

Fe-Ni-Mo 系半硬質磁性材料の磁気特性に及ぼす材料組織の影響

Effects of Microstructures on Magnetic Properties of Fe-Ni-Mo Semi-Hard Magnetic Material

横山 紳一郎*

Shin-ichiro Yokoyama

森 英樹*

Hideki Mori

半硬質磁性材料である Fe-20 mass%Ni-4 mass%Mo 合金の磁気特性と材料組織の関係を明らかにする目的で、この合金の磁気特性と組織に及ぼす冷間圧延率と熱処理温度の影響を調べた。この材料の磁気特性は、冷間圧延率と熱処理温度に依存して変化し、圧下率 96 % の冷間圧延後に 500 °C で 1 h の熱処理を行うことにより、 B_r : 1.44 T, B_r/B_{8000} : 0.83, H_c : 2,089 A/m の高角型比の半硬質磁気特性が得られた。500 °C での熱処理後には、(1) わずかな結晶方位変化を伴う母相の回復、(2) 常磁性の逆変態オーステナイト相の生成、(3) 微細金属間化合物の析出、の 3 つの組織的因子が、磁気特性に複合的に関与することが示唆された。また、冷延率が増加すると、500 °C で熱処理時の金属間化合物の析出と bcc から fcc への逆変態が促進され、熱処理後の B_r , B_r/B_{8000} , H_c の値が増加した。

Effects of reduction in cold rolling and heat treatment temperatures on magnetic properties and microstructures of Fe-20 mass%Ni-4 mass%Mo semi-hard magnetic alloy were investigated in order to clarify the correlation between microstructures and magnetic properties of the alloy. Magnetic properties varied depending on reduction and heat treatment temperatures, and exhibited semi-hard magnetic property with high squareness of B_r : 1.44 T, B_r/B_{8000} : 0.83 and H_c : 2,089 A/m by heat treatment at 500 °C for 1h after cold rolling with high reduction of 96 %. It was suggested that three metallographic factors of (1) recovery of matrix with slight change of texture, (2) formation of paramagnetic austenitic phase, and (3) precipitation of a fine intermetallic compound, contributed to the magnetic properties after heat treatment at 500 °C. In addition, the values of B_r , B_r/B_{8000} and H_c increased with the increase of reduction in cold rolling due to enhancement of precipitation of a fine intermetallic compound and reverse transformation from the bcc to the fcc phase.

● Key Word : 半硬質磁性材料, 高角型比, Fe-Ni-Mo

● Production Code : Fe-Ni-Mo semi-hard magnetic material

● R&D Stage : Research

1. 緒 言

大型量販店における盗難防止を目的として、磁気センサーを用いた不正持ち出し監視システムが実用化されている¹⁾。このシステムは、商品にタグを取り付け、店舗の出入口に設置するゲートのセンサーと連動して動作するものであり、このタグの中にはレゾネータ（共鳴子）と呼ばれる軟磁性のアモルファス薄帯と、このレゾネータに磁場を与えるバイアス（励磁子）と呼ばれる半硬質磁性材料が用いられている¹⁾。料金が正規に支払われた時のセンサーの誤作動を防ぐ目的で、バイアスには着磁状態と脱磁状態の区別が付きやすい高角型比の半硬質磁性材料が用いられている¹⁾。

高角型比の磁気特性を得るためには、着磁方向と容易磁

化方向を一致させる必要があるとされており²⁾、そのためには高圧下の冷間圧延を施すことが有効とされている²⁾。また、半硬質レベルでの保磁力の調整には、磁壁の移動を妨げる必要があり、強磁性相中に常磁性相や微細析出物等、異相の存在する組織とする必要があるとされている³⁾。このような高角型比を示す半硬質磁性材料の一つとして、質量比で Fe-20 % Ni - (4~6) % Mo 合金（以下、mass%と示す）の磁気特性が、TiefelとJinによって1984年に報告されている⁴⁾。それによると、冷間加工→(α+γ)二相域での熱処理→最終冷間加工→最終時効処理の工程を経ることによって、 B_r : 0.4~1.6 T, H_c : 1,600~17,600 A/m, B_r/B_s : 0.8~0.99 の高角型比の半硬質磁気特性が得られている⁴⁾。しかし、この工程によってできる材料組織と磁気特性の関係についての議論は十分になされておらず、この組成

* 日立金属株式会社 特殊鋼事業部

* Specialty Steel Division, Hitachi Metals, Ltd.

