

線引き加工した37% Ni-Fe インバー合金線における 磁性および弾性の焼鈍効果

沼倉 健一・津川 昭良・佐藤 雄二

工 学 部 共通講座

1. ま え が き

通常の金属材料は、温度上昇と共に体積が直線的に膨張し、その線膨張係数 α は $10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ の程度である。Guillaume は36% Ni-Fe 合金の α が室温附近で $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下の小さい値を示すことを発見しインバーと名付けた¹⁾。その後、強磁性インバー合金は数多く発見されており^{2)~6)}、最近では強磁性ばかりでなく Cr を含む非強磁性インバー合金も発見されている⁷⁾。

この種の合金が示す諸特性の理論的な説明を、いわゆる局在電子模型による方法^{8)~10)}や集団電子模型による方法^{10~13)}などで試みられているが、いまだに検討すべき問題が残されており現在でも種々の研究がなされている¹⁴⁾。その理由は、インバー合金の多くの特異な物性を説明する機構がそのまま強磁性発生の機構につながるものとして興味があることに由来する。

インバー合金を実用材料として使用する際に圧延や線引きなどの加工を施すことになるが、その場合に α は $10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 程度に小さくなることも知られている¹⁵⁾。この原因を Fe-Fe 原子対の数の変化に求める立場もあるが^{8,10)}、もう一つの考え方として加工により起される相変態や、材料中に生じた転位が介在している事による影響を原因に求める異った立場もある¹⁵⁾。いまだにそれらのいずれとも明確ではない。

本研究はこれらの問題解決の足がかりとして線引き加工を施した 37% Ni-Fe インバー合金線について、磁化の強さ、磁歪、ヤング率ならびに最大帯磁率を従来の測定方法で加熱温度を変えて測定し比較検討を行なった。これらを総合すると、相変態や転位の存在が諸物性に影響を与えるとの後者の立場に支持される結果に導かれる。そこで、これらの結果に簡単な考察を加えて報告する。

2. 試料および実験結果

適当に混ぜ合わせた原料 1.5kg を真空溶解して、37% Ni-Fe 合金の柱状鑄込材を作った。この鑄込材を型ロールにより 5mm ϕ の丸棒に熱間圧延した。さらに、歪取りおよび表面処理を行ない冷間加工によって 1mm ϕ に 96% 線引きした。この合金線から長さ 10cm を切出しその両端面をヤスリで滑らかに仕上げて測定試料とした。

加工したままのものを、室温から 1000 $^{\circ}\text{C}$ まで 50 $^{\circ}\text{C}$ 毎に昇温して、これらの温度でそ

それぞれ2時間づつ等温加熱を行なった後室温まで炉冷した。これらの各試料について測定を行なった。測定方法は、著者らがこれまでにこなってきたものである¹⁶⁾。すなわち、磁化の強さを弾動検流計法で測定し、外部磁場を最大1650Oeまで印加した。磁歪の測定は光学的挺子の方法によった。また、ヤング率の測定は静的なたわみの方法で行なった。

3. 測定結果

種々の加熱温度における飽和磁化 I_s の測定結果を Fig. 1 に示す。Fig. 1 によれば、低い加熱温度領域では最初減少して 100°C 近傍に 1025(CGS) 程度の極小を示し、この温度を超えると 400°C の約 1080(CGS) まで急に増大する。400°C より高温領域においては、増加の割合が次第に小さくなり最高値約 1085(CGS) に近づいてゆく。

磁歪は試料の磁化が小さい時は観測にかからない程小さい。そこで観測にかかり始める瞬間の磁化の強さ I_{20} を測定し、加熱温度に対して図に表わすと Fig. 2 を得る。図より I_{20} は加熱温度が 50°C のとき極小値約 25(CGS) を示し、その値から 200°C までに 80(CGS) まで急増し、さらに、200°C からはゆるい増加率でほとんど直線的に増大している。この曲線を詳細に調べると約 500°C 附近にわずかな屈曲が現われていることが判る。

