

変態型磁石合金の磁性と機械的性質の関係*

(永久磁石材料の加工性について—I)

木村 康夫**

Relation between Magnetic and Mechanical Properties of the Transformation-Type Magnet Alloys.

(On the workability of permanent magnet materials—I)

Yasuo Kimura

Synopsis:

The materials for permanent magnets exhibit high coercive force and residual induction. The coercive force is called magnetic hardness and materials with high coercive force are in general mechanically hard. The study on the relation between magnetic and mechanical properties of materials for permanent magnets is important of commercial fabrication. The materials now in use are classified metallographically into some groups and these workability is studied. In this paper, quench-hardening magnet steels, γ - α transformation magnet alloys and order-disorder transformation magnet alloys are studied.

In quench-hardening magnet steels, coercive force is proportional to square root of the volume of retained austenite and the best value of magnet is obtained, when fine particles of martensite needles are distributed in the retained austenite and the ratio of martensite to austenite is 2 to 1. The magnet steels are mechanically hard in the quenched state, but are machinable in the annealed state without martensite structure.

In the γ - α transformation magnet alloys, γ phase transforms to α phase during cold-working and some α phase is converted to γ during aging. When γ is dispersed highly in α , the coercive force of materials increases. In the simple γ - α transformation alloys, mechanical hardness decreases lineally with the precipitation of γ . In the γ - α transformation alloys with meta-stable order structure, the mechanical hardness increases rapidly with transformation of disorder α to meta-stable order α' , but depends hardly upon the precipitation of γ . These alloys are necessary to machine after cold working and ageing.

In order-disorder transformation magnet alloys, coercive force increases remarkably during aging, but mechanical hardness slightly. The workability of the disordered state is easier than ordered state.

The workable state of transformation type magnet alloys is a disordered γ phase and when this disordered γ phase exists in room temperature, the coldworking is possible.

I. 緒 言

永久磁石材料は残留磁束密度と抗磁力がともに高く、しかも磁気エネルギーが大きいことが望ましい。抗磁力は磁氣的硬さとも呼ばれ一般に抗磁力が高い永久磁石材料は機械的に硬いものである。そこで永久磁石材料は硬く機械加工が難しいことが工業的に一つの隘路となつてゐる。機械加工し易くしかも抗磁力が高い永久磁石材料が好ましい。永久磁石の磁性と機械的性質との関係を知ることが工業的にはもちろん、理論的にも重要な問題である。現在使用されている永久磁石材料を金属組織学的に分類し、磁性と機械的性質主として機械的硬さの関係

を研究した結果を述べ、考察することにする。

抗磁力は介在物の存在または内部応力によつて増大する。そこで析出、変態現象などを利用して抗磁力を高くした磁石もあるし、また磁性材料を微粉末として磁区回転機構が主役を演ずるような微粉末磁石もある。ここでは永久磁石材料をつぎの4つのグループすなわち (1) 相変態硬化磁石合金、(2) 規則—不規則変態磁石合金、(3) 析出硬化磁石合金および (4) 微粉末磁石に分類することにする。この論文では相変態硬化磁石と規則—不

* 昭和 34 年 4 月本会講演大会にて発表

** 東京計器製造所、工博

規則変態磁石合金についてのみ考察することにする。

磁性は主として電磁石に試験片をはさんで測定する電磁石型継鉄式測定装置を用いたり、抗磁力が小さい材料の場合には磁力計を用いて測定した場合もある。機械的性質としては主として機械的硬さを測定した。

II. 相変態磁石合金

このグループに属する磁石合金は焼入硬化磁石鋼と炭素を含まない γ - α 変態磁石合金の2種類に分けられる。この2種類の合金の状態図を略図的に示すと Fig. 1 のようになる。焼入硬化鋼は高温で安定なオーステナイト状態より焼入れるとマルテンサイト変態を起し抗磁力が上昇する。また炭素を含まない γ - α 変態磁石合金は高温より急冷すると γ 相であるが冷間加工をすると γ 相が α 相に変態し、つぎにある温度で時効すると α 相の一部が微細な γ 相に変態するために抗磁力が上昇し磁石特性がよくなる。まず焼入硬化磁石鋼より考察することにする。

