新高保磁力 Cu-Mn-Sb 系合金の磁性について*

増 本 量** 渡 辺 清**

Hakaru Masumoto and Kiyoshi Watanabe : Magnetic Properties of New High Coercivity Cu-Mn-Sb Alloys. Magnetic properties of Cu-Mn-Sb alloys containing 4.98~59.80% of Mn and 10.03~79.71% of Sb have been measured. It has been found that the alloys consisting of about 17~40% Mn, 10~54% Sb and 9~65% Cu show high coercive forces when tempered at 150°~650°C after chill casting and the alloy consisting of 22.04% Mn, 33.00% Sb and the rest Cu exhibits the highest coercive force, H_C , of 2000 Oe and a residual intensity of magnetization, I_r , of 12 G. Further it has been determined by means of electron microscopic observation and X-ray analysis that these alloys of high coercive force contain many acicular fine particles of ferrimagnetic compound Mn_2Sb dispersed in the matrices of nonmagnetic compound $CuMnSb$ and nonmagnetic α_{Cu} phase. The high coercivity of these alloys is probably caused by the anisotropy energy of these small particles composed of a single magnetic domain.

(Received June 2, 1969)

I. 緒 言

Cu-Mn 系合金は Fig. 1⁽¹⁾ に見れるように Cu 側においては -60°C を極大とする Curie 点を有し、常温より液体窒素温度まで磁場冷却すると、いわゆる交換磁気異方性により移動ヒステリシスループを示し、一方向に高保磁力を発揮する特殊な現象⁽²⁾を示すものとして知られている。Mn-Sb 系合金には Fig. 2⁽³⁾ に示すように、フェリ磁性の Mn_2Sb 化合物および強磁性の $MnSb$ 化合物が存在し、その保磁力 BH_C ⁽⁴⁾ は非常に小さく、それぞれ僅か 31 と 8 Oe を

示すにすぎない。また Cu-Sb 系合金には Cu 側に二つの非磁性化合物と種々な非磁性相が存在してゐる。つぎに Cu-Mn-Sb 3 元合金については、強磁性 Cu_2MnSb ⁽⁵⁾ および常磁性 $CuMnSb$ ⁽⁶⁾⁽⁷⁾ の二つの化合物があると報告されておったが、前者については Oxley ら⁽⁸⁾ がさらに研究を行ない、この化合物は反強磁性であると報告し、また最近では Forster ら⁽⁹⁾ ならびに Endo ら⁽¹⁰⁾ はこの化合物は存在しないと結論してゐる。しかし Cu-Mn-Sb 3 元合金の広い組成

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

* 1966 年 10 月本会尼崎大会および 1967 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 38 号

(1) E. Scheil and E. Wachtel : Z. Metallk., **48** (1957), 571.

(2) J. S. Kouvel : J. Phys. Chem. Solids, **21** (1961), 57.

(3) M. Hansen : *Constitution of Binary Alloys*, M. M. E. Series, 2nd Edit., (1958), 950.

(4) E. Wedekind : Trans. Faraday Soc., **8** (1912), 160.

(5) F. Heusler, W. Stark and E. Haupt : Verhandl. Deut. Physik Ges., **5** (1903), 220.

(6) H. Nowotny und B. Glatz : Mh. Chem., **83** (1952), 237.

(7) L. Castelliz : Mh. Chem., **83** (1952), 1314.

(8) D. P. Oxley, R. S. Tebble, C. T. Slach and K. C. Williams : Nature, **197** (1962), 465; D. P. Oxley, R. S. Tebble and K. C. Williams : J. Appl. Phys., **34** (1963), 1362.

(9) R. H. Forster, G. B. Johnston and D. A. Wheeler : J. Phys. Chem. Solids, **29** (1968), 855.

(10) K. Endo, T. Ohoyama and R. Kimura : J. Phys. Soc. Japan, **25** (1968), 907.

