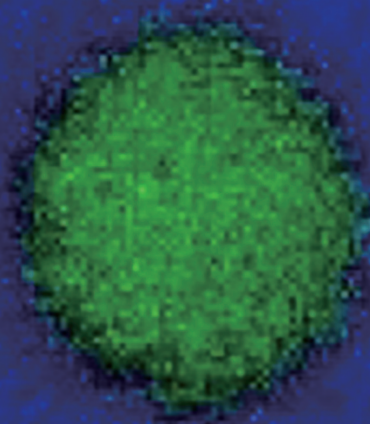
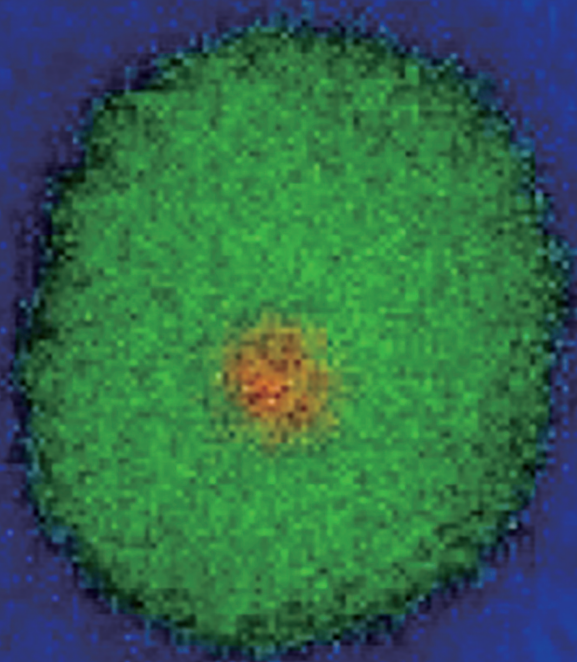
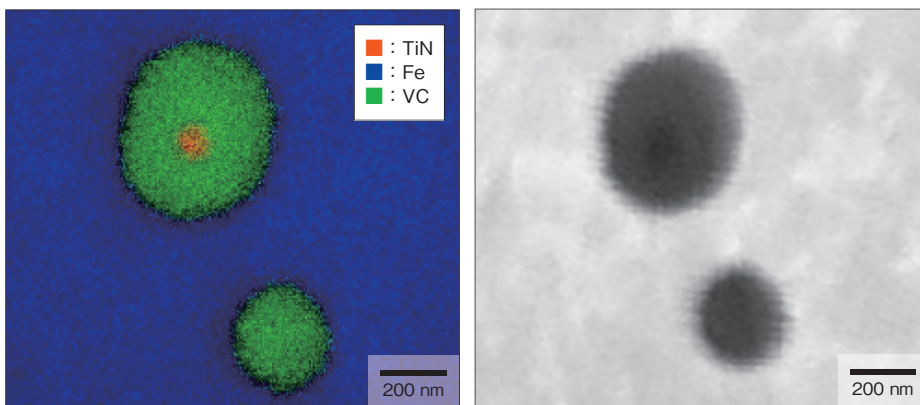


# 日立金属技報

Hitachi Metals Technical Review

**VOL. 34**  
**2018**





【表紙写真】  
熱間工具鋼（DAC<sup>®</sup>）中の炭化物元素マップ

【補足図 1】  
元素マップと同視野の SEM 像

## 表紙写真説明

### 熱間工具鋼（DAC<sup>®</sup>）中の炭化物元素マップ

表紙の写真は熱間工具鋼（DAC）中の炭化物を、電界放射型オージェ電子分光分析装置（Field Emission Auger Electron Spectrometer, 以下 FE-AES と略す）を用いて元素マップしたものである。

FE-AES では 10 nm 程度の分析径で元素マップが可能であり、9 万倍の元素マップにより、炭化バナジウム（VC）の中に 100 nm 程度の窒化チタン（TiN）の核が存在していることが確認できる。

DAC は主に自動車のアルミニウム部品を製造するダイカスト金型などに用いられる合金鋼であり、優れた靱性と高温強度が求められる。そのため、種々の炭化物形成元素を添加して、 $\mu\text{m}$  オーダー以下の炭化物を析出させている。表紙写真の炭化バナジウムは、焼入れ処理後の未固溶炭化物であり、オーステナイト粒成長を抑制するピンニング粒子としての役割を果たしている。炭化バナジウムの中心に存在している Ti, N は原料・溶解プロセス起因による不可避元素であり、後工程の加熱・冷却中の炭化バナジウムの析出核となったと考えられる。これまで日立金属において 1～10  $\mu\text{m}$  の窒化物を核にした巨大な炭化バナジウムが存在して、破壊起点となる例は確認されていた。しかし、数十 nm の窒化物が炭化バナジウムの核になっていることが FE-AES で初めて観察できた。このような核を持った炭化物は化学的に安定であり、意図せず粗大化させてしまえば破壊起点となるが、微細に制御してピンニング粒子として活用できれば特性向上への寄与が期待できる。

このような高分解能解析をはじめとする高度な解析技術を活用することで、日立金属はこれまで確認することができなかった微量元素の存在形態を解明し、現状の製品で起きている特性発現の解明と改善につなげていく。

VOL. **34** 2018

# 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. 34 2018

## ■ 巻頭言 6 ~ 7

これからの Metallurgy .....	6
東北大学大学院工学研究科 金属フロンティア工学専攻 教授 及川 勝成	

## ■ 論文 8 ~ 43

精密金型用水素フリー ta-C 皮膜の開発 .....	8
アブスアイリキ サール・井上 謙一	
高 $B_s$ ナノ結晶合金コアの開発と中周波応用 .....	18
太田 元基	
Nd-Fe-B 系焼結磁石における隣接粒子間方位差と磁化反転の関係 .....	24
楨 智仁・石井 倫太郎・梶田 充俊・西内 武司・打越 凌・竹澤 昌晃	
海水淡水化前処理用セラミックス吸着フィルタ .....	32
石澤 俊崇・中野 敬子・関口 謙一郎・菓子 未映子・佐伯 智則	
3D-CAD と IoT を活用した鉄道車両用ワイヤーハーネス開発 .....	38
川瀬 賢司・青木 克樹・山本 来布	

