Al-Ni-Co 系磁石合金の組成と磁気特性の関連性の検討*

岡 暢** 白川勇記*** 金子秀夫****

Tôru Oka, Yûki Shirakawa and Hideo Kaneko : On the Relationship between the Compositions and the Magnetic Properties of Al-Ni-Co Type Permanent Magnet Alloys. The relationship between compositions and magnetic properties of Al-Ni-Co type permanent magnet alloys has been discussed. All components, excluding Cu, were divided into two groups, i.e. α_1 former (Fe and Co) and α_2 former (Al, Ti and Ni), based on the Fe-Ni-Al phase diagram and Curie points of several alloys. In order to make a simplified treatment of the compositions, four ratios in atomic % of each element were adopted as follows :

$$K_1 = (\text{Fe} + \text{Co}) / (\text{Ni} + \text{Al} + \text{Ti}), K_2 = \text{Fe} / \text{Co}, K_3 = \text{Ni} / (\text{Al} + \text{Ti}) \text{ and } K_4 = \text{Al} / \text{Ti}.$$

In the K_1 - K_2 - K_3 solid diagram obtained, the compositions of commercial permanent magnet alloys, viz. Alnico 5, Alnico 8 and Ticonal 2000 were observed to fall on a straight line. Therefore, the various compositions suitable for permanent magnets were easily obtained from the line in the diagram.

(Received October 5, 1970)

I. 緒 言

Al-Ni-Co 系磁石合金は Fe, Co, Ni, Al, Ti および Cu を成分とする多元合金であって、種々の検討がなされ、今日最も多量に生産される磁石合金となった^{(1)~(9)}。本系合金が優れた磁気特性を示す原因は、熱処理過程で $\alpha \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$ なる 2 相分離によって生じた強磁性 α_1 相が、大なる寸法比の単磁区粒子としての挙動を示すためと考えられており⁽¹⁰⁾、Stoner-Wohlfarth の理論によってその磁気特性が説明されてきた⁽¹¹⁾。

本系合金には多くの組成の異なる合金がありそれぞれ実用に供されているが、主要なもののみを Table 1 に列挙する。この表にみるように、本系合金は多元系であるにもか

かわらず、その種類が少ないことがわかる。Table 1 には主要合金の組成、磁気特性、代表的な商品名の他に、考察に必要な諸数値をまとめてある。これらの合金の組成の間に関連性を見出し、何等かの方法で統一することができれば、実用合金組成以外にも、有用な合金組成が存在する可能性を見出し得るものと考えられる。

II. Al-Ni-Co 系磁石合金の組織成分

Al-Ni-Co 系磁石合金の組織成分については、状態図、熱磁気分析、電顕組織を基に考えることができる。

1. Fe-Ni-Al 系状態図

Al-Ni-Co 系磁石合金の状態図は、Fe-Ni-Al 系状態

- ** 東北大学金属材料研究所 (The Research Institute for Iron Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)
- *** 東北大学金属材料研究所, 現在: 仙台精密材料研究所 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai. Present address: Sendai Precision Materials Laboratory Ltd., Sendai)
- **** 東北大学工学部金属材料工学科 (Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)
- * 1966 年 4 月本会東京大会および硬質磁性材料とその応用シンポジウム (1969 年 12 月, 名古屋) に発表
- (1) 三島: Ohm, **19** (1932), No.7, 353.
- (2) K. Honda, H. Masumoto and Y. Shirakawa: Sci. Rep. Tohoku Imperial Univ. 1st Ser., **23** (1934~35), 365.

- (3) D.A. Oliver and J. W. Shedden: Nature, No. 3587 (1938), July 30, 209.
- (4) B. Jonas and H. J. Meerkamp van Embden: Philips Tech. Rev., **6** (1941), 8.
- (5) D. G. Ebeling and A. A. Burr: J. Metals, **5** (1953), 537.
- (6) 白川, 雨宮: 特許公告, 昭 30-4509 (1955).
- (7) A. L. Luteijn and K. J. de Vos: Philips Res. Rep., **11** (1956), 489.
- (8) H. Wyrwich: Z. angew. Phys., **15** (1963), 263.
- (9) C. Bronner, E. Planchard and J. Sauze: Cobalt, No. 31 (1966), 63.
- (10) 岩間: 金属学会会報, **4** (1965), 16.
- (11) E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth: Phil. Trans. Roy. Soc., **240 A** (1948), 599.
- (12) A. J. Bradley: J. Iron Steel Inst., **168** (1951), 233.

