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

増本 量** 小林 猛郎** 村上 雄悦**

Hakaru Masumoto, Takeo Kobayashi and Yûetsu Murakami : Effect of Addition of Molybdenum on Characteristic Properties of New High-Magnetic Permeability Alloys "Nimalloy" in the System of Nickel and Manganese. Following the discovery of high magnetic permeability alloys "Nimalloy", the authors have carried out a series of experiments on the effects of additions of various elements on the properties of Nimalloy and obtained the highest initial permeability of 76000 and the highest maximum permeability of 441000. The results showed that with increasing addition of Mo to Ni-Mn binary alloys, the cooling rate required to attain the highest permeability became smaller. Accordingly, most of the alloys was baked for a long time at a temperature below the order-disorder transformation point after slow-cooling from 900°C. In the case of Mo additions, both the initial and maximum permeabilities increased gradually to maxima and then decreased gradually. The nickel alloy containing 18.63% Mn and 3.70% Mo showed the highest initial permeability of 13720 and the highest maximum permeability of 113400 when baked at 400°C for 340 and 210 hr after cooling at 5°C/hr from 900°C respectively. The alloy of the highest maximum permeability showed a coercive force of 0.0240 Oe and a hysteresis loss of 36.24 erg/cm³/cycle for the maximum magnetic induction of 5000 G, an intrinsic magnetic induction of 8010 G at 900 Oe and an electrical resistivity of 58.8 $\mu\Omega$ -cm at 20°C.

(Received May 15, 1969)

I. 緒 言

著者ら⁽¹⁾は 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であるときに、高い透磁率を現わすことを見出し、これらの合金を Nimalloy と称した。著者らはさらに Ni-Mn 系合金に第 3 元素として、Fe⁽²⁾, V⁽³⁾, Si⁽⁴⁾, Al⁽⁵⁾, Ti⁽⁶⁾, Mo⁽⁷⁾, Cr⁽⁸⁾, Sb⁽⁹⁾, Sn⁽¹⁰⁾, W⁽¹¹⁾, Co⁽¹²⁾, Cu⁽¹²⁾, Ge⁽¹³⁾, Nb⁽¹³⁾ および Ta⁽¹⁴⁾ を、またさらに Ni-Mn-Fe 系合金に Cr⁽¹⁵⁾ および Mo⁽¹⁶⁾ 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一部について飽和磁気歪み λ_s ^{(17)~(19)} と結晶磁気異方性エネルギー K_1 ^{(20) (21)} とを測定し、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。

その後著者らは引き続き Nimalloy の特性に対する他元素添加の影響について研究しているが、つぎには Nimalloy に Mo を添加した場合の特性について報告する。

II. 試料および実験方法

合金の原料は電解 Ni, 電解 Mn および純度 99.9% の粉末状の Mo を圧縮して固形化したものを用いたが、前 2 者は前報の場合と同じ純度のものである。試料製造法および測定法も前報と同様であるので、ここには省略する。なお試料は 92 種でその組成は Ni 73.48~94.22%, Mn 1.50~24.38% および Mo 0.80~9.82% の範囲のものである。

III. 実験結果および考察

実験結果は Table 1 および Fig. 1~11 に示してある。Fig. 1 および Fig. 2 には、黒点で示した組成の試料について、真空中で 900°C, 1 hr 加熱後、240°, 100°, 10°, 5°, 3°, 1.5° および 0.75°C/hr の 7 種類の速度で冷却するか、あるいは合金によっては 5°C/hr の速度で冷却した後、さ

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

* 1964 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研究報告第 36 号

- (1) 増本, 小林, 村上: 金属学会誌, **29**(1965), 228; Trans. JIM, **8**(1967), 49.
- (2) 増本, 小林, 村上: 金属学会誌, **29**(1965), 1101; Trans. JIM, **8**(1967), 54.
- (3) 増本, 小林, 村上: 金属学会誌, **30**(1966), 837; Trans. JIM, **8**(1967), 264.
- (4) 増本, 小林, 村上: 金属学会誌, **31**(1967), 17; Trans. JIM, **9**(1968), 355.
- (5) 増本, 村上, 比内: 金属学会誌, **32**(1968), 444.

