冷間圧延した Vicalloy 磁石の合金組成に 対する磁気異方性の依存性*

木 村 康 夫**

Yasuo Kimura: Dependence of the Magnetic Anisotropy on the Alloy Composition in Cold-Rolled Vicalloy Magnet. Specimens of the permanent magnet alloy "Vicalloy" composed of 2~6%Cr, 6~10%V, 52%Co, balance Fe were subjected to reducing 93% by cold rolling and to subsequent tempering at temperatures varying between 20 and 800°C. The measured magnetic properties were saturation magnetization, residual induction, coercive force and magnetic torque. Severe cold-rolling produces the uniaxial roll magnetic anisotropy, in which the easy magnetic direction is perpendicular to the rolling direction. In cold-rolled state, the lower the (Cr+V) content of Vicalloy, the roll magnetic anisotropy is the larger. After tempering cold-rolled Vicalloy at 350~400°C, the residual induction and the coercive force in rolling direction take the same values as in cross direction, and roll-magnetic anisotropy disappears. By tempering at 500~600°C, the easy magnetization direction becomes parallel to the rolling direction and the maximum value of coercive force is obtained. As the (Cr+V) content increases, the coercive force increases, but the saturation magnetization decreases. The permanent magnet characteristics of Vicalloy may be explained by an uniaxial magnetic anisotropy which may be caused by either the shape anisotropy or the strain anisotropy of the specimen.

(Received August 28, 1961)

I. 緒 言

一般に永久磁石材料は硬くて脆いために加工性がないが、Nesbitt ら⁽¹⁾によつて発明された Vicalloy は冷間加工性がある優れた永久磁石材料である。Vicalloy 磁石は Fe-Co-V 系合金からなり、例えば Vicalloy II は Fe-52%Co-14%V 合金で、強線引後 600°C で焼戻すと B_r 10,000G, H_c 400 Oe という優れた磁性を呈する。Vicalloy の一成分である V の一部を Cr で置換した Cr を含む Vicalloy も冷間加工性を有し、しかも優れた磁性を有する⁽²⁾⁽³⁾。

相、低温で $(\gamma+\alpha)$ 相または α 相で磁石特性に対して $\gamma-\alpha$ 変態が重要な役割をもつものと予想される。Fe-Co-V 系合金の V の一部を Cr で置換しても状態図的にはほとんど変化がないと考えられる。圧延による磁気異方性は軟い磁性材料でよく研究されているが、永久磁石材料についてはほとんど調べられていないから Cr を含む Vicalloy の磁気異方性について研究した。本報告では主として Vicalloy の合金組成に対する磁気異方性の依存性を調べた結果を述べることにする。

Table 1 Chemical composition of specimens.

Charge No.	111	121	122	131	132	133	134	135	141	151	152	153
Cr%	1.9	3.4	4.5	2.6	2.4	2.9	3.4	3.7	3.7	5.2	5.2	5.3
V%	7.3	6.7	6.7	9.1	9.4	9.3	9.4	9.5	8.8	9.3	9.8	10.0
(Cr+V)%	9.2	10.1	11.2	11.7	11.8	12.2	12.8	13.2	12.5	14.5	15.0	15.3

さて Fe-Co-V 3 元系状態図は色々の人々^{(4)~(7)}によつて研究されて複雑であるが、Vicalloy の成分範囲は高温で γ

II. 実 験 方 法

Cr を含む Vicalloy は電解 Fe, 純 Co, フェロ V および フェロ Cr を用い、真空中で高周波電気炉で溶解した。Vicalloy の成分は 2~6%Cr, 6~10%V, 9~16%(Cr+V), 52%Co 残部 Fe で Cr と V の成分は Table 1 に示す通りである。約 5 kg のインゴットを 10 mm の厚さに鍛造後 1100°C で 2 時間均一化処理後空冷し、外面を削り厚さを 7 mm にした。ついで厚さ 7 mm の板を 0.5 mm まで冷間圧延し、圧延度を 93% にした。圧延方向および圧延と直角方向に $45 \times 15 \times 0.5$ mm の短冊型薄板を切り取り、それぞれ別々に 4 枚合せて継鉄式電磁石を用いて飽和および残留磁束密度と抗磁力を測定した。また 20 mm 径の円板試料を打抜いてトルク測定試料とし、磁気トルクは磁場の強さ 4,000 Oe の磁場中でトルク磁力計を用いて行つた。