の合金で高角型比の半硬質磁性材料が得られる材料組織的な理由は明らかになっていない。それ故、本研究の目的は、Fe-20 mass%Ni-4 mass%Mo合金の磁気特性に及ぼす冷間圧延率と熱処理温度の影響を系統的に明らかにし、磁気特性と材料組織の関係を議論することである。

2. 実験方法

Fe-20.13 mass%Ni-4.14 mass%Mo組成の合金の熱間圧延材(板厚2.5 mm)に対し、830 °Cで1 h保持後に空冷する溶体化処理を施して出発材とした。この出発材に対して圧下率60～96 %の範囲で冷間圧延を行った後、各冷延材より各種の試験片を切り出し、425～650 °Cの各温度に保持したAr雰囲気炉中で1 h加熱後、空冷する熱処理を施して評価に供した。

直流磁束計を用いて最大印加磁場8,000 A/mの条件下でB-H特性を測定し、直流磁化曲線を得た。この磁化曲線より、残留磁束密度 B_r 、角型比 B_r/B_{8000} と保磁力 H_c を決定した。また、走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope, 以下、SEMと表記)により組織観察を行い、ビッカース硬度計により硬さを測定した。さらに、X線回折装置を用いてX線回折図形を測定し、検出されるbcc (110), bcc (200), bcc (211), fcc (111), fcc (200), fcc (220), fcc (311) の各回折ピークの積分強度 I を測定し、この I 値から各方位の面集積度を決定した。また、この I 値を用いた強度平均法⁵⁾により、次式(1)を用いて常磁性相であるfccのオーステナイト量 V_γ (%)を決定した。

$$V_\gamma (\%) = 100 \times (\sum I_{fcc} / \sum (I_{bcc} + I_{fcc})) \quad (1)$$

3. 実験結果と考察

3.1 磁気特性と組織に及ぼす熱処理温度の影響

図1は、図1(a) 圧下率96%の冷延材、および、この冷延材に図1(b) 500 °C、図1(c) 575 °C、図1(d) 600 °Cの各温度で1 h熱処理後の直流磁化曲線を示す。図1(b)の500 °Cでの熱処理後に B_r :1.44 T、 B_r/B_{8000} :0.83、 H_c :2,089 A/mの高角型比の半硬質磁気特性が得られることがわかる。また、各磁化曲線の形状は、熱処理温度ごとに顕著に異なっており、この材料の磁気特性が、大きな熱処理温度依存性を持つことを示唆している。これらの各直流磁化曲線から決定される B_r 、 B_r/B_{8000} 、 H_c に及ぼす熱処理温度の影響を図2に示す。 B_r は、冷延後に0.95 Tであるのに対し、425～500 °Cで熱処理後には1.36～1.44 Tに上昇している。熱処理温度がさらに高温になると、 B_r は、一旦低下して575 °Cでの熱処理後に最低値0.03 Tを示した後、600 °C以上で再び上昇している。角型比 B_r/B_{8000} も、 B_r とよく似た挙動を示している。また、 H_c は、冷延後に1,301 A/mであるのに対し、425 °Cで熱処理後には736 A/mまで低下し、その後425～525 °Cの範囲では、熱処理温度の高温化とともに上昇している。 H_c は525 °Cでの熱処理後に4,226 A/m

