研究論文

MIM プロセスによって作製した Fe-Cr-Si-Mo 系軟磁性材料の磁気特性および耐食性

木村 正宏^{1,2*}, 清水 透³, 渡利 久規³

¹日本ピストンリング(株), 〒329-0114 栃木県下都賀郡野木町野木 1111.

²東京電機大学大学院先端科学技術研究科, 〒350-0394 埼玉県比企郡鳩山町石坂.

³東京電機大学大学院理工学研究科, 〒350-0394 埼玉県比企郡鳩山町石坂.

Magnetic Properties and Corrosion Resistance of Fe-Cr-Si-Mo Soft Magnetic Alloys by MIM Process

Masahiro KIMURA^{1,2*}, Toru SHIMIZU³ and Hisaki WATARI³

¹Nippon Piston Ring Co., Ltd., 1111 Nogi, Nogi-Machi, Shimotsuga-gun, Tochigi 329-0114, Japan.

²Graduate School of Advanced Science and Technology, Tokyo Denki University, Isizaka, Hatoyama-machi, Hiki-gun, Saitama 350-0394, Japan.

³Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Denki University, Isizaka, Hatoyama-machi, Hiki-gun, Saitama 350-0394, Japan.

Received December 3, 2020; Revised February 4, 2021; Accepted February 6, 2021

ABSTRACT

An electronic fuel injection system of automobiles have been commercialized at the end of 1960's, they have been adopted as environmental measures for many automobiles and motorcycles. In recent years, metal injection molding (MIM) has been adopted as a process for manufacturing a solenoid valve which is a component of an electronic fuel injector, and PB permalloy components have been commercialized. However, Ni, an element of PB permalloy, is expensive material, making it difficult to produce the fuel injector component at a low cost. As a solution to this problem, we studied the magnetic properties of Fe-Cr-Si soft magnetic alloys by MIM process. These results revealed that the magnetic properties were improved by reducing Cr content. However, reducing Cr content is expected to reduce corrosion resistance of the alloys. In this study, Fe-Cr-Si-Mo alloy specimens containing Mo to improve corrosion resistance are manufactured by MIM process, and we investigated the magnetic properties and corrosion resistance. These results revealed that Fe-10Cr-3Si-2Mo alloy is a material with excellent magnetic properties and corrosion resistance.

KEY WORDS

metal injection molding (MIM), Fe-Cr-Si-Mo alloys, soft magnetic materials, magnetic properties, electronic fuel injector

1 緒 言

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電磁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

形法が採用されている^{1,2)}。

この電磁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、金属粉末射出成形法による実用化では磁気特性に優れたPBパーマロイが採用されている。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。そのため、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、著者らは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系合金の研究を行ってきた^{3,4)}。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合金元素である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

* Corresponding author, E-mail: mkimura@notes.npr.co.jp

る。特に、自動車の電子制御式燃料噴射装置の電磁バルブ等では、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⁵⁾、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⁶⁾、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。そのため、耐食性の向上とともに電気抵抗率の増加が期待できるMoの添加が最も適していると考えられる。

しかし、Moを添加したFe-Cr-Si系合金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⁸⁾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^{9,10)}、および耐食性に関する報告¹¹⁾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、その結果について報告する。

2 実験方法

Table 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。このバインダとTable 1に示す各合金粉をバインダ体積比40 vol%の割合で473 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、冷却水温約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。

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%塩化ナトリウム溶液中においてアノード分極曲線を測定し、電流密度が10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ となる電位から孔食電位を求めることで耐食性を評価した。

3 実験結果および考察

3.1 焼結特性

焼結温度による相対密度の変化をFig. 1に示す。なお、前報³⁾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。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

Table 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
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

Fig. 1 Effect of sintering temperature on relative density.

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. 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. 3に各焼結体の炭素量、Fig. 4に酸素量の測定結果を示す。Fig. 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¹²⁾、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. 5に示す。この結果より、1513 Kで焼結した

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

Fig. 3 Change in carbon content by sintering temperature.

Fig. 4 Change in oxygen content by sintering temperature.

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 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 1353 K 以下では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原因としては、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³⁾。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¹³⁾、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. 6, 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¹⁴⁾、Fig. 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. 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 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_3Mo) が出現することがわかるが、Fig. 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

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

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

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

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¹⁵⁾。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¹⁶⁾が Mo による膨張を相殺するためと考えられる。

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^{17,18)}、炭素量、酸素量の変化から考察を行った。

Fig. 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考えられる。ここで Fig. 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 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. 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考えられる。前報において、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³⁾、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考えられる。そのため、この炭化物が方向性電磁鋼板における二次再結晶の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¹⁹⁾。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。

3.2 電気抵抗率

Fig. 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

Fig. 8 Change in electrical resistivity by sintering temperature.

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。このように、相対密度が高くなり、気孔率が減少することで電気抵抗率が低下することがわかったが、逆に考えれば、気孔率が増加することで電気抵抗率が高くなることを示している。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添加の効果に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 $0.47 \mu\Omega\cdot\text{m}^{20)}$ 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²¹⁾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^{22,23)}、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、これについては前報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³⁾。しかし、Moの添加によって気孔形状が球状化すると報告もあるため¹¹⁾、Moの添加によるコアロスの変化については、3.4項において確認を行うこととする。

3.3 直流磁気特性

Fig. 9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

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

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¹¹⁾。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. 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、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^{21,24)}。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^{23,25)}、

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

Fig. 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 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。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おり、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²⁶⁾、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. 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²⁷⁾、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. 5 および前報³⁾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. 11 Relationship between sintering temperature and coercive force H_c .