範囲については、従来その研究がないので、著者らはこの 3 元合金について広く組成を変えてその磁気特性を測定した。

Fig.1 Equilibrium diagram of Cu-Mn alloys

Fig.2 Equilibrium diagram of Mn-Sb alloys

II. 試料ならびに実験方法

合金の原料は純度 99.9% の Cu と純度 99.84% の Mn および純度 99.999% の Sb であった。試料を造るにはまず Sb をアルミナ坩堝中でアルゴンを通じながら Tammann

炉を用いて溶かし、その中に Mn および Cu を投入してよく攪拌して均質な熔融合金を造った。つぎにこれを内径 4 mm 外径 47 mm の銅型に鑄込んで急冷した。そしてその丸棒の中央から長さ 20 mm のものを切りとって試料とした。試料の数は 68 種類で組成は Mn 4.98 から 59.80%, Sb 10.03 から 79.71% および Cu 残余の範囲に亘っている。

試料を焼鈍するには、これを真空炉中において 550°C から 800°C の温度で 5~50 hr 加熱した後、50°C/hr から 300°C/hr の速度で徐冷した。また試料を焼戻しするには、移動可能な電気炉を用い、試料を空气中あるいは真空中で 150°C から 650°C の温度に 30 min~100 hr 加熱した後、空冷するかあるいは電気炉を移動させて急冷した。

磁性の測定は、電磁石、磁束計、自動磁束記録装置および磁気天秤記録装置により最高 22000 Oe までの磁場中で行なった。また X 線結晶構造解析は Debye-Scherrer 法あるいは Diffractometer 法によって行なった。

III. 実験結果ならびに考察

銅型に鑄込んで急冷したままの状態における合金の飽和磁束密度 $4\pi I_s$ と組成との関係は等値曲線として Fig.3

Fig.3 Saturation intrinsic magnetic flux density $4\pi I_s$ of Cu-Mn-Sb alloys as chill cast into copper mold

Fig.4 Highest saturation intrinsic magnetic flux density $4\pi I_s$ in each of Cu-Mn-Sb alloys cooled at the rate of 100°C/hr after heating at 550~800°C for 5~50 hr

に示してある。図中に記した黒点は測定した試料の組成で、CuMnSb の化合物に相当する組成は◎印、Mn₂Sb と MnSb 化合物の組成は○印で示してある。図で見られるように急冷したままの $4\pi I_s$ は Mn-Sb 系の Mn₂Sb あるいは MnSb に Cu を添加するにしたがって次第に減少してゆくだけである。Fig. 4 は合金を 550°~800°C の温度で 5~50 hr 加熱した後、100°C/hr の速度で徐冷却したときに得られた $4\pi I_s$ のうちの最高値をとり、濃度に対して統計的に描かれた等値曲線を示す。図で見ると曲線の形状は大体 Fig. 3 の場合に類似しておるが、強磁性の濃度範囲は Fig. 3 の場合に比し Mn₂Sb 側において増加しており、MnSb 側で減少しておる。

つぎに Cu-Mn-Sb 系合金の保磁力を測定したが、まずその保磁力が熱処理によって如何に変化するかを知らるために、代表的な 10 種類の合金について実験を行なったところ、熔融合金を銅型に铸込んで急冷した後、さらにこれに焼戻処理を施したときに、最も高い保磁力が得られることがわかった。いま一例として合金 No. 19 について実験した結果を示すと、Table 1 のとおりで、熱処理 1, (b) の場合には iH_c が 2000 Oe にも達しておる。よって Cu-Mn-Sb 合金の保磁力を求めるための試料の熱処理としてはもっぱら上記の方法を採用することにした。

Fig. 5 は合金を銅型に铸込んだ後、150°~650°C の温度において 30 min~100 hr 焼戻して得られた最高の iH_c の

るように、Mn₂Sb 側の I_r は Mn-Sb 合金に Cu を加えるにつれて漸次減少しておる。MnSb 側においては iH_c が

Fig. 5 Highest coercive force in each of Cu-Mn-Sb alloys tempered at 150°~650°C for 30 min~100 hr after chill casting

Fig. 6 Residual intensity of magnetization I_r corresponding to the highest coercive force in each of Cu-Mn-Sb alloy tempered at 150°~650°C for 30 min~100 hr after chill casting

