

Mn-Bi系金属間化合物磁石に関する研究

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 明治大学工学部 公開日: 2009-04-15 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 荒井, 祯彦 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10291/4819

Mn-Bi 系金属間化合物磁石に関する研究

荒 井 祓 彦

The Study of the Magnetic Properties of Mn-Bi System Intermetallic Compound

Shigehiko ARAI

Abstract

Mn-Bi magnet, an intermetallic compound, is not used practically because of its tendency to oxidation, though it has excellent magnetic properties. In the present study, investigation was made for the purpose of improving the magnetic properties and corrosion resistance of Mn-Bi system alloys. The samples were 10-70 at%Mn-Bi alloys prepared by (1) powder metallurgy, (2) heat-treatment in magnetic field, (3) cold rolling and (4) swaging method.

Their magnetic and physical behaviors were investigated. The effect of sintering on magnetic properties of Mn-Bi magnet was very distinct in $4\pi I_m$, $4\pi I_r$, $(BH)_{max}$. Especially, fine particles of the compound grow in the applied field during pressing by sintering with anisotropy samples.

In the samples heat-treated in magnetic field, the magnetically preferred orientation of the ferro-magnetic crystallite preferentially grow in the applied field direction. And the experimental values of anisotropy constant (K_u) and saturation magnetization (I_s) of these samples agree well with the theoretical results.

The samples obtained by new processing, i.e. cold rolling and swaging method, showed desirable magnetic properties for hard magnetic materials. In this process, cold working reduced the Mn-Bi compounds to fine particles and caused an increase in coercive force. The following heat-treatment in magnetic field improved the value of $4\pi I_m$ and $4\pi I_r$ without any decrease in coercive force. The value of maximum magnetic energy product was 6.1 MG·Oe in a 40 at%Mn-Bi alloy swaged to 92% reduction.

The results of the experiment on the effect of Mn content of the samples on phase transformation confirmed that only in the case of excess Mn samples the high temperature phase remained at the room temperature by slowly cooling MnBi samples from 360°C.

It was obtained that intrinsic coercivity (iH_c) and saturation magnetization (I_s) of MnBi decreased by the stress from cold working. And those changes of magnetic properties could be explained by "Magnetomechanical Effect".

The intrinsic coercive force (iH_c) of the compound depends mainly on the magnetic crystal anisotropy, and yet it was confirmed that the iH_c also depended on the particle shape of powder and packing factor of samples.

As the results of the above investigation, it is confirmed that Mn-Bi system alloys can be put to practical use as permanent magnet.

第 1 章 総論

最近のめざましい電子技術の発展にともない、永久磁石の需要は年々増加している。その用途は音響機器、各種計測器、通信機器にわたる非常に広範囲のものである。これらの需要に対し生産される永久磁石としては、アルニコ系鋳造磁石と Ba, Sr 系フェライト磁石の 2 種類が大半を占める。その他特殊な用途に少量ではあるが E.S.D. 磁石、Pt-Co 磁石、バイカロイなどが生産されている。また最近では、きわめて高い保磁力と磁気エネ

ルギー積を有する希土類-コバルト系化合物磁石が開発され、注目を集めている。

本研究でとりあげた Mn-Bi 系合金は、Mn-Al, Mn-Sb とともに強磁性を示す Mn 系の金属間化合物であり、磁性の研究対象として、また実用化への期待から興味ある材料として知られている。MnBi 金属間化合物の磁性に関する研究は、1904年に、F. Heuser¹⁾が Mn と Bi の原子比で 1:1 の組成において強磁性を示すことを報告したのが最初である。その後、Guillaud²⁾は MnBi 化合物の粉末粒径とその保磁力の関係を調べ、3.3 μm の

微粒子で12000Oeの保磁力が得られることを示した。同時に、配向した MnBi 微粒子が室温で $K=K_1+K_2=11.6 \times 10^6$ erg/cc という結晶磁気異方性定数を有することを指摘し、これが 84°Kにおいてまったく失なわれるという現象を報告している。

このように大きな結晶磁気異方性と保磁力は、優れた永久磁石になり得る条件を充たすものであり、この観点から、本系材料の実用化への研究も数多くなされている³¹⁻³³。その代表的なものとして、1952年に E. Adams³¹による研究がある。その製造方法は、完全な雰囲気管理のもとで MnBi 化合物を生成させ、それらの微粉末化および磁気選別の工程を経て、レジンをこの粉末に混合して磁界中で成型している。この試料は“Bismanol”磁石として知られ、永久磁石材料として実用化への端緒を開いたものである。同様な試みが国内においてもなされている³²。しかし、いずれも耐食性に難点があるため、現在まで実用化されていない。

つぎに、MnBi 化合物の 360°C 附近における相変換現象は、Guillaud により指摘されたが、この現象は、キュリー点との関係を含めて、種々の検討がなされている。Heikes³³は、急冷によって得た高温度相 (h.t.p.) 試料について検討した結果、h.t.p. は低温で安定な相 (l.t.p.) に比較した場合、その飽和磁化は $\frac{1}{2}$ はであるが、197°C にキュリー点を持つ強磁性相であることを指摘した。また、この h.t.p. は同温度以上に加熱すると h.t.p. から l.t.p. に相変換することを報告している。B.W. Robert¹⁰は、この l.t.p. と h.t.p. の結晶構造の相違について言及している。また、Seybolt 等¹²は、熱分析、磁気天秤などの測定により相変換温度について調べ、加熱および冷却にともなう磁化の消失、回復温度が、それぞれ、355°C、340°Cであることを示し、状態図を完成させた。この相変換の性質は、薄膜においてもまったく同様に観察されることを D. Chen 等¹³は実験的に確認した。そして、薄膜における相変換現象は、大容量の記憶素子材料への応用が期待され、現在さかんに研究が行なわれている¹²⁻¹⁵。この場合、相転移点を便宜上キュリー点と称しているが、一般にこれらの現象は、一次相転移として理解されている。

最近の研究では、1974年に Tu. Chen¹⁶は、単結晶試料に磁界中熱処理を施し、Mn-Bi の再結晶機構について報告している。同時に、h.t.p. について検討を行ない、その結晶系は Orthorhombic であり、組成は $Mn_{1.03}Bi$ であると報告している。W. Streifer¹⁷は、活性化エネルギーや交換エネルギーなどの因子を考慮して、相転移現象の数学的解明を試みている。

以上のように、MnBi 金属間化合物は磁氣的性質およ

び物理的性質、さらに応用面においても興味ぶかい材料である。しかし、MnBi 化合物をきわめて酸化されやすいため、永久磁石としてこの化合物を実用化する場合に障害になる。すなわち、磁性粉末を処理する工程も複雑であり、磁界中成型技術が困難であるばかりでなく、製造された磁石の磁性も長期的には不安定である。さらに、この問題が永久磁石として優れた磁石特性が得られていない一因であると考えられる。

さらに、現在実用に供されている永久磁石材料の多くのものは、単磁区理論で説明される微粒子磁石である。これらの磁石のうち、高保磁力を結晶磁気異方性に依存する材料では、永久磁石の性能評価の日安となる iH_0 や $(BH)_{max}$ の値が、理論的に計算される値にほぼ近い値が得られている。しかし、Mn-Bi 系合金磁石の理論値に対するこれらの値は、いずれも 50%以下であり、検討の余地が残されている。

また、磁気光学的な材料として MnBi 薄膜が注目され、改めて本系化合物の相変換機構の詳細な研究が必要とされてきている。従来の研究では、相変換機構と実用的な意味での MnBi 磁石との間には、有機的関連をもった考察はほとんどなされていない。したがって、この問題の本質的解明を与えることは、工学上きわめて重要であると考えられる。

本研究においては、まず工学的な観点から Mn-Bi 系磁石の実用化材料への開発に主眼をおき、耐酸化性の問題を解決することと、磁石特性の改善を目的として、微粒子理論に基づいた保磁力をえるため、各種の作製条件により試料を作製して、その妥当性を検討することにした。

さらに、Mn-Bi 系磁石においては、なお詳細には知られていない相変換機構について検討し、これと磁石特性の関連性を明確にすることを試みることにした。また、bulk 材料の相変換機構をとおして、Mn-Bi 系薄膜材料における諸問題に対する考察を行なうことにした。

最後に、大きな結晶磁気異方性を有する MnBi の微粒子の集合体を、磁石とした場合における保磁力機構の問題について検討することにした。

第2章 粉末冶金法による Mn-Bi 系合金の磁石特性および耐酸化性

2.1 緒言

従来 Mn-Bi 系磁石は、微細化した化合物粉末に結合剤を添加して、磁界中で成型し、永久磁石特性を検討してきた。しかし、この方法で作られた磁石は、磁気特性および耐酸化性が悪く、これまで実用化されていない。一方、Mn-Bi と同じ微粉末集合磁石である Ba フェラ

イトでは、ある程度配向した粉末粒子の圧粉体を焼結することにより、配向性が改善されることが知られている^{18),19)}。この効果を Mn-Bi 系磁石に適用する実験を以下の方法で試みた。

すなわち、試料は Mn-Bi 化合物の微粉末を成型し、これを焼結するという、いわゆる粉末冶金法により作製した。そして、この焼結が Mn-Bi 磁石の磁気特性に及ぼす効果について調べ、さらに磁界中成型および各種の条件について詳細な検討を行なった。また、Mn-Bi 系磁石の欠点として、空気中において酸化されやすいことが知られている。そこで、焼結法によって得られた試料の表面に銅メッキを施し、耐酸化性の向上に関する実験を併せて検討した。

2.2 試料および実験方法

2.2.1 MnBi 化合物粉末の作製法

実験に用いた試料の組成は、Mn と Bi の原子比が60:40であり、その原料の純度はいずれも99.9%以上である。これを高周波誘導炉により Ar ガス雰囲気中で溶解し、100mmφ×150mm の円柱状に金型鑄造した。この鑄造試料を真空中 (1×10^{-3} mmHg) で、270°C×20hr の熱処理を施して MnBi 化合物を生成させ、炉冷後に鉄乳鉢で粉碎して100mesh以下の粉末にした。これらの粗粉碎した粉末をボールミルにより20~50hr 粉碎した後、磁気選別により未反応 Mn および Bi を除去し、MnBi 化合物粉末を得た。

2.2.2 試料作製法

等方性試料は、前記化合物粉末を成型圧 5 t/cm^2 で、直径11.35mmφ、高さ10~12mm の円柱状に成型した。これらの圧粉体を250°C~400°Cの温度範囲で、各3hr, Ar 気流中で焼結を施した。さらに、MnBi 化合物粉末に第三の元素を添加して、上記と同様な方法で試料を作製し、添加元素の影響について検討した。

異方性試料は、MnBi 粉末を2~8 kOe の磁界中で、成型圧 5 t/cm^2 で成型したのち、等方性試料と同様な方法で焼結を行なった。この時の焼結雰囲気は、真空中、精製 Ar および H_2 気流中である。また、成型は湿式法を用い、磁界中で磁界方向に圧縮成型した。

2.2.3 メッキ処理および耐酸化試験

メッキ処理は、焼結した Mn-Bi 試料の表面を研磨して脱脂したのち酸洗を行ない、中和後に水洗して浸漬メッキを施した。その後、メッキされた試料に中和処理を施した。

耐酸化試験は、温度を80°C、湿度を60~70%に保った恒温槽中に試料を入れ、大気中で500hr 放置して(以後酸化処理と記す)、磁気特性の変化を測定した。

試料の磁気測定は、光電管法による自記磁束計を用い

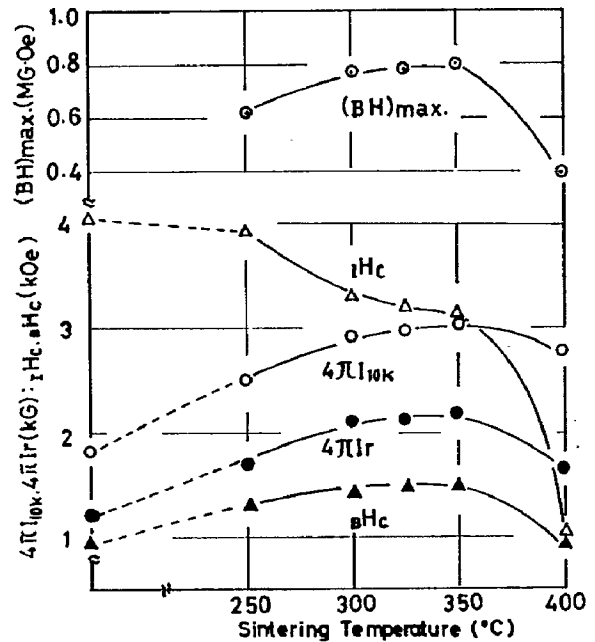


Fig. 2-1 Relation between magnetic properties and sintering temperature of isotropic Mn-Bi magnet. (sintering time is 3hr)

た。また、耐酸化試験では、酸化処理前後の試料を X. M.A. により、試料中の Mn, Bi, Cu, 酸素の分析を行ない検討した。

2.3 実験結果並びに考察

2.3.1 磁気特性に及ぼす焼結の効果

Fig. 2-1は、等方性試料における焼結温度の磁気特性に及ぼす影響について示した。図のように、圧粉体試料の H_c は高い値を示すが、 $4\pi I_{10k}$, $4\pi I_r$ はきわめて低い値である。これに焼結を施すと、焼結温度の上昇にしたがい、 $4\pi I_{10k}$, $4\pi I_r$ および H_c は著しく増加する。これに対して、 H_c は直線的な低下を示すことが知られる。この図より本系合金の焼結温度としては、350°Cが適当であり、この時の $(BH)_{max.}$ は0.8MG·Oe がえられた。焼結温度400°Cにおける諸特性の低下に関しては、後述するように、低温相 (l.t.p.) に比較して飽和磁化の低い高温相 (h.t.p.) が焼結終了後に試料中に残存するためと考えられる。

つぎに、添加元素の影響について検討した結果では、Mg を1.5wt%添加した場合に若干磁気特性が改善されることがわかった。

Fig. 2-2は、異方性試料における成型磁界の強さと磁気特性の関係について示したものである。この時の焼結条件は350°C×3hrである。図中破線は、成型時の $4\pi I_r$, H_c , $(BH)_{max.}$ の値を示す。図のように成型時では、2 kOe の成型磁界中で成型した試料が、等方性試料に比較して $4\pi I_r$, H_c は約70%の増加がみられる。また、2

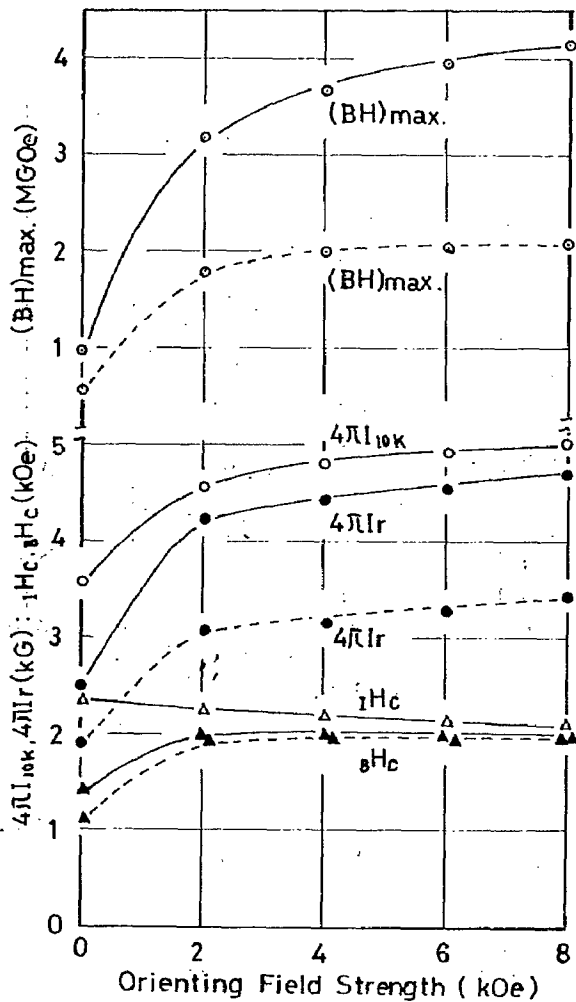
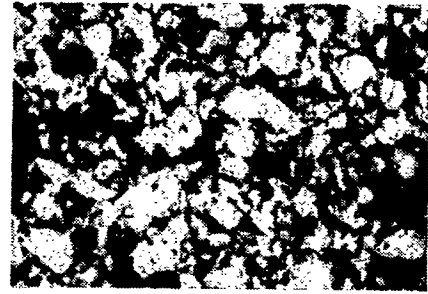


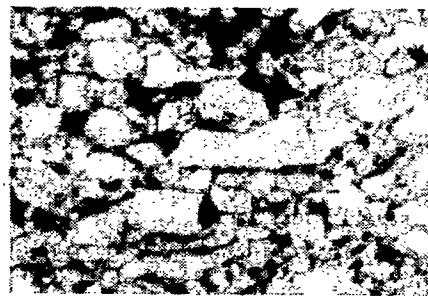
Fig. 2-2 Magnetic properties of sintered Mn-Bi specimen as a function of magnetic field applied during pressing. (dotted line is Green compact specimen)

~8 kOe で成型された試料におけるこれらの上昇傾向は、わずかである。これらの試料に焼結を施すと、特に $4\pi I_r$ は著しい向上がみられ、各試料とも圧縮成型時よりも40%の増加を示す。さらに、成型磁界の強さの増大にともない、 $1H_c$ は減少する傾向を示すが、 $4\pi I_{10k}$ をはじめとして各特性とも増大する。したがって、 $(BH)_{max}$ は焼結により飛躍的な増加がみられる。すなわち、等方性試料においては1.0MG·Oeであるが、成型磁界8kOeで成型した試料では、4.5MG·Oeの値がえられた。

Photo. 2-1は、 $350^\circ\text{C} \times 3\text{hr}$ の焼結を行なった等方性および異方性試料の顕微鏡組織写真である。等方性試料では、無秩序に配列した細かな粒子がみられるが、異方性試料においては、成型磁界の方向に粒子が整理して成長していることがわかる。このような粒子の配向は、不規則に配列する細かな粒子を方向性の良い粒子が蚕食すること²⁰⁾、未反応で混在する Mn, Bi が焼結により Mn-Bi 化合物になり成長するためと思われる。そして、この



(a)



(b)

Photo. 2-1 Microstructure of isotropic (a), and anisotropic specimen (b), sintered at 350°C for 3hr.

