

氏名(本籍)	なか 村 久 三 (長野県)
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 4 5 0 号
学位授与年月日	昭和 4 9 年 3 月 2 6 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	Fe-Cr-Co 磁石合金の研究
論文審査委員	(主査) 教授 金子 秀夫 教授 斎藤 英夫 教授 西沢 泰二

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 論

現在、永久磁石合金の中で最も多量に使用されている Alnico 合金は、すぐれた磁気特性を示すが、熱間、冷間の塑性加工が困難であり、これが大きな欠点となっている。多方加工性に富んだ磁石合金として Cuni fe 磁石や Vicalloy 磁石が開発されたが、永久磁石としては十分な磁気特性が得られていない。したがって Alnico 磁石程度の磁気特性をもち、かつ塑性加工可能な新しい磁石合金を開発することは、現在の磁石材料に関する研究の中でもきわめて重要な興味ある課題である。

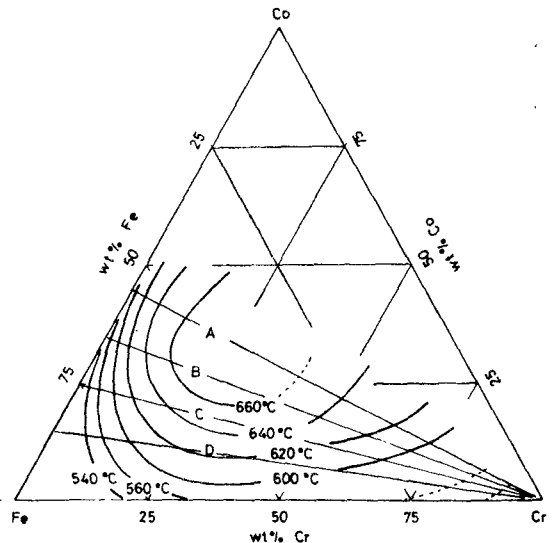
一方よく知られているように Fe 基合金で磁石合金を得ようとする場合、有力な手段の一つとし

て数百Å程度の大きさで形状異方性の高い針状の微粒子を非強磁性の母相に分散させる方法が考えられる。このような微粒子を得る方法は種々考えられるが、その中でも合金のスピノーダル分解を利用する方法がきわめて有力であると考えられる。スピノーダル分解で析出した粒子は、一般に変調組織とよばれる細長い形状をしており、しかも磁場中で時効することにより粒子が配向する可能性があるからである。

本研究は以上の立場から、Fe 基合金において 2 相分離を示し塑性加工可能な合金系として Fe-Cr 系合金に着目した。しかしながら Fe-Cr 2 元系合金のままでは予想されるような高い保磁力は得られない。この原因として 2 相分離温度が 550℃程度と低く、粒子が磁氣的に必要な大きさに成長するためにきわめて長時間を必要とすること、および 2 相の組成差が充分つかないことが考えられる。したがって高保磁力を発生させるためには第 3 元素を添加することにより 2 相分離を拡張させる必要がある。Fe-Cr 2 元素の 2 相分離に対する第 3 元素の影響についてはいくつかの研究があり、これらの中で Co 添加によって拡張していると考えられる実験結果が報告されている。本研究では以上の立場から、Fe-Cr-Co 3 元系合金を採用してその 2 相分離過程と磁石特性について明らかにし、さらに永久磁石への応用についても検討を行った。

第 2 章 2 相分離組織

Fe-Cr 2 元系合金に存在する 2 相分離が Co 添加によって拡張するか否かは、この合金を磁石合金として開発する場合きわめて重要な問題である。本章ではまず磁石合金を得るための基礎資料として Fe-Cr-Co 系合金における α 相の 2 相分離面と共存する分離相の組成の決定を行った。本系合金においては 2 相分離相が準安定であるため、測定中に平衡相が析出する可能性がある。よって本研究では状態図の作成方法として、合金組成により分離相の再固溶にともなう硬度の復元現象を利用する方法と、キューリー温度の測定から分離相の組成を求める方法を採用した。求められた 2 相分離面および共役線を第 1 図に示す。この結果、従来の研究により明らかになっていた Fe-Cr 2 元系の 2 相分離は Co 添加により 3 元系内に拡張され、2 相分離温度も 680℃程度まで上昇すること、および 3 元系合金においては Fe-rich 相と Cr-rich 相の 2 相に分離することが明らかになった。



