

マンガナルミ磁石の展開

加藤 信行 *

History and Development of Mn-Al Magnet
Nobuyuki Kato

Synopsis : Permanent magnets are indispensable parts for today's electronic products. Recently, high performance rare earth magnets have been developed and studies seeking higher performance have been made. On the other hand, the market of permanent magnets nowadays claims both high performance and cost saving. From this point, Mn-Al-C magnet (MA magnet) is a prime candidate to meet such requirement since it contains no precious elements and possesses superior mechanical strength and excellent machinability. Recently, we successfully applied gas atomization powder combined with P/M process MA magnets production to emphasize these advantages. In this report, the development history of MA magnets as prospect of newly developed P/M processed MA magnets is introduced.

Key words : permanent magnet; Mn-Al-C magnet; gas atomization; extrusion; powder metallurgy.

1. はじめに

永久磁石は今日、電子機器製品にとって必要不可欠な中核材料として重要視されているのは周知のとおりである。最近では、コバルト-鉄-サマリウムやネオジウム-鉄-ホウ素等の高性能希土類磁石や更にそれを凌ぐ超高性能磁石の話も活発である。また、このように高性能化が進む一方で、応用機器への利便性からボンド磁石のシェアが広がりつつある。ニアネットシェイプ加工法であるボンド磁石は、大量に安価にという市場の要求に対応できるため、今後もますますその需要は増大すると思われる。言い換えれば、現在の磁石をとりまく環境は、コストではグローバルな視点を要求されると共に、性能向上と使い易さが競合する時代に入ったといえる。そのような中であって、「マンガナルミ磁石」は、コバルトなどの希少元素を使わない、優れた機械的強度と被削性をもつ安定資源型汎用磁石といえる。マンガナルミ磁石の製造工程は当初鋳造法であったが、最近、弊社はアトマイズ粉末合金を採用して鋳造欠陥を排除すると共に急冷凝固による均質組織を生かした高品質合金化を図った。また、新しい着磁パターンや棒状長尺形状、更には、複合型ボンドプロセスなど独自のパフォーマンスを提案して、磁石市場の注目を得ている。そこで、本稿では、マンガナルミ磁石の商品化に必須添加元素となったカーボンの出現経緯や、それまでは全く着手されなかった塑性加工を利用した異方性化法などの開発ストーリーに主眼を置いた「マンガナルミ磁石の開発史」

とアトマイズ粉末プロセスで新たな展開を迎えた今後の「リニューアル・マンガナルミ磁石」について述べる。

2. 添加元素Cを見つけるまで

マンガナルミ・アルミ・カーボン三元系磁石（以下、Mn-Al-C磁石）の源泉は古く、今から約40年前の1955年長崎、河野、広根（当時東北大）らの日本物理学会での報告¹⁾にさかのぼる。河野らは、Mn-Al系二元合金において、約

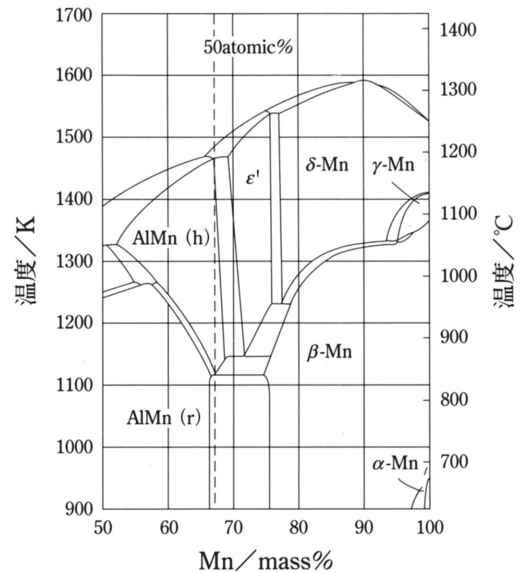


図1 Mn-Al二元系状態図

* 技術研究所新材料・粉末研究室

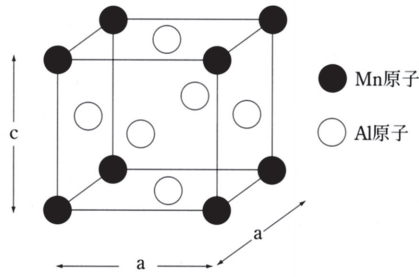


図2 τ 相の結晶構造

71%Mnの組成の合金を高温から制御冷却することによって準安定相としての強磁性相が得られることを見だし、その結晶構造や磁氣的性質を明らかにした^{2, 3)}。図1にMn-Al二元合金の状態図を示す。また、図2に磁性相 (τ 相)の結晶構造を示す。

この研究によって、安価な材料を用いた新しい永久磁石材料としての期待が生まれ、これを機に世界各国で数多くの研究が行われた。しかしながら、当初紹介された等方性磁石としての磁気特性は $BH_{max}=0.5\text{MGOe}$ 程度であり、実用の域には達しなかった。その様な中、各研究機関では性能向上のための幾つかの異方性化の試みがなされた。中でも素材をステンレス鋼パイプに封入して冷間スエージング加工する異方性化法では、 $BH_{max}=3.5\text{MGOe}$ が得られ当時としては最高性能であったが、その脆弱さによりパイプ内は破砕された状態となり、非実用的な方法であった。また、添加元素による改良など数多くの研究開発⁴⁻⁶⁾が行われたが、いずれも実用の域に達せず、その実用化が困難視されていた。