- (6) 増本, 小林, 村上: 金属学会誌, **32**(1968), 521.
- (7) 増本, 小林, 村上: 1964 年 4 月本会東京大会に発表.
- (8) 増本, 村上, 比内: 金属学会誌, **33**(1969), 235.
- (9) 増本, 村上, 比内: 金属学会誌, **32**(1968), 856.
- (10) 増本, 村上, 比内: 金属学会誌, **33**(1969), 130.
- (11) 増本, 村上, 比内: 金属学会誌, **33**(1969), 488.
- (12) 増本, 村上, 比内: 1967 年 10 月本会福岡大会に発表.
- (13) 増本, 村上, 比内: 1966 年 4 月本会東京大会に発表.
- (14) 増本, 村上, 比内: 1969 年 3 月本会東京大会に発表.
- (15) 増本, 村上, 比内: 1966 年 10 月本会尼崎大会に発表.
- (16) 増本, 村上, 比内: 1967 年 10 月本会札幌大会に発表.
- (17) 増本, 小林, 門脇: 1963 年 10 月本会名古屋大会発表.
- (18) 増本, 村上, 門脇: 1964 年 10 月本会富山大会に発表.
- (19) 増本, 村上, 門脇: 1965 年 4 月本会東京大会に発表.
- (20) 増本, 村上, 中村: 1966 年 4 月本会東京大会に発表.
- (21) 増本, 村上, 中村: 1966 年 10 月本会尼崎大会に発表.

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

Fig. 1 Highest initial permeability in each of Ni-Mn-Mo alloys cooled at various rates from 900°C or further baked at various temperatures

Fig. 2 Highest maximum permeability in each of Ni-Mn-Mo alloys cooled at various rates from 900°C or further baked at various temperatures

うち最高値を採って組成に対して統計的に引かれた等値曲線が示してある。図に見るように Ni-Mn 系に Mo を添加すると、 μ_0 および μ_m ははじめ漸次増大するが、一つの極大に達した後は漸次減少する。高透磁率を現わす組成は、 Ni_3Mn と $Ni_3(Mn, Mo)$ を結ぶ線より Ni の多い側にある。その最高値は Ni 77.67%, Mn 18.63% および Mo 3.70% からなる合金の $\mu_0=13720$ および $\mu_m=113400$ で、Ni-Mn 2 元系合金の最高値 $\mu_0=6860$ および $\mu_m=20400$ に比べて非常に大きい。これらの合金のうち代表的なものを選び、その磁気的および電気的特性を上げると Table 1 のようになる。ここに W_h は磁気履歴損失、 λ_s は飽和磁気歪み、 σ は比電気抵抗および α はその温度係数である。表に見られるように Ni-Mn 合金に Mo を添加すると、一般に磁性は非常に改善され、 σ は大きな変化を示さないが、その内部磁束密度 $4\pi I_{900}$ はかなり大きくなっている。つぎに Fig. 3 および Fig. 4 には約一定の Mo 約 3.7% を含む Ni-Mn-Mo 合金について 900°C から種々な速度で常温まで冷却して測定した μ_0 および μ_m の値が Mn 含有量に対して記入してある。図に見るように μ_0 および μ_m は Mn 約 14% 以上では合金の組成および冷却速度によって著しい変化を示しており、透磁率対濃度曲線は大体二つの極大を示している。そして μ_0 および μ_m の極大の最高値は、それぞれ Mn 18.63% を含む冷却速度が 1.5°C/hr の場合の 6860 および Mn 19.62% を含む冷却速度が 0.75°C/hr の場合の 95000 である。

