

半硬質磁性材料 Co-Fe-Nb 系合金の析出と保磁力の関係*

佐川真人** 岡田正法** 辺見善三**

Masato Sagawa, Masanori Okada and Zenzo Henmi: Origin of the Coercive Force in Co-Fe-Nb Semihard Magnetic Alloy. The relationship between the coercive force and the precipitation sequence in a Co-12 Fe-3 Nb alloy which was cold-rolled by a 10% reduction in area and then annealed at 700 and 800°C for 1~100 hr was investigated through measurements of hysteresis loop and electron microscopic observations.

The results obtained are summarized as follows:

(1) The precipitate phase in the fully heat-treated alloy is a hexagonal Laves phase Co_3Nb in the form of platelets.

(2) This platelet interface is parallel to the (111) planes of the *fcc* matrix and the orientation relationship between the matrix and the precipitate of Co_3Nb may be described as

$$(111)_{\text{matrix}} // (0001)_{\text{Co}_3\text{Nb}},$$

and

$$(11\bar{2})_{\text{matrix}} // (10\bar{1}0)_{\text{Co}_3\text{Nb}}.$$

(3) Very fine precipitates can be detected after annealing at 700°C for 1 hr. At longer annealing time the morphology changes into small platelets. At the best heat treatment condition for the high coercive force the platelets are 0.3~1 μm across and 100~200 Å thick and a distance between the individual platelets is 2000~3000 Å. Further growth of the precipitates results in a decrease in coercive force.

(Received November 22, 1974)

I. 緒 言

著者らはさきに自己保持型リードスイッチ用材料として、Co-Fe-Nb 系合金を開発した⁽¹⁾。本合金は冷間加工性がよく、時効すれば、保磁力は約 20 Oe になり、飽和磁化、角型比ともに大きいものが得られる。また、ガラス封着性がよく、封着時に高温に加熱されても、容易に磁気特性が変化しない。このような長所のいくつかは、焼鈍によって析出した Nb を含む金属間化合物の形状や分散ならびにその安定性に関連しているものと考えられる。本研究では、リードスイッチとして実際に使用されている 85 Co-12 Fe-3 Nb 合金について、種々の焼鈍条件における電子顕微鏡組織を観察し、本合金の保磁力増加の原因について調べた。

II. 実験方法

磁気特性の測定および電子顕微鏡観察用試料は、厚さ 0.05 mm、幅 6 mm のテープ状試料を使用した。テープ状試料の作成方法は前報⁽²⁾で述べたとおりである。ただし、前報の試料は加工率が高い(減面率 96%)ため、初期段階の析出物を観察することが困難であるので、本実験では、上記のテープを溶体化処理したのち、減面率 10% の圧延をほどこしたものを試料とした。前報⁽²⁾で強圧延した本合金の圧延集合組織は(110), [112]であることを示した。前

報⁽²⁾と同じ方法で圧延集合組織を調べた結果、10%圧延した本試料の場合には、弱い(110), [113]圧延集合組織が認められた。

磁気特性の測定は、長さ 100 mm のテープ状試料について、自記磁束計で行なった。

電子顕微鏡用試料作成方法はつぎの通りである。まず、種々の条件によって焼鈍したテープ状試料を、ジェット電解法でくぼみをつけたのち、これを全面電解研磨して、くぼみの中央附近に小さな穴をあけた。穴の周辺は広い範囲にわたって電子顕微鏡観察可能である。ジェット電解液は Electrolyte A-2 を使用し、全面電解液は 77% エチルアルコールと 23% 過塩素酸溶液を用いた。

III. 実験結果

700°C および 800°C で焼鈍した試料の焼鈍時間に対する保磁力の変化を Fig. 1 に示す。700°C の焼鈍では時間とともに保磁力は増加するが、800°C では減少する。700°C で 100 hr および 800°C で 1 hr 以上の焼鈍により、保磁力は 30 Oe 以上に達している。ヒステリシス曲線の一例を Fig. 2 に示す。

つぎに、種々の焼鈍条件における析出状態の電子顕微鏡像を Photos. 1, 2 に示す。

700°C で 1 hr 焼鈍した場合、100 Å 程度の小さい斑点が一様に分散しているのが観察される。700°C で 10 hr 焼

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

* 1974 年 4 月金属学会習志野大会に発表

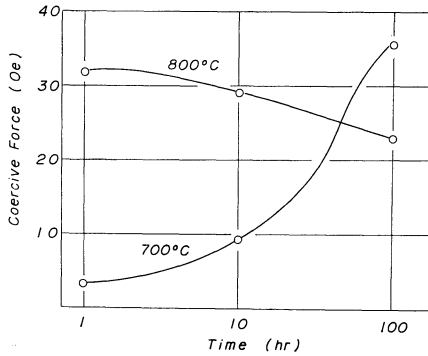


Fig.1 Variation in coercive force as a function of annealing time for a Co-12 Fe-3 Nb alloy.

