焼結 Mn-Bi 永久磁石の磁気特性と耐酸化性について

永 倉 充* 荒 井 祓 彦*

Mitsuru Nagakura and Shigehiko Arai: On the Magnetic Properties and Oxidation Behavior of Sintered Mn-Bi Magnet. The MnBi magnet poses a problem in its practical use because of the tendency due to oxidation, in spite of its excellent magnetic properties. In the present study samples were prepared by firing compacts of Mn and Bi powders in stoichiometrical composition (Mn:Bi=3:2) at 260°C for 20 hr, pressing the compound with and without orienting magnetic field and sintering the compact at 250°C to 350°C for 3 hr. Then the effects of sintering were investigated on their magnetic properties and their oxidation behavior of sintered magnets with and without Cu plating. The results may be summarized as follows:

(1) The Magnetic properties were improved by sintering; especially, the effects of sintering on magnetic properties of anisotropic specimens were very distinct in $B_s, B_r, B_r/B_s$ and $(BH)_{max}$, etc. It was confirmed that fine particles of the compound grew in the field direction applied during pressing.

(2) The effect of sintering on the oxidation behavior is clear and also the Cu-plated samples can perfectly prevent oxidation.

(Received February 18, 1969)

I. 緒 言

現在、永久磁石材料として、アルニコ系あるいは、Ba-フェライト系磁石がその二大主流を占めている。最近にな

つて MnBi, MnAl, Rare earth-Co 系を中心とした高い結晶異方性定数を持つ金属間化合物磁性材料が研究の対象と

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

して、また実用化という点より注目を集めてきている。

金属間化合物 MnBi が強磁性を有することは 1904 年, Heusler⁽¹⁾により発表された。その後, Bekier⁽²⁾や Siebe⁽³⁾は MnBi 系の状態図を定め、化学量論的な組成で Mn : Bi = 1 : 1 に強磁性相のあることを報告している。その後これに関する数多くの研究がなされているがとくに Guillaud⁽⁴⁾は 1943 年に結晶異方性定数を室温で測定し $K : 11.2 \times 10^6$ erg/cm³ の値を得ており、同時に 3.3μ の粒子で $rH_c : 12000$ Oe という値を得ている。

1952 年 Adams ら⁽⁵⁾が Bi と Mn を不活性ガス中で溶解し、複雑な冷却技術を用いて MnBi の化学量論的な化合物作成法およびその磁気特性の報告がある。さらにこの合金について基本的磁気特性や磁区構造についての報告がなされている^{(6)~(12)}。

最近、金子ら⁽¹³⁾は X 線回折を用い強磁性相が Mn_3Bi_2 であることを報告している。また牧野ら⁽¹⁴⁾によつて粉末冶金法による化合物作成法ならびにそれらを樹脂中で成形した場合の磁気特性について報告がなされている。

著者らは、MnBi 系化合物磁石を化学量論的な組成で Mn : Bi = 3 : 2 の点を取り上げ、粉末冶金法により長時間の焼結をして化合物を作成し、これら化合物を再び粉末にし等方的におよび磁界中で成形して焼結するという 2 段の焼結により試料を作成し、その磁気特性および耐酸化性の諸問題につき実験を試みたので報告する。

II. 実験方法

1. Mn-Bi 化合物の反応

実験に用いた原料は電解マンガンのおよびビスマスであり、その純度はそれぞれ Mn 99.9%, Bi 99.9% である。Mn, Bi の両者をそれぞれ鉄乳鉢で 100 mesh 以下に粉碎し、さらにボールミル (湿式法) で 50 時間粉碎した。得られた粉末を 200 mesh のふるいを通し、Mn, Bi の各々を 200 mesh 以下の粉末とした。これらの粉末を重量パーセントで Mn : Bi = 28 : 72 の配合比で混合し、成形圧 4 t/cm^2 、直径 10 mm ϕ 、高さ $10 \sim 15 \text{ mm}$ の円柱状に成形して、Bi

の融点以下の 260°C で 20 時間、Ar 気流中で反応させ Mn-Bi 化合物を作成した。また異方性試料の実験に用いた Mn-Bi 化合物は、高周波溶解炉を用い Mn と Bi の合金を Ar 気流中で溶解し、直径 10 mm ϕ の金型に casting し、続いて真空中 ($1 \times 10^{-1} \sim 10^{-3} \text{ mmHg}$) で 270°C の温度で 20 時間熱処理を行なった。以上のような方法で作成した化合物を再び粉碎して、200 mesh 以下の粉末とし、未反応 Mn および Bi を除くため磁気選別を行なった。

