

バイカロイの磁氣的性質

村 川 梨

Magnetic Properties of Vicalloy

By

Kiyoshi MURAKAWA

Abstract: Strip of vicalloy having the composition Co 50.7%, V 8.6%, Fe bal. was given the cold reduction (by rolling) 93%. This was cut into pieces with length 31 mm and width 10 mm. Each piece was given an hour's annealing in the atmosphere of hydrogen and was furnace-cooled, the annealing temperature varying from piece to piece between 20°C and 800°C. The magnetization curve (in the rolling direction, in the transverse direction and in the direction perpendicular to the plane of rolling) of each sample was measured with a ballistic galvanometer. Method of measurement of magnetization in the direction perpendicular to the plane of rolling is described. Néel predicted that small differently magnetic particles embedded in ferromagnetic phase can give rise to large coercive force. The vicalloy sample annealed at about 600°C was tested in the light of Néel's theory, and it was found that Néel's mechanism must be given a large weight in explaining the large coercive force of vicalloy which has been heat-treated in this way.

概 要*

Co 50.7%, V 8.6%, Fe 残部なる成分のバイカロイの板に 93% の冷間圧延を与えてから、長さ 31 mm、幅 10 mm の短冊形の試料を多数作った。これを水素の中で 20°C と 800°C との間の種々の温度で 1 時間焼鈍してから炉中冷却を行なった。そのような種々の試料について、圧延方向、これと直角の方向および圧延面と直角の方向の磁化曲線を弾動ガルバを用いて測定した。圧延面と直角の方向の磁化の強さを測定する方法について特に記述してある。Néel は強磁性の相の中に小さな磁性的に異質の粒が多数散らばっている場合には抗磁力が大きくなることを理論的に予言した。約 600°C で焼鈍したバイカロイにつ

* 筆者のバイカロイの板の磁気特性の研究は、ここで報告する内容のほかに、およそ 500°C で焼鈍したときに析出する γ 相と もっと高い温度で焼鈍したときに大部分を占める γ 相と完全に同じものかどうかをしらべてから発表したいと考がえていた。しかし 1967 年 3 月末日に筆者は退官するので、いままで得られた結果だけをまとめて、ここに簡単な報告を書き、今後更に詳しい研究をすることができたら、その研究結果を別の場所に発表することとした。また、いままでの研究実験を実行するときに、いろいろと松岡輝雄君に手伝ってもらったので、当然松岡君と筆者との共著とすることを予定していたが、松岡君も本所を既に去って、いままでとはかなり内容のちがう研究をする所へ転出したために、同君の新しい就職の都合により、同君を著者からははずすこととした。

いて Néel の機構をテストして、このような熱処理を与えたバイカロイの大きな抗磁力を説明するときには Néel の機構に大きなウェイトを与えなければならないことがわかった。

1. ま え が き

バイカロイは十数年以前に冷間加工のできる強磁性体として発明された [1]。それ以来、成分的に種々の改良が加えられている [2]。バイカロイは小型ヒステレシスマーター、タイマーなどの精密材料に用いられ、ロケット用の計測材料としても利用されることがある。

バイカロイは高温で焼鈍したままでは γ 相がかなりの部分を占めているが、これに強い冷間加工をほどこすと、ほとんど全部が α 相となる。 α 相は強磁性、 γ 相は非磁性である。このようにして得られた α 相を $400^{\circ}\sim 600^{\circ}\text{C}$ の温度（成分によって適当な温度は多少ちがう）で熱処理をすると γ 相が析出して、大きな抗磁力が得られる。しかしそれと同時に他の種類の相的变化も起り、どの原因がこの大きな抗磁力を説明するものであるかは、今日にいたるまで、はっきりしていない。

この原因を探し当てるには、バイカロイの種々の物理的性質をしらべる必要がある。Geisler [3] はバイカロイの磁氣的性質をしらべて、 α - γ 変態に伴う規則格子変化が大きな磁力の原因であるとの説を出した。しかしこの説は実験的裏付けが困難でもあり、事実、Geisler の行なった実験は本当に貧弱なものであったので、彼の説を確信する人は少ない。木村 [4] は Cr を添加したバイカロイ [2] について、磁化曲線、トルク曲線、硬さの測定を行ない、この方面のゴールに向かってかなり前進した感がある。Baran ら [5] はバイカロイの高温磁化曲線、室温磁化曲線、熱膨脹、電気抵抗変化などを測定、更に電子顕微鏡による組織の研究も行なって、バイカロイの大きな抗磁力は内部ひずみの異方性と関係させて説明でき、そしてこれには α 相の単一磁区的粒子の存在が密接に関係していると考がえた。しかし、この説も実験的裏付けが豊富であるとはいえない。

