Ni-Fe-Nb 系 Hardperm の高い透磁性の原因について*

比 内 正 勝**

Masakatsu Hinai : Cause of High Magnetic Permeability of Hardperm in the Ni-Fe-Nb System. Electrical resistivity ρ , crystal magnetic anisotropy constant K_1 , saturation magnetostriction constant λ_s , and the ΔE effect have been measured to investigate the cause of high permeability in the Ni-Fe-Nb system.

The values for ρ of Ni-Fe-Nb alloys augment with decreasing cooling rate and diminishes with increasing reduction in area by cold working; the change in ρ becomes more pronounced with increasing Nb content. These results prove that the K -state grows in these alloys. The absolute values of K_1 and λ_s , and the value of $\Delta E/E_0$ decrease by addition of Nb to Ni-Fe alloys, becoming very small near the composition which shows the highest initial permeability.

From these results, it may be concluded that the high permeability of Ni-Fe-Nb alloys is caused by the very small values of K_1 , λ_s , and the ΔE effect.

(Received October 22, 1975)

I. 緒 言

従来高透磁率合金として広く用いられているものは Permalloy 系合金, Sendust, Hardperm などである。そして前 2 者の高透磁性は一般に主として飽和磁気歪み定数 λ_s と結晶磁気異方性定数 K_1 がともに小さい値を示すことに起因するものと考えられている^{(1)~(3)}。

Hardperm は最近著者が増本, 村上とともに Ni-Fe 系に Nb を添加すると透磁率が高くなるばかりでなく硬度も非常に高くなることを見出し, これらの合金に与えた名称である⁽⁴⁾⁽⁵⁾。

よって著者は Hardperm の比電気抵抗 ρ , λ_s , K_1 および ΔE 効果を測定してその高透磁性の原因について検討することにした。

II. 試料および実験方法

Table 1 に示した不純物を含む Ni, Fe, Nb を用いて全重量 800 g あるいは 3200 g に脱酸剤として Mn 約 0.2% を加えて高周波誘導電気炉を用いて真空中溶解して鋳塊を得た。鋳塊は加工により直径 2 mm, 長さ 100 mm の丸棒として, 飽和磁化 I_s , λ_s およびヤング弾性率 E の測定試料とした。 K_1 を測定する場合には, まず単結晶をタンマン

ブリッジマン法により, アルゴン雰囲気中で製造した。その成長降下速度は 10~2 mm/hr で, Nb 量が多いほど小さくした。その単結晶は沸騰した飽和塩化第二鉄水溶液中で腐食し, 光像法により方位を決定してから単結晶切断装置によって (100) 面に平行な厚さ 1.5~2.5 mm の板とした。つぎにその板は耐水研摩紙で面の傾きを矯正しながら厚さ 1 mm, 直径 8 mm の円板とし, 表面層の歪みを取り除くため酸化クロムを用いて研摩した後, 9:1 のリン酸と三酸化クロムからなる電解液を用いて厚さ約 0.8 mm まで電解研摩して試料とした。その円板試料の (100) 面からの傾きは 1° 以内でトルク測定 の基準とした [001] 方向は光像法および X 線回折により決定した。

ρ は電位差計法, I_s は弾動検流計法, λ_s は光学的ローラー法および E は静電容量駆動方式による装置によって測定した。 K_1 は自動トルク磁力計によりトルク L を測定して求めた。その L は

$$L = -\frac{\partial E_a}{\partial \theta} = -\frac{K_1}{2} \sin 4\theta \quad (1)$$

と表わされる。ここで E_a は結晶磁気異方性エネルギー, θ は I_s と [001] 方向とのなす角である。測定したトルク曲線は K_1 が小さくなるにつれて式 (1) から逸脱する傾向が

Table 1 Analytical results of metal used.

