Co-Al系新磁石合金「Malcolloy」の特性におよぼす Ti添加の影響について*

増本 量** 小林猛郎** 渡辺 清**

Hakaru Masumoto, Takeo Kobayashi and Kiyoshi Watanabe: The Influence of the Addition of Titanium on the Magnetic Characteristics of New Magnet Alloys "Malcolloy" in the System of Cobalt and Aluminum. The present investigators previously found a new magnet alloy "Malcolloy" having a high coercive force in the system of cobalt and aluminum and then conducted studies on the influence of the addition of nickel and molybdenum on their magnetic properties, the highest coercive force obtained being 1600 Oe.

They have now investigated the influence of the addition of titanium on magnetic properties of Co-Al alloys and have found that the coercive force is increased generally by the addition of titanium. Thus, an alloy with the composition of 80.53% Co, 14.84% Al and 4.63% Ti showing a coercive force of 1550 Oe, a residual magnetic flux density of 2850 G, and a maximum energy product of 1.40×10^6 G·Oe, when tempered at 550°C for 20 hours after water-quenching from 1365°C.

These alloys consist of many elongated-small particles of a ferromagnetic phase dispersed in the matrix of non-magnetic one. Consequently it may be concluded that the high coercivity is mainly caused by the existence of small particles, each of which is composed of a single magnetic domain.

(Received September 28, 1964)

I. 緒 言

著者ら⁽¹⁾はさきに、Co-Al系のCo側合金を高温における体心立方晶の非磁性 β 相から焼入した後、焼戻処理を行なうと、面心立方晶の強磁性 α_{Co} 相の微粒子が析出して、合金が単磁区機構によつて高保磁力を発揮することを発見し、これをMalcolloyと称した。その後著者ら⁽²⁾⁽³⁾はさらにCo-Al系合金にNiおよびMoを添加して研究を行ない、それぞれ1500および1600 Oeという高い保磁力を得た。いずれの場合にも、合金を電子顕微鏡によつて観察した結果、高い保磁力の原因は主として単磁区微粒子によるものであることを結論した。著者らは続いて、Co-Al系合金

の特性はTiの添加によつて如何に変わるかを研究した。因にCo-Al-Ti 3元系合金についてはその平衡状態図がまだ知られていないように思われるので、この論文では状態図との関連性は不明のまま測定結果のみを報告することにする。

II. 試料ならびに実験方法

合金の原料であるCoおよびAlは前報⁽¹⁾の場合と同種類のものであるが、Tiは普通のスポンジ状Tiで、その純度は99.8%である。また、試料の数はAl 0~23.95%およびTi 0.93~23.97%を含む72種類で、その製造方法はおおむね従来と同様である。熱処理としては、まず、空气中において1120°~1380°Cの温度で時間を変えて溶体化加熱を行なつた後、水中あるいは空气中に投入して種々な速度で冷却し、ついで種々な比較的低温度で保持時間を変えて焼戻した。磁石特性の測定も前報⁽¹⁾と全く同様である。

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

* 1963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論文No.7.

(1) 増本, 小林, 渡辺: 本誌, **27**(1963), 561.

(2) 増本, 小林, 渡辺: 本誌, **28**(1964), 390.

(3) 増本, 小林, 渡辺: 本誌, **29**(1965), 217.

III. 実験結果ならびに考察

まず初めに溶体化加熱の温度および時間ならびに冷却速度が焼戻後の磁石特性に如何に影響するかを知るために、組成の異なる 4 種の試料について実験を行なったが、おおむね類似の結果が得られたので、ここでは一例として Al 14.84%, Ti 4.63% を含む合金 No.26 に関する結果だけを Table 1 に掲げておいた。表中(a)には鉄型鑄造のまま

し、450°~850°C の温度で保持時間を 1 min~250 hrs の範囲で変え、数多くの焼戻処理を行なつて磁石特性を測定した。その一例として合金 No.26 に関するものを掲げると Fig.1 のとおりである。

図で判るように、 H_c はいづれの焼戻温度においても一般に焼戻時間の増加とともに初めは漸次増大してゆくが、ある時間に達すると最高に達し、後は漸次減少する。すなわち、 H_c 対焼戻時間の曲線は一般に一つの極大を有し、

Table 1 Effect of the cooling rate from 1365°C (β phase) on magnetic properties of a Co-Al-Ti alloy containing 14.84% of Al and 4.63% of Ti. The coercive force after tempering is the highest one obtained when the temperature and duration of tempering were varied.

