アルニコ系磁石の低温処理について

白川 勇記* 雨宮 大二** 阿部 健*

Yūki Shirakawa, Daiji Amemiya and Takeshi Abe : On the Low Temperature Treatment of An Alnico Permanent Magnet. An Alnico permanent magnet has hitherto been heated at above 1250°C, which is in the range of the solid solution of the alloy, in order to obtain the best characteristics. From various investigations, we have found that the same or even better properties of the alloy can be obtained by the low temperature treatment at 875°C, lower than 1250°C. Conditions of the low temperature treatment are as follow. the heating temperature is 875°C, the holding time at 875°C is 1 hr, the cooling velocity from 875°C to 750°C is about 1°C/sec, and the temperature range effective to magnetic cooling is to 800°C. The structure of the alloy affected by the low temperature treatment contains a dendrite which does not appear in the alloy heated at the high temperature and can be revealed by the etching with 30% HNO₃.

(Received December 27, 1963)

I 結 言

現在工業的に最も多く使用されている析出硬化型のアルニコ系磁石は国内では一般に M K, N K S などの名称で知られているものである。この磁石は最近では結晶の単結晶化と磁界冷却効果によつて優れた特性を示し、きわめて良い性能が報告されている⁽¹⁾⁽²⁾。この種の磁石は Fe-Ni-Co-Cu-Al-Ti 系の 6 元素の複雑な合金から作られ、その状態図が確定されていないので、磁界冷却の際の処理方法に検討すべき多くの余地が残されている。はじめは、磁界冷却効果を有効にするためにまず 1250°~1300°C のような高温の固溶体領域に加熱するのが普通であつた。しかし、高温に加熱すると酸化損耗が甚だしく、結晶粒の成長によつて脆性を増すなどの欠点があり、また加熱炉の設備にも不利な点が多かつた。したがつて、固溶体化の温度を低下することが工業的に一つの課題となつた。著者ら⁽³⁾は 1954 年 N.K.S. 磁石を用い、種々研究した結果 875°C 付近で行なう低温処理法を報告した。この方法によると、前述の 1250°~1300°C の高温処理を行なつて得られる特性より優れた値が得られ、加熱炉は 1000°C 以下であるからニクロム線電気炉で十分目的を達し、したがつて磁石の連続熱処理が容易になり、脆性がすくなく歩留りも良くなる。これは製造費を低減することになり、工業的にきわめて有利である。その後 Koch, Steeg, Vos⁽¹⁾, さらに Clegg, McCaig⁽⁴⁾ からも同様の結果を得、また Hansen⁽⁵⁾ は Si, Zr, Ti などの

添加効果として低温処理について報告している。この方法は各国で相次いで発見され、現在広く用いられている。しかし、低温処理の機構については、ほとんど研究されておらず、最近岩間らの研究⁽⁶⁾があるが、いまだその本性は明らかにされていない。著者らはまず冶金的にこれを解明しようとして実験を行ない、はじめに含有成分による低温処理の挙動を追及し、その一連の実験が終つたのでこれをまとめて報告する。まず、本報告では高温の種々の特性に現われる異常性および低温処理について述べる。

II 試料と実験方法

この研究に用いた試料は N.K.S. 1 で、その組成は 24.16% Co, 13.7% Ni, 7.97% Al, 2.9% Cu, 0.95% Ti, 残り Fe である。試料を作るには、まず原料素材を研磨ならひに酸洗して、酸化物およびその他の汚染をとり除いた。つきに、組成の成分率にしたがつて合計 500 g を秤量し、これを、アルミナ坩堝 2 番を使用し、高周波電気炉 (35 K V.A.) で溶解した。溶湯を十分乾燥した砂型に鑄込み、直径 5 mm, 長さ 220 mm の丸棒 6 本を同時につくつた。鑄込後湯口を切断し、径 5 mm, 長さ 50 mm の丸棒に研磨仕上げして試料とした。熱処理炉としては、1000°C までは無誘導ニクロム線電気炉、1300°C まではシリコンノット炉を使用し、磁界冷却の際の磁界として磁化コイルによる約 1700 Oe を用い、また冷却速度の調節用として、磁化コイル内に無誘導ニクロム線電気炉を置いた。磁気測定には弾動電流計を用い、最高外部磁界 1365 Oe よりの減磁曲線を測定して残留磁束密度 B_r , 保磁力 H_c , 最大エネルギー積 $(BH)_{\max}$ を求めた。熱処理した後の試料の組織検査は、光学顕微鏡およびアセチル・セルロース・カーボン法による電子顕微鏡技術で行なつた。腐食液は 4 cc HCl, 1 cc Br, 44 cc CH₃OH の混合液、あるいは HNO₃ の 30% 水溶液である。倍率は光学顕微鏡で 110 倍、電子顕微鏡で 5000 倍、

