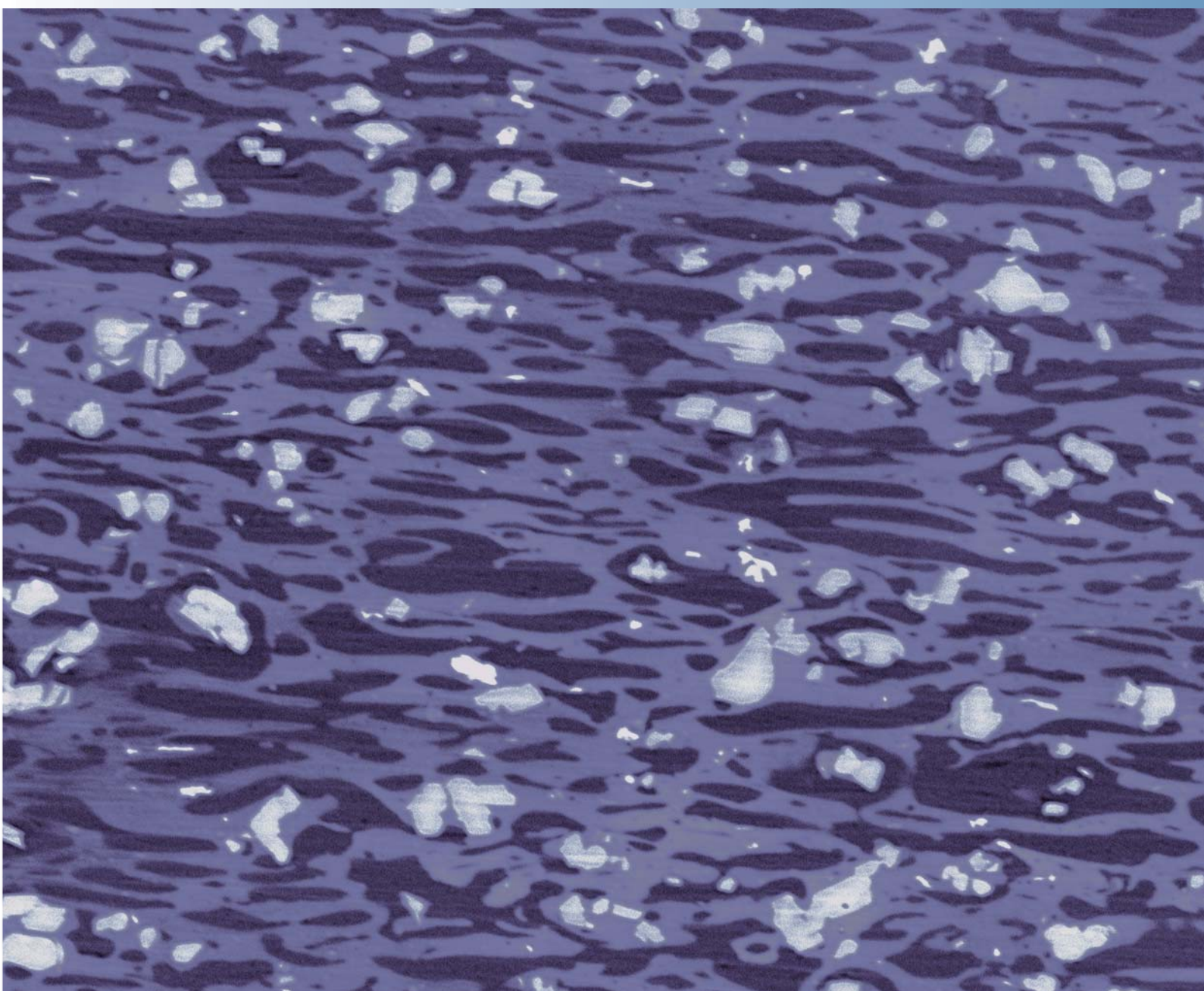


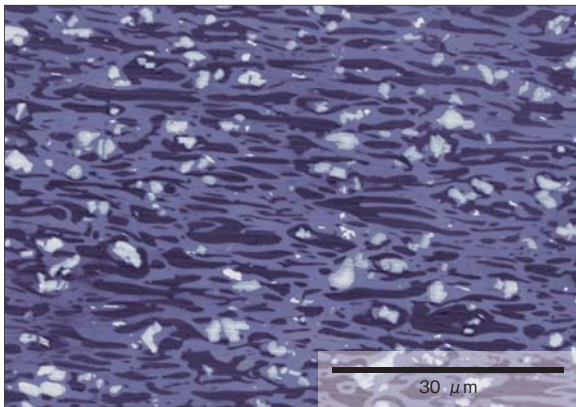
CODEN : HIKGE3  
ISSN 0916-0930

# 日立金属技報

Hitachi Metals Technical Review

**VOL. 33**  
**2017**





【表紙写真】  
共連続構造を用いた産業用ケーブル被覆材料の断面 SEM 画像

## 表紙写真説明

表紙の SEM (Scanning Electron Microscope) 写真は、産業用電線・ケーブル向けに開発した、難燃・強靱・柔軟な被覆材料の断面画像である。色の濃い部分がエンジニアリングプラスチック(以下、エンブラ)、薄い部分がエラストマで、粒子状の添加物は無機難燃材である。

エンブラは被覆材の難燃性と強度を高めるために用い、エラストマは柔軟性を向上するために配合した。2つの材料を単純に混ぜ合わせるのではなく、相互が3次元に連続した共連続構造を形成している。共連続構造の大きさや分散状態を材料配合、混練、押出成形工程を通して制御することで、おのおのの特性を生かした被覆材を形成でき、難燃・強靱性に加え、柔軟性も実現した。無機難燃材は、難燃性をさらに高めるために添加しており、エラストマ相に選択的に分散させることで柔軟性の向上にも寄与している。

エンブラは燃焼時にシェル構造を形成して延焼を抑制し、無機難燃材は加熱分解時に吸熱反応で樹脂を冷却する効果を発現する。両作用の相乗効果により、本被覆材料は産業用ケーブルの厳しい難燃仕様に適合しており、燃焼時にも有毒ガスの発生はきわめて少ない。

このような複合材料では通常の方法で SEM 像を撮影してもエンブラとエラストマの識別が困難で、共連続構造は観察できない。日立金属では、電子染色技術とイオンミリング法を活用して、樹脂材料の評価技術を確認した。電子染色は、 $\text{RuO}_4$  ガスの浸透作用を用い、エンブラとエラストマへの沈着量の違いで SEM 像のコントラストを高める効果を持つ。イオンミリングでは、加速した Ar イオンで、樹脂や添加粒子など特性の異なる複合材料を、平坦にエッチングすることができる。これらの技術を併用することで、相構造の観察を可能にし、開発効率の向上につなげている。

日立金属は、高機能な複合材料を開発する技術と、材料に最適な評価・解析技術を用い、さらに高信頼・多機能ケーブルの開発を進め、産業インフラの発展に貢献していく。

VOL. **33** 2017

# 日立金属技報

Hitachi Metals Technical Review

本文中に記載のデータ、グラフおよび実験結果の記述は、特に明示しないかぎり製品の規格値や保証値ではありません。

## 日立金属技報

VOL. 33 2017

## ■ 巻頭言 6

- 大学における金属材料の研究 ..... 6  
 茨城大学工学部 機械工学科 教授 伊藤 吾朗

## ■ 論文 8 ~ 47

- シラン架橋技術を用いた高機能電線被覆材料の開発 ..... 8  
 芦原 新吾・青山 貴
- 25 Gbit/s/ch × 4ch 差動信号伝送ケーブルの低クロストーク化 ..... 14  
 南畝 秀樹・熊倉 崇・芳賀 裕希・石松 洋輔・深作 泉・杉山 剛博
- 低フリクションを実現する自己潤滑性特殊鋼の境界潤滑機構 ..... 20  
 久保田 邦親・上田 精心・庄司 辰也
- 変圧器用 Fe 基アモルファス合金とその磁気特性測定法の規格化 ..... 28  
 東 大地・中島 晋・渡壁 竜・藤原 耕二・石原 好之
- La-Co 置換 M 型フェライトのマルチスケール解析 ..... 34  
 小林 義徳・尾田 悦志・川田 常宏・中川 貴
- フェライト系耐熱鋳鋼の製造性におよぼす合金元素の影響 ..... 42  
 川畑 将秀

## ■ 新製品紹介 48 ~ 61

- カテーテル用マルチルーメンチューブ ..... 48
- HiFC<sup>®</sup> 適用車両通信ケーブル ..... 49
- 車載モーター用配線部品 ..... 50
- 高耐湿性・高耐酸化性 Mo 合金膜用ターゲット ..... 51
- MIM (粉末射出成形) 製ガスタービン静止翼 ..... 52
- 高周波低損失 Mn-Zn 系フェライト材料 ..... 53
- プラスチック成形金型用高級鋼 ..... 54
- 二次電池用クラッド集電箔 ..... 55
- 高速信号伝送用 LTCC インターポーザ ..... 56
- Nd-Fe-B 系一体成形型ボンド磁石 ..... 57
- ショートストロークアクチュエーター ..... 58
- 統合マスフローコントローラ (c-MFC) ..... 59
- 中圧 B 対応 PE 管同径活管分岐工法 ..... 60
- メタルシートタイプ セグメントボールバルブ ..... 61

- 日立金属グループ 主な営業品目 ..... 62
- 日立金属グループ 2016年 主な技術受賞 ..... 64

## Hitachi Metals Technical Review

VOL. 33 2017

<span style="background-color: #444; color: white; padding: 2px;">■</span>	<b>Foreword</b>	<b>6</b>
--	-----------------	----------

	Study of Metallic Materials in Universities .....	6
	<i>Goroh Itoh,</i>	
	<i>Professor,</i>	
	<i>College of Engineering Department of Mechanical Engineering, Ibaraki University</i>	

<span style="background-color: #444; color: white; padding: 2px;">■</span>	<b>Articles</b>	<b>8 ~ 47</b>
--	-----------------	---------------

	Highly Functional Covering Materials for Cables Using Silane Crosslinking Technique .....	8
	<i>Shingo Ashihara • Takashi Aoyama</i>	
	Crosstalk Reduction in 25 Gbit/s/ch × 4ch Differential Signal Transmission Cable .....	14
	<i>Hideki Nonen • Takashi Kumakura • Yuki Haga • Yosuke Ishimatsu • Izumi Fukasaku • Takehiro Sugiyama</i>	
	Boundary Lubrication Mechanism for Self-lubricating Specialty Steel with Low Friction Loss .....	20
	<i>Kunichika Kubota • Seishin Ueda • Tatsuya Shoji</i>	
	Standardization of Fe-based Amorphous Strips and Magnetic Testing Method .....	28
	<i>Daichi Azuma • Shin Nakajima • Ryu Watakabe • Koji Fujiwara • Yoshiyuki Ishihara</i>	
	Multi-Scale Analysis of La-Co Substituted M-Type Ferrite .....	34
	<i>Yoshinori Kobayashi • Etsushi Oda • Tanehiro Kawata • Takashi Nakagawa</i>	
	Influence of Alloy Elements on Production of Ferritic Heat-Resistant Cast Steel .....	42
	<i>Masahide Kawabata</i>	

<span style="background-color: #444; color: white; padding: 2px;">■</span>	<b>New Products Guide</b>	<b>48 ~ 61</b>
--	---------------------------	----------------

	Multi-Lumen Tube for Catheters .....	48
	HiFC <sup>®</sup> Applicable Vehicle Communication Cable .....	49
	Wiring Parts for Automotive Motor .....	50
	Target Materials for Mo Alloy Films with High Humidity and High Oxidation Resistance .....	51
	Gas Turbine Stator Vane by Metal Injection Molding .....	52
	Mn-Zn Ferrite with Low Loss at High Frequency .....	53
	High-Quality Plastic Molding Steel .....	54
	Current-Collecting Clad Foils for Secondary Batteries .....	55
	LTCC Interposer for High Speed Transmission .....	56
	Nd-Fe-B Bonded Magnet Integrally Molded with Metal Parts .....	57
	Short Stroke Actuator .....	58
	Consolidated Mass Flow Controller (c-MFC) .....	59
	Branch Jointing Technique for In-use PE Pipe of the Same Diameter for Middle Pressure B .....	60
	Metal Seat Type Segment Ball Valve .....	61

<span style="background-color: #444; color: white; padding: 2px;">■</span>	Products of Hitachi Metals Group .....	62
<span style="background-color: #444; color: white; padding: 2px;">■</span>	Technical Awards 2016 .....	64



# 大学における金属材料の研究

## Study of Metallic Materials in Universities

茨城大学工学部 機械工学科 教授

伊藤 吾朗

Goroh Itoh, Professor, College of Engineering Department of Mechanical Engineering, Ibaraki University

金属系の学科での卒業研究以来、ほぼ40年間ずっと大学で金属材料の研究を続けてきた。その間、常にかこの研究は大学で行うべき研究であろうかと自問自答してきたといっても言いすぎではない。自問自答は時には苦痛であったが、今となっては、以前に比べて早く結論を出し、あるべき方向に進めるようになってきたと自負している。

大学での研究テーマ・方向は極論すれば全く自由である。私が大学院生として研究を始めたころは、企業から研究費をいただき、その企業の役に立つ研究を行うことは、必ずしも是とされていなかった。それが今や、国（文部科学省）が、財政難を理由に目的を定めぬ研究費を減らし、足りない分は外部資金で補うべし、大いに企業と共同で研究を行うべしとの方針に転換している。私は、上述のような経緯を経験しているので、大きく偏ることはないと思自負しているが、若くして独り立ちしたような研究者にとっては、舵取りが難しい時代といえる。

そのような時代の中で、企業との共同研究について、私が大きな判断基準としているのが、その研究が途中段階でも学会発表や論文投稿等、公表可能かどうかである。公表しなければその分野全体の発展は遅れる。また、私のような実験を主とする研究の場合、実験を行うのは、ほとんどの場

合学生・大学院生である。彼らが研究を行う過程で、口頭発表や論文誌での公表の経験は貴重である。したがって、公表できない研究は、大学院生のアルバイトとして行える程度の負荷の小さいものに限られる。また、学生・大学院生も十人十色であり、企業での研究のように、きっちりとしたスケジュールに則り、スピード感をもって進めることができない場合もある。私の場合、企業側にこのような状況をご理解いただいてから、共同研究を始めることにしている。

研究を基礎研究と応用研究に分けるならば、共同研究はほぼ確実に応用研究である。基礎研究では、諸条件を単純化し、真理をまっしぐらに追うので、狭くてもとがった知識があれば進められる。他方、応用研究では、製品不良の原因解明や、開発した材料における特性発現の機構の調査などについて、金属に関する知識を総動員しなければならない。そこで例えば時効析出の知識しかない（私の大学院時代の状況）のでは、ほとんど歯が立たない。しかし応用研究を始めると、上の例で言えば、回復・再結晶などの専門外の分野の知識を集めた上で実験を行うことになる。そうすると研究分野に広がりができ、本来の専門分野の研究を進める上でもプラスになる。ただし、大学の研究者である以上、応用研究だけではなく、基礎研究も

行い、自分の専門分野でトップランナーになるべきである。

さて、基礎研究を行うとなると、応用研究と異なりテーマを自分で設定しなければならない。私はすでに大学院修士課程時代にテーマ設定について、東京大学名誉教授の菅野幹宏先生（当時は助手）に厳しく鍛えられた。「明日までにテーマを考えてきなさい。」と言われて、わずかな知識を基にそれなりに考え、翌日提案すると、「それはうまくいきそうだが、うまくいったところで大して役に立たない。また明日までに別のテーマを考えてきなさい。」とつき返され、翌日別のテーマを提案すると、「その研究の価値は認めるが、達成するための手法が練られていない。」といったやり取りを1週間くらい繰り返し、最後に「それもだめだ。しようがない。」と助け舟を出していただいて、ようやく研究スタートである。しかしこのテーマ設定の訓練は、今となって大きな財産となっており、菅野先生には感謝してもしきれないと思っている。

もうひとつ大学院時代に学んだことは、他者の研究はもちろん、自身の研究結果も、第3者の立場から批判することである。研究室の輪講では、自分のテーマに関係した英語論文を紹介することになっていたが、直訳はもつてのほか、著者の主張を代弁するだけの発表も厳しく追及された。別の主張をしている他の関係研究から、その論文を批

判しなければならないのである。しかしこれで鍛えられると、一見やりつくされている分野でも、実は盲点があることに気がつくことがあり、これもまたテーマ設定に大いに役立つ財産となっている。

基礎研究のもうひとつの難しさは、上述の会話にもあるが、基礎といっても将来、実際に役に立たなければならないというところにある。自分では役に立つと思っても、企業にいたことがないので不安である。そのようなときに、企業の一線の研究者から声をかけていただいたことが大いに励みになった。それほど例は多くないが、Al-Mg合金の析出に不純物水素が関わっていることを水素の可視化により明らかにしつつあったときに、日本軽金属の小菅晴弓博士から、企業では不純物水素で困っているが、基礎的に調べる余裕がないので、大学の研究として非常に価値があるので、是非これからも続けてほしいとお褒めの言葉をいただいた。これがもとで、今でも水素の研究を続けている。

茨城大学着任から15年余にわたり、種々の企業と共同で研究してきた。その経験を基に、大学での金属材料研究について日ごろの思いを述べた。本稿が日立金属技報の読者に、何がしかの参考になれば幸いである。

# シラン架橋技術を用いた高機能電線被覆材料の開発

## Highly Functional Covering Materials for Cables Using Silane Crosslinking Technique

芦原 新吾\*  
Shingo Ashihara

青山 貴\*  
Takashi Aoyama

港湾用クレーンなどの移動用ケーブルの被覆材料には柔軟性を有するゴム材料が使用されており、復元性や耐熱性が向上するゴム弾性を付与するためには、分子間を化学的に結合する架橋という方法が用いられる。シラン架橋は、架橋処理時のエネルギーが少なく大規模な設備も不要であることから、他の架橋方式に比べて環境性・経済性に優れている。しかしながら、ポリエチレン (PE) へは広く実用されているものの、さまざまな官能基を有する機能性ポリマーへの適用例は少ない。そこで、難燃性や耐油性に優れた塩素化ポリエチレン (CPE) のシラン架橋技術の検討を行った。CPE の加熱時に発生する塩化水素を効果的に捕捉できる安定剤としてエポキシ化合物を見出した。さらに、CPE との相溶性が良好なシランカップリング剤を用いて、成形不良の原因となるシラングラフト時の副反応の抑制と高い架橋特性を両立した。この材料を用いたケーブルを作製したところ、良好な外観であり被覆材料としての特性を満足することを確認した。

Because of its flexibility, rubber is often used as a cover layer for cables such as those used in harbor cranes. The chemical cross-links that exist between rubber molecules improve its elasticity, resilience and heat resistance. From economic and environmental viewpoints, the silane cross-linking method offers advantages because it uses less energy, and large-scale equipment is not required. However, although this method has been widely used with polyethylene, it has only rarely been applied to polymers with different functional groups. The present study investigated silane cross-linked chlorinated polyethylene (CPE), which offers excellent flame retardance and oil resistance. It was found that the use of an epoxy compound as a stabilizer can effectively capture the hydrogen chloride generated when CPE is heated. Furthermore, by using a silane coupling agent that has good compatibility with CPE, side reaction that cause molding defects were suppressed, and a high degree of cross-linking was achieved. Cables were fabricated using this material, and it was confirmed that they had a good appearance and mechanical properties.

● Key Word : シラン架橋, CPE, ケーブル  
● Production Code : なし

● R&D Stage : Development

## 1. 緒言

キャブタイヤケーブルは港湾用クレーンやエレベーターなどに使用される移動用ケーブルであり、被覆材料には柔軟性を有するゴム材料が用いられる。ゴム分子間を化学的に結合する架橋はゴム弾性を発現させる手段であり、復元性や耐熱性などの諸物性をゴム材料に付与するために必要な処理である。

電線・ケーブル分野における架橋方法としては、過酸化物の熱分解により生じる高活性なラジカルを利用する過酸化物架橋法や電子線を照射する電子線架橋法などによりポリマー分子同士を結合する方法が広く実用されている<sup>1)</sup>。これらの方法は被覆材の配合や混練を比較的簡素なものに

することができるが、ケーブル被覆後の架橋処理に際して多くの熱エネルギーや大規模な設備を必要とするなどのデメリットも有する。

一方、被覆材の混練段階でシランカップリング剤をポリマー分子に結合 (シラングラフト反応) させることで、ケーブル被覆後に水分の作用によりシランカップリング剤を介してポリマー同士を結合するシラン架橋法が知られている。この方法はケーブル被覆後の架橋処理時に高温加熱や特段の設備を必要としないことから、環境性 (低エネルギー) や経済性、製造拠点の展開性などにおいてメリットがある。

シラン架橋法は汎用ポリマーであり化学構造が比較的単純であるポリエチレン (PE: Polyethylene, 以下、PE と

\* 日立金属株式会社 電線材料カンパニー

\* Cable Materials Company, Hitachi Metals, Ltd.



示す)へは広く適用されているものの、種々の機能性ポリマーへの展開は十分には行われていない。この理由として、機能性を発現する官能基の影響などにより、シラングラフト反応の制御が難しくなることが一因と考えられる。今回、著者らは難燃性や耐油性などに優れ、被覆材として多く適用されている塩素系ポリマーのひとつである塩素化ポリエチレン(CPE: Chlorinated Polyethylene, 以下、CPEと示す)<sup>2)</sup>のシラングラフト反応制御技術を検討し、シラン架橋法を用いたケーブル被覆材への適用を試みた。

## 2. シラン架橋技術

### 2.1 化学反応機構

図1にPEを例とした場合のシラン架橋の化学反応機構を示す<sup>3)</sup>。反応機構はシランカップリング剤をPEに結合するシラングラフト反応とシランカップリング剤同士が縮合する架橋反応に大別される。シラングラフト反応においては、はじめに過酸化物の熱分解により生じたラジカルが

PE分子鎖の水素を引き抜くことでPE分子に転移する。次いで不飽和結合を有するシランカップリング剤へラジカルが付加することでシラングラフトPE (a) が生成する。このシラングラフト反応においては、PE分子に転移したラジカル同士が結合したPE架橋体(b)が生成する副反応がある。副反応の比率が高まるとPEの流動性が低下し、後工程での成形不良が生じやすくなる。シラングラフトPE (a) は水分および架橋触媒的作用によりメトキシ基(-O-Me)が縮合することで、シロキサン結合(-Si-O-Si-)を架橋部位としたシラン架橋PE (c) となる。

シラン架橋の化学反応では、グラフト反応時において成形不良(ケーブル表面の荒れ、凹凸)の原因となる副反応をいかにして制御するかが非常に重要となる。

### 2.2 ケーブル製造プロセス

図2にシラン架橋材料をケーブル被覆材として適用する際の製造方法を示す。ベースポリマーに対してシランカップリング剤、過酸化物に加えて、被覆材に要求される諸特性を満足するための各種添加剤(軟化剤、カーボン

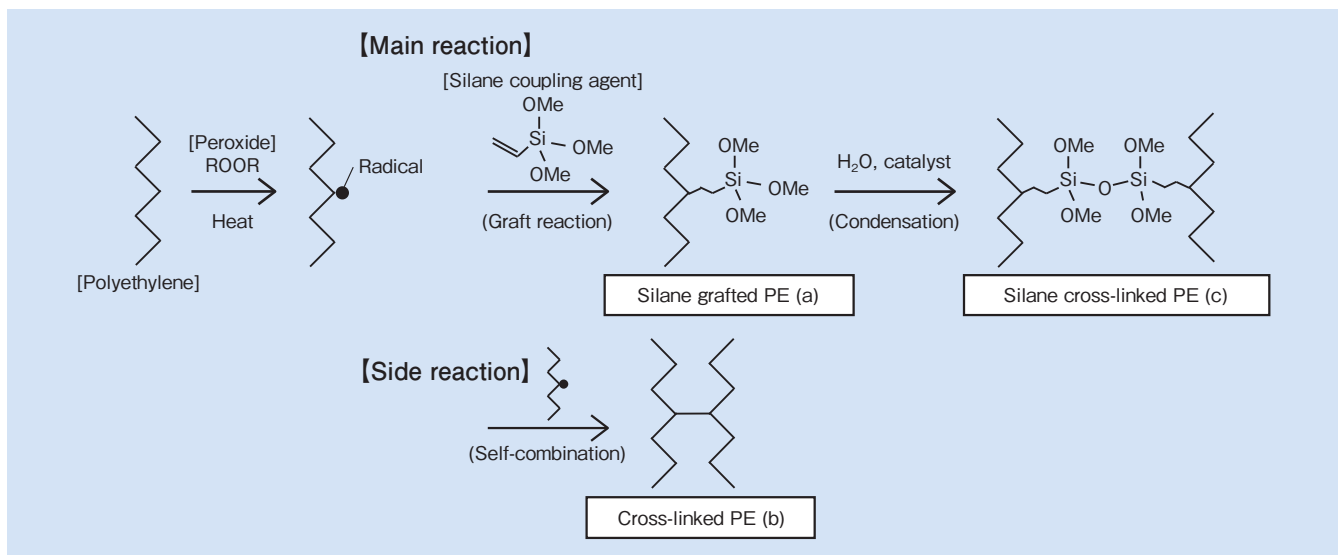


図1 シラン架橋の化学反応機構(PEの場合)

Fig.1 Chemical reaction scheme for silane cross-linking of PE

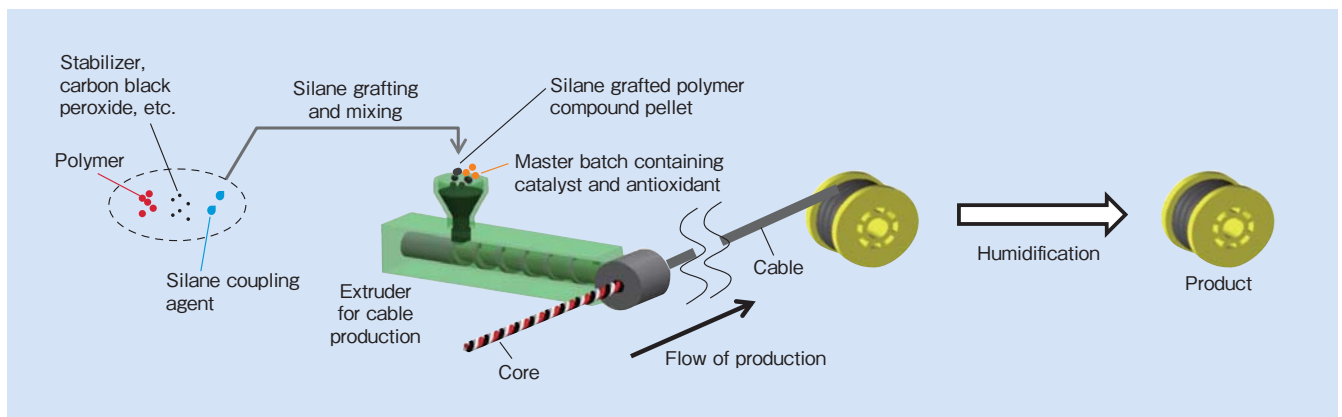


図2 シラン架橋材料を用いたケーブルの製造方法

Fig.2 Cable production process using silane cross-linked polymer

ラック、滑剤など)を混練したシラングラフト化合物を作製する。シラングラフト反応や添加剤の混練には、押出機やニーダ混練機などが用いられる。シラングラフト化合物とマスターバッチ(触媒と酸化防止剤を高濃度に含有した化合物)をケーブル製造用押出機へ供給し、コア(導体に絶縁層が被覆された電線)に被覆することでケーブルを作製する。その後、製造工場内や屋外での自然保管もしくは100℃以下の蒸気室に入れて被覆材に水分を供給することでシラン架橋反応を進行させ製品を得る。

### 2.3 CPEのケーブル被覆材料への適用における課題

塩素系ポリマーであるCPEは熱や光のエネルギーにより塩化水素が脱離し、これが連鎖的に進行することで劣化(低分子量化)を引き起こすことから、特にシラングラフト反応時の加熱域(170~200℃)において、高い塩化水素捕捉能を示す安定剤を配合する必要がある。

また、分子中に塩素を含有するためPEと比べて分子全体の極性が大きくなることから、使用するシランカップリング剤との相溶性を考慮し、副反応の抑制と高い架橋度を両立する条件を見出す必要がある。

そこで、図2中でのシラングラフト反応および混練工程における安定剤、シランカップリング剤の配合材料検討を行うこととした。

## 3. 実験方法

### 3.1 安定剤の検討

表1に示すように安定剤として広く使用されている金属酸化物、有機錫化合物、エポキシ化合物を候補剤として選定した。ここで、金属酸化物は粉末状であり、有機錫化合物とエポキシ化合物は室温(約20℃)にて粘稠な液体である。有機錫化合物は捕捉点である錫原子が分子構造の中心に、エポキシ化合物は捕捉点であるエポキシ基が分子末端に存在している。

図3に示すJISK 6723に準拠した熱安定性試験(温度は170℃に設定)により、CPEから脱離した塩化水素の捕捉能を比較した。実験はCPE(塩素含有量36(質量%,以下wt%))を100質量部として、そこに過酸化剤としてジクミルペルオキシド(DCP:Dicmyl Peroxide)を5質量部、各種安定剤を5質量部練り込んだ試料をオイルバス中で加熱し、コンゴレッド紙が塩化水素により変色するまでの熱安定時間を測定した。

表1 実験に使用した安定剤

Table 1 Stabilizers used in the experiments

Stabilizer	Characteristic*
Metal oxide	Powder
Organic tin compound	Liquid
Epoxy compound	Liquid

\*at 20℃

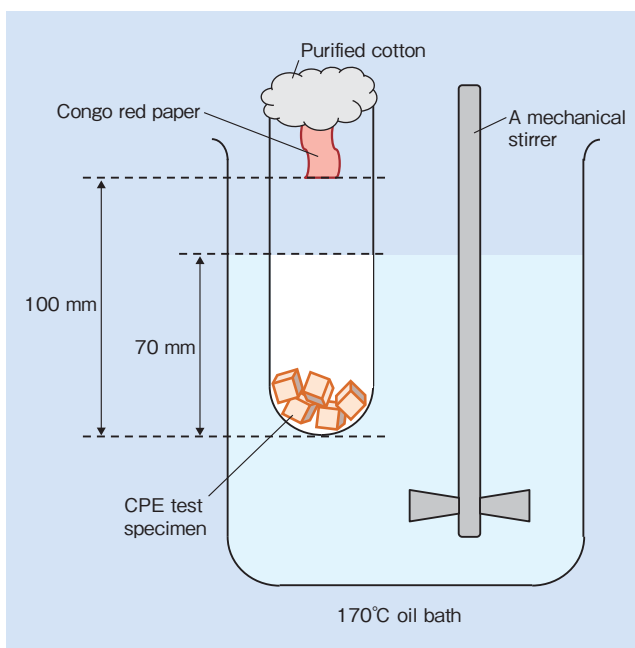


図3 熱安定性試験方法

Fig.3 Test method for thermal stability

### 3.2 CPEへのシラングラフト検討

図4に示す設備を用いてシラングラフト実験を行った。CPE100質量部に3.1にて最も効果の高い安定剤を6質量部練り込んだ試料を作製し、過酸化剤を溶解したシランカップリング剤(過酸化剤およびシランカップリング剤は変数)とあわせて押出機に供給した。表2に示すように、PEにて適用実績があるシランカップリング剤(No.1)とCPEとの相溶性を考慮して分子構造より計算される溶解度パラメータ(SP値:Solubility Parameter)<sup>4)</sup>がCPEと近いシランカップリング剤(No.2)を用いた。SP値は化合物の極性を示す指標であり、両者の値が近いほど(概ね1.0以内)相溶しやすいことが経験的に知られている。

押出機シリンドラは190℃に設定し、滞留時間は約3分となるように調整することでシラングラフトCPEを得た(Stage I)。その後、架橋触媒を練り込み60℃、24時間、相対湿度95%の条件にて水分を供給することでシラン架橋CPEを作製した(Stage II)。

上記の方法で作製した試料について、副反応の発生状況を評価するために、ポリマーの架橋形成の度合いを示すゲル分率測定と原子間力顕微鏡(AFM:Atomic Force Microscope)を用いた表面の形状および位相マッピング像観察を行った。

ここで、ゲル分率は試料を1mmの厚さにシート成形し、約0.5gを真鍮金網袋(目開き0.45mm)に封入し110℃熱キシレンにて24時間抽出した後、抽出前の試料質量に対する抽出後の試料質量の残率(百分率)から算出した。

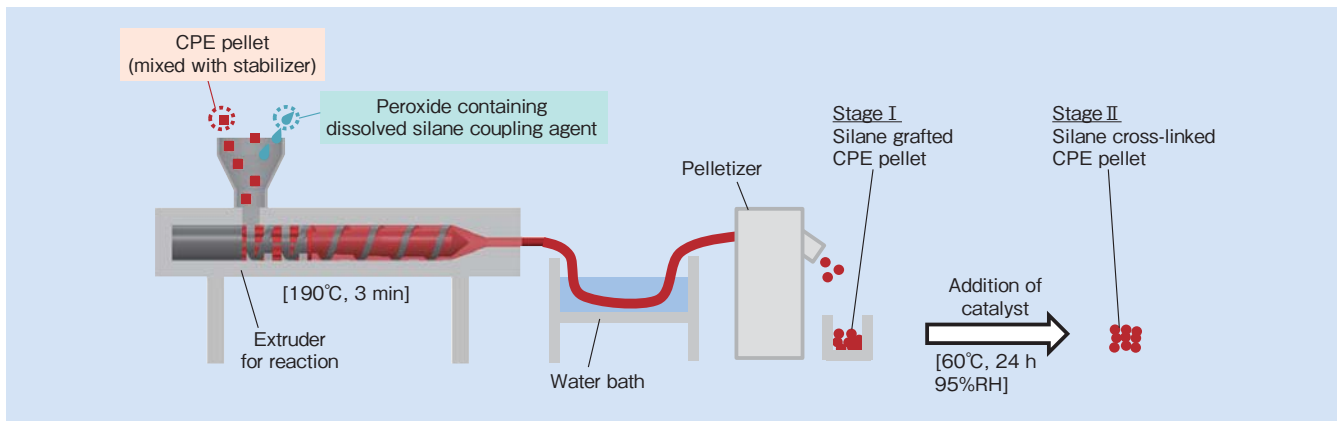


図4 シラングラフト実験のプロセスフロー（模式図）

Fig. 4 Schematic diagram of process in silane grafting experiment

表2 実験に使用したシランカップリング剤

Table 2 Silane coupling agent used in experiment

Silane coupling agent	Solubility parameter**	Compatibility with CPE
No.1*	7.5	△ (Insufficient)
No.2	8.7	○ (Sufficient)

\* Used with PE

\*\* Value for CPE is 9.0

## 4. 実験結果

### 4.1 安定剤の検討結果

表3に各種安定剤を用いた際の熱安定性試験結果を示す。安定剤としてエポキシ化合物を混合したCPEは他と比べて熱安定時間が長く、30分間加熱してもコンゴレド紙に変色は見られなかった。これにより、エポキシ化合物はCPEから脱離した塩化水素を他の安定剤と比べて効果的に捕捉することで、脱離の連鎖を抑制していることが示唆される。

表3 熱安定性試験結果

Table 3 Thermal stability test results

Stabilizer	Thermal stability (min)
Metal oxide	6.8
Organic tin compound	9.8
Epoxy compound	>30

エポキシ化合物の塩化水素捕捉能が高い理由としては、液状でありCPE分子中での流動性が高いことに加えて、捕捉点であるエポキシ基が分子末端に存在するために立体障害が小さく塩化水素を効率良く捕捉できるためと考える。

本結果より、CPEのシラングラフト検討においては安定剤としてエポキシ化合物を用いることとした。

### 4.2 シラングラフト検討結果

図5にシラン架橋CPEの架橋度とシラングラフト反応後の副反応の進行度合いの関係を示す。横軸は図4におけるStage IIでのゲル分率であり最終的なCPEの架橋度

に対応し、縦軸はStage Iでのゲル分率でありシラングラフト反応後の副反応の進行度合いに対応している。図中の点線枠内の目標範囲はケーブル被覆材として適用する際の成形性と架橋特性を考慮して設定したものである。

PEにて適用実績のあるシランカップリング剤(No.1)では、シランカップリング剤や過酸化物を増量すると、シラン架橋CPEの架橋度の増加に伴い、シラングラフト反応後の副反応が過度に進行してしまい目標を満足することができなかった。それに対して、CPEとの相溶性が高いシランカップリング剤(No.2)では、シラン架橋CPEの架橋度が増加してもシラングラフト反応後の副反応の進行が抑制され、目標を満足する条件を見出すことができた。

図6にAFMを用いたシラングラフトCPE表面のマッピング像を示す。(a)の形状像は試料表面の凹凸を示しており、明るい部分は高い領域(凸部)、暗い部分は低い領域(凹部)を表している。No.1およびNo.2のシランカップリング剤をグラフトしたCPEともに鮮明な像を得ることができなかった。これに対して、(b)の位相像は試料表面の硬さを示したものであり、明るい部分は表面をタッピングしたカンチレバーの位相差が大きい(軟らかい)領域、暗い部分は位相差が小さい(硬い)領域を表している。形状像と比べて位相像では鮮明な像が得られた。No.1のシ

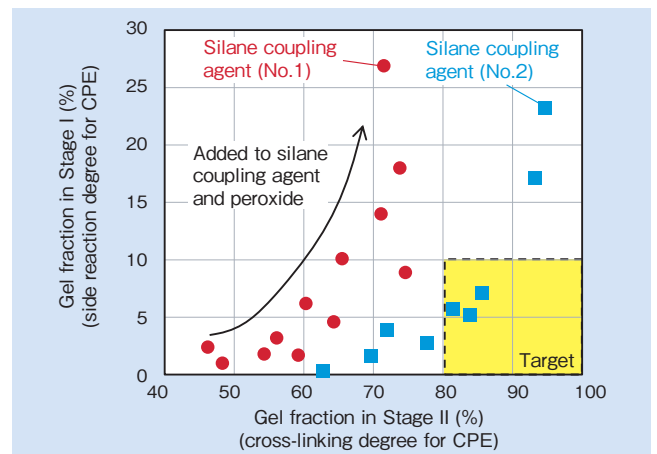


図5 シラン架橋CPEの架橋度とグラフト反応後の副反応の関係

Fig. 5 Relationship between degree of cross-linking of CPE after humidification (60°C, 24 h, 95%RH) and degree of side reaction after silane grafting treatment