Table 1 Al-Ni-Co type

Alloy	Composition (wt%) Fe : R					Magnetic property			Curie point (°C)	
	Al	Ti	Ni	Cu	Co	<i>Br</i> (G)	<i>Hc</i> (Oe)	$(BH)_m$ (MGoe)	θ_1	θ_2
A	13	—	27	—	—	5800	500	1.1 ⁽¹⁸⁾	725 ⁽¹⁸⁾ 760 ⁽¹⁹⁾	60 ⁽¹⁷⁾
A ₂	13	—	24	4	—	6200~6500	480~500	1.25		
A ₃	12	—	25	—	—	6950	480	1.38		
B	4	7	18	—	27	6000	900	2.0		
C	10	—	17	6	12	8000	500	1.7		
D	8	—	14	3	24	12600	600	5.0	800 ⁽¹⁸⁾ 890 ⁽¹⁹⁾	
						10800~10875	595~624			
						12700	630	5.1		
							600			
D ₂	8	—	14	3	23	12200~13000			860	
D ₃	8	—	14	—	24		120			
D ₄	8.2	—	14.4	—	24.8		630 ⁽²⁵⁾			
E	7	5	14.5	5	35	8000	1400	4.0	845 ⁽¹⁹⁾	
E ₂	7	5	15	4	35		1500			
E ₃	7.5	5	15	4	34	8540	1515	5.4		
E ₄	7.07	3.85	14.92	2.88	34.50	7700	900	2.6	853 ⁽²³⁾	
E ₅	7.27	7.80	15.60	3.15	34.50	6800	1740	5.0	847 ⁽²³⁾	
F	7.5	7.5	14	4	40	7800	1850	5.2 ⁽⁸⁾		
F ₂	7.5	8	14	3	38	7400	2100	6.0	874 ⁽²⁴⁾	
F ₃	7.5	7.5	14.5	4.5	40		1840			
F ₄	7.5	8.0	14.5	4.5	42		2050			

図(12)~(14)が基本であって、組織成分を考える上に必要な部分である 500°C 恒温断面図⁽¹³⁾と、Fe-NiAl 擬 2 元断面図⁽¹²⁾⁽¹⁴⁾を Fig.1 に示す。図にみるように、合金 A (MK 鋼) では 900°C 付近から $\alpha \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$ なる 2 相分離が起こり、温度が降下するにつれ両相の組成差は拡大し、高保磁力を

Fig.1 Isothermal section at 500°C and Fe-NiAl section of the Fe-Ni-Al phase diagram^{(12)~(14)}

示す 700°C⁽¹⁵⁾ 付近の温度では、NiAl を約 10 at% 固溶した Fe に富む α_1 相と、Fe を約 10 at% 固溶した NiAl に富む α_2 相が共存していることが知られる。

2. 熱磁気分析

本系合金の熱磁気分析の一例として、合金 D (Alnico 5) の場合⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾を Fig.2 に示す。この曲線には 2 折点が認められるが、高温側の折点は α_1 相の磁気変態点 θ_1 であり、低温側は α_2 相の磁気変態点 θ_2 であって、これらも Table 1 に掲げた。磁気特性と θ_1 の関係に注目すれば、Table 1 からわかるように、合金 A $\rightarrow$ C $\rightarrow$ D の順に磁気特性は向上し、 θ_1 は上昇している⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。これらの変化には Co 増加が対応しており、Kronenberg and Tenzer⁽²⁰⁾, Drapier et al.⁽²¹⁾ は Co は主として α_1 相に固溶するものと考えている。

Fig.2 Thermomagnetic analysis for alloy D⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾

- (13) O.S.Ivanov : Akademiya Nauk SSSR, Izvestiya Sektora Fiziko-Khimicheskogo Analiza, **19**(1949), 503.
 (14) G.Albanese, G.Asti, M.Musci and R.Crisculi : Z. angew.Phys., **25**(1968), 62.
 (15) K.J.de Vos : Thesis, Univ.Eindhoven (1966).

