

東京電機大学

博士論文

金属粉末射出成形法によって作製した
Fe-Cr-Si 系軟磁性材料に関する研究

Study on Fe-Cr-Si Soft Magnetic Alloys
by MIM Process

2021年3月

木村正宏

目次

第 1 章 緒論	
1.1 研究の背景	1
1.2 本研究の目的	2
1.3 本論文の構成	3
第 2 章 技術的背景	
2.1 MIM の概要	5
2.1.1 その誕生と歴史	5
2.1.2 市場動向	6
2.2 MIM の製造工程	8
2.2.1 製造工程の流れ	8
2.2.2 金属粉末	8
2.2.3 混練・造粒	10
2.2.4 射出成形	12
2.2.5 脱脂	14
2.2.6 焼結	16
2.2.7 後加工	18
2.2.8 検査・出荷	18
2.3 軟磁性材料	18
2.3.1 概要	18
2.3.2 磁気特性について	19
2.4 電子制御式燃料噴射装置	21
2.4.1 電子制御式燃料噴射装置の歴史	21
2.4.2 システムの構成	21
2.4.3 電子制御式燃料噴射装置の構造	23
2.4.4 ニードルバルブに使用される材料	23
2.4.4.1 PB パーマロイ	23
2.4.4.2 パーメンジュール	24
2.4.4.3 SUS430	24
2.4.5 MIM によるニードルバルブの製品例	25

第 3 章	MIM によって作製した Fe-Cr-Si 系軟磁性材料の磁気特性 および材料特性	
3.1	緒言	28
3.2	実験方法	28
3.3	実験結果および考察	30
3.3.1	焼結特性	30
3.3.2	電気抵抗率	36
3.3.3	直流磁気特性	38
3.3.4	交流磁気特性	41
3.3.5	機械的性質	44
3.4	結言	47
第 4 章	MIM によって作製した Fe-Cr-Si-Mo 系軟磁性材料の磁気特性 および材料特性	
4.1	緒言	50
4.2	実験方法	50
4.3	実験結果および考察	52
4.3.1	焼結特性	52
4.3.2	電気抵抗率	59
4.3.3	直流磁気特性	61
4.3.4	交流磁気特性	64
4.3.5	耐食性	68
4.3.6	機械的性質	69
4.4	結言	72
第 5 章	MIM によって作製した高硬度 Fe-Cr-Si 系軟磁性材料の磁気特性 および材料特性	
5.1	緒言	75
5.2	実験方法	76
5.3	実験結果および考察	77
5.3.1	焼結特性	77
5.3.2	電気抵抗率	85
5.3.3	直流磁気特性	86
5.3.4	交流磁気特性	90

5.3.5 耐食性	94
5.3.6 機械的性質	96
5.4 結言	100
第 6 章 總括	103
謝辭	107

第 1 章 緒論

1.1 研究の背景

金属粉末射出成形法 (Metal Injection Molding, 略して MIM) は, プラスチックの射出成形技術と粉末冶金法 (Powder Metallurgy, 略して PM) による焼結技術を融合させた工法であり, 1970 年代の米国において誕生した. この製法を用いると, プラスチック成形加工品のような 3 次元複雑形状部品を金属で製作することができ, 機械加工などの後加工を必要最小限としたニアネットシェイプの金属部品を大量に生産することが可能となる. この製法のメリットは, 粉末冶金法を応用することで機械加工では製作が困難となる難加工材や高融点金属, あるいは加工によってその特性が変化してしまう磁性材料などを用いた複雑形状部品の製造を可能とし, その製造コストの低減を可能とすることである. そのため, 国内においても 1980 年代後半から金属部品の製造方法の一つとして発展してきた.

国内における最初の市場成長分野としては時計産業が主体であったが, その後は市場規模の大きい自動車産業分野への進出が進み, 1990 年代末になると自動車部品の製造方法の一つとして確立され, 本格的な生産が始まっている¹⁾. 現在, MIM によって生産される主要な部品の材質は Fe-Ni 系の低合金鋼やステンレス鋼となっているが, 近年においては徐々に磁性材料の用途が拡大しつつある²⁾.

ここで磁性材料に注目すると, 磁性材料は軟磁性材料と硬磁性材料の 2 種類に分類され, 前者は電磁石の鉄心のように, コイルへの通電を止めると外部への磁束の供給も同時に失われる性質を持ち, 後者は永久磁石のように半永久的に外部に磁束を供給する性質を持っている. 特に近年においては, 将来的に人類が直面するであろうエネルギー問題や資源・環境問題に関心が集まり, 電子機器の高効率化, 小型化が求められ, 軟磁性材料においてもその性能向上が強く求められている.

軟磁性材料の発展の歴史を振り返ると, その始まりは電磁鋼板にあると考えられ, 1900 年に Hadfield が鉄心用薄鋼板に Si (珪素) を加えることで, 当時の変圧器材料に比べて鉄損が非常に小さくなることを発見した³⁾. その後, 1934 年には Goss が冷間圧延と焼鈍の組み合わせにより, 圧延方向に優れた磁気特性が出ることを発見し⁴⁾, それまでの熱間圧延製造による無方向性電磁鋼板に対し, 2 段冷延法による方向性電磁鋼板の工業化に成功し, これが現代の電磁鋼板の基礎となっている.

一方, 電子機器用の軟磁性材料としては, 1923 年に Arnold と Elmen ら⁵⁾による 78 パーマロイ, 1937 年に増本, 山本ら⁶⁾によるセンダスト, そして加藤, 武井ら⁷⁾により開発が進められたフェライトなどがある. これらの軟磁性材料はその後

も様々な改良が施され、その性能は一段と向上し、現在でも電子工業の発展の基盤を支えている。

しかし、軟磁性材料はその磁気特性の改善やエネルギー損失の低減のために様々な合金元素が添加され、Si や Al を多量に含むセンダストなどは硬さが増して素材の加工性に問題がある点や、Ni を 35~80% も含有するパーマロイなどは素材価格が高くなり、製品加工時の材料歩留まりが問題になるなどの難点がある。さらに、これらの軟磁性材料は鍛造や機械加工によって磁気特性が低下するため、製品の製造工程において磁気焼鈍が必須となってしまうのが現状である。

そのため、MIM によってこれらの軟磁性材料を用いた金属部品を製作することができれば、軟磁性材料の持つ様々な問題点を解決し、3次元複雑形状の金属部品を低コストで生産することが可能となる。その先駆けとして、電子制御式燃料噴射装置のニードルバルブを MIM による PB パーマロイで量産化することに成功したが⁸⁾、その組成の約 50% を占める Ni 原料の価格変動は大きく、Ni 粉末の安定供給にも不安を残したままとなっており、これにとって代わる軟磁性材料が求められていた。

1.2 本研究の目的

現代社会において、軟磁性材料は多くの産業機器、家電、自動車等に利用されており、今後も多くの需要が期待される材料の一つである。そのような多くの利用分野の中で、自動車の電子制御式燃料噴射装置は、1960 年代末に実用化されてから、その要求を増す排ガス規制、燃費向上、高性能化へ向けて改良を重ね、近年では多くの自動車、自動二輪車における環境対策として採用されている。

従来、その主要構成部品であるニードルバルブの製造方法は、鍛造と溶接および機械加工を組み合わせたものが一般的であったが、近年では、その製造方法の一つとして 3次元複雑形状の金属部品をニアネットシェイプで製作できる金属粉末射出成形法 (MIM) が採用されている^{8,9)}。

このニードルバルブには軟磁性材料が使われ、その磁気特性や耐食性などから、一般的に電磁ステンレス鋼と呼ばれる Fe-Cr 系合金や PB パーマロイなどが適しており、MIM による実用化では PB パーマロイが採用されている⁸⁾。軟磁性材料である Fe-Cr 系合金は、初めは耐食性に優れた磁性材料として開発されたもので、約 13% の Cr を含有し、少量の Si または Al を添加することによってフェライト相を安定化させたものである^{10,11)}。この軟磁性材料は電子制御式燃料噴射装置の電磁バルブ (ニードルバルブ以外の構成部品も含む) に採用されてから、パルス応答性に優れることが明らかとなり¹²⁾、新しい交流用の軟磁性材料として注目されるようになったため、その磁気特性や材料特性に関する研究報告は多い¹³⁻¹⁵⁾。粉末

冶金 (PM) による Fe-Cr 系合金についても、原料価格の低減と製品のニアネットシェイプ化の観点から研究が進められてきたが¹⁶⁻¹⁸⁾, MIM によるものは佐野ら¹⁹⁾による報告があるのみである。また, Fe-Cr 系合金の特性を向上させるためには Al や Si 等の添加が有効であるが²⁰⁾, これらの元素の添加によって素材の硬さが増すため, 製品形状への加工が必要となる溶製材への添加量は制限されることになる。

そこで, 本研究では Fe-Cr 系軟磁性材料の特性向上を目的とし, Si 等の合金元素を数%添加した Fe-Cr-Si 系軟磁性材料を MIM によって作製し, その磁気特性と材料特性について明らかにする。

1.3 本論文の構成

本論文の構成は以下のとおりである。

本章では, 本研究の背景と目的について述べた。

第 2 章においては, 本研究の技術的な背景として MIM の概要および製造工程について述べた後, 磁性材料についての概要を述べ, 最後にその応用先として自動車の電子制御式燃料噴射装置の概要を加え, 本研究の目的とその背景についての補足的な説明を述べる。

第 3 章においては, Si を数%含有させた場合でも, 3次元複雑形状の金属部品を製作できる MIM によって Fe-Cr-Si 系軟磁性材料を作製し, Cr および Si 量が磁気特性と材料特性に及ぼす影響について明らかにする。

第 4 章においては, Fe-Cr-Si 系軟磁性材料の Cr 量を減らすことで耐食性の低下が懸念されるため, 耐食性を向上させる Mo を添加した Fe-Cr-Si-Mo 系軟磁性材料を MIM によって作製し, Mo の添加が磁気特性と材料特性に及ぼす影響について明らかにする。

第 5 章においては, Si および Mo の添加によって高硬度化を狙った Fe-Cr-Si 系軟磁性材料を MIM によって作製し, Si 添加量の増加および Mo の添加が磁気特性と材料特性に及ぼす影響について明らかにする。

第 6 章においては, 第 3 章, 第 4 章, 第 5 章で明らかとする MIM による Fe-Cr-Si 系軟磁性材料の磁気特性と材料特性, および本研究によって得られた知見について総括する。

参考文献

- 1) Nippon Piston Ring Co., Ltd.: Abstracts of Spring Meeting JSPM, (2000) 334.
- 2) Japan Powder Metallurgy Association: 2018 Report for MIM market, Japan Powder Metallurgy Association, Tokyo, (2019).

- 3) W. F. Barret, W. Brown, R. A. Hadfield: Sci. Trans. Roy. Dublin Soc., **7**(1900)67.
- 4) N. P. Goss: U. S. Patent No.1965559, (1934).
- 5) H. D. Arnold, G. W. Elmen: J. Franklin Inst., **195**(1923)621.
- 6) H. Masumoto, T. Yamamoto: J. Jpn. Inst. Met., **1**(1937)127-135.
- 7) Y. Kato, T. Takei: Trans. Inst. Electr. Eng. Jpn., **33**(1933)408-412.
- 8) Nippon Piston Ring Co., Ltd.: Abstracts of Spring Meeting JSPM, (2002) 295.
- 9) Committee for Metal Injection Molding: Metal Injection Molding technology for Mechanical designers, JPMA, Tokyo, (2015)55-58.
- 10) T. Kato, T. Tomioka: Denki Seiko, **37**(1966)265-272.
- 11) T. Kato, I. Sekio, K. Kusaka: Denki Seiko, **41**(1970)127-132.
- 12) H.Koide, Y.Kato, K.Tasaka, M.Fujita, T.Takagi: Toyota Engineering, **35**(1985)110-113.
- 13) T. Kato, T. Kato: Denki Seiko, **45**(1974)161-167.
- 14) A. Saito, S.Yahagi, Y. Iwai, K. Takeuchi, A. Kuromiya: Bulletin of the Japan Institute of Metals, **29**(1990)478-480.
- 15) T. Kato, S. Yoshino, H. Kanazawa, Y. Oshima, S. Yahagi: J. Magn. Soc. Jpn., **18**(1994)453-456.
- 16) T. Kato, K. Kusaka, T. Kato: Denki Seiko, **48**(1977)144-150.
- 17) M. Kawamura, T. Kohno: Denki Seiko, **65**(1994)145-150.
- 18) C. Ishihara, K. Asaka, J. Shima, A. Watanabe: J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy, **55**(2008)661-665.
- 19) Y. Sano, T. Osada, K. Kudo, F. Tsumori, H. Miura, M. Tange, S. Tanaka: J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy, **63**(2016)291-296.
- 20) A. Saito, S. Yahagi, Y. Iwai, K. Takeuchi, A. Kuromiya: Bulletin of the Japan Institute of Metals, **29**(1990)478-480.

第2章 技術的背景

2.1 MIMの概要

2.1.1 その誕生と歴史

金属粉末射出成形法 (MIM) を一言でいうと、粉末冶金法 (PM) による焼結技術とプラスチックの射出成形技術を融合させた製法であり、3次元複雑形状の金属部品をニアネットシェイプで製作することを可能にする方法である。その誕生は1970年代の米国まで遡り、1973年に米国カリフォルニア州において設立されたParmatech社の設立者の一人であるDr. Wiechにより発明されたウイテック工法が始まりとされる。その後、米国市場において製品化が始まり、Parmatech社のMIM製品が1979年にMPIF (米国粉末冶金連盟) において年間製品大賞を受賞したことにより、一躍脚光を浴びることになる¹⁾。受賞した2つの部品²⁾の1つ目は、旅客機であるボーイング707および727のフラップ機構部品として使用される純Ni製の直径2インチのリングであった。その部品は、従来の粉末冶金法 (PM) では製作できない不連続な内溝を持つ複雑な構造をしており、相対密度が96%を超える高密度であったため、非常に優れた耐食性を備えていた。2つ目の部品は、Nbをベースとした液体ロケットの推力室であり、一体型の燃焼部とノズルを備えた部品であった。そして、翌年の1980年にDr. Wiechによる発明が特許権を取得し、Parmatech社はMIM製品の独占的な製造権を与えられることになる³⁾。

MIMの特徴は、粉末冶金技術によって難加工材や高融点金属の3次元複雑形状部品を大量に生産できることであり、出現当時はまさに夢の技術と思われたに違いない。米国内での注目はもとより、日本国内においても企業が早い時期から注目し、1987年にウイテック・ジャパン社が設立され、その年には日本国内においてライセンス生産が始まっている。一方、バトルプロセスと呼ばれる別のMIM製法が国内の企業数社によって共同で研究され、こちらの製法においても1987年にはすでに量産を開始している⁴⁾。その後もMIMへの参入企業は増え、時計産業において急激な発展を遂げた後は、市場規模の大きい自動車部品産業で注目され、1990年代末になるとFig. 2-1, 2-2に示すような自動車エンジン部品において採用されるようになる⁵⁾。その後も各社の特徴を活かしながら順調に成長してきたが、2008年のリーマンショックを境にして国内市場は低迷することになる。その結果、MIMメーカーの撤退・統合が進み、2017年度からは再び国内市場が拡大傾向となることで、現在の状況となっている。

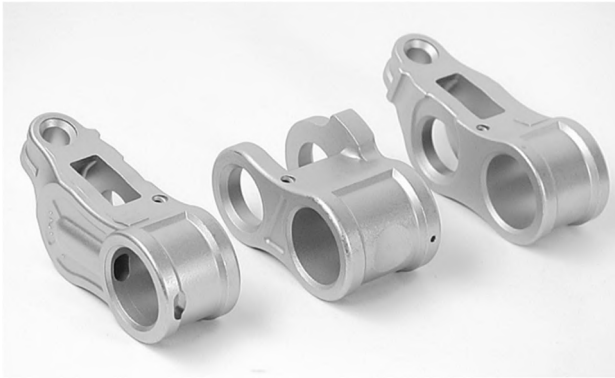


Fig. 2-1 Roller rocker arms



Fig. 2-2 Fuel injector parts

2.1.2 市場動向

MIM が国内市場に登場した 1980 年代後半は、時計、マシン、OA・事務機器分野での採用が主体であった。その後、90 年代に入ると産業機械分野が主体となり、90 年代末より自動車部品での採用が始まり、2000 年代に入ると医療機器、携帯電話等の情報機器、産業用ロボットなど様々な分野で本格的に採用されるようになった。

現在、MIM の国内市場は約 120 億円といわれており、年間 5~10% の成長が見込まれ、Fig. 2-3 に示すように需要分野別では一般産業機械、医療機器、自動車部品の比率が高い⁶⁾。また、Fig. 2-4 に示すように、材質別では SUS 系の材料が圧倒的に多く、自動車部品で多用されている Fe-Ni 系材料（低合金鋼）の割合はそれほど高くないことがわかる⁶⁾。

一方、世界市場に目を向けると北米、欧州、中国の市場は日本よりもはるかに大きく、2018 年度の市場予測によれば、北米では約 480 億円、中国では 1100 億円、欧州においては北米と同等となっている⁷⁾。それぞれの市場で MIM 製品の需要分野は大きく異なり、北米では銃器、医療機器分野で約 70% を占め、欧州では自動車部品が約 50% を占める⁷⁾。中国に至ってはスマートフォン部品だけで約 65% を占めるため、この偏重した状況からの脱却を模索しているようである⁸⁾。

このような状況に置かれ、国内 MIM 産業は持続的な成長のために進むべき方向性を見極める時期に来ており、MIM メーカー数社は医療機器分野に本格的に取り組む姿勢を見せている。いずれにせよ、国内 MIM 産業はその技術力を活かして高品質の製品を製作し、海外市場にも目を向けながら独自の路線を開拓していく必要があると考える。

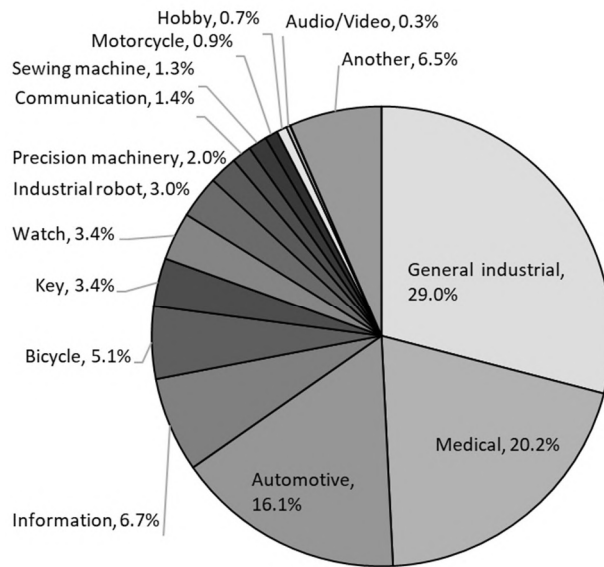


Fig. 2-3 Breakdown of MIM markets in Japan (FY2018)

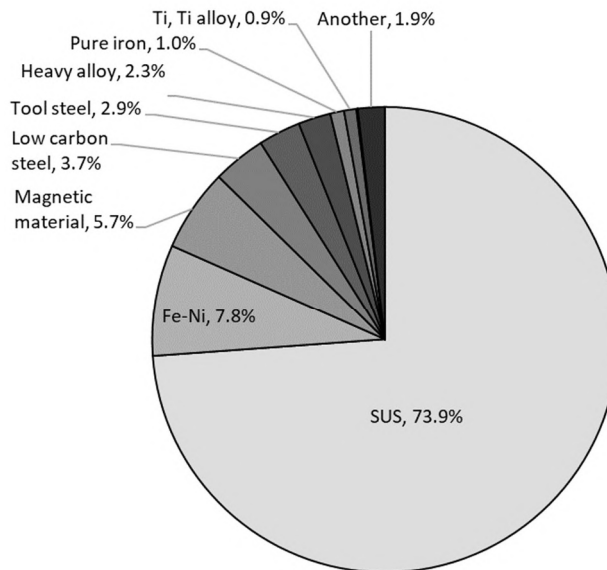


Fig. 2-4 Distribution of materials used for MIM production in Japan (FY2018)

2.2 MIMの製造工程

2.2.1 製造工程の流れ

MIMの製造工程を Fig. 2-5 に示す。それぞれの工程の詳細については以下に示すそれぞれの項目で詳述するので、ここでは工程の概略について述べることにする。金属粉末を射出成形するためには、金属粉末をスラリー状にする必要があるため、体積比で 40%程度のバインダーと呼ばれる結合剤を添加する必要がある。そのため、始めに金属粉末とバインダーとを加熱混合し、次に得られた混練物を造粒機によってペレット状に加工する。これを射出成形機において再加熱し、プラスチックの場合と同様に金型内に射出し、冷却固化することで成形体とする。その後、成形体からバインダーを取り除くことによって脱脂体とし、これを真空炉において焼結することで焼結体を得る。この焼結体に必要に応じてサイジング、熱処理、めっき等の後加工を行った後、検査を行って完成品となる。

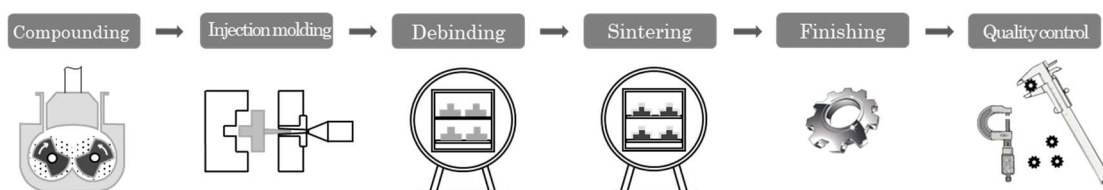


Fig. 2-5 Manufacturing process of MIM

2.2.2 金属粉末

MIMの製造に使用される金属粉末は、Fig. 2-6 に示すような水アトマイズ法およびガスアトマイズ法で製作された合金粉末と、カルボニル法によって製作された純鉄粉、純 Ni 粉が主体である。使用する金属粉末の平均粒径は約 3~20 μm の物が多く、50 μm より大きなものは分級してカットしたものを用いるのが一般的である。その理由は、50 μm よりも大きな粉末は射出成形機のスクリーンに取り付けられたチェックリングと加熱筒の隙間において詰まってしまい、計量を困難にするためである。さらに、この粗粉の詰まりは加熱筒内部を損傷（摩耗）させ、粗粉が多いことでバインダーと粉末の分離が生じやすくなり、良好な成形体を得ることが困難になる。MIM 製品として焼結後の高密度を求める場合、バインダー量を減らすことで粉末粒子間の距離を縮めることが有効であり、これを実現するためには粉末のタップ密度を高くすることが重要となる。そのため、粉末形状が球状であることによってタップ密度が高くなるガスアトマイズ粉の方が、水アトマイズ粉末よりも焼結密度を高くする上では有利であると考えることができる。ここで、タップ密度

とは JIS Z 2512 に規定された方法により測定された粉末の密度のことであり、容器内に規定量の粉末を入れ、タッピング装置を用い、粉末の体積がそれ以上減少しないところまでタップした後、粉末の質量をタップ後の粉末体積で除したものである⁹⁾。

次に、粉末形状の影響を検討するため、ガスアトマイズ粉と水アトマイズ粉をボールとジャガイモに例えて考えてみると、ジャガイモ（水アトマイズ粉）はいびつな形状でありお互いが少しずつ異なった形状であるため、積み上げていった時にそれぞれの接点が多くなり崩れることなく積み上げることが可能である。一方、球状であるボール（ガスアトマイズ粉）はお互いの接点が少なくなるため、積み上げていくことは困難となることが容易に理解できる。これと同様に、ガスアトマイズ粉は粉末同士の絡み合いがほとんどなく、バインダーのみによって結合されているため、脱脂・焼結工程においてバインダーが消失した時に変形しやすくなることになり、実際の MIM 製品における寸法精度を低下させることになる。このことから、実際には高タップ密度のガスアトマイズ粉よりも、高タップ密度の水アトマイズ粉を使用した方が MIM 製品を製造する上で理想的であると考えられる。さらに、高精度を求めた場合、焼結における収縮量を可能な限り小さくした方が有利であることは明白であり、そのためにはバインダー量が少ないことが求められることになる。この場合も、必要なバインダー量を少なくできる高タップ密度が有利になると考えられる。また、高精度であるためには焼結体が高密度であることも重要であり、相対密度が 100% に近づけばそれ以上収縮できなくなるので寸法精度は安定することになる。このことから高タップ密度であることはメリットが大きい。しかし、焼結を促進させるためには粉末の比表面積を増やし、接触面積を増やすことも重要であり、タップ密度は低下してしまうが微粉化が有利であると考えられる。しかし、粉末の比表面積が増えるということは汚染された粒子の表面が増えることを意味し、実際に微粉末の酸素含有量はかなり高くなるため、焼結体の酸素量が高くなるなど材料特性に悪い影響を及ぼしやすいことがわかっている。

現状において、合金粉末は平均粒径が 8~11 μm 、タップ密度が 4~4.5g/cm³ 程度の水アトマイズ粉末が用いられることが多く、Fe-Ni 系などの低合金鋼ではカルボニル粉が用いられることが一般的である。

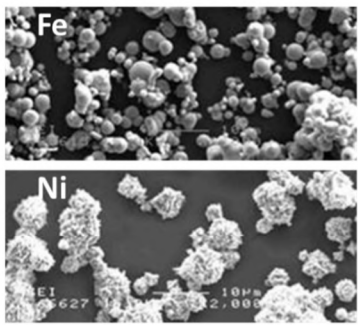
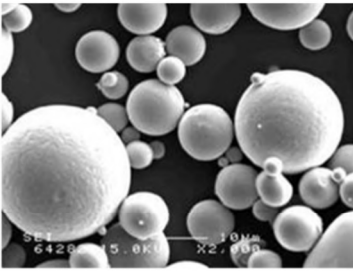
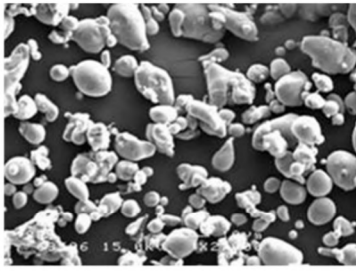
(1) Carbonyl powder	(2) Gas atomized powder	(3) Water atomized powder
		
<p>【Characteristics】</p> <ul style="list-style-type: none"> • Only Fe and Ni powder • Fe powder is spherical • Ni powder is filamentous 	<p>【Characteristics】</p> <ul style="list-style-type: none"> • Spherical powder • Large particle size • More expensive than water atomized powder 	<p>【Characteristics】</p> <ul style="list-style-type: none"> • Consist of spherical powder and irregularly shaped powder • Small particle size • Relatively cheap

Fig. 2-6 Metal powders for MIM process

2.2.3 混練・造粒

金属粉末を金型内に充填し、その形状を転写するためには金属粉末をスラリー状にする必要があるため、プラスチック等の結合剤とワックス等の滑剤、およびフタル酸等の可塑剤から成るバインダーと金属粉末を混合して使用する必要がある。この工程が混練であり、Fig. 2-7に示す様な加圧式のニーダーを使用し、バインダーの融点より若干高い温度まで加熱して金属粉末とバインダーを混ぜ合わせる。この時、バインダーの配合比が重要なポイントとなり、少ないと十分な流動性が得られず、金型内に射出した時に流動抵抗が増し、未充填などの不具合を生じる。逆に多すぎると熔融時の粘度が低下しすぎて液体状となり、射出時に金型内の隙間等に入り込み、製品のバリを助長したり、金型を損傷するといった様々な不具合を生じさせることになる。また、バインダー含有量が多すぎる場合、型内に充填された後の保圧（冷却収縮による引けを抑えるために加える圧力）によって金属粉末とバインダーの分離を引き起こす場合がある。一方、製品の転写性を重要視した場合、流動性は高い方が圧力伝達の面からは好都合であり、バインダーの配合量が成形体に与える影響は非常に大きいものがある。

混練物の評価指標としては高化式フローテスタによるMFR値があり、Fig. 2-8に示すように、熔融した混練物が荷重Wによってφ1 mmのダイを10分間を通して流れる重量で流れやすさを評価する値である。バインダーの成分は結合剤、滑剤、可塑剤に分類でき、実際の製造工程では3~5種類の有機材料を混ぜて使用すること

が多い。結合剤としてはプラスチックであるポリプロピレン (PP) , ポリエチレン (PE) , ポリアセタール (POM) 等が良く使われており, 滑剤としてはパラフィンワックス (PW) , ステアリン酸等が良く使われている。可塑剤としてはフタル酸ジブチル (DBP) が一般的である。その他に助剤として植物性の油等を添加する場合もある。なお, バインダー成分にはポリアミドや寒天¹⁰⁾などを使用したものもあり, それぞれの長所・短所があるため, これが最適といえるものがないのが現状である。そのため, 各 MIM メーカーは, それぞれのバインダーを用いた場合の製造技術を修得し, 各社が得意とする製品の生産を行っている。混練後は室温まで冷却して混練物を固化した後, 粉砕機等によって粉砕し, そのまま供給原料 (フィードストック或いはコンパウンドとも呼ばれる) とするか, 造粒機によって再度溶解し, ある一定サイズのペレット状に造粒してから供給原料とする。混練物をペレット状に造粒するメリットは, 次工程である射出成形工程において計量を安定化させることにあり, 計量の安定化により成形体の重量が安定化する効果もある。なお, 本研究では米国の AMAX 工法¹¹⁾を独自に改良して使用しているため, 造粒機によるペレット状造粒物の製作は実施せず, 混練物を冷却固化したのち粉砕したものを供給原料としている。

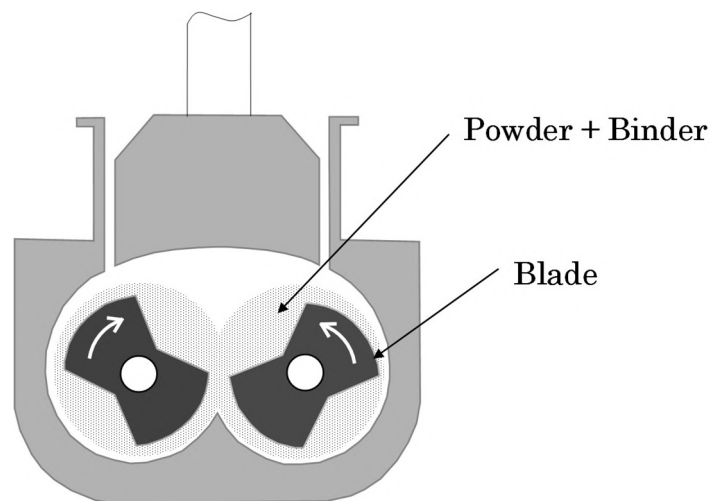


Fig. 2-7 Kneading machine

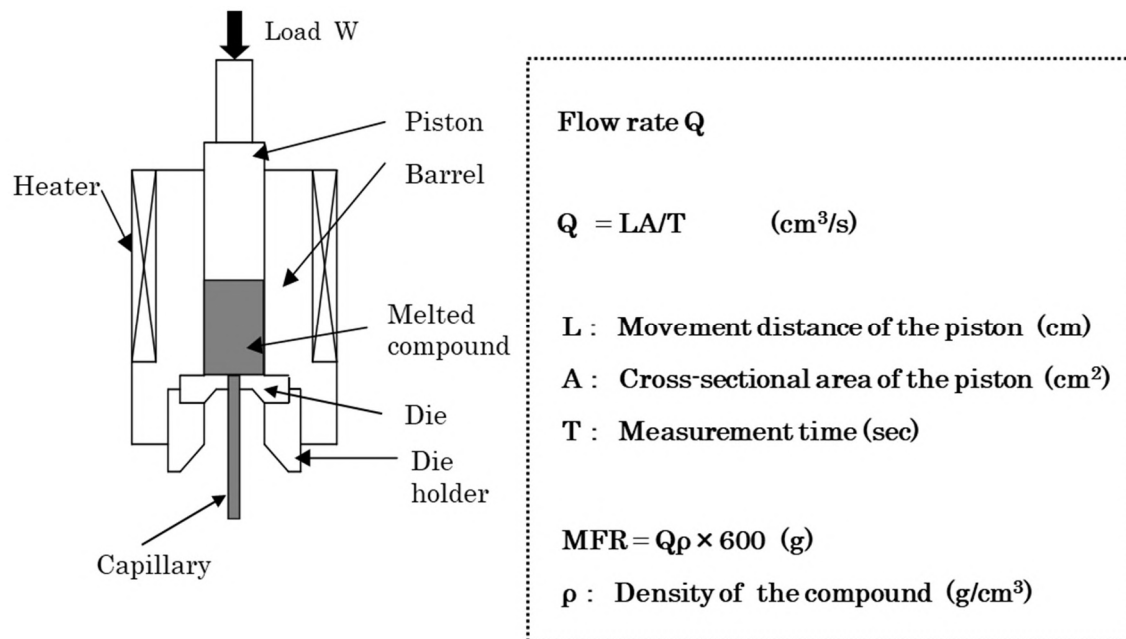


Fig. 2-8 Koka-type flow tester

2.2.4 射出成形

MIMの射出成形工程は、プラスチックの場合と同様に加熱することで可塑化した供給原料を金型内に射出し、その後金型内で冷却固化された成形体を金型から取り出す工程である。装置としては、Fig. 2-9に示す射出成形機本体¹²⁾と金型、金型の温度をコントロールする温調機、および成形体を金型から取り出す自動取出機（取出口ロボット）から成る。なお、研究用装置等においては成形体を手動で取り出すことも多く、自動取出機は必須ではない。成形時に重要となるのは混練工程において述べた供給原料の流動性であり、これが十分でないと金型内に可塑化した供給原料を流し込むことができず、未充填となり金型内のキャビティ形状を正常に転写できなくなる。成形時に重要となる条件としては射出温度、射出速度、射出圧力、射出後の保圧、金型温度等があり、これらを適正に設定することが良好な成形体を得るためのポイントとなる。供給原料の流動性が低い場合、射出速度、射出圧力を高く設定する必要が生じ、射出成形機および金型に大きな負荷がかかるため両者の損耗が激しくなるので注意が必要である。また、成形体の強度はバインダー成分により大きく異なり、プラスチック成分が多いほど強固となり、金型から取出すとき

の不具合（破壊や損傷）は生じにくくなるので扱いやすい。一方、流動性を高めているのは滑剤であるパラフィンワックスやステアリン酸であり、これらが不足すると流動性の低下を生じ、金型の転写性が低下するため、これらの適正值を見極める必要がある。また、バインダーを構成する成分の多くは冷却によって収縮するため、金型内に射出された後に収縮し、金型に食いつくことになる。この収縮量を低下させるためには射出完了後にも収縮を抑えるための原料を供給する必要があり、そのために適正な圧力を加える必要がある。それが保圧であり、ゲート（製品部への注入口）がシール（封止）されるまでの間、ある一定時間圧力を加えることにより冷却による成形体の収縮を最小限に抑え、金型への製品食いつきを緩和して製品を離型し易くする効果がある。MIMの射出成形において保圧は特に重要であり、成形体の収縮による離型抵抗が大きくなると成形体に割れが発生しやすくなるので注

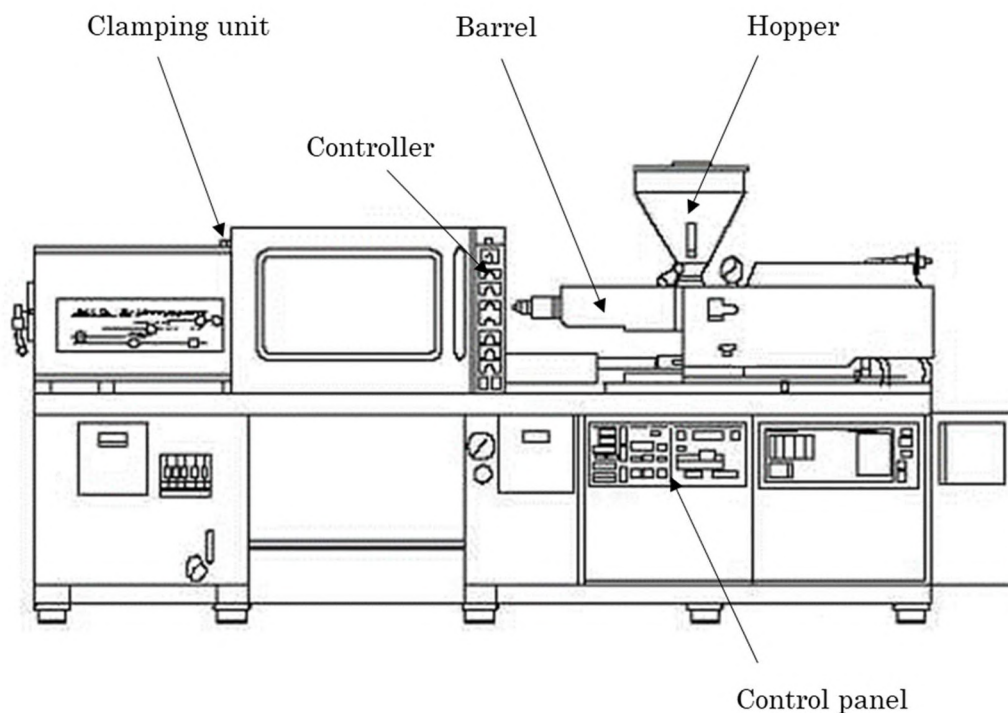


Fig. 2-9 Injection molding machine¹¹⁾

意が必要である。なお、Fig. 2-10 に射出成形工程で得られる成形体の各部名称を示す。MIM の射出成形機はその製品サイズから、型締め力 15~100t までの物が多く使われ、これより大きな型締め力の物は今のところあまり使われていない。また、プラスチックの射出成形と同様に小型の物は多数個取りが可能であるが、MIM の供給原料は冷却固化が早いため各キャビティでの充填状態に差異が生じやすく、成形体の品質にばらつきが生じやすいことに注意が必要である。なお、成形工程の品質は一般的に成形体重量によって確認されることが多く、そのばらつきを抑えることで製品の品質を安定させている。

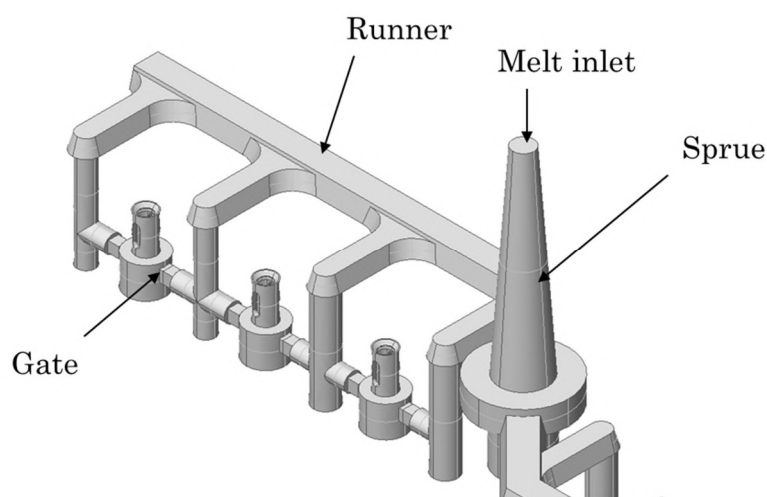


Fig. 2-10 Molded parts design structure of green parts

2.2.5 脱脂

脱脂工程は、混練工程において添加されたバインダーを成形体から除去する工程であり、バインダーの一部のみを除去する方法と、バインダーのほぼすべてを除去する方法がある。その方式にも様々なものがあるが、加熱分解によるものと、溶剤にバインダーの一部を溶かすものが代表的である。その他にも硝酸ガス等の気体により分解するもの、超臨界二酸化炭素により除去するもの、光分解によるものなど様々なものがある。この工程の目的は最終的に不要となるバインダーを除去することで、加熱脱脂による熱分解による方法では 573~1073 K に加熱することでバイ