松岡と筆者 [6] とは、いわゆる Néel の機構*によってバイカロイの大きな抗磁力が定量的に説明できるので、更にバイカロイに関する種々の物理的現象をしらべて、これに矛盾するものがあらわれないならば、Néel の機構にもっとも大きなウェイトを与えてよいのではないかということを発表した。このときの講演ではアブストラクトしか印刷できなかったので、ここではこの講演を骨子としてもう少し詳しく記述を行ない、諸兄のご批判の試料に供することとした。

2. バイカロイの試料

筆者がバイカロイの研究をはじめたときには熱処理によってできるだけ大きな抗磁力の得られるものをしらべることを目的としたので、木村康夫博士のご好意で Cr を添加したバイカロイを入手した。その後、抗磁力がそれほど大きくなくても、成分ができるだけ簡単なバイカロイの方が機構が考がえやすいのではないかという考がえ方に転向したので、住友特殊金属 K. K. の安原吉郎技師のご好意で Co, V, Fe の三元合金の板を入手した。これの成分は Co 50.7%, V 8.6%, Fe 残部で、冷間圧延 93% として厚さ 0.35 mm とした。これ

* もっと正確には Nix-Higgins の機構といった方がよいかも知れない。

から述べるものは主としてこれに関する測定結果であるが、研究の途中でかなり大量に入手した GE 社の P6 という商品名のバイカロイについても簡単にふれることにする。

圧延方向および圧延面内において圧延方向と直角の方向の磁化曲線をしらべるために、板から長さ 31 mm、幅 10 mm の試料を多数切り出し、これを種々の温度 (20°~800°C) で水素中で 1 時間焼鈍した。磁化曲線の測定は室温で行なった。

3. バイカロイの磁化曲線の測定

バイカロイの板の圧延方向およびこれに直角で圧延面内にある方向の磁化曲線は茅式測定法によった。すなわち長いコイルに直流を通して一様な磁場を作り、磁化コイルの中の中央部に試料をおき、試料の中央部に小さな可動サーチ・コイルを取り巻かせ、これを瞬間的に磁場の中で試料の外側にまで動かし、サーチ・コイルの両端に連結した弾動ガルバのふれを読み取るのである。このふれには磁場の値は入って来ないから、磁化の強さ (I) が直接に測られる。反磁場係数 (N) は 600°C で 1 時間焼鈍した試料について実験的に求め $N=0.40$ を得た。この値は他の温度で焼鈍した同じ大きさのすべての試料にも適用できると仮定して、

$$H_{eff} = H_{calc} - NI$$

によって H_{eff} を計算した。厳密には N は dimension ratio のほかに導磁率にも多少左右される量であることが知られているが、そのように厳密な N を求めることは、はなはだ複雑なので、上述のような仮定でがまんすることにした。そのために、ここで求めた残留磁気 I_r はあまり精密であるとは考がえられないが、焼鈍温度と共に I_r がどのように変化するかという傾向だけを見るには、かなり満足に近いと考がえる。Fig. 1 および Fig. 2 はこのようにして求めた磁化曲線の一例を示すものである。

次に、圧延面に直角の方向の磁化曲線は Fig. 3 に示すような方法で測定した。この測定には電磁石による強い磁場を利用しなければならない。試料を面積 12.0 mm² なる矩形の

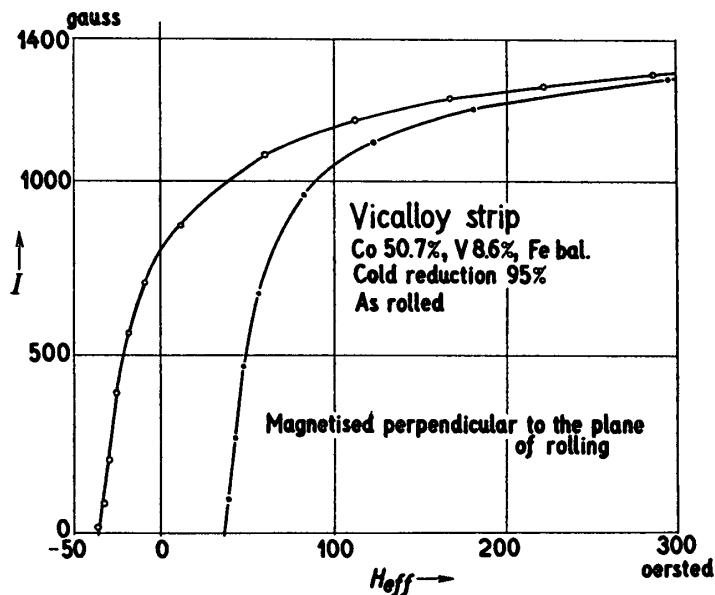


Fig. 1. Magnetization curve of as-rolled vicalloy strip.