- (16) H.Dietrich : Cobalt, No.35 (1967), 78.
 (17) Y.Iwama : Trans.JIM, **8**(1967), 18.
 (18) D.Hadfield : Permanent magnet and magnetism, Iliffe Books, John Wiley and Sons, (1962), 138 and 147.

permanent magnet alloys

Dimension and Packing factor of α_1				K_i				Trade name
Diameter d (Å)	Length l (Å)	Axial ratio l/d	Packing factor p (vol%)	K_1	K_2	K_3	K_4	
75~100 380 450 400	400 ⁽²⁶⁾ 1200 1830 2000	3.16 4.07 4~6 ⁽³⁰⁾	63 ⁽²⁷⁾ 54.4 ⁽²⁹⁾ 78 ⁽²⁰⁾	1.22	∞	0.88	∞	MK
				2.07	1.72	1.04	1.02	New KS
				1.80	4.84	0.78	∞	Alnico 2
				2.47	2.24	0.81	∞	Alnico 5
300 450	4000 2050	13~16 ⁽³⁰⁾ 4.5	62 ⁽²⁸⁾	1.95	1.01	0.68	2.49	Alnico 8
				1.73	0.71	0.55	1.78	Ticonal 2000
200 300	7000 10000	30~35 ⁽³⁰⁾ 33~40 ⁽³⁰⁾						

一方, Ti に注目すれば, 合金 E および F の θ_1 からわかるように, Ti 増加による θ_1 の変動は僅少^{(19)(22)~(24)}である。したがって, Ti は主として α_2 相に固溶するものと考えられる。また, Cu について考察すれば, 合金 D から Cu を除去した組成の合金 D₃ では, 600°C×310 hr の時効により θ_2 は 210°C であるが, 3% Cu を含む合金 D では 60°C であり, 保磁力は合金 D₃ の方が低い⁽¹⁷⁾。しかし, 同じく Cu を含まない合金 D₄ では, 合金 D と同様に磁場中冷却し, 585°C×170 hr+550°C×60 hr なる時効を施すことにより, 合金 D に劣らない磁気特性が得られるとの報告⁽²⁵⁾もある。このように, Cu の挙動については明確に把握できないが, ここでは一応 α_2 相へ固溶するものと考えておこう。

3. 電顕組織

1952 年の Heidenreich and Nesbitt の報告を初めとして, 本系実用合金について多くの電顕観察が行なわれ, $\alpha \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$ なる分解で生成される α_1 相を伸長した一軸粒子とみなし, その長短両軸の長さ (l, d) 及び寸法比 (l/d) が測定されてきた^{(26)~(30)}。これらの結果は Table 1 に示してある。表か

らわかるように, α_1 相の l/d が大なる合金ほど保磁力は高い。一方, de Vos の観察結果⁽³¹⁾によれば, 合金 D (Alnico 5) における α_1 相の分散状態は, chain of spheres に近いものとみることできるが, 高 Ti 合金 E (Alnico 8) になると, α_1 相は直線的に伸長していることが認められる。なお, 表中の p は α_1 相の充填率であるが, いずれの合金でも $p > 50$ vol %であることを示している^{(20)(27)~(29)}。

このように合金組成の変化に伴い, 組織成分の分散状態は変化しており, そのため合金全体の磁気特性が変化することはいうまでもない。ここで, 本系合金成分を α_1 相および α_2 相への優先固溶成分に大別すれば次のようになる。

α_1 相への優先固溶成分……Fe, Co

α_2 相への優先固溶成分……Ni, Al, Ti, (Cu)