ンダーの一部、もしくはほぼすべてを除去することになる。すべてを除去する場合は 873 K 以上に加熱する必要がある、この場合は金属粉末同士の結合が始まり、バインダーが除去された状態でも形状を保つことが可能である。573 K における加熱脱脂の場合はバインダーの特定成分のみを脱脂し、プラスチック成分を残留させることで脱脂体の形状を保つことになる。溶剤脱脂においては、バインダー成分の一部（多くはパラフィンワックスや油脂類）を有機溶剤に溶解させ、プラスチック成分のみを残留させることで形状を保っている。

Fig. 2-11 に溶剤脱脂法で使用するバインダーの成分構成図を記載したが、溶剤脱脂によってできる金属粉末同士の隙間が、焼結の初期段階で生じるバインダー分解ガスの逃げ道となることで脱脂体内部の内圧増加を防ぎ、脱脂体の破損を防止することになる。この工程においては、成形体に含まれるバインダーがどの程度減少したのかを脱脂率を求めることで評価している。なお、加熱脱脂は熱分解のみによってバインダーを除去するため、分解ガスによる脱脂体の破損を防止する目的で徐々に温度を上げていく必要がある、処理時間が非常に長くなるという欠点がある。一方、溶剤脱脂はバインダーの一部を有機溶剤に溶かして除去するため、焼結時に残りのバインダーを加熱分解する時間が短くなり、焼結工程を含めたトータル時間を短くできるメリットがある。しかし、人体や環境に害をもたらす可能性のある有機溶剤を使用する必要があるため、近年では使用量削減の対象となっている。それを解決する方法として、超臨界二酸化炭素による脱脂法の MIM への適用が検討され、その有用性が確認されているが¹³⁾、コスト的な問題点から商業的な実用化にまでは至っていない。

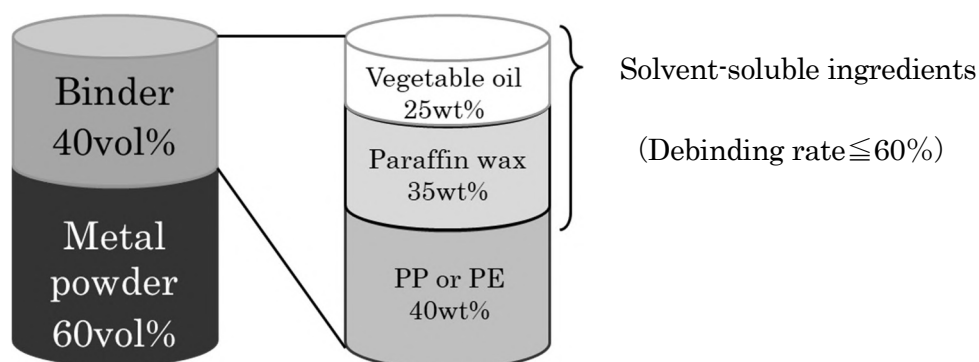


Fig. 2-11 Image of binder compounding ratio

2.2.6 焼結

焼結工程は、金属粉末の結合を進める工程であり、脱脂によって生じた金属粉末粒子間の空隙を縮めて結合し、脱脂体を焼結体に変化させる工程である。この時、一般の PM 材では連続気孔が残った状態となるが、MIM の場合は相対密度が 95% 以上となるため連続気孔が消失し、独立気孔のみとなることが特徴となっている。なお、脱脂工程においてバインダーが完全に除去されていない場合には、焼結の初期段階で残されたバインダーの一部を加熱分解によって除去することになる。Fig. 2-12 に、1 例として低炭素鋼である SCM415 相当材を焼結した時の焼結ヒートパターン（溶剤脱脂によりバインダーの一部が除去された脱脂体の焼結）と、脱脂体の重量および寸法変化を含めた焼結工程を示すが、寸法と重量の変化は島津製作所製の熱変化測定装置において実測した数値を元に模式化したものである。まず、溶剤脱脂によってバインダーの一部が除去された脱脂体を減圧窒素雰囲気下で昇温すると、約 663 K で残留していたバインダーが気化し始める。その後、約 753 K でバインダーが完全に加熱分解し、脱脂体は隙間だらけの金属粉の塊となる。次に 923 K からは真空雰囲気とするが、これは約 953 K から始まる還元反応によって生じる CO ガスを除去し易くするためであり、CO ガスの発生に伴って重量が軽くなり、さらに寸法も収縮し始めていることがわかる。その後、減圧窒素雰囲気下で焼結を進めることで、金属粉末の接触点に生ずるネックが Fig. 2-13 に示すように成長した後、気孔は独立気孔となり、最終的には球状化することになる。以上の段階を踏むことによって相対密度 95%以上の MIM 材を得ることができる。

代表的な焼結後の金属組織として、Fig. 2-14 に SCM415 の溶製材組織¹⁴⁾と、相対密度 95.5%の MIM 材組織を示す。MIM 材は溶製材に比較して結晶粒径が大きくなっているが、気孔も少なく、良好なフェライト+パーライト組織をしていることがわかる。

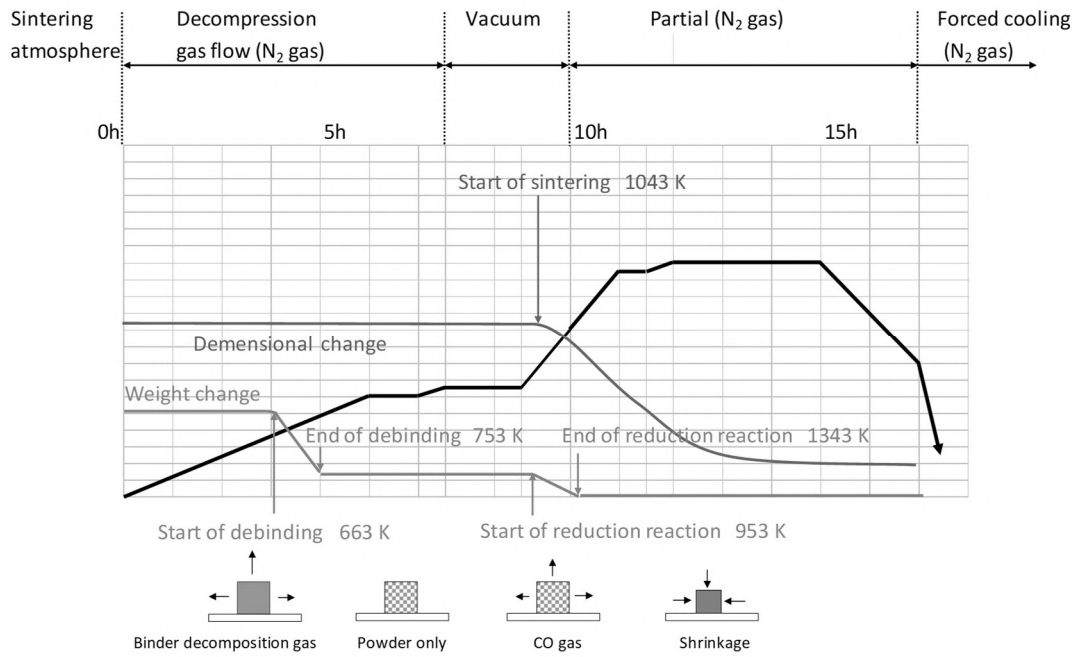


Fig. 2-12 Weight change and dimensional change of brown body on sintering process

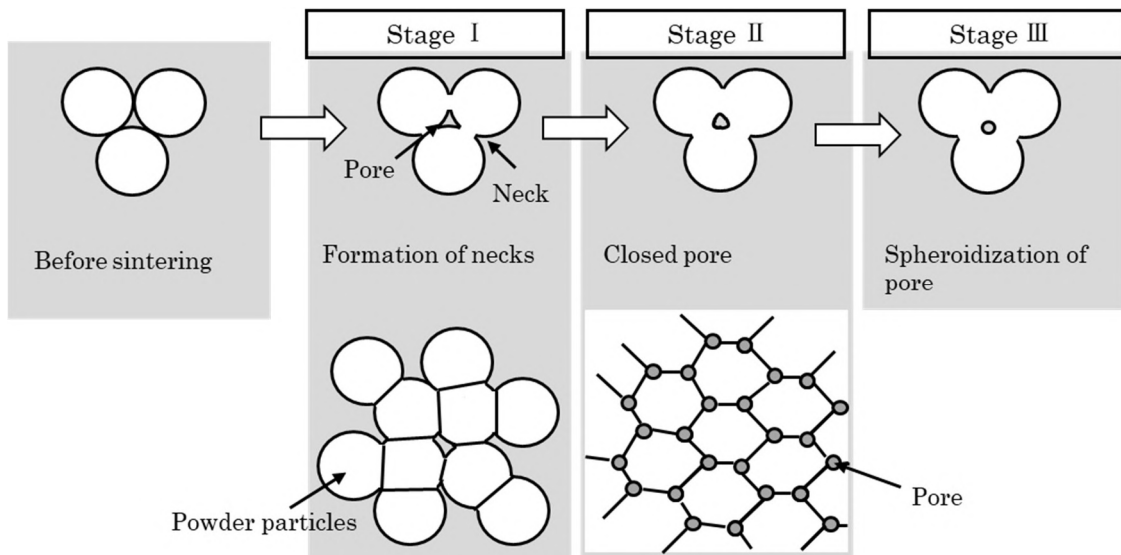


Fig. 2-13 Sintering process

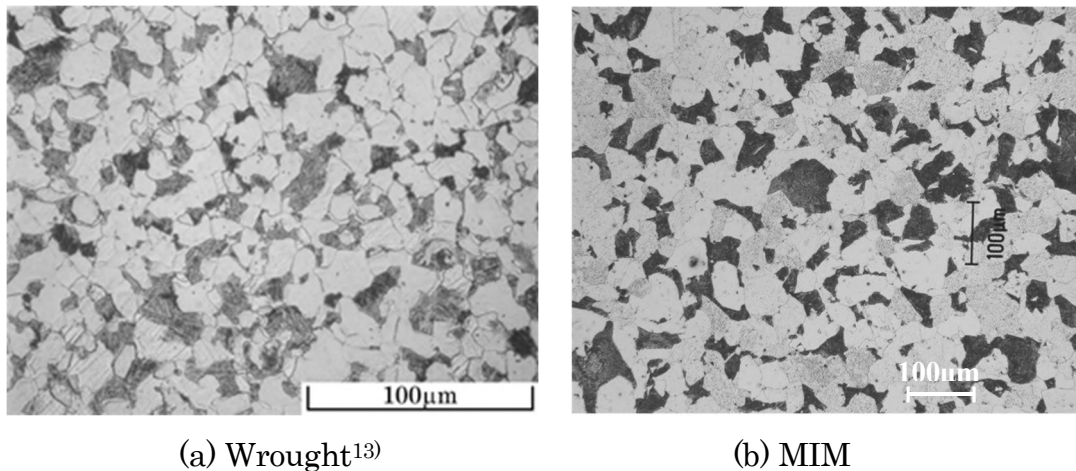


Fig. 2-14 Microstructure of SCM415 alloy

2.2.7 後加工

MIMの後加工として代表的なものは、焼結による変形を修正するためのプレス矯正、要求精度の高い部位の機械加工、必要な強度を確保するための熱処理、耐摩耗性や耐食性を増すための表面処理等がある。MIMによって作製された金属素材は相対密度が95%以上あるため、一般のPM材と異なり連続気孔が無くなるため、溶製材で行える表面処理や熱処理はほぼすべて行うことができる。

2.2.8 検査・出荷

焼結体に必要な後加工を行った後、製品の品質を確認するために各部の寸法測定や外観検査、および製品の密度、硬さ、金属組織などの材料検査を行い、それらの基準を満たした製品を完成品として出荷する。

2.3 軟磁性材料

2.3.1 概要

磁性材料と聞いてまず思い浮かべるのは、おそらく永久磁石ではないだろうか。現代社会において磁性材料は様々な分野で利用され、欠かすことのできない材料であるにもかかわらず、その分類や特性については意外と知られていない。

そこで、磁性材料について簡単に説明すると、磁性材料には永久磁石のように半永久的に外部に磁束を供給する硬磁性材料と、電磁石の鉄心のようにコイルへの通

電を止めると、外部への磁束の供給も同時に失われる軟磁性材料の 2 種類がある。

本研究において扱うのは後者の軟磁性材料であり、鉄をベースとした軟磁性材料は、変圧器、発電機、モーターなどの鉄心として広く用いられている。また、近年においては、自動車の電子制御式燃料噴射装置のニードルバルブとして軟磁性材料を用いた MIM 製品が採用されており、MIM の特徴を活かした 3 次元複雑形状の金属部品を大量生産することが可能となっている¹⁵⁾。MIM 製品における磁性材料の使用量は比較的多く、Fig. 2-4 の MIM 市場の材質内訳に示すように、その使用量はステンレス鋼、Fe-Ni 系（低合金鋼）につき国内売上金額ベースで約 5.7% を占め、今後も増加するものと予測される。

2.3.2 磁気特性について

2.3.1 項で述べたように、磁性材料には永久磁石のように半永久的に外部に磁束を供給する硬磁性材料と、電磁石の鉄心のようにコイルへの通電を止めると外部への磁束の供給も同時に失われる軟磁性材料の 2 種類がある。本研究において取り扱うのは後者のタイプであるため、ここでは軟磁性材料としてどのような特性が必要とされるのかについて述べることにする。

まず、磁性材料の特性を表すものとして Fig. 2-15 に示す磁化曲線が挙げられ、軟磁性材料の特性としては、最大透磁率 μ_m が大きく、保磁力 H_c が小さく、飽和磁束密度 B_s が大きいことが要求される。この曲線はヒステリシス曲線とも呼ばれ、その材料の磁気特性を表す重要な曲線である。なお、最大磁界 H_m における磁束密度を最大磁束密度とよび B_m (m は磁界の大きさ) で表す。

軟磁性材料の良し悪しをイメージとして示したのが Fig. 2-16 で、一般的にはヒステリシス曲線が細く、縦方向に長い形状のものが軟磁性材料としては優れ、ヒステリシス曲線が太く、縦方向に潰れた形状のものは劣っている¹⁶⁾とされる。一方で、硬磁性材料では残留磁束密度 B_r が大きく、保磁力 H_c も大きいことが求められるため、ヒステリシス曲線は横方向に広がりを持った形状のものとなる。

また、磁化した時に生じる鉄損と呼ばれるエネルギー損失に影響する物性値として、電気抵抗率が挙げられる。この鉄損は、ヒステリシス損失と渦電流損失と呼ばれる損失からなり、前者を小さくするためにはヒステリシス曲線をできるだけ細くすることが必要で、後者を小さくするためには電気抵抗率の高い材料を使用する必要がある。軟磁性材料の用途は大きく分けて強電用と弱電用に分けられ、前者は電力用トランス、発電機、モーターなどの鉄心であり、動作中の磁束密度の振幅は大きくなる。一方、後者はエレクトロニクス回路の磁性部品などに使われ、動作中の磁束密度の振幅は比較的小さなものとなる。

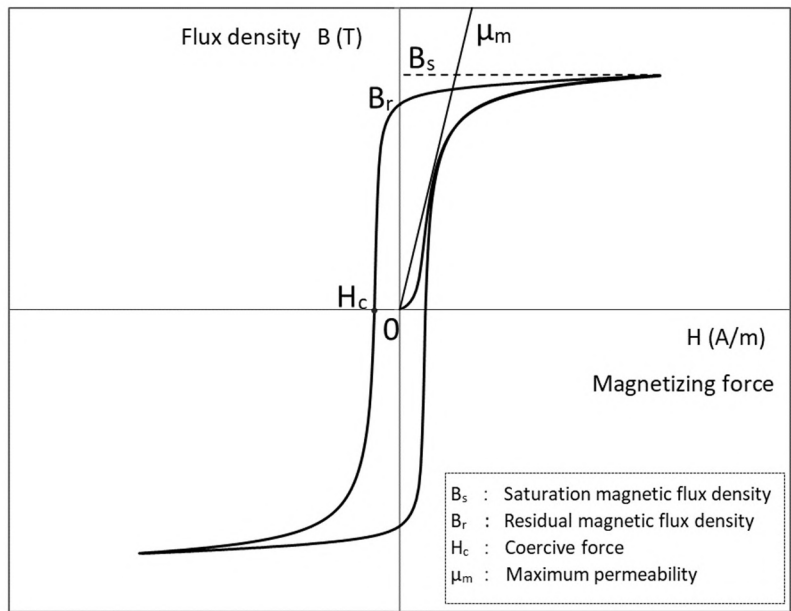


Fig. 2-15 Magnetic hysteresis loop

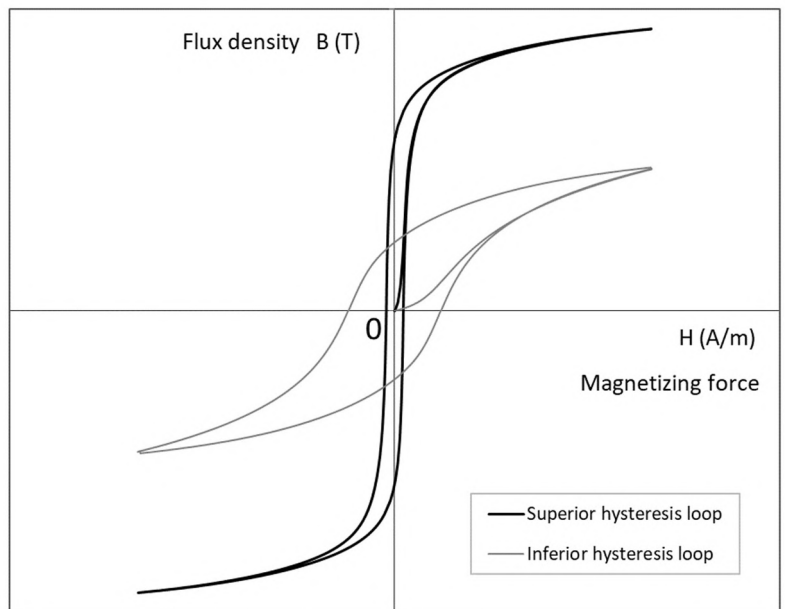


Fig. 2-16 Comparison of hysteresis loops

2.4 電子制御式燃料噴射装置

2.4.1 電子制御式燃料噴射装置の歴史¹⁷⁾

ガソリン噴射は、ガソリンエンジン用の燃料供給装置の一つとして、気化器と競争関係にありながら発達してきた。いわゆる機械式ガソリン噴射の欠点を補いうる新しいガソリン噴射装置として、電子制御式ガソリン噴射が開発された。

元々ガソリン噴射は、1930年代に航空機用エンジンを対象に研究がすすめられ、第二次世界大戦後期に軍用機に採用されたのが始まりであり、自動車エンジン用としてはメリットとコストの兼ね合いからなかなか採用されることがなかった。しかし、出力、過渡応答性など性能向上を要求するレーシングカーで最初に実用化され、1950年代の終わりには大多数のレーシングカーに採用されている。そして1958年に発表されたベンツ 200SEにおいてすべて機械式ではあるが、吸気管噴射のガソリン噴射装置が採用された。

一方、1950年中頃になると自動車による大気汚染がクローズアップされるようになり、排出ガスに対する対策が求められるようになる。そのような状況のもと、1953年にベンディックス社が電子制御式ガソリン噴射の原点といえるエレクトロジェクタの開発に着手し、1957年に発表している。さらにこの頃、シリコントランジスタの登場により、コストおよび信頼性の面から自動車制御用部品として利用できる状況が整いつつあった。そのような中、ボッシュ社は1959年に電子制御式ガソリン噴射装置の開発に着手し、ベンディックス社のエレクトロジェクタの発表後10年を経過した1967年にD-ジェトロニックを発表する。この装置は、米国仕様のフォルクスワーゲン 1600LE と TLE で初めて採用され、米国カリフォルニア州で導入された当時の環境規制を無事にクリアし、その後電子制御式燃料噴射装置は発展し続けていくことになる¹⁸⁾。

2.4.2 システムの構成

電子制御式燃料噴射装置(インジェクタ)とは液体燃料を霧状に噴射する装置で、その基本構成は Fig. 2-17 のようになっている¹⁹⁾。コントロールユニット(コンピュータ)では、空気量を検出するセンサからの信号と回転数とを検出して1サイクル当たりの空気量を演算し、各シリンダーに取付けた噴射ノズルからの燃料噴射量が要求値になるように制御している。

なお、電子制御式燃料噴射装置は、取付け位置により Fig. 2-18 のように分類され、それはそのまま噴射圧力による分類にもなる²⁰⁾。

MIMによる量産実績があるのは吸気管取付けタイプの製品で、さらに各シリンダー毎に1個が取付けられるMPI(マルチポイントインジェクション)方式のも

のである。最近は、筒内噴射（直噴）タイプを搭載した自動車も市販されているが、この MPI 方式は、性能・価格の面から現在も多くの自動車に採用されている。

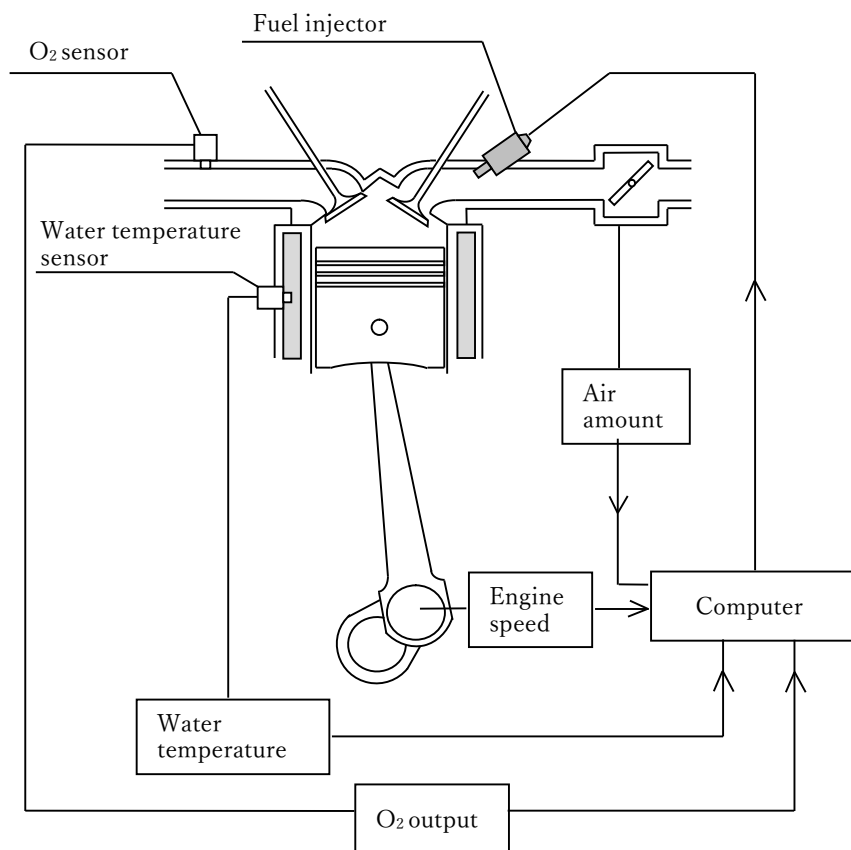


Fig. 2-17 Electronic fuel injection system

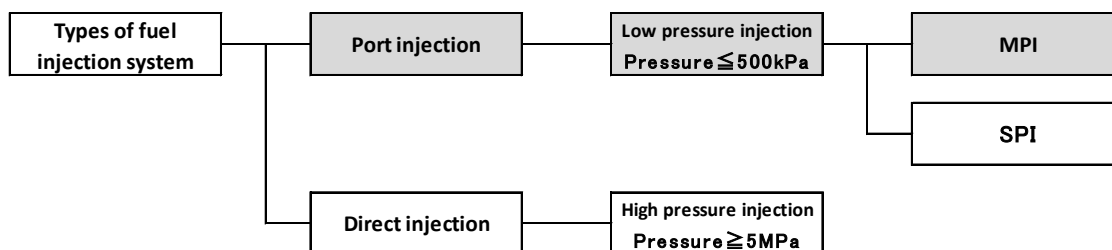


Fig. 2-18 Classification of electronic fuel injector

2.4.3 電子制御式燃料噴射装置の構造

Fig. 2-19 に MPI 方式の電子制御式燃料噴射装置の構造を示す。この図に示すコイル（ソレノイド）に通電すると、電流の立ち上がりの遅れの後、コイルによって発生した吸引力がバネ荷重や燃料圧力に打ち勝ってアーマチュアとバルブ（本論文においては、これら2つの部品を組み合わせたものをニードルバルブと称することとする）を引っ張り上げることになる。通電を開始してから約 1 ms を超えるところでニードルバルブはスペーサの位置で制止し、この間は一定の面積で隙間が開き続け、燃料を噴射することになる。通電を止めると磁束は徐々に減り続け、磁束による吸引力とバネ荷重が釣り合った時点でニードルバルブは閉まり始め、燃料の噴射は停止することになる。

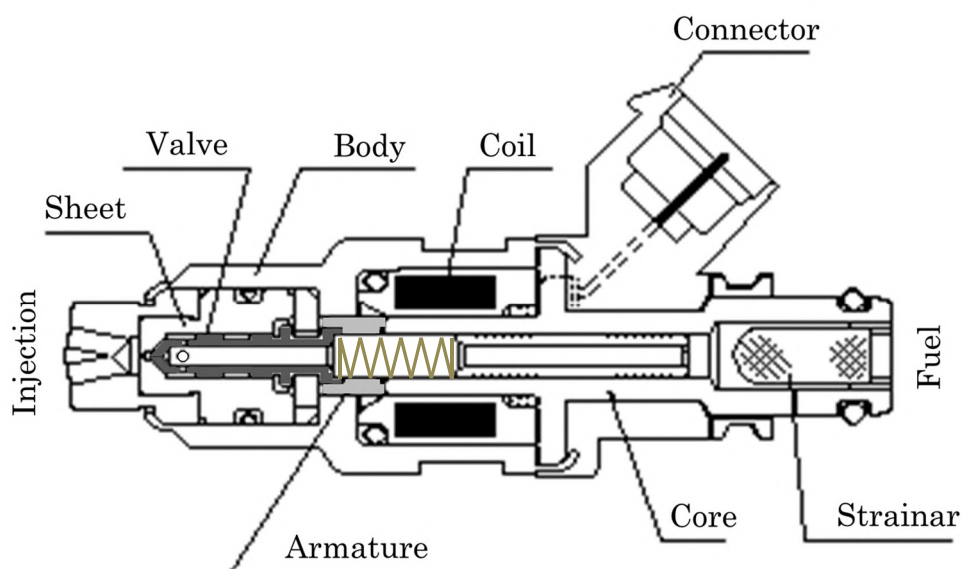


Fig. 2-19 Electronic fuel injector

2.4.4 ニードルバルブに使用される材料（MIM による従来材料）²¹⁾

2.4.4.1 PB パーマロイ

パーマロイとは、鉄と 35～80%の Ni から構成される材料で、溶製材としてはケイ素鋼に次いで古くから用いられており、軟磁性材料中で最も高い透磁率をもち、安定性の優れた材料である。一般的な用途は磁気ヘッド、計測器の鉄心、シールド材などであるが、MIM 製品としては電子制御式燃料噴射装置のニードルバルブとしての利用が最も多くなっている。

PB パーマロイと呼ばれるのは、鉄と 45~50%の Ni から構成される材料で、日本ピストンリング（株）においては Fe-47Ni として生産しており、軟磁性材料としての生産実績は最も多い¹⁵⁾。

特徴としては最大透磁率 μ_m が 17000 と高く、保磁力 H_c が 28 A/m と小さいことであり、磁束密度 B_{2000} （印加磁界 2000 A/m における磁束密度）も 1.50 T と比較的高いため、軟磁性材料として非常にバランスが良いものといえる。しかし、Ni が高価であるため製品価格がやや高くなることが欠点である。

2.4.4.2 パーメンジュール

パーメンジュールとは、鉄と 50%の Co から構成される材料で、実用化された軟磁性材料の中で最も高い磁束密度を持つものである。一般的な用途は励磁型のスピーカーや、ドットプリンター用のヨーク、高出力が必要とされる電磁バルブやアクチュエーターなどであるが、今のところ MIM 製品としての需要は少ない。しかし、大きな磁束密度を必要とする ディーゼルエンジンのコモンレールシステムの部品としての試作例が多数ある。

MIM 材としては、加工性及び鉄損を改善するために 2%V を加えた Fe-49Co-2V が多く、これが代表的なパーメンジュールの組成となっている。

特徴としては最大透磁率 μ_m が 3000、保磁力 H_c が 199 A/m となり、これらの特性は PB パーマロイよりかなり劣化するが、磁束密度 B_{2000} が 1.96 T となるため、強力な電磁石として使用できることがわかる。しかし、Co は Ni より高価であるため、製品価格は PB パーマロイよりもさらに高くなることが最大の欠点である。

2.4.4.3 SUS430

SUS430 は 17%Cr を含む一般的なフェライト系ステンレス鋼であるが、炭素量を低減した SUS430 を MIM 軟磁性材料として生産している。

この材料は、原料となる MIM 用の粉末に Si が 0.8~1.0%含まれているため、電磁ステンレス鋼として知られる大同特殊鋼製の MER2F（溶製材）²²⁾に非常に近い組成となっている。この MER2F は電子制御式燃料噴射装置のニードルバルブ用としても使用されてきた材料であり、現在はその改良材も数多く生産されている。SUS430 は一般的な用途として家電部品、厨房用品として使われる他、磁性材用途として耐食性が必要とされる電磁バルブなどに使われることがある。MIM 材としては、耐食性に優れたフェライト系ステンレス鋼として一般的な産業機器への利用が多く、磁性材用途としては今のところ需要は少ないが、センサー部品としての需要が将来的に見込まれている。

特徴としては最大透磁率 μ_m が 2100、保磁力 H_c が 143 A/m となり、これらの特性は PB パーマロイより劣化するが、磁束密度 B_{2000} は 1.21 T あり、それほどは低

下しないため、耐食性が必要とされる製品には最適である。しかも、Cr は前述の 2 元素に比べ安価であるため、製品価格も低く抑えることができるメリットがある。

これらの材質の磁気特性と電気抵抗率、及び機械的性質を Table 2-1, 2-2 にまとめて示すので、本研究において作製した Fe-Cr-Si 系軟磁性材料の特性と比較するときの参考としていただきたい。

Table 2-1 Magnetic properties and electrical resistivity of soft magnetic alloys by MIM process

Material	Maximum permeability μ_m	Magnetic flux density B_{2000} (T)	Coercive force H_c (A/m)	Electrical resistivity ρ ($\mu\Omega \cdot m$)
PB permalloy	17000	1.50	28	0.45
Permendur	3000	1.96	199	—
SUS430	2100	1.21	143	0.71

Table 2-2 Magnetic properties of soft magnetic alloys by MIM process

Material	Density (g/cm^3)	Relative density (%)	Tensile strength (MPa)	Hardness (HV)
PB permalloy	8.04	96.9	450	140
Permendur	7.90	96.3	500	210
SUS430	7.48	97.1	350	130

2.4.5 MIM によるニードルバルブの製品例²³⁾

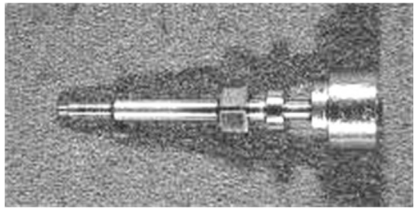

MIM 製品として実用化されているのは、Fig. 2-19 に示すアーマチュアとバルブを一体化したニードルバルブで、Table 2-3 の写真 (右) に示すものとなる。MIM を採用することで、従来品では別体であったアーマチュアとバルブを一体化し、ニードルバルブを小型化することが可能となった。また、一体化することで従来品では必要とされた接合工程を省くことが可能となった。さらに、MIM を採用することで加工量が減り、磁気焼鈍工程が省かれたことで製造コストを低く抑えることが可能となった。なお、磁気焼鈍とは、加工により劣化した材料の磁気特性を熱処理によって回復させる処理のことである。

材料面において、従来品ではアーマチュアに電磁ステンレス鋼、バルブにオーステナイト系ステンレス鋼を使用していたが、MIMによるニードルバルブではPBパーマロイに変更することで磁気特性の向上を図っている。これによって、Table 2-3に示すように磁束密度 B_{2000} が向上し、保磁力 H_c も大幅に低下したことで製品性能を向上させることができた。

これによって、従来法では製造が難しい形状のニードルバルブに、ニアネットシェイプを可能とするMIMを適用し、性能およびコストを両立させることが出来た。

なお、Fig. 2-19に示すアーマチュアの側面は摺動部となるため、従来品、MIM製品ともに外周部に硬質Crめっきや窒化などの表面硬化処理を施して使用することが前提となっている。そのため、近年これらの表面硬化処理を必要としない高硬度の軟磁性材料の要求が増してきている。

Table 2-3 Comparison of conventional products and MIM products²³⁾

	Conventional product	MIM product
Material	Electromagnetic stainless steel	PB Permalloy (MIM)
Product overview		
Magnetic flux density B_{2000} (T)	1.30	1.50
Coercive force H_c (A/m)	75	28
Electrical resistivity ρ ($\mu\Omega\cdot m$)	0.72	0.45
Magnetic annealing	need	no need

参考文献

- 1) K. Saito et al.: The latest metal powder injection molding technology, General technology center Co., Ltd., Tokyo, (1988)179.

- 2) Inover Communicaions Ltd.: Metal Injection Molding in the aerospace industry, <https://www.pim-international.com/metal-injection-molding/applications-for-mim-in-the-aerospace-industry/>, (Cited 2020-08-31).
- 3) William, B: Metal Powder Report, **44** (1989) 675–680.
- 4) Yano Research Institute Ltd.: Powder metallurgy market research report 1992, Yano Research Institute Ltd., Tokyo, (1992)149.
- 5) M. Kimura: Sokeizai, **61**(2020)2-8.
- 6) Japan Powder Metallurgy Association: 2018 Report for MIM market, Japan Powder Metallurgy Association, Tokyo, (2019).
- 7) Inover Communication Ltd.: PIM International, **13**(2019)28.
- 8) Y. Kato: Engineering materials, **67**(2019)75-78.
- 9) Japanese Standards Association: JIS Z 2512(2012).
- 10) H. Tokura, K. Morobayashi, K. Ai, Y. Noro, Y. Ishii: J. Jpn. Soc. Precis. Eng., **67**(2001)322-326.
- 11) K. P. Jhonson: U. S. Patent No.4765950, (1988).
- 12) Lubrication Technology Inc. “Overview of injection molding machine” <https://www.juntsu.co.jp/tribology-doc/mainte-jnjectionmachine.php/>, (Cited 2020-11-5)
- 13) M. Kimura, T. Shimizu, S. Adachi: J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy, **56**(2009) 243-247.
- 14) Sanyo Kinzoku Netsuren Kogyo Co., Ltd., ”SCM415 #161”, <http://sanyounetsuren.com/236/>, (Cited2020-10-17).
- 15) Nippon Piston Ring Co., Ltd.,: Abstracts of Spring Meeting of Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, (2002) 295.
- 16) M. Fukuda: The Special Steel, **58**(2009)5-10.
- 17) H. Fujisawa, H. Kobayashi, O. Ogawa, T. Tanahashi: Electronically controlled gasoline injection new ed., Sankaido publishing Co., Ltd., Tokyo, (1993)15-22.
- 18) BOSCH, ”New Business 1960-1989“, <http://corporate.co.jp/news-and-stories/1960-1989-new-lines-of-business-and-electronics/>, (Cited2020-08-06).
- 19) T. Murayama, H. Tsunemoto: Automotive engine engineering, Sankaido publishing Co., Ltd., Tokyo, (1997)74-75.
- 20) H. Yamazaki: Engine technology, **1**(1999)74-79.
- 21) M. Kimura: Engineering materials, **67**(2019)54-57.
- 22) T. Kato, T. Kato: Denki Seiko, **45**(1974)161-167.
- 23) Committee for Metal Injection Molding: Metal Injection Molding technology for Mechanical designers, Japan Powder Metallurgy Association, Tokyo, (2015)55-58.

第3章 MIMによって作製した Fe-Cr-Si 系軟磁性材料の磁気特性および材料特性

3.1 緒言

現在、電子制御式燃料噴射装置のニードルバルブには、その磁気特性や耐食性などから一般的に電磁ステンレス鋼と呼ばれる Fe-Cr 系合金や、PB パーマロイなどが使われており、金属粉末射出成形法による実用化では PB パーマロイが採用されている¹⁾。しかし、PB パーマロイはその構成元素として Ni を約 50% も含むため、製造コストが高くなるという問題点がある。その解決策として、Fe-Cr 系合金を金属粉末射出成形法により作製する方法が考えられるが、行われてきた研究の多くは粉末冶金法 (PM) によるものであり²⁻⁴⁾、金属粉末射出成形法によるものは佐野ら⁵⁾による報告があるのみである。

また、Fe-Cr 系合金を電磁バルブとして用いた場合、その応答性を高めるためには電気抵抗率を高めることが必要であることがわかっている⁶⁾。その解決方法としては少量の Al や Si 等の添加が有効であるが⁶⁾、これらの硬さを増す元素をある一定量以上含有させることは、加工工程の多い溶製材において好ましいことではない。一方、これらの元素による電気抵抗率の増加は交流磁界における渦電流損失を低減するため、コアロス (鉄損) の低減に効果的であり⁷⁾、このような特性は高効率化や小型化、高出力化など今後の軟磁性材料として必要とされるものでもある。

そこで、Si を数%含有させた場合でも、3次元複雑形状の金属部品を製作できる金属粉末射出成形法によって Fe-Cr-Si 系合金を製作し、Cr および Si 量が磁気特性に及ぼす影響について調査を行ったので、第3章ではその結果について報告する。

3.2 実験方法

Table 3-1 に本研究において使用した原料粉末の化学組成を示す。原料粉末としては、水アトマイズ法により平均粒径約 10 μm の Fe-9Cr-3Si 合金粉末、Fe-12Cr-3Si 合金粉末、Fe-15Cr-3Si 合金粉末を大同特殊鋼(株)にて製作した。また、大同特殊鋼 (株) 製 SUS410L 粉末、及び三菱製鋼 (株) 製 SUS430L 粉末を使用し、前述の Fe-15Cr-3Si 合金粉末と混合することで組成を Fe-15Cr-1Si、Fe-15Cr-2Si とした粉末を準備した。この時の配合比は、Fe-15Cr-1Si では SUS410L 粉末、SUS430L 粉末、Fe-15Cr-3Si 合金粉末を 10:10:1 の配合比とし、Fe-15Cr-2Si では 1:1:2 の配合比とした。使用したバインダーは、40 wt%ポリプロピレン(PP)、

35 wt%パラフィンワックス(PW), 25 wt%植物油から構成される. このバインダーと Table 3-1 に示す各合金粉末, 及び混合粉末をバインダー体積比 40 vol%の割合で 453 K において 3.6 ks 加熱混合し, 成形用コンパウンドとした. その後, 東洋機械金属(株)製の電動サーボ式射出成形機 Si-50 を使用し, ノズル先端温度 438 K で可塑化したコンパウンドを金型内に射出した後, 冷却水温度 293 K において冷却固化することで外径 54 mm, 内径 40 mm, 厚さ 3.5 mm のリング状成形体を製作し, 磁気特性測定用の試験片とした. また, 同様に厚さ 7 mm, 幅 13 mm, 長さ 70 mm の平棒状成形体を製作し, 電気抵抗率測定用の試験片とした. さらに, ISO2740 で規定される MIM 引張試験片を製作し, 引張試験および硬さ試験用の試験片とした.

Table 3-1 Chemical composition and mean particle size of powder.

