

Fe-C-Cr系扁平粉末の周波数特性に及ぼすC, Cr, Si, Mn添加の影響

Effects of C, Cr, Si and Mn Additions on Frequency Characteristics of Fe-C-Cr Flaky Powders

細見 凌平*¹ 三浦 滉大*² 澤田 俊之*³

HOSOMI Ryohei, MIURA Kodai and SAWADA Toshiyuki

Synopsis: Fe-C-Cr alloy flaky powders were investigated as materials used for magnetic sheets for RFID applications. Test powders were prepared by the gas atomizing process followed by flattening process by an attrition mill to obtain flaky powders. The permeability, coercivity H_c and saturation magnetization M_s of the flaky powders were measured, and the effects of C, Cr, Si and Mn on the frequency characteristics and magnetic characteristics were discussed.

Regarding the amount of C addition, it was confirmed that the 0.4C composition increased gradually in imaginary part of frequency μ'' on the low frequency side. This phenomenon is thought to be caused by eddy current loss. Furthermore, the median diameter D_{50} of the 0.4C composition was larger than that of the 1.0C composition. This is thought to be due to the high ductility of martensite of the 0.4C composition.

It was confirmed that resonance frequency f_r was increased by adding C, Cr, Si, and Mn, which have the effect of lowering the martensitic transformation start temperature. As a result of calculating the micro strain ε of the flaky powders, it became clear that the powders with a large amount of retained austenite γ_R in the spherical powders also have a large ε . As ε increases, H_c increases and μ' decreases. So, it was suggested that spherical powders with a large γ_R contribute to the increase of f_r .

From the relationship between f_r and $M_s/\mu'^{1/2}$, it was found that there is a difference in domain wall volume $S_w\delta$ between 1.0C and 0.4C compositions. Furthermore, it was found that $S_w\delta$ increased as the crystallite size d decreased. The 1.0C composition was able to reduce d and increase f_r .

Keywords: magnetic powder; magnetic sheet; flaky powder; RFID; retained austenite; micro strain; resonance frequency.

1. 緒言

スマートフォンやパソコンなどの電子機器の小型化、高密度化により、電磁波ノイズによる電子機器の誤作動が問題となっている。このような電磁波ノイズ対策の一つとして、金属扁平粉末を樹脂と混練させて作製する磁性シートが用いられる¹⁾。また、磁性シートは電磁波ノイズ対策に用いられるだけでなく、電磁波を利用した非接触通信のRFID (Radio Frequency Identification) 用途にも用いられる²⁾。RFIDにはいくつかの周波数帯があり、現在最も普及しているHF帯 (13.56 MHz) は、交通系ICカード等で利用されており、今後さらなる普及が見込まれるUHF帯 (860 ~ 960 MHz) は、HF帯と比較して長距離通信が可能であることから、物流における在庫管理での活用な

どで期待されている。

一方でICタグの近傍に金属がある状態で通信を行うと、データ送信側から発した電磁波が金属部で渦電流として損失することで、データの送受信が困難になる問題がある。そこで、ICタグと金属の間を磁性シートで挟むことにより、金属による渦電流の影響を受けずにデータの送受信が可能になる。

RFID用途において求められる磁性シートの特性は、使用周波数における低い磁性損失 $\tan\delta (= \mu''/\mu')$ である。ここで、 μ' は透磁率 μ の実部、 μ'' は μ の虚部を表す。これによって電磁波の収束効果を高め、通信距離を改善することができる。低周波のHF帯に加えて高周波のUHF帯の普及が見込まれていく中で、高周波帯まで低い磁性損失の扁平粉末を開発することは重要である。

*1 粉末事業部 粉末技術部 技術3グループ

*2 研究・開発センター 新商品開発室 商品開発2グループ

*3 粉末事業部 粉末技術部 技術2グループ長、博士 (工学)

そこで本研究では高周波帯においても低い磁性損失を維持できる扁平粉末について検討を行うため、原料粉末をアトリションミルで加工したFe基合金扁平粉末を作製し、保磁力 H_c や飽和磁化 M_s の磁気特性評価を実施した。さらに磁性シートを作製し、透磁率の周波数特性に及ぼす添加元素の影響について考察した。