ランカップリング剤をグラフトしたCPEでは、硬い領域が局在化しており、これらの部分が副反応により生成したCPE架橋体であるものと推測する。一方、No.2のシランカップリング剤をグラフトしたCPEでは、比較的均質な硬さ分布であり、副反応が抑制されているものと考えられる。

以上より、AFMを用いた位相像マッピングによりシラングラフトCPE表面の副反応発生状態を可視化することができ、この観察からNo.1のシランカップリング剤はCPEとの相溶性が低く、CPE分子に発現したラジカル同士が直接結合しやすくなっていることが推測される。No.2のシランカップリング剤は、CPEとの相溶性が高くCPE分子中に高度に分散することから、CPE分子に発現したラジカルとシランカップリング剤が効率良くグラフト反応するとともに、CPE分子同士の直接結合を阻害することで、高い架橋度と副反応の進行抑制を両立できるものと考えられる。

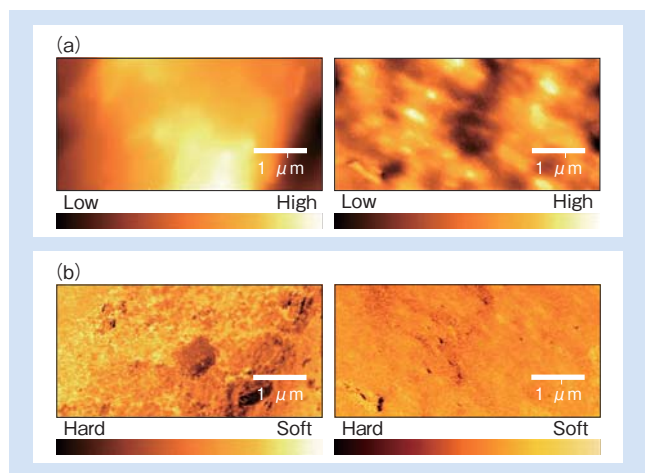


図6 シラングラフトCPE表面のAFMマッピング像(50°C)  
 (左)シランカップリング剤(No.1)[ゲル分率(Stage I):18%]  
 (右)シランカップリング剤(No.2)[ゲル分率(Stage I):5%]  
 (a)形状像(b)位相像

Fig.6 Atomic force microscopy images of surfaces of silane grafted CPE (50°C)  
 (Left) silane coupling agent (No.1) [gel fraction in Stage I: 18%]  
 (Right) silane coupling agent (No.2) [gel fraction in Stage I: 5%]  
 (a) shape mapping image (b) phase mapping image

表4 ケーブルシースの特性結果

Table 4 Properties of cable sheath

Item	Test condition	Requirement*		Result
Tensile properties	20°C	Tensile strength (MPa)	≥10	12.0
		Elongation at break (%)	≥300	447.0
Thermal aging	70°C, 240 h	Retention of tensile strength (%)	≥85	101.0
		Elongation at break (%)	≥250	430.0
		Retention of elongation at break (%)	≥75	96.2
		Variation of tensile strength (%)	≤ 40	-16.2
Immersion in mineral oil	100°C, 24 h	Variation of elongation at break (%)	≤ 40	-24.6
		Elongation under load (%)	≤175	23.7
Hot set test	200°C, 15 min 0.2 N/mm <sup>2</sup>	Elongation after unloading (%)	≤25	-3.1

\* IEC60245-1 (Type of compound : SE 4)

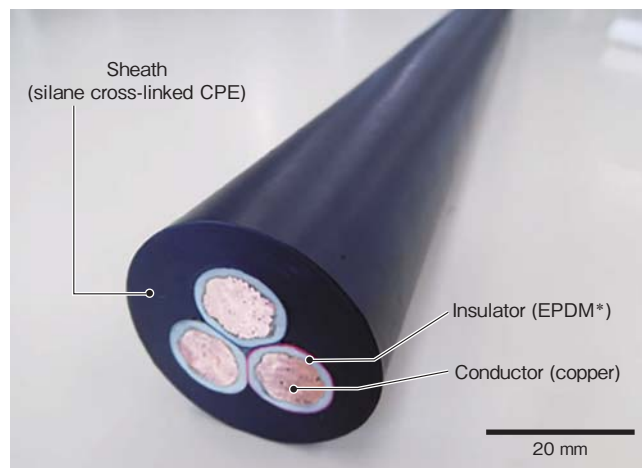
## 5. ケーブル被覆材への適用

ケーブルシース(最外保護層)へのシラン架橋CPEの適用を検討した。4章での検討配合をもとにして、ケーブルシース材として要求される特性を満足するために軟化剤、カーボンブラック、滑剤などを添加したシラングラフトCPEコンパウンドを作製した。架橋触媒と酸化防止剤をCPEに練り込んだマスターバッチとともにケーブル製造用押出機に供給し、コア(銅導体にEPDM(エチレン-プロピレン-ジエンゴム)絶縁体を被覆した電線)へ被覆したケーブルを作製した。得られたケーブルシースの特性は、IEC 60245-1(材料カテゴリ:SE 4)に準拠して評価を行った。

図7に作製したケーブルの外観を示す。シース表面は平滑であり、ケーブルの外観として十分に良好であることを確認した。

表4にケーブルシースの特性結果を示す。評価したすべての項目において、目標を十分に満足することを確認した。

以上により、ケーブルシース材としてシラン架橋CPEは十分に実用が可能であることが示された。



\* Ethylene-propylene-diene terpolymer

図7 シラン架橋CPEを用いたケーブルの外観  
 Fig.7 Appearance of cable using silane cross-linked CPE

## 6. 結 言

塩素系ポリマーである CPE のシラン架橋技術を検討し、以下の知見を得た。

- (1) CPE の加熱により発生する塩化水素を効果的に捕捉する安定剤としてエポキシ化合物を見出した。
- (2) CPE との相溶性に優れるシランカップリング剤を用いることで、成形不良の原因となるグラフト反応時の副反応の抑制と高い架橋度を両立する条件を見出した。
- (3) シラン架橋 CPE をシース材として被覆したケーブルを作製し、良好なケーブル外観と IEC60245-1 にて規定されたシース材料としての特性を十分に満足することを確認した。

高効率な塩化水素捕捉剤と相溶性の良いシランカップリング剤を用いることにより、難燃性や耐油性に優れる塩素系ポリマーである CPE のシラン架橋技術を開発し、ケーブルシース材として良好な特性を得た。本技術の適用によりケーブルの架橋工程において、より環境性や経済性に優れた製造方法を提供できるものと考えられる。今後、港湾クレーン用のキャブタイヤケーブルとして高い成長が見込まれている東南アジア市場への拡販や今回得られた知見を基に他の機能性ポリマーへシラン架橋技術の展開を図っていく。

## 7. 謝 辞

本研究の推進にあたり、村木孝仁氏、本棒享子氏（いずれも日立製作所）には貴重なご助言や分析へのご協力を賜った。ここに感謝の意を表す。

## 引用文献

- 1) 大谷：繊維学会誌，vol. 31 (1975)，No. 7，p.187.
- 2) 増川：日本ゴム協会誌，vol. 57 (1984)，No. 11，p.743.
- 3) 中村，外：シランカップリング剤の効果と使用法，サイエンス&テクノロジー，(2006)，p.170.
- 4) R.F.Fedors: A Method for Estimating Both the Solubility Parameters and Molar Volumes of Liquids, Polym. Eng. Sci., 14 (1974), p.147.



芦原 新吾  
Shingo Ashihara  
日立金属株式会社  
電線材料カンパニー  
電線材料研究所



青山 貴  
Takashi Aoyama  
日立金属株式会社  
電線材料カンパニー  
電線材料研究所

# 25 Gbit/s/ch × 4ch 差動信号伝送ケーブルの低クロストーク化

## Crosstalk Reduction in 25 Gbit/s/ch × 4ch Differential Signal Transmission Cable

南 畝 秀 樹 \*  
Hideki Nonen

熊 倉 崇 \*  
Takashi Kumakura

芳 賀 裕 希 \*  
Yuki Haga

石 松 洋 輔 \*  
Yosuke Ishimatsu

深 作 泉 \*  
Izumi Fukasaku

杉 山 剛 博 \*  
Takehiro Sugiyama

日立金属は、信号線導体間の電磁結合を強めることで、損失・スキューを低減した差動信号伝送ケーブル「OMNIBIT<sup>®</sup>」を開発した。25 Gbit/s/ch × 4ch 差動信号伝送ケーブルアッセンブリとしての実用化にあたり、伝送チャンネルの信号対ノイズ比マージン (COM : Channel Operating Margin) 3 dB 以上が IEEE 802.3by で求められている。これを満たすには、低損失に加え、低クロストークの性能が必要となる。今回、電磁界解析によるケーブル端末のグランド配置構造を検討し、クロストークの小さいケーブル端末構造を開発した。ケーブル長 3 m の製品サンプルを製作し、前方誤り訂正 (FEC : Forward Error Correction) なし、ビット誤り率 (BER : Bit Error Ratio)  $10^{-12}$  のチャンネル設定条件において、COM 3 dB 以上を実現した。

Hitachi Metals has developed OMNIBIT<sup>®</sup>, a low insertion-loss, low intra-skew differential signal transmission cable with a co-extruded insulated structure that enhances the electromagnetic coupling between two signal conductors. For 25 Gbit/s/ch × 4 channel cable assemblies, the IEEE 802.3by standard requires more than 3 dB of channel operating margin (COM) for practical use. To meet this requirement, low crosstalk must be achieved, in addition to low insertion loss for the raw cable. Hitachi Metals has developed a low-crosstalk cable assembly by conducting an electromagnetic field analysis on the cable end structure, and has fabricated field-grade samples with a cable length of 3 meters and verified that they achieve more than 3 dB of COM under non-FEC (Forward Error Correction) channel conditions with a BER (Bit Error Ratio) of  $10^{-12}$ .

● Key Word : Crosstalk, COM, Electromagnetic field analysis

● Production Code : OMNIBIT<sup>®</sup>

● R&D Stage : Mass-production

## 1. 緒 言

データセンターやスーパーコンピュータの性能向上には、データ伝送の高速化が欠かせない。現在、1チャンネルあたりの信号伝送速度が10 Gbit/s から 25 Gbit/s (以降、25 Gbit/s/ch)に移行しつつあり、2015年以降、25 Gbit/s/ch 信号を4チャンネル双方向伝送する100 Gbit/s 伝送が適用されている。電気信号の伝送には差動信号が用いられ、その機器間接続にはメタルケーブルアッセンブリが使われる。25Gbit/s/ch 伝送では、IEEE 802.3by において3 dB 以上の伝送チャンネルの信号対ノイズ比マージン (COM : Channel Operating Margin) が要求されている<sup>1)</sup>。これを満たすには、ケーブルアッセンブリの低損失、低スキュー性能に加え、低クロストーク性能が必要となる。

日立金属では、信号線導体間の電磁結合を強めることで、

損失やスキューの低減が可能であることを見出し、2本の信号線を一括被覆することで信号線導体間の電磁結合を強めた差動信号伝送ケーブル「OMNIBIT<sup>®</sup>」を開発した<sup>2)~4)</sup>。OMNIBIT を用いた25Gbit/s/ch 用のケーブルアッセンブリを実用化するにあたり、ケーブル端末部の低クロストーク性能が課題となっていた。

今回、ケーブルアッセンブリのクロストーク特性向上を目的に、電磁界解析を活用したケーブル端末部の構造検討を行った。その結果、ケーブル端末部の構造を見直すことで、クロストークの低減が可能であることを確認した。さらに、改良したケーブル端末部によるケーブルアッセンブリを試作、FEC (Forward Error Correction: 前方誤り訂正) なし、BER (Bit Error Ratio : ビット誤り率)  $10^{-12}$  のチャンネル設定条件において3 dB 以上のCOMを実現した。本報では、その検討内容について報告する。

\* 日立金属株式会社 電線材料カンパニー

\* Cable Materials Company, Hitachi Metals, Ltd.

## 2. 開発目標

### 2.1 ケーブルアセンブリの構造

開発する差動信号伝送ケーブルアセンブリの構造を図1に示す。各対シールドケーブル8本を捩り合わせてジャケットを被せ、その両端にコネクタを取り付けた構造で、4チャンネルの25 Gbit/s/ch 信号を双方向伝送する。



図1 25 Gbit/s/ch × 4ch 差動信号伝送ケーブルの外観  
Fig.1 Appearance of 25 Gbit/s/ch × 4ch differential signal transmission cable

ケーブルには2芯一括被覆ケーブル OMNIBIT<sup>®</sup> を用いる。ケーブルの構造を図2に、寸法・条件を表1に示す。

絶縁体である発泡ポリエチレンの断面形状は、差動モードインピーダンスが100 Ωになるよう、絶縁体形状と信号線導体位置を制御しながら押出成型する。絶縁体表面には、ケーブル長手方向に銅テープを添わせて巻く縦添え巻

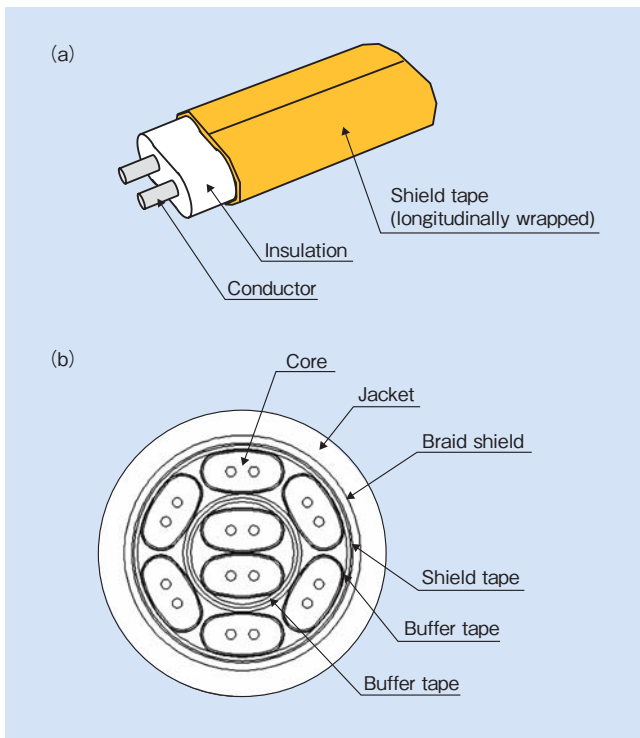


図2 ケーブル構造  
(a) OMNIBIT<sup>®</sup> の基本構造  
(b) 25 Gbit/s/ch × 4ch ケーブルの断面構造

Fig.2 Cable structure

- (a) core structure of OMNIBIT<sup>®</sup>
- (b) section of 25 Gbit/s/ch × 4ch cable

きによりシールドを形成する。一般的なケーブルではグラウンド接続のためにドレイン線を添わせるが、これは損失やスキューを劣化させる要因となる。そこでOMNIBITでは、ドレイン線を添わせない構造をとっている。

ケーブル端末構造を図3に示す。ケーブルの端末には、基板表面に4本、裏面に4本、2芯一括被覆ケーブルをはんだ接続したパドルカード基板を使用する。ケーブルはんだ接続部と反対側の基板端にはカードエッジ部をもうけ、伝送機器のコネクタ(レセプタクル)に差し込んで嵌合することで電気的な接続を実現する。パドルカード基板は金属製ケースに収納されており、全体でプラグコネクタとなる。

表1 ケーブルの寸法・仕様

Table 1 Cable dimensions and specifications

Item		Description	
Core	Conductor	Diameter	0.404 mm (annealed copper)
		Pitch	0.80 mm
	Insulation	Dimensions	1.37 × 2.62 mm
		Material	Foamed polyethylene
Shield tape	Structure	Longitudinally wrapped (copper/polyester)	
Cable	Buffer tape	Material	Foamed polypropylene
	Shield	Structure	Tape (aluminum/polyester) with braided wires
		Jacket	Material
		Outer diameter	9.1 ± 0.3 mm

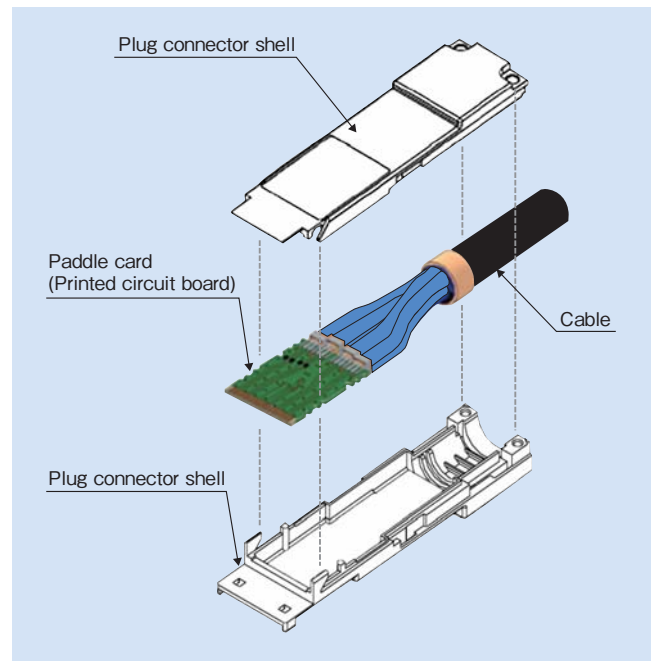


図3 ケーブル端末構造  
Fig.3 Structure of cable end

OMNIBITはグラウンド接続用のドレイン線を持たない。そのため、パドルカード基板のグラウンドパッドとシールドテープをはんだ接続する際、シールド接続用の端子を介して接続する方法と、グラウンドパッドにシールドテープを直接接続する方法がある。

## 2.2 開発目標

本開発の目標性能を表2に示す。ケーブル長は、データセンターにおけるラック内配線の最大長を想定して3mとする。

表2 25 Gbit/s/ch × 4ch ケーブルの目標性能

Table 2 Target specifications of 25 Gbit/s/ch × 4ch cable

Item	Target	Conventional product
Insertion loss (12.89 GHz)	≤ 15.5 dB	14.0 dB
COM (IEEE 802.3by, non-FEC)	≥ 3.0 dB	1.9 dB

一般に、ケーブルアッセブリの伝送特性を評価する指標としてCOMが使用される。COMは各FEC方式ごとに定義された伝送チャンネルに対する信号対ノイズ比マージンであり、IEEE 802.3byでは3dB以上が要求されている。10 Gbit/s/ch × 4chのケーブルアッセブリのCOMは、FECなし、BER 10<sup>-12</sup>のチャンネル設定条件において1.9dB程度であり、25 Gbit/s/ch伝送に対して十分な性能を持っていない。

良好な信号対ノイズ比マージンCOMを確保するには、ケーブルとケーブル端末の双方に、低損失、低スキュー、低クロストークの性能が必要となる。OMNIBITは信号線導体間の電磁結合を強めた構造ゆえ、シールド表面に流れるコモンモード電流の影響を受けにくく、また、縦添えシールドテープ構造ゆえシールドテープ巻きに起因する急峻な共振(サックアウト)が発生しない。これらにより、ケーブル部分については、低損失、低スキュー、低クロストークの性能を実現している。一方で、ケーブル端末部については、パドルカード基板のグラウンド配置構造に依存したクロストークがあり、その影響がCOMを劣化させている。

クロストークは信号線間の電磁干渉であり、信号線の間隔、あるいはグラウンド配置に依存する。これは、電磁界の広がり方がグラウンドの影響を大きく受けるためである。今回、「パドルカード基板のグラウンド構造」、「ケーブル信号線接続部の構造」の違いを定性的に評価することを目的に、解析主導型の検討を行う。クロストーク低減に効果的なケーブル端末構造を解析により確認した後、25 Gbit/s/ch × 4ch 差動信号伝送ケーブルアッセブリを実際に製作し、測定値からCOMを計算し、その効果を検証する。

## 3. 開発方法

### 3.1 ケーブル端末構造の電磁界解析

クロストークの解析には、有限要素法を用いた3次元電磁界解析ソフトを使用する。解析対象のモデルを作成後、電磁界分布を計算することにより、各チャンネルのクロストーク、および電界強度分布を求める。ただし、25 Gbit/s/ch × 4ch 差動信号伝送ケーブルの全チャンネルを解析するには莫大な計算時間が必要なため、解析対象を一部のチャンネルに限定する。隣接するチャンネル間のクロストークが最も大きいこと、パドルカード基板の構造はおおよそ上下・左右対称であることを考慮し、パドルカード基板表層

の隣接チャンネル間、表裏層間の対向チャンネル間のクロストークに限定した解析を行う。

解析対象とするチャンネルおよびクロストークの定義を図4に示す。クロストークを受ける側(Victim:被害者)をパドルカード基板表層のチャンネルTX3とし、クロストークを与える側(Aggressor:加害者)を、同一面上の隣接チャンネルTX1とした「基板表層のクロストーク」、および、基板裏面の対向チャンネルTX4とした「基板層間のクロストーク」を解析する。

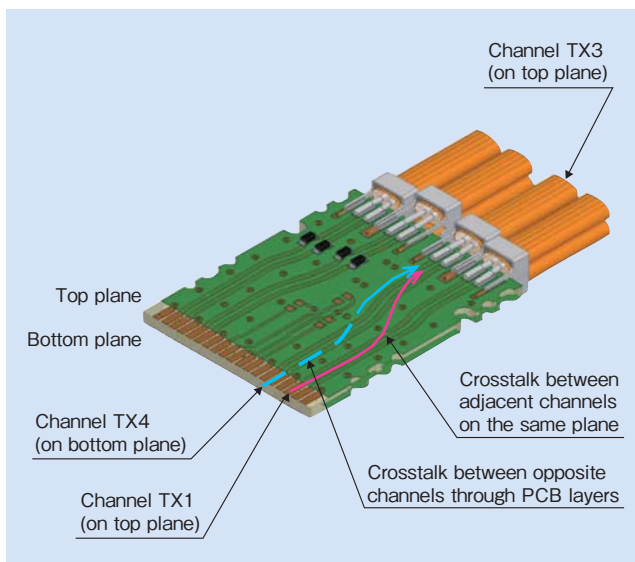


図4 解析対象のチャンネルとクロストークの定義

Fig. 4 Definitions of channels and crosstalk for electromagnetic field analysis

クロストークの低減には、パドルカード基板表層のチャンネル間、およびパドルカード基板表裏の層間にグラウンドパターンを配置することが効果的である。しかしながら、信号線はんだ接続部では差動モードインピーダンスが低下するため、パドルカード基板の信号線パッド直下層には、寄生容量を低減するためのアンチパッド(グラウンド層の局所的な開口)をもうけ、差動インピーダンスを高める構造をとる必要がある。

解析するケーブル端末構造を表3に示す。電磁界解析

表3 解析対象のケーブル端末構造

Table 3 Structure of cable end for electromagnetic field analysis

Structure	Micro-strip line, 4 layers, shield tape soldered on ground pad with a quasi-drain wire	Grounded coplanar waveguide, 6 layers, shield tape soldered on ground pad with a quasi-drain wire	Grounded coplanar waveguide, 6 layers, shield tape soldered directly on ground pad without a quasi-drain wire
Number of layers	4	6	6
Signal line	Micro-strip	Coplanar	Coplanar
PCB dimensions	16.4×22.2 mm	16.4×22.2 mm	16.4×25 mm
Differential mode impedance	100 Ω	93 Ω	93 Ω
Pitch of ground via	3.0 mm	0.6 mm	0.6 mm
Shield tape termination method	Soldered on ground pad with a quasi-drain wire	Soldered on ground pad with a quasi-drain wire	Soldered directly on ground pad without a quasi-drain wire



の解析周波数は 50 MHz から 30 GHz とし、周波数間隔は 10 MHz とする。解析は interpolating モードで行い、計算の収束条件 ( $\Delta S$ ) は 0.005 とする。

「4層 MSL & 接続端子」の信号線はマイクロストリップライン (MSL) 構造で構成する。ケーブルのシールドテープはシールド接続用の端子を介してパドルカード基板に接続する。

「6層 GCW & 接続端子」, 「6層 GCW & 直付け」は、信号線脇にグランドパターンを配置したグラunded コプレーナライン (GCW) で配線を用いる。基板層数を 6 とすることで、ケーブルの信号線接続部、カードエッジ端子直下をアンチパッドしても第 3 層、第 4 層のグランドを遮蔽層として確保する。

「6層 GCW & 直付け」は、シールド接続用の端子を用いず、シールドテープをパドルカード基板に直接接続する。これは、基板面積を大きくし、基板内層のグランドを拡張することでクロストーク低減を意図するものである。

### 3.2 製品サンプルの COM 評価

「6層 GCW & 直付け」のパドルカード基板を製作し、ケーブル長 2 m, 2.5 m, 3 m の 25 Gbit/s/ch × 4ch 差動信号伝送ケーブルを COM を実際に評価する。

クロストークの測定には 16 ポートネットワークアナライザを用いる。測定周波数は 50 MHz から 30 GHz とし、10 MHz 間隔で測定を実施する。ネットワークアナライザの校正は測定器の高周波ケーブル端で行う。したがって、得られるデータは、特性評価用基板の特性を含む。遠端クロストークと近端クロストークを別々に測定した後、ネットワークアナライザからタッチストーン形式でデータを取り出し、数値計算ソフトにより COM を求める。COM の算出には、IEEE 802.3by の FEC なし、BER  $10^{-12}$  のチャンネル設定条件を使用する。

## 4. 結果

### 4.1 ケーブル端末構造の電磁界解析結果

「基板表層のクロストーク」を図 5 に、「基板層間のクロストーク」を図 6 に示す。

「4層 MSL & 接続端子」よりも「6層 GCW & 接続端子」の方が、基板表層、基板層間のいずれのクロストークも小さいことを確認した。これは、パドルカード基板表層がグラunded コプレーナラインであること、信号線接続部直下にアンチパッドを持たないグランドを内層に持つことで「基板層間のクロストーク」が低減することを示す結果である。

また、「6層 GCW & 接続端子」よりも「6層 GCW & 直付け」の方が、基板層間のクロストークが小さいことも確認した。これは、上述の要素に加え、信号線接続部直下の内層グランドを拡張することで「基板層間のクロストーク」が低減することを示す結果である。

3 種類のケーブル端末構造では「基板層間のクロスト

ク」に顕著な差が見られることが分かった。そこで、信号線はんだ接続部のパドルカード断面電界分布を電磁界解析により観察した。結果を図 7 に示す。

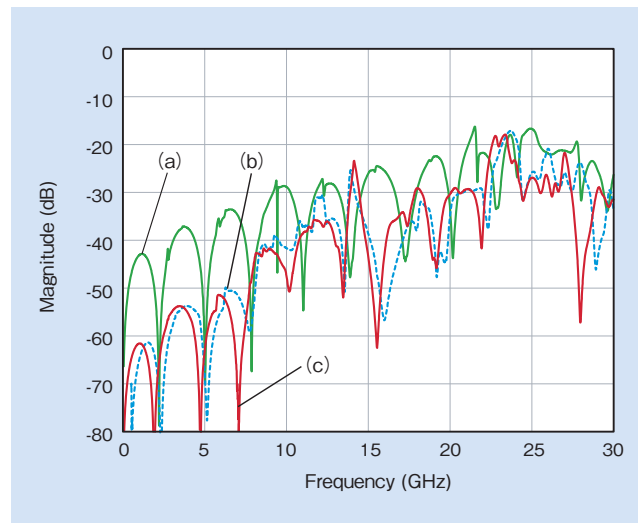


図5 基板表面のクロストーク解析結果

- (a) 4層 MSL & 接続端子
- (b) 6層 GCW & 接続端子
- (c) 6層 GCW & 直付け

Fig.5 Analysis results for crosstalk between adjacent channels on the same paddle card plane

- (a) micro-strip line, 4 layers, shield tape soldered on ground pad with a quasi-drain wire
- (b) grounded coplanar waveguide, 6 layers, shield tape soldered on ground pad with a quasi-drain wire
- (c) grounded coplanar waveguide, 6 layers, shield tape soldered directly on ground pad without a quasi-drain wire

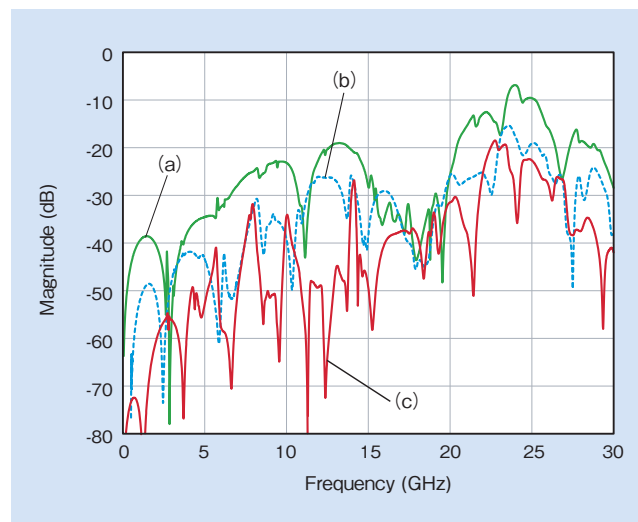


図6 基板層間のクロストーク解析結果

- (a) 4層 MSL & 接続端子
- (b) 6層 GCW & 接続端子
- (c) 6層 GCW & 直付け

Fig.6 Analysis results for crosstalk between opposite channels through paddle card layers

- (a) micro-strip line, 4 layers, shield tape soldered on ground pad with a quasi-drain wire
- (b) grounded coplanar waveguide, 6 layers, shield tape soldered on ground pad with a quasi-drain wire
- (c) grounded coplanar waveguide, 6 layers, shield tape soldered directly on ground pad without a quasi-drain wire

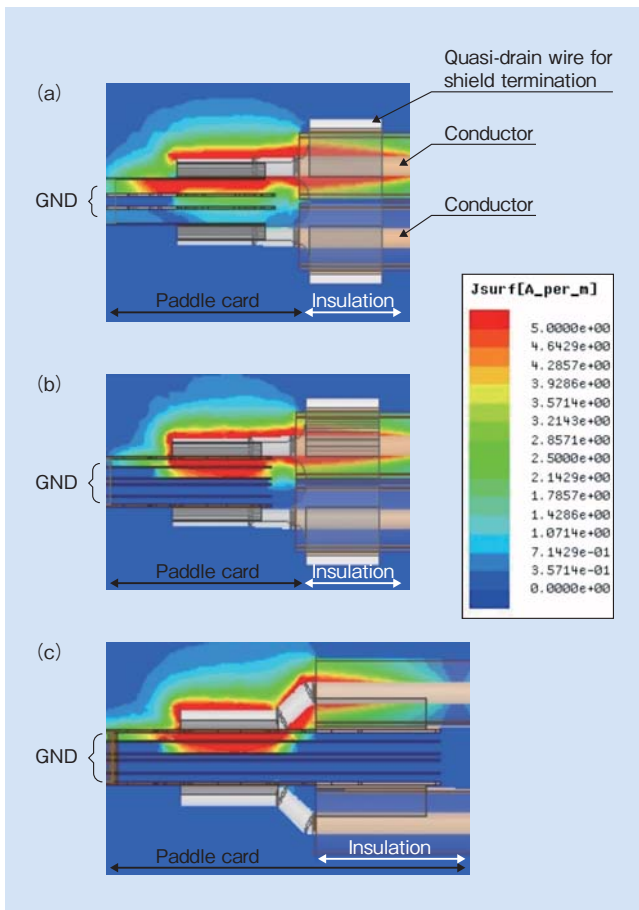


図7 信号線はんだ接続部の基板側断面の電界分布

- (a) 4層MSL & 接続端子
- (b) 6層GCW & 接続端子
- (c) 6層GCW & 直付け

Fig.7 Electric field at solder joint point of paddle card, sectional view  
 (a) micro-strip line, 4 layers, shield tape soldered on ground pad with a quasi-drain wire  
 (b) grounded coplanar waveguide, 6 layers, shield tape soldered on ground pad with a quasi-drain wire  
 (c) grounded coplanar waveguide, 6 layers, shield tape soldered directly on ground pad without a quasi-drain wire

「4層MSL & 接続端子」はパドルカード基板層間を遮蔽するグラウンド層を内層に持たないため、基板表面(図の上側)の電界が基板裏面(図の下側)に広がっている様子が確認できる。このため、基板層間のクロストークが大きいと言える。

「6層GCW & 接続端子」は基板層間を遮蔽するグラウンド層を内層に持つものの、パドルカード基板端部とグラウンド層端部に内層グラウンド層が存在しないわずかな空間で、基板表面の電界が基板裏面に漏れ出ていることが確認できた。通常、基板の信頼性を考慮し、基板内層のグラウンドを基板端までは設けない。そのため、基板端には、内層グラウンド層が存在しない空間が必然的に生じてしまう。

これに対し「6層GCW & 直付け」では、信号線はんだ接続部で、基板表面の電界が基板裏面に漏れ出ないことが確認できた。これは、基板内層のグラウンドを拡張したことで、パドルカード基板端部とグラウンド層端部のわずかな空間を、電界分布の影響がない位置までずらすことができ

たためと考えられ、意図した効果が得られていることを示す結果である。

## 4.2 製品サンプルのCOM評価結果

製作した25 Gbit/s/ch × 4ch 差動信号伝送ケーブル製品サンプルのCOMを、IEEE 802.3byのFECなし、BER  $10^{-12}$ のチャネル設定条件に基づき計算した。COMは、ホスト側機器に搭載されるLSI (Large Scale Integrated Circuit: 大規模集積回路) パッケージの基板線路長によりCase-1 (線路長12 mm)、Case-2 (同30 mm)の2つの値が定義されている。いずれも、COM 3 dB以上が求められている。

ケーブル長に対するCase-1 COMの計算結果を図8に、Case-2 COMの計算結果をを図9に示す。

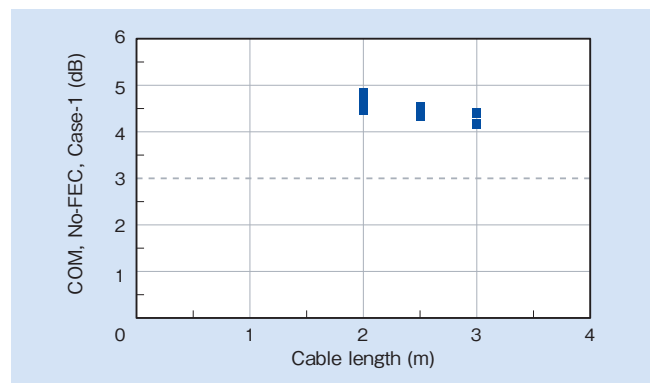


図8 COM計算結果(Case-1, IEEE 802.3by, FECなし)

Fig.8 Results for COM (Case-1, IEEE 802.3by, non-FEC)

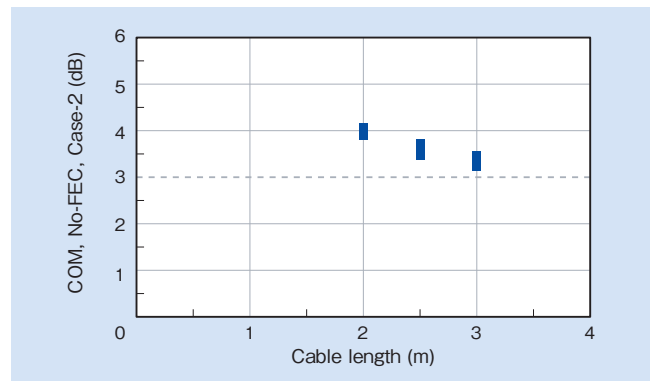


図9 COM計算結果(Case-2, IEEE 802.3by, FECなし)

Fig.9 Results for COM (Case-2, IEEE 802.3by, non-FEC)

Case-1, Case-2とも、ケーブル長3 mまでのいずれの製品サンプルにおいて、COMが3 dB以上であることを確認した。これは、FECなしの条件でBER  $10^{-12}$ を実現するのに必要なマージンを持っていることを示す結果である。ケーブル長3 m品の開発目標性能に対する評価結果を表4に示す。

表4 25 Gbit/s/ch × 4ch ケーブルの評価結果  
 Table 4 Test results for 25 Gbit/s/ch × 4ch cables

Item	Target	Result
Insertion loss (12.89 GHz)	$\leq 15.5$ dB	14.6 dB
COM (IEEE 802.3by, non-FEC)	$\geq 3.0$ dB	4.3 dB (Case-1) 3.3 dB (Case-2)

## 5. 結 言

25 Gbit/s/ch × 4ch 差動信号伝送ケーブルにおける伝送チャンネルの信号対ノイズ比マージン COM 3 dB 以上を実現するため、ケーブル端末のグラウンド配置構造を検討した。電磁界解析により、「パドルカード基板のグラウンド構造」, 「ケーブル信号線接続部のグラウンド構造」の違いを定性的に評価し、以下の結論を得た。

- (1) 基板表層クロストークの低減には、「グランデッドコプレーナライン」が有効である。
- (2) 基板層間クロストークの低減には、「ケーブルの信号線接続部、カードエッジ端子直下をアンチパッドしても、それ以外の内層グラウンドが遮蔽層として存在する多層基板」が有効である。
- (3) また、基板層間クロストークの低減には、ケーブルのシールドをパドルカード基板表面に直接接続することで基板内層のグラウンドを広くとることが特に有効である。

電磁界解析においてクロストーク低減を確認したケーブル端末構造を用い、25 Gbit/s/ch × 4ch 差動信号伝送ケーブル製品サンプルを製作し、IEEE 802.3by の FEC なし、BER  $10^{-12}$  のチャンネル設定条件に基づき COM を計算した。この結果、Case-1, Case-2 とも、ケーブル長 3 m までのいずれの製品サンプルにおいて、COM が 3 dB 以上であることを確認した。

## 引用文献

- 1) IEEE: IEEE 802.3by-2016, IEEE Standard for Ethernet- Amendment 2: Media Access Control Parameters, Physical Layers, and Management Parameters for 25 Gb/s Operation
- 2) 杉山剛博他：工学技術研究誌日立電線, 31 (2012), p.21.
- 3) 加賀雅文他：工学技術研究誌日立電線, 32 (2013), p.23.
- 4) 杉山剛博他：日立金属技報 Vol.30 (2014), p.46.



