Mn-Cu-Co 系新非磁性エリンバー型合金について*

増 本 量** 沢 谷 昭 八** 菊 地 紀 雄**

Hakaru Masumoto, Shôhachi Sawaya and Michio Kikuchi : Nonmagnetic Elinvar-Type Alloys in Mn-Cu-Co System. Measurements of Young's modulus at $-150^{\circ}\sim 400^{\circ}\text{C}$ and of rigidity modulus and hardness at room temperature have been carried out with Mn-Cu-Co alloys subjected to a variety of heat treatment and cold working. The Young's modulus vs temperature curves of Mn-Cu-Co alloys containing about 10.15~30.39% Cu and 4.62~20.08% Co which were slow-cooled after heating for 1 hr at 900°C show distinct anomalous changes due to the antiferromagnetic $\rightleftharpoons$ paramagnetic transformation. The difference in the values of Young's modulus at room temperature in the annealed, cold worked or water quenched state is hardly observable in the composition range of comparatively small manganese or cobalt content, but the difference becomes larger as the contents of these elements increase. The temperature coefficient of Young's modulus is remarkably affected by annealing, water quenching, cold working, and reheating after water quenching or cold working, and also by alloy composition. And, the temperature coefficients of Young's modulus as a function of composition exhibit large maximum and minimum values in positive or negative sign, thus showing the Elinvar-property. The variations in rigidity modulus and its temperature coefficient with temperature, reduction and composition show a close resemblance to those in Young's modulus and its temperature coefficient. The values of hardness in the annealed, cold worked and water quenched states are generally lower than those in the reheating state after cold working or water quenching. And the oxidation and corrosion resistance of Mn-Cu-Co alloys are fairly satisfactory.

(Received November 25, 1971)

I. 緒 言

著者ら⁽¹⁾はさきに焼鈍した Mn-Cu 系合金において面心立方晶の γ 相が残留する領域の組成では、その反強磁性-常磁性変態と思われる異常性とともによりエリンバー特性が現われ、その特性は冷間加工および種々の熱処理によって大きく変ることを見出し報告しておいた。ついでこの 2 元合金の諸性質に対する Cr⁽²⁾, Ni⁽³⁾あるいは Fe⁽⁴⁾添加の影響について研究を進め、エリンバー特性が市広組成範囲に現われ、また耐食性も改善されることがわかった。その後

後者の化学分析値は Table 1 に示すとおりである。試料の製造方法、熱処理方法および測定ならびに計算方法も焼鈍温度を除いて 2 元合金と同様なのでここには省略する。焼鈍温度についてはまだ Mn-Cu-Co 系の 3 元状態図が確立されておらないので、固相線を基準にしてこれを決められず、一律に 900°C とした。試料数は 28 種で、その組成は Mn 30.0~88.0%, Cu 0.1~67.0% および Co 0~40.0% の範囲にわたっている。また、ヤング率の測定に際して用いた共振周波数は 470~880 Hz であった。

Table 1 Analytical results of electrolytic cobalt used

Elements	Ni	Cu	Fe	Al	Mn	Si	C	S	P
(%)	0.18	0.004	0.004	trace	0.005	0.005	0.005	0.005	0.004

さらに Mn-Cu 系合金に種々な元素を添加してその特性の変化について研究を続けているが、今回は Co を加えた場合について報告する。

II. 試料ならびに実験方法

合金の原料は電解 Mn、電解 Cu および電解 Co であるが、前 2 者は 2 元合金⁽¹⁾の場合と同じ純度のものであり、

III. 実験結果ならびに考察

実験結果は Figs. 1~16 および Tables 2~5 にまとめてある。Fig. 1 には焼鈍状態における種々の Mn-Cu-Co 合金について、ヤング率 E の温度変化が示してある。図にみるように E の温度による変化はいずれの合金の場合にも可逆的であり、Cu 10.15~30.39% および Co 4.62~20.08% を含む合金では、明瞭な極小および極大が現われ

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

* 1970 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研究報告第 63 号

(1) 増本, 沢谷, 菊地: 金属学会誌, **35** (1971), 723.

(2) 増本, 沢谷, 菊地: 金属学会誌, **35** (1971), 1150.

(3) 増本, 沢谷, 菊地: 金属学会誌, **35** (1971), 1155.

