曲線よりわかるように、約 300°C から一つの変態機構が始まるようになっており、それによって、常磁性または反強磁性の小領域が生ずるような挙動も予想され得るし、また温度の上昇に従い superparamagnetism の挙動も予想され得るからである。

Fig. 3 は 930°C 溶体化後の冷却速度を油冷却から毎秒

Fig. 3 Effect of the cooling rate after solution heating at 930°C on the differential dilatation in Alnico 5 (heating rate: 3.5°C/min).

約 0.5°C の徐冷まで変えて冷却処理したままの試料の示差熱膨張曲線であるが、冷却が早いと高温での状態がそのまま持ち来られるので、最初の膨張もやや大きく、AB 区間における収縮も大きくなる傾向が現われるようになっている。これは 350~550°C において大きい変態の進行があることを意味している。またこの進行は 600°C では止り、AB の変化が析出以外の機構によるものであることを裏付ける。

第 2 に挙げた 550~650°C におけるそれぞれの曲線の大きな彎曲はこの附近の温度を境に上下の温度において変態機構が異なることを意味している。

第 3 に挙げた CD の彎曲は電気抵抗温度曲線においても同様位置に良く相似した彎曲が見られ、その際述べたように、磁気測定結果⁽¹⁾と比較すると 650°C 以上で磁性変化の不可逆性の起るところと対応している。そしてこれはやはり、700°C 以上の時効により析出を進行させると消えるところから、材料の析出に関連しているものと考えられる。また Fig. 3 におけるこの温度での熱膨張曲線では油冷の場合に CD の彎曲が明瞭でなくなっているが、これも電気抵抗-温度曲線において考察したと同様に、急冷によって析出が起りにくくなっていることが原因として想像される。

さて 625°C 以上で時効した試料について、600°C で 4 時間再時効することによって示差熱膨張曲線は Fig. 4 の如くになった。AB によって示される曲線の変化の間隔は、A 点の温度が上つて Fig. 2 の 600°C 初時効に対して見られたのと同様に狭くなり、その温度範囲における曲線の彎曲も全体的に小さくなっていることが認められる。即ち、

(13) A. G. Clegg, M. McCaig: Proc. Phys. Soc., B70 (1957), 817.

電子顕微鏡的に充分析出の進行⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾が確認されている過時効の状態に対しても、600°C 再時効によって一つの変化

Fig. 4 Effect of the pre-aging at various temperatures on the differential dilatation in Alnico 5; pre-aged at temperatures between 625 and 800°C and re-aged at 600°C after solution heating at 930°C and subsequent cooling at 1.5°C/sec. (heating rate: 3.5°C/min)

が起つたことが知られ、これも 600°C 附近における変態機構が析出とは別のものであることを裏付ける。CD の彎曲は 750°C 以上で初時効したものについてはやはり認められない。

Fig. 5 は以上の熱膨張変化を確認する目的で、昇温速度

Fig. 5 Change of the differential dilatation of Alnico 5, cooled at 1.5°C/sec after solution heating at 930°C and aged at various temperatures, at the case of slower heating rate 1.7°C/min.

を毎分 1.7°C と遅くして示差熱膨張を測定した結果である。冷却のままおよび 600°C と 750°C の 4 時間の時効の場合の示差熱膨張曲線で、AB の彎曲が先の結果より大きくなっている。これは昇温速度が遅くなるとこの間の収縮が増すことで、時間と共に収縮が進行することを意味している。ところで 600°C の時効では前にも述べたように AB の間隔を狭くはしているがまだ相当に収縮の傾向を残している。そのため 600°C 時効の示差熱膨張曲線にみられ

る A 点のやや上の温度でさらに追加時効してみることを試みた。試料は 700°C で一旦短時間 (30 分) の加熱を行つた後 600°C、4 時間の再時効したものについて、続いて 460°C、22 時間の時効を行つた。その結果は図に見られる如く遅い昇温速度に対しても収縮の傾向が小さくなり、その収縮に至るまでの低温での膨張も見られなくなつた。

この 460°C 追加時効は抗磁力の低下をひき起す⁽¹⁶⁾。

Fig. 6 は磁場中冷却後のこの時効処理に伴う減磁曲線の測

Fig. 6 Change of the demagnetizing curve due to re-aging at lower temperature in Alnico 5 cooled at 1.5°C/sec with magnetic field after solution heating at 930°C.