このような背景の中、松下電器ではMn-Al磁石の性能および資源面に着目し、1962年調査・実験を開始した。Mn-Al二元合金は、脆いうえに準安定相である磁性相は非常に不安定であるため、研究開発当初は、どの研究機関に於いても如何に良好な解析サンプルを作るかが研究ターゲットというような状態であった。中でも、磁性相に変態させるための熱処理では必ずといって良い程重大な焼き割れが発生した。このため、失敗をくりかえしながら、筆者らはこの作業だけにほぼ2年近くを費やしたほどである。しかも、最後までMn-Al二元系では正常なテスト材は得られなかった。

そのような日々の中でMn-Al磁石の実用化の鍵の一つである添加元素Cの出現は、るつぼを使って溶解したはずの小さな合金塊を見失うという事件に端を発する。前日にカーボンるつぼから取り出された合金塊は見当たらず、1~2ヶ月後その場所に存在した灰色粉末が、必要な熱処理が施されていないのに磁性を示すと共に、MnとAlとCによって構成されていた。つまり、紛失したと思っていたMn-Al合金が粉末化していたのである。

調査の結果、Cは使用したカーボンるつぼから溶解時に混入したことが判明した。このアクシデントに着目し、以

降、積極的なC添加によって性能評価をすすめたところ所定の組成範囲では機械的性質が大幅に改善される事がわかった。これは予期せぬ成果であったが、これにより良好なサンプルを容易に確保できることとなった。当時は、添加物としては金属元素を対象とするのが通例であったから、まして非金属元素であるCは、減らすことに腐心しても添加することはあまりない、と後日よくいわれたが、これはグループがあまり専門家でなかったからの功名であったかもしれない。サンプル紛失というアクシデントと、金属の崩壊というユニークな現象が、予期せぬ効果を生み、唯一無二のきわめて効果のある添加物として、Cを浮かびあがらせたのは、偶然の不思議と神秘を感じざるを得ない。「サンプルからのメッセージ」の好例といえる。

Mn-Al-C合金におけるCの添加は準安定相である強磁性相の安定性をはるかに増大しほぼ熱的安定相としての取り扱いが出来る程となる。このMn-Al-C系磁石合金におけるC量とキュリー温度 (T_c) との関係を図3に示す。 T_c はMnおよびCの濃度に依存し、Mn量を一定にした場合 T_c はC量の増加につれて低くなり、70mass%Mnの場合は0.4mass%C以上で、また72Mnの場合では0.6mass%C以上のC量の組成域で T_c がほぼ一定となる。また T_c が一定となった組成域では磁性相以外に炭化物が認められた。また、Mn量を72mass%Mnと一定にしてC量を変えたときの τ 相の格子常数の変化を測定した結果を図4に示す。C量の増加につれてa軸は一定となりc軸の伸びも鈍化する。この事から磁性

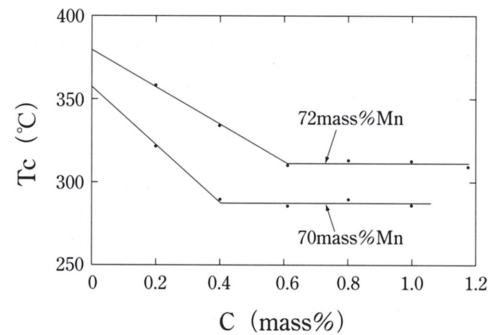


図3 キュリー温度とC量の関係⁹⁾

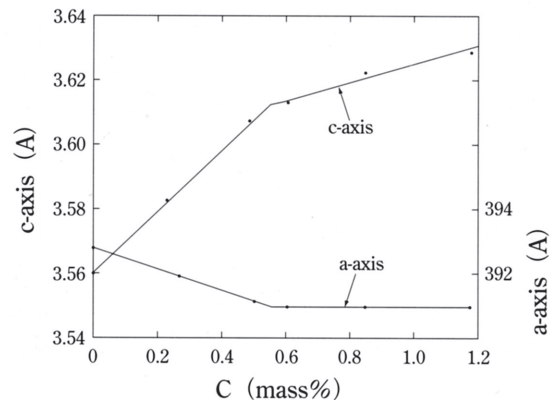


図4 τ 相の格子定数とC量の関係⁹⁾

相におけるCの固溶限は70mass%Mnでは0.4mass%C、72mass%Mnでは0.6mass%Cと推測される。

なお、等方性磁石における磁気性能の最大値が得られる組成は72mass%Mn-27mass%Al-1mass%Cの近傍である。

Mn-Al二元合金はこの第三元素Cの添加によって大幅に機械的強度が改善された。また同時に、磁性相の安定性も向上し、鑄造条件や熱処理条件も大幅に緩和され、Mn-Al-C三元等方性磁石が誕生したのである^{7, 8)}。三元系での等方性磁石の磁気特性の最高値は $BH_{max}=1\text{MGOe}$ で、一応実用磁石としての用途が得られた。図5にMn-Al-C三元系合金を1100℃から5℃/minの速度で徐冷した後の600℃における等温断面状態図を示す。二元合金の場合は、前述したように磁性相 (τ 相) の安定性が悪く、徐冷の段階ですでに安定相へ変態する。これに対して三元合金は τ 相の安定性がよく、実用的な熱処理条件の範囲内では安定相の取扱いができる。