南 畝 秀樹

Hideki Nonen

日立金属株式会社  
電線材料カンパニー  
電線材料研究所



熊 倉 崇

Takashi Kumakura

日立金属株式会社  
電線材料カンパニー  
電線材料研究所



芳 賀 裕 希

Yuki Haga

日立金属株式会社  
電線材料カンパニー  
電線材料研究所



石 松 洋 輔

Yosuke Ishimatsu

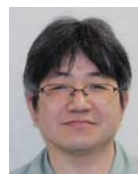
日立金属株式会社  
電線材料カンパニー  
電線材料研究所



深 作 泉

Izumi Fukasaku

日立金属株式会社  
電線材料カンパニー  
電線材料研究所



杉 山 剛 博

Takehiro Sugiyama

日立金属株式会社  
電線材料カンパニー  
電線材料研究所

# 低フリクションを実現する自己潤滑性特殊鋼の境界潤滑機構

## Boundary Lubrication Mechanism for Self-lubricating Specialty Steel with Low Friction Loss

久保田 邦親\*  
Kunichika Kubota

上田 精心\*  
Seishin Ueda

庄司 辰也\*  
Tatsuya Shoji

開発特殊鋼 SLD-MAGIC™ は 2005 年に開発され、その低フリクション性により冷間塑性加工分野の金型材料として特に耐カジリ性に優れているため順調に売上高は拡大してきた。しかしながら、そのナノレベルのメカニズムは解明されてはいなかった。そこで、ナノレベルの情報を得られる XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)、放射光、ラマン分光法を用い、摩擦現象との対比で解析を行ったところ、合金元素と潤滑油の相互作用により、低フリクション性が発現しその原因は、潤滑油が変質した炭素結晶のタイプにより理解できることが分かった。このような境界潤滑下における摩擦挙動を説明するため、炭素結晶の競合 (CCSC; Competitive Crystal Structures of Carbon) モデルを提案し、2016 年現在は自動車等の摺動部品に応用展開中である。本報告では、モデル構築の過程とそれから導き出されるトライボシステムの展望について述べる。

The Hitachi-developed steel SLD-MAGIC™ has become popular in the Japanese die and mold market for cold-working processes because it exhibits superior galling resistance to other steel and iron materials. However, until recently, the nanoscale mechanism responsible for its lubrication properties has not been well understood. To clarify this issue, samples of different types of steel were analyzed using ball-on-disk tribometry, X-ray photoelectron spectroscopy, Raman spectroscopy, and X-ray fluorescence spectroscopy using synchrotron radiation. The results led to the development of a new boundary lubrication model, referred to as the CCSC model. This report describes the foundations of this model and its tribological implications.

● Key Word : 境界潤滑, 潤滑油, グラファイト層間化合物  
● Production Code : SLD-MAGIC

● R&D Stage : Mass Production

## 1. 緒言

自動車部品関係の摺動部品や、産業機器部品の使用環境の変化により低フリクション化のニーズが高まっている。この分野は科学技術分野としては、トライボロジーと呼ばれ、さまざまな研究がなされている。トライボロジーではおおよそ、流体潤滑と境界潤滑状態という2つの潤滑モードに分類され、前者はレイノルズ方程式より出発した流体潤滑理論で、構造、潤滑油設計に大いに寄与している。一方、固体同士の接触が主となる、境界潤滑下では確固とした設計方針が出せる理論がない。そのような中、日立金属が開発した冷間ダイス鋼 SLD-MAGIC™ の摩擦特性の調査を行っていたところ、室温近くの境界潤滑下での摩擦挙動において摩擦係数が上がりにくい性質（以下、自己潤滑性と記す）があることが分かった。その耐久性は、

特にハイテン成形用の金型で発揮され、その耐カジリ性（焼付き性）の高さゆえに冷間塑性加工分野で利用が拡大した<sup>1)</sup>。

このため、適用分野拡大を狙い、境界潤滑の本質的な理解を深めるために、SLD-MAGICの摩擦特性をさまざまな角度から検討した。その結果、自己潤滑性の発現因子は合金元素においては、CuとSが作用していることが判明した<sup>2)</sup>。また材料と吸着有機物との相互作用で起こることも判明した<sup>3)</sup>。しかしながら、そのナノレベルのメカニズムは不明であった。

そのため、XPS、放射光、ラマン分光法を用いて解析を行ったところ、吸着有機分子が分解できる炭素の結晶のタイプにより摩擦挙動が変化することを見出し、それを炭素結晶の競合モデル (Competitive Crystal Structures of Carbon; CCSC モデル) として提案した。このモデルは油

\* 日立金属株式会社 高級金属カンパニー

\* High-Grade Metals Company, Hitachi Metals, Ltd.

潤滑における機械損傷のメカニズムを説明できる<sup>4)</sup>。本報告では、そのモデルの創出過程と展望について報告する。

## 2. 実験方法

表1に評価装置および条件を示す。摩擦係数計測用の試験機はASTM G99相当のボールオンディスク試験機で、ディスク側をテストピースとし、ボールは直径6 mmのSUJ2 (62HRC)を用いた。XPSは島津製作所製 $\mu$ -ESCA AXIS、放射光はJ-Park KEK-PF 日立専用ラインBL-11B、ラマン分光法は日本電子製JRS-SYS200を用いた。表2には実験に用いた合金組成を示す。油の吸着は、図1の状態は無洗浄でのテストを行い、図10では油を塗布して布で拭きとっていたが、それ以降のデータに関してはEppendorf社製精密ピペット(10-100  $\mu$ l)を用い、アセトン希釈により精密な付着量の管理を行った。

表1 評価装置および条件

Table 1 Analysis methods and conditions

Name of equipment	Manufacturer or place	Details of condition
Ball on disk	Nanotec (Japan)	ball; $\phi$ 6 mm SUJ2 (AISI 52100) 62HRC, radius of friction track; 2.89 mm, pressure; 80 MPa, velocity; 11 m/min, disk specimen; $\phi$ 20 mm $\times$ 5 t (Ra; 0.2 $\mu$ m), equivalent to AISI G99
XPS analysis	Shimadzu	$\mu$ -ESCA AXIS 15 keV target; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Synchrotron radiation	J-PARC	KEK-PF, exclusive line of Hitachi BL-11B
Raman analysis	JOEL	JRS-SYS2000 (infrared wavelength; 633 nm)

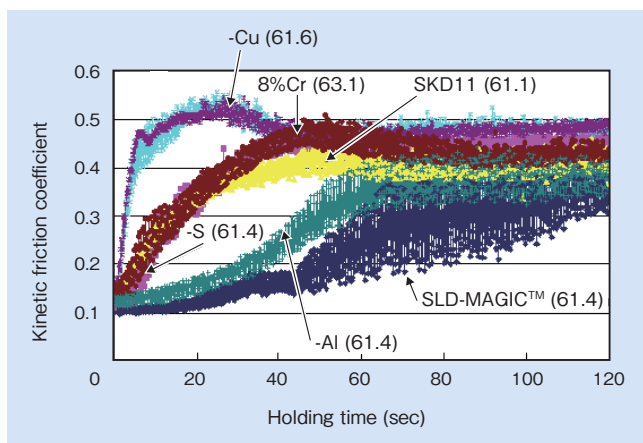


図1 摩擦挙動に作用する合金元素( )内数字は硬さ(HRC)

Fig.1 Effect of alloying elements on frictional behavior (numbers in parentheses show hardness (HRC) of disk specimens)

## 3. 実験結果

### 3.1 SLD-MAGICの摩擦特性

#### 3.1.1 合金元素の影響(CuとSの効果)

図1は合金実験により確かめられた摩擦挙動に作用する金属元素を示す。本実験では、自己潤滑性に有効と思われる元素をSLD-MAGICから抜いて実験を行った。意図的脱脂が行われていないこれらの結果より、-Al (SLD-MAGICからAlを抜いた組成)、開発鋼SLD-MAGICのみ

保持時間40秒以下で摩擦係数が特に低く、CuとSを同時添加したものは良好な特性を示していることが分かった<sup>2)</sup>。

図2は図1のJIS SKD11とSLD-MAGICだけの摩擦係数の時間変化を抜き出したものである。この中で、摺動を10秒間行った摩擦ありと摩擦なしの表面分析をXPSで行った。図3にその結果を示す。表面は炭素のコンタミネーションが多いが、Arスパッタを進めると徐々にFe, Oのピークが上がった。しかし、CuとSは検出されなかった。

表2 供試材の化学組成

Table 2 Chemical compositions of samples

SLD-MAGIC™	Fe-1.0%C-8.3%Cr-Ni-Mo-W-Al-Cu-S
SKD11	Fe-1.5%C-12.0%Cr-Mo-V
8%Cr steel	Fe-1.0%C-8.3%Cr-Mo-V
-Cu	Fe-1.0%C-8.3%Cr-Ni-Mo-W-Al-S
-S	Fe-1.0%C-8.3%Cr-Ni-Mo-W-Al-Cu
-Al	Fe-1.0%C-8.3%Cr-Ni-Mo-W-Cu-S



図2 SKD11とSLD-MAGIC™のXPS分析結果

Fig.2 Frictional behavior of samples used for XPS analysis

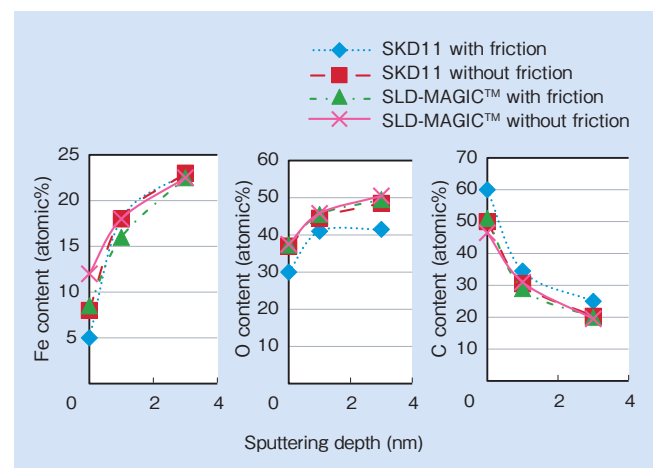


図3 最表面から3 nmの深さまでの元素分布

Fig.3 Composition profiles from top surface to 3 nm depth

### 3. 1. 2 SKD11との摩擦面の違い(自然酸化物の形成状況)

図4にはスパッタしなかった場合のXPSによるFeの2p軌道のピークを示す。信号強度の違いはあるもののケミカルシフトは見られず、鋼種、摩擦あり/なしの化学結合状態の差異は見られなかった。次に、3 nm スパッタした場合のFeの2p軌道のピークを図5に示す。

ここでは摩擦ありのSKD11にのみ金属Feのピークが見られ、その他のものはFe酸化膜のピークのみであった。つまり、図2中に示すように、摩擦係数が上昇していたSKD11のほうが酸化膜が摩擦で薄くなっていったため、3 nm 掘り進んだことによりSKD11のみが金属新生面がむき出しになっていることを示している。図6はスパッタしなかった場合のO-1sピークであるが、水酸化物(FeOOH)、安定酸化物(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)、FeOの3つのケミカルシフトが検出された。摩擦されていないほうは開発鋼、SKD11

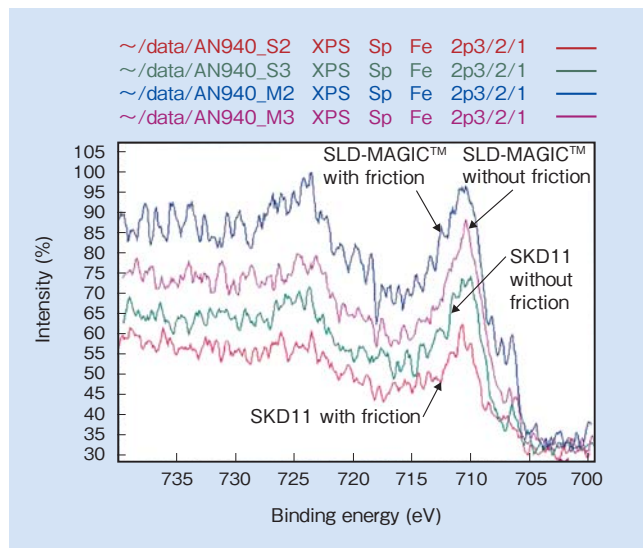


図4 スパッタなしのFe-2p軌道ピーク  
Fig. 4 Fe-2p XPS spectrum before sputtering

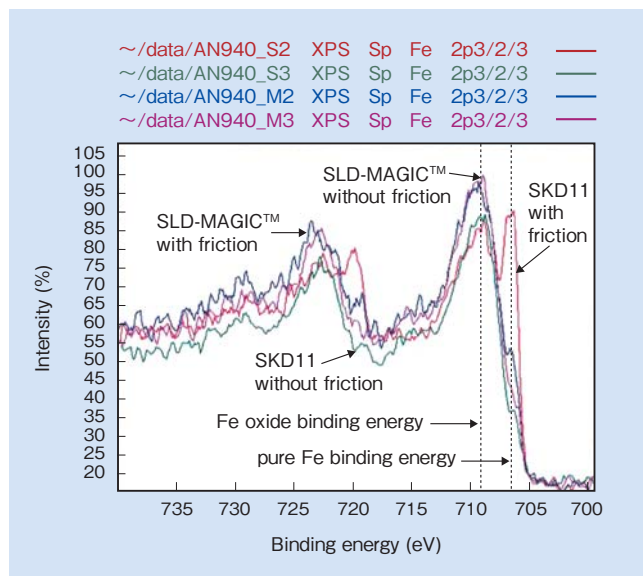


図5 3 nm スパッタした場合のFe-2p軌道ピーク  
Fig. 5 Fe-2p XPS spectrum after 3 nm sputtering

両者ともFeOのピークが高いので最表面の酸化物構造はFeO主体であることが分かる。また、摩擦ありのSKD11は安定酸化物のピークが弱まり、水酸化物のピークが高くなっていることから、酸化膜の奥は水酸化物状態になっていることが分かる。一方、摩擦ありの開発鋼のピークは、安定酸化物のピークの発達が著しいことから、FeOが安定酸化物へ変質したことがうかがえる。

以上の結果を図7にまとめた。開発鋼には酸化膜の損傷は認められないが、不安定な酸化物が摩擦により安定酸化物へ変質している。一方、SKD11では酸化膜が約2 nm程度損傷を受けた状態になっており、これが、摩擦係数が上がる原因であることが分かる。ただし、摩擦界面上のいかなる現象によって開発鋼の自然酸化膜が損傷しなかったのかは依然として不明であった。

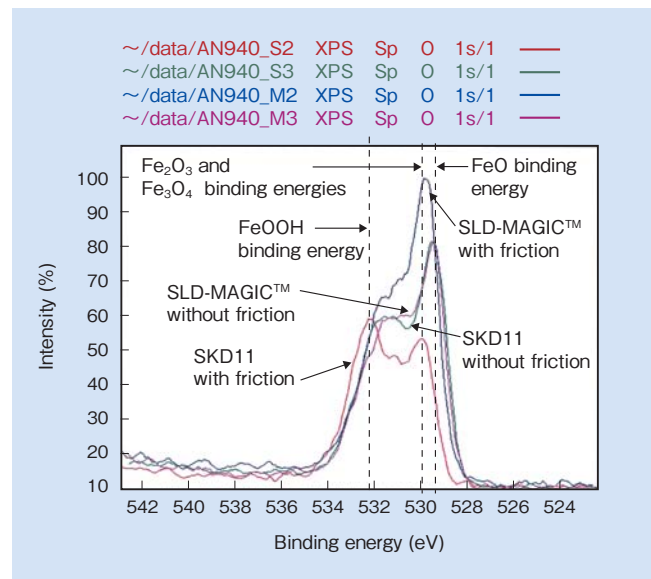


図6 スパッタなしのO-1s軌道ピーク  
Fig. 6 O-1s XPS spectrum before sputtering

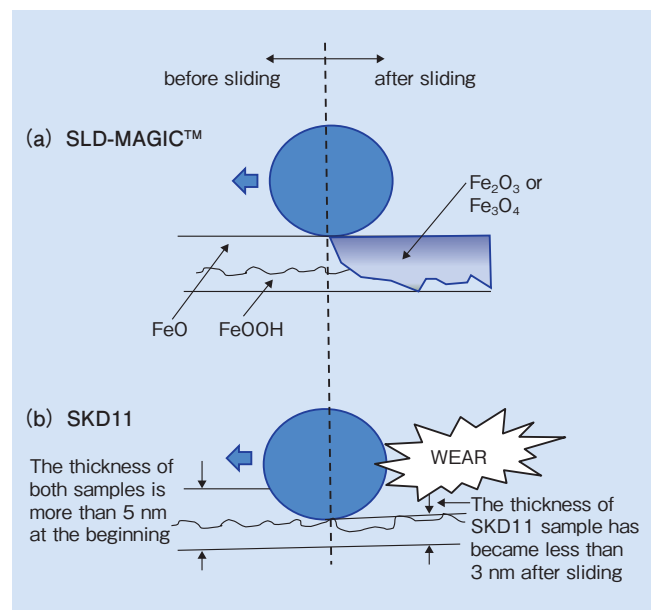


図7 XPS分析結果の模式図 (a) SLD-MAGIC™ (b) SKD11  
Fig. 7 Schematic illustration of sliding wear test based on XPS results (a) SLD-MAGIC™ (b) SKD11

### 3. 1. 3 極最表面分析 (放射光分析)

以上のように XPS 分析で開発鋼の最表面の状態は詳細には解明できなかったため、放射光を用いて、表面分析を行った。図 8 に放出電子収量の信号と蛍光 X 線の比較を示す。開発鋼には 2,470 eV 付近で SLD<sup>TM</sup> (SKD11) と違ったピークが現れ、開発鋼の最表面には S が存在していることが分かった。これをさらに詳細に見てゆくため、放出電子収量を微分したものと蛍光 X 線収量のピークを比較した。これらは最表面 (< 3 nm) と内部が同一状態だと両

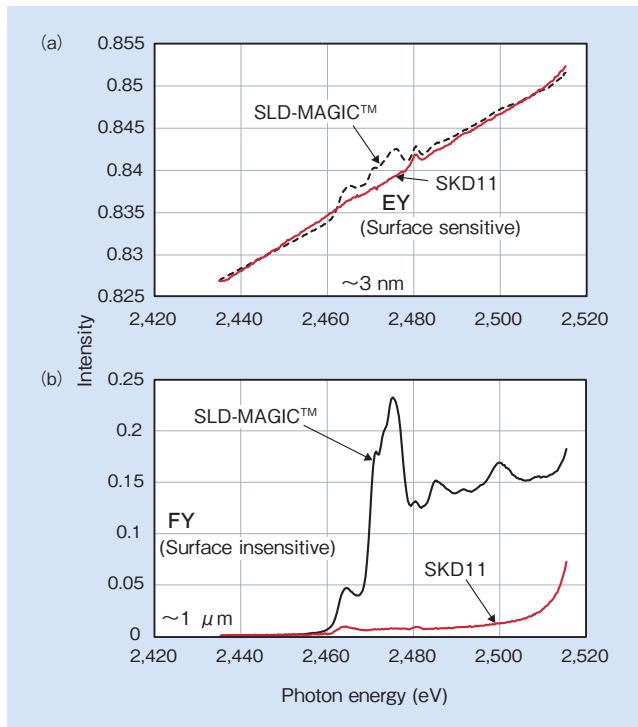


図 8 SLD-MAGIC<sup>TM</sup> と SKD11 の放射光分析結果  
(a) 放出電子収量 (EY) (b) 蛍光 X 線収量 (FY)  
Fig. 8 Synchrotron radiation results for SLD-MAGIC<sup>TM</sup> and SKD11  
(a) electron yield (EY) (b) X-ray fluorescence yield (FY)

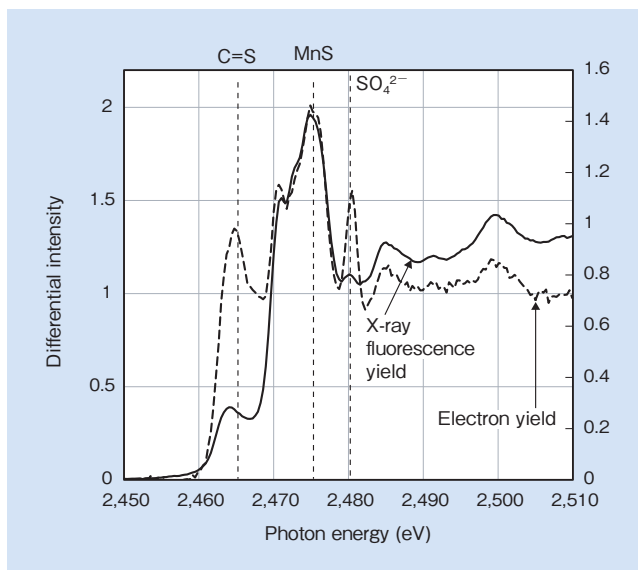


図 9 SLD-MAGIC<sup>TM</sup> に対する放射光分析詳細分析 (EY 微分値と FY の比較)  
Fig. 9 Differential EY and FY values for SLD-MAGIC<sup>TM</sup>

信号は一致するが、そうでない場合、差異を生ずる。この観点で開発鋼の信号を整理したものが図 9 である。メインピークは MnS であることがデータベースより判明したが、それ以外にも最表面に C=S 結合状態と SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> のイオン状態のものが認められた。イオン結合のケミカルシフトは弱いので断定はできないが、Cu の有効性を示す図 1 の結果と合わせて考察すると CuSO<sub>4</sub> が表面にできていることになり、C=S 結合が認められたことからチオール系有機物の関与が推察されるため有機物吸着の実験を行った。

## 3. 2 潤滑油の影響

### 3. 2. 1 Cu, S および有機物の相互作用について

ハンドリングなどで表面に微量な油脂が吸着したままとなる可能性を排除するため、意図的に有機物の吸着状態を制御し、アセトン脱脂のままとそれにタービンオイルを塗布した布で拭いた場合の摩擦試験の結果を図 10<sup>3)</sup> に示す。脱脂のままの場合、鋼種にかかわらず急激に摩擦係数が上昇するが、オイル吸着の場合、両鋼種とも摩擦係数の上昇は抑制され、特に開発鋼に良好な自己潤滑性が発現した。そのため、この表面の状態を調べるため、ラマン分光法 (波長 633 nm) で表面状態を調査した。図 11 にはオイル吸着状態の両鋼種のしゅう動トラック上を分析した結果を示す。1,450 cm<sup>-1</sup> 付近のピークがオイルのピークであることは摩擦なしの表面で確認してある。自己潤滑性を示した開発鋼にはブロードではあるが 1,600 cm<sup>-1</sup> 付近に摩擦生成物が認められ、グラファイトが多いことが分かる。一方自己潤滑性が発現しなかった SKD11 は、1,350 cm<sup>-1</sup> 付近に生成物が認められダイヤモンドであることが分かる。また、ダイヤモンドピーク付近に小さなピークが認められるが、これは鉄酸化物のピークである。これらのなかでグラファイトのピークが 1,600 cm<sup>-1</sup> 以下の場合にはアモルファスカーボンであるが 1,600 cm<sup>-1</sup> 以上で 1,640 cm<sup>-1</sup> 付近で急激に減衰する物質が不明なので特定することとした。

炭素系の無機材料の構造とピーク位置の関係を調べたが、633 nm の波長で、1,600 cm<sup>-1</sup> 以上を示すものはこの

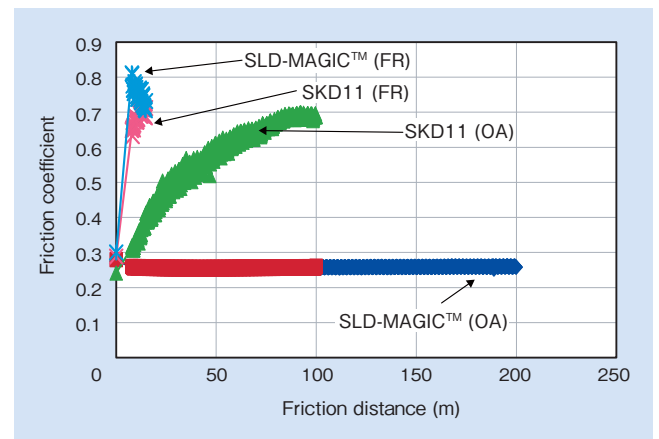


図 10 タービンオイル吸着あり (OA) / なし (FR) のボールオンディスクテスト  
Fig. 10 Results of ball-on-disk tests with (OA) and without (FR) turbine oil adsorption

中には存在しなかった<sup>5)</sup>。ラマン分光法は、格子振動だけ入射光の波長がシフトすることを原理としているので、sp3が含まれず、高カイザー側にシフトしていることからグラファイト系でかつグラファイト面内の結合力を高めるような物質を念頭に調査したところ、**図 12**のようなグラファイト層間化合物(Graphite Intercalation Compound; GIC)という物質<sup>6)</sup>が特定できた。

この物質は、グラファイト中に周期的層間隔でイオンが挿入された物質であるため、イオン-イオン層間のグラファイト数を X とすると stageX という形で整数倍の状態を取る<sup>6)</sup>。ここでイオン挿入の飽和限界値である stage1 は**図 11**に示された、1,640 cm<sup>-1</sup> 付近の急激なピークの減衰挙動と一致する。すなわち stage1 より多くのイオンは

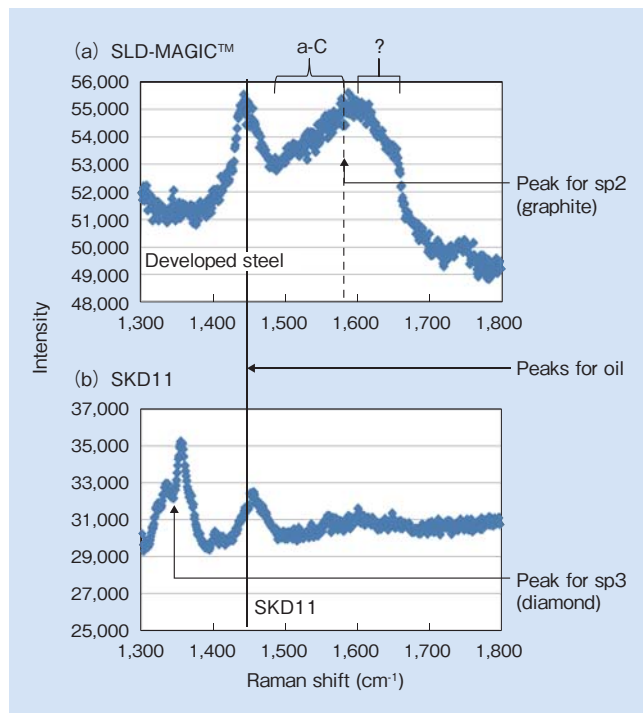


図 11 油吸着時の摩擦面のラマン分光分析結果  
(a) SLD-MAGIC™ (b) SKD11

Fig. 11 Raman spectra from frictional surfaces for the case of oil adsorption (a) SLD-MAGIC™ (b) SKD11

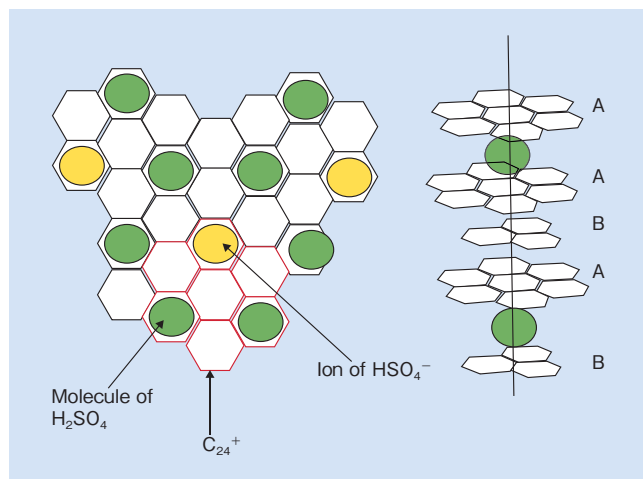


図 12 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-グラファイト層間化合物の結晶構造の模式図  
Fig. 12 Schematic drawing of crystal structure of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-GIC

吸蔵できないので stage1 より小さい GIC の状態がなく、ピークの急減が引き起こされたと考えられる。

ここで示されている GIC は、アクセプター（負イオン挿入）型であり今まで、検出された負イオンは SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>なので、このタイプのものが存在するかどうか調べたところ、膨張黒鉛などでよく応用される硫酸 GIC が存在することが分かった。さまざまな GIC のなかでもこの GIC は結晶のスタックが A/A でも A/B でもどちらでもとれる(**図 12**参照)という性質があり<sup>7)</sup>、すべりの自由度が高いため潤滑物質<sup>8)</sup>としては最適と考えられた。

上述の分析結果から炭素結晶の競合(Competitive Crystal Structures of Carbon; CCSC)モデルというものを創出した<sup>7), 9), 10)</sup>。**図 13**にその説明図を示す。出発物質であるオイルは炭化水素(C<sub>m</sub>H<sub>n</sub>)が主体なのでそれが摩擦仕事によるエネルギーを受けて脱水素化を引き起こし、ダイヤモンドとグラファイト、GIC の3つの炭素結晶が生じることで、有機物吸着下での金属の摩擦現象を説明しようとするものである。

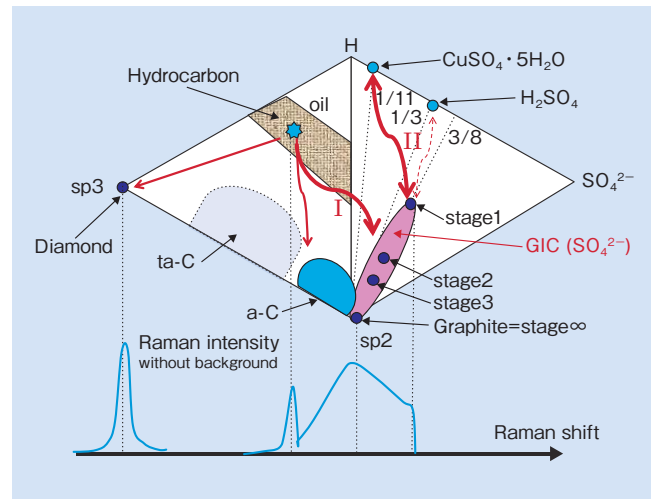


図 13 二重擬三元系状態図による炭素結晶の競合(CCSC)モデルの説明図

Fig. 13 Double quasi ternary phase diagram illustrating CCSC model

ダイヤモンドが生成すると砥粒の働きを持ち、金属の表面酸化膜を破るため凝着が引き起こされ摩擦係数が高くなる。一方で、グラファイトに変化した場合は潤滑性が保たれ、特に GIC が形成されるとさらに潤滑性能は向上するというモデルである。このモデルは極圧添加剤に添加の上限が存在する現象も説明可能である。S系有機化合物を添加してゆくと、摩擦界面に GIC が形成され良好な潤滑性を示すが、S を入れすぎると stage1 以上の濃度状態に達し SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> がフリーになり表面の自然酸化物を腐食し、摩擦損傷が生じると説明できる。

Cu の作用は、CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O を形成し先に述べた硫酸イオンがフリー化した場合、これを固定化する働きを持っているものと考えられる。**図 1**で S 入りで Cu を抜いた鋼種では、S 無添加の鋼種より摩擦係数の増加が逆に著しいことから、摩擦による SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> イオン生成は stage1 を飽和させるに十分な量が形成されていると考えられる。この



CuSO<sub>4</sub>・5H<sub>2</sub>O はHが酸化して水が形成された場合でも、結晶内に水を固定するので電解状態も防ぐような2重の働きがあると推察される。この結晶水の脱水温度は101℃であるので、表面に硫酸銅が潤沢にできていると仮定した場合、水は表面に液体状態で存在しえないことになる。

### 3.2.2 有機物の影響

当初は、化学成分種の明確でない有機物を使用し、その吸着量も制御できていなかったため、その点を改善すべく、さらなる実験を行った。図14は、開発鋼をディスクとし、油の滴下量を変えた場合の摩擦係数が0.3以上上がるまでの距離のデータを示す。潤滑性能が最も悪かったのはベンジルアミン(ベンゼンに1個のアミノ基が修飾されたもの)であったが、データのばらつきは比較的少なかった。パラフィン油はかなり微量な量でも潤滑性を発揮するがばらつきが多少大きくなった。一方パラフィン油にステアリン酸を入れたものはさらに潤滑性能は向上しているが、ばらつきが最も大きくなった。

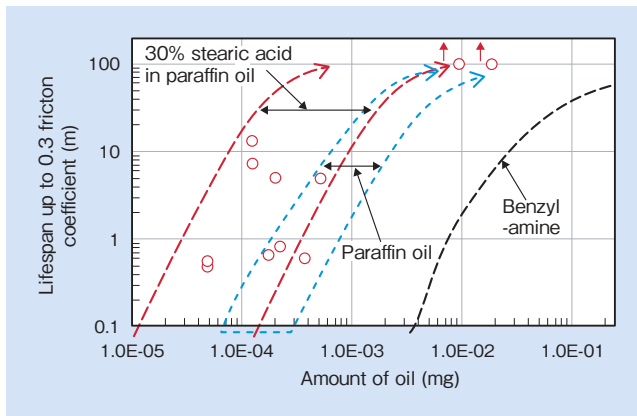


図14 SLD-MAGIC™でオイル量を変えた場合の摩擦係数0.3に到達するまでの摩擦距離

Fig. 14 Dependence of lifespan up to friction coefficient of 0.3 on amount of oil

摩擦中に有機分子がCHおよびCC結合開裂を引き起こすトライボケミカル分解<sup>11)</sup>があることはよく知られているが、ベンジルアミンはベンゼン環を含むのでこのトライボケミカル分解が最も起こりにくく、直接的なダイヤモンド化が引き起こされた可能性がある。

CC開裂になると通常の有機化学では予測がつきにくいので分析化学の質量分析計の分野で言われている、フラグメンテーションを考えるとわかりやすい。そこから考えを引き出すとCC開裂の起こりやすさは単結合>環状単結合>二重結合>ベンゼン環となる<sup>12)</sup>。このことでベンジルアミンが悪かった原因は説明可能である。

一方パラフィン油はすべて単結合なのでトライボケミカル分解が起こりやすく、それがエチレン分子(イオン、ラジカル)などに分解し、一種のディールスアルダー反応を引き起こしながらグラファイト片を形成し、それによって潤滑性が向上したと考えられる。また、ステアリン酸添加パラフィン油は潤滑性がさらに改善されているが、これは油性剤<sup>13)</sup>として働いていることが考えられる。ただし、ばら

つきが大きいということから、潤滑に悪く作用する因子も内在しているのではないかと考えられた。

ステアリン酸は炭素数18のカルボン酸であるが、カルボン酸は、炭化水素の自動酸化でも発生する物質で、摺動中の油劣化を示す物質でもある。翻って考えるとこのCCSCモデルには炭化水素の酸化という視点が抜けており、この点を改善するためにカルボン酸のCC開裂について調べた。カルボキシル基から遠い場所から順次CC開裂が起こる傾向が確認された<sup>12)</sup>が、開裂のパターンが多岐にわたるため、単純なカルボン酸であるギ酸と酢酸の実験を行った。実験には、JIS SK5とSLD-MAGIC™(両者とも62HRC)のディスクを使用した。

図15には吸着オイル量を0.05~0.15 μlに固定した場合の摩擦係数の実験結果<sup>9)</sup>を示す。この結果から、SK5において、ギ酸が強力に潤滑性を劣化させていることが分かる。また、開発材はギ酸がはいても良好な潤滑性を示すことが分かった。

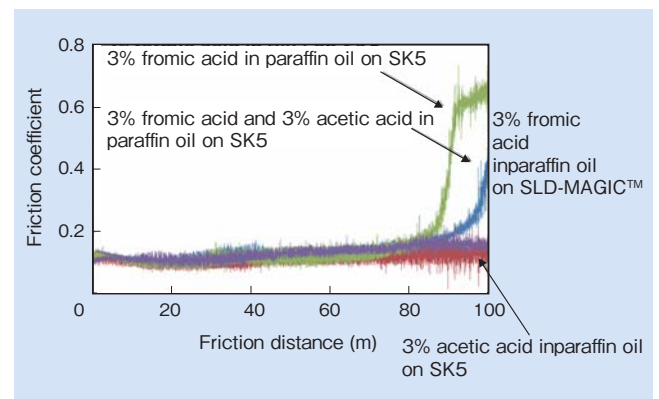


図15 パラフィン中にギ酸と酢酸を添加した場合の摩擦テスト結果(油量0.1 mm<sup>3</sup>, SK5; AISI W1-8)

Fig. 15 Results of friction tests in the presence of formic acid and acetic acid in paraffin (amount of oil; 0.1 mm<sup>3</sup>, SK5; AISI W1-8)

カルボン酸は疎水性の油中においては、以下のような、二量体を形成しやすいことから、



成長途上のグラファイト端部が酸化された場合も同様な構造が端部に形成されると考えられる。このような端部構造はグラファイト成長を抑制すると思われるが、特にギ酸はカルボン酸のなかでも二重水素結合を弱めるケト・エノール互変異性<sup>14)</sup>がないためグラファイト表面を不活性にし、強力にグラファイトの成長を抑制すると考えられる。

グラファイトは常温、常圧においても6 nm以下の粒子径(炭素数、数千~数万)のものであれば熱力学的にダイヤモンド構造が安定していることが報告されている<sup>15)</sup>。この規模でグラファイトが長くともまっていると少しの刺激でダイヤモンド粒子へと同素変態する確率が高まり、これにより形成されたナノダイヤモンド粒子が砥粒のような役割をするためにギ酸添加油は、潤滑性が劣化するものと考えられる。一方開発鋼上では、グラファイト粒子が6

nm 以下にとどまったとしても、図 12 のような GIC 構造へ変化するため、ダイヤモンド砥粒は形成されず、良好な自己潤滑性が発現する。

以上のように、有機物種で注意すべきなのは、油の酸化反応によるギ酸形成反応であり、また二重結合が飽和しているベンジルアミンも基油としては潤滑性が劣化する。

#### 4. 汎用機械部品における摺動設計

図 16 はストライベック曲線を示している。上図が一般的なもので、下図は P (圧力)、F (摩擦力)、V (相対速度) といった具体的な値で書き直したものである。よって、下図をゾンマーフェルト数 (粘性力 / 圧力の無次元数) などに変換すると、上図の一本の曲線となる。

現在、低燃費化のためオイルの粘度を下げる技術が流行を見せている。これは下図 low viscosity 状態を狙い、高 V のところでの摩擦係数を低下させることを狙っているが一方で、境界潤滑状態がひろがり、摩擦損傷が起りやすくなる。本来であれば ideal の状態を実現したいところで摩擦面積を小さくすることで、摩擦エネルギー損失の低減と軽量化が同時に狙えるが、これも面圧が大きくなり摩擦損傷が発生しやすくなる。しかし、本開発材料を用いると摩擦面積をおおむね 30% 前後低減できることがいくつかのデータから見込まれ、CCSC モデルを念頭にその方向性を模索している車両機械メーカーもある。汎用機械の耐久性は疲労設計としゅう動設計に大別され、前者は転位論と破壊力学で説明でき欠陥がなければ、おおむね材料強度の 1/2 レベルとなる。後者の許容面圧は 1/10 ~ 1/100 レ