** 東京計器製造所 (Tokyo Keiki Seizoshō Co. Ltd., Tokyo)

* 1960 年 10 月 本会札幌大会および 1961 年 4 月 本会東京大会に発表; 冷間圧延した Vicalloy 磁石の磁気異方性 (第 1 報)

- (1) E.A.Nesbitt and G.A.Kelsall: Phys.Rev., **58** (1940), 203.
- (2) 三島, 太刀川: 本誌, **20**(1956), 198.
- (3) 三島, 橋口, 木村: 本誌, **22**(1958), 393.
- (4) E.S.Greiner and W.C.Ellis: *Ferromagnetism*, by R.M. Bozorth.
- (5) D.L.Martin and A.H.Geisler: Trans.ASM, **44** (1952), 416.
- (6) G.Bear and H.Thomas: Z.Metallk., **45**(1954), 651.
- (7) W.Köster and H.Schmid: Arch. Eisenhütt., **26**(1955), 345.

III. 実 験 結 果

Fig.1 Dependence of the magnetic properties of Vicalloy on (Cr+V) content.

々に、さらに (Cr+V) が増加すると急激に減少する。また抗磁力は (Cr+V) 含有量が増加すると共に大体1次的に増加する。残留磁束密度および抗磁力は圧延方向が直角方向より高く異方的であるが (Cr+V) が 15% を超えると大体等方的になる。

2. 冷間圧延後焼戻による磁性的変化

(Cr+V) の異なる試料のうち charge no. 122, 135, 151 および 152 の試料につき 93% 冷間圧延後 100~800°C の各温度で各々 1 時間焼戻後空冷したときの飽和磁束密度、残留磁束密度および抗磁力の変化を Fig.2 に示した。

(1) 飽和磁束密度

93% 冷間圧延のままの飽和磁束密度は (Cr+V) の含有量が増加するほど減少する。圧延後焼戻によつて飽和磁束密度は (Cr+V) の少ない合金では 500°C 付近から、また (Cr+V) の多い合金では 450°C 付近から徐々に減少し始め、700°C 付近から急激に減少する。(Cr+V) の少ない No. 111~122 では 800°C 焼戻後空冷した場合に飽和磁束密度が再び増加し高温で安定な γ 相が常温に冷却される間に強磁性 α 相に変態することを示

す。

(2) 残留磁束密度

冷間圧延したままの残留磁束密度は飽和磁束密度に較べて非常に小さく、(Cr+V) の含有量の少いほど Br/Bs は小さい。No. 111~151 の残留磁束密度はいずれも 93% 冷間圧延状態で圧延方向が直角方向より小さい。圧延後焼戻すると残留磁束密度は急激に上昇する。すなわち圧延後 300~400°C で焼戻すると圧延方向の残留磁束密度は直角方向と大体等しくなるが、さらに高温で焼戻すると (Cr+V) の含有量の少ない No. 121, 122 の試料では 500°C、(Cr+V) 量の多い No. 131~135 の試料では 450°C で圧延方向の残留磁束密度が最大となる。その温度で直角方向の残留磁束密度に最小値ができる。焼戻温度が高くなると直角方向の残留磁束密度は少し高くなり 650°C 以上では両者の差はほとんどなくなる。(Cr+V) 含有量の多い No. 152 の試料では圧延のままで圧延方向の残留磁束密度が直角方向より大きく、飽和磁束密度と似た変化を示す。

(c) 5.2%Cr 9.3%V 52.5%Co-Fe alloy (d) 5.2%Cr 9.8%V 52.3%Co-Fe alloy
Fig.2 Effect of tempering temperature on magnetic properties of various Vicalloys, reduced 93% by cold rolling.