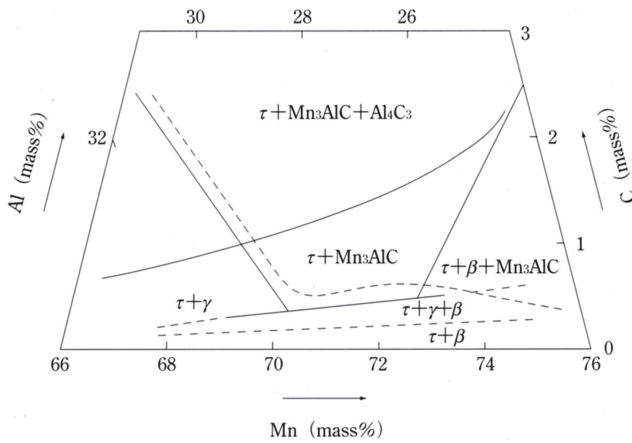


図5 600℃における等温断面状態図

三元合金に析出する炭化物は、 Mn_3AlC および Al_4C_3 の2種類である。 Mn_3AlC は T_c が15℃の強磁性化合物であることが知られているが⁹⁾、この強磁性相は T_c が低いため、Mn-Al-C磁石の磁化の強さには寄与せず、むしろ非磁性介在物として、保磁力に影響を与えていると考えられる。 Al_4C_3 は高炭素領域で析出する炭化物であるが、空気中の水分と反応して加水分解を起こす。

添加元素Cを見出したときに、作成したMn-Al-C磁石が紛失し粉末に変貌していたのは、この Al_4C_3 による加水分解が原因で、合金が崩壊現象を起こしていたものである。

なお、炭化物 Mn_3AlC は加水分解反応を起こさない。

3. 異方性化法の模索

Mn-Al-C三元合金の異方性化の試みは、それまでの知見に基づき磁場中での成形や熱処理をはじめとして種々のアプローチがなされたが、いずれの方法でもその効果は見出せなかった。このため筆者らは5ヶ年程の時間を費やす結果

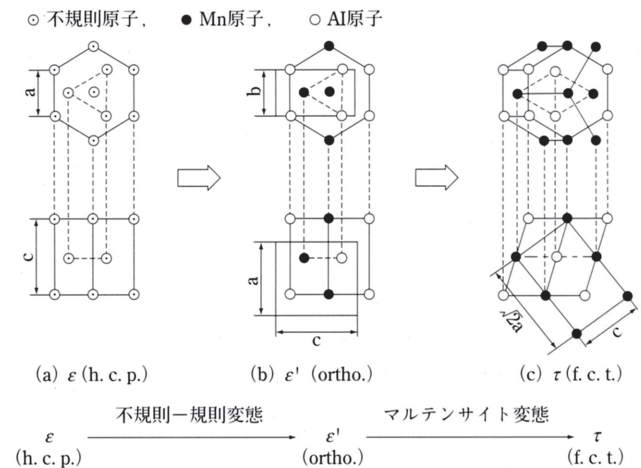
となったが、他の研究機関も同様に決め手となる発表もなされなかった。

解決のひとつの糸口は、意外な所からそのヒントが得られた。Mn-Al-C三元系合金は、等方性磁石としてその商品化検討が進められ、一部量産体制の中でその製品不良の中に「変形」の認められるものが出現した。本現象の詳細な検討の結果、それまでに全く提起されていない変形能が一定の温度域で存在する事が判明した。

磁石合金の変形能に関しては、硬くて脆いというイメージから未着手の分野となっていた。この新現象によって、殆ど手づまり状態であった異方性化アプローチは強力なインパクトを与えられた。

加工法の検討は、まず単純据込加工からスタートし、押出加工が最も配向性の良い結果となった。また、組成の見直しによって配向に最適な組成を見出した。

一方、Mn-Al二元合金の磁性相 (τ 相) は高温相 (ϵ 相) から形成されることが知られていたが¹⁾、その $\epsilon \rightarrow \tau$ 変態の過程は明らかになっておらず、 τ 相を安定相として取り扱うことが可能となったMn-Al-C三元合金で ϵ 単結晶を用いて、この変態メカニズムが解明された。図6にその変態過程のモデルを示す。



ϵ' 相は新たに見出した中間相で、MgCd形の斜方晶である。これらの3つの相間には次の結晶方位関係がある

$$\begin{aligned} (0001) \epsilon &\parallel (100) \epsilon' \parallel (111) \tau \\ [1\bar{1}00] \epsilon &\parallel [001] \epsilon' \parallel [11\bar{2}] \tau \\ [11\bar{2}0] \epsilon &\parallel [010] \epsilon' \parallel [\bar{1}10] \tau \end{aligned}$$

図6 $\epsilon \rightarrow \epsilon' \rightarrow \tau$ 変態過程⁹⁾

図に示すようにMn-Al系合金の磁性相 (τ 相) は、高温相から ϵ 相の中間相 ϵ' を経て τ 相へ変態する。各相間の方位関係は1通りではなく、単結晶の ϵ 相から τ 単結晶は形成されず、多結晶になってしまう。

