受賞記念講演：平成 18 年度技術進歩賞

環境対応 Pb レス焼結電磁ステンレス材の開発

石原 千生^{☆1}, 浅香 一夫^{☆1}, 嶋 治郎^{☆1}, 渡邊 篤^{☆2}^{☆1}日立粉末冶金(株), 〒270-2295 松戸市稔台 5-2-1.^{☆2}エプソンアトミックス(株), 〒039-1161 八戸市大字河原木字海岸 4-44.

Development of Environment-Friendly Pb-Free Sintered Electromagnetic Stainless Steel

Chio Ishihara^{☆1}, Kazuo Asaka^{☆1}, Jiro Shima^{☆1} and Atsushi Watanabe^{☆2}^{☆1}Hitachi Powdered Metals Co., Ltd., 5-2-1 Minoridai, Matsudo 270-2295, Japan.^{☆2}Epson Atmix Corporation, 4-44 Kaigan, Kwaragi, Hachinohe 039-1161, Japan.

Received August 7, 2008

SYNOPSIS

In recent years, melted electromagnetic stainless steels containing a small amount of lead (Pb) have been used in the majority of magnetic parts in which corrosion resistance is required, beginning with solenoid valves and also including injectors for fuel injection systems and various other types of actuators. In these fields, the development of various types of sintered magnetic cores using the powder metallurgy method has been attempted in the past. But because it was not, however, possible to solve problems such as low magnetic flux density and excessive core loss, etc., these products have not reached application. This is attributable to the low density at 7.0 Mg/m^3 of the conventional sintered electromagnetic stainless steel, SUS410, which made it impossible to obtain high magnetic flux density and satisfactory suction. Therefore, the authors developed a new sintered electromagnetic stainless steel with greatly improved compactibility and sinterability by optimizing the powder composition and annealing treatment. The developed sintered electromagnetic stainless steel has an Fe-6.5Cr-3Si composition with no Pb, considering the environment. Satisfactory compactibility is maintained in spite of the high content of Si at 3 mass%, and a high density ratio of more than 95% (7.4 Mg/m^3) can be obtained after sintering. As a result, the developed material realized a sintered electromagnetic stainless steel with both a high magnetic flux density of B2500A/m: 1.4 T and satisfactory permeability of μm : 5000, which are necessary in actuators, as well as airtightness, which is important as a functional property in injectors. The mass production of the injectors core for LPG engines began in September 2005.

KEY WORDS

sintered electromagnetic stainless steel, high magnetic flux density, high permeability, Pb-free, corrosion resistance

1 緒 言

現在, 各種空油圧機器, 自動車エンジンの燃料噴射装置等には電磁弁が多用されている。燃料噴射用インジェクタ, その他各種アクチュエータ等, これら磁気部品の多くは耐食性を必要とするため溶製電磁ステンレス鋼が用いられている。これらの分野において, これまでも粉末冶金法を用い各種焼結磁心の開発を試みたが, 磁束密度が低い, 鉄損が大きい等の問題点を解決できず, 適用には至っていない。これは従来の焼結電磁ステンレス (SUS410系) では密度が 7.0 Mg/m^3 と低

く, 高い磁束密度が得られず, 満足した吸引力を得ることができなかったためである。このため, インジェクタの分野において, 現時点では溶製電磁ステンレス鋼が独壇場となっている。ただし, 溶製電磁ステンレス鋼は冷間鍛造や加工性向上のため少量の Pb を含有する。

一方, 我々はこれまで密度比 95% 以上の高密度を有し, かつ高い固有抵抗を示し耐食性を満足できる焼結電磁ステンレス材 SUE-1 材を開発¹⁻⁴⁾した。高密度化のための手法は MIM 用の微粉末を造粒し, 成形—焼結する方法である。SUE-1 材は組成を Fe-9.5Cr-4Si とした焼結電磁ステンレスで, 密度 7.3 Mg/m^3 と従来の焼結ステンレスに対し高密度を示している。

なお, 本論文の著者の所属は 2008 年 1 月現在のものです。

微粉末による高密度焼結技術及び製造技術を確立することにより SUE-1 は産業機器用電磁弁として適用された。

一方, SUE-1 の磁束密度は $B2500A/m$: 1.29 T, 透磁率 μ_m は 2700 と高めることはできたが, 本材を燃料噴射用インジェクタに適用するためにはさらなる特性の向上が必要である。また, インジェクタの機能特性として重要な気密性も付与する必要がある。

そこで, Fe-9.5Cr-4Si の焼結電磁ステンレス材「SUE-1 材」を基本とし, インジェクタとしての必要な磁気・機能特性を満足する環境対応 Pb レス焼結電磁ステンレス材の開発に着手した⁹⁾。本報では焼結電磁ステンレス材の組成の最適化, および高密度化, さらに電磁ステンレス材の直流磁気特性に及ぼす Si, Cr 等の影響について述べる。またインジェクタに必要な機能特性の評価結果についても報告する。