定結果である。700°C に短時間加熱して 240 Oe 程度になった抗磁力は 600°C、4 時間の再時効によって 600 Oe 以上に増加し、最近良く知られるようになった回復の変化を示したが、その後の 460°C、22 時間の追加時効によって約 550 Oe に低下した。ところがさらにその後僅かに温度を上げ、続いて 510°C で追加時効したところ、再び抗磁力が増加し、最大エネルギー積も大きく増加して前の 600°C 時効における磁性を上まわつた。初時効温度を 600~650°C に選び、再時効温度を 550~580°C に選ぶことによって磁性を向上させ得ることが最近良く知られてきているが、⁽¹⁷⁾ このような変化がある。この後さらに 460°C、22 時間の時効を追加してみたが、今度は磁性変化が認められなかった。これに対して、規則化と考えられる一つの変態機構が 510°C において大きく進行し、その後の 460°C 加熱では変化を起さないものとして説明し得ると思われるが、現段階ではまだそれ以上の推定を行うことができない。ただこの場合、時効による特性変化について、析出に対する平衡状態図的な考え方⁽¹⁷⁾により単純に、示差熱膨張曲線に見られ

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

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

(16) 木村: 本誌, **25** (1961), 191.

(17) 谷口: 金属, **29** (1959), 217.

る彎曲の下側を析出物の組成が平衡状態に至る拡散の過程とし、上側を溶け込みの過程として考える説⁽¹⁸⁾では説明し得ないと考えられる。しかし、時効に伴う磁性変化についてはなお多くの実験の余地を残しており、さらに充分な調査が行われなければならない。

Fig. 7 は 550°C および 700°C でそれぞれ 4 時間時効し

Fig. 7 Change of the differential dilatation of Alnico 5, aged at 550°C and 700°C.

た試料について一旦昇温して 550°C および 700°C の直上の温度から降温した場合の示差熱膨張曲線を測定した結果である。550°C の直上から降温した場合について両者を比較すると、700°C 時効試料では昇温と降温との間の差が大きく、昇温の途中で収縮を示していることが認められる。550°C 時効試料ではこれが少い。700°C の直上から降温した場合について両者を比較すると、同温度で時効の進んだ 700°C 時効の試料では昇温と降温との間の差が少く、550°C 時効の試料ではそれが大きい。550°C 以上での昇温の途中で膨張を示していることが認められる。この結果はいずれも前述の考察を裏付けるものと思われる。

以上の如く、Alnico 5 磁石の時効における熱膨張曲線の変化の測定結果について考察すると、これまで二三の実験結果から推定されたように、Alnico 5 磁石の優れた磁性に対応する 600°C 附近以下の時効においては短範囲の規則格子変態とも想像される如き機構が存在し、完全な析出は 650°C 以上の温度において起るものと思われる。ただこの場合、600°C では前者の変態の終了する直前の状態にあるものと見られ、その点に意味があるものの如くである。

Fig. 8 は Dannöhl⁽¹²⁾ によつて提示されている概略切断状態図に著者らの経験⁽¹⁹⁾に従つて温度を記入したものである。完全な平衡状態ではこのような $(\alpha + \alpha')$ の 2 相分離の状態が容認されるが、高温の α 単相から適当な冷却速度の冷却を行った場合には未だ 2 相分離を示さない過渡的な状態が得られるものと考えられる。それには、単相で分子濃

度的にある周期的な分布を有する如き組織^{(20)~(22)}が想定される。クロム酸の磷酸飽和溶液により電解腐食した薄膜について電子顕微鏡による直接観察を行い Photo. 1 の如く、細長い巾 300~400Å、長さ 600~1200Å の粒子状の模態を示す写真を得、また電子回折も行つたが、やはりなお de Jong ら⁽²²⁾の指摘する如く、析出の確認は得られない。そし

Fig. 8 Summarized constitutional diagram.

