Fe-Pd 系合金磁石「Pallamagnet」の特性に対する Ag 添加の影響について*

増 本 量** 渡 辺 清**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 45, No. 11 (1981), pp. 1176~1179

The Effect of Addition of Silver on the Properties of Iron and Palladium System Alloy Magnet "Pallamagnet"

Hakaru Masumoto** and Kiyoshi Watanabe**

Magnetic properties of Fe-Pd-Ag alloys containing 17~47 at%Pd and 1~30 at%Ag have been measured. The coercive force of the alloys increases with increasing silver content to 12%. The 59 at%Fe, 29 at%Pd and 12 at%Ag alloy tempered after water-quenching has a coercive force of $95.5 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$, a residual magnetic flux density of 1.04 T and a maximum energy product of $43.0 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-3}$. Another alloy containing 58 at%Fe, 32 at%Pd and 10 at%Ag wire-drawn has a higher coercive force of $115.4 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$, a residual magnetic flux density of 0.90 T and a maximum energy product of $41 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-3}$.

It is considered that the high coercivity of the alloy is due mainly to the high magneto-crystalline anisotropy of γ_1 phase dispersed in α phase.

(Received June 1, 1981)

I. 結 言

1963 年に Kussmann と Jessen⁽¹⁾によって研究された Fe-Pd 系の平衡状態図が Fig.1 に示してある。図中の FePd は以前から強磁性の $L1_0$ (CuAuI) 型規則格子 γ_1 ^{(2)~(4)} で非常に大きな結晶磁気異方性エネルギー^{(5)~(6)}を有することが知られていた。しかしその保磁力は低く僅か $21 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ ⁽²⁾に過ぎなかった。その後 Kussmann と Müller⁽⁵⁾は

Fe-32 at%Pd を中心とする種々な組成合金について研究を行ない、約 $60 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ の H_c を発揮させ、その H_c の原因は微細に分解された γ_1 相の大きな結晶磁気異方性エネルギーによるものとした。しかし α 相と γ_1 相はともに強磁性であることから磁壁エネルギーの増加にともなう磁壁の Pinning⁽⁷⁾によって高保磁力を示すことも考えられるが、未だ詳細な検討は行なわれていない。著者らの一人はこの磁石特性に興味をもちその組成を中心とする合金につき種々の熱処理法と加工法を施して研究を行ない、その結果を最近発表⁽⁸⁾した。その後著者らはさらに Pd と全率固溶⁽⁹⁾する Ag を添加した場合について実験したのでその結果について報告する。

II. 試料並びに実験方法

合金の原料は 99.9% の電解 Fe, 99.9% の Pd と Ag であった。合金を造るにはまず原料を半融アルミナ坩堝に入れ、表面にアルゴンガスを吹きつけながら Tammann 炉によって溶解し、よく攪拌しながら内径 2.5~3.5 mm の石英管に吸い上げて丸棒とした。つぎにその丸棒の中央から長さ 30 mm のものを切りとって石英管に真空封入し、電気炉を用いて高温の γ 相において溶体化加熱したのち水中に投入するか、あるいは $2.8 \times 10^{-3} \sim 1.11 \times 10^{-1} \text{ K/s}$ ($10^\circ\text{C/h} \sim 400^\circ\text{C/h}$) の種々な速度で冷却した。これらの試

Fig.1 Equilibrium diagram of Fe-Pd alloys.

** 財団法人電気磁気材料研究所 (The Research Institute of Electric and Magnetic Alloys, Yagiya-minami 2, Sendai)

* 1980 年 4 月日本金属学会東京大会に発表：財団法人電気磁気材料研究所研究報告第 125 号

料はさらに 633~773 K (360~500°C) の温度で 0.6 ks (10 min) から 21.6 Ms (6000 h) に亘って再加熱した。他方塑性加工が可能な 30 at% 以上の Pd および 1 at% 以上の Ag を含む Fe 合金については吸い上げた丸棒に上記と同様な溶体化処理を施した後水中に投入し、さらにこれを直径約 0.2 mm まで常温で引き抜き加工し、最後にそれから長さ 30 mm のものを切りとって上記と同じような温度と時間で再加熱処理を施した。試料は組成の異なる 95 種類で、Pd が 17~47 at% および Ag が 1~30 at% の範囲に亘っている。