2 実験方法

2.1 原料組成の選定

Fe-9.5Cr-4Si の焼結電磁ステンレス SUE-1 材を基本とし, さらに磁気特性を向上させるため, Si, Cr の最適含有量を検討した。Table 1 は主な原料粉の組成を示す。Cr の含有量は耐食性を考慮し 6.5 mass% を下限とし, Si の含有量は 1.0 ~ 3.0 mass% の範囲とした。これらの粉末はいずれも水アトマイズ法で作製し, アクラワックスを 0.9 mass% 添加し V 型混合機で 30 min 混合した。なお SUE-2 材については主に成形時の圧縮性を高めることを目的として, 約 1,100 K × 60 min 還元雰囲気中で熱処理を施した。

2.2 試料の作製

試料は 500 kN アムスラ試験機を用い, 圧力 490 ~ 980 MPa の範囲で成形した。脱ろうは 1023 K × 30 min, アンモニア分解ガス中の条件で行った。焼結は 1523 K × 30 min, 真空 (約 5 Pa) の条件で行った。

2.3 評価方法

2.3.1 圧縮性

各配合粉の圧縮性は $\Phi 11.3 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ の形状の試料を用い, 成形体の寸法より算出し求めた。

2.3.2 磁気特性および電気特性

磁気特性は $\Phi 20 \text{ mm} \times \Phi 30 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ のリング形状の試料を用い評価した。リング試料はそれぞれ 1 次側 100 回, 2 次側 50 回巻線し, 直流磁気特性を測定した。直流磁気特性は最大磁化力 2000 A/m での B-H 曲線を測定した。なお, 上記直流磁気特性は組成が Fe-13Cr-2Al-2Si-0.3Pb の溶製材の電磁ステンレス鋼とも比較した。また, 電気特性は 4 探針法にて比抵抗を測定し評価した。

Table 1 Chemical compositions.

No	Fe	Cr	Si
SUE -1	Bal.	9.5	4.0
SUE -2	Bal.	6.5	1.0 ~ 3.0

2.3.3 気密性

気密性は $\Phi 50 \times 1 \text{ mm}$ の形状の試料を作製し, Fig.1 に示す気密性評価試験機を用い評価した。圧縮空気を用いエア圧力は 0.2 ~ 5 MPa の範囲でエア漏れを評価した。気密性の評価は以下の手順で行った。①水槽中のエア漏れ治具に O リングをセットする。②試料をセットしロートをかぶせる。③ロート上部にメスシリングをセットし所定の圧力までエア圧を上昇させる。試料表面からの漏れ量を計測する。

2.3.4 耐食性

耐食性は 358 K, 85 %, 200 h 及び 400 h 大気中で環境試験を行った後, 錆, 変色の有無を目視で判定し評価した。なお, 上記耐食性は組成が Fe-13Cr-2Al-2Si-0.3Pb の溶製材の電磁ステンレス鋼とも比較した。

3 実験結果および考察

3.1 圧縮性

Fig.2 に SUE-1 材および検討材 (Si 量: 3 mass%) の成形体の密度に及ぼす成形圧力の影響を示す。いずれの粉末も圧力の増加にともない密度は向上する。SUE-1 材と比較して検討材 (Si 量: 3 mass%) 材はいずれも良好な圧縮性を示す。特に, 同圧力で比較した場合, 検討材 (Si 量: 3 mass%) の密度は SUE-1 材に対し 0.3 ~ 0.4 Mg/m^3 と大幅に向上する。

3.2 磁気特性および電気特性

Fig.3 に磁束密度および透磁率に及ぼす検討材の Si 含有量の影響を示す。Si 含有量の増加にともない, 磁束密度および透磁率は増加する傾向にある。特に, Si 含有量が 2.5 ~ 3.0 mass% の範囲において, 磁束密度 $B2500A/m$ は 1.37 ~ 1.4 T, 透磁率 μ_m は 4800 ~ 5600 といずれも急激に向上する。この原因について考察する。

Fig.1 Air-tight test.

Fig.2 Relationship between compacting pressure and green density.

Fig.4 Relationship between Si content and sintered density.

Fig.3 The influences of Si content on the magnetic flux density and permeability.

