FeCr 系焼結磁性合金の交流磁気特性に及ぼす酸化物粉末添加の影響

加藤 哲男^{☆1}, 金沢 洋忠^{☆2}, 川村 誠^{☆3}
河野 富夫^{☆3}, 草加 勝司^{☆3}

^{☆1} 大同工業大学, 〒457 名古屋市南区大同町2-21.

^{☆2} 大同工業大学大学院, 〒457 名古屋市南区大同町2-21.

^{☆3} 大同特殊鋼株式会社技術開発研究所, 〒457 名古屋市南区大同町2-30.

Influence of the Added Oxide Powder on the Magnetic Property of the Iron-Chromium Magnetic Sintered Alloy in Alternating Field

Tetsuo Kato^{☆1}, Hirotaka Kanazawa^{☆2}, Makoto Kawamura^{☆3}
Tomio Kono^{☆3} and Katsushi Kusaka^{☆3}

^{☆1} Daido Institute of Technology, 2-21 Daido-cho Minami-ku, Nagoya 457.

^{☆2} Graduate School, Daido Institute of Technology, 2-21 Daido-cho Minato-ku, Nagoya 457.

^{☆3} Res. and Dev. Lab., Daido Steel Co., 2-30 Daido-cho Minami-ku, Nagoya 457.

Received January 10, 1994

Effects of addition of the mixed oxide powder (SiO_2 , CaO and Al_2O_3) on the magnetic properties of the low carbon Fe-13Cr-0.8Si sintered alloy were studied. The magnetic characteristics of samples in direct magnetic field degraded with addition of oxide powder, though that indicated to increase with rising the sintering temperature. On the contrary, the amplitude relative permeability of samples in alternating magnetic field was higher in the case of 0.1~0.2% addition of oxide powder than no addition one. Though the relative permeability showed a change of increase and then decrease with rising the sintering temperature, proportion of the decrease in the relative permeability at the higher sintering temperature was restrained by addition of the oxide powder. These phenomena were discussed in the relation of sintered density, porosity and electrical resistivity.

1 まえがき

FeCr系磁性合金は、耐食性に優れた磁性材料として開発された^{1,2)}が、高抵抗率であることから交流用の軟質磁性材料として注目され^{3~6)}、自動車の電子式燃料噴射装置に導入されているのを始めとし、応用が広がっている。一方、焼結 FeCr系磁性合金⁷⁾の実用化も進んでいるが、材質的に高抵抗率であることに加えて、焼結材の特徴である気孔の存在によりさらに抵抗率の増大が生じ、交流磁気特性がさらに向上するのではないかと考えられる。

このような状況を調べるため、さきに3種の FeCr 系合金粉末について、プレス成形圧力と焼結温度を変化させ、それぞれ交流磁気特性に対する影響について

詳細な実験、研究を行なった⁸⁾。その結果、交流磁気特性の傾向は直流磁気特性のそれとは異なり、優れた交流磁気特性を得るためには、適切な成形圧力および焼結温度の選定が肝要であり、言い換えれば成形と焼結の過程において気孔率および焼結密度の制御が重要であるということが明らかとなった。さらにこの研究を進めている過程において、焼結合金中に積極的に非導電性の酸化物の添加を行なえば、一層の交流磁気特性の向上がはかれるのではないかという発想が生ずるに至った。そのため、酸化物として SiO_2 , CaO および Al_2O_3 の混合物を選び、添加効果を調べる研究を進めたので、その結果について報告する。

Table 1 Chemical composition of specimen

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
0.009	0.80	0.23	0.011	0.004	0.09	12.45

Table 2 Ratio of added oxide powder

SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃
62	24	14

2 試料および実験方法

実験に用いた粉末の化学成分をTable 1に示す。低炭素で約12.5%Crとともに約0.8%Siを含有しており、さきの研究⁽⁶⁾のうちの試料と、ほぼ同一組成になっている。この粉末に混合する非導電性酸化物としてはSiO₂, Al₂O₃, およびCaOの3種を取り上げ、その三元状態図においてアノールサイト周辺の低融点の共晶成分となるような混合量を選定した。それらの重量比をTable 2に示す。以上のように設定した酸化物粉末をまずボールミルで混合した。次にこの酸化物粉末を、FeCr合金粉末に0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 および0.6%の重量比でそれぞれ少量のポリビニルアルコールを用いつつ十分混合した。これらを圧力 4.90×10^5 および 6.86×10^5 Pa でプレス成形した後、 133.3×10^4 Pa の真空中で30分500℃で脱脂処理を行ない、続いてそれぞれ1160℃, 1200℃, 1240℃および1280℃の各温度でそれぞれ1時間の焼結を行なった。試料形状は、外径45mm, 内径33mm, 厚さ6mmの環状試料と、幅5mm, 厚さ3.5mm, 長さ100mmの抵抗率測定用試片の2種である。これらにより、直流磁気測定および交流磁気測定を行なった。また密度の測定には前者を、抵抗率および光学顕微鏡による気孔率の測定には後者を用いて実験を進めた。直流磁気測定には理研電子(株)製のB-Hカーブトレーサーを用い、交流磁気測定には岩崎通信(株)製のBHアナライザーを用いた。なお直流磁気測定は、800A/mまでの印加磁界とし、交流磁気測定は印加磁界を80, 240, 400, 560および800A/mの5段階とし、周波数を0.5から200kHzまで変化させ振幅比透磁率 μ_a を求めた。また、抵抗率は4端子法測定装置により測定した。合わせて光学顕微鏡によりミクロ組織を観察し、画像処理により気孔率の測定を行なった。

