強冷間加工を施された Fe-Cu 合金の磁氣的性質

川口寅之輔* 小川 紘一** 明石宗久***

Toranosuke Kawaguchi, Koichi Ogawa, Munehisa Akashi : Magnetic Properties of Fe-Cu Alloys Severely Cold-worked. Iron-copper alloys subjected to severe cold working come to have good magnetic properties as semi-hard magnet materials. The specimens containing 30~70% Fe and the balance Cu were reduced 55.6~98.6% by cold drawing and then tempered at temperatures from 100° to 1000°C. The results obtained are as follows: the cross section of the iron phase in the copper matrix is about $0.1 \times 1.0 \mu$, when the alloys are severely cold-drawn up to the reduction of 98.6%. With increasing degree of cold-drawing, the residual induction (B_r), the squareness (B_r/B_{400}), and especially the coercive force, become larger. The saturation induction is increased in proportion to iron content. But the coercive force is inversely decreased with increase in iron content and eventually comes to obey the equation of $H_c = H_c(0) (I - P)$. When the specimens are tempered at 380°~400°C after a considerable reduction, their coercive forces are suddenly increased, showing a maximum value of 240 Oe for the specimen cold-reduced 98.6%.

(Received June 28, 1969)

I. 緒 言

単磁区粒子からなる強磁性体は、戦後になって大きな注目を集めてきた。とくに Stoner-Wohlfarth⁽¹⁾ の理論研究以来、多くの人々の研究によって、単磁区の挙動を示す強磁性微細粒子を非磁性体内に適当に分散させて形状異方性をもたせれば、高い保磁力が得られることが予測された。そしてこのような予測によって ESD 磁石の開発がうながされ、これについての多くの研究開発がなされてきた^{(2)~(5)}。

このような ESD 的発想法にもとづいて、著者らは非磁性体である銅と、強磁性体である鉄がほとんど固溶しないという性質を利用し、これら 2 相よりなる単磁区磁石を作るという実験を行なった。このときの考え方としては、非磁性体である銅相と強磁性体である鉄相とが共存する合金に激しい冷間加工を行なうことによって、鉄相に形状異方性を与えながら単磁区に相当するまで微細化しようというものである。

Fe-Cu 合金の磁氣的な性質については、数%の鉄を含むいわゆる希薄合金については多くの研究^{(6)~(10)}があり、誘導磁気異方性や強磁性粒子の析出などについて調べられている。また、以上のものより鉄濃度の高い合金の場合については、Kussmann と Scharnow⁽¹¹⁾ による論文があり、最大磁束密度は Cu 量の増加とともに減少し、保磁力は Cu が 50% のとき最大値 22 Oe をとることが報告されている。

しかし、これに機械的加工を施したときの影響については触れられていない。なお、本研究で取上げられている鉄濃度の範囲を越えた Fe-Cu 合金については、若生⁽¹²⁾らの特許が出願されている。この特許においては、銅 3 ないし 25%、残部鉄を主成分とした Fe-Cu 合金に 95 ないし 30% の冷間圧延を施した場合には、残留磁束密度 10000 G ないし 16000 G、保磁力 15 ないし 40 Oe の値を得ている。しかし、これらの研究によって得られた保磁力は低く、組成、加工度および熱処理などが磁氣的性質におよぼす影響についての詳細な検討はなされていない。

本論文では鍛造と線引加工をいろいろな加工条件を与えて作った線材試料について、さらにこれらに熱処理操作を行なったとき、その磁氣的性質と電子顕微鏡組織とが、どのような変化をしてゆくかなどについて検討された。この結果、Fe-Cu 合金は半硬質磁性材料としてもすぐれた特性をもっているものであることが立証された。

II. 実 験 方 法

実験に用いた原材料は、低炭素の鉄と電解銅である。試料としては、鉄の組成として 30~70 wt% までの間で、10% ごとになるように 5 種類のを低周波誘導電気炉によって溶製した。溶解は大気中で行ない、これを 75 mmφ×600 mm の金型に鑄込んだ。もともと鉄と銅の合金は偏析

* 明治大学工学部 (Faculty of Engineering, Meiji University, Tokyo)

** 明治大学大学院 (Graduate School, Meiji University, Tokyo)

*** 明石合金株式会社 (Akashi Alloy Co., Ltd., Tokyo)

(1) E.C. Stoner and E.P. Wohlfarth: Phil. Trans. Roy. Soc. A, **240** (1948), 559.