2. 添加元素の選定

高周波帯においても低い磁性損失を維持するためには、磁壁共鳴周波数を高くする必要がある。磁壁共鳴周波数 f_r は以下の式で表される³⁾。

$$f_r = 1.0 \times 10^4 M_s \sqrt{\frac{S_w \delta}{\chi_r}} \quad (1)$$

ここで、 S_w 、 δ および χ_r はそれぞれ磁壁の面積、磁壁の幅および比磁化率を表す。ただし、 $\chi_r = \mu_t - 1$ である。ここで μ_t は扁平粉末の真の透磁率を表す。この式から、高い磁壁共鳴周波数を得るためには、高 M_s かつ低 μ_t を有する材料が必要であることが分かる。そこで本研究では高 M_s を有するFe-C系合金⁴⁾をベースに検討した。Fe-C系合金の μ_t を低下させるための手段として、磁壁のピンニングサイトを増加させることが挙げられる。磁壁のピンニングサイトは、転位密度 ρ を大きくすることにより増加させることができる。ここで、加工誘起マルテンサイトは焼入れ処理によって得られる同組成のマルテンサイトよりも ρ が高いことが報告されていることから⁵⁾、残留オーステナイト量 γ_R が多い球状粉末に扁平加工を施すことにより、加工誘起マルテンサイト変態し、 ρ が高い扁平粉末が得られると予想した。そこで本研究では鋼に添加される代表的かつ安価な元素であり、マルテンサイト変態開始温度を下げる効果を有するCr, Si, Mn⁶⁾を添加することとした。なお、本研究において球状粉末は製造時の急冷凝固を特徴とするガスアトマイズ法で作製することを前提としており、マルテンサイト変態開始温度の低温化により、 γ_R の増加が見込まれる。

3. 実験方法

Table 1 に検討した計8組成の分析値を示す。本実験では、添加元素量の影響を調査するためC量は0.4, 1.0mass% (以降%は、mass%を示す)の2水準を作製し、Cr量は2.0, 4.0%の2水準を作製した。Si, Mnに関してはSiを1.0%, Mnを0.5%添加した組成と、無添加の組成をそれぞれ作製した。扁平加工の原料粉末はガスアトマイズ法にて作製し、 $-106 \mu\text{m}$ に分級した。分級後の球状粉末について、粉末を樹脂に埋め込み研磨した後、ピッカース硬さ測定を荷重0.98Nにて実施した。構成相の同定および γ_R の評価は、X線回折装置(ターゲットCu-K α 線)を用いて測定した。 γ_R は直接比較法により、 αFe (200), (211)および γFe (200), (220), (311)の合計5本のピークを用いて算出した。また、 H_c および M_s はVSMを用いて測定した。Table 2 に球状粉末の測定結果を示す。

扁平加工は、一般的なアトリションミルを使用し、原料粉末、溶媒、加工ボールを攪拌して行なった。得られた扁平粉末について、レーザー回折・散乱法により平均粒子径(メジアン径 D_{50})を測定した。構成相の同定および H_c 、 M_s は、球状粉末の測定時と同様の手法で測定した。ただし扁平粉末の H_c は、扁平粉末の長軸方向に対し平行に励磁したときの値である。また、扁平粉末と樹脂を

Table 1 Chemical compositions of spherical powders of Fe-C-Cr alloy in mass%.

Alloy	Fe	C	Cr	Si	Mn
Fe-0.4C-2Cr	Bal.	0.37	1.98	-	-
Fe-0.4C-2Cr-Si, Mn	Bal.	0.39	1.99	0.89	0.50
Fe-0.4C-4Cr	Bal.	0.38	4.00	-	-
Fe-0.4C-4Cr-Si, Mn	Bal.	0.38	4.00	0.88	0.51
Fe-1.0C-2Cr	Bal.	0.97	2.00	-	-
Fe-1.0C-2Cr-Si, Mn	Bal.	0.98	2.00	0.82	0.51
Fe-1.0C-4Cr	Bal.	0.99	3.98	-	-
Fe-1.0C-4Cr-Si, Mn	Bal.	0.98	3.97	0.80	0.50

Table 2 Characteristics of Fe-C-Cr spherical powders.

