

Table 3. Rate of deformation as quenched of each specimen.

| Specimen<br>Quenching temperature °C | A 1        |            | A 2        |            | A 3        |            | A 4        |            | D C        |            | H D C      |            |
|--------------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|                                      | $\alpha l$ | $\alpha d$ | $\alpha l$ | $\alpha d$ | $\alpha l$ | $\alpha d$ | $\alpha l$ | $\alpha d$ | $\alpha l$ | $\alpha d$ | $\alpha l$ | $\alpha d$ |
| 1000°C                               | -0.135     | 0.065      | -0.081     | 0.072      | -0.113     | 0.061      | -0.109     | 0.051      | -0.090     | 0.077      | -0.114     | 0.062      |
| 1050°C                               | -0.035     | 0.150      | -0.019     | 0.125      | -0.072     | 0.124      | -0.087     | 0.125      | -0.040     | 0.121      | -0.092     | 0.097      |

$\alpha l$ : rate of deformation in length direction.  
 $\alpha d$ : rate of deformation in radial direction.

(1) Cr-Mo 系のもは Cr-W 系に比して加熱の際の変態温度が高く、また V 量多いものは冷却の際の変態点も高い。

(2) Cr-Mo 系の方が焼入温度 1050°C 以上における硬度は高い。しかして高焼入温度の場合二次硬化を示す焼戻温度は Cr-Mo 系の方が Cr-W 系の鋼種より約 50°C 低い。

(3) 1050°C 油焼入、650°C 焼戻せるものは加熱温度 650°C 附近よりいずれも熱間硬度を低下し、一方熱間衝撃値を増大する。

(4) 各試料共油焼入により長さ方向に収縮を示し、直径方向に膨脹を示す。また焼戻温度の上昇と共に両変形率共種々変化する。しかして長さ方向の変形率は約 700°C 附近に最小を示し、直径方向の変形率は約 700°C 附近に極大を示す。

(5) 各試料の適当な熱処理方法を明らかにした。  
 (昭和 31 年 4 月寄稿)

文 献

1) 小柴, 永島: 日立評論, 27 (昭和19), No. 4, 215

## 異方性 MK 磁石の研究 (I)\*

(組成及び添加元素の影響)

三 島 徳 七\*\*・牧 野 昇\*\*\*

### STUDIES ON ANISOTROPIC MK PERMANENT MAGNET (I)

(On the chemical composition and the additional elements)

*Tokushichi Mishima & Noboru Makino*

Synopsis:

The MK permanent magnet Fe-Ni-Al ternary alloy was invented by Tokushichi Mishima (one of authors) in 1930. Since then the magnetic properties of this alloy underwent no improvement to a remarkable degree for sometime. During the 2nd World War, it was discovered that MK magnet containing the certain restricted range of composition could attain to excellent magnetic properties by the heat-treatment in magnetic field.

In our country, the investigation of the magnetic treatment of MK magnet was kept on for a long time in Mishima's laboratory in University of Tokyo. In this report, the results of such investigation on the effects of chemical composition and additional elements on the magnetic properties of this anisotropic MK magnet alloy will be described. The experimental results on the heat-treatment and industrial aspects may be reported later. Briefly this report may be summarized as follows:

According to the increase of Ni content up to 17%, the coercive force is improved, but the residual induction becomes inferior. Increase of Co content up to 28% is preferable for the residual induction, but its content is relative to Ni content and it is desirable to restrict the total content of Ni and Co to 38 or 39%. The magnetic properties is sensitive to

\* 第 41 回本会講演にて発表 (1951年 4 月) \*\* 東京大学名誉教授

\*\*\* 株式会社東京計器製造所磁鋼製造部

Al content. The optimum composition is 7.3~8.4% and unfavourable effects become marked when Al contents reach to less than 7%. The optimum chemical composition of Al needs to be changed according to the additional Si and Ti contents. C content has to be kept under 0.05%, because it is apt to cause a remarkable deterioration of the magnetic properties. Addition of Ti is effective in overcoming its undesirable effects. As Si, Mn and P ill-effect on the magnetic properties, it is advisable that Si, Mn and P contents should be kept respectively lower than 0.2%, 0.3% and 0.02%. Addition of Nb and Zr is favourable to the magnetic properties, especially Nb is effective to improve the coercive force. The effects of other additional elements: B, Cr, W, Mo, V, Be and Sn, is unpreferable to the magnetic properties.