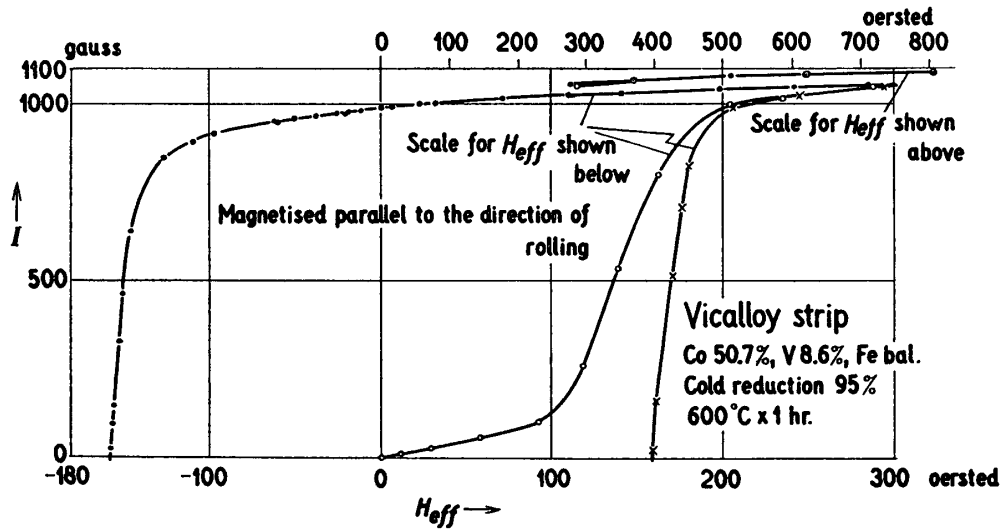


Fig. 2. Magnetization curve of vicalloy strip which was annealed at 600°C for 1 hour.

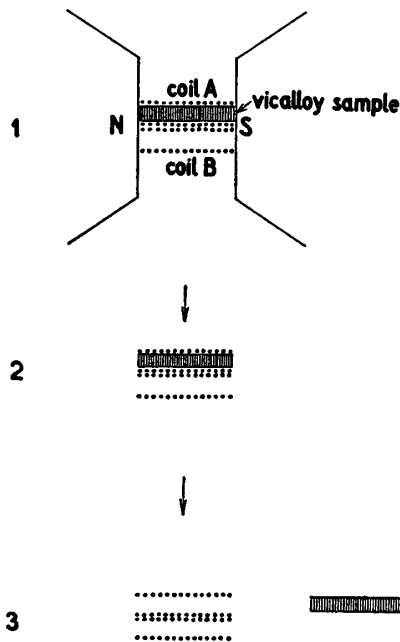


Fig. 3. Schematic representation of the method of measuring the magnetization of vicalloy in the direction perpendicular to the plane of rolling.

板状に切り抜き、これを 75 枚重ねて、薄い黄銅板で作った箱に入れ、このまわりにすれすれに巻いたサーチ・コイルおよびこのコイルと完全に近いまでに同じ形に巻いて平行において連結したコイル（巻く方向だけは上述のサーチ・コイルの巻く方向と逆で、その中には何も入れない）と共に電磁石の中に入れる。別のサーチ・コイルで磁場の強さを測定してから、試料がコイルの中に入ったままで、コイルをガイドレールに沿って磁場の外に引き出す。それとほとんど同時にバイカロイの試料をコイルの中から外にはぢき出して、弾動ガルバのふれを読み取る。ただし、いつも電磁石による磁場の強さは試料がその中にある間に、一度、飽和磁化の強さの状態にまで持って行って、それから所要の磁場の強さになるように電磁石の電流を連続的に減らす。この場合にも試料が電磁石の二つのポール・ピースを完全にブリッジしたような状態におくことは不可能（そのような状態におくと取り出すことができない）であるから、相当に大きい反磁場係数 N を仮定しなければならぬ。磁化曲線がよく知られた種々の材料をこの方法で測定して見て、

