Co-Al 系新磁石合金「Malcolloy」の特性に およぼす V 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 Vanadium on the Characteristic 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 have carried out studies on the influence of the addition of nickel, molybdenum and titanium on their magnetic properties; the highest coercive force obtained being 1600 Oe. Further, they have investigated the influence of the addition of vanadium on the properties of Co-Al alloys and discovered that the addition of vanadium increases the coercive force of the binary alloys. Thus, an alloy with the composition of 81.93% Co, 13.42% Al and 4.65% V shows a coercive force of 1450 Oe, a residual magnetic flux density of 3200 G, and a maximum energy product of 1.40×10^6 G·Oe, when tempered at 550°C for 15 hours after water-quenching from 1370°C. These alloys consist of many ferromagnetic elongated particles of about 300~400 Å diameter which are dispersed in the matrix of almost non-magnetic β' phase. Consequently, it may be concluded that the high coercivity of these alloys is mainly caused by the existence of the small particles, each of them being composed of a single magnetic domain.

(Received February 2, 1966)

I. 緒 言

著者ら⁽¹⁾はさきに Co-Al 系の Co 側における非磁性の体心立方晶 β' 相範囲の合金を高温から焼入した後、焼もどし処理を行なうと強磁性の面心立方晶 α_{Co} および稠密六方晶 ϵ_{Co} が析出し、その析出物の単磁区的磁化機構によつて合金が高保磁力を発揮することを発見した。その後著者らはさらに引続き Co-Al 系合金に他元素を添加してその特性の変化を研究しておるが、Ni⁽²⁾、Mo⁽³⁾ および Ti⁽⁴⁾ 添加の場合についてはそれぞれ保磁力の最高値 1500 Oe, 1600 Oe および 1550 Oe を得ており、すでに本誌に発表しておいた。今回は Co-Al の特性に対する V 添加の影響について報告する。

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、V は 99.8% の純度のもので使用した。試料の数は Al 4.55~20.63% および V 0.52~19.66% を含む合金の 35 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 1300~1400°C の温度で種々な時間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

450~800°C の温度で保持時間を変えて焼もどした。磁石特性の測定方法は前報と全く同様である。

III. 実験結果ならびに考察

はじめに、溶体化加熱の温度および冷却速度は焼もどし後の合金の磁石特性に如何に影響するかを知るため、組成の異なる 4 種類の試料について実験を行なつたが、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 13.42%, V 4.65% を含む No.12 の合金に関する結果だけを Table 1 に掲げておいた。表中にはまず (a) として鉄型鑄造のままのものと、これを 1370°C で溶体化加熱後種々な速度で冷却したものの磁石特性を示し、(b) としては (a) の処理を施したのち、さらに種々な温度で保持時間を変え、焼もどし処理を施した試料について測定し、その得られた H_c の値のうち最高のものに相応する磁石特性が示してある。表で見られるように、溶体化温度から冷却した状態においては冷却速度の如何にかかわらず、一般に H_c は小さいが、これをさらに焼もどした場合には H_c は溶体化温度から早く冷却させるほど高くなつており、水焼入のとき最高値を示す。また冷却速度を 1000°C/hr にした試料については焼もどし後の減磁曲線が蛇形となり、その H_c は 420 Oe を示した。これは溶体化処理後の冷却速度が小さいためかなり成長した $\alpha_{Co} + \epsilon_{Co}$ 相と焼もどし後析出した $\alpha_{Co} + \epsilon_{Co}$ 相が共存しているためと考えられる。よつて、本研究では高保磁力を得るため、試料はすべて 1300~1400°C で 5~10 min 間加熱した後、水焼入して溶体化処理を行なう方法に統一し、つぎにこれを 450 から 800°C の温度範囲で時間を変え、数多くの焼もどし処理を行なつて磁石特性を測定した。

その一例として No.12 の合金に関するものを掲げると

** 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 10 月 本会名古屋大会に発表; 財団法人、電気磁気材料研究所論文 No.9

- (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.
- (4) 増本, 小林, 渡辺: 本誌, 29 (1965), 222.