## I. 緒 言

MK磁石は昭和8年三島(著者の一人)によつて発明された強力永久磁石合金である、その磁氣的性質がいちぢるしく優れていて工業界に新しい用途を開拓したばかりでなく時効硬化を始めて永久磁石合金に適用したという点で、学術的にも興味あるものであつた。この合金は現在の永久磁石の主流をなすものであつて、計器、発電機、電子関係の主要部品として広い用途をもつている。この合金の発見以来10年以上の間、特に著しい改良はなされなかつたが、今次大戦中、磁場処理による異方性MK磁石の出現によつて飛躍的進歩がなされた。

磁性材料に対する磁場処理の最初の研究は、高導磁率Fe-Ni合金に対して行われ、その導磁率を高めるために極めて有効であることが確かめられたりその後MK合金(18% Ni, 12% Co, 6% Cu, 残部 Fe)に対して、Oliver および Schedden<sup>2)</sup>が磁場処理の磁性におよぼす効果を調べ、残留磁束密度が約40%上昇することを見出している。これらの研究を基礎にして、MK磁石即ちFe-Ni-Al合金またはこれにCo, Cuを添加した合金の磁場処理に関する研究が、オランダその他で行われ我国でも当研究室で早くから研究が行われていた。著者等は本報告において、この合金の工業化の見地から、化学組成および添加元素の磁氣的性質におよぼす影響を実験した。これらの中の主要な結果を述べる。

## II. 実験方法

実験試料は5KVA真空管式高周波炉にて100~200g溶解し、10mm径または10mm角、30~70mm長さの寸法に鋳込んだものを使用した。溶解原料は電解鉄、電解ニッケル、金属コバルト(ベルギー製)および電解銅であり、溶解に際して、C, Siなどの不純物は出来るだけ制限する様に注意をはらつた。注湯温度は1650~1680°C、溶解時間は約10mnである。磁性の測定は継鉄法による透磁率計を主として用い、本多式磁力計を併用した。試料の長さの短かい場合は、磁力計法は適当で

ない。磁氣的性質は日本工業規格により定められている残留磁束密度と保磁力を示した。しかし本合金の様な異方性合金に対しては、減磁曲線の形状又はエネルギー積(BH)<sub>max</sub>を考慮することが重要である。磁場処理に使用した磁場は、電磁石の極間磁場をとつた。コイル磁場は磁場の強さに制限がある上に、試料の減磁因子が作用するため適当でない。熱処理条件は一定とした。即ち試料を1250°Cに15mn加熱して溶体化処理し、1500エリステッドの磁場の中で、1~2°C/s(800~900°C)の速度で冷却し続いて620°Cで1~2h焼戻時効をおこなつた。この合金の磁性は熱処理に対して敏感であり組成の変動または添加元素によつて、それぞれ適当な熱処理条件をきめることは必要である。本実験においては、先ず基準成分より各成分が変動した場合の成分と磁氣的性質との関係を調べ、続いてC, Si, Mn, P, Ti, Nb, Zr, Cr, W, V, Be, Bなど13元素の添加の磁氣的性質に及ぼす影響を検討した。

## III. 組成の変動の影響

この合金はFe-Ni-Al-Co-Cu 5元系合金である。基準成分は、14.5% Ni, 24% Co, 8% Al, 3% Cu, 残部 Feを取つた。不純物として0.02~0.03% C, 0.05~0.08% Siが含まれている。これらの成分の中で、一つの元素の含有量を単独に変化せしめて、磁性に対する影響を調べた。

