Alnico 8 系磁石合金における Ti の効果について*

岩間義郎** 稲垣松美** 宮本毅信***

Yoshiro Iwama, Matsumi Inagaki and Toshinobu Miyamoto : Effects of Titanium in Alnico 8-Type Magnet Alloys. Alnico 8-type alloys containing more than 5% Ti has been found to have very high coercive forces, particularly when the isothermal magnetic treatment is applied. In order to explore its cause, in this work the transformations, microstructures and magnetic properties were investigated on the specimens of Alnico 8-type alloys with various titanium contents. The critical temperatures of the transformations in solid state were determined as a function of titanium content. It may be reasonably concluded that a mechanism of magnetic hardening in the alloys is similar to that in Alnico 5-type alloys containing no titanium.

It was shown that the coercive force of the alloys depends largely upon the temperature of the isothermal treatment, and slightly upon the treating time. For each specimen, the optimal temperature of the treatment was found to be about 50°C below the critical temperature of the immiscibility gap reaction, and it is lowered with increasing titanium content. In addition the magnetic anisotropy induced by the isothermal treatment in a magnetic field seems to decrease in magnitude with increasing titanium content. Furthermore, the electron-microscopic observation has revealed that the precipitate particles developed by the optimal treatment are likely to increase in both size and dimension ratio with increasing titanium content.

(Received June 20, 1969)

I. 緒 言

アルニコ系合金に Ti を添加する試みは古くからなされ、これが主として保磁力の上昇に寄与することが知られている。そのうち最も注目すべきものは Luteijn ら⁽¹⁾のもので、それによれば Ticonal X (34 Co, 14 Ni, 7 Al, 5 Ti, 4 Cu) の柱状晶試料を等温磁場処理することによって $BH_c \approx 1300$ Oe, $(BH)_{\max} \approx 11.0$ MGOe のすぐれた磁石特性を報告している。最近 Planchard ら⁽²⁾はさらに多量の Co, Ti を含む合金について 2000 Oe におよぶ高い BH_c を得ている。この 2000 Oe にもおよぶ高保磁力は強磁性単磁区粒子の理論から期待される値にかなり近い。これらの結果は 10 MGOe をこえる高エネルギー積磁石の開発の可能性を示唆するものとして、高 Ti アルニコ合金の研究に深い関心と期待がよせられている。しかしながら、多量の Ti を含むアルニコ合金の組織および変態については、これまで二、三の報告^{(3)~(5)}があるのみで、まだ十分に明らかにされていない。したがって高 Ti アルニコ合金でとくに有効となる等温磁場処理の意義、あるいはその高保磁力発生の機構などは、まだほとんど説明されていない。本論文では、これらの興味ある問題の追求の第一段階として、Alnico 8 (35 Co, 14.5 Ni, 7 Al, 5 Cu, 5 Ti) を基準とした

組成の合金についてその合金組織と変態におよぼす Ti の影響を調べ、さらにそれらと磁石特性との関係に考察を加えた。また等温磁場処理の有効性に対する Ti の効果についても詳細に検討した。

II. 試 料 と 実 験 方 法

用いた試料は、Alnico 8 組成を基準として他の成分の相互の割合を一定にして Ti 量のみを変化させた 8 種の組成合金で、それらの化学分析値は Table 1 に示されている。高周波真空溶解炉で溶解後、3 および 5 mm 径の石英管中に吸入鑄造して作られたインゴットは約 1200°C で均一化

Table 1 Chemical compositions of specimens

Specimen No.	Composition (wt %)					
	Ti	Al	Ni	Co	Cu	Fe
1	1.05	7.75	15.02	36.54	2.55	Res.
2	2.10	7.30	14.69	35.81	2.62	"
3	3.10	7.45	14.91	35.44	2.49	"
4	3.64	7.08	14.47	35.47	2.70	"
5	4.36	7.02	14.31	35.06	2.82	"
6	5.48	6.95	14.36	34.33	2.54	"
7	6.39	6.92	13.82	33.62	2.83	"
8	7.52	6.92	13.85	33.56	2.48	"

** 名古屋大学工学部応用物理学科 (Department of Applied Physics, Faculty of Engineering, Nagoya University, Nagoya)

*** 名古屋大学工学部、現在：住友特殊金属工業株式会社 (Faculty of Engineering, Nagoya University, Nagoya. Present address: Sumitomo Special Metals Co., Ltd., Osaka)

* 1966 年および 1969 年本会東京大会に一部発表

(1) A. J. Luteijn and K. J. de Vos : Philips Res. Rep., **11** (1956), 489.