結果は焼結した異方性試料の $4\pi I_{10k}$, $4\pi I_r$, 角型比の向上に起因するものと考えられる。

つぎに、異方性試料における焼結雰囲気について検討をした。その結果、雰囲気中にわずかの酸素および水分が存在すると磁気特性の劣化の原因になること、またこれらの影響が少ない精製 Ar および真空中の焼結が適当であることが知られた。

Fig. 2-3は、20~50hr 粉碎してえられた粉末を8kOeの磁界中で、成型圧力を 5 t/cm^2 で成型し、 $350^\circ\text{C} \times 3\text{hr}$ の焼結を行なった試料の磁気特性と粉碎時間との関係を示す。ここで20hr 粉碎した粉末は200mesh($74\ \mu\text{m}$)、30、40hrでは325mesh($44\ \mu\text{m}$)以下である。また50hr 粉碎した粉末は、ほとんどが400 mesh($37\ \mu\text{m}$)以下になる。図のように、粉碎時間が長くなるにつれて $1H_c$ は直線的な増加がみられ、50hr 粉碎試料では4800Oeの値を示す。この原因は、粉末の微細化によるものと思われる。一方、 $4\pi I_{10k}$, $4\pi I_r$ は最初はなだらかに減少し、30hr以上粉碎された試料では急激な低下を示す。この $4\pi I_{10k}$ の

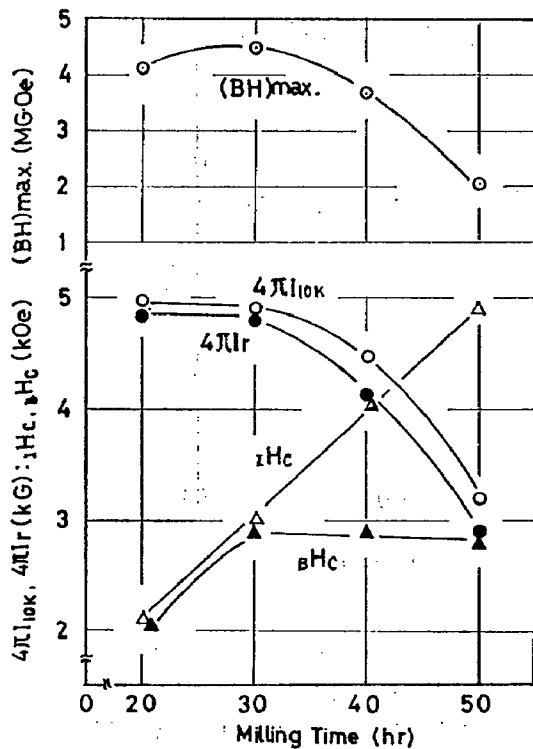


Fig. 2-3 Effect of milling time on magnetic properties of sintered Mn-Bi magnet.

低下の原因は、粉末の微細化により酸化が促進されること、および圧縮性の低下による試料密度の低下などによるものと考えられる。

このように、焼結 Mn-Bi 系磁石においては、MnBi 化合物の微細化にともない高保磁力がえられるが、同時に圧縮性の低下による MnBi 粒子の充填率の低下によ

て、磁束密度の減少がみられる。本実験の結果では、使用粉末 30hr は粉碎したものが最適であった。

2.3.2 耐酸化特性

Fig. 2-4 は、250~400°C で焼結した試料に酸化処理を施した時の $(BH)_{max}$ の減少率について示す。図のように、250°C で焼結した試料の特性の劣化は顕著であり、500 hr 後には約 50% の低下が認められた。また、図示していないが、未焼結試料では 10hr 程度で完全に崩壊してしまった。これに対して、300°C 以上で焼結した試料は、いずれも酸化処理によってそれ程の変化は認められず、500 hr 後で 5~10% の低下にとどまる。以上のように、焼結が耐酸化性を向上させ、また焼結温度が高い試料ほど耐酸化性に優れていることがわかった。

つぎに、Mn-Bi 系合金の耐酸化性を向上させる目的で、350°C × 3 hr で焼結した Mn-Bi 磁石の表面に浸漬銅メッキを施した。この場合、メッキ時間と銅の析出量の関係は、ほぼ比例関係にあり、メッキ時間 20 分では 30 μm 程度の銅層が試料表面に形成される。これら銅メッキされた試料の磁気特性は、メッキ処理によりほとんど変化しないことを確認している。

Fig. 2-5 は、銅メッキした試料の酸化処理による磁気特性の変化を示す。図のように、銅層の厚さが 30 μm 以上ある試料は、500 hr の酸化処理後もまったく磁気特性の低下は認められず、完全に酸化防止の目的を達していることが知られる。これら銅層を 30 μm 以上メッキした試料を、X.M.A. により酸化処理前後について酸素の分析をした結果、 OK_a の強度はバックグラウンドの範囲内であり、とくに酸化処理によって酸素の強度の強い場

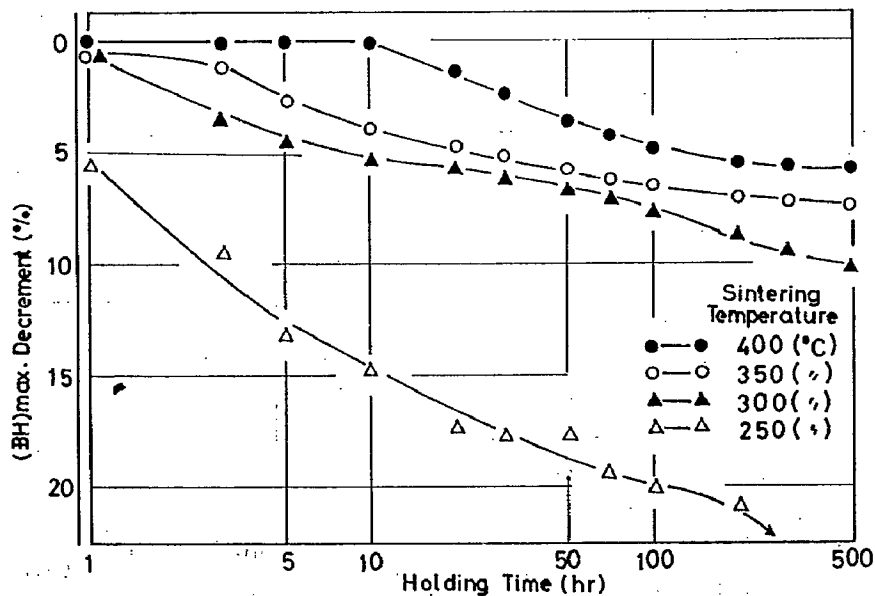


Fig. 2-4 Effect of oxidizing treatment on maximum energy product decrement of Mn-Bi magnets sintered at various temperatures for 3hr.

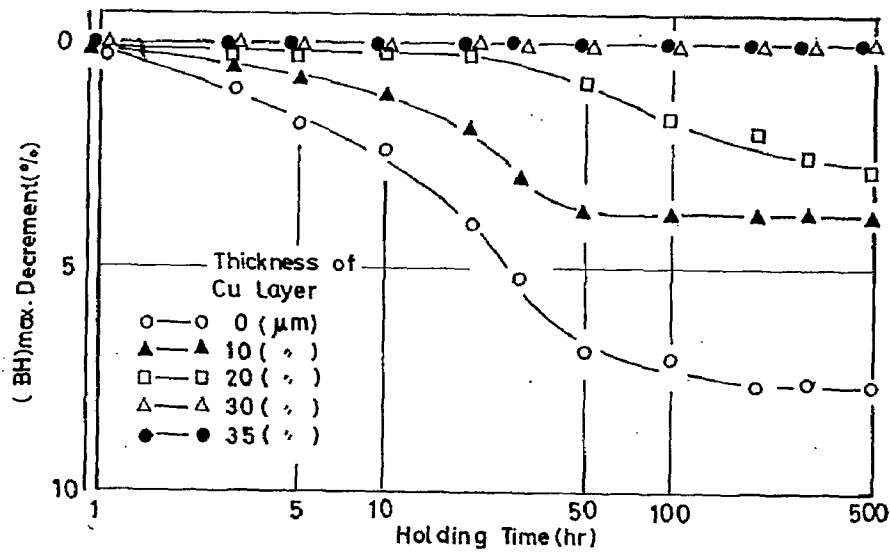


Fig. 2-5 Relation between oxidizing treatment and maximum energy product decrement.

所はみられなかった。

2.4 結言

本章では、粉末冶金法による Mn-Bi 磁石に関する検討を行なった。MnBi 微粒子を成型して、これに焼結を施すと磁石特性は著しく改善されることが知られた。とくに、異方性試料の磁気特性に及ぼす焼結の効果は顕著であり、組織写真の検討から、MnBi 粒子の配向性が改善されることが認められた。また、本実験により、焼結 Mn-Bi 磁石の最適な作製条件を確立することができた。

さらに、焼結 Mn-Bi 磁石は、それ自体でも優れた耐酸化性を示すが、磁石表面に 30 μm 以上の銅メッキを施した試料では、完全に酸化防止できることがわかった。

第3章 鋳造法による Mn-Bi 系合金に及ぼす磁界中熱処理の影響

3.1 緒言

磁性材料を磁界中で熱処理することにより、磁氣的性質および結晶学的性質に興味ある現象を示すことが知られている²¹⁾。

Mn-Bi 系合金においても、これらの観点からの研究がなされている。Yim 等²²⁾、Noothven 等²³⁾は、Mn 含有量の極めて少ない領域で Mn-Bi 系合金を作製し、帯溶融法および磁界中熱処理により、針状の MnBi 単結晶をえて、これらの性質について解明を試みている。Boothby 等²⁴⁾は、MnBi の化学量論組成の試料に磁界中熱処理を施し、印加磁界の方向に MnBi 化合物の c 軸方向が再結晶することを指摘している。しかし、いずれも磁氣的性質に関しては明らかにされていない。

本章においては、鋳造により作製した Mn-Bi 系合金を磁界中で熱処理を行ない、磁界中熱処理が磁気特性に及ぼす効果について調べ、さらに MnBi 化合物の結晶成

長の挙動との関係について詳細な検討を行なった。

3.2 試料および実験方法

供試料の組成は、Mn を 40~70at% 含む Mn-Bi 系合金である。まず、高周波誘導炉により Mn および Bi を Ar 雰囲気中で溶解し、これを直径 5 mmφ、高さ 100 mm の円柱状に金型鋳造した。次に、この鋳造試料から精密切断機により、厚さ 1.2 mm の円板を切り出し、両面を研磨して最終的には 5 mmφ × 1 mm の円板に仕上げた。この試料を Ar ガス中で、円板の任意の直径方向に 5 kOe の磁界を加えながら、250~375°C で 1 hr の熱処理を施し、測定用の試料とした。この場合、所定熱処理温度までの昇温速度は 15°C/min で行ない、冷却速度は 100°C/min である。また、磁界はそれぞれの熱処理温度に到達した

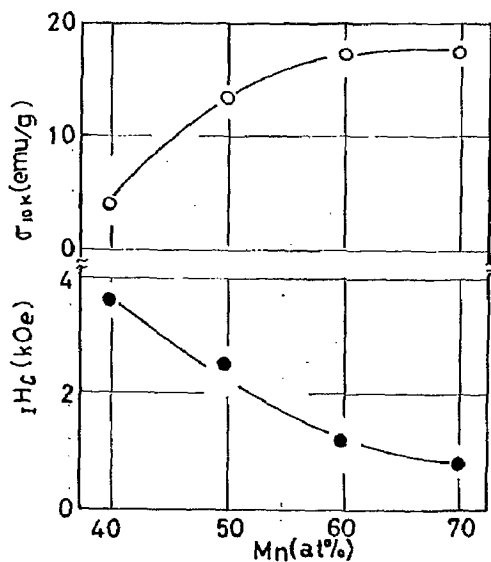


Fig. 3-1 Effect of manganese content on magnetic properties of Mn-Bi system alloys. (As cast)

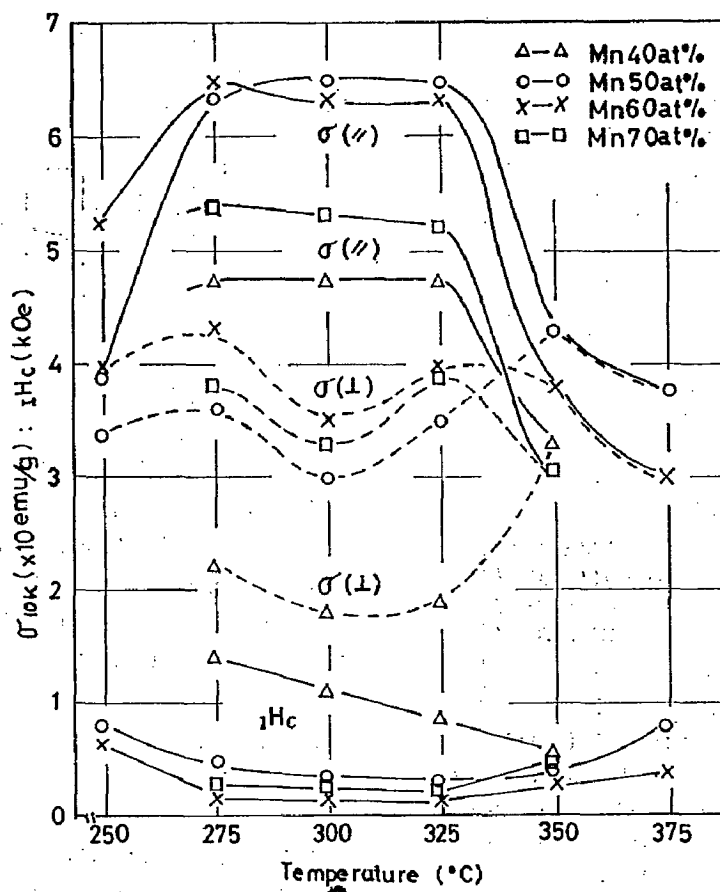


Fig. 3-2 Effect of magnetic annealing on magnetic properties of Mn-Bi alloys. The magnetic field strength is 5kOe, and the holding time is 1hr.