(2) F.E. Luborsky: J. Appl. Phys., **32** (1961), 171 S.

(3) F.P. Levi: J. Appl. Phys., **31** (1960), 1469.

(4) 永倉, 山口, 神野, 川口: 明治大学科学技術研究所紀要 1964.

(5) R.B. Falk: J. Appl. Phys., **37** (1966), 1108.

(6) G. Bate, D. Schofield and W. Sucksmith: Phil. Mag., **46** (1955), 621.

(7) 三井: 金属学会誌, **23** (1959), 731.

(8) B.W. Lothian, A.C. Robinson and W. Sucksmith: Phil. Mag., **3** (1958), 999.

(9) N. Tamagawa and T. Mitui: J. Phys. Soc. Japan, **17** (1962), 718.

(10) A. Boltax: Trans. Met. Soc. AIME, **224** (1962), 281.

(11) A. Kussmann and B. Scharnow: Z. Phys., **82** (1929), 1.

(12) 若生, 阿部: 特許出願公告 (昭 41-7930).

を生じ易いので、とくに注湯時に際して金型を激しく振動させた。このようにして得られた 5 種類のインゴットの化学分析結果は Table 1 に示される。これらのインゴットを用いて実験試料を得るまでの工程をまとめたものは Table 2 のようであり、線材としての最終線径は 0.35 mmφ になるようにした。これから知られるように、3 mmφ の線材になったところで焼なまし (800°C, 30 min, 水中) を施してから以降は、まったく冷間加工のみによるものである。ここで冷間加工度の影響をみるために、3 mmφ から、2, 1, 0.5 および 0.35 mmφ に至るまでの線引きを行ない、4 種類の冷間加工度の異なる試料を作った。この 4 種類の冷間加工度は、それぞれ 55.6, 88.9, 96.0 および 98.6% reduction である。

Table 1 Process-diagram of the specimens

Melted by low-frequency furnace (30~70% Fe-Cu) →Ingot(70 mmφ×600 mm)→Hot rolled(13 mmφ)→Cold rolled(6 mmφ)→Anneald(800°C, 30 min, in H ₂ gas) →Cold rolled(3 mmφ)→Anneald(800°C, 30 min, in H ₂ gas)→Cold rolled(2 mmφ)→Cold rolled(1 mmφ) →Cold rolled(0.5 mmφ)→Cold rolled(0.35 mmφ)

Table 2 Chemical composition of Fe-Cu alloys (as cast)

	Element (wt%) Cu bal.			
	Fe	C	Mn	Si
CF 3	29.31	0.007	0.51	0.008
CF 4	27.89	0.005	0.74	0.031
CF 5	48.90	tr.	0.47	0.023
CF 6	60.44	0.01	0.79	0.051
CF 7	69.56	0.01	0.72	0.036

冷間加工線材におよぼす熱処理の影響については、冷間線引き線材を 100°~1000°C の温度範囲内の各温度で 80 分ずつ加算的に焼戻しを行なったものと、350°C から 450°C まで 50°C とびに 3~300 分間にわたって加算的に焼戻しを行なったものと 2 系列について行なった。なお、熱処理に際しての雰囲気はすべて乾燥アルゴン気流中で行ない、焼戻温度からの冷却は水中冷却を施した。

磁気測定には、上記線材を長さ 50 mm に切断し、JIS によるつば型磁石試験器と光電式自記磁束計を併用して行なった。なお、かたさの測定には微小ビッカースかたさ計を用いた。

III. 実験結果および考察

1. 磁気特性におよぼす線引き加工の影響

Fig. 1 には冷間加工度と磁気特性との関係を示される。この図から知れるように、すべての磁気特性は冷間加工度が増すにつれていずれも上昇してゆく傾向にある。磁界 400 Oe における最大磁束密度 (B_{400}) は、加工度が増してもごくわずかしかながら上昇しないが、残留磁束密度 (B_r) および角

型比 (B_r/B_{400}) はいちじるしい上昇を示している。これに対し、保磁力 (BH_c) の変化については、とくに加工度として 90~99% のところできわめて顕著な増加を示していることが注目される。

