クロムを含む Vicalloy 磁石合金の焼戻による 組織と諸性質の変化*

木 村 康 夫**

Yasuo Kimura: Changes in the Structure and Properties of Cr-Containing Vicalloy During Tempering. Cr-containing Vicalloy specimens composed of 2~4% Cr, 4~8% V, (6~12% Cr+V), 52% Co, balance Fe were air-cooled from 1100°C, reduced to 75~94% by cold working and then subjected to tempering at temperatures between 100° and 800°C. The changes in the saturation induction, residual induction, coercive force, thermal dilatation, electrical resistivity and mechanical hardness of Cr-containing Vicalloy during tempering were determined. The transformation temperature range between heating and cooling is large in Vicalloy containing 9% (Cr+V). By tempering at about 400°C after cold-working, the saturation induction, electrical resistivity and lengths of specimens increase a little larger than those in the cold worked state. It is caused by the ordering of the alpha phase during tempering. The alpha phase is transformed partially to the gamma phase by tempering at 550°~650°C, so that the electrical resistivity and lengths of specimens decrease and the coercive force increases. When the Vicalloy containing 12% (Cr+V) is tempered at a higher temperature for a short period after cold working, the maximum of coercive force is higher. However, the maximum value of the coercive force of an air-cooled Vicalloy containing 9% (Cr+V) hardly depends on the tempering temperature.

(Received November 9, 1964)

I. 緒 言

Vicalloy 磁石は V 10~14%, Co 50~55%, Fe 残部よりなる合金で冷間加工可能な優れた永久磁石材料である⁽¹⁾。この合金の V の一部を Cr で置換した Cr-Vicalloy もまた冷間加工可能な優れた材料であり^{(2)~(5)}、わが国およびドイツで生産されている。これらの Vicalloy または Cr-Vicalloy は熱処理および加工条件によつて種々の磁性がえられることが報告されている^{(6)~(7)}。Vicalloy 成分範囲は γ - α 変態と規則、不規則変態が存在し⁽⁸⁾、金属組織学的に複雑であり、焼戻による組織と磁性および諸性質の変化は工業的に興味がある。そこで成分の異なる Cr-Vicalloy 磁石合金の焼戻による磁性、熱膨張、寸法変化、電気比抵抗、硬さなどの変化を調べ、組織との関係を明らかにしようと思う。

II. 実 験 方 法

実験に用いた Cr-Vicalloy 磁石合金の成分は Cr+V 12,

** 東京計器製造所, 現在三菱製鋼株式会社 (Mitsubishi Steel Mfg. Co. Ltd., Tokyo)

* 1963 年 10 月 本会名古屋大会に発表

- (1) E. A. Nesbitt and G. A. Kelsall: Phys. Rev., **58** (1940), 203.
- (2) E. A. Nesbitt: Trans. AIME, **166** (1946), 415.
- (3) 三島, 太刀川: 本誌, **20** (1956), 198.
- (4) 三島, 橋口, 木村: 本誌, **22** (1958), 393.
- (5) H. Fahlenbrach: Tech. Mitt. Krupp, **14** (1956), 2.
- (6) 木村: 本誌, **26** (1962), 12; Trans. JIM, **4** (1963), 22; 本誌, **27** (1963), 84.
- (7) W. Baran, W. Breuer, H. Fahlenbrach and K. Jassen: Tech. Mitt. Krupp, **18** (1960), 81.
- (8) W. Köster and H. Schmid: Arch. Eisenhütt., **26** (1955), 345.

9 および 6%, Co 52%, Fe 残部よりなり, Cr:V の比は大体 1:2 である。純コバルト, 電解鉄, 低炭素フェロクロムおよびフェロバナジウムを原料として真空高周波電気炉で 5 kg 溶解し, インゴットを作り, 厚さ約 10 mm, 巾 50 mm に鍛造した。表面研削後冷間加工をつぎのように行なつた。94% 冷間圧延は 9 mm 厚さより 0.5 mm に, 92% 冷間圧延は厚さ 9 mm より 0.7 mm に, 75% 冷間圧延は厚さ 8 mm より 2 mm にした。また 75% 線引は熱間加工で径 8 mm にし, ついで径 4 mm まで冷間加工しついで 1100°C で 1 hr 焼鈍後径 2 mm まで線引した。

磁気測定は電磁石の間にサーチコイルを巻いた試験片を挟み, 磁束は磁束計により, 磁場の強さはガウスメーターで測定した。磁性測定は巾 10 mm, 長さ 50 mm の短冊状の試験片を厚さ 2 mm になるように重ね合わせて行なつた。熱膨張は本多式デイトメータで石英を標準として径 4 mm, 長さ 75 mm の試験片を平均 4°C/min の速度で加熱または冷却し全膨張を測定した。また電気比抵抗は熱処理をすませた後室温でケルビン・ブリッジ法で, 硬さはビッカース硬さ計で測定した。