## ■ 新製品紹介 44 ~ 55

冷間プレス型における次世代スタンダード鋼 .....	44
アンテナ用高口バラスト性 Ni-Zn 系フェライト材料 .....	45
スマートフォン用 SUS/Cu/SUS クラッド材 .....	46
高熱伝導窒化ケイ素 ( $Si_3N_4$ ) 基板 .....	47
高性能フェライト磁石 .....	48
アンジュレータ用短周期磁石列 .....	49
燃料電池用貯湯タンクユニット .....	50
圧力式マスフローコントローラ (p-MFC) .....	51
ABS センサー一体型 EPB ハーネス .....	52
D 型挟み込み防止用感圧センサー .....	53
超低膨張ブレーキホース .....	54
鉄道車両用高周波同軸ケーブル .....	55

■ 日立金属グループ 主な営業品目 .....	56
■ 日立金属グループ 2017年 主な技術受賞 .....	58

## Hitachi Metals Technical Review

VOL. 34 2018

<b>■ Foreword</b>	<b>6 ~ 7</b>
-------------------	--------------

Metallurgy in the next generation .....	6
<i>Katsunari Oikawa,</i>	
<i>Professor, Department of Metallurgy, Graduate School of Engineering, Tohoku University</i>	

<b>■ Articles</b>	<b>8 ~ 43</b>
-------------------	---------------

Development of Hydrogen-Free ta-C Coatings for Precision Forming Tools .....	8
<i>Saleh Abusuilik • Kenichi Inoue</i>	
Development of High Bs Nanocrystalline Alloy Cores and Their Medium-Frequency Applications .....	18
<i>Motoki Ohta</i>	
Influence of Misorientation Angle between Adjacent Grains on Magnetization Reversal in Nd-Fe-B Sintered Magnet ...	24
<i>Tomohito Maki • Rintaro Ishii • Mitsutoshi Natsumeda • Takeshi Nishiuchi • Ryo Uchikoshi • Masaaki Takezawa</i>	
Ceramic Adsorption Filter for Pretreatment of SWRO (Sea Water Reverse Osmosis) Desalination System ...	32
<i>Toshitaka Ishizawa • Keiko Nakano • Kenichiro Sekiguchi • Mieko Kashi • Tomonori Saeki</i>	
Innovated Technology and Solution of Wiring Harness on Rolling Stock with 3D-CAD and IoT Technology ...	38
<i>Kenji Kawase • Katsuju Aoki • Raifu Yamamoto</i>	

<b>■ New Products Guide</b>	<b>44 ~ 55</b>
-----------------------------	----------------

Innovative Cold Work Tool Steel .....	44
Ni-Zn Ferrite with High Robustness for Antenna.....	45
SUS/Cu/SUS Clad for Smartphone .....	46
High Thermal Conductivity Silicon Nitride (Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ) Substrates .....	47
High-Performance Ferrite Magnets .....	48
Magnet Array with Short Period for Undulator.....	49
Hot Water Storage Tank Unit for Fuel Cell .....	50
Pressure Based Mass Flow Controller (p-MFC) .....	51
ABS Sensor Integrated Electric Parking Brake Harness .....	52
D-Shape Touch Sensor for Power Back Door.....	53
Ultra Low Volume Expansion Brake Hose .....	54
High Frequency Coaxial Cable for Rolling Stock .....	55

■ Products of Hitachi Metals Group .....	56
■ Technical Awards 2017 .....	58



## これからの Metallurgy

### Metallurgy in the next generation

東北大学大学院工学研究科 金属フロンティア工学専攻 教授

及川 勝成

Katsunari Oikawa, Professor, Department of Metallurgy,  
Graduate School of Engineering, Tohoku University

9月の初旬に、本誌への巻頭言の執筆を依頼され、熟考もせずに引き受けてしまった。例年研究室に本誌を1冊頂いており、企業における研究の動向などを参考にしているのだが、なかなか巻頭言から読み出すということはしていなかった。実際執筆するにあたり、過去にどのような人が巻頭言を担当しているかを読み直したところ、気安く引き受けたことを後悔した。冶金学、今で言えば材料科学分野の重鎮が担当し、重みのある言葉が書いてあり、小生のような若輩者では物足りなさすぎるような気がしてきた。そうかといって、今さら変更をお願いするわけにもいかないので、これまでのような格式高い巻頭言にはならないかもしれないが、若輩者らしく書く覚悟を決めた。

この種の文章は、普段書いている研究論文や研究費の申請書とは勝手が異なり、非常に書きにくい。何か参考になることはないかと考えていたところ、新聞等ではIoT (Internet of Things), Industry 4.0, Society 5.0などの言葉をよく耳にする。これらの言葉は、どれも異なる意味合いを持つのであろうが、小生の中では、インターネットでコンピュータシステム、機械、人が繋がって、相互に情報を伝達し、制御することではないかと理解している。この時、キーワードになるのが、ビッグデータ、データマイニング、人工知能、クラウドコンピューティングな

どである。快適に暮らすためには、巷にあふれている情報をどう利用するかにかかっているようであるが、あまりに多い情報を処理できずに、インターネットとの繋がりを切りたくなることもある。大学における学問においても、こういう風潮を無視するわけにはいかない。研究費獲得のための申請書を書くときなどは、研究内容とSociety5.0との関わりを記述せよなどと無理難題が書いてある。この手の材料分野におけるキーワードは、マテリアルゲノム（アメリカ）、マテリアルズインテグレーション、マテリアルズインフォマティクス（日本）などであろう。これらは、材料に関するビッグデータとコンピュータ解析やデータ管理技術を駆使することで、新しい材料革命をもたらそうというものと理解している。このようなトレンドの中で、冶金学（金属工学, Metallurgy）について考えてみた。

日本の大学教育では、冶金学、金属工学は教員の数が増え絶滅危惧学科と言われている。その他にも、化学工学、電気工学、土木工学といった分野が絶滅危惧学科らしい。いずれも、日本の産業を支える重要な分野であり、以前は、工学部において主流をなす学科であった。この中で、冶金学あるいは金属工学は、既に多くの大学で学科の名前からなくなっている。かくいう私も、大学卒業時（1991年、東北大学）には、材料物性学科であり、既に金属の

冠は外れていた。当時の東北大学では、金属系3学科とっていたが、金属工学科以外の2学科は、金属の冠を外していた。現在では、学部は材料科学総合学科といい、大学院では、金属フロンティア工学専攻という名称で、かろうじて金属の名前が残っているが、名前からだけでは、何を教えているのか想像できない。国際的にも、Metallurgyを学科の名前にしているところは稀で、Materials Science (材料科学) あるいはMaterials Engineering (材料工学) という学科がほとんどである。個人的にはMetallurgyの方が好きである。Materials Scienceというのは、金属工学も含め、セラミックス、プラスチックなどあらゆる材料を研究対象とする分野の総称で、私には広すぎると感じるからである。