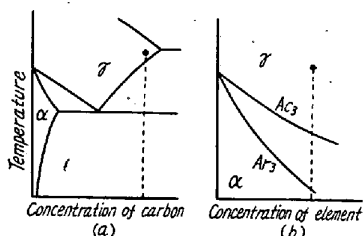


Fig. 1. Schema of phase diagrams of γ - α transformation type magnet alloys:—(a) quench-hardening steels and (b) carbon-free γ - α transformation alloys.

(1) 焼入硬化磁石鋼

鋼を変態点以上の温度から水または油に焼入れると高温で安定なオーステナイトがマルテンサイトに変態する。この焼入による組織変化により抗磁力が上昇することを利用し古くから Cr 鋼, W 鋼, KS 鋼などが永久磁石として用いられている。3元系鋼でオーステナイトに炭素をもつとも固溶する Al 鋼 (MT 鋼) について熱処理を変化したときの磁性と機械的硬さの関係を明らかにしようと思う。

さて強磁性相の飽和磁束密度は組織により多少変化するであろうが一応同一と考える。非磁性相と強磁性相が混合しているときに飽和磁束密度 B_s は強磁性相の量 v に比例する。

$$B_s(v) = B_s(1) \cdot v \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで $B_s(1)$ は非磁性相が存在しないときの飽和磁束密度を示すことにする。

MT 鋼 (Al 8%, C 2%, Fe 残) を 1200°C から油焼入したとき飽和磁束密度 $B_s=6,300$ gauss, 残留磁束密度 $B_r=2,300$ gauss 抗磁力 $H_c=300$ Oe, ビッカース硬さ VHN は 745 である。焼戻すと B_s, B_r は上昇

するが H_c は低下する。また VHN は最大値 840 を通り低下する²⁾。

飽和磁束密度 B_s の値が (1) 式を満足するものとして求めた強磁性相の量 v と残留磁束密度 B_r , 抗磁力 H_c および $B_r \times H_c$ の関係を Fig. 2 に示した。残留磁束密度 B_r は飽和磁束密度 B_s に比例すると考えられるから B_r と v との間には (2) 式が成立すると思われる。

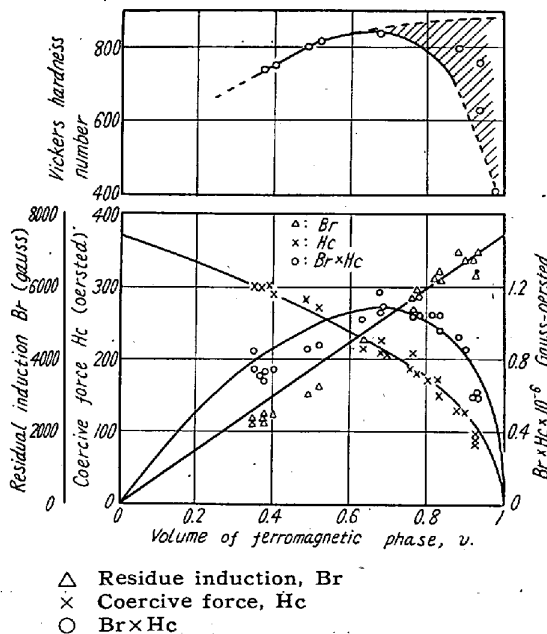


Fig. 2. Relation between volume of ferromagnetic phase v , and coercive force H_c , residual induction B_r , $B_r \times H_c$ and Vickers hardness of MT magnet steel.