Alloy	Vickers hardness	Phase	Amount of retained austenite γ_R (%)	Coercivity H_c (A/m)	Saturation magnetization M_s (T)
	$HV_{0.1}$				
Fe-0.4C-2Cr	630	γ, α'	2.4	4100	1.86
Fe-0.4C-2Cr-Si, Mn	650	γ, α'	5.1	4700	1.77
Fe-0.4C-4Cr	590	γ, α'	5.4	5000	1.76
Fe-0.4C-4Cr-Si, Mn	630	γ, α'	7.0	5500	1.64
Fe-1.0C-2Cr	810	γ, α'	22.6	5300	1.32
Fe-1.0C-2Cr-Si, Mn	740	γ, α'	28.3	5000	1.15
Fe-1.0C-4Cr	660	γ, α'	34.7	5400	1.00
Fe-1.0C-4Cr-Si, Mn	690	γ, α'	46.5	5600	0.77

混練してスラリーを作製し、ドクターブレード法により、シート状に成形した。作製した磁性シートを 333 K, 50 MPa の条件でプレスした。磁性シート中の扁平粉末の充填率はおよそ 30 ~ 35 vol% であった。得られた磁性シートについて、PMF-3000 (凌和電子製) を用いて 1 MHz ~ 1.8 GHz 域の複素比透磁率 (μ' , μ'') の周波数特性評価を行なった。

ミクロひずみ ε の評価は、X線回折装置 (ターゲット Cu-K α 線) を用いて測定した。 ε は DF (Direct fitting) 法⁷⁾ により、 α Fe の (110), (200), (211), (220), (310) の 5 本を用いて解析した。装置起因の幅広がり影響は標準試料 Si を用いて補正した。

ここで ε は、Williamson-Hall プロットから得られる傾きのことである。この ε は、転位密度、性質、分布⁸⁾、界面の弾性ひずみ⁹⁾ を反映するパラメータであるとされている。一方で、本研究で用いた球状粉末および扁平粉末のマルテンサイト中の C は固溶していると考えられ、この固溶 C は回折ピークの幅広がり影響する¹⁰⁾。本研究では、この固溶 C の影響を含んだ ε を用いて、磁気特性、特に H_c , μ を議論する。磁化過程において磁壁移動が支配因子と考えれば、磁壁移動は結晶内の応力場によって妨げられると考えられる¹¹⁾。この応力場の由来として転位が挙げられる¹²⁾。一方で、磁壁と固溶 C の相互作用の詳

細は不明であるが、固溶元素も結晶内に応力場を形成する¹³⁾ と考えられることから、固溶 C を含んだ ε で磁気特性を説明できると考えた。よって、本研究で取り扱う ε は固溶 C を含んだ値であることを考慮する必要がある。

4. 結果と考察

4.1 透磁率の周波数特性

Fig. 1 に各組成の扁平粉末により作製された磁性シートの μ' , μ'' の周波数特性を示す。Fig. 1 は特に C 量の影響について検討するため、Cr, Si, Mn 添加量が同一の組成毎に整理している。いずれの結果も 0.4C 組成は 1.0C 組成と比較して低周波側で緩やかに μ'' が増加した。 μ'' プロファイルの形状について吉田は、球状粉末においては渦電流による分散に起因して緩やかに μ'' が増加すること、球状粉末が加工によって扁平状の異方的な形状になることで、磁壁共鳴により μ'' の極大を取ることを報告している¹⁴⁾。Fig. 1 (a) ~ (d) の 0.4C 組成において 10 MHz 付近から見られる μ'' の緩やかな増加は渦電流損失によるものと考えられる。なお、磁性粉末の厚みが表皮深さより小さくなることで、 μ'' の増加は抑制される。また、0.4 C, 1.0 C 組成において、それぞれ 200 MHz, 300 MHz 付近に現れた μ'' のピークは磁壁共鳴のピークである

