

希土類コバルト磁石 「ハイコレックス」の開発

Rare Earth Cobalt Magnet "Hicorex"

With such extraordinarily high magnetic property as reaching (BH) max 26MGOe the rare earth cobalt magnet is attracting attention from all the concerned. One with magnetic attraction as high as 20MGOe has already been made available on the market. This report describes Hicorex, a rare earth cobalt magnet recently developed by Hitachi Metals, Ltd., its properties, magnetic stability, applications, etc. In view of its excellent magnetic property the Hicorex is expected to make sizable contribution in the reduction of size and weight of magnetic products and find applications in the repulsive force mode as well as in the high demagnetization field.

宮崎 健* Takeshi Miyazaki

山川和郎** Kazuo Yamakawa

1 緒 言

希土類金属とコバルトとの金属間化合物 RCo_5 (Rは、希土類元素を示す)は、高い結晶磁気異方性と飽和磁化を有する優れた永久磁石となり得ることが予想されている。我々も早くからこれに着目し、希土類コバルト磁石の開発を進めその製造技術を確認し、商品名を「ハイコレックス」と名付けて市販してきた。「ハイコレックス」は、工業製品としては最高の磁石特性をもつものであるが、本稿では「ハイコレックス」の製造法、磁気特性、物理的特性、安定性及びその応用分野などについて述べる。

2 RCo_5 金属間化合物の磁性

RCo_5 化合物の磁性については、古くはNesbitt⁽¹⁾, Nassau⁽²⁾らの研究があるが最近ではLemaire⁽³⁾, Strnat⁽⁴⁾の詳しい総説がある。図1は RCo_5 , R_2Co_7 , R_2Co_{17} 化合物の飽和磁束密度、キュリー温度を示したものであるが、軽希土類元素のLa~Euが大きな飽和磁束密度をもつことが分かる。キュリー温度は600~800°Cであり、これは実用磁石として十分な値である。他に永久磁石として重要な物理特性は保磁力(iH_c)を規定する結晶磁気異方性定数である。Hoffer, Strnat⁽⁵⁾らは YCo_5 の単結晶の磁化曲線を解析し、その結果、結晶磁気異方性定数が $5.7 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$ という著しく高い値を報告し、優れた永久磁石となり得る可能性を知らしめた。その後、Becker, Velgeによりその他の化合物についても測定された。結晶異方性定数の大きな物質を単一磁区の大きさまで微粒子化したいわゆる単磁区粒子の保磁力は次式(iH_c) $\text{max} = 2K/Is$ で表わされることが知られている⁽⁶⁾。表1はこれらのデータを集録、計算したものである。図1及び表1より RCo_5 , R_2Co_{17} 化合物は極めて優れた永久磁石となり得ることが考えられ、Strnat⁽⁷⁾らは数種の RCo_5 化合物につき表2のような磁石特性を理論的に推測し注目を集めた。これらのなかで高い磁石特性を示したのは SmCo_5 であり、現在までに($B \cdot H$) $\text{max} = 24 \text{ MG Oe}$ ⁽⁸⁾が報告されている。なお、その後の研究によれば SmCo_5 の $4\pi Is$ は11,000 Gと再測定され、($B \cdot H$) max の理論値は30

MGOeと修正された。 PrCo_5 はこれらのなかでも最高の理論値をもつものであるが、まだ SmCo_5 以上の磁気特性は報告されておらず、むしろ SmPrCo_5 の三元系について報告されている値が現在 RCo_5 磁石の最高の値となっている。 SmCo_5 はこのような高い磁石特性が比較的容易に得られることから、まず最初に永久磁石材料として実用化された。日立金属株式会社