Metallurgyと言っても幅が広い。精・製錬に関する研究から、強度、物理的性質などの物性に関する研究、加工プロセスなどに関する研究なども含まれる。この中でも、小職の分野は、Physical Metallurgy (金属物性学) である。状態図やミクロ組織の形成メカニズムと特性の関連を調べている。恩師である西澤泰二先生、石田清仁先生から教授いただいたスタイルである。以前所属していた研究所で、上司から研究の手法を尋ねられたことがある。その時は、金属の状態図や組織の話を説明したのだが、その上司が後から「君の研究のやり方は、まるで本多光太郎だな」と言われたことがある。恐らく、その上司がどこかで金属研究の歴史などを調べた際に本多光太郎先生のご業績を見ての発言だと思う。上司は、研究のやり方がクラシカルだと揶揄していたのだとは思いますが、東北大学で金属を学んだ小生としては、誇らしくもあった。しかし、確かに大きくは変わっていない。装置は大きく変わり、分析精度が上がっている。また、状態図もコンピュータを使いながら計算するようになったが、相変わらず、ナノ・ミクロ組織を観察し、特性との関連を議論している。

「材料設計」という言葉がある。目的の特性を持った材料を作るために、どのような合金組成とミク

ロ組織とし、どのようなプロセスで作ったら良いかをデザインすることと理解している。しかし、機械や電気回路、建築物のように設計図ができ、思い通りのものができているだろうか？ そういう意味では、材料設計は発展途上であると思える。他分野の研究者から見れば、どうしてそのようなことが予測できないのかとお叱りを受けるかもしれないが、金属材料を扱っていると予想もつかないことがよく起こる。いわゆるセレンディピティーというもので、それがあから楽しく、また、やり甲斐もある。では、なぜ設計できないのであろうか？ 転位論で材料強度の話はそれなりにできる。化学反応、状態図、原子拡散なども理論はある。個々のパーツは出揃っているように思える。しかし、構造材料のようなものは、多結晶、多相組織となっており、個々の理論を結びつける十分なツールがないということであろう。マテリアルズインテグレーションやマテリアルズインフォマティクスは、まさにこのような分野をデータベースの蓄積と人工知能を活用しながら進めることで、ハイスループットな材料開発を実現しようとしている。こういう場面で、Metallurgyは必要ないのかというと、そうではないであろう。蓄積されるべきデータとは、特性を含めて、状態図、相安定性、ミクロ組織が重要であることは変わらないであろう。また、データマイニングなどの時には金属学がこれまで発見してきた種々の法則も必要であろう。しかし、材料開発の組合せは複雑である。それを最適化していくためには、データや個々の理論の利用の仕方に転換点がきているのであろう。将棋や囲碁などでも棋譜の解析・研究にAIが活躍しているように、我々も充実したデータベース構築をすることで、新しい材料開発の時代が到来するかもしれない。金属学を教える大学においてもデータベースの構築と利用の仕方について、どう教えていくか考える時がきていると感じている。

# 精密金型用水素フリー ta-C 皮膜の開発

## Development of Hydrogen-Free ta-C Coatings for Precision Forming Tools

アブスアイリキ サール\*  
Saleh Abusuilik

井上 謙一\*\*  
Kenichi Inoue

精密金型に適用される DLC 皮膜, 特に水素フリー ta-C 皮膜には密着性と平滑性に課題があり, 被覆金型の耐久性および寿命向上が求められている。本報ではこれらの課題を改善することを目的とし, T-FAD 装置を用いて, Ar ガスエッチング中に水素ガスを添加するとともに, 膜と基材の界面付近に微量の窒素ガスとアセチレンガスを添加して中間層の検討を行った。さらには HRC 圧痕試験, ボールオンディスク試験, スクラッチ試験といった各種評価方法による改善手段を明らかにした。密着性および平滑性の高い ta-C 皮膜は非鉄材用精密金型に適用され, 高い化学安定性を発揮することで精密金型の寿命改善に効果的である。

Hydrogen-free ta-C coatings have been applied for precision forming tools. However, improvement of the surface smoothness and adhesion of the hydrogen-free ta-C coatings is required for better performance of coated forming tools. This paper aims to present technical solutions to improve the surface smoothness and adhesion of ta-C coatings using a T-type filtered arc deposition system (T-FAD). Specifically, the smoothness of the ta-C coatings was improved using a plasma filtration system to prevent droplet formation during coating using the T-FAD. Likewise, to improve the adhesion of ta-C coatings, Ar-H<sub>2</sub> gas etching and underlayers formation were investigated. Adhesion of the ta-C coatings was examined using HRC indentation tests, ball-on-disk tests, and scratch tests. The experimental results of this study showed that application of T-FAD prevents formation of droplets on the ta-C coatings. Moreover, the Ar-H<sub>2</sub> gas etching and underlayers formation by addition of nitrogen and acetylene gases at the coating-substrate interface improved the adhesion properties of the coatings. The ta-C coatings are recommended for nonferrous precision forming tools due to the improved surface smoothness and adhesion.

● Key Word : 精密金型用 ta-C 皮膜, 平滑性, 密着性

● Production Code : Tribec<sup>®</sup> 極 (ぎわみ), Tribec<sup>®</sup> 極 Mk-II (マークツー)

● R&D Stage : Production

## 1. 緒言

情報通信機器, 自動車部品, 家電・電子機器の小型化, 多機能化に伴い, 金型の高精度化, 長寿命化, 被成形品の表面品質向上の要求が高まっている。加えて, 潤滑剤の低減をはじめとした環境配慮や, 生産性向上, 製造コスト削減などの観点からも, 年々, 幅広い分野にわたって精密金型に表面処理を適用する例が増えている。その中で, 精密金型における相手材の耐凝着性, 離型性, 耐摩耗性を向上させるため, DLC (Diamond-Like Carbon) 皮膜が適用されている<sup>1), 2)</sup>。

DLC 皮膜は, 基本的に炭素原子で構成されており, 原子の結合方法によりグラファイト成分 (SP<sup>2</sup> 結合) とダイヤモンド成分 (SP<sup>3</sup> 結合) の 2 つの物性を合わせた非晶質皮膜