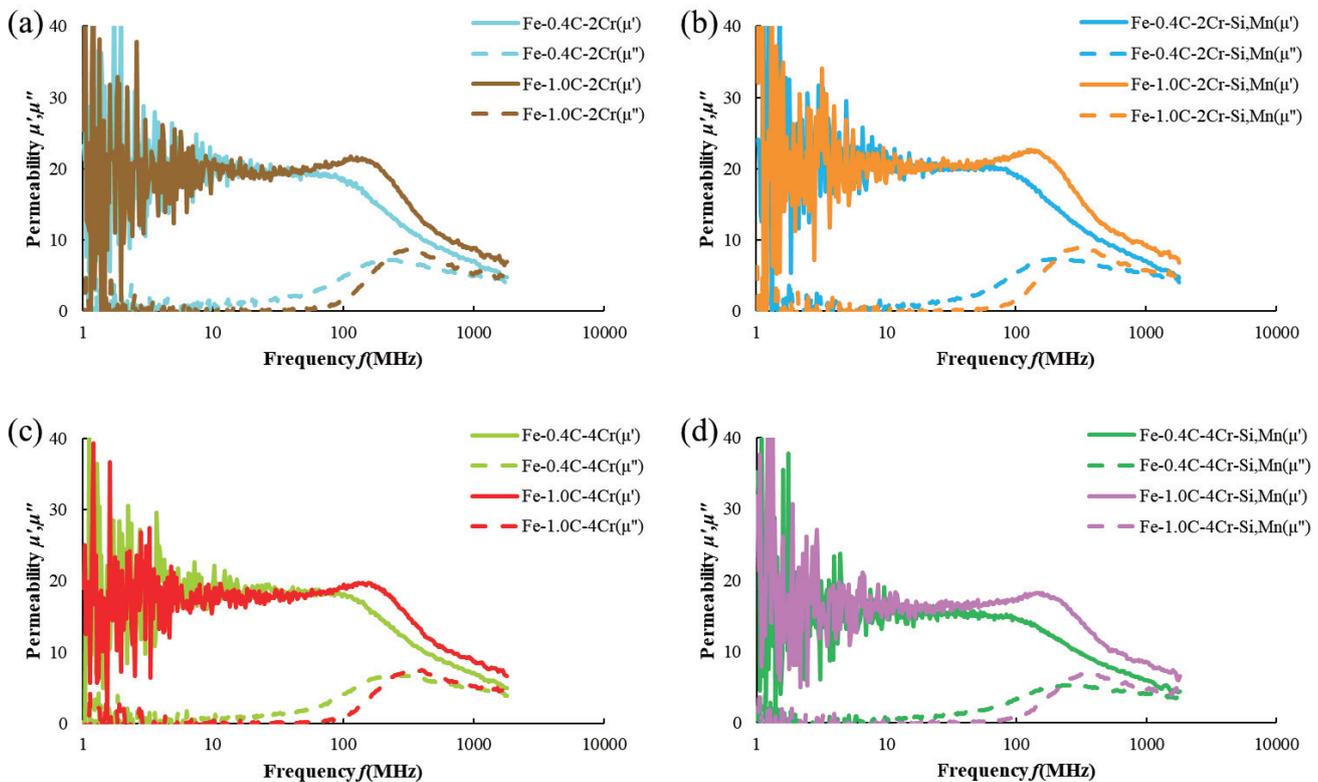


Fig.1 Frequency dependences of real part and imaginary part of permeability, (a)Fe-0.4C-2Cr and Fe-1.0C-2Cr, (b)Fe-0.4C-2Cr-Si, Mn and Fe-1.0C-2Cr-Si, Mn, (c)Fe-0.4C-4Cr and Fe-1.0C-4Cr and (d)Fe-0.4C-4Cr-Si, Mn and Fe-1.0C-4Cr-Si, Mn.

