Co-Fe-Be 系半硬質磁性合金の性質*

松井 祐司** 佐々木達治** 辺見 善三**

Yuji Matsui, Tatsuji Sasaki and Zenzo Henmi: Properties of Semihard Magnetic Alloys of the Co-Fe-Be System. The effects of Be content (0~1.7 wt%) and Fe content (5~20 wt%) on properties in semihard magnetic alloys in the Co-Fe-Be system were investigated. Magnetic properties, resistivity, X-ray diffraction and tensile strength were measured in the specimens annealed at 400~1000°C after cold drawing by 90% reduction in area.

The results obtained are as follows:

(1) In the wire involving Be, the coercive force is raised to a maximum value by the annealing near 600°C. The maximum value increases with the increase in Be content and reaches about 35 Oe at 1.7 wt% Be. In this case, the squareness ratio is higher than 0.90 and the magnetization is about 14000 G. Moreover, the coercive force tends to increase with the increase in Fe content.

(2) The transformation of the γ phase (fcc) to the α phase (bcc) by cold drawing becomes larger in scale with the increase in Be or Fe content. The α phase, however, is again transformed into the γ phase by the high-temperature annealing.

(3) The high value of coercive force and the high value of squareness ratio even after the high-temperature annealing in Be-involving alloys are attributed to the precipitation of the intermetallic compound CoBe.

(Received June 27, 1972)

I. 緒 言

電気書替え式記憶装置 Piggyback Twistor (PBT)⁽¹⁾⁽²⁾の記憶素子に使用する半硬質磁性材料として 82% Co-12% Fe-6% Au 合金⁽³⁾⁽⁴⁾, 85% Co-12% Fe-3% Ti 合金⁽⁵⁾, またラッチングリードリレー用に Co-Fe-Nb 系合金^{(6)~(8)}が開発されている。

PBT と同様の機能をもつ Composite Tape Memory (CTM)⁽⁹⁾の記憶素子⁽¹⁰⁾に使用する半硬質磁性材料は記憶機能とその安定性, および情報書替えの容易性から適当な保磁力(10~20 Oe), 角形ヒステリシスループ, 外部応力による磁気的性質の変化を少なくするために磁歪定数の小さいこと, 冷間加工した細線を圧延によりテープにするため, すぐれた加工性などの性能が要求される。著者らはこの CTM 記憶素子に適した半硬質磁性材料として高 Co-Fe-Be 合金について報告した⁽¹¹⁾。

本研究はこの高 Co-Fe-Be 合金の Be 添加量, および Fe 含有量を変えたときの磁気的性質, 電気抵抗, 引張強さ, X線回折などについて調べ, 析出現象と磁気的性質の関係について検討したものである。

II. 試料および実験方法

実験に使用した試料は Table 1 に示すように 0~1.7 % Be, 88% Co, 残 Fe からなる 5 種類(試番 A 1~5), および 5~20 % Fe, 1.3% Be, 残 Co からなる 5 種類(試番 B 1~5)の合金で, これらの合金に使用した原料の純度は Co : 99.6

Table 1 Chemical composition of specimens (wt%)

Specimen No.		Be	Fe	Co
A	1	—	11.62	bal
	2	0.32	11.35	bal
	3	0.81	10.66	bal
	4	1.33	9.97	bal
	5	1.74	10.12	bal
B	1	1.30	19.03	bal
	2	1.36	15.47	bal
	3	1.25	12.95	bal
	4	1.33	7.60	bal
	5	1.27	4.65	bal

** 株式会社富士通研究所 (Fujitsu Laboratories Ltd., Kawasaki)

* 1969 年 10 月金属学会広島大会に一部発表

- (1) W.A.Baker : Proc. Interomag. Conf., (1964), paper 8-5.
- (2) W.A.Baker : IEEE Trans. CE, **83**(1964), 829.
- (3) E.A.Nesbitt and G.Y.Chin : J. Appl. Phys., **39** (1968), 1268.
- (4) G.Y.Chin, T.C.Tisone and W.B.Grupen : J. Appl. Phys., **42**(1971), 1502.
- (5) G.Y.Chin, E.A.Nesbitt, J.H.Wernick and D.R.Mendorf : J. Appl. Phys., **40**(1969), 760.
- (6) T.Sasaki, M.Okada, M.Kassai and Z.Henmi : J. Appl. Phys., **41**(1970), 1105.
- (7) 岡田, 葛西, 鈴木, 佐々木, 辺見 : 金属学会誌, **35**(1971), 942.

