最近の永久磁石(I)

牧 野 昇*

PERMANENT MAGNETS IN RECENT YEARS — A Review —

Noboru Makino

目 次

I. 緒 論

1. 永久磁石の特性
 - a. 永久磁石の性能
 - b. 永久磁石の種類
2. 抗磁力の機構
 - a. 内部応力説
 - b. 不均質介在物説
 - c. 単磁区微粒子説

I. 析出硬化型磁石

1. 磁気異方性MK磁石

- a. 成分の影響
- b. 添加元素の影響
- c. 熱処理
- d. 柱状晶磁石
- e. 組織
- f. 抗 磁 力
- g. 物理的性質
2. キュニフ磁石
 - a. 製造の諸条件
 - b. 磁氣的性質

I. 緒 論

今年度の国際金属会議において三島徳七博士がASMより名著ある Sauveur 功績賞を授与されたことは、我国の学会の誇りであるといえよう。この功績賞はいうまでもなく輝かしい MK 磁石の発明にあたえられたものである。また最近アイク声明で磁気に関する日本の優秀性が強調されたことも耳新しいニュースである。この機会に我国に伝統的に引きつがれている永久磁石の研究および製造技術の進歩の跡をふり取り、最近の趨勢をまとめることは無意義でないように思われる。

永久磁石の初期の炭素鋼から現在のような強力な磁石に至るまでの歴史をたどってみると、3人の偉大なる発明者に指を屈しなければならないことは、世界の何人も異議のないことであろう。まずその第1は1917年に抗磁力 200 Oe. 以上という飛躍的な性能の強力磁石を見出した本多光太郎博士、第2は1931年に酸化物磁石という独創的な分野を開いた加藤与五郎博士、第3は1932年に永久磁石に析出硬化を導入して劃期的な磁性を与え、現在も永久磁石の王座をゆずらないMK磁石の発明者三島徳七博士である。このように今次大戦までの永久磁石の進歩発達は、ことごとく我国の学者によつてなされている事実は注目に値することである。

ここ10年許りの間に永久磁石にふたたび新しい革命がうまれつつある。すなわち磁気異方性 MK 磁石、Ba フェライト磁石、微粉 Fe 磁石、MnBi 磁石などが相次いで出現したため、その性能も一躍数倍に上昇し、抗磁力は遂に数千エルステッドに達するようになった。

しかしこれら最近の改良または発明が何れも日本人の手から離れて、仏国、和蘭、英国などの研究者の手によつてなし遂げられているのは、その発芽が何れも日本に生じたものであるだけに、まことに遺憾に堪えないことである。

本技術資料においては最近の永久磁石の中で最も需要量が多く磁性も優れている異方性MK磁石および最近注目の焦点となつている微粉末磁石を中心に今後に発展を期待される磁石について解説する。今次大戦前は永久磁石の中心的存在であつた等方性MK磁石、KS鋼、O.P. 磁石、Cr 鋼磁石などは需要も減り、これに関する研究報告も最近ほとんど発表されていないので省略した。

1. 永久磁石の特性

a. 永久磁石の性能

永久磁石の性能は第1図に示されるような減磁曲線によつて表わされるのが普通である。閉磁路状態において強い磁場の中で飽和にまで試験片を磁化した後、磁場を零にした場合に磁石に残留する磁束密度 B_r を残留磁束密度(残留磁気または残留磁気誘導)といい、この残留磁束密度を零にするために反対方向に加えた磁場の強さ H_c を抗磁力(保磁力)という。また減磁曲線の各点における BH 積の最大値 $(BH)_{max}$ を最大磁気エネルギー(最大エネルギー積)といい、これは磁石が外部にたくわえうる磁気エネルギーに比例した量である。従来は永久磁石の性能は残留磁束密度と抗磁力によつて示され、

* (株)東京計器製造所、磁鋼部 工学博士

第 1 図 減磁曲線及びその他の特性曲線

JIS にもこの 2 つの量が規定されているが、磁氣的異方性の磁石が圧倒的に増加している現在では、 $(BH)_{\max}$ の値をもつてその性能を論ずる方が理論的に妥当である。なほこの B-H 曲線以外に抗磁力の高い磁石の場合 I-H 曲線をもつて示されることがある。この場合の抗磁力は iH_c または H_{ci} という符号で表わされ、上記の抗磁力と区別している。

b. 永久磁石の種類

永久磁石の磁氣的硬化は、その組織の中にある不均質さに関連している。ここに不均質さというのは内部歪、他相の析出または変態、原子の偏析、不純物または介在物などが考えられ、また臨界寸法になると粉末粒子そのものも抗磁力の決定の大きな因子となる。永久磁石はその磁氣的硬化の機構から 4 つの種類すなわち析出硬化型磁石、格子変態硬化型磁石、規則格子型磁石および単磁区微粒子磁石に分類される。

析出硬化型磁石：この型の合金は高温で安定な単相が常温まで徐冷する間に、または急冷したものを適当な温度で焼戻すことによつて、他の相が析出して 2 相となる。多くの場合最大の磁氣的硬化は析出の初期段階すなわち母相から析出相が分離せずに結晶格子が Coherent な状態のときにえられている。この型の磁石は永久磁石の中で最も重要なものであつて、MK 磁石、Cunife、Cunico、Fe-Mo 系合金などがこれに属している。この型の磁石の発達経過を年代順に示すと次の通りである。

MK 鋼 1932 年 三島徳七¹⁾

Fe-Co-Mo 合金 1932 年 W. Köster²⁾

Cunife 磁石 1935 年 H. Neumann u. O. V. Auwers³⁾

Cunico 磁石 1938 年 W. Dannöhl u. H. Neu-

mann⁴⁾

MK 鋼の改良

Co, Cu の添加 1934 年 Ruder または 三島⁵⁾

Ti の添加 1935 年 本多光太郎⁷⁾

磁氣異方性磁石 1941 年 B. Jonas 他⁸⁾

結晶異方性磁石 1949 年 H. Hoselitz

この型の合金に属する代表的な永久磁石は MK 鋼であり、Fe-Ni-Al 3 元系合金またはこれに Co, Cu, Ti などを添加した合金であるが、外国または我国において数多くの会社から種々の名称で市販されており、永久磁石の使用量の約 90% 近くはこの系統に属する磁石で占められているといつても過言でない。MK 磁石の系列に属する合金の標準的な組成および特性の一覧表を第 1 表に示す。また各製造者による商品名またはその国によつて統一された呼称のある場合はそれを併記しておいた。この磁石はスピーカー、電気計器、無線機器、発電ランプ、マグネトン、発電機、チャック、モーター、選別機などきわめて広い用途をもっている。この磁石は米、独などの諸外国ではその頭文字をとつて Alni, Alnico という一般名称で呼ばれているが、本資料では MK 磁石という名称に統一して記述する。