と考えられる。Fig. 2 に扁平粉末の断面図を示す。1.0 C 組成が一様に扁平化されているのに対して、0.4 C 組成では厚みを持った扁平粉も確認された。これらの厚みを持った扁平粉末が表皮深さより大きい粉末であり、 μ'' が緩やかに増加したものと考えられる。

Table 3 に扁平粉末の各特性の評価結果を示す。なお、 f_r は μ'' がピークの値を取る周波数とした。 f_r が高周波側となったのは 1.0C 組成であった。また、0.4 C 組成の $D50$ は 1.0 C 組成と比較して大きいことが分かった。XRD の結果から、すべての扁平粉末において構成相はマルテンサイト単相であることが分かったが、C 添加量でマルテンサイトの延性が異なり、1.0 C 組成は適度な粉砕と扁平化により均一に薄い扁平粉末となった。一方、0.4 C 組成はマルテンサイトに延性があり、1.0 C 組成より粉砕が生じにくくなったことから、アトリッションミル中のスラリー粘度が上昇し、大きく、厚い粉末が残存したと考えられる。0.4 C 組成は 1.0 C と同程度の $D50$ を有する扁平粉末を作製する予定であったが、アトリッションミル中のスラリー粘度の上昇により、扁平加工が途中で停止した。

また Table 3 において示された結果から、Cr, Mn, Si 添加による μ' や f_r への影響に注目すると、4Cr 組成は 2Cr 組成と比較して μ' が低下し、 f_r が高周波化した。一方 Si, Mn 添加による μ' や f_r への影響は明確ではなかった。なお今回作製した 8 種の扁平粉末のうち、最も f_r の大きい組成は高 C, Cr 組成でかつ Si, Mn を添加した Fe-1.0C-4Cr-Si, Mn であった。

4.2 磁気特性と材料パラメータの関係

C, Cr, Si, Mn 添加による周波数特性の変化について考察するため、各組成の扁平粉末の ε を評価した。 ε が変化する因子を調査するため、Fig. 3 に ε と加工時間 T の関係をプロットしたグラフを示す。 ε と T は相関しており、 T が長時間の 1.0 C 組成の ε が大きいことが分かった。 T の長時間化は扁平加工時に粉末に与えるエネルギーが大きくなることから、それに伴い ε が大きくなったと考えられる。さらに T が比較的近い値となる 0.4 C 組成と 1.0 C 組成に分けて、扁平粉末の ε と加工前球状粉末の γ_R の関係をプロットしたグラフを Fig. 4, Fig. 5 にそれぞれ示す。