Powder	Chemical composition (wt%)									Mean particle size (μm)
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	O	Fe	
Fe-9Cr-3Si	0.007	3.19	0.11	0.011	0.003	0.07	8.77	0.19	Bal	9.8
Fe-12Cr-3Si	0.011	3.03	0.18	0.018	0.017	0.09	12.28	0.19	Bal	10.7
Fe-15Cr-3Si	0.015	3.01	0.18	0.017	0.019	0.10	14.98	0.23	Bal	10.9
SUS410L	0.019	1.03	0.14	0.016	0.007	0.12	13.05	0.23	Bal	11.0
SUS430L	0.020	0.77	0.09	0.012	0.005	0.07	16.72	0.40	Bal	10.7

各材質で作られた成形体は, 約 303 K に保たれたジクロロメタン中に浸漬し, 脱脂率 58~60%まで抽出脱脂を行った. 残存したポリプロピレンは, バッチ式の真空脱脂焼結炉において約 700 MPa の減圧窒素雰囲気下において 873 K で加熱脱脂し, 1273 K まで真空で昇温した後, 約 300 Pa の減圧窒素雰囲気下において 1273~1513 K で 7.2 ks 保持し焼結を行った. なお, 焼結後は 1073 K より窒素ガスによる強制冷却を行い, 試験片は焼結状態のままとした. ここで得られた試験片については, アルキメデス法による密度の測定その他, 四端子法による電気抵抗率の測定を行い, 直流磁気特性は理研電子(株)製の BH トレーサーを使用し, 交流磁気特性については理研電子(株)製の交流 BH アナライザーを用いて測定した. その後, (株)堀場製作所製の分析装置を用いて炭素及び酸素量の測定を行い, 光学顕微鏡による金属組織観察および EPMA による Cr, Si, C および O の面分析を行った. また, 引張試験はインストロン製の万能材料試験機を用いて実施し, 硬さは(株)ミットヨ製のマイクロビッカース硬さ試験機を用いて測定した.

3.3 実験結果および考察

3.3.1 焼結特性

焼結温度による相対密度の変化を Fig. 3-1 に示す. Fe-9Cr-3Si, Fe-12Cr-3Si, Fe-15Cr-3Si 合金は 1353 K まで, Fe-15Cr-1Si, Fe-15Cr-2Si 合金 (以降はそれぞれ 9Cr-3Si, 12Cr-3Si, 15Cr-3Si, 15Cr-1Si, 15Cr-2Si と略す) は 1433 K まで急激に相対密度が増加し, それ以上の温度では緩やかな増加となる. Cr 量の変化に関しては, 1273 K における相対密度は 12Cr-3Si, 15Cr-3Si, 9Cr-3Si の順で高く, 含有量順とはなっていないが Cr 量の増加による焼結性の向上が見られる. しかし, 1433 K 以上における密度差は僅かであり, Cr 量の増加による焼結性の向上は確認されない. Si 量の変化に関しては, 1273 K における相対密度は 15Cr-3Si, 15Cr-2Si, 15Cr-1Si の順で高く, それ以上の温度における相対密度も常にその順番で高くなっている. また, Si 含有量の多い 9Cr-3Si, 12Cr-3Si, 15Cr-3Si では 1353 K において相対密度は約 98% となるが, Si 含有量の少ない 15Cr-1Si, 15Cr-2Si の相対密度はそれぞれ約 94% と 95.5% となっており, 1353 K では緻密化が十分進んでいないことがわかる. このことから, Si 量の増加によって焼結性が向上することは明らかである.

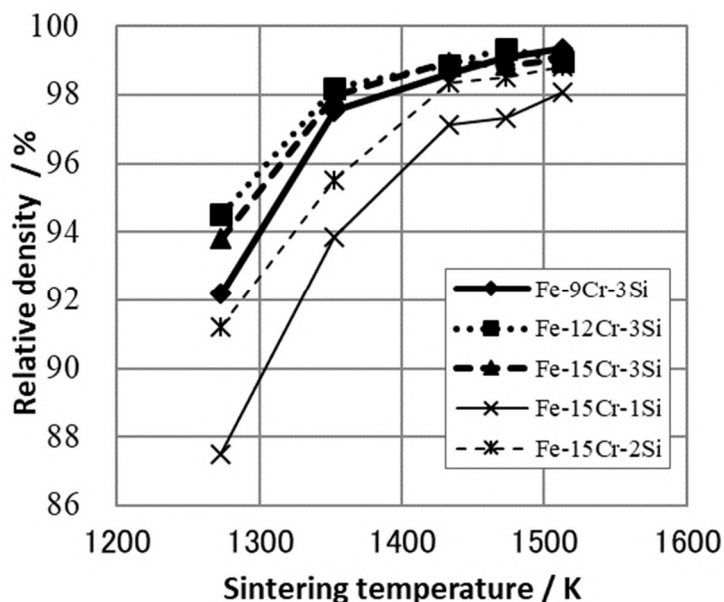


Fig. 3-1 Effect of sintering temperature on relative density

Fig. 3-2 に焼結温度による各合金の金属組織変化を示す. 各合金とも 1273~1353 K においては結晶粒の成長は確認されないが, 1353~1433 K の間で気孔の粗大化と結晶粒の成長が起こり, 特に 1433 K の 12Cr-3Si, 15Cr-3Si において結晶粒が異常成長していることが確認できる. 一方, 1473 K 以上では粗大化した気孔が減少し, 緻密化が進むとともに結晶粒径が小さくなっている.

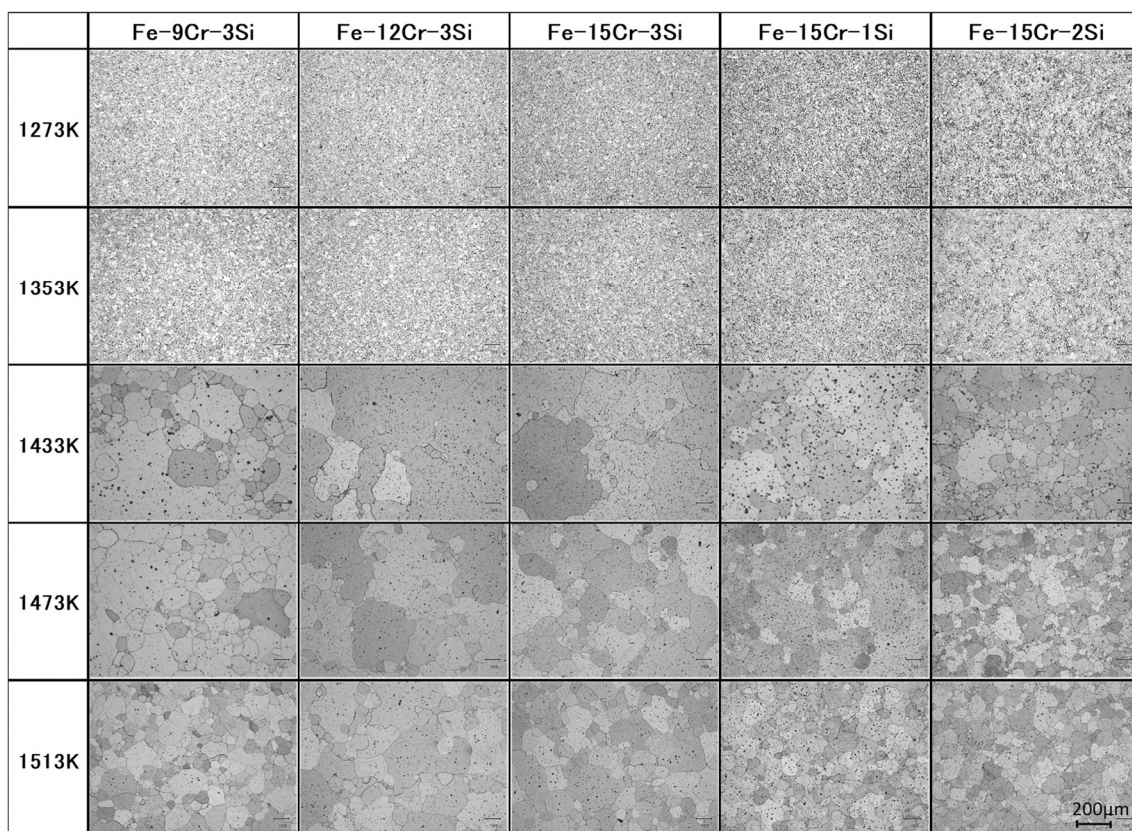


Fig. 3-2 Microstructure of Fe-Cr-Si alloys sintered at various temperature

Fig. 3-3 に各焼結体の炭素量, Fig. 3-4 に酸素量の測定結果を示す. Fig. 3-3 より, Cr 量の変化に対する炭素量の変化は, 各合金とも 1353 K までは減少し, 1433~1473 K で増加した後は 1513 K までほぼ変化しないことがわかる. 各温度における炭素量は 1513 K を除いて Cr 含有量が多いほど低くなり, これは粉末の炭素量とは逆の結果となっている. また, 1513 K における 9Cr-3Si の炭素量は粉末の炭素量よりも高くなっていることがわかる. 1433 K 以上での炭素量の増加は, 炉

内のカーボン発熱体やカーボン容器類、或いは炉内に付着した煤等の一部が焼結体に侵入したものと考えられる。Fig. 3-4 より、9Cr-3Si, 12Cr-3Si および 15Cr-3Si の酸素量の焼結温度依存性を比較すると、9Cr-3Si については焼結温度の上昇によって減少する傾向が見られる。この変化は、炭素による還元反応によるものと考えられる。一方、12Cr-3Si, 15Cr-3Si では、酸素量は焼結温度によらずにほぼ一定である。このことから、この温度範囲において還元反応の進行が遅くなっていることが判断できる。各温度における酸素量は、1273 K における 9Cr-3Si を除いて Cr 含有量が多いほど高くなっている。Table 3-1 より、原料粉末に含まれる酸素量は 15Cr-3Si が高く、12Cr-3Si と 9Cr-3Si は同等であることから、これは原料粉末の酸素に起因するものと推察される。9Cr-3Si の酸素量が 12Cr-3Si よりも低くなったのは、相対密度の低い 9Cr-3Si では炭素による還元が進行しやすいためと推察される。また、9Cr-3Si においては、1273 K における酸素量は粉末の酸素量 0.19% よりも高くなっているが、これは 873 K における加熱脱脂時に、炉内に微量の窒素ガスを流すため酸素分圧が高くなり、脱脂体が酸化されたためであると考えられる。グラフ上において 12Cr-3Si, 15Cr-3Si にこの現象が見られないのは、1273 K における相対密度がそれぞれ 94.5%, 93.8% となるため、開放気孔がほぼ無くなることで還元速度が遅くなり、さらに 1273 K よりも低い温度で還元反応が進行したことで⁸⁾、本研究の焼結温度範囲では単に観察されなかったためであると考えられる。

Si 量の変化に対する炭素量の変化は、各合金とも 1373 K までは減少し、1433 K 以上では 15Cr-1Si にほとんど変化はなく、15Cr-2Si, 15Cr-3Si では増加する傾向にあることがわかる。1353 K 以下では、炭素量は Si 含有量が高いほど低くなり、1433 K 以上では Si 含有量が高いほど高くなっている。酸素量の変化については、15Cr-1Si, 15Cr-2Si は焼結温度の上昇とともに低下する傾向が見られるが、15Cr-3Si の変化は僅かである。各温度における酸素量は、Si 含有量が多いほど低くなっており、これは粉末の酸素量とも一致する。この理由は、酸素量の高い SUS430L 粉末に SUS410L 粉末および 15Cr-3Si 合金粉末を混合することで 15Cr-1Si, 15Cr-2Si の原料粉末を調整したため、SUS430L 粉末添加量の多くなる低 Si 組成ほど酸素量が高くなったためである。1433 K 以上で、15Cr-1Si, 15Cr-2Si の炭素量増加が少ないのは、これらの合金は 1433 K 以上でも 15Cr-3Si ほど高い密度にはならないため、還元反応による生成ガスの排出速度がそれほど遅くならなかったことが要因と考えられる。なお、粉末酸素量の高い 15Cr-1Si, 15Cr-2Si については、還元反応による粉末の含有酸素の除去が不十分となるため、他の合金系に比べて緻密化が不十分となり、低温側での相対密度が特に低くなっているものと考えられる。

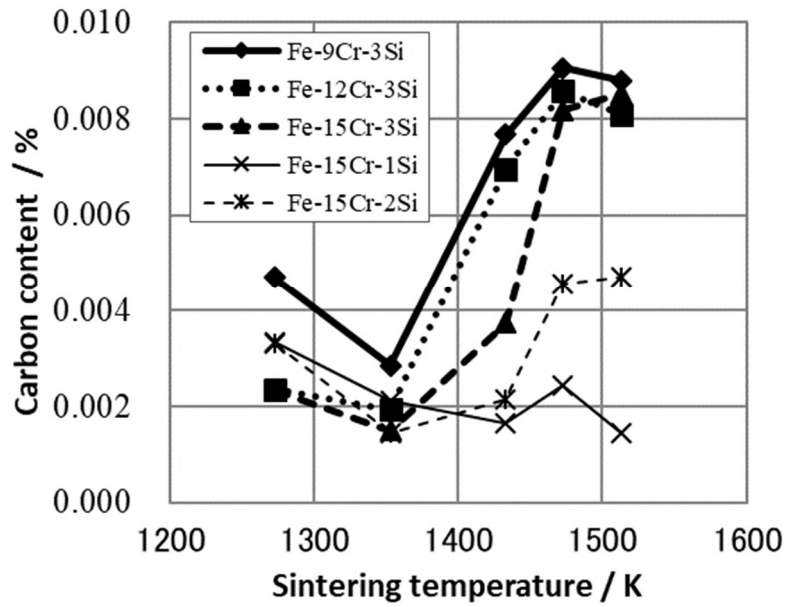


Fig. 3-3 Change in carbon content with sintering temperature

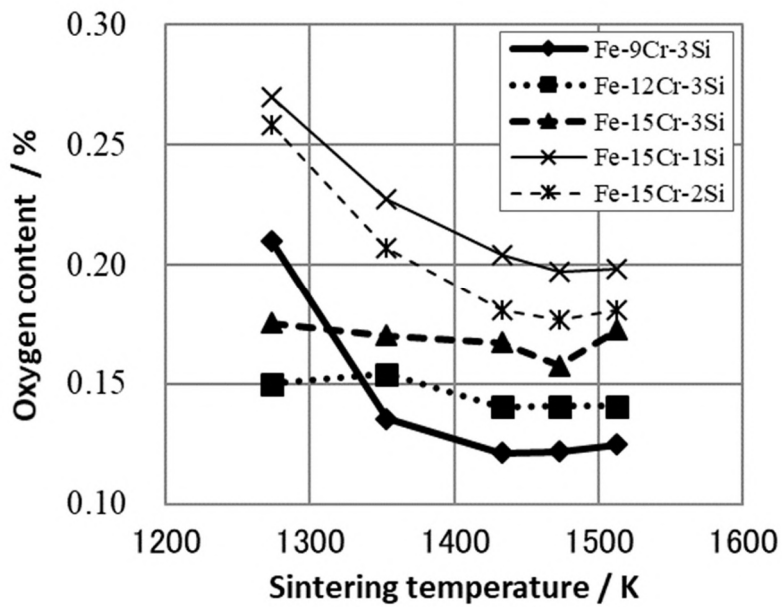
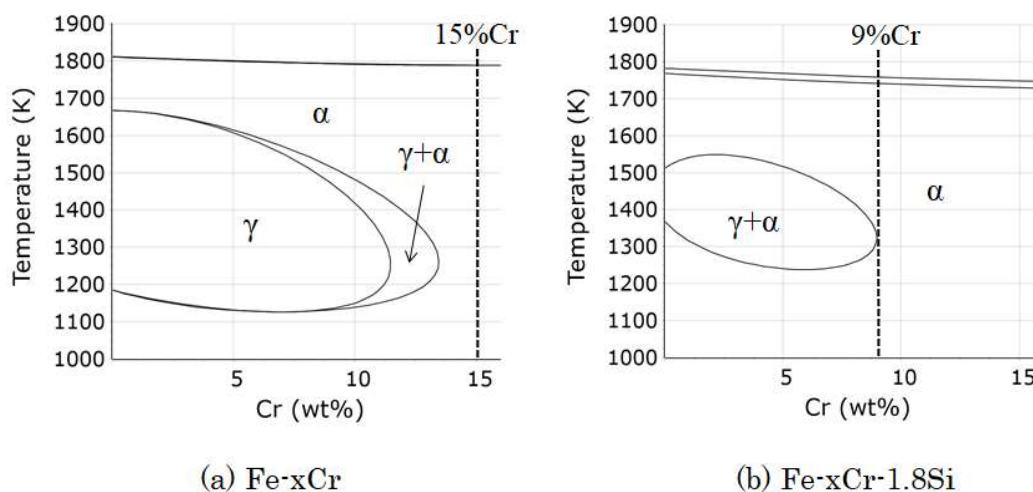


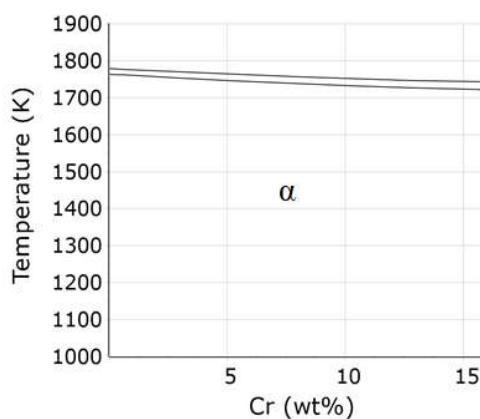
Fig. 3-4 Change in oxygen content with sintering temperature

次に、本合金の優れた焼結性を考察するため、(株)計算熱力学研究所の CatCalc による平衡状態図の計算を行ったので、その結果を Fig. 3-5 に示す。Cr および Si は、フェライト安定化元素であることが知られているが⁹⁾、Fig. 3-5(c)に示すように、2%以上の Si を含有することで Fe-Cr 系状態図の γ ループは消失することがわかる。この計算結果より、本合金の組成範囲では γ 相領域が消失し、すべての合金が α 単相となることが確認できる。これにより、本合金の α 相は高温でも安定となり、いわゆる α 相焼結により緻密化が促進されたものと理解することができる。



(a) Fe-xCr

(b) Fe-xCr-1.8Si



(c) Fe-xCr-2Si

Fig. 3-5 Effect of Si content on the extent of γ -loop in Fe-Cr alloy by CatCalc

1433 Kにおけるフェライト結晶粒の異常成長については、本研究において磁気特性に大きな影響を及ぼさないことが確認されているが、その気孔形態や炭化物量が影響しているとの報告があるため^{10,11)}、炭素量、酸素量の変化から考察を行った。

Fig. 3-2 で最も結晶粒が成長している 12Cr-3Si において、焼結温度 1433 K で 60 s の焼結を行ったところ、結晶粒の成長はそれほど進んでいないことが確認できた。また、焼結温度が 1433 K より高い温度では結晶粒径が減少していることから、焼結温度の上昇によって粒成長が促進されたのではないと推察される。ここで Fig. 3-3 の炭素量の変化に着目すると、1353 K において各合金とも特に低くなっており、Fig. 3-4 の酸素量も 12Cr-3Si, 15Cr-3Si を除いて 1353 K までの変化量が最も大きいことがわかる。このことから、この温度域において還元反応が活発に起こっていると推察される。しかし、この温度域における 12Cr-3Si, 15Cr-3Si の酸素量の変化は僅かであり、これは先に述べたように 1273 K よりも低い温度で還元反応が進むことで相対密度が上がり、1273 K 以上では生成ガスの排出速度が遅くなったためであると判断できる。そのため、1433 K 以上では焼結雰囲気からの侵入と考えられる炭素が侵入し、固溶した炭素が粒界に集まることで粒成長が抑制されたと考えられることができる。これを確認するため、EPMA により、1353 K および 1513 K で焼結した 12Cr-3Si の面分析を行ったので、その結果を Fig. 3-6 に示す。この結果より、1513 K で焼結した 12Cr-3Si の結晶粒界に炭素と Cr の濃化が

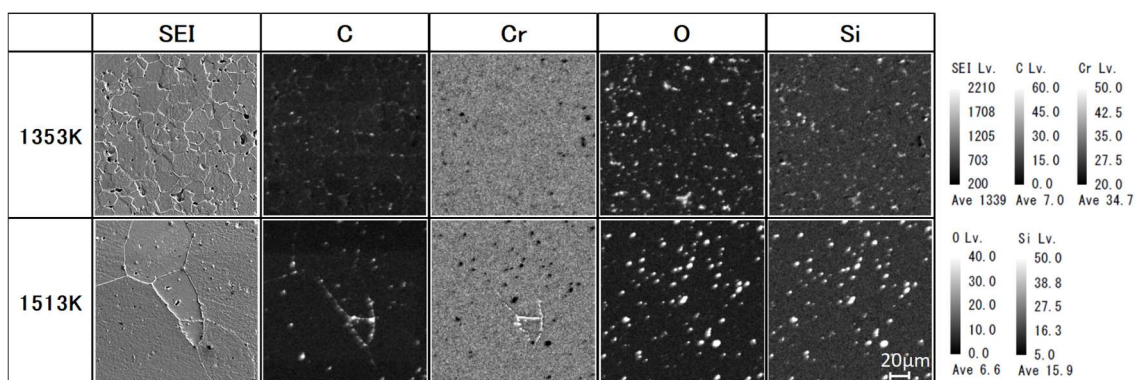


Fig. 3-6 EPMA analysis of Fe-12Cr-3Si alloy by MIM process

確認できる。このことから、1513 K で焼結した場合、結晶粒界に Cr 炭化物が形成されることがわかる。いずれにせよ、結晶粒の異常成長が最も顕著に観察されるのは脱酸が最も進行し、焼結雰囲気からの浸炭によって炭素量が増加し始める1433 K 付近であることがわかった。このことから、炭素量が少ない状態において結晶粒の異常成長が促進されることが推測される。しかし、結晶粒の異常成長メカニズムについては不明な点が多く、焼結による緻密化の進行に伴う気孔形態の変化や還元反応、炭化物の生成が絡み合った複雑な現象であると考えられる。

3.3.2 電気抵抗率

Fig. 3-7 に焼結温度と電気抵抗率 ρ の関係を示す。各合金において焼結温度の上昇、すなわち相対密度が高くなるとともに電気抵抗率は低下している。1273 K における 9Cr-3Si のみ、電気抵抗率が 12Cr-3Si より高くなっているが、これはこの温度における 9Cr-3Si の相対密度が特に低いことによるものと考えられる。Fig. 3-8 に相対密度と電気抵抗率 ρ の関係を示すが、相対密度が高くなり、気孔率が低下することで電気抵抗率は低下することがわかる。これは逆に考えれば、気孔率を増やすことで電気抵抗率を高くすることが可能となることを示している。Cr 量の変化に関しては、Cr 量の増加によって電気抵抗率は高くなり、すべての焼結温度において 15Cr-3Si の電気抵抗率が最も高くなっている。Si 量の変化に関しては、Si 量の増加によってすべての焼結温度における電気抵抗率は高くなっており、2%程度の含有量で著しい変化を示し、3%含有させることで $1.0 \mu\Omega \cdot m$ を超えることがわかる。溶製材の Fe-3Si の電気抵抗率は $0.47 \mu\Omega \cdot m$ ¹²⁾であることから、本研究における合金系の電気抵抗率が非常に高いことがわかる。さらに加藤ら⁹⁾の報告によれば、Fe-16Cr-0.8Si 焼結材の電気抵抗率は約 $0.65 \mu\Omega \cdot m$ であり、これに比較して本研究の 15Cr-1Si は、電気抵抗率が低下する高密度材においても $0.76 \mu\Omega \cdot m$ あり、より優れた結果となっている。この理由は、比較に用いた Fe-16Cr-0.8Si 焼結材の粉末酸素量が不明なため一概には言えないが、15Cr-1Si はその構成の約半分を SUS430L 粉末が占めるため、粉末の含有酸素量が高くなり、電気抵抗率の高い Si 酸化物が増えることが要因と推察される。なお、Fig. 3-6 に示すように、酸素との親和力の大きい Si は、12Cr-3Si においても Si 酸化物として存在していることを確認している。一般的に、コアロスの低減のためには、Si の添加による電気抵抗率の増加が有効であることは従来より知られているが^{13,14)}、焼結材においては気孔率の増加による電気抵抗率の増加もコアロスの低減に有効である可能性がある。これについては、3.3.4 項において詳しく検討する。

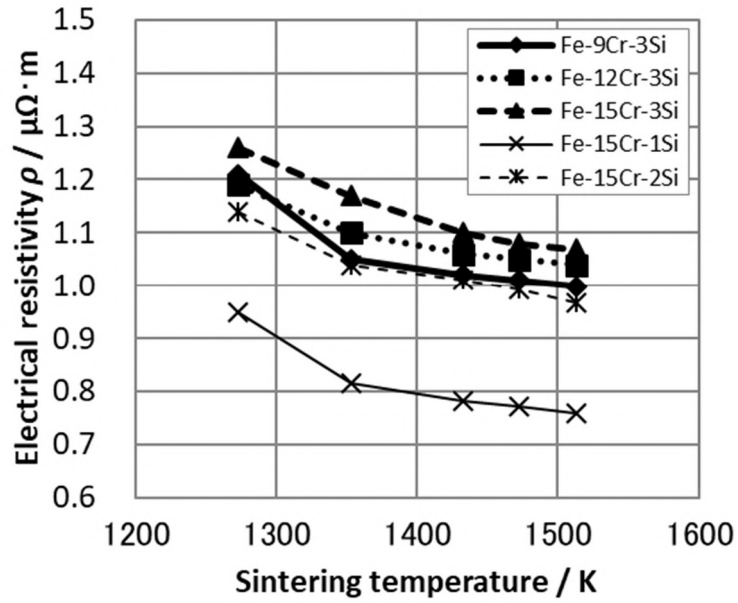


Fig. 3-7 Change in electrical resistivity with sintering temperature

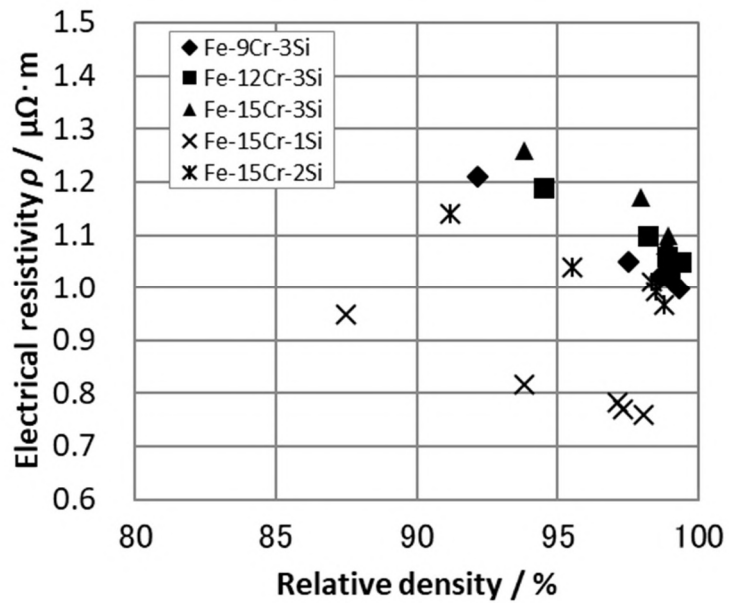


Fig. 3-8 Relationship between relative density and electrical resistivity

3.3.3 直流磁気特性

Fig. 3-9 に焼結温度と磁束密度 B_{2000} の関係を示す。Cr 量の変化に関しては、各焼結温度において 9Cr-3Si, 12Cr-3Si, 15Cr-3Si の順に磁束密度 B_{2000} は高く、Cr 量が少ないほど増大することがわかる。これは、Cr 量の減少により、合金中の Fe 量が増加することによって生じたものと考えられる。Si 量の変化に関しては、1273 K における磁束密度 B_{2000} は 15Cr-3Si, 15Cr-2Si, 15Cr-1Si の順で高く、Si 量の増加による磁束密度 B_{2000} の向上が確認できる。これは、Si 量の増加によって相対密度が高くなるためであると考えられる。しかし、1353 K 以上では磁束密度 B_{2000} はほぼ同じ値となり、Si 量の変化による差は確認されない。本来であれば、Si 量が少ないほど磁束密度 B_{2000} は増大するが、本合金は原料粉末に由来する酸素量が低 Si になるほど高くなるため、それに伴って相対密度が低くなり、Si 量の減少に伴う磁束密度 B_{2000} の増加が相殺されたものと考えられる。

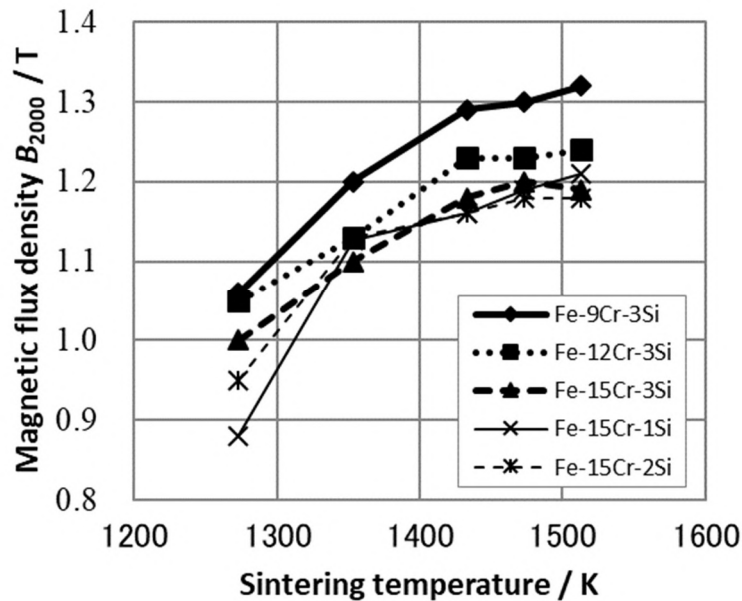


Fig. 3-9 Relationship between sintering temperature and magnetic flux density B_{2000}

Fig. 3-10 に焼結温度と最大透磁率 μ_m の関係を示す。軟磁性材料では最大透磁率 μ_m が高いことが重要であるが、すべての合金系で焼結温度の上昇とともに最大透磁率 μ_m は高くなっていることがわかる。これは焼結温度の上昇によって緻密化が進行し、気孔が減少するとともに気孔形状が球状化することで静磁エネルギーが小

さくなり、磁壁の移動が容易になったことが要因であると考えられる^{2,15)}。Cr 量の変化に関しては、1273 K において Cr 量の減少により最大透磁率 μ_m は高くなる傾向が見られるが、1433 K 以上では 12Cr-3Si の値が 15Cr-3Si よりも低くなっている。1433 K 以上で 12Cr-3Si の最大透磁率 μ_m が 15Cr-3Si よりも低くなる現象に関しては、炭素、酸素、および結晶粒サイズから判断すると以下のように推察される。一般的に炭素、酸素などの不純物は磁気特性を低下させる要因であることが知られているが^{14,16)}、Fig. 3-3 より、炭素量は 1513 K を除いて 12Cr-3Si の方が 15Cr-3Si よりも高く、Fig. 3-4 より、酸素量は 12Cr-3Si の方が 15Cr-3Si よりも常に低いことがわかる。また、結晶粒径は大きくなるほど最大透磁率 μ_m を増加させる性質があることが知られているが¹⁷⁾、15Cr-3Si よりも 12Cr-3Si の結晶粒径が大きいことは Fig. 3-2 より明らかであるため、この現象を結晶粒径で説明することはできない。このことから、12Cr-3Si に含まれる炭化物量が 15Cr-3Si よりも多く、これらが磁壁の移動を阻害することで 12Cr-3Si の最大透磁率 μ_m が低くなったものと推察される。Si 量の変化に関しては、1353 K までは含有量が多いほど緻密化が進むため、Si 量が多いほど最大透磁率 μ_m は高くなっているが、1433 K 以上ではその差は小さく、15Cr-1Si と 15Cr-3Si がほぼ同じ値となっている。この

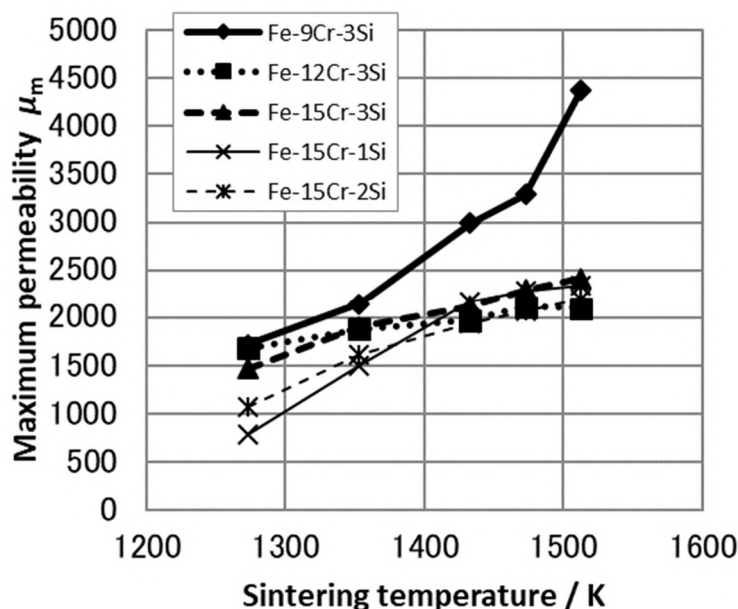


Fig. 3-10 Relationship between sintering temperature and maximum permeability μ_m

理由は、本研究の添加量範囲内では Si 量が多くなるほど最大透磁率 μ_m は高くなると考えられるが¹⁸⁾、Si 量の増加に伴って合金の炭素量も増加していることから、炭化物が磁壁の移動を阻害し、Si 量の増加に伴う最大透磁率 μ_m の増加を相殺したためであると考えられる。

Fig. 3-11 に焼結温度と保磁力 H_c の関係を示す。軟磁性材料においては保磁力 H_c が低いことが求められるが、焼結温度の上昇とともに保磁力 H_c が低くなっていることがわかる。これも前述の最大透磁率 μ_m の場合と同様で、焼結温度の上昇によって緻密化が進行し、気孔が減少するとともに気孔形状が球状化することで静磁エネルギーが小さくなり、磁壁の移動が容易になったことが要因であると考えられる。材料の磁化の難易は保磁力あるいは透磁率で表され、保磁力 H_c と最大透磁率 μ_m とは逆比例することが知られているが¹⁹⁾、Fig. 3-10 と Fig. 3-11 よりその関係が明確に認められる。Cr 量の変化に関しては、1353 K までは保磁力 H_c に変化はなく、1433 K 以上では 12Cr-3Si よりも 15Cr-3Si の値が低くなり、保磁力 H_c の低下は Cr 量の降順とはなっていない。しかし、9Cr-3Si の値が特に低いことから、Cr 量が減少することで保磁力 H_c は低くなるものと考えられる。1433 K 以上において、12Cr-3Si の保磁力 H_c が 15Cr-3Si より高くなる現象は、最大透磁率 μ_m の

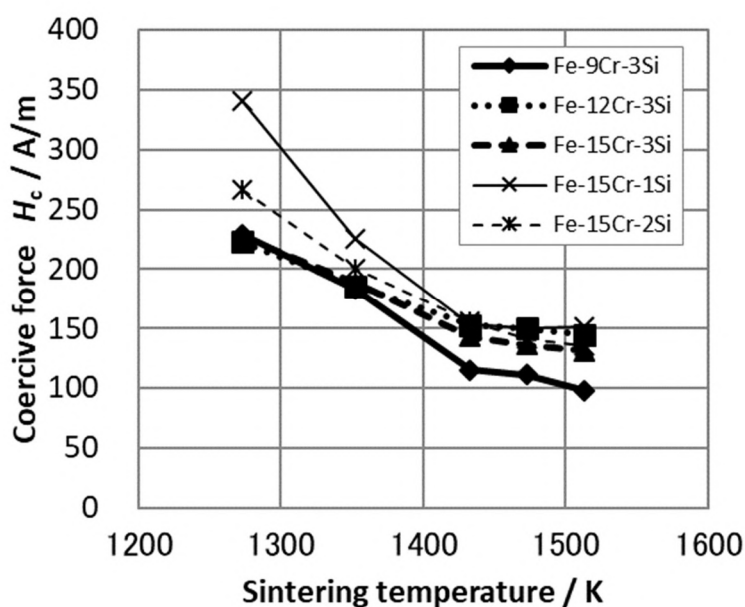


Fig. 3-11 Relationship between sintering temperature and coercive force H_c

場合と同様に 12Cr-3Si に含まれる炭化物量が 15Cr-3Si よりも多くなり、これらが磁壁の移動を阻害することで 12Cr-3Si の保磁力 H_c を高くしたものと考えられる。Si 量の変化に関しては、1353 K までは含有量が多いほど緻密化が進むため、Si 量が多いほど保磁力 H_c は低くなっている。しかし、1433 K 以上においてはその差は小さく、15Cr-1Si と 15Cr-2Si がほぼ同じ値となり、15Cr-3Si もそれより僅かに低だけである。この理由は、本研究の添加量範囲内では Si 量が多くなるほど保磁力 H_c は低くなると考えられるが¹⁸⁾、Si 量の増加に伴って合金の炭素量も増加していることから、炭化物が磁壁の移動を阻害し、Si 量の増加に伴う保磁力 H_c の低下を相殺したためであると考えられる。

以上より、Si 添加量を 3% とすることで相対密度が高くなり、Cr 量を減らすことで優れた磁気特性が得られることがわかった。特に、Cr 量を減らした 9Cr-3Si の磁気特性は代表的な 13%Cr 電磁ステンレス鋼である MER1F²⁰⁾ よりも優れ、軟磁性材料として十分な特性をもつものと判断する。

3.3.4 交流磁気特性

Fig. 3-12 に励磁磁束密度を 0.5 T、周波数を 50 Hz とした場合の焼結温度とコアロスの関係を示す。すべての合金系において、焼結温度の上昇とともにコアロスは低下している。しかし、1433 K 以上では焼結温度上昇によるコアロスの低下は小さくなり、15Cr-1Si においてはほぼ一定値となっている。50 Hz における Cr 量の変化に関しては、1353 K まで変化がほとんど見られないが、1433 K 以上では Cr 量の減少によりコアロスは低下しており、特に 9Cr-3Si における低下量が大きいことがわかる。50 Hz における Si 量の変化に関しては、Si 量の増加に対してすべての温度範囲でコアロスは低下している。これは、Si 量の増加により電気抵抗率が増すことで渦電流損失が低減されたためであると考えられる。

Fig. 3-13 に励磁磁束密度を 0.5 T、周波数を 2 kHz とした場合の焼結温度とコアロスの関係を示す。低 Si である 15Cr-1Si を除き、50 Hz の場合と同様に、焼結温度の上昇とともにコアロスは低下している。ここで 50 Hz の場合とは異なり、9Cr-3Si では 1433 K 以上でもコアロスはある程度低下し続ける傾向が現れている。2 kHz における Cr 量の変化に関しては、1273~1473 K の範囲で 15Cr-3Si のコアロスが 12Cr-3Si より低くなっているため一概には言えないが、9Cr-3Si のコアロスが最も低いことから、Cr 量の減少によりコアロスは低下するものと考えられる。ここで Cr 量の減少は電気抵抗率を下げるため、渦電流損失の増加によりコアロスも増加すると考えられるが、9Cr-3Si においては保磁力が低くなるためヒステリシス損失が減少し、それらを加算したコアロスは低下したものと推察できる。2

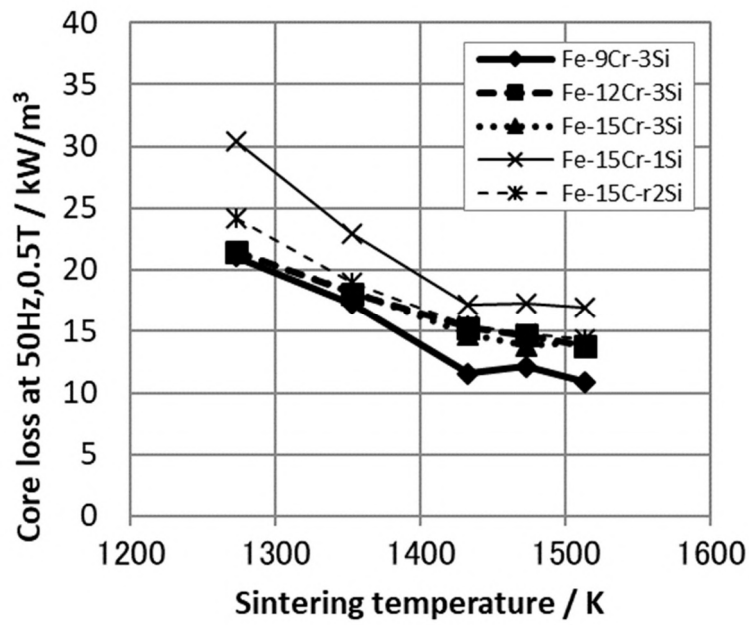


Fig. 3-12 Relationship between sintering temperature and core loss at 50 Hz and 0.5 T