である。DLC 皮膜の主な分類は, 「a-C:H」 (Hydrogenated Amorphous Carbon: 水素含有アモルファス (非晶質) カーボン), 「a-C」 (Hydrogen-free Amorphous Carbon: 水素フリーアモルファスカーボン), 「ta-C:H」 (Hydrogenated Tetrahedral Amorphous Carbon: 水素含有テトラヘドラルアモルファスカーボン), 「ta-C」 (Hydrogen-free Tetrahedral Amorphous Carbon: 水素フリーテトラヘドラルアモルファスカーボン) の 4 つである<sup>3)</sup>。DLC 皮膜の特性は皮膜中のグラファイト成分 (SP<sup>2</sup> 結合) とダイヤモンド成分 (SP<sup>3</sup> 結合) の割合および水素含有量, 添加元素によって大きく変化する<sup>3)</sup>。例えば, グラファイト成分が多くなるほど DLC の固体潤滑性および摺動特性が向上する。一方, ダイヤモンド成分が増加することにより皮膜の硬さ, 耐摩耗性, 化学安定性が増加する。また, DLC 皮膜中の水素含

\* 日立金属株式会社 特殊鋼カンパニー

\*\* 日立金属株式会社 グローバル技術革新センター

\* Specialty Steel Company, Hitachi Metals, Ltd.

\*\* Global Research & Innovative Technology Center, Hitachi Metals, Ltd.



有量を減らすことにより、皮膜の耐熱性、化学安定性、膜硬度が向上する傾向がある<sup>3)</sup>。

精密金型に DLC 皮膜を適用する際、皮膜の密着性、被成形材の凝着性および離型性、表面の平滑性、耐摩耗性は重要な要素である。特に、アルミニウム、銅、ニッケル、その合金、リードフレーム材、樹脂材料などの非鉄材料は、成形中に金型表面に付着しやすいため、被成形品の表面にカジリ、傷などが発生し、寸法・品質不良となることがある。このような金型表面への被成形材付着の抑制には、平滑性と熱・化学安定性の高い DLC 皮膜を選定することが重要である。また、DLC 皮膜を硬くすることにより、皮膜の耐摩耗性および耐カジリ性を向上させることができる。

これらのことから、前述の4つの DLC 皮膜のうち、精密金型使用条件に最も適するのは、平滑性に優れ、硬度の高い水素フリー ta-C 皮膜であると考えられる。ta-C 皮膜および他の DLC 材料の分子構造を図 1 に示す<sup>4)</sup>。ta-C 皮膜はダイヤモンド成分が多いことから SP<sup>3</sup> 結合の割合が高く、水素フリーのため、耐熱性および化学安定性が優れており、成形中にワーク材との化学反応がほとんど発生しない。

ta-C 皮膜は緻密性が高いため、成膜中に高イオン化プラズマが必要であり、ta-C 皮膜の製造には、高いイオン化率を有するアーク蒸着法 (Arc Evaporation) のみが適用可能である。しかしながら、アーク放電により膜表面に球状グラファイト、いわゆるドロップレットが発生する傾向がある<sup>4), 5)</sup>。ドロップレット付近には膜中に凹凸が形成

され、相手材が付着する起点となることで、成形不良に至る。また、水素フリー ta-C 皮膜の硬度および残留応力が高いため、膜密着性に課題が残り、特に鋼製の金型表面は膜剥離傾向にある。

そこで、精密金型用 ta-C 皮膜に要求される高平滑性、高硬度、高密着性を向上させ、安定性に優れた ta-C 皮膜を開発することとした。開発にあたっては、「T-FAD 装置」(T-type Filtered Arc Deposition : T 字型フィルタード方式アーク蒸着装置)<sup>6), 7)</sup>を用い、膜の性状としては、ドロップレットフリーかつ高い平滑性を有し、スクラッチ試験の臨界荷重 50 N 以上の高密着性、耐摩耗性向上のため、ナノインデンテーション硬度 60 GPa 以上の高硬度であることを目標とした。本報では、T-FAD 装置を用いた ta-C 皮膜における密着性・安定性向上の検討および得られた ta-C 皮膜における非鉄材の摩擦特性の評価結果を報告する。

## 2. T-FAD を用いた ta-C 皮膜の耐久性向上の検討

ta-C 皮膜はアーク蒸着法で成膜されるため、従来の水素含有 DLC 膜に比べて表面が粗く、物理的な凝着またはカジリの起点となるような凹凸が形成され、ta-C 皮膜の高い化学安定性を発揮することができなかつたが、ta-C 皮膜の表面粗さは T-FAD 技術により大幅に改善された<sup>4), 5)</sup>。

T-FAD 装置では、グラファイトターゲット上のアーク放電と基材への成膜を別々のチャンバーで行い、アーク放電によるドロップレットは放電チャンバーに蓄積し、イオン化されたカーボン系成分を磁界により成膜チャンバーへ移送することで平滑性の高い膜が成膜される<sup>6)</sup>。

図 2 (a) は一般的なアーク蒸着装置を用いて成膜した ta-C 皮膜表面である。チャンバー内にアーク放電を起こし、基材表面に成膜すると、表面にドロップレットが付着する。図 2 (a) 中の白い球状がグラファイト球状から成るドロップレットである。

ta-C 皮膜は硬度および残留応力が高いため、密着性に技術的な課題があり、さまざまな手法により改善されている。一般的に、ta-C 皮膜の密着性改善手法としては、膜中に窒素ガスを添加すること<sup>8), 9)</sup>と、硬度を低下させることによる残留応力の解放<sup>10)</sup>である。また、ta-C 皮膜と基材の界面にセラミックス系または金属系中間層を施すことで密着性改善につながる報告事例も多い<sup>11)</sup>。具体的に

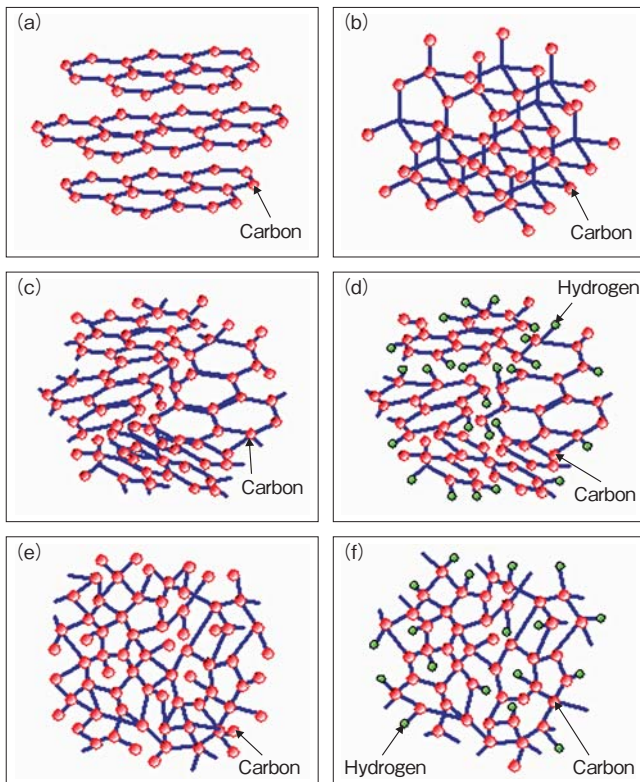


図 1 各種 DLC 材料の分子構造イメージ図  
(a) グラファイト, (b) ダイヤモンド, (c) DLC (a-C), (d) DLC (a-C:H), (e) DLC (ta-C), (f) DLC (ta-C:H)