Table 1 Magnetic and electric properties of typical Ni-Mn-Mo alloys

Alloy No.	Mn (%)	Mo (%)	Cooling rate from 900°C (°C/hr)	Baking	μ_0	μ_m	B (G) for μ_m	$\frac{W_h}{\text{cm}^3/\text{cycle}}$	B_r (G)	H_c (Oe)	$4\pi I_{900}$ (G)	λ_s ($\times 10^{-6}$)	$\frac{\sigma}{(\mu\Omega\text{-cm}, 20^\circ\text{C})}$	α ($\times 10^{-3}$, $0^\circ\sim 40^\circ\text{C}$)	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	—
11	18.65	1.61	5	400, 170	8820	19100	1362	—	—	—	4750	−0.19	59.4	1.03	8.61
12	19.12	1.72	10	—	7840	47300	1202	*11.49	*1350	*0.0200	3270	+0.38	64.7	1.00	—
29	18.62	2.77	5	400, 50	10300	54000	1922	43.52	2644	0.0257	5772	+0.38	62.1	0.96	8.68
33	19.62	2.75	5	400, 50	10550	67500	2404	46.38	2990	0.0314	5430	+0.57	61.3	1.04	—
			3	—	4170	73500	3137	51.00	3765	0.0327	—	—	—	—	—
34	19.80	2.73	5	400, 30	8330	56700	2777	53.74	3245	0.0402	7500	+0.38	55.6	1.16	8.55
43	16.77	3.19	5	420, 10	6500	71300	2857	46.44	3513	0.0330	8000	+0.76	54.4	1.19	8.65
47	18.14	3.65	1.5	—	4160	51600	3446	75.93	4313	0.0480	7860	+0.57	63.2	1.12	—
48	18.63	3.70	5	400, 210	4500	113400	3233	36.24	3680	0.0240	8010	—	58.8	1.37	—
			5	400, 340	13720	92800	3660	36.37	4140	0.0243	8130	+0.38	57.6	1.21	—
49	18.64	3.09	3	—	6370	81700	3394	41.22	4030	0.0362	7312	+0.13	62.8	1.01	—
51	19.14	3.72	5	400, 230	5400	86300	3070	41.15	3590	0.0312	7800	+0.76	57.8	1.14	8.63
			0.75	—	5900	81300	2861	52.45	3847	0.0320	8420	+0.57	56.5	1.20	—
52	19.62	3.66	0.75	—	5750	95000	2935	44.74	3994	0.0266	8328	+0.95	63.6	1.10	—
53	19.63	3.20	3	—	10500	80700	2872	40.77	3644	0.0273	7930	+0.57	51.8	1.03	—
64	16.63	4.69	5	420, 190	1960	40600	2530	75.12	3685	0.0485	5880	+0.57	60.5	1.00	8.62
69	18.70	4.72	5	400, 570	3000	37750	2350	89.42	3724	0.0520	—	—	—	—	—
70	19.14	4.20	5	400, 300	3500	63500	3390	65.82	3810	0.0355	8070	+1.33	64.3	1.05	—
77	18.73	5.68	5	400, 75	4410	59400	2643	59.86	3630	0.0371	7840	+0.38	61.1	1.10	8.45
			0.75	—	1000	52400	2564	65.90	3670	0.0389	7960	+0.57	59.0	1.07	—
84	16.53	6.70	5	420, 190	1470	28200	2764	—	—	—	7280	+1.91	78.8	1.11	8.70

* For $B_m=2000$ G

なおNi-Mn-Mo合金の場合には各合金について μ_0 および μ_m の最高値を得るための冷却速度は、Ni約85%以上ではMo量に対して大きな変化を示さないが、Ni約85%以下ではMo添加量の増加に伴い次第に小さくなる。Fig. 5には一例としてNi約78.5%を含む5種の合金について冷却速度に対する μ_0 および μ_m の変化が示してある。Mo量の多い合金では徐冷のみでは最高値に達しない。したがってこれらの合金の μ_0 および μ_m の最高値を得るには、高温から徐冷後、さらに規則-不規則格子変態点以下の温度で再加熱して、その規則度を高める必要がある。Fig. 6はFig. 5と同じ合金について900°Cから5°C/hrの速度で冷却した後、さらに400°Cで再加熱したときの加熱時間と μ_0 および μ_m の関係を示す。一般に各合金は加熱時間に対して一つの極大を示し、Mo量が多くなるにしたがいその極大値は加熱時間の長い方に移動する。Fig. 7には μ_m の最高値を示す。No. 48合金(77.67% Ni, 18.63% Mnおよび

び3.70% Mo)について、900°Cから5°C/hrの速度で冷却した後、さらに種々な温度で再加熱したときの μ_0 および μ_m の変化を加熱時間に対して示した。各曲線は一つの極大を示すが、その極大は加熱温度が上昇するに伴い順次加熱時間の短い方に移動する。そして μ_0 および μ_m の最高値はそれぞれ400°Cで340 hr加熱したときの13720および