(4) 増本, 沢谷, 菊地: 金属学会誌, **36** (1972), 57.

ておる。この極小および極大付近では温度に対する E の変化が小さく、エリンパー特性を示している。なお極小に相当する温度は恐らく Néel 点と考えられる。Fig. 2 には焼鈍状態の 3 元合金について $0^\circ \sim 40^\circ\text{C}$ におけるヤング率の温度係数 e の熱膨張を考慮した計算結果が組成に対して等値曲線で描いてある。 e は一般には負値であるが、ほぼ Mn-15% Cu-15% Co の組成と Mn-52% Cu-0% Co の組成を結ぶ直線付近では正値が存在し、その正負の境界付近の組成の合金はエリンパー特性を示す。

Fig. 3 には 96% 冷間加工した試料の e と組成との関係が等値曲線で示してある。図にみるように焼鈍状態に現われる e の極大値は加工によって減少するが、エリンパー特性の現われる領域は増大する。また Fig. 4 は 96% 冷間加工後 200°C で 1 hr 加熱し徐冷した状態の e を示すが、 e の値は組成に対し加工状態の場合とほぼ類似の変化を示しておる。さらに 96% 冷間加工後 400°C で 1 hr 加熱し徐冷した場合には e は Fig. 5 に示されるように正値が大きくなる。Fig. 6 は 96% 冷間加工後 600°C で 1 hr 加熱し徐冷した場合の e の変化を示すが、 e は全般に正の領域が小さく

Fig. 1 Temperature dependence of Young's modulus in several Mn-Cu-Co alloys in the state of annealing

Fig. 2 Temperature coefficients of Young's modulus at $0^\circ \sim 40^\circ\text{C}$ for Mn-Cu-Co alloys in the state of annealing

Fig. 3 Temperature coefficients of Young's modulus at $0^\circ \sim 40^\circ\text{C}$ for Mn-Cu-Co alloys in the state of 96% cold working

Fig. 4 Temperature coefficients of Young's modulus at $0^\circ \sim 40^\circ\text{C}$ for Mn-Cu-Co alloys in the state of reheating at 200°C after cold working

Fig. 5 Temperature coefficients of Young's modulus at $0^\circ \sim 40^\circ\text{C}$ for Mn-Cu-Co alloys in the state of reheating at 400°C after cold working

Fig. 6 Temperature coefficients of Young's modulus at $0^\circ \sim 40^\circ\text{C}$ for Mn-Cu-Co alloys in the state of reheating at 600°C after cold working

なっている。しかし冷間加工後 800°C で 1 hr 加熱し徐冷した状態における e と組成との関係は Fig. 7 にみるように焼鈍状態のそれに類似している。

つぎに Fig. 8 には合金を 900°C で 1 hr 加熱後水焼入れした状態の測定結果が示してある。 e の正值の組成範囲は加工状態の場合に比較して狭くなっているが、この場合には Mn-約 58% Cu-約 2% Co の組成付近に別の小範囲の正值が現われていることが特徴的である。Fig. 9, Fig. 10, Fig. 11 および Fig. 12 にはそれぞれ焼入後 200°, 400°, 600° および 800°C で 1 hr 加熱後徐冷した合金について組成に対する e の等値曲線が示してあるが、その組成および再加熱温度による e の変化は、大体において 96% 冷間加工後同じ熱処理を施した場合と類似している。

Fig. 7 Temperature coefficients of Young's modulus at 0°~40°C for Mn-Cu-Co alloys in the state of reheating at 800°C after cold working

Fig. 8 Temperature coefficients of Young's modulus at 0°~40°C for Mn-Cu-Co alloys in the state of water quenching

Fig. 9 Temperature coefficients of Young's modulus at 0°~40°C for Mn-Cu-Co alloys in the state of reheating at 200°C after water quenching