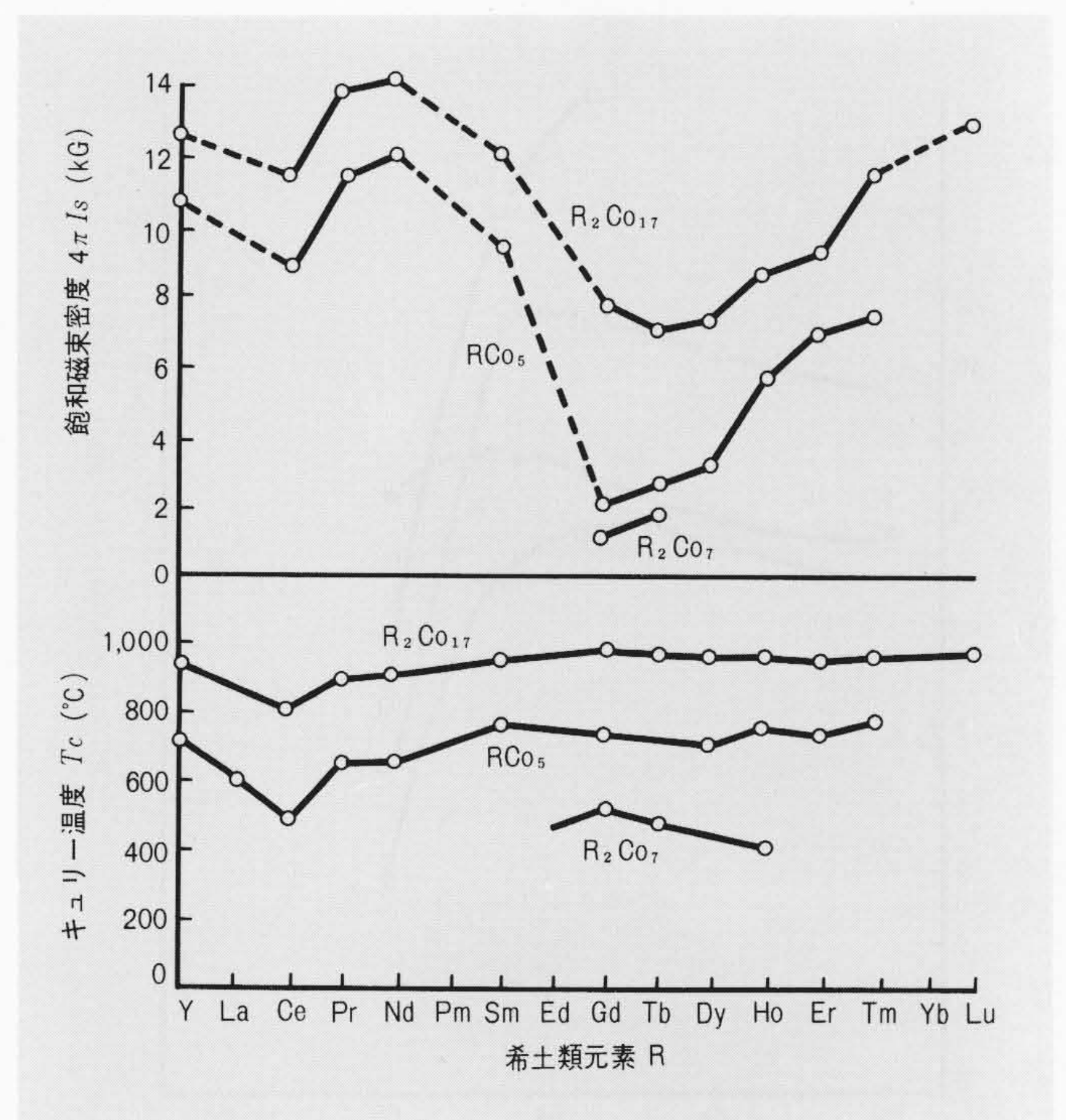


図1 各種希土類コバルト金属間化合物の $4\pi Is$ と T_c 軽希土類元素のLa~Euの化合物が大きな飽和磁束密度をもつ。

Fig. 1 $4\pi Is$ and T_c of Various Rare Earth Cobalt Intermetallic Compounds⁽⁴⁾

* 日立金属株式会社磁性材料研究所 ** 日立金属株式会社磁性材料研究所 工学博士

表1 RCo₅化合物の*K*及び単磁区粒子の保磁力 本表及び図1よりRCo₅, R₂Co₁₇化合物は、極めて優れた永久磁石となることが示唆される。

Table 1 *K* and Coercive Force of Single Domain Particle of RCo₅ Compounds

化合物	YCo ₅	LaCo ₅	CeCo ₅	PrCo ₅	NdCo ₅	SmCo ₅	GdCo ₅	Y-MMC ₀₅	Ge-MMC ₀₅
$K \times 10^{-7}$ (erg/cc)	5.7	6.4	~7.3	~8.0	~1.5	~9.5	3.9	~6.2	~6.4
IHC max (kGoe)	135	175	~210	~180	~30	~250	270	~150	~180

表2 RCo₅化合物の磁石特性(1967) 最高の理論値をもつものは、PrCo₅であるが実用化されているものでは、SmCo₅が最高値である。

Table 2 Magnetic Properties of RCo₅ Compounds (1967)

化合物	YCo ₅	CeCo ₅	PrCo ₅	SmCo ₅	(Y-MM) Co ₅	(Ce-MM) Co ₅
K (10^7 erg/cc)	5.5	~7.2	~7.7	~7.7	~5.4	~6.0
$H_A = IHC$ max(kOe)	129	~200	~167	~200	~142	~173
T_c (°C)	630-700	464	639	747	~700	~500
d (g/cc)	7.59	8.54	8.34	~8.5	~8.0	~8.3
$4\pi I_s$ (G)	10,600	8,700	11,200	9,500	9,500	8,500
(BH) max (MGoe)	28.1	18.9	31.3	22.5	22.5	18

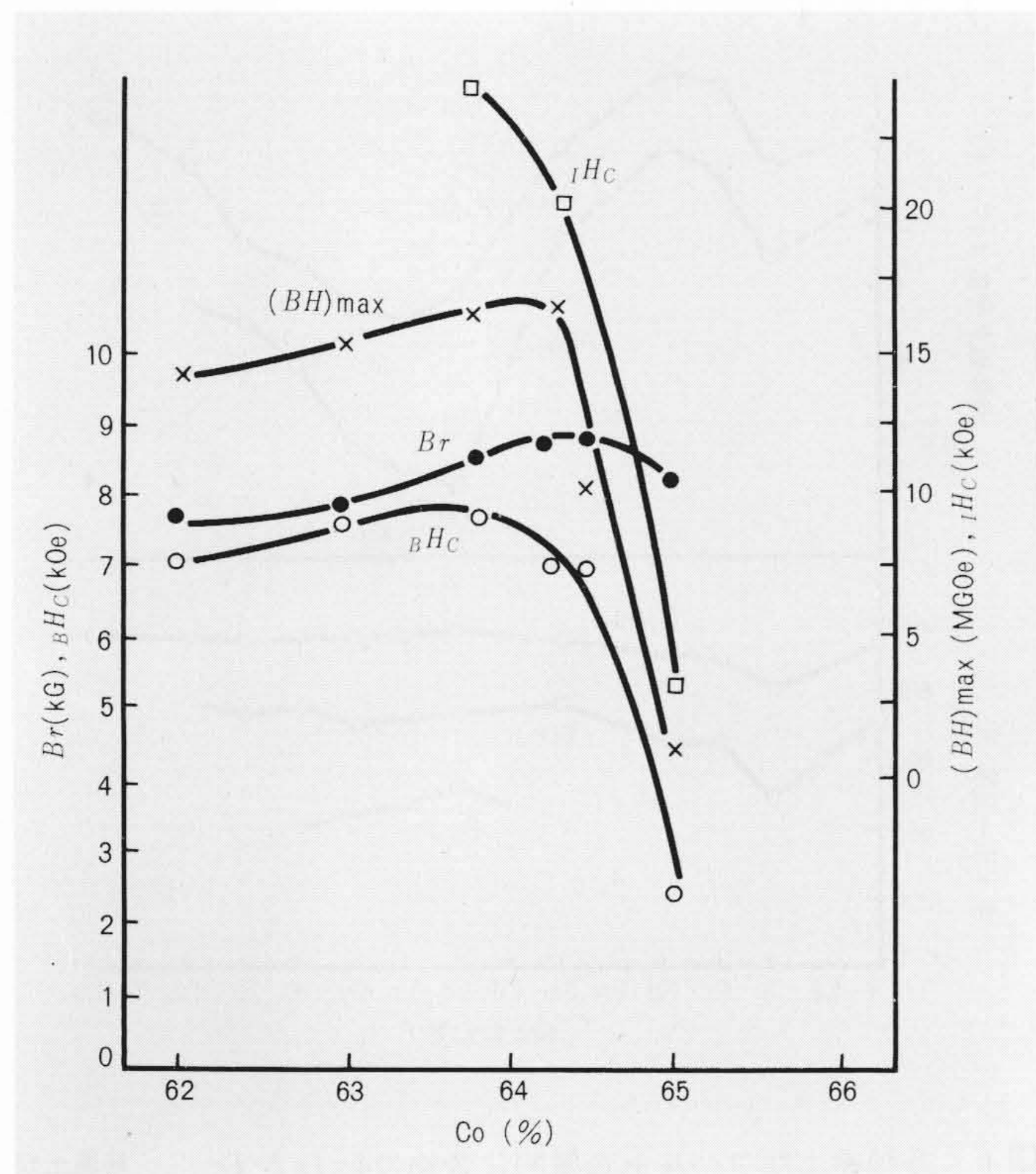


図2 「ハイコレックス」の組成と磁性相関(1140°C×1時間) SmCo₅の化学量論的組成は、Sm 33.8%, Co 66.2%であるが、Smの酸化、焼結性及び高保磁力化を考慮してSm過剰の組成Sm 36~37%, Co 63~64%が選ばれる。

Fig. 2 Composition and Magnetic Properties Relation of Hicorex (1140°C×1 h)