(3) 抗 磁 力

冷間圧延後 400°C 付近まで焼戻してもほとんど変化しないが、400~500°C で焼戻すと徐々に増加し、500~600°C で最大値を示し次いで減少する。(Cr+V) の含有量の多い No.111~122 の試料では 600°C 付近で、(Cr+V) 量の多い No.131~152 の試料では 550°C 付近で抗磁力の最大値がえられ、その抗磁力の最大値は (Cr+V) の含有量の多いほど大きい。

(4) 減 磁 曲 線

(Cr+V) 含有量の異なる 3 種類の Vicalloy を 93% 冷間圧延後 600°C で 1 時間焼戻したときの圧延方向と直角方向の減磁曲線を Fig.3 に示した。残留磁束密度、抗磁力およ

Fig.3 Demagnetization curve of various Vicalloys.

び最大磁気エネルギーは圧延方向の値が直角方向よりも大きい。しかし Vicalloy の圧延方向と直角方向との磁性の相違は Alnico V 磁石に見られる 磁場冷却方向とそれに垂直な方向の磁性の差ほど大きくない。

3. 冷間圧延後焼戻によるトルクの変化

93% 冷間圧延後 100~800°C 間の各温度で 1 時間焼戻したときの磁気トルクの変化を Fig.4 に示した。用いた磁場の強さ 4,000 Oe では抗磁力の高い場合には完全に飽和まで磁化されてないかもしれない。Fig.4 に示したように No.122~151 の試料の圧延状態は圧延と直角な方向が容易磁化方向であるような単軸磁気異方性を示す。圧延単軸磁気異方性は 100~300°C で焼戻すると急激に減少し、400°C 焼戻では圧延方向と直角方向の 2 方向が容易磁化方向である等軸異方性をもつ曲線がえられる。さらに高い温度で焼戻するとトルク曲線は圧延状態と異なり圧延方向が容易磁化方向であるような単軸異方性を示すようになる。500~600°C に焼戻温度を上昇させるとトルク曲線のピーク値は増加するが、さらに高い温度 650~800°C で焼戻するとピーク値は低下してくる。最近 Baran ら⁽⁸⁾によっても同様

なトルク曲線の変化が認められた。圧延磁気異方性は (Cr+V) の量が増加するに従って減少するが、容易磁化方向は圧延と直角な方向である。しかし (Cr+V) が 15% を超えると (Cr+V) の含有量の多い試料と異なり、圧延状態で圧延方向が容易磁化方向となる。その後焼戻による磁気トルクの変化は (Cr+V) の少ない場合と同様である。

トルク曲線をフーリエ解析すると $\sin 2\theta$ の項と $\sin 4\theta$ の項に分解することができ次式で表わされる。

$$L = Lu \sin 2\theta + Lc \sin 4\theta \quad (1)$$

(Cr+V) 含有量の異なる Vicalloy を冷間圧延後焼戻した場合のトルク係数 Lu と Lc の変化を Fig.5 に示した。圧延集合組織に最も影響すると思われる Lc は圧延状態で 0 ~ $-3 \times 10^4 \text{ erg/cm}^3$ で (-) 側にあるが、400~500°C 焼戻で (+) 側へ移動する。この場合 (Cr+V) の量の多いほど低い温度で (+) 側へ移動する。600~700°C 付近の焼戻で $+2 \times 10^4 \text{ erg/cm}^3$ になる。(Cr+V) の含有量によつて Lc の値はほとんど変化しない。圧延磁気異方性を示す単軸異方性 Lu は焼戻によつて急激に減少し、300~400°C 付近で 0 になり、さらに焼戻が高くなると (-) 側に変化し 550~650°C の焼戻で極小値を示す。(Cr+V) が 15% 以上では圧延状態の Lu が (-) 側にあり (Cr+V) 含有量の少ないものと異なっている。