2. 試料作成法

等方性試料では、上記化合物粉末を成形圧 5 t/cm^2 で直径 11.35 mm ϕ 、高さ $10 \sim 12 \text{ mm}$ の円柱状に成形した。これらの圧粉体を焼結温度 $250^\circ, 300^\circ, 325^\circ, 350^\circ, 400^\circ\text{C}$ の温度で各々 3 時間、Ar 気流中で焼結を行なった。

異方性試料では、Mn-Bi 化合物粉末を $0 \sim 8 \text{ kOe}$ の磁界中で、成形圧 5 t/cm^2 で成形したのち同様な焼結を真空中 ($1 \times 10^{-1} \sim 10^{-3} \text{ mmHg}$) で行ない、その磁気特性の改良効果について実験を試みた。成形は湿式法であり、Mn-Bi 粉末とエチルアルコールを重量比で約 3 : 1 の割合にし、磁界中で磁界方向に成形した。

また耐酸化性を向上させる目的で Mn-Bi 焼結体の表面に銅メッキを試みた。すなわち機械的な表面処理をした Mn-Bi 焼結体を脱脂したのち強酸中 ($\text{PH} = 0.5$) に数秒間浸漬する。そして中和後、水洗いしてメッキを行なう。

Table 1 はメッキ液の組成である。

Table 1 Chemical composition of Cu plating bath

Composition	Concentration	Reference
$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$	30 (g/L)	PH : 11.5 Liquid temperature 24°C
NaHCO_3	30 (g/L)	
$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$	100 (g/L)	
NaOH	50 (g/L)	
HCHO	30 (cc)	

3. 耐酸化性の検討

Mn-Bi 化合物の欠点である耐食性の悪さを検討するために 80°C に保った恒温槽中に試料を挿入し、大気中で $0 \sim 500$ 時間放置し (以後は酸化処理と記す)、その磁気特性の変化を測定した。また銅メッキをした試料については、酸化処理前と後の試料を X 線マイクロアナライザーにより酸素の検出を試みあわせて検討した。

III. 実験結果および考察

1. 焼結による磁気特性

Fig. 1 は $250^\circ \sim 400^\circ\text{C}$ の温度範囲で各 3 時間、Ar 気流中で焼結した等方性試料の磁気特性と焼結温度との関係を示す。 $4\pi I_m$, $4\pi I_r$, rH_c ともに焼結温度 350°C まで増加し、それ以上の温度で低下する。 $(BH)_{\text{max}}$ では、 350°C で極大値となり $0.8 \text{ MG} \cdot \text{Oe}$ 程度である。また rH_c は、焼結

- (1) F. Heusler : Z. angew. Chem., **17** (1904), 260.
- (2) E. Bekier : Int. Zeitsch. Metallographie, **7** (1915), 83.
- (3) Z. Siebe : Z. Allgen. Chem., **108** (1919), 161.
- (4) C. Guillaud : Thesis Strasbourg, (1943).
- (5) E. Adams et al : J. Appl. Phys., **23** (1952), 1207.
- (6) R. R. Heikes : Phys. Rev., **99** (1955), 446.
- (7) B. W. Roberts : Phys. Rev., **104** (1956), 607.
- (8) T. O. Paine, L. I. Mendelsohn and F. E. Luborsky : Electrical Engineering, **76** (1957), 851.
- (9) E. V. Shtolts, Ya. S. Shur and G. S. Kandaurova : Phys. Met. and Metallog., **5** (1957), No. 3, 31.
- (10) O. L. Boothby, et al : J. Appl. Phys., **29** (1958), 353.
- (11) P. A. Alber and W. J. Carr, Jr. : J. Appl. Phys., **32** (1961), 201.
- (12) B. W. Roberts and C. P. Bean : Phys. Rev., **96** (1954), 1494.
- (13) 金子, 西沢, 田中 : 本誌, **26** (1962), 71.
- (14) 牧野, 鈴木 : 本誌, **24** (1960), 24.