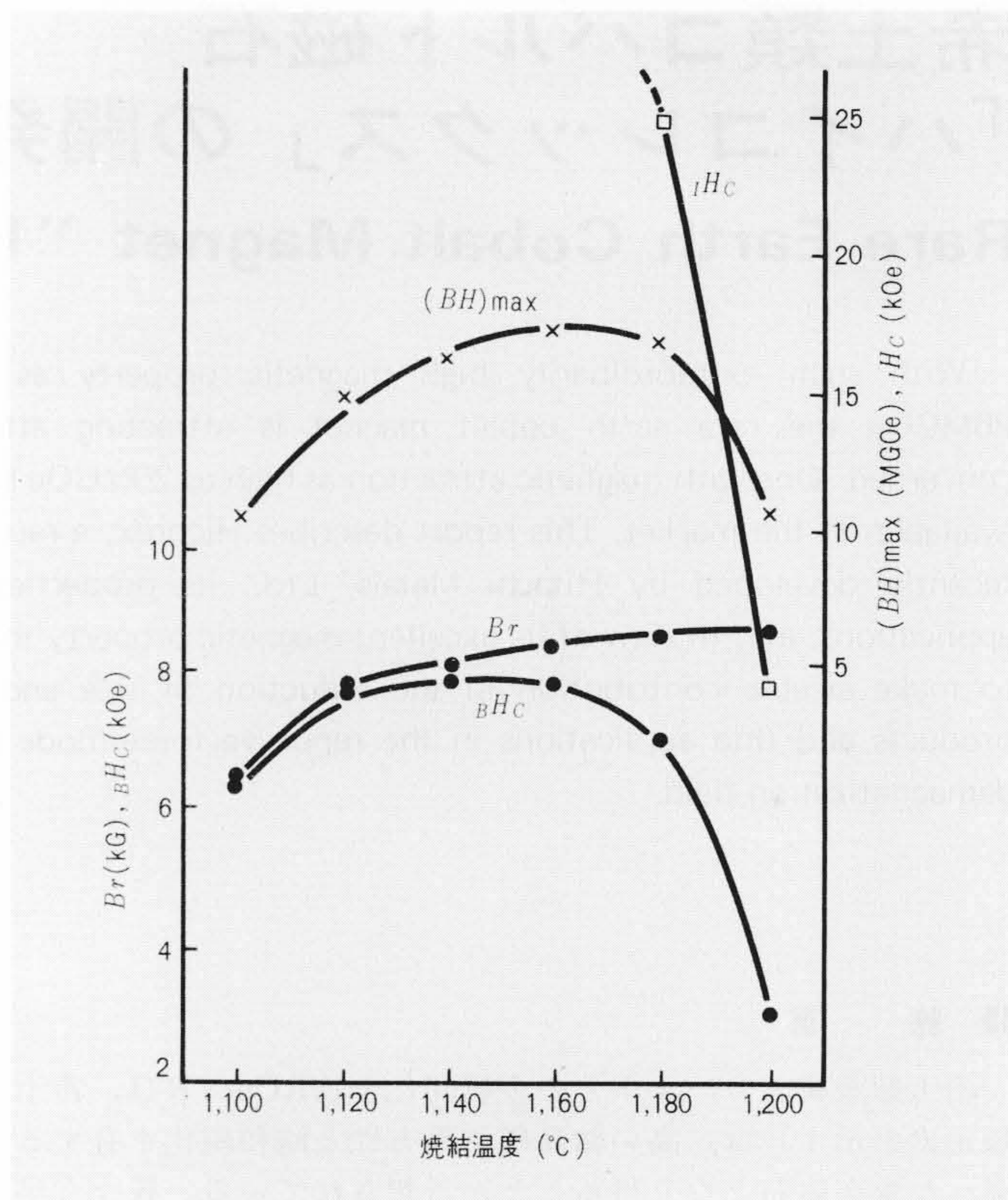


図3 焼結温度と磁性相関(1時間焼結) 「ハイコレックス」の焼結温度と種々な磁石特性の関係を示したもので、通常1,120~1,180°Cで焼結される。

Fig. 3 Sintering Temperature and Magnetic Properties Relation (1 h holding)

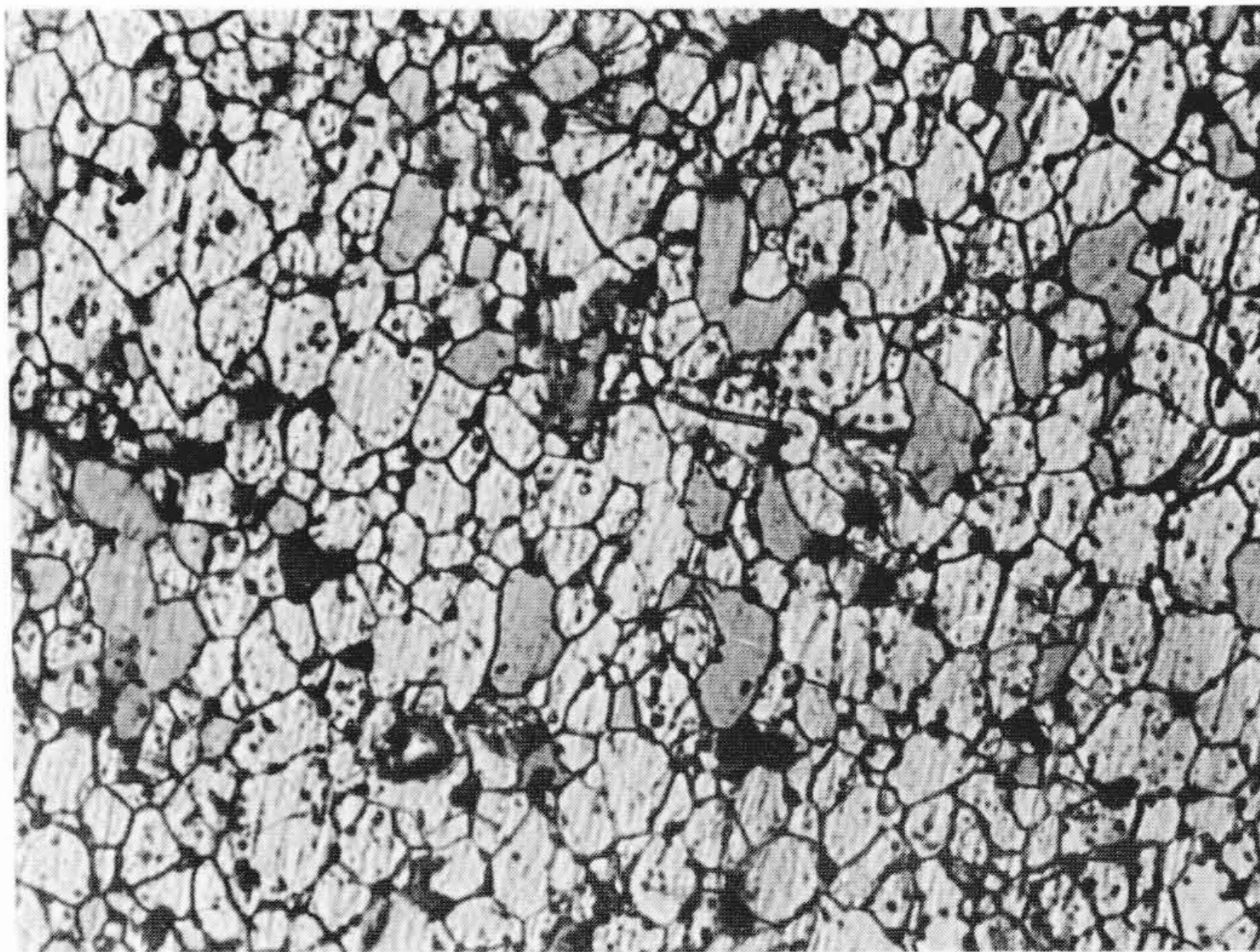


図4 「ハイコレックス」のマイクロ組織(×500) SmCo₅相だけでなく一部異相も含むようにすることが高い磁石特性を得るための必要条件である。図の白い部分がSmCo₅相で灰色の部分が異相のSm₂Co₇である。

Fig. 4 Microstructure of Hicorex (×500)

でも早くからこの系の磁石の開発を行ない商品化してきたが、いずれもSmCo₅系のものであり、その詳細につき以下に述べる。

3 製造法

「ハイコレックス」の製造工程は次に述べるとおりである。

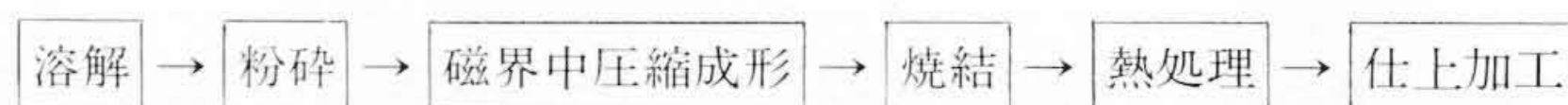


表3 代表的「ハイコレックス」の磁石特性 「ハイコレックス」は残留磁束密度ではほぼアルニコ磁石に相当し、保磁力が極めて大きな値をもつ。

Table 3 Magnetic Properties of Hicorex Series.

