Fe-Co-Cu-V 系半硬質磁性合金の冷間加工後加熱に伴う磁性変化の機構*

川口寅之輔** 曾 文 泓*** 小 川 紘 一****

Toranosuke Kawaguchi, W.S. Tseng and Koichi Ogawa : Mechanism of Change in Magnetic Properties by Heating after Cold-reduction of Semi-Hard Magnetic Fe-Co-Cu-V Alloys. Behavior of magnetic properties of heated Fe-Co-Cu-V alloys after cold-reduction was analyzed by means of measurements of electric resistivity, micro-Vicker's hardness and minor-loop susceptibility. The behavior of electric resistivity shows that the internal stress is increased by the formation of the G.P. zone and the precipitation of copper-rich nucleus in ferromagnetic Fe-Co particles. The minor-loop susceptibility is very sensitive to internal structural changes of Fe-Co-Cu-V alloys, and it is shown that there are four different stages when the alloy is heated at 200~1100°C. The coercivity is increased at the 2nd stage and its increase occurs when the precipitates are coagulated and grown large enough to disturb the domain wall displacement. At the 3rd stage of 500~900°C, the coercivity and internal stress through transformation decreases linearly with heating temperature and decreases by the logarithmic law with heating time. Also, the drop in remanence at this stage may be due to the disappearance of fiber structures in the alloys.

(Received July 28, 1973)

I. 緒 言

半硬質磁性材料のうち、Fe-Co 系 2 元合金に第 3 元素として Au⁽¹⁾, Ti⁽²⁾, Be⁽³⁾⁽⁴⁾, および Nb^{(5)~(7)}などを添加した合金の磁気特性はすでに発表されている。著者らは広範囲に利用できる半硬質磁性材料として、(Fe-Co) 相の強磁性体粒子を非強磁性体である Cu 相中に微細に分散し得ることに注目し、Fe-Co-Cu-V 4 元系合金よりなる新硬質磁性材料の磁気的性質を検討してきた。

本論文では前報⁽⁸⁾で報告した Fe-Co-Cu-V 4 元系合金について、冷間加工後の加熱に伴う磁性の変化機構と合金内部の変化との相互関係を電気抵抗、線熱膨張係数、マイナーループ帯磁率などの測定結果に基づいて述べ、かつ保磁力や残留磁束密度の温度依存性についても検討を加えた。

II. 実験方法

実験に用いた試料は 16.3 Co-20.9 Cu-0.9 V-bal. Fe と 63.8 Co-19.4 Cu-1.7 V-bal. Fe 組成を持つ合金で、前報⁽⁸⁾と同じ方法で作成した。冷間加工後の加熱処理は、200~1100°C の各温度で 30 分間一定という等時間処理と、550~1000°C の各温度で 1~180 分間までの等温処理という 2 系列について行った。加熱処理後の磁気特性は、長さ 130 mm, 直径 0.5 mmφ の試料を用い、ヨーク法によって測

定した。また、マイナーループ帯磁率の測定は種々の磁化過程で行ない、反磁界による影響は $(1/\chi_m = 1/\chi'_m - N)$ 式で補正したが、ほとんど無視できる程度であった。ただし、ここで χ'_m は見掛け上のマイナーループ帯磁率であり、 N は反磁界係数である。ビッカース硬さは、荷重 200 g を加えて、マイクロビッカース計で測定した。電気抵抗の測定には長さ 120 mm, 直径 0.5 mmφ の試料を用い、電位差計法によって行なった。また、線熱膨張係数は直径 4 mmφ, 長さ 45 mm の試料を用いて測定した。