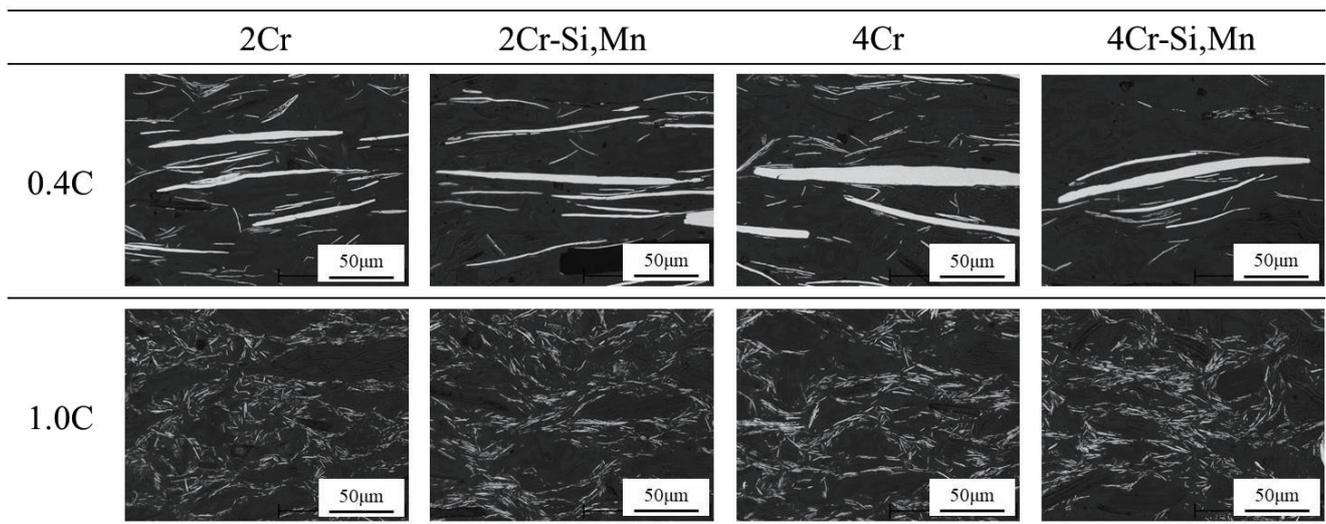


Fig.2 Optical micrographs of cross sectional view of flaky powders.

Table 3 Characteristics of Fe-C-Cr flaky powders.

Alloy	Median diameter $D50$ (μm)	Phase	H_c (A/m)	M_s (T)	Real part of permeability μ' (at 13.56MHz)	Resonance frequency f_r (MHz)
Fe-0.4C-2Cr	82	α'	2700	1.79	20.3	232
Fe-0.4C-2Cr-Si, Mn	111	α'	2600	1.78	20.0	241
Fe-0.4C-4Cr	83	α'	2800	1.76	18.6	260
Fe-0.4C-4Cr-Si, Mn	102	α'	2800	1.71	15.4	250
Fe-1.0C-2Cr	8.4	α'	3400	1.64	19.6	320
Fe-1.0C-2Cr-Si, Mn	10.0	α'	3700	1.63	20.1	320
Fe-1.0C-4Cr	10.4	α'	3900	1.64	17.7	326
Fe-1.0C-4Cr-Si, Mn	10.8	α'	4200	1.58	16.3	332

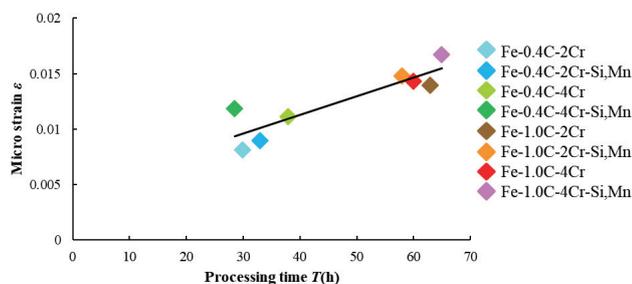


Fig.3 Relationship between micro strain ϵ and processing time T .

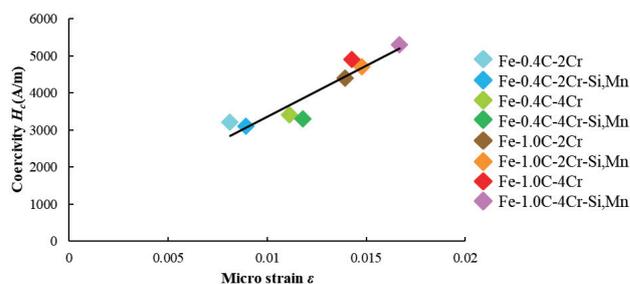


Fig.6 Relationship between coercivity H_c and micro strain ϵ .

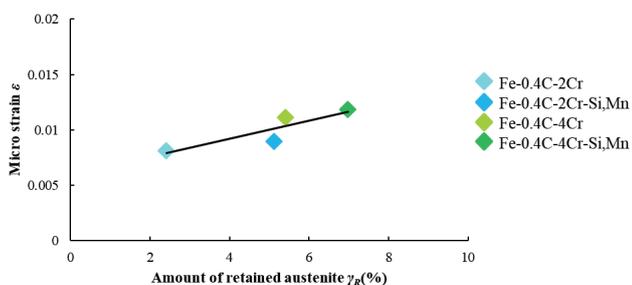


Fig.4 Relationship between micro strain ϵ and amount of retained austenite γ_R of 0.4C compositions.