特 性	単 位	「ハイコレックス16」	「ハイコレックス20」	「ハイコレックス23」	「ハイコレックス26」
残留磁束密度 B_r	kG	7.7~8.2	8.7~9.2	9.4~9.9	10.0~10.5
保磁力 BH_c	kOe	7.7~8.0	8.5~9.0	9.0~9.5	9.5~10.2
" iH_c	kOe	>20	>15	>15	>15
最大エネルギー積 $(B \cdot H)_m$	MGOe	15~17	19~21	22~24	25~27

合金化のための溶解は高周波溶解炉によりアルゴンふんい気中において行なわれ、その合金組成は図2から分かるように $(B \cdot H)_{max}$ が最大となるSm36~37%、Co63~64%が選ばれる。SmCo₅の化学量論組成はSm33.8%、Co66.2%であるが、Smの酸化、焼結性及び高保磁力化を考慮して化学量論組成からSm過剰の組成に配合されるのである。粉碎工程における最適粒度は組成、焼結条件などにより多少異なるが、通常3~6μ程度である。粉碎機としては振動ミル、ボールミルなどが挙げられるがN₂などの不活性ガスを用いたジェットミルなども用いられる。図3は焼結温度と磁気特性との関係を示すものであるが、通常焼結は1,120~1,180℃で行なわれ、時間は30~60分間である。焼結後の結晶粒度は10~30μが最適で、そのマイクロ組織は図4に示すとおりである。白い

表4 「ハイコレックス」の一般的性質 物理的及び機械的特性を示すが、キュリー温度、密度、硬さ、及び抗折力はほぼアルニコ磁石に等しい。

Table 4 Physical Properties of Hicorex

特 性	単 位	「ハイコレックス16~26」
可逆透磁率 μ_r	—	1.0~1.1
磁束変化温度係数 σ	%/°C	-0.03~-0.05
キュリー温度 T_c	°C	約710
密 度 α	g/cm ³	8.0~8.5
電気比抵抗 ζ	MΩ/cm	48(C), 49(C⊥), (R.T.)
熱伝導度 σ	cal/cm, s, deg	0.025(R.T.)
比 熱 C_p	cal/g, deg	0.080~0.099(25°C~295°C)
熱膨張係数	10 ⁻⁶ /°C	5~6(C) 11~13(C⊥)(-196~300°C)
抗 折 力	kg/mm ²	10~15
硬 さ H_v	—	400~600

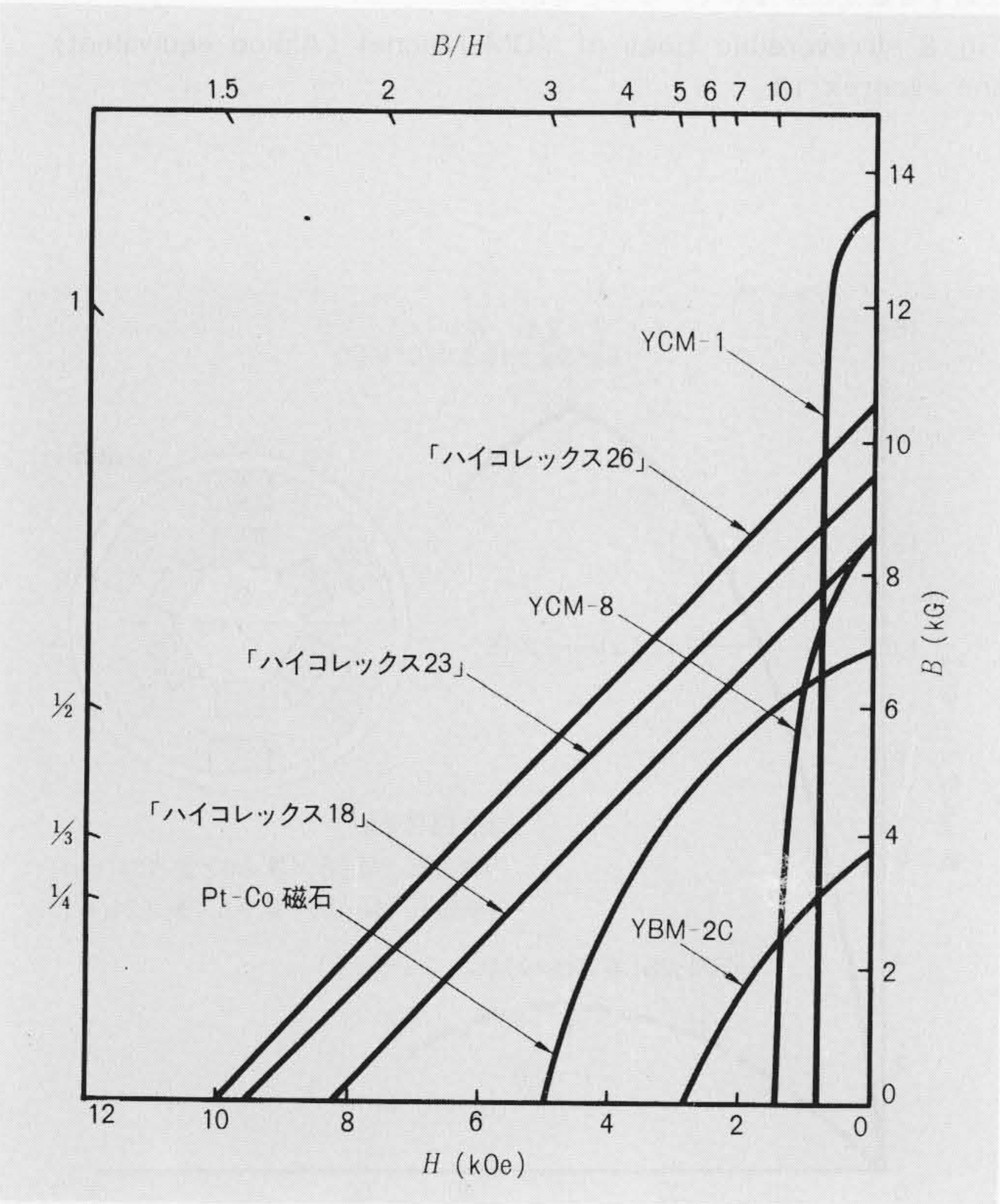


図5 「ハイコレックス」YCM, YBM 磁石及びPt-Co磁石の減磁曲線 YCM-1：アルニコ5相当、YCM-8：アルニコ8相当、YBM-2C：Sr-フェライト磁石。
現在実用されている磁石の特性を比較したもので、「ハイコレックス」の優れた性能が分かる。
Fig. 5 Demagnetization Curve of Hicorex, YCM, MBM Magnet and Pt-Co Magnet.