Metal	Co	Fe	Mn	Si	Cu	Ta	C	S
	(wt%)							
Electrolytic Ni	0.180	0.003	0.000 ₁	0.000 ₄	0.001 ₈	—	0.002	0.000 ₃
Electrolytic Fe	—	—	0.006	0.005	0.004	—	0.005	0.005
Metallic Nb	—	0.002	0.001	0.002	—	0.015	0.023	—

** 財団法人電気磁気材料研究所 (The Research Institute of Electric and Magnetic Alloys, 2, Yagiya-ma-Minami Sendai)

* 1975 年 4 月金属学会東京大会に発表; 財団法人電気磁気材料研究所研究報告第 93 号

あったため、フーリエ分析によって各項を分離しそれらの係数を計算して K_1 を求めた。

III. 実験結果

Fig.1 には約一定な Ni 量を含む試料 C-1~C-6 について高純度水素気中で 1150°C, 3 hr 加熱の後 600°C から種々な速度で冷却して比電気抵抗 ρ を測り、その $\Delta\rho/\rho$ と冷却速度との関係が示してある。 ρ は Nb を含まない試料 C-1 では冷却速度が小さくなるとともに減少しているが、Nb を含む試料ではその量が増すほど増大している。Fig.2 および Fig.3 には Fig.1 と同じ試料の 2 組を高純度水素

気中で 1000°C, 1 hr 加熱し、1 組は急冷(9°C/sec)し、他の 1 組は徐冷(240°C/hr)した後、常温加工し、その加工率による ρ の変化がそれぞれ示してある。面図にみるように ρ は Nb を含む試料ではいずれの場合にも加工率とともに減少しているが、その減少率は加工前に急冷した場合の方が徐冷した場合に比べて小さく、急冷したときには K 状態の生成が少ないことを示している。

Fig.4 には著者らが先に得た Ni-Fe-Nb 系の初透磁率 μ_0 の最大値⁽⁵⁾と、黒丸で示した組成の単結晶および丸棒試料について高純度水素気中で 1150°C, 3 hr 加熱の後

Fig.1 Variations in electrical resistivity ρ with cooling rate from 600°C after heating at 1150°C for 3 hr for Ni-Fe-Nb alloys: C-1 (79.65% Ni, 20.35% Fe), C-2 (79.43% Ni, 17.60% Fe, 2.97% Nb), C-3 (79.57% Ni, 15.41% Fe, 5.02% Nb), C-4 (79.58% Ni, 13.36% Fe, 7.06% Nb), C-5 (79.65% Ni, 11.39% Fe, 8.96% Nb) and C-6 (79.43% Ni, 10.74% Fe, 9.92% Nb).

Fig.2 Variations in electrical resistivity ρ with reduction of area in cold working after heating at 1000°C for 1 hr and then rapid-cooling at a rate of 9°C/sec for alloys shown in Fig.1.

Fig.3 Variations in electrical resistivity ρ with reduction of area in cold working after heating at 1000°C for 1 hr and then slow-cooling at a rate of 240°C/hr for alloys shown in Fig.1.

Fig.4 Highest initial permeability μ_0 , crystal magnetic anisotropy constant K_1 and saturation magnetization λ_s for Ni-Fe-Nb alloys cooled at optimum rate for μ_0 from 600°C after heating at 1150°C for 3 hr.

600°C から μ_0 に対する最適速度で冷却して得た結晶磁気異方性定数 K_1 および飽和磁気歪み定数 λ_s が等値曲線で示してある。図から K_1 および λ_s の絶対値は μ_0 の最高値 100000 を示す組成付近で非常に小さいことがわかる。

つぎに Fig. 5 は 79.21~79.85% の約一定な Ni を含む単結晶試料を高純度水素気中で 1150°C, 3 hr 加熱した後、種々の速度で冷却したときの K_1 と Nb 量との関係を示している。 K_1 は冷却速度によって大きく変化しているが、その絶対値は Nb 量の増加に伴い小さくなっている。Fig. 6 は 8.81~9.02% の約一定な Nb を含む単結晶試料を高純度水素気中で 1150°C, 3 hr 加熱した後、種々の速度で冷却したときの K_1 と Fe 量との関係を示しているが、この図からいずれの冷却速度の場合にも $\text{Ni}_3(\text{Fe}, \text{Nb})$ 組成付近で K_1 の負の極大値を示すことがわかる。

Fig. 5 Effect of cooling rate after heating at 1150°C for 3 hr and Nb content on crystal magnetic anisotropy constant K_1 for 79.21~79.85% Ni-Fe-Nb alloys.