Fig. 3 Initial permeability of Ni-Mn- about 3.7% Mo alloys cooled to room temperature at various rates after heating at 900°C for 1 hr

Fig. 4 Maximum permeability of Ni-Mn- about 3.7% Mo alloys cooled to room temperature at various rates after heating at 900°C for 1 hr

Fig. 5 Effect of cooling rate from 900°C on initial and maximum permeabilities of Ni-Mn-Mo alloys containing about 78.5% Ni

Fig. 6 Effect of baking time at 400°C after cooling at 5°C/hr from 900°C on initial and maximum permeabilities of Ni-Mn-Mo alloys containing about 78.5% Ni

400°C で 210 hr 加熱したときの 113400 である。Fig.3～7 に見られるようにいずれの合金においても μ_0 および μ_m の最高値を得るためには、最適な冷却速度、再加熱温度および時間が存在することがわかる。

Fig.8 および Fig.9 は μ_m の最高値を表わす熱処理を施した各試料について、それぞれ 900 Oe の有効磁場で得られた $4\pi I_{900}$ および 20°C で得られた σ と組成との関係を示し、Fig.10 は約一定の 3.7% の Mo を含む合金について同じ関係を示す。

Fig.7 Effect of baking temperature and time after cooling at 5°C/hr from 900°C on initial and maximum permeabilities of 77.67% Ni-18.63% Mn-3.70% Mo alloy

Fig.8 Intrinsic magnetic induction at an effective field of 900 Oe in Ni-Mn-Mo alloys heat-treated to develop the highest maximum permeability

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

すなわち $\text{Ni}_3(\text{Mn}, \text{Mo})$ の組成付近で、 σ は減少し、 $4\pi I_{900}$ は増大しており、合金の規則化が進行していることを示している。さらに Fig.11 には 900°C から 5°C/hr の速度で冷却後さらに 400°C で 210 hr 加熱したとき、 μ_m の最高値を示す No.48 合金の磁化および磁気履歴曲線が掲げている。

従来一般に高透磁率を有する合金では飽和磁気歪みが小さいことが知られているが、Ni-Mn-Mo 系合金の場合にも Table 1 から明らかなように高透磁率を示す合金では λ が非常に小さい。

Fig.10 Intrinsic magnetic induction and electrical resistivity of Ni-Mn-about 3.7% Mo alloys heat-treated to develop the highest maximum permeability

Fig.11 Magnetization and hysteresis curves of No.48 alloy baked at 400°C for 210 hr after cooling at 5°C/hr from 900°C

IV. 総 括

Ni 73.48～94.22%, Mn 1.50～24.38% および Mo 0.80～9.82% から成る強磁性 Ni-Mn-Mo 系合金の 92 種について真空中で 900°C、1 hr 加熱の後種々速度で冷却するか、あるいは合金によっては 900°C より 5°C/hr の速度で冷却した後、さらに規則-不規則格子変態点以下の温度で再加熱して、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 系合金に Mo を添加すると透磁率の最高値を表わすための冷却速度は、Ni 約 85% 以上では大きな変化を示さないが、Ni 約 85% 以下の組成では Mo 量の増加とともに徐々に小さくなる。したがって高い透磁率を得るためには、一般に合金を 900°C から徐冷した後規則 - 不規則格子変態点以下の温度で再加熱することが必要で、その加熱温度が高いほど加熱時間は短くてよい。

(2) Ni-Mn 系合金の初透磁率および最大透磁率は、Mo の添加量の増加とともにはじめ漸次増大するが、一つの極大に達した後漸次減少する。初透磁率および最大透磁率の最高値は Ni 77.67%, Mn 18.63% および Mo 3.70% から

なる No.48 合金を 900°C より 5°C/hr の速度で冷却後、さらにそれぞれ 400°C で 340 hr 加熱したときの 13720 および 400°C で 210 hr 加熱したときの 113400 である。

(3) 最大磁束密度 5000 G に対する保持力の最小値は No.48 合金の 0.0240 Oe で、またその履歴損失は 36.24 erg/cm³/cycle である。

(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 No.48 合金ではそれぞれ 8010 G ($H=900$ Oe) および $58.8 \mu\Omega\text{-cm}$ (20°C) である。

(5) これらの合金は常温および高温における鍛造、圧延が Permalloy 系合金の場合より容易である。