部分がSmCo₅相であり、灰色の部分がSm₂Co₇相より成る複合組織を示している。このようにSmCo₅相だけでなく一部異相が含まれるように組成及び他の製造条件を制御することが高い磁石特性を得るための必要条件である。更に焼結後の熱処理条件も特性に大きな影響を及ぼす。

4 磁気特性

「ハイコレックス」の減磁曲線を他の代表的実用磁石のそれと比較すると図5のようになる⁹⁾。特徴的なことは減磁曲線が直線に近く、しかもその傾斜B/Hがほぼ1に等しいことでありこれは磁石が作動中に受ける減磁界に対して極めて安定であることを意味する。図5から分かるように、アルニコ磁石は残留磁束密度の大きいことが特徴であり、またフェライト磁石は保磁力の大きい点が利用されている。「ハイコレックス」は残留磁束密度がほぼアルニコ磁石に相当し、保磁力に至っては極めて大きな値をもつことから、これら両者の長所を兼備するものといえよう。表3は代表的材質の磁石特性を示すものである。

5 物理的及び機械的性質

表4は、「ハイコレックス」の物理的及び 機械的特性を示すもので、キュリー温度、密度、硬さ及び抗折力は、ほぼアルニコに等しく耐食性、耐振性、耐熱性にも優れた性質をもつためにアルニコ磁石と同様な取り扱いができる。

6 安定性

図6は「ハイコレックス18」のパーミアンス係数(B/H)=1.1の場合の加熱冷却による磁束の変化を示すものである。

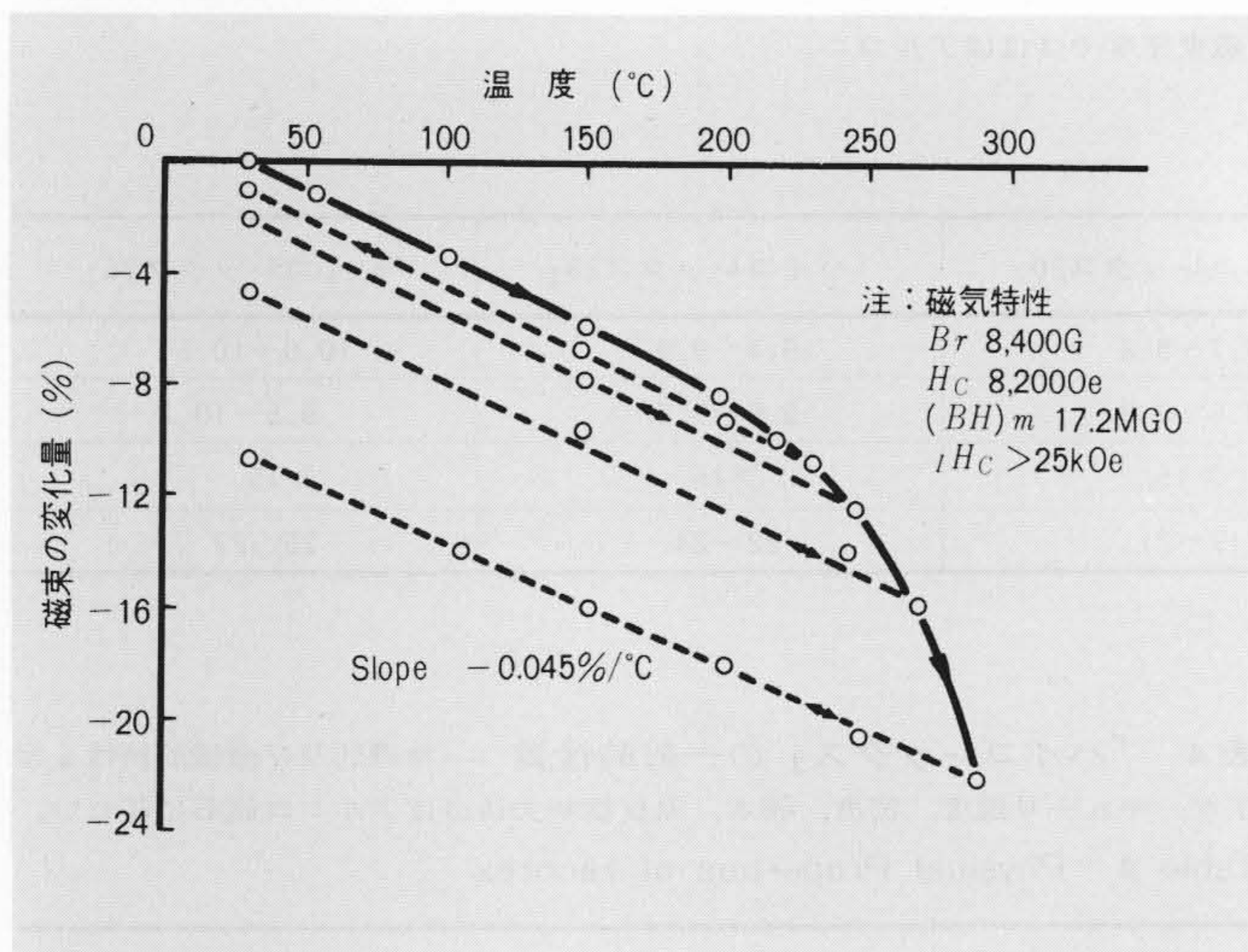


図6 「ハイコレックス18」の加熱冷却による磁束の変化($B/H=1.1$)
「ハイコレックス」は高温使用時においても安定性が高い。
Fig. 6 Flux Change of Hicorex 18 by Heating and Cooling

