Ni-Mn 系新高透磁率合金「Nimalloy」の特性に およぼす Fe および Mo 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 Iron and Molybdenum Additions on the Properties of New High Magnetic Permeability Alloys "Nimalloy" in the Nickel and Manganese System. Since the original discovery of "Nimalloy" on Ni-Mn alloys containing less than about 24% Mn which exhibit high permeability when subjected to an appropriate heat treatments. Much work has since been carried out so as to investigate the effects of various element additions on the properties of Ni-Mn alloys, and numerous alloys having superior magnetic properties have been obtained. It has been known that the cooling rate should be as large as possible for the Ni-Mn-Fe alloys and as small as possible for the Ni-Mn-Mo alloys in order to develop their excellent magnetic properties. Therefore the present authors have investigated the Ni-Mn-Fe-Mo system so as to obtain the alloys which exhibit the superior magnetic properties as in the case of the Ni-Mn-Fe-Cr system at a moderate cooling speed as the furnace cooling. As a result, the highest initial permeability of 46540 was obtained on the alloy composed of 76.88% Ni, 11.22% Mn, 4.67% Fe and 7.23% Mo when cooled at a rate of 400°C/hr from 900°C, and the highest maximum permeability of 270000 was obtained on the alloy of 77.13% Ni, 10.66% Mn, 5.15% Fe and 7.06% Mo when cooled at a rate of 2800°C/hr from 900°C. The latter alloy shows a coercive force of 0.0019 Oe and a magnetic hysteresis loss of 0.53 erg/cm³/cycle for the maximum magnetic induction of 1000 G, its electrical resistivity being 89.4 $\mu\Omega$ -cm at 20°C.

(Received September 12, 1970)

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

* 1967 年 10 月本会札幌大会に発表; 財団法人電気磁気材料研究所研究報告第 52 号

I. 緒 言

増本ら⁽¹⁾はさきに Ni-Mn 系の Mn 約 24% 以下を含む合金において、適当な熱処理を施して強磁性規則格子 Ni_3Mn の生成を調整すると、高透磁率が現われることを見だし、これらの合金を Nimalloy と称した。その後さらに Ni-Mn 合金に第三元素として、Fe⁽²⁾、V⁽³⁾、Si⁽⁴⁾、Ti⁽⁵⁾、Al⁽⁶⁾、Sb⁽⁷⁾、Sn⁽⁸⁾、Cr⁽⁹⁾、W⁽¹⁰⁾、Ge⁽¹¹⁾、Mo⁽¹²⁾、Nb⁽¹³⁾、Co⁽¹⁴⁾、Cu⁽¹⁴⁾ あるいは Ta⁽¹⁵⁾ を、また Ni-Mn-Fe 合金に Cr⁽¹⁶⁾ および Mo⁽¹⁷⁾ を単独かあるいは同時⁽¹⁸⁾に添加して、その特性について研究し、数多くの優秀な合金を得ることができた。増本らはさらにこれら合金系の一部について飽和磁気歪み λ_s ^{(19)~(21)} と結晶磁気異方性エネルギー K_1 ^{(22) (23)} とを測定し、高透磁率を現わす組成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。

ここでは Ni-Mn-Fe-Mo 4 元系合金について熱処理による特性の変化を研究した。

II. 試料および実験方法

合金の原料は前報^{(1) (2) (12)}と同じ純度の電解 Ni、電解 Mn、電解 Fe および粉末状の Mo を圧縮して固形化したものを用いた。試料の製造法および測定法も前報と同様であるので、その記述を省略する。なお試料は 155 種で、その組成は Ni 65.80~85.04%、Mn 0.05~19.02%、Fe 1.03~19.78% および Mo 1.03~12.20% の範囲のものであった。

III. 実験結果および考察

実験結果は Figs. 1~10 および Table 1 にまとめてある。Fig. 1 および Fig. 2 には約一定の M_0 5.2% を、また Fig. 3 および Fig. 4 には約一定の Mo 7.2% を含む Ni-Mn-Fe-Mo 合金 (黒点でしめした組成) について真空中で 900°C、1 hr 加熱のち、26°C および 9°C/sec、8000°, 2800°,

1400°, 800°, 400°, 240°, 100°, 50°, 20°, 10° および 5°C/hr の 13 種類の速度で冷却するかあるいは合金によっては 240°C/hr の速度で冷却後、さらに規則-不規則格子変態点以下の種々な温度で適当な時間再加熱して、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

Fig. 1 Highest initial permeability in each of Ni-Mn-Fe-about 5.2% Mo alloys cooled at various rates from 900°C or further baked at various temperatures