さらに焼鈍状態の e に対する冷間加工度、焼入れ温度あるいは加熱後の冷却速度の影響を知るために、Mn-30.39% Cu-10.33% Co, Mn-10.36% Cu-15.18% Co, Mn-45.22% Cu-5.18% Co および Mn-55.35% Cu-2.08% Co 合金について実験を行なった。その結果は Fig. 13, Fig. 14 および Table 2 に掲げてある。冷間加工の場合には Fig. 13 に示すように一般に e は断面減少率の増加とともにかなりの変化を示し、その値は正から負あるいは負から正へと大きく変わる。水焼入れの場合にも Fig. 14 に示すように e は焼入れ温度とともに著しい変化を示してある。さらに Table 2 には同じ試料を 900°C の温度に加熱し、種々の速度で室温まで冷却した場合の e の値が掲げてある。表にみるようにいずれの合金においても、 e は冷間加工および水焼入れの場合と同じように、一般に冷却速度とともに大きな変化を示してある。これらの結果から冷間加工度、水焼入れ温

Fig. 10 Temperature coefficients of Young's modulus at 0°~40°C for Mn-Cu-Co alloys in the state of reheating at 400°C after water quenching

Fig. 11 Temperature coefficients of Young's modulus at 0°~40°C for Mn-Cu-Co alloys in the state of reheating at 600°C after water quenching

Fig. 12 Temperature coefficients of Young's modulus at 0°~40°C for Mn-Cu-Co alloys in the state of reheating at 800°C after water quenching

度および冷却速度を適当に選べば、常温でほとんど 0 のヤング率の温度係数を有する合金が得られるわけである。

Fig. 13 Effect of cold reduction rate on the temperature coefficient of Young's modulus of Mn-Cu-Co alloys

Fig. 14 Effect of quenching temperature on the temperature coefficient of Young's modulus of Mn-Cu-Co alloys

Table 2 Effect of cooling rate after heating for 1 hr at 900°C on the temperature coefficients of Young's modulus of Mn-Cu-Co alloys

Composition			$e (\times 10^{-5}, 0^{\circ} \sim 40^{\circ} \text{C})$				
Mn	Cu (%)	Co	170°C/sec (Water quenching)	9°C/sec (Air quenching)	500°C/hr (Annealing)	100°C/hr (Annealing)	10°C/hr (Annealing)
42.57	55.35	2.08	-7.96	-5.11	-2.55	-1.11	-0.05
49.60	45.22	5.18	-13.45	-7.10	+0.91	+4.05	+6.50
59.28	30.39	10.33	-21.05	-8.78	+6.50	+13.01	+17.21
74.46	10.36	15.18	-12.55	-10.06	-8.02	-7.00	-6.06

Fig. 15 Temperature change of Young's modulus for Mn-Cu-Co alloys in the state of cold working and reheating for 1 hr at 200°, 400°, 600° and 800°C after cold working

Fig. 15 には 900°C の温度に 1 hr 加熱後 96% の冷間加工を施した状態と冷間加工後 200°, 400°, 600° および 800°C で 1 hr 再加熱した状態における数種の合金について、その E が $-50^{\circ} \sim 80^{\circ} \text{C}$ の温度範囲で温度により如何に変わるかが示してある。 E -温度曲線はいずれもゆるやかな極大あるいは極小を示しており、加熱、冷却とも一致している。また Fig. 16 には 900°C の温度に 1 hr 加熱後水焼入れした状態と 200°, 400°, 600° あるいは 800°C で 1 hr 再加熱した状態における数種の合金について、 E と温度との関係が示してある。この場合にも冷間加工した状態および冷間加工後再加熱した状態の場合と同様に一般に E は温度に対してゆるやかな極大あるいは極小を示している。

つぎに Mn-Cu-Co 系合金の耐食性について検討するために、試料を海水と同じ濃度の塩水に 567 日間浸漬し、その腐食の度合を定性的に調べてみた。その結果本系合金は Cu 約 20% 以上を含む領域では Co 量によらず Cu 量とともに腐食抵抗が増し、その領域以外の組成では Mn 量とともにその抵抗が急速に小さくなる。

最後に Mn-Cu-Co 系合金のうちエリンバー特性を有する代表的な合金の常温における測定結果をまとめると、Table 3~5 のようになる。すなわちエリンバー特性は焼鈍状態、加工状態、焼入れ状態あるいは加熱状態のいずれの場合においても、広い組成範囲に見われることがわか

Fig. 16 Temperature change of Young's modulus for Mn-Cu-Co alloys in the state of water quenching and reheating for 1 hr at 200°, 400°, 600° and 800°C after water quenching

Table 3 Young's modulus E and its temperature coefficient e , rigidity modulus G and its temperature coefficient g , and Vickers hardness H_v in Mn-Cu-Co alloys in annealed state at 900°C for 1 hr