$N=0.217$ とおけばよいことが実験的にわかった。Fig. 4 はこのようにして求めた磁化曲線の一例を示す。

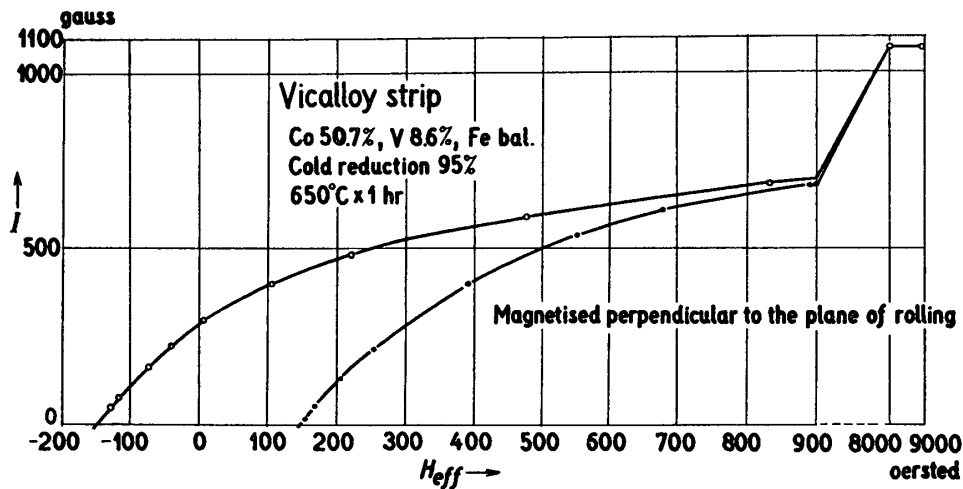


Fig. 4. Magnetization of vicalloy strip in the direction perpendicular to the plane of rolling.

4. バイカロイに関する測定結果

このようにして三つの方向の I_r (残留磁気) と H_c (抗磁力; 今の場合は iH_c と書くべきもの), およびすべての方向の I_s (飽和磁化の強さ) が求められる. これを焼鈍温度の関数としてプロットすると, Fig. 5 が得られる.

圧延のままの状態では容易磁化の方向は圧延面に直角の方向にあるが, 約 200°C 以上に焼鈍すると, これが圧延面内に入ってしまうことがわかる.

これによって, 冷間圧延による内部ひずみは γ 相を α 相に変換させる作用を持っているが, 焼鈍によってこれが緩和されると α 相から γ 相が析出すると同時に, 容易磁化の方向も内部ひずみに大きく左右されなくなることがわかる.

しかし冷間圧延によって生じたすべり線はかなり高い温度に焼鈍しても残留するものである (Fig. 6). クロム酸の中で試料を電解研磨し, 次に電流密度を適当に変化させると, 同じ液の中で電解エッチしたことになり, すべり線が顕著にあらわれる. また, γ 相だけをはっきりあらわすには, まずクロム酸の中で電解研磨してから, 電流密度をわずかに適当に変化して同じ液の中で電解エッチし, 油浸対物レンズの顕微鏡で試料を見ると, γ 相は球状となってあらわれ, ほのかにピンク色を呈することがわかる. もちろん, きわめて小さい γ 相は黒色の粒として見られる. Fig. 7 は γ 相を写した写真の一例である. この写真は γ 相の大きさを測るときに必要である.

5. バイカロイの大きな抗磁力の機構

Fig. 5 でわかるように, ここでしらべたバイカロイの場合でも, 600°C の焼鈍で高い抗磁力が得られることは Geisler の場合 [3] と同じである.

Néel の理論によれば, 強磁性体の中に磁氣的に異質のものが析出すると, 抗磁力が上昇する. この考え方をバイカロイの場合に定量的にあてはめるには Nix および Higgins の