ベルと非常に低く統一化された理論もなく試行錯誤が基本となっている。この耐久強度のギャップはダイヤモンドの形成による損傷加速もひとつの要因と解釈することができ、ダイヤモンド形成抑止に集中した摺動動部の設計を行うことで許容面圧を高めることが可能になるからである。

この観点で考えると、ただ単に硬さを上げてゆくと接触面圧を高め、かえってダイヤモンドが形成されやすくなるのでしゅう動特性が劣化するが、開発材料には高硬度でも摩擦特性に優れているというデータもある。硬さに関する設計則はまだ明確化されておらず、ダイヤモンド以外の硬質なコンタミネーションの存在状況にもよるが、開発材料は 22 ~ 62HRC と熱処理により幅広い強度に調整可能なので、現用材との差し替えを行うのであれば、同一硬度もしくは少し硬度を上げて使うことが望ましいと考えている。

また、ダイヤモンド形成を促進させるギ酸を電気化学的に取り除くフィルターの開発も重要になっていくものと思われる。潤滑油側の開発もダイヤモンド形成を抑制するという視点が必要となるだろう。例えば、極圧添加剤も S-P 共同添加<sup>16)</sup>の効果が認められているが、廃油処理の際 SO<sub>x</sub> となるので環境問題が懸念される。しかし、P 系の添加剤と本材料を組み合わせることで、S-P 共同添加のような優れた特徴が発揮されるものと予想される。また微細周期構造を狙ったテクスチャリング効果の駆使も重要な技術である。これはレイノルズ方程式の帰結として相対速度がゼロになっても、油を供給するメカニズム<sup>17)</sup>があり貧潤滑下の油供給技術として重要性を担っていくと考えられる。

以上のような材料、部品構造、潤滑油にわたる体系的な取り組みにおいては統一の指針が必要であり、CCSC モデルの精密化は重要な課題だと考えられる。

#### 5. 結 言

過酷な境界潤滑下では有機物に変質し、グラファイトができれば良好な摩擦状態を維持し、ダイヤモンドが形成されれば、潤滑特性を悪化させる。この現象は有機物種にも左右される。開発鋼 SLD-MAGIC はさらに GIC を表面に形成させることで高い潤滑性能を発揮する。その潤滑性能などが説明可能な、CCSC モデルというものを提案しそれに基づく摺動設計についても展望を述べた。

なお、本研究の一部は KEK-PF と日立製作所の共同研究 (課題番号 2012C211) として KEK-PF の BL-11B で行われた。

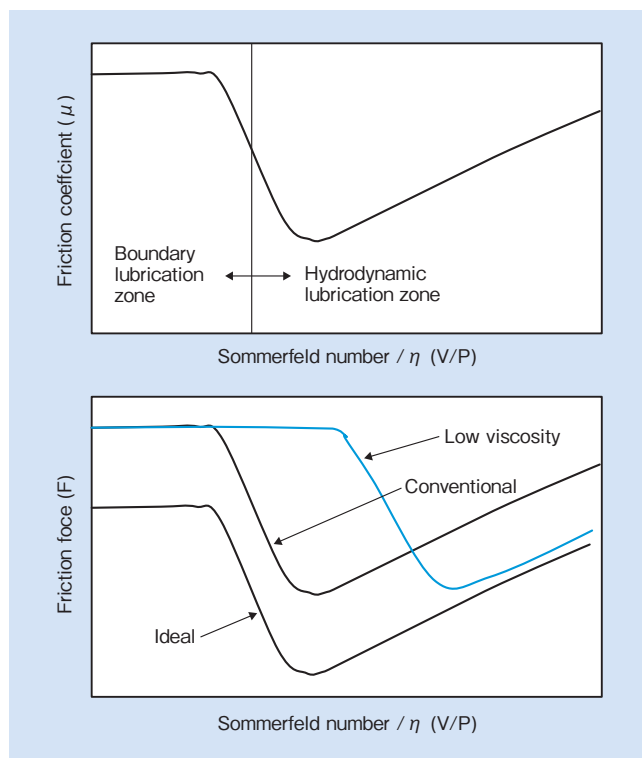


図 16 ストライベック線図の模式図  
Fig. 16 Schematic drawing of Stribeck curve

## 引用文献

- 1) 久保田邦親, 阿部行雄, 小松原周吾「ハイテン成形性に優れた冷間金型用鋼の開発」, 素形材 vol.12, (2007) p.10-12.
- 2) K.Kubota, et al.Wear Volume 271, Issues 11-12, 2 September 2011, p.2884-2889.
- 3) 久保田邦親, 大石勝彦, 田村庸: 材料とプロセス Vol.25, No.2 (2012) p.1032.
- 4) 久保田邦親, 上田精心, 庄司辰也, トライボロジー会議 2014 春姫路予稿集 C21.
- 5) A.C.Ferrali et al., Phil. Trans.R.Soc.Lond. A362 (2004), p.2477-2512.
- 6) 渡辺信淳 編著:「グラファイト層間化合物」近代編集社 (1986) p.193-195.
- 7) 久保田邦親, 上田精心, 大石勝彦, 田村庸: 日本金属学会秋季講演大会概要集 (2013) p.703.
- 8) J.L.Mansot, K.Delbe, P.Baranek, P.Thomas, F.Boucher, et al 40th Leeds-Lyon Symposium on Tribology & Tribochemistry Forum 2013, Sep 2013, Lyon, France.
- 9) 久保田邦親, 上田精心, 大石勝彦, 田村庸: トライボロジー会議 2013 秋福岡予稿集 D42.
- 10) 久保田邦親, 上田精心, 庄司辰也, 田村庸: 日本塑性加工学会講演論文集 春 (2014) p.629.
- 11) S.Mori: JTEKT Eng. Journal No.1008 (2010) 2-12
- 12) 中田尚男: 「有機偶数電子イオンのフラグメンテーションにおけるマスシフト則」 J.Mass Spectrom.Soc.Jpn.vol.50, No.4 (2002) p.173-188.
- 13) 桜井俊男: 「潤滑の物理化学 第二版」幸書房 (2004) p.245-248.
- 14) メートランド・ジョーンズ「ジョーンズ有機化学(下)」東京化学同人社 (2000) .
- 15) C.C.yang and S.Li: J. Phys. Chem. C 112, (2008), p.1423-1426.
- 16) 後藤成志 村木正芳, 「硫黄-リン系極圧添加剤における無灰系摩擦緩和剤の摩擦・摩耗特性」トライボロジスト第 51 巻 第 5 号 (2006), p.383-390.
- 17) 藤田悦夫, 久保田邦親, 舛形芳樹, 三奈木義博 国際特許 WO2004/003246.



久保田 邦親  
Kunichika Kubota  
日立金属株式会社  
高級金属カンパニー  
冶金研究所  
博士 (工学)



上田 精心  
Seishin Ueda  
日立金属株式会社  
高級金属カンパニー  
冶金研究所  
技術士 (金属部門)



庄司 辰也  
Tatsuya Shoji  
日立金属株式会社  
高級金属カンパニー  
冶金研究所

# 変圧器用 Fe 基アモルファス合金とその磁気特性測定法の規格化

## Standardization of Fe-based Amorphous Strips and Magnetic Testing Method

東 大地\*  
Daichi Azuma

中島 晋\*  
Shin Nakajima

渡壁 竜\*\*  
Ryu Watakabe

藤原 耕二\*\*  
Koji Fujiwara

石原 好之\*\*  
Yoshiyuki Ishihara

Fe 基アモルファス薄帯の国際規格化 (IEC 規格) に向けた磁気特性測定法を検討した結果、ソフトフェライトを用いた単ヨーク構成で、磁界の強さの検出には H コイル法を用いた単板試験法が適していることが分かった。回送試験の結果より、提案した単板試験法は規格に要求される相対標準偏差 3% 以下の測定再現性を有することを確認した。本研究成果をもとにした磁気特性測定法および材質の規格案を IEC/TC68 に新規提案して承認され、2018 年の発行を目標に審議中である。JIS は IEC 規格より早く 2016 年度に発行される見込みである。

To establish international standards for Fe-based amorphous strip materials, and a method for measuring their magnetic properties, a standard measurement method was studied. It was found that a single sheet tester using a single yoke made of soft ferrite and a H coil for measuring the magnetic field strength was adequate for this purpose. Through round robin tests it was confirmed that measurements of the specific power loss using the proposed method had a relative standard deviation of less than 3%, which is a sufficiently high reproducibility for the standard. The method was approved at IEC/TC68 and discussion is underway with regard to issuing this standard in 2018. It is expected that the JIS will be issued earlier than this, in fiscal 2016.

● Key Word : Fe 基アモルファス合金薄帯, 単板試験器, 規格化  
● Production Code : Metglas® 2605SA1, Metglas® 2605HB1M

● R&D Stage : Research

### 1. 緒言

液体急冷法により作製される Fe 基アモルファス合金薄帯 (以下、アモルファス) は、飽和磁束密度が 1.5 T 以上と比較的高く、低鉄損であるため平均負荷率が低い配電用変圧器の高効率化に有効である。1980 年代に米国でアモルファスを鉄心材に使用した変圧器の開発と実用化が精力的に進められた<sup>1)</sup>。日本では 1991 年から柱上変圧器への適用が始まり、2000 年以降は中国やインドなどの新興国でも広く採用されるに至った。この材料に関する規格には、電子部品用アモルファスの磁気特性試験法として JIS H 7152 がある。変圧器用アモルファスの規格としては、米国試験材料協会が発行した占積率測定法<sup>2)</sup>、磁気特性測定法<sup>3), 4)</sup>、材質規格<sup>5)</sup>が存在するものの、国際規格 (IEC 規格) は存在しない。これらの規格が制定された 1990 年代、変圧器用アモルファスの製造会社が米国企業一社であったため、変圧器に従来から使用されている方向性電磁鋼板のよ

うに複数企業が製品を供給・競合することを前提にした品質区分を有する規格となっていない。しかしながら現在では、日立金属 (前記米国企業を買収) 以外の複数社がアモルファスの製造と販売に参入しており、公正な商取引のための適切な品質区分のある材質規格、ならびに品質を測定する測定法規格を制定する必要性が高まってきた。このような状況を受けて 2012 年に磁性材料の IEC 規格を審議している IEC/TC68 (International Electrotechnical Commission/Technical Committee 68) に日本国内委員会からアモルファスの材質とその磁気特性測定法の規格化を提案して以降、日本国内委員会が規格化の作業を主導して進めており、日立金属も積極的に参加している。具体的には日本国内委員会の中に設置されたアモルファス WG において、アモルファスに適した磁気特性測定法 (主として鉄損測定法) の開発、国際回送試験の実施、ならびに材質規格案について検討してきた。これらの結果を踏まえ、IEC/TC68 に回送試験や検討結果の報告ならびに規格案の

\* 日立金属株式会社 高級金属カンパニー  
\*\* 同志社大学

\* High-Grades Metals Company, Hitachi Metals, Ltd.  
\*\* Doshisha University

提案を行ってきており、2016 年現在も IEC 規格案の作成作業を続けている。材質規格案についてはユーザーの利便性を考慮し、可能な限り方向性電磁鋼板の規格と整合を取りながらアモルファスの特徴を考慮した規格案となるように努めている。一方、IEC/TC68 に提案した規格案を基にした日本の国家規格の JIS（日本工業規格）の策定作業も同時に進められ、IEC 規格より先行して 2016 年度内に JIS が発行される見込みである。なお、本稿における磁気特性測定法は、商取引のための測定値を得ることが目的であり、商用周波数 (50 Hz, 60 Hz) における 1.3 T, 1.4 T での鉄損と 80 A/m での磁束密度の測定法である。この測定条件は、アモルファスを用いた変圧器の設計磁束密度が大体 1.3 ~ 1.4 T の範囲であることを反映したものである。

以上の背景より本稿では、磁気特性測定法の中で関心が高い鉄損測定に関する検討結果について述べる。また、国際回送試験の結果、ならびに材質規格の品質区分の考え方について説明する。

## 2. アモルファスの磁気特性測定法の検討<sup>6)</sup>

### 2.1 測定システムとアモルファス用単板試験器の検討

アモルファスの板厚は 25 μm と一般的な方向性電磁鋼板の 1/10 である。さらに、原子配列に長周期性がなくアモルファス構造のため結晶磁気異方性が存在せず透磁率が非常に高い。また、飽和磁歪定数が 27 ppm と比較的大きいため応力感受性が高いという特徴がある。これらの点に配慮しながら規格に求められる測定再現性を実現する測定法の確立が必要である。試験体としてトロイダルコアを採用した場合、アモルファスの応力感受性の高さゆえにわずかな曲率の変化によって生じるひずみが原因で磁気特性が変化し、標準磁気特性測定法に求められる測定再現性を得ることが難しい<sup>6)</sup>。そこで、測定時にひずみがかかりにくい平坦な単板試料を用いた磁気特性測定法の検討を行った。

磁気特性を測定するためには、磁束波形と磁界の強さの波形を測定する必要がある。変圧器や回転機に使用される磁性材料の磁気特性は 2 次巻線 (B コイル) に誘起される電圧波形を積分した磁束波形が正弦波になる、いわゆる磁束正弦波条件で測定される。磁界の強さの波形を測定する方法は 2 つあり、(1) 式により 1 次巻線 (励磁コイル) に流れる電流と規定の磁路長から算出する励磁電流法と、(2) 式に示したように試験片近傍に置いた空心コイル (H コイル) に誘起される電圧波形を積分することで算出する H コイル法がある。

$$H = \frac{N_1 I_1}{l_m} \quad (1)$$

$$H(t) = -\frac{1}{\mu_0 (N_H A_H)} \int_0^t U_H(t) dt \quad (2)$$

ここで、 $N_1$  : 励磁コイルの総巻数、 $I_1$  : 励磁コイルに流れる励磁電流、 $l_m$  : 既定の有効磁路長、 $\mu_0$  : 磁気定数 (4

$\pi \times 10^{-7}$  H/m)、 $(N_H A_H)$  : H コイルのエリアターン (巻数  $N_H$  × 実効断面積  $A_H$  (m<sup>2</sup>)),  $U_H$  : H コイルからの誘起電圧を表す。

図 1 に測定システムのプロット、図 2 に国際回送試験に用いた 60 mm 幅用のアモルファス用単板試験器を図 2 (a) ソフトフェライトヨーク、図 2 (b) 方向性電磁鋼板ヨークについて示す。各アモルファス用単板試験器の諸元を表 1 に示す。なお、両アモルファス用単板試験器とも励磁電流法と H コイル法で同時に測定できる構成とした。アモルファスは板厚、鉄損とも方向性電磁鋼板の約 1/10 であり、測定する信号強度が非常に小さくノイズ対策が重要となるため、低ノイズの小容量 (定格容量 25 VA) 励磁電源を使用した。本検討に用いた試験片には、呼称幅 170.2 mm のアモルファス薄帯 (日立金属製 Metglas<sup>®</sup>2605HB1M) から幅 60 mm、長さ 270 mm の形状に切り出し後、2,400 A/m の直流磁界を試験片の長手方向に印加しながら 340°C、2 時間の磁場中熱処理を施し、誘導磁気異方性を付与してある。

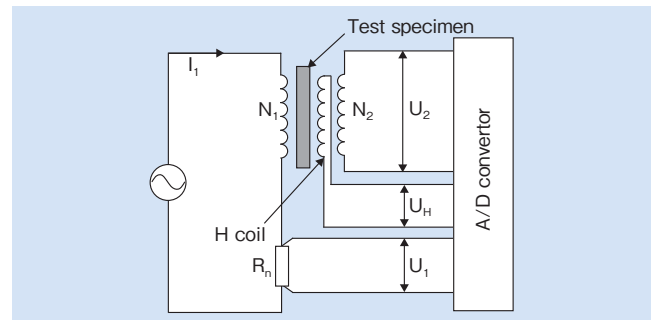


図 1 磁気特性測定システムのプロット  
Fig. 1 Schematic image of measurement system

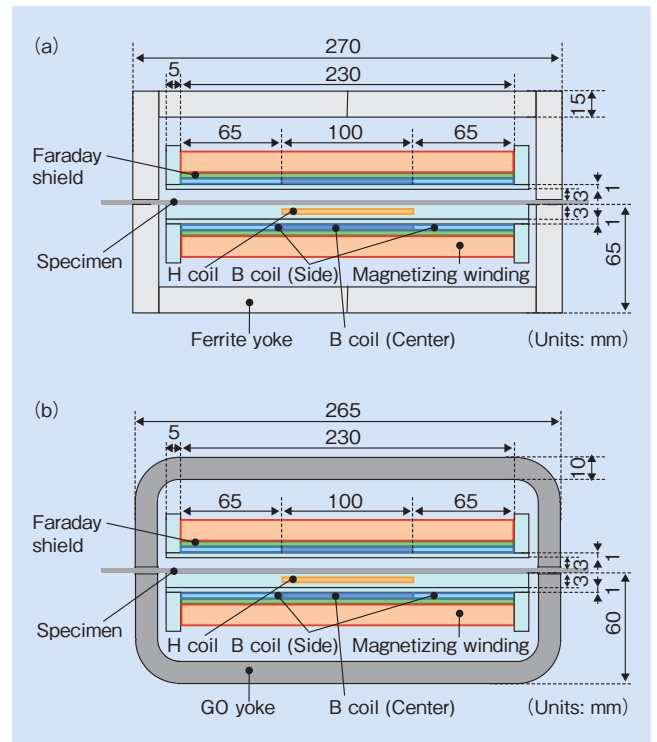


図 2 Fe 基アモルファス用単板試験器  
(a) ソフトフェライト (b) 方向性電磁鋼板<sup>6)</sup>  
Fig. 2 Single sheet tester for Fe-based amorphous strip  
(a) soft ferrite (b) grain-oriented silicon steel (GO)<sup>6)</sup>

表 1 60 mm 幅アモルファス単板試験の諸元

Table 1 Configuration of single sheet tester for 60 mm wide amorphous strip

	Soft ferrite	Grain-oriented silicon steel
Conventional magnetic path length, $l_m$	240 mm	245 mm
Length of magnetizing winding	230 mm	
Magnetizing winding	$\phi$ 1 mm, 200 turns	
Length of B coil	100 mm	
B coil	$\phi$ 0.5 mm, 170 turns	
Size of H coil	Length: 100 mm, Thickness: 2 mm, Width: 50 mm	
Area-turn of H coil	0.125 turn $\cdot$ m <sup>2</sup>	

## 2.2 ヨーク材質の影響

励磁電流法で鉄損を測定する場合は、ヨークを含んだ磁気回路全体の損失を測定することになるため、測定した鉄損に占めるヨーク損失の影響を明らかにする必要がある。厚さ 25  $\mu$  m のアモルファスを 1.5 T まで励磁したときのソフトフェライト、方向性電磁鋼板ヨークの励磁磁束密度は、それぞれ約  $1.1 \times 10^3$  T,  $1.7 \times 10^3$  T である。これらの励磁条件下でのヨーク損失を各ヨーク材質の単位重量当たりの鉄損と励磁磁束密度の関係、およびヨーク体積から外挿して求めた結果を図 3 に示す。方向性電磁鋼板ヨークの損失は、励磁電流法で測定したアモルファスの損失の約 10% を占めており無視できない。一方のソフトフェライトヨークの損失は 1% 以下と十分に小さく無視できる範囲にあることが分かる。

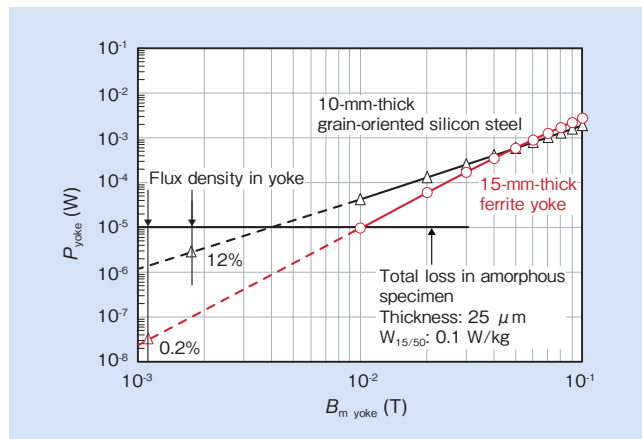


図 3 フェライトと方向性電磁鋼板ヨークの鉄損と励磁磁束密度の関係  
Fig. 3 Power loss for ferrite and grain-oriented silicon steel based yokes

## 2.3 磁界の強さの測定法の検討

図 4 に 60 mm 幅の試験片に対してソフトフェライトの単ヨークを用いて H コイルと励磁電流法で同時に測定したヒステリシス曲線を示す。励磁電流法で測定したヒステリシス曲線の角形比が顕著に低いことが分かる。これは、主としてヨークと試験片間のギャップによるものである。励磁電流法ではヨーク損失やヨークと試験片間のギャップの影響も含めて測定することになるため、材料特性を測定するためには H コイル法の方が望ましいと言える。

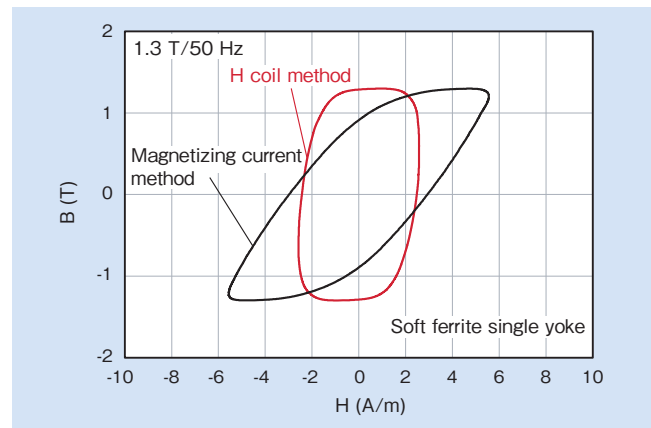


図 4 H コイル法と励磁電流法で測定したヒステリシス曲線  
Fig. 4 Hysteresis loops measured by H coil and magnetizing current methods

## 3. 国際回送試験<sup>7), 8)</sup>

### 3.1 回送試験の概要

測定法の IEC 規格化には、複数箇所での測定値の再現性を確認するために国際回送試験を行うことが求められており、国内 6 局所、海外(アメリカ、イギリス、ドイツ(2 局所)、ベルギー、イタリア、中国) 7 局所の合計 13 局所が参加した。回送試験の参加団体の中でアモルファスの単板を測定した経験のある企業、研究所はそれほど多くないこと、および H コイル法での測定経験が十分とはいえない参加局所もあるため、前節で検討した 60 mm 幅のアモルファス用単板試験器をベースに国際輸送に耐えられる構造とした回送試験用のアモルファス用単板試験器を 2 台作製した。2 台の試験器のうち 1 台を回送し、残る 1 台をホームサイトである同志社大学での測定に用いた。各局所向けに 5 枚の試験片を準備し、同志社大学と参加局所の間を往復させた。試験片を回送せず往復させた理由は、回送中にひずみに敏感なアモルファスの試験片に誤って応力がかかり、特性劣化が生じた場合の影響を避けるためである。なお、同志社大学に返送された試験片は再度測定され、回送試験前後での特性劣化の有無を確認した。

上述のアモルファス用単板試験器による回送試験の後に、異なる磁気回路(すなわち異なる試験器)を用いても同様の結果が得られることを確認するために、初回の回送試験の参加局所の中の複数の局所が各自の単板試験器を用いてアモルファスを測定する 2 回目の回送試験を行った。なお、測定項目、試験片の数および回送方法は 1 回目と同じとした。

### 3.2 回送試験結果

回送試験に用いたすべての試験片についてホームサイトである同志社大学で測定した 1.3 T, 50 Hz での鉄損の偏差の百分率を図 5 に示す。なお、各試験片について 3 回測定しており、すべてのデータを図 5 にプロットしている。H コイル法は、励磁電流法に比べて鉄損測定値の偏差が大きいことが分かる。これは H コイルからの出力信号が 1 mV 以下であり、励磁電流法の場合のシャント抵抗両

端からの電圧信号レベル (約 10 mV) より 1 桁小さく, S/N 比が良くないことが原因であり, H コイルに重畳しているノイズが主因と考えている。

各局所において単ヨークで測定した 1.3 T, 50 Hz における鉄損を, 同志社大学で測定した鉄損の平均値で正規化したものを図 6 に示した。また, 各局所での相対標準偏差をエラーバーとしてあわせて示す。図中の一点鎖線は規格で目標とする相対標準偏差 3% を表している。点線はすべての局所での測定結果に対する相対標準偏差を表している。励磁電流法が H コイル法よりも測定再現性が良い点は図 5 に示した同志社大学での測定結果と一致している。H コイル法で測定した場合の相対標準偏差は, 大半の測定局所で 3% 以内に入っているが, 測定局所 g と k は 3% より大きい結果となっている。両局所の H コイルからの出力波形と同志社大学の波形を比べると高周波ノイズが多く重畳した波形となっていることが共通しており, H コイルからの出力信号に重畳するノイズの低減, および S/N 比を改善することが測定再現性向上のひとつの指針である。

次に参加局所が各自の単板試験器を用いてアモルファスの測定を行った 2 回目の回送試験の結果について述べる。回送局所ごとにおいて各試験片について 3 回測定した鉄損値の偏差の百分率を図 7 (a) H コイル法, 図 7 (b) 励磁電流法について示す。図中の点線は各局所での測定値の相対標準偏差を表している。この結果から測定法にかかわらずヨーク構成をダブルヨークとした方が相対標準偏差が大きくなる傾向があり, 特に励磁電流法でその違いを明確に

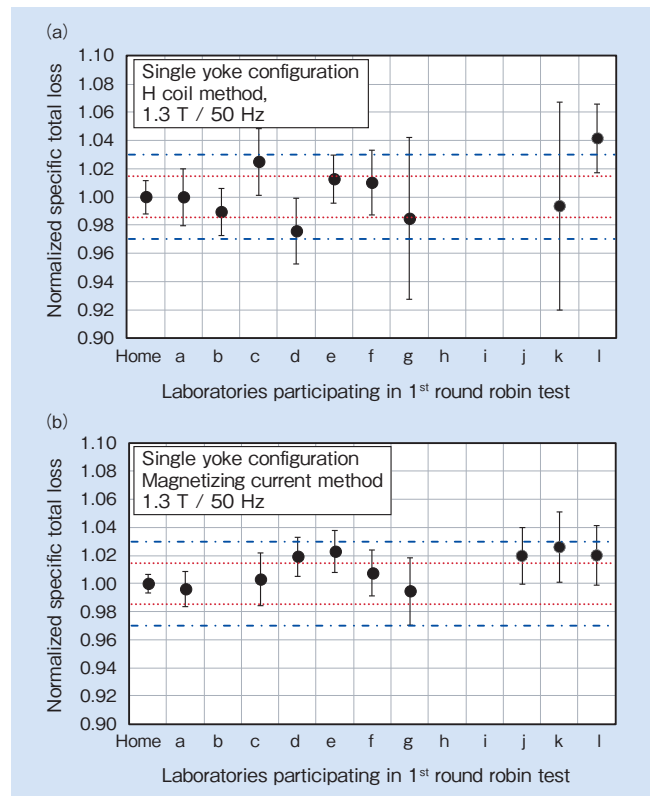


図 6 各測定局所での測定した鉄損値を同志社大学での測定値で正規化鉄損値と相対標準偏差 (単ヨーク, 1.3 T, 50 Hz)

(a) H コイル法 (b) 励磁電流法<sup>6)</sup>  
 Fig. 6 Normalized specific total loss and relative standard deviation at 1.3 T, 50 Hz with single yoke configuration at each test site (a) H coil method (b) magnetizing current method<sup>6)</sup>

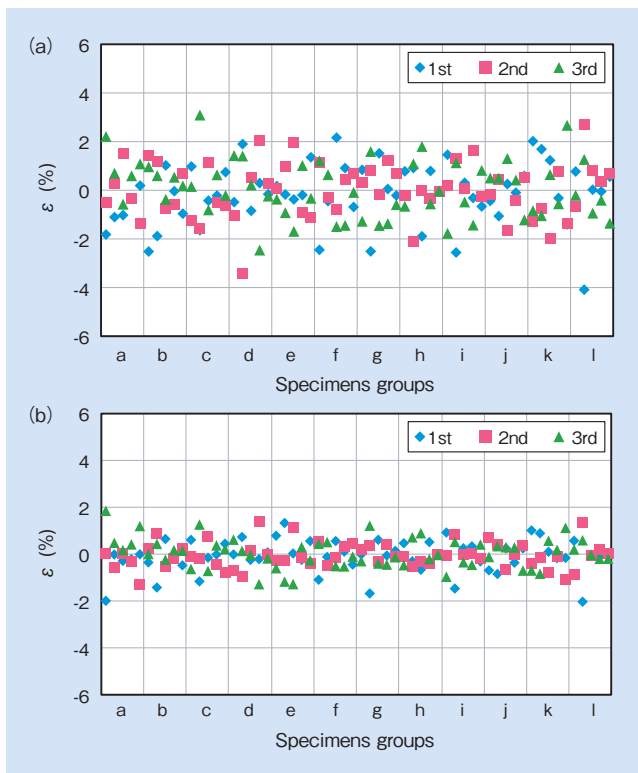


図 5 同志社大学で測定した回送試験片の鉄損値の偏差 (1.3 T, 50 Hz, 単ヨーク) (a) H コイル法 (b) 励磁電流法<sup>7)</sup>

Fig. 5 Scatter of specific total loss for all specimens measured at Doshisha University (1.3 T, 50 Hz and single yoke configuration) (a) H coil method (b) magnetizing current method<sup>7)</sup>

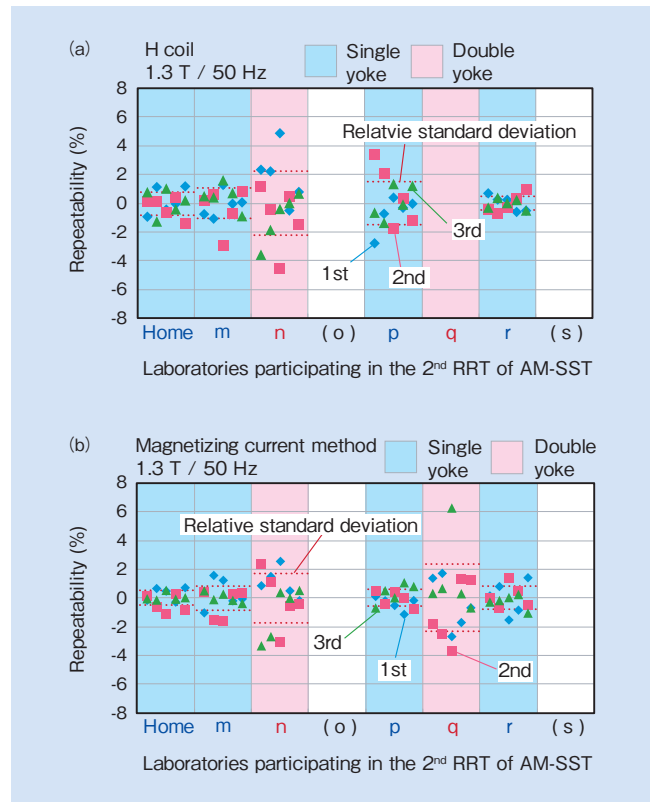


図 7 各測定局所での測定した鉄損値の繰り返し精度 (1.3 T, 50 Hz) (a) H コイル法 (b) 励磁電流法

Fig. 7 Repeatability of specific total loss at each test site (1.3 T, 50 Hz) (a) H coil method (b) magnetizing current method

確認できる。Hコイル法ではHコイルが設置された領域（試験片長手方向の中央、長さ120 mm）の鉄損を評価しているのに対して、励磁電流法では、上側ヨークを置くことによって生じたヨーク磁極部の試験片の歪みの影響も含めて測定した結果、測定再現性が悪くなったためと考えられる。したがって試験片に応力をかけない単ヨークの方がアモルファスに適していると言える。

#### 4. 広幅アモルファス用単板試験器<sup>8),9)</sup>

上述の60 mm幅用アモルファス用単板試験器の検討と回送試験の結果をもとに、デファクトスタンダードとなっている日立金属のアモルファス標準幅の142.2 mm, 170.2 mm, 213.4 mm幅のアモルファスを1台で測定できる試験器を作製した。Hコイルからの出力信号のS/N比を改善するためにHコイルの厚みを2 mmから3 mmに厚くし、さらに広幅材を測定するためにHコイルの幅を50 mmから120 mmにした。これによってエリアターンが大きくなった結果、Hコイルからの出力信号は1 mV以下から数mVに増大した。作製した広幅アモルファス用単板試験器の測定再現性を確認するために、ひとつの試験片について測定ごとに試験片を出し入れし、1.3 T, 50 Hzにおける鉄損を10回測定してその繰り返し精度を評価した。142.2 mm, 170.2 mm, 213.4 mm幅についてHコイル法と励磁電流法により測定した鉄損値の偏差の百分率を図8 (a) および図8 (b) に示す。図中の点線で示した全測定に対する相対標準偏差を表す。図5に示した結果とは

異なり、Hコイル法と励磁電流法ともに同程度の相対標準偏差であり、目標とする3%以内を実現できることを実証した。Hコイル法での測定再現性の改善はエリアターンを大きくした結果と考えている。

また、アモルファスの透磁率が大きいこと、1.3 T, 50 Hzで励磁したときの磁界の強さは10 A/m程度と地磁気（約30 A/m）より小さく、地磁気による偏磁が鉄損値に影響を及ぼす。そのため地磁気による偏磁を避けるために単板試験器を磁気シールドで覆うなどの対策が必要となる<sup>8)</sup>。

#### 5. アモルファスの材質規格

ユーザーの利便性の観点からアモルファスの材質規格分類法は、主用途が同じ変圧器である方向性電磁鋼板と可能な限り一致させることが望ましい。IEC規格において方向性電磁鋼板は、材質（高磁束密度材、普通材）、呼称板厚および1.7 T/50 Hzの鉄損最大値によって分類されている。アモルファスは、現在のところ呼称板厚を大きく変化させることは難しいため呼称板厚による分類は行わず0.025 mmの一種類とする（ただし分類記号には入っている）。アモルファスは液体急冷法により製造されること、および板厚が方向性電磁鋼板の約1/10であることから占積率に分布が生じやすいため最小占積率による分類を加えることとした。また、IEC規格にはアモルファス用の占積率測定法が存在しないため、ASTM A900/A900M-01をもとにした測定法を材質規格の附属書に記載している。

Fe基アモルファス薄帯の分類は、過去十数年にわたり供給してきた製品の品質と性能改善の歴史を考慮して提案した。その分類表を表2に示す。具体的には2つの材質

表2 高磁束密度材のアモルファスの種類、鉄損および占積率  
Table 2 Specific total loss and stacking factor for high permeability grades of Fe-based amorphous strip

Material grade	Maximum specific total loss at 1.3 T/50 Hz (W/kg)	Minimum stacking factor
AM08-25P5-90	0.08	0.90
AM08-25P5-88		0.88
AM08-25P5-86		0.86
AM08-25P5-84		0.84
AM10-25P5-90	0.1	0.90
AM10-25P5-88		0.88
AM10-25P5-86		0.86
AM10-25P5-84	0.12	0.84
AM12-25P5-90		0.90
AM12-25P5-88		0.88
AM12-25P5-86		0.86
AM12-25P5-84	0.16	0.84
AM16-25P5-90		0.90
AM16-25P5-88		0.88
AM16-25P5-86		0.86
AM16-25P5-84	0.84	

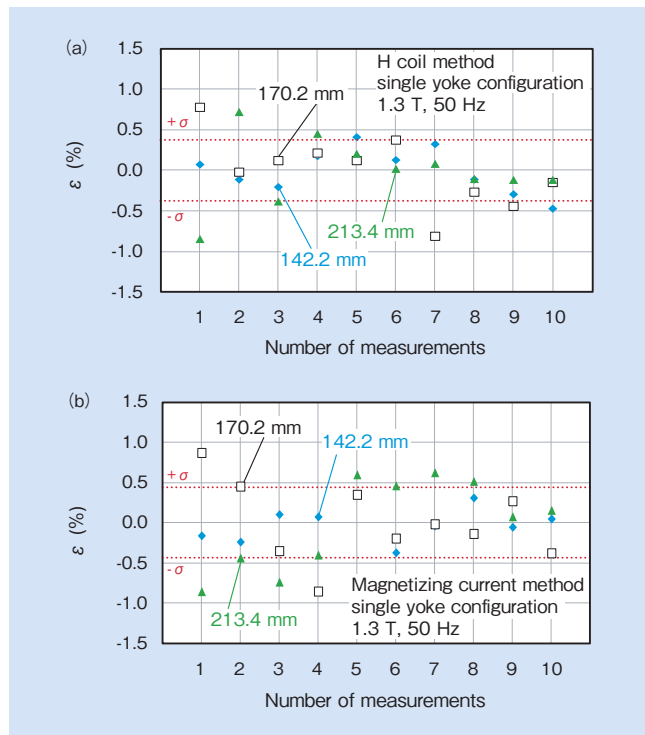


図8 広幅アモルファスの単板試験器の繰り返し精度 (a) Hコイル法 (b) 励磁電流法<sup>9)</sup>

Fig. 8 Repeatability of specific total loss measured with single sheet tester for wide amorphous strip (a) H coil method (b) magnetizing current method<sup>9)</sup>



区分, 普通材 (Metglas® 2605SA1 相当材) と高磁束密度材 (Metglas® 2605HB1M 相当材) を設け, 各材質ごとに最大鉄損値と最小占積率によって分けられる。また, 分類記号の表し方を図 9 に示す。この分類において例えば AM08-25P5-86 は, 1.3 T, 50 Hz における鉄損値が 0.08 W/kg 以下, かつ占積率が 0.86 以上である呼称板厚 0.025 mm のアモルファス高磁束密度材を表す。

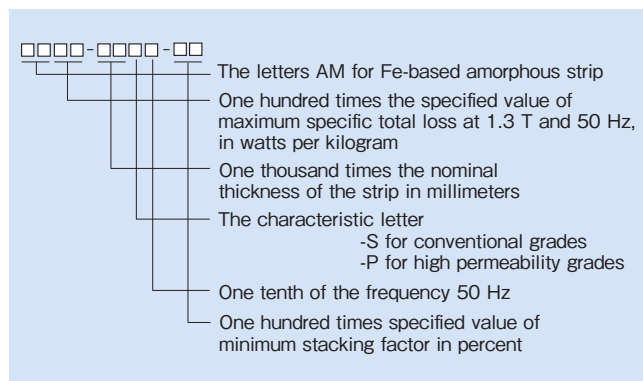


図 9 アモルファスの分岐記号の表し方

Fig. 9 Designation for Fe-based amorphous strip

## 6. 結 言

アモルファスの材質とその磁気特性測定法の IEC 規格化のために材料の特徴を考慮した磁気特性測定法を検討し, 国際回送試験を実施した結果, 以下の結論を得た。

- (1) 回送試験の結果, アモルファス用単板試験器で測定した鉄損の相対標準偏差は 3% 以内であることを確認し, 規格化に必要な測定再現性を確保できることを示した。
- (2) アモルファス用単板試験器の基本構成として, ヨーク材質にはヨーク損失が小さいソフトフェライトを使用し, かつアモルファスに応力を加えることがない単ヨークが適していることを示した。磁界の強さの測定法としてはヨークの影響を受けにくい H コイル法が適している。
- (3) 本研究結果を適用した磁気特性試験法と材質の規格案を IEC/TC68 に提案し, 新規提案として承認され 2018 年の国際規格発行に向けて審議中である。JIS が国際規格に先立ち 2016 年度内に発行される見込みである。

## 7. 謝 辞

アモルファス用単板試験器の検討には同志社大学の萩原博寛翔氏 (現: JR 西日本), 田中雅也氏 (現: 日立産機システム) に多大なご協力を頂いた。また, 回送試験には国内外の IEC/TC68 のエキスパートならびに IEC/TC68 国内委員に参加して頂いた。ここに謝意を表す。

## 引用文献

- 1) H. W. Ng et al.: A. Lowdermilk: Proc. IEEE, Vol.79 (1991), No.11, p.1608.
- 2) ASTM A900/A900M-01 (2012).
- 3) ASTM A912/A912M (2011).
- 4) ASTM A932/A932M-01 (2012).
- 5) ASTM A901 (2012).
- 6) H. Hagihara et al.: IEEE Trans. Magn., Vol.50 (2014), No.4, 6100604.
- 7) M. Tanaka et al.: J. Appl. Electromagn. Mech., Vol.48 (2015), No.2, 3, p.135.
- 8) R. Watakabe et al.: IEEE Trans. Magn., Vol.52 (2016), No.5, 6000204.
- 9) 渡壁 竜:平成 28 年電気学会全国大会講演論文集(2016) 第 2 分冊, p.119.