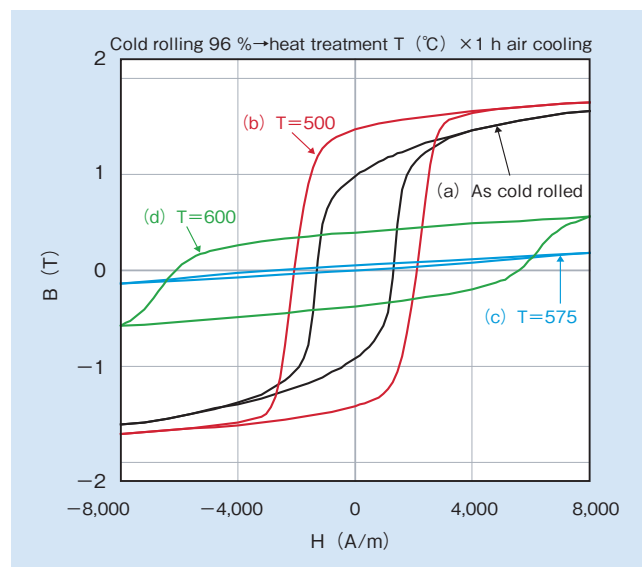


図1 96 % 冷延材および冷延後に熱処理した Fe-20.13 mass%Ni-4.14 mass%Mo 合金の磁化曲線

(a) 冷延まま (b) 500 °C×1 h (c) 575 °C×1 h (d) 600 °C×1 h
Fig. 1 B-H curves of 96 % cold rolled, and then heat treated Fe-20.13 mass%Ni-4.14 mass%Mo alloy
(a) as cold rolled (b) 500 °C×1 h (c) 575 °C×1 h (d) 600 °C×1 h

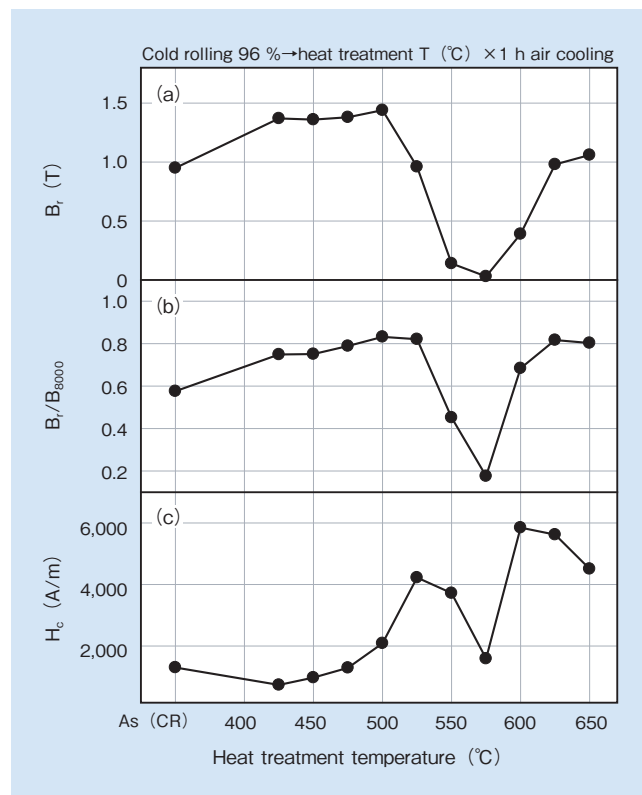


図2 Fe-20.13 mass%Ni-4.14 mass%Mo 冷延材 (圧下率 96 %) の磁気特性に及ぼす熱処理温度の影響

(a) 残留磁束密度 B_r (b) 角型比 B_r/B_{8000} (c) 保磁力 H_c
Fig. 2 Effects of heat treatment temperatures on magnetic properties of cold rolled Fe-20.13 mass%Ni-4.14 mass%Mo alloy with reduction of 96 %
(a) residual magnetic flux density, B_r (b) squareness ratio, B_r/B_{8000} (c) coercive force, H_c