Fig. 2 Highest maximum permeability of the same alloys as in Fig. 1

- (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), 1117; Trans. JIM, **9**(1968), 355.
- (5) 増本, 小林, 村上: 金属学会誌, **32**(1968), 511; Trans. JIM, **9**(1968), 355.
- (6) 増本, 村上, 比内: 金属学会誌, **32**(1968), 444; Trans. JIM, **10**(1969), 115.
- (7) 増本, 村上, 比内: 金属学会誌, **32**(1968), 856; Trans. JIM, **10**(1969), 247.
- (8) 増本, 村上, 比内: 金属学会誌, **33**(1969), 130; Trans. JIM, **10**(1969), 247.
- (9) 増本, 村上, 比内: 金属学会誌, **33**(1969), 235; Trans. JIM, **10**(1969), 414.
- (10) 増本, 村上, 比内: 金属学会誌, **33**(1969), 488; Trans. JIM, **10**(1969), 414.
- (11) 増本, 村上, 比内: 金属学会誌, **33**(1969), 1007; Trans. JIM, **11**(1970), 359.
- (12) 増本, 小林, 村上: 金属学会誌, **33**(1969), 1141; Trans. JIM, **11**(1970), 166.
- (13) 増本, 村上, 比内: 金属学会誌, **34**(1970), 40; Trans. JIM, **11**(1970), 359.
- (14) 増本, 村上, 比内: 金属学会誌, **34**(1970), 380.
- (15) 増本, 村上, 比内: 金属学会誌, **34**(1970), 1029.
- (16) 増本, 村上, 比内: 1966 年 10 月本会尼崎大会に発表.
- (17) 増本, 村上, 比内: 1967 年 10 月本会札幌大会に発表.
- (18) 村上: 1969 年 10 月本会広島大会に発表.
- (19) 増本, 小林, 門脇: 1963 年 10 月本会名古屋大会に発表.
- (20) 増本, 村上, 門脇: 1964 年 10 月本会富山大会に発表.
- (21) 増本, 村上, 門脇: 1965 年 4 月本会東京大会に発表.
- (22) 増本, 村上, 中村: 1966 年 4 月本会東京大会に発表.
- (23) 増本, 村上, 中村: 1966 年 10 月本会尼崎大会に発表.

Table 1 Magnetic and electric properties

Alloy No.	Mn (%)	Fe (%)	Mo (%)	Cooling rate from 900°C (°C/hr)	Baking	μ_0	μ_m
					temperature (°C), time (hr)		
48	19.33	4.55	—	* 26	—	17500	213000
50	19.37	4.36	—	* 26	—	39200	105000
1	18.08	5.20	1.03	* 26	—	18700	176400
3	16.13	5.18	3.12	* 9	—	35200	178000
13	13.62	3.73	5.16	1400	—	23300	120000
15	14.17	3.75	5.20	1400	—	29400	75000
24	14.21	4.23	5.16	2800	—	18380	138000
33	13.10	5.14	5.07	* 9	—	39500	208000
40	12.14	7.28	5.24	* 26	—	9800	86900
59	10.63	4.75	7.28	800	—	24500	143300
60	11.14	4.23	7.03	400	—	20500	132600
61	11.22	4.67	7.23	400	—	46540	108000
"	"	"	"	240	400, 13	20500	189000
68	10.66	5.15	7.06	2800	—	36750	270000
69	11.13	5.27	7.20	2800	—	12250	131000
71	9.65	6.21	7.03	240	—	17150	97500
80	9.58	4.77	8.21	240	400, 10	30640	145000
89	9.07	5.73	8.30	800	—	29400	202000
90	9.60	5.27	8.17	400	400, 5	22050	132800
97	9.16	6.16	8.09	2800	—	20840	98400
102	7.75	7.27	8.22	2800	—	12250	96900
113	8.73	5.22	9.32	240	400, 40	45700	123000
118	6.43	5.74	10.26	5	400, 90	20900	40300
121	7.38	5.65	10.13	10	—	18700	51350

* Cooling rate = °C/sec ** $B_m = 1000$ G

Fig. 3 Highest initial permeability in each of Ni-Mn-Fe-about 7.2% Mo alloys cooled at various rates from 900°C or further baked at various temperatures

