研 究

フェライト系 PM ステンレス鋼の磁気特性に及ぼす N 吸収の影響

草加 勝司^{☆1}, 田口 順也^{☆1}, 近藤 鉄也^{☆2}^{☆1} 大同工業大学, 〒457-8530 名古屋市南区滝春町 10-3.^{☆2} 大同特殊鋼(株), 〒457-0811 名古屋市南区大同町 2-30.

Effect of N Absorption on Magnetic Properties of Ferrite-type PM Stainless Steels

Katsushi Kusaka^{☆1}, Jyunya Taguchi^{☆1} and Tetsuya Kondo^{☆2}^{☆1}Daido Institute of Technology, 10-3 Takiharu-cho Minami-ku, Nagoya 457-8530.^{☆2}Daido Steel Co., Ltd., 2-30 Daido-cho Minami-ku, Nagoya 457-0811.

Received March 2, 2001

SYNOPSIS

The objective of this study is mainly to elucidate the effect of N addition on DC magnetic properties of Fe-Cr type PM stainless steels bearing Cr of 9–24 wt%. The magnetic measurement was practically carried out about specimens before and after the heat-treatment upto 1173 K in a N atmosphere. Finally, these data were evaluated in the terms of degradation of magnetic properties by N absorption, together with residual pores.

The results obtained were summarized as follows:

- (1) Fe-Cr alloys, heated at 673 K in a N gas show higher magnetic induction (B)/maximum permeability (μ_m) and also, lower coercive force (Hc) in the vicinity of Cr: 12 wt%, as well as as-sintered ones.
- (2) When Fe-Cr alloys are heated upto 1173 K in a N gas, the magnetic properties, especially μ_m , are wholly degraded, and the peak values mentioned-above are shifted to Cr rich region.
- (3) For the degradation ratio, $\Delta B/B$ increases abruptly at 1073 K corresponding to N absorption, while $\Delta\mu_m/\mu_m$ linearly increases with the rise of heat-temperature though fairly scattered due to being structure-sensitive.
- (4) Roughly evaluated including HIPed materials, magnetic properties are degraded with the rise of amount of N, austenite-former, in relation to ferrite-former and also, non-magnetic Cr constituent.
- (5) Specimens sintered at higher temperature tend to absorb small amount of N and hence, show better magnetic properties, although the correlation of N content to sintered density (ρ) is not apparently larger.

KEY WORDS

magnetic properties, N-absorption, magnetic induction, maximum permeability, austenite/ferrite formers

1 緒 言

ソフト磁性材料の一種である Fe-Cr 系ステンレス鋼は高強度・耐食性磁性部品として使用¹⁾され、最近では EFI や車載センサの構成部品などの形でも組込まれている。その内、センサ類や一部のアクチュエータでは、複雑形状なため粉末冶金法が採用²⁾され、さらに磁気特性改善のため、コイニングや切削加工後の歪み取り/磁気焼鈍³⁻⁵⁾などの加熱処理が廉価な N 含有雰囲気中で実施される場合がある。しかし、Fe-Cr 系 PM ステンレス鋼の場合、基地中の Cr と N の親和力が強く⁶⁾、窒化しやすい上、さらに~10%の残留気孔⁷⁾が比表面積を増大し、N 吸収を助長^{8,9)}することが容易に想定される。

そこで著者らは、Fe-(9~24)Cr 焼結体の N 吸収に伴う磁気特性の変化を α/γ 相変態³⁾や残留気孔との関係で検討し、N 許容

限を明確化することとした。

2 試料および実験方法

高周波誘導炉により溶解し、水噴霧することにより 5 種類の低炭素の Fe-Cr 系合金粉末を製造し、-100 メッシュに分級した。

Table1 に粉末の化学成分を示す。

これら粉末をプレス成形し、環状試験片 (45 ϕ ×33 ϕ ×6 mm) の形の圧粉体を作製した。この際、成形圧力は 490 MPa 一定とし、1%ステアリン酸亜鉛による混合潤滑法を採用した。これら圧粉体は脱ろう後、1373~1573 K で 1 hr 真空焼結を施し、焼結密度を測定した。

別途、Fe-16Cr (C) 合金粉末をステンレス鋼製のカプセル

(115φ×140mm)に加圧充填・密封後、1473K/100MPaでHIP処理を施し、100%密度の比較材とした。これより前記環状試験片を削り出し、1173Kで歪み取り焼鈍して供試材とした。