III. 実験結果並びに考察

1. 保磁力とビッカース硬さとの温度依存性

Fig. 1 に加熱温度と保磁力およびビッカース硬さの関係を示してある。この図は、著者らによる論文⁽⁸⁾において得られたデータを用いて作製したもので、縦軸はそれぞれ図中における H_c と H_o の最大値を 1 とし、その比率で示してある。図から明らかなように、保磁力とビッカース硬さは加熱温度の上昇に伴い、減少してゆく。しかも、その減少のしかたは、 H_c と H_o の最大値を越えたところからは、加熱温度にほぼ比例しており、その傾向は Co 量の少ない 16.3 Co-20.9 Cu-0.9 V-bal. Fe 系合金ほど著しいといえる。ここで、Co 量の多い 63.8 Co-19.4 Cu-1.7 V-bal. Fe 系合金では、ビッカース硬さは、400~500°C の加熱温度で最大値をとる。このとき、保磁力は 600~700°C の加熱温度で最大値をとり、ビッカース硬さにくらべて約 200°C ほど高温側にずれている。また、Co 量の少ない 16.3 Co-20.9 Cu-0.9 V-bal. Fe 系合金では、ビッカース硬さが 375~400°C で最大値をとる。このとき、保磁力は 425~475°C

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

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

**** 明治大学大学院, 現在: 富士通研究所 (Graduate School, Meiji University, Kawasaki. Present address: Fujitsu Laboratory, Kawasaki)

* 1973 年 4 月金属学会東京大会に一部発表

Fig.1 Changes in coercivity and micro-Vickers hardness of Fe-Co-Cu-V alloys with heating temperature to 1100°C for 30 min.

の加熱温度で最大値をとるので、50~75°C ほどやはり高温側にずれている。

このような現象は、この種の磁性材料一般に共通的に表われる⁽⁴⁾⁽⁶⁾⁽⁹⁾ものであるが、ここで上記両者の関係について、もう少し詳細に検討してみるため、まず電気抵抗の温度変化とビッカース硬さとの関連性を調査した。

2. 電気抵抗とビッカース硬さとの関係

Fig.2 は、Fig.1 と同じ 16.3 Co-20.9 Cu-0.9 V-bal. Fe 系合金の抵抗率変化と加熱温度との関係を示している。試料は Fig.1 と同じ方法で作製し、94% の冷間加工後、225~1000°C に 30 分間加熱したのち水冷した。冷間加工のままの試料の抵抗率の値を零として、その比率で示してある。図から明らかなように、抵抗率は 475~500°C の加熱温度で $16.70 \mu\Omega \text{ cm}$ という最小値をとり、500°C 以上の加熱に伴って増加してゆく。このように抵抗率が最小値を

Fig.2 Change in electrical resistivity with heating temperature for 16.3 Co-20.9 Cu-0.9 V-bal. Fe alloys, cold-reduced 94%.

とった後で増加してゆく温度範囲は、Fig.1 で見るような保磁力並びにビッカース硬さが減少してゆく温度範囲に相当する。初めここで加熱温度 500°C 以下で起る現象について、保磁力と抵抗率の関連性について考えてみよう。

図から明らかなように、抵抗率は 325°C までゆるやかに減少する。しかし、325~475°C の温度範囲ではその減少の割合が大きく、このときの抵抗率変化の傾向は Fig.1 における H_c/H_{cmax} 曲線の温度変化のそれとまったくよく一致している。すなわち、 H_c の大きくなるところで、抵抗率は逆に減少していることになる。このように抵抗率の減少と保磁力の増加がよく対応しているということは、この温度範囲で強磁性相である (Fe-Co) rich 相に微量だけ固溶していた Cu が析出してきて、(Fe-Co) 相をよりいっそう微細化させるためであると考えられる。一般的に Fe に微量の Cu、または Co に微量の Cu を固溶させ、ついで溶体化処理後に水冷した合金では、500°C 以上の高温で時効すると、Cu の析出が生じる。しかし、この合金のように冷間加工後に加熱すると、300°C 以下の低温で Cu が析出することが知られている⁽¹⁰⁾。また、多量の Cu を含む Fe-Cu 合金を冷間加工後に加熱すると、400°C 以下で Cu が析出することも知られている^{(11)~(13)}。これらのことから、本実験で得られたような 400°C 以下で生じる保磁力の増加は、(Fe-Co) rich 相に Cu が析出したためであると思われる。

なお、保磁力と抵抗率の変化を生じる加熱温度に約 100°C ほど先行して、ビッカース硬さにも変化が生じている。このことは、析出のための GP ゾーンの発生に起因するヒズミ硬化によるものと思われる。たとえば、加熱処理に伴う抵抗率変化の温度微分値をみると、Fig.3 のようであり、Fig.1 のビッカース硬さが最大になる温度で、抵抗率変化の温度微分値が最も大きいことを示している。このようにビッカース硬さの変化は、抵抗率の温度微分値変化とたがいに対応してくることを知る。一般に GP ゾーンの存在は、X線などによる応力分析によって知られるが、ここで試みたような抵抗率の温度微分値曲線を求めることによっても可能であることが知られる。

Fig.3 Relation between the derivative of resistivity change and heating temperature after cold-reduction (16.3 Co-20.9 Cu-0.9 V-bal. Fe).