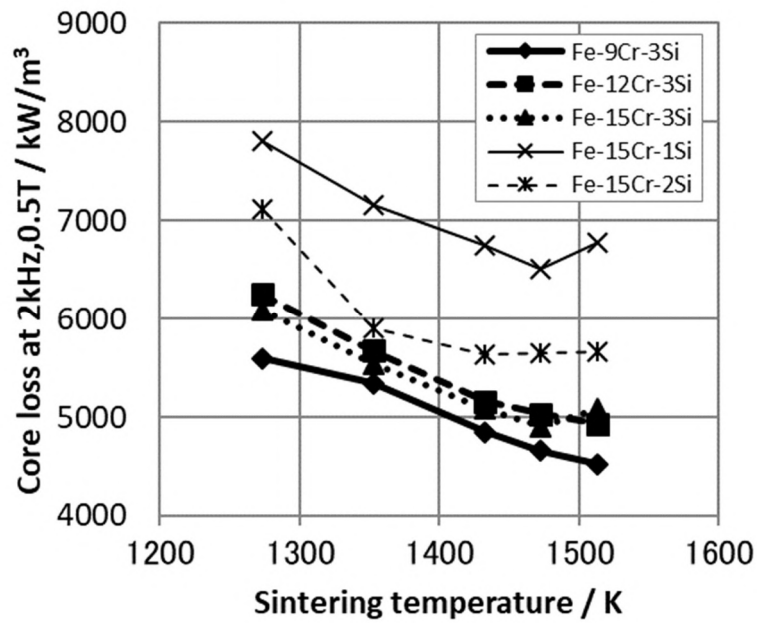


Fig. 3-13 Relationship between sintering temperature and core loss at 2 kHz and 0.5 T

kHz における Si 量の変化に関しては、50 Hz の場合と同様に Si 量の増加に対してすべての温度範囲でコアロスが低下しており、50 Hz の場合と比べるとその効果は大きい。

次に、コアロスの分離を、コアロスを P_c 、ヒステリシス損失を P_h 、渦電流損失を P_e として以下のように行った²¹⁾。式(1)、式(2)に示すように、コアロス P_c を周波数 f で割った値 P_c/f の周波数依存特性から、この P_c/f を 0 Hz に外挿した値を 1 周期当たりのヒステリシス損失係数 K_h とし、ここから各周波数でのヒステリシス損失 P_h を計算した。渦電流損失 P_e は、 P_c から P_h を差し引いた残りとした。

$$P_c = P_h + P_e = K_h f + K_e f^n \quad (1)$$

$$P_c/f = K_h + K_e f^{n-1} \quad (2)$$

この式から求めた励磁磁束密度 0.5 T における 9Cr-3Si のヒステリシス損失 P_h と渦電流損失 P_e の周波数依存性を Fig. 3-14 に示す。ここで焼結温度 1273 K と 1513 K における比較を行い、焼結材の気孔率の増加による電気抵抗率の増加がどのような影響を及ぼすかを確認した。その結果、電気抵抗率の増加によって低減が見込まれる渦電流損失 P_e は、焼結温度が下がることで気孔率が高くなる 1273 K の方が気孔率 1% 以下の 1513 K の場合より大きく、2 kHz において 21.2% 増加している。また、当然の結果ではあるが、ヒステリシス損失 P_h についても保磁力が増加する 1273 K の方が 1513 K の場合より大きく、2 kHz において 105% 増加していることがわかる。この結果から、金属粉末射出成形法で作製した焼結材において、気孔率増加による電気抵抗率の増加は、コアロス P_c の低下に対して効果がないことになる。この現象については、渦電流損失 P_e は電気抵抗率に反比例する²²⁾とする古典的渦電流損失の式(3)から説明することは難しい。

$$P_e = \pi^2 d^2 f^2 B^2 / 6\rho \quad (3)$$

一方、高城ら²³⁾が求めた式(4)によれば、渦電流損失 P_e は電気抵抗率よりも、むしろ密度の影響が大きくなるため、Fig. 3-14 に示す渦電流損失 P_e の挙動を説明することができることになる。

$$P_e = 0.94 f B^2 (f \mu A / \rho)^{0.9} / \mu D \quad (4)$$

ここで、 d は板の厚み、 f は周波数、 B は磁束密度、 ρ は電気抵抗率、 μ は透磁率、 A は磁心断面積、 D は磁性体の密度である。

しかし、気孔形状を球状化するとともに気孔数を減らした PM 材では、溶製材との比較において電気抵抗率の増加によるコアロス P_c の低下が確認されており²⁾、本研究で得られた MIM 材の比較結果（溶製材並みとなる相対密度 99% 以上の高密度材と相対密度 92% の低密度材の比較）とは異なる見解となっている。この点に関しては、溶製材と焼結材の金属組織等の違いも含め、より詳細な調査を行う必要があると思われる。

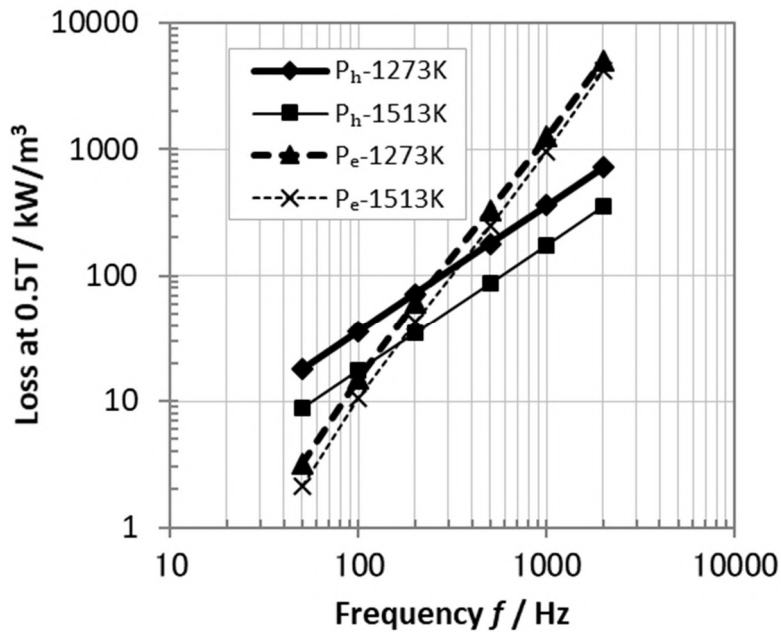


Fig. 3-14 Influence of sintering temperature on hysteresis loss and eddy current loss of Fe-9Cr-3Si

3.3.5 機械的性質

Fig. 3-15 に各合金の焼結温度と引張強さの関係を示す。3%Si を含有するすべての合金の引張強さは、1353 K まで増加した後に 1433 K では低下し、その後は 1513K まで再び増加する傾向にある。一方、15Cr-2Si では 1353 K 以上ではほぼ一定の値となり、15Cr-1Si では 1353 K まで増加した後の低下は 1473 K まで続き、その後 1513 K で増加している。引張強さが最も高くなるのは 15Cr-2Si を除いて 1353 K のときであり、これは結晶粒が微細であることに起因すると考えられる。また、1433 K で一度低下した引張強さが 1513 K で再び上昇するのは、結晶粒が 1513 K において縮小するためであると考えられる。15Cr-2Si のみ 1513 K で最大となるが 1353 K の引張強さとほぼ同等であり、これは焼結密度の上昇が結晶粒の成長による引張強さの低下を相殺した結果と考えられる。Cr 量の変化に関しては、引張強さに対する明確な傾向がみられず、1433 K 以上において常に 9Cr-3Si-2Mo, 15Cr-3Si-2Mo, 12Cr-3Si-2Mo の順で引張強さが高いのは、この順で結晶粒が小さくなっているためと考えられる。Si 量の変化に関しては、15Cr-3Si, 15Cr-2Si, 15Cr-1Si の比較より Si 量の増加に伴って各焼結温度における引張強さは高くなっている。これは Fig. 3-16 から明らかのように、Si 量の増加により硬さが上昇したためであると考えられる。

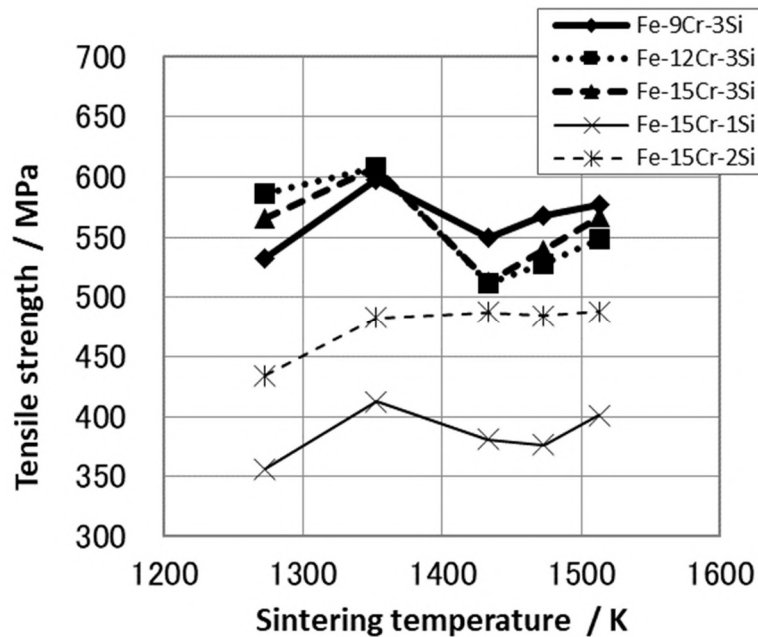


Fig. 3-15 Relationship between sintering temperature and tensile strength

Fig. 3-16 に各合金の焼結温度と硬さの変化を示す。この結果から、15Cr-3Siを除いて各合金の硬さは1433 Kまでは焼結温度の上昇とともに増加し、15Cr-3Siのみ1473 Kにおいて若干低下することがわかる。その後、15Cr-2Siを除いて1473 Kまで硬さは上昇し、1513 Kにおいては12Cr-3Siを除いて硬さが若干低下している。これはFig. 3-3に示す炭素量の分析結果より、析出する炭化物量が減少したためであると推察される。Cr量の変化に関しては、1353 K以下ではCr量が高いほど硬さも高くなっているが、1433 Kにおいては9Cr-3Siが最も高く、1473 Kにおいては15Cr-3Siが最も高くなり、1513 Kでは12Cr-3Siが最も高くなっている。この結果から明らかな傾向はみられないが、Cr量が多いほど硬さは高くなる傾向がみられる。Si量の変化に関しては、15Cr-3Si、15Cr-2Si、15Cr-1Siの比較より、Si量の増加によって硬さが高くなっていることが明らかであり、1%のSi添加量増加によって基地の硬さが約40HVほど上昇している。これは、Si量の増加によってフェライト基地が固溶強化された結果と考えられる²⁴⁾。

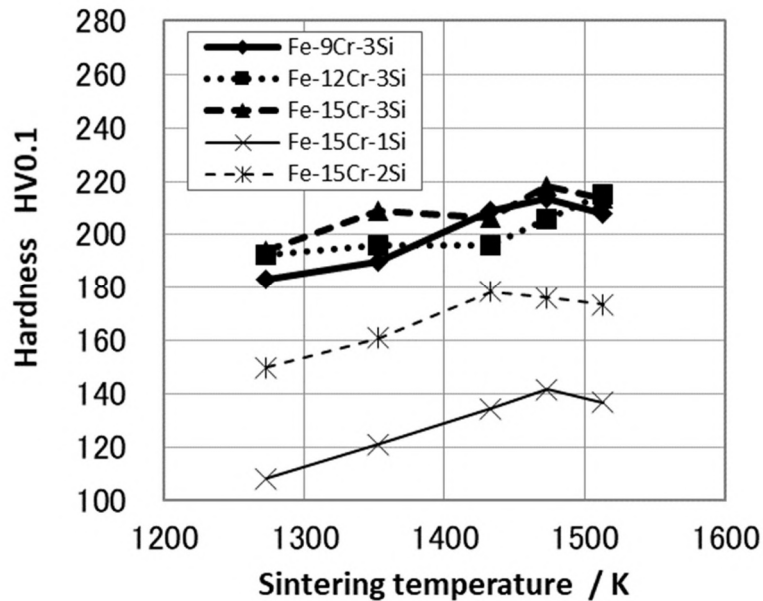


Fig. 3-16 Relationship between sintering temperature and hardness

Fig. 3-17 に各合金の焼結温度と伸びの関係を示す. 3%の Si を添加したすべての合金の伸びは 1353 K まで増加した後に 1433 K まで低下し, その後は 15Cr-3Si を除いて 1513 K まで再び増加している. 15Cr-1Si, 15Cr-2Si については焼結温度の上昇とともに伸びも常に高くなっており, 3%の Si を添加した合金とは異なる傾向を示している. Cr 量の変化に関しては, 1273 K において 12Cr-3Si の伸びが最も大きく, 1353 K においては 9Cr-3Si が最も大きくなっており, Cr 量の変化による傾向はみられない. しかし, 1433 K 以上では常に 9Cr-3Si, 12Cr-3Si, 15Cr-3Si の順に伸びは大きく, Cr 量が少ないほど伸びが大きくなっている. これは, Fe-Cr 合金においては 10%Cr で伸びが最大となり, それ以降は伸びが低下するとする Binder ら²⁵⁾の結果とほぼ一致している. 1273 K における各合金の伸びの差は相対密度に影響されたものと考えられ, 1353 K における伸びの差は硬さに影響されたものと考えられる. Si 量の変化については, 1273 K では 15Cr-3Si が最も大きく, 1353 K では 15Cr-1Si が最も大きくなっており, Si 含有量による伸びの変化に傾向はみられない. しかし, 1433 K 以上では常に 15Cr-1Si, 15Cr-2Si, 15Cr-3Si の順に伸びは大きくなっており, Si 量の低下によって伸びが大きくなっていることが明らかである. 1273 K において 15Cr-3Si の伸びが大きくなっているのは, 3%の Si 添加によって焼結性が向上し相対密度が高くなっているためと

考えられる。また、1373 K 以上において 15Cr-1Si の伸びが大きくなっているのは Si 添加量が少ないほど結晶粒の成長が抑制されているためと考えられる。

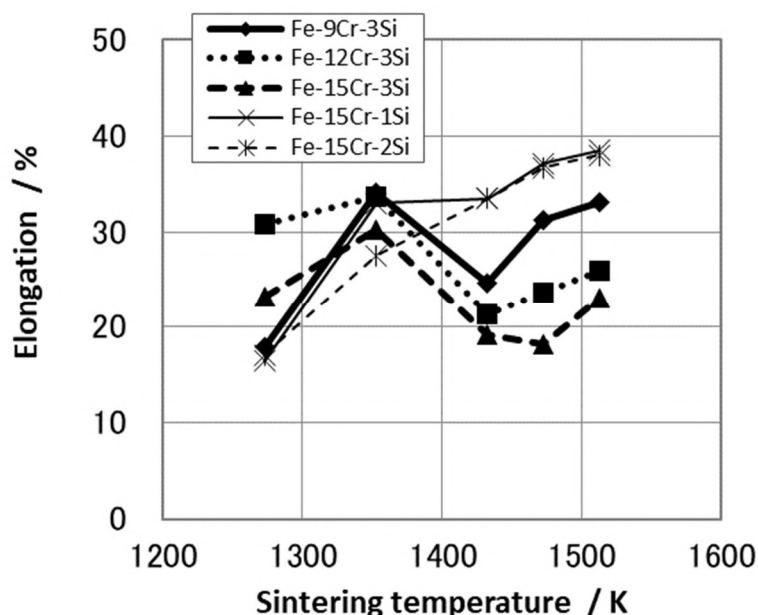


Fig. 3-17 Relationship between sintering temperature and elongation

3.4 結言

Si を 1~3%含有させることで電気抵抗率を上げ、交流磁界における磁気特性の向上を期待できる Fe-Cr-Si 系合金を金属粉末射出成形法によって作製し、その直流磁気特性および交流磁気特性の評価を行った結果、以下の結論を得た。

- (1) Fe-Cr-Si 系合金の Si 量を 3%とすることで焼結性は著しく向上し、相対密度は 99%以上となる。また、Cr 量の変化は焼結性にほとんど影響を及ぼしていない。
- (2) Fe-Cr-Si 系合金の Cr, および Si 量を増やすことで電気抵抗率を上げ、交流磁界におけるコアロスを低減することができる。特に、電気抵抗率の増加に対する Si 量の影響が顕著である。
- (3) Fe-Cr-Si 系合金の Cr 量を減らすことで、磁束密度 B_{2000} および最大透磁率 μ_m を高くし、保磁力 H_c を低くすることが可能である。

- (4) 金属粉末射出成形法における気孔率増加による電気抵抗率の増加は、渦電流損失の低減には効果がなく、むしろヒステリシス損失の増大を招き、コアロスを増加させる。
- (5) Fe-Cr-Si 系合金の Si 量を 3% とすることで引張強さおよび硬さは高くなるが、緻密化後の伸びは低くなる。しかし、Cr 量を減らすことで伸びの低下を軽減することが可能である。
- (6) 磁気特性に優れ、交流磁界におけるコアロス低減を可能とする Fe-Cr-Si 系合金として、Fe-9Cr-3Si が適すると考える。

参考文献

- 1) Nippon Piston Ring Co., Ltd.: Abstracts of Spring Meeting JSPM, (2002) 295.
- 2) T. Kato, K. Kusaka, T. Kato: *Denki Seiko*, **48**(1977)144-150.
- 3) M. Kawamura, T. Kohno: *Denki Seiko*, **65**(1994)145-150.
- 4) C. Ishihara, K. Asaka, J. Shima, A. Watanabe: *J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy*, **55**(2008)661-665.
- 5) Y. Sano, T. Osada, K. Kudo, F. Tsumori, H. Miura, M. Tange, S. Tanaka: *J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy*, **63**(2016)291-296.
- 6) A. Saito, S. Yahagi, Y. Iwai, K. Takeuchi, A. Kuromiya: *Bulletin of the Japan Institute of Metals*, **29**(1990)478-480.
- 7) H. Kaneko, M. Honma: *Magnetic Materials*, The Japan Institute of Metals and Materials, Sendai, (1991)119-120.
- 8) H. Takeuchi, S. Morimoto: *J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy*, **24**(1977)228-231.
- 9) The Japan Institute of Metals and Materials: *Metals Handbook 6th ed.*, Maruzen Publishing Co., Ltd., Tokyo, (2000)476-477.
- 10) M. Kamada, K. Hanata, Y. Tokunaga: *J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy*, **36**(1989)824-830.
- 11) H. Kuroki, Y. Shirakawa, Y. Tokunaga: *J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy*, **22**(1976)271-278.
- 12) C. Lall: *Soft Magnetism, Fundamentals for Powder Metallurgy and Metal Injection Molding*, MPIF, Princeton NJ, (1992)64.
- 13) R. M. Bozorth: *Ferromagnetism*, D. Van Nostrand Company, Inc., NJ, (1951)75.

- 14) K. Nakae, M. Suzuki: Electrical Materials, Corona Publishing Co., Ltd., Tokyo, (1976)180.
- 15) S. Chikazumi et al.: Handbook of Magnetic Materials, Asakura Publishing Co., Ltd., Tokyo, (1975)891.
- 16) C. Lall: op.cit., 80.
- 17) E. Adler, H. Pfeiffer: IEEE Trans. Magn, **10**(1974)172-174.
- 18) K. Kusaka, T. Imaoka, T. Kondo: J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy, **47**(2000)195-202.
- 19) F. J. G. Landgraf, F. B. Neto, D. Rodrigues, G. Concílio, R. L. Plaut: J. Mater. Eng., **11**(1989)45-49
- 20) Y. Oyobe: The Special steel, **40.10**(1991)35-38.
- 21) S. Takemoto: Denki Seiko, **82**(2011)57-65.
- 22) K. Nakae, M. Suzuki: op.cit., 174.
- 23) S. Takajo, Y. Kiyota: Bulletin of the Japan Institute of Metals, **29**(1990)141-146.
- 24) C. E. Lacy, M. Gensamer: Trans. ASM, **32**(1944) 88-110.
- 25) W. O. Binder: Trans. ASM, **43**(1951)759-777.

第4章 MIMによって作製した Fe-Cr-Si-Mo 系軟磁性材料の磁気特性および材料特性

4.1 緒言

金属粉末射出成形部品への安価な Fe-Cr 系合金の適用を検討するため、第3章において Fe-Cr 系合金に Si を添加して磁気特性の向上を図った Fe-Cr-Si 系軟磁性材料の材料特性について述べた^{1,2)}。その結果、Si 含有量を 3%とし、Cr 含有量を低減することで優れた磁気特性を得られることがわかった。一方、耐食性を向上させる元素である Cr 含有量を減らすことで、これらの合金は耐食性の低下が懸念される。特に、自動車の電子制御式燃料噴射装置のニードルバルブなどでは、海外市場におけるエタノール燃料を用いた場合の耐食性と優れた磁気特性の両立が求められるため、耐食性の向上を検討する必要がある。

Fe-Cr 系合金のようなフェライト系ステンレス鋼の耐食性を向上させる合金元素としては、Cr 以外に Al, Si, Ti, Cu, Nb, Mo 等があるが³⁾、粉末冶金的観点からは焼結時に蒸発しやすい Al, Cu は添加元素として望ましくない。さらに、Ti は酸素や窒素と極めて結合しやすいため、やはり焼結材の添加元素として望ましいものではない。一方、Mo を添加することで電気抵抗率が高くなることが知られており⁴⁾、Mo の添加によって電気抵抗率が増加すれば交流磁界における渦電流損失は低減すると考えられ、コアロス（鉄損）の低減にも効果的であり⁵⁾、このような特性は高効率化や小型化、高出力化など今後の軟磁性材料として必要とされるものでもある。そのため、微量添加での効果が期待できる Mo の添加が最も適していると考えられる。

しかし、Fe-Cr-Si 系合金に Mo を添加した場合の研究報告としては、粉末における磁気特性および耐食性⁶⁾に関するものの他、焼結材における磁気特性に関する加藤らの報告^{7,8)}、および耐食性に関する報告⁹⁾等があるのみであり、金属粉末射出成形法による報告例はない。

そこで、耐食性を向上させる合金元素として Mo を含有させた Fe-Cr-Si-Mo 系合金粉末を用いて MIM 試験片を製作し、その磁気特性および耐食性について調査を行ったので、第4章ではその結果について報告する。

4.2 実験方法

Table 4-1 に本研究において使用した原料粉末の化学組成を示す。原料粉末としては、水アトマイズ法により平均粒径約 10 μm の Fe-9Cr-3Si-2Mo 合金粉末、Fe-

10Cr-3Si-2Mo 合金粉末, Fe-12Cr-3Si-2Mo 合金粉末を大同特殊鋼(株)にて製作した. 使用したバインダーは, 40 wt%ポリプロピレン(PP), 35 wt%パラフィンワックス(PW), 25 wt%植物油から構成される. このバインダーと Table 4-1 に示す各合金粉末をバインダー体積比 40 vol%の割合で 453 Kにおいて 3.6 ks 加熱混合し, 成形用コンパウンドとした. その後, 東洋機械金属(株)製の電動サーボ式射出成形機 Si-50 を使用し, ノズル先端温度 438 K で可塑化したコンパウンドを金型内に射出した後, 冷却水温度 293 K において冷却固化することで外径 54 mm, 内径 40 mm, 厚さ 3.5 mm のリング状成形体を製作し, 磁気特性測定用の試験片とした. また, 同様に厚さ 7 mm, 幅 13 mm, 長さ 70 mm の平棒状成形体を製作し, 電気抵抗率測定用の試験片とした. さらに, ISO2740 で規定される MIM 引張試験片を製作し, 引張試験および硬さ試験用の試験片とした.

Table 4-1 Chemical composition and mean particle size of powder.

Powder	Chemical composition (wt%)										Mean particle size (μm)
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	O	Fe	
Fe-9Cr-3Si-2Mo	0.012	2.90	0.10	0.014	0.006	0.05	9.03	2.03	0.18	Bal	10.6
Fe-10Cr-3Si-2Mo	0.011	2.94	0.09	0.015	0.010	0.05	10.25	2.04	0.18	Bal	10.4
Fe-12Cr-3Si-2Mo	0.009	3.03	0.16	0.017	0.018	0.08	11.99	2.04	0.19	Bal	10.7

各材質で作られた成形体は, 約 303 K に保たれたジクロロメタン中に浸漬し, 脱脂率 58~60%まで抽出脱脂を行った. 残存したポリプロピレンは, バッチ式の真空脱脂焼結炉において 873 K で加熱脱脂し, その後, 減圧窒素雰囲気下(約 300 Pa)において 1273~1513 K で 7.2 ks 保持し焼結を行った. なお, 焼結後は 1073 K より窒素ガスによる強制冷却を行い, 試験片は焼結状態のままとした. ここで得られた試験片については, アルキメデス法による密度の測定その他, 四端子法による電気抵抗率の測定を行い, 直流磁気特性は理研電子(株)製の BH トレーサーを使用し, 交流磁気特性については理研電子(株)製の交流 BH アナライザーを用いて測定した. その後, (株)堀場製作所製の分析装置を用いて炭素及び酸素量の測定を行い, 光学顕微鏡による金属組織観察および EPMA による Cr, Si, Mo, C, O の面分析を行った. さらに, 303 K の塩化ナトリウム溶液中において, 試料に 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の電流が流れた時の電位を測定し, 孔食電位を求めることで耐食性を評価した. また, 引張試験はインストロン製の万能材料試験機を用いて実施し, 硬さは(株)ミットヨ製のマイクロビッカース硬さ試験機を用いて測定した.

4.3 実験結果および考察

4.3.1 焼結特性

焼結温度による相対密度の変化を Fig. 4-1 に示す. なお, 第 3 章において報告した Fe-Cr-Si 系合金である Fe-9Cr-3Si, Fe-12Cr-3Si の結果を比較のために記載した¹⁾. Mo を含む Fe-9Cr-3Si-2Mo, Fe-10Cr-3Si-2Mo, Fe-12Cr-3Si-2Mo 合金, Mo を含まない Fe-9Cr-3Si, Fe-12Cr-3Si 合金 (以降はそれぞれ 9Cr-3Si-2Mo, 10Cr-3Si-2Mo, 12Cr-3Si-2Mo, 9Cr-3Si, 12Cr-3Si と略す) すべてにおいて 1353 K まで急激に相対密度が増加する. 1433 K 以上では, 12Cr-3Si-2Mo, 9Cr-3Si, 12Cr-3Si は緩やかに増加し, 9Cr-3Si-2Mo, 10Cr-3Si-2Mo については若干低下する傾向が見られる. Cr 量の変化に関しては, すべての焼結温度において 12Cr-3Si-2Mo, 10Cr-3Si-2Mo, 9Cr-3Si-2Mo の順で相対密度は高く, Cr 量の増加による焼結性の向上が見られる. 1273 K における相対密度は, Mo を添加した 9Cr-3Si-2Mo, 12Cr-3Si-2Mo の方が無添加材よりも高く, 1353 K 以上では Mo 添加材の方が低くなる傾向が見られる. 特に 9Cr-3Si-2Mo と 9Cr-3Si の差は大きく, 1513 K における相対密度の差は約 2% にもなる. このことから, Mo の添加は低温における焼結性を向上させるが, 高温においてはむしろ焼結性を低下させているものと考えられる. しかし, Cr 含有量によって Mo 添加材の相対密度の低下に差が見られることから, 基地の相変態による体積膨張によって相対密度が低下していることも考えられる. この現象については, 金属組織および状態図を検討した後に考察する.

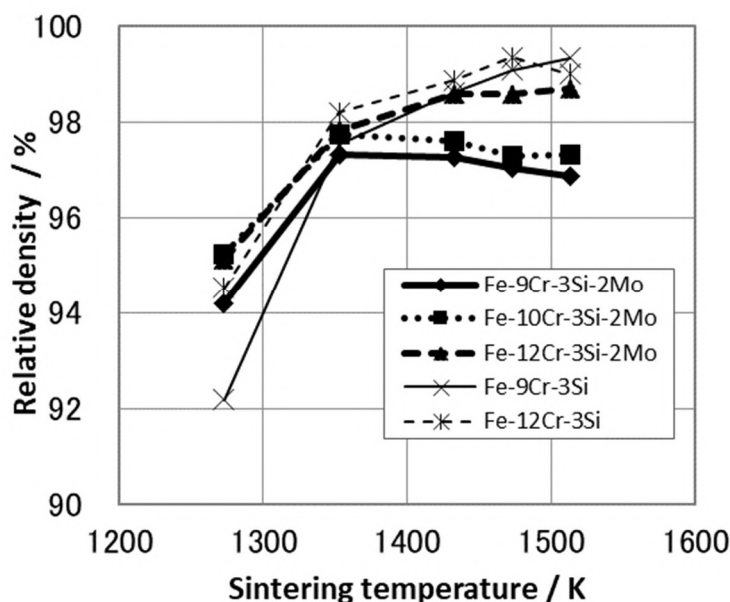


Fig. 4-1 Effect of sintering temperature on relative density

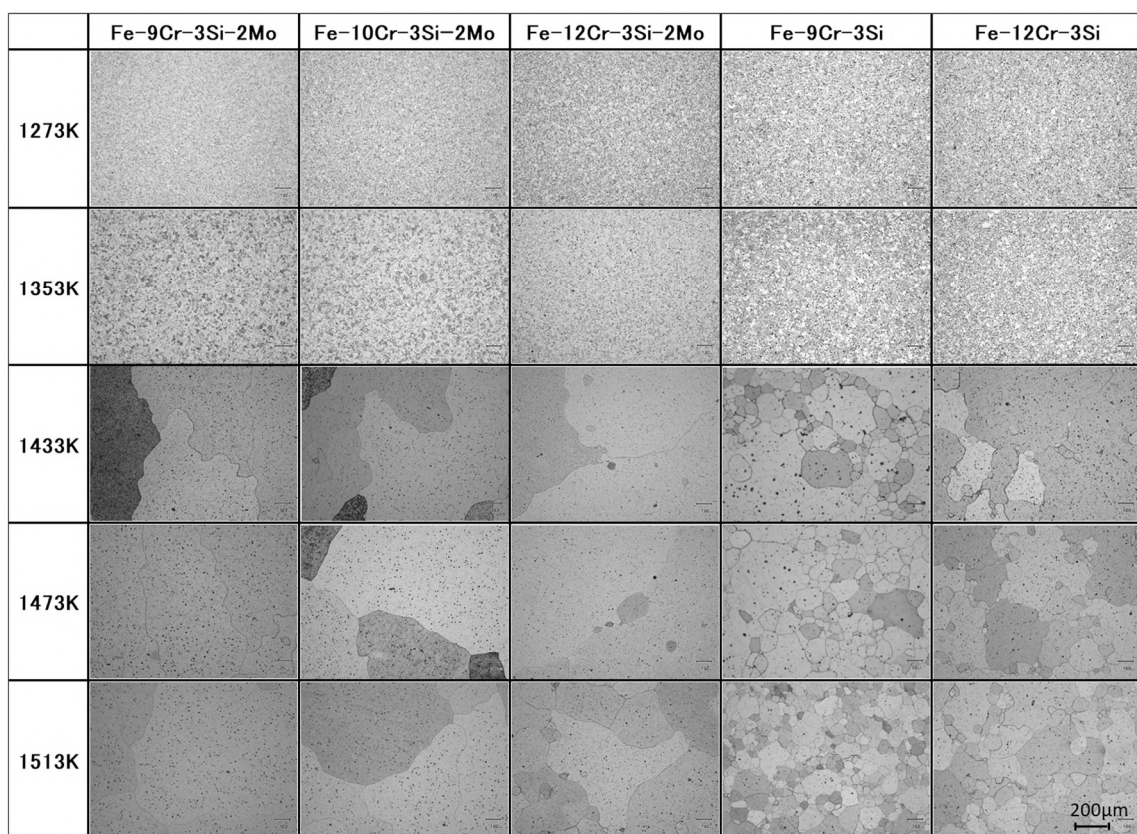


Fig. 4-2 Microstructure of Fe-Cr-Si-Mo alloys sintered at various temperature

Fig. 4-2 に焼結温度による各合金の金属組織変化を示す. 各合金とも 1273～1353 K においては結晶粒の成長は確認されないが, 1353～1433 K の間で気孔の粗大化と結晶粒の成長が起こり, 特に 1433 K 以上での Mo 添加材においては結晶粒が異常成長し, その大きさは大きなもので 1～3 mm にもなり, 肉眼で確認することができる状態にまで成長する. また, 1473 K 以上では粗大化した気孔は減少しているが, 結晶粒径に関しては 1513 K の 12Cr-3Si-2Mo において小さくなっている他は変化が見られない. 一方, 9Cr-3Si, 12Cr-3Si においては 1473 K 以上では粗大化した気孔が減少し, 緻密化が進むとともに結晶粒径が小さくなっていることがわかる.

Fig. 4-3 に各焼結体の炭素量, Fig. 4-4 に酸素量の測定結果を示す. Fig. 4-3 より, 炭素量は, Mo を添加した各合金とも 1353 K までは緩やかに増加し, 12Cr-3Si-2Mo のみ 1433 K まで一定となることを除いて 1473 K までさらに増加し, その後は 10Cr-3Si-2Mo を除いて 1513 K までほぼ一定となる. 各温度における炭素量は, 1433 K において 9Cr-3Si-2Mo が 10Cr-3Si-2Mo より若干高くなることを除いて Cr 量が多いほど高くなり, Mo を添加しない場合とは逆の傾向となっている. 各焼結体の炭素量は, 9Cr-3Si-2Mo および 10Cr-3Si-2Mo については 1473 K 以上

で粉末炭素量よりも高くなっている一方で、12Cr-3Si-2Moにおいては焼結温度全域において粉末炭素量よりも高くなっている。これらの炭素量の増加は、炉内のカーボン発熱体やカーボン容器類、或いは炉内に付着した煤等の一部が焼結体に侵入したものと考えられる。Moの添加に関しては、すべての焼結温度においてMoを添加した9Cr-3Si-2Mo、および12Cr-3Si-2Moの炭素量が、添加しない場合よりも高くなっていることがわかる。12Cr-3Si-2Moにおいて炭素量の増加が著しい理由としては、Cr、Moともに炭化物を形成しやすい元素であることから¹⁰⁾、Cr量の多い12Cr-3Si-2Moがより多くの炭化物を形成したことが原因と考える。これを確認するため、EPMAにより、1353 Kおよび1513 Kで焼結した12Cr-3Si-2Moの面分析を行ったので、その結果をFig. 4-5に示す。この結果より、1513 Kで焼結した12Cr-3Si-2Moの結晶粒界にCとCrの濃化が確認できる。このことから、焼結温度の上昇によって結晶粒界のCr炭化物が増加していることがわかる。

Fig. 4-4より、酸素量はMoを添加したすべての合金において1433 Kまでは減少した後、9Cr-3Si-2Moが若干増加するのを除いて1473 Kまではほぼ一定となり、その後1513 Kではわずかに減少することがわかる。この変化は、炭素による還元反応によるものと考えられるが、Moを添加しない場合に比べるとその進行は非常に緩やかである。これは、Moを添加した各合金は1273 Kにおいてすでに緻密化が進んでおり、還元反応の進行速度が遅くなっているためと考えられる。各

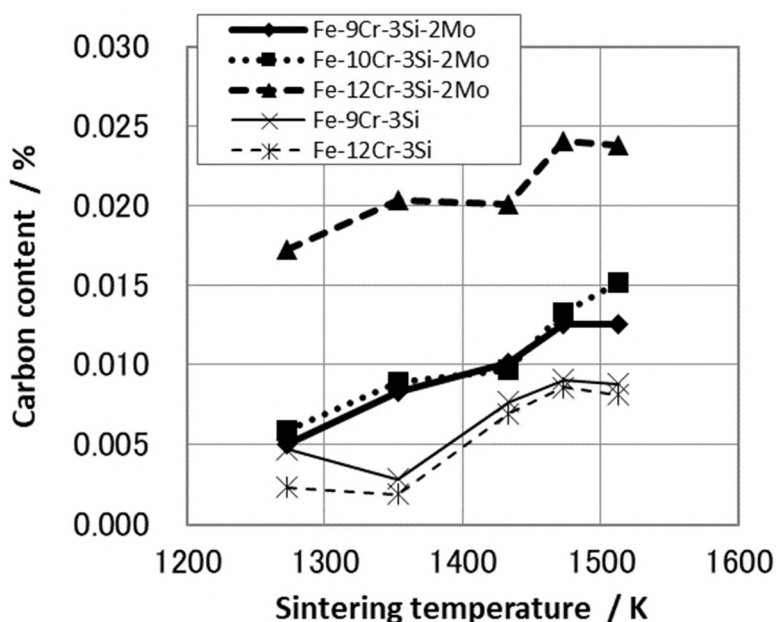


Fig. 4-3 Change in carbon content with sintering temperature

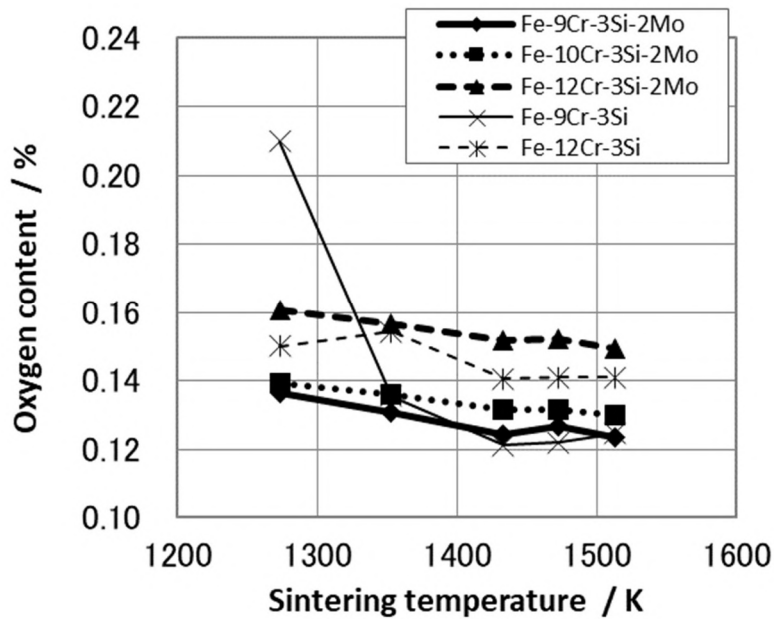


Fig. 4-4 Change in oxygen content with sintering temperature

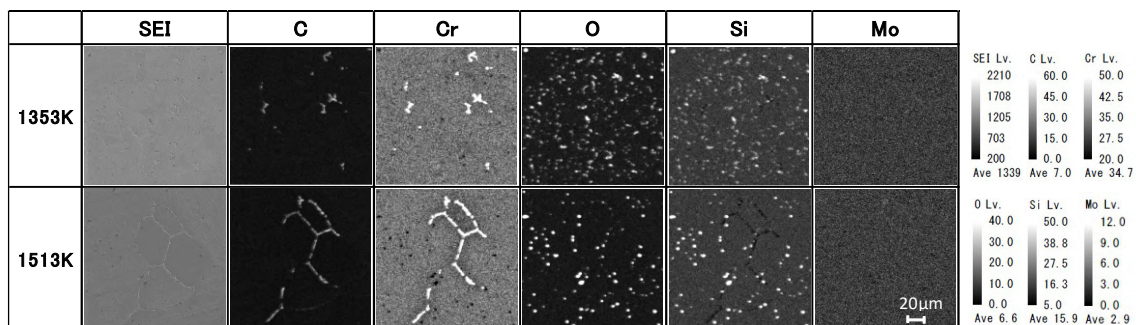


Fig. 4-5 EPMA analysis of Fe-12Cr-3Si-2Mo alloy by MIM process

温度における酸素量は、Mo を添加した合金に関してはすべての焼結温度において Cr 含有量が多いほど高くなっている。一方、Mo の添加に関しては、12Cr-3Si-2Mo の酸素量はすべての焼結温度において添加しない場合よりも高くなっており、9Cr-3Si-2Mo においてはすべての焼結温度において添加しない場合よりも低く、1433 K 以上では高くなっている。ここで、1353 K 以下における 9Cr-3Si-2Mo の酸素量が 9Cr-3Si よりも低くなっている理由としては、Mo を添加した 9Cr-3Si-2Mo の方がより低温度で緻密化が進み、還元反応が低い温度で進行したためであると考えられる。また、Mo を含有しない場合も、1273 K の 9Cr-3Si を除いて Cr 含有量が高いほど