* 東北大学金属材料研究所 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

** 東北大学金属材料研究所, 現在住友特殊金属工業株式会社 (The Sumitomo Special Metal Industry, Osaka)

- (1) A. J. J. Koch, M. G. v. d. Steeg, K. J. de Vos, J. Appl. Phys., **27** (1956), 1258.
- (2) 日口, 宮本: 金属学会講演概要, (1963 年 10 月)
- (3) 白川, 雨宮: 日本特許 216671 号 (1954).
- (4) A. G. Clegg, M. McCaig, Proc. Phys. Soc., **70** (1957), 817.
- (5) J. R. Hansen, Conf. Magnetism, Magnetic Mat., (1955), 198.

(6) 岩間, 稲垣: 金属学会講演概要, (1963 年 4 月); 金属学会講演概要, (1963 年 10 月).

写真倍率は前者は4倍、後者は2倍である。その他、本多、佐藤式熱膨張計ならびにビッカース硬度計も使用した。

単調であるが、冷却曲線は (a) の場合とほとんど同じである。

III. 実験結果ならびに考察

1. 磁気分析

鑄込のままの試料 (a) および 1250°C より水冷した試料 (b) について磁気分析を行なった。測定磁場は 318.5 Oe, 最高加熱温度は 1000°C であった。測定結果は Fig. 1 に示してある。図からわかるように磁気変態点は約 875°C である。試料 (a) の加熱曲線は 450°C 付近に折点がある、これは Clegg, MaCaig⁽⁴⁾ および木村, 阿部⁽⁷⁾ が 1250°C から磁界冷却した試料で測定した結果に類似し、常温で磁気変態点の異なる 2 相から成っていることを示し、後述する電子顕微鏡ではじめて観察される微細な析出物に関するも

Fig. 1. Magnetic analysis of N.K.S. 1 alloy.

Fig. 2. Thermal expansion curves of N.K.S. 1 alloy.

のと考えられる。冷却曲線は 500°C 付近に折点がある。この現象は Jellinghaus⁽⁸⁾、角尾, 日口⁽⁹⁾ の結果と類似し、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態が起きていることを示す。試料 (b) の加熱曲線は

(7) 木村, 阿部: 本誌, **23** (1959), 124.

(8) W. Jellinghaus: Arch. Eisenhütt., **47** (1956), 289.

(9) 角尾, 日口: 住友金属, **10** (1958), 31.

Fig. 3. Vickers hardness (Hv) of N.K.S. 1 alloy heated at various temperatures (T) for 1 hr and cooled in air.

2. 熱膨張

磁気分析の場合と同じように鑄込のままの試料 (a) と 1250°C から水冷した試料 (b) について熱膨張試験を行ない Fig. 2 に示した。加熱速度は 3°C/min, 冷却は炉冷で常温まで約 2 hr を要した。図からわかるように、加熱の際 875°C 付近で収縮を生ずるが、冷却の際には折点が見られない。この収縮の度合は試料 (a) より (b) の方が幾分小さい。この温度における収縮は光学顕微鏡で認められるような大きさの析出物 γ が、生成したために生ずるものと思われる。また、冷却の際 450°C 付近で見られる膨張は磁気分析でみられた $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態に対応するものである。熱膨張曲線は中鉢⁽¹⁰⁾ および角尾, 日口⁽⁹⁾ によっても測定されている。前者ではほとんど折点を見出してないが、後者では示差熱膨張曲線を求め、X線回折結果と照合して著者らと同様の結果を得ている。

