UDC 669.14.018.821-138:669.15'26-194.57:538.1

Fe-Cr焼結合金の磁気特性について***

加藤 哲男*, 草加 勝司**, 加藤 俊宏**

Magnetic Properties of Sintered Fe-Cr Alloys

Tetsuo Katô, Katsushi Kusaka and Toshihiro Katô

Synopsis

From the point of view of the powder metallurgy a study was made about magnetic properties of sintered materials of water-atomized iron-chromium alloy powder containing 14 up to 26% chromium.

The results obtained can be summarized as per written hereunder :

(1) Sintered 16% Cr-Fe alloys have the highest magnetic properties. If they are sintered at 1200°C for 2 hrs *in vacuo*, the maximum permeability becomes 3500 and coercive force 1.26Oe respectively. They are almost equal to the properties of bulk magnetic stainless steel.

(2) Magnetic properties of sintered materials depend upon pores' shape and size distribution. In case that the porosity is constant the rounder, the bigger of the pores and the higher of the magnetic properties.

(3) Since pores are being dispersed in the sintered materials, the eddy current is found to be restrained and watt loss is very few in alternating magnetic fields.

1. 緒 言

低炭素のフェライト系ステンレス鋼が軟質磁性材料として腐食環境で用いられるリレー機構のプランジャやヨーク等を使用されるようになり、磁性ステンレスとして改良され^{1)~3)}、広く実用に供されている。一般にこれらは被削性が悪いためその被削性を改善した快削電磁ステンレス^{4)~6)}も考案されるに至っている。

一方、最近溶湯の水噴霧法により、良質のステ

ンレス鋼粉末が製造されるようになり、その焼結体の用途が拡大しつつある。フェライト系 Fe-Cr ステンレス鋼粉末は成分的に電磁ステンレスと相似であり、その焼結体は従来の粉末冶金における特徴のほかに下記の理由により軟質磁性材として有用であることが期待される。

(1) 焼結は高温で行われるため、磁気焼きなましを兼ねることになるので、従来塑性加工や切削加工の場合に必要であった磁気焼きなましが必要となる。

(2) 焼結体に残存する気孔により、渦電流が抑制され、交流で用いる場合、損失が減少することが期待できる。

そこで Fe-Cr 合金粉末の焼結体について Cr および Mo 成分、粉末特性、および成形焼結条件などによる磁性への影響について調べ、考察する

昭和52年2月18日 受付

*大同特殊鋼㈱研究開発本部, 工博

**大同特殊鋼㈱研究開発本部中央研究所

***昭和50年粉体および粉末冶金協会秋季(名古屋)大会にて発表

Table 1. Chemical compositions of tested Fe-Cr alloy powders. (wt %)

No	C	Si	Mn	Cr	Mo	Fe
1	0.011	0.77	0.04	14.10	0.03	Bal.
2	0.009	0.81	0.03	16.10	0.02	
3	0.008	0.84	0.06	17.90	0.02	
4	0.010	0.81	0.06	19.92	< 0.02	
5	0.011	0.84	0.06	22.89	< 0.02	
6	0.010	0.81	0.04	25.70	0.02	
7	0.010	0.70	0.03	18.00	0.99	
8	0.009	0.83	0.06	17.99	1.97	

ことにした。

2. 供試材および実験方法

大気誘導炉により、Fe に対し Cr および Mo 成分を変化させた合金を溶解し、アルゴン雰囲気チャンバ内で水噴霧することにより、Table 1 に示す化学組成の Fe-Cr 合金粉末を作成した。粉末は60, 100および250メッシュの篩により分級し試験に供した。-100メッシュの粉末の粉末特性を Table 2 に示す。つぎに、潤滑剤としてステアリン酸亜鉛を0.5%混合し、50 g をアムスラー試験機を用いてプレス圧を適宜変化し、外径 51 mm, 内径 35 mm の環状磁気試片を成形した。ついで真

空焼結炉により、500°C で30 min 脱ろう処理後、900~1200°C の各温度で焼結した。この場合真空度は 10^{-3} Torr. 以上とした。

各焼結体は密度測定後自記磁束計により直流磁気特性を測定し、さらに鉄損および体積抵抗率を測定した。また、その試片の断面のミクロ組織を観察した。気孔形状は光学顕微鏡により、またその粒径分布は、Q. T. M (Quantitative Television Microscopy) により測定した。これにより、粉末の粒度分布、成形圧および焼結条件の各特性値に及ぼす影響を気孔形態の変化と対応させて検討した。