Composition			E ($\times 10^5$ kg/cm 2 , 20°C)	e ($\times 10^{-5}$, 0°~40°C)	G ($\times 10^5$ kg/cm 2 , 20°C)	g ($\times 10^{-5}$, 0°~40°C)	H_v (20°C)
Mn	Cu (%)	Co					
42.57	55.35	2.08	8.66	-1.11	4.10	-2.57	135
49.60	45.22	5.18	8.80	+4.05	4.10	+2.66	163
59.28	30.39	10.33	9.02	+13.01	4.18	+12.47	205
67.73	25.23	7.04	8.85	-1.25	4.13	-2.65	167
74.46	10.36	15.18	15.66	-7.00	6.25	-9.13	402

Table 4 Ditto for cold worked and reheated states

Composition			E ($\times 10^5$ kg/cm 2 , 20°C)	e ($\times 10^{-5}$, 0°~40°C)	G ($\times 10^5$ kg/cm 2 , 20°C)	g ($\times 10^{-5}$, 0°~40°C)	H_v (20°C)
Mn	Cu (%)	Co					
96% cold worked after annealing							
59.56	35.34	5.10	9.31	-11.75	4.26	-13.18	217
64.19	15.36	20.45	12.00	+2.57	5.10	+2.00	263
74.61	20.23	5.16	9.10	-3.89	4.20	-5.65	191
74.76	5.11	20.13	10.35	-16.25	4.58	-17.11	260
79.56	10.16	10.28	9.30	+11.97	4.26	+10.10	206
Reheated at 200°C for 1 hr after cold working							
59.28	30.39	10.33	11.87	-11.71	4.82	-14.12	245
59.56	35.34	5.10	11.63	-1.15	5.11	-2.85	235
74.61	20.23	5.16	9.12	-3.22	4.22	-5.34	190
74.76	5.11	20.13	12.13	-11.40	5.13	-13.74	262
79.56	10.16	10.28	13.56	+10.25	5.58	+8.77	339
Reheated at 400°C for 1 hr after cold working							
49.60	45.22	5.18	11.54	-4.34	4.95	-5.54	226
59.28	30.39	10.33	11.81	+1.40	5.15	+0.97	241
69.86	28.13	2.01	9.33	-2.54	4.27	-4.13	209
74.76	5.11	20.13	12.16	-14.25	5.14	-16.36	265
79.56	10.16	10.28	13.72	+0.55	5.63	+0.11	345
Reheated at 600°C for 1 hr after cold working							
49.60	45.22	5.18	10.03	-15.55	4.48	-17.15	217
59.28	30.39	10.33	12.13	+6.52	5.14	+4.77	261
59.56	35.34	5.10	11.96	+7.71	5.18	+5.26	251
59.79	20.13	20.08	13.44	-16.17	5.55	-18.22	324
69.62	20.27	10.11	12.18	+9.77	5.13	+6.97	266
Reheated at 800°C for 1 hr after cold working							
44.39	50.25	5.36	8.82	-11.07	4.11	-13.10	163
54.59	35.19	10.22	9.34	+1.42	4.27	+0.95	210
59.62	25.16	15.22	12.56	-6.25	5.27	-8.22	282
69.56	15.18	15.26	13.75	+5.50	5.66	+4.35	335

る。つぎに焼鈍状態の G および g に対する焼入れおよび冷間加工の効果も、それぞれ E および e の場合と非常によく類似しておる。硬度は焼鈍、加工および水焼入れ状態では組成によらず割合小さいが、加工後および水焼入れ後再加熱の状態においては、一般に Mn および Co の含有量が多くなると幾分高くなる傾向にある。

要するに Cu が 67.0% 以下、Co が 24% 以下、Mn 32.8

～87.5% からなる 3 元合金は、明瞭なエリソマー特性を示すが、これは一つには本合金系における γ 相が示す反強磁性的性質も起因していると考えられる。さらにこれらの合金は、非(強)磁性であるから、音叉、時計のひげぜんまい等の材料として非常に好適であると考えられる⁽⁵⁾。