次に MK 磁石以外の析出硬化型永久磁石を第 2 表に示す。これらの磁石は何れも米、独またはソ連などでは実用化されているが、我国ではほとんど製造されていない。この中で Cunife、Cunico は冷間加工または切削加工の可能な永久磁石と知られ、線、薄板または特殊な形状を必要とする部品の場合などの磁石として使用される。Fe-Co-Mo 合金は熱間鍛造が可能で、残留磁束密度が高いので外国では電話機のレシーバなどに一部使用されている。

格子変態硬化型磁石： α - γ 格子変態が磁氣的硬化に関係する磁石の中で、 γ 相のマルテンサイト変態によるものは炭素鋼、Cr 鋼、W 鋼、Co 鋼、KS 鋼、MT 鋼などであり、逆に α 相の地へ γ 相が一部分変態して分散することが原因するものにヴァイカロイ、Ni 鋼、Mn 鋼などが挙げられる。これらの磁石の発見された順に研究者と年代を示すと次の通りである。

Cr 鋼 1885 年 J. Hopkinson¹⁰⁾

1898 年 P. Curie¹¹⁾

KS 鋼 1920 年 本多光太郎¹²⁾

Vicalloy 1940 年 E. A. Nesbitt 他¹³⁾

Mn 鋼 1941 年 W. Jellinghans¹⁴⁾

MT 磁石 1946 年 三島徳七、牧野昇¹⁵⁾

これに属する永久磁石の標準的な組成および特性の一

第1表 MK及びこの系列の析出硬化型磁石

	合金名	成分 (%)	Br (G)	Hc (Oe)	$(BH)_{\max} \times 10^6$ (G·Oe)
1	MK	Ni 25-27 Al 12-13 Cu<4 Ti<4	5,800~6,500	570~470	1.2
2	低 Co MK	Ni 22-27 Al 12 Co 4-5 Cu<4	6,000~7,000	580~480	1.4
3	高 Co MK	Ni 16-17 Al 10 Co 12-13 Cu 6	7,000~8,000	560~450	1.6
4	同上	Ni 20-25 Al 10 Cu 8-10 Cu 4-6 Ti<1	6,300~6,700	630~670	1.6
5	異方性MK	Ni 14-15 Co 24 Al 8 Cu 3-4	12,000~12,500	550~660	5.0
6	同上	Ni 15 Co 24 Al 8-8.5 Cu 3 Nb, Ti 1-1.5	10,500~11,000	750~700	3.5
	合金名	日本における名称	外国の呼称		
1	MK	NKS-2(住金) MKT1(東計)	Alni 120 (独)	Alnico II (米)	
2	低 Co MK	MK-1(菱鋼) NFW-3(日特)	Alnico IV (米)	Alnico 130 (独)	
3	高 Co MK	MK-3(菱鋼) DMA5(大同) NKSID(住金)	Alnico II (米)	Alnico I, II (英)	
4	同上	MK-T3(東計) NFW-3D(日特)	Alnico 160 (独)		
5	異方性MK	{NKS-3(住金) MK-5(菱鋼) MKT5(東計) NFW-7(日特) TK-5(東磁) DMAIA(大同)}	Alnico V (米)	Alcomax I (英)	
6	同上	NKS-1(住金) MKT6(東計) MK5B(菱鋼)	Alnico 400 (独)	Ticonal E (和)	
			Alnico W (米)	Alcomax W (英)	

註: 成分%は参考値で製造者によってやや配合を異にする。

第2表 MK 以外の析出硬化型磁石

合金名	成分 (%)	Br (G)	Hc (Oe)	$(BH)_{\max} \times 10^6$ (G·Oe)
Cunife	Cu 60 Ni 20 Fe 20	5,400	550	1.5
Cunico	Cu 50 Ni 21 Co 29	3,400	660	0.9
Fe-Co-Mo 合金	Co 12 Mo 17 Fe 71	10,500	250	1.1

第3表 格子変態硬化型永久磁石

合金	成分 (%)	Br (G)	Hc (Oe)	$(BH)_{\max} \times 10^6$ (G·Oe)
W 鋼	C 0.7 Cr 0.3 W 6	10,000	70	0.31
3.5% Cr 鋼	C 0.9 Cr 3.5	9,800	60	0.27
6% Cr 鋼	C 1.0 Cr 6	9,200	70	0.30
15% Co 鋼	C 1.0 Cr 7-9 Mo 0.5-1.5 Co 15	8,200	180	0.64
K S 鋼	C 0.9 Cr 3-6 W 4 Co 35	9,000	250	1.0
M T 鋼	C 2.0 Al 8.0	6,000	200	0.45
Vicalloy	Co 52 Fe 34 V 14	10,000	450	3.0
Mn 鋼	Mn 14 Ti 1.0	6,500	160	0.50

寛表を第3表に示す。この形式の磁石は現在永久磁石の主流からは離れており、ヴァイカロイを除いては、その抗磁力もたかだか 200 Oe. に過ぎず、需要も MT 磁石および Cr 鋼を除いてはきわめて微々たるものである。MT 磁石および Cr 鋼は電気計器、各種モーター、コンパスなどに価格的に低廉な特徴を生かして使用されており、ヴァイカロイは録音テープなどの薄板や線形の磁石に実用化されている。

規則格子型磁石: この型の磁石はきわめて磁性が優秀

なものであるが、Co-Pt 合金や Silmanal 磁石のように高価な金属を含むためどちらかという実験室的な興味にとどまっている。しかし磁気的特性や加工性にいくつかの特徴をもっているため特殊な用途に使われている。例えば Co-Pt 合金は磁気的性能がきわめてよく、切削加工もできるので電池式腕時計のような小型のもの、Silmanal 磁石は抗磁力がきわめて高いので減磁場の作用するガラスメーターや電圧調製器などに実用されている。この磁石の標準的な組成および磁性を第4表に

第4表 規則格子型永久磁石

合金名	成分 (%)	Br (G)	Hc (Oe)	$(BH)_{\max} \times 10^6$ (G·Oe)
Silmanal	Mn 9 Al 4 Ag 87	550	6,000	0.08
Pt-Co 合金	Co 23 Pt 77	6,000	4,700	9.0

示す。

単磁区微粒子磁石：この型の磁石は最近急激に注目され発達したものであり、工業化された日は浅いが将来永久磁石の王座につくのではないかと予想されている。これに属する永久磁石は Ba フェライト、MnBi 磁石、微粉 Fe 磁石または Fe-Co 磁石である。この型の磁石の発達の経過を年代順に示すとつぎの通りである。

OP 磁石 1933 年 加藤与五郎、武井武¹⁶⁾

微粉 Fe 磁石 1937 年 本多光太郎¹⁷⁾

MnBi 磁石 1943 年 C. Guillaud¹⁸⁾

微粒子理論 1947 年 L. Néel¹⁹⁾

同 上 1949 年 C. Kittel²⁰⁾

Ba フェライト磁石 1952 年 J. J. Went 他²¹⁾

これらの磁石の標準的な組成および磁性を第 5 表に示す。この中で Ba フェライトは廉価なため広く工業化され、発電ランプ、テレビ、玩具モーターなどに用いられている。MnBi 磁石および微粉末 Fe または Fe-Co 磁石も工業化に着手されている。