### 1. Niの影響:

Ni含有量を10~20%の範囲で変化せしめて標準熱処理を行い、磁性と成分の関係を調べた結果はFig. 1に示す通りである。残留磁束密度はNi含有量の増加と共に低下するが、保磁力は逆に上昇し16~17%で最高となり、650エリステッドを超える

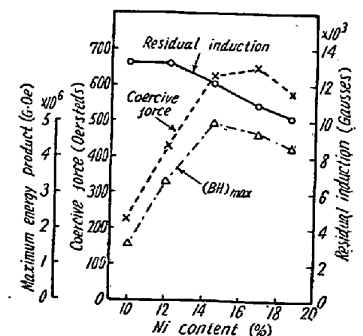


Fig. 1. Effect of nickel on magnetic properties.

が、これ以上含まれると、再び低下する。もし Ni% を高くして、優れた磁性を維持するには、Co 含有量を低下せしめなければいけない。磁気エネルギー積  $(BH)_{max}$  は Ni 14~15% において最大となる。

2. Co の影響 同様に Co 含有量のみ 12~29%

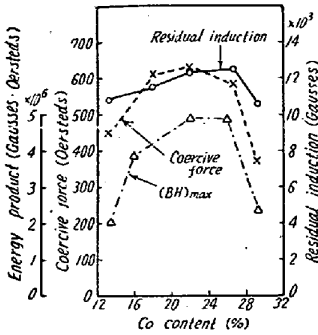


Fig. 2. Effect of cobalt on magnetic properties.

の範囲で変化せしめて、磁性と成分との関係を調べた結果は Fig. 2 に示す通りである。残留磁束密度は 23~26% の間が最も高く、保磁力は 18~24% の間が大きい。Co の添加により磁場処理効果は急激に増大するが、これはキュリー点の上昇と関係があると思われる。なほ Ni と Co の含有量は相互に密接な関連性があり、 $(Ni + 1/2 Co)\%$  を一定にし、26~27% の間にする様に心掛けるとよい。

3. Al の影響 Al はこの合金の主成分の中で、熔

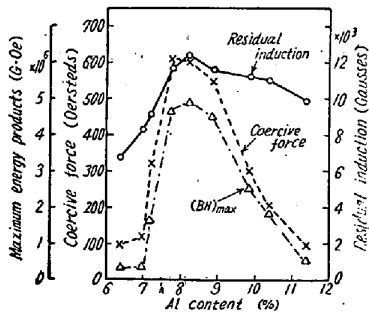


Fig. 3. Effect of aluminum on magnetic properties.

解に際して最も問題となる元素である。この元素は溶解中に酸化ロスとなつて減耗する上に成分範囲もきびしく他の不純物の影響も受け易い。Al 含有量と磁性の関係を Fig. 3 に示す。磁性は Al 7.8~8.4% の範囲で最も優れ、Al が低くなり、7% を割ると保磁力が急に低下すると共に異方性も失われる。溶解に際して炉壁の侵蝕を防ぎ、Al の酸化減耗を少なくするため、その熔湯への添加は成る可く出湯間近に行うことが望ましく、また取鍋にあらかじめ熔融状態の Al を入れておきこれに熔湯を注ぎ入れて攪拌する方法を用いてもよい。

も優れ、Al が低くなり、7% を割ると保磁力が急に低下すると共に異方性も失われる。溶解に際して炉壁の侵蝕を防ぎ、Al の酸化減耗を少なくするため、その熔湯への添加は成る可く出湯間近に行うことが望ましく、また取鍋にあらかじめ熔融

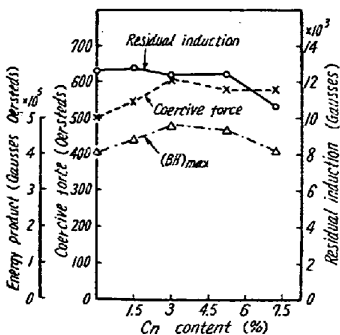


Fig. 4. Effect of copper on magnetic properties

4. Cu の影響：この合金に銅を 7% まで添加し、磁性に対する影響を調べた結果は Fig. 4 に示す通りである。銅の添加は磁性よりもむしろ熱

処理性に対して、良い効果を有している様である。Cu 含有量が少なくなると、保磁力が低下する。

#### IV. 添加元素の影響

本異方性MK磁石合金に対する添加元素の影響を調べ磁性改良の可能性と不純物として混入する元素の限界量を検討した。基準成分は前と同様で、Fe 含有量を添加元素で置換した。