Fig. 1 Image views of DLC molecular structures  
(a) Graphite, (b) Diamond, (c) DLC (a-C), (d) DLC (a-C:H), (e) DLC (ta-C), and (f) DLC (ta-C:H)

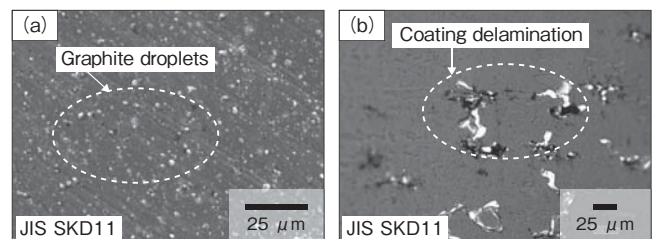


図 2 従来の ta-C 皮膜の表面観察結果 (a) ta-C 皮膜表面 (b) Ar ガスエッチングを行った ta-C 皮膜

Fig. 2 Observation results of conventional ta-C coatings  
(a) surface of a ta-C coating, (b) a ta-C coating with 100% Ar etching

は、ta-C 皮膜中に窒素ガスを添加することで、膜硬度が低下し、膜の残留応力も低下し、ta-C 皮膜の SP<sup>3</sup> 結合が減少する傾向にある<sup>8)</sup>。しかしながら、ta-C 皮膜中に窒素ガスまたは炭化水素ガスによる添加を行うと、膜全体の硬度および密度が低下し、耐摩耗性に問題が発生し、ta-C 皮膜の利点とする化学安定性が低下する。加えて、セラミックス系および金属系中間層により密着性が改善しても、寸法精度に課題が生じるとともに、これらの中間層は金型使用後に除去することが困難である。精密金型の寸法精度や成膜後の表面状態、金型の再生の観点からセラミックス系および金属系中間層による十分な効果が得られない。ta-C 皮膜のエッチングは一般的に Ar ガスまたはメタルイオンによるプラズマクリーニング法で行われる。Ar ガスエッチングのみの場合、基材の表面固有の酸化スケールを完全に除去することが不十分な場合がある。メタルによるイオンエッチングの場合は、表面粗さおよびメタルのドロップレット発生のため、精密金型には適用が困難である。図 2 (b) は一般的な Ar ガスエッチングを行った ta-C 皮膜の表面を示す。図 2 (b) 中の白い部分は ta-C 皮膜の剥離であり、Ar ガスエッチングでは不十分であることを示している。

ここで、著者らの事前実験結果から、Ar ガスエッチング中に微量の水素ガスを添加することで基材の酸化スケール、すなわち不動態膜を除去することができ、水素添加により還元プラズマで表面活性化(酸化スケール除去)効果が高いと考えた。また、ta-C 皮膜の密着性向上のため、ta-C 皮膜の基材側に窒素ガスおよびアセチレンガスの添加を検討した。これは、膜と基材の界面付近のみに窒素または炭化水素を添加することで、膜と基材の界面付近の硬度を低下させ、残留応力を解放することを目的としたものである。これらの2つの施策により、ta-C 皮膜表面の硬度および高い SP<sup>3</sup> 結合を維持し、高い耐摩耗性かつ化学安定性を実現させることができると考え、その方法を検討した。

### 3. 実験方法

#### 3.1 試験片の作製および ta-C 皮膜の成膜方法

本研究では、ta-C 皮膜の密着性評価に JIS SKD11 (58 ~ 60 HRC) の φ 20 mm × 厚み 5 mm の鏡面磨きされた試験片を用いた。さらに、スクラッチ試験用に JIS SKH51 (62 ~ 64 HRC) の 21 mm × 17 mm × 2 mm に研削された試験片を用いた。ta-C 皮膜の硬度測定、膜厚測定に 13 mm × 13 mm × 5 mm WC-Co 超硬合金の鏡面研磨された試験片を用いた。また、使用した T-FAD 成膜装置の概略を図 3 に示す。ta-C 皮膜の成膜は、まずグラファイトターゲットの表面に電流を流すことで、ターゲット上にアーク放電を発生させ、放電中のイオン化されたカーボンに磁界によってカーボンプラズマとしてビーム化し、チャンパーへ移送した。さらに、カーボンのプラズマビームを上下させることでチャンパー内に設置した基材に成膜した。アーク放電により発生したドロップレットは電荷を持たないた

め、ダクト内に堆積し、メンテナンス時に回収することとした。

一般的に、エッチング処理中のバイアス電圧、ガス圧、エッチング時間、投入エネルギーの条件を最適化することで ta-C 皮膜の密着性が多少改善される。そこで、皮膜の密着性を上げるために成膜前に試験片の洗浄を行った上で、炉内へ挿入した。さらに、成膜中の ta-C 皮膜の緻密性向上のため、成膜中にバイアス電圧をかけイオンの衝突を活性化させ、成膜を行った。

本研究に採用した成膜条件は、次のとおりである。加熱は 150℃ で 60 min、ガスエッチングは Ar ガスまたは Ar-H<sub>2</sub> ガスを 90 min、成膜時間については約 60 min、成膜中のバイアス電圧は -150 V とした。なお、膜厚向上のために成膜時間を 130 min および 160 min とした実験も併せて行った。さらに、Ar ガスエッチング中の水素ガスの添加量による影響を調べるため、Ar ガス中の水素量を質量 5% (以下、mass% と表す)、10 mass%、20 mass% を添加し、成膜前にそれぞれの試験片にエッチング処理を行い、ta-C 皮膜の成膜を施した。比較のために、従来の密着性改善手法である 100% Ar エッチング処理、クロム窒化物の中間層、Ti イオンボンバード処理の上に ta-C 皮膜を被覆したものも用意した。