	Heat treatment	Residual flux density B_r (G)	Coercive force H_c (Oe)	Maximum energy product $(BH)_{\max}$ ($\times 10^6 \text{ G} \cdot \text{Oe}$)
1	(a) As iron-mold cast	4800	180	0.22
	(b) Tempered at 600°C for 2 hours	3000	1350	0.86
2	(a) Water quenched from 1365°C (β phase)	1600	15	—
	(b) Tempered at 550°C for 20 hours	2850	1550	1.40
3	(a) Air quenched from 1365°C	4500	400	0.78
	(b) Tempered at 600°C for 2 hours	2900	1500	1.20
4	(a) Cooled at the rate of about 500°C/min from 1365°C	4200	400	0.57
	(b) Tempered at 550°C for 15 hours	2950	1400	1.10
5	(a) Cooled at the rate of about 250°C/min from 1365°C	3700	470	0.48
	(b) Tempered at 550°C for 15 hours	3000	1200	1.00
6	(a) Cooled at the rate of about 25°C/min from 1365°C	3200	440	0.44
	(b) Tempered at 550°C for 15 hours	2500	1000	0.80
7	(a) Cooled at the rate of about 250°C/hr from 1365°C	2400	340	0.24

のものと、これを 1365°C で溶体化加熱後種々な速度で冷却したままのものと磁石特性を示した。さらに(b)には(a)の状態のものをさらに種々な温度で焼戻時間を変えて測定して得た保磁力 H_c のうち最高のものに相応する磁性が示してある。表で見られるように、溶体化温度から冷却したままの状態においては、大体冷却速度が小さいほど H_c が大きくなつておるが、これは冷却速度が小さいほど、析出が進行し、 α_{Co} 粒子がある程度成長するからである。しかし、この場合を Co-Al-Mo 系合金の場合と比較してみると、同じ冷却速度 250°C/hr のとき、前者では H_c が 340 Oe であるが、後者においては 29 Oe に過ぎない。これは明らかに Co-Al-Ti 合金の方が Co-Al-Mo 合金の場合よりも析出粒子の成長が緩慢である証拠である。つぎに、焼戻後の H_c についていうと、溶体化温度からの冷却速度が大きいほど大きくなつており水焼入のとき最高値を示すが、これは冷却速度が大きいほど焼戻の際 α_{Co} 相粒子の析出が比較的均一に行なわれるからである。よつて、本研究においては、試料はまず 1120°~1380°C で 3 min から 60 min 間加熱後水焼入して溶体化処理を行なう方法に統一

その極大は焼戻温度が高いほど時間の短い方に移動する。また、 H_c の極大値は、焼戻温度 550°C において最も高く 1550 Oe を示し、温度がこれより高くとも低くとも極大値は低下する。つぎに、残留磁束密度 B_r はいづれの焼戻温度においても一般に焼戻時間の増加とともに漸次減少してゆく。さらに、最大エネルギー積 $(BH)_{\max}$ は焼戻時間に対して H_c の場合とほぼ類似の経過を辿つて変化してゆき、550°C の温度で最も高くなつておる。

かようにして、各合金について得られた最高の H_c に相当する磁石特性と濃度との関係を等値曲線で示すと、Fig. 2~5 のようになる。図中に記した黒点は測定した試料の組成を示す。まず Fig.2 に見られるように H_c の曲線は Al 約 8% 以上の部分とそれ以下の部分とに大別して考えられる。Al 約 8% 以上の範囲においては Co-Al 合金に Ti を加えると、初めは H_c が漸次増加するが、ある濃度において極大に達し、後減少する。その極大の最高値は 1550 Oe である。このように、この組成範囲の合金の H_c が大きいのは、今まで発表した合金の場合と同様に、熱処理によつて主として非磁性 β 相の地に強磁性 α_{Co} 相の微粒子が析

Fig.1 Effect of the temperature and time of tempering after water-quenching from 1365°C on magnetic properties of a Co-Al-Ti alloy containing 14.84% of Al and 4.63% of Ti.

