Ni-Mn 系新高透磁率合金「Nimalloy」の特性に およぼすSb添加の影響について*

増 本 量** 村上雄悦** 比内正勝**

Hakaru Masumoto, Yûetsu Murakami and Masakatsu Hinai : Effect of Antimony Additions on Characteristic Properties of New High Magnetic Permeability Alloys "Nimalloy" in Nickel and Manganese System. Kobayashi and two of the present authors discovered in the previous work high permeability alloys "Nimalloy" in the nickel and manganese system. Much subsequent work has been carried out on the effects of additions of various elements on characteristic properties of nickel-manganese alloys, through which the highest initial permeability of 76000 and the highest maximum permeability of 441000 have been obtained. The results obtained by antimony additions to nickel-manganese alloys show that the initial and maximum permeabilities are in general increased with increasing antimony content; the alloy containing 76.43% Ni, 16.27% Mn and 7.30% Sb exhibits the highest initial permeability of 10870 when cooled at a rate of 2800°C/hr from 900°C followed by reheating 420°C for 4.5 hr, while the alloy containing 76.17% Ni, 18.53% Mn and 5.30% Sb shows the maximum permeability of 80700 when cooled at a rate of 240°C/hr from 900°C and reheated at 460°C for 2 hr. The latter alloy shows a magnetic hysteresis loss of 45.46 erg/cm³/cycle and a coercive force of 0.0219 Oe, respectively, for the maximum magnetic induction of 5000 G, a magnetic induction of 5390 G at a field of 50 Oe and an electrical resistivity of 57.1 $\mu\Omega$ -cm at 20°C.

(Received April 12, 1968)

I. 緒 言

小林と著者の二人⁽¹⁾はさきに Ni-Mn 系において強磁

性規則格子 Ni₃Mn の組成付近の合金が適当な規則度の状態にあるとき、高透磁率が現われることを発見し、これらの合金を Nimalloy と称した。その後小林と著者はさら

Fig. 1 Effect of annealing temperature and time on magnetic properties of a 75.52% Ni-15.90% Mn-8.58% Sb alloy

Fig. 2 Highest initial permeability in each of Ni-Mn-Sb alloys cooled at various rates from 900°C or further baked at various temperature

Fig. 3 Highest maximum permeability in each of Ni-Mn-Sb alloys cooled at various rates from 900°C or further baked at various temperatures

** 財団法人電気磁気材料研究所 (The Foundation; The Research Institute of Electric and Magnetic Alloys, Sendai)

* 1965 年 4 月本会東京大会に発表; 財団法人電気磁気材料研究所論文, No. 24

(1) 増本, 小林, 村上: 1963 年 4 月本会東京大会に発表; 本誌, 29 (1965), 228; Trans. JIM, 8 (1967), 49.

に Ni-Mn 合金に第 3 元素として Fe⁽²⁾, V⁽³⁾, Si⁽⁴⁾, Ti⁽⁵⁾, Mo⁽⁵⁾, Al⁽⁶⁾, Cr⁽⁶⁾, Sb⁽⁷⁾, Sn⁽⁷⁾, W⁽⁸⁾, Co⁽⁸⁾, Cu⁽⁸⁾, Ge⁽⁹⁾ および Nb⁽⁹⁾ を, また第 4 元素として Ni-Mn-Fe 系合金に Cr⁽¹⁰⁾ および Mo⁽¹¹⁾ を添加してその特性の変化を研究し, 初透磁率の最高値 76000 および最大透磁率の最高値 441000 を得た. また増本らはこれらの合金のうち一部について初透磁率と密接な関係のある飽和磁気歪み λ_s ^{(12)~(14)} と結晶磁気異方性エネルギー K_1 ^{(15)~(16)} とを測定して, 高透磁率を示す組成範囲では両者とも非常に小さい値を示すことを明らかにした.

つぎには Nimalloy に Sb を添加した場合について報告する.

II. 試料および実験方法

合金の原料は電解 Ni, 電解 Mn および金属 Sb であるが, 前 2 者は前報⁽¹⁾の場合と同じもので, Sb は 99.9% 以上の純度のものである. 試料は Ni 69.75~95.65%, Mn 0~23.25% および Sb 2.28~14.45% の組成範囲のもの 106 種について全重量 200 g をアルミナ坩堝中で酸化を防ぐため表面に水素を通して高周波電気炉により溶解した. Ni-Mn-Sb 合金の場合には普通の Nimalloy のように鍛造, 圧延などの加工が容易でないで, 鑄造状態で測定を行なうこととし, 溶融合金は外径約 42 mm, 内径約 32 mm および高さ約 10 mm の環状溝を有する鉄型と内径 5 mm, 高さ 150 mm の鉄型とに鑄込んで, 前者は磁性測定用の試料とし, 後者は長さ 100 mm に切りとり磁気歪み測定用の試料とした. しかし鑄造状態では合金の均一性が悪く, 合金固有の磁性が得られないので, これを改善するために Ni 75.52%, Mn 15.90% および Sb 8.58% からなる代表的な No. 67 合金を種々の温度で時間を変えて加熱した後 100°C/hr の速度で冷却し, その磁性を測定してみた. その結果は Fig. 1 に示すとおりである. すなわち最大透磁率 μ_m および有効磁場 50 Oe での磁束密度 $4\pi I_{50}$ は焼鈍温度と時間に対して類似の関係を示しており, その値はいずれの場合にも加