ヤング率 E の測定結果を Fig. 3 に示す。図中 T は常数で $T=10^{-12}$ である。加工したままの状態における測定値は約 1.6×10^{-12} (dyne/cm²) であるが、50°C までは増加する。

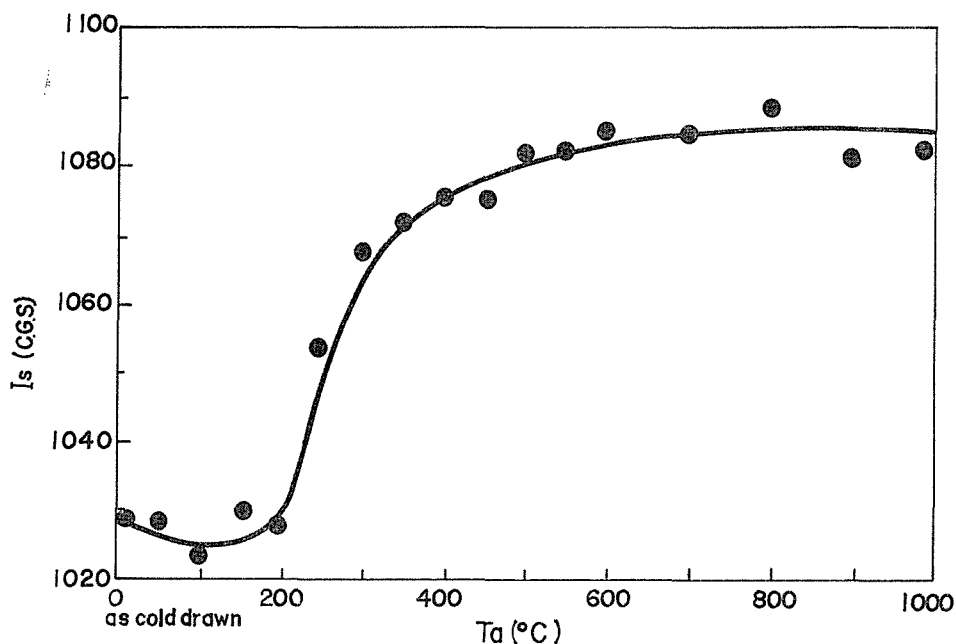


Fig. 1 Temperature dependence of saturation magnetization on 37% Ni-Fe alloy.

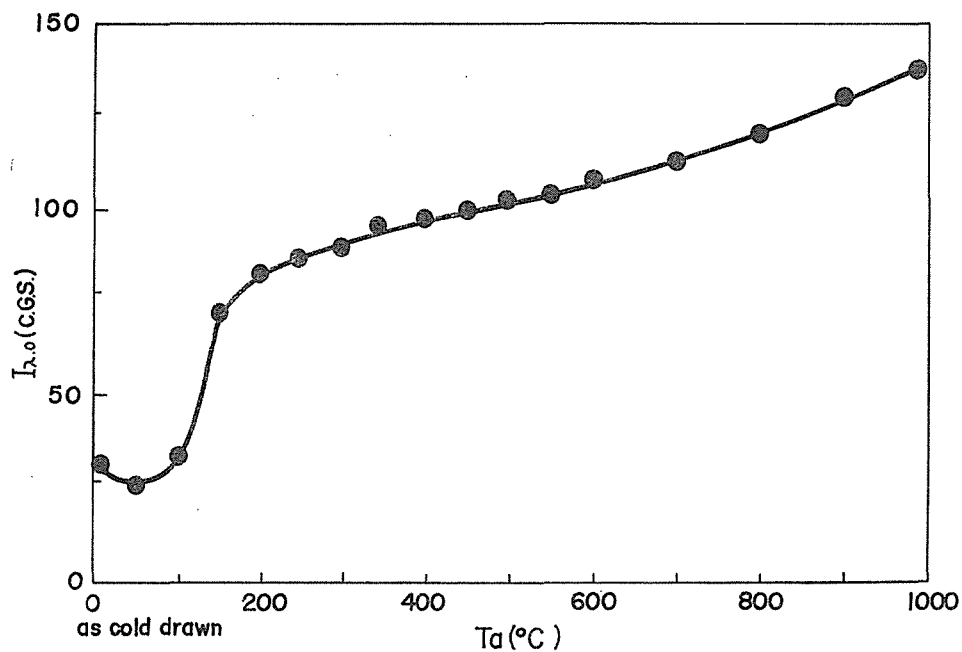


Fig. 2 Temperature dependence of magnetization at which magnetostriction begins to appear.

