Mn-Al 強磁性合金の磁化の強さについて*

金子秀夫** 西沢泰二** 本間基文**

Hideo Kaneko, Taiji Nishizawa and Motofumi Homma: Studies on the Magnetic Intensity of π Phase Mn-Al Alloys. The magnetic intensity of the π phase Mn-Al alloys of various compositions, with or without additional elements such as Ti, Cr, Fe, Co, Ni and Cu, has been measured. The decrease in Mn content and the addition of Ti element have been found to increase the magnetic intensity.

The results of Mn-Al binary alloys can be explained in terms of the magnetic structure suggested by P.B.Braun, while those of the alloys with the additional elements can be explained by the magnetic structure with a modification (i.e. the alloy elements at the lattice positions which are estimated from the atomic volume as well as the electronegativity) and the empirical rule for magnetic moments of ferromagnetic binary alloys.

(Received May 17, 1967)

I. 緒 言

著者らは、前報⁽¹⁾において、Mn-Al 系強磁性合金の恒温変態図を構成し、強磁性相 (π) の単一合金を得るための組成および熱処理条件を明確にすることができた。一方、得られた強磁性合金の磁気特性は残留磁束密度 $B_r=2500$ G, 保磁力 $H_c=500\sim700$ Oe, 最大エネルギー積 $(B \cdot H)_{\max} \sim 0.5 \times 10^6$ G·Oe 程度で、現用磁石に比較して低い。しかし Koch ら⁽²⁾によつて冷間加工を施した試料で磁気特性の増加が認められ、以来、本系合金の磁気特性に関して多

くの研究がなされてきたが^{(3)~(7)}、特性の報告が主であつて、磁気特性の向上に関する基礎資料である磁化の強さにおよぼす組成および第3元素の影響、さらには保磁力の発生機構について明らかにされておらない。そこで著者らは、まず Mn-Al 2 元系およびこれに第3元素を添加した3元系強磁性合金の磁化の強さを測定し、あわせて実効磁気モーメントの算定を試みた。以下、その結果について報告する。

II. Mn-Al 2 元 系 強 磁 性 相 (π) の 磁 化 の 強 さ

1. π 相 の 磁 気 構 造

強磁性相 (π) の磁化の強さを検討するには、まず π 相の磁気構造を明らかにする必要がある。これについては Koch⁽¹⁾および Braun⁽⁸⁾らによる中性子線回折の結果がある。これらの報告を基にして著者らは π 相の磁気構造を Figs. 1~2 のごとく考えた。すなわち π 相は体心正方晶であり、

** 東北大学工学部金属材料工学科 (Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

* 1964 年 10 月本会富山大会に発表

(1) 金子, 西沢, 本間: 本誌, **31** (1967), 1326.

(2) A.J.J.Koch et al: J.Appl.Phys., **31** (1960), 75 S.

(3) M.A.Bohlman: J.Appl.Phys., **33** (1962), 1315.

(4) 川口, 永倉, 神野, 吉沢: R. Faculty Eng. Meiji Uni., **18** (1963), 1.

(5) 川口, 永倉, 神野, 吉沢: 本誌, **28** (1964), 384.

(6) 牧野, 木村, 鈴木: 本誌, **28** (1964), 483.

(7) 牧野, 木村, 鈴木: 本誌, **29** (1965), 658.

(8) P.B.Braun: Acta Cryst., **16** (1963), 737.

Fig.1 のごとく体心の位置 ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$) には Al 原子, 隅の位置 (000) には Mn 原子がそれぞれ占拠する Mn: Al=1:1

Fig.1 Unit cell of ferromagnetic π phase alloy.

Fig.2 Unit cell of antiferromagnetic π phase alloy.

の化学量論的組成をもつ金属間化合物である。これに対して組成が Mn 側に偏倚した場合には過剰の Mn 原子は Fig. 2 に示すごとく ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$) 位置に入る。その際に (000) 位置における Mn 原子の磁気モーメントは c 軸に対して平行であるが, ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$) 位置の Mn 原子の磁気モーメントは (000) 位置の Mn 原子の磁気モーメントと反平行であるとする。

2. π 相の実効磁気モーメントの計算および磁化の強さ

前項の磁気構造のモデルより π 相の 1 モル当りの実効磁気モーメント (Me) はつぎのごとく示される。

$$Me = n_0 M \quad (1)$$

ここで, $n_0 = a_{Mn} - a'_{Mn}$

a_{Mn} : (000) 位置の Mn 原子数 (mol⁻¹)

a'_{Mn} : ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$) 位置の Mn 原子数 (mol⁻¹)

M : π 相中の Mn 原子の磁気モーメント (1.94 μB)[†]
以上の考えかたを基にして Mn-Al 2 元合金の実効磁気モーメントを計算すると Fig.3 の直線 AB のごとくなる。

ところでこの合金の π 相は実際には Mn: Al=1:1 の化

[†] Braun の中性子回折の結果を引用した。

学量論的組成より Mn 側に偏倚してはじめて得られるものであつて, その π 相単一合金の生成範囲は Fig.3 に示す

Fig.3 Net magnetic moment of π phase Mn-Al alloys.