この関係を模型的に 2 元状態図として示せば Fig. 3 のようになる。すなわち, X なる合金を考えると, α_1 および α_2 両相の量比は図示の通りである。いま, 原子百分率による $(\text{Fe} + \text{Co}) / (\text{Ni} + \text{Al} + \text{Ti} + \text{Cu})$ なる比を採るならば, これは α_1 相の量比に対応する組成因子であると考えられよう。Cu 量は数%程度であって, 殆んどの場合一定であるから便宜上これを除き

- (19) P.J.Parker and R.J.Studders : *Permanent magnets and their applications*, John Wiley and Sons, (1962), 90-91.
 (20) K.J.Kronenberg and R.K.Tenzer : WADC Technical Report 58-536 (1959). (AD 203383, PB 151882).
 (21) J.M.Drapier, D.Coutsouradis, L.Habraken, C.Bronner, J.P.Haberer, J.Sauze and E.Planchard : *J.Appl.Phys.*, **40** (1969), 1305.
 (22) 岩間, 稲垣, 宮本 : 金属学会誌, **33** (1969), 1314.
 (23) G.Vallier, C.Bronner and R.Peffen : *Cobalt*, No. 34 (1967), 10.
 (24) C.Bronner, E.Planchard and J.Sauze : *Cobalt*, No. 32 (1966), 124.
 (25) M.G.van der Steeg und K.J.de Vos : *Z. angew. Phys.*, **17** (1964), 98.

- (26) R.D.Heidenreich and E.A.Nesbitt : *J.Appl.Phys.*, **23** (1952), 352.
 (27) D.Schulze : *Exp.Tech.Phys.*, **4** (1956), 193.
 (28) C.Bronner, J.Sauze, E.Planchard, J.M.Drapier, D.Coutsouradis and L.Habraken : *Cobalt*, No. 36 (1967), 123.
 (29) C.Bronner, J.P.Haberer, E.Planchard, J.Sauze, J.M.Drapier, D.Coutsouradis and L.Habraken : *Cobalt*, No. 40 (1968), 131.
 (30) Ye.B.Granovskiy, P.P.Pashkov, V.V.Sergeyev and A.A.Fridman : *Phys. Met. and Metallog.*, **23** (1967), No. 3, 55.
 (31) K.J.de Vos : *Philips Res.Rep.*, **18** (1963), 405.

$$K_1 = (\text{Fe} + \text{Co}) / (\text{Ni} + \text{Al} + \text{Ti})$$

とおき、一つの量とする。つぎに、 K_1 の分子および分母について同様に原子百分率による。

$K_2 = \text{Fe}/\text{Co}$, $K_3 = \text{Ni}/(\text{Al} + \text{Ti})$ および $K_4 = \text{Al}/\text{Ti}$ なる各比を採用する。これらの各比の関係を説明したものが **Fig.4** である。Fig.4 は本系合金の基本である Fe-Ni-Al 系

Fig.3 Schematic binary phase diagram of Al-Ni-Co alloy

Fig.4 Composition diagram of alloys A and F

を示す三角形の上下に、Co および Ti を加えた 6 面体を用いて合金を図示することにより説明しようとしたものである。すなわち、本系合金の α_1 相は Fe-Co 辺上の点として、 α_2 相は Ni-Al-Ti 三角形内の点として示し、この二点を結ぶ線上的 K_1 の値に相当する点がある合金の位置であるとして示したものである。このようにすれば、Fe-Co 辺が K_2 に対応し、Ni を一端として α_2 を通り Al-Ti 辺と交わる直線が K_3 に対応し、Al-Ti 辺が K_4 に対応することが了解されよう。また、合金 A, C, D のように、Ti を含まない合金の K_3 は Ni-Al 辺に対応する。Fig.4 には代表例として合金 A および F について示した。このような組成因子を用いると、本系合金は $(\text{Fe}_{K_2}\text{Co})_{K_1}\{\text{Ni}_{K_3}(\text{Al}_{K_4}\text{Ti})\}$ と表示されることになり、各成分の原子百分率は次のようになる。