4. 合金成分による圧延状態の磁性とトルクの依存性

Vicalloy に含有された (Cr+V) の量と 93% 冷間圧延した状態の磁性および磁気トルクを Fig.6 に示した。飽和磁束密度は (Cr+V) の増加と共に徐々に減少し 13% を超えると急激に減少する。冷間圧延した状態の残留磁束密度は圧延方向が直角方向よりも低い、(Cr+V) が 15% 以上になると両者の値はほとんど等しくなるがその値は減少する。抗磁力は (Cr+V) が 13% までは大体圧延方向で 72 Oe、直角方向で 65 Oe で成分によつてほとんど差がないが、13% 以上になると徐々に増加するようになる。

93% 冷間圧延した Vicalloy のトルク曲線をフーリエ解析すると (1) 式のように $\sin 2\theta$ と $\sin 4\theta$ の項で示される。このトルク係数 Lu および Lc と (Cr+V) 含有量の関係をとると Fig.6 に示すようになる。(Cr+V) 含有量が増加すると Lu は減少し、飽和磁束密度の変化とよく似ている。 Lc は (Cr+V) の増加と共にその絶対値が 1 次的に減少し (Cr+V) 15% 付近で 0 となる。圧延状態の Vicalloy は単軸的な圧延異方性が優位しており (Cr+V) の含有量の増加に従い、単軸および等軸異方性ともに減少し (Cr+V) が 15% 付近で等方的になることがわかる。

IV. 考 察

まず Vicalloy の圧延状態の圧延磁気異方性から考えることにする。90% 冷間圧延した Vicalloy I の集合組織を調べた Hibbard⁽⁹⁾の結果によると (100)[011]~(112)[011],

(8) W. Baran, W. Brener, H. Fahlenbrach and K. Janssen: Tech. Mitt. Krupp, 18(1960), 81.

(9) W. R. Hibbard, Jr: Conf. Magnetism and Magnetic Materials, (1955).

(111)[$\bar{1}\bar{1}2$]~(111)[$\bar{1}\bar{1}0$] の集合組織を示す。本実験でえられたトルク曲線に $\sin 6\theta$ の項がほとんど含まれていない

すことを示す。本実験の結果圧延状態で等軸異方性よりも単軸異方性が非常に優勢なことは結晶異方性常数 K が余り

(a) 4.5% Cr 6.7% V 51.3% Co-Fe alloy

(b) 3.7% Cr 9.5% V 52.6% Co-Fe alloy

(c) 5.2% Cr 9.3% V 52.5% Co-Fe alloy

(d) 5.2% Cr 9.8% V 52.3% Co-Fe alloy

Fig.4 Torque curves of Vicalloys, reduced 93% by cold rolling and tempered for one hour at various temperatures.

ことは、(111)[$\bar{1}\bar{1}2$]~(111)[$\bar{1}\bar{1}0$] の集合組織がトルク曲線に影響を及ぼさないと考えられる。トルク曲線をフーリエ解析した結果、 $\sin 2\theta$ と $\sin 4\theta$ の項からなることは (100)[$0\bar{1}\bar{1}$]~(112)[$0\bar{1}\bar{1}$] の集合組織がトルク曲線に影響を及ぼ

大きくないことを示すと思われる。そこで圧延による単軸磁気異方性は圧延により γ 相から α 相へ変態の際に生じた応力異方性か、または圧延により生じた directional order を考慮に入れなければ説明できないように思える。理論

的に directional order による磁気異方性は溶質濃度の 2 乗に比例しなければならない^{(10)~(12)}。しかし実験結果で

Fig. 5 Change of torque coefficient of Vicalloy, reduced 93% by cold rolling, and tempered for one hour at various temperatures.

Fig. 6 Dependence of magnetic properties of Vicalloy, reduced 93% by cold rolling, on (Cr+V) content.