て、その後の室温からの昇温時効においては、まず 300°C

Photo. 1 Transmission electron micrograph of Alnico 5.

ないし約 600°C において規則化の如き機構が現われ、650°C 附近から析出が進行するようになるものとして理解される。この前者が Alnico 5 磁石の高い抗磁力と磁気異方性に大きな役割を果しているものと想像される。

IV. 総 括

Alnico 5 磁石の熱膨張の変化を種々の時効条件に対して観察した。先に、Alnico 5 磁石の時効の過程においては析出以外の変態機構が存在し、それがこの材料の磁気特性に大きな役割を果していると考えられることを二三の実験結果から推定し、報告を行ってきたが、この熱膨張変化の測

(18) 岩間：未刊資料

(19) 藤原，加藤：電気製鋼，29 (1958)，359；367。

(20) A. J. J. Koch, M. G. v. d. Steeg, K. J. de Vos: Conf. Mag. and Mag. Mat., (1956), 173.

(21) M. G. v. d. Steeg, K. J. de Vos: J. Appl. Phys., 27 (1956), 1250.

(22) J. J. de Jong, J. M. G. Smeets, H. B. Haanstra: J. Appl. Phys., 29 (1958), 297.

定からも同様の結論が得られ、その裏付けが行われた。すなわち、(1) まず、 $300\sim 550^{\circ}\text{C}$ の範囲において収縮変化が見られるが、その温度範囲は $500\sim 600^{\circ}\text{C}$ の時効によって狭くなり、 650°C 以上の時効によつてもとに戻る。これは 600°C 時効によつて一つの変態機構が進行したことを意味する。ただ 600°C 時効はこの変態機構が終了する直前のところと推定され、そのような状態に意味があるように考えられる。

(2) 700°C 以上の時効によつて電気抵抗の温度変化に見られた 450°C 附近での変化は認められない。その変化は磁氣的なものであるといえる。

(3) $550\sim 650^{\circ}\text{C}$ において全体的に大きな膨張変化が見られ、この温度を境に材料の変態機構が変わることを意味する。

(4) 650°C 以上 800°C までの間に示差熱膨張曲線に収縮の僅かな彎曲が現われる。これは 750°C 以上の時効で析出を進行させた試料では認められず、また既報のように磁性の不可逆性に対応するところから、析出に関連するものと

して理解される。

(5) 溶体化後の冷却速度が早くなると $300\sim 600^{\circ}\text{C}$ における収縮変化は大きく現われるようになる。

(6) 600°C 時効後の 460°C での追加時効によつて示差熱膨張曲線の $300\sim 600^{\circ}\text{C}$ における収縮変化は著しく小さくなる。また同様追加時効によつて抗磁力の減少が観測され、続く 510°C 時効によつては再び抗磁力および最大エネルギー積の回復が観察される。この状況からも、この温度において析出以外の変態機構が存在するものといえる。

(7) 時効に伴う示差熱膨張曲線の変化の状況は、同様に 600°C 再時効および降温の際の測定によつても考察された。

最後に、本研究に当つて御指導御鞭撻を賜つた大同製鋼株式会社研究所長浅田博士、並びに特に研究上の詳細に亘つて御指導御討論を戴いた同所物理冶金研究課長藤原博士に厚く感謝の意を表します。また実験に協力された山田、影山両君、電子顕微鏡による観察試料の作成に御助力を戴いた加藤剛志君に感謝致します。