MnAl-B 磁石のスエージ加工による磁気特性の改善

神 野 公 行*

KimiYuki Kamino: Improvement in Magnetic Properties of MnAl-B Permanent Magnets by Swaging Working. By the addition of Boron in the MnAl alloy, its magnetic properties are improved remarkably. This study is concerned with improvement in the magnetic properties by swaging working of some MnAl-B alloys.

The specimens, cast in vacuum, were enclosed in stainless steel pipes and heat treated before and after swaging and the processes of the treatment were studied magnetically.

The optimum condition for the heat treatment before swaging was as follows: -1100°C , 2 hr heated in Argon gas-water quenched -350°C , 2 hr tempered.

The maximum reduction rate by swaging was 70%, and the optimum tempering condition after swaging was found to be at 400°C , for 2 hr.

The maximum magnetic properties of Mn (71.0%) Al (26.65%) -B (1.76%) alloy were 5900 gauss in B_r , 1780 Oe in $B_H C$, 3.5 M·G·Oe in energy product.

The needle-shape crystals in MnAl-B matrix act as secondary ferromagnetic phase and seem to be a Mn-B compound by means of X-ray microanalyser.

(Received February 2, 1966)

I. 緒 言

金属間化合物磁石である MnAl については、数多くの発表がなされている^{(1)~(12)}。著者がすでに発表している⁽¹¹⁾添加元素による MnAl 磁石の特性改善に関する報告中、とくに添加効果の著しかった B を選んでこの試料のスエージ加工による磁性の向上を期待して実験を行なった。

MnAl-B 合金は、MnAl 化合物と異なるいくつかの特性をもっているが、そのもつともきわだった点は溶体化処理後の水中急冷の状態では強磁性相を有するが、後者にはそれが認められぬ点であろう。この相違がスエージ加工による磁性の向上とどのような関連をもつかという点もその目的の一つである。

II. 実 験 方 法

B の添加量としては 2 wt % 程度が最適であることはすでに報告⁽¹¹⁾したところである。試料は Mn 72 wt %, Al 28

wt % に B を 1 および 2 wt % ずつ配合して真空高周波溶解炉で浮遊しないように注意しつつ溶解し、直径約 9 mm 長さ約 300 mm の金型へ鋳込んだ。溶解後の試料の化学分析の結果を Table 1 に示す。試料 No.1 は MnAl 合金であり、2 種類の MnAl-B 合金の試料についてのスエージ効果の比較のためにとつたものである。試料 No.2 は Mn 量

Table 1 Chemical analysis of specimens.

Sample	Mn	Al	B	Fe	Si	C
No.1	70.92	28.28	—	0.53	<0.02	0.01
No.2	69.60	29.45	0.70	0.196	0.04	0.012
No.3	71.00	26.65	1.76	0.56	0.05	—

が幾分強磁性領域から Mn 量の少ない側へ寄りすぎている。試料 No.3 は B を 2 wt % 配合した試料であるが、溶解による B の飛散は No.2 にくらべて少なく、また Mn 量もうまく調整されている。

これらをセンタレスグラインダーで直径 8 mm に表面加工し、長さを 280 mm にそろえ、SUS 42 ステンレスパイプ中に挿入した。熱処理はスエージ加工の前後に行ない、スエージ加工前の熱処理は、 1100°C , 2 hr の溶体化処理後 (Ar 気流中)、水中急冷しその後 250° , 350° , 400° , 450°C 各 2 hr の焼戻し処理を行なった。スエージ加工後の熱処理は、 350° , 400° , 450° , 500°C の各温度にそれぞれ 2 hr ずつ焼戻しを行なった。

III. 実 験 結 果 お よ ひ 考 察

1. 磁 気 特 性

スエージ加工に使用した No.3 の MnAl-B 合金および No.1 試料の Bulk 材の磁気特性を Fig.1 に示す。これらの磁気特性において MnAl-B 合金が MnAl 合金にくらべてもつとも顕著に異なる点は、溶体化処理後の水中急冷の

* 明治大学工学部 (Faculty of Engineering, Meiji University, Tokyo)