- (8) 葛西, 岡田, 佐々木, 辺見 : 金属学会誌, **35**(1971), 745.
- (9) H.Takahashi, T.Matsuda and Y.Kasai : FUJITSU Sci. Tech. J., **7**(1971), No. 2, 77.
- (10) T.Sasaki, Y.Matsui, H.Maegawa and S.Segawa : FUJITSU Sci. Tech. J., **7**(1971), No. 2, 131.
- (11) T.Sasaki, Y.Matsui and Z.Henmi : J. Appl. Phys., **40**(1969), 1303.

%, Fe: 99.95 %, Be: 99.5 % である。試料の溶解, および鑄造は高真空中にておこない, 直径 20 mm, 1 kg のインゴットを製作した。これを 1100°C で熱間圧延後, 冷間スエージをおこない, さらに冷間線引および 1000°C の溶体化処理をくり返した。最終溶体化処理条件は 1000°C, 1 時間加熱後水冷したもので, その後, 減面率 90% の最終加工をおこなって直径 0.3 mm に仕上げ, 焼鈍は 400~1000°C, 1 時間, 高真空中にておこない供試料とした。

磁気的性質は弾動検流計法により長さ 300 mm の試料について 100 Oe の磁界を加えたときの磁化の強さ ($4\pi I_{100}$), および残留磁化の強さ ($4\pi I_r$), 保磁力 (H_c) について測定した。電気抵抗は 4 端子法により室温にて, また引張強さはインストロン型引張試験機により測定した。X 線回折はディフラクトメーターにより Fe-K α 線を使用した。

III. 実験結果

1. 磁化の強さおよび角形比

Be 添加量を変えた試料 (A1~5) を焼鈍したときの磁化の強さ, および角形比の変化を Fig. 1 に示す。また Fe 含有量を変えた試料 (B1~5) を焼鈍したときの磁化の強さ, および角形比の変化を Fig. 2 に示す。これらの図より Be 0.8% 以上 (A3~5, B1~5) において線引のままで磁化の強さは著しく低く, 角形比は 0.65 以下であるが, 500~600°C 焼鈍にて磁化の強さは 14000 G 以上, 角形比は 0.9 以上を示し, Be 量が増加するにしたがい線引のまま, お

Fig.1 Variations in magnetization (a) and squareness ratio (b) with annealing temperature for specimens containing various amounts of Be

Fig.2 Variations in magnetization (a) and squareness ratio (b) with annealing temperature for specimens containing various amounts of Fe

よび焼鈍後の磁化の強さは減少することがわかる。また角形比は Be を含まない場合 (A1) は 750°C 以上の焼鈍で減少しはじめるが, Be 量の増加とともに高い角形比が高温焼鈍まで維持されるようになる。

2. 保磁力

Be 添加量を変えた試料を焼鈍したときの保磁力の変化を Fig. 3 に示す。また Fe 含有量を変えた試料を焼鈍したときの保磁力の変化を Fig. 4 に示す。Be を添加しないときの保磁力は焼鈍温度の上昇するにしたがい減少する傾向にあり, 約 700°C より急激に減少する。しかし Be を添加

Fig.3 Variation in coercive force with annealing temperature for specimens containing various amounts of Be

Fig. 4 Variation in coercive force with annealing temperature for specimens containing various amounts of Fe

すると保磁力は400~500°Cの焼鈍にて一度減少するが、約600°Cの焼鈍にて極大値を示す。この極大値はBe量の多いほど高く、極大値を示す焼鈍温度はBe量が多くなるほど低くなる傾向にある。保磁力に対するFe含有量の影響はBe添加の効果が大きいためFig. 3のA3~5と同様の傾向であるが、この極大値はFe含有量の多い方が高い値を示す傾向にある。また線引のままの保磁力は焼鈍による極大値と同程度の値を示している。

3. 電気抵抗

Be添加量を変えた試料を焼鈍したときの電気抵抗(抵抗率で示す)の変化をFig. 5に示す。またFe含有量を変えた試料を焼鈍したときの抵抗率の変化をFig. 6に示す。Beを含まないときの抵抗率は焼鈍温度が変わってもほとんど変化しない。しかし線引のままでは抵抗率がBe添加量とともに上昇する。Beが添加されると焼鈍後の抵抗率

Fig. 5 Variation in resistivity with annealing temperature for specimens containing various amounts of Be

Fig. 6 Variation in resistivity with annealing temperature for specimens containing various amounts of Fe

はBe量に関係なく400°Cより急激に減少をはじめ、600°C焼鈍にて極小値を示す。ついで650°C以上の焼鈍ではゆるやかに上昇し、飽和する傾向にあるが、この飽和する温度はBe量により異なっている。なおFe含有量が変わっても抵抗率にはあまり大きな変化が見られない。

4. 引張強さ

Be添加量を変えた試料を焼鈍したときの引張強さの変化をFig. 7に示し、Fe含有量を変えた試料を焼鈍したときの引張強さの変化をFig. 8に示す。Beを含まないときの引張強さは焼鈍による大きな硬化現象が見られず、Beを添加したときの引張強さは400°Cの焼鈍にて極大値を示し、その極大値はBe量が多くなるほど高くなる。すなわちBeを添加すると時効硬化現象が起るとともに再結晶