2. 抗磁力の機構

永久磁石の性能は減磁曲線上の B と H との積の最大値 $(BH)_{\max}$ の値によつて示される。そのためには飽和磁化の強さ (I_s) 、抗磁力 (H_c) および曲線の角張りの度合の大きな材料が望ましい。この中で I_s は材料の物質常数であつて一定であるので、磁石の性能を向上させる努力はまず H_c を上げること、つぎに減磁曲線を角型にすることに注がれている。永久磁石は抗磁力を高めることが根本的な問題であり、その機構については種々の理論が提出されているが、これを集約すると大体つぎの 3 つにわけられる。

a. 内部応力説

抗磁力の機構を説明する最も古典的な考え方である。内部歪が大きくなりそれが適当な分布となると、磁区の方の逆転または回転が妨げられるため、減磁場に対する抵抗が大きくなり抗磁力が増加する。R. Becker²²⁾は抗磁力と内部歪との間につぎのような関係式を求めている。

$$H_c = p^{3/2} \frac{\lambda_s \sigma_i}{I_s} \dots\dots\dots (1)$$

ただし p ：内部応力の変化の波長による係数（波長が磁壁の厚みにひとしい場合 $p=1$ ）

λ_s ：飽和磁歪、 I_s ：飽和磁化の強さ

σ_i ：内部応力の変化の振巾

この内部応力説を支持する実験結果は多く、例えば Ni 線の抗磁力に対する内部応力の影響は第 2 図に示す通りである。また機械的硬度の高い材料が磁気的にも抗磁力が大きいこと、磁歪の大きな Co 鋼も同じような傾向をもっていることなどのようにマルテンサイト硬化型磁石に対してはこの説が適合する場合が多い。

第 2 図 Ni 線の抗磁力と内部歪の関係

b. 不均質介在物説

強磁性の地の中に不均質介在物例えば非磁性の析出物のような存在があると、これが磁区の方の方向の変化の障害物として働くために抗磁力が上昇する。Kersten²³⁾は抗磁力が介在物の体積に比例するというつぎのような関係式を提出している。

$$H_c = 2.5 \frac{3/2 \lambda_s \sigma_i + bK}{I_s} v^{2/3} p' \dots\dots\dots (2)$$

ただし K ：結晶異方性常数、 b ：常数

v ：介在物の体積、 p' ：磁壁の厚さによる係数

第 5 表 単磁区粉末磁石

合 金 名	成分又は化学式	Br (G)	Hc (Oe)	$(BH)_{\max} \times 10^6 (G \cdot Oe)$
Ba フェライト磁石	$BaO \cdot 6 Fe_2O_3$	2,100	1,800	0.9
MnBi 磁石	Mn 2% Bi 80%	4,200	3,300	4.2
微粒 Fe 磁石 (PF)*	Fe 100%	4,000	500	0.75
微粉 Fe 磁石 (EPF)*	Fe 100%	5,700	770	1.6
微粒 Fe-Co 磁石 (EPE)	Fe 55% Co 45%	10,200	790	4.5

(註)* PE：球形粒子，EPE：細長い粒子

この式には結晶異方性エネルギーと歪エネルギーの両方が入っている。少量の不均質介在物をもつ Fe の場合には、内部応力よりも異方性の項が重要であるから、実験値と比較して $b \approx 1$, $3/2\lambda\alpha \ll K$ を入れて、球状の介在物の時に上式をつぎのように簡単化できる。

$$Hc = 2.5 \frac{K}{Is} \cdot v^{2/3} p' \dots\dots\dots (2)'$$

焼入硬化型の磁石鋼に対しては、マルテンサイトの K の因子を考慮しなければならないので、残留オーステナイトの非磁性介在物を考えてこの式を適用して良好な結果をうる場合がある。

L. Néel⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾ は上記の考え方が不均質介在物の周囲に磁極があらわれるための静磁エネルギーを見落しているといっており、このエネルギーが磁壁の移動や位置を決定して抗磁力の原因になるという説をだした。Fe のように結晶異方性が歪の因子より遙かに大きい場合、抗磁力は次式によって示される。

$$Hc = \frac{2}{\pi} \cdot \frac{K}{Is} \cdot \frac{V_1 V_2 (I_1 - I_2)^2}{Is^2} \left\{ 0.38 b + \log \sqrt{\frac{2\pi Is^2}{K}} \right\} \dots\dots\dots (3)$$

ただし V_1, V_2 : 飽和磁化の強さがそれぞれ I_1, I_2 の相の比体積 ($V_1 + V_2 = 1$)

Is : 飽和磁化の強さ

ここに第2相が非磁性ならば $I_2 = 0$ となり、式は簡単化される。Fe-Fe₃C 系または Fe-Mo 系合金のように強磁性の地の中に他相が格子から明瞭に分離した状態で分散し点に在しているような場合には、抗磁力に対し Néel の式を用いて考察すると実験値と一致する。一例として Fe の地に析出した化合物の量と抗磁力の関係を第3図に示す。(3) 式の妥当なことがみとめられる。

第3図 抗磁力と Fe 中の介在物の量の関係

c. 単磁区微粒子説

強磁性体を非常に細かくすると、粒子の内部に磁壁が存在せず、単一の磁区から成るようになる。この場合磁化方向の変化は磁壁の移動という比較的容易なプロセスでは行われず、磁区の磁化ベクトルの回転によつて起るので、材料の磁氣的異方性が大きいと、磁化ベクトル方向の変化が困難となり、抗磁力が高くなる。

単磁区粒子をつくりこれを焼結するか又はバインダーで固めた磁石例えば Ba フェライト、MnBi 磁石などには単磁区微粒子説が適用できる。またこの他に合金の地が殆んど非磁性でこれに細かい強磁性の単磁区微粒子が析出して分散しているような磁石例えば MK に磁石もこれと同じ状態と考えるとこの説を適用できる。この抗磁力をきめる磁氣的異方性については、次の5種の異方性があると考えられている^{(26)~(31)}。

- ①結晶異方性, ②形状異方性, ③歪異方性
- ④表面異方性, ⑤交換異方性

これらの中で MnBi 磁石, Ba フェライト磁石, Pt-Co 合金などの抗磁力は結晶異方性が最も優越した因子として考えられ、微粒子 Fe 磁石, 異方性 MK 磁石では形状異方性が最も有効に働いているようである。これらの中で実用合金に関連している異方性の 2, 3 を取り上げ抗磁力との関係式を求めてみる。