Fig. 6 Effect of cooling rate after heating at 1150°C for 3 hr and Fe content on crystal magnetic anisotropy constant K_1 for Ni-Fe-8.81~9.02% Nb alloys.

Fig. 7 には Fig. 5 と同じ組成の丸棒試料について高純度水素気中で 1150°C, 3 hr 加熱した後、 μ_0 に対する最適速度で冷却して得た λ_s および消磁状態のヤング弾性率 E_0 を基準とした ΔE 効果 $\Delta E/E_0$ と Nb 量との関係が示してあるが、これらの値は Nb 量の増加とともに急速に小さくなっている。また Fig. 8 には Fig. 6 と同じ丸棒試料を高純度水素気中で 1150°C, 3 hr 加熱の後、 μ_0 に対する最適速度で冷却したときの λ_s および $\Delta E/E_0$ と Fe 量との関係が示してある。両図にみるように λ_s および $\Delta E/E_0$ の値は μ_0 の最高値を示す組成付近で非常に小さい値を示している。

Fig. 7 Effect of Nb content on saturation magnetostriction constant λ_s and ΔE effect for 79.21~79.85% Ni-Fe-Nb alloys cooled at optimum rate for μ_0 after heating at 1150°C for 3 hr.

Fig. 8 Effect of Fe content on saturation magnetostriction constant λ_s and ΔE effect for Ni-Fe-8.81~9.02% Nb alloys cooled at optimum rate for μ_0 after heating at 1150°C for 3 hr.

IV. 考 察

Ni-Fe-Nb 系合金が高い透磁率を示す原因について合金の K 状態と磁気弾性的状態とから考察してみよう。

1. K 状 態

Fig.1 にみるように Ni-Fe 合金は徐冷によって常に ρ を減じておるが、これに Nb を添加すると常に増加する。これは Ni-Fe 合金の場合には K 状態が存続しないが、Ni-Fe-Nb 合金の場合には Fe-Al 合金などについて Davies らが指摘しているように合金が非常に小さな逆位相領域をもった初期の規則化状態、すなわち K 状態にあることを証するものである^{(6)~(8)}。つぎに Fig.2 および Fig.3 に示すように冷間加工率の如何にかかわらず Ni-Fe 合金の場合には ρ が常に増加し、加工による効果が強く現われておるが、Ni-Fe-Nb 合金の場合には ρ が減少し、加工による ρ の増加よりも K 状態の破壊による ρ の減少の方が多いことを示している。このように徐冷却した Ni-Fe-Nb 合金は高度の K 状態にあり、したがってその原子の配列は磁気弾性的に等方状態にあって高い透磁率を示すものと考えられる。 K 状態と高透磁性との関係をさらに明確にするにはその微細構造を研究する必要があるが、従来 Ni-Fe 系に Cr, Mo, V, W などを添加した合金について X 線および中性子線などによる多くの研究が示すように今のところこれは非常に困難な問題である^{(9)~(14)}。

2. 磁気弾性的状態

一般に初透磁率には磁化の回転よりも可逆磁壁移動の方が関係が深いので、まず 180° 磁壁が平面状を保ちながら移動する場合を考える。内部応力 σ_i が $\sigma_0 \cos 2\pi x/l$ の形をとり、したがって内部エネルギーが場所とともに変化するときの μ_0 は

$$\mu_0 = \frac{16 I_s^2 l}{3\pi \lambda_s \sigma_0} \sqrt{\frac{a K_1}{k T_c}} \quad (2)$$