このメカニズムの解明と共に、単結晶の ϵ 相に変形を加えた時の変形メカニズムを詳細に検討し、応力下変態による異方性化メカニズムを解明した^{9, 10)}。

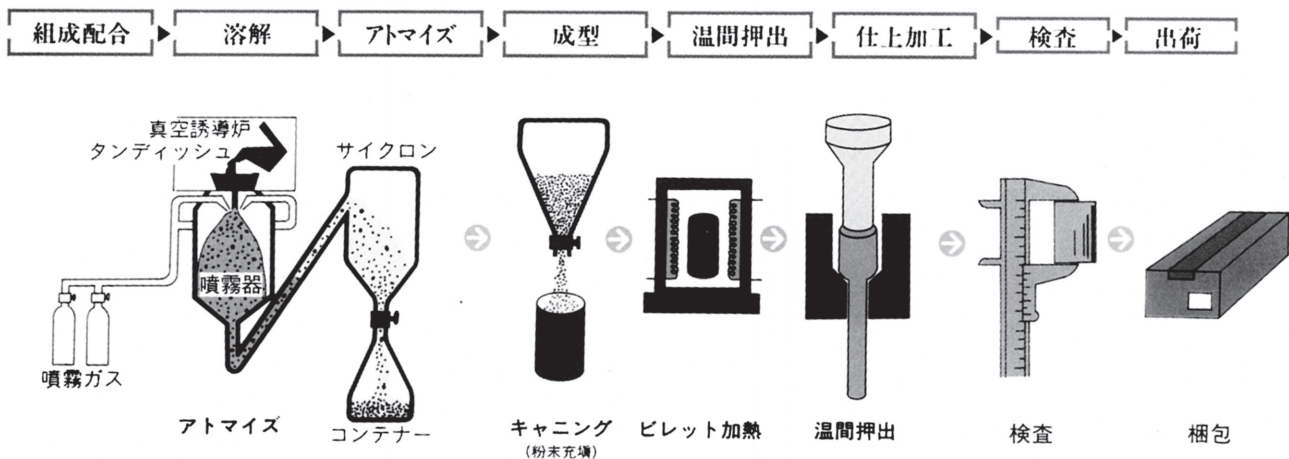


図7 ガスアトマイズ粉末プロセス

4. ガスアトマイズ粉末プロセス

Mn-Al-C三元合金磁石は、当初は鋳造工法であったが、1989年、山陽特殊製鋼(株)と松下電子部品(株)の共同開発により新たにガスアトマイズ粉末プロセス（以下、粉末プロセス）に衣替えした^{11, 12)}。この新工法のフローは、図7にあるように、所定の配合量を真空溶解したのち、ガスアトマイズ法によって得られる急冷合金粉末をベースとし、キャニング工程を経て、約700℃で温間押出加工される。そして、押出方向に異方性化された軸異方性磁石となり、また、この押出材を圧縮加工することによって径異方性磁石となる。図8に各々の減磁曲線を示す。粉末プロセスでは、押出加工比と磁気特性の関係において、鋳造材に比べその到達値は大きく、かつ一定の押出加工比では粉末プロセスの方が磁気性能は大きくなる。

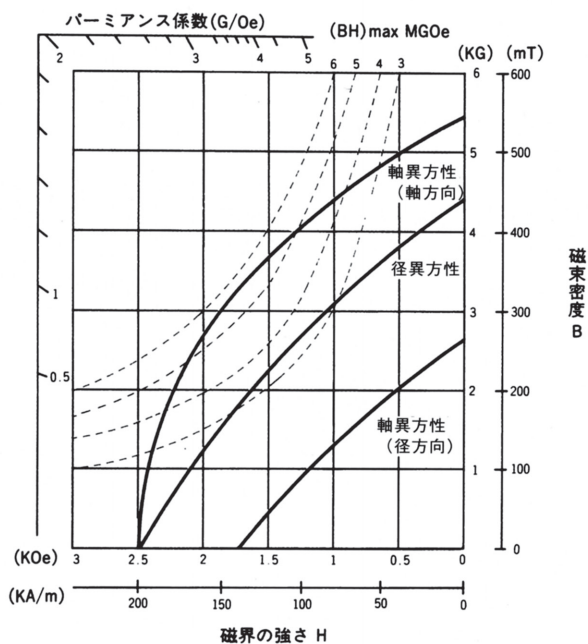


図8 Mn-Al-C磁石の減磁曲線

また、粉末プロセスでは図9, 10に示すように粉末の粒径が小さい程磁気性能は大きくなる。すなわち、本工程では所定の性能を得るのに加工率は小さくてすむ事となり、工程の合理化につながる。その時の合金粉末の変形挙動は図11, 12に示すように、まず粉体と粉体の変形圧着され、空隙が排除されたのち、押出加工によって各々の球体が針状に加工され、圧接されると共に配向し、異方性化される事となる¹³⁾。