$$B_r(v) = B_r(1) \cdot v \quad \dots\dots\dots (2)$$

実際に Fig. 2 に示すように B_r と v との間には $B_r(1) = 7,500$ gauss とした直線と大体一致する。Kersten³⁾ は小さな棒状の不純物が $(1-v)$ 存在するときの抗磁力に対して次式を提案した。

$$H_c = 2 \cdot 5p' \frac{3/2\lambda Z + bK}{I_s} \sqrt{1-v} \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで p' は磁壁の厚さと不純物の平均直径でできる函数, λ は飽和磁歪, Z は内部応力, K は磁気結晶異方性常数, I_s は飽和磁化の強さ, b は常数をそれぞれ示す。焼入硬化鋼に (3) 式を用いることは問題もあるが, $2 \cdot 5p'(3/2\lambda Z + bK)/I_s = H_c(0)$ とすれば (3) 式は (4) 式で示される。

$$H_c = H_c(0) \sqrt{1-v} \quad \dots\dots\dots (4)$$

MT 鋼について強磁性相の量 v と抗磁力 H_c の値をプロットすると測定値は Fig. 2 のように $H_c(0) = 375$ oersted とした場合の曲線とよく一致する。MT 鋼以外の

焼入硬化磁石鋼についても (4) 式は成立する. このよう
に抗磁力を増加させるためには非磁性オーステナイト
を残留させる必要がある. しかし強磁性相が少なく
は Br が低くなり磁石としては問題とならない. 永
久磁石としては磁気エネルギー $(BH)_{max}$ が大きい
ことが望ましい. 異方性を有しないときには $(BH)_{max}$
が $Br \times Hc$ に大体比例する. $Br \times Hc$ は (2) 式
と (4) 式から

$$Br \times Hc = Br(1) \cdot Hc(0) \cdot v \cdot \sqrt{1-v} \dots (5)$$

となる. $Br(1)$, $Hc(0)$ は材料によつて定まる. マ
ルテンサイトが非磁性オーステナイトに微細に分散し
全量の 1/3 を非磁性オーステナイトが占める
ところで磁石特性がもつともよい. MT鋼の場合
 $Br(1) = 7,500$ gauss, $Hc(0) = 375$ oersted を代
入すると,

$$Br \times Hc = 7,500 \times 375 \cdot v \cdot \sqrt{1-v} \dots (5')$$

となる. MT鋼の v に対する $Br \times Hc$ の測定値は
Fig. 2 に示すように (5)' 式の曲線と大体一致して
いる.

機械的硬さは強磁性相がマルテンサイトか, フェ
ライトかによつて Fig. 2 に示すように非常に異
なるが大体の傾向は $Br \times Hc$ の傾向に似ている.
このことは磁石特性がもつともよい状態で機
械的に硬いという工業的には好ましくない性質
をもっている. しかし焼鈍すれば $VHN = 300$
位になるので, 焼鈍状態では孔明加工などの
機械加工をおこなうことができる. その後焼入
焼戻をおこない所定の磁石特性をうる必要が
ある. その硬化した状態ではグラインダー加
工しかできないため加工は制限される.

(2) 炭素を含まない γ - α 変態磁石合金

炭素を含まない γ - α 変態磁石合金は Fig. 1
(b) に示すような状態図をもっている. この
グループは単純な γ - α 変態磁石合金と準安
定規則格子をもつ γ - α 変態磁石合金とに分
けられる.

1) 単純な γ - α 変態磁石合金

冷間加工可能な γ - α 変態を利用した磁石
合金には Fe に富んだ Fe-Ni-Cu 系, Fe-Mn 系
および Fe-Ni-Cr 系合金などが属する. 山本・
目黒⁴⁾は Fe-11.6~15.2%Mn 合金を 40% 冷
間圧延し, 700°C まで各温度で時効したとき
の磁性とロックウェル硬さを測定した. また三
島・太刀川⁵⁾は 18-8 ステンレス鋼, および 15%
Cr-12%Ni-Fe 合金を 90% 冷間圧延後各温度
で時効したときの磁性とピッカース硬さを測
定した. 例えば 18-8 ステンレス鋼を 90% 冷
間圧延したとき残留磁束密度 Br 6,700 gauss
抗磁力 Hc 50 Oersted, VHN 520 であるが時
効すると Br と VHN が低下し, Hc が上昇す
る. これら 2 つの系では加工前ほとんど γ 相
であるが圧延すると α 相に