Fig. 4 Thermal expansion curve of 16.3 Co-20.9 Cu-0.9 V-bal. Fe alloy.

なお、抵抗率、硬さ、保磁力のいずれについても、900°C 以上における変化は、Fig. 4 にみるような本系合金において起る $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態によることは明らかである。

3. マイナーループ帯磁率の変化と保磁力との関係

前節には、500°C 以下の温度で (Fe-Co) rich 相に Cu が析出することを述べた。しかし、析出した Cu が保磁力とどのように関係するかは明らかでない。そこでここでは、マイナーループ帯磁率の温度変化を調べることによって、これらの関係を明らかにしよう。

一般に初帯磁率 (χ_i) の変化は、金属内部の構造変化を敏感に示すことが知られており^{(14)~(16)}、冷間加工された Ni⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾ や、Fe-Si⁽¹⁹⁾ などの合金を塑性変形した場合、およびその後の回復過程の研究のためによく用いられている。しかし、 χ_i の値は磁化の初期状態のみに依存しているが、 χ_m の測定によると、Fig. 5 に示すようにあらゆる磁化過程における状態をみることができ、金属の内部構造をより全体的に捉えることができると思われる。一般の強磁性

Fig. 5 Hysteresis loops and minor-loop susceptibility of Fe-Co-Cu-V alloys, heated at 500°C (a) and at 700°C (b), after cold-reduction.

金属においては、マイナーループはヒステリシスを持つので、その傾きを知ることは困難であるが、Fe-Co-Cu-V 系 4 元合金のマイナーループの場合には Fig. 5 から明らかのように、他の Fe-Cu 系合金や Fe-Cu-Mn 系合金と同じようにヒステリシスを持たないという特徴がある⁽²⁰⁾。Fig. 5 において (a) は冷間加工後 500°C に加熱したもの、(b) は冷間加工後 700°C に加熱したものについての測定結果である。このことから、冷間加工後の加熱に伴って χ_m の値がどのように変化してゆくかを調べることによって、(Fe-Co) 相中の変化を検討してみた。

Fig. 6 には、16.3 Co-20.9 Cu-0.9 V-bal. Fe 系合金についてマイナーループ帯磁率 (χ_m) が冷間加工後の加熱温度 (T °K) とともにどのように変化するかを $\chi_m - (1/T)$ の関係

Fig. 6 Change in $4\pi\chi_m$ (χ_m : minor susceptibility) with heating temperature for 16.3 Co-20.9 Cu-0.9 V-bal. Fe alloys, cold-reduced 94%.

で示してある (ここで、 T は絶対温度)。図から明らかのように、220~350°C までは χ_m の値はしだいに減少してゆくが、350~375°C で不連続になり、375~500°C ではしだいに増加してゆく。しかし、500~550°C で再び不連続になるが、550°C 以上の高温における増加は著しくなる。ただし、この場合には $\chi_m \propto \exp(-Q/RT)$ (ここで、 Q : 活性化エネルギー、 R : モル定数) の関係に従って増加してゆく。以上のように、冷間加工後におこる現象は、次の 4 つの過程に分けることができる。すなわち、(1) 200~350°C、(2) 370~500°C、(3) 550~900°C、(4) 900°C 以上。このようにしてみると、冷間加工を加えたものを加熱してゆく間の現象を、いくつかの過程の組合わさったものとして明瞭に確認できるという利点を生ずることを知る。