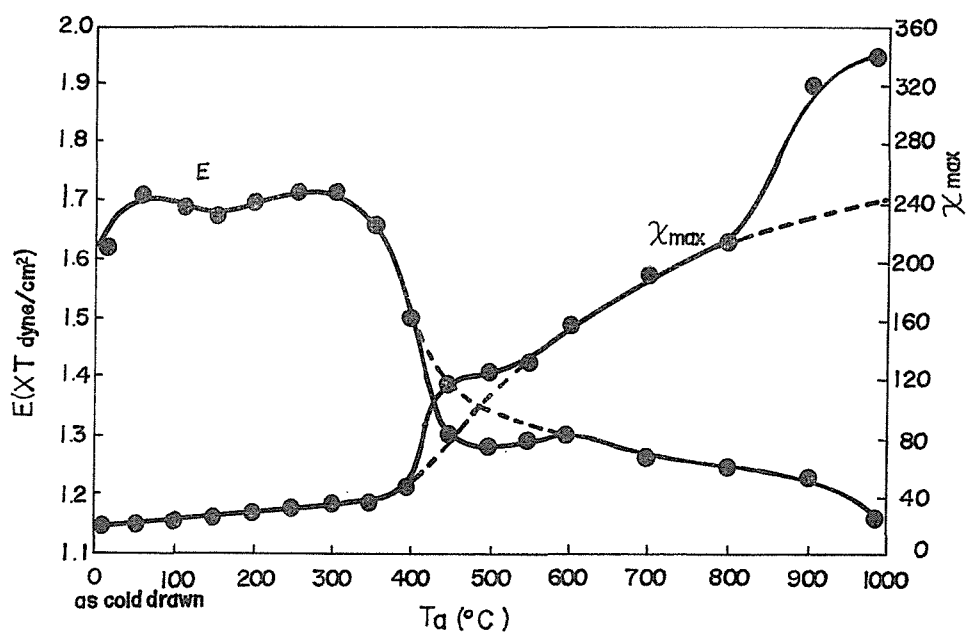


Fig. 3 The curves of Young's modulus, E , and the maximum of magnetic susceptibility, χ_{max} , vs. heating temperature.

50°C から 300°C までは一部にわずかの減少が現われるがほとんど変化せず、その値は $1.7 \times 10^{-12}(\text{dyne/cm}^2)$ である。300°C から 400°C までは激減して $1.3 \times 10^{-12}(\text{dyne/cm}^2)$ になる。さらに、400°C 以上の高温領域では、600°C 附近に極大値 $1.33 \times 10^{-12}(\text{dyne/cm}^2)$ を持つ上方に凸の減少曲線を描く。従って全体的に減少曲線になることがわかる。

軟磁性材料の磁気特性の良否を判断する物理量の一つとして最大帯磁率 χ_{\max} が挙げられる。種々の加熱温度における χ_{\max} の測定結果を E と共に Fig. 3 に示した。図から χ_{\max} は線引きしたままの状態における測定値 20 から 400°C の値 40 までは比較的ゆるやかに直線的に増加し、400°C から 450°C までは急に増大して約 120 になる。さらに、800°C までは緩やかに曲線的な増加をして再び急増しその値は 900°C での値 320 に到達する。全体的に見ると、2 カ所に明瞭な屈曲が現われる増加曲線である。

