

氏名(本籍)	鈴木喜久男(宮城県)
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第303号
学位授与年月日	昭和46年3月25日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科専門課程	東北大学大学院工学研究科 (博士課程)金属材料工学専攻
学位論文題目	Pt-Co系磁石に関する研究

(主査)

論文審査委員 教授 金子 秀夫 教授 井垣 謙三
教授 斎藤 英夫

論 文 内 容 旨

1 緒 言

最近の科学技術の進歩はめざましく、特にその中で電子機器の子型化が重要な地位を占め、これに伴って、構成部品の1つである磁石材料の小型化が要求されている。

磁石材料の小型化を可能にする条件は、単に小型に成形可能ということのほか、高保磁力と高エネルギー積を必要とする。このような観点において、現用磁石Fe-Al-Ni-Co系磁石および等方性Ba-フェライト磁石はともに塑性加工が不可能で小型成形が困難なばかりでなく、Fe-Al-Ni-Co系磁石は保磁力が低く、等方性Ba-フェライト磁石はエネルギー積が小さいために小型化には適していない。これらに対して、Pt-Co磁石は不規則状態であらゆる塑性加工が可能でしかも前2者の現用磁石に比較して、保磁力およびエネルギー積はともに大きく、

小型化に最高の磁石材料として注目されている。しかしながら、Pt-Co 磁石はPtが高価であるという欠点を有するため、さらに積極的に利用するには磁力特性の向上を図ることが必要である。

磁石特性の向上は保磁力および磁束密度の増加ならびに減磁曲線の角型性の向上によるエネルギー積の増加に帰着し、Pt-Co 合金においては、これらの磁石特性の向上は熱処理、添加元素および異方性の附加によって図られると考えられる。そこで、本研究においては磁石特性の向上を目的として上記の方法について検討する訳であるが、異方性附加については、考察の結果、Pt-Co 合金においては他の磁石材料に比較して製作が極めて困難なばかりでなく、磁石特性の向上にそれほど有効ではないので除外した。

Pt-Co 合金は原子比1:1付近に規則-不規則変態を有し、この規則変態過程で高保磁力および高エネルギー積が得られるため、磁石特性は熱処理に著るしく左右される。したがって、熱処理について詳細に検討すれば、磁石特性の向上が図られるので、本研究においてはまず保磁力機構および変態機構を考慮して、高保磁力と角型性の良好な減磁曲線を得てエネルギー積の向上を図る目的で熱処理について検討した。

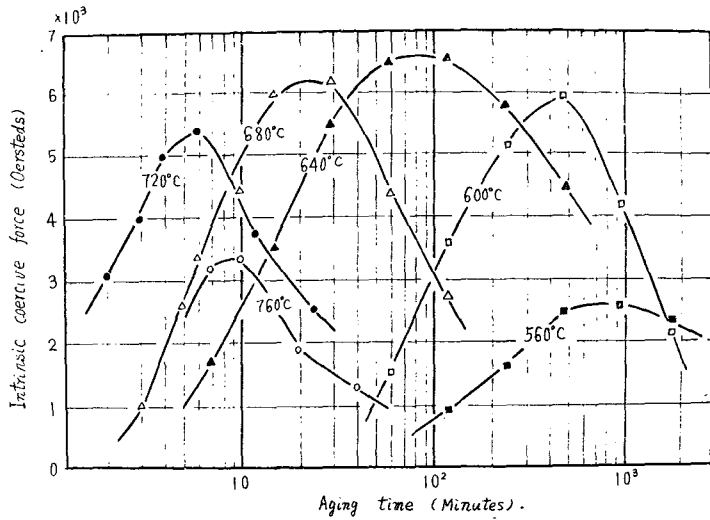
つきに、磁束密度の上昇を図るためにPt-Co 2元素合金に対し、さらにFeを添加したPt-Co-Fe 3元素合金について検討した。その結果、Fe添加に伴う変態速度の上昇が磁石特性を悪化させていることがわかった。そこで、この点を改善するため、さらにNiを添加したPt-Co-Fe-Ni 4元素合金の研究を行なった。その結果、 $(B \cdot H)_{max} = 1.46 \text{ MG} \cdot \text{Oe}$ という従来にない磁石合金を開発することができた。