3. 実験結果およびその考察

3. 1 Cr 成分および Mo 添加の影響

始めに-100メッシュの各粉末をプレス圧 9 t/cm² で成形後 1200°C で2 hr 真空中で焼結を行った焼結体の磁気特性を測定した。Cr 成分に対する保磁力 H_c , 最大透磁率 μ_m , 磁界の強さ 25 Oe のときの磁束密度 B_{25} , および B_{25} を焼結体密度比 ρ で除した値 B_{25}/ρ の変化としてまとめて Fig. 1 に示す。

H_c は 16%Cr で極小を示すのに対し、 μ_m および B_{25} は Cr 成分と共に漸減する。 B_{25} と焼結体密度比を1としたときの計算値 B_{25}/ρ は Cr 成分に対して同様の傾向を示している。これはプレス

Table 2. Characteristics of the powders.

No.	Specimen	Size distribution* (%)						Apparant density (g/cc)	Flow rate (sec/50g)	Rupture** strength (kg/mm ²)
		+100	-100 +150	-150 +200	-200 +250	-250 +325	-325			
1	14Cr	0.1	11.4	21.1	10.7	18.7	38.0	2.44	29.6	1.62
2	16Cr	0.1	14.2	22.5	11.1	17.0	35.1	2.44	30.2	1.42
3	18Cr	0.1	12.2	22.5	10.8	17.7	36.7	2.45	30.3	1.24
4	18Cr-1Mo	0.3	14.4	23.3	10.5	17.5	34.0	2.44	30.9	1.18
5	18Cr-2Mo	0.1	12.2	23.8	10.6	17.6	36.3	2.38	30.9	1.10
6	20Cr	0.1	13.2	23.0	10.4	17.9	35.4	2.45	29.1	1.12
7	23Cr	0.2	14.9	22.8	9.7	17.4	35.0	2.43	30.1	1.15
8	26Cr	0.2	15.0	23.6	10.3	16.7	34.2	2.63	26.9	0.79

*Tyler sieve analysis

**Compacting pressure: 7 t/cm²

Fig. 1. Influence of chromium content on magnetic properties of sintered Fe-Cr alloys.

Fig. 2. Relation between sintered density and magnetic induction of sintered 16% Cr-Fe alloy.

圧 $9t/cm^2$ 、焼結 $1200^\circ C$ の場合、 B_{25} はほぼ磁氣的に飽和しているため、成分による焼結性の差に起因する気孔の形状、結晶粒度など組織的な差からの影響はなく、ほぼ成分および焼結体密度比に依存することによると推察される。16%Cr-Fe の場合を例にとり、焼結体密度比と B_{25} の関係を Fig.

Fig. 3. Influence of chromium content on maximum permeability and coercive force of sintered Fe-Cr alloys at 10% porosity.

2 に示す。図中の破線は B_{25} が密度比すなわち溶製材に対する体積比にのみ依存すると仮定した場合の計算値である。密度比95%以上では B_{25} は破線に沿っており、この範囲では B_{25} はほぼ飽和していると考えられる。Fig. 1 に示した各成分の焼結体の密度比は95%以上であり、このことから各成分ともほぼ飽和しているものと考えられる。一方、Fig. 2 において密度比90%以下では B_{25} は計算値から大きくはずれている。これは気孔の形態、結晶粒度等組織的な原因によって、磁氣的に飽和しないためと考えられる。

つぎに μ_m 、および H_c の Cr 成分による変化について密度比の影響を除くため、気孔率10%とし、焼結温度 $1200^\circ C$ 一定の条件で求めた結果を Fig. 3 に示す。 μ_m は 16%Cr 以上で Cr 量と共に漸減するが、 H_c は 16%Cr 近傍で極小を示しており、16%Cr-Fe において μ_m が約3500、 H_c が約 1.26 Oe となり、磁氣的に高い値を示している。溶製材における磁性変化⁷⁾と対応させると、焼結材の磁性はより低 Cr 側で良い値を示している。別途行った焼結性試験によれば、14~16.5%Cr 付近で焼結性の指標である緻密化係数が最大を示しており⁸⁾この範囲の Cr 量で気孔の球状化がより促進されているものと考えられる。気孔率が一定の場合気孔の形状が球状化している方が表面積が小さ

Photo. 1. Influence of molybdenum content on pore structure of 18% Cr-Fe.

く、静磁エネルギーが小さくなり、その結果磁壁移動が容易となることが推定されるので、気孔の球状化により、磁性が向上したと思われる。

18%Cr-Fe に Mo 添加した場合の磁性の変化を Fig. 3 中に示した。Mo 添加により μ_m および Hc はいずれも向上する傾向を示す。これに対するミクロ組織を Photo. 1 に示した。Mo 添加により気孔がやや球状化している⁹⁾ことから、Mo 添加による磁性向上はこの気孔の球状化によるものと考えられる。

3. 2 直流磁性に及ぼす焼結温度の影響

3. 1 の結果から、高い磁性を示した 16%Cr-Fe

Fig. 4. Influence of sintered density on μ_m and Hc of sintered 16% Cr-Fe alloy.