1. C の影響：この合金は熔解原料または炉材から炭素が混入しがちである。C を 0.4% まで添加して、磁性に対する影響を調べた。Fig. 5 に示すように、C の存在は極めて悪い影響を有し、微量の混入でも、磁性は著しく劣化する。C が 0.1% を超すと、残留磁束密度は 20%、保磁力は 40% 低下して、 $(BH)_{max}$  は半分以下になつてしまう。これを常に低く保つことは、工業的に非常に難しいが C 0.05% 以下に抑えることが望ましい。

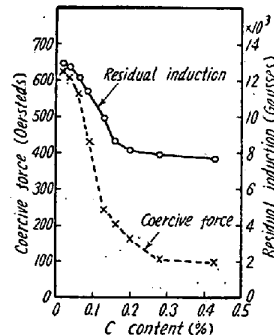


Fig. 5. Effect of carbon on magnetic properties.

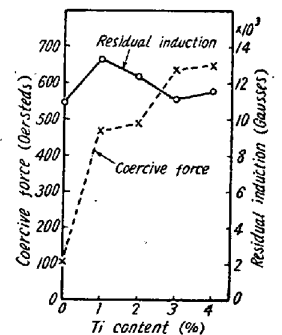


Fig. 6. Effect of titanium on magnetic properties of alloy containing 0.15% C.

炭素の害を除くためには、Ti の添加が極めて有効である。あらかじめ溶解に際して C 0.15% 添加した合金に対し、Ti を加えた場合の磁性の変化は Fig. 6 に示す通りである。このように C の高い合金では、その磁性が非常に低く、保磁力は 100 エルステッド前後に過ぎないが Ti を 1% 添加すると、500 エルステッド近くまで回復している。C の含まれる恐れのある場合に、少量の Ti を添加することは、良い救済法である。しかし C が余り高くなると、Ti の添加を増しても、磁性の充分の回復は望めない。

2. Si の影響：C 以外に熔湯に混入して来る不純物の主なるものとして、Si, Mn および P が挙げられる。基準成分の合金に、Si を 1% まで添加して磁性におよぼす影響を調べた結果は、Fig. 7 に示す通りである。Si 0.2% までは磁性に悪影響はない。またそれ以上添

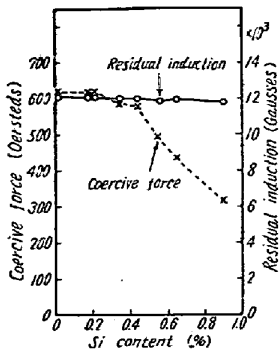


Fig. 7. Effect of silicon on magnetic properties.

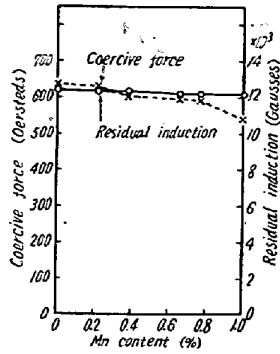


Fig. 8. Effect of manganese on magnetic properties.

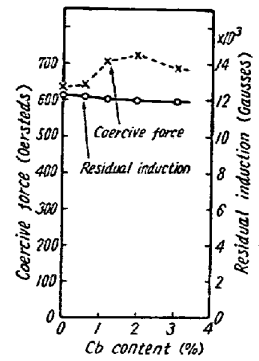


Fig. 10. Effect of niobium on magnetic properties.