とく 54.5~56.2 at%Mn である⁽¹⁾。この範囲の π 相合金について, 室温で磁場 22000 (Oe) における磁化の強さより換算して得た結果を示せば, Fig.3 の A'B' のごとくなる。これらの結果より, 両者を比較し検討を加えることには, 測定値が厳密に実効磁気モーメントを表わすものでないし, さらに π 相の生成範囲が限定され広い範囲におよんで検討できないなどの制約を受けるが, 両者の組成に類似した傾向が認められる。

III. Mn-Al 基 3 元系強磁性相 (π) の磁化の強さ

Mn-Al 2 元系強磁性相 (π) の磁化の強さと組成との関係が明らかになったので, つぎに第 3 元素が固溶した 3 元系 π 相の磁化の強さについて検討しよう。

まず Mn-Al-X 3 元系の π 相において単位胞子の ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$) を占拠した第 3 元素の磁気モーメントは (000) 位置の Mn 原子の磁気モーメントと反平行であり, (000) 位置の第 3 元素の磁気モーメントは平行であると仮定する。この考えの下では π 相の 1 モル当りの実効磁気モーメント (Me') は (2) 式のごとく示される。

$$Me' = n_{Mn} \cdot M' + n_x \cdot M'_x \quad (2)$$

$$n_{Mn} = a_{Mn} - a'_{Mn}$$

$$n_x = a_x - a'_x$$

ここで, a_{Mn} : (000) 位置の Mn 原子数 (mol⁻¹)

a'_{Mn} : ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$) 位置の Mn 原子数 (mol⁻¹)

a_x : (000) 位置の第 3 元素の原子数 (mol⁻¹)

a'_x : ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$) 位置の第 3 元素の原子数 (mol⁻¹)

M : 3 元系 π 相中の Mn 原子の磁気モーメント (μB)

M'_x : 第 3 元素の π 相中での磁気モーメント (μB)

すなわち, 第 3 元素を固溶した π 相の実効磁気モーメントは, (000) および ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$) 位置の Mn ならびに第 3 元

素の原子数と π 相中の Mn および第 3 元素の磁気モーメントによつて決定される。ここで各格子位置における Mn および第 3 元素の原子数は第 3 元素の占拠する優先格子位置および組成によつて左右されると考えて、下記のごとく第 3 元素と組成を分類し、Mn-Al-X 系における n_{Mn} および n_x を求める。

A: 第 3 元素の占拠する優先格子位置が Al と同等で、 $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ である場合。

- (1) Mn 原子数が (000) 位置の数より過剰である合金。
- (2) Mn 原子数が (000) 位置の数より不足している合金。

B: 第 3 元素の占拠する優先格子位置が Mn と同等で、 (000) である場合。

- (1) Al 原子数が $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ 位置の数より過剰である合金。
- (2) Al 原子数が $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ 位置の数より不足している合金。

そこで、この分類にしたがつて 3 元系 π 相における n_{Mn} および n_x を求める。いまある任意の Mn-Al-X 系合金の Mn, Al および第 3 元素 (X) の組成を **Table 1** のごとく示

Table 1 Composition of Mn-Al-X system alloys.

Mn	Al	X
zN	yN	xN

x, y, z : Atomic function ($x+y+z=1$)

N : Avogadro's number

Table 2 Number of Mn, Al and X atoms occupying lattice positions (000) and $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$. Al and X atoms are assumed to occupy the same lattice positions.
A-(1) In case of alloys containing Mn atoms more than the number of (000) positions. $z/(x+y) \geq 1$

	Mn	Al	X
(000)	$N/2$	0	0
$(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$	$zN - N/2$	yN	xN

A-(2) In case of alloys containing Mn atoms less than the number of (000) positions. $z/(x+y) \leq 1$

	Mn	Al	X
(000)	zN	$(\frac{N}{2} - zN) \times \frac{y}{y+x}$	$(\frac{N}{2} - zN) \times \frac{x}{y+x}$
$(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$	0	$\frac{N}{2} \times \frac{y}{y+x}$	$\frac{N}{2} \times \frac{x}{y+x}$

すと、A および B 合金 1 モル当りの各格子位置の原子数は **Tables 2~3** のごとく示される。ただし、この表では、第 3 元素およびそれと同じ優先格子位置をもつ基本元素 (Mn あるいは Al) との原子数が優先格子位置の数よりも多いと