東 大地  
Daichi Azuma  
日立金属株式会社  
高級金属カンパニー  
博士 (工学)



中島 晋  
Shin Nakajima  
日立金属株式会社  
高級金属カンパニー



渡壁 竜  
Ryu Watakabe  
同志社大学  
理工学部  
電気電子工学専攻



藤原 耕二  
Koji Fujiwara  
同志社大学  
理工学部  
電気工学科  
博士 (工学)



石原 好之  
Yoshiyuki Ishihara  
同志社大学  
名誉教授  
工学博士

# La-Co 置換 M 型フェライトのマルチスケール解析

## Multi-Scale Analysis of La-Co Substituted M-Type Ferrite

小林 義徳\*  
Yoshinori Kobayashi

尾田 悦志\*  
Etsushi Oda

川田 常宏\*  
Tunehiro Kawata

中川 貴\*\*  
Takashi Nakagawa

自動車の電装用、家電用の小型・高性能モーターに用いられるフェライト磁石にはより一層の磁気特性の向上が求められている。これを背景に La-Co 置換 M 型フェライトにおける Co の占有サイトとフェライト焼結磁石の粒界近傍における微細組織を解析した。中性子回折と広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) による局所構造解析の結果、Co は  $4f_1$ ,  $2a$ ,  $12k$  サイトを占有していることが示唆された。実用的なフェライト磁石材料の中では最も性能の高い Ca-La-Co 系 M 型フェライトの磁化が向上した要因は、 $4f_1$  サイトに位置するダウンスピンの  $Fe^{3+}$  を  $Co^{2+}$  で部分的に置換したことによるものと考えられる。電子顕微鏡による解析の結果、フェライト粒子界面に Ca-Si-La-Fe 系の酸化物相が形成され、その界面はステップテラス構造となり、ステップの高さは M 相の  $c$  軸長の  $1/2$  (1.15 nm) 程度であることを確認した。フェライト粒子界面に介在している Ca-Si-La-Fe 系の酸化物相は、フェライト粒子を磁氣的に孤立させ、保磁力発現に寄与していると考えられる。

An investigation was carried out into the occupation sites for cobalt ions in a La-Co substituted M type ferrite compound, and the grain-boundary microstructure in a sintered magnet produced from this compound. The results of a local crystal structure analysis using neutron diffraction and extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) suggested that  $Co^{2+}$  is partitioned at the  $4f_1$ ,  $2a$  and  $12k$  sites. An improvement in the magnetization of the Ca-La-Co-M ferrite was shown to be attributed to partial substitution of  $Fe^{3+}$  by  $Co^{2+}$  at  $4f_1$  down-spin sites. Transmission electron microscopy revealed the presence of a Ca-Si-La-Fe-based oxide with a step-terrace structure at the boundaries between the M-type ferrite grains. The maximum width of these grain boundary regions was 1.15 nm, which is about half of the  $c$ -axis unit-cell length for the M phase. This suggests that the ferrite grains are magnetically isolated by the presence of the Ca-Si-La-Fe-based oxide phase at the grain boundaries, thereby improving the coercivity.

● Key Word : M 型フェライト磁石, 中性子回折, CsTEM  
● Production Code : NMF<sup>®</sup>-12 シリーズ

● R&D Stage : Research

## 1. 緒言

六方晶系のマグネトプランバイト (M) 型構造を有するフェライト磁石は、Nd-Fe-B 磁石に代表される希土類磁石と比べると外部に供給できる磁力は弱いですが、酸化鉄を主成分とすることから、低コストで化学的安定性に優れるといった特長を有している。用途としては、自動車の電装用、エアコン・冷蔵庫などの家電製品用モーターなどが挙げられ、我々の生活に密着した分野で重要な役割を果たしている。特に、2011 年頃の希土類磁石の価格高騰や重希土類元素の資源リスクから、モーターサイズの制約や要求性能がさほど厳しくない洗濯機用や空調機のコンプレッサー

モーター用などの家電製品用途として、フェライト磁石への回帰が急速に進んだ。また、地球環境保護といった観点からモーターの省エネルギー化や小型・軽量化が必要とされ、より高い性能がフェライト磁石に求められるようになってきた。そのような背景から日立金属では、ストロンチウム (Sr) 系 M 型フェライト磁石の Sr の一部をランタン (La) で、鉄 (Fe) の一部をコバルト (Co) で置換した Sr-La-Co 系 M 型フェライト磁石「NMF<sup>®</sup>-9 シリーズ」を開発した<sup>1)</sup>。さらにその Sr-La-Co 系 M 型フェライト磁石の Sr をカルシウム (Ca) ですべて置換し、La と Co の置換量を増やし、磁気特性を高めた Ca-La-Co 系 M 型フェライト磁石「NMF-12 シリーズ」<sup>2)</sup>を開発した<sup>3)</sup>。

\* 日立金属株式会社 磁性材料カンパニー  
\*\* 大阪大学

\* Magnetic Materials Company, Hitachi Metals, Ltd.  
\*\* Osaka University

本研究では、これら La-Co 置換 M 型フェライトの磁気物性向上要因を解明することを目的として中性子と放射光による局所構造解析を検討し、Co の置換サイトを同定した。また、液相焼結の助剤として用いられる CaCO<sub>3</sub> や SiO<sub>2</sub> の粒界相形成への影響ならびにフェライト粒子界面近傍の微細組織を球面収差補正機能を装備した走査型透過電子顕微鏡 (Cs-STEM: spherical aberration corrected Scanning Transmission Electron Microscope) により分析した結果について述べる。

## 2. La-Co置換M型フェライト磁石の組成と磁石特性

Sr 系, Sr-La-Co 系, Ca-La-Co 系 M 型フェライト磁石の典型的な組成 (いずれも配合組成,  $a \approx 19$ ) と磁石特性について表 1 に示す。Sr 系については Sr と Fe の元素比を  $2n = \text{Fe}/\text{Sr}$  とし、Sr-La-Co 系については Sr, La と Fe, Co の元素比を  $2n = (\text{Fe} + \text{Co}) / (\text{Sr} + \text{La})$  とし表現した時、これらは、M 型フェライトの化学量論組成である  $n=6.0$  に近い値をとる。一方、Ca-La-Co 系 M 型フェライトでは  $n=5.2$  となり、化学量論組成から大きく離れた組成である<sup>2)</sup>。また、Sr-La-Co 置換 M 型フェライトでは、Fe<sup>3+</sup> の一部を Co<sup>2+</sup> で、Sr<sup>2+</sup> の一部を La<sup>3+</sup> で置換することから、電気的な中性条件を満足させるために、La<sup>3+</sup> ならびに Co<sup>2+</sup> を同じ組成比で置換することが一般的な考え方であった<sup>4)</sup>が、Ca-La-Co 系 M 型フェライトではその条件があてはまらず、La が Co に対してリッチな組成となっていることも特徴として挙げられる<sup>2)</sup>。

さらに表 1 から、Sr 系に比べ Sr-La-Co 系, Ca-La-Co 系の磁石特性は La と Co の置換によってその量とともに、保磁力 ( $H_{cj}$ ) が大幅に向上しているのがわかる。これは、Co<sup>2+</sup> の軌道磁気モーメントが結晶場によって消失せず、結晶磁気異方性定数が大きくなることで異方性磁界が向上したことによるものと考えられている<sup>2)</sup>。

表 1 Sr 系, Sr-La-Co 系, Ca-La-Co 系 M 型フェライト磁石の組成と磁気特性<sup>2)</sup>

Table 1 Composition and magnetic properties of Sr, Sr-La-Co and Ca-La-Co M-type ferrites<sup>2)</sup>

Composition	$B_r$ (T)	$H_{cj}$ (kA/m)
SrFe <sub>11.6</sub> O <sub>a</sub>	0.430	278
Sr <sub>0.8</sub> La <sub>0.2</sub> Co <sub>0.2</sub> Fe <sub>11.4</sub> O <sub>a</sub>	0.440	358
Ca <sub>0.5</sub> La <sub>0.5</sub> Co <sub>0.5</sub> Fe <sub>10.1</sub> O <sub>a</sub>	0.453	435

## 3. 中性子と放射光を用いた La-Co置換フェライトの局所構造解析<sup>5)~7)</sup>

前節で、La-Co 系 M 型フェライトにおいて、高保磁力化は異方性磁界の向上が主な要因であると述べた。これは、Co<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, La<sup>3+</sup> 等の金属陽イオンを置換したことにより、M 型化合物の局所構造が変化し、結晶磁気異方性定数を増大させる方向に作用したためと考えられる。したがって、

その構造変化を理解することは、今後さらなるフェライト磁石の高性能化のための材料設計を行う上で重要と考える。

本研究では、Co<sup>2+</sup> の置換サイトに関する解析例として、La-Co 系 M 型フェライトにおける中性子回折と広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS: Extended X-ray Absorption Fine Structure) を相補的に活用した Co<sup>2+</sup> 置換サイトの解析結果<sup>5)~7)</sup> について述べる。また、その解析結果の妥当性を X 線磁気円二色性 (XMCD: X-ray Magnetic Circular Dichroism) により検証したのでその結果も合わせて述べる。

### 3.1 中性子回折と EXAFS 解析

中性子回折は中性子が原子核により散乱される現象であり、X 線の電場による電子の強制振動によって起こる X 線回折とは異なり、原子番号が隣接する元素を区別することができるため、Sr-La-Co 系 M 型フェライトのような Fe, Co を含む材料の構造解析をするうえで有効である。一方、中性子回折は磁気散乱が重畳するため構造因子が複雑化し、回折スペクトル解析を精密化する際に任意性が大きくなってしまふという難点もある。

XAFS は原子の X 線吸収によって生じた光電子波と近傍原子によって散乱された光電子波の干渉によるもので、吸収端のエネルギーは元素固有の値をとるので、元素選択的な情報を引き出すことができる。XAFS スペクトル解析から得られる構造因子として、X 線を吸収した原子近傍の原子種、配位数、原子間距離等の情報が得られる。一方、XAFS は試料の短距離的な秩序構造を反映しているにすぎないため、一次元的な構造情報しか得られない。

M 型構造は Fe や Co の占有サイトが 5 種類存在する複雑な構造であるため、構造因子も複雑であり、上述のどちらか一方のみによる構造解析では、曖昧さが残ることが懸念される。そこで、本研究では解析の信頼性をあげるため、中性子回折および XAFS による構造解析結果を相補的に比較することで Co の占有サイトならびに占有割合を決定することとした。

### 3.2 中性子回折と EXAFS 解析による La-Co置換M型フェライトのCo占有サイトとCo分配率のCo濃度依存性

Sr 系 M 型フェライト (SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, 空間群:  $P6_3/mmc$ ) の 1/2 単位胞を模式的に図 1 に示す。M 型構造は、c 軸方向に R ブロック (SrFe<sub>6</sub>O<sub>11</sub>) および S ブロック (Fe<sub>6</sub>O<sub>8</sub>) が積層した構造で、Wyckoff 記号で表記したとき、Fe<sup>3+</sup> は 2a (酸素 6 配位), 2b (酸素 5 配位), 4f<sub>1</sub> (酸素 4 配位), 4f<sub>2</sub> (酸素 6 配位), 12k (酸素 6 配位) の 5 サイトを占有し、2a, 2b, 12k サイトに位置する Fe<sup>3+</sup> はアップスピンを、4f<sub>1</sub>, 4f<sub>2</sub> サイトに位置する Fe<sup>3+</sup> はダウンスピンの磁気モーメントをそれぞれ有する。Sr<sup>2+</sup> は 2d サイト (酸素 12 配位) を占有する。本研究において、これら 5 種類の Fe<sup>3+</sup> サイトのいずれかに Co<sup>2+</sup> は分配されるという前提で局所構造解析を進めた。

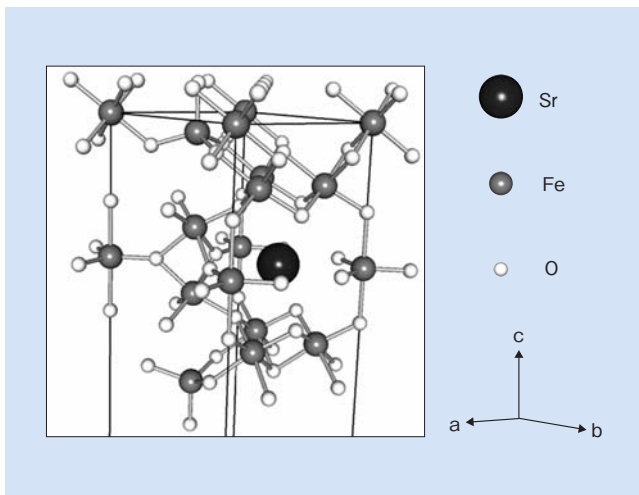


図1 Sr系M型フェライト( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , 空間群:  $P6_3/mmc$ )の1/2単位胞

Fig.1 One half of unit cell for Sr M type hexaferrite  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  (space group:  $P6_3/mmc$ )

本研究における局所構造解析フローの概略を以下に説明する。まず、粉末中性子回折のリートベルト解析により局所構造モデルの検証および抽出を行った後、それらモデルからシミュレートしたEXAFS振動と実験データとのカーブフィッティングを行い、モデルの決定と構造パラメータの精密化を行うことで、La-Co置換M型フェライトの $\text{Co}^{2+}$ の占有サイトと分配率を決定した。ここで、 $\text{Co}^{2+}$ がその総量に対してどれだけの割合で各サイトに分配されたかを示す値を分配率とした。

Sr-La-Co系M型フェライト( $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_x\text{Fe}_{11.6-x}\text{O}_a$ )ならびにCa-La-Co系M型フェライト( $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Co}_x\text{Fe}_{10.4-x}\text{O}_a$ )における $\text{Co}^{2+}$ 占有サイトならびに $\text{Co}^{2+}$ 分配率の $\text{Co}^{2+}$ 濃度依存性をそれぞれ図2(a)と図2(b)に示す。 $\text{Co}^{2+}$ の置換サイトはいずれの系ともに、2b,  $4f_2$ サイトを占有することはなく2a,  $4f_1$ , 12kサイト(リートベルトの解析精度の指標であるS値は1.3程度, EXAFSのカーブフィットの良さの指標であるR因子は3%以下)を占有することが

分かった。Sr-La-Co系M型フェライトでは、 $\text{Co}^{2+}$ の置換量に関係なく、概ね20%の分配率で2aサイトを占有し、概ね40%の分配率で $4f_1$ , 12kサイトを占有することが分かった。その一方で、Ca-La-Co系M型フェライトでは、Sr-La-Co系M型フェライトに比べると2aと12kサイトへの $\text{Co}^{2+}$ 分配率のばらつきが大きく、2aサイトへは最大で20%、12kサイトへは最大で40%の分配率となることが分かった。また、 $4f_1$ サイトへの分配率が60%以上となり、Sr-La-Co系M型フェライトと比較すると $\text{Co}^{2+}$ が $4f_1$ サイトへ優先的に占有していることを確認した。

### 3.2 XMCDによるLa-Co置換M型フェライトのCo置換サイトの解析

他の研究グループによるSr-La-Co系M型フェライトの $\text{Co}^{2+}$ 占有サイトの解析結果を表2に示す。アルケミ(ALCHEMI: Atom Location by CHanneling Enhanced Microanalysis)法による解析結果<sup>8)</sup>では筆者らの結果とよい一致を示す。その一方で、メスバウア分光, ラマン分光<sup>9), 10)</sup>,  $^{57}\text{Fe}$ や $^{139}\text{La}$ の核磁気共鳴(NMR: Nuclear Magnetic Resonance)<sup>11), 12)</sup>などで $\text{Co}^{2+}$ は2aや12kサイトを占有することが指摘されており、筆者らの解析結果と一致するが、

表2 他の研究者によって提案されたSr-La-Co系M型フェライトにおけるCoの占有サイト

	2a	2b	$4f_1$	$4f_2$	12k
ALCHEMI <sup>8)</sup>	○	—	○	—	○
Mössbauer spectrometry <sup>9)</sup>	○	—	—	○	—
Raman spectroscopy <sup>10)</sup>	△	—	—	○	△
NMR <sup>11), 12)</sup>	$^{57}\text{Fe}$	△	—	△	—
	$^{139}\text{La}$	—	—	—	△
	$^{59}\text{Co}$	—	—	△	△
Neutron diffraction and EXAFS (Our study)	○	—	○	—	○

○: Sure or very likely

△: Possible, but dubious, impossible to choose between different crystal sites

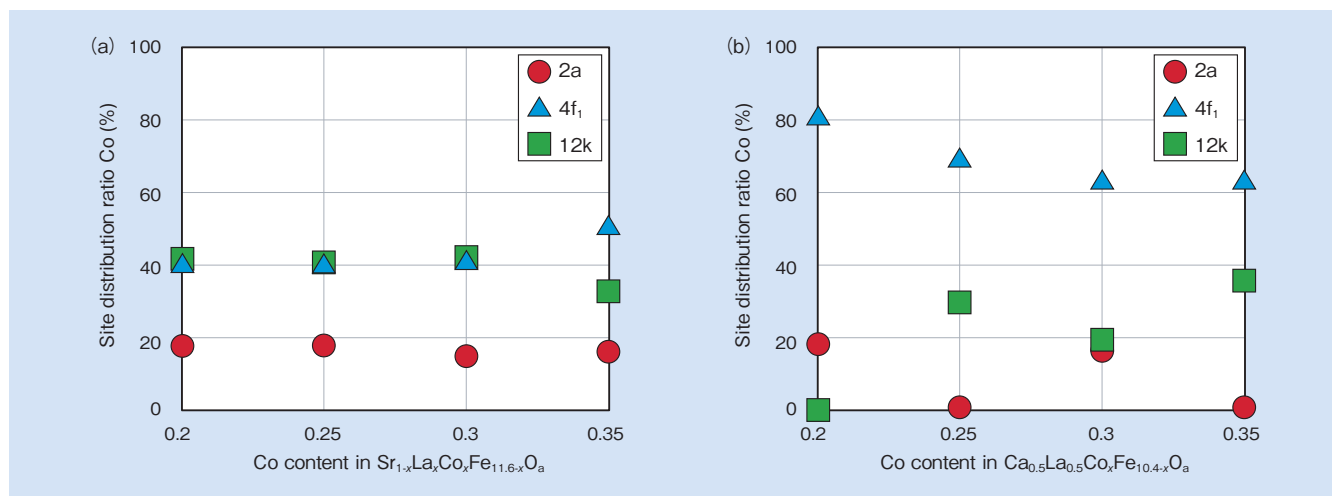


図2 La-Co置換M型フェライトのCo占有サイトならびにCo分配率のCo濃度依存性<sup>5), 6)</sup>

(a)  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_x\text{Fe}_{11.6-x}\text{O}_a$  (b)  $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Co}_x\text{Fe}_{10.4-x}\text{O}_a$

Fig.2 Dependence of cobalt ion site preference on cobalt ion content<sup>5), 6)</sup>

in (a)  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_x\text{Fe}_{11.6-x}\text{O}_a$  (b)  $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Co}_x\text{Fe}_{10.4-x}\text{O}_a$

4f<sub>2</sub>サイトを占有することを示唆している点で異なる。

そこで、筆者らは粉末中性子回折とEXAFSによる解析結果の妥当性を検証することを目的としてXMCD測定を検討した。Sr系M型フェライト、Sr-La-Co系M型フェライトならびにCa-La-Co系M型フェライトのFeのK吸収端における、硬X線を用いたX線吸収端近傍構造(XANES: X-ray Absorption Near Edge Structure)スペクトルとXMCDスペクトルを図3に示す。XANESスペクトルにおいて、吸収端の前の7.11 keV付近に小さいピーク(黒色矢印、プリエッジピーク)が確認できる。このピークは、遷移金属の4配位化合物に特有のピークであることが報告されている<sup>13)</sup>。したがってM型フェライトにおいては、このプリエッジピークは、酸素が4配位となる4f<sub>1</sub>サイトのダウンスピンをもつFe<sup>3+</sup>に帰着すると考えられる。このピークに対応したXMCDスペクトル(赤色矢印、下に凸のピーク)において、Sr系に比べてSr-La-Co系M型フェライトのピーク強度が小さくなっている。このことは、4f<sub>1</sub>サイトの磁気モーメントに対するFe<sup>3+</sup>の寄与が減少していること、すなわち4f<sub>1</sub>サイトに磁気モーメントを持たない元素あるいは、磁気モーメントの小さい元素が置換していることを示唆するものである。EXAFSの解析結果は、Sr<sup>2+</sup>やLa<sup>3+</sup>が2dサイトのみを占有することを示唆<sup>5)</sup>しており、磁気モーメントを持たない元素が4f<sub>1</sub>サイトを占有することは否定できる。その一方で、後者の磁気モーメントの小さい元素が置換していることは、Sr-La-Co系M型フェライトにおいてはCo<sup>2+</sup>が4f<sub>1</sub>サイトを占有するという、粉末中性子回折とEXAFSによる解析結果と整合する。以上のことから、粉末中性子回折とEXAFSによるCoの局所構造解析結果は十分妥当なものであると判断した。

Ca-La-Co系M型フェライトはSr-La-Co系M型フェライトよりも残留磁束密度( $B_r$ )が高く、これまで実用レベルでは困難であった0.46 T以上の $B_r$ を実現<sup>3)</sup>している。

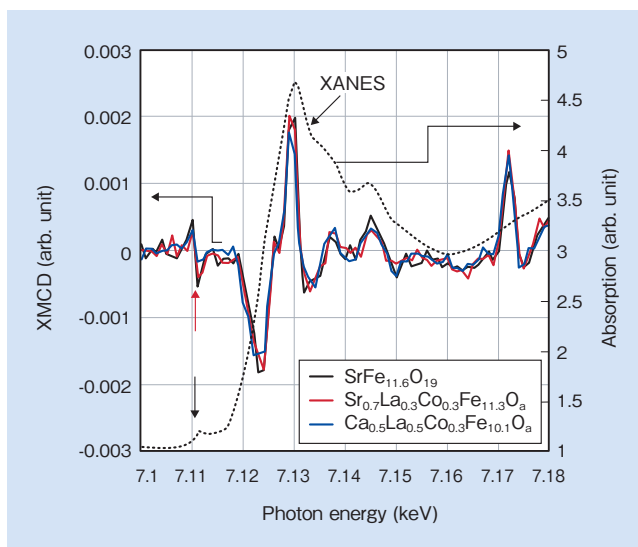


図3 Sr系、Sr-La-Co系、Ca-La-Co系M型フェライトのFeK吸収端におけるXANESスペクトルとXMCDスペクトル<sup>5)~7)</sup>

Fig. 3 XANES and XMCD spectra at Fe K-edge for Sr, Sr-La-Co, and Ca-La-Co M-type ferrites<sup>5)~7)</sup>

La-Co置換M型フェライト間で焼結密度ならびに磁氣的配向度には大きな差はなく、 $B_r$ の向上要因はM型フェライトの飽和磁化が向上したことによるものと考えられる。そこで、Sr-La-Co系M型フェライトとCa-La-Co系M型フェライトにおける飽和磁化の差異と局所構造の差異との関連性についてXMCDで検証した結果を簡単に紹介する。先述したように4f<sub>1</sub>サイトのダウンスピンをもつFe<sup>3+</sup>に帰着するとしてプリエッジピークに対応したXMCDスペクトル(図3中赤色矢印)において、Sr-La-Co系M型フェライトに比べてCa-La-Co系M型フェライトのピーク強度が小さいことが確認できる。このことは、ダウンスピンの磁気モーメントに対するFe<sup>3+</sup>の寄与がさらに減少していることを示唆する。先述したようにSr-La-Co系M型フェライトに比べてCa-La-Co系M型フェライトの方がCo<sup>2+</sup>の4f<sub>1</sub>サイトへの分配率が高いことを指摘したが、粉末中性子回折のリートベルト解析からCa<sup>2+</sup>の一部が4f<sub>1</sub>サイトを占有することも、我々のグループでは確認している<sup>6)</sup>。XMCDの結果は、これを支持していると言え、4f<sub>1</sub>サイトへCa<sup>2+</sup>やCo<sup>2+</sup>が置換することで、Ca-La-Co系M型フェライトがSr系M型フェライトやSr-La-Co系M型フェライトよりも高い磁化を有しているものと考えられる。

La-Co置換M型フェライトにおいて、Co<sup>2+</sup>の軌道磁気モーメントが結晶場によって消失せず、結晶磁気異方性定数が大きくなることで異方性磁界が向上すると考えられている。また、同じCo置換量においてCa-La-Co系M型フェライトはSr-La-Co系M型フェライトよりも異方性磁界が20%高くなることが確認されており<sup>2)</sup>、Co<sup>2+</sup>の占有サイトあるいは占有割合によっても結晶磁気異方性への寄与(上記考えからすれば軌道磁気モーメントへの寄与)が異なっていることが示唆される。上記のようなLa-Co置換M型フェライトの磁気物性向上要因を解明するためには、置換元素の占有位置と結晶磁気異方性への寄与を理解することが必要であり、本研究で示したような磁性原子の占有サイト解析に加え、サイトごとの磁気モーメントの大きさや、磁性原子間の磁氣的な相互作用を評価することが今後の課題である。

#### 4. 電子顕微鏡を用いたCa-La-Co系M型フェライトの焼結組織解析<sup>14)</sup>

フェライト磁石のさらなる高性能化のためには、組成の見直しによる飽和磁化や異方性磁界といった磁気物性の向上を目的とした検討とともに、永久磁石の性能の指標である $B_r$ や $H_{c1}$ を向上させることも重要である。特に実用的な磁石特性を有するフェライト磁石の中で最も高い磁気物性を有するCa-La-Co系M型フェライト磁石の $H_{c1}$ は、異方性磁界の15%~20%程度であり、そのポテンシャルを十分に引き出せているとは言い難い。フェライト磁石の $H_{c1}$ は、主相界面近傍の組成や組織と密接に関連していると考えられる。その一方で、フェライト磁石の焼結プロセ

スにおける主相界面近傍組織形成において、焼結助剤として添加される  $\text{CaCO}_3$  および  $\text{SiO}_2$  などの添加物が重要な役割を果たしていると考えられるが、その形成メカニズムはいまだ不明な点が多い<sup>15),16)</sup>。したがって、フェライト磁石の高性能化のためのプロセスを開発するうえで、その微細構造を理解しておくことは非常に重要になる。

本研究では、Cs-STEMにより、Ca-La-Co系M型フェライト磁石の焼結体における主相界面近傍の微細組織を分析した結果について述べる。

#### 4.1 Ca-La-Co系フェライト磁石焼結体の粒界相組成

フェライト焼結磁石の主相界面近傍のTEM像を図4(a)、図4(b)(代表図)に、それら焼結磁石の任意に選んだ多粒子粒界相5部位をエネルギー分散型X線分析装置(EDS: Energy Dispersive x-ray Spectroscopy)により元素分析した結果を表3(a)、表3(b)に示す。なおここ

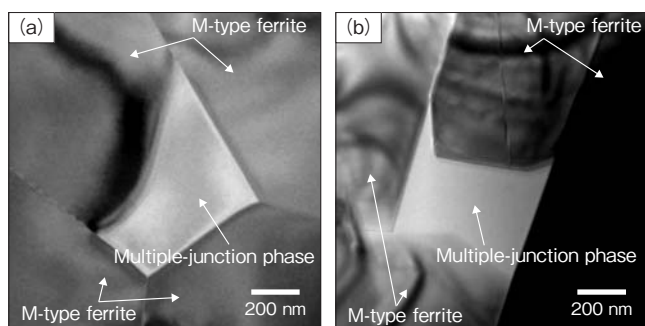


図4 焼結体中の多粒子粒界相近傍におけるTEM観察像<sup>14)</sup>  
(a)  $\text{CaCO}_3$ : 1.25 mass%,  $\text{SiO}_2$ : 0.68 mass%, (b)  $\text{CaCO}_3$ : 0.0 mass%,  $\text{SiO}_2$ : 0.34 mass%

Fig. 4 TEM images in vicinity of multiple-junction phases for sintered bodies with additives<sup>14)</sup>:  
(a)  $\text{CaCO}_3$ : 1.25 mass%,  $\text{SiO}_2$ : 0.68 mass%, (b)  $\text{CaCO}_3$ : 0.0 mass%,  $\text{SiO}_2$ : 0.34 mass%

表3 焼結体中の多粒子粒界相の分析組成<sup>14)</sup> (a)  $\text{CaCO}_3$ : 1.25 mass%,  $\text{SiO}_2$ : 0.68 mass%, (b)  $\text{CaCO}_3$ : 0.0 mass%,  $\text{SiO}_2$ : 0.34 mass%

Table 3 Analyzed compositions of multiple-junction phases for sintered bodies with additives<sup>14)</sup>: (a)  $\text{CaCO}_3$ : 1.25 mass%,  $\text{SiO}_2$ : 0.68 mass%, (b)  $\text{CaCO}_3$ : 0.0 mass%,  $\text{SiO}_2$ : 0.34 mass%

(a)				
	Si (at%)	Ca (at%)	La (at%)	Fe (at%)
1	30.2	63.5	1.2	5.1
2	30.9	62.0	1.5	5.6
3	30.7	63.3	1.7	4.3
4	30.1	62.2	1.9	5.8
5	31.7	60.5	1.1	6.7
Ave.	30.7	62.3	1.5	5.5
(b)				
	Si (at%)	Ca (at%)	La (at%)	Fe (at%)
1	29.3	64.1	2.7	3.9
2	27.7	67.2	1.6	3.5
3	32.4	60.2	2.0	5.4
4	29.7	60.4	3.3	6.6
5	30.9	63.9	1.3	3.9
Ave.	30.0	63.1	2.2	4.7

では、試料作製時に液相焼結の助剤として  $\text{CaCO}_3$  と  $\text{SiO}_2$  の両方を添加した場合(図4(a)、表3(a))を「複合添加」とし、 $\text{SiO}_2$ のみを添加した場合(図4(b)、表3(b))を「単独添加」とする。複合添加の場合では、多粒子粒界相に添加物のSiと主相成分であるCa, La, Feの存在が認められ、それぞれatmic%(以下at%)平均で概ねSi: 31 at%, Ca: 62 at%, La: 2 at%, Fe: 5 at%となっていることを確認した。一方単独添加の場合では、多粒子粒界相に添加物のSiと主相成分であるCa, La, Feの存在が認められ、それぞれ平均で概ねSi: 30 at%, Ca: 63 at%, La: 2 at%, Fe: 5 at%となっていることを確認した。以上のことから、 $\text{CaCO}_3$ の添加有無にかかわらず、添加物成分ならびに主相成分であるSi, Ca, La, Feの多粒子粒界相における存在比は概ね30:60:2:5となっていることが分かった。

#### 4.2 Ca-La-Co系フェライト磁石焼結体の2粒子粒界近傍の微細組織解析

単独添加と複合添加の焼結体のTEM像と二粒子粒界近傍におけるEDSによる元素マッピングを図5(a)、図5(b)に示し、複合添加の場合の高角度環状暗視野(HAADF: High Angle Annular Dark Field)STEM像を図6(a)、図6(b)に示す。まず、図5のEDSの元素マッピングからは、いずれの添加物量に対しても、二粒子粒界にはSiやCaが濃化しているのに対して、FeやLaは主相に比べてその濃度が低くなっており、多粒子粒界相と同様CaとSiを主成分とするCa-Si-La-Fe系の酸化物相となっていることが示唆される。HAADF-STEM像では、原子量に依存した組成コントラストを反映した像となるため、図6(a)においてCaやSiを主成分とする二粒子粒界相の部分では暗いコントラストとなっており、その相の厚みは均一でなく、c面に対して平行な面上にステップを形成していることが分かった。また、フェライト粒子界面はステップテラス構造となり、ステップの高さは図6(b)中の模式図(Sr系M型フェライトの単位胞、青色の粒子はFe原子、緑色の粒子はSr原子)で示すように、M相のc軸長の1/2程度の1.15 nmであること、そしてこのレイヤーにはM型構造中ではLaあるいはCaが存在するレイヤー(Sブロック)でありそれをテラス面としていることも確認した。また、単独添加の場合でも二粒子粒界に同様の微細構造を確認した。 $\text{SiO}_2$ -CaO-FeOの三元系において、Si:Ca:Fe=6:1:7の組成では1,100℃から液相が出現し、Si:Ca:Fe=3:1:4の組成では1,150℃で液相が出現することが報告されている<sup>17)</sup>。したがって、複合添加や単独添加の場合には、1,100℃から焼結温度の1,200℃までのフェライト磁石の焼結過程において、粒界相に存在するCa-Si-La-Fe系酸化物相の少なくとも一部は高温で液相になっており、1,200℃から室温までの降温過程において、それら液相が凝固することで、粒界相が形成されたものと考えられる。主相界面に介在しているCa-Si-La-Fe系酸化物相はその組成から非磁性相と示唆され、フェライト粒子を磁氣的に孤立させ、保磁力発現に寄与しているものと考えられる。

フェライト磁石の焼結プロセスは、先述したように Ca-Si-La-Fe 系酸化物相を介した液相焼結に分類される。液相焼結の場合、固相 (M 相)、液相 (Ca-Si-La-Fe 系酸化物相)、気相 (大気) の 3 種類の相が存在し、各相間の界面エネルギーを最小化するように焼結が進む。すなわち、界面エネルギーの減少と物質移動を促進する固液界面への変化が優位となって、液相焼結が促進する<sup>18)</sup>。この界面エネルギーに関するフェライト磁石作製条件は、微粉碎条件 (M 相の粒径、粒度分布)、焼結条件 (焼結温度、酸素分圧と M 相組成)、焼結添加物とその量 (粒界相組成、粒

界相分布) などが挙げられる。したがって、これら条件に着目した焼結挙動の解析検討をさらに進め、フェライト磁石の液相焼結を支配する諸因子の焼結組織形成への寄与とその形成メカニズムの理解をより深化し、フェライト磁石のさらなる高性能化に寄与することが今後の課題である。

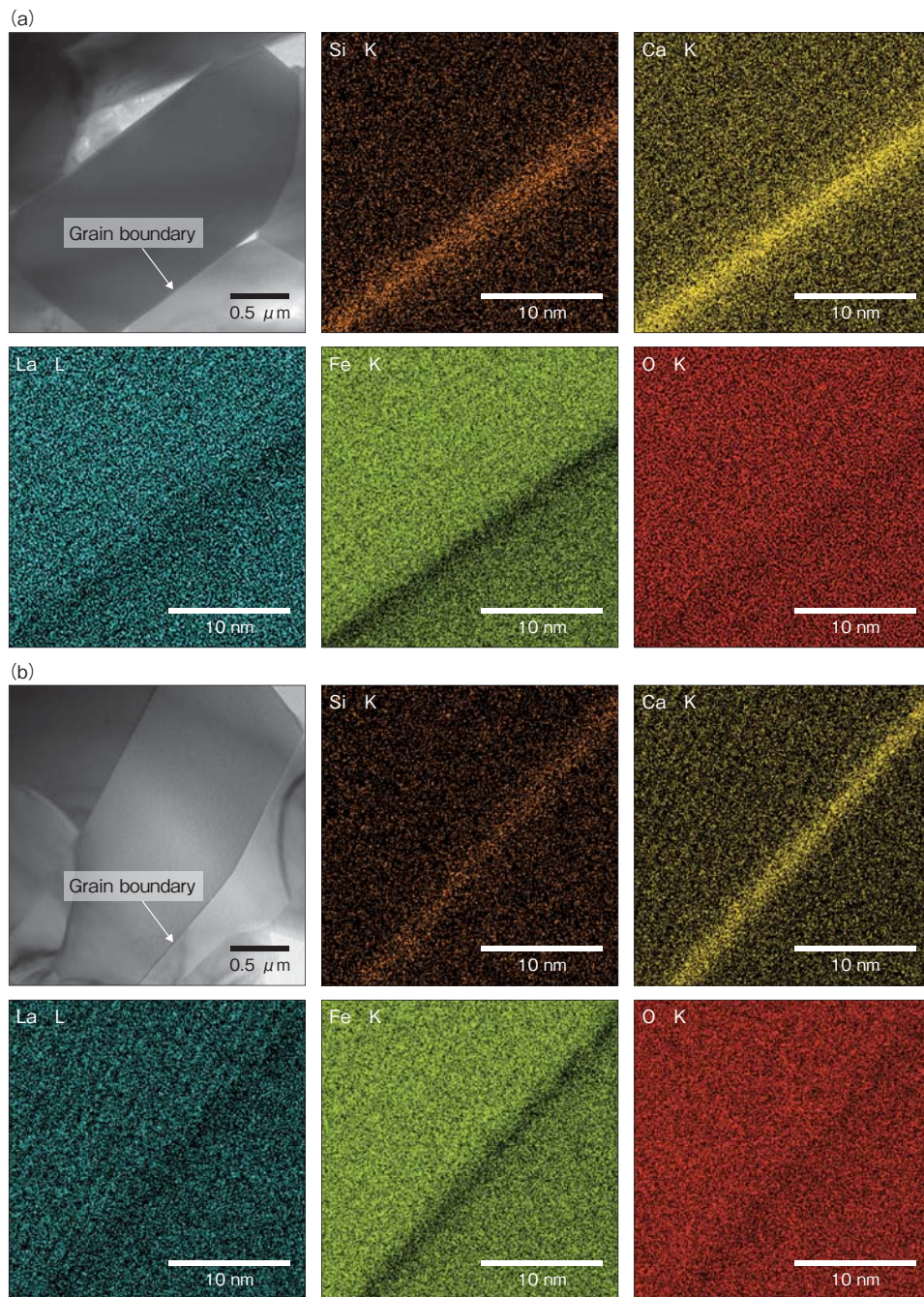


図 5 焼結体中の 2 粒子粒界近傍における TEM 観察像と元素マッピング<sup>14)</sup>

(a)  $\text{CaCO}_3$ : 1.25 mass%,  $\text{SiO}_2$ : 0.68 mass% (b)  $\text{CaCO}_3$ : 0.0 mass%,  $\text{SiO}_2$ : 0.34 mass%

