- (2) A. Junqua, J. Mimault, J. Delafond and J. Grilhe : Scripta Met., **8** (1974), 317.
- (3) J. Delafond, A. Junqua, J. Mimault and J. P. Riviere : Acta Met., **23** (1975), 405.
- (4) 太田陸奥雄, 金谷輝人, 山田益男 : 日本金属学会講演概要, (1975・10月), 376.
- (5) K. Osamura, Y. Hiraoka and Y. Murakami : Phil. Mag., **28** (1970), 809.
- (6) A. J. Hillel and J. T. Edwards : Phil. Mag., **35** (1977), 1231.
- (7) 太田陸奥雄 : 日本金属学会誌, **27** (1963), 197.
- (8) 太田陸奥雄, 山田益男, 金谷輝人, 飛田守孝, 榊原精 : 日本金属学会誌, **42** (1978), 946.
- (9) C. Panseri and T. Federighi : Phil. Mag., **3** (1958), 1223.
- (10) 太田陸奥雄, 金谷輝人, 前田裕宣 : 日本金属学会誌, **40** (1976), 1199.
- (11) 例えば, M. Murakami, O. Kawano, Y. Murakami and M. Morinaga : Acta Met., **17** (1969), 1517.

Fe-Nb-Co系およびFe-Ta-Co系半硬質磁性合金 「Recalloy」の特性について*

増 本 量** 中村直司** 村上雄悦**

Hakaru Masumoto, Naoji Nakamura and Yuetsu Murakami : On the Properties of Semihard Magnetic Alloys "Recalloy" in the Fe-Nb-Co and Fe-Ta-Co Systems. Magnetic properties, thermal expansion coefficient, electrical resistivity and hardness have been studied for Fe-Nb-Co alloys containing less than about 4% Nb and less than 25% Co or Fe-Ta-Co alloy containing less than about 8% Ta and less than 30% Co. All alloys used in this study were water quenched from 1050°C, cold drawn by 97.2% reduction in area and subsequently reheated at 400~1000°C for less than 5 h. The magnetic properties for Fe-Nb-Co and Fe-Ta-Co alloys depend remarkably on the cobalt concentration, reheating temperature and reheating time. With increasing Co content of these alloys in both systems, the thermal expansion coefficient decreases monotonously, the hardness increases monotonously, and the electrical resistivity shows a maximum at the composition of 15% Co content. The magnetic properties of Recalloys, which were water quenched, cold drawn and subsequently reheated at 700°C for 30 min, exhibit very superior values as follows. For Fe-about 3% Nb-20% Co alloy : B_8 (at 8 kA·m⁻¹) = 1.95 T, B_r = 1.80 T, B_r/B_8 = 0.923, H_c = 1.10 kA·m⁻¹ and $\sqrt{(BH)_{\max}/B_r H_c}$ = 0.935; for Fe-about 3% Ta-20% Co alloy : B_8 = 2.10 T, B_r = 1.95 T, B_r/B_8 = 0.924, H_c = 1.29 kA·m⁻¹ and $\sqrt{(BH)_{\max}/B_r H_c}$ = 0.907. α at 0~40°C, ρ and H_p in the above alloys are 110×10^{-7} , 0.206 $\mu\Omega \cdot m$ and 345 or 115×10^{-7} , 0.169 $\mu\Omega \cdot m$ and 381, respectively.

(Received February 27, 1978)

I. 緒 言

著者らは先に Fe-Nb 系⁽¹⁾および Fe-Ta 系⁽²⁾の Fe 側の合金について, γ 相から急冷し, ついで強冷間加工を施した後, さらに α - γ 変態点以下の温度で適当時間再加熱することにより, 角形性の良好な半硬質磁性合金が得られることを見出し, この合金を Recalloy と称した. これらの合金はリマネントリードスイッチへの応用が考えられるが, ガラス封入のためにそれらの熱膨張係数をガラス程度 (約 110×10^{-7}) に小さくすること, またスイッチの小型化のために B_r を Remendur 並 (約 1.8 T 以上) に高くすることが望まれる. 従来 Fe-Co 2 元系合金において Co 量の増加とともに B_r は増大し, α が減少することはよく知ら

れている⁽³⁾. よって上記の点を改善するために, 著者らはさらに進んで Fe-Nb 系あるいは Fe-Ta 系に Co を添加し, その特性の変化について研究を行った.