3 実験結果

3.1 直流磁気測定

始めに各焼結合金について、直流状態における初磁化およびヒステリシス曲線の測定を行なった。Fig. 1はそのうち今回の磁気測定において、最も直流磁気特性が優れていた成形圧力 6.86×10^5 Pa, 焼結温度1280℃の場合における結果である。図は酸化物粉末の添加によるそれぞれの曲線の変化を示している。まず、ヒステリシス曲線について見ると、酸化物粉末添加量が増すにつれて、保磁力は増大の傾向となり、磁束密度は曲線1周に渡って総体的に減少の傾向となっている。また初磁化曲線について見ると、添加量が増大すると、最大透磁率は減少の傾向となっている。またどのプレス・焼結条件においてもほぼ同様傾向の結果となっている。

Fig. 2は添加酸化物による最大透磁率および振幅比透磁率の変化について測定した結果の一つを示す。図は、成形圧力が 6.86×10^5 Pa, 焼結温度が1240℃の場合における測定結果で、振幅比透磁率は、測定の印加磁界が240および400A/mとなっている。酸化物含有量が多くなるに従って明らかに少しずつ最大透磁率および振幅比透磁率が減少している。これら特性は

Fig. 1 Change of magnetizing and hysteresis curves (Forming pressure 6.86×10^5 Pa, Sintering temperature 1280℃).

Fig. 2 Change of maximum and amplitude relative permeability with content oxide (Forming pressure $6.86 \times 10^5 \text{Pa}$, Sintering temperature 1240°C).

種々のプレス・焼結条件においてほぼ同様の傾向が得られている。

3.2 交流磁気特性

続いて各焼結合金について交流状態における振幅比透磁率の測定を行なった。Fig. 3は成形圧力 $4.90 \times 10^5 \text{Pa}$ 、酸化物粉末添加量 0.1%、印加磁界 240A/m の場合における、周波数による振幅比透磁率 μ_a の変化を示す。既に知られているように、総体的に周波数の増加に伴って μ_a は減少の傾向となっている。このうち各焼結温度による変化について見ると、直流状態 ($f=0$) においては、焼結温度は最も高い 1280°C において最も特性が良く、次いで 1240°C 、 1200°C 、 1160°C と焼結温度が低くなっていくに従い、 μ_a は低下している。これに対し周波数が高くなっていくにつれて、直流状態で最も特性の優れていた 1280°C 焼結において他の焼結温度のそれよりも下回り、 $f=100 \text{kHz}$ では、直流状態では特性がむしろ劣っていた 1160°C や 1200°C 焼結の試料が良い値を示している。他のプレス・焼結条件の試料においても同様の傾向となった。

Fig. 4は印加磁界による振幅比透磁率の変化について測定した結果の一つを示す。図は成形圧力が $6.86 \times 10^5 \text{Pa}$ 、焼結温度が 1240°C における結果で、(a)が酸化物粉末添加なし、(b)が添加量 0.6% となっている。印加磁界による μ_a の変化の様子であるが、周波数により μ_a の絶対値に差はあるものの、いずれの合金についても印加磁界約 240A/m の付近において、最も高い μ_a を示している。なおこれはさきの研究⁽⁸⁾にお

Fig. 3 Relation between frequency f and amplitude relative permeability μ_a (Forming pressure $4.90 \times 10^5 \text{Pa}$, Magnetizing field 240A/m, Oxide content 0.1%).

Fig. 4 Relation between magnetizing field H_m and Amplitude relative permeability μ_a (Forming pressure $6.86 \times 10^5 \text{Pa}$, Sintering temperature 1240°C).

Fig. 5 Change of amplitude relative permeability μ_a with content of oxide (Forming pressure 6.86×10^5 Pa, Sintering temperature 1240°C).