Fig. 2 は CF 4 (37.89% Fe, 残部 Cu) について線引き加工に伴う磁性の変化をみたものであるが、この場合には Fig. 2 とちがって、横軸を加工度で示してないのは、6 mmφ と 3 mmφ のところで焼なまし操作を施したためである。このとき、3 mmφ から 0.35 mmφ に至るまでの冷間加工効果

Fig. 1 Effect of cold drawing on magnetic properties of Fe-Cu alloy

Fig. 2 Effect of wire-drawing on magnetic properties of 40% Fe-Cu alloys

については Fig.1 とほぼ同じような傾向になることが確かめられた。保磁力 (BH_c) が加工度 90% を越えたところで急激に上昇してくる理由は、加工に伴うひずみと鉄相が繊維状にかなり微細化してゆくために生じる形状効果によるものと考えられる。事実、線引加工を施された線材中の鉄相がどのような変化をうけているかは Photo.1, 2 に示される。Photo.1 は 40% Fe-Cu 合金について線引方向にみた側面顕微鏡組織であり、Fig.2 に対応するものである。また、Photo.2 は 30% Fe-Cu 線材の断面についての電子顕微鏡組織である。これらの組織をみると、初めの鑄造状態ではほぼ粒状とみられる鉄相は加工が進むにつれて次第に引き伸ばされた微細な繊維状になっていることが知られる。

Photo.1 Microstructures of wire-drawn 40% Fe-Cu alloys (side section)

Tempered at 400°C,
80 min after reduced
to 98.6% of area

Photo.2 Electron micro-structures of cold-drawn 30% Fe-Cu alloys (cross section)

このことから、Fig.1, 2 における $B_r, B_r/B_{400}$ の値の向上もおもにこのような形状効果によるためと思われる。またこれらの事実から、線引加工を施すことによって、線引方向に一軸磁気異方性が生じてくるものと考えられる。

2. 鉄成分と磁気特性との関係

Fig.3, 4 は鉄と銅との成分比と磁性値の関係を示している。 B_{400} と B_r はおもに Fe% の増加とともにほぼ直線的に増加しているが、 BH_c は逆に直線的に下がることが知られる。ここでとくに Fig.4 に注目してみると、同一の化学組成のものでも加工度の高いものほど、 BH_c の減少傾向のいちじるしいことを知る。これは、強磁性 Fe 粒子間の磁氣的相互作用⁽¹³⁾ によるものと思われる。図中における

点線は、たとえば 98.6% まで線引きされた試料について、Neél によるこの相互作用の関係式、 $H_c = H_c(0)(1-P)$ を用いて計算を行なって求めたものである。ただし、 P は重量比を体積比に換算して求めたときのバックリングファクターである。なお Fig.4 にみられるように、一般に保磁力は P に反比例することが実験的にも知られたので、単一微少鉄粒子の保磁力、 $H_c(0)$ は Fe が 0% と仮定して外挿したときの値である。

この Neél の式は静磁エネルギーに関する異方性、すなわち形状異方性を持つ強磁性単磁区粒子の場合にのみ適用可能であるが、前述のように線引加工度を大きくして鉄相が微細化されてゆき、形状効果が大きくなるにつれて計算式が実験値に近づいてくるのは、興味ある事実と思われる。

3. 磁気特性におよぼす熱処理条件の影響

60% Fe-Cu と 30% Fe-Cu 合金をいろいろの加工度に線引きしたのち、焼戻しを行なった場合の磁気特性の変化を示すと Fig.5~7 のようになる。このうち、Fig.5 は 60% Fe-Cu 合金を 55.6~98.6% に至るまで冷間線引き加工を与えたのちに焼戻した場合の B_{400}, B_r, BH_c などの変化を示したものである。 B_r は 350~550°C でわずかに上昇するが、それ以上高い温度で焼戻すといちじるしく減少する。 B_{400} は 300~550°C の温度範囲でわずかに上昇するが、それ以上

(13) L. Neél : Compt. rend., **224** (1947), 1550.