比較的低い温度で単軸異方性が消えることは冷間圧延により生じた応力異方性または directional order が消えて 3 次元的な order が生成されるためと考えられる。3 次元的

な order の存在は X 線的に認められている⁽¹³⁾。90% 冷間圧延した 2.4% Cr, 9.4% V, 52% Co 残り Fe よりなる Vicalloy を 200°, 300° および 400°C という一定温度で焼戻したときの飽和および残留磁束密度, 抗磁力, 単軸圧延異方性に関係あるトルク係数 Lu およびビッカース硬さの変化を Fig. 7 に示した。飽和磁束密度と抗磁力はほとんど

Fig. 7 Change of magnetic and mechanical properties of Vicalloy, reduced 93% by cold rolling and tempered for various times at 200°, 300° and 400°C.

焼戻によつて変化しないが, 残留磁束密度, ビッカース硬さは焼戻の初期に急激に増加後, 各焼戻温度でそれぞれ一定値をとるようになる。400°C 焼戻によつて残留磁束密度は圧延方向と直角方向での差がなくなる。また Lu が 0 となり単軸異方性が消失して残留磁束密度の変化とよく一致している。200~400°C 焼戻によつて磁気的には硬化しないが機械的硬さが増加するのは 3 次元的な order ができ硬化するためと思われる。単軸圧延異方性の 100~400°C 焼戻による減少は 40~50% Ni-Fe 合金の圧延板における変化と非常によく似ている⁽¹⁴⁾。

圧延後 500~600°C で焼戻すると飽和磁束密度が減少し, 抗磁力と残留磁束密度が上昇する。500~600°C 焼戻で残留磁束密度は圧延方向が直角方向よりも大きくなり, トルク測定でも圧延方向が容易磁化方向である単軸異方性を示す。その大きさは成分によつて異なるが 10^5 erg/cm^3 のオ

- (10) S. Chikazumi and T. Oomura: J. Phys. Soc. Japan, **10** (1955), 842.
- (11) L. Néel: Compt. rend., **237** (1953), 1613; J. Phys. et Rad., **15** (1954), 225.
- (12) S. Taniguchi and M. Yamamoto: Sci. Rep. RITU, **6** (1954), 330; S. Taniguchi: Sci. Rep. RITU, **7** (1955), 269.

- (13) A. H. Geisler: Trans. ASM, **43** (1951), 70.

- (14) H. J. Bunge and H. G. Müller: Z. Metallk., **48** (1957), 26.

Fig.8 Relation between the coefficient of torque, coercive force and saturation induction of Vicalloys.

オーダーである。等軸異方性の大きさは単軸異方性に比較して小さい。500~600°C 焼戻しによつて圧延のときと等軸異方性に関係するトルク係数 L_c の符号が異なる。これは多分再結晶集合組織が生成されるためと思われる。事実 Hibbard⁽⁹⁾によれば集合組織は 600°C で 8 時間 焼戻しすと圧延状態と僅か変化している。

次に圧延後 500~600°C 焼戻しによる抗磁力上昇の原因を調べることにする。Fig. 8 に Cr, V の成分の異なる Vicalloy を 93% 冷間圧延焼戻ししたときの飽和磁束密度に対するトルク係数 L_u と抗磁力の関係を示した。焼戻しにより飽和磁束密度が低下するのは強圧延により生成された強磁性 α 相の一部が(室温より高い温度で)非磁性な γ 相へ変態するためである。抗磁力の増加は α 相の一部が非磁性 γ 相に変態し、非磁性 γ 相に取囲まれた強磁性 α 相が単磁区的な挙動を示すためと思われる。Vicalloy の結晶異方性常数 K は測定されていないが、Fe-50%Co 合金の K が $0.7 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ と Fe に比して小さく、本実験で等軸異方性が小さいことは Vicalloy の K が小さく、 10^4 erg/cm^3 以下のオーダーとみなされる。そこで抗磁力に寄与するものは冷間圧延によつて圧延方向に伸びた α 相の形状異方性によるか、歪異方性によるかいずれかである。本実験ではどちらの効果も優位であるかを決定する結果をえていないから、この論議は別の機会にゆずることとする。