粉末を $5 \sim 9 \text{ t/cm}^2$ で成形し、 1000°C 、 1100°C および 1200°C 2hr の真空焼結を行った。得られた μ_m および Hc と密度比との関係を Fig. 4 に示す。 μ_m および Hc とも密度変化により、焼結温度による変化が著しく、高温焼結側程高特性を示している。 1200°C 焼結体の特性は μ_m 3500, Hc 1.26 Oe で、溶製材において一般的に行われる 850°C の磁気焼きなましを施して得られる特性とほぼ同等、あるいはそれ以上である。

高温焼結側で高い磁気特性を示すのはつぎの二つの理由による。第一に気孔組織の変化である。高温焼結により、不規則形状の気孔が減少し、気孔の表面積が小さくなり気孔は球状化する。Photo. 2 に 1000°C 、 1100°C および 1200°C で焼結したときの気孔組織を示す。高温で焼結されることにより気孔が球状化している。また、焼結が進むと磁氣的に不連続な粉粒界¹⁰⁾が消える。

第二に結晶粒の粗大化である。高温焼結により、フェライト結晶粒は著しく粗大化している。溶製材では結晶粒の粗大化により磁性が向上することが知られており、焼結体の場合も同様と考えられる。

つぎに各焼結温度における密度比の変化の特性に及ぼす影響をみると、 1000°C および 1100°C 焼結においては、 μ_m が密度比に対して飽和する傾向を示し、Hc においてはむしろ密度比が大きい方が劣化している。これは、等温焼結において密度比を変化させるために変えたプレス成形圧の影響であると考えられる。一般に成形圧が高い程、気孔は

Photo. 2. Pore structure of 16% Cr-Fe alloy sintered at 1,000, 1,100 and 1,200°C.

- (a) Compacted at 7 t/cm² and sintered at 1,000°C for 2 hrs.
- (b) Compacted at 7 t/cm² and sintered at 1,200°C for 2 hrs.
- (c) Compacted at 9 t/cm² and sintered at 1,000°C for 2 hrs.
- (d) Compacted at 9 t/cm² and sintered at 1,200°C for 2 hrs.

Photo. 3. Microstructures of sintered 16% Cr-Fe alloys. (×150)

細粒化する¹¹⁾といわれるが、**Photo. 3**の(a)および(c)に示すごとく1000°C焼結の場合、プレス圧 9t/cm²の方が7t/cm²におけるよりも気孔は細かく、数量的に多く分散している。このような状態は磁化に当って磁壁移動を妨げることが十分予想

される。高プレス圧側で磁性が劣化するのはこの原因によるものと考えられる。一方、1200°C焼結においては**Photo. 3**の(b), および(d)に示すごとく焼結が充分に進み、より大きな気孔が細粒を吸収して成長するため、高プレス成形圧側でも気孔の細粒

化の影響がなくなり、低温焼結においてみられた高プレス圧側の磁性劣化現象はみられない。

3. 3 直流磁性に及ぼす粒度分布の影響

焼結性は粉末の粒度に依存し¹²⁾、それによる磁性への影響が考えられるのでその試験を行うこととした。供試材は16% Cr-Fe 粉の-60メッシュの粉末について-60/+100, -150/+200および-250/+325の三段階に分級し、各粉末を、4, 4.5, 5および 5.5t/cm²の各圧力で成形し、真空中で1200℃で30min から 8hr 焼結し、磁気試験を行った。先に述べたごとき密度比の影響を除くため、15%の等気孔率における Hc と焼結時間の関係を求めてまとめた結果を Fig. 5 に示す。-60/+100メッシュの粗粉を除く2つの曲線は

$$[Hc]_{p=\text{const}} = \alpha t^{-n} \quad (t: \text{焼結時間})$$

の形に表される。時間と共に Hc が減少するのは、先に述べたごとく、気孔の球状化および成長と、結晶粒の粗大化によるものであるということができる。-150/+200および-250/+325の場合ほぼ傾向は一致するが、-60/+100の粉末を用いた場合の Hc の変化はこれと傾向が全く異なる、粗粉の場合焼結のごく初期においては、粉粒界が残存しているため Hc は細粒側より大きくなっているが、焼結が進むと、気孔の数の少ない粗大気孔の方が磁氣的に有利となるため、粗粉の方が Hc が小さくなると考えられる。Q. T. M.を用い、気孔の平均径を求め、Hc との関係を焼結時間のパラメータとして図示したのが Fig. 6 である。気孔率約15%の所で等高線を引くと、気孔の平均径が大きい方が Hc が小さくなっているが平均径約15μ以上ではほぼ一定となっており、粗大気孔の

Fig. 5. Effect of sintering time on coercive force of 16% Cr-Fe alloy at 15% porosity.