Fig.4は焼結体の密度に及ぼすSi含有量の影響を示す。Si含有量が2 mass%までは焼結体の密度は6.9～7.0 Mg/m³程度を示す。密度の上昇幅は少ない。但しSi含有量2.5 mass%以上でその傾向は著しく変化する。特にSi含有量3 mass%では焼結性が著しく向上し、密度は7.4 Mg/m³と上昇する。その結果、磁束密度 B2500A/mは1.4 Tと大幅に向上したと考える。

このような密度上昇のメカニズムは以下のように推測する。まず、Si含有量が多いことにより粉末表層部にSiリッチ層が

析出し、このSiリッチ層が、成形後の焼結過程において粉末界面で拡散し、焼結を促進させる。また、このようなメカニズムより、焼結過程においてSiリッチ層が積極的に拡散していくため、焼結体は結晶粒が大きく成長し、粗大化する。この結晶粒の粗大化により、透磁率 μm は5600と高い値を得ることができる。

以上の結果より、検討材のSiの最適含有量は3 mass%とし、本材をSUE-2材とする。

Fig.5に従来のSUE-1材とSi含有量が3 mass%のSUE-2材の直流B-H曲線を示す。SUE-1材がB2500A/m: 1.29 T、透磁率 μm : 2900の値を示すのに対し、SUE-2材は磁束密度がB2500A/m: 1.4 T、透磁率が μm : 5600といずれも大幅に磁気特性が向上している。なお、Siが3 mass%と多く含有しているため、SUE-2材の電気特性は約110 $\mu\Omega cm$ と高い比抵抗を示す。

3.3 気密性

Fig.6にSUE-2材の試料の気密性を評価した結果を示す。密度の上昇にともない、エア漏れ量は急激に低減する。特に、密度7.3 Mg/m³以上の試料はエア圧を5 MPaとしても漏れ量は0 ml/hrを示す。これは密度の上昇にともない、試料はすべて独立気孔となっているためと考える。

この結果、密度7.3 Mg/m³以上を有するSUE-2材はインジェクタとして重要な機能特性である気密性を充分満足する。

3.4 耐食性

Fig.7はSUE-2材の環境試験の結果を示す。358 K, 85%, 200 hおよび400 hの大気中の環境試験後でも、表面に変色、錆等の発生は見られず良好な耐食性を示すことがわかる。

4 結 言

焼結電磁ステンレス材の組成の最適化、および高密度化、

Fig.5 D.C.B-H curve of SUE-1 and SUE-2.

Fig.6 Relationship between Sintered density and amount of air leak.

さらに電磁ステンレス材の直流特性や機能特性に及ぼすSi, Cr等の影響について検討し, 以下の結論を得た.

- (1) SUE-1材と比較して, 検討材は圧縮性が良好である. 特に, 同圧力で比較した場合, SUE-2材の密度はSUE-1材に対し $0.3 \sim 0.4 \text{ Mg/m}^3$ と大幅に向上する.
- (2) 開発材はSi含有量の増加にともない磁気特性が向上する. 特に, Si含有量が $2.5 \sim 3.0 \text{ mass\%}$ の範囲において, 磁束密度 $B_{2500A/m}$ は $1.37 \sim 1.4 \text{ T}$, 透磁率 μ_m は $4800 \sim 5600$ といずれも急激に向上する.
- (3) Si含有量 $3 \text{ mass\%}$ のSUE-2材は比抵抗が約 $110 \mu\Omega\text{cm}$ と高い値を示し, 低鉄損を示す.
- (4) 密度 7.3 Mg/m^3 以上を有するSUE-2材はエア圧を 5 MPa としても漏れ量は 0 ml/hr と良好な気密性を有する.
- (5) 以上の結果, Fe-6.5Cr-3Siの組成からなるPbレス焼結電磁ステンレスSUE-2材を開発した.

Fig.7 Appearance of specimen after test of corrosion-resistant (358 K, 85 %, 200 h and 400 h).

Fig.8 Injector core for LPG engine.

5 適用例

環境対応Pbレス焼結電磁ステンレスとして開発したSUE-2材を適用し, LPG車向け燃料噴射インジェクタ用磁気部品として, 2005年9月より量産を開始した. Fig.8はインジェクタの外観写真を示す.

文 献

- 1) K. Asaka, C. Ishihara, K. Abe, and Y. Maeta: "Development of Sintered Electromagnetic Stainless Steel, 1st Report", Proceedings of 2002 Spring Conference of Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, (2002)164.
- 2) C. Ishihara, K. Asaka, K. Abe, and Y. Maeta: "Development of Sintered Electromagnetic Stainless Steel, 2nd Report", Proceedings of 2002 Spring Conference of Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, (2002)165.
- 3) K. Asaka, C. Ishihara, K. Abe, and Y. Maeta: "Developments of Sintered Electromagnetic Stainless steel", Euro PM2004 Powder Metallurgy, World Congress & Exhibition, Vol. 4, (2004)517-521.
- 4) Dr. C. Ishihara, Dr. K. Asaka, K. Abe, and Y. Maeta: "Development of Sintered Electromagnetic Stainless Steel", Hitachi Powdered Metals Technical Report, Vol.3, (2004)32-37.
- 5) C. Ishihara, J. Shima, K. Asaka, T. Fukuoka, and A. Watanabe: "Development of Sintered Electromagnetic Stainless Steel, 3rd Report", Proceedings of 2005 Autumn Conference of Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, (2005)62.