後印加した。磁気特性の測定は、振動試料型磁力計 (V. S.M.)およびトルク磁力計を用いた。

3.3 実験結果並びに考察

Fig. 3-1 は、磁界中熱処理に先だって鋳造試料の σ_{10k} および iH_c を V.S.M. により測定した結果である。図のように、鋳造時においてもある程度の化合物生成がなされていることがわかる。すなわち、合金中の Mn 量の増加にともない、 σ_{10k} 値は増加の傾向にあり、Mn 60, 70at% 試料では、鋳造状態において約 17 emu/g の値を示す。 iH_c は Mn 40 at% 試料の 3700 Oe より直線的に低下し、Mn 70 at% 試料では 900 Oe になる。この σ_{10k} 値は、合金に含まれる強磁性相である MnBi 化合物、未反応 Mn および Bi 総重量に対して測定値より算出した値であるから、試料中に占める強磁性相の生成量の程度を示す。また、測定は円板の任意の直径方向に行なったが、各組成の試料ともまったく等方的な磁気特性であった。

Fig. 3-2 は、上記の鋳造試料を 5 kOe の磁界中で 1hr, 250~375°C で熱処理を行なった結果である。図中実線で示すものは印加磁界に対して平行方向の磁気特性であ

り、破線は直角方向での σ 値である。各々測定磁界 10 kOe における値である。平行方向の σ は 10 kOe の測定磁界でほとんど飽和を示し、275~325°C の熱処理ではほぼ同様な傾向で最大値をとる。その値は、Mn 50, 60 at% 試料で約 65 emu/g である。これらの組成よりも Bi 過剰および Mn 過剰側の試料では低い値を示す。また印加磁界に対して直角方向の磁化曲線は、10 kOe では飽和を示すまでにはいたらない。そして、直角方向の σ_{10k} 値は、熱処理温度 300°C において各組成とも極小値を示した。350°C 以上の熱処理では、印加磁界の方向には関係なく両方向とも同一の値になる。しかも、 σ_{10k} 値は低下して磁界中熱処理による効果はまったく認められない。この σ_{10k} 値の低下は、高温相 (h.t.p.) の生成のためと考えられる。一方、 iH_c は Mn 40 at% 試料では直線的な低下を示すが、他の組成では 275~325°C で極小になる。以上の結果、300°C 附近の温度で磁界中熱処理を施した試料が、印加磁界の方向に優れた磁氣的優先性を示すことがわかった。

Fig. 3-3 は、熱処理条件を 300°C 一定として、熱処理時の印加磁界を変化させた時の σ_{10k} 値および $\sigma(\parallel)/\sigma(\perp)$

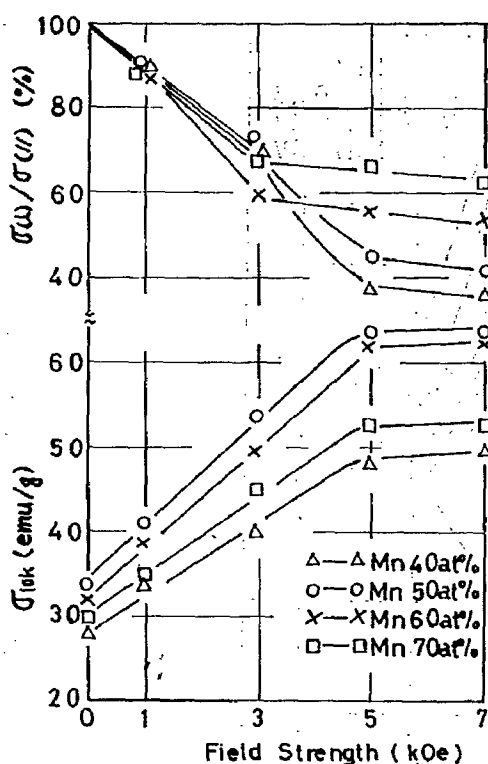


Fig. 3-3 Effect of magnetic field strength applied during heat-treatment on magnetic properties of Mn-Bi system alloys. Heat-treatment 300°C, 1hr.

に及ぼす影響について示す。ここで、 $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ は平行方向に対する直角方向の σ_{10k} の割合である。したがって、この値は磁界中熱処理により誘導される磁気異方性の程度の指標になる。 $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ は、印加磁界が零、すなわち熱処理だけの場合は100%であり、化合物の成長が等方的に行なわれていることがわかる。熱処理時の印加磁界を増加させると、この値は各試料とも減少し、5 kOe 以上における低 Mn 側の試料では顕著である。磁界中熱処理による磁氣的優先性と Mn 濃度の関係では、Mn 濃度の低い試料程良い結果を示し、7 kOe の磁界中で熱処理された Mn 40 at% 試料では、 $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ は35%以下を示した。 σ_{10k} 値は、磁界無しで熱処理した試料では、化合物の生成時間が短いため、いずれも 30 emu/g 前後であるが、印加磁界の増加とともに増大し、5 kOe 以上では飽和する傾向を示す。また、熱処理温度 300°C で印加磁界が 5 kOe の条件下では、熱処理時間は60分程度が適当であることが知られた。

これらの試料をトルク磁力計で測定した結果、いずれも $\sin 2\theta$ 型のトルク曲線を示し、一軸異方性であることがわかった。

ここで、顕著な磁気異方性の認められた Mn 40 at% 試料の組成を MnBi 化合物と Bi の共存状態と考え、合金中に含有する Mn がすべて強磁性化合物に反応したと仮

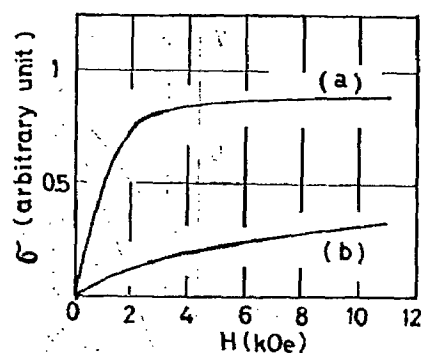


Fig. 3-4 Magnetization curves of 40at%Mn-Bi alloy. (a) is parallel and (b) is perpendicular to the direction of magnetic field in annealing.

定すれば、合金中に占める MnBi 化合物は 71.6 wt% になる。したがって、MnBi 化合物の σ_{10k} は、 $\sigma_{10k} \times 100 / 71.6 \approx 66.4$ emu/g であり、同一条件で作成された Mn 50, 60 at% 試料にはほぼ一致した結果になる。この値は、現在まで知られている MnBi の室温における σ_s にかなり近い値である。

Fig. 3-4は、熱処理温度300°C、熱処理時間90 min、印加磁界 5 kOe で磁界中熱処理を施した Mn 40 at% 試料の磁化曲線を示す。この図より外挿法により異方性磁界を求めると $H_a \approx 29$ kOe がえられる。また前述のように、Mn 40 at% 試料の換算した σ_{10k} は 66.4 emu/g であり、これに理論密度の 9.013 g/cc を考慮して I_{10k} を求めると 598 G が算出される。これらの数値を用いて、本実験によりえられた試料の異方性定数を計算すると、 $K = \frac{1}{2} \cdot H_a \cdot I_{10k} \approx 8.7 \times 10^6$ erg/cc になる。この値は、現在知られている MnBi の温室における異方性定数より僅かに小さな値である。

つぎに、この Mn 40 at% 試料の低温における σ_{10k} の変化について検討した。その結果、磁化容易方向、困難方向ともに低温度になるに従って増加し、特に困難方向は著しい増加を示し -189°C (84°K) で容易方向と一致することがわかった。これは、Guillaud²⁾により報告された 84°K で異方性が失なわれるという結果と一致している。

以上のように、Mn-Bi 系合金は磁界中熱処理により、印加磁界方向に磁気異方性が誘導されることが明らかになった。ここで、ピッター法により磁区図型の観察を行なった。

Photo. 3-1 は、磁界中熱処理の終了後、すなわち磁氣的には残留磁化状態にある Mn 40 at% 試料の磁区図型である。(a)は印加磁界に対して平行方向の面であるが、結晶の長さ方向に180度磁壁が配列することが観察される。また(b)は、印加磁界に対して直角な面の写真を示すが、1辺の長さが約60 μ m の六方晶型の c 面が認められ

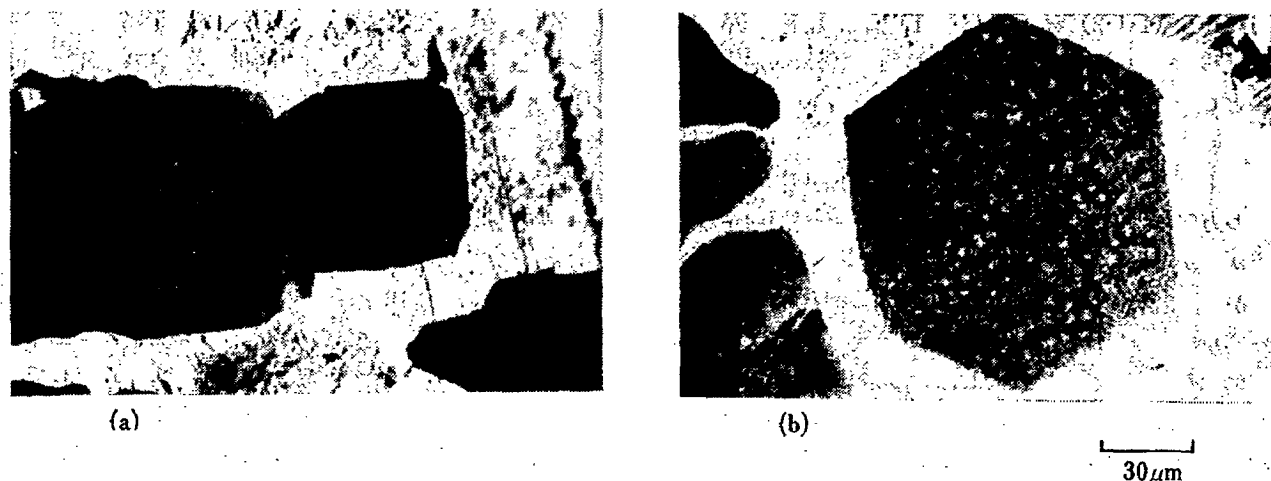


Photo. 3-1 Domain patterns of 40at%Mn-Bi alloy. (a) parallel to the applied field, (b) perpendicular to the applied field.

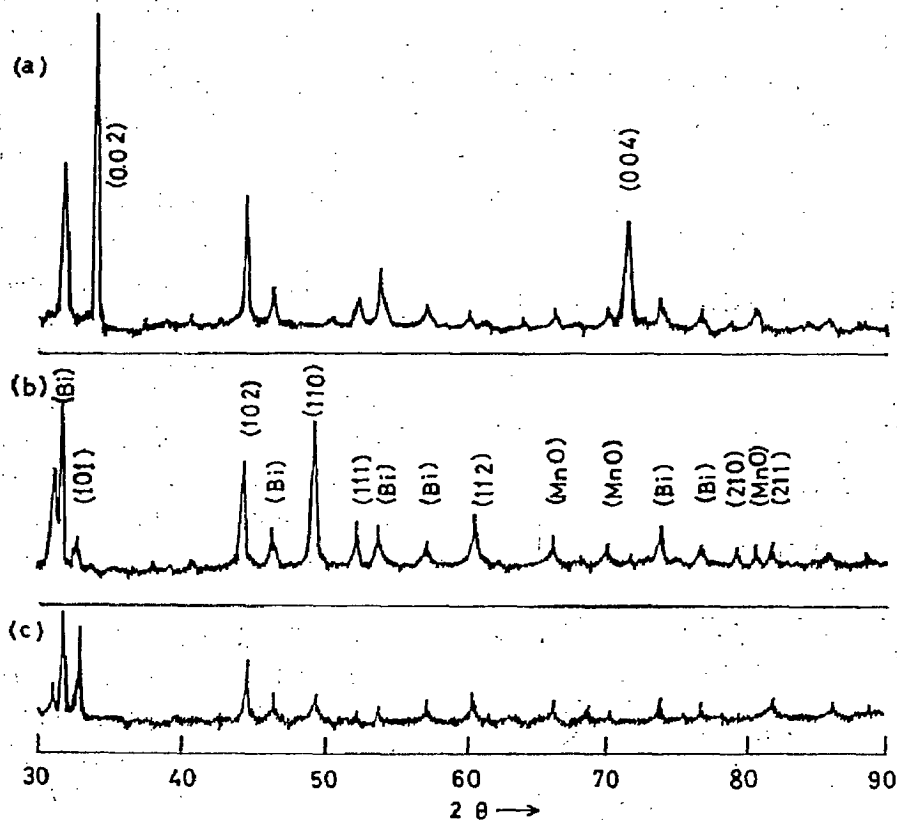


Fig. 3-5 X-ray diffraction patterns obtained with $\text{Co-K}\alpha$ radiation in 40at%Mn-Bi alloy. The sample was magnetic-annealed, (a) perpendicular to the applied field, (b) parallel to the applied field and (c) heat-treated without magnetic field.

る。磁区模様も、六方晶型を代表する Co の磁区図型にみられる星状模様が大多数を占める。端面でのジグザグ模様は、試料の切り出し時にわずかに傾いたためであろう。

Fig. 3-5は、 Mn 40at%試料の $\text{CoK}\alpha$ によるX線回折結果である。(a)および(b)は、磁界中熱処理試料の印加磁界に対して直角な面および平行な面におけるものであり、(c)は磁界無しで熱処理された等方性試料の場合であ

る。(a)より知られるように、印加磁界に直角な面より MnBi 結晶の c 面である $(0\cdot0\cdot2)$ 、 $(0\cdot0\cdot4)$ の反射がきわめて強く認められる。ここで $(1\cdot0\cdot2)$ 面の強い回折線は、試料切断面の若干の不正確さおよび MnBi 結晶の配向が完全でなかったためと考えられる。また(b)、(c)図をみると $(0\cdot0\cdot2)$ および $(0\cdot0\cdot4)$ 面の回折線はまったく消滅し、逆に(a)ではほとんど認められなかった $(1\cdot0\cdot1)$ 、

(1·1·0), (1·1·2) および (2·1·1) 面等の回折線が観測される。その他の回折線としては、全試料に共通するものとして、マトリックスである Bi と若干の Mn 酸化物が認められる。

以上の結果、磁界中熱処理に際して加えられる印加磁界の方向に、優先して MnBi 化合物の c 軸が配向することがわかった。

3・4 結言

本章では、Mn-Bi 系合金の磁気特性に及ぼす磁界中熱処理の影響について検討した。磁界中熱処理の条件としては、熱処理温度が300°C、印加磁界は5 kOe 以上が適当であることが知られた。また、Mn-Bi 2元系合金の組成と磁界中熱処理の効果の関係では、Mn 濃度の少ない試料程、効果が顕著であることがわかった。そして、40 at%Mn-Bi 合金において、磁界中熱処理により成長した化合物に対して、磁区模様の観察およびX線回折の測定結果から、Bi のマトリックス中に MnBi 化合物の c 軸が磁界方向に配列して成長し、その方向が磁化容易方向であることがわかった。

以上の結果、永久磁石特性の改善に磁界中熱処理が有効であり、そのための熱処理条件が明確になった。

第4章 Mn-Bi 系合金の磁気特性に及ぼす冷間圧延加工の影響

4・1 緒言

磁性材料に冷間加工を施すと興味ある挙動を示すこと

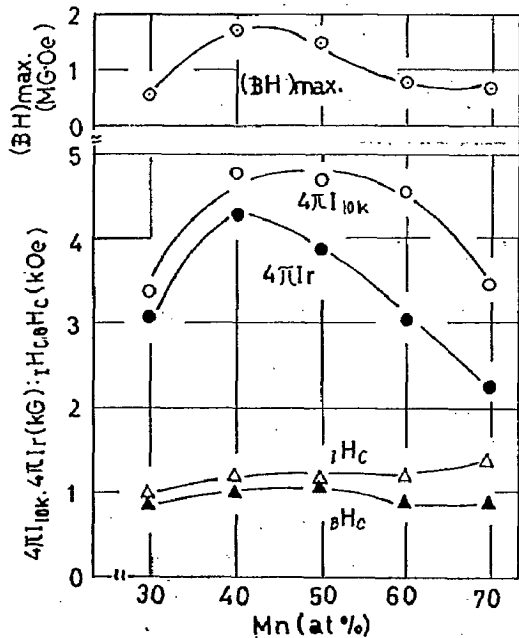


Fig. 4-1 Effect of manganese content on magnetic properties of Mn-Bi system alloys. Heat-treated in magnetic field after cold rolling.