II. 試料ならびに実験方法

合金の原料は前報⁽¹⁾⁽²⁾の場合と同じ純度の電解 Fe, 金属 Nb, 金属 Ta および 99.8% 純度の電解 Co である. 試料の製造法および測定法も前報⁽¹⁾⁽²⁾と同様であるのでここでは省略する. なお試料は Co 25% 以下を含む Fe-Nb-Co 系合金の 23 種類および Co 30% 以下を含む Fe-Ta-Co 系合金の 23 種類である. ここで Co 量を 25% あるいは 30% 以下に限定した理由は, この組成範囲内では強冷間加工が比較的容易に行えるためである.

** 財団法人電気磁気材料研究所 (The Research Institute of Electric and Magnetic Alloys, 2-1-1, Yagiyama-minami, Sendai)

* 1976 年 4 月日本金属学会東京大会および 1976 年 10 月日本金属学会仙台大会に発表; 財団法人電気磁気材料研究所研究報告第 111 号

III. 実験結果および考察

今までの研究⁽¹⁾⁽²⁾において合金を 1050°C で 1 h 溶体化加熱後水焼入れし、ついで減面率 97.2% 冷間線引すると良好な磁気特性が得られることがわかったので、ここでもすべての試料についてその溶体化処理および冷間加工の条件を採用し、その他の条件を変えて実験を行った。つぎにはそのうち重要と思われる代表的結果のみについて述べることにする。

1. Fe-Nb-Co 合金

Fig.1 は 1050°C で 1 h 溶体化加熱後水焼入れし、ついで減面率 97.2% 冷間線引した Nb 約 4% 以下および Co 25% 以下を含む種々な Fe-Nb-Co 系合金について 700°C で 30 min 再加熱した場合の磁気特性を示している。 B_8 および B_r は一般に Co 量とともに増大し、Co 25% においては Nb 0% の場合を除いてそれぞれ約 2.0~2.1 T および 1.9 T にも達する。 B_r/B_8 は Co 量に対して 1 つの小さな極大を示すが、Nb 量が増加するにしたがって極大の位置は Co 量の多い方に移動する。つぎに H_c は Co 量とともにはじめ減少し、Co 約 15% の極小を経た後は徐々に増加す

Fig.1 Magnetic properties of Fe-Nb-Co alloys containing about 0, 1, 2, 3 or 4% Nb reheated at 700°C for 30 min after water quenching from 1050°C and then cold drawing by 97.2% reduction in area.

る。Fe-Nb-Co 系合金は一般に Nb を含まない Fe-Co 系合金に比し B_8 の場合を除いて特性が非常に優れておることがわかる。

Fig.2 は Nb 約 3% および Co 25% 以下を含む Fe-Nb-Co 合金につき 1050°C から水焼入れ後 97.2% の冷間線引を施した場合と、これをさらに 400, 600, 700 あるいは 800°C でそれぞれ 30 min 再加熱した場合における磁気特性と Co 量との関係を示している。図にみるように線引状態の B_8 , B_r および B_r/B_8 はいずれも Co 量が増すにしたがい減少するが、これを再加熱すると一般に非常に増加し、再加熱温度が高い場合には Co 量とともに増大する。そしてその再加熱効果は 700°C の場合が最も大きい。 H_c は一般に再加熱によって線引状態より減少し、その減少度は再加熱温度が高いほど著しい。

Fig.3 は Nb 量を一定の約 3% として、Co 0, 15, 20 あるいは 25% を含む 4 種類の Fe-Nb-Co 合金について、上述の水焼入れおよび冷間線引を施した後種々の温度で 30 min 再加熱した場合の磁気特性を示している。各合金

Fig.2 Magnetic properties of Fe-about 3% Nb-Co alloys reheated at indicated temperatures for 30 min after water quenching from 1050°C and then cold drawing by 97.2% reduction.

Fig. 3 Magnetic properties of Fe-about 3% Nb-Co alloys containing 0, 15, 20 or 25% Co reheated at different temperatures for 30 min after water quenching from 1050°C and then cold drawing by 97.2% reduction.