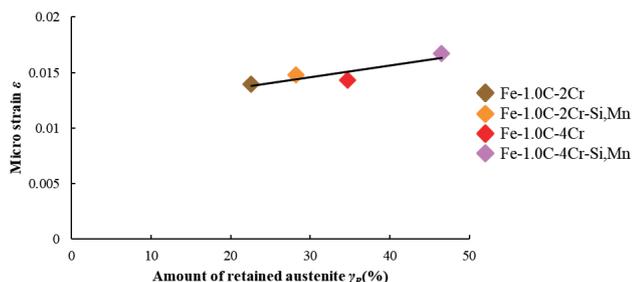


Fig.5 Relationship between micro strain ϵ and amount of retained austenite γ_R of 1.0C compositions.

0.4 C 組成, 1.0 C 組成ともに ϵ の増加に伴い γ_R も単調に増加する結果となった。すなわち今回得られた ϵ は T と γ_R の影響を受けていることが分かった。 ϵ と γ_R の関係について、Table 3 より扁平粉末はすべてマルテンサイト単相となることから、球状粉末において γ_R が多い粉末は扁平粉末において加工誘起マルテンサイトの割合が多いといえる。すなわち、加工誘起マルテンサイトは焼入れ処理によって得られる同組成のマルテンサイトよりも ρ が高いことを明らかにした過去の報告⁶⁾と同様に、 γ_R の増加に伴い、 ϵ も増加したと考えられる。ここで球状粉末に存在していたマルテンサイトは、ガスアトマイズ時の急冷により生成しているため、焼入れ処理によって得られるマルテンサイトに近い性質を有していると想定した。

Fig. 6 に Table 3 に示した H_c と ϵ の関係をプロットしたグラフを示す。 ϵ の増加に伴い H_c も単調に増加した。同じ C 量で比較すれば、 ϵ の増加は ρ の増加と対応すると考えられ、 ϵ の増加すなわち ρ の増加により、磁壁のピン

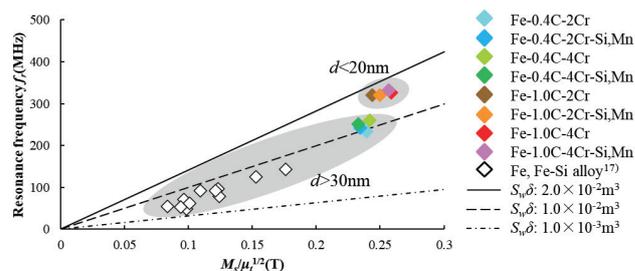


Fig.7 Relationship between resonance frequency f_r and $M_s/\mu_t^{1/2}$.

止め効果が大きくなることから H_c が増加すると考えられる。特に、 $H_c \propto \rho^{1/2}$ と¹²⁾、 $\rho^{1/2} \propto \epsilon^{15)}$ の2つの関係から、Fig. 6 の $H_c \propto \epsilon$ の相関は妥当であると考えられる。

Fig. 7 に f_r と $M_s/\mu_t^{1/2}$ の関係をプロットした結果を示す。扁平粉末の反磁界の影響を無視した μ_t は、扁平粉末の H_c から見積もった値である¹⁶⁾。式1より $\chi_r = \mu_t - 1$ であるので、 $\mu_t \gg 1$ のときは $f_r \propto M_s/\mu_t^{1/2}$ の相関を持つ。なお Fig. 7 中には今回作製した8組成だけでなく、Fe および Fe-Si 系扁平粉末の結果¹⁷⁾もプロットしている。さらに磁壁体積 $S_w\delta$ を $2.0 \times 10^{-2} \text{m}^3$ 、 $1.0 \times 10^{-2} \text{m}^3$ 、 $1.0 \times 10^{-3} \text{m}^3$ としたときの f_r と $M_s/\mu_t^{1/2}$ の関係を線でそれぞれ示している。Fig. 7 より、1.0C 組成において $S_w\delta$ が $2.0 \times 10^{-2} \text{m}^3$ の線に近い箇所にプロットされているのに対して、その他の組成において $S_w\delta$ が $1.0 \times 10^{-2} \text{m}^3$ や $1.0 \times 10^{-3} \text{m}^3$ の線の周辺にプロットされていることから、1.0 C 組成はその他の組成と比較して $S_w\delta$ が大きいことが確認された。さらに ϵ と同様の評価方法にて扁平粉末の結晶子サイズ d ⁷⁾ を評価した結果、1.0 C 組成は 20 nm 未満、その他の組成は 30 nm を超える大きさであることが分かった。すなわち d が小さくなるに伴い、 $S_w\delta$ が大きくなることが示された。以上より、1.0 C 組成で d が小さくなり、 $S_w\delta$ を大きくし、 f_r を高周波化することが可能であると分かった。