III. 実 験 結 果

1. 焼戻による磁性の変化

V+Cr 12,9 および 6% をそれぞれ含む Vicalloy 合金について 1100°C から空冷後および冷間加工後 100°~800°C 間の各温度で 1 hr 焼戻したときの磁性の変化を Fig. 1 に示した。

V+Cr 12% を含む合金の飽和磁束密度は 94% 圧延後および 75% 線引後焼戻すると上昇し 400°~450°C で焼戻したときに最高値がえられ, 800°C 焼戻で 700~900 G まで

低下する。空冷したものの飽和磁束密度は 700 G でほとんど γ 相のみから成り、焼戻しても飽和磁化の変化がない。

変化を Fig. 2 に、Cr+V 9% を含む Vicalloy 磁石合金を空冷後 560°~680°C の一定温度で焼戻したときの磁性の

Fig. 1 Effect of cold working and tempering on the magnetic properties of Cr-containing Vicalloy magnet alloys (a), (b) and (c): (a) 12%, (b) 9% and (c) 6% (Cr+V) respectively.

75% 圧延した試験片では可成り γ 相が残留しているために飽和磁束密度は 94% 圧延または 75% 線引したものに比して可成り低い。同一加工度でも加工の種類、加工の仕方、前処理などによつて磁性が可成り異なる。残留磁束密度は加工後焼戻温度上昇と共に増加し、圧延材では 450°~550°C でゆるやかな最高値を示すが、75% 線引した材料では 550°C 焼戻で非常に鋭いピークを示す。また保磁力は 600°C 焼戻で最高値を示し、75% 線引の線材の保磁力は 75% 圧延の板材よりも可成り大きい。

V+Cr 9% および 6% をそれぞれ含む Vicalloy 合金の飽和磁束密度は空冷試料と圧延試料ともに焼戻によつてほぼ等しい傾向を示す。400°C 付近の焼戻において飽和磁束密度が上昇する。V 2% を含む Fe-Co 合金 Permendur で規則格子が生成されると飽和磁束密度が上昇することが見出されている⁽⁹⁾。Vicalloy 磁石合金で 400°C 付近の飽和磁束密度の上昇は α 相の規則化のためと思われる。強圧延した状態での残留磁束密度が空冷した状態よりも低いのは圧延状態で圧延方向が磁化困難方向であるためである⁽⁶⁾⁽⁷⁾⁽¹⁰⁾。焼戻すると圧延方向が磁化容易方向になるために残留磁束密度は非常に上昇する。保磁力は圧延により低くなるが、焼戻による変化の傾向はほぼ等しい。圧延した試料では保磁力は Cr+V 含有量の多い合金の方が高くなる。

Cr+V 12% を含有する Vicalloy 磁石合金を 94% 冷間圧延後 560°~640°C の一定温度で焼戻したときの磁性の

Fig. 2 Coercive force, saturation and residual induction in Vicalloy containing 12% (Cr+V) versus tempering time at various temperature after cold-rolling 94%.

変化を Fig. 3 に示した。飽和磁束密度はいずれの合金でも焼戻時間とともに減少し、残留磁束密度は空冷した Cr+V 9% を含有する合金ではピークをもつ曲線を示すが、圧

(9) C.W.Chen: J. Appl. Phys., **32**(1961), 348 s.

(10) H.Fahlenbrach and W.Baran: Z. angew. Phys., **17**(1964), 178.

延した Cr+V 12% を含む合金では焼戻時間とともに減少する。保磁力は焼戻とともに上昇しピークをもつ曲線を示

せると単純に 200°C 付近まで収縮し、さらに温度が低下すると寸法が伸びもとの寸法へ近づく。また 600°C で 1.5hr

Fig. 3 Coercive force, saturation and residual induction in Vicalloy containing 9% (Cr + V) versus tempering time at various temperature after air-cooling.