変態し, 時効すると α 相より非磁性 γ 相が
分散析出し, 飽和磁束密度および残留磁束密
度が減少する. 飽和磁束密度 (または残留磁
束密度) は強磁性相の容積に比例して変化す
ると考えられるから飽和磁束密度の変化をも
つて α 相と γ 相の容積変化を示す量とす
る. Fe-Ni-Cr 系合金の残留磁束密度, 抗磁
力およびピッカース硬さの関係を Fig. 3 に
示した. 時効により非磁性相の増加とともに
機械的硬さは一次的に減少するが, 抗磁力は
あるところで最高値をもつ曲線を示す. Fe-Ni-
Cr 系, Fe-Mn 系合金などのように規則格子
が存しない系では機械的硬さは時効により
増加しないので変態にしたがい減少する. この
グループの合金は γ 状態のとき冷間圧延が可
能で, しかも時効によつて機械的に硬くなら
ないので最大の磁性を有する状態で加工する
ことができる. しかし抗磁力が低く, 磁石とし
ての実用性に乏しい欠点がある.

2) 準安定規則格子をもつ γ - α 変態磁石合金

このグループに属する磁石合金には vicalloy
がある. vicalloy は $V = 10 \sim 14\%$, $Co = 50 \sim 54\%$,
Fe 残

から成る合金で冷間加工が可能である⁶⁾~⁸⁾.
1,000~1,200°C より空冷するとほとんど γ 相
であるが冷間加工すると γ 相が α 相に変態
する. ついで 500~700°C で時効すると再び
 α 相のマトリックスから γ 相が微細に析出
するために抗磁力が上昇する. vicalloy の V
の一部を Cr でおきかえた 8% V 2% Cr 53%
Co-Fe 合金について実験した結果によれば
90% 冷間圧延のまま飽和磁束密度 16,200
gauss, 抗磁

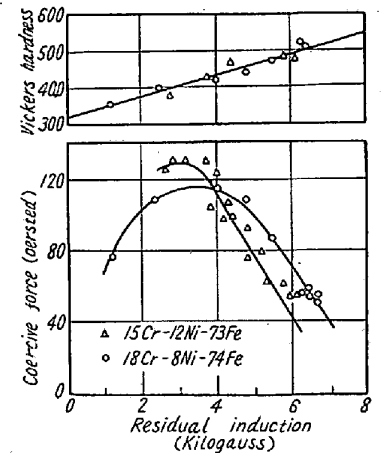


Fig. 3. Relation between vickers hardness, coercive force and residual induction of 90% cold rolled Fe-Ni-Cr alloys.

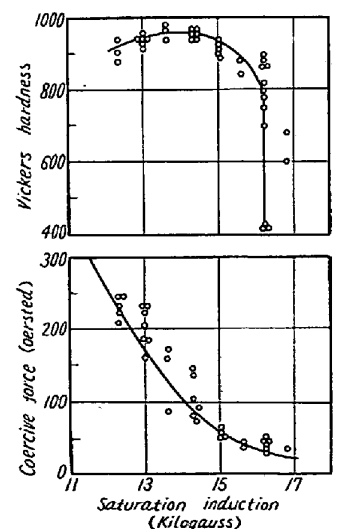


Fig. 4. Relation between Vickers hardness, coercive force and saturation induction of 90% cold-rolled specimen of Vicalloy containing chromium.

力 35 oersted, ビッカース硬さ 416 である⁹⁾. 時効すると飽和磁束密度および残留磁束密度は減少し, 抗磁力および機械的硬さは上昇する. この合金を 90% 冷間圧延後 420~600°C の温度範囲で時効したときの飽和磁束密度, 抗磁力およびビッカース硬さの関係を Fig. 4 に示した. 飽和磁束密度の減少すなわち γ 相の析出とともに抗磁力が上昇することがわかる. 非磁性相の析出により抗磁力が増加する挙動は Fe-Mo 合金¹⁰⁾ の抗磁力の変化と非常によく似ている.