2 Pt-Co 2元素合金の熱処理と磁気特性

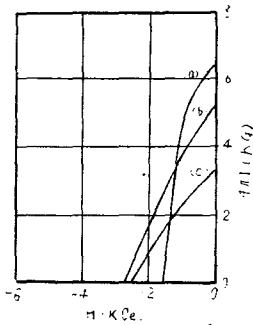
(1) 1段時効における磁気特性

Pt-Co 2元素合金の磁石特性を向上させる熱処理法を検討するために、熱処理による保磁力および減磁曲線の角型形の相異を、保磁力機構および変態機構から考察した。

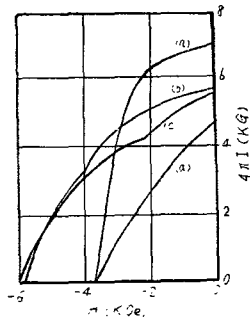
49.0 at% Pt-Co 合金を1,000℃で3時間アルゴン雰囲気中で不規則化処理後、560℃~760℃に保った塩浴中に焼入れて規則変態し(1段時効)、時効時間とともに保磁力の変化する状況を調べた。その結果を第2-1図に示す。保磁力はいずれの時効温度においても、時効時間の途中で極大を示す曲線を描き、その極大値は各時効温度で異なり、760℃の高温では低く、時効温度の低下に伴って増加するが、低温の600℃以下になると保磁力の極大値は再び低下している。また減磁曲線の形も第2-2図に示すごとく、時効温度によって異なり、低温時効(560℃~640℃)あるいは高温時効(760℃)したときの減磁曲線はいずれも角型性が悪く、中間温度(680℃~720℃)では良好な角型性の減磁曲線が得られる。



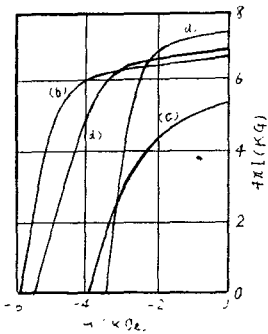
第2-1図 1段時効における保磁力 iH_c の変化



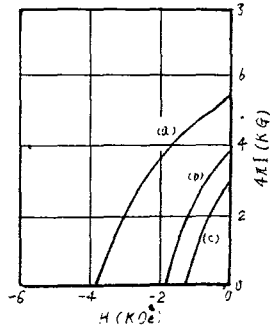
第2-2図a) 560°Cで時効したときの減磁曲線
 (a) 560°C×240分 (b) 560°C×480分
 (c) 560°C×1,800分



第2-2図b) 600°Cあるいは640°Cで時効したときの減磁曲線
 (a) 600°C×120分 (b) 640°C×240分
 (c) 600°C×480分 (d) 600°C×960分



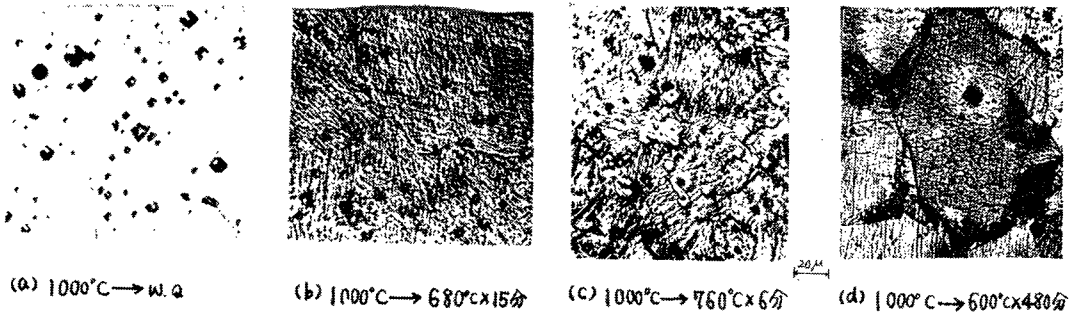
第2-2図c) 680°Cあるいは720°Cで時効したときの減磁曲線
 (a) 680°C×6分 (b) 680°C×15分
 (c) 680°C×60分 (d) 720°C×6分