5. 結言

本研究で得られた知見は以下の通りである。

- (1) C 添加量の違いによる透磁率の周波数特性について、0.4 C 組成は低周波側における μ'' の緩やかな増加が確認された。これは、表皮深さより大きい厚みの粉末

の存在が渦電流損失を招いたと推測される。さらに、C添加量でマルテンサイトの延性が異なり、1.0 C組成は均一に薄い扁平粉末となった一方、0.4 C組成はマルテンサイトに延性があり、大きく、厚い粉末が残存した。

- (2) マルテンサイト変態開始温度を下げる効果があるC, Cr, Si, Mnを添加することで、 f_r の高周波化を確認した。扁平加工により残留オーステナイトから加工誘起マルテンサイトに変態した扁平粉末の ε を評価した結果、球状粉末の γ_R が多い粉末は ε も大きいことが明らかになった。 ε の増加に伴い H_c は増加し、 μ' は減少することから、 γ_R が多い球状粉末（原料粉末）が f_r の高周波化に寄与することが示唆された。
- (3) f_r と $Ms/\mu_r^{1/2}$ の関係から、1.0 C組成と0.4 C組成の $S_w\delta$ に違いが存在することが明らかになった。さらに扁平粉末の d を評価した結果、 d の変化に伴い、 $S_w\delta$ が変化することも分かった。1.0 C組成は d が小さくなり、 $S_w\delta$ が大きくなることにより f_r が高周波化した。

参考文献

- 1) 橋本修：電波吸収体の技術と応用，シーエムシー出版，(2004)，132-142.
- 2) 及川義則，亀井浩二：NEC 技報，59 (2006) 2，96-99.
- 3) 太田恵造：磁気工学の基礎Ⅱ，共立全書，(1973)，317.
- 4) R. Bozorth: Ferromagnetism, D. Van Nostrand Company, New York, (1951)，368.
- 5) 賀谷洋至，増村拓朗，土山聡宏，山先祥太：日本熱処理技術協会講演大会講演概要集，92 (2021)，7-8.
- 6) C. Y. Kung and J. J. Rayman：Metall. Trans. A, 13A (1982)，328.
- 7) 高木節雄，赤間大地，Jiang Fulin，土山聡宏：材料，67 (2018) 3，383-388.
- 8) 高木節雄，増村拓朗，土山聡宏：鉄と鋼，105 (2019) 6，648-654.
- 9) 前島健人，米村光治，河野佳織，宮本吾郎：鉄と鋼，104 (2018) 11，673-682.
- 10) 岩村真歩，塚原真宏，井戸原修，三阪佳孝，高木節雄：鉄と鋼，107 (2021) 10，853-862.
- 11) 太田恵造：磁気工学の基礎Ⅱ，共立全書，(1973)，299-304.
- 12) H. Trauble: Magnetism and Metallurgy II，edited by A. E. Berkowitz and E. Kneller, Academic Press, New York, (1969)，622.
- 13) 牧正志：鉄鋼の組織制御，内田老鶴園，(2015)，110.
- 14) 吉田栄吉：まぐね，3 (2008) 3，134-141.
- 15) G. K. Williams and R. E. Smallman: Philos. Mag., 8 (1956)，34.
- 16) 近角聡信：強磁性体の物理（上），裳華房，(1978)，32.
- 17) 三浦滉大，澤田俊之：山陽特殊製鋼技報，26 (2019) 1，33-40.

■ 著者



細見 凌平



三浦 滉大



澤田 俊之