(2) E. Planchard, C. Bronner and J. Sauze : Proceeding of Journées Internationales des Applications du Cobalt, Brussels, (1964), 134.

(3) A. J. J. Koch, M. G. vd Steeg and K. J. de Vos : Conf. Magnetism and Mag. Materials, (1956), 173.

(4) G. Vallier, C. Bronner and R. Peffen : Cobalt, **34** (1967), 10.

(5) C. Bronner, J. Sauze and E. Planchard : Cobalt, **36** (1967), 123.

焼鈍してから、それぞれの実験に適当な寸法に成型された。

組織を調べるには、主として焼入れ検鏡法によった。とくに微細な 2 相分離組織の詳細を調べるために酸化レプリカ法⁽⁶⁾による電顕観察を行なった。また径 3 mm、長さ 80 mm の試料を用い、約 10°C/min の加熱速度で電気抵抗の昇温測定を行ない、この結果から 2 相分離変態温度を決定した。この測定方法の詳細は別に報告した⁽⁷⁾。また熱磁曲線の測定は、0.1~0.2 g の小試片を用い、磁気天びんによって行なった。さらに径 5 mm、長さ 16 mm の試料を用い、つば型電磁石中で Cioffi 型自記磁束計によって最高磁場 5000 Oe までの I - H ループを測定し、これから飽和磁束密度 $4\pi I_s$ (I - $1/H^2$ プロットの外挿による)、残留磁束密度 B_r 、保磁力 $1H_c$ および最大磁気エネルギー積 $(BH)_{\max}$ の値を決定した。

III. 諸 変 態 の 挙 動

Fig.1 は前節にのべた種々の測定結果を総合して決定さ

Fig.1 Constitutional diagram for the solid state of Ti-containing Alnico 8-type alloys

れた合金の組織図で、横軸には試料中の Ti 量がとられている。本系列試料で現われる固相範囲の変態は、Alnico 5 合金と同様に $\alpha \rightleftharpoons \alpha + \gamma$ (A_4 および A_3 変態) と $\alpha \rightleftharpoons \alpha_1 + \alpha_2$ (2 相分離変態) である。したがって組織図は α 、 $\alpha + \gamma$ 、 $\alpha_1 + \alpha_2 + \gamma$ および $\alpha_1 + \alpha_2$ の各相域から構成され、これらの相境界は各変態の臨界温度の Ti 量による変化に対応する。また Fig.1 中の点線は熱磁曲線から求めた α 単相状態のキュリー点 (θ) である。

1. A_4 および A_3 変 態

本系合金は高温では α (*bcc*) 単相状態であるが、約 1300°C ~ 1200°C 以下では γ 相 (*fcc*) を析出して $\alpha + \gamma$ の 2 相状態となる (これを A_4 変態とよぶ)。しかし約 800°C 以下では、この γ 相はふたたび α 相に変態する (これを A_3 変態とよ

ぶ)。この A_3 変態は焼入れによっても阻止することができず、いわゆるマルテンサイト型変態によって α 相に変態する。また高温 α 相域から焼入れした試料を A_3 点以上に加熱しても γ 相が析出する。

A_4 変態点は冷却過程での焼入れ検鏡法によって決定した。Fig.1 にみられるように A_4 点は Ti 量とともにかなり低下する。一方 A_3 点は α 相域から焼入れした試料の加熱過程での焼入れ検鏡法 (各温度で 48 hr 保持) によって決定した。これは Ti 量とともにわずかに上昇する。以上の結果から γ 相の析出する温度域は Ti 量とともに次第にせまくなる。これは Ti が α -former の元素であることと対応しているように見える。