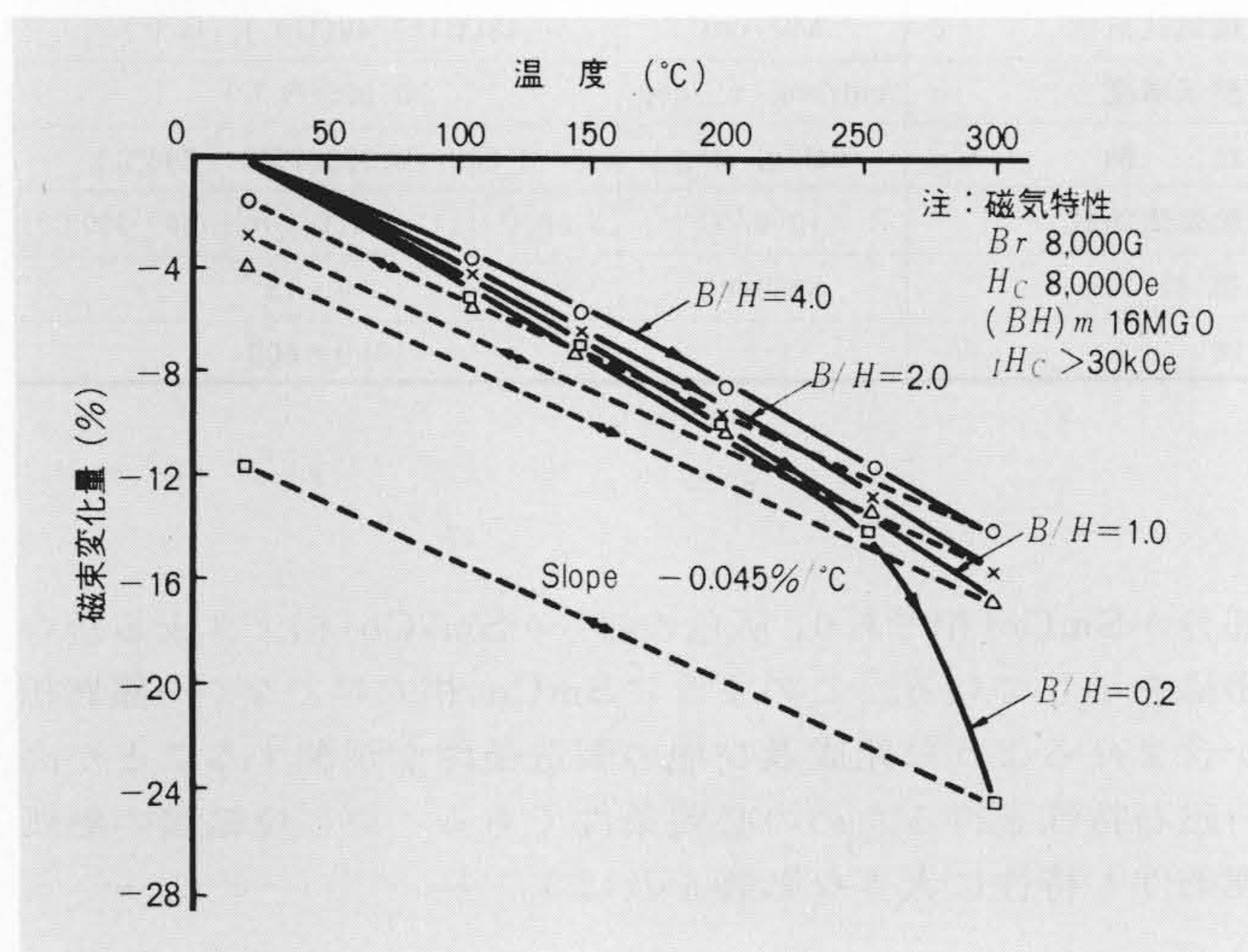


図7 B/H を変数とした場合の $20^{\circ}\text{C} \rightarrow 300^{\circ}\text{C} \rightarrow 20^{\circ}\text{C}$ 熱サイクルによる磁束変化 パーミアンス係数が1.0の場合にも、 250°C まで小さい不可逆減磁にあることは画期的なことである。

Fig. 7 Flux Change by $20^{\circ}\text{C} \rightarrow 300^{\circ}\text{C} \rightarrow 20^{\circ}\text{C}$ Heat Cycle
(Parameter: B/H)

試料寸法は外径10mm、内径6mm、高さ3.5mmである。不可逆減磁は 250°C 以上に加熱すると急激に大きくなる。磁束の可逆温度係数は加熱温度に関係なく $-0.04 \sim -0.045\%/^{\circ}\text{C}$ 程度である。図7は B/H をパラメータとした場合の 300°C 加熱による磁束変化を示すものである¹⁰⁾。なお、試料としては $iH_c > 30\text{kOe}$ のものを使用している。パーミアンス係数が0.2のものについては 250°C 近傍に屈折点があり、これ以上の温度においては、急激に磁束が減少する。一方、パーミアンス係数が1.0以上の場合については、顕著な屈折点がみられず、パーミアンス係数が高ければ高いほど安定度が高い。これはアルニコ磁石など通常の永久磁石にみられる傾向と一致している。しかし、パーミアンス係数が1.0の場合においても、 250°C まで小さい不可逆減磁を示すことは画期的なことであり他に例をみない。したがって、通常の用途における不可逆減磁は問題ないといえる。図8はアルニコ磁石と「ハイコレックス18」と

の不可逆減磁の比較を示すものである。その熱安定度は $T < 200^{\circ}\text{C}$ の範囲で考えるならば、パーミアンス係数4.0の「ハイコレックス18」の熱安定度はパーミアンス係数20のアルニコ

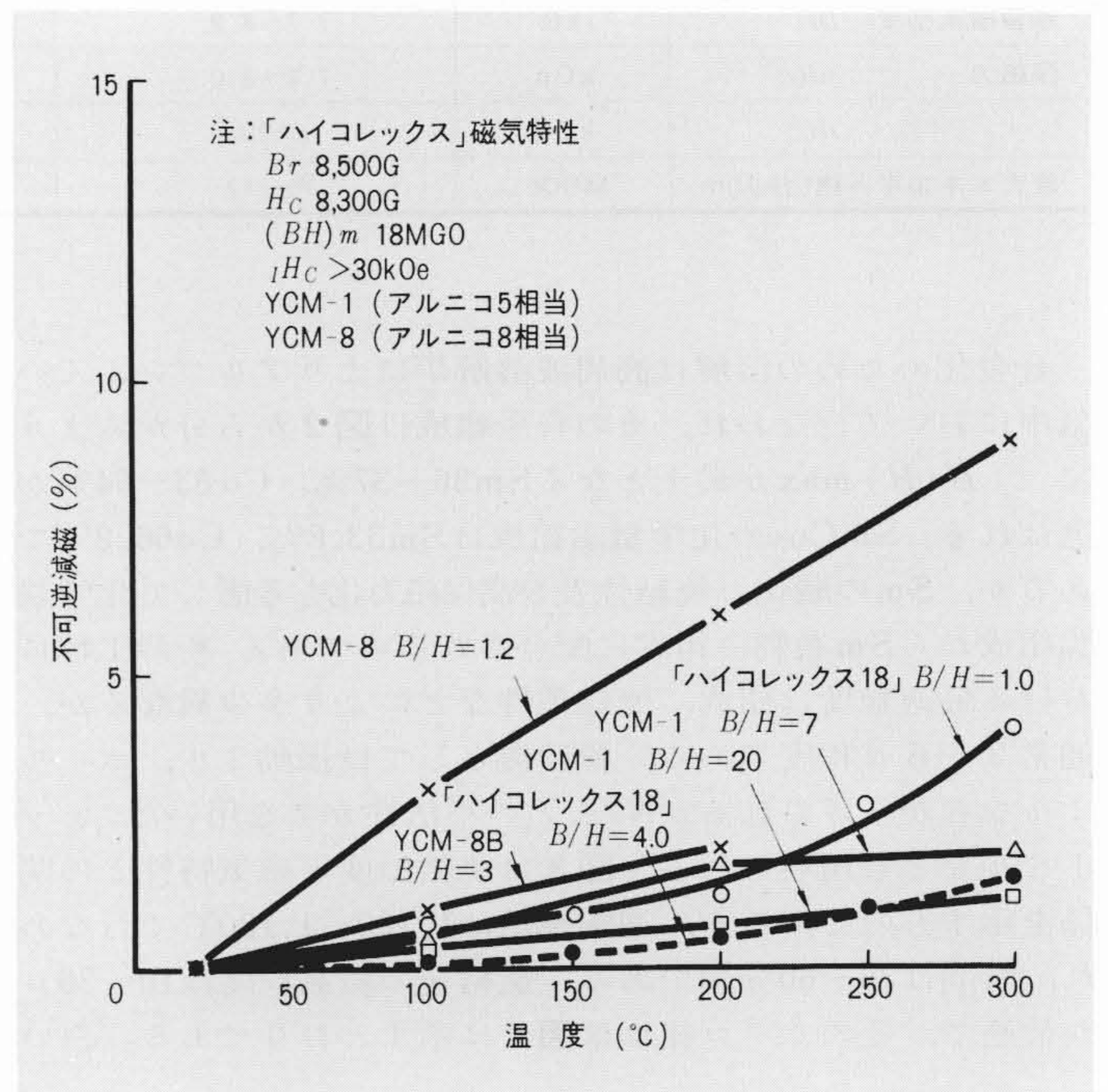


図8 YCM系磁石と「ハイコレックス18」との不可逆変化比較
現用実用磁石の温度に対する減磁状況を示すもので「ハイコレックス」の温度に対する安定性が優れていることを示す。