を示した後、525～575 °Cの範囲で低下、575～600 °Cの範囲で上昇、600～650 °Cの範囲で低下し、熱処理温度と

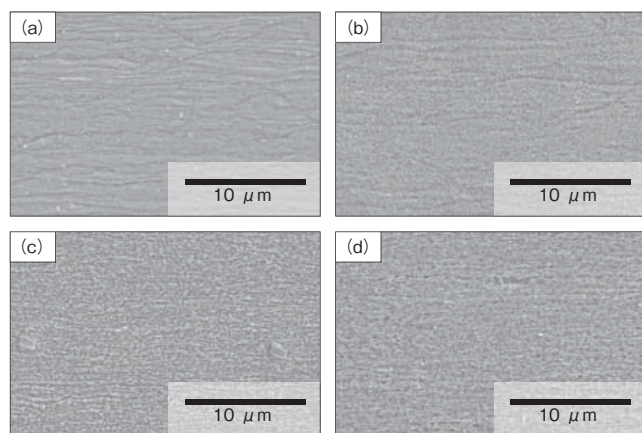


図3 96 % 冷延材および冷延後に熱処理した Fe-20.13 mass%Ni-4.14 mass%Mo 合金の SEM 観察組織

(a) 冷延まま (b) 500 °C×1 h (c) 575 °C×1 h (d) 600 °C×1 h
Fig. 3 SEM microstructures of 96 % cold rolled, and then heat treated Fe-20.13 mass%Ni-4.14 mass%Mo alloy

(a) as cold rolled (b) 500 °C×1 h (c) 575 °C×1 h (d) 600 °C×1 h

もに大きく変化している。

図3は、図1に示した各磁化曲線の状態における組織のSEM観察像を示す。図3中 (a) の冷延96 %材では、圧延方向に細長く伸ばされた圧延組織が観察されている。一方、冷延後に熱処理を施した図3中 (b) - (d) では、冷延後と比較して組織が微細に変化している。この内、図3 (b) の500 °C熱処理材には圧延方向に伸ばされた母相の形態を確認することができるが、図3 (c) の575 °C熱処理材と図3 (d) の600 °C熱処理材では、図3 (a) の冷延材に見られた圧延組織を識別することが難しくなっている。また、熱処理材では微細な粒子が析出しているようにも見られ、その量や大きさは、熱処理温度とともに変化している。すなわち、磁気特性と同様に、組織も大きな熱処理温度依存性を持つことが分かる。

この熱処理温度の変化に伴う材料組織の変化を定量的に把握するため、硬さHv、オーステナイト量 V_γ (%) とbcc (マルテンサイト) の面集積度に及ぼす熱処理温度の影響を図4に示す。硬さは、熱処理温度に対して逆V字型の熱処理温度依存性を示しており、冷延後のビッカース硬さ (以下、Hvと表記) 378に対し、425 °Cでの時効処理後にはHv459まで高硬度化し、以後、475 °Cで最高硬さHv498を示した後に熱処理温度とともに軟化している。この475～525 °Cで熱処理後の高硬度化は、金属間化合物の析出硬化によると考えられ、Fe-18 mass%Ni-5 mass%Mo合金の時効析出挙動について調べたSpeich⁶⁾の研究結果と併せると、Ni₃Moが析出していると思われる。最高の硬さとなる475 °C付近では、微細な金属間化合物の析出量が多いと考えられる。

一方、母相であるbcc相の面集積度に着目すると、(110) の集積度は熱処理温度を変えてもほとんど変化せず、ゼロ近傍の値を示しているが、(200) と (211) の集積度は、500 °C以上の範囲で、熱処理温度とともに変化している。(200) は、熱処理温度の高温化とともに単調に低下する一