2. 2 相 分 離 変 態

2 相分離変態点 (T_c) は、比抵抗-温度曲線上でクニックとして現われる⁽⁷⁾。Fig.1 に示されるように、 T_c 点は Ti 量とともに上昇して 7.52% Ti で約 900°C に達するが、 T_c 点は A_3 点より高温にあるので両者の間は $\alpha_1 + \alpha_2 + \gamma$ 相域となる。しかし $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態は 2 相分離変態に比べて変態速度がきわめておそいので、後述するように α 単相化した試料を T_c 点直下に 10 min 程度保持しても γ 相の析出はほとんど認められない。

3. 磁 気 変 態

Fig.2 は、それぞれ 700°C、650°C および 600°C で 48 hr 焼鈍した No.5 試料 (4.36% Ti) の熱磁曲線である。これらの試料は α_1 と α_2 の 2 相から成るので、熱磁曲線上には両相の磁気変態点に対応して、それぞれ二つの変曲点が見出される。低温側のものは α_2 相のキュリー点 (θ_2) で、焼鈍温度の低下とともに次第に低下する。このようなことは Ti を含まない Alnico 5 でも見出されており⁽⁸⁾、 α_2 相の平衡組成が温度が下がるにつれて次第に Ni, Al (あるいは Ti) にとむ方向に変化することを意味するものと考えられる。

Fig.3 には、このようにして得られた全試料についての θ_2

Fig.2 Thermomagnetic curves of specimen No.5 (4.36% Ti) annealed for 48 hr at various temperatures

(6) K.J.deVos: Philips Res. Rep., 18(1963), 405.

(7) to be published.

(8) Y.Iwama: Trans. JIM, 8(1967), 18.

の測定結果をまとめて示した。焼鈍温度の低下にともなう θ_2 の低下の傾向は、すべての試料に認められるが、さらに θ_2 温度が試料中の Ti 量がますますつれてほぼ直線的に低下することが注目される。これは Ti が α_2 相に優先的に固溶することにより、そのキュリー点が低下することを示唆するように思われる。したがって約 5% 以上の Ti を含む試料を 600°C で時効する場合、 θ_2 は室温以下となってマトリックスが室温で非磁性となるので、これらの合金では 600°C の時効処理が磁石としての望ましい条件を満たすことになる⁽⁸⁾。

Fig. 3 Variation in Curie point of α_2 phase with Ti content of specimens annealed at various temperatures

Fig. 2 の高温側のキュリー点は焼鈍温度によらずほぼ 890°C で、ほとんどの試料で T_c 点の上に位置する。 $\alpha_1 + \alpha_2$ 相状態の試料の昇温測定中には $\alpha_1 + \alpha_2 \rightarrow \alpha$ の固溶反応が進行するので、 α_1 相のキュリー点 θ_1 を求めるには、あらかじめ焼鈍して 2 相状態とした試料についてなるべく急速な加熱速度で熱磁曲線を測定しなければならない。図に示された結果はこの意味でかなり速い昇温速度 (10°C/min 以上) で測定されたものである。

これに対して、Fig. 1 に示された α 相のキュリー点 θ は高温の α 単相域から比較的速い冷却過程において測定された熱磁曲線によって決定された。図に見られるように、Ti 2% 以下を除けば、 T_c は θ より高いのでこれらの値は測定中に開始する 2 相分離変態 $\alpha \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$ によって高温側、すなわち θ_1 の方に外れている可能性がある。

IV. 熱処理と磁石特性

高 Ti アルニコ合金の熱処理は、従来の Alnico 5 に適用されてきた磁場中冷却処理よりもむしろ 800°C 付近での等温磁場処理の方が有効で、これによってとくに H_c の著しい上昇がもたらされることが知られている⁽¹⁾⁽⁹⁾。そこで種々の Ti 量の試料について、等温磁場処理の時間と温度の磁石特性におよぼす影響を詳細に調べた。

まず試料を溶体化後 880°~750°C の種々の温度でそれ

ぞれ 3, 5 および 10 min 等温磁場処理を行ない、ついで 600°C, 16 hr 時効後の磁石特性を測定した。Fig. 4 には、No. 7 試料 (6.39% Ti) について、得られた IH_c を等温処理時間に対して示した。図から明らかなように、840°C, 5 min の等温磁場処理によって 1800 Oe 以上の最も高い H_c が得られる。これよりも高い温度で等温処理を行なった場合には、処理温度が高くなるほど、また時間が長くなるほど H_c は低くなる。逆に処理温度が 840°C よりも低くなくても同様に H_c は低下し、また時間とともに H_c の低下す