の B_s , B_r および B_r/B_s は再加熱温度に対し 1 つの極大を示し、それらの極大値は一般に Co 量の増加とともに増大し、再加熱温度の高い方へ移動する。 B_r/B_s の極大値はいずれの Co 量においてもほぼ 0.9 以上で優れた角形性を示している。また Co を含まない合金の H_c は再加熱温度の上昇とともに 1 つの極大と 1 つの極小を示すが、これらは Co 量とともにしだいに小さくなる。なお 900~1000°C における B_r , B_r/B_s および H_c の急激な減少および増加は $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態に原因するものと考えられる。

Fig. 4 には Fig. 3 と同じ Nb 約 3% および Co 0, 10, 20 あるいは 25% を含む Fe-Nb-Co 合金について、700°C で再加熱した場合の磁気特性と再加熱時間との関係が示してある。 B_s , B_r および B_r/B_s は再加熱時間とともにはじめ急激に後ゆるやかに増大して 1 つの極大値に達し、その後はゆるやかに減少する。 H_c はいずれの Co 量においても再加熱時間が増すにしたがい、はじめ主として再結晶による加工歪の減少とともに小さくなるが、ついで α 相のマ

Fig. 4 Magnetic properties of Fe-about 3% Nb-Co alloys containing 0, 15, 20 or 25% Co reheated at 700°C for different times after water quenching from 1050°C and then cold drawing by 97.2% reduction.

トリックスからの非磁性相の析出によって増大し、さらに再加熱時間が増すと析出物の凝集化によって再び減少する。この H_c の極大は Co 量が増すにしたがい小さくなる。以上再加熱温度が 700°C の場合だけについて述べたが、再加熱温度を変えても再加熱時間による磁気特性の変化の様子はあまり変わらないので、ここには述べないことにする。

Fig. 5 には Fe-約 3% Nb-20% Co 合金について、1050°C から水焼入れした後 97.2% の冷間線引を施した場合と、これをさらに 700°C で 30 min 再加熱した場合の磁気履歴曲線が示してある。線引したままの状態では B_r は

Fig. 5 Hysteresis loops of Fe-about 3% Nb-20% Co alloy.

- (a) Cold drawn by 97.2% reduction after water quenching from 1050°C.
- (b) Subsequently reheated at 700°C for 30 min.

小さく H_c は非常に大きい、これを 700°C で 30 min 再加熱すると角形性、特に第 2 象限の角張性は Fe-Nb あるいは Fe-Ta 系合金のそれより著しく向上している。その B_8 , B_r , B_r/B_8 , H_c および $\sqrt{(BH)_{\max}/B_r H_c}$ はそれぞれ 1.95 T, 1.80 T, 0.923, 1.10 kA·m⁻¹ および 0.935 の優れた値である。すなわち高温で溶体化処理後水焼入れを行い、強冷間加工を施した後、さらに適当な温度で再加熱することによって角形性の良好な半硬質磁性合金が得られるわけである。

Fig. 6 には水焼入れおよび冷間加工後 700°C で 30 min 再加熱した Nb 約 3% を含む Fe-Nb-Co 合金について、0~40°C における熱膨張係数 α 、比電気抵抗 ρ およびビッカース硬度 H_v の Co 量に対する変化が示してある。図にみるように、 α は Co 量の増加とともに単調に減少しているが、 ρ と H_v はそれぞれ Co 15% における極大と Co 3.5% における極小を示している。ちなみに磁気特性の良好な Fe-約 3% Nb-20% Co 合金の α , ρ および H_v はそれぞれ 110×10^{-7} , $0.206 \mu\Omega \cdot m$ および 345 である。

Fig. 6 Thermal expansion coefficient, electrical resistivity and Vickers hardness for Fe-about 3% Nb-Co alloys reheated at 700°C for 30 min water quenching from 1050°C and then cold drawing by 97.2% reduction.