結晶異方性の場合: Co, MnBi, Ba フェライトなどのように六方晶であつて容易磁化軸が一方である結晶の最大抗磁力は次式で与えられる。

$$Hc = \frac{2K}{Is} \dots\dots\dots (4)$$

ただし K : 結晶異方性常数, Is : 飽和磁化の強さ

この結果は [001] 方向に磁場がかかっている立方晶系の結晶にも適用できる。実際の試料では結晶粒は無秩序に並んでいるが、この場合 L. Néel によると $K > 0$ の立方晶の材料に対して次のように表わされる。

$$Hc = 0.64 \frac{K}{Is} \dots\dots\dots (5)$$

この結晶異方性からえられる最大抗磁力を計算の基礎になる常数と併記して第6表に示す。常数についてはま

第6表 結晶異方性による最大抗磁力

名 称	飽和磁化の強さ Is (G)	結晶異方性エネルギー K (erg/cc)	抗 磁 力 $2K/Is$ (Oe)
Co	1,400	4.0×10^6	5,700
Fe	1,700	0.45	530
Ni	500	0.04	160
MnBi	620	11.2	36,000
BaO·6Fe ₂ O ₃	370	3.2	17,000

だ測定者によつて違いがあるが、その代表的な例を示した。粒子が無秩序につめ込まれた場合は Fe では 160Oe Co のような単軸結晶では係数を計算すると約 2500Oe. になることが予想される。

形状異方形の場合：粒子を細長い回転楕円体と仮定し外部磁場がその長軸に平行で、始めの磁化方向と逆向きである場合と考える。Stoner および Walfarth によるとこの場合の最大抗磁力は次式で与えられる。

$$Hc = (Nd - Ne) Is \quad \dots\dots\dots (6)$$

ただし Nd, Ne : それぞれ楕円体の短軸およびこれと直角方向の反磁場係数

Fe に対しこの式で計算した軸比と抗磁力の関係を第 4 図に示す。粒子がきわめて細長いシリンダーの時、抗磁力は最も大きくなり、次式で示される。

$$Hc = 2\pi Is = \frac{Bs}{2} \quad \dots\dots\dots (7)$$

第 4 図 Fe の単磁区粒子の軸比と抗磁力の関係 (計算値)

これらの粒子が無秩序にあつまつて磁石を構成した場合について考えると、抗磁力の平均値は (6) 式に係数 0.48 がかかる。Bean および Jacobs はこの楕円体の代りに鎖状の球の考え方を使用した別の模型を発表している。これによると抗磁力の理論値は上記の式よりえられたものに比し、可成り小さくなり、実験値に近いといわれている。

歪異方形の場合：異方形磁歪をもつ場合、歪異方形からえられる最大の抗磁力は次式で示される。

$$Hc = 3 \frac{\lambda \sigma_i}{Is} \quad \dots\dots\dots (8)$$

無秩序の内部歪の場合は Becker の式と同じようになる。

上記形状異方形および歪異方形から計算によつて求めた最大抗磁力の例は第 8 表に示される。応力の限界を $2 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ としている。

以上のように抗磁力の機構について多くの説が提出されているが、これらの理論式よりえられた値と測定値と

の一致は必ずしも満足するものではない。現在において確立した結論を出すことは難かしいと考えられ、なほ多くの検討を必要としようが、抗磁力に関する種々の現象を解明する上にはきわめて有力な手段となる。

第 8 表 形状及び歪異方形による最大抗磁力

名 称	形状異方形 $Bs/2$ (Oe)	歪異方形 $3\lambda T/Is$ (Oe)
Fe	10,700	600
Co	8,800	600
Ni	3,150	4,000

II. 析出硬化型磁石

最も普遍的な磁石である析出硬化型磁石の中で代表的な MK 磁石またはこの系列の Alnico, NKS などの磁石の最近の進歩を述べ、続いて冷間加工性磁石の中で最も用途の広い Cunife 磁石について簡単に触れる。前者の磁石の中で旧型の等方形 MK 磁石については紙数の都合上省略した。

1. 磁気異方形 MK 磁石

MK 磁石は 1932 年三島徳七博士によつて發明されたものであり、その性能の優秀さと着想の斬新さをもつて斯界を驚かした。その当時永久磁石が Cr 鋼, KS 鋼を始め何れもマルテンサイト硬化によるものであつたのに対して、新しく析出硬化という機構を永久磁石にとり入れたものであつた。MK 磁石の出現に驚異の目を瞠つた人々は直ちにその改良に力を注いだ。そして添加元素として Co, Cu および Ti の添加が有効であることを見出した。MK 磁石の基本系は Ni 24~28%, Al 12~14% Fe 残部の Fe-NiAl 擬 2 元系合金であつて、その性能は $Br=5,000 \text{ G}$, $Hc=500 \text{ Oe}$, $(BH)_{\max}=0.9 \times 10^6 \text{ G} \cdot \text{Oe}$ であつたが、これに Co, Cu または Ti を適当添加することにより $Br=8,000 \sim 6,000 \text{ G}$, $Hc=500 \sim 750 \text{ Oe}$, $(BH)_{\max}=1.6 \times 10^6 \text{ G} \cdot \text{Oe}$ に改良された。

この系統の磁石の最も飛躍的な進歩は磁場処理による磁気異方形 MK 磁石の出現であろう。Fe-Ni-Al 合金に Co, Cu を添加した或る狭い成分範囲の MK 磁石はこれを溶体化温度より磁場中を冷却した後適当な温度で時効せしめると、その磁性はきわめて優れたものとなり、 $Br=12,000 \sim 13,000 \text{ G}$, $Hc=550 \sim 650 \text{ Oe}$, $(BH)_{\max}=4.5 \sim 5.5 \times 10^6 \text{ G} \cdot \text{Oe}$ にあがる。最近では製造技術の向上により $(BH)_{\max}=8 \times 10^6 \text{ G} \cdot \text{Oe}$ に向上することも可能となつた。これは初期の MK 磁石の約 9 倍、Cr 鋼の約 30 倍の性能に達している。この磁石は永久磁石の全生

産量の 50% 以上を占めており、その需要は益々増加している。次にこの磁石の特性および製造条件について述べてみよう。

a. 成分の影響

この合金の磁性は成分量に対してセンシビリティが大きい。標準成分は Co 23~24%, Ni 14~15%, Al 8~8.5%, Cu 3~4%, Fe 残部である。著者等⁸²⁾はこの標準成分に対しその中の一つの成分量を単独に変化して磁性におよぼす影響を調べた。Co, Ni および Al についてそれぞれ第5図, 第6図および第7図に示す。これらの中で Co は残留磁束密度を上げるのに有効であり, Ni は抗磁力を大きくするのに役立つ。Al は熔解作業中に消耗する上に成分範囲が厳しいので特に気を

付けなければならない。Cu は磁性に対して余り影響はもたないが、熱処理感受性を抑えるに有効である。

異方性MK磁石の中に含まれる不純物としてはCおよびSiが挙げられる。Cの存在は磁性にきわめて悪い影響をもっている⁸²⁾⁸³⁾。第8図に示すように $C > 0.07\%$ になると、急激に磁性が低下するので、実際にはCを0.05%以下に抑えている。Cの悪影響を消去するにはTiの添加が有効である。Siは鋳物砂の焼付や炉壁から熔湯に入つて来る。この元素は従来はCと同様に有害なものとして考えられていたが、現在は製造方法によつては有効な元素として取扱われる場合もある。Siの影響の中で最もいちじるしい特徴は溶体化温度に影響する点にある。