酸素量は高くなっている。1273 K の 9Cr-3Si においては、酸素量が粉末の酸素量よりも高くなっているが、これは 873 K における加熱脱脂時に脱脂体が酸化されたためであると考えられる¹⁾。グラフ上において他の合金にこの現象が見られないのは、1273 K における相対密度が 94%以上となるため、開放気孔がほぼ無くなることで還元速度が遅くなり、さらに 1273 K よりも低い温度で還元反応が進行したことにより¹⁾、本研究の焼結温度範囲では単に観察されなかったためであると考えられる。

次に、本合金の優れた焼結性、および Mo 添加材の高温焼結時における相対密度の低下を考察するため、(株)計算熱力学研究所の CatCalc による平衡状態図の計算を行ったので、その結果を Fig. 4-6, 4-7 に示す。Cr, Si および Mo は、フェライト安定化元素であることが知られているが¹²⁾、Fig. 4-6 に示すように、3%の Si と 2%の Mo を含有した Fe-3Si-2Mo-xCr の平衡状態図の計算を行った結果、本研究における組成範囲の Fe-Cr-Si-Mo 系合金は、焼結温度領域において α 単相となっていることが確認できる。その結果、本合金はいわゆる α 相焼結により緻密化が促進されたものと理解することができる。また、Fig. 4-7 に本合金系に含まれる炭素を考慮した、Fe-9Cr-3Si-2Mo-xC の平衡状態図の計算結果を示す。これにより、本研究における 9Cr-3Si-2Mo においては、C (炭素) が約 0.04%以上含有されないと

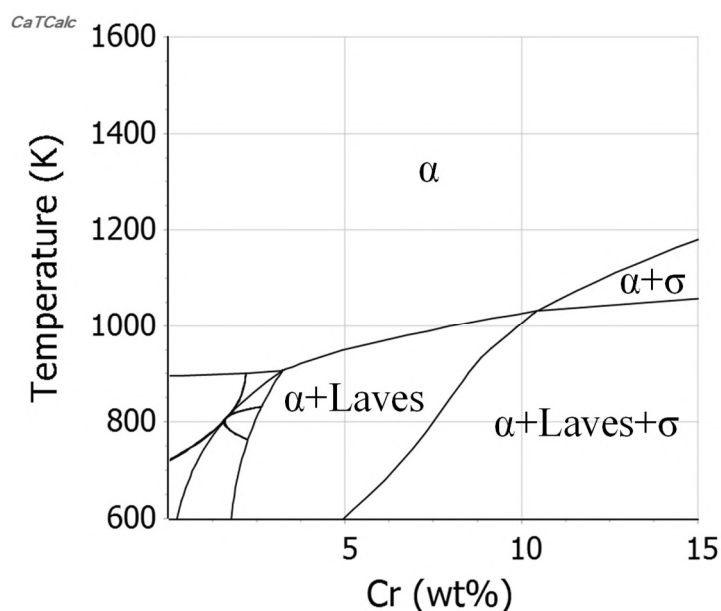


Fig. 4-6 Phase diagram of Fe-3Si-2Mo-xCr alloy system by CatCalc

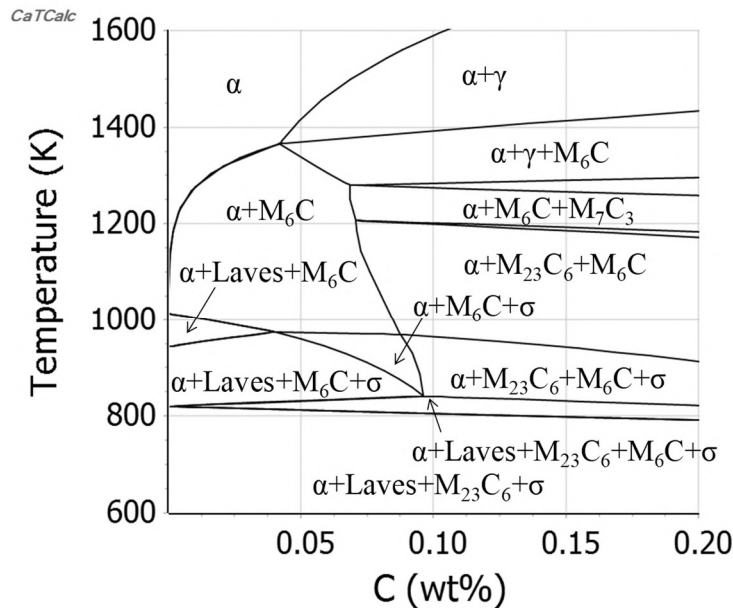


Fig. 4-7 Phase diagram of Fe-9Cr-3Si-2Mo-xC alloy system by CatCalc

γ 相が発生しないことがわかる。また、Moを添加することで、本研究のFe-Cr-Si-Mo合金の組成範囲では1000 K付近より低い温度域においてLaves相 (Fe_2Mo) が出現することがわかるが、Fig. 4-5に示すEPMAによる面分析からは、その存在は確認されない。以上より、1473 K以上で焼結した時の9Cr-3Si-2Mo、10Cr-3Si-2Moの相対密度の低下は、基地の相変態や析出物によって生じたものではないものと判断できる。そのため、この現象は高温での焼結によって α -Feよりも格子定数の大きいMoの固溶が促進され、これらの合金の格子定数が大きくなることで生じたものと考えられる¹³⁾。Cr量の多い12Cr-3Si-2Moにおいてこの現象が見られないのは、Fig. 6に示す状態図から、Cr量の増加に伴って発生領域の広がる σ 相による収縮¹⁴⁾がMoによる膨張を相殺するためと推察される。

1433 Kにおけるフェライト結晶粒の異常成長については、本研究において磁気特性に大きな影響を及ぼさないことが確認されているが、Moを添加したFe-Cr-Si-Mo系合金は、Moを添加していないFe-Cr-Si系合金よりもさらに結晶粒が成長していることが明らかである。この原因については、その気孔形態や炭化物量が影響しているとの報告があるため^{15,16)}、炭素量、酸素量の変化から考察を行った。

Fig. 4-2で最も結晶粒が成長している12Cr-3Si-2Moにおいて、焼結温度1433 Kで60 sの焼結を行ったところ、結晶粒の成長はそれほど進んでいないことが確認できた。また、焼結温度が1513 Kでは結晶粒が縮小していることから、温度の

上昇によって粒成長が促進されたのではないと推察される。ここで Fig. 4-3 の炭素量の変化に着目すると、1353 Kにおいて Mo を添加していない 9Cr-3Si, 12Cr-3Si は特に低くなっており、その後は 1473 K まで増加する傾向にある。一方、Mo を添加した 9Cr-3Si-2Mo, 10Cr-3Si-2Mo, 12Cr-3Si-2Mo の炭素量は 1513 K まで徐々に増加する傾向にあり、Mo を添加しない場合と異なる傾向が確認できる。次に、Fig. 4-4 の酸素量の変化に着目すると、Mo を添加していない 9Cr-3Si の 1353 K までの変化量が非常に大きいことがわかる。このことから、この温度域において還元反応が起こっていると考えられる。しかし、Mo を添加した 9Cr-3Si-2Mo, 10Cr-3Si-2Mo, 12Cr-3Si-2Mo においては低温から高温まで酸素量の変化は僅かであり、還元反応はそれほど活発に起こっていないと判断できる。そのため、1273 K から常に焼結雰囲気からの侵入と考えられる炭素が増加し、1513 K において炭素量の高くなる 12Cr-3Si-2Mo は固溶した炭素が粒界に集まり、粒成長が抑制されたと考えることができる。これについては、Fig. 4-5 に示す EPMA による面分析の結果より、1513 K で焼結した 12Cr-3Si-2Mo の結晶粒界に C と Cr の濃化が認められ、結晶粒界に Cr 炭化物が形成されていることから確認することができる。9Cr-3Si-2Mo, 10Cr-3Si-2Mo, 12Cr-3Si-2Mo, および 12Cr-3Si において酸素量にそれほど変化があらわれない原因としては、これらの合金は低温において既に緻密化が進んでおり、還元による生成ガスの排出速度が遅くなったためであると判断できる。9Cr-3Si においては 1273~1353 K の間での酸素量低減が観察できるが、1273 K における酸素量は粉末の酸素含有量 0.19% よりも高くなっており、これは 1273 K に至るまでの焼結プロセスの途中で Fe の酸化が起こったためであると推察される。3.3.1 項において、炭素量が少ない状態において結晶粒の異常成長が促進されると推測したが¹⁾、Mo を添加した Fe-Cr-Si-Mo 系合金において、異常粒成長が確認される直前の炭素量低下は確認できなかった。特に、Mo を添加した Fe-Cr-Si-Mo 系合金の異常粒成長が Mo を添加していない Fe-Cr-Si 系合金よりも著しいため、異常粒成長に対する Mo 添加の影響が大きいものと考えられる。しかし、EPMA による面分析において Mo の濃化は見られず、状態図の計算結果と照らし合わせて考えると、焼結温度範囲において Mo は基地に固溶しているか M_6C として存在しているものと推察される。そのため、この炭化物が方向性電磁鋼板の二次再結晶におけるインヒビターと同様な働きをして、特定の結晶方位の結晶粒を異常成長させている可能性も考えられる¹⁷⁾。しかし、結晶粒の異常成長メカニズムについては不明な点が多く、焼結による緻密化の進行に伴う気孔形態の変化や還元反応、炭化物の生成が絡み合った複雑な現象であると考えられ、より詳細な検討が必要である。

4.3.2 電気抵抗率

Fig. 4-8 に焼結温度と電気抵抗率 ρ の関係を示す。各合金において焼結温度の上昇、すなわち相対密度が高くなるとともに電気抵抗率は低下している。Mo を添加していない 9Cr-3Si, 12Cr-3Si は、1273 K において特に電気抵抗率が高くなっているが、これはこの温度における 9Cr-3Si, 12Cr-3Si の相対密度が低いことによるものと考えられる。Fig. 4-9 に相対密度と電気抵抗率 ρ の関係を示すが、相対密度が高くなり、気孔率が低下することで電気抵抗率は低下することがわかる。これは逆に考えれば、気孔率が増加することで電気抵抗率は高くなることを示している。ここで、9Cr-3Si-2Mo, 10Cr-3Si-2Mo においては、相対密度 97% 以上で相対密度と電気抵抗率の相関関係が成立していないが、これは 1433 K 以上における相対密度の低下によるものである。9Cr-3Si-2Mo, 10Cr-3Si-2Mo の相対密度が低下する理由は、4.3.1 項で述べたように Mo の固溶で生じる膨張によるものと考えられ、Fig. 4-2 の金属組織からわかるように、焼結温度の上昇によって相対密度が低下しても実際の気孔の減少は進み、電気抵抗率は低くなるものと推察される。Mo の添加に関しては、2% 添加することによって電気抵抗率はかなり高くなり、添加しない場合に比べて 12Cr-3Si-2Mo において約 7%、9Cr-3Si-2Mo においても約 7% 増加することがわかる。Cr 量の変化に関しては、Cr 量の増加によってすべての焼結温度における電気抵抗率は高くなっているが、Mo 添加の効果と比較するとその効果は小さい。そのため、すべての焼結温度において、Cr, Mo の添加量が多い 12Cr-3Si-2Mo の電気抵抗率が最も高くなっている。溶製材の Fe-3Si の電気抵抗率は $0.47 \mu\Omega \cdot \text{m}$ ¹⁸⁾ であることから、本研究における合金系の電気抵抗率が非常に高いことがわかる。さらに加藤ら¹⁹⁾の報告によれば、Fe-16Cr-0.8Si 焼結材の電気抵抗率は約 $0.65 \mu\Omega \cdot \text{m}$ であり、これに比較して本研究の 12Cr-3Si-2Mo は、電気抵抗率が低下する高密度においても $1.11 \mu\Omega \cdot \text{m}$ あり、Mo を添加することで非常に優れた結果となっている。コアロスの低減のためには、Si の添加による電気抵抗率の増加が有効であることは従来より知られているが^{20,21)}、Mo を添加することで更に電気抵抗率を増加できることがわかった。また、焼結材においては気孔率の増加による電気抵抗率の増加も確認されるが、これについては 3.3.4 項においてコアロスの低減に有効ではないことを確認している。しかし、Mo の添加によって気孔形状が球状化するとの報告もあるため⁹⁾、Mo の添加によるコアロスの変化については、4.3.4 項において確認を行うこととする。

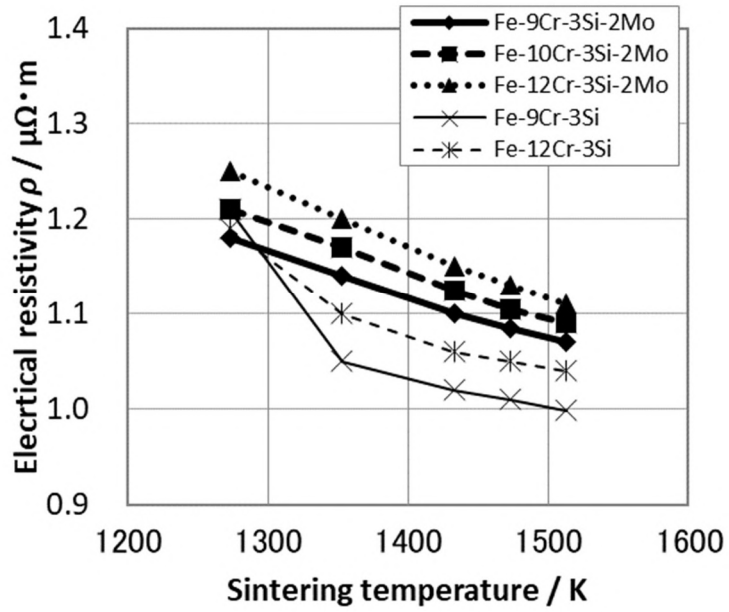


Fig. 4-8 Change in electrical resistivity with sintering temperature

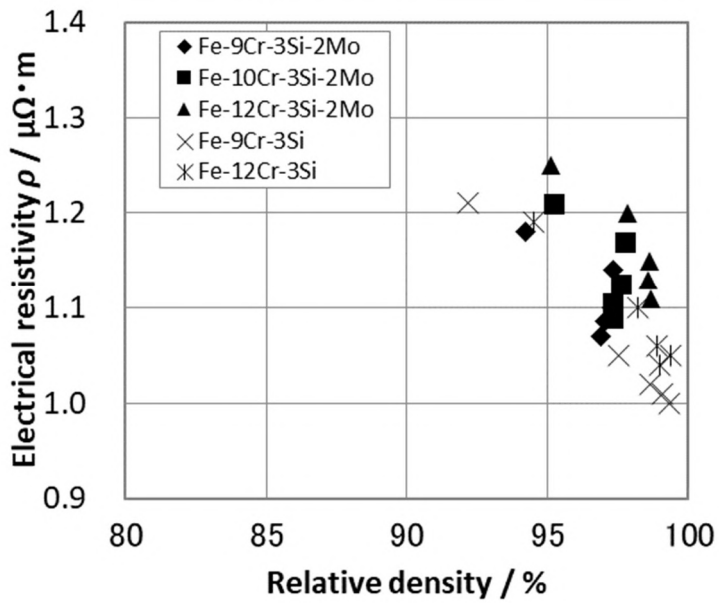


Fig. 4-9 Relationship between relative density and electrical resistivity

4.3.3 直流磁気特性

Fig. 4-10 に焼結温度と磁束密度 B_{2000} の関係を示す。各焼結温度において、Mo を添加した合金の磁束密度 B_{2000} は 9Cr-3Si-2Mo, 10Cr-3Si-2Mo, 12Cr-3Si-2Mo の順に高く、Cr 量が少ないほど増大している。また、Mo を添加しない合金においても同様であり、Cr 量が少ないほど増大していることがわかる。これは、Cr 量の減少により、合金中の Fe 量が増加することによって生じたものと考えられる。Mo の添加に関しては、9Cr-3Si-2Mo では 1273 K での磁束密度 B_{2000} が 9Cr-3Si よりも高くなっているが、1353 K においてはほぼ同等で、1433 K 以上では低くなっていることがわかる。12Cr-3Si-2Mo では 1353 K 以下での磁束密度 B_{2000} が 12Cr-3Si よりも高くなっているが、1433 K 以上では低くなっていることがわかる。1273 K において、Mo を添加した合金の磁束密度 B_{2000} が高くなっているのは、Mo を添加することで低温焼結時の相対密度が高くなったためであると考えられる。12Cr-3Si-2Mo では、1353 K における相対密度が 12Cr-3Si よりも低いにもかかわらず磁束密度 B_{2000} は高くなっているが、これは Mo の添加により、気孔形状が球状化されたことによるものと考えられる⁹⁾。1433 K 以上において、Mo を添加した合金の磁束密度 B_{2000} が常に低くなっているのは、緻密化が進み相対密度が十分高くなった範囲では、Mo の添加により磁束密度 B_{2000} に大きな影響を及ぼす Fe 量が少なくなったためと考えられる。

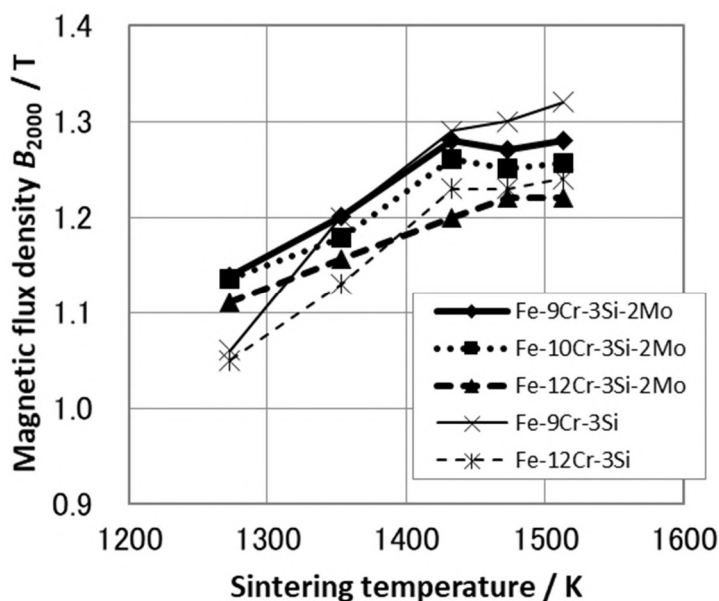


Fig. 4-10 Relationship between sintering temperature and magnetic flux density B_{2000}

Fig. 4-11 に焼結温度と最大透磁率 μ_m の関係を示す。軟磁性材料では最大透磁率 μ_m が高いことが重要であるが、1513 K における 9Cr-3Si-2Mo を除いて、すべての合金系で焼結温度の上昇とともに最大透磁率 μ_m は高くなることがわかる。これは焼結温度の上昇によって緻密化が進行し、気孔が減少するとともに気孔形状が球状化することで静磁エネルギーが小さくなり、磁壁の移動が容易になったことが要因であると考えられる^{19,22)}。9Cr-3Si-2Mo において 1513 K の最大透磁率 μ_m が下がっている理由としては、その焼結温度での相対密度が若干低下していることが影響したものと考えられる。Mo の添加に関しては、Mo を添加することで、すべての焼結温度における 9Cr-3Si-2Mo、12Cr-3Si-2Mo の最大透磁率 μ_m は、どちらも添加しない場合より低くなっていることがわかる。この理由は、炭素、酸素、および結晶粒サイズから判断すると以下の様に推察される。一般的に炭素、酸素などの不純物は磁気特性を低下させる要因であることが知られているが^{21,23)}、Fig. 4-3 より、炭素量はすべての焼結温度において Mo を添加した 9Cr-3Si-2Mo、および 12Cr-3Si-2Mo の方が、添加しない場合より高くなっていることがわかる。また、Fig. 4-4 より、12Cr-3Si-2Mo の酸素量は、すべての焼結温度において Mo を添加しない場合よりも高くなっていることがわかる。しかし、9Cr-3Si-2Mo の酸素量は 1353 K 以下では Mo を添加しない場合よりも低くなっているが、1433 K 以上では添加しない場合よりも高くなっている。この理由は、先に述べたようにこの温度範囲で

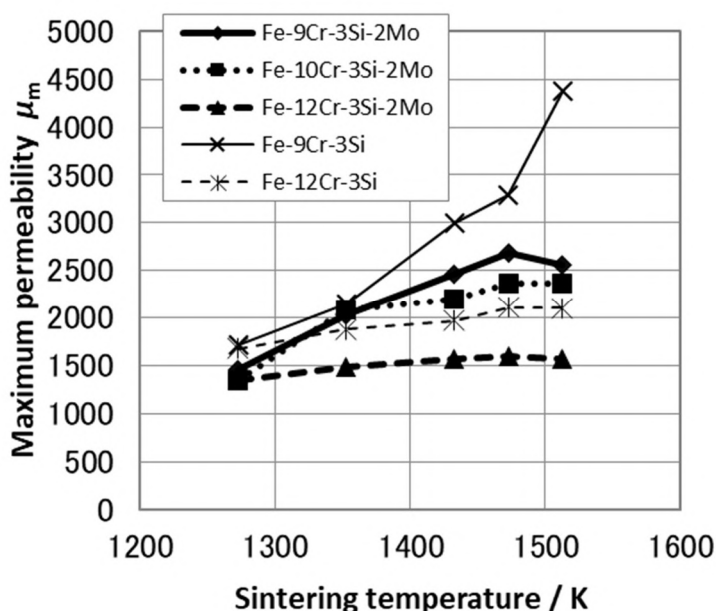


Fig. 4-11 Relationship between sintering temperature and maximum permeability μ_m

は 9Cr-3Si の緻密化が十分に進行しないため、還元反応も進まなかったことによるものと考えられる。一方、結晶粒径は大きくなるほど最大透磁率 μ_m を増加させる性質があることが知られているが²⁴⁾、Mo を添加した 9Cr-3Si-2Mo および 12Cr-3Si-2Mo の結晶粒径が Mo を添加しない場合よりも大きいことは Fig. 4-2 より明らかであるため、この現象を結晶粒径で説明することはできない。さらに、Mo の添加が結晶磁気異方性へ及ぼす影響は小さいものと考えられるため²⁵⁾、Mo を添加した 9Cr-3Si-2Mo、および 12Cr-3Si-2Mo に含まれる炭化物量が添加しない場合よりも多くなり、これらが磁壁の移動を阻害することで 9Cr-3Si-2Mo、および 12Cr-3Si-2Mo の最大透磁率 μ_m が低くなったものと推察される。なお、Mo の添加により炭化物量が多くなることは、Fig. 4-5 および Fig. 3-6 の比較より明らかである。Cr 量の変化に関しては、Mo を添加した場合、1273 K では各合金の最大透磁率 μ_m にほぼ変化はなく、1353 K において 10Cr-3Si-2Mo の値が 9Cr-3Si-2Mo よりも高くなっているのを除いて、Cr 量が少ないほど最大透磁率 μ_m は高くなっていることがわかる。1353 K において 10Cr-3Si-2Mo の最大透磁率 μ_m が 9Cr-3Si-2Mo よりも高くなっているのは、この温度における相対密度が 9Cr-3Si-2Mo よりも高くなっているため、磁壁の移動を阻害する気孔が 9Cr-3Si-2Mo よりも減少したためと考えられる。さらに、Mo を添加しない場合の最大透磁率 μ_m は、すべての焼結温度において Cr 量が少ないほど高くなっていることがわかる。このことから、Mo の添加および Cr 量の増加により最大透磁率 μ_m は低下するものと考えられる。

Fig. 4-12 に焼結温度と保磁力 H_c の関係を示す。軟磁性材料においては保磁力 H_c が低いことが求められるが、すべての合金において焼結温度の上昇とともに保磁力 H_c が低くなっていることがわかる。これも前述の最大透磁率 μ_m の場合と同様で、焼結温度の上昇によって緻密化が進行し、気孔が減少するとともに気孔形状が球状化することで静磁エネルギーが小さくなり、磁壁の移動が容易になったことが要因であると考えられる。材料の磁化の難易は保磁力あるいは透磁率で表され、保磁力 H_c と最大透磁率 μ_m とは逆比例することが知られているが²⁶⁾、Fig. 4-11 と Fig. 4-12 よりその関係が明確に確認できる。Mo の添加により、1353 K 以下の 9Cr-3Si-2Mo を除いて、すべての焼結温度における 9Cr-3Si-2Mo、12Cr-3Si-2Mo の保磁力 H_c は、どちらも添加しない場合より高くなっていることがわかる。この理由は、最大透磁率 μ_m の場合と同様に、Mo を添加した 9Cr-3Si-2Mo、および 12Cr-3Si-2Mo に含まれる炭化物量が添加しない場合よりも多くなり、これらが磁壁の移動を阻害することで 9Cr-3Si-2Mo、および 12Cr-3Si-2Mo の保磁力 H_c が高くなったものと推察される。1353 K 以下において 9Cr-3Si-2Mo の保磁力 H_c が低くなっているのは、1273 K では 9Cr-3Si の相対密度が 9Cr-3Si-2Mo より低いことと、1353 K 以下では 9Cr-3Si-2Mo の酸素量が 9Cr-3Si よりも低くなっているためと

考えられる。Cr 量の変化に関しては、Mo を添加した場合、1273 K では各合金の保磁力 H_c に変化はなく、1353 K において 10Cr-3Si-2Mo の値が 9Cr-3Si-2Mo よりも低くなっているのを除いて、Cr 量が少ないほど低くなっていることがわかる。ここで、1353 K における 10Cr-3Si-2Mo の保磁力 H_c が 9Cr-3Si-2Mo より低くなっているのは、最大透磁率 μ_m の場合と同様に、10Cr-3Si-2Mo の相対密度が 9Cr-3Si-2Mo よりも高くなり、磁壁の移動を阻害する気孔が減少したためと考えられる。また、Mo を添加しない場合の保磁力 H_c は、すべての焼結温度において Cr 量が少ないほど低くなっていることがわかる。このことから、Mo の添加および Cr 量の増加によって保磁力 H_c は増大するものと考えられる。

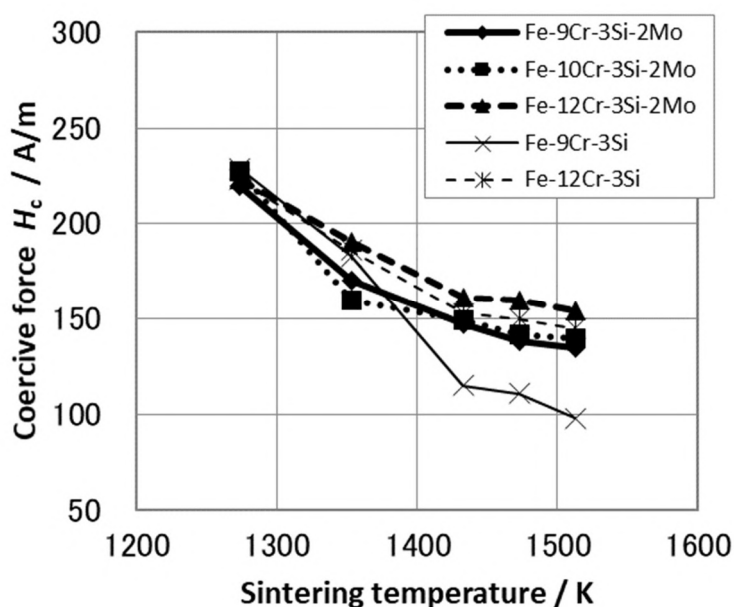


Fig. 4-12 Relationship between sintering temperature and coercive force H_c

4.3.4 交流磁気特性

Fig. 4-13 に励磁磁束密度を 0.5 T、周波数を 50 Hz とした場合の焼結温度とコアロスとの関係を示す。すべての合金系において、焼結温度の上昇とともにコアロスは低下している。しかし、Mo を添加した合金においては、焼結温度の上昇に対するコアロスの低下量が小さいことが明らかである。また、Mo を添加した 12Cr-3Si-2Mo は、すべての焼結温度において 12Cr-3Si よりもコアロスは低下しているが、9Cr-3Si-2Mo においては、1433 K 以上で 9Cr-3Si のコアロスの方が低くなっていることがわかる。これは、Mo を添加した 9Cr-3Si-2Mo の相対密度が 1433 K 以上

では 9Cr-3Si よりも低くなり、気孔率の増加および炭化物の増加による保磁力 H_c の増加によってヒステリシス損失が大きくなり、電気抵抗率の増加に伴う渦電流損失の低下よりもヒステリシス損失が大きくなったことが原因と考えられる。一方、12Cr-3Si-2Mo については、1353 K 以上では 12Cr-3Si よりも相対密度が低くなるがその差は小さいため、電気抵抗率の高い 12Cr-3Si-2Mo のコアロスの方が低くなったものと考えられる。これらのことから、Mo の添加によって電気抵抗率は増加するが、励磁磁束密度を 0.5 T、周波数を 50 Hz とした場合、Mo の添加によるコアロスの低減効果は小さいものと考えられる。Cr 量の変化に関しては、Mo を添加した合金ではすべての焼結温度において変化が見られず、Cr 量の変化によるコアロスの変化は見られない。これは、Cr 量の増加による電気抵抗率の増加によって生じる渦電流損失の低下よりも、Mo 添加による保磁力 H_c の増加によって生じるヒステリシス損失の増加の影響がより強く現れたためと考えられる。

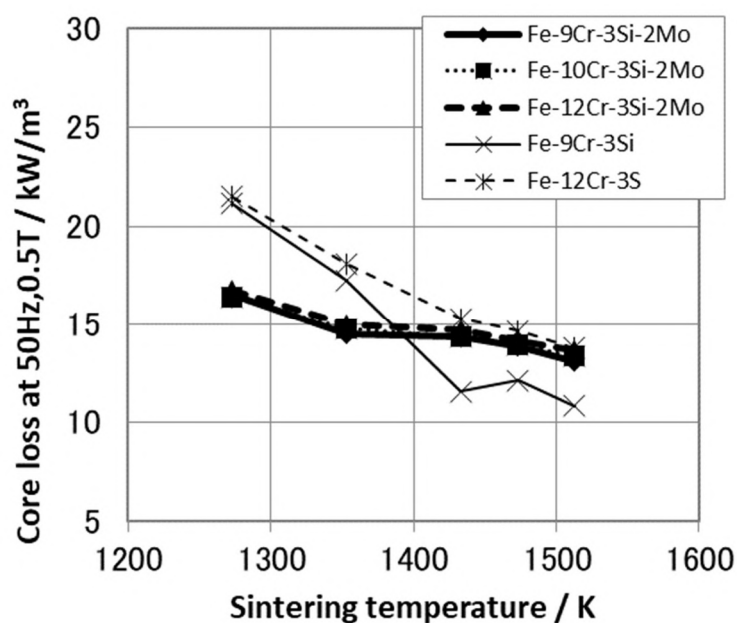


Fig. 4-13 Relationship between sintering temperature and core loss at 50 Hz and 0.5 T

Fig. 4-14 に励磁磁束密度を 0.5 T、周波数を 2 kHz とした場合の焼結温度とコアロスの関係を示す。50 Hz の場合と同様に、すべての合金系において焼結温度の上昇とともにコアロスは低下している。ここで 50 Hz の場合とは異なり、焼結温度の上昇に対するコアロスの低下量は、Mo を添加した Fe-Cr-Si-Mo 系合金も、添加していない Fe-Cr-Si 系合金と同様であることがわかる。また、50Hz の場合と

異なり，Mo を添加した合金系のコアロスが，1513 K における 9Cr-3Si-2Mo を除き，常に Mo を添加していない合金系よりも低くなっていることがわかる．これは，2 kHz においては周波数の 2 乗で増加する渦電流損失のコアロスに及ぼす影響が 50Hz の場合よりも格段に大きくなり，Mo 添加による電気抵抗率の増加が有効に働いた結果であると考えられる²⁷⁾．Cr 量の変化に関しては，Mo を添加した合金の 1273 K におけるコアロスは 12Cr-3Si-2Mo，10Cr-3Si-2Mo，9Cr-3Si-2Mo の順で低くなっており，これは電気抵抗率の増加に対応して低くなっているものと考えられる．一方，1353 K におけるコアロスは 9Cr-3Si-2Mo，12Cr-3Si-2Mo，10Cr-3Si-2Mo の順で低くなっており，電気抵抗率の増加には対応していない．9Cr-3Si-2Mo が最も低くなっているのは，相対密度が最も高くなるため保磁力 H_c が低くなり，その結果としてヒステリシス損失が小さくなったことが要因であると考えられる．1433 K 以上においては，Mo を添加したこれらの合金のコアロスにはほとんど差がなく，電気抵抗率の増加に対応していないことがわかる．この理由は，Cr 量の増加によって Fe-Cr-Si-Mo 系合金の保磁力 H_c が増加し，その結果としてヒステリシス損失が増加し，Cr 量増加による電気抵抗率の増加によって生じる渦電流損失の低下を相殺してしまったためと考えられる．

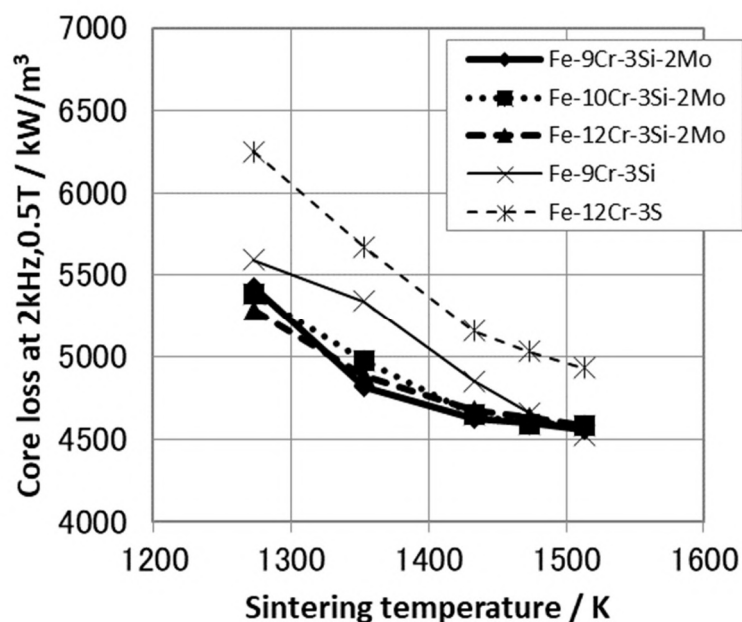


Fig. 4-14 Relationship between sintering temperature and core loss at 2 kHz and 0.5 T

次に、コアロスの分離を、コアロスを P_c 、ヒステリシス損失を P_h 、渦電流損失を P_e として以下のように行った²⁸⁾。式(1)、式(2)に示すように、コアロス P_c を周波数 f で割った値 P_c/f の周波数依存特性から、この P_c/f を 0 Hz に外挿した値を 1 周期当たりのヒステリシス損失係数 K_h とし、ここから各周波数でのヒステリシス損失 P_h を計算した。渦電流損失 P_e は、 P_c から P_h を差し引いた残りとした。

$$P_c = P_h + P_e = K_h f + K_e f^n \quad (1)$$

$$P_c/f = K_h + K_e f^{n-1} \quad (2)$$

この式から求めた励磁磁束密度 0.5 T における 12Cr-3Si-2Mo のヒステリシス損失 P_h と渦電流損失 P_e の周波数依存性を Fig. 4-15 に示す。ここで焼結温度 1273 K と 1513 K における比較を行い、焼結材の気孔率の増加による電気抵抗率の増加がどのような影響を及ぼすかを確認した。その結果、電気抵抗率の増加によって低減が

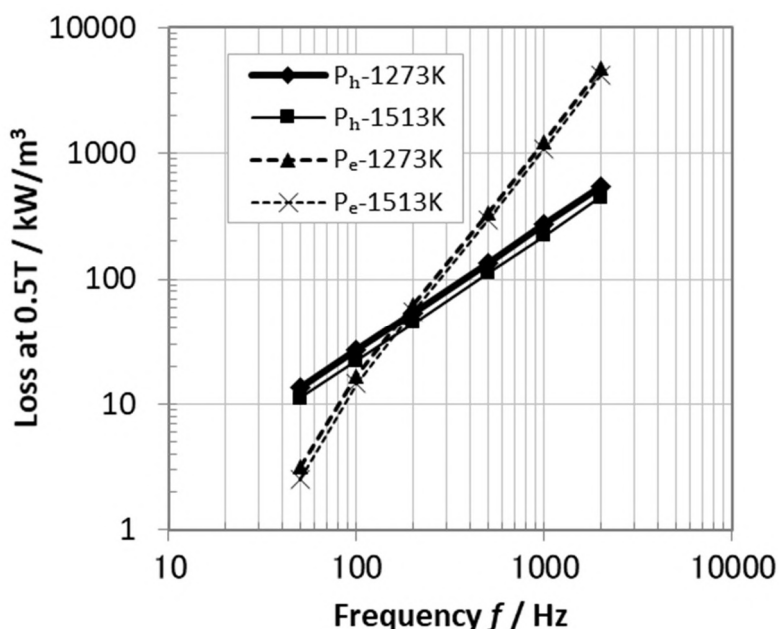


Fig. 4-15 Influence of sintering temperature on hysteresis loss and eddy current loss of Fe-12Cr-3Si-2Mo

見込まれる渦電流損失 P_e は、焼結温度が下がることで気孔率が高くなる 1273 K の方が気孔率 1.3% の 1513 K の場合より大きく、2 kHz において 14.5% 増加している。また、当然の結果ではあるが、ヒステリシス損失 P_h についても保磁力 H_c が増加する 1273 K の方が 1513 K の場合より大きく、2 kHz において 22.0% 増加していることがわかる。この結果から、金属粉末射出成形法で作製した焼結材において、気孔率増加による電気抵抗率の増加は、コアロス P_c の低下に対して効果がな

いことになる。この現象については、渦電流損失 P_e は電気抵抗率に反比例する²⁷⁾とする古典的渦電流損失の式(3)から説明することは難しい。

$$P_e = \pi^2 d^2 f^2 B^2 / 6\rho \quad (3)$$

一方、高城ら²⁹⁾が求めた式(4)によれば、渦電流損失 P_e は電気抵抗率よりも、むしろ密度の影響が大きくなるため、Fig. 4-15 に示す渦電流損失 P_e の挙動を説明することができることになる。

$$P_e = 0.94 f B^2 (f \mu A / \rho)^{0.9} / \mu D \quad (4)$$

ここで、 d は板の厚み、 f は周波数、 B は磁束密度、 ρ は電気抵抗率、 μ は透磁率、 A は磁心断面積、 D は磁性体の密度である。

しかし、Mo の添加により気孔形状を球状化するとともに気孔数を減らした PM 材では、溶製材との比較において電気抵抗率の増加によるコアロス P_c の低下が確認されており¹⁹⁾、本研究で得られた MIM による 12Cr-3Si-2Mo の比較結果（溶製材並みとなる相対密度 98.7% の高密度材と相対密度 95.1% の低密度材の比較）とは異なる見解となっている。この点に関しては、溶製材と焼結材の金属組織等の違いも含め、より詳細な調査を行う必要があると思われる。