(1) は (Fe-Co) rich 相における GP ゾーンの形成、及び Cu の析出に伴うヒズミ硬化を生じる区間で、硬度がとくに増加してくる。(2) は加熱に伴って内部ヒズミの増加は消失してくるが、(1) の段階で (Fe-Co) rich 相に析出した Cu が成長を続け、数百 Å に達したところで強磁性相である (Fe-Co) 相の磁化に際しての磁壁移動を妨害する

ようになる。375°C 前後の加熱によって保磁力の増加する理由は、このことによるものと思われる。(3)この過程は、保磁力が残留磁束密度とともに減少を続ける範囲であるが、Fig.7, 8 は、550°C 以上におけるそれぞれの加熱温度における保持時間の影響をみたもので、温度と保持時間との相関性を明瞭に示している。このことは、この段階においての現象は、おもに拡散現象が主体であり、Cu の (Fe-Co) rich 相への再固溶と、(Fe-Co) rich 相の加熱に伴う凝集などのため、固相間での拡散がおこることによるのであろう。この結果磁性は劣化し、硬さも減少してくる。

Fig.7 Changes in coercivity with holding time for 16.3 Co-20.9 Cu-0.9 V-bal. Fe alloys at 700~900°C.

Fig.8 Changes in remanence with heating time.

なお、Fig.9 には、500°C 以上の加熱に伴う残留磁束密度の劣化が示してある。ここで、(4)の過程で保磁力と残留磁束密度の減少してゆくための活性化エネルギーを求めてみよう。Fig.7 から保磁力の場合のそれは 30.1 kcal/mol であり、この値は Fe, Co および (Fe-Co) 相間の相互拡散エネルギーのほぼ 1/2 に相当することを知る。また、残留磁束密度の場合のその活性化エネルギーは、Fig.8 から約 59 kcal/mol であることが知られ、その値は Fe, Co における自己拡散エネルギー、および Fe-Co 間における拡散エネルギーとはほぼ同一であることを知る。以上のことから、

Fig.9 Change in remanence with heating temperature for specimens cold-reduced 94% before heating.

保磁力の減少は固相間の拡散とそれに由来する磁区構造の変化に起因し、残留磁束密度の減少はおもに固相間拡散に伴う組織変化によることを知る。

つぎに、900°C 以上の高温加熱の場合においては、保磁力は急上昇するが、残留磁束密度は逆に減少してゆく。この保磁力の増加する理由は、Fig.4 にみるような $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態によって再び内部応力が増えることによるもので、残留磁束密度の減少する理由は、Photo.1 の顕微鏡組織からみられるような繊維組織の消失と γ 相の増加とに帰することができるであろう。

Photo.1 は 16.3 Co-20.9 Cu-0.9 V-bal. Fe 系合金に 94% の冷間加工を施し、ついでこれに 300, 450, 700, 900, 1000 °C でそれぞれ 30 分間ずつ加熱した試料について、線引方向に沿ってとった光学顕微鏡写真である。繊維組織という点だけでみると、加熱温度 700°C までは、ほとんど組織的な変化は認められないが、900~1000°C という高温にまで加熱してゆくと、合金中の (Fe-Co) 相と Cu 相とが急速に粗大化され、繊維組織はこの段階でまったく破壊されてくることが知られる。このことは、本系合金を冷間加工後加熱して行ったときの角型性の変化とも深い関連性があるといってもいい。すなわち、角型性は 500~750°C の加熱まではほとんど変化しないが、800°C 以上の加熱で急にくずれてくる。これはこの温度で繊維組織が消失することによる。

IV. 結 言

冷間加工を施された Fe-Co-Cu-V 4 元系合金の磁気特性は、熱処理によっていろいろな変化を示してくる。この変化の機構を、電気抵抗、ビッカース硬さ、およびマイナーループ帯磁率の温度変化を用いて検討した。その結果を要約すると、次のとおりである。

(1) 冷間加工後の熱処理によって、保磁力はしだいに増

Photo.15 Micro-structures of 16.3Co-20.9Cu-0.9V-bal.Fe alloys, cold-reduced and then heated at various temperatures.

