Co-W および Co-Mo 系高温用磁石合金*

増本 量** 小林 猛郎** 中山 孝文**

Hakaru Masumoto, Takeo Kobayashi and Takahumi Nakayama : Magnet Alloys in Co-W and Co-Mo Systems for High Temperature Application. In order to determine the stability of magnetic properties, the remanence B_r at high temperatures has been mainly investigated for Co-36% W and Co-26% Mo alloys subjected to heat treatment at various temperatures. A very small fluctuation of 0.3% in B_r has been observed for 530 hr at 720°C in the former alloy and 2000 hr at 660°C in the latter. This result shows that these alloys have better stability in B_r at higher temperatures than an Alnico-type alloy obtained by McCaig.

(Received December 27, 1975)

I. 緒 言

従来、永久磁石の高温における特性に関する研究は比較的少ない。すなわち、Dietrich⁽¹⁾および Kavaleroval⁽²⁾が市販の Alnico あるいは Vicalloy を高温に加熱した後、常温でその残留磁束密度 B_r の時間的変化を測定し、またその後 McCaig⁽³⁾が Alnico 系合金について Dietrich と同様な研究を行なうとともに高温に加熱中時間による B_r の変化を測定した結果がある程度である。そこで著者らは、 $\epsilon' \rightleftharpoons \alpha$ 変態の非可逆性の特に大きい Co-W および Co-Mo 2 元合金 (Fig.1 参照) をとりあげ、試料を α 固溶体範囲の温度から急冷した後、変態点以下の種々な温度に加熱して、その高温における B_r および保磁力 H_c の時間的変化を測定することにした。

Fig.1 Equilibrium diagram of the Co-W and Co-Mo system.

II. 試料ならびに実験方法

合金の原料としては純度 99.96% の W, 99.96% の Mo および電解 Co を用いた。Co の化学分析結果は Table 1 に示してある。試料を造るには全量 80 g をアルミナ坩堝中で水素を通じながら高周波誘導電気炉を用いて溶解し、内径 4 mm の鉄型に鑄込み、得られた鑄物から長さ約 10 cm の丸棒を切り取って試料とした。磁性は弾動換流計法によって有効磁場 1000 Oe で測定し、合金の組織は光学顕微鏡で観察し、また結晶構造は粉末 X 線回折法によって調べた。

Table 1 Chemical analysis of electrolytic cobalt.

Elements	Ni (%)	Fe (%)	C (%)	Si (%)	Mn (%)	S (%)
	0.042	0.005	0.011	0.002	0.0003	0.002

III. 実験結果ならびに考察

種々の組成の Co-W および Co-Mo 2 元系合金試料を、酸化を防ぐため表面にアルミナ粉を塗布し、空気中において約 1300°C で 15 min 間溶体化加熱した後、さらに真空中において種々の温度で 3 hr 焼戻して、まず常温における H_c を測定した。Fig.2(a) には 6 種の Co-W 合金について、また Fig.2(b) には 5 種の Co-Mo 合金について H_c と焼戻し温度との関係が示してあるが、いずれの曲線も、ある焼戻し温度において H_c の極大を示している。次に Fig.2(a) および (b) から Co-W あるいは Co-Mo 系の各合金の H_c の極大値と W あるいは Mo の濃度との関係を、それぞれ求めると Fig.3 のようになる。図にみるように Co-W 系では 860°C で 3 hr 焼戻した W 36% の合金が、また Co-Mo 系では 830°C で 3 hr 焼戻した Mo 26% の合金が、いずれも 360 Oe の最高値を示している。なお B_r は前者が

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

* 1974 年 4 月金属学会習志野大会に発表; 財団法人電気磁気材料研究所研究報告第 97 号

Fig.2 Coercive force H_c at room temperature in (a) Co-W alloys and (b) Co-Mo alloys tempered at high temperatures for 3 hr after heating at 1300°C for 15 min and water quenching.

Fig.3 Relation between the maximum value of H_c of each alloy in the Co-W or Co-Mo systems and the W or Mo concentration.

4000 G, 後者が約 3000 G であった。これらの値は McCaig らが測定した Alnico 系合金と比較すると、いずれも劣っているが、著者らの目的は主に高温における磁気特性の時間的な変化の少ないものを追求することにあるので、次には試料を高温で長時間加熱した場合の磁気特性の変化について述べる。

Fig.4 には 1300°C から水焼入れした Co-36% W 合金を、図中に記した温度に加熱して測定した B_r および H_c と加熱時間との関係が示してある。 B_r および H_c はいずれの場合にも加熱時間とともに増大し、ある加熱時間において極大に達した後減少する。その極大に相当する加熱時間は温度が高いほど短い方向に移動し、また極大付近における B_r あるいは H_c の変化率は加熱温度が低いほど小さい。次

Fig.4 Effect of heating time at the indicated temperatures on the remanence B_r and the coercive force H_c of Co-36% W alloy water quenched from 1300°C.

Fig.5 Effect of heating time at the indicated temperatures on the remanence B_r and the coercive force H_c of Co-26% Mo alloy water quenched from 1300°C.