4.3.5 耐食性

Fig. 4-16 に 1473 K で焼結した各合金の孔食電位と孔食指数 (P.I.) の関係を示す。なお、孔食指数 (P.I.)³⁰⁾ は $P.I. = Cr\% + 3.3 \times Mo\%$ より求めた値である。また、第 3 章において報告した 9Cr-3Si, 12Cr-3Si, 15Cr-3Si, 15Cr-1Si, 15Cr-2Si¹⁾ の孔食電位についても測定したので記載した。さらに、MIM によって作製した相対密度 99.2% (1553 K で焼結) の SUS410L の孔食電位についても比較材として記載した。

この結果によると、9Cr-3Si と SUS410L の比較により、Si の添加量を増やすことで Cr 量が少なくても孔食電位が高くなることがわかる。また、15Cr-1Si, 15Cr-2Si, 15Cr-3Si の比較より、Cr 量が同一であれば Si 添加量が多くなるほど孔食電位が高くなることが明らかである。ステンレス鋼の耐孔食性を高める合金元素としては、Cr, Ni, Mo, Ti, Si が知られており³¹⁾、本研究における MIM 材においても、Si の添加量を増やすことで孔食電位を上昇させる効果があることが確認された。しかし、Tomashov ら³²⁾によると、18Cr-14Ni の孔食電位を向上させるための Si 添加量は 3% 以上必要であり、本研究結果よりもより多くの Si 添加量を必要としている。これは、本研究結果が MIM によって作製された焼結材のものであるため、僅かな Si 量の増加でも添加量に伴って焼結密度が高くなり¹⁾、試験片に存在する気孔が少なくなることが影響しているためと考えられる。

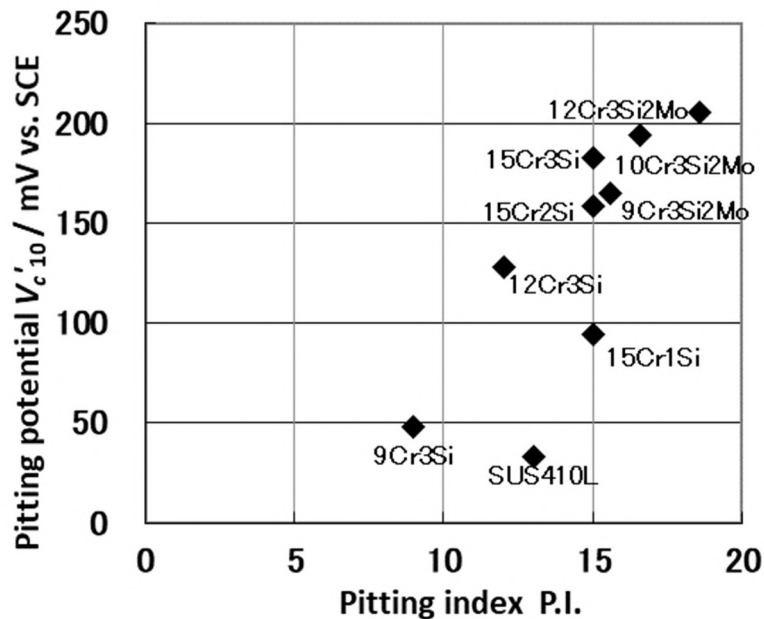


Fig. 4-16 Pitting potential of various alloys by MIM process

また、9Cr-3Si-2Mo と 9Cr-3Si、および 12Cr-3Si-2Mo と 12Cr-3Si の比較より、2%の Mo を添加することで孔食電位は著しく上昇していることがわかる。特に 10Cr-3Si-2Mo の孔食電位は 15Cr-3Si よりも高くなっており、Mo 添加の効果が非常に大きいことが明らかである。これは、Mo を添加することで溶液中に溶け出る Mo が MoO_4^{2-} となり、Cl⁻イオンの侵入を抑制するためと考えられる³³⁾。一方、Mo 添加の効果は Cr 量が少ない 9Cr-3Si-2Mo の方が大きく、2%Mo の添加によって必要とする Cr 量を大幅に減らすことが可能であることが確認できる。

以上より、2%の Mo を添加することによって Fe-Cr-Si-Mo 系合金の孔食電位は大きく上昇し、17%Cr の SUS430 溶製材の孔食電位とされる 110mV を上回ることから³⁴⁾、Cr 量を 9~10%まで減らしても十分な耐食性を確保できるものと考えられる。さらに、これらの合金の磁束密度 B_{2000} は、耐食用途の 17%Cr 電磁ステンレス鋼である MER2F の値となる 1.20 T よりも高いことから³⁵⁾、耐食用途の軟磁性材料として十分な特性を持つものと判断する。

4.3.6 機械的性質

Fig. 4-17 に各合金の焼結温度と引張強さの関係を示す。10Cr-3Si を除くすべての合金の引張強さが 1353 K まで増加した後に 1433 K まで低下し、その後は 1513

Kまで再び増加する傾向にある。各合金の引張強さが最も高くなるのは10Cr-3Si-2Moを除いて1353 Kのときであり、これは結晶粒が微細であることに起因すると考えられる。ここで、1273 Kにおける10Cr-3Si-2Moの引張強さのみ1353 Kのときよりも若干高くなっているのは、1273 Kと1353 Kにおける10Cr-3Si-2Moの密度差が他の合金よりも小さいため、密度の上昇による引張強さの増加よりも、結晶粒微細化の効果が強く出たためと考えられる。一方、1433 Kにおける引張強さの急激な低下は、各合金の結晶粒が急激に成長したためであると考えられる。9Cr-3Si-2Moの引張強さは1273 Kを除いて9Cr-3Siよりも低い傾向にあるが、12Cr-3Si-2Moの引張強さは明らかに12Cr-3Siよりも高い傾向にある。9Cr-3Si-2Moの引張強さが低い理由は、9Cr-3Siよりも相対密度が低くなるためと考えられ、それが逆転する1273 Kにおいてのみ9Cr-3Siの引張強さが低くなっている。一方、12Cr-3Si-2Moの相対密度は12Cr-3Siとほとんど変わらないため、Moの添加による固溶強化によって引張強さが高くなったものと考えられる³⁶⁾。以上のことから、Moの添加によって引張強さは高くなるものと考えられるが、Moの添加によって相対密度が明らかに低下する9Cr-3Si-2Moにおいては、これが相殺されたものと推察される。Moを添加した合金のCr量の変化に関しては、10Cr-3Si-2Moの引張強さが9Cr-3Si-2Moおよび12Cr-3Si-2Moと重なるところがあるが、Cr量の増加によって引張強さが高くなる傾向がみられる。

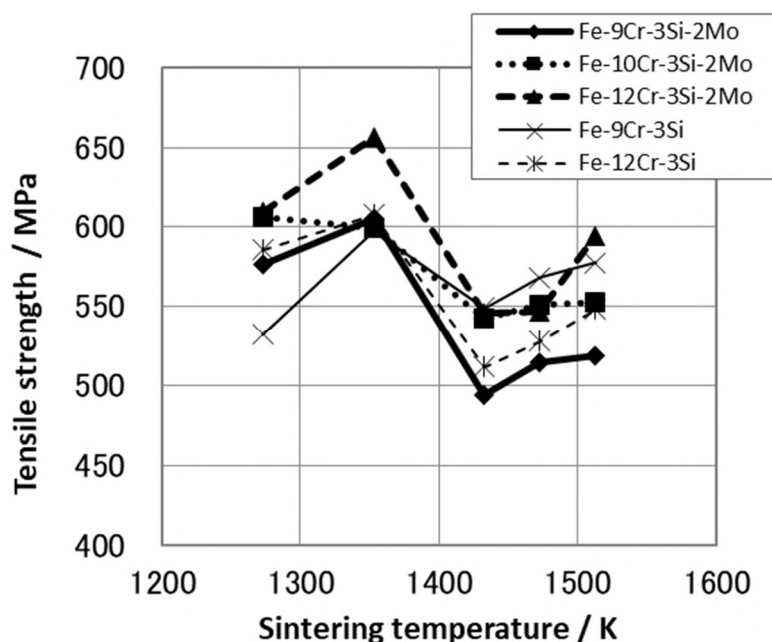


Fig. 4-17 Relationship between sintering temperature and tensile strength

Fig. 4-18 に各合金の焼結温度と硬さの関係を示す。この図から、各合金の硬さは 1473 K までは焼結温度の上昇とともに増加することがわかる。また、10Cr-3Si-2Mo および 9Cr-3Si を除いて各合金の硬さは 1513 K まで増加している。1433 K と 1473 K で焼結した 9Cr-3Si-2Mo の硬さは 9Cr-3Si よりも低くなっているが、これらの焼結温度における 9Cr-3Si-2Mo の相対密度が低いことによるものと考えられる。一方、12Cr-3Si-2Mo の硬さは、すべての焼結温度において 12Cr-3Si より高くなっており、Mo の添加によって硬さが高くなっていることが明らかである。これは、Mo の添加によってフェライト基地が固溶強化されたことによるものと考えられる。以上のことから、Mo の添加によって硬さは高くなるものと考えられるが、Mo の添加によって相対密度が低下する 9Cr-3Si-2Mo においては、1433 K および 1473 K において 9Cr-3Si より硬さが低くなっており、固溶強化による硬さの上昇を相対密度の低下が相殺し、複雑な変化を示したものと考えられる。Mo を添加した合金の Cr 量の変化に関しては、1273 K および 1433 K において、わずかに 10Cr-3Si-2Mo の硬さが 12Cr-3Si-2Mo より高くなるのを除き、Cr 量の増加によって硬さが高くなる傾向がみられる。この理由は Fig. 4-3 より、Mo を添加した合金は Cr 量が高いほど炭素量が高くなっていることから、Cr 量の増加によって Cr 炭化物量が増えるためと考えられ、その結果として硬さが上昇し、引張強さも高くなっているものと考えられる。

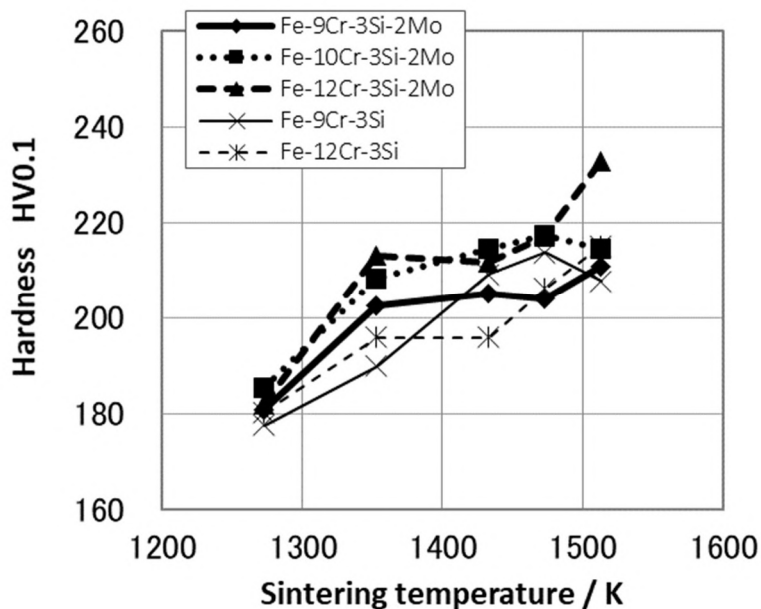


Fig. 4-18 Relationship between sintering temperature and hardness

Fig. 4-19 に各合金の焼結温度と伸びの関係を示す。すべての合金の伸びは 1353 K まで増加した後に 1433 K まで低下し、その後は 12Cr-3Si-2Mo を除いて 1513 K まで再び増加している。12Cr-3Si-2Mo の伸びのみ 1473 K まで低下しており、この値は本研究における伸びの最小値となっている。9Cr-3Si-2Mo と 12Cr-3Si-2Mo の伸びは 9Cr-3Si および 12Cr-3Si よりも低下しており、Mo の添加による伸びの低下は明らかである。これは Mo の添加によって結晶粒が粗大化したためであると考えられる。Mo を添加した合金の Cr 量の変化に関しては、1433 K 以下において伸びに対する傾向がみられないが、1473 K 以上においては Cr 量の増加によって伸びが低下する傾向がみられる。この理由は硬さの上昇と同様に、Mo を添加した合金は Cr 量が高いほど炭素量が高くなっていることから、Cr 量の増加によって Cr 炭化物量が増えたためと考えられる。このことは、Fig. 4-5 に示す 12Cr-3Si-2Mo の結晶粒界に析出した Cr 炭化物からも裏付けることができる。

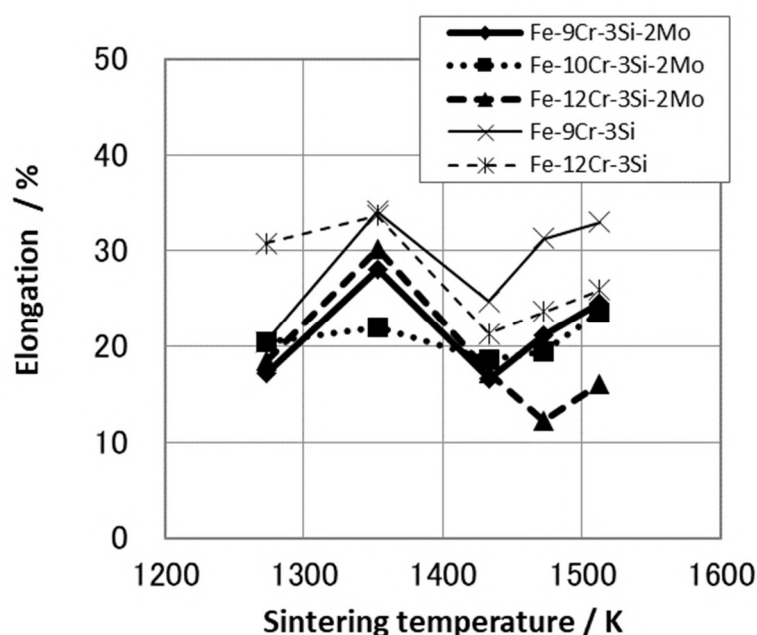


Fig. 4-19 Relationship between sintering temperature and elongation

4.4 結言

Mo を 2% 含有させることで耐食性の向上を試み、さらに電気抵抗率を上げることで交流磁界における磁気特性の向上を期待できる Fe-Cr-Si-Mo 系合金を金属粉末射出成形法によって作製し、その磁気特性および耐食性の評価を行った結果、以下の結論を得た。

- (1) Fe-Cr-Si 系合金に 2%の Mo を添加することで、低温での焼結時の相対密度は向上するが、高温での焼結時にその効果はなく、最終的に緻密化されたときの相対密度は Mo を添加しない場合よりも低くなる。
- (2) Fe-Cr-Si 系合金に 2%の Mo を添加することで、電気抵抗率は増加し、交流磁界におけるコアロス低減を低減することができる。しかし、低周波数域におけるコアロスの低減効果は小さい。
- (3) Fe-Cr-Si 系合金に 2%の Mo を添加することで、磁束密度 B_{2000} および最大透磁率 μ_m は低下し、保磁力 H_c は高くなり、直流磁気特性は若干低下する。
- (4) 金属粉末射出成形法における気孔率増加による電気抵抗率の増加は、Mo を 2%添加した場合においても渦電流損失の低減には効果がなく、むしろヒステリシス損失の増大を招き、コアロスを増加させる。
- (5) Fe-Cr-Si 系合金に 2%の Mo を添加することで、耐食性を大幅に向上させることが可能である。その結果、Cr 量を 10%まで減らしても 15Cr-3Si 並みの耐食性を期待することができる。
- (6) Fe-Cr-Si 系合金に 2%の Mo を添加することで、引張強さおよび硬さは高くなるが、緻密化後の伸びは低くなる。しかし、Cr 量を減らすことで伸びの低下を低く抑えることが可能である。
- (7) 磁気特性および耐食性を兼ね備えた Fe-Cr-Si-Mo 系合金として、Fe-10Cr-3Si-2Mo が適すると考える。

参考文献

- 1) M. Kimura, T. Shimizu, H. Watari: J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy, **67**(2020)231-238.
- 2) M. Kimura, T. Shimizu, H. Watari: Key Engineering Materials, **841**(2020)300-305.
- 3) Japan Stainless Steel Association: Stainless Steel Handbook 3rd ed., The Nikkan Kogyo Shinbun, Ltd., Tokyo, (1995)519.
- 4) A. Saito, S. Yahagi, Y. Iwai, K. Takeuchi, A. Kuromiya: Bulletin of the Japan Institute of Metals, **29**(1990)478-480.
- 5) H. Kaneko, M. Honma: Magnetic Materials, The Japan Institute of Metals and Materials, (1991)119-120.
- 6) K. Miura, T. Sawada: Sanyo Technical Report, **24**(2017)38-45
- 7) T. Kato, T. Kono, M. Kawamura, Y. Nakajima: J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy, **40**(1993)1246-1252.
- 8) T. Kato, N. Kurata, Y. Tomioka, K. Kusaka: J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy, **43**(1996)72-77.

- 9) T. Kato, T. Kono, T. Hisada: *J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy*, **24**(1977)60-65.
- 10) E. C. Bain, H. W. Paxton: *Alloying Elements in Steel* 2nd ed., ASM, Ohio, (1961)60.
- 11) H. Takeuchi, S. Morimoto: *J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy*, **24**(1977)228-231.
- 12) The Japan Institute of Metals and Materials: *Metals Handbook* 6th ed., Maruzen Publishing Co., Ltd., Tokyo, (2000)476-477.
- 13) H. Hagi: *J. Jpn. Inst. Met*, **55**(1991)1283-1290.
- 14) K. Kumada: *Bulletin of the Japan Institute of Metals*, **5**(1963)261-271.
- 15) M. Kamada, K. Hanata, Y. Tokunaga: *J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy*, **36**(1989)824-830.
- 16) H. Kuroki, Y. Shirakawa, Y. Tokunaga: *J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy*, **22**(1976)271-278.
- 17) M. Koizumi, Y. Nakagawa, T. Sekine: *Tetsu-to-Hagane*, **61**(1975)S207.
- 18) C. Lall: *Soft Magnetism, Fundamentals for Powder Metallurgy and Metal injection Molding*, MPIF, Princeton NJ, (1992)64.
- 19) T. Kato, K. Kusaka, T. Kato: *Denki Seiko*, **48**(1977)144-150.
- 20) R. M. Bozorth: *Ferromagnetism*, D. Van Nostrand Company, Inc., NJ, (1951)75.
- 21) K. Nakae, M. Suzuki: *Electrical Materials*, Corona Publishing Co., Ltd., Tokyo, (1976)180.
- 22) S. Chikazumi et al.: *Handbook of Magnetic Materials*, Asakura Publishing Co., Ltd., Tokyo, (1975)891.
- 23) C. Lall: *op.cit.*, 80.
- 24) E. Adler, H. Pfeiffer: *IEEE Trans. Magn.*, **10**(1974)172-174.
- 25) R. C. Hall: *J. Appl. Phys.*, **31**(1960)1037-1038.
- 26) F. J.G. Landgraf et al: *J. Mater. Eng.*, **11**(1989)45-49.
- 27) K. Nakae, M. Suzuki: *op.cit.*, 174.
- 28) S. Takemoto: *Denki Seiko*, **82**(2011)57-65.
- 29) S. Takajo, Y. Kiyota: *Bulletin of the Japan Institute of Metals*, **29**(1990)141-146.
- 30) M. Fujisawa, S. Sato: *Properties of High Purity Fe-Cr Alloys*, ISIJ, Tokyo, (1995)112.
- 31) H. Nagano: *J. Soc. Mater. Sci., Jpn*, **27**(1978)309-314.
- 32) N. D. Tomashov, G. P. Chenova, O. N. Marcova: *Corrosion*, **20**(1964)166t-173t.
- 33) M. Sakashita, N. Sato: *Corrosion Science*, **17**(1977)473-486.
- 34) K. Ishii, T. Ishii, T. Ujio, H. Yaginuma, H. Yamashita: *Materia Japan*, **47**(2008)45-47.
- 35) T. Kato, T. Kato: *Denki Seiko*, **45**(1974)161-167.
- 36) C. E. Lacy, M. Gensamer: *Trans. ASM*, **32**(1944) 88-110.

第5章 MIMによって作製した高硬度 Fe-Cr-Si 系軟磁性材料の磁気特性および材料特性

5.1 緒言

金属粉末射出成形部品への安価な Fe-Cr 系合金の適用を検討するため、第3章において Fe-Cr 系合金に Si を添加して磁気特性の向上を図った Fe-Cr-Si 系合金の研究^{1,2)}、第4章において Fe-Cr-Si 系合金に Mo を添加して耐食性の向上を図った Fe-Cr-Si-Mo 系合金の研究について報告した³⁾。その結果、Si 含有量を 3%とし、Cr 含有量を低減することで優れた磁気特性を得られることがわかった。さらに、2%の Mo を添加することで、Cr 含有量を減らしても耐食性を向上させることが可能であることを確認した。一方、これらの研究を通して、Si および Mo を添加することによって Fe-Cr 系合金の硬さが上昇することを確認することができた³⁾。これは、Si および Mo がフェライト基地に固溶することで生じた固溶強化によるものと考えられる⁴⁾。特に、自動車の電子制御式燃料噴射装置のニードルバルブなどには摺動部が存在することから、PB パーマロイや電磁ステンレス鋼のような一般的な軟磁性材料では軟らかすぎるため、摺動部に硬質 Cr めっきなどの表面処理を施し、耐摩耗性を向上させて使用するのが一般的であり、従来より硬度の高い軟磁性材料のニーズがあった。

電磁ステンレス鋼のようなフェライト系ステンレス鋼の硬さを上昇させる方法としては、Al, Ni, Cu, Mo 等の添加による析出強化によるものがあるが^{5,6)}、粉末冶金的観点からは焼結時に蒸発しやすい Al, Cu は添加元素として望ましくない。また、シェフラーの組織図⁷⁾より、Ni を添加した場合の基地をフェライト組織とするためには Cr 添加量を増やす必要があり、その結果として磁気特性が低下してしまうため、固溶強化による硬度の上昇が期待できる Si, Mo の添加が最も適していると考えられる。さらに、Si, Mo を添加することで電気抵抗率が高くなることが知られており⁸⁾、これらの元素の添加によって電気抵抗率が増加すれば交流磁界における渦電流損失は低減すると考えられ、コアロス（鉄損）の低減に効果的であり⁹⁾、このような特性は高効率化や小型化、高出力化など今後の軟磁性材料として必要とされるものでもある。

一方、高硬度の Fe-Cr 系軟磁性材料としては、溶製材である東北特殊鋼（株）製の K-M50¹⁰⁾や K-M57¹¹⁾があるのみであり、析出強化によって硬度を得るこれらの電磁ステンレス鋼は加工が困難であることや、熱処理が必須であるなど、コスト面での問題点が残されている。そのため、3次元複雑形状の金属部品をニアネットシェイプで製作できる金属粉末射出成形法により、焼結状態のまま高硬度の軟磁性

材料を製作できれば、これらの問題点を解決することが可能となる。しかし、高硬度を目的とした焼結軟磁性材料に関する研究は非常に少なく、特に金属粉末射出成形法による Fe-Cr 系軟磁性材料の高硬度化に関する研究は今までに報告されていない。

そこで、高硬度を目的として Si および Mo を含有させた Fe-Cr-Si 系合金粉末を用いて MIM 試験片を製作し、その磁気特性および機械的性質について調査を行ったので、第 5 章ではその結果について報告する。

5.2 実験方法

Table 5-1 に本研究において使用した原料粉末の化学組成を示す。原料粉末としては、水アトマイズ法により平均粒径約 10 μm の Fe-12Cr-6Si 合金粉末、Fe-12Cr-6Si-2Mo 合金粉末、Fe-12Cr-3Si-2Mo 合金粉末を大同特殊鋼 (株) にて製作した。また、Fe-12Cr-6Si-2Mo 合金粉末と Fe-12Cr-3Si-2Mo 合金粉末を混合することで、組成を Fe-12Cr-4.5Si-2Mo とした合金粉末を準備した。なお、この時の配合比は、Fe-12Cr-6Si-2Mo 合金粉末および Fe-12Cr-3Si-2Mo 合金粉末を 1:1 とした。使用したバインダーは、40 wt%ポリプロピレン(PP)、35 wt%パラフィンワックス(PW)、25 wt%植物油から構成される。このバインダーと Table 5-1 に示す各合金粉末、及び混合粉末をバインダー体積比 40 vol%の割合で 453 K において 3.6 ks 加熱混合し、成形用コンパウンドとした。その後、東洋機械金属 (株) 製の電動サーボ式射出成形機 Si-50 を使用し、ノズル先端温度 438 K で可塑化したコンパウンドを金型内に射出した後、冷却水温度 293 K において冷却固化することで外径 54 mm、内径 40 mm、厚さ 3.5 mm のリング状成形体を製作し、磁気特性測定用の試験片とした。また、同様に厚さ 7 mm、幅 13 mm、長さ 70 mm の平棒状成形体を製作し、電気抵抗率測定用の試験片とした。さらに、ISO2740 で規定される MIM 引張試験片を製作し、引張試験および硬さ試験用の試験片とした。

Table 5-1 Chemical composition and mean particle size of powder

Powder	Chemical composition (wt%)										Mean particle size (μm)
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	O	Fe	
Fe-12Cr-6Si	0.010	5.87	0.20	0.018	0.003	—	12.15	0.02	0.18	Bal	11.6
Fe-12Cr-6Si-2Mo	0.012	5.96	0.20	0.019	0.004	—	12.10	2.07	0.20	Bal	10.8
Fe-12Cr-3Si-2Mo	0.009	3.03	0.16	0.017	0.018	0.08	11.99	2.04	0.19	Bal	10.7

各材質で作られた成形体は、約 303 K に保たれたジクロロメタン中に浸漬し、脱脂率 58~60%まで抽出脱脂を行った。残存したポリプロピレンは、バッチ式の真空脱脂焼結炉において 873 K で加熱脱脂し、その後、減圧窒素雰囲気下(約 300 Pa)において 1273~1513 K で 7.2 ks 保持し焼結を行った。なお、焼結後は 1073 K より窒素ガスによる強制冷却を行い、試験片は焼結状態のままとした。ここで得られた試験片については、アルキメデス法による密度の測定その他、四端子法による電気抵抗率の測定を行い、直流磁気特性は理研電子(株)製の BH トレーサーを使用し、交流磁気特性については理研電子(株)製の交流 BH アナライザーを用いて測定した。その後、(株)堀場製作所製の分析装置を用いて炭素及び酸素量の測定を行い、光学顕微鏡による金属組織観察および EPMA による Cr, Si, Mo, C, O の面分析を行った。さらに、303 K の 3.5%塩化ナトリウム水溶液中において、試験片に $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の電流が流れた時の電位を測定し、孔食電位を求めることで耐食性を評価した。また、引張試験はインストロン製の万能材料試験機を用いて実施し、硬さは(株)ミットヨ製のマイクロビッカース硬さ試験機を用いて測定した。

5.3 実験結果および考察

5.3.1 焼結特性

焼結温度による相対密度の変化を Fig. 5-1 に示す。なお、比較のために、第 4 章において報告した Fe-Cr-Si-Mo 系合金である Fe-12Cr-3Si-2Mo の結果も記載した³⁾。Mo を含む Fe-12Cr-6Si-2Mo, Fe-12Cr-4.5Si-2Mo, Fe-12Cr-3Si-2Mo 合金、Mo を含まない Fe-12Cr-6Si 合金(以降はそれぞれ 12Cr-6Si-2Mo, 12Cr-4.5Si-2Mo, 12Cr-3Si-2Mo, 12Cr-6Si と略す)すべてにおいて 1353 K まで急激に相対密度が増加する。1433 K 以上では、12Cr-6Si, 12Cr-6Si-2Mo, 12Cr-4.5Si-2Mo, 12Cr-3Si-2Mo すべてが緩やかに増加する傾向が見られる。Si 量の変化に関しては、1273 K においては Si 量が高いほど相対密度が低くなっているが、1353 K 以上では Si 量が高いほど相対密度は高くなっており、Si 量の増加による焼結性の向上が確認できる。Mo の添加に関しては、1273 K における相対密度は、Mo を添加した 12Cr-6Si-2Mo の方が無添加材よりも高く、1353 K 以上では Mo 添加材の方が低くなっていることがわかる。このことから、Mo の添加は低温における焼結性を向上させるが、高温においてはむしろ焼結性を低下させているものと考えられる。しかし、1353 K 以上における 12Cr-6Si-2Mo と 12Cr-6Si の相対密度の差は、Fig. 4-1 における 12Cr-3Si-2Mo と 12Cr-3Si の差よりも小さく、相対密度も高くなっていることがわかる。Mo の添加による相対密度の低下は、 α -Fe よりも格子定数の大きい Mo の固溶により合金の格子定数が大きくなることで生じたものと考えら

れるが¹²⁾、Si 量の変化によってその挙動に違いがみられる。そのため、この現象については、金属組織および状態図を検討した後に考察する。

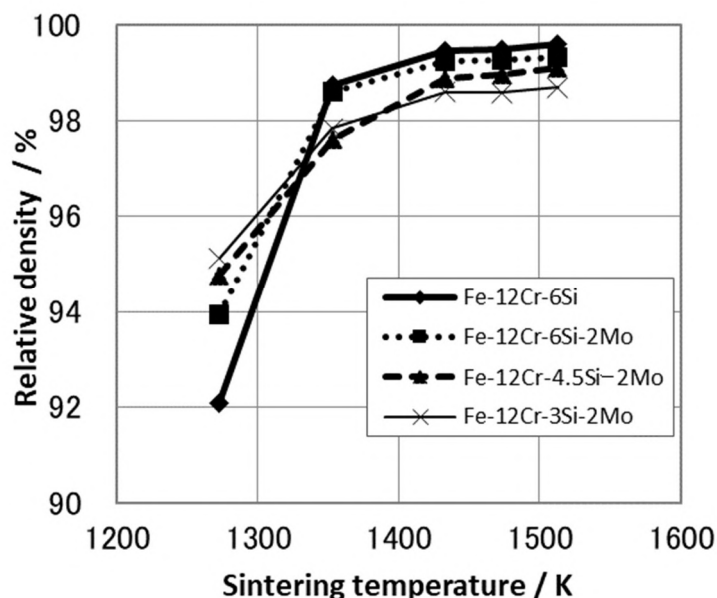


Fig. 5-1 Effect of sintering temperature on relative density

Fig. 5-2 に焼結温度による各合金の金属組織変化を示す。各合金とも 1273～1353 K においては結晶粒の成長は確認されないが、1353～1433 K の間で気孔の粗大化と結晶粒の成長が起こり、特に 1433 K 以上での 12Cr-3Si-2Mo においては結晶粒が異常成長し、その大きさは大きなもので 1～3 mm にもなり、肉眼で確認することができる状態にまで成長している。一方、12Cr-6Si、12Cr-6Si-2Mo、12Cr-4.5Si-2Mo においては、12Cr-3Si-2Mo のような異常粒成長は観察されず、焼結温度の上昇にともなって正常粒成長していることが確認できる。また、1433 K 以上では緻密化が進み、12Cr-6Si、12Cr-6Si-2Mo、12Cr-4.5Si-2Mo においては相対密度が 99% に達することで気孔が減少し、特に Mo を添加した 12Cr-6Si-2Mo、12Cr-4.5Si-2Mo においては気孔がほとんど観察されない。

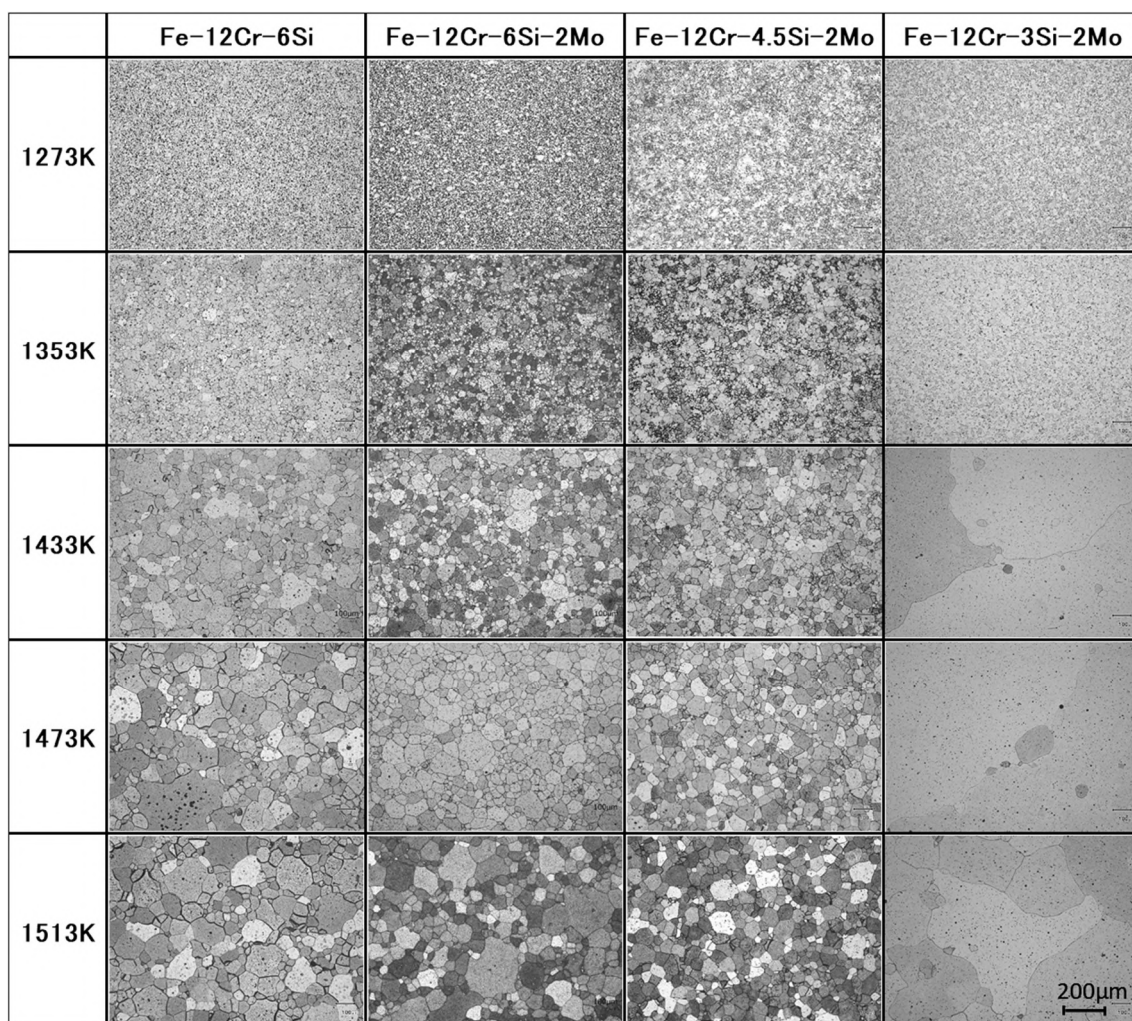


Fig. 5-2 Microstructure of Fe-Cr-Si alloys sintered at various temperature

Fig. 5-3 に各焼結体の炭素量, Fig. 5-4 に酸素量の測定結果を示す. Fig. 5-3 より, 炭素量の変化は各合金とも焼結温度の上昇に伴って増加する傾向にあるが, 12Cr-6Si-2Mo および 12Cr-4.5Si-2Mo は 1433~1473 K の間で一旦減少する傾向がみられる. 1473 K 以上では 12Cr-3Si-2Mo がほぼ一定であることを除き, 各合金とも急激に炭素量が増加している. Si 量の変化に対する炭素量の変化は, 12Cr-4.5Si-2Mo と 12Cr-6Si-2Mo の順番が逆になっているが, 12Cr-3Si-2Mo の炭素量が著しく高く, 12Cr-4.5Si-2Mo と 12Cr-6Si-2Mo の差が小さいことから, Si 量が少ないほど炭素量が高くなる傾向にあるものと考えられる. ここで 12Cr-4.5Si-2Mo と 12Cr-6Si-2Mo が逆になっているのは, 12Cr-6Si-2Mo 粉末の炭素量が, この粉末と 12Cr-3Si-2Mo 粉末から合成される 12Cr-4.5Si-2Mo 粉末よりも高くなる

ためと考えられる。Mo を添加した各焼結体の炭素量は、すべての焼結温度において粉末の炭素量よりも高くなっており、これらの炭素量の増加は、炉内のカーボン発熱体やカーボン容器類、或いは炉内に付着した煤等の一部が焼結体に侵入したものと考えられる。Mo を添加した各合金の炭素量が添加しないものに比べて高くなるのは、Mo が炭化物を形成しやすい元素であることから¹³⁾、炭化物をより多く形成したことが原因と考えられる。

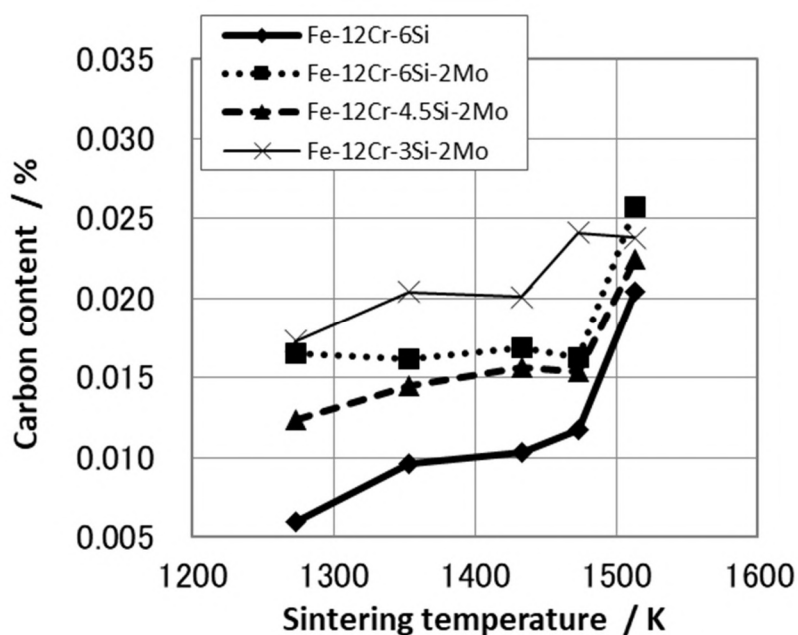


Fig. 5-3 Change in carbon content with sintering temperature

Fig. 5-4 より、酸素量は Mo を添加したすべての合金において 1433 K まで減少した後、12Cr-6Si-2Mo、12Cr-4.5Si-2Mo については 1513 K まで酸素量が増加していることがわかる。一方、12Cr-3Si-2Mo については、1473 K まで一定値となった後、1513 K において再び酸素量は低下している。Si 量の変化に対する酸素量の変化に関しては、すべての焼結温度において Si 添加量が増えるほど酸素量が低下していることが明確に確認できる。この結果は粉末の酸素量とは逆の結果となっていること、および粉末の持つ酸素量よりも各合金の焼結後の酸素量が Si 量の増加に伴って低くなっていることから、Si 添加量が多いほど還元反応が活発であることが推測される。Mo の添加に関しては、12Cr-6Si および 12Cr-6Si-2Mo の比較より、Mo を添加した 12Cr-6Si-2Mo の酸素量が 12Cr-6Si より高くなっていることが明らかである。一方、粉末の酸素量は 12Cr-6Si-2Mo が 12Cr-6Si より 0.02% 高い結果となっており、焼結体の酸素量に関しても各焼結温度においてそれぞれの

差が約 0.02%であることから、この差は粉末酸素量によるものと推察される。このことから、Mo の添加は焼結体の酸素量に対してほとんど影響を及ぼさないものと考えられる。この理由は、Mo は炭化物形成能力が非常に高いため¹³⁾、バインダーおよび炉内雰囲気から炭素を取り込むのみであり、酸素の還元においては影響を及ぼさないためと考えられる。これは、Fig. 5-3 に示す各焼結体の炭素量の変化にもよく一致し、Mo が炭素を固定しやすい元素であることが確認できる。