Néel¹¹⁾ は自発磁気が場所場所で不規則的に変化する場合の抗磁力を理論的に求めた. 内部応力の項を無視できる磁気異方性の大きな材料で非磁性相が v だけ存在するときの抗磁力 H_c は次式で示される.

$$H_c = \frac{2Kv}{\pi I_s(1-v)} \left[0.386 + \log e \sqrt{\frac{2\pi I_s^2}{K}} \right] \quad \dots\dots\dots (6)$$

ここで I_s は飽和磁化の強さ, K は異方性常数をそれぞれ示す. この合金の異方性常数 K は未だ求められていないが仮定をおいて (6) 式より求めた計算値は測定値と大体一致する⁹⁾.

冷間加工した試料で時効初期に飽和磁束密度がほとんど変化しないのにビッカース硬さは冷間圧延のままの VHN 418 より約 500 増加して VHN 900 に達する. この現象は単純な γ - α 変態である Fe-Ni-Cr 系合金などには見られない現象で, vic alloy 特有の挙動である. 抗磁力が大きく変化する範囲でビッカース硬さの変化は非常にわずかである. 時効による抗磁力の変化とビッカース硬さの変化に直接的な関連性のないことがよくわかる. 抗磁力は飽和磁束密度の減少すなわち非磁性相の析出とともに増加するが, ビッカース硬さは冷間圧延により生じた不規則状態の α 相が規則状態の α' 相に変化する際に内部歪が増加し機械的硬さが増すものと思われる. 上述したように冷間加工後一度時効したら加工性が失われるから冷間加工後適度に曲げ, 打抜などの加工をしその後所定の時効をする必要がある.

III. 規則-不規則変態磁石合金

規則-不規則変態型磁石合金のうち代表的な合金は FePt¹²⁾¹³⁾ および CoPt¹⁴⁾¹⁵⁾ である. 高温で安定な不規則状態の面心立方格子は規則変態点を通過し冷却すると規則化がおきて面心正方格子となる. 磁性は成分, 冷却速度, 時効温度および時間によつて非常に影響を受ける¹⁶⁾. 最高の抗磁力は規則化が約半分進んだときにえられることが X 線的研究から明らかである. 48原子% Co-Pt 合金を 1000°C から空冷後 500~700°C で時効した

ときの電気抵抗, 機械的硬さおよび磁性などを Newkirk と彼の協同研究者ら¹⁷⁾ が調べた. その場合の抗磁力と機械的硬さの関係をプロットしたところ Fig. 5 の

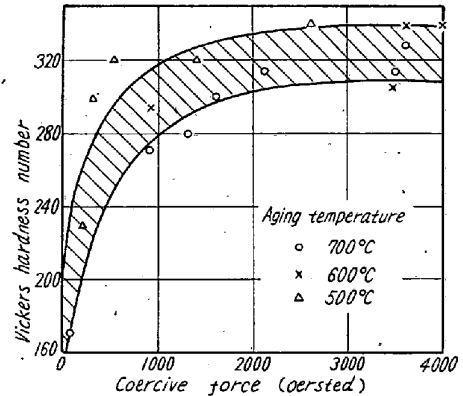


Fig. 5. Relation between Vickers hardness and coercive force of Co 48 at-% Pt alloy.

ような関係があることがわかった. 時効すると不規則格子と coherent な規則格子が発生するためビッカース硬さは 180 から 330 の増加するが, 割合硬くならない. しかし抗磁力は 1000 oersted から 4000 oersted と非常に増加する. このことは多分内部歪が抗磁力を上昇させる原因でなく, 結晶異方性または形状異方性がその原因と考えられる. 不規則格子の地に生じた規則格子の相の大きさや形状およびその分布が適当なとき高い抗磁力が生ずると思われる. Fig. 5 から明らかなように不規則状態の方が規則状態よりも軟く延性がある.

IV. 総 括

変態型磁石合金を金属組織学的に分類し, その磁性と機械的硬さを調べた結果を総括するとつぎのようになる.