熱時間の増加とともに次第に増大して, 最後に一定になる. またその一定値に達する時間は加熱温度が高いほど短いことがわかる. よって試料の焼鈍法としては一定の測定値が得られると考えられる 1000°C に 5 hr, 真空中で加熱することを採用することにした. 焼鈍後 900°C からの冷却は速度を種々に変えて行ない, 合金によつてはさらに規則 - 不規則格子変態点以下の種々な温度で再加熱した. なお磁性の測定法は, 前報⁽¹⁾の場合と全く同じであつた.

III. 実験結果および考察

実験結果は Table 1 および Fig. 2~11 にまとめてある.

Fig. 2 および Fig. 3 には黒点で示す組成を有する試料につき真空中で 1000°C, 5 hr 加熱後, 900°C から 9°C/sec, 2800°C/hr, 800°C/hr, 400°C/hr, 240°C/hr, 100°C/hr, 50°C/hr, 20°C/hr, 10°C/hr および 5°C/hr の 10 種の速度で冷却するか, あるいは合金によつてはさらに規則 - 不規則格子変態点以下の種々な温度で再加熱して, 常温で測定された初透磁率 μ_0 および最大透磁率 μ_m のうち最高の値を採つて, 組成に対し統計的にひかれた等値曲線が示してある. 図に見られるように μ_0 約 3000 以上および μ_m 約 10000

Fig. 4 Initial permeability of Ni-Mn-about 7.3% Sb alloys cooled at various rates from 900°C

Fig. 5 Maximum permeability of Ni-Mn-about 7.3% Sb alloys cooled at various rates from 900°C

- (2) 増本, 小林, 村上: 1963 年 4 月本会東京大会に発表; 本誌, 29(1965), 1101; Trans. JIM, 8(1967), 54.
- (3) 増本, 小林, 村上: 1963 年 10 月本会名古屋大会に発表; 本誌, 30(1966), 837; Trans. JIM, 8(1967), 264.
- (4) 増本, 小林, 村上: 1963 年 10 月本会名古屋大会に発表; 本誌, 31(1967), 1117.
- (5) 増本, 小林, 村上: 1964 年 4 月本会東京大会に発表.
- (6) 増本, 村上, 比内: 1964 年 10 月本会富山大会に発表.
- (7) 増本, 村上, 比内: 1965 年 4 月本会東京大会に発表.
- (8) 増本, 村上, 比内: 1965 年 10 月本会福岡大会に発表.
- (9) 増本, 村上, 比内: 1966 年 4 月本会東京大会に発表.
- (10) 増本, 村上, 比内: 1966 年 10 月本会新潟大会に発表.
- (11) 増本, 村上, 比内: 1967 年 10 月本会札幌大会に発表.
- (12) 増本, 小林, 門脇: 1963 年 10 月本会名古屋大会に発表.
- (13) 増本, 村上, 門脇: 1964 年 10 月本会富山大会に発表.
- (14) 増本, 村上, 門脇: 1965 年 4 月本会東京大会に発表.
- (15) 増本, 村上, 中村: 1966 年 4 月本会東京大会に発表.
- (16) 増本, 村上, 中村: 1966 年 10 月本会新潟大会に発表.

以上の組成範囲においてはその値は Sb 量の増加とともに増大し、一つの極大に達した後、減少する。その最高値は Ni 76.43%, Mn 16.27% および Sb 7.30% からなる合金の $\mu_0=10870$ および Ni 76.17%, Mn 18.53% および Sb 5.30% からなる合金の $\mu_m=80700$ で、 Ni_3Mn と $Ni_3(Mn, Sb)$ を結ぶ線より Mn 量の少ない側にあり、また Ni-Mn 2 元合金の最高値 $\mu_0=6860$ および $\mu_m=20400$ に比べてかなり大きい。これら合金のうち代表的な合金を選びその磁気的ならびに電気的特性を上げると Table 1 のようになる。ここに Wh は磁気履歴損失, σ は比電気抵抗, α はその温度係

Fig. 6 Effect of cooling rate on initial and maximum permeabilities of a 75.52% Ni-15.90% Mn-8.58% Sb alloy