一方、窒素ガスおよびアセチレンガスの添加による中間層の影響を調べるため、表 1 に示す内容の実験を行った。中間層形成のために、ta-C 皮膜の成膜初期に表 1 に示す窒素ガスまたはアセチレンガスの流量を傾斜的に導入した。中間層形成後に添加ガスを止めて、同様の条件にて真空中

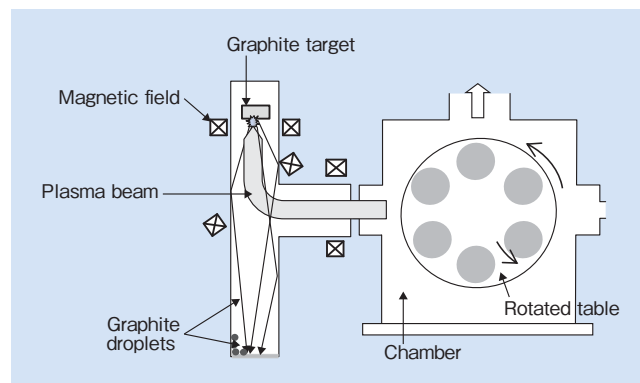


図 3 T 字型フィルタード方式アーク蒸着装置の概略図 (上面図)  
Fig. 3 Schematic illustration of a T-FAD system (top view)

表 1 ta-C 皮膜の中間層成膜の実験条件

Table. 1 Experimental conditions used for underlayers formation of ta-C Coatings

No.	Underlayer gas addition	Etching parameters	Deposition time of underlayers	Deposition time without gas addition
B1	Nitrogen	Ar-5% H <sub>2</sub> gas	20	60
B2	Nitrogen	Ar-5% H <sub>2</sub> gas	45	130
B3	Acetylene/Nitrogen	Ar-5% H <sub>2</sub> gas	20	60
B4	Acetylene/Nitrogen	Ar-5% H <sub>2</sub> gas	20	60
B5	Acetylene/Nitrogen	Ar-5% H <sub>2</sub> gas	20	60
B6	No gas addition	100% Ar gas	20	60

で ta-C 皮膜の成膜を継続した。

### 3.2 評価方法

試験片の成膜後に、各種評価を行った。密着性評価にロックウェル C スケール (HRC) 圧痕試験、スクラッチ試験 (CSM 社製の REVETEST スクラッチ試験機)、ボールオンディスク試験 (CSM 社製の Tribometer ボールオンディスク試験機) を行った。スクラッチ試験条件は、測定荷重: 0 ~ 100 N, スクラッチ距離: 10 mm, ボールオンディスク試験条件は、相手材:  $\phi$  6 mm (アルミニウム JIS A5052 ボール), 荷重: 5 N, 速度: 10 cm/sec, 摺動距離: 100 m であり、摩擦試験の試験環境は室温, 大気中, 無潤滑にて試験を行った。なお, ta-C 皮膜の非鉄材に対する摩擦特性の検討に  $\phi$  6 mm の非鉄材ボール (アルミニウム JIS A5052, ステンレス JIS SUS304, ニッケル, リン青銅 (P-Cu), 無酸素銅 (Cu), チタン) を用い, 前述の条件にて試験を行った。ta-C 皮膜の硬度をナノインデント ((株) エリオニクス製の ENT1100a ナノインデント測定装置) にて測定した。測定押込み荷重は 9.8 mN である。さらに, ta-C 皮膜中の水素量の分析を弾性反跳粒子検出法 (RBS: Rutherford Back Scattering-elastic recoil) / (ERDA: Elastic Recoil Detection Analysis) 分析法にて測定した。ERDA 分析機は National Electronics Corporation 製の Pelletron 3SDH 測定装置を使った。測定条件は入射イオンエネルギー: 2.3 MeV, イオン種:  $\text{He}^{++}$ , 散乱角:  $30^\circ$ , 試料電流: 15 nA, 照射量: 20  $\mu\text{C}$  とした。また, ta-C 皮膜中の窒素量をオージェ電子分光法 (AES: Auger electron spectroscopy) により Omicron 社製 EA125 静電半球型検出器を使って測定した。ta-C 皮膜と基材の界面付近における改質層の詳細な解析および断面観察を日本電子製の JEM-2010F 型, 加速電圧 200 kV の透過電子顕微鏡 (TEM: Transmission Electron Microscope) にて解析を行った。さらに, ta-C 皮膜の D-G バンドの強度比をラマン分光法により Jobin Yvon 製顕微レーザーラマン分光分析装置 LabRAM HR-800 を使用して確認した。測定条件は, 励起光源: Ar+ レーザー, 励起波長: 514.5 nm, 励起光出力: 10 mW, 露光時間: 120 秒とした。ta-C 皮膜中のダイヤモンド成分  $\text{SP}^3$  割合の測定には電子エネルギー損失分光法 (EELS: Electron Energy Loss Spectroscopy) を用いた Perkin-Elmer 社製 PHI4300 改走査型オージェ電子分光装置, Omicron 社製 EA125 静電半球型検出器を使用した。ta-C 皮膜の表面粗さの確認には東京精密製 SURFCOM480A 接触式表面粗さ測定器を使用した。

本研究で得られた ta-C 皮膜の密着性評価は, 時間経過に伴う ta-C 皮膜の剥離を光学顕微鏡で調べた。膜剥離評価は以下のような評価基準で判定した。

50 $\mu\text{m}$ 以下の局部剥離	優 (Excellent)
50 ~ 100 $\mu\text{m}$ の局部剥離	良 (Good)
100 $\mu\text{m}$ 以上の剥離	不可 (Bad)

また, HRC 圧痕試験の評価方法は, 試験後の圧痕周囲における剥離量にて評価した。圧痕試験の評価基準は上記

のように判定を行った。スクラッチ試験の評価方法はスクラッチ試験後に光学顕微鏡にて膜剥離部 (母材露出幅) がスクラッチ幅の 50% 以上になった荷重を臨界荷重とした。