Fig.1 Relation between magnetic properties and sintering temperature of isotropic Mn-Bi magnet (Sintering time is 3 hr)

Fig.2 Magnetic properties of sintered Mn-Bi specimen as a function of magnetic field applied during pressing (dotted line is Green compact specimen)

温度の昇昇にともない減少してゆく。このことは **Photo.1** に示す各焼結温度における金属顕微鏡組織写真により、高温度になるほど著しい粒成長がみられ、 $4\pi I_m$ 、 $4\pi I_r$ の増加は焼結過程の進行に対応しており、 iH_c の減少は、この焼結による粒成長に対比するものと考えられる。

焼結温度 350°C 以上における諸特性の急激な低下、とくに $4\pi I_m$ の低下は、粒成長以外の原因も考慮しなければならない問題であろう。

2. 異方性試料の磁気特性

異方性試料においても等方性試料と同様に磁気特性は焼結温度に比例して上昇してゆき、 350°C で極大値をとる。

Photo.1 Microstructures of Mn-Bi specimens sintered at 250° , 300° , 350° , 400°C for 3 hr ($\times 3/4$)

Fig.2は、成形磁界の磁気特性におよぼす影響を示したものである。成形磁界に比例して諸特性とも増加している。図中 Green の試料と、焼結試料の BH_c では、その差はほとんどないが、 $4\pi I_r$ においては、各成形磁界における焼結試料とも、Green の試料のそれよりも、約40%程度ずつ増大している。したがって $(BH)_{max}$ の値も焼結により大きく改善される。

Fig.3 に種々の成形磁界中で 5 t/cm^2 の成形圧で成形し

Fig.3 Effect of field strength on $4\pi I_r/4\pi I_m$ of Mn-Bi magnets pressed at 5 t/cm^2 and sintered at 350°C for 3 hr

Fig.4 Effect of sintering temperature on $4\pi I_r/4\pi I_m$ of anisotropic Mn-Bi specimen

たものおよびこれを 350°C で 3 hr 焼結した試料の角型比と成形磁界の関係を示す。Green 試料でも成形磁界の増大にともなつて角型比は増加してゆくが、焼結によつて、より顕著となることがわかる。

Fig.4 は、6000 Oe の磁界中で成形した試料の角型比と焼結温度の関係を示すが、Green の試料では、約90%の角型比が得られる。それを焼結した場合、 350°C まで増加してゆき、約94%程度となる。 375°C では、角型比は急激に低下する。

Photo.2 は、 350°C で 3 hr 焼結を行なつた等方性および異方性試料の金属顕微鏡組織写真である。等方性試料では、細かな粒子が無秩序に配列していることが観察されるが、異方性試料では、細長い粒子が整列して成長している。これは上述の焼結による $4\pi I_m$, $4\pi I_r$ の増大および角型比の増加と対応するものであり、焼結により成形磁界の方向に粒子が成長し、不規則に配列している細かな粉末が

Fig.5 Typical demagnetization curves of anisotropic Mn-Bi magnets

(a) isotropic

(b) anisotropic

Photo.2 Microstructure of isotropic and anisotropic specimens at 350°C for 3 hr ($\times 200$)

これに蚕食されること⁽¹⁵⁾、および未反応で混入している Mn, Bi がこの焼結により化合物となり成長してゆくためと思われる。

Fig.5 に本実験で得られた減磁曲線の一例を示す。

3. 酸化による磁気特性の変化

MnBi 磁石においては耐酸化の問題が重要であり、樹脂

中で成形することが試みられている。また Adams らは磁性体を黄銅の容器に封装することを提案している⁽¹⁶⁾。

(15) A. L. Stuijts, G. W. Rathenau and G. H. Weber : Philips Teck.Rev., 16(1954), 141.

事実、圧縮成形しただけの試料では、室温に放置しておくで酸化のため20~30日で崩壊してしまう。また80°Cに保った恒温槽中では、わずか10時間前後で酸化されてしまう。著者らは焼結による耐酸化の効果を実験的に検討した。

Fig.6は圧縮成形した後、焼結した試料に酸化処理を行なった場合の $(BH)_{max}$ の変化および $(BH)_{max}$ の減少を百分率で示したものである。図から知られるように250°Cで焼結した試料の劣化が非常に顕著である。すなわち酸化処理前に約0.6 MG·Oeであつたものが、100 hrを過ぎるころより特性の劣化が激しく、500 hr後には0.3 MG·Oe程度に減少する。この試料では、 $4\pi I_m$, $4\pi I_r$ ともに500 hr後には、それぞれ約30%低下し、 iH_c は幾分増加している。このことは、250°C×3 hrの焼結で十分な焼結が行なわれないためと思われる。300°C以上の温度で焼結した試