3. 加熱温度と硬度

ビッカース硬度試験の結果を Fig. 3 に示した。これは鑄込のままの試料を各温度に 1 hr 加熱保持後冷却して常温で測定したものであつて、測定荷重は 10 kg である。硬度は加熱温度の上昇とともに増加し、約 600°C 付近で極大を作つて緩やかに減少し、約 800°C より再び増加し、875°C 付近の小さい極大を経て減少し、1000°C 付近からは増加する傾向を示している。

4. 加熱温度と磁性

砂型鑄込の試料を光学顕微鏡を用い、単相であることを確かめた後、300°C ~ 1300°C 間 25°C ~ 50°C 置きに各 1 hr 保持し、その温度から急冷して常温で減磁曲線を測定し、飽和磁束密度 B_s, B_r, H_c を求め、Fig. 4 に示した。Hc は加熱温度 400°C から急激に増大し、約 600°C 付近で最高の値

(10) 中鉢: 住友金属, **4** (1952), 429.

を示した。すなわち、鋳込時の過飽和の状態から加熱によって第2相が析出して磁氣的に硬化する。加熱温度をさら

Fig.4 Magnet characteristics of N.K.S.1 alloy heated at various temperatures (T) for 1 hr and cooled in air.

に増すと H_c は急に減少し、800°C 付近でほとんどなくなる。これは温度の上昇とともに析出が過度に進行した過時効現象と考えられる。また、温度をさらに高くすると H_c は約 825°C 付近に小さい極小、875°C 付近に小さい極大をつくって減少する。なお、1200°C 付近からは少し増加する傾向にある。中鉢⁽¹⁰⁾ は同様の実験を 100°C おきに行なった。その結果は類似の曲線を示したが、875°C の異常は認められていない。この傾向は硬度の加熱変化とよく対応している。 Br は H_c が最高に達する 600°C 付近に小さい極小をつくり、700°C 付近の小さい極大を経て減少し、875°C 付近で急に上昇し、この温度を越すと急激に減少して半減し市広い極小を作り、1200°C から急に増大し一定になる。 B_s は絶対値はあまり変らないが変化の傾向は Br の場合と類似している。 Br 、 H_c は H_c と類似の変化をしている。

5. 加熱温度と組織

硬度を測定した試料の検鏡を行なった。検鏡にあたっては試料の同じ場所の組織の変化が見られるようにした。その写真の一部を **Photo. 1** (a)～(h) に示した。砂型鋳込みのものの組織は単相であるが、これを加熱すると温度の上昇とともにはじめは変化せず、600°C になつても同様に単相に見える。この温度では磁性の測定からわかるように析出が発生すると考えられるが検鏡では現われない。700°C

Photo.1 Microstructures of N.K.S.1 alloy heated at various temperatures and cooled in air. (etching reagent. Br 1 cc + HCl 4 cc + CH₃OH 44 cc) ($\times 110 \times 4 \times 2/3$)

(a), 800°C (b), 875°C (c) に上昇しても同様に単相に見える。ただ、異なることは温度が高いほど腐食され方が早く

つぎに、電子顕微鏡で組織を調べたが、600°C 以上に加熱した場合の写真を Photo. 2 (a)~(i) に示した。写真か

Photo. 2 Electron micrographs of N.K.S.1 alloy heated at various temperatures and cooled in air. (etching reagent: Br 1 cc + HCl 4 cc + CH₃OH 44 cc) ($\times 5000 \times 2 \times 4/5$)

なり、地が荒れてくることであるが、875°C (c) では反対に少なくなる。900°C (d) からは組織が変わり、明瞭な析出物が認められる。この析出物は 1000°C (e), 1100°C (f) になると増加してくるが、1200°C (g) から次第に減少し 1250°C (h) では全く消失して再び単相になる。この温度では結晶粒は相当に成長しているようである。875°C の組織は異常である。角尾、日口⁽⁹⁾によっても同様な報告があり、また著者の一人によっても一部は要約されて報告⁽¹¹⁾された。