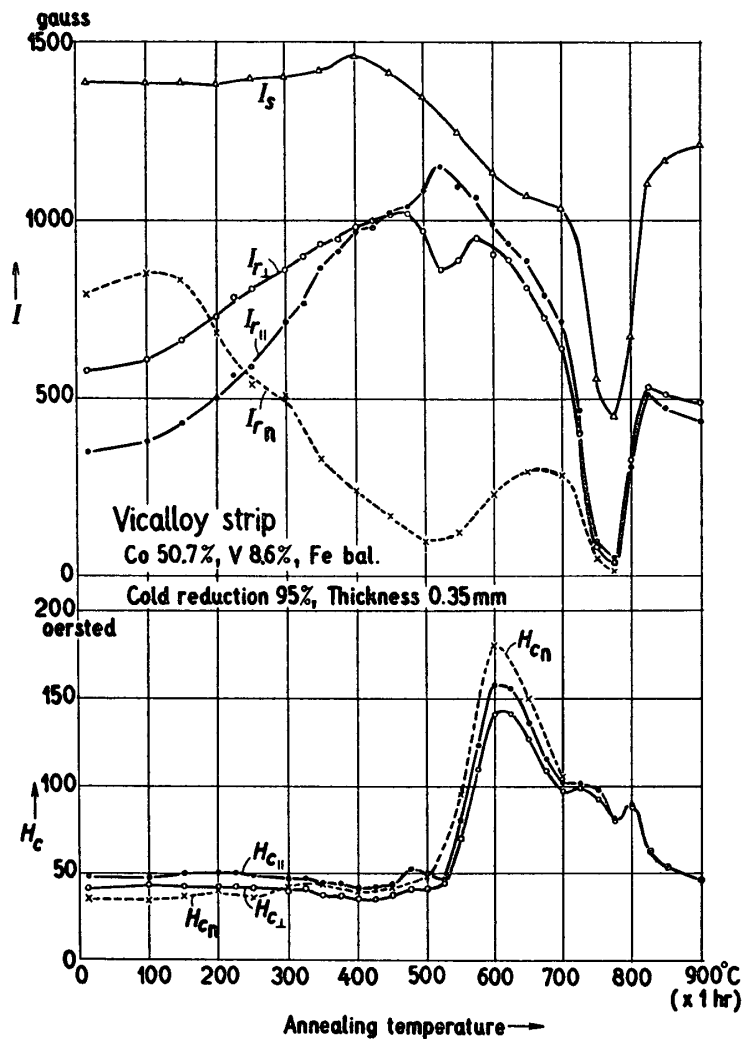


Fig. 5. Saturation magnetization (I_s), remanence (I_r) and coercive force (H_c) of vicalloy strip. \parallel , \perp and n represent the direction of rolling, direction in the plane of rolling and perpendicular to the direction of rolling, and the direction perpendicular to the plane of rolling respectively.

計算 [7] を利用する。その計算は体心立方の強磁性体の中に小粒子の非磁性体が存在すると抗磁力が大きくなることを示すものであって、定量的にはそのような原因による抗磁力の増加は次式で示される。

$$H_c = \left[\frac{\alpha \Delta \varphi_1 \ln \left(\frac{2L}{\delta} \right)}{2 I_s^2 L^2 a^3} \right]^{1/2}$$

ただしこの H_c は H_c の増加と考がえてよい。 a は析出した粒子 (ここでは γ 相の粒子) の半径であり、析出粒子の単位体積あたりの数を n とすると、 $\alpha = na^3$ とおいてある。 L は磁区の大きさであって、 γ 粒子とその隣の γ 粒子との距離と comparable と考えられる。 δ は析出物と磁区との interaction distance と称するもので、主として a で定まり、