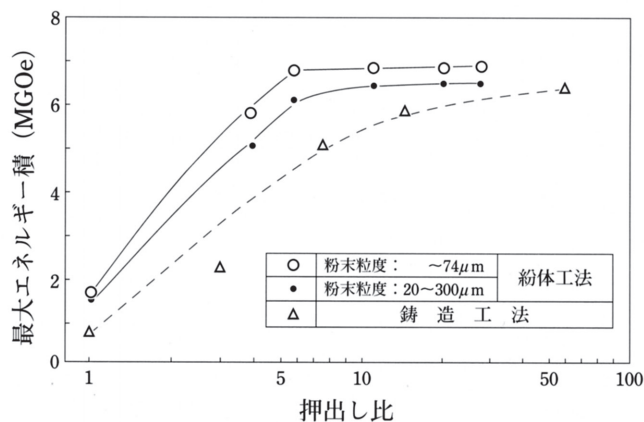


図9 押し比と押し出し材の磁気性能の関係¹²⁾

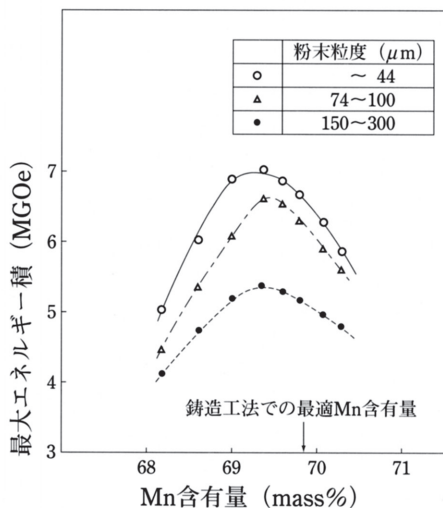


図10 Mn含有量・粉末粒度と押し出し材の磁気特性の関係¹²⁾

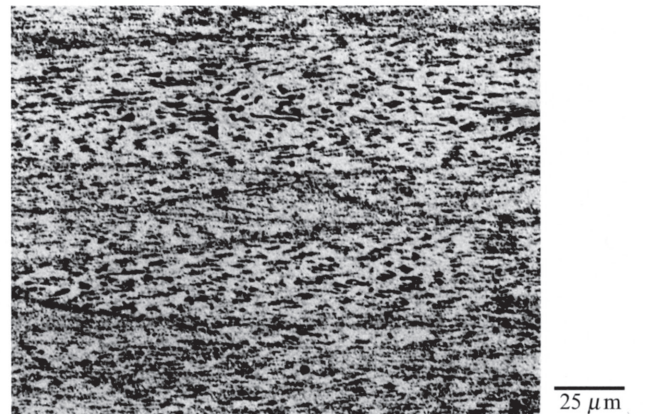
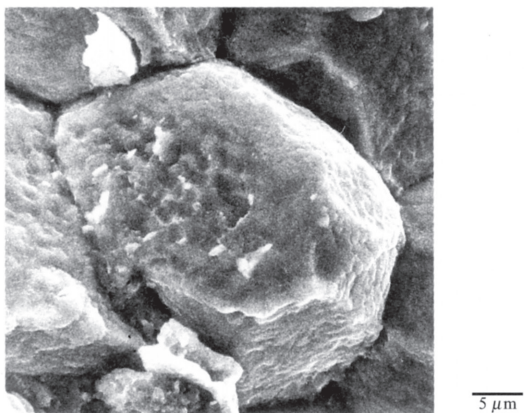
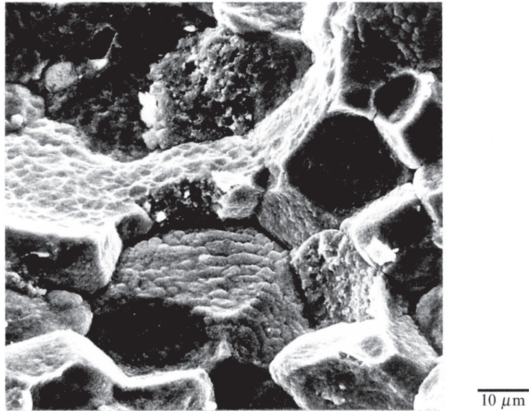


図11 押出前アブセット状態のミクロ組織 (SEM像)

図12 押出材のミクロ組織

この様にアトマイズ粉末を使用することによって、鑄造品と異なる挙動が観察され、これらは急冷凝固によって得られる微細組織が寄与しているものと思われるが、更に検討を進める事によって特性向上の糸口になるものと思われる^{14, 15)}。この粉末プロセスは、従来の鑄造工法のウィークポイントであった鑄造欠陥が根本的に解消されるため、内部品質が飛躍的に改善され、製品の信頼性が向上すると共に、量産性に富む新工法である。

より、本Mn-Al-C磁石では、上記肉厚150 μm まで機械強度、磁気特性等バルク時の値をそのまま維持し劣化することはない。また、このように製品形状バリエーションの拡大を図るとともに、図18(後述)に示すように磁石の特長をより積極的に活用できる着磁パターンを体系的に整備し潜在ニーズの掘り起こしも含め市場に対する応用提案を推進中である。

二元合金に磁相性が発見されて以来、常にその機械的強度の向上が課題として挙げられ、C添加によりその脆弱性は改良されたものの、実用的な製造法としての鑄造工法がそのネックとして残存していたが、この急冷合金粉末が大きくその欠陥を除いたといえる。即ち粉末プロセスが、「リニューアルマンガナルミ磁石」を誕生させたといえる。このフローで生産される磁石形状は円形状または、角柱状をベースとしてその良好な機械加工性を利用して、各種形状を揃え、ユーザーニーズに対応している。例えば図13に示すように板厚150 μm の超薄型品を開発し製品バリエーションを広げた。これまで磁石の肉厚が1mm以下の製品では、強度不足を補うための補強板等が必要であり薄さに限界があった。しかし、アトマイズ粉末を使った新工法に

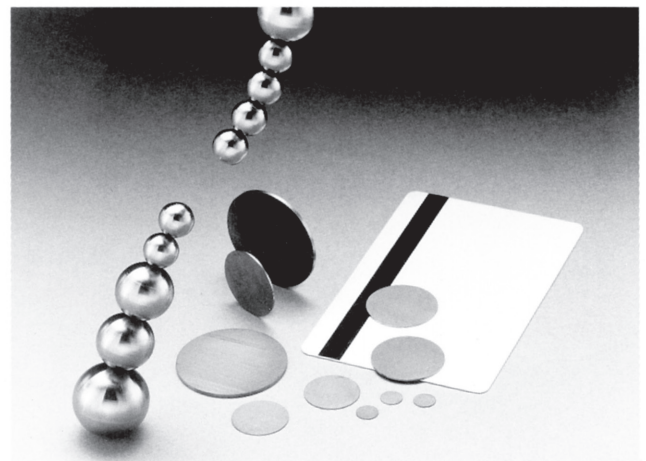


図13 超薄型磁石と球形磁石

これまでのMn-Al-C磁石の市場は、主にセンサー用や高速モーター、治工具用などその機械強度と加工性に着目した用途が主であったが、最近、上述のように多様な着磁パターンを含めた製品バリエーションの拡大によって、多方面での応用開発が進行している。代表的な例を以下にいくつか紹介する。