Fig. 4 Highest maximum permeability of the same alloys as in Fig. 3

を採って組成に対して統計的にひかれた等値曲線が示してある。図に見るように、(Ni+約 5.2% Mo)-Mn-Fe 合金および (Ni+約 7.2% Mo)-Mn-Fe 合金の何れの場合にも、 μ_0 及び μ_m は Fe 量の増加と共に、はじめ徐々に後急速に増大するが、一つの極大を経た後は徐々に減少する。そしてその最高値は Ni 76.88%, Mn 11.22%, Fe 4.67%, Mo 7.23% からなる合金の $\mu_0 = 46540$ および Ni 77.13%, Mn 10.66%, Fe 5.15%, Mo 7.06% からなる合金の $\mu_m = 270000$ で、Ni-Mn 系合金の最高値 $\mu_0 = 6860$ および $\mu_m = 20400$ より著しく大きい。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掲げると 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、 $4\pi I_{900}$ は有効磁場 900 Oe における内部磁束密度、 σ は比電気抵抗および α はその温度係数である。Ni-Mn 合金に Fe および Mo を添加すると、一般に徐冷するかあるいはさらに規則-不規則格子変態点以下の温度で加熱することにより磁性は改善され、また Mo 量の増加とともに σ はかなり大きくなるが、 $4\pi I_{900}$ は大きな変化を示さない。

Fig. 5 には合金 No. 3 (Mo 3.12%), No. 33 (Mo 5.07%), No. 16 (Mo 7.23%) および No. 113 (Mo 9.32%) について冷却速度による μ_0 および μ_m の変化が示してある。各合金の透磁率は冷却速度に対して一つの極大を示し、その極大に

of typical Ni-Mn-Fe-Mo alloys

B (G) for μ_m	W_h (erg/cm ³ /cycle)	B_r (G) $B_m=2000$ G	H_c (Oe)	$4\pi I_{900}$ (G) $H=900$ Oe	$\lambda_s (\times 10^{-6})$	$\sigma (\mu\Omega\text{-cm}, 20^\circ\text{C})$	$\alpha (\times 10^{-3}, 0^\circ\sim 40^\circ\text{C})$	Density (g/cm ³ , 20°C)
1230	2.91	1623	0.0049	2850	—	68.3	1.05	8.37
641	5.40	732	0.0042	2650	—	68.5	1.08	8.38
250	4.09	1700	0.0064	3150	0.70	70.5	0.87	—
310	2.83	1245	0.0065	2670	0.70	80.4	0.69	8.75
326	21.04	1068	0.0051	2182	—	—	—	—
272	**14.92	** 481	**0.0037	1287	0.70	78.4	0.49	8.77
620	** 1.31	** 796	**0.0045	1889	0.52	80.1	—	—
530	4.89	1310	0.0046	2343	0.52	79.7	0.62	8.75
370	6.93	1245	0.0123	4340	—	82.6	—	—
460	** 4.12	** 620	**0.0030	1488	0.70	88.3	0.47	—
570	** 1.89	** 674	**0.0072	1785	—	83.7	—	—
490	** 0.66	** 507	**0.0030	1755	0.70	—	—	8.79
1019	4.51	1500	0.0069	2000	—	91.2	—	—
730	** 0.53	** 844	**0.0019	1755	—	89.4	0.50	—
655	** 1.31	** 850	**0.0045	1862	0.70	—	—	—
715	—	—	—	3234	0.35	88.7	0.57	8.85
795	** 1.19	** 823	**0.0043	1689	—	86.2	0.43	9.11
790	** 1.03	** 843	**0.0038	1918	0.35	87.0	0.45	—
903	** 0.85	** 764	**0.0045	1570	—	—	—	—
330	5.65	1195	0.0073	2370	0.35	87.6	—	—
380	6.27	1533	0.1030	3144	0.35	85.9	0.53	9.15
540	—	—	—	1150	—	94.4	—	—
560	5.68	740	0.0116	2140	—	—	—	—
440	** 2.01	** 555	**0.0084	1595	0.35	94.0	—	9.27

Fig.5 Effect of cooling rate from 900°C on initial and maximum permeabilities of 4 kinds of Ni-Mn-Fe-Mo alloys

相当する冷却速度は Mo 量の増加とともに漸次小さくなる。そして各合金の μ_0 の極大は μ_m の極大より大きい冷却速度で現われている。つぎに、Fig. 6 には Fig. 5 と同じ合金について 900°C から 240°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。 μ_0 および μ_m は Mo 量が 3.12 および 5.07% の時には加熱時間とともに徐々に減少するが、Mo 量が 7.23 および 9.32% のように多いときには透磁率は加熱時間に対して一つの極大を示す。そして合金によっては単に徐冷する場合の最高値より、さらに増大する。また

Fig.6 Effect of baking time at 400°C after cooling at 240°C/hr from 900°C on initial and maximum permeabilities of the same alloys as in Fig.5