インバー合金のように体積磁歪が異常に大きい物質においては、通常の磁性材料と事情が異なり、飽和磁歪を簡単に決定するわけにはゆかない。体積磁歪は自発磁気の磁場の変化に伴う変化である。一般には磁区の回転が完了した後に発生すると考えるのが妥当であるように思われるが、現実には必ずしも正しくはない。従って、可成り不飽和の状態にあっては変化は起って居り、これらを含めて観測することとなる。この両者を分離して観測することは現状では不可能である。以上の理由から、体積磁歪 ω の発生は磁区回転が完了してから起るものと仮定する。

この仮定に基づいて飽和磁歪を求める。磁歪の磁場依存性を示す $\lambda-H$ 曲線において、強磁場領域に現われる直線性から外れる瞬間(ここでは $H=360\text{Oe}$)の磁歪の値を飽和磁歪 λ_s とする。また、体積磁歪 ω は上記直線性に平行な零外挿線において、相当すると思わ

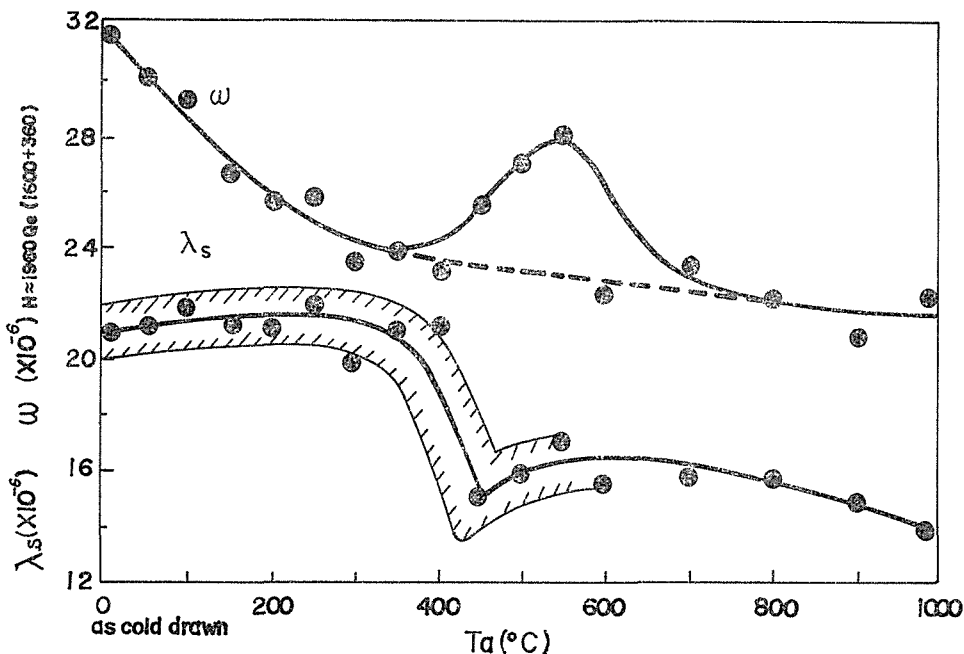


Fig. 4 The curves of saturation magnetostriction, λ_s , and volume magnetostriction, ω , vs. heating temperature.

れる外部磁場，ここでは1960Oe (1600+360Oe) に対応する磁歪の数値を3倍して得られた値を体積磁歪 ω とおいた。このような方法で求められた λ_s および ω の加熱温度に対する依存性を Fig. 4 に示す。

Fig. 4 によれば， λ_s は400°C までほとんど変化せず 20×10^{-6} から 22×10^{-6} まで増加する。450°C の附近で減少し値は 15×10^{-6} 程度にさがる。450°C を超えると600°C 附近に極大値 16×10^{-6} を持つ上方凸のゆるやかな曲線を描くことがわかる。測定値のバラツキも考慮して二本の曲線を引くと斜線を施した割合に狭い範囲に納まる。また， ω は加工したままの状態の測定値 32×10^{-6} から高温領域における漸近値 24×10^{-6} まで減少する双曲線的な曲線に，400°C から700°C までの温度領域に亘って550°C に 29×10^{-6} なる極大値を持つA型の曲線を重ね合わせた温度依存性を示す。 λ_s の極少値が現われる温度に比較して若干高温側になぜかずれている。