が数多く知られている²³⁾。その多くは、金属および合金材料に関するものであり、金属間化合物については Mn-Al 系合金の少数例を除きあまり調べられていない²⁴⁾。一般に、金属間化合物は硬くて脆いため、展延性がきわめて悪く塑性加工が難しいためである。Mn-Bi 系合金においては、冷間加工という観点からの研究は皆無である。

本章では、Mn-Bi 系合金の磁気特性に及ぼす冷間圧延の影響について検討を試みた。前述のように、磁界中熱処理は Mn-Bi 系合金の磁気特性改善の手段として、きわめて有効であることが知られた。しかし、この状態の試料は MnBi 化合物の結晶が大きいため保磁力が小さく、永久磁石としては使用できない。そこで、この磁界中熱処理による結晶配向性の効果を微細粒子において実現し、優れた磁石特性をえる目的で冷間加工と磁界中熱処理の組合せにより試料を作製し検討を行なった。

4・2 試料および実験方法

供試料は、Mn を30~70 at%含む Mn-Bi 系合金である。これらの合金は、高周波誘導炉を用いて Ar 雰囲気中で溶解し、10mmφ×150mm の金型に鑄造して作製した。次に、鑄造品より長さ10mm の試料を切り出し、これに磁界中熱処理を施して、内径10mm、肉厚1mm の銅パイプにつめた。この両端を半田で封じて圧延用の試料とした。圧延加工は、断面積の減少で0~80%の範囲で行なった。圧延後に再び磁界中熱処理を施し、磁気測定用の試料とした。磁界中熱処理は、前章において確立された最適条件である熱処理温度300°C、時間1hr および印加磁界5 kOe であり、熱処理雰囲気は Ar 気流中である。なお、印加磁界は圧延方向と同一になるように加えた。

4・3 実験結果並びに考察

Fig. 4-1 は、5kOe の磁界中で300°C×1hr の熱処理をして結晶配向した試料を、銅パイプにつめ、これらを加工率65%まで圧延した後、再び前記の条件で熱処理をした結果である。図のように、 $4\pi I_{10k}$ 、 $4\pi I_r$ の極大が Mn 40 at% においてみられる。また、 $4\pi I_r/4\pi I_{10k}$ の比は、Mn 濃度の少ない試料程大きく、この時のヒステリシス曲線は良好な角型を示す。 H_c に関しては、組成による影響はそれ程認められず1200 Oe 程度である。したがって、 $(BH)_{max}$ は $4\pi I_{10k}$ の最大であった Mn 40 at% 試料において極大を示している。ここで、Mn 量の増加にともなう $4\pi I_{10k}$ の低下原因について、V.S.M. による σ_{10k} の測定結果より検討を行なった。その結果、組成の変化に対する σ_{10k} 値は図示していないが、第3章にみられたように Mn 50, 60 at% 試料が高い値を示すことがわかった。また、組成と加工性の関係では、Mn 濃度の増加に

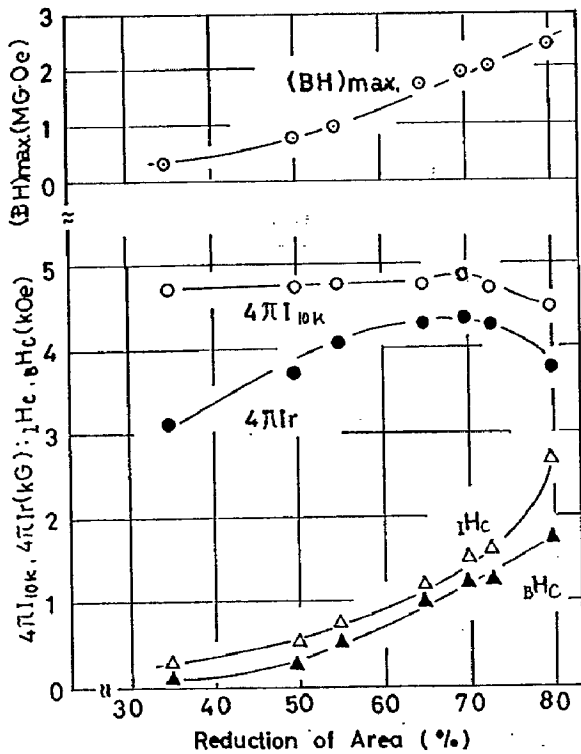


Fig. 4-2 Effect of cold reduction on magnetic properties of 40at%Mn-Bi alloy. The samples were magnetic annealed after cold rolling.

ともなって加工性は劣化する傾向にある。とくに、Mn 70 at%試料では65%の加工率が限界であり、この場合の試料の表面状態はきわめて悪い。以上の事実から、この $4\pi I_{10k}$ の低下は、過剰 Mn による強磁性化合物の充填

率の低下によるものと考えられる。

Fig. 4-2 は、優れた磁気特性および加工性を示した Mn 40 at%試料を用いて、加工率と磁気特性の関係について検討した結果である。図より知られるように、 $4\pi I_{10k}$ は加工率65%までほとんど変化は認められないが、約70%程度の加工率で小さな極大を示し、それ以上の加工により若干低下する。また、 $4\pi I_r$ は加工率の増加に比例して増大し、 $4\pi I_{10k}$ と同様に加工率70%を頂点として、それ以上の加工率では低下を示す。 iH_c 、 BH_c は加工にともない直線的に増加し、なお増大する傾向を示す。また、 $(BH)_{max}$ は BH_0 と同様な傾向を示し、80%の加工率で2.25 MG·Oe の値がえられた。

以上の結果、圧延率の増加は主として iH_0 の増大に寄与することが明らかになったが、同時に強加工時には、 $4\pi I_{10k}$ を低下させる。 iH_0 の増加は、試料中の MnBi 化合物が加工により微細化されるためと考えられる。また、70%以上の加工における $4\pi I_{10k}$ 、 $4\pi I_r$ の低下は、配向されていた化合物の方向性が圧延によって乱されていることがX線回折によりわかり、これが低下の最大原因であると思われる。

Fig. 4-3 は、40 at%Mn-Bi 系合金におけるそれぞれの工程におけるヒステリシス曲線の例を示す。まず、鋳造状態におけるヒステリシス曲線は(a)に示すように、試料中にはごくわずかの MnBi 化合物しかないために、 $4\pi I_{10k}$ は1800Gである。これに300°C×1 hr、5 kOe の磁界中熱処理を施すと、(b)のように $4\pi I_{10k}$ は飛躍的な向上が認められ4500Gになる。この処理によってヒステリシ

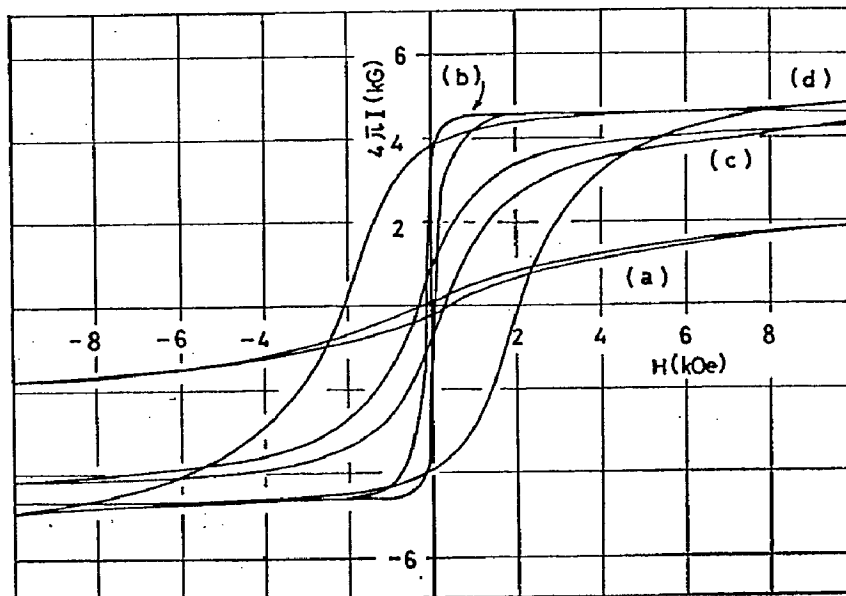


Fig. 4-3 Magnetic hysteresis loops of 40at%Mn-Bi alloy. (a) cast state, (b) magnetic-annealed, (c) after cold rolled, (d) magnetic-annealed after cold rolled.

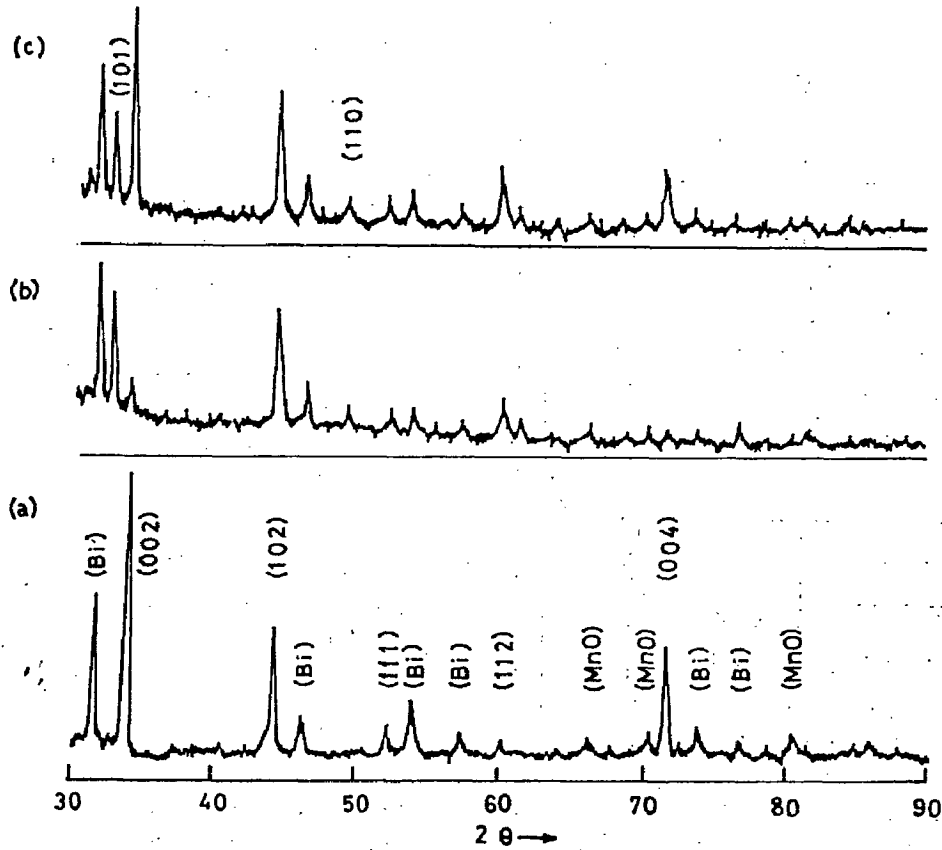


Fig. 4-4 X-ray diffraction patterns of 40at%Mn-Bi alloy. (Co- K_{α} radiation)
 (a) The sample was magnetic-annealed, (b) the oriented sample was cold rolled, (c) magnetic-annealed after cold rolling.

ス曲線は角型になるが、 iH_c の値はきわめて小さい。この試料に78%の冷間加工を行なった結果が(c)である。この場合、 iH_c は若干増加するが、 $4\pi I_{10k}$ は逆にわずかの減少を示す。そして、(d)はこの試料に圧延前と同一の条件で磁界中熱処理を行なった場合である。この場合では(b)よりも $4\pi I_{10k}$ は大きくなり $4\pi I_r$ も増加するが、とくに iH_c は著しく増大し、硬質磁性材料としての特性がえられる。

Fig. 4-4 は、前図(b), (c), (d)の状態に対応する試料のX線回折図形である。図は試料の熱処理の際の印加磁界に対し直角な面、すなわち c 面を含む面からの回折線である。図中の面指数は MnBi のものである。(a)は結晶配向した試料の圧延前の状態である。Mn 組成により残留する金属 Bi と酸化による MnO の回折線も認められるが、MnBi の c 面で観測される (0・0・2) および(0・0・4)面の回折線が、きわめて強く示される。これを加工率78%まで圧延した場合を(b)に示す。ここでは、印加磁界に対して平行な面、すなわち a 軸の配列する面でえられる (1・0・1) 面の回折線が認められ、逆に (0・0・2) および(0・0・4)面の反射強度が著しく低下する。このことより、冷間圧延が結晶の配向性を劣化させることがわか

る。そして、(c)に示すように再び磁界中熱処理を施すと、(1・0・1)面からの回折線強度の低下、(0・0・2)、(0・0・4)面の回折線強度の回復が認められる。しかし、(a)に示すような配向状態までには回復しない。

4・4 結言

本章では、Mn-Bi 系合金の磁気特性に及ぼす圧延加工および磁界中熱処理の影響について検討した。本系合金は、銅パイプにつめることにより圧延が可能になるが、加工性は試料中の Mn 濃度に依存し、低 Mn の試料程高い加工が可能であった。この圧延加工は、合金のまま MnBi の微細粒子がえられ、これと磁界中熱処理の組合せにより、優れた永久磁石特性がえられることが知られた。そして、それぞれの工程における試料の磁気的性質と物理的性質の相関性を明らかにすることができた。

第5章 Mn-Bi 系合金の磁気特性に及ぼすスエーディング加工および磁界中熱処理の影響

5・1 緒言

前章において、磁界中熱処理と冷間加工の組合せにより、非常に単純な工程で優れた Mn-Bi 永久磁石がえら

れることが明らかになった。しかし、この冷間加工を圧延で行なった場合は、加工限界が低いためにえられた磁石特性は充分とはいえない。すなわち、圧延における加工限界は約80%であり、加工率の増加にともない磁気特性は、なお増加する傾向にあることを確認した。

そこで、本章においては、より高い加工が可能であるスウェーピング加工を用いて、これに磁界中熱処理を組合せて実験検討を行なった。あわせて、スウェーピング加工が Mn-Bi 系合金の磁氣的、物理的性質に及ぼす影響について検討し、さらに添加元素の影響について調べた。

5.2 試料および実験方法

本実験に用いた原料は、Mn, Bi および Sm であり、純度はすべて99.9%以上である。試料の組成は15~50 at%Mn-Bi とし、これらを高周波誘導炉により Ar ガス雰囲気中で溶解し、6mmφ×100mm の円柱状に金型鋳造した。この鋳造試料に下記のような2つの方法で加工処理および熱処理を施し、磁気測定用の試料とした。

I) 鋳造→磁界中熱処理→スウェーピング加工→磁界中熱処理

II) 鋳造→スウェーピング加工→磁界中熱処理

ここで、磁界中熱処理の条件としては、熱処理温度は300°C、熱処理時間1hr および印加磁界は5kOe とし、雰囲気は Ar 気流中である。また、スウェーピング加工の際に、試料は内径6mmφ、肉厚1mm の銅パイプにつめ、室温において加工率0~96%の範囲で加工を施した。また、40 at%Mn-Bi 系合金に Sm を添加した試料は工程(II)により作製し測定用試料とした。