上の高い温度で焼戻すとしたいに減少してくる。 BH_c の焼戻温度による変化は、焼戻し前の値に大きく依存している。すなわち加工度が 55.6% の試料の保磁力は、1000°C まで焼戻してもさほど変化しないが、加工度が大きくなり、焼戻し前の値が大きい場合には大きく変化するようになる。このことがなおいっそう顕著に現われてくるのは、Fig. 6 にみられるような 30% Fe-Cu 合金の場合である。たとえば冷間加工度 98.6% のものでは、200°C までの焼戻温度で BH_c として 120 Oe にすぎないものが、400°C 前後での焼戻しでその倍の 240 Oe となっている。ただしこの場合の印加磁界は 1000 Oe とした。しかし、700°C 以上の高温になると、加工度の低い場合の値とほぼ等しい 20 Oe 程度にまで減少して一定となる。また焼戻しにより保磁力がピークにまで増加する温度は、加工度が高いほど低温側にずれる

Fig. 3 Effect of iron content on magnetic properties of Fe-Cu alloys, reduced by cold drawing to indicated percentages

Fig. 4 Effect of iron content on coercive forces of Fe-Cu alloys, reduced by cold-drawing to indicated percentages

傾向にある。

次に 350°, 400°, 450°C の焼戻温度における保持時間によって BH_c およびビッカースかたさのピーク点がどのように変化してゆくかをみたものは Fig. 7 である。これから、高温で焼戻すほど短時間で最大値が得られていることが知られる。しかし、ビッカースかたさは、すべて初めの 20 分間で最大値が得られており、保磁力の変化と対応しない。

以上のように、保磁力は焼戻温度によって種々に変化することが明らかになった。とくに 98.6% まで冷間線引きした試料ではそれが著しいので、このことを顕微鏡組織の上からみると Photo. 2, Photo. 3 のようになる。すなわち 400°C で焼戻された状態では、鉄相は冷間線引き直後とほぼ同一の

Fig. 5 Effect of annealing temperature on some magnetic properties of 60% Fe-Cu alloys, after reduced by cold drawing

Fig. 6 Effect of annealing temperature on coercive force of 30% Fe-Cu alloys, after reduced by cold drawing

形状を保っているのに、この温度付近での保磁力の急上昇は鉄相の外面的な形状変化からは説明できない。しかし焼戻温度がこれ以上高くなると鉄相は次第に粗大化してゆき 1000°C になるときわめて大きな粒状になり、繊維状の形状は失われている。このことから、500°C 以上で焼戻した場合に生じる保磁力のいちじるしい減少は、鉄相そのものが急に粗大化したために生じるものと思われる。また 600°C 以上の温度で焼戻した場合に生じる B_r の減少も、線引加工によって生じた一軸磁気異方性が、鉄相の粗大化によって失われたためと思われる。焼戻温度からの冷却速度の影響についてみると、Table 3 が得られるが、炉冷、油冷、水冷のいずれによってもその値はほとんど変化を認めることができない。

Fig. 7 Effect of annealing time on coercive force and Vicker's hardness of 60% Fe-Cu alloy, after reduced 98.6% by cold drawing

1000°C (cross section)
Photo. 3 Microstructures of 60% Fe-Cu alloy, tempered at indicated temperatures after the reduction of 98.6%

なお、Fig. 7 および組織写真 (Photo. 2) の結果から知れるように、30% Fe-Cu 合金を 98.6% に線引加工したものと、400°C で焼戻したものが、組織の点では殆ど変化がない。従って、保磁力が 400°C 付近で増大する原因としては、Fe 相内に固溶している Cu の析出の影響が考えられる。従来の研究結果^{(14)~(18)}によると、数 % の Cu を含む Fe-Cu 合金を焼鈍後急冷すると、450°~550°C で析出硬化することが知られているが、これらの研究においては冷間加工の影響については触れていない。ついで、冷間加工の影響については、添野⁽¹⁹⁾の報告がある。これによると、均質化焼なまし後に冷間加工をして時効すると 300°C 付近で硬化し、これが Cu の析出によるものであるとのべている。本実験に用いた試料は、70~30 wt% の Cu を含む Fe-Cu 合金であるが、Cu 相 (少量の Fe を含む) と Fe 相 (少量の Cu を含む) が 2 相に分離しているので、Fe 相に添野⁽¹⁹⁾の考察を適用できるとすれば、本研究における Fe-Cu 合金の硬化も上述のものとはほぼ同じようであると考えられる。たとえば、Fig. 8 は 60% Fe-Cu 合金に 98.6% の冷間加工を与えたものを 800°C までの各温度で焼鈍したときの硬化曲線であり、300°C において析出に伴う⁽¹⁹⁾きわめて顕著な

Table 3 Effect of cooling method on magnetic properties of 30% Fe-Cu alloy, reduced to 98.6% and then tempered at 400°C for 80 min