(5) 増本, 沢谷, 菊地: 日本特許出願第 020805 号 (昭和 45 年 3 月 13 日)。

Table 5 Ditto for quenched and reheated states

Composition			E ($\times 10^5 \text{ kg/cm}^2$, 20°C)	e ($\times 10^{-5}$, $0^\circ \sim 40^\circ\text{C}$)	G ($\times 10^5 \text{ kg/cm}^2$, 20°C)	g ($\times 10^{-5}$, $0^\circ \sim 40^\circ\text{C}$)	Hv (20°C)
Mn	Cu (%)	Co					
Water quenched from 900°C after annealing							
37.11	60.88	2.01	8.16	+1.55	3.90	+1.16	116
55.05	40.92	4.03	8.21	-18.22	3.92	-19.66	140
59.79	20.13	20.08	9.04	-12.27	4.17	-13.65	208
64.73	30.22	5.05	8.33	+8.68	3.95	+6.21	152
79.77	15.11	5.12	8.85	-1.15	4.11	-2.33	141
Reheated at 200°C for 1 hr after water quenching							
42.19	52.46	5.35	8.18	-2.20	3.92	-6.34	130
59.79	20.13	20.08	9.00	-12.06	4.18	-13.72	182
64.73	30.22	5.05	8.36	+9.74	3.97	+8.22	154
73.85	21.12	5.03	8.22	+15.50	3.92	+13.25	140
Reheated at 400°C for 1 hr after water quenching							
44.39	50.25	5.36	8.13	+0.90	3.90	+0.25	127
56.38	40.54	3.08	8.15	+5.51	3.90	+4.46	130
59.28	30.39	10.33	8.33	+5.39	3.96	+4.21	151
69.56	15.18	15.26	8.86	+15.11	4.11	+13.64	170
Reheated at 600°C for 1 hr after water quenching							
44.10	45.36	10.54	9.32	+9.08	4.26	+7.02	218
54.59	35.19	10.22	9.00	-11.84	4.16	-13.15	202
69.66	20.25	10.09	8.99	+9.96	4.15	+7.76	180
85.92	10.03	4.05	11.61	+10.00	4.98	+8.92	230
Reheated at 800°C for 1 hr after water quenching							
44.39	50.25	5.36	8.17	+14.67	3.90	+12.19	135
54.59	35.19	10.22	9.33	-9.74	4.26	-13.64	212
61.55	25.16	13.29	9.33	-2.50	4.26	-4.11	210
78.40	16.27	5.33	8.79	+10.03	4.10	+8.29	195

IV. 総 括

Mn-Cu-Co 系合金に種々な熱処理および冷間加工を施して、低温および高温におけるヤング率、常温における熱膨張、ずれ弾性率、密度および硬度を測定してつぎの結果を得た。

(1) 900°C で 1 hr 加熱の後、 100°C/hr の速度で冷却した Mn-10.15~30.39% Cu-4.62~20.08% Co 合金の $-150^\circ \sim 400^\circ\text{C}$ におけるヤング率-温度曲線は、一つの極小および一つの極大を示し、その極小の温度は一つには Néel 点と考えられる。常温におけるヤング率は Mn および Co の量が比較的少ない間は焼鈍状態、冷間加工状態および水焼入れ状態によってほとんど差がないが、Mn および Co の量が多くなるにつれてその差が著しくなる。

(2) 常温付近におけるヤング率の温度係数は焼鈍、冷間加工、水焼入れならびに冷間加工後あるいは水焼入れ後の再加熱によって非常に異なり、また組成によっても大きく

変化する。そしてヤング率の温度係数対組成曲線には正、負の大きな極大および極小が存在し、エリンバー特性を現わす。

(3) 常温におけるずれ弾性率およびその温度係数は、合金の熱処理、加工および組成に対してヤング率の場合と非常に類似した変化を示す。

(4) 硬度は一般に合金中の Mn および Co が多いほど高く、また冷間加工後および水焼入れ後再加熱した状態では、焼鈍、冷間加工および水焼入れ状態より高い傾向にある。

(5) Cu 67% 以下、Co 24% 以下、Mn 32.8~87.5% からの非磁性 Mn-Cu-Co 系合金は、明瞭なエリンバー特性を示すと同時に、耐酸化性や耐腐食性も比較的大きいので特殊な精密計測材料に好適である。

最後に合金の分析の労をとられた東北特殊鋼株式会社分析課の各位に対し深く感謝する。