Table 1 Effect of the cooling rate from 1370°C (β' phase) on magnetic properties of a Co-Al-V alloy containing 13.42% of Al and 4.65% of V. The coercive force after tempering is the highest one obtained when the temperature and the 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	1600	19	—
	(b) Tempered at 550°C for 15 hours	3000	1160	1.04
2	(a) Water-quenched from 1370°C (β' phase)	400	2	—
	(b) Tempered at 500°C for 55 hours	3200	1450	1.42
3	(a) Air-quenched from 1370°C	2400	7	—
	(b) Tempered at 550°C for 12 hours	3150	1360	1.42
4	(a) Cooled at the rate of 3000°C/hr from 1370°C	4500	160	0.19
	(b) Tempered at 550°C for 15 hours	2950	480	0.36
5	(a) Cooled at the rate of 1000°C/hr from 1370°C	1800	20	—
	(b) Tempered at 550°C for 10 hours	3000	420	0.32
6	(a) Cooled at the rate of 250°C/hr from 1370°C	600	15	—
	(b) Tempered at 550°C for 10 hours	3000	420	0.32

Fig.1 Effect of the temperature and the time of tempering after water-quenching from 1370°C on the magnetic properties of Co-Al-V alloy containing 13.42% Al and 4.65% V.

Fig.2 Highest coercive force in each of Co-Al-V alloys tempered after water-quenching from 1300°C~1400°C.

Fig.3 Residual magnetic flux density corresponding to the highest coercive force in each of Co-Al-V alloys tempered after water-quenching from 1300°C~1400°C.

Fig.1 のとおりである。図で判るように、 H_c はいずれの焼もどし温度においても一般に焼もどし時間の増加とともに

ころにある。またその極大値は焼もどし温度の低い 500°C において最も高く、温度が高くなるとともに漸次減少して

Fig.4 Maximum energy product corresponding to the highest coercive force in each of Co-Al-V alloys tempered after water-quenching from 1300°~1400°C.

に、はじ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その後は漸次減少する。すなわち、 H_c 対焼もどし時間の曲線は一般に一つの極大を有し、その極大は焼もどし温度が高いほど時間の短い方に移動する。この H_c の極大値は焼もどし温度 500°~550°C において最も高く 1450 Oe を示し、温度がこれよりも高いと極大値は低下している。つぎに、残留磁束密度 B_r はいずれの焼もどし温度においても一般に焼もどし時間の増加とともに漸次減少する。さらに、最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ は焼もどし時間に対して H_c の場合とほぼ類似の経過をたどつて変化しておるが、その極大に相応する時間は H_c より多少短かいと

Fig.5 Intrinsic saturation flux density of Co-Al-V alloys tempered after water-quenching from 1300°~1400°C.

いる。

かようにして各合金について得られた最高の H_c に相応する磁石特性と濃度との関係から統計的に等値曲線を描くと 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 で判るように、 H_c は Co-Al 合金に V を添加すると、その量とともに漸次増加して一つの極大値 1450 Oe に達し、その後は徐々に減少する。すなわち、Co-Al-V 3 元合金の場合にも Co-Al 2 元合金の場合と同様に熱処理によつて非磁性 β' 相の地に強磁性 $\alpha_{Co} + \epsilon_{Co}$ 相の単磁区微粒子が析出して大きな H_c が現われるものと考えられる。Fig.3 は合金の最高保磁力に相当する B_r と濃度との関係を示しておるが、 B_r は V の増加とともに

Table 2 Magnetic properties of Co-Al-V alloys tempered after water-quenching from 1300°~1400°C.