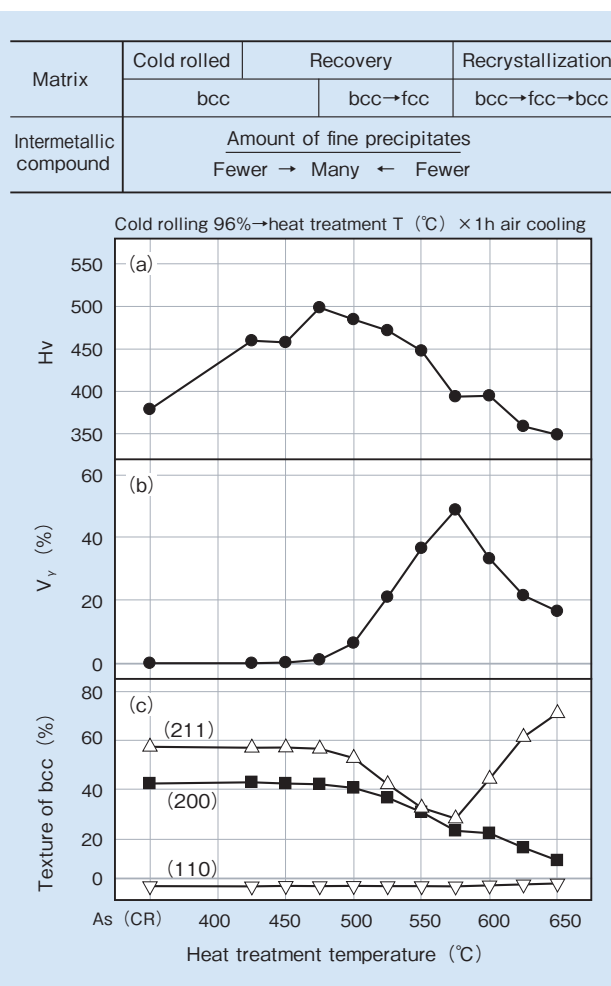


図4 96 % 冷間圧延した Fe-20.13 mass%Ni-4.14 mass%Mo 合金の硬さ、 γ 量と集合組織に及ぼす熱処理温度の影響

(a) 硬さ (b) V_γ 量 (c) bcc の面集積度

Fig. 4 Effects of heat treatment temperatures on hardness, V_γ and texture of 96 % cold rolled Fe-20.13 mass%Ni-4.14 mass%Mo alloy

(a) hardness (b) V_γ (c) texture of bcc

方で、(211) は、575 °Cまでは低下した後、600 °C以上の温度で増加している。このことから、bccの面集積度は、575 °Cを境に大きく変化することがわかる。575 °Cで熱処理後の図3 (c) の組織において、圧延組織の識別が難しく、組織が微細化していることから、575 °Cでの面集積度の変化は、母相の再結晶が始まった結果、圧延集合組織から再結晶集合組織へと優先方位が変化するためと考えられる。

また、常磁性のfcc相 (γ) は、冷延後および425～450 °Cでの熱処理後には存在しておらず、475 °C以上での熱処理によって生成している。475 °C以上での γ 量は、逆V字型の温度依存性を示しており、575 °Cまでは熱処理温度の高温化とともに増加し、575 °Cでの熱処理後に最高値48.7 %を示した後、さらに高温側では低下している。このことから、475 °C以上の温度ではbcc→fccの逆変態が起きるが、熱処理温度が575 °Cを超えて生成した逆変態 γ 相の再結晶が始まると、冷却中のマルテンサイト変態開始温度 (Martensite start temperature, 以下、 M_s 点と表記) が

上昇して、冷却中にfcc→bccの変態が起こった結果、逆変態 γ 相の不安定化が起きると考えられる。熱処理温度の高温化に伴う逆変態 γ 相の不安定化現象については、Fe-Cr-Ni系の準安定オーステナイト系ステンレス鋼においていくつかの報告がされているが^{7)~9)}、これらの報告では、 γ 化温度が750~1,100℃、 γ 粒径が2~115 μm の範囲での結晶粒成長に伴う M_s 点の上昇について述べている。しかしながら、図4のように γ 化する熱処理温度が575~650℃と低く、また、図3のように結晶粒径を特定できない程の亜結晶粒域においては、結晶粒成長による M_s 点の上昇は考え難い。それ故、575℃以上の熱処理温度での γ 相の不安定化の要因としては、(1) 金属間化合物の析出による γ 相中のNi濃度とMo濃度の低下による M_s 点の上昇、(2) 熱処理温度の高温化により γ 相中の格子欠陥が除去されると、マルテンサイト変態時のせん断変形の障害が減る結果、せん断エネルギーに要するエネルギーが低下すること¹⁰⁾、および(3) 熱処理温度の高温化により、冷却時のマルテンサイト変態の駆動力が増加すること¹¹⁾などが考えられる。