直流磁気測定はB-Hカーブトレサ(理研電子製)を使用し、最大印加磁界は磁化曲線がほぼ飽和する800A/m¹⁰⁾(10Oe)に設定した。磁気測定後の環状試験片は巻き戻し、真空・ガス雰囲気炉を使用し、N雰囲気中で673~1173Kで1hr加熱処理を施した。ただし、加熱温度は主にα相中での窒化現象を取り扱うため、Fe-Cr(C,N)平衡状態図(後出)¹¹⁾上γループの下限あたりの1173Kまでとした。

窒化処理後の環状試験片は再度巻線し、同条件で磁気測定を行い、窒素吸収による磁気特性の変化¹²⁾(劣化率=ΔX/X)を

算出した。これら粉末焼結体から切り出した試料を不活性ガス融解-熱伝導度法(JIS G 1228)によるN-定量分析を行い、磁気特性と対比し、特性評価の判断資料とした。

3 実験結果および考察

Fig.1に(予備実験として)Fe-16Cr(C)圧粉体を1473Kで真空焼結後、1173Kで窒化処理した試料の直流磁界中でのB-H曲線の測定結果を例示する。もとの試料のB-H曲線に比べ、窒化処理すると、初磁化曲線の立上りが遅く、つまり最大透磁率 μ_m が減少し、同時に磁束密度(B)レベルも低下して、飽和しにくくなる傾向が見られる。

Fig.2~4にA~E圧粉体を1473Kで真空焼結した試料の直流磁気特性のCr量および窒化温度による変化を例示する。こ

Table 1 Chemical compositions of powders.

Type	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	N
A	0.017	0.82	0.15	0.007	0.005	0.04	8.98	0.009
B	0.013	0.80	0.18	0.021	0.005	0.09	12.35	0.014
C	0.014	0.86	0.16	0.025	0.005	0.14	16.23	0.025
D	0.003	0.76	0.06	0.001	0.002	0.02	20.06	0.020
E	0.003	0.94	0.07	0.003	0.003	0.03	23.66	0.019

wt.%

Fig.1 Example of DC B-H curves for specimens before and after nitriding (at 1173 K).

Fig.2 Change of magnetic induction (B) with Cr content and nitriding temperature (sintered at 1473 K).

Fig.3 Change of maximum permeability (μ_m) with Cr content and nitriding temperature.

れら磁気特性をCr量側から見ると、Fig.2,3の磁束密度 B 、最大透磁率 μ_m とも窒化温度が673 KではCr-12wt%で最大値をとり、既報⁷⁾と同様の傾向を示している。ただし、本報より高密度化し、高特性化しやすい条件下にある。この内、Cr-9wt%で B 、 μ_m 両特性が低下するのは、Fe-Cr平衡状態図¹¹⁾から1473 K焼結が γ ループ内で行われ¹³⁾、冷却後も α 基地中に非磁性の γ 相を残留¹⁴⁾するためと考えられる。実際、X線回折¹⁴⁾では、焼結試料に ~ 14 Vol%の γ 相が検出された。また、高Cr量側で磁束密度 B が漸減するのは、Feに対し非磁性のCr元素が増加し、Feを希釈すると同時にキュリー温度も低下¹¹⁾するためと解される。しかし、窒化温度が高い領域ほど B 、 μ_m 両特性値とも減少し、1173 Kになると最大値はむしろ高Cr量側に移る傾向が見られる。

一方、Fig.4の保磁力 H_c も673 KではCr-16wt%で最小(最良)値をとるが、窒化温度が高い領域ほど増加し、1173 Kになるとやはり最小値は高Cr量側に移る傾向が見られる。

本来、最大透磁率 μ_m と保磁力 H_c は構造敏感な特性値¹⁴⁾で、両者は密接な関係¹⁵⁾にあり、本実験のCr量に対しても排反的に変化¹⁶⁾するとみなされるため、以後磁気特性として磁束密度 B 、最大透磁率 μ_m により代表させることとした。

Fig.5はFig.2,3における磁気特性の(窒化)温度依存性を調べるため、Cr量をパラメータとして磁束密度 B 、最大透磁率 μ_m の窒化温度による劣化率($=\Delta X/X$)の変化を表したものである。磁束密度 B の劣化率 $\Delta B/B$ は左端($T=0$ 無処理)から始まり、加熱温度とともに徐々に減少し、1073 Kあたりから急減する。また最大透磁率 μ_m の劣化率 $\Delta\mu_m/\mu_m$ は構造敏感なためか測定値がばらつくが、窒化温度に対しほぼ直線的に減少する傾向が見られる。総じて、焼結試料は1073 K以上で窒化反応が進み(Fig.6)、特性劣化するが、 B 、 μ_m 両特性とも低Cr量側、つまりCr16wt%以下での劣化が目立つ。しかし、Fig.5で、同じCr16wt%でもHIP材(■、気孔率ゼロ)は全く特性劣化

