論 説

Mo パーマロイの結晶粒粗大化に及ぼす
加工条件の影響

横枕多賀夫*, 矢萩慎一郎*

Effect of Annealing and Cold Reduction on the Grain
Growth of Mo Permalloy

Takao Yokomakura and Shin-ichiroh Yahagi

Synopsis

The effect of manufacturing parameters on the grain size after annealed Ni-Fe-Mo PC permalloy strip is reported.

The high magnetic properties were achieved in coarse grained test pieces which were manufactured by low intermediate annealing temperature, high final cold reduction and elevated magnetic annealing temperatures. It was supposed that the high stored energy by the process might induce secondary recrystallization which caused large grain size.

The Vicker's hardness before final annealing should be more than 360 to get coarse grained Mo permalloy strip of 0.1mm in thickness.

The idea to obtain coarse grains was confirmed to be applicable to 47Ni PB permalloy.

1. 緒 言

Fe-Ni 磁性合金はパーマロイと呼ばれ、優れた磁気特性と良好な加工性を有し広くエレクトロニクス分野で使用されている。なかでも Ni が約 80% で Mo や Cu などの合金元素を含む合金は PC パーマロイとして特に高い透磁率をもっていることで知られている。

PC パーマロイについては古くから多くの研究がなされてきており、結晶磁気異方性、磁歪定数に関連して成分、磁気焼なましの冷却速度、規則

不規則変態などについて基礎的研究が報告されている^{1)~5)}。

一方、工業的には、PC パーマロイ（スーパーマロイ）の磁気特性を安定、かつ高特性に製造することが重要である。一般に軟質磁性材料の直流磁気特性（透磁率、保磁力）を向上するには、結晶粒径を大きくすれば良いことが知られている^{6)~8)}。しかし PC パーマロイについて加工条件と結晶粒粗大化についての明確な報告はない。

そこで、本研究では Fe-Ni 磁性合金、特に PC パーマロイについて結晶粒粗大化に及ぼす加工条件の影響を明らかにしたので報告する。

1990年6月11日受付

*大同特殊鋼株式会社研究開発本部

2. 供試材および実験方法

2.1 供 試 材

高周波誘導炉により、真空雰囲気中で溶解、鑄造し30kgのインゴットを製造した。Table 1に化学組成を示す。熱間加工性改善のために微量のMgを添加している。1473Kで厚さ30mmに鍛造後、さらに1473Kで熱間圧延し厚さ3.0mmのコイルとした。その後、表面酸化スケールを除去し、冷間圧延～中間焼なまし～最終冷間圧延の加工工程で厚さ0.1mmとした後10mm幅にスリットし供試材とした。中間焼なまし条件は温度1073K、1173Kで各々真空中10分加熱とした。最終冷間圧延率は33%、80%、91.7%の3水準とした。

2.2 試験片及び測定方法

磁気試験片はコイルから長さ1.4mを切り出し、絶縁処理のため表面に水酸化マグネシウムの5 wt %アルコール懸濁液を塗布、乾燥後外径25mm、内径20mmのトロイダルコアとした。磁気焼なましはパラジウム膜を透過した精製水素気流中で行い、温度を973～1423K、保持時間を0.5～10

hと変化させた。冷却速度は973Kまでは573K/h、それ以下は423K/hとした。磁気測定は交流消磁後、理研電子製B-Hループトレサを用いて行った。

結晶粒径は試験片の厚さが0.1mmと薄いことから、磁気焼なまし後、板の表面を光学顕微鏡を用いて結晶粒界の数を測定し算出した。焼なまし双晶界面も結晶粒界と見なした。

X線回折はCo $K\alpha$ を用いて回折ピークの相対強度を測定した。

3. 実 験 結 果

3.1 磁気特性に及ぼす磁気焼なまし条件の影響

中間焼なまし温度を1073K、最終冷間圧延率を91.7%として加工した厚さ0.1mmの薄帯を973Kから1423Kで各々2h磁気焼なましした時の、最大透磁率 μ_m 、保磁力 H_c の磁気焼なまし温度依存性をFig. 1, Fig. 2に示す。焼なまし温度を上昇するにつれ最大透磁率 μ_m は増大し、保磁力 H_c は減少しており、磁気特性の向上が認められる。

Table 1. Chemical composition of the Mo permalloy tested.

(wt %)												
C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Mo	Fe	Ti	Mg	O	N
0.002	0.10	0.60	0.002	0.0004	0.02	80.10	5.40	Bal	0.004	0.003	0.0013	0.0005

Fig. 1. Dependence of permeability (μ_m) on the final annealing temperature.

Fig. 2. Dependence of coercive force (H_c) on the final annealing temperature.