## 4. 実験結果および考察

### 4.1 ta-C 皮膜の Ar ガスエッチングの検討結果

図 4 は, 試験片の Ar ガスエッチング各条件で成膜した ta-C 皮膜の表面状態を示す。炭化物が多い冷間ダイス鋼の基材を用いた場合にも, ta-C 皮膜の剥離はほとんど発生していないことを確認した (図 4 (a), (b), (c))。特に, 水素ガス濃度が高いガスエッチング処理をした試験片においては, 膜剥離がわずかであり, より優れた密着性を示す傾向にあった (図 4 (b), (c))。従来の密着性改善手法である 100% Ar エッチング処理, クロム窒化物の中間層, Ti イオンボンバード処理の上被覆した ta-C 皮膜においては, 大きな膜剥離が発生した (図 4 (d), (e), (f))。図 5 に, 試験片の Ar ガスエッチング各条件で成膜した ta-C 皮膜の HRC 圧痕試験後に光学顕微鏡により表面観察した結果を示す。図 5 (a), (b), (c) に示すように Ar ガス中の水素ガス濃度が高いガスエッチング処理をした試験片については, 圧痕の全周にわたって膜剥離がほとんど確認されず, 優れた密着性を示す傾向にあった。従来の密着性の改善手法で行った試験片の密着性評価結果を図 5 (d), (e), (f) に示す。高硬度な ta-C 皮膜が基材の塑性変形に十分に追従できずに大きな膜剥離が発生した。表 2 は, Ar ガスエッチング検討試験結果のまとめを示す。表 2 A1-A3 は,

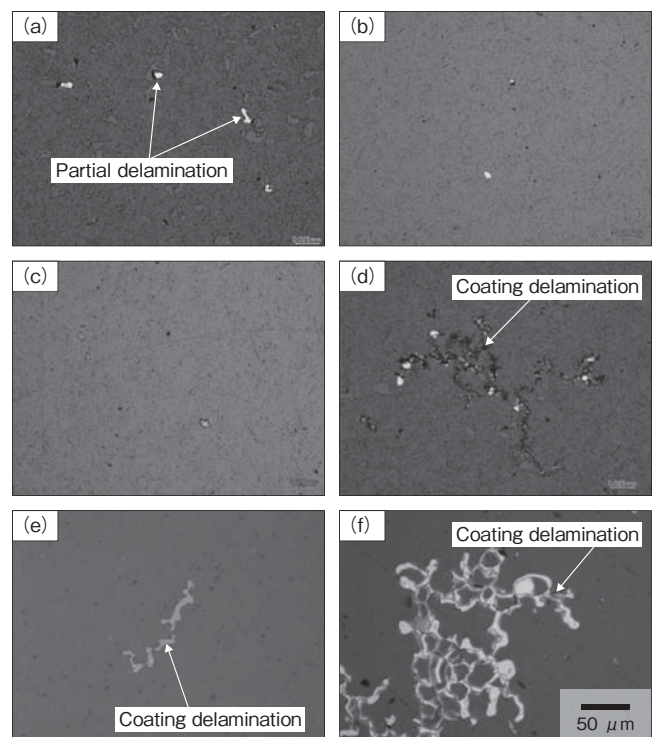


図 4 Ar ガスエッチング各条件で成膜した ta-C 皮膜の表面観察結果  
Fig. 4 Observation results of ta-C coatings deposited under various Ar gas etching conditions (a) Ar-5% H<sub>2</sub> gas, (b) Ar-10% H<sub>2</sub> gas, (c) Ar-20% H<sub>2</sub> gas, (d) Ar gas, (e) Ar gas/CrN underlayer, and (f) Ar gas/Ti ion bombardment

Ar ガスエッチング中に水素ガスを添加した試験片である。これらにおいては、スクラッチ試験の臨界荷重(母材露出荷重)は他の試験片と比べて高い値を示し、優れた密着性を示した。従来のCrN 中間層および100% Ar ガスエッチングを行った試験片は、最も小さい剥離臨界荷重を示したため、ta-C 皮膜のエッチング方法として不十分である(表2 A4-A6)。また、得られた ta-C 皮膜の硬度が60 GPa 以上であることが確認でき、膜の耐摩耗性が優れていることが分かる。同様に、表2 に示すようにすべての試験片の処理後 T-FAD による ta-C 皮膜の表面粗さは  $0.02 \mu\text{m}$  以下であることから、優れた平滑性を示すことを確認した。

Ar ガスエッチングは適切な条件で水素ガスを添加した

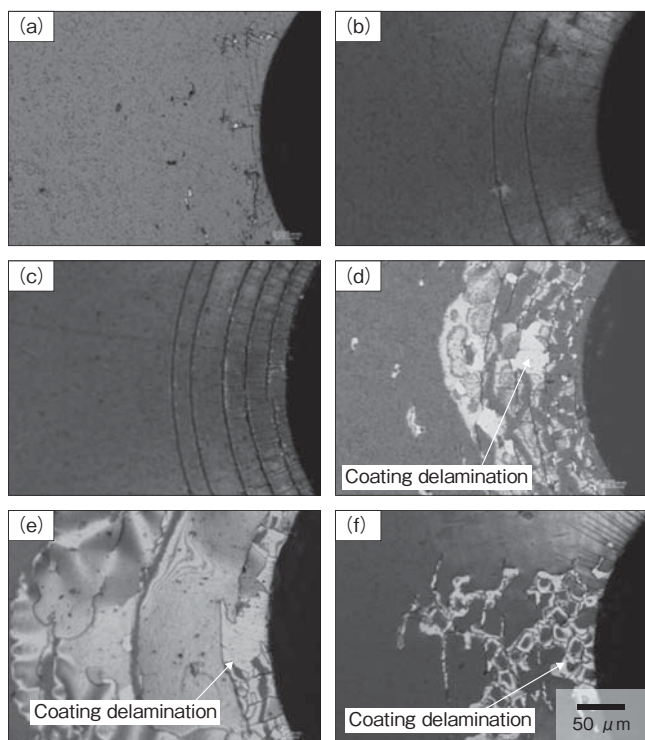


図5 Ar ガスエッチング各条件で成膜した ta-C 皮膜の HRC 圧痕試験結果  
Fig.5 Results of HRC indentation tests of ta-C coatings deposited under various Ar gas etching conditions (a) Ar-5% H<sub>2</sub> gas, (b) Ar-10% H<sub>2</sub> gas, (c) Ar-20% H<sub>2</sub> gas, (d) Ar gas, (e) Ar gas/CrN underlayer, and (f) Ar gas/Ti ion bombardment

表2 ta-C 皮膜の Ar ガスエッチングの検討結果のまとめ

Table. 2 Summary results of ta-C coatings deposited under various Ar gas etching conditions:

(A1) Ar-5% H<sub>2</sub> gas, (A2) Ar-10% H<sub>2</sub> gas, (A3) Ar-20% H<sub>2</sub> gas, (A4) Ar gas, (A5) Ar gas/CrN underlayer, and (A6) Ar gas/Ti ion bombardment