を起こさず、対応するN量もほぼ0.01 wt%一定であることより、焼結試料のN吸収による特性劣化は焼結温度、つまり気孔形態の影響を受ける⁹⁾と想定される。

そこで、Fig.7,8に1373 $\sim$ 1573 K焼結試料の窒化処理(≥ 673 K)後の磁気特性とN吸収量との関係をCr量をパラメータとして示した。Fig.6と同様、いずれのCr量、焼結温度ともN量は一義的な(窒化)温度依存性をもつため、磁気特性は高N量領域で比較すればよいことになる。

まずFig.7の磁束密度 B とN量との関係は右下がりの曲線群となり、Nを吸収するほど特性劣化¹⁷⁾するほか、これら曲線

Fig.5 Effect of heat-temperature on magnetic properties (sintered at 1473 K).

Fig.6 Change of N-content with heat-temperature (sintered at 1473 K).

Fig.4 Change of coercive force (H_c) with Cr content and nitriding temperature.

Fig.7 Relationship between magnetic induction (B) and N-content (sintered at 1373–1573 K).

群は焼結温度が高いほど左上方に移動し、低Nかつ高特性化する傾向にある。

一方、Fig.8の最大透磁率 μ_m とN量の関係も前記Bと同様で、Nを吸収するほど特性劣化するが、低N量領域($N \leq 0.01$ wt%)でのN-依存性が大きく、構造敏感な特性値¹⁴⁾を反映している。因に、 B 、 μ_m 両特性とN量の関係をCr量ごとに相関係数をとると、前者で ~ 0.92 、後者で ~ 0.69 となり、前者の方が収束性がよいことが数値的にも確認される。ただし、1473 K焼結試料は B 、 μ_m 両特性ともHIP材(1473 K/100 MPa)より低Nかつ高特性化(左上方)しているが、これは真空焼結時の脱窒反

Fig.8 Relationship between maximum permeability (μ_m) and N-content.

応¹⁵⁾に起因すると判断される。

Fig.7, 8で焼結体の磁気特性は焼結温度が高いほど改善される原因は、緻密化による残留気孔の減少効果¹⁰⁾のほか、それに伴う比表面積の減少がN吸収速度を遅らせる^{8,9)}相乗効果によると判断される。しかし、Fig.9に対応する焼結試料の窒化処理(≥ 673 K)後のN量と焼結密度 ρ との関係を見ると、HIP材(■)を除外しても、N吸収速度の密度依存性は比較的小さい。この際、高温焼結による粒成長、つまり粒界密度の減少という面からもN吸収速度を遅らせている可能性がある。

ところで、Fig.7, 8の焼結体の磁気特性が、窒化処理により

Fig.9 Relationship between N-content and sintered density (ρ). Fig.10 Change of γ/α phase boundary in Fe-Cr alloy with N-content.

Nを吸収するほど特性劣化する原因として、N固溶域での $\alpha \rightarrow \gamma$ 相変態による非磁性化のほか、 α 基地中の侵入型元素のNやCr-N系析出物による磁壁移動の阻害現象¹⁶⁾などが挙げられる。前者はNがオーステナイト生成元素のため、Fig.10のFe-Cr系平衡状態図¹¹⁾上、Nを吸収するほど γ ループは右方に広がるが、窒化処理は1173 K以下に限定したため γ 相の生成は比較的小さい。むしろ、1373~1573 K焼結が低Cr量側では γ (または γ/α) ループ内で行われるため、焼結試料を冷却後も α 基地中に非磁性の γ 相を残留¹⁴⁾し、Nの固溶度を増加させる。実際、溶製材でも低Cr量側では1200 K付近からN吸収が始まる¹⁹⁾が、X線回折の結果¹⁴⁾では γ ループの最下端に近いCr-9wt%では、1173 Kの窒化処理により γ/α 相比率は14→31 Vol% (N: 0.34 wt%)と増加し、 γ 相中にも Cr_2N や CrN などの窒化物が析出¹⁾しやすくなるのを示唆する。いずれにしても、N

吸収により非磁性 γ 相の占有率が増加し、さらに α 基地中の侵入元素としてのNによる(結晶)格子歪やCr-N系析出物によるピンニング効果¹⁶⁾が磁壁移動を阻害し、ソフト磁性材料としての特性劣化を招いたものと推定される。

4 結 言

Fe-Cr系PMステンレス鋼の磁気特性はプレス焼結しやすいCr12wt%付近で良好となり、それより低Cr量側では焼結時の γ 相が残存し、また高Cr量側では非磁性元素のCr濃化のため磁気的には不利となる。これに窒化処理を施すと、1073 K以上で基質中のN濃化 ($N \geq 0.01$ wt%)が目立ち、磁束密度Bの劣化が起こる。しかし、構造敏感な最大透磁率 μ_m はN-感受性が強く、さらに低N量領域から特性劣化が始まる。このN吸収による特性劣化の度合いはCr量や焼結温度にも依存し、特に焼結温度が高く、残留気孔が少ないほど緩和され、100%密度のHIP材では~1173 KまではN吸収は起こらず、特性劣化もない。