5.3 実験結果並びに考察

Fig. 5-1 は、磁界中熱処理により MnBi 化合物を結晶配向した40 at%Mn-Bi 系合金の加工率と磁気特性の関係を示す。図のように、磁界中熱処理のみの試料は、 $4\pi I_{10k} = 4400G$, $4\pi I_r = 3500G$ で約80%の角型を示す。この試料を加工してゆくと、 $4\pi I_{10k}$ は加工率75%まではほとんど変化は認められないが、それ以上の加工率では急激な低下を示す。また、 $4\pi I_r$ は、はじめ急激に減少し、高い加工率になるとその低下はなだらかになる。これに対して、 iH_0 は加工によりわずかに増加する傾向を示している。

Fig. 5-2 は、これらのスウェーピング加工を施した試料に再び磁界中熱処理を施した結果である。Fig. 5-1と5-2を比較すると、 $4\pi I_{10k}$ をはじめとして各特性とも、磁界中熱処理により増加することがわかる。とくに、 $4\pi I_r$ の増加は顕著である。(BH)_{max.} で評価すると、加工率56%の場合が最適であることが知られる。75%以上加工された試料においては、最終的に行なった磁界中熱処理によっても $4\pi I_{10k}$, $4\pi I_r$ の回復は、低加工率の試料に比較

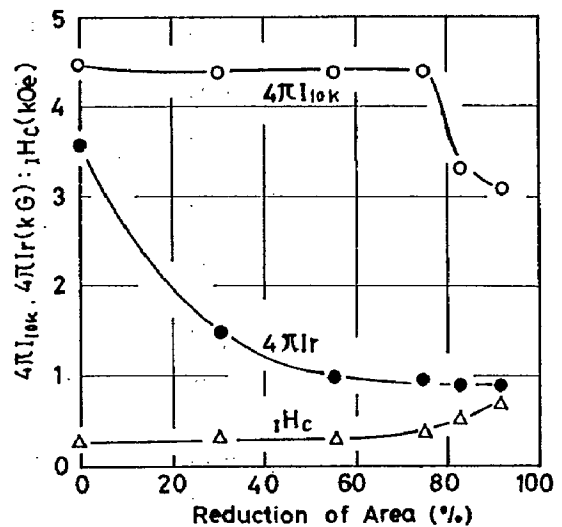


Fig. 5-1 Effect of swaging on magnetic properties of a 40at%Mn-Bi alloy magnetic-annealed. (1hr at 300°C, 5kOe)

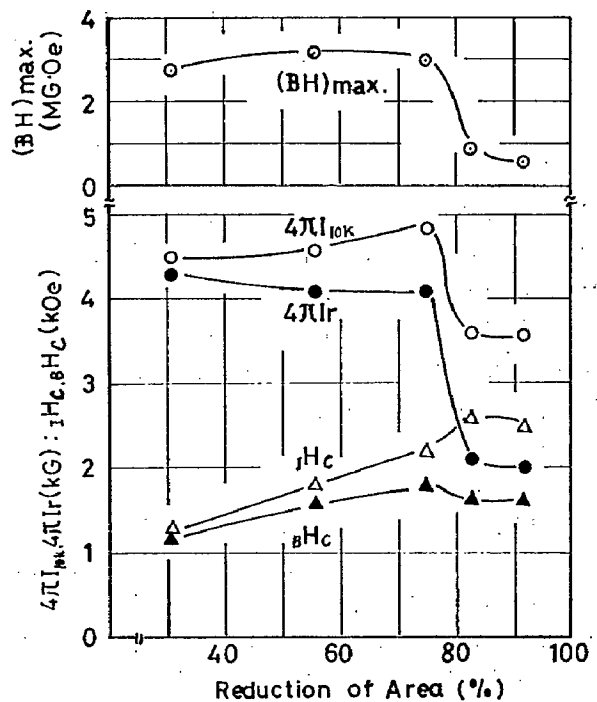


Fig. 5-2 Magnetic properties of a 40at%Mn-Bi alloy which was magnetic-annealed, swaged and magnetic-annealed. magnetic annealing: 1hr at 300°C, 5kOe

して劣ることがわかる。しかし、 iH_0 は加工率が大きくなるほど増加する傾向を示している。

Fig. 5-3 は、Fig. 5-1, 5-2 で認められた加工率75%以上における $4\pi I_{10k}$ の低下を検討するため、V.S.M. により加工方向とそれに直角な方向の磁化を測定した結果である。試料は Fig. 5-1, 5-2 で用いた試料と同様の条件で作製した。なお、測定に際しての形状効果の補正は、

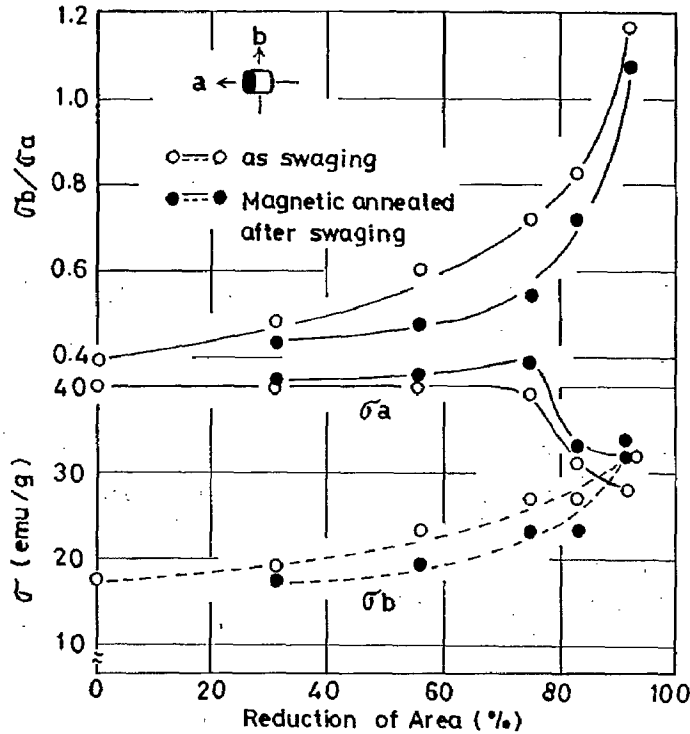


Fig. 5-3 Effect of swaging on magnetic intensity of a 40at% Mn-Bi alloy. (a) is parallel and (b) is perpendicular to the direction of magnetic field in annealing.

同一形状の Ni 試料の測定結果より行なった。図中に示すように、(a)方向に MnBi 化合物の磁化容易軸を揃えておき、その方向にスエーシング加工を施している。そして(a)の任意の直角方向を(b)とすると、加工前の試料では(a)方向と(b)方向の σ_{10k} の比、 σ_b/σ_a は約0.4であるが、加工率の増加とともに上昇し90%加工で1になる。さらに加工率を増すとこの比は1以上になり、これから磁化容易方向が、試料の長さ方向から直径方向に変化したことが知られる。この時、(a)方向の σ_{10k} は加工率75%までほとんど変化はなく、それ以上の加工率で急激な低下が認められる。一方(b)方向では、加工率の増加とともに徐々に増加する。つぎに、この加工された試料の(a)方向に再び磁界中熱処理を行なうと σ_a は増加し σ_b は低下する。したがって、 σ_b/σ_a はいずれの加工率でも減少し、加工により乱された磁化容易軸の配向性が、回復することが認められる。

以上のように、結晶配向した試料にスエーシング加工を施すと、前章と同様に保磁力は増加するが、加工率が高くなると結晶の配向性が乱されることがわかった。そして、75%までの加工試料では、その後の磁界中熱処理により $4\pi I_r$ が増加し、30~75%の加工範囲の試料で $3.0 \text{ MG} \cdot \text{Oe}$ 程度の $(BH)_{\text{max}}$ がえられた。それ以上加工された試料では、十分な結晶配向の回復が行なわれないため、 $4\pi I_{10k}$ 、 $4\pi I_r$ は低い値を示す。

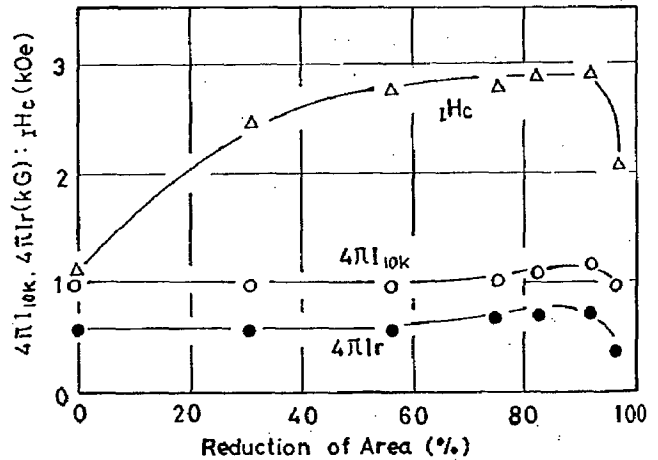


Fig. 5-4 Effect of swaging on magnetic properties of a 40at%Mn-Bi alloy cast into metal mold.

次に、工程(Ⅱ)により作製した Mn-Bi 系磁石について検討した結果を示す。

Fig. 5-4 は、40at%Mn-Bi 合金の鑄造試料にスエーシング加工を施したときの磁気特性の変化である。これから知られるように、 $4\pi I_{10k}$ 、 $4\pi I_r$ は加工率75%まで変化は認められないが、75%以上でわずかの増加がみられ、96%加工において両者とも低下を示す。 iH_c は加工率92%まで顕著な増加を示すが、それ以上の加工により $4\pi I_{10k}$ と同様に低下が認められる。

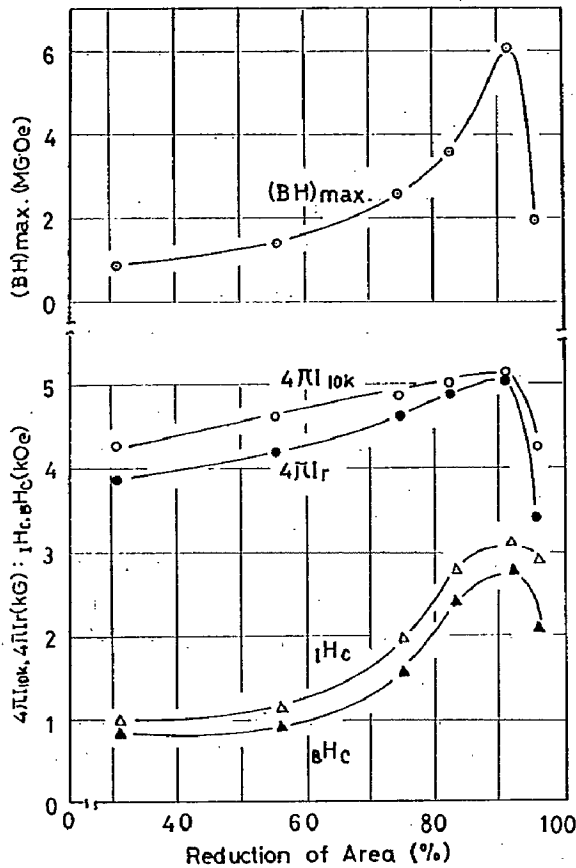


Fig. 5-5 Magnetic properties of a 40at%Mn-Bi alloy swaged and magnetic-annealed. magnetic annealing: 1hr at 300°C, 5kOe

Fig. 5-5は、上記のような鑄造状態で加工を施した試料に磁界中熱処理を行なった結果である。図のように、各磁気特性とも加工率の増加にともない上昇するが、96%の加工においては低下の傾向を示す。そして、Fig. 5-4に示した加工状態の特性と比較すると、 $4\pi I_{10k}$ 、 $4\pi I_r$ は磁界中熱処理により著しく増加することがわかる。ヒステリシス曲線の角型を示す $4\pi I_r/4\pi I_{10k}$ の値は、92%の

加工率で0.98になり極大を示す。一方、 iH_c は低加工率側では熱処理により低下を示すが、高加工試料においては低下はみられない。これらの原因については後に検討する。以上のように、本工程による永久磁石材料としての最適な加工率は92%であり、その磁気特性は下記のようなである。

$$4\pi I_{10k}=5200G, 4\pi I_r=5100G, iH_c=3100Oe$$

$$H_c=2800Oe, (BH)_{max.}=6.10MG \cdot Oe$$

Photo. 5-1は、工程(I)により作製した Mn 40 at% 試料の加工率と MnBi 化合物粒子の分布状態の関係をみたものである。(a), (b), (c)はそれぞれ56, 92, 96%加工された試料であるが、MnBi 化合物は加工率の増加とともに微細になってゆくことが観察される。Fig. 5-6は、このような写真を試料の断面および側面について撮影し、その写真より MnBi 化合物の粒径を測定して、各加工率における粒径分布を調べた結果である。図のように、高加工率の試料ほど微細な MnBi 化合物を含むことがわかる。そして、この化合物の微細化が、Fig. 5-5にみられた加工率の増加にともない iH_c の増加に対応すると考えられる。しかし、96%加工された試料の磁気特性の低下は、明らかではないが $5\mu m$ 以下の粒子が約65%を占め、MnBi 化合物の微細化による反磁界の増加および磁化容易軸の配向性の低下が原因になるように思われる。さらに、強加工による応力の効果や積層欠陥の発生などに起因することも予想される。

Fig. 5-7は、工程(I)により作製した試料の Mn 組成と磁気特性の関係について示す。この場合、試料の加工率は92%一定とした。ここで、含有している Mn のすべてが、原子比1:1の MnBi 化合物になったものと仮定し、各組成を化合物の充填率(Vol%)に対応させた。したがって、Mn 50 at %試料が強磁性相100%に相当する。この組成の飽和磁束密度として室温で7700G²⁷⁾が知られているので、これをもとにして得られた充填率と

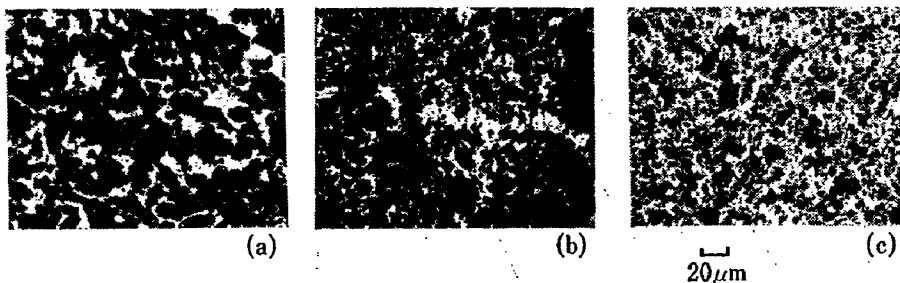


Photo. 5-1 Microstructures of 40at%Mn-Bi specimens. The specimens were magnetic-annealed after swaging.

(a) Reduction of Area: 56%

(b) Reduction of Area: 92%

(c) Reduction of Area: 96%

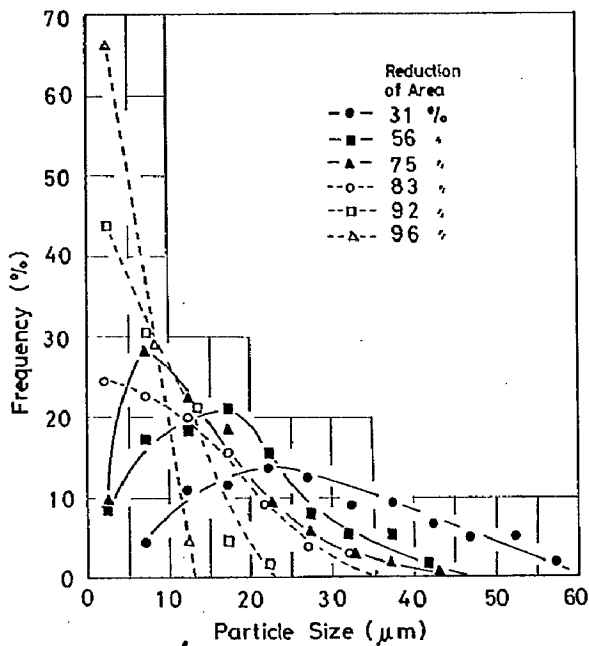


Fig. 5-6 Effect of swaging on particle size distribution of a 40at%Mn-Bi alloy. The alloy was magnetic-annealed after swaging.