大部分が現われ、最高 250 Oe の H_c を示しているが、その比較的高い H_c の発生は前述の合金の場合と異なり、強磁性の地に非磁性の相が分散析出するため⁽⁴⁾と格子歪の存在とによるものと考えられる。つぎに、Fig.3は残留磁束密度 Br と濃度との関係を示しているが、 Br は一般に Ti の増加とともにしだいに減少するばかりである。 $(BH)_{max}$ は Fig.4に示すように、 H_c の場合と同様に大体 Al 約 8% 以上とそれ以下の二つの領域に大別される。まず Al 約 8% 以上の領域についていうと、 $(BH)_{max}$ は Co-Al 2 元系の Al 13.5% の濃度における極大値 $2.20 \times 10^6 \text{ G Oe}$ を頂点とし Ti の増加とともにしだいに小さくなる。つぎに、Al が約 8% より少ない側においても、 $(BH)_{max}$ は Co-Ti 系の Ti 約 10.44% 合金における極大値 $0.34 \times 10^6 \text{ G Oe}$ を頂点として Al 量の増加とともに減少するばかりである。飽和磁化の強さ Is は、14000~15000 Oe の有効磁場で求められたもので、Fig.5には $4\pi Is$ と濃度との関係が曲線をもつて示してある。この曲線も Br と濃度との関係曲線と大略類似の形状を示しており、 $4\pi Is$ は Ti の増加とともにしだいに減少する。

つぎに、実験した合金のうち代表的なものは Table 2 にその熱処理、磁石特性、密度および可鍛性について掲げておいた。表で見るように、Co-Al 2 元系合金の場合には H_c の最高値は Al 15.02% 合金の 1200 Oe で、その Br が 4200 G、 $(BH)_{max}$ が $1.71 \times 10^6 \text{ G Oe}$ であるが、Co-Al-Ti の 3 元系合金になると Al 14.84%、Ti 4.63% 合金の H_c 1550 Oe、 Br 2850 G、および $(BH)_{max}$ $1.40 \times 10^6 \text{ G Oe}$ となり、 H_c は増加するが Br および $(BH)_{max}$ はいずれも減少する。また、密度は Al と Ti の増加とともに漸次減少し、極大の H_c を示す濃度で 7.04 程度である。なお Co-Al-Ti 系合金の可鍛性について調べた結果も Fig.2 に示しておいた。ab 線より Al の少ない範囲では 1100°C 以上の温度で鍛造が可能であるが、Al がそれより多くなると不可能になる。

出ることによるものと考えられる。また Al が約 8% 以下の範囲の合金についても Ti が大体 10~16% の間に極

(4) L. Néel : Ann. Univ. Grenoble., 22 (1946), 299; Physica., 15(1949), 225.

Fig.2 Highest coercive force in Co-Al-Ti alloys tempered after water-quenching from 1120°~1380°C.

Fig.4 Maximum energy product in Co-Al-Ti alloys tempered after water-quenching from 1120°~1380°C.

Fig.3 Residual magnetic flux density in Co-Al-Ti alloys tempered after water-quenching from 1120°~1380°C.

Fig.5 Intrinsic saturation flux density of Co-Al-Ti alloys tempered after water-quenching from 1120°~1380°C.

Table 2 Magnetic properties of Co-Al-Ti alloys tempered after water-quenching from 1120°~1380°C.