4・1 各種パターン着磁

Mn-Al-C磁石は、押し出し加工により τ 相格子の磁化容易方向（C軸）が押し出し方向に配向して異方性化される。この押し出し加工により製造された磁石のC軸の分布状態を図14に示す。C軸の配向度は押し出し方向に100%配向しているわけではなく、図示するような分布をもっている。図15に押し出し軸に対し0~90°方向の減磁曲線を示す。一般に異方性磁石は配向度が良いため、軸方向・径方向共に単一方向の利用がほとんどである。

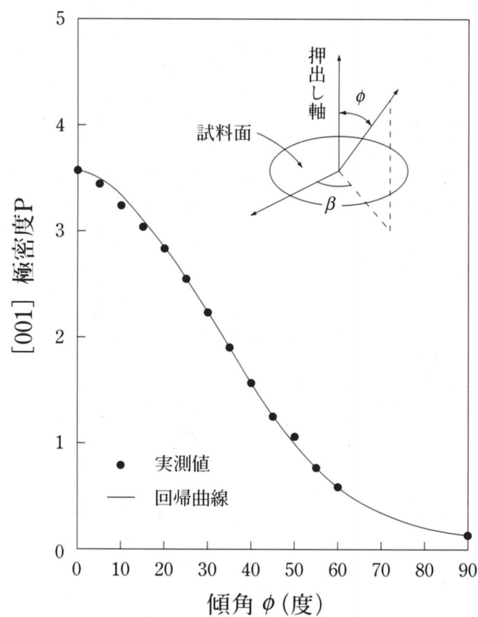


図14 押し出し棒の[001]極密度分布¹⁸⁾

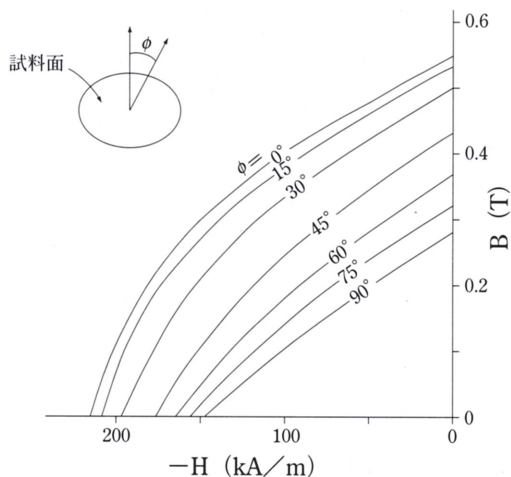


図15 押し出し材料の磁気特性¹⁶⁾

しかしながら、上記のようなMn-Al-C磁石の配向特性を従来の着磁概念とは逆の発想で捉え、全周方向の磁気特性を生かす事に着目し図18に示す各種着磁パターンが開発された。中でも、図中のステップ着磁は、長尺棒状磁石の外表面に一定ピッチで強い磁束を発生させるパターンであり、棒状の軸方向と径方向の特性を十分に活用しかつ磁束を外周面に収束させる手段を講じたものである。図16,17にステップ着磁を得るための着磁コイルと着磁波形の一例を示す。また、同様の考え方で螺旋状の磁極をもつスパイラル着磁やその他のパターンを着磁することができる。

この様に棒状磁石の軸方向と径方向を同時に活用する着磁方法によって、Mn-Al-C磁石は磁気エネルギーの供給源としてのみではなく、一つの機能材料としての応用範囲が大きく広がる事が期待される。