Fig. 5 TEM images and elemental maps in the vicinity of grain boundaries in sintered bodies with additives<sup>14)</sup>

(a)  $\text{CaCO}_3$ : 1.25 mass%,  $\text{SiO}_2$ : 0.68 mass% (b)  $\text{CaCO}_3$ : 0.0 mass%,  $\text{SiO}_2$ : 0.34 mass%

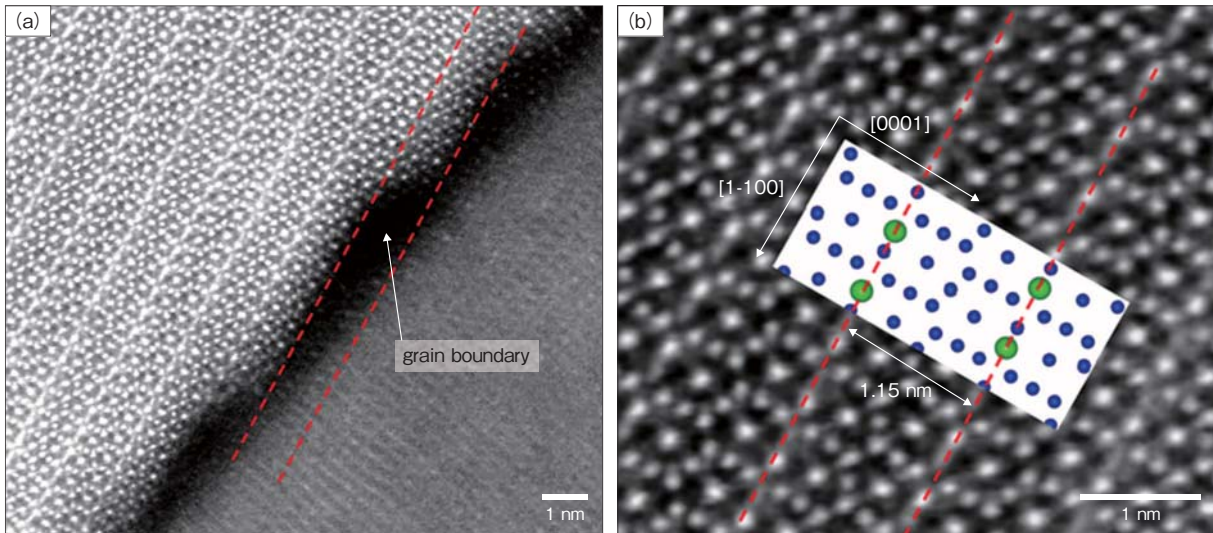


図6 焼結体中の HAADF-STEM 像<sup>14)</sup> (a) 2 粒子粒界近傍 (b) M 相粒子  
 Fig. 6 HAADF-STEM image of sintered body with additives, CaCO<sub>3</sub>: 1.25 mass%, SiO<sub>2</sub>: 0.68 mass%.<sup>14)</sup>  
 (a) in the vicinity of grain boundary (b) illustration of M-phase unit cell

## 5. 結 言

La-Co 置換 M 型フェライトの磁気物性向上要因解明を目的とした局所構造解析と、保磁力の支配要因となる焼結助剤として添加される CaCO<sub>3</sub> および SiO<sub>2</sub> などの添加物の粒界相形成や界面近傍の微細組織形成への影響を調査した結果、以下の結論を得た。

(1) 中性子回折と EXAFS を用いて局所構造を解析した結果、Sr-La-Co 系 M 型フェライトでは、概ね 20% の分配率で 2a サイトを占有し、概ね 40% の分配率で 4f<sub>1,12k</sub> サイトを占有することが分かった。その一方で、Ca-La-Co 系 M 型フェライトでは、2a サイトへは最大で 20%、12k サイトへは最大で 40% の分配率となることが分かった。また、4f<sub>1</sub> サイトへの分配率が 60% 以上となり、Sr-La-Co 系 M 型フェライトと比較すると Co が 4f<sub>1</sub> サイトへ優先的に占有していることを確認した。この Co の 4f<sub>1</sub> サイトへの優先占有が飽和磁化向上要因のひとつであることが分かった。

(2) Cs-STEM により主相界面近傍における微細組織を観察した結果、Ca と Si を主成分とする二粒子粒界相では、主相の厚みは均一でなく、c 面に対して平行な面上にステップを形成していることが分かった。また、フェライト粒子界面はステップテラス構造となり、ステップの高さは、M 相の c 軸長の 1/2 程度の 1.15 nm であること、そしてこのレイヤーには M 型構造中では La あるいは Ca が存在するレイヤー (S ブロック) でありそれをテラス面としていることを確認した。

なお、日立金属では、本研究の結果などを材料開発にフィードバックすることにより、「NMF-15 シリーズ」を開発し、2016 年度下期に量産を開始する予定である。今回得られた知見をさらに活用することで、組成設計やプロセス設計指針を獲得し、フェライト磁石のさらなる高性能化をめざす。

## 6. 謝 辞

本研究の中性子回折実験は、日本原子力研究開発機構が実施する共用施設利用課題 (課題 No.2008B-A01) にて、JRR-3 に設置された高分解能粉末中性子回折装置で実施した。また、放射光実験は高輝度光科学研究センターが実施する重点産業利用課題 (課題 No.2008A1762, No.2009B5100) と高エネルギー加速器研究機構が実施するフォトンファクトリー (PF) の戦略的産業利用課題 (課題 No.2008I003) にて実施した。XMCD 測定では、(株)日立製作所の上田和浩氏、南部英博士、米山明男博士に支援いただいた。



## 引用文献

- 1) Y. Ogata, et al. : J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, Vol.50 (2003), No.8, p.636.
- 2) Y. Kobayashi, et al. : J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, Vol.55 (2008), No.8, p.541.
- 3) 日立金属技報, Vol. 24 (2008), p.66.
- 4) 平賀貞太郎, 他: フェライト, (1986), p.16.
- 5) Y. Kobayashi, et al. : J. Ceram. Soc. Japan, Vol.119 (2011), No.4, p.285.
- 6) Y. Kobayashi, et al.: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, Vol.63 (2016), No.3, p.101.
- 7) 小林義徳: 電気学会論文誌 A, Vol.136 (2016), No.8, p.472.
- 8) K. Hattori, et al. : AMTC Letters, Vol.3 (2012), p.170.
- 9) A. Morel, et al. : J. Magn. Magn. Mat., Vols. 242-245 (2002), p.1405.
- 10) P. Tenaud, et al. : J. Alloys Compds., Vol. 370 (2004), No.1-2, p.331.
- 11) G. Wiesinger, et al. : Phys. Stat. Sol., Vol. 189 (2002), No.2, p.499.
- 12) M. Pieper, et al. : Phys. Rev. B, Vol. 65 (2002), p.184402-1.
- 13) 山本孝: X線分析の進歩, Vol.38 (2007), p.45.
- 14) Y. Kobayashi, et al. : to be published in J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy.
- 15) 小林義徳, 他: セラミックス, Vol.48 (2013), No.5, p.362.
- 16) G. Obara, et al. : J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, Vol.61 (2014), No.9, p.431.
- 17) W. C. Allen, et al. : J. Am. Ceram. Soc., Vol. 38 (1955), No.8, p.264.
- 18) 守吉佑介, 他: 液相焼結, (1992), p.51.



小林 義徳  
*Yoshinori Kobayashi*  
日立金属株式会社  
磁性材料カンパニー  
磁性材料研究所



尾田 悦志  
*Etsushi Oda*  
日立金属株式会社  
磁性材料カンパニー  
熊谷磁材工場



川田 常宏  
*Tsunehiro Kawata*  
日立金属株式会社  
磁性材料カンパニー  
磁性材料研究所



中川 貴  
*Takashi Nakagawa*  
大阪大学大学院工学研究科  
ビジネスエンジニアリング専攻  
准教授 博士(工学)

# フェライト系耐熱鋳鋼の製造性におよぼす合金元素の影響

## Influence of Alloy Elements on Production of Ferritic Heat-Resistant Cast Steel

川畑 将秀\*

Masahide Kawabata

フェライト系耐熱鋳鋼は低い熱膨張のため、自動車の排気系部品の排気マニホールドに適した材料である。しかし、本材料は、湯回り不良、ガス欠陥不良、割れ欠陥不良などの鋳造欠陥が発生しやすいことから、難鋳造材といわれている。そこで、本研究では、フェライト系耐熱鋳鋼の製造性におよぼす合金元素の影響を検討し、Nbの共晶炭化物と硫化物のMnSを晶出させることで、上記課題を改善できることを明らかにした。

Heat resistant ferritic cast steel is a material that is suitable for an exhaust manifolds of automobile due to its low thermal expansion coefficient. However, the material is known to be difficult to cast because defects such as misruns, blowholes and cracks can occur. In this study, the influence of alloying elements on the production of ferritic heat-resistant cast steel was investigated. The results showed that such defects could be suppressed by the formation of eutectic Nb carbide and MnS crystals.

● Key Word : 耐熱鋳鋼, フェライト系, 引け性

● Production Code : なし

● R&D Stage : Mass production

## 1. 緒言

地球環境問題のひとつである二酸化炭素の削減を実現するために、自動車の低燃費化は重要な課題で、各種の対応技術が開発されている。そのひとつに過給器を搭載したダウンサイジングガソリンエンジンがある。本エンジンは、一般的に、理論空燃比で燃焼させることで燃費を改善するが、従来のエンジンと比べてその排出ガス温度は高くなってきている。このため、排気マニホールドやタービンハウジングなどの排気系部材には、これまで一般的に使用されてきた耐熱鋳鉄よりも、さらに優れた耐熱特性を持つ耐熱鋳鋼が必要とされている。タービンハウジングは高温強度が必要であることから、オーステナイト系の耐熱鋳鋼が適している。これに対して、排気マニホールドは熱疲労特性が必要であることから、フェライト系の耐熱鋳鋼が適している。しかしながら、フェライト系耐熱鋳鋼は以下のような課題がある。

・ オーステナイト系耐熱鋳鋼と比較して、CおよびNiの

含有量が低いため、凝固開始温度が高く、鋳型内に溶湯を充填できない湯回り不良が発生しやすい。

- ・ 基地組織のフェライトの水素固溶限が低いため、水素起因のガス欠陥が発生しやすい。
- ・ 基地組織のフェライトは常温での衝撃値が低いため、鋳造後の製品取り回し時の落下などによる衝撃で割れ欠陥が発生しやすい。

一般的なフェライト系耐熱鋳鋼の材料として、ASTM規格のCB30がある。表1にCB30の化学成分を示す。CB30では、Cを添加することで、凝固前半ではフェライト相(以後、 $\delta$ と略す)が晶出し、凝固後半ではオーステナイト相(以後、 $\gamma$ と略す)が晶出する。晶出した $\gamma$ はマルテンサイト変態開始温度の $M_s$ 点が高いため、凝固完了後、室温まで冷却される間にマルテンサイト化する。このため、鋳造後はマルテンサイトを $\delta$ とCr炭化物に分解する焼鈍工程を実施する。CB30は、Cの添加によって前述のフェライト系耐熱鋳鋼の課題である高い凝固開始温度を低下させ、凝固後半に $\gamma$ を晶出させることで水素のガス欠

\* 日立金属株式会社 高級機能部品カンパニー

\* High-Grade Functional Components Company, Hitachi Metals, Ltd.

陥感受性を低下させている。しかしながら、マルテンサイトの生成により衝撃値が低下し、焼鈍熱処理が必要である。また、鋳鋼材とは別に鉄鋼メーカー各社がパイプ型の排気マニホールド用としてフェライト系耐熱鋼の開発を行っているが、これらのC量はすべて0.1mass%（以後、%で示す）以下の低Cのため、凝固開始温度は高く、鋳鋼用に不適である<sup>1)~4)</sup>。そこで、本研究では、フェライト系耐熱鋳鋼の製造性におよぼす合金元素の影響について調査した結果を報告する。なお、今回の検討では、コスト面を考慮して熱処理を実施しない、つまり、 $\gamma$ が晶出、あるいは析出しないことを前提とした。

表1 ASTM CB30の化学成分  
Table 1 Chemical composition of CB30 in ASTM

CB30	C		
	C	Si	Mn
	~0.3	~1.5	~1.5
	S		
	S	Ni	Cr
	~0.04	~2.0	18.0~21.0

## 2. 実験方法

### 2.1 Thermo-Calc による予備検討

凝固開始温度の低下および熱処理なしを検討するために、統合型熱力学計算ソフトウェア「Thermo-Calc」(バージョンS, データベースTCFE6)を用いた。表2に検討した化学成分の範囲を示す。検討元素はC, Nb, Crとした。Cは凝固開始温度を低下させる元素で、NbはCを晶出炭化物として固着させることで、 $\gamma$ の晶出を抑制させる。Crは $\gamma$ の析出を抑制し、 $\delta$ を安定させるとともに、耐熱材料として最も重要な耐酸化性を高める元素である。

表2 Thermo-Calc で検討した成分範囲  
Table 2 Chemical composition of samples for Thermo-Calc

Examined elements		Other elements	
C	0~0.8	Si	0.6
Nb	2.5~5.5	Mn	0.7
Cr	16.5~18.5	Ni	0.75

### 2.2 供試材およびマイクロ組織観察

供試材はフェライト系 SUS 屑、純鉄、フェロシリコン、フェロクロム、フェロマンガ、フェロニオブ、硫化鉄を配合し、容量100kgの高周波炉で約80kgを大気溶解し、所定の化学成分に調整した後、ケイ砂をアルカリフェノール樹脂で炭酸ガス硬化させた砂型に注湯温度1,580~1,630℃で注湯した。铸造した砂型インゴットの形状は図1に示す一般的な1インチYブロックと図2に示す縦型段付きブロックの二種類で、試験片は1インチYブロックの底部と縦型段付きブロックの赤い破線部分から採取した。

マイクロ組織観察は、1インチYブロックから試料を採取

し、鏡面研磨した面を混酸(水10ml, 塩酸20ml, 硝酸4ml)で腐食した後、光学顕微鏡で観察した。

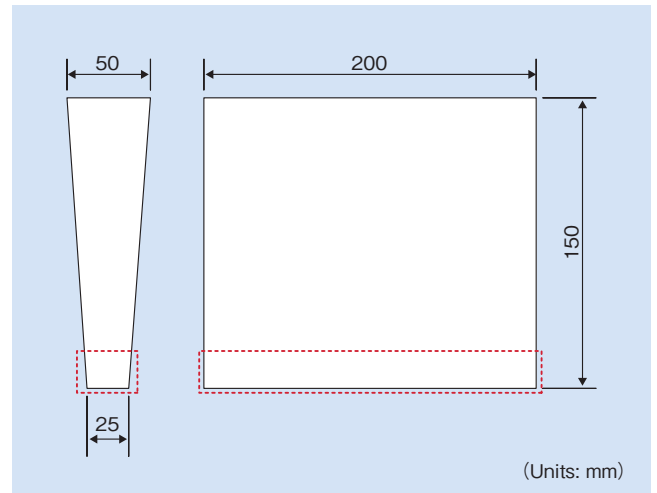


図1 1インチYブロックの形状  
Fig.1 Shape of 1-inch Y-block

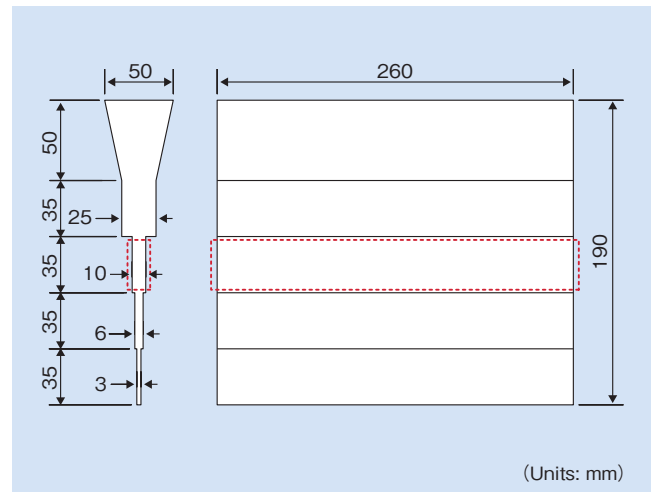


図2 縦型段付きインゴットの形状  
Fig.2 Shape of stepped ingot

### 2.3 凝固形態

凝固形態の調査には、DSC (Differential Scanning Calorimeter) による潜熱放出曲線の測定と凝固時の冷却曲線による凝固開始温度の測定を行った。DSCの測定には、SETRAM社製のMULTI-DETECTOR HIGH-TEMPERATURE COLORIMETERを用いた。試料は1インチYブロックから採取した。試験条件は、雰囲気はAr雰囲気とし、昇温速度は900℃までは15℃/min, 900~1,600℃は5℃/minとした。凝固開始温度は株式会社ニッサブ製のR熱電対付きセルのCDカップ(直径40mm, 高さ55mm)に溶湯を注ぎ、冷却曲線から求めた。

### 2.4 衝撃特性

衝撃特性の評価には、シャルピー衝撃試験を実施した。衝撃試験機は藤井精機株式会社製のFSC5(容量50J)を用いた。試料は実際の製品である排気マニホールドの取り

回し時において、落下割れが問題となる箇所の肉厚は10 mm以下であることから、試料は図1に示す縦型段付きブロックの10 mm部分から採取した。試験片形状は高さ10 mm × 幅7.5 mm × 長さ55 mmのノッチなしで、試験温度は生産工場で考えられる最低温度の0℃とした。

## 2.5 ガス欠陥感受性

ガス欠陥の感受性は、実際に生産工場で量産している排気マニホールドを鋳造し、透過X線で製品内のガス欠陥の有無を評価した。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 Thermo-Calc による予備検討

Thermo-Calc によって計算した平衡状態図の例を図3、図4および図5に示す。図3において、①の領域と②の領域の境界線が液相線である。液相線はC量の増加によって低下することが分かる。図4において、①の領域から②の領域に入ることによってγが析出し、①と②の境界線はNb/C = 8で示すことができる。したがって、NbとCの重量

比Nb/Cが8以上であれば、γを生成させないことが分かる。図3および図4では、18.5%Crの平衡状態図を示したが、16.5%Crおよび17.5%Crにおいても同様の結果となる。図5において、②の領域から③の領域に入ることによってγが析出し、Cr量が16%以上であれば、γを生成させないことが分かる。本予備検討により、Cr量を16%以上、Nb/Cを8以上として、C量を極力増加することで、低い凝固開始温度と熱処理なしを両立できることが分かった。

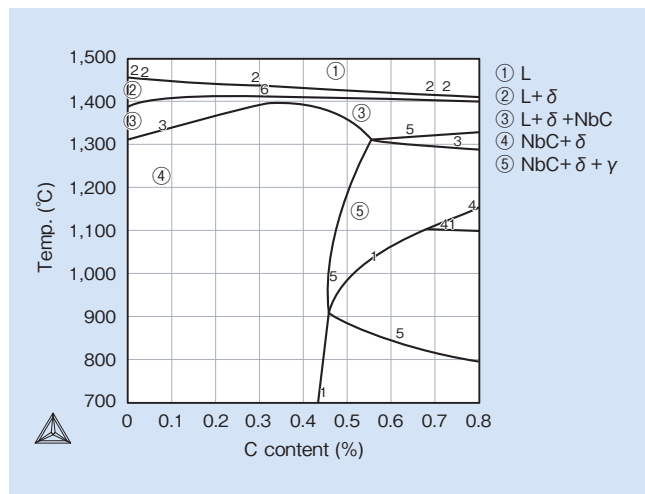


図3 18.5%Cr-4.0%Nbでの平衡状態図  
Fig.3 Equilibrium diagram for 18.5%Cr-4.0%Nb

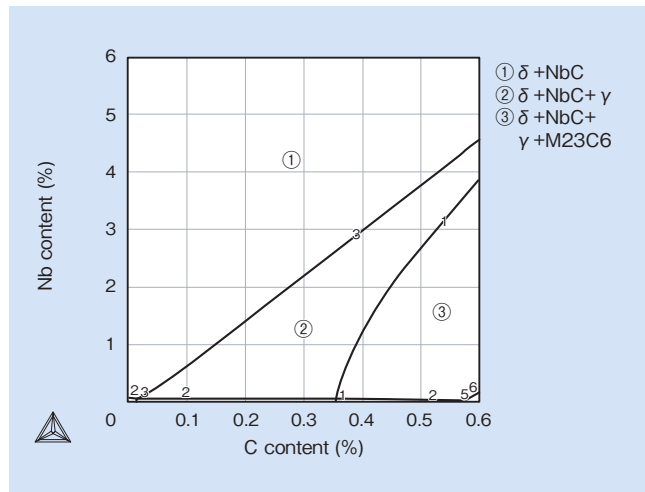


図4 1,200℃, 18.5%Crでの平衡状態図  
Fig.4 Equilibrium diagram at 1,200℃ for 18.5%Cr

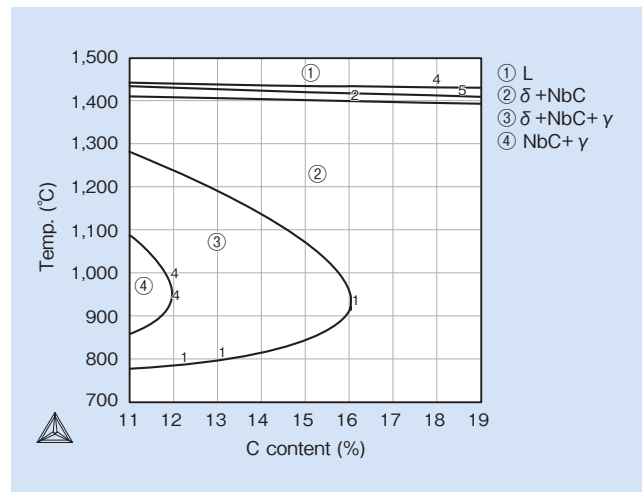


図5 0.4%C-4.0%Nbでの平衡状態図  
Fig.5 Equilibrium diagram for 0.4%C-4.0%Nb

### 3.2 凝固形態およびマイクロ組織におよぼすC, Nbの影響

Thermo-Calcによる予備検討を受けて、鋳造実験を行った。表3に実験に供した試料の化学成分の範囲を示す。ここで、NbとCの比のNb/Cは8以上の9.4～11.2としている。Cr量は予備検討の16%をやや下回る15.4%もあった。各CおよびNbにおけるマイクロ組織を図6に、DSCを図7に、凝固曲線を図8に示す。図6より、供試材のマイクロ組織は白色で示されるδのデンドライトと灰色で示されるNbCとδの共晶炭化物で構成されている。前述したようにCr量がやや低い15.4%であってもγの析出は認められなかった。各CおよびNbでのマイクロ組織の比較より、Cの増加でデンドライトは減少し、0.56% Cではデンドライトがほとんどないことが分かる。図7より、供試材の凝固潜熱は矢印で示す二つのピークで構成される。各CおよびNbの図の比較から、Cの増加で高温側のピークは小さくなるとともに低温側に移行し、低温側のピークは大きくなるが、ピーク温度は変化ない。この結果とマイクロ組織から、デンドライトの凝固は高温側のピークに相当し、NbCとδの共晶炭化物は低温側のピークに相当することが分かる。図8に各Nbにおける凝固曲線を示し、図中の矢印は凝固開始温度を示す。凝固曲線から得た凝固開始温度とNb量の関係を図9に示す。NbおよびCの増量により凝固開始温度が低下する。これは、初晶デンドライトの晶出温度が低下するためである。ここで、鋳造を容易にする凝固開始温度は定量的に示すことはできないが、定性的

には凝固開始温度は低いほど良い。したがって、他の特性に悪影響をおよぼさない程度までCおよびNbを増加することが望ましい。

表3 実験に供した化学成分の範囲  
Table 3 Chemical composition of samples (%)

Examined elements		Other elements	
C	0.3~0.6	Si	0.6~0.7
Nb	2.5~5.5	Mn	0.4~0.7
		Cr	16~18

Nb/C=9.4~11.2  
Number of samples: 12

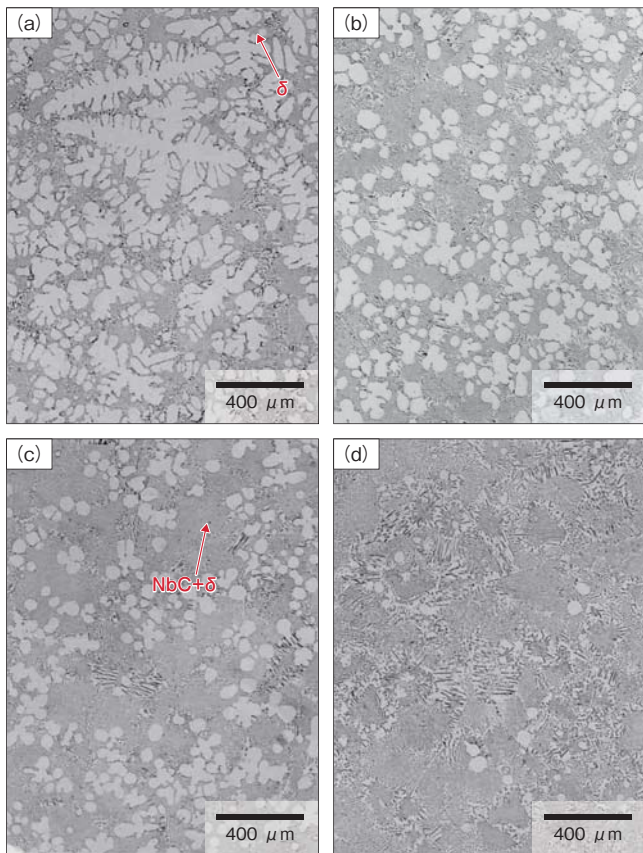


図6 各CおよびNbにおけるマイクロ組織  
(a) 0.33%C-15.4%Cr-3.4%Nb (b) 0.39%C-15.5%Cr-4.0%Nb  
(c) 0.47%C-15.5%Cr-4.6%Nb (d) 0.56%C-15.6%Cr-5.3%Nb  
Fig. 6 Dependence of microstructure on C and Nb content  
(a) 0.33%C-15.4%Cr-3.4%Nb (b) 0.39%C-15.5%Cr-4.0%Nb  
(c) 0.47%C-15.5%Cr-4.6%Nb (d) 0.56%C-15.6%Cr-5.3%Nb

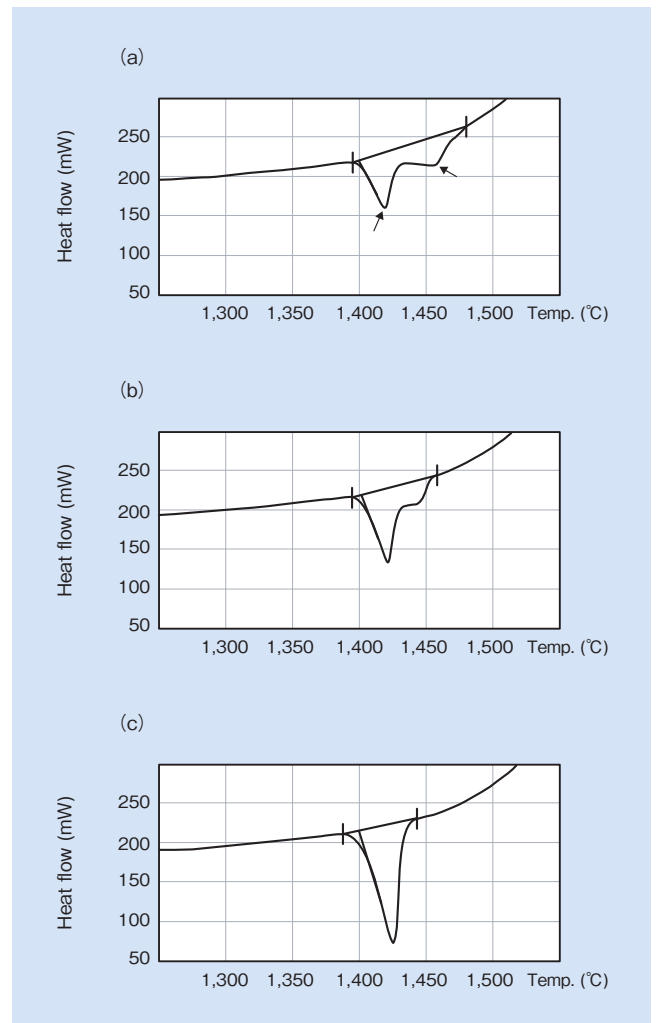


図7 各CおよびNbにおけるDSCの測定結果  
(a) 0.30% C-17.1%Cr-3.4%Nb (b) 0.38% C-16.9%Cr-4.0%Nb  
(c) 0.50% C-16.9%Cr-5.3%Nb  
Fig. 7 DSC results for different C and Nb contents  
(a) 0.30% C-17.1%Cr-3.4%Nb (b) 0.38% C-16.9%Cr-4.0%Nb  
(c) 0.50% C-16.9%Cr-5.3%Nb

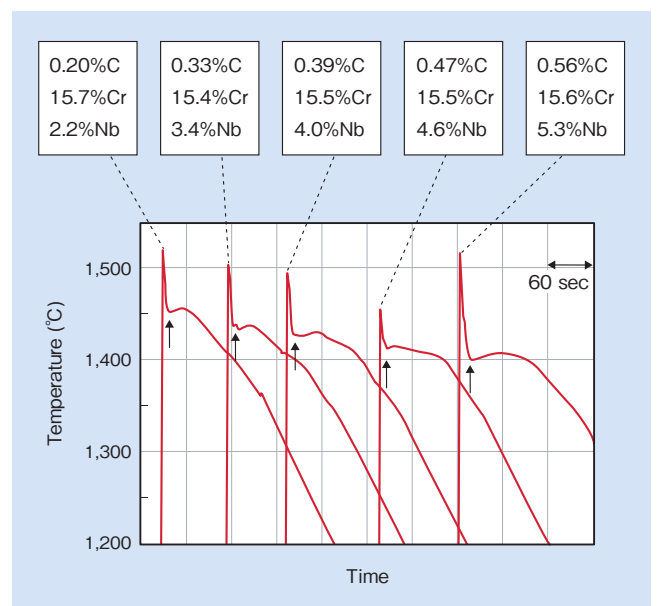


図8 各CおよびNbにおける凝固曲線  
Fig. 8 Solidification curves for different C and Nb contents

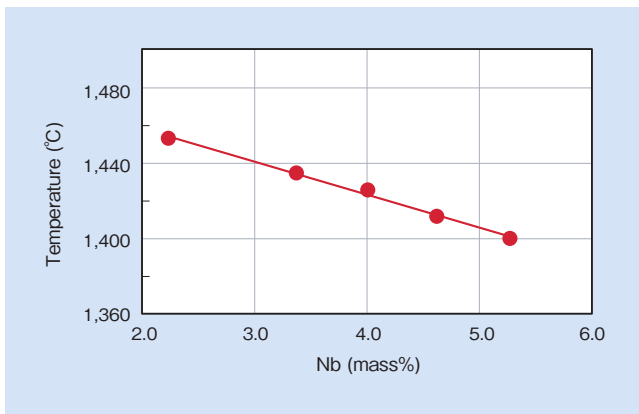


図9 Nbと凝固開始温度の関係  
Fig.9 Dependence of starting temperature for solidification on Nb content

### 3.3 衝撃特性の検討

表4に実験に供した試料の化学成分の範囲を示す。ここで、NbとCの比のNb/Cは9.6~10.5としている。各CおよびNbにおけるマイクロ組織を図6に、0°Cでのノッチなしシャルピー衝撃値を図10に示す。図10に示すように、Nbが4.5%Nb付近で衝撃値は極大値を示す。ここで、Nb/Cは9.6~10.5のため、Cは0.45%である。製品の取り回しが容易となる0°Cのシャルピー衝撃値の目安は経験的に0.1 J/mm<sup>2</sup>以上で、3.6~5.3%Nbで0.1 J/mm<sup>2</sup>以上となる。この時のマイクロ組織は図6に示すように、低Nbよりもδの初晶は成長が抑制され、デンドライトではなく等軸晶となり、初晶が微細化している。これは、凝固後半

表4 実験に供した化学成分の範囲  
Table 4 Chemical composition of samples

Examined elements		Other elements	
C	0.3~0.6	Si	0.6~0.7
Nb	2.5~5.5	Mn	0.4~0.7
		Cr	16~18

Nb/C=9.6~10.5  
Number of samples: 5

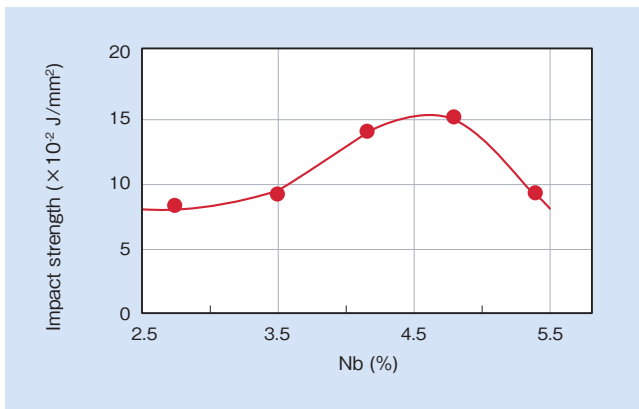


図10 Nbとシャルピー衝撃値の関係  
Fig.10 Dependence of Charpy impact strength on Nb content

に、NbCとδの共晶炭化物が晶出することで初晶の成長が抑制されたためである。一般に、bcc構造の衝撃値は、合金元素の固溶や炭化物の析出や晶出では低下し、結晶粒の微細化では上昇すると言われている。今回の結果は、晶出炭化物出量の増加による衝撃値の低下効果よりも、初晶の結晶粒の微細化による衝撃値の向上効果の方が大きかったためである。このため、晶出炭化物がさらに増える5.3%以上のNbでは、晶出炭化物量の増加による衝撃値低下効果が大きくなり、衝撃値は低下した。

### 3.4 ガス欠陥の影響

上記までの検討で、熱処理レス、低い凝固開始温度、高い衝撃特性を両立することができた。次に、フェライト系のもうひとつの課題であるガス欠陥性を確認するために、実際に工場で量産している排気マニホールドを用いて、鑄造実験を行い、X線透過写真でガス欠陥の有無を確認した。その結果、ガス欠陥が、排気マニホールドのフランジ部分に発生した。

ガス欠陥は、溶湯中に溶解している水素が、凝固時に固体に固溶できず、ガスとなって放出されるため発生する。ここで、発生した水素ガスが、鑄物全体が凝固を完了するまでに未凝固の溶湯を經由して鑄型から放出されれば、ガス欠陥は発生しない。つまり、凝固開始から終了までの凝固温度範囲を広くすることで、ガス欠陥の感受性を低くできると考えられる。そこで、凝固末期に何らかの炭化物あるいは硫化物を晶出させることで凝固温度範囲の拡大を検討した。炭化物を晶出させるためには、新たな合金元素の添加となりコスト面で不利となる。そこで、硫化物の晶出、すなわちS添加を検討した。その結果、図11に示すように、ガス欠陥がなくなることが分かる。図12にSを添加した場合のDSCによる凝固潜熱放出パターンを示す。凝固末期に矢印で示すピークが認められる。これは、S添加による硫化物のMnSの晶出を示し、S添加で凝固温度範囲が広がることを示している。これにより、水素ガスの鑄型への放出経路が確保され、ガス欠陥感受性が緩和されたと考えられる。

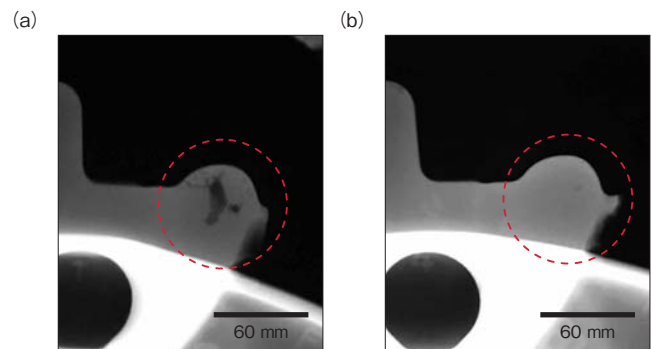


図11 各S量での排気マニホールドのフランジ部分のX線写真  
(a) S無添加 (b) S添加  
Fig.11 X-ray images of the flange portion of exhaust manifold for (a) non S (b) S addition

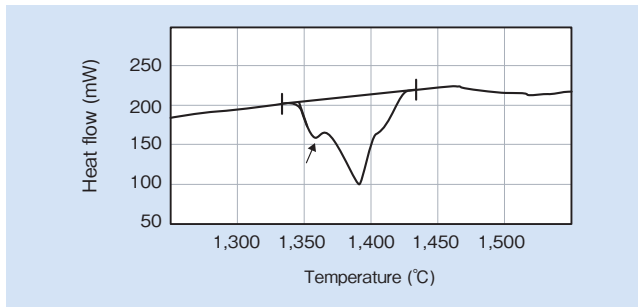


図 12 S 添加での DSC の測定結果  
Fig. 12 DSC results for S addition

#### 4. 結 言

フェライト系耐熱鋳鋼の製造性を検討した結果、以下の結論を得た。

- (1) Cr 量を 16% 以上、Nb と C の比の Nb/C を 8 以上とすることで、 $\gamma$  の析出を抑制し、熱処理が不要となる。
- (2) Nb と C の比の Nb/C を 8 以上として、C および Nb 量を増加することで、凝固開始温度を低下させることができる。
- (3) Nb と C の比の Nb/C を 8 以上として、Nb を 3.6 ~ 5.3% とすることで、0°C のシャルピー衝撃値は製品の取り回しが容易になる目安の 0.1 J/mm<sup>2</sup> 以上となる。これは、NbC と  $\delta$  の共晶炭化物が晶出することで、初晶フェライトの成長が抑制され、凝固組織が微細化したためと考えられる。
- (4) S の添加により、ガス欠陥感受性が緩和される。これは、S 添加で凝固末期に晶出する MnS により、凝固温度範囲が拡大され、凝固中に発生する水素ガスの鋳型への放出が促進されるためと考えられる。

#### 引用文献

- 1) 樽谷, 他: 住友金属, vol.47, 4号(1995), p.76.
- 2) 宮崎, 他: 川崎製鉄技報, vol.134, 2号(2002), p.35.
- 3) 奥, 他: 日新製鋼技報, vol.71 (1995), p.65.
- 4) 加藤, 他: 自動車技術会論文集, vol.39, 2号(2008), p.329.