←→
Direction of rolling

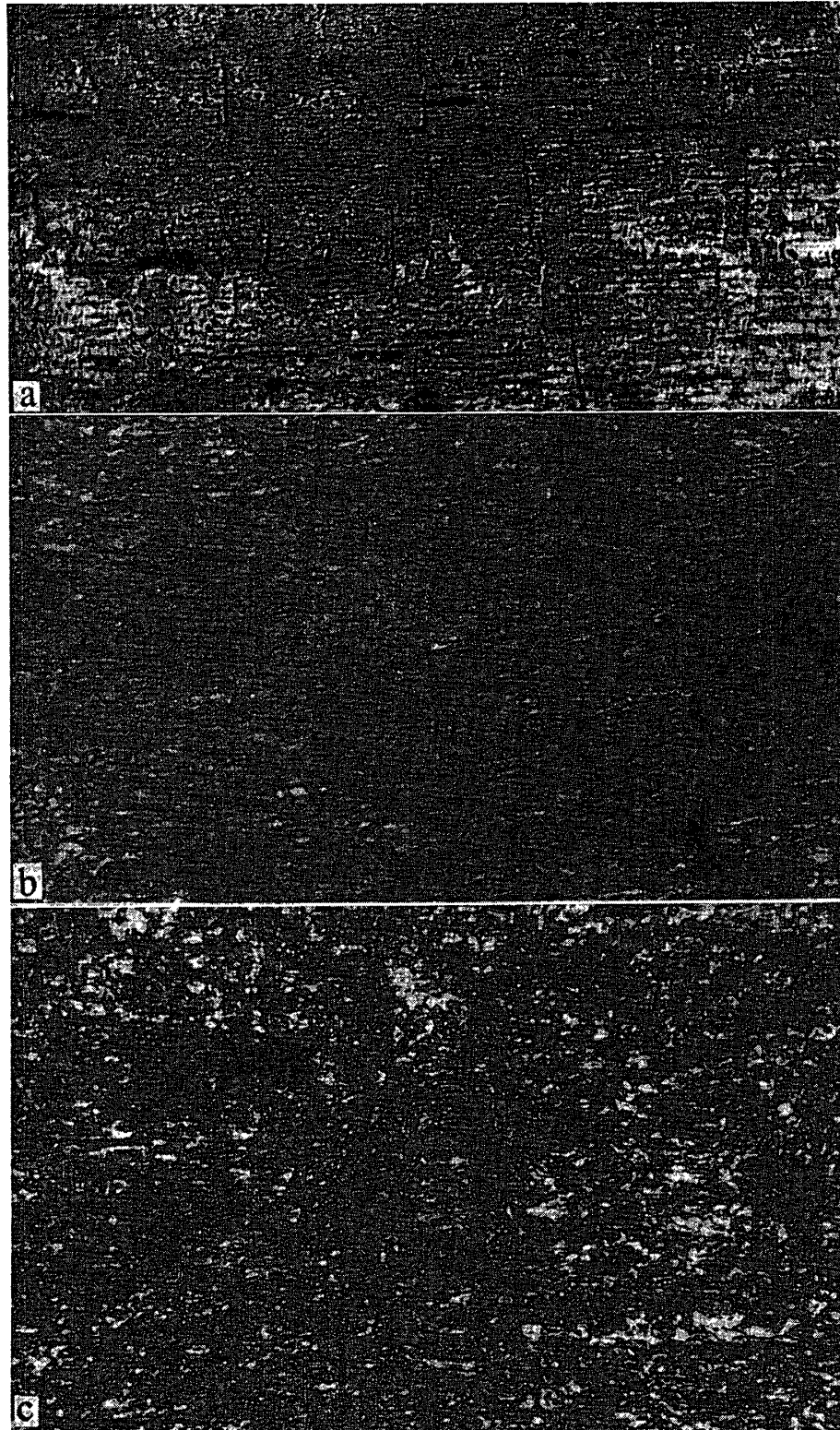


Fig. 6. Micrographs of vicalloy strip showing slip bands.
(a) As rolled. $\times 180$. (b) $525^{\circ}\text{C} \times 1 \text{ hr.} \times 750$. (c) $650^{\circ}\text{C} \times 1 \text{ hr.} \times 750$.