X線回折は FeK α 線を用いて行ない、磁石特性は電子管式自記磁束計を用いて 400~800 kA $\cdot$ m $^{-1}$ の磁場中で測定した。

III. 実験結果並びに考察

実験は多数の試料について行なわれたが、得られた多くの測定結果のうち、Fig. 2 には代表的な Fe-29at%Pd-12at%Ag 合金を 1123 K (850°C) より水焼入れしたのち 633~773 K の温度において 3.6 ks~21.6 Ms (2~6000 h) に亘って焼戻した場合の磁石特性を示しておいた。図からわかるようにこの合金の H_c はいずれの焼戻し温度においても焼戻し時間の増加とともに、はじめは急に増大してゆくが、ある時間に達すると最高値を示し、後は漸次減少する。すなわち H_c 対焼戻し時間の曲線はゆるやかな極大を

Fig. 2 Effect of tempering at 633-773 K after water-quenching from 1123 K on the magnetic properties of Fe-Pd alloy containing 29 at% Pd and 12 at% Ag.

有し、その極大は焼戻し温度が高いほど明確で時間の短い方に移動する。また H_c の最高値は焼戻し温度の低い 653 K において最も高く 97 kA $\cdot$ m $^{-1}$ の値を示している。つぎに残留磁束密度 Br はいずれの焼戻し温度においてもおおむね焼戻し時間の増加とともに急に増加して極大を示したのち緩慢に減少しており、曲線は全体として H_c の場

Fig. 3 Highest coercive force in each of Fe-Pd-Ag alloys tempered at 633-773 K after water-quenching from 1073-1273 K.

Fig. 4 Residual magnetic flux density corresponding to the highest coercive force in each of Fe-Pd-Ag alloys tempered at 633-773 K after water-quenching from 1073-1273 K.

Fig. 5 Maximum energy product corresponding to the highest coercive force in each of Fe-Pd-Ag alloys tempered at 633-773 K after water-quenching from 1073-1273 K.

合よりも焼戻し時間の短かい方に移動している。さらに最大エネルギー積 $(BH)_{\max}$ は焼戻し時間および焼戻し温度に対して大体 H_c の場合と類似の関係を示している。

このようにして、各合金について得られた最高の H_c に対応する磁石特性と濃度との関係を等値曲線で示すと Fig.3~5 のようになる。まず Fig.3 に見られるように、 H_c は Pd 34~44% を含む Fe 合金に Ag を添加すると、

Ag の増加とともに漸次増加して一つの極大に達し、その後は漸次減少する。Fig.4 は Fig.3 の H_c に対応する Br と濃度との関係を示しており Ag 添加の増加とともに漸次減少している。なお Fig.3 の H_c に対応する $(BH)_{\max}$ は Fig.5 に示すように Pd 27~42% を含む Fe 合金に Ag を添加すると Ag の増加とともに漸次増加して一つの極大に達し、その後は漸次減少する。

Table 1 Magnetic properties of Fe-Pd-Ag alloys tempered after water-quenching from 1073~1273K.

Alloy Number	Composition (at%) Rest Fe		Tempering		Br (T)	H_c ($kA \cdot m^{-1}$)	$(BH)_{\max}$ ($kJ \cdot m^{-3}$)
	Pd	Ag	Temperature (K)	Time (Ms)			
5	26	—	673	2.16	1.04	60.5	28.6
8	30	—	"	"	1.05	74.0	37.4
10	32	—	653	2.34	0.96	75.6	38.2
12	34	—	"	"	0.92	86.9	36.0
12*	34	—	"	1.98	1.10	107.4	45.4
14	36	—	673	1.80	0.85	80.4	29.0
3	27	5	673	1.98	1.09	68.7	33.9
4	30	5	"	2.16	0.98	84.4	38.5
5	32	5	"	"	0.90	95.0	34.7
5*	32	5	653	"	1.05	111.4	44.1
13	27	8	673	"	1.07	72.0	36.7
15	31	8	"	2.34	0.91	91.8	36.1
17	35	8	"	2.52	0.71	87.5	26.3
29	25	10	"	1.98	1.07	63.7	33.3
32	28	10	"	2.16	1.02	79.6	41.2
34	32	10	"	"	0.94	90.6	40.0
35	30	10	"	2.52	0.82	91.5	36.2
35*	32	10	653	1.98	0.90	115.4	41.0
47	27	12	"	2.70	1.10	74.0	40.9
49	29	12	"	3.60	1.04	95.5	43.0
51	31.5	12	"	"	0.87	91.7	34.0
51*	31.5	12	"	2.52	0.98	111.5	41.0
53	35.5	12	673	2.70	0.71	79.6	23.1
65	30	15	"	1.98	0.80	90.0	28.8

* Wire-drawn after water-quenching

Fig.6 Demagnetization curves of typical Fe-Pd-Ag alloys treated variously after water-quenching.