概して、本実験条件下ではN-雰囲気中、~1000 K以下の加熱処理なら磁気特性の劣化は比較的小さく、実害はないといえる。なお、本研究では磁気特性の劣化原因、つまりNの挙動や存在形態については溶製材の知見を援用し、詳細な追究は行わなかったが、焼結材特有のN吸収による磁気特性の劣化現象について明らかとなった。

最後に本研究を進めるにあたり、ご協力頂いた大同工業大学橋立光男氏、大同特殊鋼(株)技術開発研究所および粉末事業部の方々に深く謝意を表する。

文 献

- 1) 長谷川正義ほか: ステンレス鋼便覧, 第3版, 日刊工業新聞社, (1994)150, 1167.
- 2) J.A.Bas and J.Pulg: "High Density Sintered Magnetic Materials in Automotive Application", MPR., 39(1988)732-738.
- 3) J.H.Reinshagen and J.C.Witsberger: "Processing and Properties of 400 Series PM Stainless Steels", 42(1991)38-44.
- 4) S.Shah: "Properties of 410L P/M Stainless Steel Antilock Brake Sensor Ring", SAE Tech. Paper Ser. No.930449, (1993)1-11.
- 5) 草加勝司, 竹下達, 近藤鉄也: "ソフト磁性材料の磁気特性に及ぼす応力/歪の影響", 粉体および粉末冶金, 46 (1999)666-672.
- 6) H.K.Feichtinger and X.Zhong: "Powder Metallurgy of High Nitrogen Steels", Powder Met. Internal, 22(1990)7-10, 12-13.
- 7) 加藤哲男, 草加勝司, 加藤俊宏: "Fe-Cr焼結合金の磁気特性について", 電気製鋼, 48(1977)144-150.
- 8) 秋田利彦, 湯浅秀典, 山田弘光, 庄司啓一郎: "焼結Cr合金の窒化層", 粉体および粉末冶金, 26(1979)100-104.
- 9) 中村展弘, 高木節雄, 徳永洋一: "12mass%Crフェライト鋼焼結体の窒化挙動に及ぼす気孔の影響", 粉体および粉末冶金, 41(1994)468-473.
- 10) 草加勝司, 鈴木智也, 近藤鉄也: "フェライト系PMステン

- レス鋼の磁気特性に及ぼす残留気孔の影響", 粉体および粉末冶金, 45(1998)685-691.
- 11) E.Baerlecken, W.A.Fischer and K.Lorenz: "Untersuchungen uber das umwandlungsverhalten, die Kerbschlagzähigkeit und die Neigung zur Interkristallinen Korrosion von Eisen-Chrom-Legierungen mit Chromgehalten bis 30%", Stahl u Eisen, 81 (1961)768-778.
- 12) J.M.Capus and K.Hajmrl: "The Effect of Sintering Atmospheres on Magnetic Properties", Powder Met. Internal, 15(1983)193-196.
- 13) 鎌田政智, 中村展之, 後藤秀人, 徳永洋一: "Fe-8mass%Cr 合金の高温相組織と焼結機構", 粉体および粉末冶金, 40 (1993)914-918.
- 14) K.H.Moyer and D.S.Madan: "The Influence of Chromium Content on the Magnetic Properties and Corrosion Resistance of Admixed Stainless Steels", Adv. Powder Met. Parti. Mater., 17(1996)17, 13-22.
- 15) F.J.G.Landgraf et al.: "Effect of Annealing on Magnetic Properties of Fe-47.5%Ni Alloy", J. Mater. Eng., 11(1989)45-49.
- 16) 近角総信ほか: 磁性体ハンドブック, 朝倉書店, (1975)909.
- 17) F.G.Hanejko, H.G.Rutz and C.G.Oliver: "Effect of Processing and Materials on Soft Magnetic Performance of Powder Metallurgy Parts", Adv. Powder Met. Parti. Mater., 6(1992)375-403.
- 18) 草加勝司: "水噴霧ステンレス鋼粉の焼結挙動に及ぼす脱窒の影響について", 粉体および粉末冶金, 28(1981)8-14.
- 19) 中村展之, 高木節雄, 鎌田政智, 徳永洋一: "12%Cr フェライト系ステンレス鋼粉圧粉体の窒素雰囲気における窒化および焼結機構", 鉄と鋼, 79(1993)1204-1209.