2. Fe-Ta-Co 合金

Fig. 7 は溶体化加熱後水焼入れし、ついで強冷間加工した Ta 約 8% 以下および Co 30% 以下を含む種々な Fe-Ta-Co 系合金について、700°C で 30 min 再加熱した場合の磁気特性を示している。図にみるように B_8 および B_r は一般に Co 添加量とともに増大し、Co 30% においてそれぞれ 2.1~2.2 T および 1.9~2.0 T にも達する。 B_r/B_8 -Co 曲線は Ta 0% の場合を除いて 1 つの極大を示し、その極大の位置は Ta 量とともに Co 量の多い方に移動する。 H_c は Co 量とともに単調に増加し、その増加度は Ta 量の増加とともに小さくなる。そして Co 約 15% 以上を含む合金の H_c は Co を含まない場合の値より大きい。

Fig. 8 は Ta 約 3% および Co 30% 以下を含む Fe-

Fig. 7 Magnetic properties of Fe-Ta-Co alloys containing about 0, 1, 3, 5 or 8% Ta reheated at 700°C for 30 min after water quenching from 1050°C and then cold drawing by 97.2% reduction.

Ta-Co 合金に 97.2% の冷間線引を施した場合と、これを 400, 600, 700 あるいは 800°C でそれぞれ 30 min 再加熱した場合における磁気特性と Co 濃度との関係を示している。 B_8 , B_r および B_r/B_8 の変化はいずれも Fe-Nb-Co 系合金 (Fig. 2 参照) の場合と非常に類似しておる。700°C で再加熱した Co 量を多く含む合金の B_8 および B_r は同じ熱処理を施した Fe-Nb-Co 系合金に比較して約 0.1 T だけ高い値を示している。また H_c も Co 量を多く含む合金においては Fe-Nb-Co 系合金に比べて若干高い値を示している。

Fig. 9 は Fig. 8 の合金のうち Ta 約 3% 一定で、Co 0, 5, 15, 25 あるいは 30% を含む 5 種類の Fe-Ta-Co 合金について、種々の温度で 30 min 再加熱した場合の磁気特性を示している。図にみるように、磁気特性の変化はおおむね Fe-Nb-Co 系合金 (Fig. 3 参照) のそれと類似しておる。すなわち各合金の B_8 , B_r および B_r/B_8 は再加熱温度に対し 1 つの極大を示し、その極大は Co 量とともに再加熱温度の高い方へ移動する。 B_r/B_8 の極大値はいずれの Co 量においてもほぼ 0.91 以上で優れた角形性を示している。 H_c は約 700°C で極大を示すが、その極大値は Co

Fig. 8 Magnetic properties of Fe-about 3% Ta-Co alloys reheated at indicated temperatures for 30 min after water quenching from 1050°C and then cold drawing by 97.2% reduction.

量が増すとともにはじめ減少し、極小を越えた後増加する。なお 900~1000°C における B_r , B_r/B_s および H_c の急激な減少および増加は Fe-Nb-Co 系合金の場合と同様にこの温度範囲で $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態が起るために、焼入れおよび冷間加工の効果が消失することによるものと考えられる。

Fig. 10 には Ta 約 3% 一定で、Co 0, 5, 15, 25 あるいは 30% を含む Fe-Ta-Co 合金について、700°C で再加熱した場合の磁気特性と再加熱時間との関係が示してある。 B_s , B_r および B_r/B_s は再加熱時間とともにはじめ急激に後ゆるやかに増大して 1 つの極大値に達する。 H_c は Co 量の如何にかかわらず再加熱時間約 10 min で小さな極大を示すが、その原因は Fe-Nb-Co 系合金の場合に述べたと同様に、 α 相のマトリックスから非磁性相が析出することによるものと考えられる。

Fig. 11 には Fe-約 3% Ta-25% Co 合金について、1050°C から水焼入れした後 97.2% の冷間線引を施した

Fig. 9 Magnetic properties of Fe-about 3% Ta-Co alloys containing 0, 5, 15, 25 or 30% Co reheated at different temperatures for 30 min after water quenching from 1050°C and then cold drawing by 97.2% reduction.