Alloy number	Al (%)	Ti (%)	Tempering		Br (G)	Hc (Oe)	(BH) _{max} (× 10 ⁶ G·Oe)	4πIs (G)	Density (g/cc)	Remarks
			temperature (°C)	time (hr)						
Co-Al 13	12.84	—	550	8	5450	860	2.00	7550	7.42	Forgeable
" 14	13.53	—	500	20	5200	1000	2.11	7250	—	"
" 17	15.02	—	"	30	4200	1200	1.71	6250	7.24	Somewhat forgeable
1	11.60	1.21	550	6	5300	850	1.65	7950	—	Forgeable
2	12.71	1.00	"	"	4800	1100	1.88	7300	—	"
3	13.23	1.21	"	"	4500	1200	1.85	6800	7.31	"
4	14.65	0.93	"	"	4000	1220	1.70	5950	—	Unforgeable
9	12.30	1.32	"	8	4800	1150	2.20	7250	7.40	Forgeable
13	11.68	3.06	"	10	4350	1160	1.75	6800	—	"
14	12.19	2.94	"	"	4300	1200	1.80	6550	7.39	"
15	14.08	2.94	"	"	3400	1350	1.68	5380	—	Unforgeable
16	15.45	2.91	"	"	2800	1400	1.20	4750	—	"
21	13.43	3.85	575	10	3400	1400	1.65	5350	7.14	"
22	14.22	4.29	550	16	3000	1500	1.46	4600	7.06	"
23	11.84	4.62	575	10	3850	1160	1.68	5800	—	Forgeable
26	14.82	4.63	550	20	2850	1550	1.40	4220	7.04	Unforgeable
27	15.28	4.77	575	10	2500	1500	0.96	3950	7.03	"
36	14.62	6.00	"	"	2500	1400	0.88	3550	—	"
39	12.47	6.66	"	15	2950	1200	1.20	4250	—	"
42	—	7.68	750	3	5800	120	0.25	9940	—	—
52	3.46	9.99	700	4	3200	205	0.30	6750	—	—
57	—	10.44	750	3	4500	250	0.34	7550	—	—
58	6.72	10.95	600	4	2000	146	0.12	5750	—	—

Fig.6 には最高の $(BH)_{\max}$ を有する合金 No.9 および最高の H_c を有する合金 No.26 と、Co-Al 2 元系で最高

合金をそれぞれ β 相範囲の温度 1380°C と 1365°C とから水焼入した場合で、いずれも均一な固溶体を示しているが、これらの温度から 250°C/hr の速度で徐冷するとそれぞれ Photos.2 および 4 のようになる。Photo.2 は α_{Co} 相が大きな結晶として析出しておるので判然としておるが、Photo.4 は析出結晶が、微細なためはつきりしていない。そこで、これについてはカーボン・レプリカ法による電子顕微鏡で観察を行ない、Photo.5 ($\times 20000$) を得た。写真で見ると球状に近い微細粒子が鎖状に長く連なっており、保磁力もかなり高い。また Photo.6 ($\times 60000$) にはこの合金をさらに 1365°C から水焼入した後、 550°C で 20hrs 焼戻した場合の電子顕微鏡写真が示してあり、やはり球状に近い粒子が鎖状に連なっている。これから

Fig.6 Demagnetization curves of Co-Al-Ti alloys Nos.9 and 26 and Co-Al alloy No.17.

Photo.1 Alloy No.9 (12.30% Al, 1.32% Ti) water-quenched from 1380°C (β phase).
 $H_c = 26 \text{ Oe}$ ($\times 150$)

Photo.3 Alloy No.26 (14.82% Al, 4.63% Ti) water-quenched from 1365°C (β phase).
 $H_c = 15 \text{ Oe}$ ($\times 150$)

Photo.2 Ditto cooled from 1380°C at the rate of 250°C/hr (β , α_{Co} phases).
 $H_c = 19 \text{ Oe}$ ($\times 150$)