$4\pi I_s$ の関係を图中破線で示す。

本実験でえられた $4\pi I_{10k}$ 値は、いずれの組成においても計算値より若干低い値になる。これは、本実験の測定磁界が 10kOe であったことに原因があると考えられる。Mn 40 at %以下の組成では、理論値と同様に直線関係がえられるが、高い充填率に相当する試料では、 $4\pi I_{10k}$ が直線関係からはずれていることが知られる。これは磁界中熱処理により MnBi 化合物の結晶配向が、充分に行なわれなかったためと思われる。一方、 iH_c は MnBi 化合物の充填率の低下とともに直線的に増加する傾向を示す。とくに充填率が 32%以下の試料が直線関係からはずれて、高い保磁力を示すのは粒子形状の相違によるものと考えられる。すなわち、検鏡の結果によれば低 Mn 組成の試料では針状の粒子が観られ、結晶磁気異方性に起因する保磁力に形状異方性の効果が加わり高保磁力になったものと思われる。 iH_c が直線関係で低下する組成範囲の化合物の平均粒径は $7\mu m$ であり、粒子形状は Photo. 5-1 (b)にみられるように、いずれも球状に近い形である。したがって、保磁力は形状異方性にほとんど依存しないと思われる。このような充填率の増加にとも

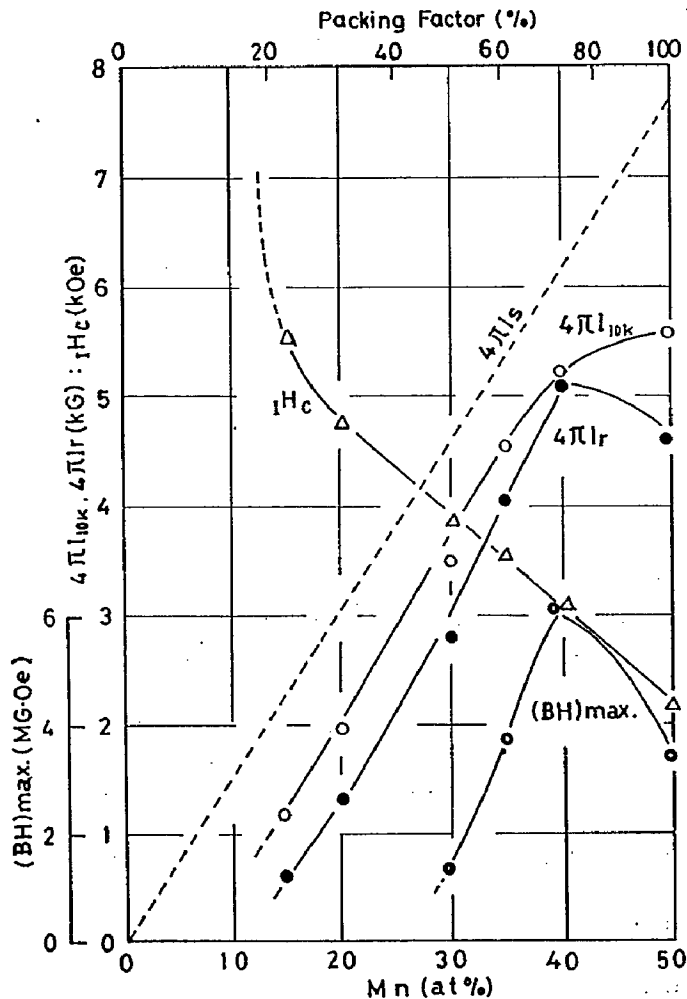


Fig. 5-7 Relation between magnetic properties and packing factor in Mn-Bi alloy. (average particle size: $7\mu m$)

なう保磁力の低下は、結晶異方性を保磁力の主要因とする Ba フェライトにおいても、極めてわずかな効果としてみられるが、本実験では相当明瞭な効果として認められる。その原因については粒子間相互作用、粒子形状、配向性などの要因が考えられるが、なお明確ではない。また、 $4\pi I_r$ は 40 at% Mn-Bi (73.2 Vol%) 試料で最大になり、 $(BH)_{max.}$ も同じ試料で極大を示した。この 40 at% Mn-Bi 試料で理論的にえられる $(BH)_{max.}$ は、 $(4\pi I_r \times 0.732)^2/4 = 7.95 \text{ MG} \cdot \text{Oe}$ であり、本実験でえられた結果は理論値の 77% である。

つぎに、40 at% Mn-Bi 合金に Sm を添加し、工程 (I) により試料を作製して磁気特性に及ぼす Sm 元素添加の影響について検討した。その結果、微量の Sm を添加することにより加工性が著しく向上することが明らかになった。それにともない、無添加の試料よりも高い加工が可能になり、 $4\pi I_{0k}$ を低下させずに高い保磁力が得られることがわかった。とくに、Sm を 0.5 wt% 添加して、96% の加工をした試料の磁気特性は本実験で最高の磁気特性がえられ、その値は下記のようなものである。

$$4\pi I_{0k} = 6000 \text{ G}, 4\pi I_r = 5800 \text{ G}, iH_c = 4500 \text{ Oe} \\ iH_c = 3900 \text{ Oe}, (BH)_{max.} = 7.5 \text{ MG} \cdot \text{Oe}$$

5.4 結言

本章では、Mn-Bi 系合金の磁石特性に及ぼすスエーピング加工および磁界中熱処理の影響について検討し、下記のような結果をえた。

鑄造 Mn-Bi 系合金は、スエーピング加工により試料中の MnBi 化合物が微細化され、保磁力が増大することが知られた。その後の磁界中熱処理により、MnBi 化合物の磁化容易軸が印加磁界方向に揃うように再結晶するため、優れた永久磁石特性がえられることがわかった。そして、最良の磁気特性をえるための試料の処理方法、組成、加工率、添加元素などの条件を確立することができた。

このスエーピング加工ならびに磁界中熱処理で作製された磁石は、いままで本系化合物として報告されている磁石特性に比較し、はるかに優れたものである。さらに、試料の作製は著しく簡略化され、しかも本工程によれば鑄造後の試料はすべて銅パイプ中で処理されるため、途中で酸化されることはなく、切断面を銅メッキ処理すれば、Mn-Bi 系磁石のもつ耐食性の欠陥という大きな問題が解決できる。また、本工程によって、従来きわめて困難な化合物の加工が可能になり、えられた試料は円形の寸法精度に優れた細線として可撓性に富み、特殊な小型電動機の界磁用磁石として応用の可能性をもつものである。

第 6 章 Mn-Bi 系合金の相変換並びに保磁力機構

6.1 緒言

前章まで、Mn-Bi 系合金を永久磁石としての観点から検討を加え、磁石特性の改善ならびに耐酸化性の問題の解決に、十分な条件を確立することができた。そして、その検討過程において、本系合金の相変換機構に密接な関係にあると考えられる興味ある磁氣的な挙動がみられた。

そこで、本章においては、Mn-Bi 系合金の相変換機構について調べ、磁氣的性質との関係について実験検討を行なった。すなわち、Mn-Bi 系合金の Mn 濃度、熱処理条件および添加元素が保磁力および相変換機構に及ぼす影響などである。さらに、前述のように冷間加工が本系合金の磁氣的性質に及ぼす影響はきわめて大きいことが判明している。これら冷間加工を施した試料における相変換現象および磁気特性について調べた。あわせて、加工によりえられた本系合金の、微粒子集合磁石の保磁力機構について検討を行なった。

6.2 試料および実験方法

(1) 組成および熱処理温度の影響を検討した試料は、金型鑄造した 40~70 at% Mn-Bi 系合金を用いた。これを 275~400°C の温度範囲で各々 10hr の熱処理を行ない、その後メチルアルコール中に急冷して試料とした。

(2) 添加元素の影響を調べた試料は、60 at% Mn-Bi-Ag および 40 at% Mn-Bi-Sm である。これらの試料は、いずれも 300~375°C で 30hr の熱処理後にメチルアルコール中に急冷した。

(3) 冷間加工の影響を検討した試料は、40 at% Mn-Bi 合金を 300°C および 375°C で、各々 50hr 熱処理した後、メチルアルコール中に急冷したものを用いた。これにスエーピング加工を行ない、各加工率における磁化と温度との関係 (σ - T 特性) について測定を行なった。

σ - T 特性の測定には磁気天秤を用いた。この時の加熱、冷却速度はいずれも 6°C/min である。測定試料は、熱処理後に粉砕して 325 mesh 以下の粉末とし、未反応分を磁気選別により分離したものをを用いた。 σ 値の測定は V.S.M. により行ない、測定磁界は 10 kOe である。また、加工試料における格子定数の変化を検討するため、Fe 管球を用いて X 線回折を行なった。

6.3 実験結果並びに考察

6.3.1 Mn-Bi 系合金の相変換機構

Fig. 6-1 は、300°C × 10hr の熱処理を行なった試料の σ - T 曲線である。この熱処理条件より試料中には、MnBi 化合物の l.t.p. 相のみ存在すると考えられる。図中 ○印より測定を開始したが、磁化は温度上昇と共に 340

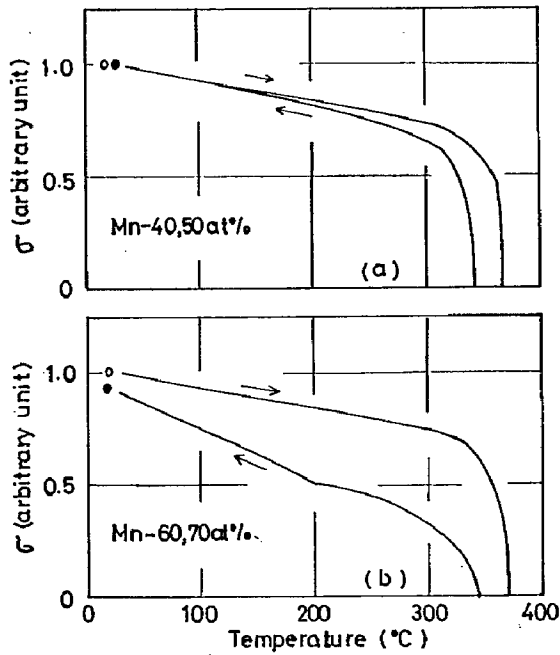


Fig. 6-1 $\sigma-T$ curves of Mn-Bi system alloys.
Heat-treatment: 300°C, 10hr.

°C附近まで直線的に減少し、350°C以上で急激に低下する。冷却時には、磁化の再び現われる温度は、若干低温度側にずれ 340°C附近になり、温度降下とともに磁化は回復する。図(a)と(b)を比較すると、冷却時の磁化の挙動に明確な差違が認められる。すなわち、Mn 40, 50 at% 試料では、測定開始と終了時の磁化の大きさは、ほぼ一致するが、これに対して Mn 60, 70 at% 試料の場合 180°C 附近に屈折点が認められ、室温に戻した時の磁化の大き

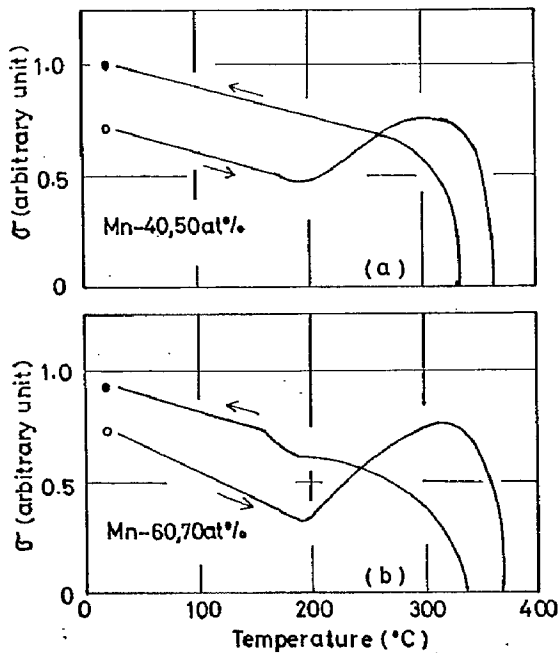


Fig. 6-2 $\sigma-T$ curves of Mn-Bi system alloys.
Heat-treatment: 375°C, 10hr.

さは、開始点よりも低下する傾向を示す。

Fig. 6-2 は、375°C×10hr の熱処理後に急冷してえられた試料の $\sigma-T$ 特性である。この場合は各試料とも大部分が h.t.p. である。図のように測定温度の上昇と共に、いずれも 190°C 附近で h.t.p. の T_c を示し、その後相変換により l.t.p. なる。これは約 300°C で完了し、その後の挙動は前図と同様である。また、冷却時の磁化の挙動は、Fig. 6-1 と同様な傾向を示し、Mn 60, 70 at% 試料は h.t.p. の T_c 附近で屈折点がみられる。測定終了時の σ 値はいずれも開始点より高くなり、l.t.p. の値に近づくことから、試料中の大部分が l.t.p. に相変換されたものと考えられる。

このような高 Mn 側の試料における相変換の異常現象は従来知られていない。そこで、Mn 60 at% 試料に l.t.p. および h.t.p. 一相になるように熱処理を施し、それぞれ 2 度ずつ加熱冷却を繰返し、 $\sigma-T$ 特性を調べた。

Fig. 6-3 は、275°C×10hr の熱処理をした l.t.p. 一相である試料の $\sigma-T$ 特性である。第 1 回目の測定は、Fig. 6-1(b) とまったく同様であり、測定終了後には σ は若干低下する。2 回目の昇温時には明らかに h.t.p. の T_c を示し、200°C 以上では h.t.p. → l.t.p. の相変換により磁化の上昇がみられ、約 300°C で完了している。そして、冷却時には初回と同様な傾向で室温に戻ることがわかる。

Fig. 6-4 は、h.t.p. 一相の場合の $\sigma-T$ 特性であるが、測定開始点における σ 値は l.t.p. 一相の試料に比較して約 25% 低い。最初の測定では h.t.p. の T_c を通過後に σ 値は上昇し、300°C 附近で l.t.p. の $\sigma-T$ 曲線に重なって合致する。それ以後の磁化の挙動は Fig. 6-3 の場合とほぼ同様な軌跡をとり、しかも測定終了後の σ 値もほとんど同じ値となる興味ある結果がえられた。

このように、Mn rich な組成における Mn-Bi 系合金では、350°C 以上の温度に一旦加熱されると、徐冷によっても室温に一定量の h.t.p. が残存することが認められる。このことは第 2 章における、350°C 以上で焼結した試料の $4\pi I_{0k}$ 低下の原因になるものと考えられる。また、この現象は、薄膜記憶素子において Mn-Bi 蒸着膜の組成に場所的不均一性の存在する場合、記憶素子の不確か性の原因^{28), 29)} になることが推測される。さらに、ヒステリシス曲線の H_a および変形等の原因³⁰⁾ になるものと考えられる。

Fig. 6-5 は、300°C×30hr の熱処理をした 60 at% Mn-Bi-Ag 系試料の測定結果を示す。ここで T_a および T_b は、それぞれ昇温時に磁化の消失する温度、冷却時に磁化の現われる温度である。図のように、Ag を添加すると T_a および T_b の両者とも低温度側に移動することが

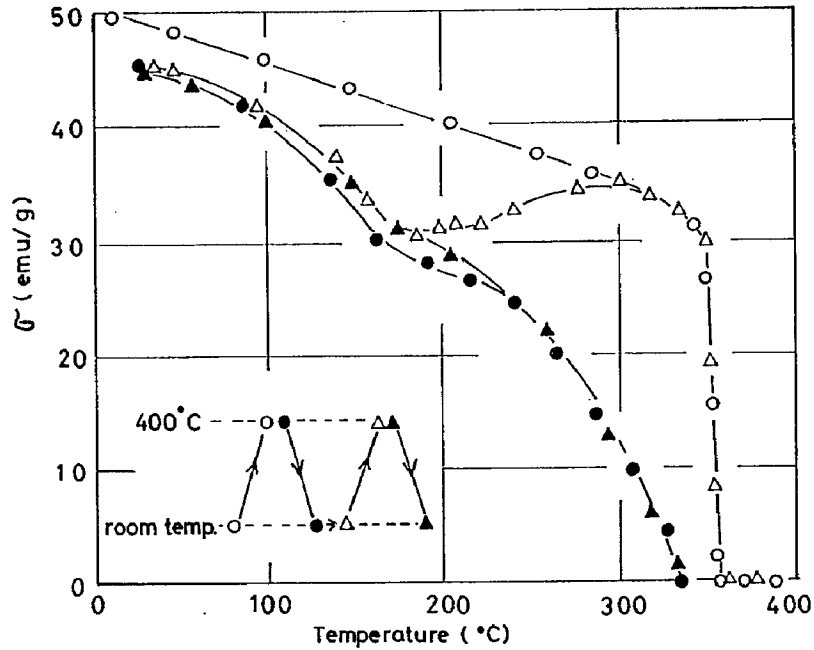


Fig. 6-3 σ - T curves of 60at%Mn-Bi alloy. Heat-treatment: 275°C, 10hr.