Fig. 4 Variation in coercive force with the holding time of the isothermal treatment at various temperatures for specimen No. 7 (6.39% Ti)

る傾向が認められる。このように等温処理によって得られる H_c は、処理温度と時間とに依存するが、そのうち温度依存性の方がとくに著しい。これに対して時間依存性はむしろ小さい。他の試料についてもほぼ類似の傾向が認められた。したがって等温処理における保持時間としては、大体 5~10 min に選ぶのが適当であると考えられる。

そこで、保持時間を 5 min 一定として No. 3~No. 8 試料について、種々の温度で磁場中あるいは磁場なしで等温処理を行ない、600°C, 16 hr 時効後の磁石特性を測定した。Fig. 5 は各種試料について H_c と等温処理の温度との関係を示す。いずれの試料についても、ある温度で H_c は極大を示し、その温度すなわち最適の等温処理温度 (T_0) は Ti 量とともに高温側に移る。また、これらの曲線のピークも Ti 量とともに次第にするどくかつ高くなる。この事実は Ti を含むアルニコ合金の等温処理では、その温度の選定がきわめて重要であることを示すものである。このようにして高 Ti の No. 7 および No. 8 試料では最適等温処理温度によって $IH_c \approx 1850$ Oe の高い保磁力がえられる。Fig. 6 には、それぞれの最適処理後の B_r , BH_c および $(BH)_{max}$ の値が試料の Ti 量に対して示されている。 B_r は Ti 量とともに直線的に低下するが、 BH_c は約 5% Ti まで著しく

(9) A. J. J. Koch, M. G. vd Steeg and K. J. de Vos: Berichte der Arbeitsgemeinschaft Ferromagnetismus, (1959), 130.

上昇し、その結果 $(BH)_{\max}$ は 5% Ti 付近で極大となる。この組成は Alnico 8 (あるいは Ticonal X) に当るもので、そのうちの Ti 量のみを変化させる場合には 5% Ti 付近で最高のエネルギー積が得られ、その値は等軸晶試料では 5.5 MG Oe に達することが明らかにされた。

Fig. 5 で磁場中の等温処理 (実線) と磁場なしの等温処理 (点線) を比較すると、最適処理温度については同じ傾向が見出される。しかし磁場処理による H_c の上昇の割合は試料によってかなり異なり、5% Ti 付近 (Alnico 8 組成) で処理磁場の効果が最も大きくなることが認められる。そこで磁場処理の有効性に検討を加えるために、それぞれの処理で最高 H_c に対応する試料の $4\pi I_s$ および $B_r/4\pi I_s$ の値を Fig. 7 に Ti 量を横軸として示した。 $4\pi I_s$ の値は実

Fig. 5 Effect of temperature of the isothermal treatment for 5 min with or without a magnetic field on coercive force of Ti-containing Alnico alloys, measured after aging for 16 hr at 600°C

Fig. 6 Relation between magnetic properties and Ti content in Alnico 8-type alloys under the optimal isothermal treatment

Fig. 7 Relation between Ti content and saturation induction as well as loop squareness factor in Alnico 8-type alloys under the optimal isothermal treatment with or without magnetic field

験誤差内で処理磁場の存在にはよらないから、 $B_r/4\pi I_s$ は処理磁場の効果すなわち誘導磁気異方性の一つの目安となるであろう。磁場処理の場合この比は Ti 量の少ないものでは 0.8 以上であるが、Ti 量とともに明らかに低下する。これは Ti 添加が磁気異方性、したがって減磁曲線の角型性を劣下させることを示すものと考えられる。これに対して磁場なしの等温処理の場合に得られるこの比の値は、期待される 0.5 よりもやや高く、しかも高 Ti 側で 0.6 以上に上昇する。この原因としては、鋳造時に発生する試料の結晶粒集合組織などが考えられるが、まだ十分明らかでない。