第5図 異方性MK磁石の磁性に対する Co の影響

第6図 異方性MK磁石の磁性に対する Ni の影響

第7図 異方性MK磁石の磁性に対する Al の影響

第8図 異方性MK磁石の磁性に対する C の影響

b. 添加元素の影響

異方性MK磁石に添加元素を加えて磁性を改良する試みが種々なされているが、注目すべき元素としてはTi, Zr および Nb が挙げられる。

これらの中で最も特徴のある添加元素は Ti であつてこれを添加した合金は Alnico VII などの名称で市販され、発電機、マグネトのように反磁場をうける部品にかなりの用途をもっている。Ti の影響の中で好ましい点は、磁石の抗磁力を高めることおよびCの含有による磁性の劣化を消去することであり、反対に悪い影響としては磁気異方形が減少することおよび結晶粒が微細化することが数えられる。Ti が添加されると地の格子常数と析出物の格子常数との違いが大きくなり、磁区の移動の困難さが増大するため、合金の抗磁力が大きくなる。その反面析出物が析出する際に磁場方向に依存する傾向が少なくなり、磁気異方形は低下する。Ti を添加した合金の磁性を第9表に示す⁸⁴⁾。Ti が添加されると抗磁力は増加するが、残留磁束密度および $(BH)_{max}$ は減少する。

MK磁石の析出にともなう格子常数の変化はTiを多

第9表 Ti を含む磁気異方性 MK 磁石

合 金 名	成 分 (%)					磁 性		
	Al	Co	Cu	Ni	Ti	Br (G)	Hc (Oe)	(BH) _{max} (G·Oe)
Alnico V	8	24	3	15	1	10,000	750	3.7×10^6
Alnico VI	8.5	24	3	18	5	7,500	1,100	3.0×10^6

く添加した Alnico III (Ni 18%, Al 6%, Co 35%, Ti 8%, Fe 残部) について解析するとよくわかる。すなわち Ti が添加されると Fe に富んだ固溶体の中に Ti の一部が入りこんで格子常数を拡大し、母相および析出相の X 線廻折線をはつきり分離せしめる。2 相分離した α 相と α' 相の格子常数のちがいは、Ni 2.5% Al 12% の Alnico III に比較し、Ti および Co の添加した Alnico III では 0.2% から 1.6% に拡大する。合金の時効の進行にともない α 相 ($2.878 \text{ \AA}$) の地に拡散がおこつて、Fe に富んだ相は (100) 方向に延びて $2.908 \text{ \AA}$ となり、NiAl に富んだ相はこの方向に縮んで $2.838 \text{ \AA}$ となる。そして第9図に示すように coherent の遷移状態を経て安定な 2 相、 α 相 ($2.899 \text{ \AA}$) と α' 相 ($2.853 \text{ \AA}$) に分離する。Ti を含まない MK 磁石でも同様な過程を経ていると推定されている。coherent 状態とは地と析出物の格子が互いに一辺を共有している析出の中間状態をいう。

第9図 Alnico III 磁石の析出における結晶格子の変化過程

工業的にみて Ti 添加の有益な効果としては有害な固溶 C を遊離せしめ、その害を消去せしめる点が挙げられる。第10図に C を含んだ異方性 MK 磁石の磁性に対する Ti 添加の効果を示す。

この合金に対する添加元素の中で磁性に最も優れた作用をもののは Cb である。Cb の添加は合金の残留磁束密度を下げないで、抗磁力を改善する。英国においては

第10図 C 0.15% 含んだ異方性 MK 磁石に及ぼす Ti の影響

Cb の添加した磁石は Alcomax III, IV などと名付けられて実用されている。異方性 MK 磁石が脆弱という欠点を有していることはよく知られているが、これに対して Zr の添加が有効であると報告されている³⁸⁾

C. 熱処理

磁気異方性磁石は磁場冷却という特別な熱処理行程が入るので、熱処理作業が難しく条件も厳しい。熱処理は次の3つにわけられる。

- 1) 合金を溶体化するために α 固溶体領域の温度に加熱する。
- 2) 析出物の方向を磁場と同一方向に規制し磁気異方性をつけるため、適切な冷却速度で磁場中を冷却する。
- 3) 抗磁力をあげるため、時効硬化の焼戻処理を行う。

溶体化処理: 溶体化に必要な加熱温度は $12,000^\circ\text{C}$ 以上と考えられていたが、その後 900°C 附近の狭い温度範囲においても α 固溶体の一相の領域のあることが見出され、幾つの特許または報告^{37)~40)} が発表されている。第11図に磁性におよぼす溶体化温度の影響を示す。これより溶体化のための加熱温度には2つの範囲があり、特に低温部の溶体化範囲は狭いことが認められる。

磁場冷却: 磁場冷却における重要な因子は磁場の強さと冷却速度である。磁場の強さは小さくとも $1,000 \text{ Oe}$ を必要とし、磁場の強さが充分でないで残留磁束密度および抗磁力が低いのみでなく、減磁曲線の彎曲度が第12図に示すようにいちじるしく不足してくる⁴¹⁾。減磁曲線

第 11 図 磁性におよぼす溶体化加熱温度の影響 (A.J.J. Kloch 他)

第 12 図 磁場冷却において磁場の強さを変えた場合の減磁曲線

の彎曲度を比較する指数として、次式で示される形状係数 (fullness factor) K_f を用いることが多い。

$$K_f = (BH)_{\max} / Br H_c \dots\dots\dots (9)$$

異方性MK磁石の場合は $K_f > 60\%$ となるが、普通の等方性磁石では $30 \sim 40\%$ である。磁場冷却による磁気異方性に関する W. Dannöhl⁴²⁾ の実験によると、第 13 図に示すように磁場方向とそれに直角の方向では約 7 倍の差異がある。

第 13 図 磁場処理した異方性MK磁石の磁氣的異方性

第 14 図 異方性MK磁石の冷却速度と磁性の関係

この合金の磁性に大きな影響をもつ熱処理因子は冷却速度である。木村⁴³⁾は或る範囲の冷却速度と磁性の関係を調べ第 14 図に示すようにほぼ直線的な関係をえている。冷却速度は $950 \sim 750^\circ\text{C}$ の間の平均速度をとった。磁場冷却のままでは抗磁力に差がついた場合、焼戻時効を行なってもその差が落ちない。冷却の最も適当な速度は $900 \sim 750^\circ\text{C}$ の範囲を $0.8 \sim 1.5^\circ\text{C}/\text{秒}$ で冷却することである。これより早いと抗磁力が減少し、逆に余り徐冷して例えば $0.1^\circ\text{C}/\text{秒}$ というような冷却でも磁性は低下する⁴⁴⁾。この現象は本磁石の磁気的変化が析出物の量でなく、析出物の核生成条件によって規定される析出物の寸法、分布および形状に左右されるものであることを示唆している。