(1) 焼入硬化磁石鋼の抗磁力は残留オーステナイトの量の平方根に比例し, 残留磁束密度は残留オーステナイトの量が増加すると減少する. また磁性の最大値は残留オーステナイトが全量の 1/3 を占め, 微細なマルテンサイトが細く分布したときにえられる. このとき機械的硬さもほぼ最高になるので孔明などの加工はこの状態ではできないが, マルテンサイトがない焼鈍状態では機械加工が可能である.

(2) γ - α 変態磁石合金は冷間加工すると γ 相が α 相に変態する. つづいて時効すると α 相から γ 相が細く分散析出する. γ 相析出とともに残留磁束密度は減少し, 抗磁力は上昇する. 時効による抗磁力の挙動は Néel の理論から説明される. 単純な γ - α 変態磁石合金の機械的硬さは γ 相析出とともに一次的に減少するので最良の

磁性がえられる熱処理後加工することが可能である。しかし準安定規則格子を有する γ - α 変態磁石合金では機械的硬さは α 相が準安定規則格子の α' 相に変化する際急激に上昇し、 γ 相の析出にはほとんど無関係である。そのため冷間加工後適当な機械加工をしてその後時効する必要がある。

(3) 規則—不規則変態磁石合金は空冷後時効することによって機械的硬さの上昇はわずかであるが、抗磁力は非常に増大する。不規則状態の方が機械的硬さが軟く延性がある。

(4) 変態型磁石合金の加工しやすい状態は不規則状態の γ 相で、この γ 相が常温までもちきたされた場合に冷間加工が可能であることが明らかになった。

(昭和 34 年 6 月寄稿)

文 献

- 1) 永久磁石の測定法: 計測 8 (1958), 361, 429, 502
- 2) 三島・橋口・木村: 日本金属学会誌, 22 (1958) 63
- 3) M. Kersten: Phys. Z. 44 (1943) 63
- 4) 山本・目黒: 日本金属学会, 分科会報告 I (1949) 25
- 5) 三島・太刀川: 日本金属学会誌, 20 (1956) 198

- 6) E. A. Nesbitt: Trans. AIME, 166 (1946) 415
- 7) D. L. Martin and A. H. Geisler: Trans. ASM, 44 (1952) 416
- 8) 三島・太刀川: 日本金属学会誌 19 (1955) 685
- 9) 三島・橋口・木村: 日本金属学会誌 22 (1958) 393
- 10) 三島・橋口・木村: 日本金属学会誌 20 (1956), 165
- 11) L. Néel: Physica 15 (1949) 225
- 12) L. Graf and A. Kussmann: Phys. Z. 36 (1935) 544
- 13) H. Neumann: Arch. tech. Messen. (1937) 912
- 14) W. Jellinghaus: Z. tech. Phys. 17 (1936) 33
- 15) E. Gebhardt and W. Köster: Z. Metallkunde, 32 (1940) 253
- 16) D. L. Martin: Conference on Magnetism and Magnetic Materials (1956) 188
- 17) J. B. Newkirk, A. H. Geisler, D. L. Martin and R. Smoluchowski: Trans. AIME. 188 (1950) 1249

塩基性鋼滓中の酸化第 1 鉄, 酸化第 2 鉄および 酸化チタンの定量*

(塩基性鋼滓の化学分析法の研究—II)

若 松 茂 雄**

Determination of FeO, Fe₂O₃ and TiO₂ in Basic Slag.

(Study on chemical analysis of basic slag—II)

Shigeo Wakamatsu

Synopsis:

This investigation was undertaken to find rapid and accurate chemical methods for the analysis of basic slag. In the report (II), a simple spectrophotometric or volumetric methods is described for determination of FeO, Fe₂O₃ and TiO₂ which are contained in basic slag.

Determination of Fe₂O₃: Dissolve the sample with HCl, and dilute to about 100 ml. with water. Adjust to pH 2.0 with ammonium acetate, and titrate with EDTA using salicylic acid

* 昭和 34 年 4 月本会講演大会にて発表 ** 東都製鋼株式会社技術部