第2-2図d) 760°Cで時効したときの減磁曲線
 (a) 760°C×7分 (b) 760°C×20分
 (c) 760°C×40分

これらの相異は規則相の結晶異方性定数と組織の均一性によって説明することができる。

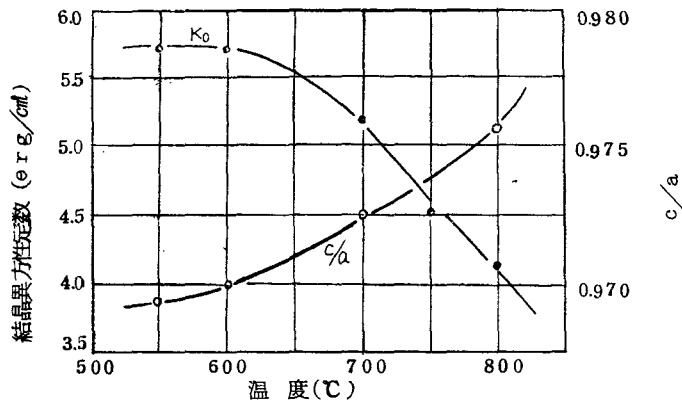
写真2-1に各時効温度における規則変態組織を示す。角型性の悪い減磁曲線を与える低温および高温の時効においては不均一規則変態が観察され、このような組織の不均一性はそれぞれ保磁力



の異なる領域が共存することになり、そのために減磁曲線の角型性を悪化させる。これに対して、中間温度で時効すれば、規則変態は粒内全般に亘って均一に進行し、角型性の良好な減磁曲線が得られる。

Pt-Co系合金の保磁力は(a)規則相粒子の大きさおよび規則変態量、(b)規則相の結晶異方性定数、(c)組織の均一性、に左右される。規則相粒子の大きさについてはその観察は困難なため、(a)は保磁力の考察には加えず、時効温度による保磁力の相異について、(b)および(c)を用いて定性的説明を試みた。

規則相の結晶異方性定数(K_0)は、規則相の c/a (< 1)が規則化温度の低下につれて減少するため、増加すると考えられる。そこで K_0 と c/a を測定し、その結果を第2-3図に示す。予想し



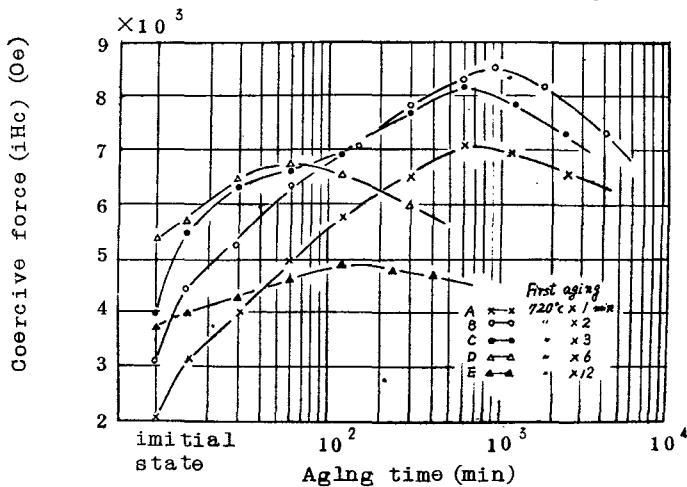
第2-3 規則化温度による規則相の結晶異方性定数 (K_0) および c/a の変化

たごとく、 K_0 は規則化温度の低下に伴って増加しており、したがって K_0 の大小のみに着目すれば、 K_0 の高い規則相が得られる低温ほど高保磁力となるはずである。しかしながら、第2-1図に示したように、各時効温度における保磁力の極大値は K_0 の変化と対応した傾向は示しておらず、低温時効の保磁力の極大値は低い値となっている。これは(6)の因子によって説明され、低温では前述したごとく、粒界からの不均一規則変態が生じ、これが保磁力低下の原因であると考えられる。

(2) 2 段時効における磁気特性

角型性の良好な減磁曲線と高保磁力を得るには、均一な規則変態組織と結晶異方性の高い規則相が必要である。しかしながら、これらは同一規則化温度では得られない。そこで両者の条件を満足するつぎのような2段時効法を考案した。この方法はまず組織の均一化を図るため680℃～720℃で時効し(第1時効)、ついで K_0 の高い温度範囲である600℃で再び時効する(第2時効)2段時効法である。