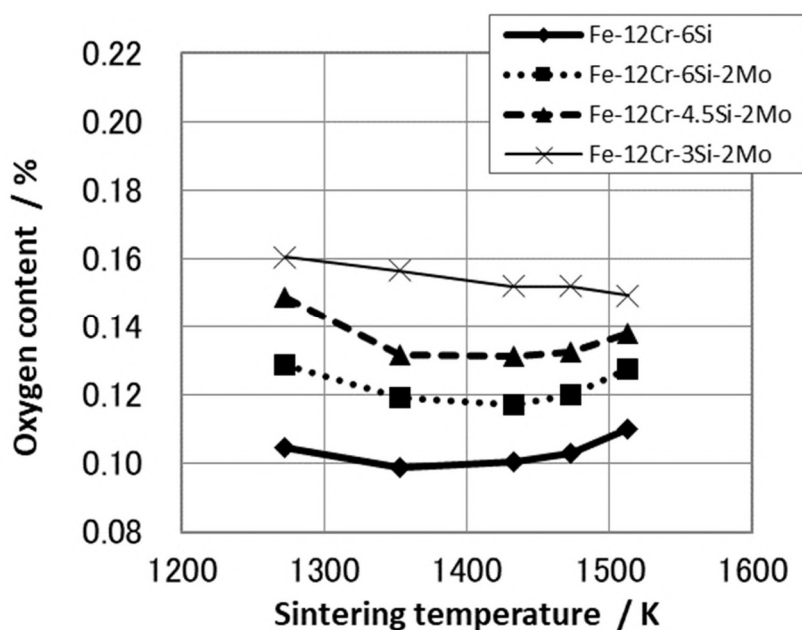


Fig. 5-4 Change in oxygen content with sintering temperature

次に、本合金の優れた焼結性、および Mo 添加による高温焼結時の相対密度の低下について考察するため、(株) 計算熱力学研究所の CatCalc による平衡状態図の計算を行ったので、その結果を Fig. 5-5, 5-6 に示す。Cr, Si および Mo は、フェライト安定化元素であることが知られているが¹⁴⁾、Fig. 5-5 に示すように、12%の Cr と 2%の Mo を含有した Fe-12Cr-2Mo-xSi の平衡状態図の計算を行った結果、本研究における組成範囲の Fe-Cr-Si-Mo 系合金は、焼結温度領域において α 単相となっていることが確認できる。その結果、本合金はいわゆる α 相焼結により緻密化が促進されたものと理解することができる。一方、Si 添加量が増加することで Laves 相および σ 相の出現する領域が高温側に広がっていくことが確認できる。さらに、Si 添加量が増加することで、 α 相が B2 型規則格子である α_2 相に変化する領域が高温側に広がっていくことがわかる。また、本合金系に含まれる炭素の影響を検討するため、Fe-12Cr-6Si-2Mo-xC の平衡状態図の計算を行ったのでその結果を

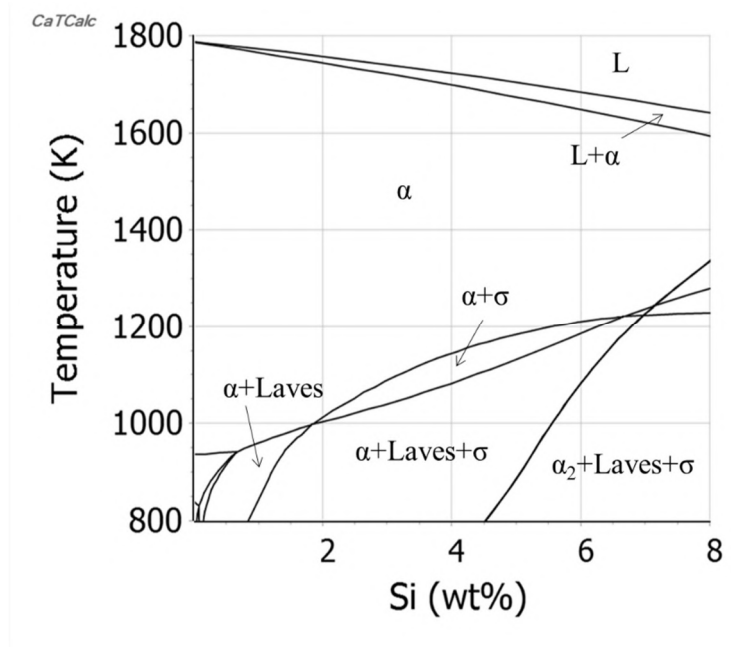


Fig. 5-5 Phase diagram of Fe-12Cr-2Mo-xSi alloy system by CatCalc

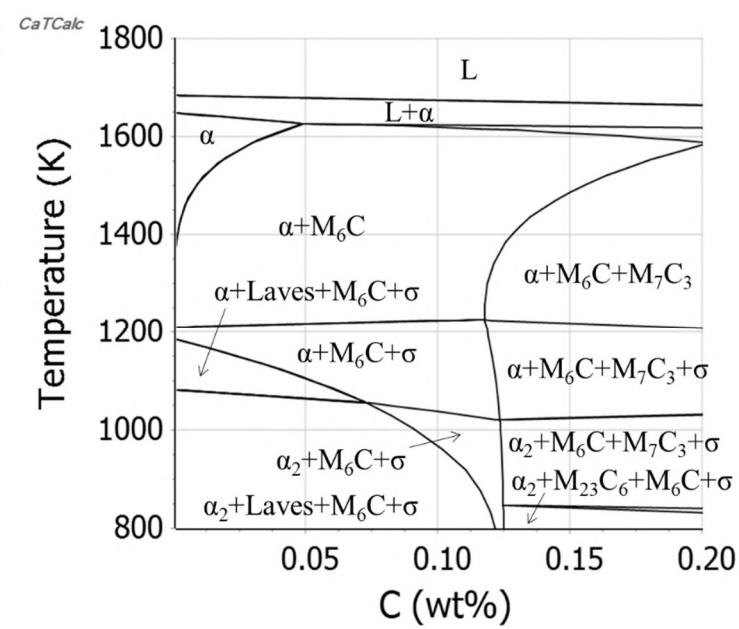


Fig. 5-6 Phase diagram of Fe-12Cr-6Si-2Mo-xC alloy system by CatCalc

Fig. 5-6 に示す. これにより, 本研究における Fe-Cr-Si-Mo 系合金の組成範囲では, 1513 K において α 単相となるが, C の含有量が増加していくことで $\alpha+M_6C$ の領域が高温側に広がり, 炭化物である M_6C の析出範囲が広がっていくものと推測できる. 一方, 6%の Si を含有することで 1000 K 付近では基地が常に α_2 相となっていることが確認できる. 以上のことから, 12Cr-6Si-2Mo, 12Cr-4.5Si-2Mo においては焼結温度の領域で M_6C が析出し, これらが結晶粒の成長を抑制しているものと推察される. なお, 本合金系において生じる M_6C は Mo_6C と考えられ, 12Cr-6Si-2Mo, 12Cr-4.5Si-2Mo については析出強化も生じているものと推察される. さらに, Fig. 4-7 から焼結温度範囲において M_6C が生じないと考えられる 12Cr-3Si-2Mo では, Fig. 5-2 のように結晶粒が異常成長していることから M_6C による結晶粒成長の抑制は裏付けられる. 12Cr-3Si-2Mo の結晶粒異常成長については 4.3.1 項において考察を行っているが, 本研究の結果から, Si 添加量を 4.5%以上とすることで結晶粒の異常成長が発生しなくなることが明らかであり, Si 添加量が 3%付近で結晶粒の異常成長が生じ易くなっていることが推測される. このことから, 12Cr-3Si-2Mo における結晶粒の異常成長は, 焼結の昇温段階で結晶粒の成長を抑制している M_6C が, 焼結温度がある一定の温度に達した段階で基地に固溶されることにより生じるものと推察される. この現象は, 炭化物が方向性電磁鋼板の二次再結晶におけるインヒビターとして機能し, 結晶粒を異常成長させる働きと似たものとも考えられるが¹⁵⁾, 結晶粒の異常成長については不明な点が多く, その解明にはより詳細な検討が必要である.

次に, EPMAにより, 1353 K および 1513 K で焼結した各合金の面分析を行ったので, その結果を Fig. 5-7 に示す. この結果より, Fig. 4-5 に示した 1513 K における 12Cr-3Si-2Mo で見られるような, 粒界における Cr と C の濃化が 12Cr-6Si, 12Cr-6Si-2Mo, 12Cr-4.5Si-2Mo においては明確には確認されないことがわかる. 一方, 1353 K および 1513 K における 12Cr-6Si-2Mo において, 他の合金では全く観察することができない, 粒界における Mo の濃化が確認できる. この Mo の濃化は, C の濃化と一致している箇所が一部のみであることから, 炭化物以外の析出物が粒界に存在しているものと推察される. ここで, Fig. 5-5, 5-6 に示した平衡状態図の計算結果を確認すると, この析出物は Laves 相 (Fe_2Mo) であると考えられる. 一方, 状態図の計算結果からは 12Cr-4.5Si-2Mo においても Laves 相の析出は推察されるが, Si 添加量が低くなるほど Laves 相の出現する領域も狭くなることから, 本研究の試験条件では析出しなかったものと考えられる. 次に各合金における Si と O の分布に着目すると, これらが濃化している箇所はほぼ一致していることから, Si 酸化物が生成されているものと推察される. EPMA による面分析の結果から, 特に 12Cr-4.5Si-2Mo の Si 酸化物の含有量が多いものと推察

され、これらの結果を Fig. 5-4 に示す各合金の酸素量の変化と照らし合わせると、12Cr-4.5Si-2Mo の酸素量が最も高くなっていることから、酸素量の高さと Si 酸化物の含有量がほぼ比例しているものと推察される。

以上より、1353 K 以上における 12Cr-6Si-2Mo の Mo 無添加材に対する相対密度の低下が Fig. 4-1 における 12Cr-3Si-2Mo のものよりも小さく、かつ相対密度が高くなる理由は、12Cr-6Si-2Mo では Mo が M_6C (Mo_6C) および Laves 相 (Fe_2Mo) としても存在することで基地へ固溶する Mo 量が減り、格子定数の拡大による基地の膨張が抑制されたためと考えられる¹²⁾。

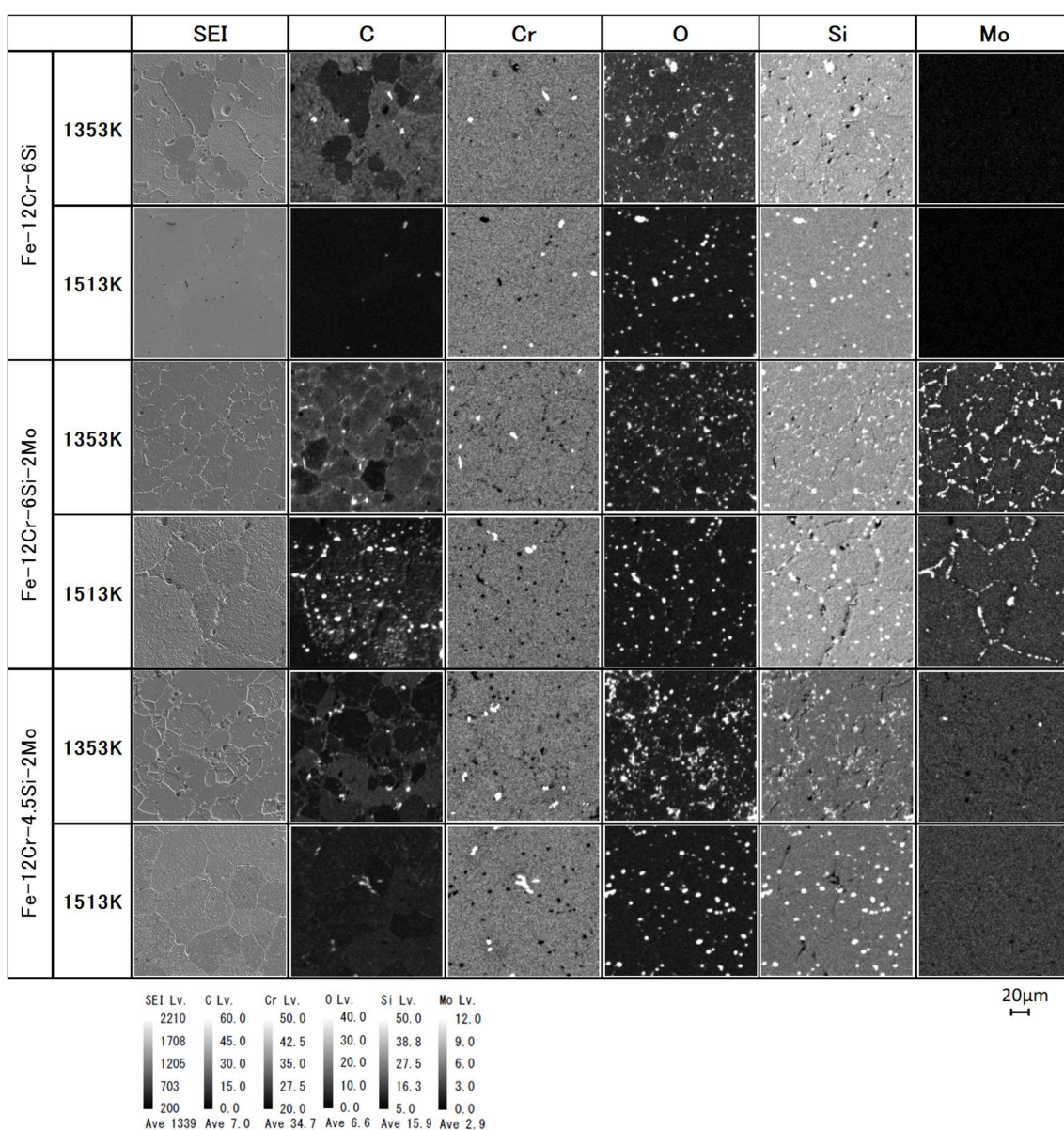


Fig. 5-7 EPMA analysis of Fe-Cr-Si alloys by MIM process

5.3.2 電気抵抗率

Fig. 5-8 に焼結温度と電気抵抗率 ρ の関係を示す. 各合金において焼結温度の上昇, すなわち相対密度が高くなるとともに電気抵抗率は低下することがわかる. また, Fig. 5-9 に相対密度と電気抵抗率 ρ の関係を示す. この結果より, 相対密度が高くなり, 気孔率が低下することで電気抵抗率が低下することがわかるが, 逆に考えれば, 気孔率が増加することで電気抵抗率は高くなることを示している. Si の添加に関しては, 12Cr-6Si-2Mo と 12Cr-3Si-2Mo の比較より, 6%添加することによって電気抵抗率は著しく高くなることが明らかである. 一方, Mo を 2%添加した 12Cr-6Si-2Mo の電気抵抗率も 12Cr-6Si に比べて高くなり, Si ほど顕著な効果はみられないが約 3%増加することがわかる. すべての焼結温度において, Cr, Mo の添加量が多い 12Cr-6Si-2Mo の電気抵抗率が最も高くなっている. 溶製材の Fe-3Si の電気抵抗率は $0.47 \mu\Omega \cdot m$ ¹⁶⁾ であることから, 本研究における合金系の電気抵抗率が非常に高いことがわかる. さらに加藤ら¹⁷⁾の報告によれば, Fe-16Cr-0.8Si 焼結材の電気抵抗率は約 $0.65 \mu\Omega \cdot m$ であり, これに比較して本研究の 12Cr-6Si-2Mo は, 電気抵抗率が低下する高密度においても $1.37 \mu\Omega \cdot m$ あり, Si を 6% まで増量し, Mo を 2% 添加することで非常に優れた結果となっている. コアロスの低減のためには, Si の添加による電気抵抗率の増加が有効であることは従来より知られているが^{18,19)}, MIM によって作製した焼結材においても非常に有効で, Mo を添加することで更に電気抵抗率を増加できることがわかった. なお, Fig. 5-

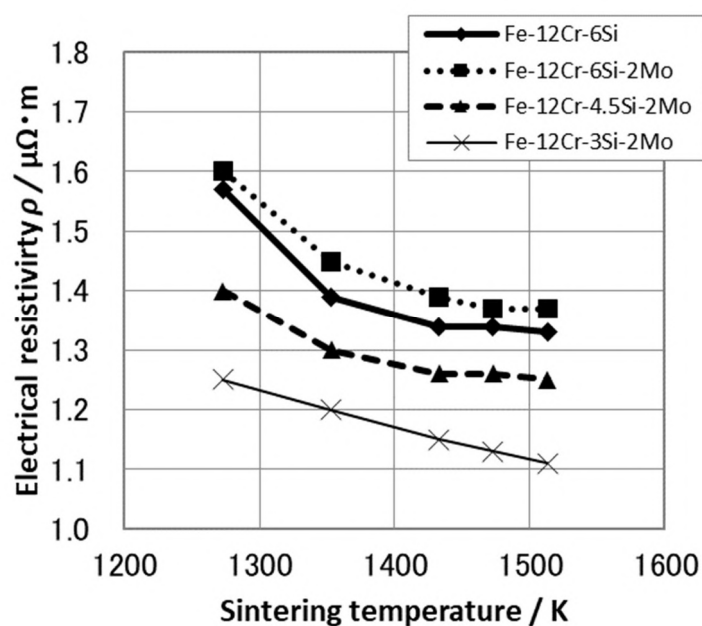


Fig. 5-8 Change in electrical resistivity with sintering temperature

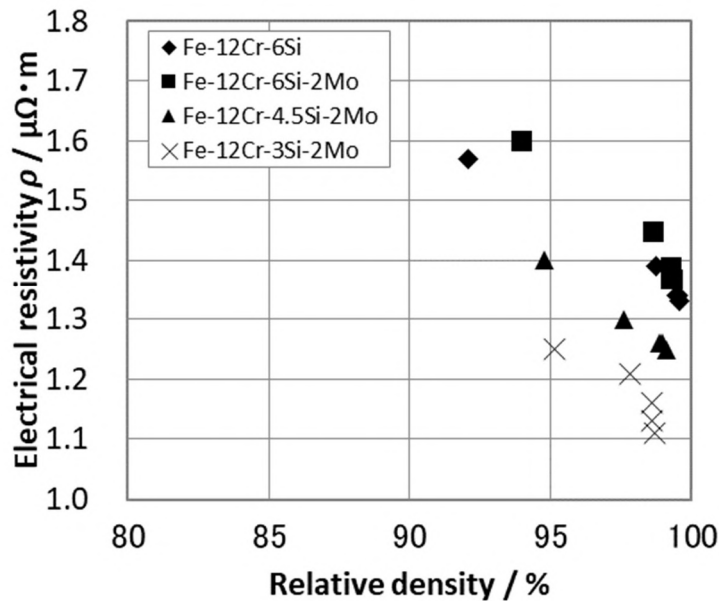


Fig. 5-9 Relationship between relative density and electrical resistivity

8においてSi添加量が4.5%であるにも関わらず12Cr-4.5Si-2Moの電気抵抗率が12Cr-6Siよりさほど低くない理由は、Fig. 5-7からわかるように、電気抵抗率の高いSi酸化物の含有量が12Cr-6Siよりも多くなっているためと考えられる。また、焼結材においては気孔率の増加による電気抵抗率の増加も確認されるが、これは3.3.4項および4.3.4項においてコアロスの低減に有効ではないことを確認している。しかし、Si量の増加によってコアロスに大きな変化が現れる可能性もあるため、5.3.4項において確認することとする。

5.3.3 直流磁気特性

Fig. 5-10に焼結温度と磁束密度 B_{2000} の関係を示す。各合金の磁束密度 B_{2000} は、焼結温度の上昇、すなわち相対密度の上昇とともに増大している。また、各焼結温度において、各合金の磁束密度 B_{2000} は12Cr-3Si-2Mo, 12Cr-6Si, 12Cr-4.5Si-2Mo, 12Cr-6Si-2Moの順に高く、合金元素の添加量が少ないほど増大することがわかる。これは、合金元素の添加量の減少により、合金中のFe量が増加することによって生じたものと考えられる。Moの添加に関しては、12Cr-6Si, 12Cr-6Si-2Moの比較により、Moの添加によってすべての焼結温度における磁束密度 B_{2000} が低くなっていることがわかる。これは、Moの添加により磁束密度 B_{2000} に大きな影響を及ぼすFe量が少なくなったためと考えられる。

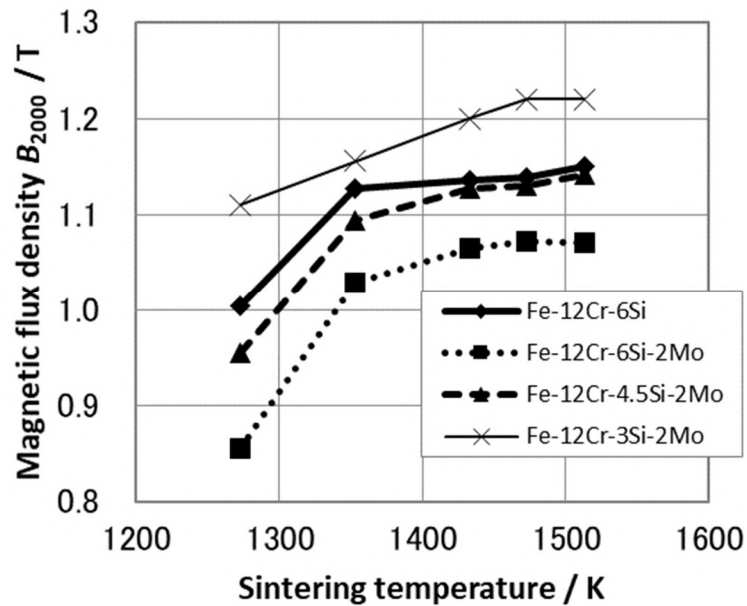


Fig. 5-10 Relationship between sintering temperature and magnetic flux density B_{2000}

Fig. 5-11 に焼結温度と最大透磁率 μ_m の関係を示す. 軟磁性材料では最大透磁率 μ_m が高いことが重要であるが, すべての合金系で焼結温度の上昇とともに最大透磁率 μ_m は高くなることからわかる. これは焼結温度の上昇によって緻密化が進行し, 気孔が減少するとともに気孔形状が球状化することで静磁エネルギーが小さくなり, 磁壁の移動が容易になったことが要因であると考えられる^{17,20}. Mo の添加に関しては, 12Cr-6Si, 12Cr-6Si-2Mo の比較により, Mo の添加によってすべての焼結温度における最大透磁率 μ_m は低くなっていることがわかる. この理由は, 炭素, 酸素, 及び結晶粒サイズから判断すると以下の様に推察される. 一般的に炭素, 酸素などの不純物は磁気特性を低下させる要因であることが知られているが^{19,21}, Fig. 5-3 より, 炭素量はすべての焼結温度において Mo を添加した 12Cr-6Si-2Mo の方が, 添加しない 12Cr-6Si より高くなっていることがわかる. ここで粉末の炭素量に着目すると, 12Cr-6Si-2Mo の炭素量は 12Cr-6Si より 0.002% 高くなっているが, 焼結体の炭素量の差はすべての焼結温度において約 0.005% 以上あるため, 焼結工程において炭素が吸着しているものと推察される. また, Fig. 5-4 より, 12Cr-6Si-2Mo の酸素量は, すべての焼結温度において Mo を添加しない 12Cr-6Si よりも高くなっている. ここで粉末の酸素量に着目すると, 12Cr-6Si-2Mo の酸素量は 12Cr-6Si より 0.02% 高くなっていることがわかる. 一方, 焼結体の酸素量の

差はすべての焼結温度において約 0.02%となっており，粉末の酸素量の差とほぼ等しくなっていることがわかる．さらに，1353～1473 Kの間では焼結温度の上昇による酸素量の変化がほとんどみられないことから，この温度範囲ではほとんど還元反応が生じていないことが推測される．一方，結晶粒径は大きくなるほど最大透磁率 μ_m を増加させる性質があることが知られているが²²⁾，Mo を添加した 12Cr-6Si-2Mo の結晶粒径は添加しない 12Cr-6Si よりやや小さい程度であるため，この現象を結晶粒径で説明することはできない．さらに，Mo の添加が結晶磁気異方性へ及ぼす影響は小さいものと考えられるため²³⁾，Mo を添加した 12Cr-6Si-2Mo に含まれる炭化物量が添加しない場合よりも多くなり，これらが磁壁の移動を阻害することで 12Cr-6Si-2Mo の最大透磁率 μ_m が低くなったものと推察される．Si 量の変化に関しては，Mo を添加した場合，1433 K 以下では Si 添加量が多いほど最大透磁率 μ_m が低くなる傾向があり，1473 K 以上においては Si 量の多い 12Cr-6Si-2Mo の値が最も高くなっていることがわかる．これは，1473 K 以下では結晶粒径が最も大きくなる 12Cr-3Si-2Mo の最大透磁率 μ_m が高くなり，炭素量が高く結晶粒径の小さい 12Cr-6Si-2Mo の値が低くなったためと考えられる．一方，1473 K 以上では 12Cr-6Si-2Mo の結晶粒径は増大し相対密度も 99%以上となるが，12Cr-4.5Si-2Mo の結晶粒径はほとんど変化しないため，12Cr-6Si-2Mo の最大透磁率 μ_m

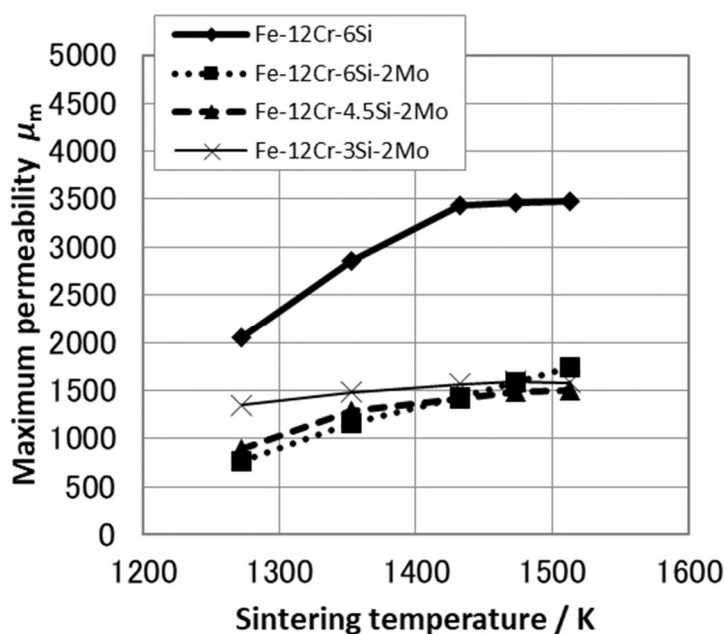


Fig. 5-11 Relationship between sintering temperature and maximum permeability μ_m

が最も高くなったものと考えられる。Mo を添加しない場合の Si 量の変化については、Fig. 3-10 における 12Cr-3Si との比較から、6%の Si 添加によって最大透磁率 μ_m は大きく上昇しており、6.5%程度の Si 添加量で最大透磁率 μ_m が最大となる Fe-Si 系合金の結果と一致している²⁴⁾。しかし、本研究における Mo を添加した MIM 材においては、Si 添加量の増加による最大透磁率 μ_m の上昇は確認することができない。以上のことから、Mo の添加により最大透磁率 μ_m は大幅に低下するものと考えられる。

Fig. 5-12 に焼結温度と保磁力 H_c の関係を示す。軟磁性材料においては保磁力 H_c が低いことが求められるが、すべての合金において焼結温度の上昇とともに保磁力 H_c が低くなっていることがわかる。これも前述の最大透磁率 μ_m の場合と同様で、焼結温度の上昇によって緻密化が進行し、気孔が減少するとともに気孔形状が球状化することで静磁エネルギーが小さくなり、磁壁の移動が容易になったことが要因であると考えられる。材料の磁化の難易は保磁力あるいは透磁率で表され、保磁力 H_c と最大透磁率 μ_m とは逆比例することが知られているが²⁵⁾、Fig. 5-11 と Fig. 5-12 よりその関係が明確に確認できる。Mo の添加により、すべての焼結温度における 12Cr-6Si-2Mo の保磁力 H_c は、Mo を添加しない 12Cr-6Si より高くなっていることがわかる。この理由は、最大透磁率 μ_m の場合と同様に、Mo を添加した 12Cr-6Si-2Mo に含まれる炭化物量が添加しない 12Cr-6Si よりも多くなり、これらが磁壁の移動を阻害することで 12Cr-6Si-2Mo の保磁力 H_c が高くなったものと推察される。Si 量の変化に関しては、Mo を添加した場合、1273 K では 12Cr-6Si-2Mo, 12Cr-4.5Si-2Mo, 12Cr-3Si-2Mo の順で保磁力 H_c は高くなり、Si 添加量が多いほど保磁力 H_c は高くなっているが、これは相対密度の変化に対応した結果であると考えられる。1373 K では 12Cr-3Si-2Mo の保磁力 H_c が 12Cr-4.5Si-2Mo より高くなっているが、これは 12Cr-4.5Si-2Mo の相対密度が 12Cr-3Si-2Mo とほぼ同じになり、さらに 12Cr-3Si-2Mo の炭素量が高いためと考えられる。1433 K においては 12Cr-3Si-2Mo の保磁力 H_c が 12Cr-6Si-2Mo とほぼ同じになり、1473 K 以上では 12Cr-3Si-2Mo の保磁力 H_c が最も高くなり、12Cr-3Si-2Mo, 12Cr-6Si-2Mo, 12Cr-4.5Si-2Mo の順に高くなっている。これは各合金の炭素量に対応した結果と考えられ、1513 K において 12Cr-6Si-2Mo の炭素量が 12Cr-3Si-2Mo よりも高くなっていることに対する不一致は、Si 添加量の増加に伴って生じる 12Cr-6Si-2Mo の相対密度の上昇が相殺したものと考えられる。また、すべての焼結温度において、常に 12Cr-6Si-2Mo の保磁力 H_c が 12Cr-4.5Si-2Mo よりも高くなっているのは、すべての焼結温度において 12Cr-6Si-2Mo の炭素量が 12Cr-4.5Si-2Mo よりも常に高くなっていることから、12Cr-6Si-2Mo に生じる炭化物量が多くなったことと Laves 相の析出により、磁壁の移動が阻害されたためと推察される。一

方, Mo を添加しない場合の Si 量の変化については, Fig. 3-11 における 12Cr-3Si との比較から, 6%の Si 添加によって保磁力 H_c は大きく低下しており, 保磁力 H_c に逆比例する最大透磁率 μ_m の結果とよく一致している²⁵⁾. しかし, 本研究における Mo を添加した MIM 材においては, Si 添加量の増加による保磁力 H_c の低下は確認することができない. このことから, 最大透磁率と同様に Mo の添加によって保磁力 H_c は大幅に増大するものと考えられる.

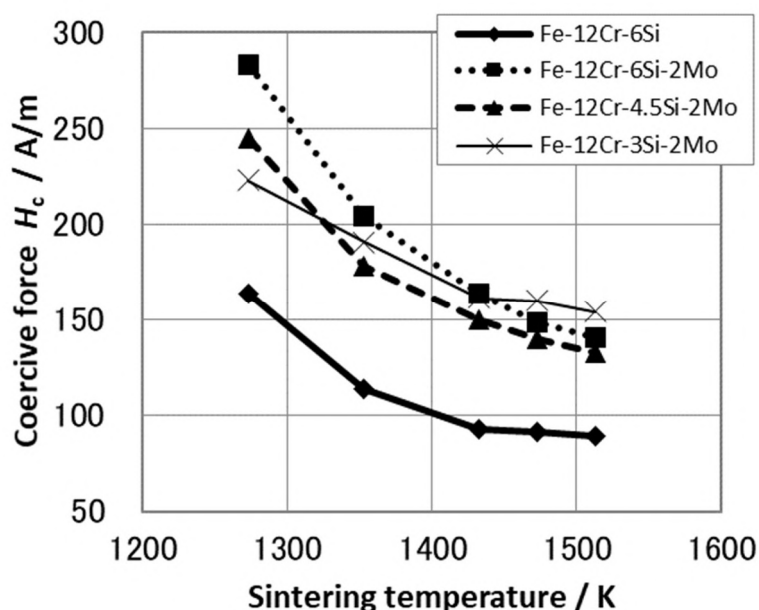


Fig. 5-12 Relationship between sintering temperature and coercive force H_c

5.3.4 交流磁気特性

Fig. 5-13 に励磁磁束密度を 0.5 T, 周波数を 50 Hz とした場合の焼結温度とコアロスの関係を示す. すべての合金系において, 焼結温度の上昇とともにコアロスは低下している. しかし, Mo を添加した合金においては, 焼結温度の上昇に対するコアロスの低下量が小さいことが明らかである. また, Mo を添加した 12Cr-6Si-2Mo は, 1273 K を除くすべての焼結温度において 12Cr-6Si よりもコアロスは大きくなっている. 1273 K のみ 12Cr-6Si-2Mo のコアロスが 12Cr-6Si より小さくなっているが, これは 12Cr-6Si の電気抵抗率が 12Cr-6Si-2Mo よりも低いため, 渦電流損失が大きくなり, 加えて 1273 K における 12Cr-6Si の相対密度が 12Cr-6Si-2Mo よりも低くなるため, 保磁力 H_c が増加することでヒステリシス損失が大きくなったことが原因と考えられる. 1353 K 以上において 12Cr-6Si-2Mo のコア

ロスが大きくなるのは、Mo の添加により電気抵抗率が増加することで渦電流損失は小さくなるが保磁力 H_c は増加し、その結果としてヒステリシス損失が非常に大きくなったことが原因と考えられる。このことから、Mo の添加によって電気抵抗率は増大するが、励磁磁束密度を 0.5 T、周波数を 50 Hz とした場合の Mo の添加によるコアロスの低減効果はほとんどなく、むしろヒステリシス損失の増加により増大するものと考えられる。Mo を添加した合金の Si 量の変化に関しては、すべての焼結温度において大きな差が見られないが、1433 K 以上で常に 12Cr-3Si-2Mo, 12Cr-6Si-2Mo, 12Cr-4.5Si-2Mo の順にコアロスが僅かに大きくなっており、これはほぼ保磁力 H_c の変化に対応し、Si 量の変化によるコアロスの変化は明確には確認できない。これらのことから、周波数が 50 Hz 程度と低い場合においては、Si 量の増加による電気抵抗率の増加よりも、Mo 添加による保磁力 H_c の増加によるヒステリシス損失の増加の影響がコアロスに対してより強く現れるものと考えられる。

Fig. 5-14 に励磁磁束密度を 0.5 T、周波数を 2 kHz とした場合の焼結温度とコアロスの関係を示す。50 Hz の場合と同様に、すべての合金系において焼結温度の上昇とともにコアロスは低下している。また、50 Hz の場合と同様に、Mo を添加した 12Cr-6Si-2Mo は 1273 K を除くすべての焼結温度において 12Cr-6Si よりもコアロスは大きくなっていることがわかる。1273 K のみ 12Cr-6Si-2Mo のコアロスが 12Cr-6Si より小さくなっているが、これは 12Cr-6Si の電気抵抗率が 12Cr-6Si-2Mo よりも低いため、渦電流損失が大きくなり、加えて 1273 K における 12Cr-6Si の相対密度が 12Cr-6Si-2Mo よりも低くなるため、保磁力 H_c が増加することでヒステリシス損失が大きくなったことが原因と考えられる。1353 K 以上において 12Cr-6Si-2Mo のコアロスが大きくなるのは、50 Hz の場合と同様に 12Cr-6Si-2Mo は電気抵抗率の増加によって渦電流損失は小さくなるが、Mo の添加によって保磁力 H_c が増加し、ヒステリシス損失が非常に大きくなったことが原因と考えられる。このことから、Mo の添加によって電気抵抗率は増大するが、励磁磁束密度を 0.5 T、周波数を 2 kHz としたときも Mo の添加によるコアロスの低減効果はほとんどなく、むしろヒステリシス損失の増加により増大するものと考えられる。Mo を添加した合金の Si 量の変化に関しては、1273 K においてはほぼ変化がみられないが、1353 K において 12Cr-4.5Si-2Mo, 12Cr-6Si-2Mo のコアロスが 12Cr-3Si-2Mo よりも小さくなり、1433 K 以上では常に 12Cr-6Si-2Mo, 12Cr-4.5Si-2Mo, 12Cr-3Si-2Mo の順にコアロスが小さくなっている。これは Si 添加量の増加に伴って電気抵抗率が増大するため、それに伴って渦電流損失が小さくなった結果であると考えられる。50 Hz の場合と異なり、Si 量の変化に対してコアロスの変化が明確に現れている理由としては、周波数の 2 乗で増加する渦電流損失のコアロス

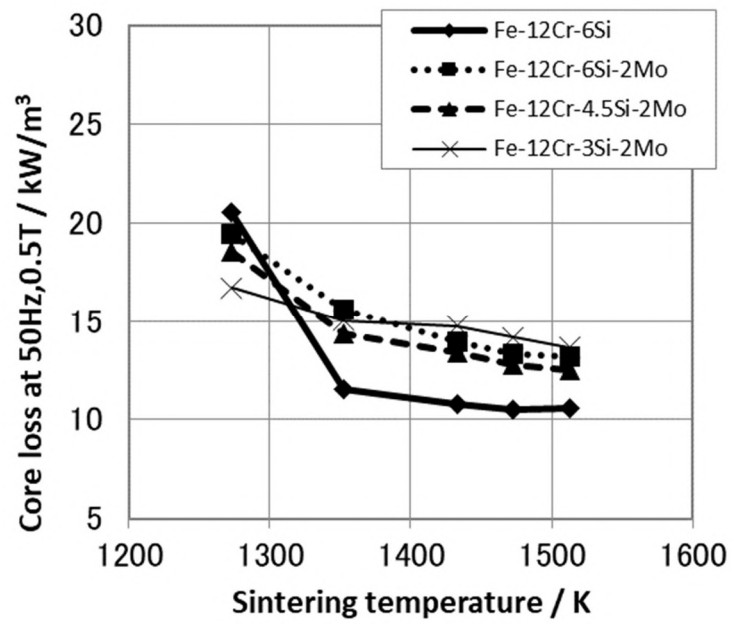


Fig. 5-13 Relationship between sintering temperature and core loss at 50 Hz and 0.5 T

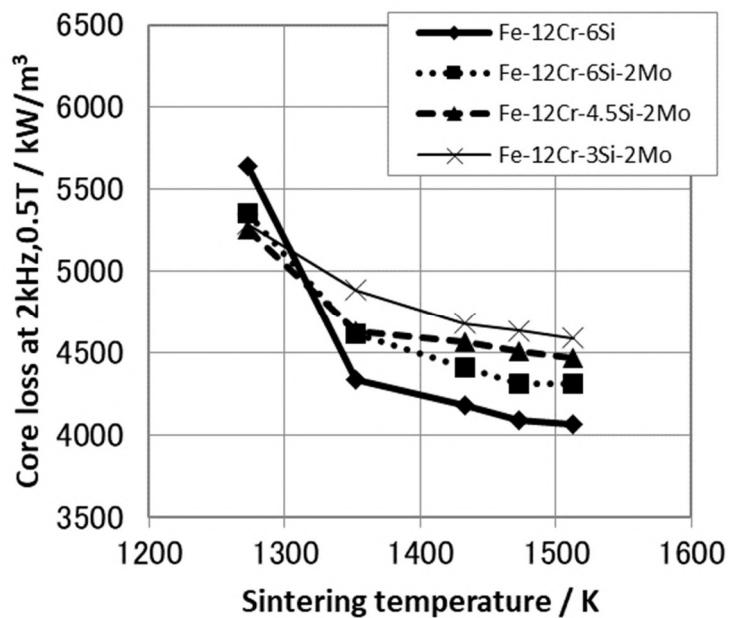


Fig. 5-14 Relationship between sintering temperature and core loss at 2 kHz and 0.5 T