1423Kでの磁気焼なまし後、 $\mu\text{m} \sim 360\,000$, $H_c \sim 6.5\text{mOe}$ と良好な磁気特性を示している。磁気特性向上傾向は1323K以上の加熱温度で著しい。

3.2 結晶粒径に及ぼす磁気焼なまし温度の影響

Fig. 1, 2で示した試験片の磁気焼なまし後の結晶粒粗大化状況をPhoto. 1に示す。結晶粒は試験片の表面で観察した。冷間圧延までは91.7%の強加工のため、結晶粒は観察されない。1173Kまでの加熱温度では結晶粒は板厚0.1mm以下の整粒である。Photo. 1(f)に示したように、1273~1323K加熱後では混粒状態となり、一部の結晶粒が急激に粗大化している。粗大化した結晶粒界は曲率をもって湾曲しており、さらに結晶粒が成長するものと考えられる。粗大化した結晶粒径は板厚を超えており、結晶粒は板厚を貫通している。1273Kの加熱温度以上で2次再結晶が生じているものと考えられる。1373K以上の加熱温度では平均結晶粒径は約0.4mmにも達している。

3.3 磁気特性と結晶粒径の関係

中間焼なまし温度を1073K、最終冷間圧延率91.7%加工した試料について、磁気焼なまし後の平均結晶粒径と初透磁率 μ_i 、最大透磁率 μ_m 、保磁力 H_c 、残留磁束密度 B_r の関係をFig. 3, Fig. 4に示した。結晶粒が粗大化するにつれ磁気特性は向上している。平均結晶粒径が約0.05mmまでは、結晶粒粗大化により磁気特性は急激に向上するが、結晶粒径が約0.1mm以上では結晶粒粗大化による磁気特性の向上効果は漸減している。

3.4 結晶粒成長に及ぼす加工条件の影響

結晶粒径を粗大化することによりP-Cパーマロイの磁気特性を向上できることが確認されたので、さらに詳細に結晶粒成長に及ぼす加工条件の影響を検討した。

加工条件は冷間圧延～中間焼なまし(A)～最終冷延(FR)～磁気焼なまし(最終焼なまし, FA)の加工履歴のうち中間焼なまし条件(A)、最終冷延率(FR)及び磁気焼なまし条件(FA)の結晶粒径に及ぼす影響を調査した。

Fig. 5に中間焼なまし(A)を1073K、10分として最終冷延率(FR)を33.3%と91.7%に変化させた時の磁気焼なまし温度と平均結晶粒径の関係を示した。いずれのFR率でも磁気焼なまし温度を上昇するにつれて結晶粒径は増大しているが、33

%程度の低冷延率では平均結晶粒径はせいぜいほぼ板厚と同じ0.1mm程度までしか粗大化しない。それに対して91.7%の強冷加工を加えた場合には、約1323K以上の加熱温度で結晶粒は著しく粗大化している。

Fig. 6に磁気焼なまし条件(FA)を1423K、2h一定とした時の結晶粒径に及ぼす最終冷延率(FR)の影響を示した。最終冷延率(FR)を増加させる程、結晶粒径は粗大化しやすい傾向を示している。

Fig. 7に同一データを中間焼なまし温度(A)の結晶粒粗大化に及ぼす影響として示した。中間焼なまし温度(A)が低い程、結晶粒は粗大化しやすく、1073Kの比較的低い中間焼なまし温度では、最終冷延率(FR)が80%でも磁気焼なまし(FA)後の結晶粒は0.55mmまで粗大化している。

Fig. 8に中間焼なまし温度(A)1073K、最終冷延率(FR)91.7%加工材について磁気焼なまし(FA)条件の結晶粒径に及ぼす影響を示した。高温長時間程、結晶粒径は粗大化しているが、0.1mm以上の粗大結晶に成長する前に混粒状態が生じていると思われる。

結晶粒粗大化に伴う集合組織の変化をX線回折により試験した。

Fig. 9, Fig. 10は中間焼なまし温度(A)1073K、最終冷延率(FR)91.7%加工材についての磁気焼なまし温度によるX線回折ピークの変化状況である。冷間圧延加工状態では(220)回折ピークが最も強く、加工集合組織がみられる。約1273Kまでは磁気焼なまし(FA)によって(200)回折ピークが強まる。約1323K付近から(111)(311)回折ピークが強まり、(200)は急速に減少している。結晶粒径の観察結果を考慮に入れると、0.1mm以下の結晶は(200)配向、粗大結晶粒は(111), (311), (220)などの配向と考えられる。

一方、磁気焼なまし(MA)によって結晶粒が粗大化しなかった加工材(中間焼なまし(A)1073K、最終冷間圧延率33.3%)では高温の磁気焼なまし(FA)でも(200)回折強度の減少はないなど、結晶粒粗大化材とは集合組織に大きな違いがある(Fig. 11)。

Photo. 1. Grain growth of Mo permalloy by the final annealing for 2h.