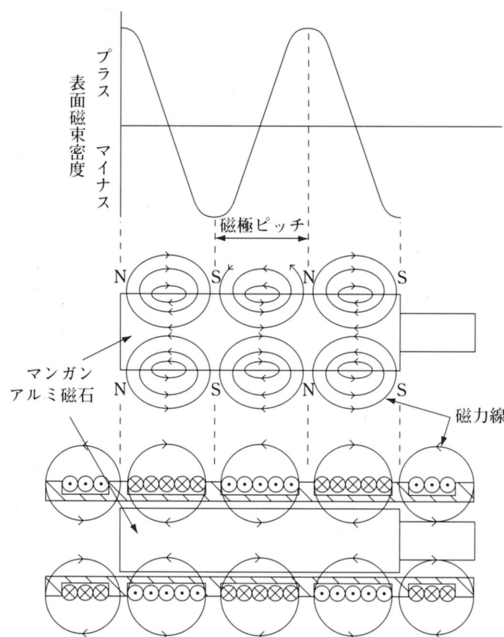


図16 ステップ着磁コイルと着磁波形¹⁶⁾

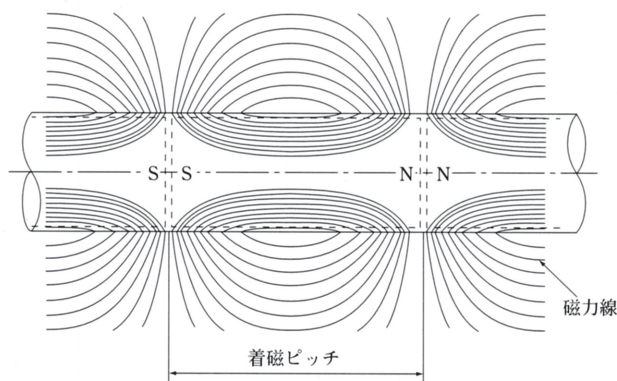


図17 ステップ着磁の磁束の流れ¹⁶⁾

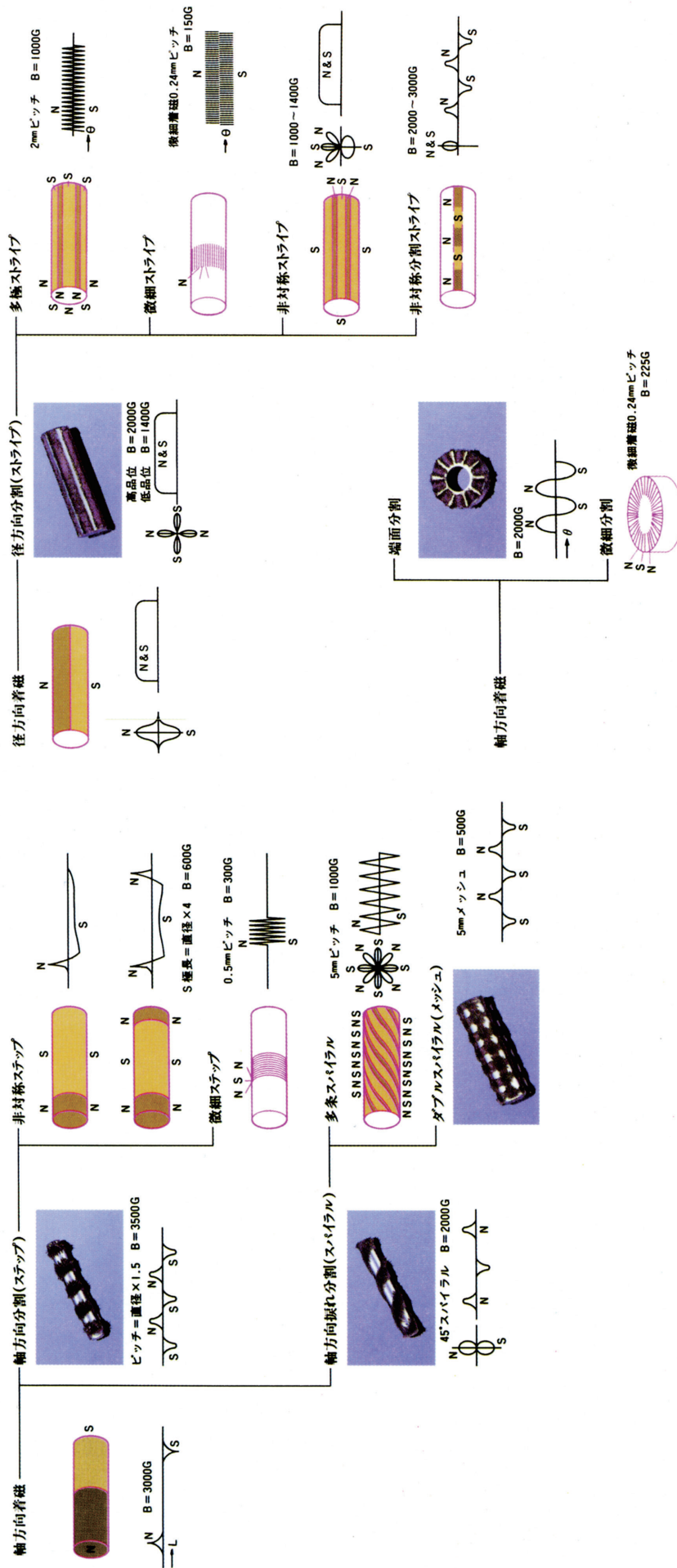


図18 着磁パターン (磁束密度分布)

4・2 リニアモータへの応用

図19に同軸型リニアモータの構成図を示す。Mn-Al-C磁石の特長は機械的強度に優れ長尺形状を容易にできることから、この長尺の軸方向異方性のメリットを生かした、ステップ状着磁の応用として、リニアモータとしては最もシンプルな構造である、同軸型リニアモータへの適用が考えられる。図に示すように、同軸状に配置したコイルに通電する事により軸方向に推力が得られる。従って、コイル可動式として、また磁石可動式としてもどちらの構造も可能である。

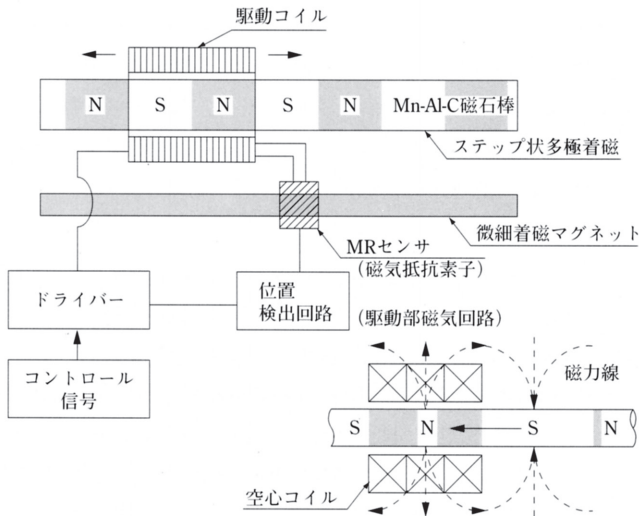


図19 同軸型リニアモータの構成

4・3 その他の応用

その他スパイラル着磁をはじめ多様な着磁パターンと切削による形状対応性の良さは、カラスやハトなどの作物や住環境への悪影響を防止するための、鳥類飛来防止磁石としてその効果に顕著なものがあり注目されている。また、球状や半月状磁石も金属磁石としての光沢や質感が健康器具市場のニーズにマッチし、応用範囲を広げつつある。

5. 複合磁石

粉末プロセスは、鑄造欠陥を解消する有効な手段としてMn-Al-C磁石の製造工程において高品質化をもたらしたが、さらに他の材料を混合し複合磁石への道を拓いた。そこで遠赤外線放射材料として、健康機器市場で注目されているトルマリンを混合した複合型磁石を指向した。図20にトルマリン粉末の示差熱分析データを示す。図示したようにMn-Al-C磁石の押出温度である700℃付近では変曲点は見られず安定である事に着目しアトマイズ粉末と混合しこの混合粉を押出加工した。