数である。表に見られるように、Ni-Mn 2 元合金に Sb を添加すると、磁性はかなり改善され、 $4\pi I_{50}$ も非常に大きくなるが、 σ はいくぶん小さくなる。

つぎに、Fig. 4 および Fig. 5 には約一定の Sb 7.3% を含む Ni-Mn-Sb 合金について 900°C からの冷却速度による透磁率の変化が Mn 含有量に対して記入してある。 μ_0 および μ_m は Mn 約 12~19% の範囲で大きな変化を示し、各冷却速度における μ_0 , μ_m の極大は、冷却速度の大きい場合には値が小さいが、小さくなるとともに増大して最高値 $\mu_0=6600$ および $\mu_m=54000$ に達した後、減少する。またその位置も順次 Mn 量の少ない方に移動する。

さらに Fig. 6 には No. 67 合金 (Ni 75.52%, Mn 15.90% および Sb 8.58%) について μ_0 および μ_m が冷却速度によつていかに変わるかが示してあり、また Fig. 7 には No. 33 合金 (Ni 76.17%, Mn 18.53% および Sb 5.30%) について 900°C から 240°C/hr の速度で冷却した後、規則-不規則格子変態点以下の種々の温度で時間を変えて再加熱したときの透磁率の変化が示してあるが、これらの図から優秀な磁性を発揮させるにはそれぞれの合金について最適な熱処

Fig. 7 Effect of baking temperature and time after cooling at a rate of 240°C/hr from 900°C on permeabilities of a 76.17% Ni-18.53% Mn-5.30% Sb alloy

Fig. 8 Intrinsic magnetic induction at a field of 50 Oe in Ni-Mn-Sb alloys heat-treated to develop the highest maximum permeability

Fig. 9 Electrical resistivity at 20°C in Ni-Mn-Sb alloys heat-treated to develop the highest maximum permeability

理法が存在することがよくわかる。

は μ_m の最高値を示す No.33 合金 (Ni 76.17%, Mn 18.53%

Fig.8 および Fig.9 は各試料について、それぞれ最高の および Sb 5.30%) の磁化曲線および最大磁束密度 5000 G

Table 1 Magnetic and electrical properties of typical Ni-Mn-Sb alloys

Alloy No.	Mn (%)	Sb (%)	Cooling rate from 900°C (°C/hr)	Baking	μ_0	μ_m	B (G) for μ_m	Wh (erg/cm ³ /cycle)	Br (G)	H_c (Oe)	$4\pi I$ (G)	λ_s ($\times 10^{-6}$)	$\mu \Omega$ -cm, 20°C)	α ($\times 10^{-3}$, 0°~40°C)	Density (g/cm ³)
				Temperature (°C), time (hr)											
33	21.63	—	10	380, 50	6860	18000	891	*18.30	* 954	*0.0315	**2790	—	60.7	0.93	—
35	21.80	—	5	—	5090	12490	626	*18.50	* 876	*0.0272	**2760	+0.17	60.5	0.94	8.42
37	22.00	—	10	380, 50	5880	20400	908	*19.34	*1052	*0.0270	**2804	0.00	60.7	0.93	—
14	19.54	3.25	240	440, 2	9240	35940	1357	*10.52	* 947	*0.0190	4330	—	62.5	—	8.35
"	"	"	240	460, 2	4070	51400	1398	*10.83	*1343	*0.0186	3905	—	60.1	—	—
21	18.56	4.38	240	440, 2.5	9240	46080	1660	54.53	2794	0.0305	5245	+0.35	57.9	1.23	8.39
"	"	"	240	440, 4	4180	56650	1980	49.88	2510	0.0290	5580	+0.35	58.4	1.47	—
33	18.53	5.30	240	440, 2	9360	57320	2130	36.62	2410	0.0290	6020	+0.35	58.3	1.10	8.39
"	"	"	240	460, 2	2860	80700	1815	45.46	3084	0.0219	5390	+0.52	57.1	1.22	—
40	16.27	6.32	240	400, 13	9240	32500	2274	53.55	2275	0.0457	6315	—	52.5	1.33	—
42	17.67	6.32	240	420, 3.5	9360	37500	2350	57.20	2440	0.0448	6570	+1.05	53.8	—	8.41
"	"	"	240	440, 1	2970	72300	2200	57.44	3450	0.0265	5925	+0.70	56.5	1.24	—
53	15.82	7.31	2800	440, 3	1760	64230	2313	74.21	3957	0.0312	6165	—	57.6	—	—
54	16.27	7.30	2800	420, 4.5	10870	35120	2460	53.08	2353	0.0411	6830	—	53.1	1.31	8.43
"	"	"	2800	440, 2.5	2420	67650	2365	65.97	3955	0.0305	6425	—	59.4	1.14	—
55	16.80	7.35	2800	420, 4.5	9240	34000	2340	65.32	4350	0.0350	7045	+0.70	56.7	—	8.44
"	"	"	2800	440, 2.5	2640	68320	2630	66.60	4290	0.0336	6640	+1.05	48.5	—	—
63	16.27	7.78	2800	400, 6	8140	38640	2340	64.51	2200	0.0550	7810	—	51.2	1.51	—
66	15.06	8.08	50	—	2420	68200	2460	78.44	4100	0.0352	6165	+0.70	52.4	1.46	8.47
67	15.90	8.58	2800	380, 8	7480	29150	2140	65.50	2220	0.0535	6970	+1.22	54.8	—	—
"	"	"	100	—	3780	68300	3080	83.26	4490	0.0393	7250	+1.22	54.7	1.11	—
71	15.32	8.75	2800	400, 18	3740	62000	2862	69.27	4450	0.0386	7120	—	55.6	—	8.47
74	12.92	9.31	10	—	3080	54100	2095	90.73	4110	0.0435	6040	+0.52	55.7	—	—
77	15.80	9.25	50	—	3300	49000	3193	76.15	4215	0.0432	7630	+2.45	50.9	1.62	8.42
86	14.80	10.16	50	—	1760	41500	2482	108.39	3230	0.0535	7970	+2.80	59.6	—	8.48
92	14.85	11.07	2800	400, 6	1320	30200	2415	116.45	3500	0.0624	7840	+3.67	52.6	—	8.53