す。圧延した Cr+V 12% を含む合金では焼戻温度が高く、焼戻時間が短いほど保磁力が高くなる。しかし空冷した Cr+V 9% を含む合金では焼戻温度が異なっても到達する最高値はほぼ等しい。

2. 熱 膨 張

Cr+V 12% を含む Vicalloy 合金を 75% 線引後、さらに焼戻した後の熱膨張を測定した結果を Fig. 4 に示した。線引状態から加熱すると 350°C 付近から伸び率が増加し、500°C 付近で最高となり、さらに温度が上昇すると収縮し、600°C 付近から再び伸び始め 800°C 付近でまたクニックを生ずる。850°C から温度を下降させると収縮の一途をたどり室温に戻る。このように α 相が γ 相へ変態すると寸法収縮が生ずる。線引後 450°C で 1.5 hr 焼戻すると 500°C まで一定の割合で伸び続ける点を除けば線引状態を加熱、冷却したのと同じ傾向である。つぎに線引後 600°C 焼戻すると 500°C 付近の山がなくなり、800°C 付近にクニックが現われるのみである。1100°C から空冷したものでは温度上昇とともに単純に伸び、温度上昇および下降ともにほぼ同一線上をたどる。

Cr+V 9% を含む Vicalloy 磁石合金の熱膨張の変化を Fig. 5 に示した。空冷状態から加熱すると 300°C 付近より伸び率が増加し、520°C から縮収し始める。650°C から再び伸長し 800°C 付近で多少の収縮がある。温度を下降さ

Fig. 4 Dilatation in length plotted against temperature for 4 specimens (a), (b), (c) and (d) of Vicalloy containing 12% (Cr+V).

- (a) reduced in area to 75% by cold drawing.
- (b) (a) + tempered for 1.5 hour at 450°C.
- (c) (a) + tempered for 1.5 hour at 600°C.
- (d) air-cooled from 1100°C.

Fig. 5 Dilatation in length plotted against temperature for 2 specimens of Vicalloy containing 9% (Cr+V).

焼戻したときには 500°C 付近の山がなくなり、700°C 付近まで単純に増加しあとは変化がない。850°C 付近より温度を下降させると 200°C 付近まで収縮後寸法が増加する。このように 200°C 付近の寸法変化は γ - α 変態がおこるためである。

3. 焼戻による寸法変化

V+Cr 12% および 9% を含む Vicalloy 合金について空冷後または圧延後の圧延方向の寸法を l_0 、焼戻後室温における寸法を l としたときの寸法変化率 $(l-l_0)/l_0$ と焼戻温

度の関係を Fig. 6 に示した。加工後 300°~450°C 付近で焼戻したとき最大 0.1% の寸法増加率が観測された。Cr+

すると体積増加することが報告されている。Vicalloy 合金で見出される 400°C 付近の焼戻による寸法増加は α 相の規則化により、550°~750°C 焼戻による寸法減少は α 相が γ 相へ変態するためである。

Fig. 6 Effect of tempering temperature on change in length $(l-l_0)/l_0$ of Cr-Vicalloy: (a) 12% and (b) 9% (Cr+V), respectively.

Fig. 7 Effect of tempering temperature on electrical resistivity of Cr-Vicalloy: (a) 12% and (b) 9% (Cr+V) respectively.

V 12% を含む合金では冷間加工度が小さいほど 400°C 付近の寸法増加および 550°~800°C 付近の寸法減少の量が少なくなる。Cr+V 9% を含む合金の場合には空冷および加工したものに大きな差がない。このような焼戻による寸法変化は前述の熱膨張の変化から予想されるところである。

9.2~10.4% V を含む Co-Fe 合金⁽¹¹⁾ および 2.57~3.14 % V を含む Co-Fe 合金⁽¹²⁾ を焼戻後 400°~450°C で加熱

ビッカース硬さの変化を Fig. 8 に示した。冷間加工すると硬さ VHN は 430~480 に増加する。ついで焼戻をすると 500°~550°C 焼戻で最高硬さをもつ硬さ-焼戻温度曲線がえられる。Cr+V 12% を含む合金を 94% 圧延後焼戻したとき最高硬さ VHN 900 に達する。(Cr+V) 量が多く、しかも圧延度が高いほど硬くなる。

IV. 考 察

Fig. 8 Effect of tempering temperature on Vickers hardness of Cr-Vicalloy: (a) 12%, (b) 9% and (c) 9% (Cr+V), respectively.

(11) V.I.Gorbukov and B.G.Livshits: Fiz.Met.Metalloved., 12(1961), 526.

(12) I.L.Aptekar and V.I.Gorbukov: Fiz. Met. Metalloved., 10(1961), 710.

V+Cr 12% を含む合金を強加工後および V+Cr 6~9% を含む合金を 1100°C から空冷後または強加工後 350°~450°C で焼戻すると、飽和磁束密度、寸法変化および電気

比抵抗すべて僅かながら増加する。α相の規則格子がX線的にはつきりと見出されるのは 600°C 付近の焼戻後であ

Fig.9 Relation between the coercive force, residual and saturation induction of Cr-Vicalloy containing 12% (Cr+V).