Magnetic properties	B_{1000} (G)	B_r (G)	H_c (Oe)	(BH) (MG Oe)
Cooling method				
Furnance colled	6800	5800	242	0.72
Oil quenched	6600	5900	244	0.69
Water quenched	6500	5900	239	0.69

Fig. 8 Effect of annealing temperature on Vicker's hardness 60% Fe-Cu alloy, after reduced by cold drawing to 98.6% of area

- (14) R.A. Grange, V.E. Lambert and J.J. Harrington: Trans. ASM, **51** (1959), 377.
- (15) R. L. Rickett and W. C. Leslie: Trans. ASM, **51** (1959), 310.
- (16) E. Hornbogen and R. C. Glenn: Trans. Met. Soc. AIME, **218** (1960), 1064.
- (17) E. Hornbogen: Acta Met., **10** (1962), 525.
- (18) E. Hornbogen und H. D. Jung: Z. Metallk., **55** (1965), 691.
- (19) 添野: 金属学会誌, **31** (1967), 1309.

硬度上昇をおこしている。しかし、Fig.7 に示すように機械的硬化と磁氣的な硬化は明らかに対応していないが、保磁力の急激な上昇は冷間加工後の加熱に伴って Fe 相中に析出した Cu の成長により、Fe 相そのものの分断、すなわちより単磁区化への接近によるものであろう。このような析出物の成長については、Hornbogen ら⁽¹⁸⁾による顕微鏡組織的研究および理論的研究があるが、著者らはとくに微少ターゲットを用いた X 線マイクロアナライザーや透過電子顕微鏡などによって明確にしてゆきたいと考えている。

IV. 総 括

以上の実験結果から、つぎのような結論を得る。

(1) Fe-Cu 合金に線引き加工を施すことによって、合金中の鉄相は微細化され線引き方向に繊維状に分布してくるが、その繊維断面は $0.1 \times 1.0 \mu$ 程度であり、まだ単磁区粒子に相当するまでには至っていない。しかし、このことから加工方法を適当に選択することによって、非磁性相内に強磁性粒子を微細に分布させる手がかりが得られた。

(2) 加工度を増すにつれて、 B_{400} 、 B_r 、 B_r/B_{400} はともに上昇する。とくに保磁力は 90% 以上の加工度になると著しく上昇する。40% Fe-Cu 合金をたとえば 98.6% にまで冷間加工した場合に、 $B_{400} = 8800 \text{ G}$ 、 $B_r = 7900 \text{ G}$ 、 $BH_c = 105 \text{ Oe}$ が得られる。

(3) 合金中の鉄の配合比にはほぼ反比例して保磁力は減少

する。とくに加工度の大きい場合ほどそれがいちじるしくなり、Neél による式： $H_c = H_c(0) (1-P)$ にしたがうようになっている。

(4) 90% 以上冷間加工した試料は、焼戻しによって保磁力がいちじるしく大きくなる。この時の熱処理条件としては、 400°C 付近で加熱するのがよく、この温度近傍においては保磁力は高温で熱処理するほど短時間で最大値にまで上昇する。たとえば 98.6% に冷間線引した 30% Fe-Cu 合金にあつては、 400°C で 80 分間焼戻すことによって、 $B_{1000} = 6500 \text{ G}$ 、 $B_r = 5900 \text{ G}$ 、 $BH_c = 230 \text{ Oe}$ となる。

(5) 冷間加工後焼戻しを行なうことは磁性向上のために望ましいものであるが、焼戻温度からの冷却速度はほとんど影響を与えない。

(6) 400°C 付近で保磁力が急上昇する原因として、微細な Fe 相内に Cu が析出し、かつ析出物の成長に伴って鉄相の分断、すなわち鉄相の単磁区化が促進されるものと思われる。

(7) Fe-Cu 合金に線引き加工と熱処理を施すことによって、半硬質磁性材料としてもすぐれた特性が得られることがわかった。

終りに、本研究は明治大学科学技術研究費によるものであることを記すと同時に、いつも有益なる御助言をいただいている明治大学 永倉 充教授、山元 洋博士に厚く御礼を申し上げる。また電子顕微鏡写真の作成に御援助いただいた大同製鋼中央研究所長 浅田 千秋ならびに同研究所加藤哲男両博士にも厚く感謝の意を表したい。