第 1 図 2 相分離状態図

第3章 2相分離組織

前章において2相分離面と共役線が明らかにされたが、磁石合金として開発するためには、さらに熱処理過程における2相分離組織、特に強磁性相であるFe・Co rich相の大きさや形状などを明らかにする必要がある。これは磁石特性がこれらの因子によって大きく影響をうけるからである。したがって本章では種々の温度で1段時効をほどこした際の組織変化と、1段時効後さらに低温で時効を行ういわゆる多段時効をほどこした際の組織変化を電子顕微鏡により観察を行った。

1段時効においては、Fe・Co rich相は粒径 $10 \sim 10^3 \text{ \AA}$ 程度の粒子で時効時間とともに徐々に粗大化する。形状は時効温度により異なり、ある温度を境にして高温側で球状組織が析出し、低温側では写真1に示すような変調組織が析出する。また変調組織の中でも高温側においては個々のFe・Co粒子が独立しているが低温側になるにしたがい粒子が連結しあい、迷路模様になってく。またこれらの形状は長時間時効後も変化しない。この組織的特徴は合金組成が変化しても存在するが、その境界温度は組成にしたがい変化する。

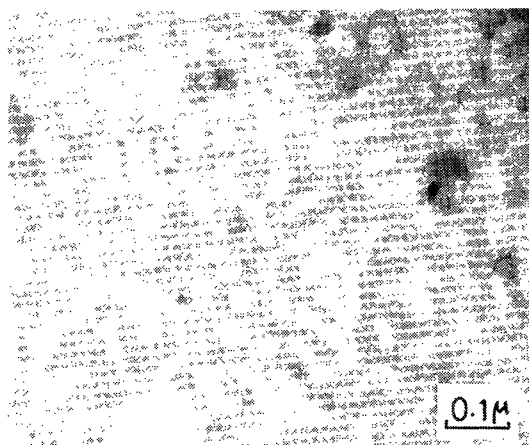


写真1 変調組織

多段時効過程においては、第1段目の時効による2相分離組織が基本的に保たれたまま組成変化が起きる。しかし、多段時効における温度差が大きい場合には、最初の時効で析出したFe・Co rich相の間に非常に微細なFe・Co rich相の2次析出が発生する。

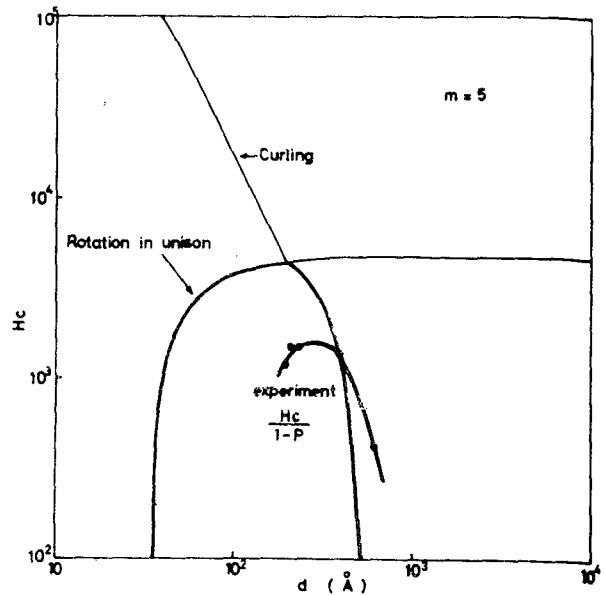
第4章 2相分離過程における磁石特性

非磁性の母相中に強磁性の微粒子が析出している場合には高保磁力発生の可能性があると知られているが、前章までの結果からFe-Gr-Co系合金の2相分離はこの条件を満たしていると考えられる。したがって本章では、2相分離過程における磁石特性を、基本的な特性である保磁力と飽和磁化の強さについて測定し、本系合金としての可能性について検討した。また得られた磁石特性を形状異方性微粒子機構により解析を試みた。