らわかるように 600°C (a) 加熱の場合は非常に小さい析出物が認められ、700°C (b), 800°C (c) では微細な析出物が温度の上昇とともに成長したことを示している。しかし、光学顕微鏡では析出物が認められなかった (Photo. 1 (a), (b))。850°C (d) の場合はその成長した析出物が小さくなり、さらに 875°C (e) ではほとんど識別出来ないようになって、単相に近い状態であると考えられる。このことから

(11) 雨宮：住友金属，14 (1962)，59。

光学顕微鏡での 875°C 写真について了解されよう。しかし、900°C (f) で 30 min 加熱すると結晶境界に析出が生じ、これが 1 hr 保持すると (g) さらに多量になる。この程度の析出量になると光学顕微鏡でも識別が出来るようになる (Photo. 1 (d))。この析出は加熱温度をさらに上昇するとその量を増し、1150°C からは逆に減じ、1250°C (h) で 10 min 加熱ではきわめて少なくなり、30 min すると全く消えて、組織は再び単相になる。このような電子顕微鏡写真は、すでに Heidenreich, Nesbitt⁽¹²⁾, Kronenberg⁽¹³⁾ により加熱の際の微細析出物の成長過程の観察の際にとられているが、彼らは 800°C を越す高温までは行なっていない。また最近岩間、稲垣、日口⁽⁶⁾はこの研究を拡張し、微細析出物の 2 相分離の温度領域およびそれにおよぼす添加元素の影響について報告している。

Fe-Ni-Al 系の状態図は Köster⁽¹⁴⁾, 木内⁽¹⁵⁾, Bradley, Taylor⁽¹⁶⁾, Dannöhl⁽¹⁷⁾ により研究されているが、本実験に使用された試料のごとく Co, Cu, Ti を含む系の状態図は明らかにされていない。Dannöhl⁽¹⁷⁾は Fe-Ni-Al-Co-Cu 系について考察を進め、高温 α 相に $\alpha+\gamma$ 相が入りこんで 1200°C~1350°C および 900°C 付近に単相の範囲があると推定している。その後、Koch, Steeg, Vos⁽¹⁾は Fe-Ni-Al-Co-Cu 系について X 線の研究を行ない、850°C 以下では $\alpha+\alpha'$ 混合相、850°C~1200°C 間では $\alpha+\gamma$ 混合相、1200°C 以下では α 単 1 相であることを示した。また角尾、日口⁽⁹⁾, 武田、岩間、神谷⁽¹⁸⁾も同様な報告をしている。しかし、前節で述べた磁性、熱膨張、硬度などに現われる異常性を示す温度 875°C 付近については十分な説明が与えられたとはいえない。

IV. 低 温 処 理

1. 低 温 処 理 法

Fig. 4 に示したごとくアルニコ系磁石を析出硬化温度以上に加熱すると磁気損耗が著しくなっているが、その組織は Photos. 1, 2 に見るごとく複雑である。写真からわかるように 875°C 加熱の場合はこれ以下の温度で加熱した場合に比較して腐食度がきわめて小さい。Photo. 1 (a), (b) に見られるように腐食度の大きい結晶には光学顕微鏡では識別出来ないが、電子顕微鏡では明らかに析出物があらわれている。そして、875°C 加熱ではこの析出物は消失して一相になっているごとく見える。この結果から組織的に考察すると 875°C 加熱の組織は 1250°C 加熱のそれと同様であるごとく考えられる。もしそうだとすると、高温加熱の

場合と同様に 875°C 加熱の場合も析出硬化処理を行なえば同様の特性が得られるのではなからうかと予想される。よって 800°C から 1200°C まで各温度で 1 hr 加熱した後 1700 Oe の磁場中で空冷した後再び析出硬化温度 600°C で 1 hr 焼戻して磁性を測定した。その結果を Table 1 に示した。表からわかるように、875°C に加熱した場合の特性は従来の熱処理のごとく固溶体化する温度 1250°C に加熱した場合の特性と同等である。この熱処理を低温処理と称する。これは 1000°C 以下の低温度で加熱しても十分なる特性が得られるので工業的にきわめて重要な意義をもつ。

Table 1 Magnet characteristics of N.K.S.1 alloy heated at various temperatures (T) for 1 hr and cooled in air, and then tempered at 600°C for 1 hr.