つぎに実験した合金のうち代表的なものの組成、熱処理および磁石特性を掲げると Table 1 のようになる。表でみるように前報で発表した Fe-Pd 2 元合金については、焼入れ焼戻しによって得られた H_c の最高値は Fe-34at%Pd 合金 (No.12) の $86.9 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ 、そのときの $(BH)_{\max}$ は $36.0 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 Br は 0.92 T で、さらに引き抜いて直径 0.2 mm の細線にした試料 No.12*にはそれらの値がそれぞれ $107.4 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ 、 $45.4 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-3}$ および 1.10 T にまで増加している。しかし本実験の 3 元合金については、焼入れ焼戻しによって得られた H_c の最高値は Fe-29at%Pd-12at%Ag 合金 (No.49) の $95.5 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ 、そのときの $(BH)_{\max}$ は $43.0 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 Br は 1.04 T で特性は 2 元合金に比しかなり向上している。また焼入れの後さらに 0.2 mm の細線まで引き抜き焼戻しを行なった場合の H_c の最高値は No.35*の Fe-32at%Pd-10at%Ag 合金の $115.4 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ 、そのときの $(BH)_{\max}$ は $41.0 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 Br は 0.90 T で、2 元合金の場合に比し H_c は上昇しているが、その他の特性は少し劣っている。

なおこの 3 元合金は磁石特性が優秀であるにもかかわらず、直径 0.2 mm のような細線に引き抜き加工が出来る特長を有していることは非常に興味深いことである。

Fig.6 には代表的な Fe-Pd-Ag 合金の減磁曲線が示してある。左図は Fe-32at%Pd-5at%Ag 合金の焼入れ、焼戻し状態と焼入れ後引き抜き、さらに焼戻した状態における減磁曲線が比較して示してある。図からわかるように焼入れ、引き抜き後焼戻し状態の磁石特性は焼入れ後焼戻し状態に比して非常に改善されていることがわかる。また右図には Br が比較的大きな焼入れ後焼戻し状態の Fe-27at%Pd-5at%Ag、Fe-29at%Pd-12at%Ag 合金および焼入れ、引き抜き後焼戻し状態で大きな H_c を示した Fe-31.5at%-Pd-12at%Ag 合金の減磁曲線が掲げてあり、いずれも優秀な磁石特性を有していることがわかる。

IV. 総 括

17~47at%Pd および 1~30at%Ag を含む 95 種類の Fe-Pd-Ag 合金につき、水焼入れした後焼戻しあるいは水焼入れに続いて冷間引き抜き加工を施した後焼戻し処理を行なって磁石特性を測定し、次の結果を得た。

(1) Fe-Pd-Ag 3 元合金を均質化して水焼入れした後焼戻し処理を施した場合の H_c および $(BH)_{\max}$ は Fe-Pd 合金に Ag を添加するとともに漸次増加して一つの極大に達し、その後徐々に減少する。その最高の H_c は Fe-29at%Pd-12at%Ag 合金の $95.5 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ で、そのときの Br は 1.04 T および $(BH)_{\max}$ は $43.0 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-3}$ である。しかし Br は Fe-Pd に Ag を添加するとともに減少する。

(2) 均質化加熱して水焼入れし、続いて強度の冷間引き抜きを施した後焼戻し処理した場合の最高の H_c は Fe-32at%Pd-10at%Ag 合金の $115.4 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ でそのときの Br は 0.90 T および $(BH)_{\max}$ は $41.0 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-3}$ である。すなわち 3 元合金の場合においても均質化処理後水焼入れし、さらに冷間引き抜きして焼戻しを行なうことによって磁石特性を改善することが出来た。

文 献

- (1) A.Kusmann und K. Jessen : Z. Metallk., **54** (1963), 504.
- (2) W.Jellinghaus : Z. tech. Physik, **17** (1936), 33.
- (3) R.Hultgren and C.A.Zapffe : Z.Krist., **A99** (1938), 509.
- (4) E.Raub, H.Beeskow and O.Loebich : Z.Metallk., **54** (1963), 549.
- (5) A.Kusmann und K.Müller : Z.angew. Phys., **17** (1964), 509.
- (6) W.A.J.J.Velge and K.J.de Vos : Z.angew. Phys., **21** (1966), 115.
- (7) P.Gaunt : Phil. Mag., **13** (1966), 579.
- (8) K.Watanabe : Physica Status Solidi (a), **66** (1981), No.2.
- (9) M.Hansen: Constitution of Binary Alloys, McGraw Hill, (1958), 41.