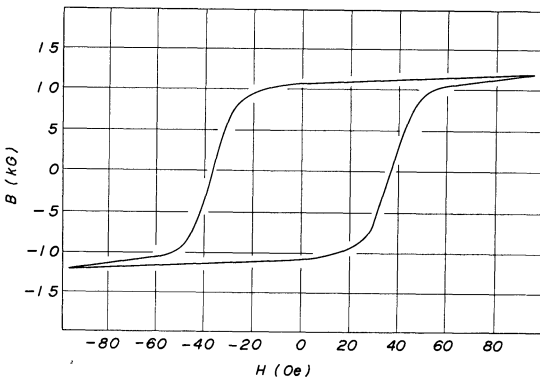


Fig.2 Hysteresis loop of a Co-12 Fe-3 Nb alloy annealed at 700°C for 100 hr. The magnetization direction is parallel to the rolling direction.

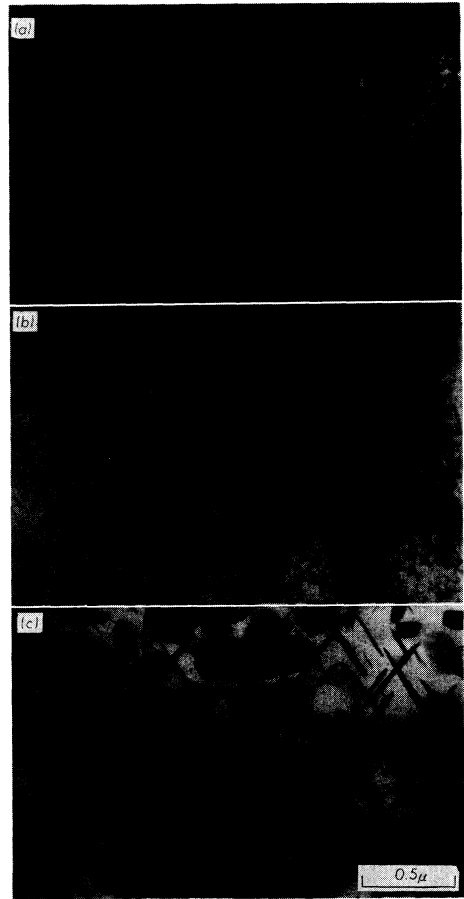


Photo.1 Electron micrographs of Co-12 Fe-3 Nb alloy annealed at 700°C for 1 hr (a), 10 hr (b) and 100 hr (c).

鈍すると、 $\langle 112 \rangle$ 方向に伸びた析出物が観察されるようになる。このような一定の方向性をもって成長した析出物は、この段階ではまばらに分布しており、大部分の領域では Photo.1(a)に見られるような析出の初期段階のコントラストが観察される。700°Cで100 hrの焼鈍により、これらの針状に見える析出物は全面にあらわれ、0.3~1 μm の大きさに成長する。この段階では、針状に見える析出物に加えて板状の析出物も観察される。800°Cで焼鈍した場合、1 hrで、析出物の大きさは0.5~1 μm に達し、焼鈍時間とともに大きくなり、100 hrでは、多くの析出物は2 μm くらいの大きさに成長する。

析出物の形状は、針状に見えるものも板状に見えるものも同一であり、Fig.3のように、4種類の(111)面に平行な板状であると考えられる。すなわち、針状に見える析出物は、膜面(110)面に垂直な(1 $\bar{1}$ 1)、(111)面のいずれかに平行に成長したものであり、板状に見えるものは、膜面と約36°傾いた(111)または(1 $\bar{1}$ 1)面のいずれかに平行に成長したものであると考えられる。