川畑 将秀  
Masahide Kawabata  
日立金属株式会社  
高級機能部品カンパニー  
素材研究所

# カテーテル用マルチルーメンチューブ

## Multi-Lumen Tube for Catheters

カテーテルとは、体液の排出、薬液の注入・点滴、血管の検査・治療などに用いられる医療用チューブのことである。中でも、心疾患の検査・治療など、先進医療に用いられるカテーテルには、細径・薄肉・多層・マルチルーメン(孔が複数あること)などの高い製造技術が必要とされる。

日立金属は、2016年に米国においてカテーテル用チューブ事業を展開する HTP-MEDS, LLC を買収することにより、多様なカテーテル用チューブを製品ラインナップに加えた。本稿では、マルチルーメンチューブを紹介する。

マルチルーメンチューブの外観を

図1に、構造例を図2、使用例を図3に示す。

HTP-MEDS, LLC のマルチルーメンチューブの特長を以下に示す。

(1) 多ルーメン対応

押出成形時に使用する治具である芯金・口金を自社設計することにより、最大24ルーメンの複雑な構造のチューブ製造が可能であり、幅広い顧客要求に対応できる(表1)。

(2) 小さい押出歪み

一般的にチューブは細く絞りながら押出成形するが、HTP-MEDS, LLC では押出成形時にチューブが極力絞られないように製造するため、収縮による歪みが小さい。

(3) 多様な材料を使用可能

医療用の各種材料、例えばポリエチレン、ポリウレタン、ポリアミドをはじめとして、幅広い熱可塑性樹脂を適用することができる(表1)。

(4) 異型ルーメン対応

押出成形時に使用する芯口金を自社製造しているため、複雑な芯金形状が求められる異型ルーメンに対応できる。

HTP-MEDS, LLC では、硬度変化チューブや多層チューブなどの製品も製作可能であり、これら技術や極細電線を組み合わせることで、さらなる高機能チューブの開発が期待できる。

(電線材料カンパニー)



図1 マルチルーメンチューブ外観  
Fig. 1 Appearance of multi-lumen tubing

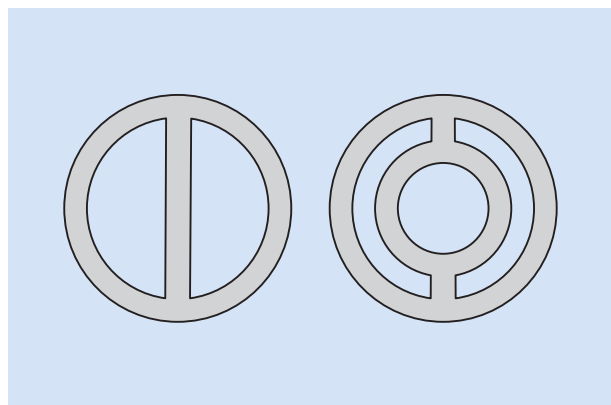


図2 マルチルーメンチューブの断面構造例  
Fig. 2 Example of multi-lumen tubing section view

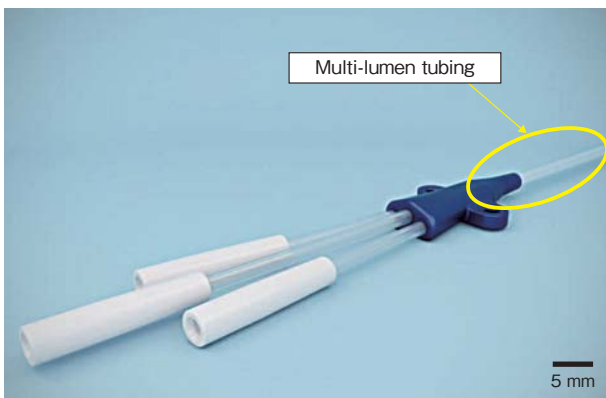


図3 マルチルーメンチューブの使用例  
Fig. 3 Use of multi-lumen tubing

表1 マルチルーメンチューブの適用範囲

Table 1 Multi-lumen tubing properties

Item	Multi-lumen tubing properties
Material	Polyethylene, Polyurethane, Polyamide, Pebax <sup>®*1</sup> , Fluorinated polymer <sup>*2</sup>
Max. num. of lumen	24
Min. inner diameter	0.12 mm
Min. wall thickness	0.025 mm

\*1 Pebax<sup>®</sup> is a trademark of ARKEMA FRANCE SA.

\*2 Fluorinated polymer does not include PTFE.



# HiFC<sup>®</sup> 適用車両通信ケーブル

## HiFC<sup>®</sup> Applicable Vehicle Communication Cable

国内外の鉄道車両は無線通信などの通信設備が標準装備されてきており、今後、車両通信ケーブルの需要は増加していくと考えられる。特に新興国では新車両に欧州の通信規格を用いた通信ケーブルが標準装備される例が増えている。

欧州規格を適用した車両通信ケーブルは、火災時に毒性ガスの発生が少ないハロゲンフリー材料を使用しなければならないが、同時に高難燃性を要求され、EN60332などの燃焼試験をクリアすることが必須となる。

さらに車両通信ケーブルになると

車両内通信規格 MVB (Multifunction Vehicle Bus) があり、伝送特性の要求も満たさなければならない。

ところが、絶縁材料へ難燃材を添加すると誘電率が上がり、減衰量が悪化するため伝送特性が劣化する。したがって、構造やシース材料などで難燃性を保持する必要がある。

これらの課題を克服するため、導体には Ti を微量添加し、導体内の不純物を制御した車両通信ケーブルを開発した。導体には日立金属の開発材料である HiFC<sup>®</sup> を使用し、従来の軟銅線よりも高い導電率 102% (IACS: International Annealed

Copper Standard) を実現した。さらに絶縁体の密度を下げ、誘電率を下げる微細発泡技術により、発泡度を従来の 50% から 70% にまで上げた。これにより、誘電率と絶縁体可燃物量の低減を行った (図 1)。

本開発品は、EN 燃焼規格 (表 1) と MVB 規格 (図 2) の両方を満たすものであり、これにより海外車両通信ケーブルの市場へ参入することが可能となった。

今後、国内外でさらなる需要の拡大が期待できる。

(電線材料カンパニー)

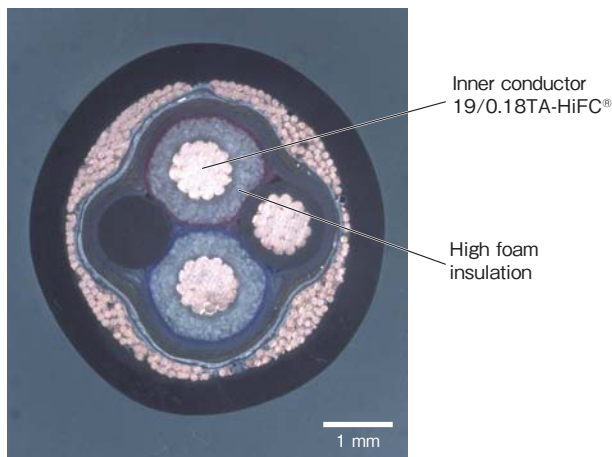


図 1 HiFC<sup>®</sup> 車両通信ケーブルの断面図  
Fig. 1 Cross-section view of HiFC<sup>®</sup> cable

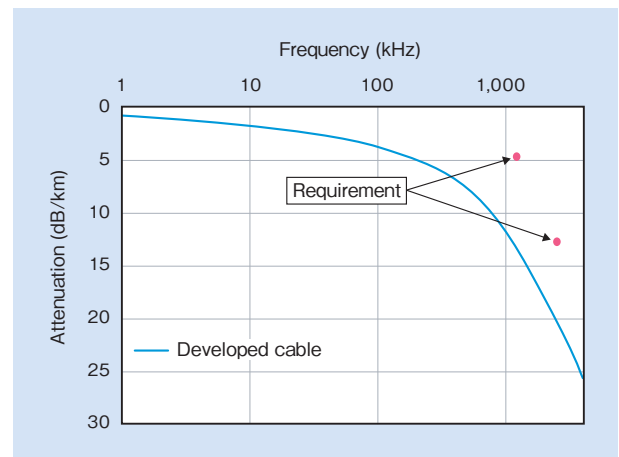


図 2 HiFC<sup>®</sup> 車両通信ケーブル MVB 規格の減衰量  
Fig. 2 Attenuation of HiFC<sup>®</sup> cable

表 1 HiFC<sup>®</sup> 車両通信ケーブルの EN 燃焼規格テスト結果  
Table 1 Test apparatus and result

Test apparatus	Requirement	Result
Flame retardant single: EN60332-1-2	Charred portion 0.5~5.4 m	4.2~5.0 m
Flame retardant multi : EN60332-3-25	Charred portion <2.5 m	0.9 m
Smoke density : EN61034-2	Minimum light transmittance 60%<	89.5%
Toxicity : EN50305 9.2	Vehicle category 1a <1.0	0.37

# 車載モーター用配線部品

## Wiring Parts for Automotive Motor

車載モーター用配線部品は、ハイブリッド自動車(HEV)や電気自動車(EV)の駆動用モーターと端子台(インバータへの中継用)との接続に使用される(図1)。トランスミッション内で使用されることから、耐振動性および耐油性、耐熱性が必要であり、加えて組み付け時の位置ずれを最小限に抑えるために高い寸法精度が求められる。

日立金属はこうした課題に対応するため、端子接続、ワイヤー曲げ、固定方法に当社開発技術による工法を採用した車載分布巻きモーター用の配線部品を開発した(図2)。

本開発品は、耐振動性を向上させる

ために、各部品をインサート成形によって一体化させる構造を採用し、振動による応答加速度を30%低減した(図3)。各相の配線を一体化させるにあたり、顧客より要求された搭載レイアウトでは、各相の間隔が狭く、金型の構造上、1回のインサート成形で一体化するのは困難であった。そこで、図4に示すように成形を2回に分けることで、各相間の間隔を維持したまま一体化を実現した。

また、耐熱要求を満足させるため、ワイヤーの絶縁材にはPFA(Perfluoro-alkoxy)樹脂、インサート成形用の樹脂にはPPS(Poly

Phenylene Sulfide)-GF40%(ガラス含有40%)を使用している。ワイヤーの絶縁材にPFAを使用することでインサート成形を可能とし、限られた搭載レイアウトの中で、絶縁性および耐熱・耐熱衝撃性を確保している。

端子とワイヤーの接続には、当社開発技術による接続工法を採用し、接続部の破断強度の低下を抑え、高い信頼性と寸法精度を実現した。

本開発品は、2016年2月より量産している。

(電線材料カンパニー)

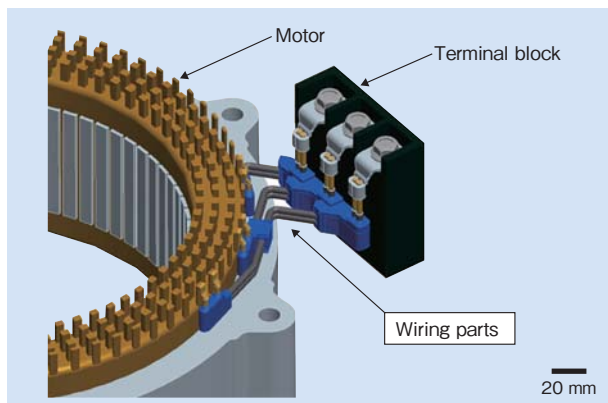


図1 配線部品の使用イメージ  
Fig. 1 Application of wiring parts

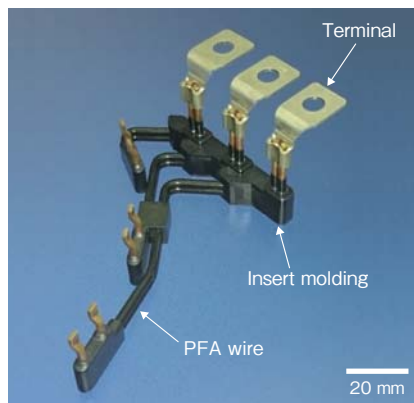


図2 開発した配線部品の外観  
Fig. 2 Appearance of developed wiring parts

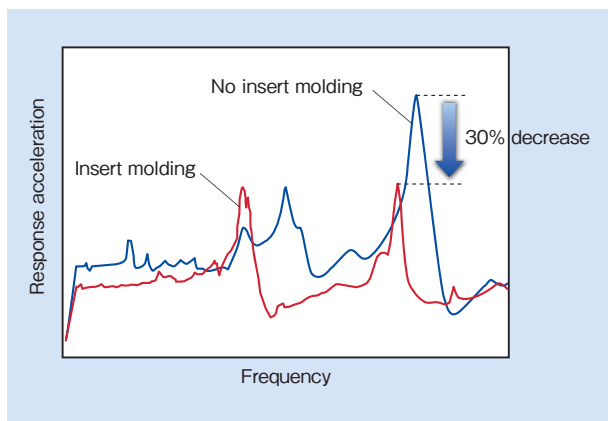


図3 振動試験での応答加速度イメージ  
Fig. 3 Response acceleration spectra during vibration tests

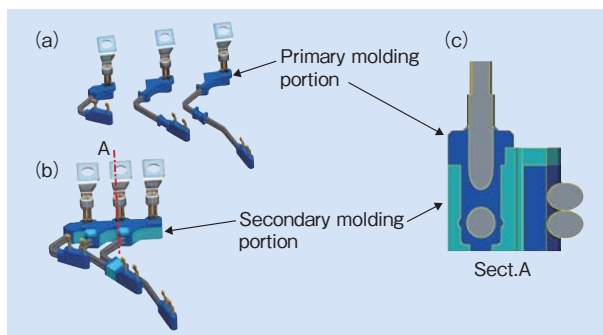


図4 開発品のインサート成形箇所  
(a) 1次成形 (b) 2次成形 (c) 配線部品の断面  
Fig. 4 Insert molding part of developed product  
(a) primary molding (b) secondary molding (c) cross section of wiring parts

# 高耐湿性・高耐酸化性 Mo 合金膜用ターゲット

## Target Materials for Mo Alloy Films with High Humidity and High Oxidation Resistance

### MTD-5X

スパッタリングターゲットは、薄膜を形成する際に使用される材料であり、日立金属は、スパッタリング用ターゲット材の合金開発を行っている。2016年現在、液晶ディスプレイ (LCD) やタッチパネルなどの低抵抗配線膜である Al 膜や Cu 膜と、半導体膜や透明導電膜とのバリア膜として高融点金属である Mo や Mo 合金を販売している。

今後、伸長が期待できる有機 EL ディスプレイ (OLED) や車載用タッチパネルへの適用も考慮して、新たな Mo 合金「MTD-5X」を開発した。

#### 1. 特長

##### (1) 耐湿性

Mo は耐湿性が低く、高温高湿雰囲気では数時間で変質する。また反射率が低下し、その後、半透過となるため、反射率は増加する。MTD-53 は高い耐湿性を有し、変質による反射率の低下を低減できる (図 1, 図 2)。このため、水分を透過しやすい樹脂フィルムなどへの採用や車載での利用に期待できる。

##### (2) 耐酸化性

Mo は大気中で加熱すると膜表面に酸化物が生成する。このため、酸化しやすい Cu 膜のキャップ膜に適用できなかった。一方、MTD-5X

は酸化を抑制し、350℃の高温まで Cu 膜の酸化を防ぎ、電気抵抗値の低い配線膜を得ることが可能である (図 3, 図 4)。

##### (3) ウェットエッチング性

MTD-5X は耐湿性、耐酸化性を向上させながら、Mo 同様に低抵抗な Al や Cu 膜のエッチャントに可溶であり、積層配線膜に適用できる。

上記のように MTD-5X は耐環境性に優れた Mo 合金であり IoT (Internet of Things) 時代の表示や操作を必要とする幅広い分野の機器の信頼性向上や歩留まり改善への貢献が期待できる。

(高級金属カンパニー)

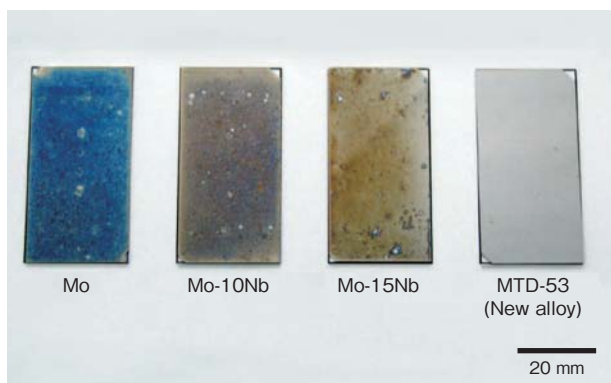


図 1 高温高湿試験後の Mo 合金膜の外観写真 (基板 25 × 50 mm, 試験条件: 85°C × 85% RH, 300 h)

Fig. 1 Photograph of Mo alloy films on glass after humidity tests (test conditions: 85°C, 85% RH, 300 h)

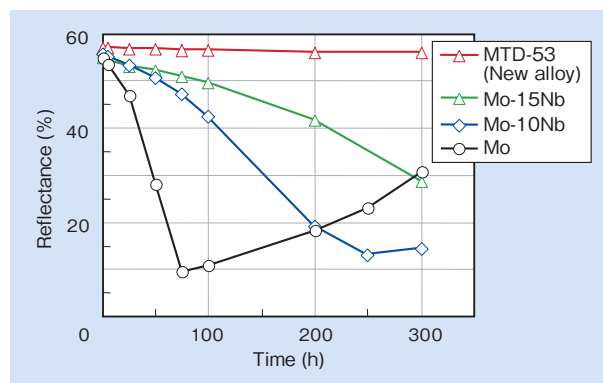


図 2 Mo 合金膜の高温高湿試験時の反射率変化 (85°C × 85% RH)

Fig. 2 Effects of humidity resistance on reflectance of Mo alloy films (test conditions: 85°C, 85% RH)

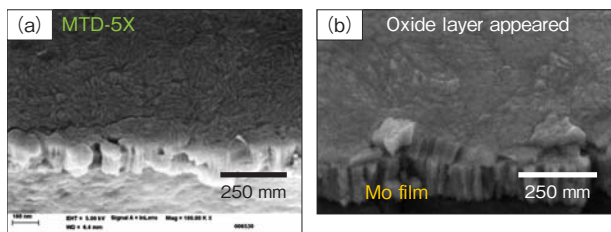


図 3 Mo 合金膜の FE-SEM 観察像 (大気中 350°C 加熱後)

(a) MTD-5X (b) Mo

Fig. 3 FE-SEM image of Mo alloy films after heating at 350°C in air (a) MTD-5X (b) Mo

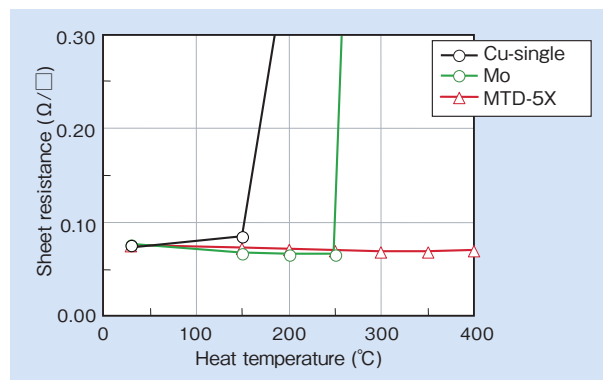


図 4 Cu および Cu 積層膜の大気加熱時の電気抵抗変化

Fig. 4 Effect of heating temperature in air on sheet resistance of Cu and laminated Cu films

# MIM (粉末射出成形) 製ガスタービン静止翼

## Gas Turbine Stator Vane by Metal Injection Molding

三次元形状で小型の金属部品に適した製法である金属粉末射出成形法(以下MIMと示す)はOA機器、自動車、一般産業機械、医療機器などの分野に広く使用されている。

日立メタルプレジジョンは独自のMIM技術の研究に着手し、1988年より製品の販売を開始した。MIMで製造可能な最大サイズは30g程度とされるが、弊社では1g以下の小部品から200gを超える製品まで製造している。

大型のMIM製品の実例のひとつを以下に紹介する。

鍛造素材を総加工していたガスタービン翼のうち小型(最大約70g)の翼(図1)を耐熱ステンレス材で

製作するため、MIMによる製造技術の開発を行った。

本製品は厚肉の土台から流線形の翼(厚さ0.5~2mm、高さ20~50mm)が立ち上がり、MIM製法では加熱脱脂によって、添加したバインダが軟化し、自重で変形が発生しやすい形状であった。そこで独自の脱脂法と焼結後の矯正によって、変形を抑制し、製造可能とした。また、MIMと鍛造材ではマイクロ組織の差により、機械的特性に差が生じる。よって、その差を測定して使用可否を判定することが重要となる。図2

引張強さは鍛造材より大きな値が

得られたが、衝撃値は大幅に低くなっている。

このデータを基に顧客と検討を行い、静止翼に使用が可能と判断した。製品の試作と耐久試験を行い、製品化を実現した。

顧客の大きな要望のひとつであるコスト削減に関しては、MIMの表面粗さがRz規格で平均7μm程度であるため、従来品の機械加工後に行う磨き加工を省略でき、工数削減に伴うコストダウンが可能となった。

図4にMIMと鍛造素材の総加工品とコスト差を示す。非常に大きなコストダウンを達成しており、顧客からも良好な評価を得ている。

(株式会社日立メタルプレジジョン)

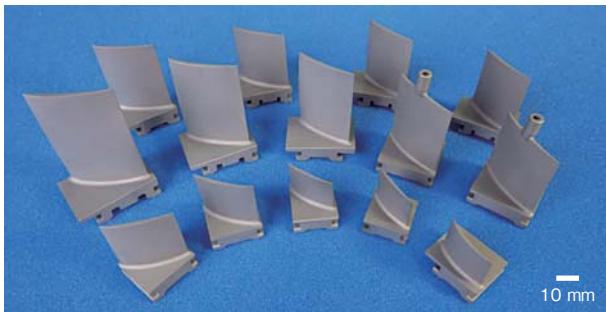


図1 ガスタービン用静止翼  
Fig. 1 Stator vanes of gas turbine

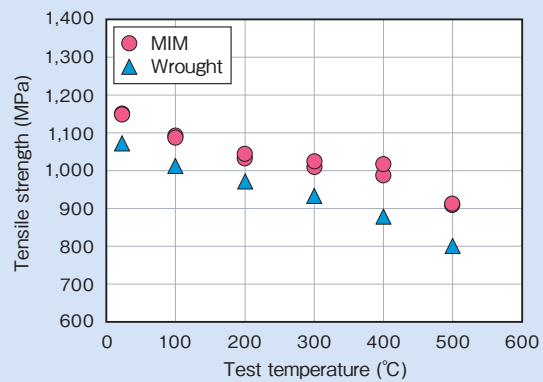


図2 引張強さの比較  
Fig. 2 Comparison of tensile strength

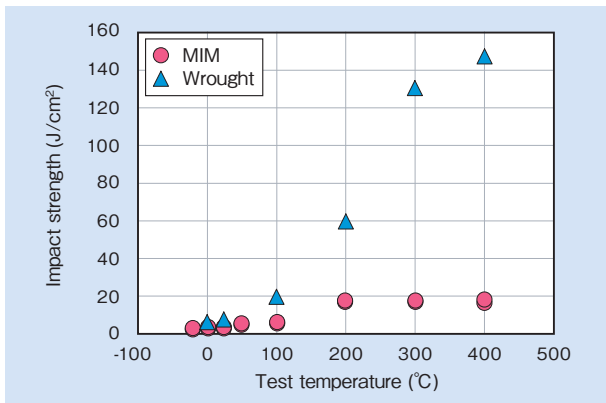


図3 衝撃値の比較  
Fig. 3 Comparison of impact strength

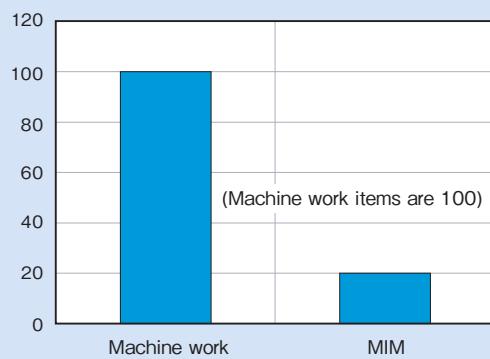


図4 従来製法(加工品)とのコスト比較  
Fig. 4 Comparison of production cost

# 高周波低損失 Mn-Zn 系フェライト材料

## Mn-Zn Ferrite with Low Loss at High Frequency

### ML91S

ネットワーク機器や車載用電源に用いられるトランスやインダクター部品には、ソフトフェライトをはじめとする軟磁性磁心が使用されている。電源のさらなる小型化・高効率化に向け、MHz帯高周波駆動が可能なGaN半導体デバイスを用いた電源開発が加速しており、磁心材料においてもより一層の低損失特性が要求されている。

日立金属はこの課題に対し、1～5 MHzの高周波領域で磁心損失(Pcv)を低減したフェライト材「ML91S」を開発した(図1, 図2)。

主に、フェライトの主組成や添加

物の適正化と、粉碎・焼成プロセス技術による微細結晶組織の実現により、MHz帯における磁心損失の低減を可能とした。

#### 1. 特長

ML91Sは、日立金属従来のMn-Znフェライトと比べ、以下の特長を有する。

- (1) 従来材 ML24D (50-300 kHz 帯適用材)と比較して、結晶粒を約1/3に微細化し、MHz帯での磁心損失を低減した(図3)。
- (2) MHz帯低損失材 ML90S (従来材)の組成および製造プロセスの改良により、ML90S対比で磁心

損失を40%低減(図3, 図4)、製造コストも15%低減した。

#### 2. 用途

高周波低損失特性をもつML91Sを、MHz帯駆動の電源開発が進むネットワークサーバーやACアダプターの電源トランス・インダクターに使用することにより、電源の小型化・高効率化への寄与が期待できる。

日立金属はこれまで同様、顧客電源設計に応じた、適正な磁心設計(材料・形状・巻線)を提案していくとともに、素材のもつ可能性を引き出す材料開発を継続していく。

(高級金属カンパニー)



図1 高周波トランス用フェライト磁心  
Fig.1 Ferrite cores for transformers operating at high frequency

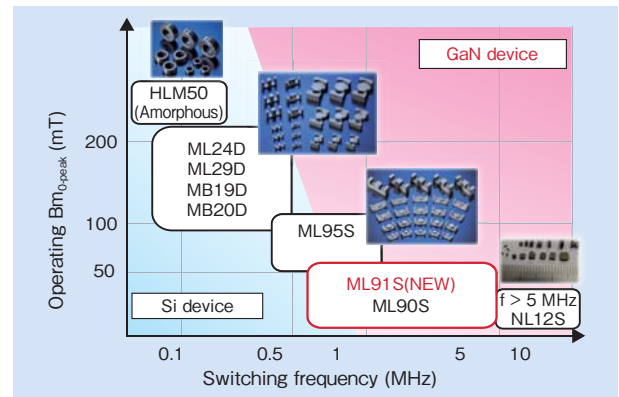


図2 日立金属ソフトフェライト材料と適用周波数の関係  
Fig.2 Switching frequency and operating Bm for soft ferrite materials

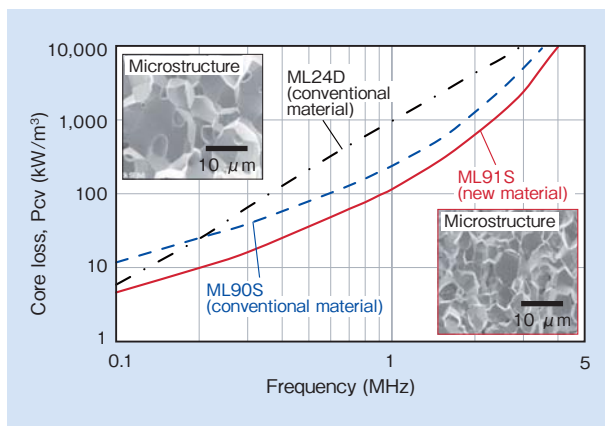


図3 磁心損失(Pcv)の周波数特性 (Bm = 50 mT, 100°C)  
Fig.3 Frequency dependence of core loss, Pcv (Bm = 50 mT, 100°C)

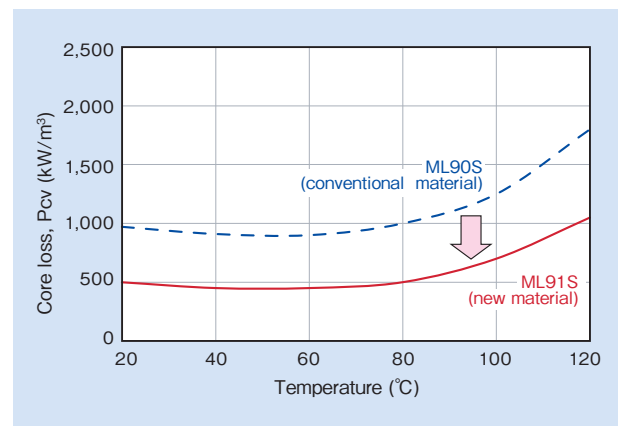


図4 磁心損失(Pcv)の温度特性 (Bm = 50 mT, 2 MHz)  
Fig.4 Temperature dependence of core loss, Pcv (Bm = 50 mT, 2 MHz)

# プラスチック成形金型用高級鋼

## High-Quality Plastic Molding Steel

CENA<sup>®</sup>-V

家電製品や食品容器、自動車の内外装から住宅設備機器まで、私たちの身の周りにはプラスチック製品が溢れている。これらプラスチック製品の多くは、私たち自身が直接見て触れることができるため、製造に用いる金型には高い平滑性や意匠性、精度が求められる。その一方で、製造コスト低減のため金型製作や成形は、新興国へとシフトしている。しかし、金型の使用環境が十分に整備されていないことが多く、高温多湿下で金型の製作、成形、保管を行わねばならず、錆に起因する金型の品質劣化がしばしば発生し、対策が求められていた。

日立金属は良好な耐錆性と高い平滑性を有し、大型の金型にも適用できるプラスチック成形金型用高級鋼「CENA<sup>®</sup>-V」を開発し、一般販売を開始した(図1)。

CENA-VとP21系従来鋼を鏡面磨きした表面に水道水を霧吹きし、一定時間経過した後の状態と、その面にダイヤモンドペーストで錆除去磨きを行なった状態を図2に示す。P21系従来鋼は点状の錆が多数発生し、錆を除去するとその部分がピンホール化するのに対し、CENA-Vはわずかに錆が認められるが、その錆を除去してもピンホールは出現せず、平滑な面質を維持できる。

錆を嫌う金型にはステンレス鋼を使用する選択肢があるが、ステンレス鋼は熱伝導性の低下や、大型製品に対応する大断面素材の製造が困難であるといった欠点があった。CENA-Vは図3に示すように耐錆性を有しながら、熱伝導性を損わない合金成分を使用しており、高い意匠性や生産性に対応する高速ヒートサイクル成形への適用が期待できる。また、大型金型に使用できる大断面素材の提供ができることから、自動車のランプ部品金型や住宅設備機器、家電製品などの金型に幅広く採用されている(表1)。

(高級金属カンパニー)

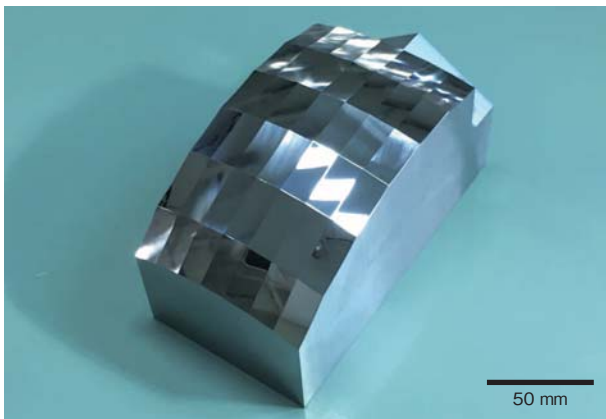


図1 CENA<sup>®</sup>-Vで製作した金型の例  
Fig. 1 Example of mold produced in CENA<sup>®</sup>-V

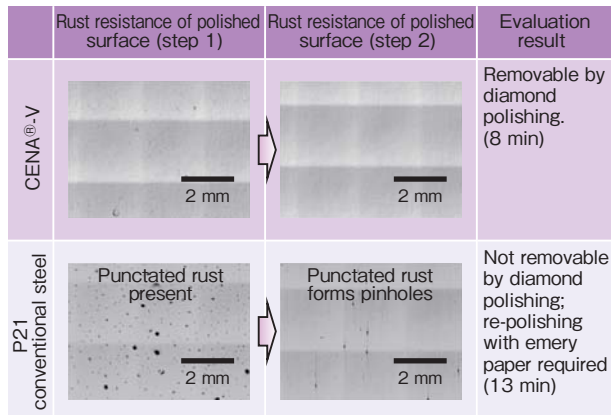


図2 鏡面磨き面の微分干渉像比較  
Fig. 2 Interference figure comparison for mirror polished surface

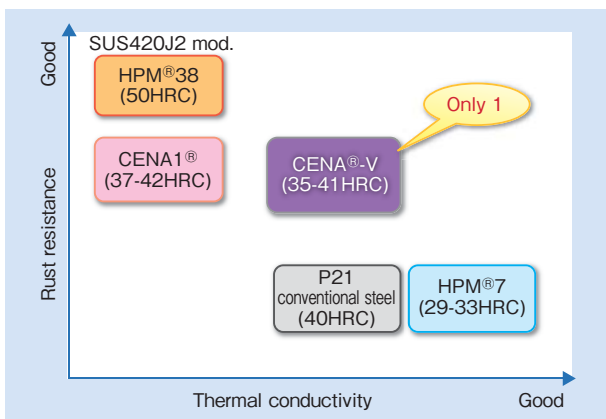


図3 耐錆性と熱伝導性の位置付け  
Fig. 3 Rust resistance and thermal conductivity

表1 CENA<sup>®</sup>-Vの使用事例

Table 1 Application examples for CENA<sup>®</sup>-V

Use	Conventional	Evaluated properties
Automotive lamp parts	P21 conventional steel (40HRC)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Polishability</li> <li>Rust resistance</li> <li>Applicable for large size mold</li> </ul>
Bathroom fixtures	P21 conventional steel (40HRC)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Polishability</li> <li>Rust resistance</li> <li>Applicable for large size mold</li> </ul>
Home appliances	CENA1 <sup>®</sup> (40HRC)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Polishability</li> <li>Rust resistance</li> <li>Applicable for high-speed heat cycle molding</li> </ul>

# 二次電池用クラッド集電箔

## Current-Collecting Clad Foils for Secondary Batteries

CLNC-1, ACU-1

次世代の高容量型電池として、電解液系リチウムイオン電池においては、負極活物質に従来のグラファイトから高容量のSi系材料を用いる検討が積極的に進められている。一方、電解質に固体を用いる固体電池は、電池パッケージをコンパクト化でき、高容量化が可能のため、2016年現在、活発に開発されている。日立金属ネオマテリアルでは、上記両方の高容量型電池に対応したクラッド集電箔を開発しており、市場での評価を推進中である。

最初に、電解液系電池のSi負極に対応した「クラッド集電箔」について説明する。Si負極では、充放

電時に体積膨張・収縮が大きく、集電箔に加わる応力も大きくなるため、現行の集電箔より高強度でかつ低電気抵抗の集電箔が要求されている。このようなニーズに対応するためのクラッド材の開発コンセプトと材料構成を図1に示す。クラッド構成を3層とし、芯材を高強度で圧延加工性に優れるNi-Nb合金とし、表層材に低電気抵抗の純Cuを用いることにより、目標の特性を兼備させることが可能となる。

Niの強化元素として効果の大きいNbの添加効果とそのNi-Nb合金を芯材に使用した場合のクラッド材の特性を図2と図3に示す。ここで、

各材料の圧延圧下率は、80%としている。これらから、Nb量を5%程度とすることによって、目標値を達成できることが分かる。得られたクラッド材と現行集電箔との特性比較を表1に示す。現行の集電箔より高強度でかつ電気抵抗も目標値以下に抑制されているため、公的研究機関ならびに電池メーカーにおいて、良好な電池特性が得られている。

また、固体電池用クラッド集電箔としては、バイポーラ型電極構造に対応可能な2層クラッド箔(Al/Cu)を開発しており、電池評価を推進中である。  
(株式会社日立金属ネオマテリアル)

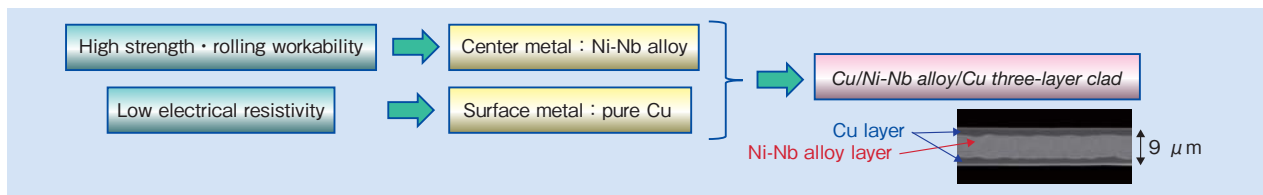


図1 クラッド材の開発コンセプトと材料構成  
Fig.1 Development concept and components of clad metal

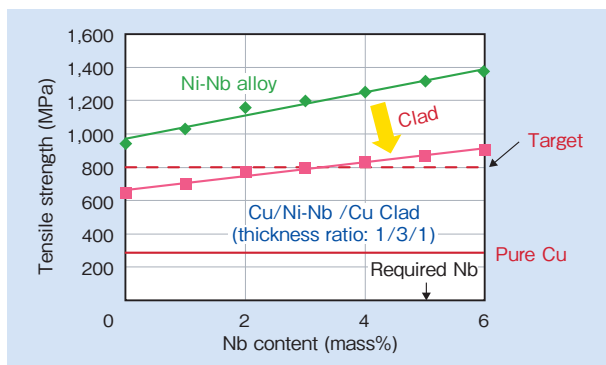


図2 Niの強度に及ぼすNbの影響とCuとのクラッド後の特性  
Fig.2 Effect of Nb content on tensile strength of Ni alloy, and the property clad with Cu