* $B_m=2000$ G, ** $H=900$ Oe

Fig.10 Intrinsic magnetic induction and electrical resistivity in Ni-Mn-about 7.3% Sb alloys heat-treated to develop the highest maximum permeability

μ_m を発揮する熱処理を施して得られた内部磁束密度 $4\pi I_{50}$ および 20°C での比電気抵抗 σ と合金の組成との関係を示し、Fig.10 は Sb の含有量がほぼ 7.3% と一定である合金について同じ関係を示す。これらの図で $Ni_3(Mn, Sb)$ 組成付近で $4\pi I_{50}$ が非常に大きく、 σ が小さいのは規則化がある程度進行していることを示しておる。つぎに Fig.11 に

Fig.11 Magnetization and hysteresis curves of a 76.17% Ni-18.53% Mn-5.30% Sb alloy baked at 460°C for 2 hr after cooling at a rate of 240°C/hr from 900°C

に対する磁気履歴曲線が掲げてある。

なお従来一般に高透磁率を現わす合金では飽和磁気歪み λ_s が小さいことが知られておるが、Ni-Mn-Sb 系合金の場合にも Table 1 に示してあるように高透磁率を有する合金では λ_s が非常に小さいことがわかる。

以上を要するに、Ni-Mn-Sb 3 元系合金においても、他の高透磁率合金の場合と同様に適当な熱処理を施し、規則度を調整して μ_s を小さくすると、高透磁率が現われるのである。

IV. 総 括

Ni 69.75~95.65%, Mn 0~23.25% および Sb 2.28~14.45% を含む強磁性 Ni-Mn-Sb 系合金 106 種について、真空中で 1000°C, 5 hr 加熱後、900°C から種々な速度で冷却するか、あるいは合金によつてはさらに規則 - 不規則格子変態点以下の温度で加熱して、常温における磁性、比電気抵抗およびその温度係数などを測定してつぎの結果を得た。

(1) Ni-Mn 合金に Sb を添加すると、一般に Mn 量の多い範囲では、その量とともに最高の透磁率を現わすための冷却速度が次第に大きくなる。

(2) 各合金について得られた初透磁率および最大透磁率の最高値は、前者が約 3000 以上 および後者が約 10000 以上の組成範囲においては一般に Sb 量の増加とともに増大して一つの極大に達し、後漸次減少する。そして Ni-Mn-Sb 合金中初透磁率および最大透磁率の最高値はそれぞれ Ni 76.43%, Mn 16.27% および Sb 7.30% からなる合金を 2800°C/hr の速度で冷却後、さらに 420°C, 4.5 hr 加熱した場合の 10870 および Ni 76.17%, Mn 18.53% および Sb 5.30% からなる合金を 240°C/hr の速度で冷却し、さらに 460°C, 2 hr 加熱したときの 80700 である。

(3) 最大磁束密度 5000 G に対する保磁力の最小値は Ni 76.17%, Mn 18.53% および Sb 5.30% からなる合金の 0.0219 Oe で、またその履歴損失も 45.46 erg/cm³/cycle で小さい。

(4) 内部磁束密度および比電気抵抗は一般に大きく、最大透磁率の最高値を示す Ni 76.17%, Mn 18.53% および Sb 5.30% からなる合金ではそれぞれ 5390 G ($H=50$ Oe) および 57.1 $\mu\Omega$ -cm (20°C) である。