Fig. 8 Irreversible Loss of YCM Magnet (Alnico equivalent) and Hicorex 18

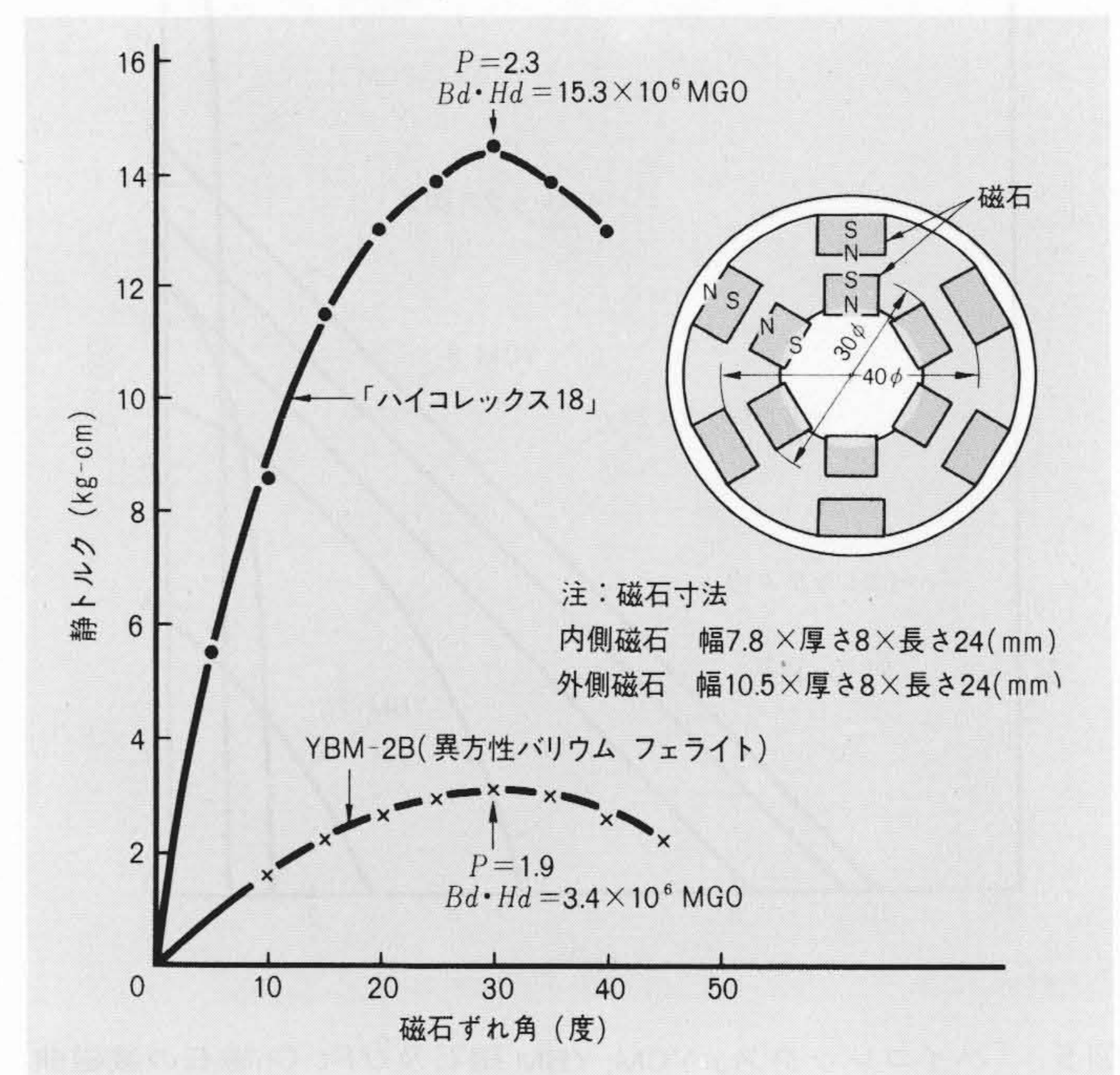


図9 「ハイコレックス18」とYBM-2Bにおける静トルクと磁石ずれ角
磁気カップリングに利用した場合、フェライト磁石に比較して、「ハイコレックス」が優れた性能をもつ。

Fig. 9 Static Torque and Angle between Magnetic Poles Relation for Hicorex 18 and YBM-2B.

注意しなければならない点は、「ハイコレックス」を磁石単体の（コスト／性能）で評価するのではなく、システム全体としての（コスト／性能）で評価することである。すなわち、小形軽量化、安定性や信頼性の向上、流れ作業化、回路の簡素化などによるコストダウンなど「ハイコレックス」の超高性能がシステム全体に及ぼす効果を正確に評価することが重要である。(3)この優れた特性を利用した新しい部品、装置であるが、今後最も期待される分野である。