2段時効法を施したときの保磁力の変化の1例を第2-4図に示す。BおよびCの試料では

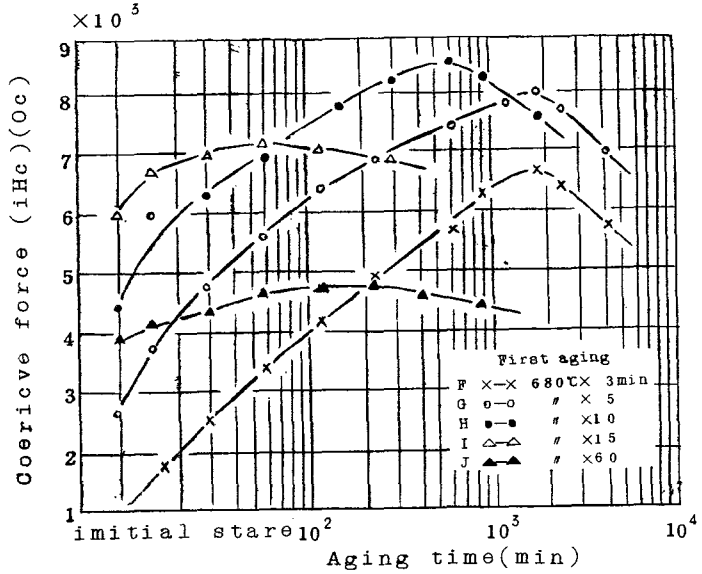


第2-4図 720℃で第1時効後、600℃で第2時効したときの保磁力 (iHc)

8,000～8,500 Oe の高保磁力となり、1段時効のみで得られる保磁力の最高値より約2,000 Oe 高くなる。また第1時効で保磁力が極大値を過ぎて磁的に過時効の状態にあり、その温度で時効を続行すれば、保磁力はさらに低下するEの試料は第2時効によって保磁力は再び増加している。このような現象は低温時効による規則相の結晶異方性の上昇に起因していると考えられる。同様の結果は第1時効を680℃としたときにも得られる。

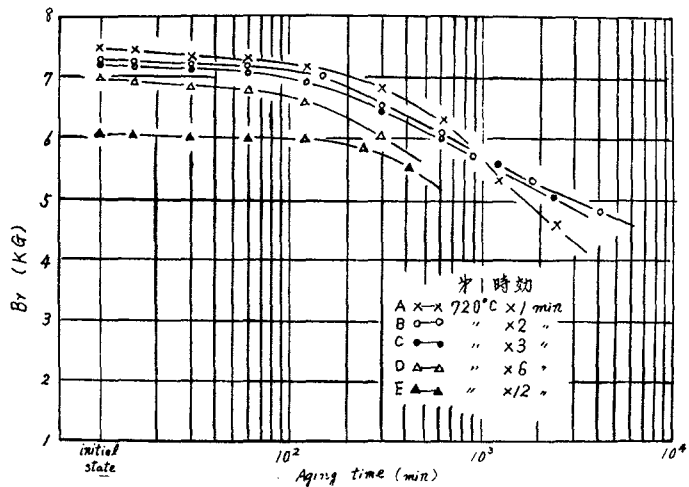
以上のように第1時効を適切に選定して2段時効を行えば、より高い保磁力を得ることができ

るが、このときの減磁曲線の形は第2-5図に示すごとく、角型性は良好である。したがって、こ

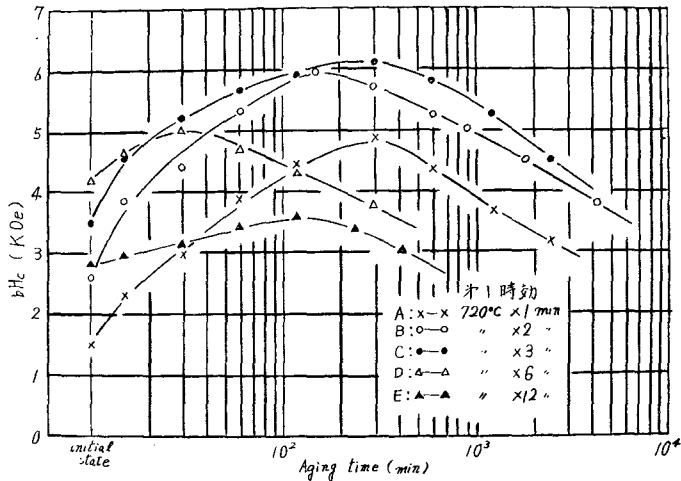


第2-5図 680°Cで第1時効後600°Cで第2時効したときの保磁力 (iHc)