図2と図4から、磁気特性と材料組織の関係に着目すると、冷延後および425~450℃で熱処理後の B_r と B_r/B_{8000} の挙動は、同じ熱処理温度範囲での硬さの挙動と似ている。先述したように、この硬さの変化は、金属間化合物の析出によると考えられることから、微細析出物である金属間化合物が B_r と B_r/B_{8000} に及ぼす影響は大きいと考えられる。併せて、この温度範囲では母相の回復も起きていると考えられるので、冷延材と425~450℃での熱処理材の B_r に差が生じる要因として、金属間化合物の析出と母相の回復の2つの組織的因子が影響していると考えられる。また、450~500℃の範囲での B_r の変化は、1.36から1.44 Tとわずかなのであるが、この範囲では常磁性相である逆変態 γ の影響も現れ始めると考えられる。さらに500℃以上の温度で熱処理後の B_r は、 V_γ と裏返しの関係となっており、またbcc(211)集積度の挙動とも似ている。よって、500℃以上の熱処理温度で B_r と B_r/B_{8000} に影響を及ぼす組織因子は、 V_γ と結晶方位が支配的であると考えられる。

一方、熱処理温度の変化に伴う H_c の変化に着目すると、425℃で熱処理後の H_c が冷延後より低い原因は、母相の回復により母相内の転位密度が減少して、磁壁が移動しやすい状態になるためと思われる。その後、425~475℃では微細析出物である金属間化合物の時効析出、475~525℃では金属間化合物と常磁性相である V_γ の増加によって、 H_c が増加すると考えられる。また、高温側の525~575℃では、 V_γ の変化によって H_c が変化し、さらに高温側の575~650℃では、 V_γ の変化と併せて、母相の再結晶によっても、 H_c が変化すると考えられる。

よって、図1~2において、高 B_r と高角型比の半硬質磁気特性が得られる500℃での熱処理後には、(1) わずかな結晶方位変化に伴う母相の回復、(2) 常磁性相である逆変態 γ 相、(3) 微細析出物である金属間化合物、の3つの組織的因子が、磁気特性に複合的に関与していると考えられ

る。換言すれば、圧下率96%の冷間圧延後に行う500℃での熱処理には、母相の回復、逆変態オーステナイトの生成、金属間化合物の時効析出、の3つの材料組織的な意味があると言える。

3.2 磁気特性と組織に及ぼす冷間圧延率の影響

図5は、冷延後、および冷延後に500℃で1 h熱処理後の磁気特性に及ぼす冷延率の影響を示す。 B_r 、 B_r/B_{8000} 、 H_c の各特性値は、冷延ままの状態では冷延率が変化しても、あまり変わらないが、500℃での熱処理後には冷延率の影響が顕著に現れており、高冷延率材ほど高い値を示している。