き、他の格子位置への分配率は第 3 元素と基本元素との原子数の比率によるとして計算した。さらに、これらの表が

Table 3 Number of Mn, Al and X atoms occupying lattice positions (000) and $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$. Mn and X atoms are assumed to occupy the same lattice positions.
(B)-(1) In case of alloys containing Al atoms more than the number of $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ positions. $y/(x+z) \geq 1$

	Mn	Al	X
(000)	zN	$yN - \frac{N}{2}$	xN
$(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$	0	$\frac{N}{2}$	0

(B)-(2) In case of alloys containing Al atoms less than the number of $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ positions. $y/(x+z) \leq 1$

	Mn	Al	X
(000)	$\frac{N}{2} \times \frac{z}{z+x}$	0	$\frac{N}{2} \times \frac{x}{z+x}$
$(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$	$(\frac{N}{2} - yN) \times \frac{z}{z+x}$	yN	$(\frac{N}{2} - yN) \times \frac{x}{z+x}$

Table 4 n_{Mn} and n_x in various composition alloys.
(A)

Composition	n_{Mn}	n_x
(1)	$N - zN$	xN
(2)	zN	$-zN \times \frac{x}{y+x}$

(B)

Composition	n_{Mn}	n_x
(1)	zN	xN
(2)	$yN \times \frac{z}{z+x}$	$yN \times \frac{x}{z+x}$

ら各種組成の合金系における Mn および第 3 元素の n_{Mn} と n_x は **Table 4** のごとくなる。そこで、これらの値を用いて 3 元系合金における π 相の実効磁気モーメントを求めんとするものであるが、そのためには個々の元素について、以上の関係式に示された下記の因子を決定する必要がある。

(a) π 相に固溶した第 3 元素の優先格子位置。

(b) 3 元系 π 相中の Mn および第 3 元素の磁気モーメント。

よつて本研究では、第 3 元素として Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni および Cu を採り上げ、(a) および (b) の条件を検討して 3 元系合金の π 相の実効磁気モーメントを求めた。

1. π 相に固溶した第 3 元素の優先格子位置

金属間化合物あるいは規則格子合金における第3元素の優先格子位置の推定には、母相の元素と第3元素間の原子容および電気的陰性度の差異が一つの基準となる⁽⁹⁾。すなわち固溶した第3元素は母相の元素のうちで原子容および電気的陰性度の近い元素と同じ格子位置を占めると考える。

Tables 5~6 に Mn, Al および各種第3元素の原子容と電気的陰性度さらに Mn および Al に対する差比を示す。

Table 5 Atomic volume of elements*.

Element	Atomic volume (cm ³ /g-atom)	Difference (%)	
Mn	7.39	Mn	Al
Al	9.99		
Ti	10.60	+43.5	+ 6.1
V	8.50	+15.0	-15.0
Cr	7.23	- 2.6	-27.6
Fe	7.10	- 3.9	-29.0
Co	6.60	-10.6	-34.0
Ni	6.59	-10.8	-34.5
Cu	7.09	- 4.1	-29.5

* Metal Handbook 8th Ed.

Table 6 Electronegativity of elements*.

Element	Electronegativity (K cal/mol)	Difference (%)	
Mn	2.6	Mn	Al
Al	1.5		
Ti	1.6	-38.5	+ 6.7
V	1.9	-27.0	+ 26.5
Cr	2.2	-16.6	+ 80.0
Fe	2.8	+ 8.3	+ 87.0
Co	3.0	+16.6	+100.0
Ni	3.2	+25.4	+113.0
Cu	2.2	-16.6	+ 80.0

* W. Gordy: Phys. Rev., 69(1964), 604.

これから知られるごとく, Fe, Co, Ni, Cu および Cr は Mn に, Ti は Al に近い。一方 V の Mn と Al に対する差比はほとんど等しい。よつてその関係から π 相での第3元素の優先格子位置を大別すれば, Table 7 に示すごとく, Fe,

Table 7 Right positions of Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni and Cu in π phase.

Ti	V	Cr	Fe	Co	Ni	Cu
$(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$	at random	(000)	(000)	(000)	(000)	(000)

Co, Ni, Cu および Cr は Mn と同じく (000), Ti は Al と同じく $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$, さらに V は無秩序であると推定し得る。この分類方法は Mn および Al を含む各種の規則格子合金における各原子の格子位置からも裏づけられる。すなわち Mn-Al-Cu, Mn-Al-Fe, Mn-Al-Ni および Mn-Al-Co 系合金の α 相は CsCl 型の規則格子を形成しているが, その際

(9) W. Hume Rothery and G. V. Raynor: *The Structure of Metals and Alloys*, (1954) .