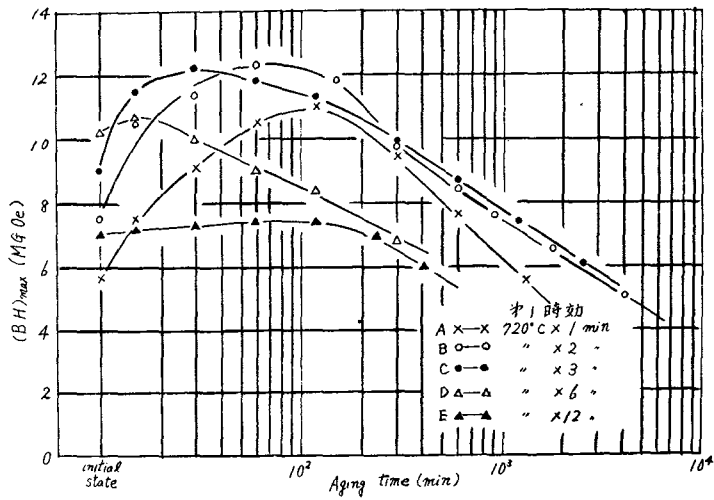
の2段時効を行えば磁石特性の増加が期待される。第2-8図に2段時効したときの磁石特性を示す。BおよびCの試料で保磁力 (bhc)は6,000 Oe以上、最大エネルギー積 ((B-H) $_{max}$)は12 MG \cdot Oe以上の値となる。これは第1時効を720°Cとしたときの値であるが、第1時効を680°Cとしても同様の値が得られる。従来の熱処理法で得られる値は $bHc = 5,000 \text{ Oe}$, $(B \cdot H)_{max} = 10 \text{ MG} \cdot \text{Oe}$ である。



第2-8図 (a) 720°Cで第1時効後、600°Cで第2時効したときの残留磁束密度 (Br)



第2-8図 (b) 720°Cで第1時効後, 600°Cで第2時効したときの保磁力 (bHc)

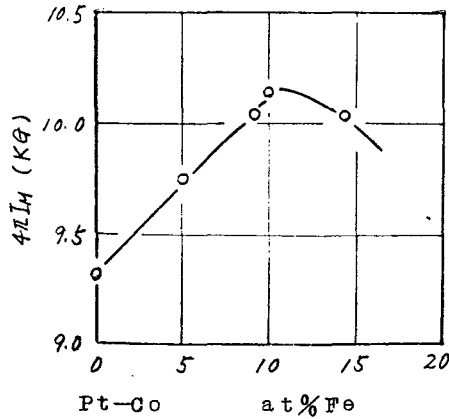


第2-8図 (c) 720°Cで第1時効後, 600°Cで第2時効したときの最大エネルギー積 ((B·H)_{max})

3 Pt-Co-Fe 3元系合金の磁気特性

磁束密度の上昇を図るために, Pt-Co 2元系合金にさらにFeを添加したPt-Co-Fe 3元系合金の磁気特性について検討した。

1.200°Cから水冷した試料の22,000 Oeにおける磁化の強さは第3-1図に示すごとく



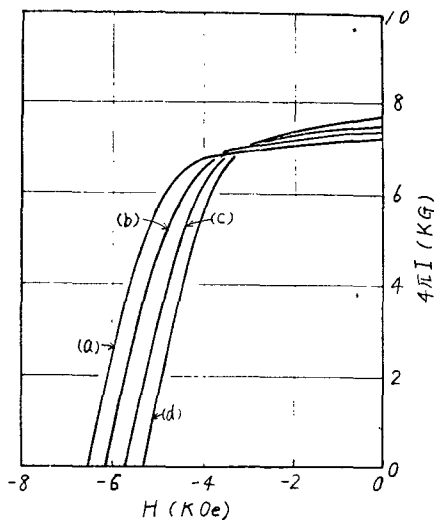
第3-1図 Pt-Co-Fe系合金の磁化の強さ

Fe添加によって増加し、11.0 at% Fe添加合金において10,300 Gの高い値となる。しかしながら、それ以上のFe添加合金ではかえって低下しており、これは多量のFe添加により変態速度が速くなり、水冷によっても不規則相を維持できず、生じた規則相の磁化が困難なため22,000 Oeの磁場でも飽和せず磁束密度の低下が認められたものと考えられる。このように規則変態が速くなると熱処理の制御が困難なため、以下の実験は11.0 at% Fe以下の合金について2段階時効による特性を追跡した。