磁場冷却の有効な温度範囲は Curie 点温度からこれより 150°C 低い温度までである。この範囲より低温および高温側はそれぞれ相分離または γ 相の析出をふせぐ意味で早く冷却した方がよい。

焼戻時効：磁場冷却に際して生成した核は焼戻によって磁場の方向に近い結晶面に沿って $[100]$ 方向に細長く成長し、これに伴って磁氣的硬化がおこる。磁場冷却した本磁石の標準成分の試料を磁場冷却し、続いて $400 \sim 800^\circ\text{C}$ まで 50°C おきに 1 時間焼戻して磁性と温度の関係を調べた結果⁴⁵⁾を第 15 図に示す。焼戻温度は約 600°C が適当である。J. Hansen はこの合金の時効硬化において復元現象がみとめられると云っている。

第 15 図 磁場冷却後の焼戻に伴う磁性の変化

以上のことより E. A. Nesbitt & A. J. Williams⁴⁶⁾も述べているように、この合金の熱処理において2つの重要な温度範囲が存在することがわかる。第1は析出核の生成温度すなわち 890~790°C であり、第2は析出物の成長する温度すなわち 700~550°C である。

d. 柱状晶磁石

この合金は熔湯が凝固する際に、鑄造組織が粗大な柱状結晶に発達し易いので、ある特定の面における冷却を強くすることにより所定の方向の柱状晶磁石をつくるのが可能となる。柱状晶の発達する方向は合金の容易磁化方向と一致しているので、これによつて磁性をいちじるしく改善せしめることが出来る⁴⁷⁾。この磁石はすでに工業的につくられて、高い性能がえられている。

D. G. Ebeling と A. A. Burr⁴⁸⁾は Al 8%, Ni 14%, Co 24%, Cu 3%, Fe 残部の合金の鑄造に際して上下面を鉄板にてチルすることにより柱状晶磁石をつくり、その組織につきラウエスポットによつて結晶方位を調べ、第16図のような結果をえている。これよりわかる通り粗大な柱状晶結晶粒の長軸が [100] 方向に近いので、その方向に磁場処理を行なつた場合には、単結晶と同じようにその減磁曲線は角張り磁性は優れたものとなる。

第16図 柱状晶試料の結晶粒とその方位の分布図

第17図 円筒形鑄物の異方性MK磁石のチル方向を変えた場合の肉眼組織と磁性の関係

柱状組織の生成比率と磁性との関係は第17図に示す通りである。柱状晶が磁性向上の大きな因子となることが明らかである。一般に実用されている柱状晶磁石の磁性を第10表に示す。実験的に注意深くつくられた場合には $Br=12,000G$., $Hc=1,350Oe$., $(BH)_{max}=11.0 \times 10^6 G \cdot Oe$ のものが得られると報告されている。

第10表 柱状晶磁石の磁性

磁石の組織	残留磁束密度 (G)	抗 磁 力 (Oe)	$(BH)_{max}$ (G·Oe)
通常の結晶粒	12,000	600	4.75×10^6
粗大柱状晶粒	12,800	660	5.85×10^6

e. 組 織

状態図: Fe-Ni-Al 系合金の3元状態図については本内⁴⁹⁾, Bradley⁵⁰⁾ などの実験結果があり、その詳細が明らかにされているが、Co 及び Cu を添加した5元状態図については具体的な結果が知られていない。Fe-Ni-Al 状態図では高温で安定な α 相が低温で2相に分離し、これが析出硬化の原因となっている。これに Co および Cu を添加した場合も本質的には同じような機構で変化が進行するものと考えられている。ただ添加元素の影響によつて相の境界線または範囲がことなつて来ており、Dannöhl⁵¹⁾ は第18図に示すような状態図を予想している。

第18図 Fe-Ni-Al 合金およびこれに Co を添加した合金の状態図

この状態図の特徴は高温の α 相領域に $\alpha + \gamma$ 相が入り込んでいる点である。例えば図に異方性MK磁石の組成を入れると直線 1—4 の位置であつて、溶体化温度が2段にわかれるようになり、低温部 2—3 の温度範囲が 900°C 附近になつている。なほこの状態図については高温から 1—2 の温度まで冷却した場合は $\alpha + \gamma$ の2相が存在しないことおよび 2—3 の温度範囲でも長時間保持すれば α の一部が γ 相に変態すると考えられることなど

検討を要する点がある。また組織的にみると Ti, Si は Al とほぼ同じ効果をもち、Cu は Ni と同じような作用を有することが認められている。

顕微鏡組織: 本合金の顕微鏡組織は砂型鑄造のまま、または高温より徐冷の場合には、明瞭な析出相の分離が認められるが、磁場冷却に用いられるような速度で冷却した場合には単相の組織である。これを時効硬化のため、焼戻しを行っても顕微鏡的には同様に単相であつて、ただ結晶粒の内部が腐蝕され易くなっている。

この合金の電子顕微鏡による解析が 2, 3 の研究者によつて行なわれている。Krovenberg⁵²⁾によつて求められた写真によると磁場冷却および 640°C 時効の場合は何れも析出物を認めることが出来なかつたが、800°C に過時効させると写真 1 に示すように磁場方向に並んだ細長い析出物を認めることができた。Fahlenbrach⁵³⁾ は電子顕微鏡の分解能を高めることにより磁場冷却および 600°C 時効における析出物の存在を写真 2 に示すように確認している。

写真 1 800°C に過時効した Alnico V の析出形の電子顕微鏡写真

写真 2 Alnico V の析出物の電子顕微鏡写真
(左) 磁物冷却のまま Hci 300 Oe.
(右) 時効後 Hci 650 Oe.

異方性 MK 磁石の磁区の配列は磁区模様によつて明らかにされている。木村⁵⁴⁾はこの合金の磁区模様が冷却速度および時効により変化する状況を調べた。写真 3 に磁冷のままの磁区模様を示す。磁区は結晶粒界をこえてつながっているが粒界で偏倚している。したがって結晶粒界の存在はなるべく少ない方がよい。

f. 抗磁力

抗磁力の機構: この合金の組織をみると判るように析出物はきわめて微粒子であり、しかも形状異方性を有し

写真 3 異方性 MK 磁石の磁区模様
(磁場冷却) ×250 (2/3)

ている。析出物の寸法は単一磁区となる臨界寸法と同じオーダーであるので、この合金の抗磁力の機構は前に述べた単磁区粒子説で説明すると無理なく理解できる。すなわち抗磁力 H_c は次式で表わされる。

$$H_c = (N_d - N_e) \cdot \Delta I_s \dots\dots\dots (10)$$

ただし N_d, N_e : 析出物の短軸および長軸方向の反磁場係数

ΔI_s : 析出物と地との間の飽和磁化の強さの差

析出物と地との間には飽和磁化の強さに大きな差があり、析出相が Fe-Co rich と考えられているが、逆に地が強い強磁性であるという説もある。

この MK 磁石が微粒子強磁性体の集まつたものであるという抗磁力の機構は実験的に確かめられている。Luborsky, Mendelsohn および Paine⁵⁵⁾ は Fe または Fe-Co 合金のきわめて微細で細長い粒子をつくり、これを適当にかためることによつて MK 磁石とほとんど同様な性能の磁石をえている。実験に使用した粉末は平均直径 205 Å, 寸法比 5.4 のものであり、その磁性と普通の Alnico V の磁性を比較すると第 11 表に示す通りである。粒子の伸び、つめ方、飽和磁化および整列度などが磁性に影響し、理論的考察によつてこの説が確認されている。