ける結果とはほぼ同様で、総体的に周波数が高くなるに従い、 μ_a の最大値はやや高い印加磁界の側にずれてゆくような傾向が見られる。

Fig. 5は、酸化物粉末添加量による振幅比透磁率 μ_a の変化について測定した結果の一つを示す。図は成形圧力が 6.86×10^5 Pa、焼結温度が 1240°C の場合について示したものであり、(a)が印加磁界240 A/m、(b)が印加磁界400 A/mとなっている。図より周波数1 kHzにおいて、明らかに添加量が0.1%のときに最も μ_a が高くなり、それから添加量が増えていくに従って μ_a がゆるやかに減少していくという現象が認められる。10 kHzを越えるとその変化は少なくなるが、周波数が高くなってもその傾向は残されている。総体的に、他のプレス・焼結条件の試料についても、ほぼ同様の傾向の変化が認められた。

Fig. 6は焼結温度による振幅比透磁率 μ_a についてまとめた結果である。印加磁界240 A/mで、(a)が酸化物粉末添加

なし、(b)が0.1%添加、(c)が0.2%の添加の場合について示している。まず、(a)添加なしの場合について見ると、直流状態では、焼結温度が高くなるに従い、 μ_a は明らかに増加の傾向となっている。しかし周波数が高くなるに従い逐次その傾向は逆転するようになっている。つぎに添加量が(b)0.1%の場合についてみると、直流状態では添加物なしの場合に比べ焼結温度による増加の割合が小さくほぼ同様の傾向となっているが、交流状態になると焼結温度が 1280°C となった時の μ_a の落ち込みが1 kHzにおいて見られなくなり、また周波数の高いところで、添加なしのそれに比べて落ち込みの幅が小さくなっている。添加量が(c)0.2%となると、それらの傾向がさらに明確になっている。

3.3 焼結体特性

次に焼結体の抵抗率、密度および気孔率など焼結体特性の測定を行いそれらの関係について調べた。

Fig. 7は焼結温度と抵抗率との関係について測定した結果である。図は成形圧力が 6.86×10^5 Paの場合について示している。焼結温度の上昇に伴い、 1240°C までは抵抗率は減少の傾向となっている。 1280°C になると、ややばらつきはあるが、その減少の傾向は

Fig. 6 Relation between sintering temperature and amplitude relative permeability μ_a (Magnetizing field 240 A/m).

止まるようになっている。

Fig. 8は酸化物添加量と抵抗率との関係についてまとめた結果である。図は成形圧力 $4.90 \times 10^5 \text{ Pa}$ の場合について示している。測定結果に若干のばらつきはあるがこの場合も焼結温度の上昇に伴いは抵抗率は減少し、また添加量が増えるに従い、総体的に抵抗率は増加する傾向が認められる。

Fig. 9は焼結密度と抵抗率の関係についてまとめた結果を示す。成形圧力 $6.86 \times 10^5 \text{ Pa}$ の場合は概略焼結密度が高く抵抗率は低い方へ、逆に $4.90 \times 10^5 \text{ Pa}$ の場合は焼結密度が低く抵抗率が高い方へ分布し、総体的に焼結密度が高くなる程、抵抗率の減少となって

いる。

Fig.10は気孔率と抵抗率との関係についてまとめた結果である。図は成形圧力が $6.86 \times 10^5 \text{ Pa}$ の場合について示している。概略気孔率が増大すると、抵抗率が上昇する結果となっている。

4 考 察

Fig. 11は以上の実験結果から焼結密度と振幅比透磁率 μ_a との関係についてまとめたものである。(a)は酸化物添加なし、(b)は0.1%添加、(c)は0.2%添加の場合について示している。先ず、直流状態における変化の傾向であるが、3種の添加量に共通して、焼結密度が上昇すると μ_a は増加している。またその傾向は、

Fig. 7 Relation between sintering temperature and resistivity ρ (Forming pressure $6.86 \times 10^5 \text{ Pa}$).

Fig. 8 Relation between oxide content and resistivity ρ (Forming pressure $4.90 \times 10^5 \text{ Pa}$).

Fig. 9 Relation between sintered density and resistivity ρ .

Fig. 10 Relation between porosity and resistivity ρ (Forming pressure $6.86 \times 10^5 \text{ Pa}$).