第3-2表に第2時効中に最大エネルギー積が極大となるときの熱処理条件と磁石特性を示す。Pt-Co-Fe元系合金の最大エネルギー積の最大値は各合金でほぼ同じで、12 MG·OeとなりPt-Co二元系合金に優る特性とはならない。このときの残留磁束密度(B_r)はFe添加に伴って増加しているが、保磁力(bH_c)の低下が見られる。また、減磁曲線の角型性も第3-2図に示すごとくFe添加につれて低下する。Fe添加によってエネルギー積が増加しないのは、保磁力の低下と減磁曲線の角型性の悪化にあり、これは変態速度の上昇による不均一規則変態に起因していると考えられる。

第3-2表 Pt-Co-Fe 3元系合金において第2時効中に $(B \cdot H)_{max}$ が極大値を示すときの磁石特性および熱処理条件

Alley	第1時効 (sec)	第2時効 (sec)	Br (KG)	bHc (KOe)	$(B \cdot H)_{max}$ (MG · Oe)
1 (44.8Co -5.5Fe)	730℃, 60 120 180	550℃, 1.5 1 1	7.6	3.6	1 0.5
			7.5	4.0	1 0.9
			6.7	4.9	1 0.6
	750℃, 30 60 120	0.7, 1 0.5	7.6	2.9	8.7
			7.3	4.9	1 2.1
			7.0	4.8	1 0.9
770℃, 60 120 240	1.5 0.7 0.5	7.0	4.9	1 1.0	
		6.4	4.6	8.4	
		6.3	4.1	8.0	
2 (41.7Co -8.8Fe)	730℃, 60 120 42	2 1.5 1	7.3	4.5	1 1.5
			7.4	4.5	1 1.6
			7.1	4.7	1 1.0
	780℃, 20 60 120	1 1 1	7.5	4.7	1 2.3
			6.7	4.7	9.5
			6.3	4.2	8.1
	810℃, 30 60 120	1 0.7 0.5	6.5	4.9	1 0.0
			6.2	3.8	8.0
			6.0	3.3	7.0
3 (39.6Co -11.0Fe)	730℃, 60 120 240	1.5 0.7 0.5	7.0	4.5	1 1.2
			7.2	4.0	1 0.6
			7.1	4.2	1 0.3
	790℃, 20 60 120	1 0.5 0.5	7.6	4.2	1 2.2
			6.9	3.9	9.4
			6.0	3.6	8.1
	810℃, 20 60 120	1 1 0.5	7.1	4.7	1 1.6
			5.8	3.0	6.3
			5.7	3.0	6.2



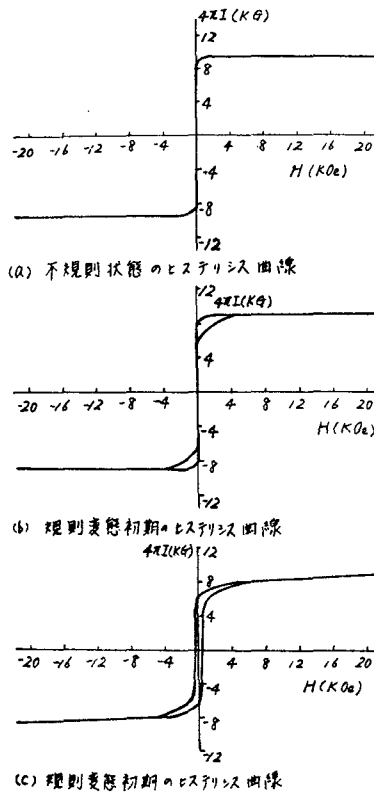
第3-2 Pt-Co-Fe 3元系合金の減磁曲線

- (a) Pt-Co; 720℃で180秒間第1時効後550℃で1時間第2時効
- (b) Pt-4.48at%Co-5.5at%Fe; 750℃で60秒間第1時効, 550℃で1時間第2時効
- (c) Pt-4.17at%Co-8.8at%Fe; 780℃で20秒間第1時効後, 550℃で1時間第2時効
- (d) Pt-3.96at%Co-11.0at%Fe; 790℃で20秒間第1時効後, 550℃で1時間第2時効