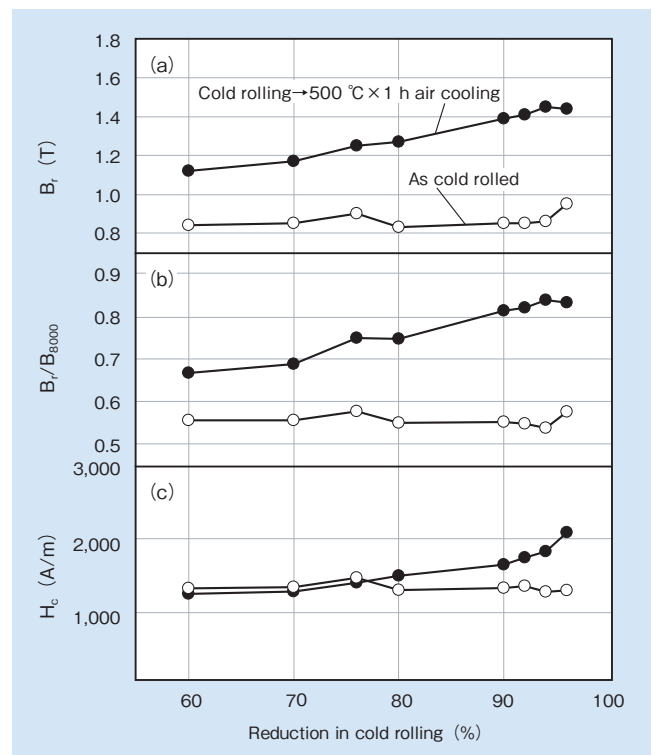


図5 Fe-20.13 mass%Ni-4.14 mass%Mo合金の磁気特性に及ぼす冷間圧延率の影響

(a) 残留磁束密度 B_r (b) 角型比 B_r/B_{8000} (c) 保磁力 H_c

Fig. 5 Effects of reduction in cold rolling on magnetic properties of Fe-20.13 mass%Ni-4.14 mass%Mo alloy

(a) residual magnetic flux density, B_r (b) squareness ratio, B_r/B_{8000} (c) coercive force, H_c

また、図6は、冷延後、および冷延後に500℃で1 h熱処理後の硬さ、 V_γ (%)とbccの面集積度に及ぼす冷延率の影響を示す。硬さは、冷延後、熱処理後のいずれの状態においても、冷延率の増加とともに上昇しているが、冷延率60%材では冷延後(Hv336)と熱処理後(Hv417)の硬さの差がHv 81であるのに対し、冷延率96%材では、冷延後(Hv378)と熱処理後(Hv484)の硬さの差がHv106まで広がっている。また、冷延後の V_γ は、いずれの冷延率の材料においても0%であるが、熱処理後の V_γ は、冷延率60%材で1.2%、冷延率96%材で6.3%と冷延率とともに増加している。このように熱処理後の硬さと V_γ に冷延率依存性がある要因は、冷延率の増加により金属間化合物の時効析出

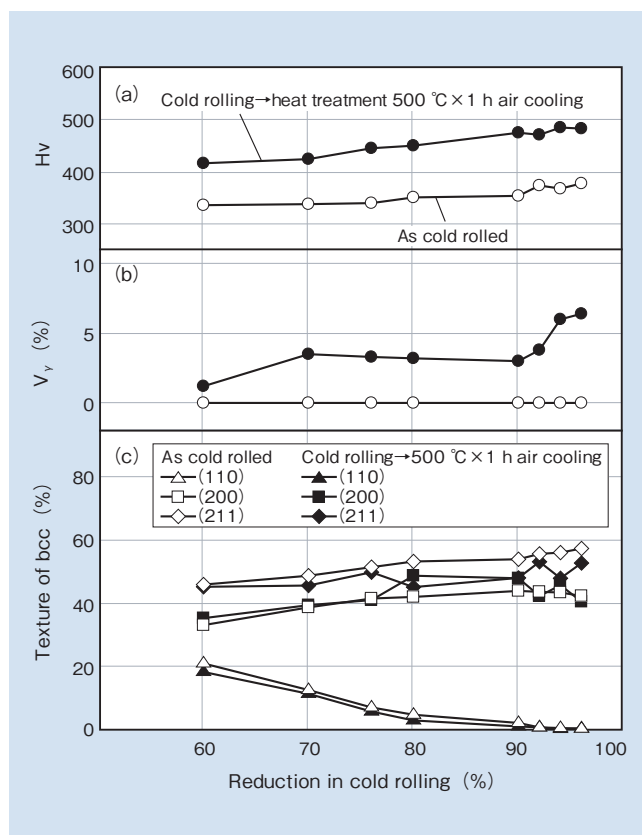


図6 Fe-20.13 mass%Ni-4.14 mass%Mo合金の硬さ、 γ 量と集合組織に及ぼす冷間圧延率の影響

(a) 硬さ (b) γ 量 (c) bccの面集積度

Fig. 6 Effects of reduction in cold rolling on hardness, V_γ and texture of Fe-20.13 mass%Ni-4.14 mass%Mo alloy