Table 1 Effect of heat treatment on the magnetic properties of alloy No. 19 (22.04% Mn-33.00% Sb-rest Cu). The coercive force after tempering is the highest value among those obtained by varying the tempering temperature and time

Heat treatment		Residual intensity of magnetization I_r (e.m.u.)	Coercive force iH_c (Oe)
1	(a) As chill cast into Cu-mold	12	850
	(b) Further tempered at 200°C for 8 hr	12	2000
2	(a) Water-quenched from 600°C	5	850
	(b) Further tempered at 200°C for 10 hr	5	1500
3	(a) Air-quenched from 600°C	8	850
	(b) Further tempered at 200°C for 5 hr	6.5	850
4	(a) Cooled at the rate of 100°C/hr after heating at 600°C for 1 hr	6.5	850

値を採り、濃度に対して統計的に描いた等値曲線を示す。図で見られるように、 iH_c は Mn 約 17~40%, Sb 約 10~54% および Cu 約 9~65% の組成範囲においてかなり大きく、その最高値は合金 No. 19 (22.04% Mn-33.00% Sb-rest Cu) の 2000 Oe にもおよんでおり、そのときの I_r は 12 G である。なお大きな iH_c の現われる組成範囲は Mn₂Sb 化合物側に限られ、MnSb 化合物側では約 50 Oe 以下で非常に小さい。図中の※印は最高の B_H 700 Oe ($iH_c = 820$ Oe) を有する No. 36 の合金の組成を示し、その B_r は 1000 G ($I_r = 80$ G) である。Fig. 6 には各合金について得た最高の iH_c に相当する I_r の等値曲線が示してある。図でわか

非常に小さいので、 I_r の等値曲線は図に描かなかった。Fig. 7 には最高の iH_c を示す合金 No. 19 について銅型に铸込んだ後、種々な温度と時間で焼戻しを行なったときの磁性の変化が掲げてある。図でわかるように合金 No. 19 の iH_c は銅型に铸込んだままの状態ですでに 850 Oe の高い値を示し、これを加熱するといずれの温度においてもはじめ急激に増加し、175°C および 200°C の焼戻温度の場合にはそれぞれ 6 時間および 8 時間後一定の値に達する。しかし、温度が 225°C 以上になると iH_c は、ある焼戻時間において極大に達した後減少する。 I_r は焼戻時間とともに、一般にはじめ増加して一つの極大に達し、その後は減少す

る。また I_s は低い温度の場合には変化が認められないが、高い温度の場合には単に減少するばかりである。つぎに Fig.8 には最高の IHc を発揮した合金 No.19 と、 IHc は低いが比較的 I_r の高い合金 No.36 の減磁曲線が示してある。図で見るように No.19 の IHc はかなり大きい。その I_r は僅かに 12 e.m.u. にすぎない。また、No.36 の IHc は 820 Oe であるが、その I_r は 80 e.m.u. で比較的大きい。つぎに合金 No.19 について、種々な熱処理を施してその組織と結晶構造を検べた。まずはじめに銅型に鋳造したままの状態、600°C で 30 min 加熱したのち水焼入れした状態、これらをさらに 200°C で 8 hr 焼戻した状態および 600°C で 30 min 加熱した後 200°C/hr の速度で徐冷した焼鈍状態の合金について顕微鏡試験を行なったところ、その組織は互に非常に類似したものであった。ただ焼鈍状態の組織だけは焼入れあるいは焼戻し状態のものに比し非常に粗大であった。つぎにこれら 4 状態の合金について、X線解析を行なってその結晶構造を検べた。その結果、いずれの場合にも強い CuMnSb と α_{Cu} の回折線のほかに弱い Mn_2Sb の回折線が得られた。しかし Mn_2Sb の回折線だけ