Fig.7 には Fig. 5 と同じ合金について 900°C から 240°C/hr の速度で冷却した後、再加熱の時間と $4\pi I_{900}$ および σ の関係が示してある。図に見るように 240°C/hr で徐冷したままの状態では一般に Mo 量の増加とともに $4\pi I_{900}$ は減少し σ は増大してあるが、これらの合金を再加熱すると、いずれの合金の場合にも $4\pi I_{900}$ は加熱時間とともに増大する。 σ は Mo 3.12% を含む合金 No. 3 では加熱時間

Fig. 7 Effect of baking time at 400°C after cooling at 240°C/hr from 900°C on electrical resistivity at 20°C and intrinsic magnetic induction at an effective field of 900 Oe in the same alloys as in Fig. 5

Fig. 8 Electrical resistivity at 20°C and magnetic induction at an effective field of 900 Oe in Ni-Mn-Fe-about 5.2% Mo alloys heat-treated to develop the highest maximum permeability

とともに急速に、Mo 5.07% の合金 No. 33 では徐々に減少するが、Mo 7.23% の No. 61 および Mo 9.32% の No. 113 の合金では加熱時間とともに徐々に増加する。この加熱時間に伴う σ の増加は Ni-Mn-Fe-Cr 系合金の場合においても同様に観察されたもので、短範囲規則格子の生成によるものと考えられる。

Fig. 8 および **Fig. 9** にはそれぞれ約一定の Mo 5.2 および 7.2% を含む合金に μ_m の最高値を現わす熱処理を施して得られた $4\pi I_{900}$ および σ と組成との関係が示して

Fig. 9 Electrical resistivity at 20°C and magnetic induction at an effective field of 900 Oe in Ni-Mn-Fe-about 7.2% Mo alloys heat-treated to develop the highest maximum permeability

Fig. 10 Magnetization and hysteresis curves of alloy No. 61 (76.88% Ni, 11.22% Mn, 4.67% Fe, 7.23% Mo) and alloy No. 68 (77.13% Ni, 10.66% Mn, 5.15% Fe, 7.06% Mo)

ある。すなわち一般に Mo 量の増加により σ は増大し、 $4\pi I_{900}$ は減少する。そして最高の透磁率を現わす組成付近においては σ は周囲よりいくぶん大きくなっているが、これは前述したように短範囲規則格子の存在に起因するものと考えられる。**Fig. 10** にはそれぞれ μ_0 および μ_m の最高値を現わした No. 61 および No. 68 合金について磁化および磁気履歴曲線が示してあり、履歴損失が非常に小さい。

なお従来一般に高透磁率合金の飽和磁気歪みは非常に小さいことが知られているが、Ni-Mn-Fe-Mo 系合金においても、Table 1 に見るように高透磁率を示す合金の磁気歪みは非常に小さい。

IV. 総 括

Ni 65.80~85.04%, Mn 0.05~19.02%, Fe 1.30~19.78% および Mo 1.03~12.20% の範囲からなる強磁性 Ni-Mn-Fe-Mo 系合金の 155 種について, 真空中で 900°C, 1 hr 加熱の後, 種々な速度で冷却した後, 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, 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-Fe-Mo 系合金において最高の透磁率を得るためには, 冷却速度は一般に Mo 量の増加とともに徐々に減少するが, Mo 約 7% 以上の合金では徐冷後さらに規則-不規則格子変態点以下の適当な温度で適当な時間再加熱する必要がある.

(2) 一定の Mo を含む Ni-Mn-Fe-Mo 系合金においては, 初透磁率および最大透磁率は Fe 量の増加とともに急速に増大して, 一つの極大に達した後, 徐々に減少する.

初透磁率および最大透磁率の最高値はそれぞれ No.61 合金 (Ni 76.88%, Mn 11.22%, Fe 4.67%, Mo 7.23%) を 900°C から 400°C/hr の速度で冷却した場合の 46540 および No.68 合金 (Ni 77.13%, Mn 10.66%, Fe 5.15%, Mo 7.06%) を 900°C から 2800°C/hr の速度で冷却した場合の 270000 である.

(3) 最大磁束密度 1000 G に対する保磁力は一般に小さく, その最小値は最大透磁率の最高値を示す No.68 合金の 0.0019 Oe で, その履歴損失は 0.53 erg/cm³/cycle である.

(4) 比電気抵抗は Mo 量の増加とともに増大し, Mo 約 5% 以上を含み高透磁率を示す合金では, 短範囲規則格子の存在により特に大きい. そして最大透磁率の最高値を示す No.68 合金では 89.4 $\mu\Omega$ -cm (20°C) であり, その内部磁束密度 (有効磁場=900 Oe) は 1755 G である.

(5) これらの合金は常温, 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.