- (1) H.Kono: J. Phys. Soc. Japan, **13** (1958), 1444.
- (2) H.Kono: J. Phys. Soc. Japan, **17** (1962), 1092.
- (3) W. Köster and E. Wachtel: Z. Metallk., **51** (1960), 271.
- (4) A.J.J. Koch and P. Hockeling: J. Appl. Phys., **31** (1960), 75.
- (5) R.B. Campbell and C.A. Julien: J. Appl. Phys., **32** (1961), 346.
- (6) C. Dauban and H. Templeton: Acta Cryst., **8** (1955), 841.
- (7) P.B. Braun and J.A. Goedkoop: Acta Cryst., **16** (1963), 737.
- (8) 河野: 通研実用化報告, **12** (1963), 689.
- (9) 牧野, 木村, 鈴木: 本誌, **27** (1963), 216.
- (10) 牧野, 木村, 鈴木: 本誌, **28** (1964), 483.
- (11) 川口, 永倉, 神野, 吉沢: 本誌, **28** (1964), 384.
- (12) 永倉, 神野: 本誌, **29** (1965), 412.

状態で強磁性相をもつことである。その特性値も MnAl 合金の特性の最良の値を凌駕する優れた値であり、このこと

工前の最適熱処理温度は 350°C であり、70% の加工率において $(B \cdot H)_{\max}$ の値は約 3 MGOe に達する。図中試料

Fig.1 Relation between tempering temperature and magnetic properties of MnAl (No.1) and MnAl-B (No.3) alloys.

は後述の X 線回折図にも明瞭に認めることができる。水中急冷後の焼戻し処理については、MnAl 合金では 500°C ~ 550°C に極大があるが、MnAl-B 合金では 350°C ~ 400°C に極大がある。このことは、MnAl-B 合金においては、B の添加によって強磁性相への変態が非常に速く行なわれ、そしてその準安定相も MnAl 合金にくらべて低温で非磁性の 2 相に分解するものと思われる。磁性値としては $4\pi I_r$, BH_c , $(B \cdot H)_{\max}$ のそれぞれの最高値について MnAl-B 合金は MnAl 合金よりはるかに優れた値を示している。

Fig. 2, 3, 4 に上述の各試料をスエージ加工した場合の磁気特性を示す。グラフ中の太い実線は MnAl 合金を 1100°C, 2 hr の溶体化処理後水中急冷し、さらに 550°C, 2 hr の焼戻し処理を行なったのちスエージ加工したものであり、太い破線は MnAl-B 合金 (No.2) を 1100°C, 2 hr の溶体化処理後水冷し、さらに 450°C, 2 hr の焼戻しを行なった後スエージ加工したものの特性を比較のために示したものである。各磁気特性ともに加工率の上がるにつれてゆるやかに上昇している。MnAl-B 合金 (No.3) については、加

Fig.2 Relation between swaging working and magnetic induction.

Fig.3 Relation between swaging working and coercive force.

No.1 および No.2 はそれぞれの代表的な特性を示したものの

であるが、試料 No.3 に比較してかなりその特性は劣っている。なかでも低 B の No.2 は、試料中の Mn 含有量の差

Fig.4 Relation between swaging working and magnetic energy product.

異もあり、加工率の高い方では No.1 の値より多少すぐれるが、その他の部分では劣っている。ステンレスパイプの強度から、強度のスエージ加工は困難であるが、さらに加工率をあげるにより特性の向上が期待される。

スエージ加工した試料をさらに焼戻すことにより磁性が改良されるが、本実験の試料についてスエージ加工後の焼戻しを行なった場合の磁気特性の変化を Fig.5 に示す。これは前述の試料のうち加工率 70% 付近のものについての特性である。図において残留磁束密度 $4\pi I_r$ は、焼戻し温度 400°C に極大点があるが、スエージ加工前に焼戻し処理を施していない試料のみ 450°C に極大点を示している。これはスエージ加工前に焼戻し処理を行なわなかったためにスエージ後の焼戻しによる最高の磁性を示す温度が高温側にずれているものと思われる。保磁力 BH_c は、大体焼戻し温度の上昇につれてゆるやかに低下している。これはスエージ加工により微細化した結晶粒が 2 回目の焼戻しにより粗大化するためであるか、あるいはこの熱処理で準安定の強磁性相がさらに安定な非磁性相の 2 相への分解が促進される結果であると思われる。 $(B\cdot H)_{\max}$ は $4\pi I_r$ と類似の傾向を示している。その最高値は、スエージ加工前の焼戻しが 350°C で、スエージ加工後の焼戻しが 400°C の場合にえられ、その値は 3.52 MGOe であった。