である。ここで l は σ_i の分布波長すなわち磁区の大きさ、 k はボルツマン定数、 a は格子定数ならびに T_c は磁気変態温度である。

つぎに非強磁性夾雑物などが 90° 磁壁の一部を強く束縛するときには磁場の増加とともに磁壁は放物線状に曲る⁽¹⁵⁾。そのときの μ_0 は

$$\mu_0 = \frac{4\pi I_s^2}{3} \sqrt{\frac{a}{K_1 k T_c}} \frac{s^2}{b} \quad (3)$$

である。 s^2/b は磁区の大きさに関する量であり、その ΔE 効果との関係は

$$\frac{\Delta E}{E_0} = \frac{3\lambda_s^2 E_0}{8} \sqrt{\frac{a}{K_1 k T_c}} \frac{s^2}{b} \quad (4)$$

によって表わされるから⁽¹⁶⁾、式(3)は

$$\mu_0 = \frac{32\pi I_s^2}{9\lambda_s^2 E_0} \left(\frac{\Delta E}{E_0} \right) \quad (5)$$

となる。すなわち式(2)および式(5)にみるように μ_0 は K_1 , λ_s および $\Delta E/E_0$ に密接に関係していることがわかる。

Fig.9 および Fig.10 にはそれぞれ 79.21~79.85% Ni-Fe-Nb 系合金および Ni-Fe-8.81~9.02% Nb 系合金について式(2)および式(5)によって計算した μ_0 が実測値と比較して示してある。計算の際 K_1 , I_s , λ_s および $\Delta E/E_0$ には著者の実測値を、 T_c は先に著者らが求めた値⁽⁴⁾を用い、 σ_0 は ΔE 効果の測定結果などから⁽¹⁷⁾、 $3 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ とし、また l には近角⁽¹⁸⁾が Ni-Fe 系合金で観察した磁区図形から推定した 10^{-3} cm を用いた。図にみるように計算値と実測値とは合金の組成に対してかなり類似した変化を示している。

Fig.9 Initial permeability μ_0 for 79.21~79.85% Ni-Fe-Nb alloys.

Fig.10 Initial permeability μ_0 for Ni-Fe-8.81~9.02% Nb alloys.

要するに Ni-Fe-Nb 系合金の極めて高い透磁率は Ni-Fe 系に Nb を添加することにより、 K 状態が生成し、 K_1 および λ_s の絶対値ならびに $\Delta E/E_0$ の値が小さくなって磁気弾性的に等方状態となり、磁壁移動が容易に行なわれるためにもたらされるものと考えられる⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾。

V. 総 括

文 献

Ni-Fe-Nb 系 Hardperm の丸棒試料および(100)面単結晶試料について、高純度水素雰囲気中で 1150°C, 3 hr 加熱した後 600°C から種々の速度で冷却して、比電気抵抗、飽和磁化、飽和磁気歪み、結晶磁気異方性ならびにヤング弾性率を測定し、その高い透磁性の原因について検討してつぎの結果を得た。

(1) Ni-Fe-Nb 系合金の比電気抵抗 ρ は冷却速度が小さくなるに伴い増加し、冷間加工率が大きくなるにつれて逆に減少して、 K 状態の生成が確かめられた。

(2) Ni-Fe 系合金の結晶磁気異方性定数 K_1 および飽和磁気歪み定数 λ_s の絶対値ならびに $\Delta E/E_0$ は Nb を添加することにより急速に減少し、初透磁率 μ_0 の最高値を示す組成付近では非常に小さい。また $\Delta E/E_0$ の組成に対する変化は λ_s のそれとよく類似している。

(3) Ni-Fe-Nb 系合金の高い μ_0 は K 状態の生成により K_1 および λ_s の絶対値ならびに $\Delta E/E_0$ が非常に小さくなって磁気弾性的に等方状態が得られ、磁壁移動が容易に行なわれるためにもたらされるものと考えられる。

終りに、本研究遂行にあたり終始御指導、御鞭撻を賜った東北大学名誉教授、当研究所所長増本 量博士、ならびに御支援、御協力を賜った当研究所第 2 研究室長村上雄悦氏および研究員門脇静穂氏に深く感謝する。また結晶磁気異方性測定装置使用の便宜と御助力を賜った東北大学金属材料研究所教授斎藤英夫博士ならびに森田博明博士に深く感謝する。