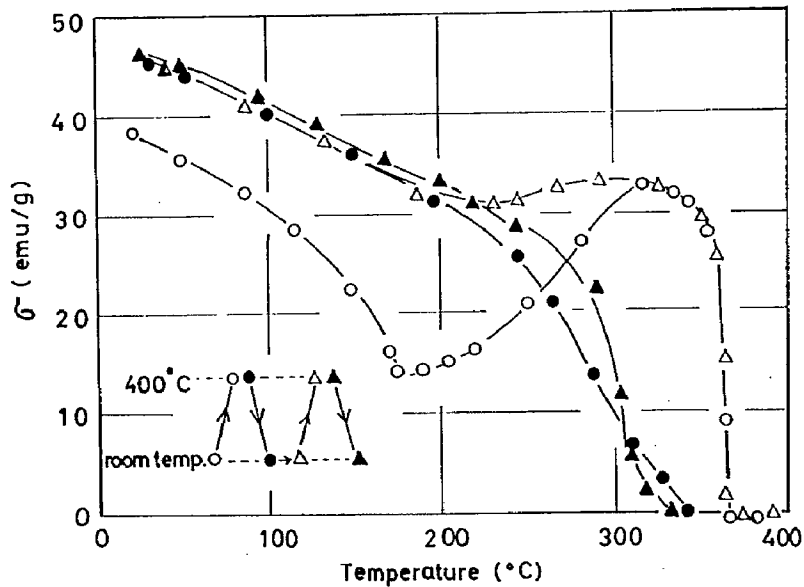


Fig. 6-4 σ - T curves of 60at%Mn-Bi alloy. Heat-treatment: 375°C, 10hr.

わかる。すなわち、基本組成では $T_a \approx 363^\circ\text{C}$, $T_b \approx 342^\circ\text{C}$ であるが、3%以上 Ag を添加すると T_a , T_b は各々 338°C , 300°C に収束する。この原因は、約 5 wt% 程度の Ag が MnBi 化合物に固溶したためと考えられる。この T_a , T_b の低下は、記憶素子材料としてきわめて興味ある結果である。すなわち、従来より MnBi 材料のキュリー点の低下および相の安定性を目的として各種の元素を添加した薄膜の研究^{31), 32)}がなされており、Mn-Bi-Ag 系材料の薄膜への応用が期待される。

また 40 at%Mn-Bi-Sm 系合金では、図示しないが一次

相転移温度は添加量の増加とともに高温度側に移動し、Sm を 1.0 wt% 添加した試料で $T_a \approx 380^\circ\text{C}$ になる。 T_b は添加量に関係なく、約 340°C で一定値であった。この T_a の高温度側への移動は、磁化の温度係数を改善し、永久磁石材料としては望ましい結果である。

6.3.2 40 at%Mn-Bi 合金の磁気特性および相変換に及ぼすスエーピング加工の影響

Fig. 6-6 は、40 at% Mn-Bi 合金の l.t.p. 試料の各加工率における σ - T 特性である。図のように、測定開始時の σ 値は高い加工率の試料ほど低いことがわかる。磁

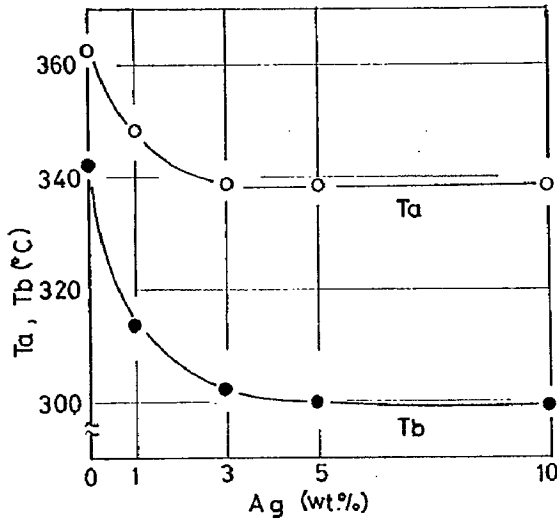


Fig. 6-5 The first-order phase transition temperature of 60at%Mn-Bi-Ag system alloys.

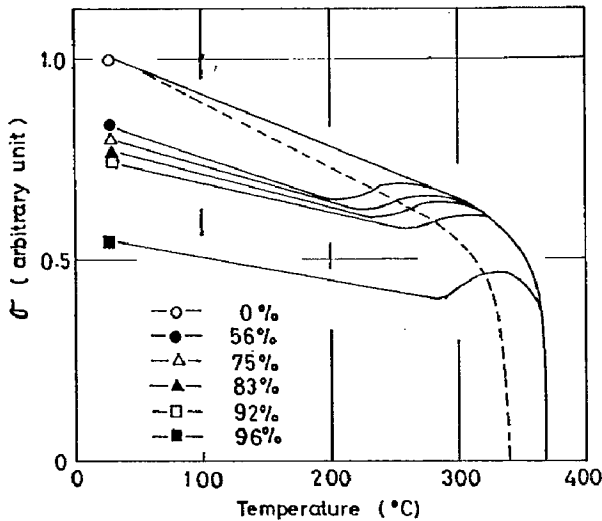


Fig. 6-6 σ - T curves of 40at%Mn-Bi alloy. The samples were swaged after heat-treated at 300°C for 50hr.

化は測定温度の上昇とともに低下し、加工された試料はいずれも200~260°Cの温度範囲で極小点を示し、その後磁化は一旦上昇する。この磁化の回復温度は加工率の高いもの程高くなり、96%加工の試料を除いて260~320°Cで完了し、未加工の σ - T 曲線上に重なる。冷却時には96%加工試料を除き破線のような軌跡をたどり室温に戻る。その σ 値は、未加工試料の値と一致する。96%加工した試料では、数回の加熱冷却を繰返した後の磁化は、未加工の値に近づくが完全には一致しなかった。

また、加工した h.t.p. 試料の σ - T 測定の結果では、加工による影響はほとんどなかった。

Fig. 6-7 は、l.t.p. 試料にスウェーピング加工を施した時の X線測定結果より算出した加工率と格子定数の変化について示す。図のように、加工率の増加とともに格子定数 c は減少する傾向を示す。特に75%以上の加工率では急激な減少を示す。これに対して、格子定数 a にはほとんど変化は認められない。この加工率75%以上における c の急激な変化は、Fig. 5-1 にみられた $4\pi I_{0e}$ の顕著な低下に対応するものと思われる。一方、h.t.p. 試料においては、加工により格子定数が若干変化するが、一定の傾向を示さないことがわかった。

ここで、磁気力学な効果として等圧的な圧力下におけるひずみと強制磁歪が同等な時に

$$\frac{1}{\sigma_s} \cdot \left(\frac{\partial \sigma_s}{\partial p} \right)_{H,T} = - \frac{1}{\rho \sigma_s} \left(\frac{\partial \omega}{\partial H} \right)_{P,T} \dots \dots (6.1)$$

の関係で示されることが知られている³³⁾。(σ_s : 飽和磁化, p : 圧力, ρ : 密度, ω : 体積変化) として、MnBi と同じ結晶系で c/a の値がほとんど同じである MnSb について $1/\sigma_s \cdot (\partial \sigma_s / \partial p) = -6.7 \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$ の値が求められている³⁴⁾。本実験でえられた c/a の変化が、この MnBi における圧力と c/a に関するデータに近似的に適應できるとすると、92%の加工をされた試料は約 5 kbar の

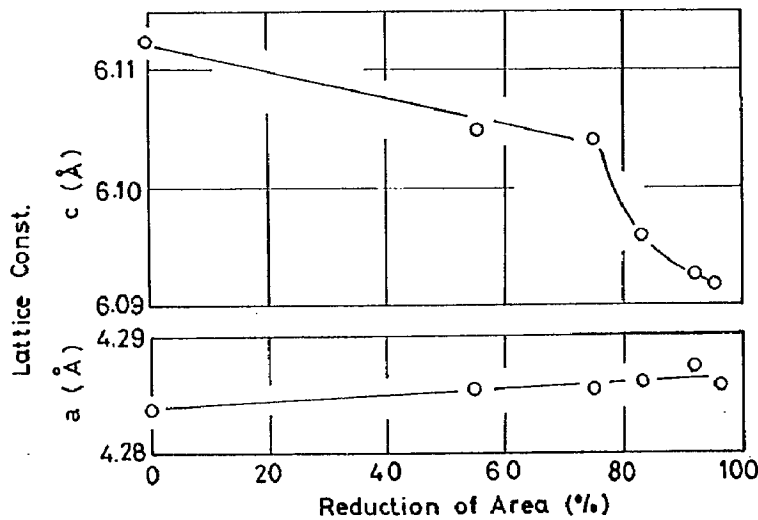


Fig. 6-7 Effect of swaging work on lattice constant of 40at%Mn-Bi alloy.

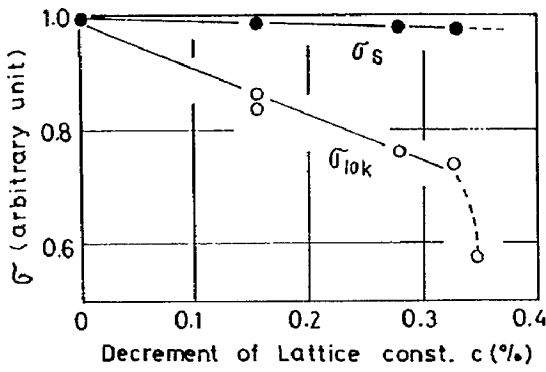


Fig. 6-8 Effect of swaging work on magnetic intensity and lattice constant.

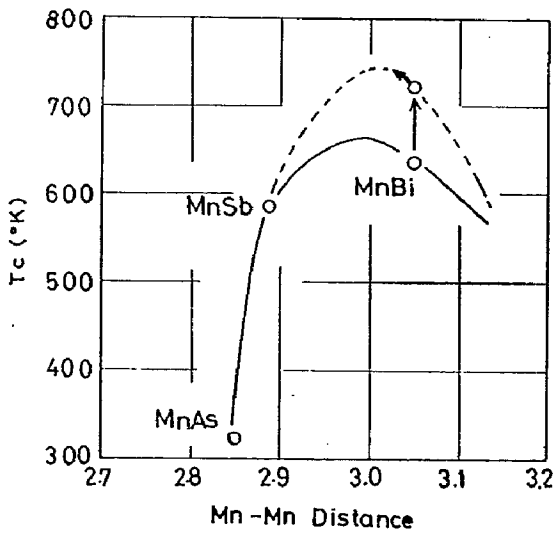


Fig. 6-9 Relation between Curie-temperature and nearest neighbor distance of Mn-Mn.

静水圧に相当する。また Fig. 6-8 は、本実験でえられた格子定数 c の変化と飽和漸近則により求めた σ_s および σ_{10k} の関係を示す。この σ_s を用いて 92% 加工試料について $1/\sigma_s (\partial\sigma_s/\partial p)$ の値を求めると、約 $-10 \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$ の値がえられる。このことより、MnSb と同様に圧力の増加に対して飽和磁化は減少する傾向を示すことがわかる。

つぎに、キュリー点の圧力依存性に関して、

$$T_c = T_{c0} (1 - P/P_0)^2 (1 + \alpha \cdot P/P_0) \dots\dots (6.2)$$

で示されることが知られている。ここで T_{c0} は圧力が無い時のキュリー点、 P_0 は強磁性から常磁性に変わる臨界圧力、 α は定数である。MnSb に関し Nagasaki³⁴⁾ 等は、 $P_0 = 150 \text{ kbar}$ 、 $\alpha = 1.52$ の時にこの計算結果と実測値がよく一致することを報告している。この P_0 および α が Mn-Bi 系合金においても大体に於て適用できると仮定すると、92% のスエージング加工を施した試料では、 $T_c = 1.085 T_{c0}$ になる。この結果は、Fig. 6-6 に示すように測定時の加熱により回復現象がなければ、キュリー点が 8.5% 上昇することを示す。

Fig. 6-9 は、同じ結晶系をもつ MnBi, MnSb, MnAs の最隣接 Mn-Mn 距離とキュリー点 T_c との関係について Guillaud により報告された図である。図中の MnBi の T_c は、一次相転移点であり真の T_c は分解温度附近とされているので破線のように訂正できる。そして、MnBi の場合は最隣接 Mn-Mn 距離が $c/2$ であり、本実験の加工範囲内における格子定数 c の変化は、 $6.112 \sim 6.092 \text{ \AA}$ の範囲で加工度の増加と共に低下するので、 T_c は図のように上昇するものと思われる。しかし、一次相転移点が存在するため、実験的には証明できない。

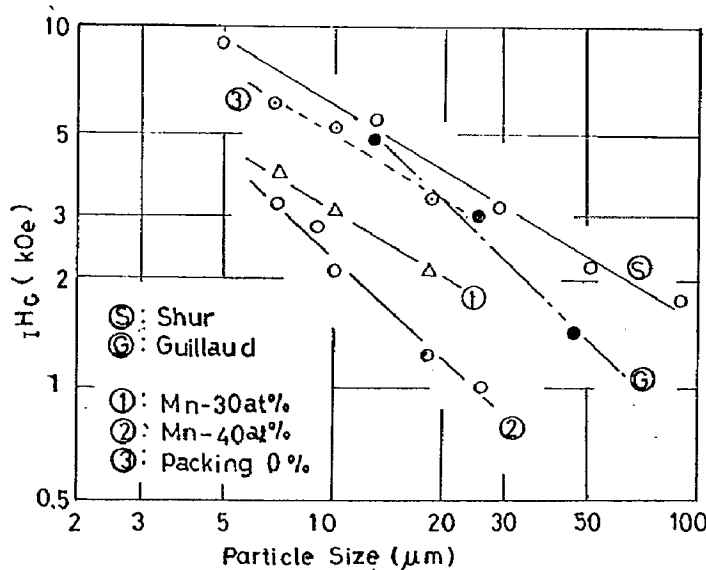


Fig. 6-10 Coercivity H_0 of MnBi as a function of the particle size.