についていうと、焼入れおよび焼戻しの場合に比し焼鈍した場合の方が強かった。

いま一例として合金 No.19 を銅型に鋳造したのち、200°C の温度で 8 hr 焼戻して最高の IHc を発揮させたときの電子顕微鏡写真を Photo.1 に示しておいた。この写真の組織を X線解析の結果と照合して考えると、大きい円形状の部分は初晶の常磁性 CuMnSb 化合物で、小さい針状の粒子は常磁性 α_{Cu} 固溶体中に分散しておるフェリ磁性的 Mn_2Sb 化合物であると推定される。

Photo.1 Electron micrograph of alloy No.19 tempered at 200°C for 8 hr after chill casting. (Large circular regions primary precipitates of CuMnSb compound: Small acicular particles— Mn_2Sb compound dispersed in α_{Cu} solid solution) ($\times 6000 \times 5/6$)

Fig.7 Effects of the tempering temperature and time on the magnetic properties of alloy No. 19 (22.04% Mn-33.00% Sb-rest Cu) chill cast

Fig.8 Demagnetization curves of alloys No.19 and No.36

なお参考のために Fig.9 に合金 No.19 について磁気天秤により約 300°C/hr の速度で加熱および冷却して測定した磁性の変化を示しておいた。図でわかるように、銅型に鋳込んだものは加熱すると 110~135°C の温度において磁化の急な増加を示し、その後は温度とともに磁気変態点の約 275°C まで単調に低下する。つづいて温度を 550°C まで上げて 30 min 加熱したのち冷却すると、磁気変態点は約 225°C に下がり、さらに再加熱を行なうと、300°C に上昇する。つまり磁化対温度曲線は非可逆的であることを示しておる。

以上の結果から、Cu-Mn-Sb 系合金における高保磁力の

Fig.9 Magnetic analysis of alloy No.19 (22.04% Mn-33.00% Sb-rest Cu)

原因は、非磁性 CuMnSb および非磁性 α_{Cu} 相の地にフェリ磁性 Mn_2Sb の微細な針状粒子が分散して存在し、そのため粒子が単磁区的になって、大きな結晶磁気異方性エネルギーならびに形状磁気異方性エネルギーを生ずることにあると考えられる。

IV. 総 括

Mn 4.98~59.80% および Sb 10.03~79.71% を含む 68 種類の Cu-Mn-Sb 系合金について急冷却、焼戻しおよび焼鈍処理を施し、その磁性を測定し、結晶構造解析を行なうて、つぎの結果を得た。

(1) 銅型に鋳造したままの急冷状態における合金の $4\pi I_s$ は Mn-Sb 系のフェリ磁性 Mn_2Sb あるいは強磁性 MnSb に Cu を添加するにしたがって次第に減少してゆくだけである。

(2) 各合金につき $550^\circ\sim 800^\circ\text{C}$ の温度で 5~50 hr 加熱した後、 100°C/hr の速度で徐冷して得られた最高の $4\pi I_s$ は、合金の組成に対して急冷状態の場合と類似の変化を示

すが、 Mn_2Sb 側の組成においては急冷状態の場合に比し強磁性の濃度範囲と $4\pi I_s$ の値が大きく、MnSb 側の組成では小さい。

(3) 合金を銅型に鋳込んだ後、 $150^\circ\sim 650^\circ\text{C}$ の温度において 30 min~100 hr 焼戻して得られた各合金の最高の I_{Hc} は、Mn 約 17~40%、Sb 約 10~54% および Cu 約 9~65% の Mn_2Sb 側における組成範囲においてかなり大きく、その最高の I_{Hc} は Mn 22.04%、Sb 33.00% および残余 Cu から成る合金の 2000 Oe で、その I_r は 12 G である。

(4) Cu-Mn-Sb 系合金の高保磁力の原因は、主として非磁性の CuMnSb 化合物と非磁性 α_{Cu} 相の地に、フェリ磁性 Mn_2Sb の単磁区的な微細粒子が分散して存在し、それによって大きな結晶磁気異方性エネルギーと形状磁気異方性エネルギーが生ずることにあるものと考えられる。

終りにあたり、実験装置使用の便宜を与えられた東北大学工学部金子秀夫教授、本間基文助教授ならびに分析の労をとられた東北特殊鋼株式会社分析課の方々に対し深く感謝の意を表する。