場合と、これをさらに 700°C で 30 min 再加熱した場合の履歴曲線が示してある。線引したままの状態では H_c は大きく B_r は非常に小さいが、これを 700°C で 30 min 再加熱すると角形性が著しく向上し、その B_s , B_r , B_r/B_s , H_c および $\sqrt{(BH)_{\max}/B_r H_c}$ はそれぞれ 2.10 T, 1.94 T, 0.924, 1.29 kA·m⁻¹ および 0.907 の特性を示すようになる。すなわち Fe-Ta-Co 系合金においても Fe-Nb-Co 系合金と同様の処理を施すことによって角形性の良好な半硬質磁性合金が得られることがわかった。

Fig. 12 には 700°C で 30 min 再加熱した Ta 約 3% および Co 30% 以下を含む Fe-Ta-Co 合金について、0~40°C の温度における α , ρ および H_c の変化が示してある。図にみるように、 α および ρ は Co 量とともにそれぞれ減少および増加し、 ρ は Co 15% において極大を示している。ちなみに磁気特性の良好な Fe-約 3% Ta-25% Co 合金の α , ρ および H_c はそれぞれ 115×10^{-7} , $0.169 \mu\Omega \cdot m$ および 381 である。

Fig.10 Magnetic properties of Fe-about 3% Ta-Co alloys containing 0, 5, 15 or 25% Co reheated at 700°C for different times after water quenching from 1050°C and then cold drawing by 97.2% reduction.

Fig.11 Hysteresis loops of Fe-about 3% Ta-25% Co alloy.

- (a) Cold drawn by 97.2% reduction after water quenching from 1050°C.
(b) Subsequently reheated at 700°C for 30 min.

なお磁気特性の良好な Fe-Nb-Co 系合金および Fe-Ta-Co 系合金について、顕微鏡による組織観察および X 線解析を行ったが、その結果は両系合金のいずれにおいても前報⁽¹⁾⁽²⁾の結果とほとんど同じであった。したがって再加熱による H_c の増大の原因は主として過飽和な α 相マト

Fig.12 Thermal expansion coefficient, electrical resistivity and Vickers hardness for Fe-about 3% Ta-Co alloys reheated at 700°C for 30 min after water quenching from 1050°C and then cold drawing by 97.2% reduction.

リックスからの球状微粒子の析出により、またその良好な角形性および角張性は線引方向を $\langle 110 \rangle$ とする繊維組織の発達によるものと考えられる。本系合金の析出物は状態図から非磁性金属間化合物 $(\text{Fe}, \text{Co})_2\text{Nb}$ あるいは $(\text{Fe}, \text{Co})_2\text{Ta}$ と考えられ、ほぼ一定の大きさの球状微粒子であるが、一方高 Co 量を含む Nibcolloy では非磁性金属間化合物 Co_3Nb が薄板状に析出する⁽⁴⁾。これらの合金の保磁力はこれら析出物が磁壁の移動をさまたげることによって増大し、その大きさ、形状あるいは分布状態と密接に関連しているものと考えられる。

要するに Nb 約 4% 以下および Co 25% 以下を含む Fe-Nb-Co 合金あるいは Ta 約 8% 以下および Co 30% 以下を含む Fe-Ta-Co 合金は、Co 添加により磁気特性が向上し熱膨張係数が著しく小さくなる。すなわち H_c は Remendur^{(5)~(7)} および Nibcolloy より小さいが、 B_r および $\sqrt{(BH)_{\max}/B_r H_c}$ は両合金より優れており、またその熱膨張係数は Remendur と同等で、従来使用されてきたガラスを適用できる。以上の結果より両系合金はリマネントリードスイッチなどの半硬質磁性材料として使用できることがわかった。

IV. 総 括

Nb 約 4% 以下および Co 25% 以下を含む Fe-Nb-Co 合金あるいは Ta 約 8% 以下および Co 30% 以下を含む Fe-Ta-Co 合金について真空中溶解後鍛造により丸棒とし、ついで α - γ 変態点以上の温度 1050°C で溶体化した後水焼入れし、さらに減面率 97.2% の冷間線引を施して直径 0.5 mm の細線を造った。これを 400~1000°C の温度で 5 h 以下再加熱した後、磁気特性、熱膨張係数、比電気抵抗およびビッカース硬度を測定してつぎの結果を得た。

(1) Fe-Nb-Co および Fe-Ta-Co 合金の磁気特性は Co 濃度、再加熱温度および再加熱時間に強く依存する。

(2) Fe-Nb-Co および Fe-Ta-Co 合金の α および H_c は Co 量の増加とともにそれぞれ単調な減少および増加を示す。また ρ は Co 15% の組成において極大を示す。