$$\text{Al} = 100 K_4 / (1 + K_1) (1 + K_3) (1 + K_4)$$

$$\text{Ti} = 100 / (1 + K_1) (1 + K_3) (1 + K_4)$$

$$\text{Ni} = 100 K_3 / (1 + K_1) (1 + K_3)$$

$$\text{Co} = 100 K_1 / (1 + K_1) (1 + K_2)$$

$$\text{Fe} = 100 K_1 K_2 / (1 + K_1) (1 + K_2)$$

Zumbusch⁽³²⁾, Went⁽³³⁾ も類似の値を算定しているが、Zumbusch は、当時までの実用合金について主として (Fe + Co), (Ni + Al + Ti + Cu) および Co/Fe の値を算出したものであり、Went は Ti を考慮していない。

III. 合金組成と磁気特性

実用合金の K_i の値は Table 1 に示してある。ここで現在の有力合金である合金 D, E および F について各組成因子と磁気特性の関連をみれば、 K_i が減少するに伴い H_c は上昇し、 Br は低下することが認められる。そしてこれらの合金で最も含有量の変動が甚しい成分は Co であるから、この変化に対応する K_2 を横軸として磁気特性の変化を例示したものが **Fig.5** である。なお、他の因子を横軸としても曲線の傾向は全く同様である。

つづいて、各組成因子を軸に K_i による空間を構成しよう。まず、 K_1 - K_2 および K_2 - K_3 面をつくり、次に、これら

Fig.5 Variation in magnetic properties of commercial alloys with K_2

Fig.6 Projection diagram of composition of commercial alloys on the K_1 - K_2 and K_2 - K_3 plane

(32) W. Zumbusch : Z. Metallk., 49 (1958), 1.

(33) J.J. Went : 特許公告, 昭 29-7705 (1954).

Fig.7 Schematic diagram of K_1 - K_2 - K_3 space

を共通軸でつなぎ、実用合金の位置を記入して作成したものが Fig.6 である。図にみるように、各合金はほぼ一直線上にある。Fig.6 における K_1 - K_2 面を立面図とし、 K_2 - K_3 面を平面図として立体的に描けば Fig.7 に示すようになり、一種の投影図が構成される。図中、矢印の方向が H_c 上昇の方向である。また、Fig.6 および Fig.7 の K_2 - K_3 面を K_2 - K_4 面と置換すれば、 K_1 - K_2 - K_4 図が得られるが、そのようにしても合金の位置関係は同様である。

このように整理すれば、有用な合金は K 空間の直線上に存在することが判明した。したがって、この直線を利用して K 空間中に位置を占める多数の合金組成を考慮することも可能であろう。そしてこれらの合金がどのような磁気特性を示すかは興味ある問題であると同時に、今まで看過さ

れてきた多くの合金組成を発見できる可能性も含むものと考えられよう。合金磁気特性は熱処理によって著しく変化するから、上記の組成因子 K_i に基づいて合金組成を決定し、熱処理との関連において、磁気特性の変化を追跡することは重要な課題であると考えられる。

IV. 結 言

Fe-Ni-Al 系状態図および熱磁気分析を基に、Al-Ni-Co 系磁石合金の組成と磁気特性の関連を検討した。本報は次のように要約される。

(1) 全成分を α_1 および α_2 への優先固溶成分に大別し、Cu を除外して、 $K_1 = (\text{Fe} + \text{Co}) / (\text{Ni} + \text{Al} + \text{Ti})$, $K_2 = \text{Fe}/\text{Co}$, $K_3 = \text{Ni}/(\text{Al} + \text{Ti})$ および $K_4 = \text{Al}/\text{Ti}$ なる原子百分率による組成因子 K_i を採用して、 K 面上に主要な実用合金の組成を位置つけた。

(2) 主要な実用合金の組成変化は、 K 面上で 1 本の直線を形成する。そして、磁気特性の変化はこの直線に沿っている。

(3) K_i によって、従来とは異なった観点から合金組成を構成することができるから、磁石に適した合金組成域を拡大し得ることが暗示された。

ご指導、ご援助頂いた東北大学門間改三名誉教授、須藤一教授、西沢泰二教授に感謝申し上げる。