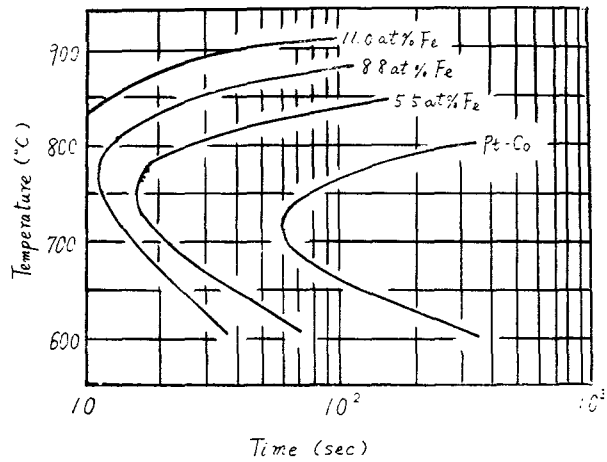
4 Pt-Co-Fe-Ni 4元系合金の磁気特性

Fe 添加によって上昇した変態速度を遅くし磁石特性の改善を試みるために、まず変態速度に対する添加元素の影響について検討した。

変態速度は不規則状態と規則変態した状態の磁気特性の変化(第4-1図)を利用して規則変態

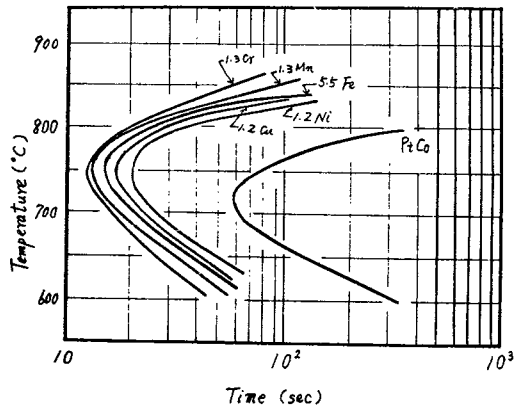


第4-1図 規則変態開始によるヒステリシス曲線の変化



第4-2図 Pt-Co-Fe 3元系合金およびPt-Co 2元系合金の変態開始曲線

開始曲線を求めて評価した。Pt-Co-Fe 3元系合金の変態開始曲線は第2図に示すごとく、Fe 添加に伴って、高温、短時間側に移行しており、変態速度が上昇することをあらわしている。Pt-Co-Fe 3元系合金にCr, Mn, NiおよびCuを添加した合金の変態開始曲線を調べると第4-3図のごとくになり、NiおよびCuが変態開始を遅らせ特にNiはその効果が著しいことがわかる。そこでPt-Co-Fe 3元系合金へのNi添加による磁石特性の変化について検



第4-3図 Alloy 1 (5.5 at% Fe)の変態
開始曲線におよぼすNi, Cu, Mn,
およびCrの影響

討するのであるが、その際に、磁束密度の上昇のために添加したFeの効果をなるべく失なわないように、Ni添加量は0.6および1.2 at %の少量とした。

第4-1表にPt-Co-Fe-Ni 4元系合金を2段時効して得られる最大エネルギー積の最大値とそのときの熱処理条件を示す。alloy 5, alloy 7, およびalloy 8はPt-Co 2

第4-1表 Pt-Co-Fe-Ni 4元系合金において最大エネルギー積が最大値を示す
ときの磁石特性およびその熱処理条件

Alloy (at%)	第1時効 (sec)	第2時効 (sec)	Br (KG)	bHc (KOe)	(B · H) _{max} (MG · Oe)
5 (Pt-43.6Co-5.7Fe-0.6Ni)	750°C, 60	550°C 0.5	7.8	4.8	1 3.5
6 (Pt-42.8Co-5.7Fe-1.2Ni)	" "	" 1	7.2	4.8	1 1.8
7 (Pt-40.5Co-9.1Fe-0.6Ni)	780°C, 20	" "	7.7	5.0	1 3.9
8 (Pt-39.6Co-9.1Fe-1.2Ni)	" "	" "	7.9	5.0	1 4.6
9 (Pt-38.4Co-11.3Fe-0.6Ni)	790°C, 20	" "	7.5	4.3	1 2.0
10 (Pt-37.5Co-11.4Fe-1.2Ni)	" "	" "	7.6	4.1	1 2.0
49.0 Pt-Co	680°C, 10 ^(min)	600°C 0.5	7.2	7.2	1 2.5