実験した範囲内において、最大の保磁力を有する試料(700°C, 100 hr, Photo.1(c))では、析出物の厚さは100~

200 Å程度であり、平行な析出物間の間隔は2000~3000 Å程度である。

つぎに、700°Cで100 hr焼鈍した試料の電子回折像を Fig.4(a)に示す。これは研磨した試料の穴の周辺に突出した板状に見える析出物に制限視野を入れて得られた電子回折像である。試料内部においても析出物の回折像は得られるが、膜面(110)面が電子線に対して垂直になる領域では、析出物の回折像はきわめて弱く、また、膜面が電子線に対して垂直方向から傾いた領域においては、析出物の回折斑点は強くなる場所があるが、4種類の方角をもった析出物の回折斑点が重なって複雑である。Fig.4(a)の回折像は同図の(b)のように指数付けができ、hexagonal Laves相 Co_3Nb ($a_0=4.740 \text{ \AA}$, $c/a=3.259$)の(0001)面が、膜面から約36°傾いた母相(fcc)の(111)面に平行で、かつ、 Co_3Nb の[10 $\bar{1}$ 0]方向が母相の[11 $\bar{2}$]方向と平行であるときに予想される回折像とよく一致している。これから、析出物と母相の方位関係は(111)_{matrix}//(0001)_{Co₃Nb}, [11 $\bar{2}$]_{matrix}//[10 $\bar{1}$ 0]_{Co₃Nb}であると考えられる。

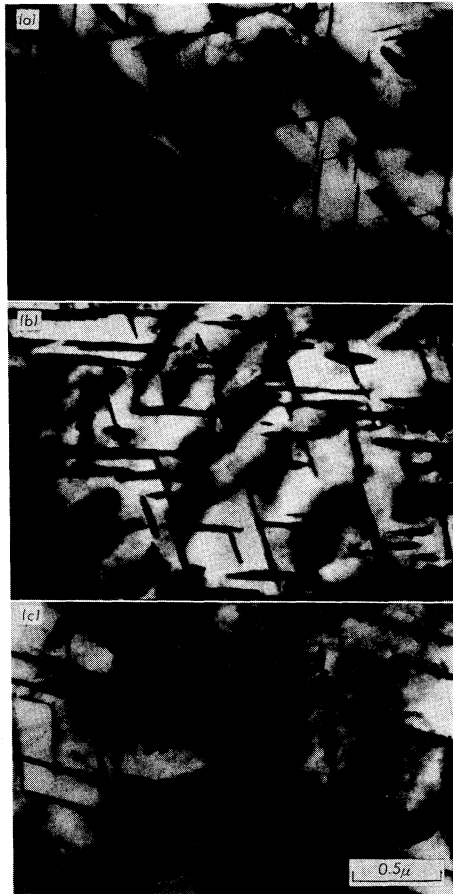


Photo.2 Electron micrographs of a Co-12Fe-3Nb alloy annealed at 800°C for 1 hr (a), 10 hr (b) and 100 hr (c).

IV. 考 察

保磁力は析出初期において、coherentな析出物が出現する段階では小さく(Photos.1(a), (b)), 一定の形状と方位性をもった析出物が0.3~1 μmの大きさに達したとき最大になり(Photo.1(c)), さらに析出が進行すると低下していく(Photo.2(c))ことがわかった。このように、本合金の保磁力は非磁性析出物 Co_3Nb の大きさや分布のしかたに密接に関連している。

本合金の保磁力は比較的小さいので、磁化方向の回転は磁壁移動によるものと考えられる。簡単のために180°磁壁のみを考えると、本合金を磁化容易軸方向(本合金の場合<111>方向⁽²⁾)に完全に磁化して、磁化方向を回転していくとき、まず反対方向の磁化をもつ刃状磁区が析出物の周辺に生成され、ついでこれらの刃状磁区が広がっていくものと考えられる。この場合、保磁力は刃状磁区の核生成に必要な磁場または磁壁が析出物にピン止めされ、これに対抗して刃状磁区が広がっていくのに要する磁場のいずれかにより決定される。磁壁のピン止めが強い場合、保磁力

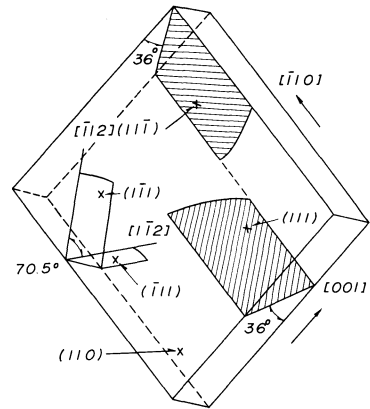


Fig.3 Schematic illustration of the four equivalent (111) planes to which the platelets are parallel.

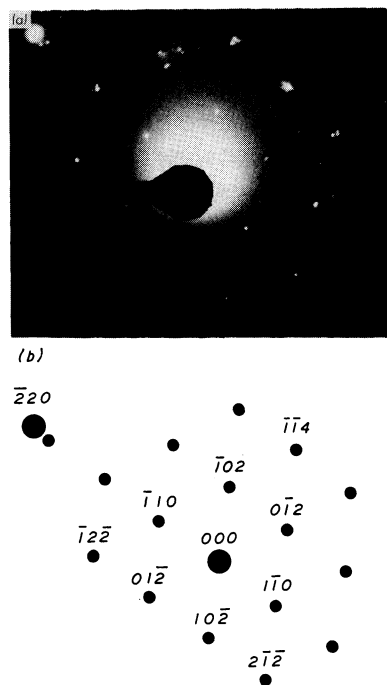


Fig.4 (a) Electron diffraction pattern of a Co-12Fe-3Nb alloy annealed at 700°C for 100 hr, and (b) indexing of the diffraction pattern. Larger spots represent 000 and matrix spots and smaller spots represent the precipitates spots.