Fig. 6. Relation between average diameter of pores and coercive force.

方が磁氣的に有利であることがわかる。焼結時間が長い方が Hc はいずれの気孔径のところでも小さくなっているがこれは、結晶粒の成長によるものと考えられる。このように、焼結体の磁性は主に気孔の形態と、結晶粒の大きさに依存するものと考えられる。

3. 4 交流磁性について

交流特性として鉄損を測定した。焼結体は気孔が分散しているため Fig. 7 に示すごとく電気抵抗率は溶製材が 56μΩ・cm であるのに対し、焼結

Fig. 7. Influence of sintering temperature on electrical resistivity of sintered 16% Cr-Fe alloys.

Fig. 8. Influence of sintering temperature on watt loss of sintered 16% Cr-Fe alloys.

体の方が大きく、交流磁界中で発生する渦電流が抑えられることが期待できる。Fig. 8 に焼結温度と 60Hz における鉄損を示した。磁束密度 2kG, 5kG のいずれにおいても 1200°C 焼結の時に鉄損が最低となっている。一般の磁気焼きなましを施した溶製材の W2/60 が約 5W/kg, W5/60 が約 50W/kg であることから、焼結体の方が鉄損は小さい。また、焼結温度が高い程低抵抗であるにもかかわらず鉄損が小さくなっているが、これは直流磁性が向上するためヒステリシス損失が小さくなった効果が現われたためと考える。

4. 総括および結言

水噴霧によって得られた 14~26% Cr の Fe-Cr 合金粉の焼結体について、焼結温度、成形圧などの磁気特性に及ぼす影響について調査し、粉末冶金の見地から、若干の解析を行った結果つぎの結論を得た。

(1) 14~26% Cr の範囲では 16% Cr-Fe の焼結体の磁気特性が最も優れており、1200°C 焼結において、通常の磁気焼きなましを施した溶製材と同等の特性、最大透磁率 3500、保磁力 1.26Oe を得た。溶製材においては 20% Cr 近傍で μm が緩か

なピークを示すことが知られているのに対し、焼結体の場合低 Cr 側でピークを示すのは、低 Cr 側の方が焼結性が良いことによると考えられる。

(2) 焼結体の磁気特性は、溶製材と同様結晶粒径に依存するが、さらに、気孔の形態にも依存する。等気孔率の場合気孔は大きくかつ球状化している方が高い磁性を示す。これは気孔の表面にフリーボールが出きるため静磁エネルギーが増大することが推定され、表面積の小さい球形の粗大気孔の方が静磁エネルギーが低いことによるものと考えられる。

(3) Mo 添加により焼結体の磁性が向上した。これは前項で述べたと同様に、気孔の球状化の促進効果によるものと考えられる。

(4) 気孔の分散により渦電流抑制の効果が現われ、鉄損は溶製材より低く 16% Cr-Fe の 1200°C 焼結体で W5/60 が約 10W/kg となった。

終りに本研究にあたり御鞭撻を賜った大同特殊鋼株式会社取締役研究開発本部長 藤原達雄博士 ならびに同第 7 研究室長高野正吉氏に厚く謝意を表する。

(文 献)

- 1) 阿部：金属材料，8 (1968) 6, 70
- 2) 加藤，関尾：金属材料，11 (1971) 6, 44
- 3) H. Dietrich: DEW Tech. Berichte, 11 (1971), 42
- 4) 加藤，関尾，草加：電気製鋼，41 (1970) 1, 43
- 5) 加藤，関尾：電気製鋼，42 (1971) 1, 41; 3, 212
- 6) 加藤哲男，加藤俊宏：電気製鋼，45 (1974) 3, 161
- 7) C. E. Webb: JISI, (London) 124 (1931), 141
- 8) 加藤，草加：電気製鋼，48 (1977) 2, 137
- 9) 加藤，河野，久田：粉体および粉末冶金（投稿中）
- 10) 黒木，井手，徳永：粉体および粉末冶金，21 (1974), 43
- 11) 小原，立沢：粉体および粉末冶金，21 (1974), 91
- 12) R. L. Cable: J. Amer. Ceram. Soc., 56 (1973), 461