元系合金をしのご磁石特性となりNiの添加が有効であることがわかる。特にalloy 8は
(B · H)_{max} = 1 4.6 MG · Oe (Br = 7,900 G, bHc = 5,000 Oe) の高い特性を示す。

5 結 言

Pt-Co 合金の磁石特性を向上させ小型磁石材料としての積極的な利用を図る目的で、保磁力減磁曲線の角型性および磁化の強さに着目して、熱処理および添加元素について検討した。

まずPt-Co 2元系合金の時効温度による保磁力および減磁曲線の角型性の相異を規則相粒子の結晶異方性と組織の均一性から考察してこれらの関連性を明確にし、しかるのち高い保磁力と角型性の良好な減磁曲線を得ることができる。2段時効法を確立した。この方法によれば、保磁力 (bHc)は8,500 Oeと向上し、エネルギー積も従来の10 MG・Oeから12.5 MG・Oeと上昇する。

つぎに磁化の強さを増加させる目的でFeを添加したPt-Co-Fe 3元系合金について検討し、Feの添加は磁束密度の増加には有効であるが、変態束度の上昇により保磁力の低下を減磁曲線の角型性の低下が認められた。よって、つぎに変態束度を遅くするNiを添加したPt-Co-Fe-Ni 4元系合金による磁石特性の改善を試み、14.6 MG・Oeの高エネルギー積を有する高性能磁石開発することができた。

審査結果の要旨

本論文は高保磁力高エネルギー積を有する磁石材料開発のため、Pt-Co 系合金の磁石特性を究明したものである。従来Pt-Co 合金は $(BH)_{max} 9 M \cdot G \cdot O_e$ を示す程度の磁石材料であって、マイクロマグネットとして不十分である。そこで著者はまずPt-Co 2元合金について、規則不規則変態より新しく2段階処理法を創意工夫して保磁力を高め、ついで添加元素の影響を追求して3元系ないし4元系合金へと展開することにより、飽和磁化を高めることができた。これらを総合して $(BH)_{max}$ 約 $15 M \cdot G \cdot O_e$ の合金を得ることに成功した。本論文はこれらの実験結果をまとめたもので、全篇5章よりなる。

第1章は緒論で、本研究の意義、目的などをのべている。

第2章はPt-Co 2元合金の熱処理と磁石特性の関連を明らかにしたものである。すなわち本合金の熱処理と規則不規則変態およびそれに伴う磁石特性の変化を詳細に追求し、まず高温で処理して均一な組織分布を定め、ついで低温で加熱して規則度を高めることにより、保磁力の向上をはかるいわゆる2段階処理法を創意工夫した。その結果エネルギー積を大にする熱処理法が確立された。

第3章においては、Pt-Co 2元合金に対する添加元素と磁石特性の関係を究明している。その結果、Feを添加したPt-Co-Feの3元合金は飽和磁化が大で、ひいてはエネルギー積が大なることを結論している。

第4章はPt-Co 系合金の変態速度に及ぼす添加元素の影響を調べた結果である。すなわちPt-Co-Fe合金は前章でのべたように、エネルギー積の高い合金であるが、変態速度が速いため熱処理が困難である。そこでこの合金にTi, V, Cr, Mn, NiおよびCuなどを添加して、変態速度を制御することを試みた。その結果、Niは磁石特性を劣化させることなく変態速度を遅くする有効な元素であることがわかった。これらを総合して、Pt-Co-Fe-Ni合金は熱処理容易にしてしかも、最大エネルギー積約 $15 M \cdot G \cdot O_e$ を示す優秀な磁石合金であることが結論された。

第5章は総括である。

以上要するに本論文は、著者の新しい創意により、従来見られないような高いエネルギー積を有するPt-Co-Fe-Ni磁石合金を開発したもので、金属工学の発展に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。