T (°C)	Br (G)	Hc (Oe)
1250	11100	525
1200	10800	278
1100	8900	38
1000	9700	41
875	11800	510
800	8600	240

2. 低 温 処 理 の 最 適 条 件

(1) 保 持 時 間

砂型鋳込みのままの試料を 875°C に加熱し、保持時間を变化して空冷し、600°C で 1 hr 焼戻して磁性を測定した。その結果を Fig. 5 に示した。図からわかるように、 Br 、

Fig. 5 Magnet characteristics of N.K.S.1 alloy cooled in air after various holding time intervals (t) at 875°C, and tempered at 600°C for 1 hr.

Hc ともに保持時間の増加とともに増大し、そして 45 min からはほとんど変化しなくなる。よって最適保持時間として 1 hr をとることにした。その後、小柴、西沼⁽¹⁹⁾により明らかにされたように、長時間保持すると γ 相が現われ磁

- (12) R.D. Heidenreich, E.A. Nesbitt: J. Appl. Phys., **23** (1952), 352.
 (13) R.J. Kronenberg: Z. Metallk., **45** (1954), 440.
 (14) W. Köster: Arch. Eisenhütt., **7** (1934), 261.
 (15) 木内: 東大航研彙報, **152** (1937), 179.
 (16) A.J. Bradley, A. Taylor: Proc. Roy. Soc., **A166** (1938), 353.
 (17) W. Dannöhl: Arch. Eisenhütt., **15** (1942), 321.
 (18) 武田、岩間、神谷: 金属学会講演概要, (1959, 10月).

- (19) 小柴、西沼: 本誌, **21** (1957), 166.

性が低下する。岩間、稲垣⁽⁶⁾も 10 hr 位加熱すると γ 相が現われる旨報告している。

Fig. 6 Magnet characteristics of N.K.S.1 alloy cooled from 875°C with various velocity (v) and tempered at 600°C for 1 hr.

(2) 冷却速度

875°C に 1 hr 保持した後種々の速度で 750°C まで冷却し、その後空冷して、つぎに 600°C 1 hr 焼戻して磁性を測定した。その結果を Fig. 6 に示した。図には冷却の際に磁界なしの場合、磁界 1700 Oe を加えた場合について示してある。図からわかるように、磁界冷却効果は著しく特性をよくする。冷却速度が大きいくほど、 H_c , $(BH)_m$ は減少し、 Br は増大する。磁界冷却の Br は速度に余り影響されない。よつて標準の冷却速度として約 1°C/sec を採用することにした。

(3) 磁冷効果の温度範囲

875°C からの冷却に際し、温度範囲を区分して、その範囲だけに磁界を作用させた場合の磁性を測定した。その結果を Table 2 に示した。表には磁界を作用させない場合

Table 2 Magnet characteristics of N.K.S.1 alloy heated at 875°C for 1 hr, cooled in magnetic field of 1,700 Oe in various temperature ranges with the cooling velocity of 1°C/sec and tempered at 600°C for 1 hr.