Fig. 3 に示したヤング率 E および Fig. 4 に示した飽和磁歪 λ_s および体積磁歪 ω より，これらに関連する磁気弾性エネルギーを計算することができる。すなわち，それらは，それぞれ $\lambda_s^2 \cdot E$ および $\omega^2 \cdot E$ より求められる。 $\lambda_s^2 \cdot E$ および $\omega^2 \cdot E$ の温度依存性を調べた結果を Fig. 5 に示す。

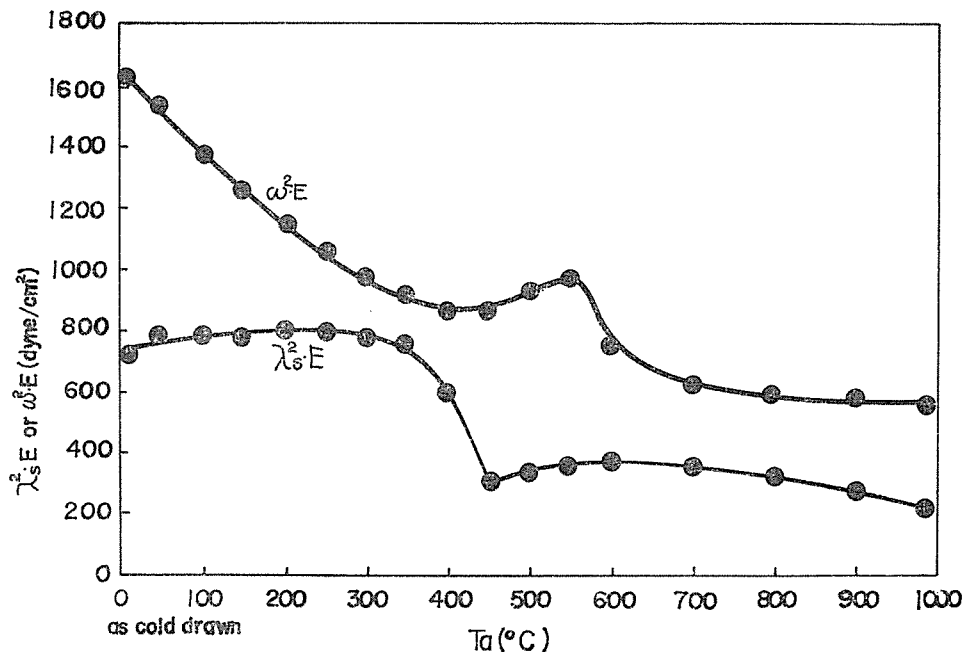


Fig. 5 Magnetoelastic energies, $\lambda_s^2 E$ and $\omega^2 E$, derived from Figs. 3 and 4.

Fig. 5 によれば，それぞれの曲線は Fig. 4 に示した対応する各曲線に類似の傾向を示すことがわかる。すなわち， $\lambda_s^2 \cdot E$ は約700(dyne/cm²)から始めて約300°Cでの極大値820(dyne/cm²)を経て450°C附近の極小値300(dyne/cm²)に減少する。さらに温度が

上昇すると 600°C 附近に約 $450(\text{dyne}/\text{cm}^2)$ の極大を持ち上方に凸のゆるやかな曲線を描く。これに対して、 $\omega^2 \cdot E$ は $1650(\text{dyne}/\text{cm}^2)$ から始めて高温領域の値 $600(\text{dyne}/\text{cm}^2)$ に漸近する指数関数的な減少曲線を描き、途中 350°C から 600°C の温度領域に亘って 550°C に $1000(\text{dyne}/\text{cm}^2)$ なる極大値を持つ d 型の曲線が重なっている。この極大値が現われる温度は $\omega^2 \cdot E$ の極小値が現われる温度より高温側側にずれている。

4. 考 察

面心立方晶内の完全転位 $1/2[110]$ は次のような部分転位に分解して、その間に双晶を形成する方がエネルギー的に安定である¹⁷⁾。たとえば、

$$-\frac{a}{2}[10\bar{1}] = -\frac{a}{6}[2\bar{1}\bar{1}] + -\frac{a}{6}[11\bar{2}]$$