(a) hardness (b) V_γ (c) texture of bcc

サイトとbcc→fccの逆変態の駆動力が増加するためと考えられる。

一方、冷延後のbccの面集積度は、冷延率の増加とともに変化しており、(100)は減少する一方で、(200)と(211)は増加している。しかし、このような結晶方位の変化が起きていても、図5に示すように、冷延後の磁気特性は、ほとんど変化していない。さらに、この面集積度は、冷延後、熱処理後ともによく似た挙動を示しており、冷延後と熱処理後での明確な結晶方位差は認められない。それゆえ、図5に示した高圧下の冷間圧延が熱処理後の磁気特性の発現に対する役割は、圧延による集合組織の形成よりもむしろ、上述した金属間化合物の時効析出とbcc→fccの逆変態を促進させることにあると考えられる。

4. 結 言

- (1) Fe-20 mass%Ni-4 mass%Mo合金の磁気特性は、冷間圧延率とその後の熱処理温度に依存して変化する。冷延率96%の冷間圧延後に500℃で1hの熱処理を行うことにより、 B_r : 1.44 T, B_r/B_{8000} : 0.83, H_c : 2,089 A/mの高角型比の半硬質磁気特性が得られた。
- (2) 熱処理温度が425～650℃の範囲で変化すると、組織形態、硬さ、結晶方位、逆変態オーステナイト量に変化し、これらの組織的因子の変化に伴って磁気特性が変化する。高角型比が得られる500℃での熱処理後には、僅かな結晶方位変化を伴う母相の回復、逆変態オーステナイト、金属間化合物の3つの組織的因子が、磁気特性に複合的に関与することが示唆された。
- (3) 熱処理前の冷間圧延率が増加すると、500℃で熱処理後に高 B_r 、高 B_r/B_{8000} 、高 H_c が得られる。この磁気特性の変化には硬さと逆変態オーステナイト量の増加が伴っており、冷間圧延率が増加すると、500℃で熱処理時の金属間化合物の析出とbcc→fccの逆変態が促進されることが示唆された。

本研究により、Fe-20 mass%Ni-4 mass%Mo合金で高角型比の半硬質磁気特性を得るための材料組織についての知見が得られた。今後、この知見を活かし、レアメタルであるNiやMoの含有量を減らした省資源型の半硬質磁性材料を開発する所存である。また、盗難防止タグ以外の新たな用途の開発にも注力していく所存である。

引用文献

- 1) 日本国特許 特表 2001-502759 号公報
- 2) 太田恵造 著:「磁気工学の基礎 II」共立全書 (1973) p.290
- 3) 本間基文, 日口章 編著:「磁性材料読本」工業調査会 (1998) p.162
- 4) T.H.Tiefel and S.Jin : Journal of Applied Physics 55 (1984) p.p.2112-2114
- 5) B.D.Cullity 著、松村源太郎訳:「新版 カリティ X 線回折要論」アグネ (1980) p.p.374-385
- 6) G.R.Speich : Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 227 (1963) p.p.1426-1432
- 7) 藤倉正国, 加藤哲男: 鉄と鋼 64 (1978) p.p.1179- 1188
- 8) 竹内桂三, 杉浦慎也, 片山義唯, 乾勉: 日本金属学会会報 36 (1997) p.p.358-360
- 9) 乾勉, 砂川淳: 日立金属技報 13 (1997) p.p.33-36
- 10) 西山善次 著:「マルテンサイト変態 基本編」丸善 (1971) p.221
- 11) 尾崎良平, 長村光造, 足立正雄, 田村今男, 村上陽太郎 著:「金属材料基礎学」朝倉書店 (1978) p.p.125-126



横山 紳一郎
Shin-ichiro Yokoyama
日立金属株式会社
特殊鋼事業部
安来工場
博士 (工学)



森 英樹
Hideki Mori
日立金属株式会社
特殊鋼事業部
安来工場