Fig. 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、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²⁸⁾、Fig. 10 と Fig. 11 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 よりも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. 12 Relationship between sintering temperature and core loss at 50 Hz and 0.5 T.

3.4 交流磁気特性

Fig. 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、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. 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。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、50 Hzの場合と異なり、Moを添

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

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50 Hz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²⁹⁾。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原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。

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³⁰⁾。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. 14に示す。ここで焼結温度1273 Kと1513 Kにおける比

Fig. 14 Influence of sintering temperature on hysteresis loss and eddy current loss of Fe-12Cr-3Si-2Mo.

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 1.3% 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製作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_e 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²⁹⁾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³¹⁾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. 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、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 P/M 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_e の低下が確認されており²¹⁾、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。

3.5 耐食性

Fig. 15 に 1473 K で焼結した各合金の孔食電位と孔食指数

Fig. 15 Pitting potential of various alloys by MIM process.

(P.I.) の関係を示す。なお、孔食指数 (P.I.)³²⁾ は $P.I. = Cr\% + 3.3 \times Mo\%$ より求めた値である。また、前報³⁾で報告した 9Cr-3Si, 12Cr-3Si, 15Cr-3Si, 15Cr-1Si, 15Cr-2Si 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³³⁾、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げる効果があることが確認された。しかし、Tomashov ら³⁴⁾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³⁾、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。

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することがわかる。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³⁵⁾。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 110 mV を上回ることから³⁶⁾、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³⁷⁾、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 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) 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を提案する。

文 献

- 1) Nippon Piston Ring Co., Ltd.: Abstracts of Spring Meeting JSPM, (2002) 295.
- 2) Committee for Metal Injection Molding: Metal Injection Molding technology for Mechanical designers, JPMA, Tokyo, (2015) 55-58.
- 3) M. Kimura, T. Shimizu, H. Watari: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **67** (2020) 231-238.
- 4) M. Kimura, T. Shimizu, H. Watari: Key Engineering Materials, **841** (2020) 300-305.
- 5) Japan Stainless Steel Association: Stainless Steel Handbook 3rd ed., The Nikkan Kogyo Shinbun, Ltd., Tokyo, (1995) 519.
- 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, (1991) 119-120.
- 8) K. Miura, T. Sawada: Sanyo Technical Report, **24** (2017) 38-45.
- 9) T. Kato, T. Kono, M. Kawamura, Y. Nakajima: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **40** (1993) 1246-1252.
- 10) T. Kato, N. Kurata, Y. Tomioka, K. Kusaka: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **43** (1996) 72-77.
- 11) T. Kato, T. Kono, T. Hisada: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **24** (1977) 60-65.
- 12) E. C. Bain, H. W. Paxton: Alloying Elements in Steel 2nd ed., ASM, Ohio, (1961) 60.
- 13) H. Takeuchi, S. Morimoto: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **24** (1977) 228-231.
- 14) The Japan Institute of Metals and Materials: Metals Handbook 6th ed., Maruzen Publishing Co., Ltd., Tokyo, (2000) 476-477.
- 15) H. Hagi: J. Jpn. Inst. Met., **55** (1991) 1283-1290.
- 16) K. Kumada: Bulletin of the Japan Institute of Metals, **5** (1963) 261-271.
- 17) M. Kamada, K. Hanata, Y. Tokunaga: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **36** (1989) 824-830.
- 18) H. Kuroki, Y. Shirakawa, Y. Tokunaga: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **22** (1976) 271-278.
- 19) M. Koizumi, Y. Nakagawa, T. Sekine: Tetsu-to-Hagane, **61** (1975) S207.
- 20) C. Lall: Soft Magnetism, Fundamentals for Powder Metallurgy and Metal injection Molding, MPIF, Princeton NJ, (1992) 64.
- 21) T. Kato, K. Kusaka, T. Kato: Denki Seiko, **48** (1977) 144-150.
- 22) R. M. Bozorth: Ferromagnetism, D. Van Nostrand Company, Inc., NJ, (1951) 75.
- 23) K. Nakae, M. Suzuki: Electrical Materials, Corona Publishing Co., Ltd., Tokyo, (1976) 180.
- 24) S. Cikazumi et al.: Handbook of Magnetic Materials, Asakura Publishing Co., Ltd., Tokyo, (1975) 891.
- 25) C. Lall: op.cit., 80.
- 26) E. Adler, H. Pfeiffer: IEEE Trans. Magn., **10** (1974) 172-174.
- 27) R. C. Hall: J. Appl. Phys., **31** (1960) 1037-1038.
- 28) F. J. G. Landgraf, F. B. Neto, D. Rodrigues, G. Concílio, R. L. Plaut: J. Mater. Eng., **11** (1989) 45-49.
- 29) Nakae, Suzuki: op.cit., 174.
- 30) S. Takemoto: Denki Seiko, **82** (2011) 57-65.
- 31) S. Takajo, Y. Kiyota: Bulletin of the Japan Institute of Metals, **29** (1990) 141-146.
- 32) M. Fujisawa, S. Sato: Properties of High Purity Fe-Cr Alloys, ISIJ, Tokyo, (1995) 112.
- 33) H. Nagano: J. Soc. Mater. Sci., Jpn, **27** (1978) 309-314.
- 34) N. D. Tomashov, G. P. Chenova, O. N. Marcova: Corrosion, **20** (1964) 166t-173t.
- 35) M. Sakashita, N. Sato: Corrosion Science, **17** (1977) 473-486.
- 36) K. Ishii, T. Ishii, T. Ujio, H. Yaginuma, H. Yamashita: Materia Japan, **47** (2008) 45-47.
- 37) T. Kato, T. Kato: Denki Seiko, **45** (1974) 161-167.