のように双晶転位が起り、さらに、これが二つの半双晶転位に分解するとき、それらの間に積層不整合が生じこれはマルテンサイトの原子配列に近くマルテンサイト生成の核になり得る。マルテンサイト(α 相, $a=2.85\text{\AA}$)のオーステナイト(γ 相, $a=3.64\text{\AA}$)変態は低温度で起ることが知られている。例えば、35%Ni-Fe合金では -120°C ¹⁾、4Co-32Ni-Fe合金では -100°C ²⁾ならびに25Pt-Fe合金では -70°C ⁴⁾等が報告されている。 α 相と γ 相の混相領域は約 20°C 程度の中である。 γ 相は反強磁性的な不安定な相(γ_1 相, $a=3.54\text{\AA}$)およびオーステナイト(γ_2 相, $a=3.64\text{\AA}$)とから成り、37%Ni-Feインバー合金の場合この相変態温度は約 450°C である⁶⁾。 α 相と γ 相との相変態は必ずしも低温度にさげなくとも加工を施すことによって起り得る¹⁴⁾。この場合、加工された材料はこれら3相の混相状態にあることは当然考えられ、この状態は加工の程度や温度によって決定される。前節に示した実験結果は上述の状況に良く対応することを順に述べる。

(a) Fig. 1 において、 I_s が 50°C から 100°C の比較的低温度で加熱した場合の挙動は次の様に説明される。加工によって生じた転位の中に含まれる空孔の集合の移動を媒介として、マルテンサイト(α : bcc相)は反強磁性的なオーステナイト(γ_1 : fcc相)に変態する。これに伴って強磁性的な物質の量が減少してゆくのので I_s が減少する。

さらに加熱温度を上げてゆくと反強磁性的な $\gamma_1(\text{fcc})$ 相は強磁性的な $\gamma_2(\text{fcc})$ 相に変態し始める。 γ_1 相と γ_2 相が共存する混相領域ではその温度に固有な割合になるまで γ_2 相の量が增大してゆく。したがって I_s は γ_2 相の増加に伴って増大する。 I_s の変化量の割合を Fig. 1 より概算すると $(1080-1025)/1080 \approx 0.051$ となり飽和磁化の変動の割合は5%程度である。このことから一次相転移としてよりは、ショットキ欠陥の移動に伴う電子励起によって γ_1 から γ_2 に変態するものと考えの方が妥当であるように思われる。

(b) Fig. 2 において I_{20} が低温度で示す挙動は I_s の場合と類似であるが、 I_{20} の増加率が急に大きくなる温度が I_s に比べて低温度側にずれている。この理由は、加熱することによってマルテンサイトからオーステナイトに次第に変態してゆくため、格子定数のちがいに生じた格子歪が磁歪の発生を抑圧する。これが I_{20} の増加を伴う。さらに 450°C 附近で γ_1 から γ_2 相に変態が起り、この場合にも I_{20} の増加が起りわずかな屈曲を示す。また I_s と類似の温度依存性を示すことは I_{20} を磁壁移動を拘束する格子欠陥に原因を求めることよりも、電子励起による本質的な相変態を考える妥当性を正統化するようと思われる。

る。

(c) E の温度依存性は、低温度における加熱では、加工によって生じた歪を緩和するために減少する筈である。測定結果は Fig. 3 に見るように逆になっている。これは、 α 相から γ 相へ変態することにより格子歪を誘発し、これが加工歪の緩和に優先するものと考えることができる。加熱温度を上げると α 相と γ 相の混相状態が均質化して一時的な E の減少をもたらす。さらに温度を上昇すると γ_1 相から γ_2 相への相変態が起り始め格子定数の異差による格子歪が生ずるために再び E が増大する。450°C 附近になると γ_2 単一相領域に入って軟化するので E が激減する。また、600°C 附近では結晶粒の粗粒化が始まり不均質になる。これに伴って E が増大するものと考えられる。