に及ぼす影響が 50 Hz の場合よりも格段に大きくなり、Si 添加量の増加による電気抵抗率の増加が有効に働いた結果であると考えられる²⁶⁾。しかし、12Cr-6Si-2Mo よりも電気抵抗率の低い 12Cr-6Si のコアロスは、1353 K 以上において常に 12Cr-6Si-2Mo より小さくなっており、Mo 添加による保磁力 H_c の増加によるヒステリシス損失の増加の影響が、2 kHz においても大きな影響を及ぼしていることがわかる。これらのことから、Mo 添加による保磁力 H_c の増加はコアロスを大幅に増大させることがわかる。

次に、コアロスの分離を、コアロスを P_c 、ヒステリシス損失を P_h 、渦電流損失を P_e として以下のように行った²⁷⁾。式(1)、式(2)に示すように、コアロス P_c を周波数 f で割った値 P_c/f の周波数依存特性から、この P_c/f を 0 Hz に外挿した値を 1 周期当たりのヒステリシス損失係数 K_h とし、ここから各周波数でのヒステリシス損失 P_h を計算した。渦電流損失 P_e は、 P_c から P_h を差し引いた残りとした。

$$P_c = P_h + P_e = K_h f + K_e f^n \quad (1)$$

$$P_c/f = K_h + K_e f^{n-1} \quad (2)$$

この式から求めた励磁磁束密度 0.5 T における 12Cr-6Si のヒステリシス損失 P_h と渦電流損失 P_e の周波数依存性を Fig. 5-15 に示す。ここで焼結温度 1273 K と 1513 K における比較を行い、焼結材の気孔率の増加による電気抵抗率の増加がどのような影響を及ぼすかを確認した。その結果、電気抵抗率の増加によって低減が見込まれる渦電流損失 P_e は、焼結温度が下がることで気孔率が高くなる 1273 K の方が気孔率 0.4% の 1513 K の場合より大きく、2 kHz において 29.0% 増加している。また、当然の結果ではあるが、ヒステリシス損失 P_h についても保磁力が増加する 1273 K の方が 1513 K の場合より大きく、2 kHz において 84.6% 増加していることがわかる。この結果から、金属粉末射出成形法で作製した焼結材において、気孔率増加による電気抵抗率の増加は、コアロス P_c の低下に対して効果がないことになる。この現象については、渦電流損失 P_e は電気抵抗率に反比例する²⁴⁾とする古典的渦電流損失の式(3)から説明することは難しい。

$$P_e = \pi^2 d^2 f^2 B^2 / 6\rho \quad (3)$$

一方、高城ら²⁸⁾が求めた式(4)によれば、渦電流損失 P_e は電気抵抗率よりも、むしろ密度の影響が大きくなるため、Fig. 5-15 に示す渦電流損失 P_e の挙動を説明することができることになる。

$$P_e = 0.94 f B^2 (f \mu A / \rho)^{0.9} / \mu D \quad (4)$$

ここで、 d は板の厚み、 f は周波数、 B は磁束密度、 ρ は電気抵抗率、 μ は透磁率、 A は磁心断面積、 D は磁性体の密度である。

しかし、気孔形状を球状化するとともに気孔数を減らした PM 材では、溶製材との比較において電気抵抗率の増加によるコアロス P_c の低下が確認されており¹⁵⁾、

本研究で得られた MIM 材の比較結果（溶製材並みとなる相対密度 99%以上の高密度材と相対密度 92%の低密度材の比較）とは異なる見解となっている。この点に関しては、溶製材と焼結材の金属組織等の違いも含め、より詳細な調査を行う必要があると思われる。

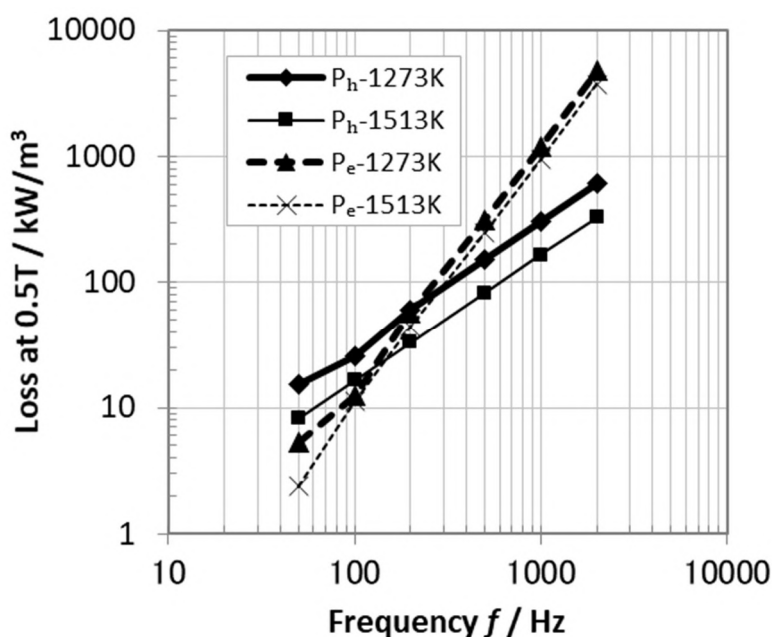


Fig. 5-15 Influence of sintering temperature on hysteresis loss and eddy current loss of Fe-12Cr-6Si

5.3.5 耐食性

Fig. 5-16 に 1473 K で焼結した各合金の孔食電位と孔食指数 (P.I.) の関係を示す。なお、孔食指数 (P.I.)²⁹⁾は $P.I. = Cr\% + 3.3 \times Mo\%$ より求めた値である。また、第 3 章および第 4 章¹⁻³⁾で報告した 9Cr-3Si, 12Cr-3Si, 15Cr-3Si, 15Cr-1Si, 15Cr-2Si, 9Cr-3Si-2Mo, 10Cr-3Si-2Mo, 12Cr-3Si-2Mo の孔食電位についても測定したので記載した。さらに、MIM によって作製した相対密度 99.2% (1553 K で焼結) の SUS410L, および相対密度 97.1% (1553K で焼結) の SUS430 の孔食電位についても比較材として記載した。なお、MIM 製の SUS430 の孔食電位が溶製材の SUS430 の孔食電位とされる 110 mV よりも高くなっているのは³⁰⁾、使用した SUS430 粉末に約 0.8% の Si が添加されているためと推察される¹⁾。

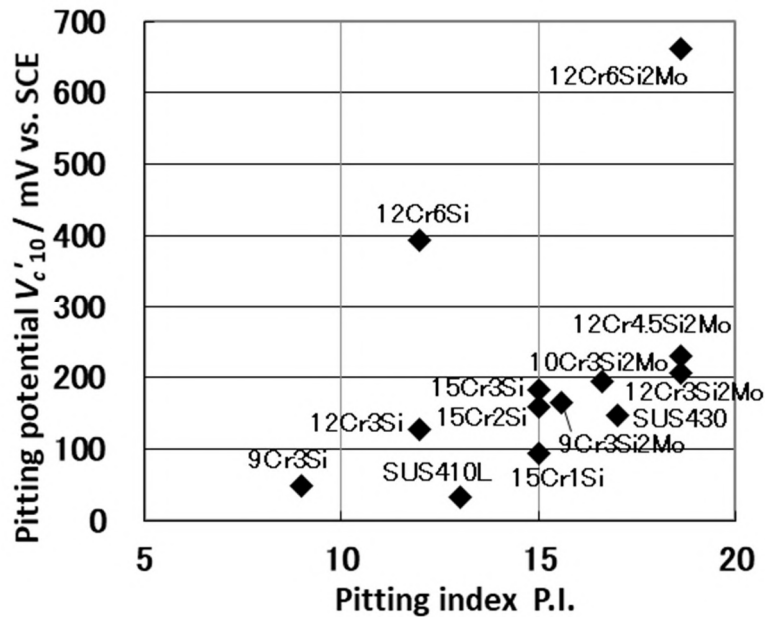


Fig. 5-16 Pitting potential of various alloys by MIM process

4.3.5 項において、Cr 量が同一であれば Si 添加量が多くなるほど孔食電位が高くなることを確認したが、12Cr-6Si-2Mo、12Cr-4.5Si-2Mo も同様に Si 添加量が多いほど孔食電位は高くなっていることがわかる。特に 6% の Si を添加した場合は、Mo を添加していない 12Cr-6Si においてもその孔食電位は 12Cr-3Si-2Mo の値より高い 393 mV となっている。Tomashov ら³¹⁾の研究によれば、18Cr-14Ni の孔食電位を向上させるための Si 添加量は 3% 以上必要であり、5% 以上でその効果が大きくなっているが、本研究においても 6% の Si 添加によって孔食電位が著しく高くなっていることがわかる。しかし、MIM による焼結材については 4.3.5 項で述べたように、少量の Si 添加によっても焼結密度が高くなるため、2% の Si 添加でもその効果が明確に現れているものと判断できる。一方、12Cr-4.5Si-2Mo の孔食電位は 12Cr-3Si-2Mo と比較してそれほど向上していないことから、Si 添加による耐食性向上効果は、Tomashov らの研究結果と同様に 5~6% で急激に高くなるものと考えられる。また、12Cr-6Si、12Cr-6Si-2Mo の比較より、2% の Mo を添加することで孔食電位は著しく上昇しており、Mo 添加の効果が非常に大きいことが明らかである。4.3.5 項における結果も合わせると、Si 添加量が多くなるほど Mo を 2% 添加した時の効果が強く現れる傾向がみられる。これは、Fig. 4-7、Fig. 5-6 からわかるように、Si 量の増加によって M_6C の析出範囲が広がるため、Cr よりも炭化物形成傾向の大きい Mo が炭化物を作り¹²⁾、Cr 炭化物の析出による Cr

欠乏層の生成を抑制するためと考えられる。この Cr 炭化物の減少については, Fig. 4-5, Fig. 5-7 に示す EPMA による面分析の結果からも確認することができる。一方, 12Cr-6Si-2Mo において Laves 相の析出が観察されるが, 本研究においては 12Cr-6Si-2Mo の孔食電位が最も高くなっており, Laves 相の析出が耐食性を低下させる要因にはなっていないことが確認できる。

以上より, 6%の Si を添加することによって Fe-Cr-Si 系合金の孔食電位は大きく上昇し, さらに 2%の Mo を添加することでその値はさらに大きくなることがわかる。ここで, 12Cr-6Si の孔食電位は溶製材の SUS304 の孔食電位とされる 300 mV とほぼ同じであり³²⁾, Mo を添加した 12Cr-6Si-2Mo の孔食電位は 600 mV 以上となることから, 6%の Si 添加によってオーステナイト系ステンレス鋼並みの耐食性を確保できることがわかる。さらに, 12Cr-4.5Si-2Mo についても 17Cr の SUS430 溶製材の孔食電位とされる 110 mV³⁰⁾, および MIM 製の SUS430 の孔食電位である 148 mV を大きく上回ることから, 耐食用途の軟磁性材料としても優れた特性を持つものと判断する。

5.3.6 機械的性質

Fig. 5-17 に各合金の焼結温度と引張強さの関係を示す。すべての合金の引張強さが 1353 K まで増加した後, 12Cr-4.5Si-2Mo を除いて 1433 K において低下し, その後 12Cr-6Si-2Mo が 1473 K においてさらに低下するのを除き, 他の合金は 1473 K までほぼ一定となっている。その後, 1513 K において 12Cr-6Si-2Mo および 12Cr-3Si-2Mo は増加するが, 12Cr-6Si のみが低下し, 12Cr-4.5Si-2Mo はほぼ一定で変化が見られない。ここで, 12Cr-4.5Si-2Mo の引張強さは 1433 K 以上においてほぼ一定値を保ち, 6%の Si を添加した合金とは明らかに異なる挙動を示していることがわかる。各合金の引張強さが最も高くなるのは 12Cr-4.5Si-2Mo を除いて 1353 K のときであり, これはこの温度における結晶粒が微細であることに起因すると考えられる。一方, 1433 K 以上において結晶粒が成長している 12Cr-6Si, 12Cr-6Si-2Mo, 12Cr-3Si-2Mo については, 相対密度が高くなっているにもかかわらず引張強さが低下している。ここで, 1433 K において 12Cr-4.5Si-2Mo の引張強さのみ若干高くなっているのは, 結晶粒の成長をほとんど生じずに相対密度が高くなっているためと考えられる。これと同様に, 1433 K 以上において結晶粒がそれほど成長しない 12Cr-4.5Si-2Mo は, 焼結温度が上昇しても引張強さの低下が起らず, ほぼ一定の値となっている。Si 量の変化に関しては, 結晶粒が成長していない 1353 K までは Si 量の増加によって引張強さが高くなる傾向がみられる。しかし, 1433 K 以上では結晶粒の成長が抑えられる 12Cr-4.5Si-2Mo の引張

強さが最も高くなり、Si 量の多い 12Cr-6Si-2Mo では低下していることから、単純に Si 量の増加によって引張強さが高くなっているとは判断できない。このように、1433 K 以上における引張強さは結晶粒径に依存する傾向がみられ、単純に評価することはできないが、Si 添加量の増加により引張強さは高くなる傾向がみられ、これは Si 添加量の増加による固溶強化によるものと考えられる⁴⁾。Mo の添加に関しては、1473 K において 12Cr-6Si-2Mo の引張強さが 12Cr-6Si より低くなっているのを除き、すべての焼結温度で 12Cr-6Si-2Mo の引張強さが高くなっていることから、Mo の添加によって引張強さは高くなるものと考えられる。一方、Mo の添加された 12Cr-6Si-2Mo においては Laves 相の析出が確認されていることから、引張強さの上昇は Mo による固溶強化のみではなく、Laves 相析出の影響もあるものと推察される。以上より、1433 K 以上において生じる 12Cr-6Si および 12Cr-6Si-2Mo の引張強さの低下は、焼結温度の上昇によって生じる結晶粒の成長によるものと考えられる。

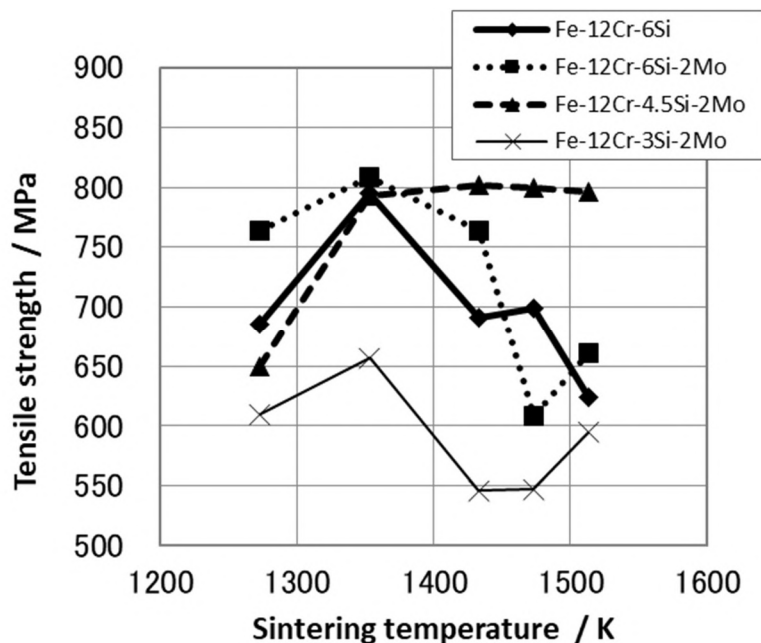


Fig. 5-17 Relationship between sintering temperature and tensile strength

Fig. 5-18 に各合金の焼結温度と硬さの関係を示す。この図から、各合金の硬さは 1513 K まで焼結温度の上昇とともに増加することがわかる。Si 量の変化に関しては、12Cr-6Si-2Mo, 12Cr-4.5Si-2Mo, 12Cr-3Si-2Mo の比較から、Si 量の増加によってすべての焼結温度における硬さが高くなっていることが明らかである。

このことから、Si 量の増加によってフェライト基地が固溶強化⁴⁾され、硬さが高くなったものと判断できる。1513 K において、Si 添加量が 6% の 12Cr-6Si および 12Cr-6Si-2Mo では 350 HV 以上の硬さとなり、4.5% の 12Cr-4.5Si-2Mo においても硬さは 300 HV に到達することから、Si による固溶強化の効果が大きいものであることがわかる。Mo の添加に関しては、12Cr-6Si, 12Cr-6Si-2Mo の比較より、Mo を添加することですべての焼結温度における硬さが若干上昇していることから、Mo の添加によって硬さは高くなるものと考えられる。これは Si 量の増加の場合と同様に、Mo の添加によってフェライト基地が固溶強化されたためと考えられる⁴⁾。さらに、12Cr-6Si-2Mo においては Laves 相の析出が確認されており、これによって硬さが上昇している可能性も考えられるが、12Cr-6Si の硬さと比較するとその影響は小さいものと考えられる。一方、硬さの上昇へ及ぼす影響は Si の方が明らかに大きく、これは Lacy ら⁴⁾の研究においても同様の結果となっている。

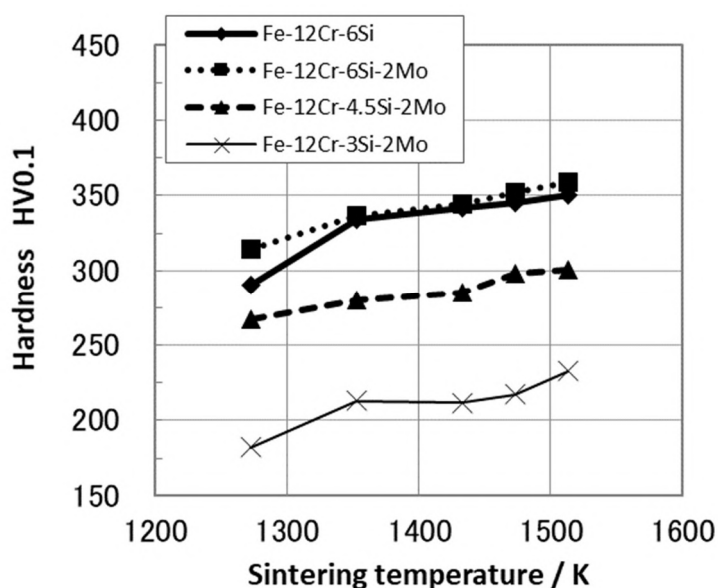


Fig. 5-18 Relationship between sintering temperature and hardness

Fig. 5-19 に各合金の焼結温度と伸びの関係を示す。この図から、Si 量の多い 12Cr-6Si および 12Cr-6Si-2Mo と、12Cr-4.5Si-2Mo および 12Cr-3Si-2Mo の傾向が大きく異なることがわかる。Si 量の多い 12Cr-6Si および 12Cr-6Si-2Mo については、12Cr-6Si が 1353 K において僅かに伸びが高くなるのを除いて、焼結温度

の上昇とともに伸びが低下しており、伸びは焼結温度全域において著しく低いことがわかる。一方、12Cr-4.5Si-2Moは1473 Kまでは伸びが増加し、1513 Kにおいて初めて低下する傾向を示し、12Cr-3Si-2Moは1353 Kまで伸びが増加した後に1473 Kまで低下し、1513 Kにおいて再び上昇する傾向を示している。Siを6%添加した12Cr-6Siおよび12Cr-6Si-2Moについては、相対密度が最も低くなる1273 Kにおける伸びが、相対密度の高い1513 Kにおける伸びよりも高くなっており、これは1273 Kにおける結晶粒が微細であるためと考えられる。Si量の変化については、12Cr-4.5Si-2Moの伸びの変化が特異な挙動を示すが、12Cr-6Siおよび12Cr-6Si-2Moの伸びの大幅な低下より、Si量の増加によって伸びは著しく低下する傾向が見られる。12Cr-4.5Si-2Moの伸びがあまり低下しない理由としては、焼結温度が上昇しても結晶粒がそれほど成長しないことと、粒界に析出する炭化物が少なく、Laves相が析出していないことが要因と考えられる。Yensen³³⁾によれば、Fe-Si合金の伸びは2.5%Siまでは影響を受けないが、それ以上のSi量では急激に低下するとのことであり、本研究における12Cr-4.5Si-2Moが特異な挙動を示していることは非常に興味深い現象である。Moの添加に関しては、12Cr-6Si、12Cr-6Si-2Moの比較において、1273 Kおよび1513 Kの伸びがほぼ同等となっ

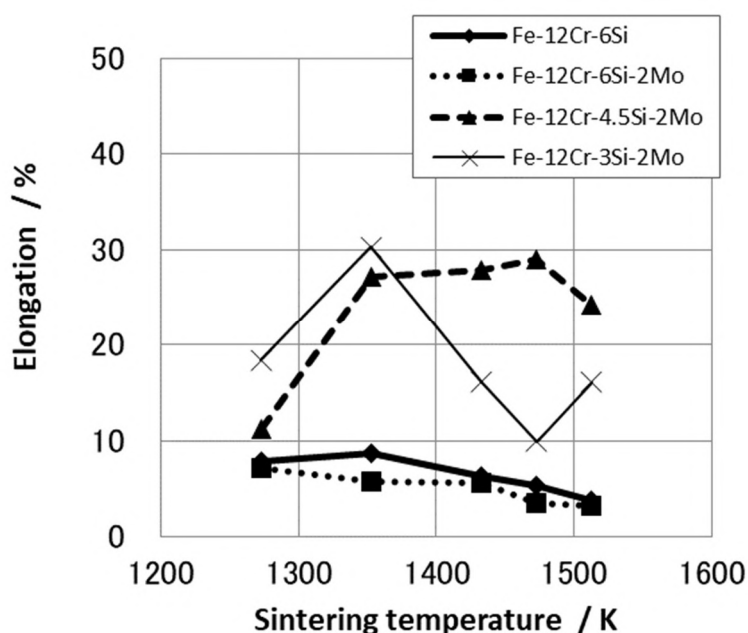


Fig. 5-19 Relationship between sintering temperature and elongation

ているのを除いて、Mo を添加した 12Cr-6Si-2Mo の伸びが 12Cr-6Si よりも若干低くなっていることから、Mo の添加によって伸びは若干低下するものと考えられる。これは、Fig. 5-7 に示す面分析の結果から、Mo 系炭化物の析出および Laves 相の析出によるものであると考えられる。しかし、12Cr-6Si-2Mo と 12Cr-6Si の伸びの変化は小さいため、6%の Si を添加した場合の伸びの低下に及ぼす Mo 炭化物、および Laves 相の影響は小さいものと推察される。このことから、12Cr-6Si および 12Cr-6Si-2Mo の伸びの低下は、Si 添加量の増加に伴って生じる脆化によるものと考えられる。

5.4 結言

Si 添加量の増加および 2%の Mo 添加により、硬さの上昇を期待できる Fe-Cr-Si 系軟磁性材料を金属粉末射出成形法によって作製し、その磁気特性、耐食性、および機械的性質の評価を行った結果、以下の結論を得た。

- (1) Fe-Cr-Si 系合金の Si 量を 6%とすることで焼結性は著しく向上し、相対密度は 99%以上となる。
- (2) Fe-Cr-Si 系合金の Si 量を 6%とすることで電気抵抗率は著しく向上する。また、2%の Mo を添加することで電気抵抗率は増加するが、焼結性はやや低下する。
- (3) Fe-Cr-Si 系合金の合金元素の添加量増加に伴い、磁束密度 B_{2000} および最大透磁率 μ_m は低下し、保磁力 H_c は高くなり、直流磁気特性は低下する。
- (4) Fe-Cr-Si 系合金に 2%の Mo を添加することで電気抵抗率を増加させ、渦電流損失を低下させても、保磁力 H_c の増加によるヒステリシス損失の増大によりコアロスが増加する。
- (5) 金属粉末射出成形法における気孔率増加による電気抵抗率の増加は、Si を 6% 添加した場合においても渦電流損失の低減には効果がなく、むしろヒステリシス損失の増大を招き、コアロスを増加させる。
- (6) Fe-Cr-Si 系合金の Si 添加量の増加、および 2%の Mo 添加により、耐食性を大幅に向上させることが可能である。
- (7) Fe-Cr-Si 系合金の Si 添加量の増加、および 2%の Mo 添加により、硬さを上昇させることが可能である。特に、Si 添加量の増加による硬度の上昇は著しい。
- (8) EPMA による面分析および平衡状態図の計算結果から、Fe-12Cr-6Si-2Mo において Laves 相が析出していることが確認された。この Laves 相は、Fe-12Cr-6Si-2Mo の磁気特性と機械的性質の低下に若干影響を及ぼしているものと考えられる。

- (9) Fe-Cr-Si 系合金の Si 添加量の増加, および 2%の Mo 添加により, 引張強さは上昇するが結晶粒径への依存性が高く, 伸びは低下する. 特に, Si を 6%添加した場合の伸びの低下は著しく, MIM 以外の製法による製品のニアネットシェイプ化は困難であると考え.
- (10)磁気特性および機械的性質を兼ね備えた高硬度 Fe-Cr-Si 系軟磁性材料として, Fe-12Cr-4.5Si-2Mo が適すると考える.

文献

- 1) M. Kimura, T. Shimizu, H. Watari: J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy, **67**(2020) 231-238.
- 2) M. Kimura, T. Shimizu, H. Watari: Key Engineering Materials, **841**(2020) 300-305.
- 3) M. Kimura, T. Shimizu, H. Watari: Materials Science Forum, **1016**(2021) 685-690.
- 4) C. E. Lacy, M. Gensamer: Trans. ASM, **32**(1944) 88-110.
- 5) S. Shinagawa, T. Suzuki, T. Otomo: Japan Patent JP1979-124818A.
- 6) T. Watanabe, K. Ishida: Denki Seiko, **49**(1978)225-234.
- 7) A. L. Schaeffler: Metal Progress, **56**(1949)680.
- 8) A. Saito, S. Yahagi, Y. Iwai, K. Takeuchi, A. Kuromiya: Bulletin of the Japan Institute of Metals, **29**(1990)478-480.
- 9) H. Kaneko, M. Honma: Magnetic Materials, The Japan Institute of Metals and Materials, (1991)119-120.
- 10) S. Shinagawa, Y. Abe, M. Tabei, S. Onodera: Japan Patent JP1986-119655A.
- 11) T. Ebata, T. Takiguchi: Denki Seiko, **75**(2004)289-295.
- 12) H. Hagi: J. Jpn. Inst. Met, **55**(1991)1283-1290.
- 13) E. C. Bain, H. W. Paxton: Alloying Elements in Steel 2nd ed., ASM, Ohio,(1961)60.
- 14) The Japan Institute of Metals and Materials: Metals Handbook 6th ed., Maruzen Publishing Co., Ltd, Tokyo, (2000)476-477.
- 15) M. Koizumi, Y. Nakagawa, T. Sekine: Tetsu-to-Hagane, **61**(1975)S207.
- 16) C. Lall: Soft Magnetism, Fundamentals for Powder Metallurgy and Metal Injection Molding, MPIF, Princeton NJ, (1992)64.
- 17) T. Kato, K. Kusaka, T. Kato: Denki Seiko, **48**(1977)144-150.

- 18) R. M. Bozorth: Ferromagnetism, D. Van Nostrand Company, Inc., NJ, (1951)75.
- 19) K. Nakae, M. Suzuki: Electrical Materials, Corona Publishing Co., Ltd., Tokyo, (1976)180.
- 20) S. Cikazumi et al.: Handbook of Magnetic Materials, Asakura Publishing Co., Ltd., Tokyo, (1975)891.
- 21) C. Lall: op.cit., 80.
- 22) E. Adler, H. Pfeiffer: IEEE Trans. Magn., **10**(1974)172-174.
- 23) R. C. Hall: J. Appl. Phys., **31**(1960)1037-1038.
- 24) H. Masumoto, T. Yamamoto: J. Jpn. Inst. Met., **1**(1937)127-135.
- 25) F. J. G. Landgraf, F. B. Neto, D. Rodrigues, G. Concílio, R. L. Plaut: J. Mater. Eng., **11**(1989)45-49.
- 26) K. Nakae, M. Suzuki: op.cit., 174.
- 27) S. Takemoto: Denki Seiko, **82**(2011)57-65.
- 28) S. Takajo, Y. Kiyota: Bulletin of the Japan Institute of Metals, **29**(1990)141-146.
- 29) M. Fujisawa, S. Sato: Properties of High Purity Fe-Cr Alloys, ISIJ, Tokyo, (1995)112.
- 30) K. Ishii, T. Ishii, T. Ujiro, H. Yaginuma, H. Yamashita: Materia Jpn, **47**(2008)45-47.
- 31) N. D. Tomashov, G. P. Chenova, O. N. Marcova: Corrosion, **20**(1964)166t-173t.
- 32) K. Ishii, T. Ishii, H. Ota: JFE Technical Report, **20**(2008)10-15.
- 33) T. D. Yensen: Bulletin No.83 Univ. of Illinois, (1915).

第6章 総括

軟磁性材料は多くの産業機器，家電，自動車等に利用されており，今後も多くの需要が期待される材料の一つである．そのような多くの利用分野の中で，自動車の電子制御式燃料噴射装置は多くの自動車，自動二輪車における環境対策として採用され，そこに使われるニードルバルブの製造方法の一つとして，3次元複雑形状の金属部品をニアネットシェイプで製作できる金属粉末射出成形法（MIM）が採用されるようになった．現在，MIMによる生産では軟磁性材料としてPBパーマロイが採用されているが，近年においては応答性の向上やコアロスの低減，さらに耐食性の改善や高硬度化と素材価格の低減等が求められるようになってきている．

そこで，本研究ではFe-Cr系軟磁性材料の特性向上を目的とし，Si等の合金元素を数%添加したFe-Cr-Si系軟磁性材料をMIMによって作製し，その磁気特性と材料特性について明らかにした．

第1章

第1章では，本研究の背景と目的，および本論文の構成について述べた．

第2章

第2章では，本研究に関連する技術の技術的な背景として，始めに金属粉末射出成形法（MIM）の誕生から現在の状況について概説し，その後，その製造プロセスについて述べた．次に本研究の対象となる軟磁性材料について概説し，その磁気特性を表す磁化曲線から求められる最大磁束密度 B_m ，最大透磁率 μ_m ，保磁力 H_c などの特性について述べた．最後に，軟磁性材料の利用分野として電子制御式燃料噴射装置について概説し，その主要構成部品であるニードルバルブに使われる軟磁性材料とMIMの適用例について述べた．

第3章

第3章では，MIMによってSiを数%含有させたFe-Cr-Si系軟磁性材料を作製し，CrおよびSi量が磁気特性と材料特性に及ぼす影響について明らかにした．その結果，Fe-Cr-Si系合金のSi量を3%とすることで相対密度は99%以上となり，Cr量の変化は焼結性にほとんど影響を及ぼさないことがわかった．また，CrおよびSi量を増やすことで電気抵抗率を上げ，交流磁界におけるコアロスを低減することができ，電気抵抗率の増加に対するSi量の影響が顕著であることがわかった．しかし，MIMにおける気孔率増加による電気抵抗率の増加は，渦電流損失の低減

には効果がなく、むしろヒステリシス損失の増大を招き、コアロスを増加させることがわかった。一方、Cr 量を減らすことで磁束密度 B_{2000} および最大透磁率 μ_m を高くし、保磁力 H_c を低くすることが可能であることがわかった。さらに、Fe-Cr-Si 系合金の Si 量を 3% とすることで引張強さおよび硬さは上昇し、緻密化後の伸びは低下するが、Cr 量を減らすことで伸びの低下を軽減することが可能であることがわかった。これらの結果から、磁気特性に優れ、交流磁界におけるコアロス低減を可能とする Fe-Cr-Si 系合金として、Fe-9Cr-3Si が適すると考える。

第 4 章

第 4 章では、Fe-Cr-Si 系軟磁性材料の Cr 量を減らすことで耐食性の低下が懸念されるため、耐食性を向上させる Mo を添加した Fe-Cr-Si-Mo 系軟磁性材料を MIM によって作製し、Mo の添加が磁気特性と材料特性に及ぼす影響について明らかにした。その結果、Fe-Cr-Si 系合金に 2% の Mo を添加することで、低温での焼結時の相対密度は向上するが、高温での焼結時にその効果はなく、最終的に緻密化されたときの相対密度は Mo を添加しない場合よりも低くなることがわかった。また、2% の Mo を添加することで、電気抵抗率は増加し、交流磁界におけるコアロスを低減することができるが、低周波数域におけるコアロスの低減効果は小さいことがわかった。さらに、MIM における気孔率増加による電気抵抗率の増加は、Mo を 2% 添加した場合においても渦電流損失の低減には効果がなく、むしろヒステリシス損失の増大を招き、コアロスを増加させることがわかった。加えて、Fe-Cr-Si 系合金に 2% の Mo を添加することで、磁束密度 B_{2000} および最大透磁率 μ_m は低下し、保磁力 H_c は高くなり、磁気特性は若干低下することがわかった。一方、2% の Mo を添加することで、耐食性を大幅に向上させることが可能であり、Cr 量を 10% まで減らしても 15Cr-3Si 並みの耐食性を期待できることがわかった。また、2% の Mo を添加することで引張強さおよび硬さは上昇し、緻密化後の伸びは低下するが、Cr 量を減らすことで伸びの低下を軽減することが可能であることがわかった。これらの結果から、磁気特性および耐食性を兼ね備えた Fe-Cr-Si-Mo 系軟磁性材料として、Fe-10Cr-3Si-2Mo が適すると考える。

第 5 章

第 5 章においては、Si および Mo の添加によって高硬度化を狙った Fe-Cr-Si 系軟磁性材料を MIM によって作製し、Si 添加量の増加および Mo の添加が磁気特性と材料特性に及ぼす影響について明らかにした。その結果、Fe-Cr-Si 系合金の Si 量を 6% とすることで焼結性は著しく向上して相対密度は 99% 以上となり、電気抵抗率も著しく高くなることがわかった。また、2% の Mo を添加することで焼

結性はやや低下するが、電気抵抗率は増加することがわかった。しかし、2%の Mo を添加することで電気抵抗率を増加させ、渦電流損失を低下させても、保磁力 H_c の増加によるヒステリシス損失の増大によりコアロスが増加することがわかった。さらに、MIM における気孔率増加による電気抵抗率の増加は、Si を 6% 添加した場合においても渦電流損失の低減には効果がなく、むしろヒステリシス損失の増大を招き、コアロスを増加させることがわかった。また、Fe-Cr-Si 系合金の合金元素の添加量増加に伴い、磁束密度 B_{2000} および最大透磁率 μ_m は低下し、保磁力 H_c は高くなり、直流磁気特性は低下することがわかった。一方、Si 添加量の増加、および 2% の Mo を添加することで耐食性を大幅に向上させ、硬さも上昇させることが可能であることがわかった。その結果、引張強さは著しく上昇するが伸びが低下し、Si を 6% 添加したときの伸びの低下は特に著しく、MIM 以外の製法による製品のニアネットシェイプ化は困難であると判断した。また、EPMA による面分析および平衡状態図の計算結果から、Fe-12Cr-6Si-2Mo において Laves 相が析出していることが確認され、磁気特性および機械的性質に若干影響を及ぼしているものと推察した。これらの結果から、磁気特性および機械的性質を兼ね備えた高硬度 Fe-Cr-Si 系軟磁性材料として、Fe-12Cr-4.5Si-2Mo が適すると考える。

以上より、本論文では MIM によって Fe-Cr-Si 系合金の Si 量を 3% とし、Cr 量を減らすことで磁気特性および機械的性質に優れた軟磁性材料を磁気焼鈍なしに得られることを明らかにし、さらに Mo を 2% 添加することで優れた耐食性を付与できることを明らかにした。また、Si 量を 4.5% まで増やすことで硬さを上昇させ、機械的性質と耐食性に優れた高硬度の Fe-Cr-Si 系軟磁性材料の製作が可能であることを明らかにした。MIM の適用により、加工が困難となるこれらの軟磁性材料を用いた金属部品をニアネットシェイプで製作することが可能である。

今後の展望

本論文では、MIM によって低コストな軟磁性材料である Fe-Cr 系合金に合金元素を添加することで磁気特性および材料特性の向上を試み、それぞれ優れた特性を持つ Fe-Cr-Si 系合金、および Fe-Cr-Si-Mo 系合金を提案した。これらの軟磁性材料は優れた磁気特性を有する Fe-9Cr-3Si、優れた磁気特性を維持しつつ耐食性に優れた Fe-10Cr-3Si-2Mo、高硬度で優れた機械的性質を有する Fe-12Cr-4.5Si-2Mo として、それぞれ有効活用されることが期待される。Fe-9Cr-3Si については、Ni レスであることから PB パーマロイよりも格段に低コストであり、磁気特性および耐食性は代表的な 13%Cr 電磁ステンレス鋼である MER1F より優れることから、

ガソリンエンジンの電子制御式燃料噴射装置における電磁バルブ材としての実用化が日本ピストンリング (株) において進行中である。さらに、海外市場におけるエタノール燃料向けとして高い耐食性が必要とされる場合には、これに代わって Mo を添加した Fe-10Cr-3Si-2Mo の活用が期待される。また、高硬度である Fe-Cr 系軟磁性材料においては、従来材として東北特殊鋼 (株) の K-M50 および K-M57 が存在するのみで、これらは析出硬化によって高硬度を実現するため製造工程が複雑であり、さらに十分な延性がないため衝撃が生じる箇所に使用できないなど、適用範囲が限られてしまうという問題がある。これに対して Fe-12Cr-4.5Si-2Mo は、焼結状態のまま 300 HV の硬さに達し、加えて十分な延性を併せ持つという非常に優れた特性を持った新しい軟磁性材料といえる。MIM によってこの合金を用いた金属部品を製作することで、耐摩耗性に優れた 3 次元複雑形状の軟磁性部品をニアネットシェイプで製作することが可能となり、高硬度軟磁性材料の新たな活用分野を開拓できるものと考えられる。さらに、軟磁性材料の用途としてはモーターの鉄心 (コア)、EPS (電動パワーステアリング) 部品、各種センサー部品等があり、将来的には耐食性や強度の向上が必要になるものと考えられる。今後、MIM による 3 次元複雑形状部品のニアネットシェイプ化が広く認識されることで軟磁性部品の新しい活用方法が検討され、本論文において提案した軟磁性材料の用途は広がっていくものと期待される。

また、本論文における Fe-Cr-Si 系軟磁性材料の研究を通して、(株)計算熱力学研究所の CatCalc による計算状態図が金属組織を検討する上で非常に有効であることが確認された。本論文では、5 章における研究結果の一部を除き、実際に焼結試験を行ってからの状態図計算となったが、その金属組織、結晶粒の成長等を考察する上で不可欠であり、今後も添加量が増えるであろう軟磁性材料の合金元素による挙動を予測するのに必須になるものと思われる。このような計算材料科学の発展により、これまで長い時間を要してきた合金開発の期間を短縮することが可能となり、軟磁性材料の発展は加速されるものと考えられる。MIM および計算材料科学によって軟磁性材料の特性が向上し、その活用分野が広がることで電気・電子機器や情報通信機器などの小型・軽量化および省エネルギー化が進み、持続可能な社会の実現に貢献できることを期待する。

謝辞

本論文における研究を遂行し、まとめるにあたり、懇切丁寧にご指導を賜わりました東京電機大学大学院 先端科学技術研究科の清水透 特別専任教授，渡利久規教授に深く御礼申し上げます。

また，本論文をまとめるにあたり，東京電機大学大学院 先端科学技術研究科の柳田明 教授，山崎敬則 准教授，日本工業大学大学院 工学研究科の神雅彦 教授，信州大学大学院 総合工学系研究科の中山昇 准教授には，大変貴重なご意見を賜わり，またご指導いただきましたことを深く感謝いたします。

さらに本研究における計算状態図の作成に関しては，(株) 計算熱力学研究所の菖蒲一久 代表取締役社長に様々なご協力，ご助言をいただきましたことを深く感謝いたします。

研究を遂行するにあたりご協力いただきました，日本ピストンリング (株) 新製品事業開発部の山本厚 主任，東京電機大学大学院 先端科学技術研究科 機械システム工学専攻 博士課程への入学を認めてくださいました高橋輝夫 社長，製品開発第二部の佐藤賢一 部長に深く感謝いたします。

最後に，目標であった学位取得への取り組みを傍で支えてくれた妻，香由へ感謝の意を表します。