加された場合は、適当な方法を考えれば救済できる。Si は返り材の砂付きや酸性炉壁のライニングなどからしばしば多量に混入する危険があるので、注意が必要である。

3. マンガンの影響：同様に Mn 1% まで添加した場合の Mn 含有量と磁性の関係を Fig. 8 に示す。Mn 0.2% までは磁性に影響はない。Mn は脱酸剤として添加されることがある。

4. チタンの影響：この異方性合金に対するチタンの効果は、前記の如く不純物として含まれている炭素の害を消去する役割の他に、これら合金の保磁力を高めるための添加元素としても有効である。標準成分の合金に、Ti を 4% まで添加し、磁性に対する影響を調べた結果は Fig. 9 に示す通りである。Ti 添加の特徴は保磁力をいちじるしく上昇せしめることである。従つて外部擾乱磁場を受け易い様な部分に使用される磁石には、Ti を添加した合金が使用される。しかし Ti の添加は、残留磁束密度を下げると共に、減磁曲線の

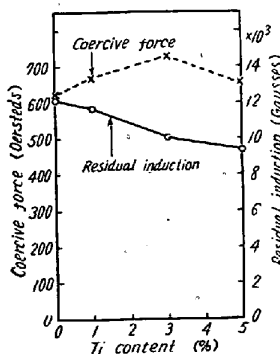


Fig. 9. Effect titanium on magnetic properties of alloys containing low carbon.

ふくらみすなわち磁気異方性を減少するので、(BH)<sub>max</sub> は低下し、又酸性炉壁と反応を起し易いという、2, 3の欠点をもっている。湯流れが悪くなるので、複雑な形状の製品には適していない。

5. Cb の影響：本異方性合金に対する添加元素の中で磁性に最も良い影響を与える元素は、Cb である。Cb 1.5% まで添加した場合の磁性と Cb 含有量の関係は、Fig. 10 に示す通りである。Cb の添加は残留磁束密度

には影響しないが、保磁力を上昇せしめ、また Ti と異なり減磁曲線の異方性も低下しない。Cb の添加はこの様に有効なものであるが、その価格が高いため、英国のこの資源にめぐまれている所を除いては、工業的に使用されるには未だ遠いように思われる。

6. その他の元素の影響  
上記諸元素の他に、添加元

素として磁性に対する影響を調べた元素は P, Zr, W, Mo, Sn, Cr, V, Be および B である。この中で磁性に好影響を与えるものは、Zr のみであつた、他は何れも少量の添加で、保磁力が減少し、異方性が悪くなる。P, B は 0.02% 以下、V, Sn, Mo および Be は 0.1% 以下、Cr, W は 0.2% 以下に抑えなければならぬ。

V. 結 言

異方性MK磁石合金の組成および添加元素の磁氣的性質におよぼす影響を調べ、次のような結果を得た。

1. Ni の最適成分量は、14~15% にあり、これより Ni% が増加すると、17% まで抗磁力は上昇するが、残留磁束密度は低下する。Co の成分量は Ni の含有量と相関関係にあり、(Ni+1/2Co) % が 26~27% にあることが必要である。Co の最適成分量は、23~25% にあり残留磁束密度の最高は、これよりやや高目にある。

2. Al の最適成分量は、7.7~8.4% にあるが、他の不純物との関連性が大きい。7% 以下になると、磁性は急激に低下する。Cu の最適成分量は、3~3.5% にあり、これより低くなると保磁力が減少する。

3. 不純物の中で最も有害なのは C であり、C < 0.05% に抑えねばならぬ。また Si < 0.2%, Mn < 0.3%, P < 0.02% に制限することが望ましい。有害 C の悪影響を消去するには、Ti の添加は極めて有効である。

4. 添加元素の中で最も有効なのは、Cb の添加であり、Ti もまた保磁力を上昇せしめる。その他の添加元素 B, V, Sn, Mo, Be, Cr および W の添加は、何れも磁性に悪影響を有する。(昭和 31~5 月寄稿)

文 献

1) R. M. Bozorth, J. E. Dillinger G. A. Kelsell: Phys. Rev. 45 (1934) 742  
2) D. A. Oliver, I. W. Schadden: Nature 142 (1938) 209