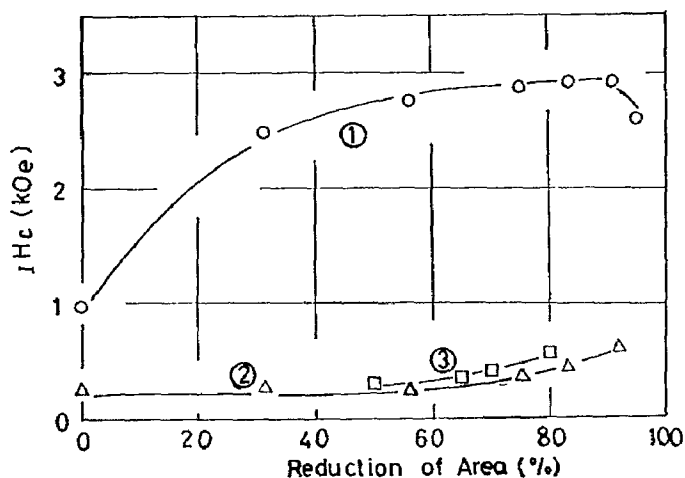


Fig. 6-11 Relation between reduction of area and coercive force of a 40at%Mn-Bi alloy.
 ① as cast sample→swaging work
 ② grain-oriented sample→swaging work
 ③ grain-oriented sample→cold roll

6.3.3 Mn-Bi 系合金の保磁力機構

Fig. 6-10は、第5章に示した工程(Ⅰ)により作製した試料の MnBi 粒子の平均粒径と iH_c の関係である。図中の①は Mn 30 at %, ②は Mn 40 at %試料における iH_c であるが、試料中の Mn がすべて化合物になると仮定すると、各々強磁性相の充填率は51, 73%に相当する。図のように、いずれの場合も化合物粒子の粒径が小さくなるとともに iH_c は増加する傾向を示す。そして同一粒径の粒子でも MnBi 化合物粒子の充填率の増加により iH_c は低下する傾向を示す。またこれらの結果より、それぞれの粒径における iH_c と充填率の関係から外挿して、充填率が零の時、すなわち粒子1個の iH_c を求めると③のようになる。この結果は、図中に④、⑤で示した Guillaud および Shur³⁹⁾により報告された値によく一致することが知られた。

Fig. 6-11 は、鑄造試料およびこれをさらに結晶配向した試料に、圧延、スウェーピング加工を施した場合の加工率と iH_c の関係を示す。図のように、鑄造状態の合金に加工を施した場合(①)は、加工率の増加とともに iH_c は顕著な増加を示す。これに対して、結晶配向した試料に加工を施した場合(②、③)は、加工率の増加にともなう iH_c の増加はきわめて小さい。後者の場合、結晶配向時の MnBi 結晶はかなり粗大化しているが、加工率の増加と共に化合物の微細化が進むことが確認される。したがって、加工による粗大結晶の微細化は、そのままでは保磁力の増加に寄与しないように思われる。そこで、この加工状態における試料の磁区図型をビッター法により観察した。

Photo. 6-1 は、300°C×50 hr の熱処理をして十分に

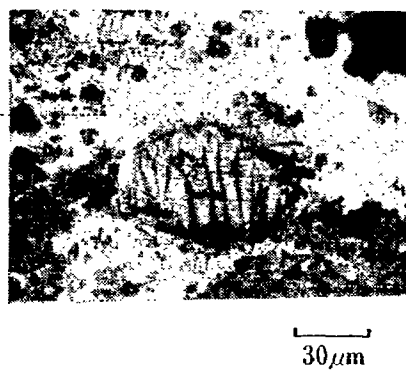


Photo. 6-1 Domain pattern of 40at%Mn-Bi alloy. The sample was swaged after heat-treated at 300°C for 50hr.

MnBi 結晶の粗大化をしておいた試料に、90%のスウェーピング加工を施した場合である。加工状態の試料では、ビッター法による磁区観察がきわめて困難になるが、写真中央にみられる結晶では、試料の各所において新しい磁区が発生していることが認められる。このような現象は、比較的低い加工率の試料でも観察される。このスパイク状磁区の発生および前述の加工時における歪は、加工状態の微細化された粒子の低保磁力の原因になると思われる。

Fig. 6-12 は、前記の冷間加工を施した試料に磁界中熱処理を施したときの iH_c と加工率の関係である。この場合、いずれの工程を経た試料においても同一の加工率に対し、ほぼ同様な値を示すことがわかった。前図と比較した場合、加工状態において高い iH_c を示した試料①は、低加工側において低下するが、これは磁界中熱処理による結晶粒の成長のためと考えられる。また、粗大

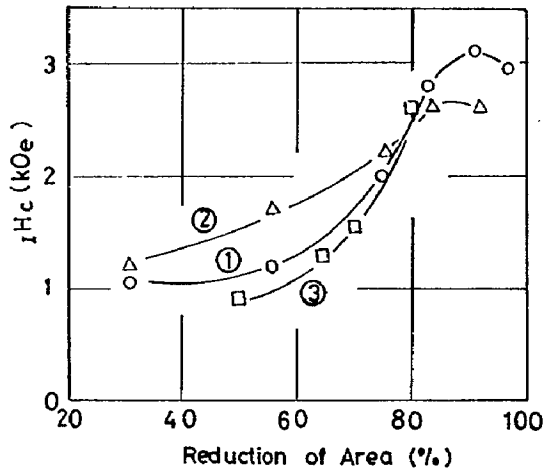


Fig. 6-12 Effect of magnetic annealing on coercive force of 40at%Mn-Bi alloy.

- ① cast→swaging work→magnetic-annealed
- ② grain-oriented→swaging work→magnetic-annealed
- ③ grain-oriented→cold roll→magnetic-annealed

結晶を微細化した②、③の試料では、磁界中熱処理により結晶粒の成長がともなうにもかかわらず iH_c は増加し、とくに高加工率における増加は著しい。先に述べた加工状態において観察されたスパイク状磁区もこのときは消滅する。

以上の結果、加工状態における②、③の試料が低保磁力を示す原因は、保磁力に関するニュークリエーションモデル³⁶⁾の適用により説明される。すなわち、加工により微細化された MnBi 粒子は、加工時の応力により歪を受け、結晶欠陥の発生や表面状態が悪いため、ニュークリエーションサイトが発生する。したがって、磁化反転は容易になり、低い保磁力を示すようになると考えられる。この加工による歪およびそれに原因する欠陥が熱処理により除去されると、Fig. 6-12 のように保磁力が増加すると考えられる。

6.4 結言

Mn-Bi 系合金の相変換並びに保磁力機構について検討し下記のような結果をえた。

(1) Mn-Bi 系合金の相変換機構は、試料の組成、第三元素の添加などに影響されることが知られた。すなわち、Mn 過剰の組成では、一旦 350°C 以上に加熱すると徐冷でも試料の一部は h.t.p. として室温で残留し、また Ag を添加すると一次相転移温度が低下し、Sm の場合には上昇する。これらの結果より、最良の磁石特性をえるための熱処理温度、組成、添加元素などの条件を決定でき、また薄膜材料に対して興味あるデータを提供している。

(2) 冷間加工を施した Mn-Bi 系合金の加工率と c/a

および σ の変化との関係に磁気力学的な関係式を適用し、 $1/\sigma, (\partial\sigma/\partial p) = -10 \times 10^{-8} \text{ bar}^{-1}$ の値をえた。これは、冷間加工による σ の低下の原因として作用することを示し、第 4、5 章の実験結果に根拠を与えることができた。また、キュリー点に及ぼす圧力効果についても考察した。

(3) 冷間加工と磁界中熱処理の組合せにより作製した Mn-Bi 系磁石の保磁力を検討した結果、粒径と iH_c の関係では、充填率 0 の時に Guillaud により報告された値に一致し、また、充填率による iH_c への影響が明らかになった。さらに、第 4、5 章でみられた結晶配向試料の加工時における低保磁力が、MnBi 粒子の内部応力に起因することを指摘し、各工程における保磁力の変化機構について説明することができた。

第 7 章 総括

本研究において、Mn-Bi 系化合物磁性材料の磁気特性並びにそれらの諸性質について種々検討を加え、その章ごとにまとめて報告してきた^{37)~44)}。本章では、これらの検討結果を総括して述べると以下のようである。

(1) 焼結法により作製した Mn-Bi 系磁石を検討して、焼結が本系合金の磁気特性および耐酸化性の改善にきわめて有効であることを見出した。また、これらの焼結磁石は、表面に銅メッキを施した場合、完全な耐酸化性を示すことを明らかにした。

(2) Mn-Bi 系合金に及ぼす磁界中熱処理の影響について検討した結果、MnBi 化合物は熱処理の際に加える磁界に対して、平行に結晶の c 軸が優先して成長することが判った。また、同じ方向に磁化容易方向が揃うため、著しい磁気異方性が誘導されることを見出した。これらの試料を用いて、Mn-Bi 系化合物の結晶磁気異方性定数および飽和磁化を求めた結果、理論値にきわめて近い値がえられ、この方法が本系合金の永久磁石への作製に適用できることを指摘した。

(3) 鑄造合金のまま MnBi 化合物の微細化を行ない、単磁区粒子に方向性をもたせ理想的な磁性値を与えることを目的に加工の問題を検討した。この場合、脆い材料である Mn-Bi 系合金は、保護のため銅パイプにつめて、これに圧延加工および磁界中熱処理を施して供試料とした。その結果、加工率の増加にともない、MnBi 化合物の微細化が促進され、これに対応して保磁力の増加が認められた。そして、加工により微細化された MnBi 化合物は、磁界中熱処理により磁化容易方向が揃うように再結晶および成長が行なわれるため、ヒステリシス曲線の角型性が著しく向上し、優れた磁石特性を示すことが判明した。

(4) スエーピング加工及び磁界中熱処理の組合せにより作製した Mn-Bi 磁石に関し検討した結果、本方法による最高の磁石特性は、40 at%Mn-Bi 合金に 92% の加工および磁界中熱処理を施した試料でえられ、この場合の最大磁気エネルギー積は 6.1 MG·Oe である。これは MnBi 化合物の充填率を考慮して計算される理論値の 77% に相当する優れた値である。さらに、Mn-Bi 系合金に Sm を添加した試料では、加工性および磁石特性が改善されることが知られた。また、加工以前に結晶配向しておいた試料では、加工により μH_0 および I_s が異常な挙動を示すことがわかり、これについて検討を加えた。

(5) Mn-Bi 系合金は、組成中の Mn 量が 50 at % 以上の試料では、一旦 360°C 以上に加熱した場合、徐冷でも室温に高温相が残留することが知られた。この結果は、第 2 章にみられた 360°C 以上で熱処理をした磁石の磁気特性の低下に対応しており、さらに本系合金の薄膜を記憶素子材料として用いるときには、書き込みの際の不安定さの原因になると考えられる。

また、Mn-Bi 系合金に Ag を添加した場合は、一次相転移温度および磁化の回復温度が、それぞれ 20°C、40°C 低下することがわかった。これは、薄膜材料に興味あるデータを提供している。さらに、Sm を添加した試料では、一次相転移温度が高温度側に移動し、温度特性が改善されることを見出した。

(6) 加工状態の試料の磁化に及ぼす圧力の影響を磁気力学的な関係式より求めた結果、 $\partial\sigma_s/\partial p = -10 \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$ の値がえられ、飽和磁束密度は圧力の増加に対して減少することが判明した。また、加工状態における試料の低保磁力の原因について検討し、加工による応力が 180 度磁区内に新しい磁区を発生されることが認められ、これがニュークリエーション・サイトになって低保磁力の原因になることを明らかにした。

(7) Mn-Bi 磁石の保磁力は、MnBi 粒子の減少にともない増大することを検証し、さらに、本系磁石は保磁力の大部分を結晶磁気異方性に依存するが、粒子の形状による効果および充填率にも、きわめて大きく依存することを実験的に明らかにした。

以上のように、Mn-Bi 系化合物磁石に関し、その磁氣的、物理的諸特性について実験検討を行ない、等方性および異方性磁石に及ぼす焼結の影響や、耐食性に関して新しい知見を見出した。さらに、磁界中熱処理および加工が、この材料の磁性に及ぼす優れた効果を発見し、これらの諸効果および原因について理論的な考察を行ない、本質的な面から明確に説明することができた。

これらの結果、Mn-Bi 系合金は永久磁石として優れた磁気特性を有し、さらに可撓性および寸法精度に優れた

ものが得られ、小型モータ、音響機器等に应用されるものと考えられる。

謝 辞

稿を終るにあたり、本研究遂行の上に終始御懇篤なる御指導をいただいた明大工学部教授永倉充博士、川口寅之輔博士、高木亀一博士、助教授山元洋博士に深甚の謝意を表し厚く御礼申し上げます。また X 線回折装置および磁気天秤の使用に際し、種々便宜を与えて下さった本学教授貴家恕夫博士、教授清水吉雄博士、三菱製鋼研究所神野公行博士に厚く御礼申し上げます。さらに、本研究に種々御協力をいただいた明治大学工学部電気材料研究室の人々に対し深く感謝する。

参 考 文 献

- 1) F. Heusler: Z. Angew. Chem., **17**(1904), 260.
- 2) C. Guillaud: Thesis Strasbourg, (1943).
- 3) E. Adams, W.M. Hubbard and A.M. Syceles: J. Appl. Phys., **23**(1952), 1207.
- 4) E. Adams: Rev. of Modern Phys., **25** (1953), 306.
- 5) T.O. Pain, L.I. Mendelsohn and F.E. Luborsky: Electrical Engineering, **76** (1957), 851.
- 6) 牧野, 鈴木: 日本金属学会誌, **24** (1960), 24.
- 7) 金子, 西沢, 田中: 日本金属学会誌, **26**(1962), 71.
- 8) F.E. Luborsky: Electro-Technology, **70** (1962).
- 9) R.R. Heikes: Phys. Rev., **99** (1955), 446.
- 10) B.W. Roberts: Phys. Rev., **104** (1956), 607.
- 11) A.U. Seybolt, H. Hansen, B.W. Robert and P. Yurcisin: J. of Metals, (1956), 606.
- 12) D. Chen and R.L. Aagard: J. Appl. Phys., **41** (1970), 2530.
- 13) J.A. Rajchman: J. Appl. Phys., **41**(1970), 376.
- 14) K. Egashira and S. Yoshii: J. Appl. Phys., **44** (1973), 3742.
- 15) 本多, 楠田, 野村: 電子通信学会論文誌, **57-C** (1974), 127.
- 16) Tu. Chen: J. Appl. Phys., **45** (1974), 2358.
- 17) W. Streifer and B.A. Huberman: Appl. Phys. Letters, **24** (1974), 147.
- 18) 川口, 永倉, 山口: 日本金属学会誌, **22** (1958), 512.
- 19) 永倉, 山口: 日本金属学会誌, **23** (1959), 373.
- 20) A.L. Stuijts, G.W. Rathenau and G.H. Weber: Philips Teck. Rev., **16** (1954), 141.

Mn-Bi 系金属間化合物磁石に関する研究

- 21) A. Berkowitz and Kneller: *Magnetizm and Metallurgy*, Academic Press, New York (1969), 744.
- 22) W. M. Yim and E.J. Stofko: *J. Appl. Phys.*, **38** (1967), 5211.
- 23) J.M. Noothven, Van. Goor and H. Jijlstra: *J. Appl. Phys.*, **39** (1968), 5471.
- 24) O.L. Boothby, D.H. Wenny and E.E. Thomas: *J. Appl. Phys.*, **29** (1958), 353.
- 25) S. Chikazumi: *J. Appl. Phys.*, **29**(1958), 346.
- 26) K. Kamino, T. Kawaguchi, M. Nagakura: *IEEE Trans.*, **Mag-2** (1966), 506.
- 27) H.J. Williams, R.C. Sherwood and O.L. Boothby: *J. Appl. Phys.*, **28**(1957), 445.
- 28) Y. Iwama, U. Mizutani, F.B. Humphrey: *IEEE Trans.*, **Mag-8** (1972), 487.
- 29) W.K. Unger and R. R ath: *IEEE Trans.*, **Mag-7** (1971), 885.
- 30) 本多, 楠田, 細川: 電子通信学会論文誌, **56-C** (1973), 545.
- 31) 田中, 伊藤, 西村: 電子通信学会論文誌, **54-C** (1971), 1049.
- 32) E. Feldtkeller: *IEEE Trans.*, **Mag-8** (1972), 481.
- 33) J.S. Kouvel and R.H. Wilson: *J. Appl. Phys.*, **32** (1961), 435.
- 34) H. Nagasaki, I. Wakabayashi and S. Minomura: *J. Phys., Chem. Solids*, **30** (1969), 329.
- 35) I.a.a. Shur: *Trady Inct. Fiz. Mettal. Akad: Nauk S.S.S.R.* **20** (1958), 111.
- 36) J.J. Becker: *J. Appl. Phys.*, **38** (1967), 1015.
- 37) 永倉, 荒井: 日本金属学会誌, **33** (1969), 844.
- 38) 荒井: 明大工研報告, **24** (1969), 105.
- 39) 荒井, 上原, 永倉: 明大工研報告**26, 27** (1972), 81.
- 40) 永倉, 荒井, 上原: 明大工研報告, **28** (1973), 137.
- 41) 荒井, 永倉: 日本金属学会誌, **38** (1974), 907.
- 42) 荒井, 永倉: 明大工研報告, **30** (1974), 133.
- 43) 荒井, 永倉: 明大科研紀要, **14** (1975), 7-1.
- 44) 荒井, 永倉: 日本金属学会誌, **40** (1976), 1.