Fig. 3. Dependence of permeability (μ_i , μ_m) on grain diameter.

Fig. 4. Dependence of coercive force (H_c) and residual magnetic flux density (Br) on grain diameter.

Fig. 5. Grain growth by the final annealing.

Fig. 6. Variation of grain diameter with cold reduction.

Fig. 7. Dependence of grain diameter on the intermediate annealing temperature.

Fig. 8. Dependence of grain diameter on the final annealing temperature and time.

Fig. 9. Variation of X-ray diffraction with the final annealing temperature.

Fig. 10. Variation of relative intensity (P) of X-ray diffraction with the final annealing temperature of the samples with high reduction (91.7%).

4. 結果の検討

結晶粒を著しく粗大化させることによって高磁気特性を有するPCパーマロイ(スーパーマロイ)を製造することが可能である。加工条件を冷間圧延～中間焼なまし(A)～最終冷延(FR)～磁気焼なまし(FA)と考えたとき、結晶粒粗大化のためには

(1) 最終冷延(FR)率を大きくする(強冷間加工を行う)。

(2) 中間焼なまし(A)を低温、短時間とする。

Fig. 11. Variation of relative intensity (P) of X-ray diffraction with the final annealing temperature of the samples with low reduction (33.3%).

Fig. 12. Dependence of grain diameter on the hardness before the final annealing.

(3) 高温、長時間の磁気焼なまし(FA)を行う。
の1項目以上を実施すればよい。工業的観点からは、(3)の磁気焼なましを高温、長時間実施することは能率、加熱炉の寿命から得策ではない。

従って、(1),(2)の方策が实际的であると考えられる。中間焼なまし温度を低温、短時間とし強冷間加工を行うことは、磁気焼なまし前に材料に加工歪をできるだけ多く加えることに他ならない。材料の加工歪を評価する簡便な物性値として硬度をとりあげた。Fig. 12に磁気焼なまし前の硬さと1373K、2h磁気焼なまし後の結晶粒の関係を示した。硬さ(HV)が約360以上で結晶粒は急激に粗

Table 2. Magnetic properties of 47Ni PB permalloy.

Ni content (wt%)	Thickness (mm)	Hardness HV	Grain diameter (mm)	μm	H_c (mOe)
47.64	0.37	268	1.72	151 000	29
	0.35	220	0.10	40 000	64

大化している。これは材料に大きな加工歪が加わると、磁気焼なましにおいて核発生場所が多くなり、比較的1次再結晶粒が微細化し、2次再結晶が生じ易くなるためと推定されるが詳細についてはさらに検討が必要と思われる。

磁気焼なまし前に材料にできるだけ大きな加工歪を加えること（磁気焼なまし前の硬さをできるだけ高めること）によって磁気焼なまし後の結晶粒を粗大化し磁気特性を向上する方法はPCパーマロイに限らないと考えられる。そこでこの方法をPBパーマロイに適用してみた。結果をTable 2に示した。粗大結晶粒と最大透磁率 μm 約150 000が達成できることが確認された。

大きな加工歪を加えることによる結晶粒粗大化と高磁気特性達成方法はPC、PBパーマロイで有効ことが確認された。

高磁気特性は結晶粒の粗大化によって達成されるとの観点から検討を進めてきた。一方、もし結晶配向によって磁気特性が決定されるとすれば、結晶粒の大きさよりもむしろ集合組織が重要な意味をもつことになる。今回の実験では結晶粒の大きさの効果と結晶の配向の効果を分離できないので詳細はさらに検討が必要と考えられる。

5. 結 言

結晶粒を粗大化させることによって高磁気特性

を有するPCパーマロイ（スーパーマロイ）を製造することが可能である。磁気焼なまし前に材料に加工歪をできるだけ多く加えること、硬さ（HV）が約360以上にする事で結晶粒を粗大化することができる。

この方法はPCパーマロイのみならずPBパーマロイにも適用可能である。

結晶粒の粗大化は2次再結晶によると推定された。

（文 献）

- 1) A.T.English and G.Y.Chin: J. Appl. Phys., **38** (1967), 1183
- 2) R.M.Bozorth and J.G.Walker: Phys. Review, **89** (1952), 624
- 3) A.A. Lykens: J. Appl. Phys., **33** (1962), 1232
- 4) P. Cohen: J. Appl. Phys., **38** (1967), 1174
- 5) R.D. Enoch and A.D. Fudge: Brit. J. Appl. Phys., **17** (1966), 623
- 6) K. Aoyagi: J.J. Appl. Phys., **4** (1965), 551
- 7) T. Akonolafe and G.W. Johnson: J. Mater. Sci., **21** (1986), 2403
- 8) S. Presston and G.W. Johnson: J. Mater. Sci., **19** (1984), 4099