Alloy number	Al (%)	V (%)	Tempering		B_r (G)	H_c (Oe)	$(BH)_{max}$ ($\times 10^6$ G·Oe)	$4\pi I_s$ (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	13.21	0.52	550	8	4950	1040	2.00	7000	7.39	Forgeable
4	10.85	2.01	"	"	4700	630	1.05	6950	7.61	"
5	12.72	2.36	"	"	4250	1180	1.70	6040	—	"
6	16.67	2.44	"	12	2350	1200	0.96	4200	7.22	Unforgeable
7	20.63	2.46	"	20	1000	460	0.14	1920	—	"
8	14.23	3.72	"	15	3100	1400	1.37	4750	7.18	"
10	11.04	4.87	"	10	3700	1120	1.20	5350	7.30	Forgeable
12	13.42	4.65	"	15	3200	1450	1.40	4660	7.19	Unforgeable
14	17.47	4.91	"	"	1450	620	0.28	2400	—	"
19	9.65	7.25	"	8	3000	970	0.75	4450	—	Forgeable
20	11.01	7.46	"	"	2950	1300	1.08	4120	—	Somewhat forgeable
21	12.40	7.10	"	12	2600	1450	1.10	3940	—	Unforgeable
22	14.70	7.44	"	15	1800	1150	0.69	2750	—	"
25	8.62	9.43	"	6	2300	800	0.52	3340	—	Forgeable
26	14.34	9.74	"	15	1250	840	0.30	1950	—	Unforgeable
27	10.42	11.33	"	8	2100	1220	0.75	3020	—	"
28	8.40	12.85	"	"	1650	880	0.40	2250	—	Somewhat forgeable
29	11.36	12.65	"	10	1400	940	0.44	2050	—	Unforgeable
33	6.12	15.98	"	6	700	340	—	1240	—	Somewhat forgeable
34	8.04	16.75	"	8	800	450	—	1300	—	Unforgeable

に徐々に減少するばかりである。また合金の最高保磁力に相当する $(BH)_{\max}$ も Fig. 4 に示すように、V の増加とともに概して減少するばかりである。最後に飽和磁化の強さ I_s は 14,000~15,000 Oe の有効磁場で求められたもので、Fig. 5 には $4\pi I_s$ と濃度との関係が示してある。これらの曲線は B_r と濃度との関係曲線と大略類似の形状を示しており、 $4\pi I_s$ は V 量の増加とともに漸次低下してある。

測定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。表で見られるように、Co-Al 2 元系合金の H_c の最大値は Al 15.02% を含む合金の 1200 Oe で、その B_r が 4200 G, $(BH)_{\max}$ が $1.71 \times 10^6 \text{ G} \cdot \text{Oe}$ であるが、Co-Al-V 3 元系合金の場合には H_c の最大値は Al 13.42%, V 4.65% 合金の 1450 Oe で、その B_r および $(BH)_{\max}$ はそれぞれ 3200 G および $1.40 \times 10^6 \text{ G} \cdot \text{Oe}$ である。すなわち Co-Al 合

可能であるが、Al がこれより多くなると不可能になる。

つぎに Fig. 6 は最高の H_c を有する Co-Al 系合金 No.

Photo. 2 Alloy No. 12 (13.42% Al, 4.65% V) cooled from 1370°C at the rate of 250°C/hr (β' , $\alpha_{\text{Co}} + \epsilon_{\text{Co}}$ phases). ($\times 150$)

Fig. 6 Demagnetization curves of Co-Al-alloy No. 17, Co-Al-V alloys No. 12 and No. 1.

金に V を添加すると、 H_c は増加するが、 B_r と $(BH)_{\max}$ はいずれも多少減少する。また密度は Al と V の増加とともに減少し、 H_c の極大付近では 7.2 g/cc 程度である。なお、Co-Al-V 合金の可鍛性について調べた結果は Fig. 2 お

Photo. 3 Electron micrograph of the same specimen as in Photo. 2, water-quenched from 1370°C (β' phase). ($\times 40000$)

Photo. 1 Alloy No. 1 (13.21% Al, 0.52% V) cooled from 1380°C at the rate of 250°C/hr (β' , $\alpha_{\text{Co}} + \epsilon_{\text{Co}}$ phase). ($\times 150$)

よび Table 2 に示すとおりで、Fig. 2 において ab 破線より Al の少ない範囲では 1000°C 以上の温度で大体鍛造が

Photo. 4 Electron micrograph of the same specimen as in Photo. 2, water-quenched from 1370°C and tempered at 550°C for 15 hrs (β' , $\alpha_{\text{Co}} + \epsilon_{\text{Co}}$ phases). ($\times 40000$)