Photo.4 Ditto cooled from 1365°C at the rate of 250°C/hr (β , α_{Co} phases).
 $H_c = 340 \text{ Oe}$ ($\times 150$)

の H_c を有する合金 No.17 との減磁曲線を比較して示しておいたが、曲線はただ普通の形である。

つぎに、No.9 と No.26 の合金についてその光学顕微鏡写真を Photo.1~4 に掲げておいた。Photos.1 および 3 は

連鎖状微粒子体の大きさを推定すると長さが約 $200 \sim 1000 \text{ \AA}$ 、直径約 $80 \sim 200 \text{ \AA}$ でその寸法比は約 6 程度となる。この寸法比から反磁場係数の差⁽⁵⁾ (Nb-Na) を計算すると約

(5) E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth : Phil. Trans. Roy. Soc., **A240** (1948), 599.

5.5 程度となり、 α_{Co} 相の I_s を約 1000 C.G.S 単位として、 $I H_c = 0.479 (N_b - N_a) I_s^{(5)}$ の式から計算すると $I H_c$ は

Photo.5 Electron micrograph of the same specimen as in Photo.4

$H_c = 340 \text{ Oe}$ ($\times 20000$)

約 2600 Oe となる。すなわち合金 No.26 の $I H_c$ の測定値 1875 Oe に比較的近い値になつておる。よつて、Co-Al-Ti 系合金の場合にも高い H_c の原因は主として形状異方性エネルギーによるものと考えてよからう。

IV. 総 括

Al 0~23.95% および Ti 0.93~23.97% を含む 72 種の Co-Ti 2 元系および Co-Al-Ti 3 元系合金について、焼入および焼戻後の磁石特性とその他の性質を測定して、つぎの結果を得た。

(1) 合金を $1120^\circ \sim 1380^\circ \text{C}$ で 3~60 min 間加熱し、水焼入して溶体化処理した後、温度と時間を変えて種々な焼戻処理を施して得られた H_c のうち、その最高値についていえば、 H_c は Al 約 8% 以上の範囲においては Co-Al 合金に Ti を加えると、初めは H_c が漸次増加するが、ある濃度において極大に達し、後減少する。その極大の最高値は 1550 Oe である。

(2) Br は Co-Al 合金に加える Ti の量とともにしだいに減少する。

(3) $(BH)_{\max}$ は Al 約 8% 以上の範囲においては Co-Al 2 元系の Al 13.5% の濃度における極大値 2.20×10^6

0.2 μ

Photo.6 Electron micrograph of the same specimen as in Photo.3, water-quenched from 1365°C and tempered at 550°C for 20 hrs (β , α_{Co} phases).

$H_c = 1550 \text{ Oe}$ ($\times 60000$)

G·Oe を頂点とし、後は Ti の増加とともにしだいに小さくなる。

(4) $4\pi I_s$ は Br の場合と同様に Co-Al 系合金に加える Ti の量とともにしだいに減少する。

(5) 最高の H_c を有する合金は Al 14.84%, Ti 4.63% を含んでおり、これを 1365°C から水焼入後、 550°C で 20 hrs 焼戻すと $H_c = 1550 \text{ Oe}$, $Br = 2850 \text{ G}$ および $(BH)_{\max} = 1.40 \times 10^6 \text{ G} \cdot \text{Oe}$ を示す。この合金の密度は 7.04 g/cc である。

(6) 最高の H_c を有する Al 14.84%, Ti 4.63% の合金を電子顕微鏡で観察した結果、非磁性 β 相の地に強磁性の微細な球状粒子が鎖状に連なり、細長い形を成して分散析出している。これらの連鎖状微粒子体の形状と寸法から析出相は単磁区となつており、その形状異方性エネルギーによつて高い H_c が現われるものと考えられる。

終りにあたり、測定に協力された本研究所の三寺正雄氏、分析の労をとられた東北特殊鋼株式会社分析課、電子顕微鏡観察で協力された東北大学金属材料研究所の斎藤英夫教授および共通電子顕微鏡室の方々に対し深く感謝の意を表する。