Temperature range of magnetic field cooling	Br (G)	H_c (Oe)	$(BH)_m$ (M.G.Oe)
875°–400°C	12800	630	5.5
875°–800°C	12500	650	5.5
850°–800°C	12000	630	4.5
800°–600°C	10000	510	2.2
($H=0$)	9000	500	1.8

の値をも掲げてある。表からわかるように、 $(BH)_m$ は磁界冷却を 875°C から 400°C まで行なった場合は 5.5 M.G.Oe

で、875°~800°C の場合はこれと同等であるが、850°~800°C の場合は 20% の減少、さらに 800°~600°C の場合は 50% も減少している。以上の結果から磁界冷却効果は 875°~800°C のとき小範囲で十分現われているようである。この温度範囲の狭いことは電力損失を考えると工業的にきわめて有利である。同様の実験は後に Nesbitt, Williams⁽²⁰⁾ によつても行なわれ、アルニコ 5 合金を用い 900°~750°C 間の磁界作用が有効であると報告されている。

3. 低温処理と高温処理との関係

(1) 磁性

低温処理と高温処理との関係を見るために、上述の条件を用いてつぎの実験を行なった。すなわち、試料を 700°~1300°C 間を 25°~50°C おきにそれぞれ 1 hr 加熱し、1700 Oe 磁界中で冷却し、つぎに析出硬化温度 600°C で 1 hr 焼戻を行なつて磁性を測定した。冷却速度は 875°~750°C 間を 1°C/sec にした。なお、900°C 以上に加熱した場合 875°C まで急冷した。測定結果を Fig. 7 に示した

Fig. 7 Magnet characteristics of N.K.S.1 alloy heated at various temperatures (T) for 1 hr and cooled with 1°C/sec in magnetic field of 1,700 Oe (a) and then tempered at 600°C for 1 hr (b).

図には磁界冷却したままの測定値をも画いてある。図からわかるように、焼戻効果は各加熱温度において現われ、 H_c を増大、 Br を減少し、また $(BH)_m$ を増大する。低温処理温度においては上記の実験条件ではすでに焼戻以前に異常性が認められ、高温処理と同等の特性を示している。

(2) 熱処理

低温処理を模式的に画くと Fig. 8(a) のように示される。

(20) E. A. Nesbitt, H. J. Williams: Conf. Magnetism, Magnetic Mat., (1956), 184.

冶金学的常識によれば各段階を常に常温まで冷却することなしに点線に示したごとく処理することが可能である。

と低温処理法が優れていることがわかる。また (c) は磁冷を行わない場合の模型図で磁石発見当時の析出硬化処理法である。

Fig.8 Schematic diagrams of heat treatments of Alnico type magnet.

(a) 875°C

(b) 1250°C

Photo.3 Microstructures of N.K.S.1 alloy heated at 875°C (a), and 1250°C (b) for 1 hr and cooled in air. (etching reagent: 30% HNO₃) (×110×4×2/3)

図の (b) は従来の高温処理法であつて、磁界冷却効果が適用され固溶体化処理を行なうものである。(a) と比較する

(3) 組 織

875°C (低温処理) と 1250°C (高温処理) に加熱したものの組織は Photo.1 (c), (h) に示すごとく、ともに 1 相に見えて区別することが出来ない。しかし、前者は鑄込のままであり後者は溶体化したものであるから、そこには何らかの差があるはずである。Photo.1 の写真は Br の HCl 溶液を腐食液としたものであるから、他に種々の腐食液を用いて実験した。その結果腐食液として 30% HNO₃ 溶液が好適であることがわかった。この液を用いて検鏡した組織を Photo. 3 に示す。写真からわかるように、鑄込後 875°C に加熱したものの (a) では各結晶粒の中に数個の樹状晶が存在し、鑄込後 1250°C に加熱したの (b) との差が明瞭になっている。この差異は低温処理と高温処理とを区別する上に有効である。

V. 総 括

析出硬化型アルニコ系磁石の N.K.S. 1 を用い磁気分析、熱膨張、硬度、磁性、組織などを研究し、低温処理法を発見した。つぎに低温処理法の最適条件としてつぎの通り決定した。低温処理温度は 875°C、875°C の保持時間は 1hr、875°C からの冷却速度は 750°C まで約 1°C/sec、磁冷効果の有効加熱温度範囲は 800°C までである。また高温処理法との比較をも行なつた。なお、低温処理の組成による変化は以後の論文で順次詳述する。

終りに、写真撮影の便宜を与えられた電子顕微鏡室に深く感謝する。また本研究の一部は文部省科学研究費によつた。