(a) As drawn, (b) Heated at 300°C, (c) Heated at 450°C, (d) Heated at 700°C, (e) Heated at 900°C, (f) Heated at 1000°C

加する。また、ビッカース硬さもしだいに増加する。しかし、ビッカース硬さの上昇は、保磁力の上昇よりも 50~200°C ほど低いところで生じる。

(2) 冷間加工後加熱を行なうとき、加熱温度一抵抗変化からそのときの微分値曲線を求めた。この結果は加熱に伴う硬さの変化曲線とまったくよく対応するものであることが分った。このことによって合金中でおこる組織と内部機構の変化をよりいっそう明確にできる。

(3) 電気抵抗や、ビッカース硬さ、および保磁力は加熱温度によって変化してくるが、このときマイナーループ帯磁率 χ_m の温度変化曲線を求めてみると、これらの温度による変化現象をよりいっそう明確にできる。すなわち、この加熱温度による変化を 4 つの区間に区別できる。この結果、その析出過程、成長過程、および過固溶過程などをそれぞれ分離して論じることができるようになる。このような試みは、ほかの磁性材料の場合にも適用できるであろう。

(4) χ_m の温度変化から、375~450°C で生じる保磁力の急上昇は、その加熱温度に達する前に (Fe-Co) rich 相に析出し始めた Cu 粒子が数百 Å に成長し、この段階で磁壁の移動が防げるために生じるものと思われる。

終りに本研究の遂行にあたり、いろいろとご教示いただいた明治大学永倉 充教授並びに山元 洋博士、荒井被彦氏に厚く御礼申しあげる。また試料の溶製は明石合金株式会社の明石宗久社長にご協力いただき、熱膨張の測定には大同製鋼株式会社浅田千秋常務取締役及び同社中央研究所加藤哲男博士にご協力いただいた。ここに厚く御礼申しあげる。

文 献

- (1) E.A.Nesitt, G.Y.Chinand and D.Jaffe : J. Appl. Phys., **39** (1968), 1268.
- (2) G.Y.Chin, E.A.Nesbitt, J.H.Wernich and D.R.Mendorf : J. Appl. Phys., **40** (1969), 760.
- (3) T.Sasaki, Y.Matsui and Z.Henmi : J. Appl. Phys., **40** (1969), 1303.
- (4) 松井祐司, 佐々木達治, 辺見善三 : 金属学会誌, **36** (1972), 1026.
- (5) T.Sasaki, M.Okada, M.Kassai and Z.Henmi : J. Appl. Phys., **41** (1970), 1105.
- (6) 岡田正法, 葛西 誠, 鈴木悠一, 佐々木達治, 辺見善三 : 金属学会誌, **35** (1971), 942.
- (7) 葛西 誠, 岡田正法, 佐々木達治, 辺見善三 : 金属学会誌, **35** (1971), 745.
- (8) 川口寅之輔, 曾 文淑, 小川紘一 : 金属学会誌, **38** (1974), 104.
- (9) 徳吉睦生, 平林富士夫 : 通研実用化報告, **19** (1971), No.12, 2397.
- (10) K.Soeno : Trans. JIM, **11** (1970), No. 3, 185.
- (11) 川口寅之輔, 小川紘一 : 金属学会誌, **33** (1969), 1390.
- (12) T.Kawaguchi and K.Ogawa : IEEE Trans. Magn., **MAG-7** (1971), 668.
- (13) 川口寅之輔, 小川紘一 : 明治大学科学技術研究所紀要, **9** (1970), 1.
- (14) H.Träuble : *Moderne Probleme der Metallphysik*, ed. A.Seeger, Springer-Verlog, Berlin, (1966), 2, 420.
- (15) H.Träuble : *Magnetism and Metallurgy*, ed. A.Berkowtz and E.Kneller, Academic Press, N.Y., 2, 621.
- (16) 山本美喜雄 : 転位論—その金属学への応用, 丸善出版, (1971), 557.
- (17) M.Asanuma : J. Phys. Soc. Japan, **15** (1960), No. 8, 1469.
- (18) S.Hayashi : Trans. JIM, **8** (1967), 14.
- (19) A.H.Qureshi and L.N.Chaudhary : IEEE Trans. Magn., **MAG-6** (1970), No. 3, 705.
- (20) 小川紘一 : 学位論文 (1973 年 3 月), 明治大学.