の大きさは、ピンの間隔を l , 磁壁エネルギーを γ , 飽和磁化の強さを I_s とすると, 180° 磁壁の場合式(1)⁽³⁾で示される。

$$H_0 \approx \gamma / I_s l \quad (1)$$

ここで, 前報⁽¹⁾で示した測定値 $I_s = 1.75 \text{ wb/m}^2$, 700°C で焼鈍した試料の電子顕微鏡写真(Photo.1(c))から得られた析出物の平均の間隔 $l \approx 3 \times 10^{-7} \text{ m}$, γ は不明であるので, 鉄の磁壁エネルギー $\gamma = 1.6 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$ を代入すると, $H_0 \approx 38 \text{ Oe}$ となり, 実測値とよく一致する。しかし, このような磁壁のピン止め効果では, 反対方向の磁化をもつ磁区が生成され, ピン止めされるところまで移動する間にかなりの磁化回転が起きることになり, 磁化はヒステリシス曲線の肩(第2象限において, 磁化が急激に減少しはじめる点)に達するまでかなりの減少が予想され, 本合金を強加工したのち焼鈍して得られる高い角型性を説明できない。したがって, 本合金の場合には, 保磁力は刃状磁区の核発生に要する磁場によって決定され, いったん核発生が起これば磁壁は急激に移動すると考える方が妥当である。Goodenough⁽⁴⁾は板状析出物が存在する強磁性体を一方向に磁化したのち, 磁化方向を回転していく場合, 析出物の厚さが 1000 \AA 程度以上では, 磁場が零になるまでに刃状磁区が生成され, 1000 \AA 以下では, 刃状磁区を生成するために一定の反対方向の磁場が必要であることを示した。本合金の場合, 析出物の厚さは 100 \AA 程度であるから, 刃状磁区生成のために一定の磁場が必要である。この磁場が本合金の保磁力に対応しているものと考えられる。

なお, 実際にリードスイッチとして使用している線材試料の保磁力は 700°C で 1 hr の焼鈍により, 約 20 Oe に達するが⁽¹⁾, 本研究で使用したテープ状試料の場合にはわずかに 3 Oe であり, 保磁力が増加するまでに長時間を要する。

これはテープ状試料の加工率が低く(約 10%), 析出速度が遅いためと考えられる。テープ状試料の場合でも, 強加工すれば線材試料と同一の時効により同じ特性を示す⁽²⁾。

V. 結 言

減面率 10% の圧延をほどこした $85 \text{ Co-}12 \text{ Fe-}3 \text{ Nb}$ 合金について, 種々の焼鈍条件における電子顕微鏡組織の観察を行ない, 本合金の保磁力増加の機構について調べた。その結果はつぎの通りである。

(1) 析出物は hexagonal Laves 相 Co_3Nb で, 母相との方位関係は, $(111)_{\text{matrix}} // (0001)_{\text{Co}_3\text{Nb}}$, $[112]_{\text{matrix}} // [10\bar{1}0]_{\text{Co}_3\text{Nb}}$ である。

(2) 析出物の形状は薄板状であり, 板面を母相の (111) 面に平行に成長する。

(3) 保磁力は析出の初期段階では小さく, 厚さ $100 \sim 200 \text{ \AA}$, 1 辺の長さ $0.3 \sim 1 \mu\text{m}$ の薄板状析出物が $2000 \sim 3000 \text{ \AA}$ の間隔で母相中に密に分散しているとき最大になる。さらに析出が進行して, 析出物が粗大化すると, 保磁力は低下する。

終りに, 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の遂行に御援助下された当研究所佐々木副所長に対し深く感謝いたします。

文 献

- (1) T.Sasaki, M.Okada, M.Kassai and Z.Henmi : J. Appl. Phys., **41** (1970), 1105.
- (2) M.Kassai, M.Okada, T.Sasaki and Z.Henmi : Trans. JIM, **13** (1972), 387.
- (3) M.Kerstern : Z. angew. Phys., **7** (1956), 313 ; *ibid.*, **8** (1956), 496.
- (4) J.B.Goodenough : Phys. Rev., **1** (1954), 917.