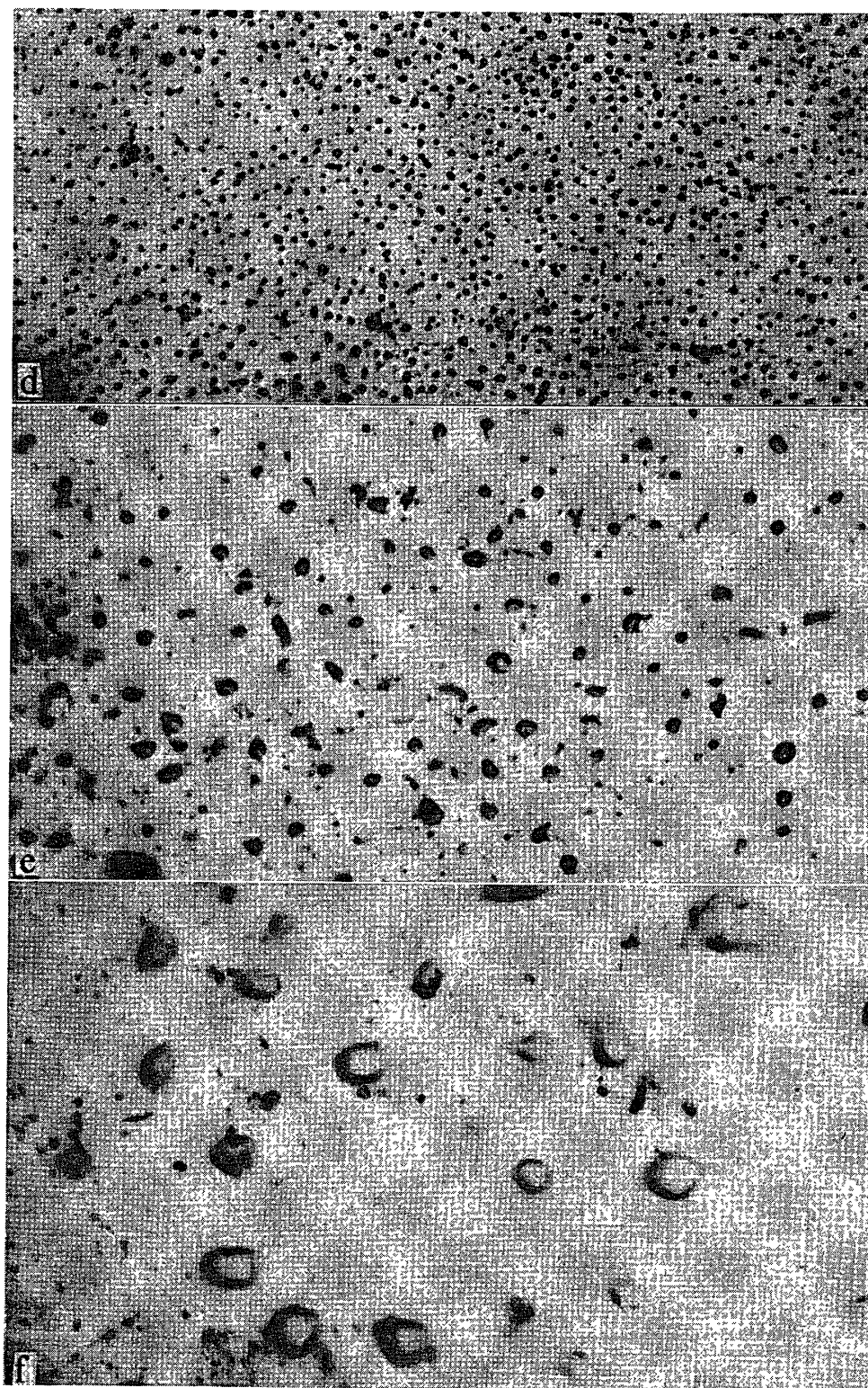


Fig. 7. Micrographs of vicalloy strip showing γ phase. 600°C \times 1 hr.
(d) \times 180. (e) \times 750. (f) \times 1800.

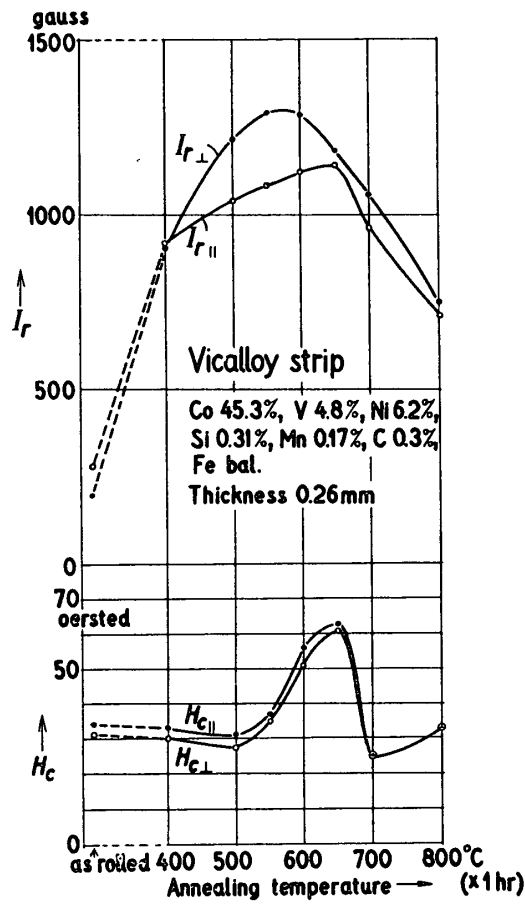


Fig. 8. Remanence (I_r) and coercive force (H_c) of vicalloy having the commercial name P 6.