Fig. 7 Variation in tensile strength with annealing temperature for specimens containing various amounts of Be

Fig. 8 Variation in tensile strength with annealing temperature for specimens containing various amounts of Fe

温度が上昇することを示している。Fe 含有量が変わっても引張強さにはあまり大きな変化が見られない。

5. X 線解析

Be 添加量と Fe 含有量を変えた試料について溶体化処理、および溶体化処理後線引、その後の 600°C 焼鈍、以上 3 条件における X 線解析結果を Table 2 に示す。溶体化処理後ではほとんどが γ 相 (fcc) のみであるが、Fe 含有量の多いとき (B1) には α 相 (bcc) がいくらか混在している。線引した 0.8% 以上の Be を含む試料 (A3~5, B1~5) においては α 相の存在が認められ、特に Fe 含有量の多いときには大部分が α 相である。溶体化処理後の線引加

工により γ 相が α 相に変態するのは一般的に加工誘起マルテンサイト変態として知られている現象である⁽¹²⁾⁽¹³⁾。

焼鈍した場合には Be を含まない試料 (A1) をのぞいてすべての試料に γ 相、 α 相のほかに金属間化合物 CoBe (CsCl 型) の析出が見られる。これら試料の格子定数は γ 相については溶体化、線引、焼鈍などの処理により大きな変化は見られないが、 α 相の格子定数は線引のままで約 2.80 Å であるのに対して、600°C 焼鈍後において約 2.835 Å と大きな増加を示している。

Be 添加量と Fe 含有量を変えた試料を焼鈍したときの結晶構造の変化を Fig. 9 に示す。線引のままで存在した α 相は焼鈍により消滅する。その消滅する温度は Be 量、および Fe 含有量によって異なり、650~1000°C である。金属間化合物 CoBe の析出は 500°C 焼鈍からあらわれ、Be 量によって異なるが 800~1000°C 焼鈍にて消滅する。また Fe 含有量の変化による析出物の消滅温度はあまり差がないが、4.5% Fe (B5) の試料では若干低い。

Fig. 9 Relation between phase and annealing temperature for specimens containing various amounts of Be and Fe

Table 2 Result of X-ray analysis of specimens under various conditions

Specimen No.	Solution treatment (1000°C W.Q.)				As drawn (90% red.)				Annealed (600°C 1 hr)					
	γ		α		γ		α		γ		α		CoBe	
	I**	a*	I**	a*	I**	a*	I**	a*	I**	a*	I**	a*	I**	a*
A	1	vs	3.555	—	—	vs	3.550	—	—	vs	3.555	—	—	—
	2	vs	3.555	—	—	vs	3.550	—	—	vs	3.555	vw	2.835	vw
	3	vs	3.555	—	—	vs	3.550	w	2.800	vs	3.555	w	2.835	w
	4	vs	3.555	—	—	s	3.550	s	2.795	vs	3.555	w	2.835	w
	5	vs	3.555	—	—	s	3.550	s	2.790	vs	3.555	w	2.835	w
B	1	vs	3.570	vw	2.820	w	3.565	vs	2.805	w	3.555	vs	2.840	w
	2	vs	3.555	—	—	s	3.565	s	2.805	s	3.555	s	2.840	w
	3	vs	3.555	—	—	s	3.555	s	2.805	s	3.555	m	2.835	w
	4	vs	3.555	—	—	vs	3.555	m	2.790	vs	3.555	w	2.835	vw
	5	vs	3.555	—	—	vs	3.550	w	2.800	vs	3.555	vw	2.835	vw

* Lattice constant

** Intensity of diffraction lines, vs: 70~100, s: 40~70, m: 20~40, w: 5~20, vw: less than 5. The sum of intensities of (111) γ , (110) α and (100)CoBe is referred to 100

(12) 田村: 第 14 回材料強度と破壊国内総合シンポジウム論文集, (1969), p.17.

(13) 辻本: 金属学会会報, 11(1972), 83.