Fig.6 Effect of oxidizing treatment on maximum energy product and its decrement of Mn-Bi magnets sintered at various temperatures for 3 hr

料では、酸化処理によりこれほど顕著な変化は認められない。すなわち、焼結温度250°Cの試料が500 hr後に50%の低下をしている以外は、焼結温度の高い試料ほど耐酸化性に優れ、いずれの試料も500 hrの酸化処理では、5~10%の低下にとどまる。これらはさきに述べた高温で焼結した試料ほど粒成長の進行が著しいという結果に対応するものである。

さらに、Mn-Bi焼結体をTable 1に示すPH:11.5の強アルカリメッキ液中に浸漬し、化学メッキを行ないその表面に銅層を堆積させることにより耐酸化性の向上を試みた。

メッキ時間と銅の析出量との関係は、ほぼ比例関係にあり、メッキ時間20分では30μ以上の銅層が作られる。これらの銅層の厚さはX.M.A.による測定と金属顕微鏡

鏡写真を併用して決定した。メッキ時間と磁気特性、銅層の磁性体表面への堆積量の関係をFig.7に示す。銅層の堆積により $4\pi I_r$ がいくぶん減少し、 $(BH)_{max}$ もやや低下するが iH_c がわずかに増大する。

これらの試料に酸化処理をすると、銅層の厚さが30μ以上あるものは、Fig.8に示すように500 hrの酸化処理後もほとんど磁気特性に変化は認められず、完全に酸化防止の目的を達している⁽¹⁷⁾。

これらの銅層30μ以上の試料をX.M.A.により、試料の中心より外側に向つてscanningさせ、Cu, Mn, Biの場所の分布を測定した。Fig.9はこの結果である。これよりマンガンおよびビスマスについては、未反応の金属Mn, Biの残留が観察される。また酸素の検出に関しては、酸化処理前後の試料はともにほとんど同様な傾向にある。すなわ

Fig.7 Effect of Cu plating time on magnetic properties of isotropic Mn-Bi magnet and on thickness of Cu layer

Fig.8 Relation between oxidizing treatment and maximum energy product decrement

(16) E.Adams: Conf. Magnetic Materials, Boston 1956, AIEE(1957).

(17) 特許公報: 昭和42-11134 参照

Fig.9 X-ray microanalysis of sintered and Cu plated Mn-Bi specimens

ち、いずれの場合も $O_{K\alpha}$ の intensity がその back ground の範囲内であり、とくに酸素の intensity が大である点は観察されていない。

IV. 総 括

粉末冶金法による Mn-Bi 系磁石の実験結果を総括すれば以下のようなものである。

(1) Mn-Bi 系化合物を圧粉して、焼結することによる磁気特性の改良効果は顕著である。等方性試料では、焼結温度 350°C で磁気特性は極大値をとり、 $(BH)_{\max}$ は $0.8 \sim 1.0 \text{ MG}\cdot\text{Oe}$ である。異方性試料でもこの傾向は、まったく同じであるが、磁気特性におよぼす焼結の影響はさらに大きい。すなわち、 $4\pi I_m$, $4\pi I_r$, $(BH)_{\max}$ などの増大および角型比の向上が明瞭にみられ、また顕微鏡的にも焼結により磁界の方向に粒子の成長が顕著である。これは試料中の多少方向のずれた粒子がこれら方向性のよい粒子に蚕食され、また未反応 Mn, Bi が反応し化合物となるための磁気特性の向上であると思われる。

本実験で焼結温度 350°C , 成形圧 5 t/cm^2 , 成形磁界 8000 Oe の条件では、下記のような値が得られている。

$$\begin{aligned} 4\pi I_r &: 4400 \sim 4700 (\text{G}) & BH_C &: 2100 \sim 2800 (\text{Oe}) \\ (BH)_{\max} &: 4.1 \sim 4.6 (\text{MG}\cdot\text{Oe}) \end{aligned}$$

(2) 耐酸化性においても焼結の効果は大である。焼結温度の上昇にともない、粒成長が観察され耐酸化性は向上する。とくに磁気特性との兼ね合いより 350°C 焼結が適当であると思われる。

(3) 銅メッキの場合、試料をメッキ液に浸漬する時間と銅の試料表面への堆積量は、ほぼ比例する。

焼結 Mn-Bi 磁石の表面に 30μ 以上の銅層を堆積すれば、完全に酸化を防止できることが確認された。