まず熱処理過程における保磁力が測定され、その結果個々のFe・Co粒子が独立している変調組織が得られる時効温度で1段時効を行い、その後Co rich相が室温において非磁性になるような多段熱処理をほどこした時高い保磁力が発生することが明らかになった。また保磁力は合

合気組成により変化し、Fe・Co粒子の充填率が減少するにしたがい増加し本研究の範囲内では最高1280 Oeの値が得られた。また多段時効過程において次析出が発生した場合保磁力の低下が認められた。

つぎにこの保磁力の発生原因を、一斉回転モデルとカーリングモデルを考え合わせた形状異方性微粒子機構により、解析を行った。本系合金においては結晶異方性は非常に小さいと考えられ、弾性磁気異方性は内部応力に1軸的異方性が存在しないので無視された。実験と比較するため、熱的ゆらぎの補正、粒子の配向



第2図 粒径と保磁力の関係

が random であることの補正および粒子の充填率による補正を行い、Fe・Co粒子の粒径、軸比および充填率と保磁力の関係を実測値と比較した。第2図に粒径と保磁力の関係を示す。この結果から粒径が400~500 Åの範囲内で高保磁力が得られるという点では一致しており、特に粒径が300 Å以上ではカーリングの結算結果とほぼ一致している。また2次析出が起った場合保磁力が低下するが、その際の粒子の直径は20~50 Å程度であり、図よりこの粒子の保磁力はきわめて小さく、これが低下の原因と説明できる。また保磁力は軸比(m)とともに増加するが、 $m=4$ 程度ではほぼ飽和する。球状組織では $m \approx 1.5$ 、変調組織では $m \approx 5$ 程度と見積られるので、変調組織において高保磁力が得られるという実験結果と一致しており、この結果から本系合金の高保磁力が形状異方性によるものであることが確認された。さらに粒子の充填率(P)と保磁力の関係については、 $(1-P)$ に比例するという従来の理論と良い一致を示した。以上保磁力について検討した結果、熱処理条件を適切に選定することにより高保磁力が発生すること、およびこの高保磁力の発生原因は形状異方性微粒子機構によることが明らかになった。

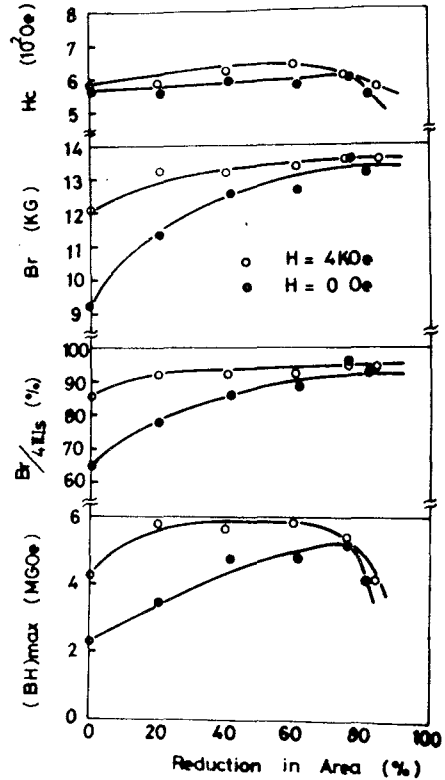
次にそれぞれの合金組成において最高保磁力が得られた時の飽和磁化の強さが測定された。この値は、Fe・Co粒子の磁化の強さとその充填率の積より求められた値と一致している。この関係を利用して3元素の飽和磁化の分布が計算されたこの結果から、たとえば保磁力が600 Oeを示す合金組成において飽和磁化の強さ($4\pi I_s$)が14500 Gという高い値が得られた。以上の結果本系合金は新しい磁石合金として充分期待がもてることがわかった。