る (13)(14)。

一般的に電気比抵抗は規則格子が生成されると減少する。しかし Ni-Cr 合金, Ni-Cr-Fe 合金および Supermalloy などでは電気比抵抗が 400°C 付近で加熱後上昇する。このような比抵抗の異常な状態を K 状態または K 効果と呼んでいる。K 状態を生ずる合金は少なくとも遷移金属元素を含み、面心立方のみならず体心立方合金でも存在する (15)。Nordheim ら (16) は 10.9~35.7 at% Cr-Ni 合金の比抵抗の温度依存性を測定し、Ni-Cr 合金の K 状態は X 線的に観測できないような短範囲の規則格子を生成するためと考えている。山本, 中村, 長島 (17) は 5% Mo-Permalloy を 300°~500°C で 100 hr 焼鈍したときの電気抵抗, 飽和磁化の強さなどを測定し、電気抵抗と飽和磁化の強さの増加がよく対応し、K 状態と磁性の変化が直接結びついていることを見出した。

これらの事実から Vicalloy 合金における 400°C 付近の焼戻による諸性質の変化が α 相の規則化によることは確かであると思われる。

(V+Cr) 12% を含む Vicalloy 合金を強圧延後 560°~640°C で焼戻したときの飽和磁束密度に対する保磁力と残留磁束密度の関係を Fig.9 に、V+Cr 9% を含む Vicalloy

合金を空冷後 560°~680°C で焼戻したときの飽和磁束密度に対する保磁力と残留磁束密度の関係を Fig.10 に示し

Fig.10 Relation between the coercive force, residual and saturation induction of Cr-Vicalloy containing 9% (Cr+V).

た。強磁性 α 相が非磁性 γ 相に変態すると飽和磁束密度は減少するから、飽和磁束密度の減少によって α 相の γ 相への変態量がわかる。空冷した (Cr+V) 9% を含む合金で残留磁束密度は飽和磁束密度が 15,300 G のところで最高値をもつが、強圧延した Cr+V 12% を含む合金では圧延方向が磁化容易方向である磁気異方性があるために、飽和磁束密度の減少、すなわち γ 相の量の増加とともに減少する。保磁力は空冷した Cr+V 9% 合金で焼戻温度によらずに飽和磁束密度 14,700 G 付近で最高値がえられる。しかし強圧延した Cr+V 12% 合金では焼戻温度が高いほどえられる保磁力の最高値が高くなっている。この現象は Fahlenbrach (18) によって報告されている。保磁力の測定値が同一の飽和磁束密度、すなわち同一量の α 相に対して異なることは α 相の形状および大きさが異なるためである。空冷したときにこのような差がないことと考えると α 相の形状および大きさは加工によつて非常に影響されと思われる。

V. 総 括

(Cr+V) をそれぞれ 12, 9 および 6% 含む Co 52%-Fe 合金よりなる Cr-Vicalloy 磁石合金を空冷後 75~94% 冷間加工し 100°~800°C の温度範囲で焼戻した。この焼戻処理による磁性、熱膨張、寸法変化、電気比抵抗および機械的硬さを測定した結果を総括すると、

(1) Cr+V 9% を含む Vicalloy 磁石合金の加熱による

(18) H. Fahlenbrach: Tech. Mitt. Krupp, 20 (1962), 141.

- (13) R.W. Fountain and J.F. Libsch: Trans. AIME, 197 (1953), 349. .
- (14) D. L. Martin and A. H. Geisler: Trans. ASM, 44 (1952), 461.
- (15) H. Thomas: Z. Phys., 129 (1951), 219.
- (16) R. Nordheim and N. J. Grant: J. Inst. Metals, 82 (1953/54), 440.
- (17) 山本, 中村, 長島: 電試イ報, 24 (1960), 520.

$\alpha \rightarrow \gamma$ 変態と冷却による $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態の間に大きな温度差がある。 α 相が γ 相に変態するとき寸法の収縮が生ずる。

(2) 冷間加工または空冷後 400°C 付近で焼戻すと、飽和磁束密度、電気比抵抗および寸法がともに僅かながら増加する。これらは α 相の規則化によつて生ずると考えられる。

(3) 冷間加工または空冷後 550°~650°C で焼戻すと α 相

の一部が γ 相に変態し、強磁性 α 相が非磁性 γ 相に分散するために保磁力が上昇する。冷間圧延した Cr+V 12% を含む Vicalloy 合金の保磁力は高い温度で短時間焼戻した方が高くなるが、空冷した Cr+V 9% を含む Vicalloy 合金の保磁力は焼戻温度にほとんど差がなく、変態した γ 相の量によつて決定される。