異方性 MK 磁石が磁性のことなる 2 つの相からなっていること、およびその抗磁力が二相の磁化の強さの差に比例していることは、この合金の磁化の強さ対温度曲線すなわち磁気分析によつて明らかにされる。第 19 図に示すように I-T 曲線において屈曲点がみとめられ、磁気的にことなる 2 相が混在したものであることがわかる。しかも焼戻時効をすることによりこの低温側の Curie

第 11 表 異方性 MK 磁石と Fe-Co 微粒子磁石の比較

試料の種類	推定した Bis 強磁性相 (G)	Bis (G)	推定した つめ率 (%)	Br (G)	Br/Bis	Hc (Oe)	(BH) _{max} × 10 ⁻⁶ (G·Oe)
Alnico V	22,500	12,800	0.57	12,000	0.935	575	4.50
Co-Fe 微粒子磁石	23,600	12,050	0.51	10,850	0.900	635	3.75
同 上	23,600	10,300	0.42	9,050	0.880	1,025	5.04

註 1. 推定した値の誤差: Bis Fe-Co ±500G, Alnico ±1,000G

2. Br, Bis, Hc の誤差 ±1%

第 19 図 種々の熱処理をした異方性MK磁石の温度上昇に伴う磁化の強さの変化

点をもつ相の Curie 温度は次第に常温に近ずき 600°C の最適焼戻温度の場合には、この相は常温で非磁性となっている。そのため上式の ΔIs が大きくなり、最も高い抗磁力をもつことになる。

選択方位の析出: この合金はいちじるしい磁氣的異方性をもっているが、永久磁石の場合に磁場処理によつて磁氣的異方性のえられる例は少なく、合金ではこの磁石以外には見当らない。何故この成分のMK磁石に限つて磁場処理によつて析出物がいちじるしい方向性をもち磁氣的異方性を与えるようになるかは、未だ明確な原因はつかまれている。

この合金の異方性は析出物が磁場の方向に選択的に析出することによつて起るものと考えられるが、Geisler³⁵⁾によると、地の相の3つの(100)面に板状の析出物が生成し、その析出核の発生に対し、3つの形式の磁気エネルギーが影響をおよぼしているという。第1は形状に関する磁気エネルギーで、これは磁場に平行に長軸方向を向けている析出粒子に対してこのエネルギーが最小にな

るので、磁場に平行またはこれに最も近い角度の結晶面に比べてそれに直角な結晶面には析出し難くなる。第2に磁氣的異方性エネルギーは、容易磁化方向が磁場に沿っているような方向の板状析出物ができる時に最少となるが、板状析出物の容易磁化軸は板の厚み方向(六方晶のC軸)なので、これは実験結果と一致していない。第3は母相の磁歪により析出の際の coherent 状態の歪が小さくなるような方向を選ぶので、Feに富んだ析出物は磁場に平行な面に析出する。析出物の挙動はこれら諸因子の総合した結果によるのであつて最も安定な最小のエネルギーの状態は析出物が磁場に平行に析出した場合に生ずるものと考えられる。

異方性MK磁石の析出物がこのように特異の性質を示す原因としては、Curie 点が高温度のため磁気状態において原子の mobility の大きいことおよび析出物と母相との格子常数の差がきわめて小さいため析出面の選択が磁

第 12 表 異方性MK磁石の諸特性

磁石名称 (U.S.A)	Alnico V	Alnico V
標準化学成分 (%)	Co 24 Ni 14 Al 8 Cu 6 Fe 48	Co 24 Ni 15 Al 8 Cu 6 Ti 1.2 Fe 残
残留磁束密度 Br (G.)	12,000	10,000
抗 磁 力 Hc (Oe.)	600	750
(BH) _{max} (G·Oe.)	4.7×10 ⁶	3.5×10 ⁶
(BH) _{max} における Bd (G.)	0,000	7,000
同 上 Hd (Oe.)	500	530
最適寸法比	4.4	3.7
飽和磁束密度 Bs (ガウス)	15,700	14,300
可逆導磁率 μ_r (G./Oe.)	1.8~3.6	3.2~4.0
硬 度 (ロックウェルC)	50	56
比 重 (g/cm ³)	7.3	7.3
Curie 温度 (°C)	870	860
電気抵抗 ($\mu\Omega$ /cm/cm ²)	47	50
平均熱膨脹係数 (20~300°C)	11.3×10 ⁻⁶	11.4×10 ⁻⁶
引張り強さ (kg/mm ²)	38	16
抗折力 (kg/mm ²)	9.7	6.3

場のような外的因子の影響を受け易いことが挙げられる。

g. 磁気および物理的性質

代表的な異方性MK磁石の磁気および物理的性質をまとめて第12表に示し、また減磁曲線を第20図に示す。

第20図 異方性MK磁石の減磁曲線

2. キュニフ磁石

Ni および Fe を多く含む銅合金はMK磁石と同じく析出硬化型永久磁石として知られており⁵⁷⁾⁵⁸⁾、しかも他の析出硬化型磁石と異なり塑性加工や切削加工が可能なため、薄板、線または条のような形の磁石として特殊の応用分野をもっている。この磁石は米国では Cunife、独逸では Magnetoflex と名付けられて古くからつくられ、我国でも最近市販され始めている。この合金系で最も広く用いられているのは、Cu 55~60%、Ni 25~15%、Fe 25~15% の組成のもので、 $(BH)_{max}$ は 1.5×10^6 G·Oe という等方性MK磁石に匹敵する磁性をもっている。

a. 製造の条件

成分: 抗磁力は Ni 20~25%、Fe 10~20%、Cu 残部の範囲が最も大きく、残留磁束密度は Fe% が增加する程上昇する。 $(BH)_{max}$ は Ni 20%、Fe 20%、Cu 残部の成分が最も優れ、これが標準成分であつて Cunife I とよばれる。

Fe% を少し増し Co を添加した Fe 27.5%、Co 2.5%、Ni 20%、Cu 残部の磁石は残留磁束密度の大きいので、磁気抵抗の小さい磁気回路に使用するのに適している。これは Cunife II とよばれている。

溶体化処理: 析出硬化処理をする前にこの合金を高温で安定な γ 相に溶体化することが必要であるが、この合金は鑄造の樹枝状組織が消失し難い上に、高温における耐酸化性に劣っているので注意しなければならない。溶