第5章 永久磁石への応用

本章では本系合金の一つの応用として永久磁石への開発を試みた。前章において保磁力の発生原因が形状異方性によることが知られているので、強磁性 Fe・Co 粒子の長軸方向を試料の磁化方向に配向させることにより減磁曲線の角型性を改善することができる。この方法として第1段時効を磁場中で時効する方法と、第1段時効後1方向に加工して析出粒子を配向させる方法を用いた結果、両者とも残留磁束密度および角型性が向上し、その結果最大エネルギー積が増加した。第3図において白丸が示すようにこの効果は両者を併用した場合特に著しい。またこの際の2相分離組織を観察した結果最大エネルギー積の増加は粒子の配向によることが確認された。以上の結果代表的磁石特性として $Br=13.4\text{KG}$, $H_c=640\text{Oe}$, $(BH)_{\text{max}}=5.8\text{MGOe}$ の値が得られた。これらの値は現用されている Alnico V 磁石と同程度である。

第6章 結論

第1章から第5章までに得られた結論を総括した。加工可能な磁石合金を開発する目的で、Fe-Cr-Co系合金の2相分離過程と磁気特性について検討を行った。その結果現用されている Alnico V 磁石と同程度の特性を得ることができた。本系合金が熱間、冷間における塑性加工が可能であることを考えあわせると、新しい型の永久磁石合金として充分期待がもてると結論される。



第3図 加工処理をほどとした時の磁石特性

審 査 結 果 の 要 旨

Fe-Cr-Co 合金はスピノダル分解を起す合金であると推定され、従ってこの合金を磁石材料として開発する可能性があるが、従来これらの点について全く実証されていなかった。そこで著者はまず基礎的にこの合金の2相分離状態図を決定し、ついでこれに基づいて、各種溶体化時効の条件の下に2相分離組織を、主として電子顕微鏡によって観察し、スピノダル分解の起ることを立証した。つぎにこれらの結果に基づいて、2相分離組織と保磁力ならびに飽和磁化の関係を実験的に明らかにし、さらに保磁力発生機構を理論的に解析した。

以上の結論に基づいて、この合金の磁石材料としての性能を高めるため、磁場処理および塑性加工処理の実験を行った。

本論文は以上の諸研究結果をまとめたもので、全編6章よりなる。

第1章は緒論で、本研究の背景、意義、目的などを明らかにしている。

第2章はFe-Cr-Co合金の準安定2相分離状態の測定結果である。すなわち復元現象およびキュリー点の測定により、2相分離面および共役線の決定を行った。

第3章は2相分離組織の観察結果をのべたものである。Fe-Cr-Co合金の2相分離過程の組織について電子顕微鏡観察を行い、変調組織を観察することに成功した。この合金の変調組織を見出したのは著者が最初であって、これは本研究の価値の一つである。

第4章では、本合金の2相分離組織と磁石特性との関連を明らかにしている。まず本合金の2相分離組織と保磁力の関係を明らかにした。これらの結果に基づき、本合金の保磁力発生機構は一斉回転モデルおよびカーリングモデルによりほぼ説明できることを明らかにした。

第5章はFe-Cr-Co合金を永久磁石材料として応用するための実験結果である。すなわち磁場処理および一方向性の塑性加工により、方位と軸比を調整することなどを追求し、それらの総合結果として、塑性加工可能にしてかつエネルギー積 $(B \cdot H)_{m} \approx 6 \text{ MGOe}$ 程度の性能を示す磁石合金の開発に成功した。

第6章は総括である。

以上要するに、本論文は、Fe-Cr-Co合金の2相分離、スピノダル分離、変調組織などの基礎的事項を明らかにし、これに基づいて高性能圧延性永久磁石材料の開発に成功したもので、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。