に Cu, Fe, Ni および Co は Mn と同じ格子位置を優先的に占拠している⁽¹⁰⁾。

2. 3 元系 π 相中の Mn および 第3 元素の磁気モーメント

π 相に固溶した第3元素の格子位置の推定が可能になつたので, つぎに第3元素による π 相中の Mn 原子の磁気モーメントの変化および π 相中での第3元素の磁気モーメントを知ることができれば, π 相の実効磁気モーメントが求められる。ここで Mn-Al 合金の π 相は 1:1 を中心とした組成を有するから, Mn と Al の両者の性格を兼ね備えているとみなすことができる。すなわち磁性元素を low d group (Cr, Mn, Fe) と high d group (Co, Ni) の2群に分けるとすれば, Mn-Al の π 相は (Cr, Mn, Fe) の群に属する。一般性と Al と同様の非磁性元素の一般性との両者の性質を有すると考えられる。この考え方に立脚して Lomer ら⁽¹¹⁾の経験則を準用するとつぎのように考えることができる。

(1) π 相に第3元素を固溶した場合の Mn の磁気モーメント

(i) まず π 相に非磁性金属を稀釈固溶した場合は π 相中の Mn の原子磁気モーメントは 2 元系 π 相中の Mn の磁気モーメントを保有する。

(ii) つぎに π 相に low d group の強磁性元素すなわち Fe, Cr を固溶した場合 π 相中の Mn の原子磁気モーメントも上記と同様である。

(iii) つぎに π 相に high d group の元素すなわち Co, Ni を固溶したときは Mn の磁気モーメントは変化するが経験則であるが, この場合は不変で上記と同様であるとする。

(2) π 相に第3元素を固溶した場合の固溶元素の磁気モーメント

(i) まず π 相に非磁性金属を稀釈固溶した場合は, 固溶元素の磁気モーメントは 0 とする。

(ii) つぎに π 相に対して low d group 強磁性元素すなわち Fe, Cr を稀釈固溶した場合, 固溶元素の磁気モーメントはその単体の場合の固有値を保有する。

(iii) つぎに π 相に対し high d group の元素すなわち Co, Ni を稀釈固溶した場合, 固溶元素の磁気モーメントは 0 となる。

以上を総合するとつぎのことになる。

(i) π 相にいかなる元素を固溶しても, π 相中の Mn の磁気モーメントは変わらない。

(ii) π 相に Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu を固溶したときこれらの固溶元素の磁気モーメントは Table 8 に示すごと

(10) M. Sugihara and I. Tsuboya: J. Appl. Phys., 33 (1962), 1338 S; J. Phys. Soc. Japan, 15 (1960), 1534; 17 (1962), 410; 17 (1962), B-1-172; I. Tsuboya: J. Phys. Soc. Japan, 16 (1961), 1875.

(11) W. M. Lower and W. Marshall: Phil. Mag., 3 (1958), 185.

くである。

以上のごとくして、 π 相中の第 3 元素の優先格子位置お

Table 8 Magnetic moment in Bohr magnetons of Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni and Cu in π phase.

Ti	V	Cr	Fe	Co	Ni	Cu
0	0	0.4	2.2	0	0	0

Mn: $M' = M = 1.94$ Bohr magnetons

Fig.4 Net magnetic moment of π phase Mn-Al-Ti alloys.

Fig.5 Net magnetic moment of π phase Mn-Al-Cr alloys.

Fig.6 Net magnetic moment of π phase Mn-Al-Fe alloys.

および Mn と第 3 元素の磁気モーメントが推測されるので、これらの結果を用いて、(3) 式と Table 4 から 3 元系合金

における π 相の実効磁気モーメントを計算することができる。Figs.4(a)-7(a) に Mn-Al-Ti, Mn-Al-Cr, Mn-Al-Fe, Mn-Al-Co, Mn-Al-Ni および Mn-Al-Cu 系のそれぞれについて求めた実効磁気モーメントを示した。さらに Figs.4(b)-7(b) には、各系において認められる π 相合金について、室温、磁場: 22000 (Oe) で測定した磁化の強さより求めた値を示してある。これらの計算値と実測値との比較対照は、2 元系合金の際に述べたごとき制約を受けるが、両

者に類似した傾向が認められることから、本系磁石合金の磁束密度におよぼす第 3 元素の影響を推察する際に、こ

Fig.7 Net magnetic moment of π phase Mn-Al-Co, Mn-Al-Ni and Mn-Al-Cu alloys.

ここで用いた算定方法が一つの手がかりになると考えられる。

IV. 総 括

Mn-Al 2 元系およびこれに Ti, Cr, Fe, Co, Ni および Cu を添加した 3 元系強磁性相 (π) について実効磁気モーメン

トを算定するとともに磁化の強さを実測した。その結果、両者の組成との関係は類似した傾向を示し、化学量論組成から Mn 側に偏倚した組成で実際に得られる π 相において、Ti の添加は磁化の強さの向上に有効であることが判った。

終りに、実験に協力された柴田健一氏 (現在、石川島播磨重工業勤務) に深く感謝いたします。