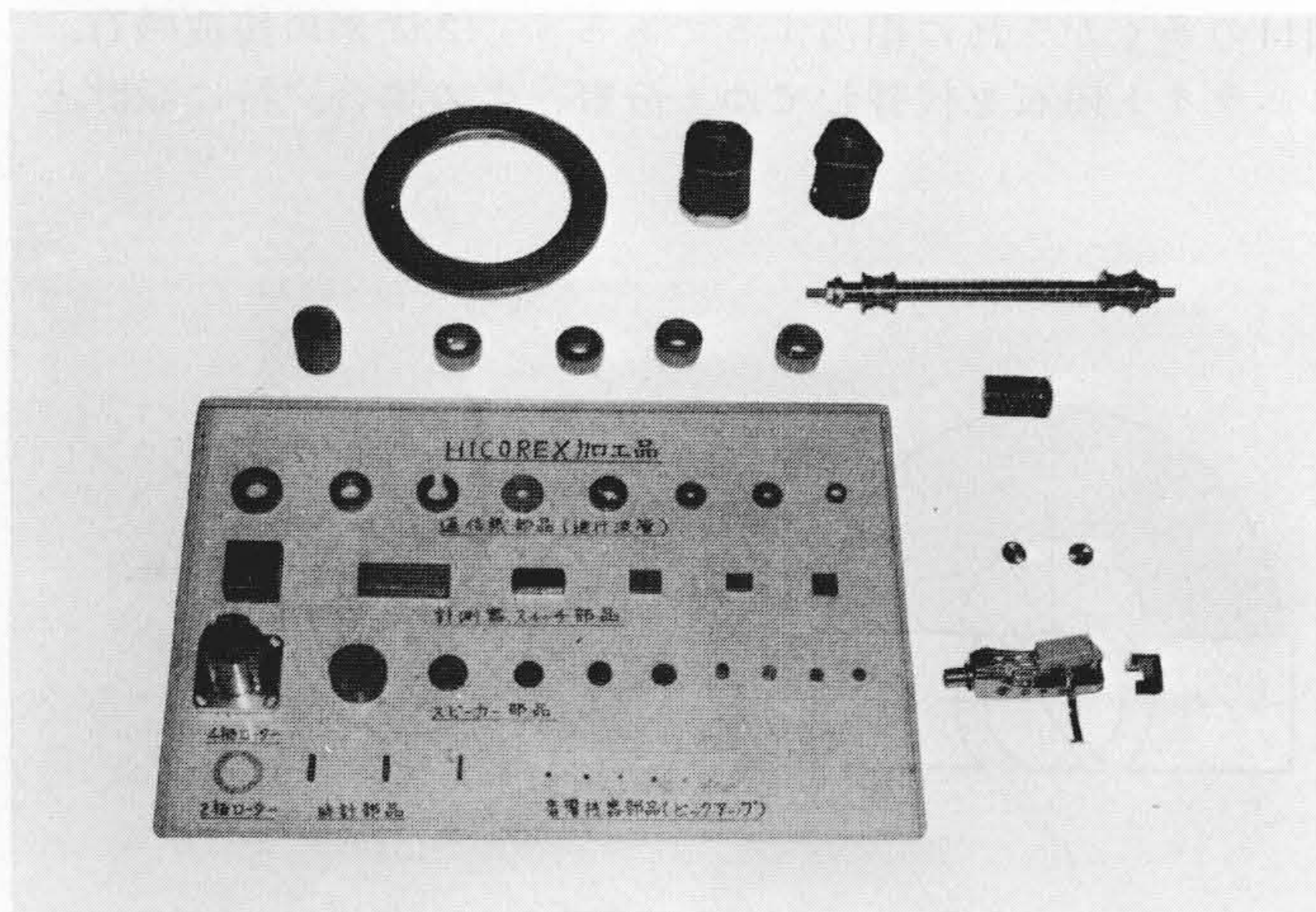


図11 「ハイコレックス」の製品例 応用分野は広いが例として左上磁気軸受用リング磁石（外径120φ）をはじめ、種々な小形リング磁石（進行波管用磁石、モータ用磁石）、時計、ピックアップ用磁石（外径2.3φ, 1.5φ）などを示す。

Fig. 11 Examples of Hicorex in Production

8 結 言

希土類コバルト磁石「ハイコレックス」は焼結法による製造法も確立され、アルニコ系鑄造磁石、フェライト磁石に続く量産磁石としての地位を占めつつある。その磁気特性は、従来磁石の数倍の保磁力及びエネルギー積をもつスーパーマグネットであるといえよう。この特性を応用したさまざまな新デバイスの開発及び経済的にメリットのある応用、特に省エネルギー形機器の開発が期待される。

参考文献

- (1) E. A. Nesbitt, J. H. Wernick, E. Corenzwit: J. App. phys. 30, 365 (1959)
- (2) E. A. Nesbitt, H. J. Williams, J. H. Wernick, R. C. Sherwood: J. App. phys. 32, 342S (1961) J. App. phys. 33, 1974 (1962)
- (3) K. Nassau, L. V. Cherry, W. E. Wallace: J. phys. Chem. Solids 16, 131 (1960)
- (4) R. Lemaire: Cobalt 32, 132 (1966)
- (5) K. J. Strnat: Cobalt 36, 133 (1967)
- (6) G. Hoffer, K. J. Strnat: IEEE Trans. Magnetics Mag. 2, 487 (1966) J. App. phys. 38, 1377 (1967)
- (7) C. Stoner, E. P. Wohlfarth: phil. Trans. Roy. Soc. A240, 589 (1948)
- (8) K. Strnat, G. Hoffer, J. Olson, W. Ostertag, J. J. Becker: J. App. Phys. 38, 1001 (1967)
- (9) 山川：特殊鋼22巻，10号56 (1973)
- (10) 日立金属永久磁石カタログ
- (11) 宮崎：通信用磁性材料研究会年報（昭和47年版）
- (12) 原田：電子材料11月号 (1973)

論文抄録

誘導炉で溶解した薄肉鑄物用鑄鉄の材質に及ぼす加炭材の影響

日立製作所 岡田千里・中江秀雄 他2名
鑄物 45 10, 896~906 (1973)

低周波炉で溶解した鑄鉄はキューポラで溶解したもの比べ、一般にかたく、強いことが報告されている。著者らもこれらの現象を従来から認め、検討を加えてきた。これらの過程で、兩種溶湯間の性状の差は、主として溶湯中の窒素（以下、Nと略記す）量の差によるものであらうと報告してきた。

誘導炉溶解した鑄鉄中のN量は、一般にキューポラ溶湯よりも多いとする報告が多いが、反対の結果も報告されている。これらの報告で類似した実験で相反する結果が得られている点に着目し、各種原材料のうち加炭材を取り上げ、そのN量を調査した。

調査の結果によると、現在一般に使用されている加炭材中のN量はゼロ～数パーセントの範囲にわたっていることを突き止めた。したがって、誘導炉溶湯といっても、用いる加炭材の種類によってそのN量は変化するであらうと考えられる。そこで、溶湯中のN量に注目しつつ、溶湯の性状に及

ぼす加炭材の種類の影響を検討した。

実験は、加炭材の種類としてピッチコークス（0.63% N）と電極黒鉛（tr. of N）を取り上げた。また溶解原料には鋼材を多量に用い、加炭材の使用量を多くしてその影響が現われやすいように配慮した。

溶解はマグネシアライニングの100kg高周波炉を用い、地金配合は鋼材70%、戻り材30%として行なった。実験には1回に90kgを溶解し、1,520℃に昇温し、炉中に50分間保持して各種の試料を採取した。

本実験では誘導炉溶解した比較的高C E鑄鉄溶湯の性状に対する加炭材の影響を調べ、以下の点が明らかとなった。

- (1) 加炭材中のNは、ピッチコークスの場合に0.6%にも達する。ピッチコークスで加炭された溶湯のN量は高く、電極黒鉛で加炭されたものは低い。したがって、溶湯中のNのおもな根源は加炭材と考えられる。
- (2) 一般に、ピッチコークスで加炭された

溶湯は、電極黒鉛によるものに比べチルが深く、引張強さ、かたさが高く、それに加えてそれらの経時変化が大きい。

(3) ピッチコークスで加炭した溶湯の強さの変化は、Nの変化と良く対応する。また、溶解初期に採取された30mmφ丸棒は、リング状の二重破面を呈する。これは、外周部はフェライト、内部はパーライト基地から成っている。この破面は、溶湯中のN量が気中のN₂ガスとの平衡量に近い値以上に含有される場合に発生しやすいと判断された。

(4) 薄肉試験片（肉厚8.5mmの板状）のかたさは、電極黒鉛系の溶湯でも比較的高くなることがある。これは、試験片断面中、パーライト基地の領域がU字形に存在するためである。この現象は黒鉛形状に関連しており、A形黒鉛の領域がパーライト化していることを認めた。