体化温度としては $1,000^\circ\text{C}$ 以上を必要とするが、均一化には長い保持時間をかけなければぬ。この時間を短縮する方法として繰返し冷間加工を行うこと⁵⁹⁾または鑄塊に予め軽い冷間鍛造を行うことなどがとられている。

時効硬化: 溶体化処理した材料は常温に急冷し、90%以上の強度の冷間加工を施した後に、抗磁力を上げるために時効硬化を行う。時効硬化の処理は $600 \sim 650^\circ\text{C}$ に1~2時間が適当である。

冷間加工: この合金は冷間加工によって磁性が改良される。多くの場合溶体化処理および時効硬化処理の後にそれぞれ冷間加工の工程が入る。時効硬化の後で冷間加工を行った場合の加工率と磁性の関係を第21図に示す。圧延度が50%をこすと磁性は低下するが、再時効によって再び回復する。

第21図 Cunife 磁石の時効硬化後冷間加工した場合の加工率と磁性の関係

b. 磁気的性質

状態図: この合金の状態図によると高温で γ 相が安定であり、これを冷却すると Cu に富んだ γ_2 相と

Cu の少ない γ_1 相の2相に分離することがわかる。MK磁石と同じくこの2相分離が硬化の原因となる。また液相線の間隔が広く、しかも拡散が遅いので、成分の偏析による樹枝状鑄造組織が生じ易く、これが消失し難い。

第22図 Cunife 磁石の磁気的異方性

磁気的異方性: この合金は冷間加工によつて磁気的異方性を生ずる。圧延方向と試料の測定方向との間の角度と磁性との関係を示すと第 22 図の通りである。圧延方向に平行に測定した場合が最も磁性に優れている。特に減磁曲線の角張りの度合いがことなるので、 $(BH)_{\max}$ の差が著しい。

磁気的性質: 代表的な Cunife 磁石の減磁曲線を第 23 図に示す。(昭和 33 年 1 月寄稿) —以下次号—

第 23 図 Cunife 磁石の減磁曲線

文 献

- 1) 三島: Ohm 19 (1932) 353
- 2) W. Köster: Eisenhüttenwes. 6 (1932) 17
- 3) H. Neumant, O. V. Anwers: Wissen Veröffen. a. d. Siemens-Konzern 14 (1935) 93
- 4) O. Dannöhl, H. Neumann: Zs. f. Metallkde. 30 (1938) 217
- 5) Ruder: U. S. Patent, 1947, 274
- 6) 三島: 日本特許, 97456
- 7) 本多: 同上, 111706, 109937
- 8) B. Gonas: Philips Tech. Rev. 6 (1941) 8
- 9) K. Hoselitz: Proc. Phys. Soc. (London) B 62 (1949) 163
- 10) J. Hopkinson: Trans. Roy. Soc. (London) 40 (1885) 109
- 11) M. Curie: Bull. Soc. d' Encour. l' Ind. Nat. 97 (1898) 36
- 12) 本多: Sci. Rep. Tōhoku. Imp. Univ. 9 (1920) 414
- 13) E. A. Nesbitt: Phys. Rev. 58 (1940) 203, Trans. AIME 166 (1946) 415
- 14) W. Jeltinhaus: Arch. Eisenhütt. 15 (1941) 99
- 15) 三島, 牧野: 鉄鋼協会昭 21 年秋期大会別冊
- 16) 加藤, 武井: 工業化学雑誌, 36 (1933) 506
- 17) 本多: 日本金属学会誌, 1 (1937) 3
- 18) C. Guillard: Thesis. Univ. of Strasbourg 1943
- 19) C. Néel: Compt. Rend. 234 (1947) 1488
- 20) C. Kittel: Rev. Mod. Phys. 21 (1949) 572
- 21) J. J. Went et al. Philips. Tech. Rev. 13 (1952) 194
- 22) R. Becker: Proc Phys. Soc. 52 (1940) 138
- 23) R. Kensten: Z. Physik 44 (1943) 63
- 24) L. Néel: Ann. Univ. Grenoble 22 (1946) 299
- 25) L. Néel: Physica 15 (1949) 225
- 26) C. Kittel: Phys. Rev. 70 (1946) 965
- 27) L. Néel: Compt. rend 224 (1947) 1488, 1550
- 28) C. Guillaud: G. Phy. Radium 8 (1947) 347
- 28) E. C. Stoner, E. P. Wohelarth, Phil. Trans. Roy. Soc. A 240 (1948) 599
- 30) L. Néel: Compt. Rend. 237 (195) 23
- 31) T. O. Paine: Conf. of Mag. and For. Mag. Mat. 1957 Feb. 101
- 32) 三島, 牧野: 鉄と鋼, 42 (1956) 1063
- 33) E. E. Schimacher: G. of Metals. 2 (1950) 1097
- 34) G. E. Permanent Magnet catalogue
- 35) A. H. Geisler: Trans. A.S.M. 43 (1951) 20
- 36) Crucible Steel Co., U. S. Patent 2,499, 861 (1950)
- 37) 同上, U. S. Patent 2,499, 861 (1950)
- 38) 日本特殊鋼: 日本特許公報, 昭 28-960
- 39) 金属材料研究所: 日本特許, 216671
- 40) 小柴: 日本金属学会誌, 21 (1957) 166
- 41) 白川, 雨宮: 日本金属学会講演概要, 1954 4 月, 10 月, 1955 年 4 月, 1956 年 4 月, 10 月
- 42) W. Dannöhl: St u Eis. 15 (1953) 65
- 43) 三島, 橋口, 木村: 21 (1957) 187
- 44) 中鉢, 住友金属, 4 (1952) 34, 5 (1933) 22
- 45) 三島, 牧野: 鉄と鋼, 42 (1956) 1127
- 46) E. A. Nesbitt, A. J. Williams: Conf. Mag. and Mag. Mat. 1956 184
- 47) 日本特殊鋼: 日本特許, 206599
- 48) D. G. Ebeling, A. A. Burr: J. of Metals 4 (1953) 537
- 49) 木内: 航空研究所報告, 15 (1940) 601, 16 (1941) 167, 271
- 50) A. J. Bradley: J. of Iron and Steel Inst. 166 (1949) 19, 169 (1952) 41
- 51) W. Dannöhl: Stahl u. Eisen 73 (1953) 65
- 52) K. J. Kronenberg: Z. Metallkunde 45 (1954) 440
- 53) H. Fahlenbräch: Tech. Mitteil. Krupp 12 (1954) 177
- 54) 木村, 橋口: 金属物理, 3 (1957) 36
- 55) F. E. Luborsky, L. I. Mendelsohn, O. Paine. J. Appl. Phys. 28 (1957) 344
- 56) 山川: 計測学会, 第 8 回磁性材料委員会 1956-12)
- 57) O. Dahl, J. Phaffenberger, N. Schwartz: Metallwirtsch 14 (1935) 665
- 58) H. Neumann, A. Büchner, H. Reinboth, Zs f. Metallkunde 29 (1937) 17
- 59) 川口, 山口: 昭 30 年電気三学会連合大会予稿, p. 214