V. 考 察

Ti を含む Alnico 8 系合金の変態過程は、Alnico 5 のそれときわめて類似しているので、その磁気的硬化の機構も後者の合金の場合⁽¹⁰⁾と同じように $\alpha \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$ 変態にスピノーダル分解の理論を適用することによって論ずることができよう。ただし前者の合金では α 相のスピノーダル分解は最適温度 T_0 に 10 min 程度の短時間等温保持することによって最も有効に行なわれる。このような処理法は、スピノーダル分解の理論⁽¹¹⁾⁽¹²⁾の立場からは、Alnico 5 で行なわれる磁場中冷却処理に比べてむしろ妥当なものである。この結果生ずる α 相中の組成ゆらぎの波長、すなわち析出粒子の径は処理温度が下がるほど小さくなることが期待される。このようにして等温磁場処理によって α 相中に磁場方向に整列して微細な α_1 粒子が析出する。5~10 min の等温処理直後の析出構造は、その寸法、形状に関してはほとんど最終のものであるが、この段階でのマトリックス (α_2

(10) C. Bronner, J-P. Haberer, E. Planchard and J. Sauze : Cobalt, **40** (1968), 131.

(11) J.W. Cahn : Act. Met., **9** (1961), 795.

(12) J.W. Cahn : J. Appl. Phys., **34** (1963), 3531.

相)は III.3. に述べたように Ni, Al および Ti の濃度がまだ十分に高くないので室温で強磁性である。したがってその室温での H_c はかなり低いはずである⁽⁸⁾。しかし等温処理後の 600°C, 10~20 hr の時効処理によって組織成分 α_1 , α_2 両相は 600°C に対応する平衡組成に達し, α_1 相は強い強磁性, α_2 相は室温で非磁性ないしは弱い強磁性となり (Fig. 3), その結果 H_c は著しく上昇する。この低温での時効過程は比較的短範囲の (おそらく粒子径の程度の) 原子拡散によって進行するので, 析出構造には目立った変化はもたらさない。Photo.1 (a)~(d) は [001] 方向に等温磁場処理し

試料では析出粒子の径は等温磁場処理の温度のみに依存し, むしろ Ti 量には依存しない。したがって高 Ti 試料ほど T_0 が高いから, 最適熱処理によって得られる 2 相分離組織は Ti 量とともに粗大となる。

Photo.2 (a)~(d) は種々の Ti 量試料の最適処理後の組織の電顕写真である。これらを比較してわかるように, 3.10~7.52% Ti に対して平均粒径は 200 から 500 Å まで増大する。なおここで 3.10% Ti 試料では等温処理よりも磁場中冷却処理による方が高い H_c が得られるので, 写真には 1°C/sec の速度の冷却処理によって得られた組織を示

Photo.1 Electron micrographs of single crystalline Alnico 8, isothermally treated for 30 min at 800°C with magnetic field along the [001] axis, followed by aging for 16 hr at 600°C; (a) and (b) are before aging, and (c) and (d) after aging (a) (100), (b) (001), (c) (100), (d) (001)

た Alnico 8 単結晶の (100) および (001) 面についての時効処理前後の析出構造の電顕写真で, 上の説明をよく裏づけるものである。ここで写真の白い部分は α_1 相, 黒い部分は α_2 相である。実際にこの試料では時効処理によって, その H_c は 2 倍以上に上昇することは注目すべきである。なお, 詳細に観察すると時効処理後ではマトリックス中にきわめてわずかながら微細な 2 次析出粒子が認められる。

つぎに, 上述の熱処理におよぼす Ti 量の影響を考えよう。Fig.8 には Ti 量に対して等温処理最適温度 T_0 , 2 相分離臨界温度 T_c および α ならびに α_1 相のキュリー点 θ , θ_1 をプロットした。組成によらず T_0 は T_c よりほぼ 50°C 低い位置にある。この結果は, この合金で T_0 を決定する最も重要な因子は T_c であることを示しているように思われる。また, 析出構造の電顕観察によれば, この範囲の

Fig.8 Variations in critical temperature of miscibility gap reaction, optimal temperature of the isothermal treatment and Curie points of α and α_1 phases with Ti content in Alnico 8-type alloys

Photo.2 Electron micrographs of Alnico 8-type alloys containing various Ti content, after the optimal isothermal treatment followed by aging (a) No.3 (3.10% Ti), (b) No.5 (4.36% Ti), (c) No.7 (6.39% Ti), (d) No.8 (7.52% Ti)