2. X 線回折および顕微鏡写真

MnAl-B 合金には、MnAl 合金に認められない幾つかの現象があるが、前途の水中急冷状態でみられるような磁気特性のほか組織的にも MnAl 合金には認められなかった針状晶が存在する。これを Photo.1 に示す。図中上側の MnAl 合金の組織において黒い色の島が強磁性の π 相で、白い地の部分は過冷却の非磁性相 ϵ である。下側の MnAl-B 合金の組織において針状晶が認められる。これらの X 線

回折図を Fig.6 に示す。水中急冷状態 (W.Q.) においては、MnAl 合金には非磁性の ϵ 相の回折線だけが現われて

Fig.5 Tempering effect after swaging working of MnAl-B (No.3) alloy. (Reduction=70%)

いるが、MnAl-B 合金では磁気特性にもみられるように、 $2\theta=52.3^\circ$ 付近にすでに強磁性の π 相の回折線が明瞭に認められる。 400°C 焼戻し処理を行なった回折図についてみると、MnAl 合金では強磁性の π 相の回折線が認められる。一方 MnAl-B 合金においては $\pi(111)$ の回折線の近傍に解明しにくい回折線が現われている。これが針状晶として析出する相の回折線ではないかと思われる。

つぎにこの針状晶を解明する目的で、X 線マイクロアナライザーによつて定性的な回折を試みた。Photo.2 にその分析点の写真を示す。分析点は 2 ケ所であり、1 ケ所は針状晶の内部、他の 1 ケ所は地晶にとつた。

Fig.7 にはその回折図を示す。図の上側は針状晶の回折図であるが、認められる回折線は Mn だけである。下側の

地晶の回折図には Al の回折線が明瞭にみとめられる。これによつて Matrix は MnAl-B (B の回折線は X 線では検

ると考えられる。このことはヒステリシスループの上からも認められ、B の添加量が 0.5~1% の範囲では明瞭では

Photo.1 Microscopic structure of MnAl and MnAl-B alloy.

Fig.6 X-ray diffraction data of MnAl and MnAl-B alloy.

Photo.2 Microscopic structure of MnAl-B alloy analysed by X-ray micro analyzer.

Fig.7 X-ray micro analysis data of MnAl-B alloy.

出が困難である)の化合物であるが、針状晶は Mn-B の化合物であろう。さらにこれら 2 相はそれぞれが強磁性であ

ないが、それ以上 B を添加して行くとヒステリシス曲線は蛇状になり、このことから強磁性の硬質と軟質の 2 相が存

在することが想像される。

IV. 総 括

MnAl-B 合金のスエージ加工による磁性の改善を目的として実験を行なった。MnAl-B 合金は MnAl 合金にくらべて、磁気特性の改善が認められる。MnAl-B 合金についてつぎのような結果が得られた。

(1) スエージ加工を行なう前の熱処理条件としては 1100°C, 2 hr (in Ar) の溶体化処理後水中急冷を行なう。これに 350°C, 2 hr の焼戻し処理を行なったものが最良の結果をうる。

(2) 70% 程度までの加工率では、スエージ加工の加工率

は高いほど磁気特性が優れている。

(3) スエージ加工後の焼戻し処理は 400°C, 2 hr が最適であり、 $(B \cdot H)_{\max}$ として 3.52 MGOe をえた。この値は同一条件で加工した MnAl のその約 3 倍強であり、B の添加量としては 2 wt% が最適である。

(4) B を MnAl 合金に添加すると、MnAl 合金にはみられなかった針状晶が現われ、X線回折において明瞭な回折線としてあらわれるが、これが強磁性の第 2 相を形成しているものと思われる。

終りに本実験に使用した試料の溶製に御援助いただいた大同製鋼(株)中央研究所長浅田千秋博士および明大工学部川口寅之輔教授、永倉 充 教授に深甚の謝意を表したい。