図21にトルマリン粉末およびトルマリン混合Mn-Al-C磁石の押出材のX線回折パターンを示す。この回折パター

ンを比較すると、図示するようにトルマリンはこの押出工程を経てもその構造に変化がない事が分かる。すなわち、遠赤外効果を損なう事なく、磁石と一体化させる事ができた。

このように粉末プロセスはトルマリンのような非磁性かつ変形能のない材料でもMn-Al合金の変形能を利用し、粉末と混合することによって多様な複合型磁石の製造が可能である事を示唆しており、今後の商品展開が期待される。

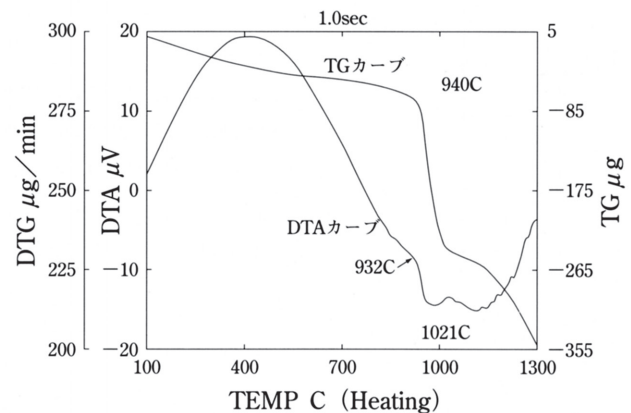
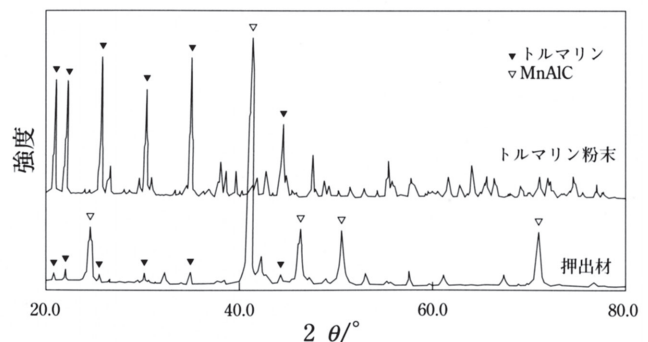


図20 トルマリン粉末の熱分析



トルマリン粉末の平均粒径：5μm
トルマリン含有量：5mass%
押出温度：700℃
押出比：4.79

図21 トルマリン粉末及び押出材のX線回折パターン

6. ボンドプロセス

磁石の用途はさまざまであり、磁気性能はもちろんであるが、多様な形状に対応可能である事も強く求められている。

その点から、ニアネットシェイプ工法であるボンド磁石の市場は急増している。Mn-Al-C磁石は、最近先述した遠赤外線放射線入り複合磁石が、機械的特長も含め健康器具市場でその特長を発揮しているが、形状対応力に一定の限界があるため、複合磁石でのボンド化プロセスを検討中である。

7. おわりに

今、われわれが、Mn-Al-C磁石事業を展開するのは、その構成元素が地球上に豊富に存在し安定的に入手できるという点に大きなウェイトを置いている。すなわち、開発当初フェライトよりも高性能の磁石は唯一アルニコ系磁石であり、希少元素のコバルトはその実現に必須元素としていた。今日でも高性能磁石を含め、その背景に変わりはない。

現在、永久磁石は、単に磁気回路を構成する一部品ではなく、社会生活を広汎に支える「主要なパーツ」としての役割を与えられるに至った。Mn-Al-C磁石は、鑄造からアトマイズ粉末を応用した工法に刷新され、スパイラル着磁や、複合化など、多様な展開を図りつつある。今や、高性能を特長とするタイプや、非常に安価なタイプの磁石が混在する磁石業界の中で、われわれの展開するMn-Al-C磁石は、単に磁気エネルギーの供給源としてではなく、むしろ、磁気性能をもった金属部品すなわち、機能材料としての役割を果たすことが、磁石業界の中での使命だといえる。そして、その事が「リニューアルマンガンアルミ磁石」の「棲み分ける」スタンスとも考えられる。

文献

- 1) 長崎誠三他：第10回日本物理学会年会予稿集，12F-10 (1955)。
- 2) H.Kono : J. Phys. Soc. Japan, 13 (1958), 1444.
- 3) A. J. J. Koch, et al : J. Appl. Phys., 31 (1960), 75s.
- 4) 川口虎之輔他：日本金属学会誌，28 (1964), 384.
- 5) 牧野昇他：日本金属学会誌，28 (1964), 483.
- 6) 金子秀夫他：日本金属学会誌，31 (1967), 1326.
- 7) H. Yamamoto : Magnet alloys. U. S. Pat. 3661567, (1972).
- 8) 加藤信行他：日本特許，(1968), 510425.
- 9) T. Ohtani et al : Trans. Mag. Mag-13 (1977), 1328.
- 10) S. Kojima, et al : Alloys AIP Conf. Proc. No.24, (1975), 768.
- 11) 田中義和他：材料とプロセス，1 (1988), 379.
- 12) 山口旻他：日本金属学会会報，28 (1989), 422.
- 13) 石川広高他：日本特許，(1987), 179443.
- 14) 柳谷彰彦：東北大学学位論文 (1995).
- 15) A. Yanagitani, et al. : Material Science and Engineering, A182, (1994), 1355.
- 16) 黒田直人他：日本金属学会会報，32 (1993), 358.
- 17) V. T. Godecke, et al. : Z. Metallkde, 62 (1971), 727.
- 18) Y. Sakamoto, et al. : J. Appl. Phys., 50 (1979), 2355.