IV. 考 察

高 Co-Fe 合金に Be を添加することにより保磁力の上昇と高温焼鈍後においても高い角形比の維持が見られる。この事実と析出現象との関係について考察する。

高 Co-Fe 合金⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾、およびそれに第 3 元素として Au, Ti, Nb を添加した合金^{(3)~(8)}の磁気的性質、集合組織、結晶磁気異方性などについてはすでに報告されており、第 3 元素添加による保磁力の増加が知られている。高 Co-Fe 合金に第 3 元素として Be を添加した合金も同様に保磁力が増加し、約 600°C の焼鈍にて極大値を示す。この極大値は X 線回折の結果認められた金属間化合物 CoBe の析出物が磁壁の移動をさまたげるために保磁力が上昇するものと考えられる。また 900°C の焼鈍後においても Be を添加した合金が Be を含まない合金に比較して保磁力が高いのは 600°C 焼鈍のときと同様に CoBe の析出が関係していることが Fig.9 よりわかる。一方 Be を添加した試料の引張強さが 400°C 焼鈍にて極大値を示すのは CoBe 析出の前駆段階に発生する内部応力の増加に原因しており、この内部応力は保磁力の増加には寄与していない。この現象は高 Co-Fe-Nb 系合金と同様である⁽⁷⁾。

CoBe の析出現象は Be を添加したときに保磁力が極大値を示す 600°C 付近において抵抗率が極小値を示すことから明らかである。この極小値は過飽和に固溶した Be が CoBe になって析出するため、さらに高温で焼鈍すると析出物が γ 相に再固溶するため抵抗率は上昇する。この析出物の再固溶が完了する温度は X 線回折の結果から 1000°C 付近であると推定される。一方厚さ 0.05 mm の薄板を溶体化後 1.5°C/min の速度で徐冷した透過電子顕微鏡組織、および電子回折パターン(Photo.1)から金属間化合物 CoBe が確認された。

Photo.1 Transmission electron micrograph and electron diffraction pattern of specimen (A 4) slow-cooled from 1000°C

焼鈍温度による保磁力の変化の傾向は焼鈍温度による CoBe 相の存在(Fig.9)、および抵抗率の変化の傾向(Fig.5)とよく似ており、それ故 Be 添加による保磁力の増加は金属間化合物 CoBe の析出に帰することができる。

高 Co-Fe-Be 合金は $\langle 111 \rangle$ 方向が磁化容易方向であり、結晶磁気異方性定数 K_1 の値は Be 量が少ない故 90% Co-Fe 合金の値($K_1 \approx -7.5 \times 10^5$ erg/cc)⁽¹⁵⁾と同程度であることが推定される。線引加工した Co-Fe-Be 合金は 0.4% Be 以下で線軸方向を $\langle 111 \rangle$ 方向とする強い繊維組織を示し(Photo.2)、線軸方向が磁化容易方向と一致するため高い角形比を示す。一方 0.8% Be 以上(A 3~5)では 600°C 焼鈍で線軸方向を $\langle 110 \rangle$ 方向とする α 相が若干残っているが大部分は線軸方向を $\langle 111 \rangle$ 方向とする γ 相であり(Photo.3)、0.9 以上の角形比を示す。さらに 900°C 焼鈍後においても CoBe の析出物が存在するため $\langle 111 \rangle$ 繊維組織が維持され(Photo.4)、それ故高い角形比が得られる。

Photo.2 X-ray diffraction pattern of specimen (A1) in the cold-drawn state

Photo.3 X-ray diffraction pattern of specimen (A 4) annealed at 600°C for 60 min

(14) D.H.Wenny, Jr. and H.L.B.Gould: Trans.Met. Soc. AIME, **233**(1965), 836.

(15) G.Y.Chin and A.R.Von Neida: Trans.Met.Soc. AIME, **233**(1965), 910

Photo. 4 X-ray diffraction pattern of specimen (A 4) annealed at 900°C for 60 min

V. 総 括

高 Co-Fe-Be 合金の Be 添加量, および Fe 含有量, 焼鈍温度を変えて種々の性質を調査し, 次の結果を得た.

(1) Be を添加すると保磁力は 600°C 付近で焼鈍したと

き極大値を示し, その値は Be 量の増加とともに大きくなり, 1.7% Be のとき約 35 Oe となる. このときの磁化の強さは 14000 G, 角形比は 0.9 以上である. また Be の添加により高温焼鈍後も高い角形比を示すようになり, 抵抗率は 600°C 焼鈍にて極小値が, 引張強さは 400°C 焼鈍にて極大値があらわれる. Be 量の増加にしたがい冷間加工による $\gamma(fcc) \rightarrow \alpha(bcc)$ 変態が起きやすくなる.

(2) Fe 含有量が多くなるほど保磁力は大きくなる傾向にあり, また冷間加工による $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態が起きやすくなる. 磁化の強さ, 角形比, 抵抗率, 引張強さなどは Fe 含有量が変わっても著しい変化が見られない.

(3) Be を添加した合金で保磁力の上昇, および高温焼鈍後においても高い角形比が得られるのは金属間化合物 CoBe の析出によるものである.

最後に本研究の発表の機会を与えて下さった当研究所 小島所長, および研究推進にあたり種々御援助をいただいた佐々木 所次長, 材料研究部 坂本部長に深甚の謝意を表明する.