(d) χ_{\max} は、Fig. 3 で見るように、 E の変化に対応して温度依存性を示すことが判る。 E と異なる点は、約800°Cに現われる χ_{\max} の屈曲である。これを再結晶が起る場合結晶粒の粗粒化が選択的に進行することで説明できるように思われる。すなわち、結晶粒が特定な方向に配向しているものだけ結晶成長をする。これがさらに昇温するとまた均質化して χ_{\max} の増加率が変化して屈曲が現われるものと考えられる。これは材料の剛さには関係しないと考えられるので E には現われない。

(e) Lichtenberger の測定結果によれば、37%Ni-Fe 合金の単結晶について得られた磁歪常数は $\lambda_{100} = -7 \times 10^{-6}$ および $\lambda_{111} = 24 \times 10^{-6}$ である¹⁸⁾。本研究において加工したままの試料について得られた値は Fig. 4 に見るように $\lambda_s = 21 \times 10^{-6}$ で前記 λ_{111} に近い数値を示していることがわかる。このことは、加工によって $\langle 111 \rangle$ 結晶主要軸方向が加工方向に配向することを示していると言える。これが加熱によって異方的分布が均質化して λ_{100} の負の効果が現われて極小値まで減少するものと思われる。さらに昇温すると相変態による影響によって磁歪が抑制されるものと思われる。

(f) ω の温度変化は Fig. 4 に示すように、加工されたままの状態における最大値から高温領域の低い値まで滑らかに減少している。400°C から 600°C までの温度範囲では比較的きれいな A 型の曲線が現われる。この A 型曲線部分は非常に意味深い。インパー効果が加工によって助長されるとすれば、 ω が大きい不安定な混相状態にあるとき顕著に現われると考えられる。これが事実とすれば、従来等方的なものと考えられていた ω は異方的な性格を持っていることになる。すなわち、 $\omega_{\langle 100 \rangle} > \omega_{\langle 111 \rangle}$ であることになり、これは非常に興味ある結果と言える。

(g) $\lambda_s \cdot E$ および $\omega \cdot E$ は、 E の変動に比べて λ_s および ω の変動が大きいので当然後者の傾向をそのまま反映することは容易に判る。また縦軸の尺度が縮小されたことによりバラツキが Fig. 4 に比べて少なくなっている。

5. あとがき

37% Ni-Fe 合金線を加工したままの状態を含めて、室温から 1000°C まで 50°C 毎に 2 時間等温加熱した試料を炉冷して室温において磁性および弾性を測定し、材料の構造変化との関係を調べた。結果は次のように要約される。

- (1) 飽和磁化 I_s は、低い加熱温度領域で一時減少して、300°C から 400°C までに急激に増加し最高値に到達する。変化の割合 $\Delta I_s / I_s (T=1000^\circ\text{C})$ は約 5% であることから、ショットキ欠陥移動に伴う電子励起による相転移であると考えられる。

- (2) 磁歪が観測にかかり始める磁化の値 I_{20} は I_s とほとんど類似の温度依存性を示すが、変化が起る温度は完全には一致しない。再結晶が起る温度附近に屈曲が現われ、 I_{20} は構造の変化に忠実に応答する。
- (3) ヤング率 E は 350°C まで約 $1.7 \times 10^{12} (\text{dyne/cm}^2)$ でほとんど変わらず、 450°C では $1.2 \times 10^{12} (\text{dyne/cm}^2)$ に激減して、さらに高温度になると緩やかに減少する温度依存性を示す。 E は材質の剛さに関係するため、低温度領域における構造変化に対して鋭敏に応答する。
- (4) 最大帯磁率 χ_{\max} は、全般的に増加曲線を描き、 400°C 附近と 800°C 附近に顕著な屈曲が現われる χ_{\max} は E と異なり高温度領域における構造変化に敏感である。
- (5) 飽和磁歪 λ_s は 400°C に極小を示し緩やかに減少する減少曲線を描く。この極小が現われる温度は、不安定な $\gamma_1(\text{fcc})$ 相と $\gamma_2(\text{fcc})$ 相の混相から安定な γ_2 単一相領域に移向する温度によく一致する。
- (6) 体積磁歪 ω は、加工した状態の測定値 32×10^{-6} から高温度での測定値 24×10^{-6} まで指数関数的に減少する。しかし、 400°C から 600°C までの温度範囲に A 型の曲線が重なり、この変化は γ_1 相と γ_2 相の混相から γ_2 単一相に移向して、さらに結晶粒子の選択的な再結晶が進行していることを示している。その結果 ω は異方的な性格を持つ可能性を示唆する。この温度は λ_s の極小が現われる温度と比較して高温度側にずれている。
- (7) E , λ_s ならびに ω の温度変化より導かれる弾性エネルギー $\lambda_s^2 \cdot E$ および $\omega^2 \cdot E$ は λ_s および ω の対応する曲線にほとんど類似の温度依存性を示す。両者の温度変化が完全に一致しないのは、 ω が必ずしも飽和磁歪と一致しないからである。