(3) 1050°C から水焼入れし、ついで 97.2% の冷間線引を施した後 700°C で 30 min 再加熱した場合、Fe-約 3% Nb-20% Co 合金の B_s , B_r , B_r/B_s , H_c および $\sqrt{(BH)_{\max}/B_r H_c}$ はそれぞれ 1.95 T, 1.80 T, 0.923, 1.10 kA $\cdot$ m $^{-1}$ および 0.935 であり、Fe-約 3% Ta-25% Co 合金のそれらの値はそれぞれ 2.10 T, 1.94 T, 0.924, 1.29 kA $\cdot$ m $^{-1}$ および 0.907 であった。また 0~40°C における α , ρ および H_c は前者の合金ではそれぞれ 110×10^{-7} , 0.206 $\mu\Omega \cdot$ m および 345 であり、後者の合金ではそれぞれ 115×10^{-7} , 0.169 $\mu\Omega \cdot$ m および 381 であった。

(4) Fe-Nb-Co および Fe-Ta-Co 合金において良好な

角形性および比較的大きい H_c の現われる原因は X 線回折および顕微鏡観察の結果から、繊維軸 $\langle 110 \rangle$ を有する α 相マトリックスに非磁性金属間化合物 (Fe, Co) $_2$ Nb あるいは (Fe, Co) $_2$ Ta の球状微粒子が分散析出することによるものと考えられる。

文 献

- (1) 増本 量, 村上雄悦, 中村直司: 日本金属学会誌, **41**(1977), 1014; Trans. JIM, **19**(1978), 191.
- (2) 増本 量, 村上雄悦, 中村直司: 日本金属学会誌, **42**(1978), 280; Trans. JIM に投稿中.
- (3) R.M. Bozorth: *Ferromagnetism*, Van Nostrand Co., Inc., New York, (1958).
- (4) 佐川真人, 岡田正法, 辺見善三: 日本金属学会誌, **39**(1975), 424; Trans. JIM, **17**(1976), 615.
- (5) 杉原 真: 金属材料, **8**(1968), 34; **11**(1971), 14.
- (6) 高橋俊夫: 特殊鋼, **23**(1974), 31.
- (7) 木村康夫: 日本金属学会会報, **9**(1970), 703.

過共晶 Al-Si 合金における凝固中の 初晶 Si のオストワルド成長*

金子純一** 菅 又 信** 青木顕一郎**

Junichi Kaneko, Makoto Sugamata and Ken-ichiro Aoki: Ostwald Ripening of Primary Si Crystals during Solidification of a Hyper-Eutectic Al-Si Alloy. Isothermal holding of an Al-19 wt% Si alloy containing 0.02% P has been carried out at 620°C to determine the rate of Ostwald ripening of primary Si crystals in Al melt. It is shown that the average radius of these crystals during isothermal holding can be expressed by an equation; $R^3 - R_0^3 = kt$, where a constant k is determined to be 1.6×10^{-12} cm 3 /s. When the specimens are solidified at a constant cooling rate of $\Delta T/\Delta t$, both solidification growth and Ostwald ripening take place simultaneously. This can be approximated as repetitions of quenching from T_n to $T_n - \Delta T$ followed by isothermal holding for the period Δt . The change of the average radius of primary Si crystals during solidification at constant cooling rate has been numerically analyzed by separating Ostwald ripening during isothermal holding from solidification growth during quenching. It is shown that contribution of Ostwald ripening increases with decreasing cooling rate and/or with increasing number of primary Si crystals formed at the onset of solidification. The number of primary Si crystals after complete solidification is primarily dependent on their number at the onset of solidification, and the effect of Ostwald ripening is of minor importance. These results obtained on primary Si crystals are also discussed in comparison with those on primary dendrites.

(Received March 9, 1978)

I. 緒 言

合金の凝固の際に初晶がデンドライトを形成する場合は、その組織が凝固開始後の経過時間、すなわち凝固時間によって支配されることから、凝固中に起るオストワルド

成長によってデンドライトの形態が主として決まるものと考えられている⁽¹⁾。しかし、デンドライトはその形状がきわめて複雑であり、著しく単純化したモデルを仮定してデンドライトのオストワルド成長の解析がいくつか試みられているにすぎない^{(1)~(3)}。オストワルド成長を解析的に取

** 日本大学生産工学部機械工学科 (Department of Mechanical Engineering, College of Industrial Technology, Nihon University, Narashino)

* 1977 年 10 月日本金属学会広島大会に発表