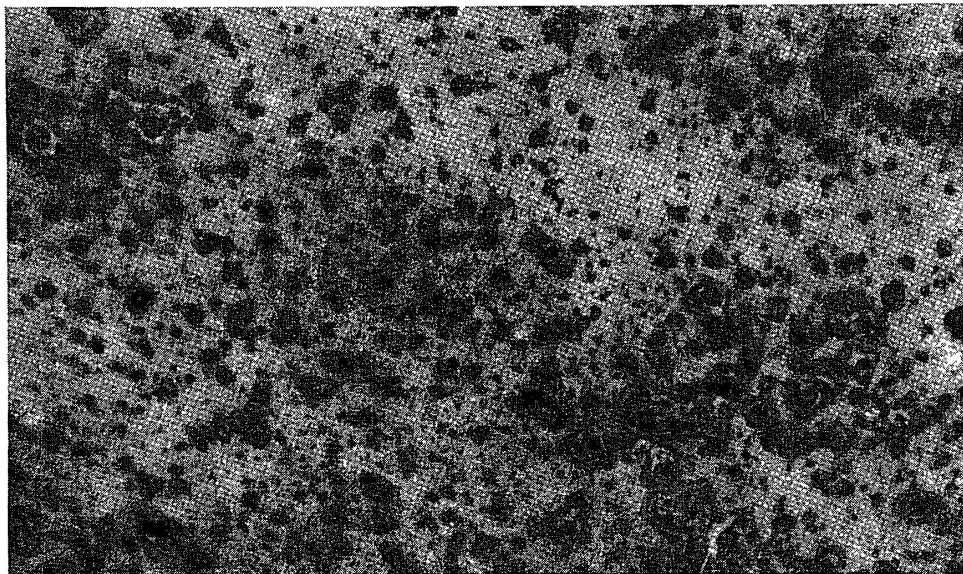


Fig. 9. Micrograph of the vicalloy P 6 showing γ phase. 600°C \times 1 hr. \times 750.

10~90 μ なる長さである. $\Delta\phi_1$ は erg^2/cm なる dimension を有し, interaction parameter と名づける. δ も $\Delta\phi_1$ も a を与えると, Nix-Higgins の Table I からわかる.

われわれのバイカロイを 600°C で1時間焼鈍した場合を考がえると, γ 相の平均的 a は 1 μ の程度である. また $\delta \approx 10 \mu$, $\Delta\phi_1 \approx 5 \times 10^{-8} \text{erg}^2/\text{cm}$, I_s は 1.2×10^3 の程度で, $L \approx 4 \mu$ と考がえてよい. これらの数を上式に入れると H_c の増加の大体のけた数は説明することができる. それゆえに, バイカロイの抗磁力の原因となる要素は他にまだあるかも知れないが, それはおもなものではなくて, Nix-Higgins の機構にもっとも大きなウエイトを与えてよいと考がえられる.

6. P6 の磁氣的性質

バイカロイの実用に際しては, H_c がそれほど大きくなくてもよいが I_r が大きいことが望ましい場合がある. GE 社が開発した P6 という商品名のバイカロイ (Ni を添加したもの) はこの目的にかなうものである. この材料について測定した結果は Fig. 8 に示す通りである. H_c の大きさが焼鈍温度に対してやや鈍感になったという利点がある.

なお, P6 の γ 相の顕微鏡写真は Fig. 9 に示す通りである.

1967年3月8日 計測部

参 考 文 献

- [1] E. A. Nesbitt and G. A. Kelsall: Phys. Rev., **58** (1940) 203.
- [2] 三島徳七, 太刀川恭治: 日本金属学会誌, **20** (1956) 198.
- [3] D. L. Martin and A. H. Geisler: Trans. A. S. M., **44** (1952) 461.
- [4] Y. Kimura: Trans. Jap. Inst. Met., **4** (1963) 22.
- [5] W. Baran, W. Breuer, H. Fahlenbrach and K. Janssen: J. Appl. Phys., **32** (1961) 199 S.
H. Fahlenbrach u. W. Baran: Z. f. angew. Physik, **17** (1964) 178; Tech. Mitt. Krupp Forsch.-Ber., **22** (1964) 15. H. Fahlenbrach: Tech. Mitt. Krupp Forsch.-Ber., **23** (1965) 104. H. Fahlenbrach u. W. Michel: Tech. Mitt. Krupp Forsch.-Ber., **23** (1965) 185.
- [6] 村川, 松岡: 日本電子材料技術協会講演会 (1964).
- [7] W. D. Nix and R. A. Higgins: Phys. Rev., **135** (1964) (A) 401.