- (1) A. S. Zaimosky and I. P. Selissky : J. Phys. (USSR), **4** (1941), 563.
- (2) R. M. Bozorth : Ferromagnetism, 1951; Rev. Mod. Phys., **25** (1953), 42.
- (3) R. M. Bozorth and J. G. Walker : Phys. Rev., **89** (1953), 624.
- (4) 増本 量, 村上雄悦, 比内正勝 : 金属学会誌, **35** (1971), 985; Trans. JIM, **13** (1972), 182.
- (5) 増本 量, 村上雄悦, 比内正勝 : 金属学会誌, **38** (1974), 238; Trans. JIM, **15** (1974), 261.
- (6) H. Thomas : Z. Metallk., **41** (1950), 185 ; Z. Phys., **129** (1951), 219.
- (7) A. Taylor and K. Hinton : J. Inst. Met., **81** (1952), 169.
- (8) R. G. Davies : J. Phys. Chem. Solids, **24** (1963), 985.
- (9) B. G. Lyashenko, D. F. Litivin and I. M. Puzey : J. Phys. Soc. Japan, Supp. B-III, **17** (1962), 49.
- (10) R. G. Treuting and B. W. Batterman : J. Appl. Phys., **34** (1963), 2005.
- (11) 長島富雄 : 金属学会会報, **3** (1964), 281.
- (12) V. I. Iveronova, A. A. Katsenelson and V. M. Silonov : Phys. Met. and Metallog., **33** (1972), 77.
- (13) V. I. Goman'kov, I. M. Puzey, Ye. V. Kozis, Ye. I. Mal'tsev and V. N. Sigayev : Phys. Met. and Metallog., **33** (1972), 191.
- (14) R. J. Taunt and B. Ralph : Met. Sci., **9** (1975), 185.
- (15) M. Kersten : Z. angew. Phys., **7** (1955), 397 ; **8** (1956), 382, 496.
- (16) M. Kersten : Z. angew. Phys., **8** (1956), 313.
- (17) W. Köster : Z. Metallk., **35** (1943), 57, 68.
- (18) S. Chikazumi : Phys. Rev., **85** (1952), 918.
- (19) F. Bloch : Z. Phys., **74** (1932), 295.
- (20) M. Kersten : Probleme der Technischen Magnetisierungskurve, (1938), 43.

Ni-Fe-Ta-W 系高透磁率合金 Hardperm について*

増本 量** 比内正勝** 村上雄悦**

Hakaru Masumoto, Masakatsu Hinai and Yūetsu Murakami : High Magnetic Permeability Alloys "Hardperm" in the Ni-Fe-Ta-W System. Ni-Fe-Ta-W alloys were heated in hydrogen atmosphere at 1150°C for 3 hr and then cooled at various rates from a temperature above their order-disorder transformation points. The highest initial permeability of 101000 is obtained with the alloy of 73.40% Ni, 10.96% Fe, 14.11% Ta and 1.53% W cooled at the rate of 200°C/hr, and the highest maximum permeability of 557000 with the alloy of 73.50% Ni, 10.96% Fe, 14.99% Ta and 0.55% W cooled at 300°C/hr. The alloy having the highest initial permeability exhibited the electrical resistivity of $71.4 \mu\Omega\text{-cm}$, with 210 Vickers hardness. The high permeability of the Ni-Fe-Ta-W alloys is largely due to the effective contributions of the high-temperature heat treatment in hydrogen atmosphere to the homogeneity of alloys and removal of impurities, associated with the low values of saturation magnetostriction and crystal magnetic anisotropy in a proper state of ordering.

(Received October 22, 1975)

** 財団法人電気磁気材料研究所 (The Research Institute of Electric and Magnetic Alloys, 2, Yagiyama-Minami, Sendai)

* 1974 年 11 月金属学会東大阪大会に発表; 財団法人電気磁気材料研究所研究報告第 94 号