17, 最高の H_c を有する Co-Al-V 合金 No. 12 および最高の $(BH)_{\max}$ を有する Co-Al-V 合金 No. 1 の減磁曲線を示

しており, Co-Al-V 3 元合金の磁性もかなり優秀なことがわかる。

最後に, 最高の磁石特性を示す No.1 と No.12 の合金における顕微鏡写真を **Photo.1** と **Photo.2** に掲げておいた。これらは β' 相範囲の温度 1380°C と 1370°C から 250 °C/hr の速度で徐々に冷却したもので, かなり大きな析出相が見られる。また **Photo.3** と **Photo.4** はそれぞれ β' 相範囲の温度から水焼入したものと, それを焼もどしたものをカーボン・レプリカ法により電子顕微鏡で撮影した写真である。Photo.3 は β' 相の単相を示しており, Photo.4 では極めて微細な析出物がみられる。すなわち焼もどしの場合には細長い楕円体状の析出微粒子が分散しており, その大きさは長さが約 150~1000 Å, 平均直径約 350 Å および寸法比約 6 程度であり, 単一磁区の臨界直径の範囲内にある。なお X 線分析の結果によると析出微粒子は $\alpha_{\text{Co}} : \epsilon_{\text{Co}} \cong 2 : 1$ 程度の混合物になつており, かつ ϵ_{Co} は Al および V をある程度溶解しておるので, これらを考慮に入れて計算すると, 大体 I_s は 1100 G (C.G.S) 程度となる。いま Stoner, Wohlfarth⁽⁵⁾ の基本式 $I H_C = 0.479 (N_b - N_a) I_s$ を用いて計算すると大体 $I H_C$ が 2900 Oe となり, 前報⁽³⁾⁽⁴⁾で示したと同様に, Co-Al-V 系合金の場合にもかなり実験値に近い値が得られる。したがって Co-Al-V 系 3 元合金の高保磁力の原因は主として形状磁気異方性エネルギーによるものと考えてよい。

IV. 総 括

Al 4.55~20.63% および V 0.5~19.66% を含む 35 種類の Co-Al-V 系 3 元合金について, 焼入および焼もどし

後の磁石特性その他の性質を測定してつぎの結果を得た。

(1) 合金を 1300°~1400°C で 5~10 min 間加熱し, 水焼入して溶体化処理を行なつた後, これに温度と時間を変えて種々な焼もどし処理を施して得られた最高の H_c についていえば, H_c は V 添加の量とともに増加して一つの極大に達し, その後徐々に減少する。 H_c の最高値は 1450 Oe である。

(2) 合金の最高保磁力に相当する B_r および $(BH)_{\text{max}}$ は V 量の増加とともに概して減少するだけである。

(3) $4\pi I_s$ は V 量の増加とともに B_r の場合と大略類似の経過をとつて減少してゆく。

(4) 最高の H_c を有する合金は Al 13.42% および V 4.65% を含んでおり, これを 1370°C から水焼入後 550°C で 15 hrs 焼もどすと $H_c=1450$ Oe, $B_r=3200$ G および $(BH)_{\text{max}}=1.40 \times 10^6$ G·Oe を示す。またその密度は 7.19 g/cc である。

(5) 最高の H_c を有する Al 13.42, V 4.65% の合金を電子顕微鏡で観察した結果, その組織はほぼ非磁性と考えられる。 β' 相の地に極めて微細な強磁性 $\alpha_{\text{Co}} + \epsilon_{\text{Co}}$ 相が細長い楕円体状になつて散在しており, その大きさは単一磁区の臨界直径の範囲内にあつて, その高い H_c は主として形状磁気異方性エネルギーによつて生ず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, ならびに分析の労をとられた東北特殊鋼株式会社分析課, 電子顕微鏡写真で協力された金属材料研究所の共通電子顕微鏡室の方々に対し深く感謝の意を表する。

(5) E.C.Stoner and E.P.Wohlfarth; Phil. Trans. Roy. Soc., **A 240** (1948), 599.