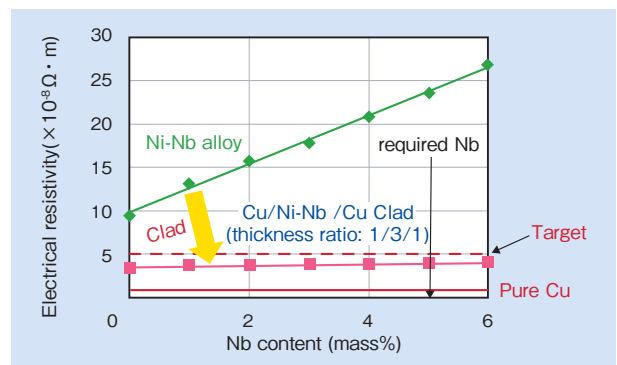


図3 Niの電気抵抗に及ぼすNbの影響とCuとのクラッド後の特性  
Fig.3 Effect of Nb content on electrical resistivity of Ni alloy, and the property clad with Cu

表1 現行集電箔との特性比較

Table 1 Properties of present current collecting foils and proposed clad foil

	Clad foil	Electrolytic Cu foil	Rolled Cu foil	Stainless steel foil
Material	Cu/Ni alloy/Cu	Pure Cu	Cu alloy	Fe-Cr alloy
Tensile strength (MPa)	880	300~450	400~550	1,000~1,400
Electrical resistivity ( $\times 10^{-8} \Omega \cdot m$ )	4.3	1.8	1.8~1.9	55~75

# 高速信号伝送用 LTCC インターポーザ

## LTCC Interposer for High Speed Transmission

LSB Series

IoT (Internet of Things) の普及により、大量に生成されるデータをリアルタイム処理する必要性が高まっている。

システムの処理能力を大幅に高める方法として、シリコンインターポーザ上に LSI (Large Scale Integrated circuit) と広帯域メモリを近接配置し、1,000 本/mm 以上の高密度配線で結ぶ実装方式が注目されている。

しかし、シリコンインターポーザは伝送損失が大きく、また有機基板を併用するため、実装回数が多くなり、普及の妨げとなっていた(表 1)。

これらの課題を解決するため、日立金属は日立製作所と共同で LTCC

(Low Temperature Co-fired Ceramics) インターポーザを開発した(表 1, 図 1)。高周波部品実装用インターポーザとして当社での量産実績が豊富な LTCC 基板をベースに、新たに独自開発した技術を組み合わせ、シンプルで低コストな構造と、良好な伝送特性の両立を実現した(図 2, 図 3)。

今回開発した LTCC インターポーザの最大の特長は、フォトリソグラフィ技術を適用して LTCC 基板上に幅 2 μm の微細配線を形成したことにある(図 1)。これを可能にするために、以下の技術を新たに開発した。

・ LTCC 基板の歪みを低減する高

精度 LTCC 焼成技術(寸法精度 ± 0.05%)

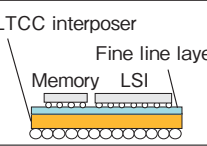
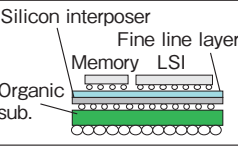
- ・ LTCC 基板の反りや凹凸を低減する精密研磨技術(平坦度 < 2 μm, 面粗さ < 2 nm)
- ・ LTCC 基板上に幅 2 μm の多層配線を形成する技術(図 2)

今後, FPGA (Field Programmable Gate Array) や GPU (Graphic Processing Unit) などの高速信号処理分野への拡販と併せ、本技術を MEMS (Micro Mechanical Electrical Systems) センサー用途のほか、広範囲な用途への応用を進めていく。

(磁性材料カンパニー)

表 1 LTCC インターポーザとシリコンインターポーザの比較

Table 1 Comparison of LTCC and silicon interposers

	Units	LTCC interposer	Silicon interposer
Structure	—		
Substrate Line/space	μm	2/2 (Fine line layer) 30/30 (LTCC sub.)	2/2 (Fine line layer) 30/30 (Organic sub.)
Stacking levels	—	1	2
Channel loss (12.5 GHz)	dB/cm	0.93	1.55

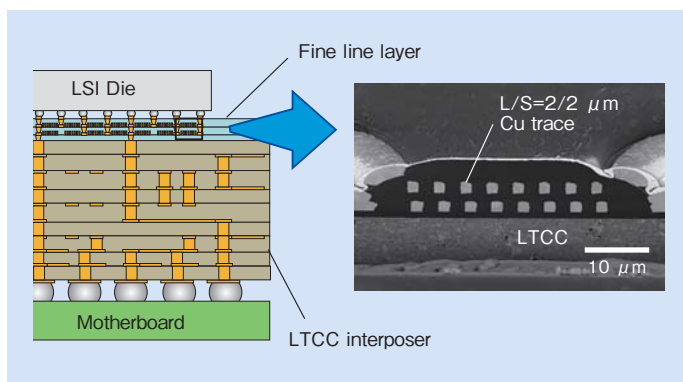


図 2 LTCC インターポーザの概念図と微細配線層の断面  
Fig. 2 Schematic of LTCC interposer and cross-sectional SEM image of fine line layer

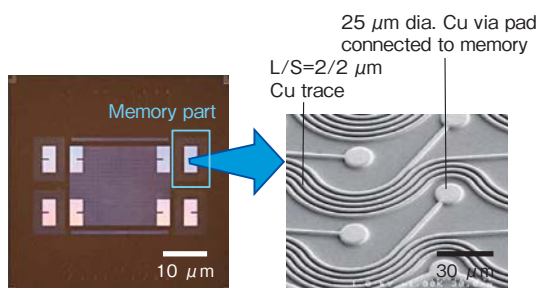


図 1 LTCC インターポーザと微細配線  
Fig. 1 Appearance of LTCC interposer and fine lines

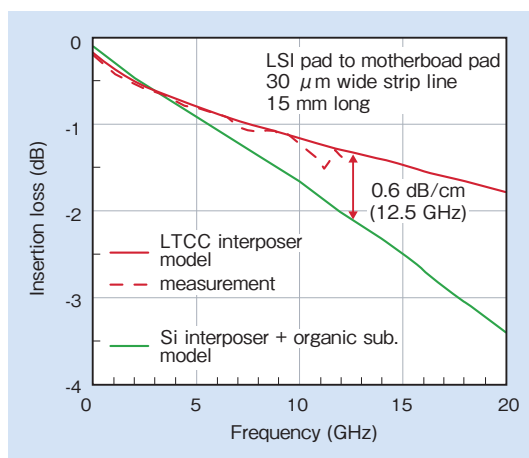


図 3 LTCC インターポーザとシリコンインターポーザの電気的特性  
Fig. 3 Electrical performance of LTCC and silicon interposers



# Nd-Fe-B 系一体成型型ボンド磁石

## Nd-Fe-B Bonded Magnet Integrally Molded with Metal Parts

HIDENSE®

NEOMAX エンジニアリングは、ボンド磁石と金属部品とを成形キャビティ内で一体的に圧縮成形する新しい手法を開発した(図1)。

ボンド磁石と金属部品とを一体化する手法として、一般的には射出成形法が知られている。射出成形法では、磁粉粒径を数~数十 $\mu$ m程度まで微細化し、かつ熱可塑性樹脂を少なくとも磁粉に対して40体積%(以下、vol%とする)ほど添加して、原料の流動性を保つ必要がある。そのため磁粉体積比率を増やすのが困難であり、高い磁力は得られない。

一方、圧縮ボンド磁石は、磁粉粒径を百 $\mu$ m程度まで粗くでき、熱硬

化性樹脂を磁粉に対して10vol%ほど添加するだけで固化できるため、射出成形法よりも高密度・高磁力を得るには有利な製法といえる。しかし、金属部品との一体化という観点では、円柱状またはリング状の磁石を金属ケース内へ軽圧入する程度の前例しか見当たらない。

当社が開発した一体成型法はまず、成形キャビティ内へ金属部品をあらかじめセットしておき、そこへ熱硬化性樹脂を磁粉に対して10vol%ほど含む磁石粉末を投入する。その後、通常であれば圧縮成型の加圧面へ一様に加わる成形圧力を、金型などの工夫により調整可能

とした。例えば、金属部品と接触する付近のボンド磁石部を意図的に高密度化したり、金属部品の変形を回避したい部位の成形圧力を意図的に弱めたりすることができる(図2)。

当社は、一般的な圧縮ボンド磁石よりも成形体密度を約1割高めた超高密度ボンド磁石「ハイデンス®」シリーズを製品化しており、このシリーズでも金属部品との一体化を実現した(図3)。

本技術によって、金属部材とボンド磁石との機械的締結を接着レスで実現し、射出成形法よりも磁力の高いボンド磁石を提供可能にした。(NEOMAX エンジニアリング株式会社)



図1 ハイデンス® 磁石の外観  
Fig. 1 HIDENSE® series lineup

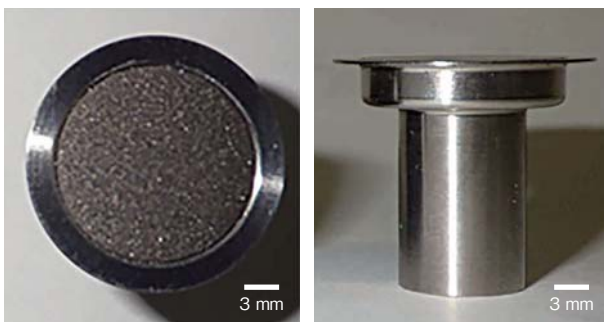


図2 一体成型型ハイデンス® 磁石  
Fig. 2 HIDENSE® magnet integrally molded with metal parts

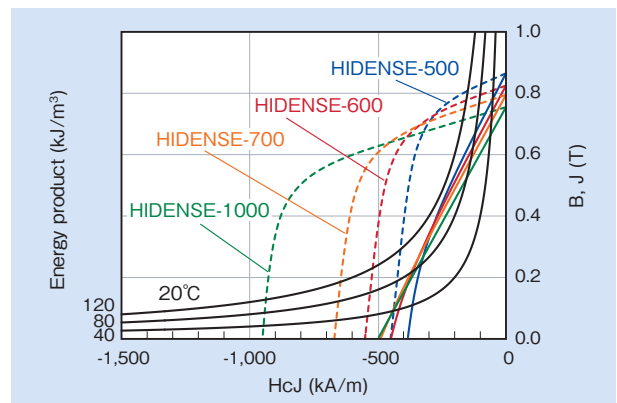


図3 ハイデンス® 磁石の減磁曲線  
Fig. 3 HIDENSE® series demagnetization curves

# ショートストロークアクチュエーター Short Stroke Actuator

Dual-Max<sup>®</sup>

ショートストロークアクチュエーターはこれまでソレノイドとボイスコイルモーター(以下、VCMとする)で各ユーザーに対応してきた。ソレノイドは高推力・低応答性が特徴で、油圧バルブの弁制御などに用いられる。一方、VCMは低推力・高応答性が特徴で、磁気記録装置のヘッド駆動などに用いられる。しかし、加振・防振などを目的とした制振装置には、ソレノイドでは応答性が悪く、VCMでは推力が弱いため、ユーザーにとって選択が困難であった。今回 NEOMAX エンジニアリングが開発した「Dual-Max<sup>®</sup>」(図1)

は両者の中間特性を有したアクチュエーターである。本開発品はコイル通電で発生した磁場とマグネットの吸引・反発作用を利用し、軸方向に可動子を動かすことで推力を発生する(図2)。また、ケイ素鋼板を使った独自形状コアを使用することで、ソレノイドより高い応答性と、VCMより少ないマグネット量で高推力を可能にする。定格推力は140 Nを発生し(図3)、同等推力を発生するソレノイドと応答性を比較した場合、インダクタンスはソレノイドより低く、ソレノイドが10 Hz付近で励磁降下し、指

令動作に追従できなくなるのに対し、Dual-Maxは50 Hz付近まで励磁降下せず、追従する(図4)。本開発品は現在エレベーター防振用として納入している(図5)。これはエレベーターが移動する際、ガイドレールの歪みによって起こるボックス振動の抑制(乗り心地の向上)を目的としており、振動に対して打ち消す方向にDual-Maxでガイドローラーを可動させ、振動を吸収する。本開発品はその他にも、住宅免震装置や自動車用エンジンマウントなどで試作検討されている。(NEOMAX エンジニアリング株式会社)

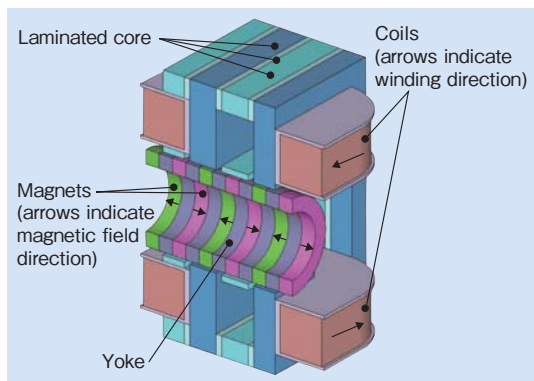


図1 Dual-Max<sup>®</sup>の構造図  
Fig. 1 Structure of Dual-Max<sup>®</sup>

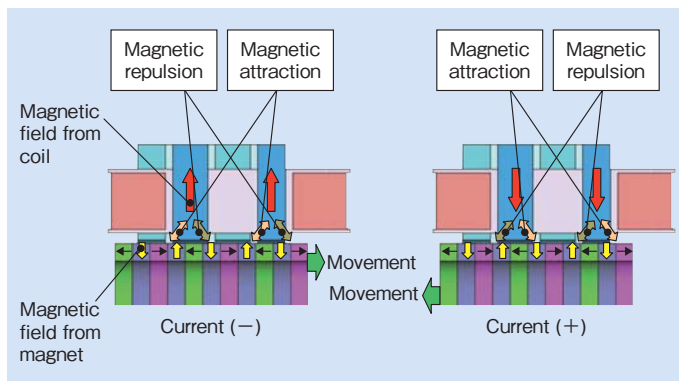


図2 推力発生原理  
Fig. 2 Thrust generation principle

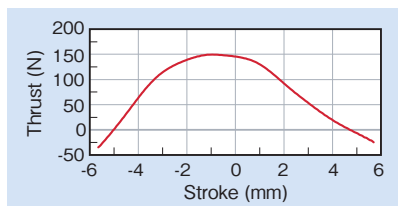


図3 推力特性  
Fig. 3 Thrust characteristics

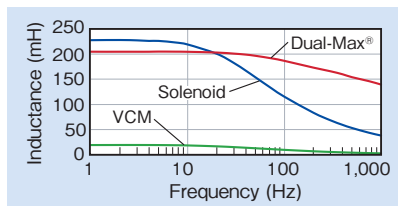


図4 インダクタンス比較  
Fig. 4 Inductance comparison

表1 基本仕様 Table 1 Basic specifications	
Dimensions	: 88 mm×88 mm×117 mm
Weight	: 2.5 kg
Rated current	: 1.8 A
Resistance	: 5.2 Ω (20 °C)
Power consumption	: 17 W
Rated thrust	: 140 N
Thrust constant	: 77 N/A

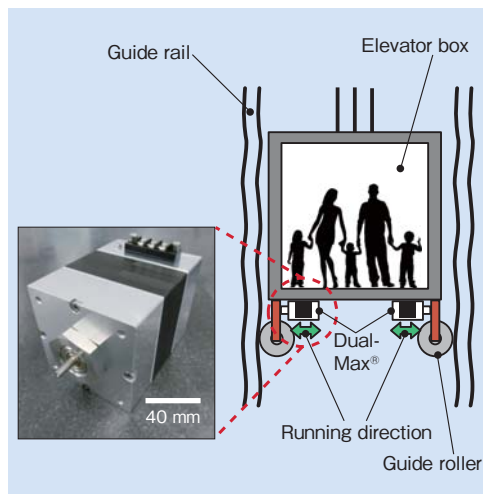


図5 Dual-Max<sup>®</sup>取り付け事例  
Fig. 5 Dual-Max<sup>®</sup> mounting model

# 統合マスフローコントローラ (c-MFC)

## Consolidated Mass Flow Controller (c-MFC)

### HG200 Series

日立金属は2010年にマスフローコントローラ（以下、MFCと示す）メーカーの老舗であるAera<sup>®</sup>ブランドを買収し、MFC市場におけるシェアを伸ばした。従来の日立金属のMFCブランドであるSAM<sup>®</sup>と、Aeraブランドの両者が長年にわたり培ってきた技術を融合し、両者ともに実績のあるサーマル式MFCをベースとして統合MFC「HG200シリーズ」を開発した。HG200シリーズの外観を図1に、基本仕様を表1に示す。

#### 特長

##### (1) 高速応答性 0.3 秒

急激な流量変化を必要とするプロセスでは制御流量の高速応答が求め

られる。HG200シリーズでは制御アルゴリズムの改善により従来品の1.0秒に対し0.3秒の高速応答を実現した。応答波形の例を図2に示す。

##### (2) バルブ耐久性 1,000 万回以上

短い時間間隔で開閉を繰り返すALD (Atomic Layer Deposition) のようなプロセスでは必然的に開閉回数が多くなり、高頻度開閉に耐え得るバルブが求められる。HG200シリーズでは内蔵バルブの駆動回路やPIEZO素子の工夫、SAMブランドのMFCで実績のあるNi-Co合金製ダイヤフラムの採用によって、強制OPEN/CLOSE動作でも1,000万回以上の耐久性を有するバルブを実現している。

##### (3) EtherCAT<sup>®</sup> 対応

従来のアナログ信号でのインターフェースやDeviceNet通信に加えて、高速通信が可能なEtherCATに対応している。

##### (4) 自己診断機能 / 応答性学習機能

HG200シリーズではMFCのハンチングをはじめとする動作異常を自己診断し、その結果を表示して通信にて装置側に出力できる機能を搭載している。また、お客様のプロセスにおいてMFC応答性の個体差が問題となる場合、自己学習にて均一で安定な応答性を持たせることを可能とした。

(高級機能部品カンパニー)



図1 統合MFC (c-MFC) HG200シリーズ外観  
Fig.1 Appearance of HG200 series consolidated mass flow controller (c-MFC)

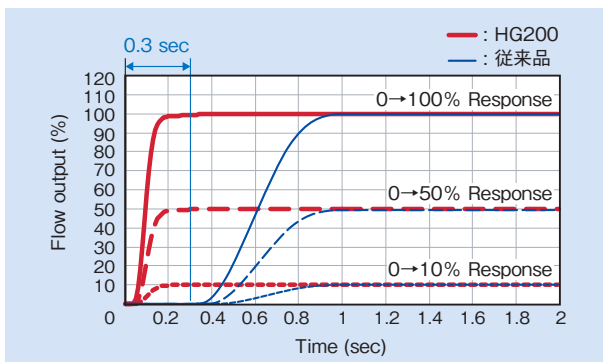


図2 HG200シリーズと従来品の応答波形比較  
Fig.2 Response waveforms for HG200 series and our previous products

表1 HG200シリーズ基本仕様

Table 1 Basic specifications of HG200 series

Model code	HG200 series	
Flow range (N2)	0.01x10 <sup>-3</sup> to 50 x 10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup> /min (BIN 9 divisions)	
PI function	Available	
Electronics	0-5VDC Analog, RS-485, DeviceNet, EtherCAT	
Accuracy	±1% of set point (10-100% FS) ±0.1% of full scale (2-10% FS)	
Response time	Less than 0.3 sec (Multi 1~5) Less than 0.5 sec (Multi 6~7) Less than 0.7 sec (Multi 8~9)	
Control range	0.5% - 100%	
Material	SUS316L, Ni-Co Alloy, PCTFE	
Maximum temperature	15°C~50°C	
Valve internal leak rate	Multi 1~6	<0.1% FS @ N2 50kPad *PCTFE poppet
	Multi 7	<0.1% FS @ N2 70kPad *PCTFE poppet
	Multi 8~9	<0.1% FS @ N2 250kPad *PCTFE poppet
Zero drift	< 0.3% FS/Year	
Multi-gas/ Multi-range option	Standard	
Live gas certified	Standard	
Data logging and save	Available (option)	

# 中圧 B 対応 PE 管同径活管分岐工法

## Branch Jointing Technique for In-use PE Pipe of the Same Diameter for Middle Pressure B

EF-HOT 100 × 100-1U, 150 × 150-1U, 200 × 200-1U

ガス用ポリエチレン管（以下 PE 管と示す）は耐食性、耐震性などに優れ、主に内圧 0.1 MPa 未満のガス用低圧導管材料として全国的に普及してきた。今後はさらに内圧が高い 0.3 MPa 未満の中圧 B 導管材料として、PE 管の採用事例が増加していくと考えられる。

PE 管の中圧 B 導管への導入にあたっては、従来から用いられてきた金属製導管と同様の各種工法の拡充が切望されている。ガスを流しながらの分岐取り出し工事が可能な同径活管分岐工法は特にニーズが高く、低圧用の同工法に基づく、中圧 B 対応 PE 管同径活管分岐工法（以下、本工法と示す）を新たに開発した。

開発は都市ガス事業者 8 社、日立金属および工具メーカーによる共同開発で進めた。また、低圧導管用として実績のある低圧用の同工法をベースとし、専用継手と専用工具を開発することにより本工法を実現した。日立金属は、中圧 B へ適用可能な専用継手として、呼び径 100 × 100, 150 × 150, 200 × 200 の 3 口径を製品化した。

### 特長

#### (1) 本工法の特長

本工法は図 1 に示すように従来のチーズ分岐工法と比較し、省スペースおよび高い施工性が実現できる。また、表 1 に示すように環境面、安全面および顧客の利便性などさま

ざまな効果が期待できる。

#### (2) 専用継手の特長

中圧 B に対応させるために設計厚さを変更した。具体的には外径 / 厚さ比 (SDR) を中圧 B に適用可能な 13.5 (低圧用は SDR17) に変更し、耐圧性を向上させた。専用継手の外観を図 2 に示す。

#### (3) 専用工具の特長

低圧用の改良および一部のユニットの新規製作により 0.33 MPa の気密性を持たせ、また内圧の高さに対する安全性や操作の確実性を向上させた。専用工具は株式会社サンコーが製品化した。

(高級機能部品カンパニー)

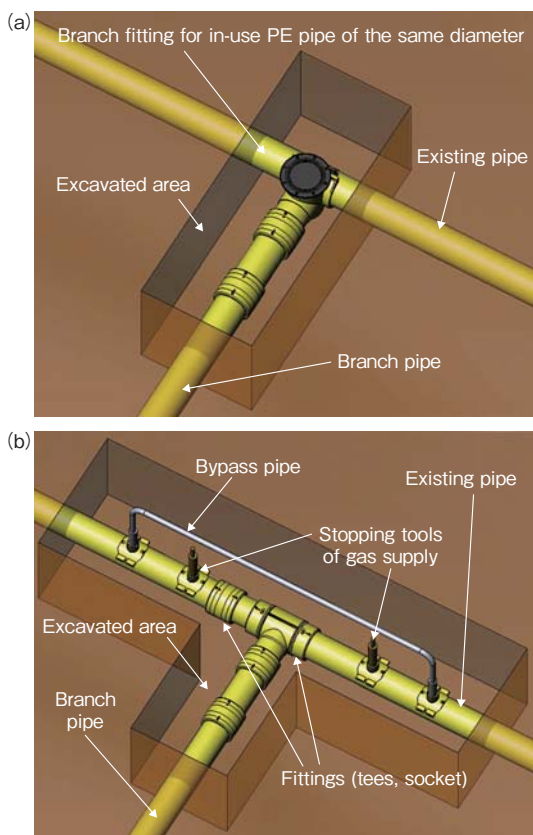


図 1 本工法と従来工法の比較  
Fig. 1 Comparison of the new branch jointing technique and the previous method  
(a) new technique (b) previous method

表 1 従来工法における課題と本工法の効果

Table 1 Problems of the previous method and advantages of the new technique

Subject	Problem of the previous method	Advantages of the new technique
Environment	Require the gas releasing	Almost without the gas releasing
Safety		
Customer satisfaction	Require a temporary outage of gas supply	Without an outage and reducing the pressure
Space and cost saving	Require large excavated area	Small excavates area
Workability	Require an installation of bypass pipe and a lot of joints	Only one dedicates fitting

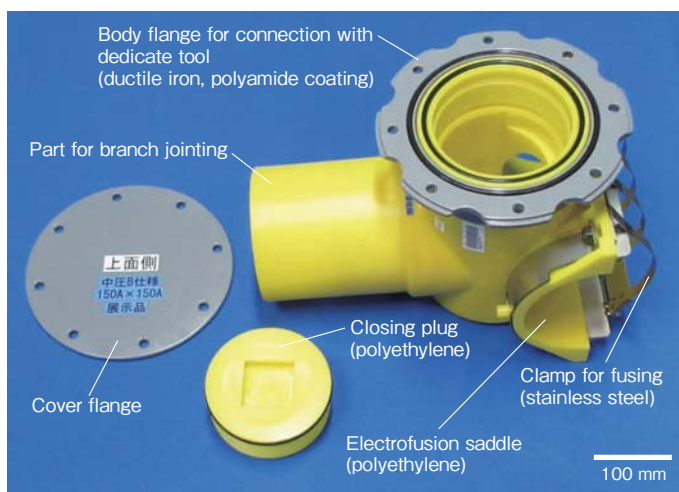


図 2 専用継手の外観（呼び径 150 × 150）  
Fig. 2 Appearance of the dedicated fitting (nominal diameter 150 × 150)

# メタルシートタイプ セグメントボールバルブ

## Metal Seat Type Segment Ball Valve

U10FW series

セグメントボールバルブは、1999年の販売開始以来、下水処理場をはじめ、多くの水処理ラインで使用されてきた。下水処理場では、砂などの異物を含んだ流体での使用実績もある。2013年以降、その実績と経験をもとに水処理以外の分野のユーザー（特に化学プラントなどのスラリーを使用するユーザー）への展開を進めている。スラリーの流体性状は多様であり、従来の樹脂製シートを使用したセグメントボールバルブでは、対応が難しい固い異物を含む流体も多い。そこで使用流体のさらなる拡大をめざし、樹脂製シートよりも耐摩耗性、表面硬度を向上させたメタルシートタイプを開発した

(図1)(表1)。

本品は、従来のセグメントボールバルブの特徴である「二重偏心構造」に加え、メタルシートを採用し、よりスラリーへの対応を強化したセグメントボールバルブである。2016年7月現在、テストサンプルとしてユーザーへの提案を進めている。

### 特長

(1) バルブのポート中心と弁体の回転中心が偏心しており閉弁時のみ弁体とシートが接触する「二重偏心構造」(図2)により、シート部の負担を低減でき、長期間の放置で流体中の異物が弁体とシートに付着しても操作トルクの増大を抑制できる。

(2) メタルシートと表面硬化処理を施した弁体により、シート部を強化してあるため、樹脂製シートより異物による摩耗、損傷、変形を低減できる(図3)。

(3) バルブ内部にポケット部(バルブ内部の閉塞部)がないためバルブ内で流体が滞留しにくく、かつ固着しにくい構造であり、安定した動作を継続できる。

(4) 中間開度で使用でき、簡易的な流量調整弁として使用可能である。

(5) メタルシートは樹脂製シートとの互換性があり双方のシートの入れ替えが容易である。

(日立バルブ株式会社)



図1 開発品の外観  
Fig. 1 Metal seat type segment ball valve

表1 基本仕様

Table 1 Basic specifications

		Specifications
Fluid type (suitable)		Slurry (gypsum slurry) (cement slurry)
Materials	Body	SCS13A
	Seat	SUS304
	Disc	SCS13A Hard chromium electroplating
Maximum pressure		0.5 MPa
Service temperature		120 °C
Size		15~200 A
Connection		JIS 10K flange
Operation method for valve		<ul style="list-style-type: none"> <li>・Manual operation</li> <li>・Air cylinder</li> <li>・Electric motor</li> </ul>

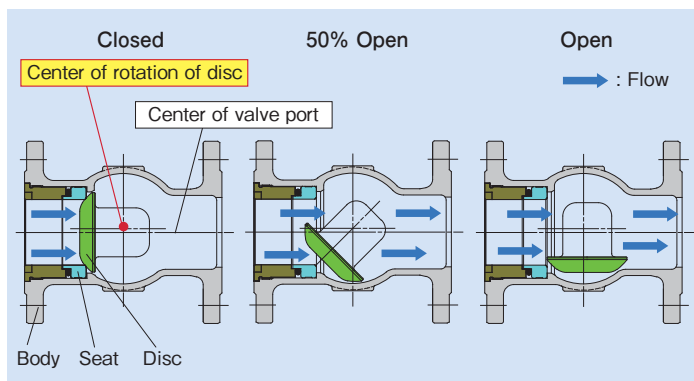


図2 二重偏心構造  
Fig. 2 Double eccentric structure

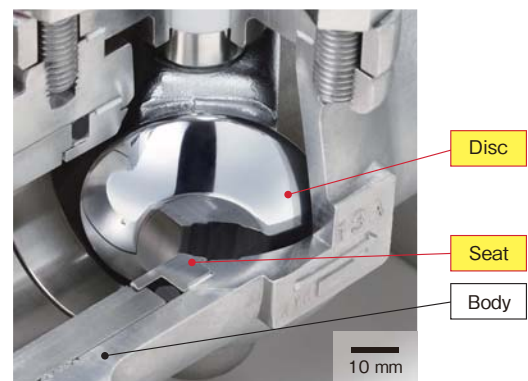


図3 開発品のシート部  
Fig. 3 Valve seat

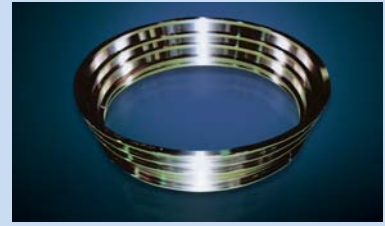
# 日立金属グループ 主な営業品目

## ◎ 高級金属製品

- 特殊鋼
- ロール
- 軟磁性部材



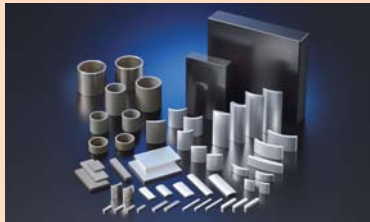
● **プレス金型用鋼 SLD-MAGIC<sup>®</sup>**  
YSS 冷間工具鋼は、優れた耐久性を有し、用途に応じた各種グレードを取り揃え、多様なニーズにお応えします。



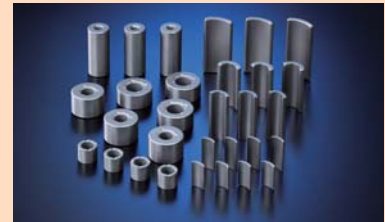
● **航空・エネルギー用材料**  
航空機のジェットエンジンや発電所のタービン材料として、日立金属の耐熱、耐食合金がお役に立っています。

## ◎ 磁性材料

- マグネット・応用品



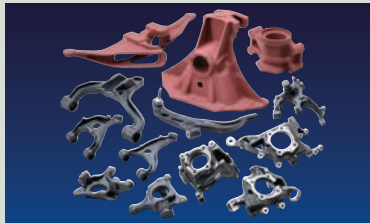
● **NEOMAX<sup>®</sup>**  
日立金属が開発した NEOMAX は Nd, Fe, B を主成分とした世界最高クラスの磁気特性を持つ希土類磁石です。



● **NMF<sup>®</sup> シリーズ**  
日立金属の NMF-15 シリーズは酸化鉄を使用したフェライト磁石の中では世界最高クラスの磁気特性を有しています。

## ◎ 高級機能部品

- 自動車用鋳物
- 配管機器



● **高靱性ダクタイル鋳鉄 HNM<sup>®</sup> シリーズ**  
高い低温靱性と寸法精度に優れた鋳鉄部品です。CAE によるシミュレーション技術を駆使したニアネットシェイプで自動車の足回りの薄肉・軽量化に貢献しています。



● **耐熱鋳造部品ハーキュナイト<sup>®</sup> シリーズ**  
エキゾーストマニホールドやタービンハウジングなど、耐熱性・耐酸化性が求められる自動車の排気系部品に使用、自動車の環境性能向上に貢献しています。

## ◎ 電線材料

- 電線
- 機能品



● **鉄道車両用電線・ケーブル**  
新幹線をはじめ、国内外の数多くの鉄道車両の運転室内や床下、車体間の配線材などとして電気や信号を伝達し、鉄道インフラを支えています。



● **超音波診断装置用プローブケーブル**  
軽量で耐屈曲性や可とう性に優れ、高い電気特性も兼ね備えており、取り扱いやすさと画像の高精細化を実現し、医療機器の発展に貢献しています。



● CVT ベルト材

溶解・冷間圧延技術により、破損の原因となる非金属介在物を制御し、疲労強度に優れた CVT ベルト材を提供しています。



● 鉄鋼圧延用ロール

高熱の鋼塊・鉄塊を押し延ばす圧延ロールです。鉄鋼用、非鉄金属用、非金属用など、さまざまな圧延用ロールをお届けしています。



● アモルファスカットコア

太陽光発電用インバータ、風力発電用コンバータなどの電力変換装置用リアクトルとして用いることにより、電力変換効率の向上に大きく貢献しています。



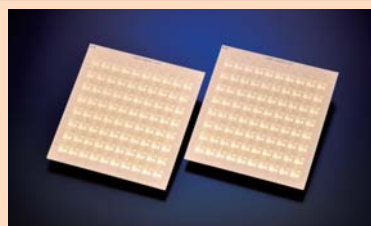
● 超高密度ボンド磁石 HIDENSE®

高圧縮技術を採用したボンド磁石です。高い形状自由度、着磁自由度のほか、金属部品との一体化が可能です。



● セラミックス・シンチレータ材

高感度で X 線吸収係数が大きいため、装置の小型化に貢献し、X 線 CT などの医療機器、分析機器に使用されます。



● LTCC 基板

RF フロントエンドモジュール開発で培った技術に応用した高集積 LTCC 回路基板を提供します。



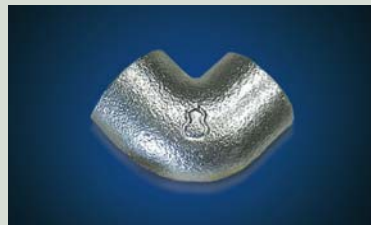
● アルミホイール SCUBA®

高精度のCAE を駆使し、高強度、高剛性で、軽量化を実現。高度なアルミ鋳造技術を駆使したシャープで繊細なデザインが可能で高意匠塗装ラステリック® などの高級表面処理にも対応しています。



● ガス用ポリエチレン配管システム

腐食がなく、施工性・耐震性にも優れたポリエチレン製配管および継手をお届けしています。



● 優めつき® 白継手

めつきに純度の高い亜鉛地金を使用し、鉛とカドミウムの含有量を大幅に削減した環境対応型白継手です。



● 電動パーキングブレーキ用ハーネス

耐屈曲性や耐久性に優れ、パーキングブレーキの電動化を実現。車体内の省スペース化や自動車の安全性、利便性の向上に寄与します。



● 高効率モーター用エナメル線

ハイブリッド自動車の駆動モーターや産業用のサーボモーター等に採用されており、環境負荷低減や省エネルギーに貢献しています。



● 医療用チューブ

高度なチューブ成形加工技術および精密金型製造技術により、人工透析などに用いるマルチルーメンチューブや多層チューブなどハイエンドな医療チューブを提供します。

■ 公益社団法人 発明協会

平成 28 年度 全国発明表彰 特許庁長官賞 2016.06

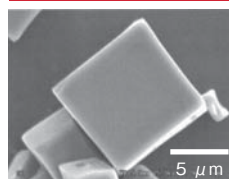
○受賞案件：マルエージング鋼の製造方法の発明

○受賞者：原顕一郎，高尾秀実，三嶋節夫，藤田悦夫

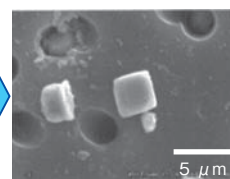
○概要：本発明は、高強度と高疲労強度を兼ね備えるマルエージング鋼を実現する製造方法に関するものである。主に自動車の無段変速機 (CVT) に使用されるマルエージング鋼に、Mg を積極的に添加することで TiN 介在物を微細化し、高強度と疲労強度を大幅に向上させた。この製造方法が、科学技術的に秀でた進歩性を有し顕著な実施効果をあげていると評価された。



Mgの添加により  
非金属介在物を微細化



従来例



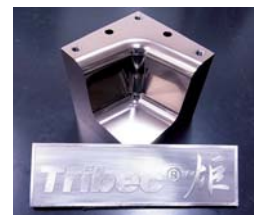
本発明例

■ 一般財団法人素形材センター

第 31 回 素形材産業技術賞 素形材センター会長賞 2015.11

○受賞案件：高張力鋼板プレス成形金型用 PVD コーティングの開発

○受賞者：本多史明，井上謙一



■ 一般社団法人 産業環境管理協会

平成 28 年度 資源循環技術・システム表彰 レアメタルリサイクル賞 2016.10

○受賞案件：炭素熱還元法による磁石工程内スラッジからの希土類リサイクルプロセス

○受賞者：日立金属(株)他1社

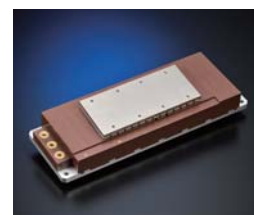


■ 日刊工業新聞社

2016年“超”モノづくり部品大賞 奨励賞 2016.10

○受賞案件：リニアモーター「Acc-max®」

○受賞者：NEOMAX エンジニアリング(株)





---

## 日立金属技報 Vol.33

発行日 2017年1月

発行元 日立金属株式会社

〒108-8224 東京都港区港南一丁目2番70号（品川シーズンテラス）

電話 (03) 6774 - 3001（ダイヤルイン案内） ☎ 0800 - 500 - 5055（フリーコール）

発行人 後藤 良

編集 日立金属株式会社 技術開発本部 開発センター 株式会社 東京映画社

禁無断転載