文 献

- 1) C. E. Guillaume : Compt. Rend., **125**, 235(1897).
- 2) H. Masumoto : Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ., **20**, 101(1931).
- 3) H. Masumoto : Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ., **23**, 265(1934).
- 4) A. Kussmann : Phys. Z., **38**, 41(1937).
- 5) A. Kussmann : J. Phys. Soc. Japan, **17**, Sup. B-I, 136(1962).
- 6) Y. Tanji : J. Phys. Soc. Japan, **31**, 1366(1971).
- 7) K. Fukamichi, H. Saito : IEEE Trans. Mag.(Intermag Cong. 1972), 687(1972).
- 8) E. I. Kondorsky, V. L. Sedov : J. appl. Phys., **31**, S331(1960).
- 9) S. Kachi, H. Asano : J. Phys. Soc. Japan, **27**, 536(1969).
- 10) R. J. Weiss : Proc. Phys. Soc. (G.B.), **82**, 281(1963).
- 11) A. Katsuki, K. Terao : J. Phys. Soc. Japan, **26**, 1109(1969).
- 12) K. Terao, A. Katsuki : J. Phys. Soc. Japan, **27**, 321(1969).
- 13) A. Katsuki, K. Terao : IEEE Trans. Mag.(Intermag Cong. 1972), 662(1972).
- 14) Conference on soft Magnetic Materials 1(Torino, Italy), Sessions 6, 12(1973).
- 15) 近角, 溝口 : 固体物理, **3**, 67(1968).
- 16) 津川, 沼倉 : 山形大学紀要（工学）**13**, 163(1974).
- 17) 理化学辞典（岩波書店, 1971年）P.887
- 18) F. Lichtenberger : Ann. Physik, **15**, 45(1932).

Annealing Effects for the Magnetic and Elastic Properties of 37% Ni-Fe Inver Wire Cold-Drawn

Ken'ichi NUMAKURA, Akiyoshi TSUGAWA and Yuji SATO

Department of Basic Technology, Faculty of Engineering

Temperature dependences of the magnetic and elastic properties were studied on 37% Ni-Fe Inver alloy by means of the optical lever method, the usual ballistic method and the static bending method.

The curves of the saturation magnetization and the magnetization at which the magnetostriction begins to appear display similar profiles plotted against the temperature, the details of these curves however do not coincide each other.

The maximum of magnetic susceptibility, χ_{\max} , and Young's modulus, E , change adherently at the temperature accompanied with the phase transformations. χ_{\max} gives an increasing curve whereas E a decreasing one with a plateau in the range of low temperatures.

The saturation magnetostriction displays a gently decreasing curve as the temperature rises with a minimum at about 400°C and two maxima at about 250 and 600°C.

The volume magnetostriction decreases exponentially except that in the temperature range between 350 and 700°C, in which it displays *A* type curve with a maximum at about 550°C.

The magnetoelastic energies, $\chi_s^2 E$ and $\omega^2 E$, derived from Young's modulus, the saturation magnetostriction and the volume magnetostriction show temperature dependences similar to the saturation magnetostriction and the volume magnetostriction themselves, respectively.