酸化物添加なしの場合において変化が大きくなっている。次に交流磁気特性について見ると、直流磁気特性の変化とは全く異なった変化の傾向となっている。まず、(a)添加なしの場合について見ると、周波数 1kHz において焼結密度が約 $7.0 \sim 7.2 \text{ t/m}^3$ のあたりで μ_a が最も高くなり、それ以上の焼結密度ではむしろ特性が悪くなることが認められ、さらに周波数が高くなるとその傾向は顕著となっている。さらに (b) 0.1% 添加の場合について見ると、周波数が 1kHz の場合には、(a) の場合に見られたような高密度側における μ_a の落ち込みが認められない。また 40kHz 以上になってもその傾向が残り、 μ_a の落ち込みの幅は、(a) の場合に比べて小さくなっている。(c) 0.2% 添加の場合は、この変化の傾向がさらにはっきり表われるようになっている。

Fig. 12 は印加磁界 400A/m の場合における周波数 1kHz の μ_a の値を抜き出して、先の研究⁽⁹⁾における Fe-12.5Cr との比較を行なった結果である。図より、 μ_a の値はどちらも $7.0 \sim 7.2 \text{ t/m}^3$ のあたりで最も高くなっているが、その値は酸化物を添加した今回の実験

Fig. 12 Comparison of previous study and this study in relation between amplitude relative permeability μ_a and sintered density (Magnetizing field 400A/m, Frequency 1kHz).

においては周波数 1kHz の振幅比透磁率が 300 を越え明らかに上回っている。

Fig. 11 Relation between sintered density and amplitude relative permeability μ_a (Magnetizing field 240A/m).

ついで気孔率と振幅比透磁率 μ_a との関係について考察してみると、気孔率と抵抗率とは Fig. 10 において示された通り、ほぼ相関の関係にあることから、さきの焼結密度による変化とほぼ逆傾向の変化を示した。気孔率の上昇に伴い、直流および 1kHz においては、 μ_a はほぼ減少の傾向となっている。また周波数が高まるにつれて、気孔率約 6.0% 付近のところまでは μ_a が上昇し、それ以上では安定して殆ど変化が見られなくなった。

Fig. 13 は抵抗率と振幅比透磁率 μ_a との関係についてまとめた結果を示す。まず直流磁気特性について見ると、(a)、(b) および (c) の結果に共通して、抵抗率が増加するに従って μ_a は減少の傾向となっている。Fig. 9 および Fig. 10 にみられるように、抵抗率は焼結密度および気孔率と密接な関係があるため、それらによる影響が主に現われているということが出来る。交流磁気特性については、酸化物を添加した場合と、そうでない場合において、明らかに傾向の相違がみられる。酸化物なしの場合には、周波数が 40 および 100kHz において、ほぼ $67 \sim 70 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ の範囲で μ_a は上昇の傾向

Fig. 13 Relation between resistivity and amplitude relative permeability μ_a (Magnetizing field 240A/m).

をみせ、 $70 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ 以上では増加が少なくなっている。それに対し、酸化物を添加した場合は、周波数が40および100kHzにおいて、抵抗率が変化しても、 μ_a の変化は少なく留まっている。

これらの結果より、FeCr磁性合金において、交流磁気特性の向上に少量の酸化物粉末の添加が有効であることが知られる。

5 総括および結言

Fe-12.5Cr合金粉末に SiO_2 、 CaO および Al_2O_3 の混合酸化物粉末を添加し、成形圧力および焼結温度を変化して交流磁気特性を測定する実験研究を行ない、焼結密度、気孔率、抵抗率等焼結特性との関係について

考察した。

(1) 直流磁気特性は、総体的に焼結温度が上昇すると、単調に向上するが、酸化物粉末添加量が増していくにつれてその特性は低下の傾向となった。

(2) これに対し交流の振幅比透磁率は、焼結温度が1200~1240℃付近まで上昇し、それ以上において低下するという傾向を示すが、酸化物粉末の添加により、その低下の割合が小さくなることが認められる。また、酸化物添加量が0.1~0.2%において、添加なしの場合における振幅比透磁率を上回るようになった。

(3) 以上のように、FeCr系焼結磁性合金において優れた交流磁気特性を得るために、酸化物粉末の添加は有効な手段であることを確認することができた。

最後に、本研究において実験に協力された大同工業大学電気工学科、尾畑智光氏、ならびに学生、呉栓所、栗原潤一の両君に厚く感謝申しあげる。

文 献

- (1) 加藤, 関尾, 草加: 電気製鋼, 41(1970), 127.
- (2) 加藤, 関尾: 電気製鋼, 42(1971), 41.
- (3) 加藤, 高瀬, 大島: 電気製鋼, 64(1993), 252.
- (4) 加藤, 吉野, 大島, 尾畑: 大同工業大学紀要, 30(1993), 未刊.
- (5) T. Kato, H. Takase, Y. Ohshima, S. Yahagi: 3rd Japan International SAMPE Symposium, E-4-7 (1993).
- (6) 加藤, 吉野, 金沢, 大島, 矢萩: 日本応用磁気学会誌, 18(1994), 投稿中.
- (7) 加藤(哲), 草加, 加藤(俊): 電気製鋼, 48(1977), 144.
- (8) 加藤, 河野, 川村, 中島: 粉体および粉末冶金, 40(1993), 1246.