した。高 Ti 試料の平均粒径は全く Ti を含まない Alnico 5 における値(約 150 Å)に比べてかなり大きい。また、粒子寸法比は高 Ti 試料では Alnico 5 に比してかなり大きくなるが認められる。しかし、これらの観察は多結晶試料について特殊の酸化レプリカ法でなされていることを考慮すれば、粒子寸法あるいは寸法比に関する結果は、まだ半定量的なものと考えらるべきであろう。

最後に Fig. 8 にみられるように、高 Ti 試料では θ は T_0 よりも低温にあり、 θ_1 は T_0 よりも高温にある。したがって α 単相域から等温処理温度に急冷されスピノーダル分解が開始するとき、ごく初期には試料は常磁性である。したがって少なくとも等温処理の初期の短期間にはむしろ等方的なスピノーダル分解が開始すると推測される。やがて分解が進行するにつれて Fe, Co が濃縮される α_1 相領域のみが強磁性となり、その磁気モーメントが効いて磁場方向にのびた異方的析出構造が発達する⁽¹²⁾。高 Ti 試料では、この初期の等方的スピノーダル分解のために磁場処理の有効性が小さくなると考えることも出来る。

最近高 Ti の Alnico 磁石が広く注目され、広い範囲にわたる組成合金が論議されている。以上の結果は Ti を変化した一つの系列の試料について得られたものであるが、新しいよりすぐれた高 Ti Alnico の開発研究によって、ここに提起したいいくつかの問題が解決されることを期待するものである。

VI. 総 括

実用磁石合金 Alnico 8 組成中の成分元素の割合を一定にして Ti 量のみを単独に変化させた 8 種類の合金について、合金組織の検鏡観察、熱磁分析、昇温比抵抗測定などによって合金の変態および磁気的性質と Ti 量との関係を調べ、Alnico 8 系の磁石合金における磁気的硬化の機構を考察した。またこれら合金に等温磁場処理を適用する際の諸条件を調べ、Ti 量の変化がその処理温度、時間、これによって得られる磁石特性におよぼす影響を検討した。こ

の研究によって得られた主な結果をまとめると以下のごとくである。

(1) Ti を含むアルニコ合金における諸変態の挙動ならびに磁気的硬化の機構は概略において従来よく研究されてきた Alnico 5 合金のそれらと類似している。

(2) $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態点は Ti 量とともに低下し、 γ 相析出温度範囲はせまくなる。

(3) 2 相分離変態の臨界温度は Ti 量とともに上昇する。

(4) α 単相状態のキュリー点は 2% Ti 以上では 2 相分離臨界温度よりも低い。 α_1 相のキュリー点は組成によらずほぼ 890°C にある。 α_2 相のそれは焼鈍温度が低くなるにつれて次第に低下する。これから Ti も Ni, Al と同様に α_2 相中に濃縮されると結論される。

(5) 等温磁場処理における処理時間は 5~10 min が適当であるが、得られる H_c の処理時間依存性は著しくはない。これに対して H_c に対する処理温度依存性は著しく、5% 以上の Ti を含む合金ではとくに敏感であるので、処理に当っては $\pm 10^\circ\text{C}$ の精度で最適温度に保つ必要がある。

(6) 最適処理温度は、その 2 相分離臨界温度よりも大体 50°C ほど下に位置し、Ti 量とともに次第に上昇する。

(7) 最適処理によって得られる磁石特性のうち、 H_c は Ti 量とともに約 5% までは急激に増加するが、 $4\pi I_s$ および B_r は Ti 量とともにほぼ直線的に低下する。したがって $(BH)_{\max}$ は Alnico 8 に相当する 5% Ti の付近で 5.5 MGOe 以上の高い値を示す。

(8) 最適処理された合金で観察される α_1 析出粒子は、Ti 量とともに次第に大きくなり、またその寸法比も増加する。

(9) 磁場処理によって誘導される磁気異方性は、Ti 量のますにしたがってむしろ低下するように思われる。

終りに、本研究の費用の一部が昭和 42 年度文部省科学研究費補助金によるものであることを付記して謝意を表す。