に Co-26% Mo 合金についても同様の測定を行ないその結果を Fig.5 に示した。この場合にも各加熱温度における B_r および H_c と加熱時間との関係は上述の Co-36% W 合金と非常に類似しており、やはり加熱温度が低いほど極大付近における B_r あるいは H_c の変化率は小さい。これらの結果から Co-36% W 合金と Co-26% Mo 合金とを比較す

ると前者が後者よりも高温における磁性的安定性に関しては優れていることがわかる。

Fig. 6 には 1300°C から水焼入れした Co-36% W 合金を 790°C で 80 hr 加熱の後、冷却して 720°C に再加熱した場合と、860°C で 3 hr 加熱の後冷却して 720°C に再加熱した場合とについて B_r および H_c と再加熱時間との関係が示してある。図にみるように前者の場合には B_r および H_c は再加熱時間とともに始めから急に減少する。しかし後者の場合には B_r は始め 1920 G であるが再加熱時間とともに急激に増加して、約 250 hr の最高値 2035 G に達する。その後は徐々に減少するが約 1250 hr からは減少の度合いが激しい。 H_c の再加熱時間に対する曲線は 1 つの極小と 1 つの極大を示し H_c の変化はかなり大きい。

Fig. 7 には 1300°C から水焼入れした Co-26% Mo 合金を 730°C で 50 hr 加熱の後冷却して 670°C に再加熱した場合と、830°C で 3 hr 加熱の後冷却して 660°C に再加熱した場合とについて B_r および H_c と再加熱時間との関係

Fig. 6 Effect of reheating time at 720°C on the remanence B_r and the coercive force H_c of Co-36% W alloy tempered at 860°C for 3 hr or 790°C for 80 hr after water quenching from 1300°C.

Fig. 7 Effect of reheating time at 660 and 670°C on the remanence B_r and the coercive force H_c of Co-26% Mo alloy tempered at 830°C for 3 hr or 730°C for 50 hr after water quenching from 1300°C.

が示してある。前者の場合には B_r および H_c とも再加熱時間とともに急に減少する。後者の場合には B_r は始め 1250 G であるが、再加熱時間とともに始め急に増加し、約 500 hr からは 1380 G でほぼ一定の値となる。 H_c は再加熱時間とともに始めは急に増加するが、後にはゆるやかな増加となる。

今これらの結果を McCaig が先に Alnico 系合金 (39% Co, 14% Ni, 7.5% Al, 3.0% Cu, 7.5% Ti, 残余 Fe) で得た結果と比較してみよう。彼の実験においては Alnico 系合金を 600°C に加熱すると B_r は 6140 G となり、その温度で加熱保持した場合に最も良い結果が得られている。すなわち加熱後 50 hr から 500 hr に至る 450 hr の B_r の変化率は 0.3% であるが H_c に関しては触れていない。ところが Co-36% W 合金の B_r に関しては Fig. 6 にみるように 720°C に再加熱後 70 hr から 600 hr に至る 530 hr において 0.3% の変化率を示し、Alnico 系合金の場合よりも加熱温度はるかに高く、加熱保持時間も長い B_r が小さいのが欠点である。また H_c の変化率は前記の 530 hr において 5.0% でかなり大きい。次に Co-26% Mo 合金の場合には B_r の変化率 0.3% は 660°C に再加熱後 500 hr から 2500 hr に至る 2000 hr 内で得られており、Alnico 系合金の場合に比較し加熱温度も高く、加熱保持時間も非常に長い、やはり B_r が小さい。 H_c の変化率は前記の 2000 hr では 6.6% となりかなり大きい。要するに B_r は小さくともできるだけ高い温度でその変化の小さい高温用磁石を要求する場合には Alnico 系合金よりも Co-W 系あるいは Co-Mo 系合金の方が好適である。

Photos. 1, 2 は Co-36% W 合金の顕微鏡組織である。Photo. 1 は 1300°C で 15 min 間溶体化加熱の後水焼入れした状態で α の単相である。Photo. 2 は Photo. 1 の試料を 860°C で 3 hr 加熱した後、さらに 720°C で 3000 hr 加熱保持した試料の組織を示し、 α 相の地に化合物 $WCo_3(hcp)$ が分散析出している⁽⁴⁾。Co-26% Mo 合金の場合にも熱処理によってこれと類似の組織の変化を示す。

Co-W 系および Co-Mo 系合金を高温に長時間加熱保

Photo. 1 Co-36% W alloy, water quenched after solution treating at 1300°C for 15 min. ($\times 225$)

Photo.2 The same specimen in Photo.1. Heated at 860°C for 3 hr and subsequently at 720°C for 3000 hr. (×225)

持しても磁性の変化が少ないのは、化合物が非常に緩慢に析出することによるものと思われる。

IV. 総 括

Co-W および Co-Mo 2 元系合金について α 固溶体温度範囲の 1300°C で 15 min 間溶体化加熱後種々の熱処理を施し、常温ならびに高温における磁性を測定して次の結果を得た。

(1) Co-36% W および Co-26% Mo 2 元合金を溶体化処理後、それぞれ 860°C および 830°C で 3 hr 焼戻したときの常温における保磁力 H_c はいずれも 360 Oe で、残留磁束密度 B_r は前者が 4000 G、後者が 3000 G である。

(2) 溶体化処理した Co-36% W 合金を 860°C で 3 hr、続いて 720°C で 70 hr 加熱したときの B_r は 2035 G であるが、その値は時間とともに減少し、530 hr 内における変化率はわずか 0.3% にすぎない。また溶体化処理した Co-26% Mo 合金を 830°C で 3 hr、続いて 660°C で 500 hr 加熱したときの B_r は 1380 G であるが、その値は時間とともに始め上昇した後減少し、2000 hr 内における変化率は 0.3% でやはり非常に小さい。これらの合金の特性を従来既知の磁石合金と比較すると B_r は小さいが、その高温における時間的変化は非常に小さい。

文 献

- (1) H.Dietrich : Cobalt, **30**(1966), 3.
- (2) L.A.Kavalerova and B.G.Livshits : Electrichestvo (Electricity), **12**(1968), 72.
- (3) M.McCaig : Cobalt, **41**(1968), 196.
- (4) E.F.Adkins, D.N.Williams and R.I.Jaffee : Cobalt, **8**(1960), 16.