No.	Before deposition		Evaluation results of ta-C coatings			
	Roughness ( $\mu\text{m}$ )	Roughness ( $\mu\text{m}$ )	Hardness (GPa)	Delamination	HRC adhesion	Critical load (N)
A1	Ra0.01	Ra0.01	67	Excellent	Excellent	52
A2	Ra0.01	Ra0.02	77	Excellent	Excellent	48
A3	Ra0.01	Ra0.01	80	Excellent	Excellent	52
A4	Ra0.01	Ra0.01	73	Bad	Bad	44
A5	Ra0.01	Ra0.01	65	Good	Good	28
A6	Ra0.01	Ra0.02	60	Bad	Bad	43

Adhesion evaluation standard  
Less than  $50 \mu\text{m}$  delamination: Excellent  
 $50 \sim 100 \mu\text{m}$  delamination: Good  
larger than  $100 \mu\text{m}$  delamination: Bad

ことによってガスエッチング処理を実施したため、基材表面の固有酸化スケールが十分に除去され ta-C 皮膜と基材の密着性が高まり、高硬度な ta-C 皮膜が基材の塑性変形に十分に追従し、HRC 圧痕試験においても粗大な膜剥離は発生せずに、安定した密着性を示した。

#### 4.2 ta-C 皮膜における中間層の検討結果

ta-C 皮膜の密着性向上のため、成膜前に Ar-H<sub>2</sub> ガスエッチングを行った。また、ta-C 皮膜の密着性向上および安定性向上のため、膜と基材の界面付近に微量的に窒素ガスおよびアセチレンガスを添加した。図6 は、Ar-H<sub>2</sub> ガスエッチング条件および界面でのガス添加条件で成膜した ta-C 皮膜の表面状態の観察結果である。窒素ガスおよびアセチ

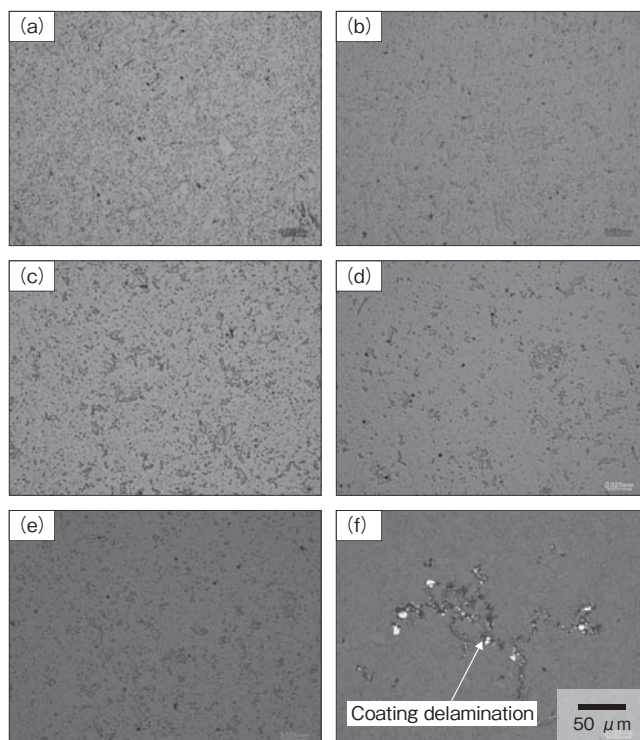


図6 窒素ガスおよびアセチレンガスによる中間層の上に成膜した ta-C 皮膜の表面観察結果

Fig.6 Observation results of ta-C coatings deposited on nitrogen- and acetylene-doped underlayers (a) (b) N-doped underlayers (c) (d) (e) N- and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-doped underlayers, and (f) no underlayer

レンガス添加を行った試験片の膜表面に剥離が観察されず、密着性に優れた傾向を示した(図6(a)-(e))。従来の100% Arガスエッチングのガス添加無しで成膜した試験片は膜剥離が生じ、密着性が低下した(図6(f))。図7は、窒素ガスおよびアセチレンガス添加で成膜したta-C皮膜のHRC圧痕試験後の表面観察写真である。ガス添加された試験片はHRC圧痕においては剥離が観察されず、優れた密着性を示した(図7(a)-(e))。一方、ガス添加を実施しなかった試験片は圧痕の周囲に膜剥離を示し、密着性が低いことが確認された(図7(f))。

次にta-C皮膜のスクラッチ試験の結果について述べる。窒素ガスおよびアセチレンガス添加を行った試験片の臨界荷重が他の試験片と比べて高い値となり、優れた密着性を示した(表3 B1-B4)。ta-C皮膜と基材の界面に窒素ガス

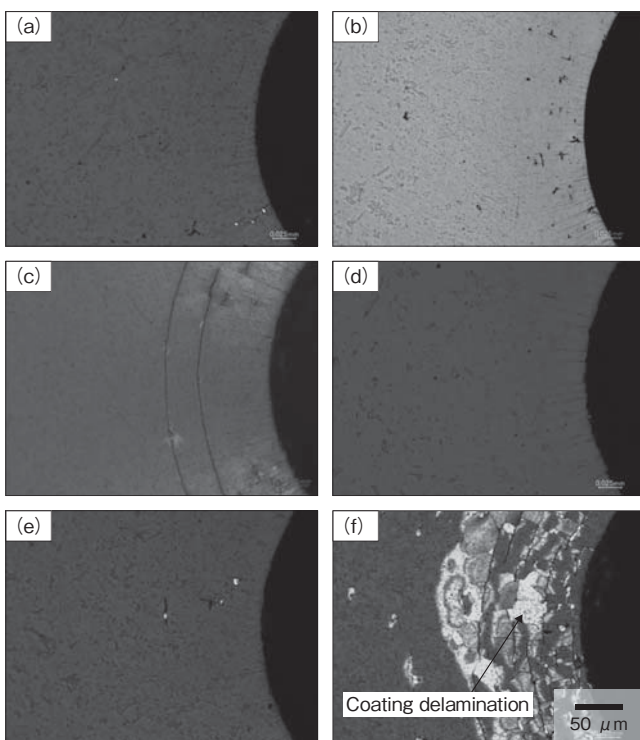


図7 窒素ガスおよびアセチレンガスによる中間層の上に成膜したta-C皮膜のHRC圧痕試験結果

Fig. 7 Results of HRC indentation tests of ta-C coatings deposited on nitrogen- and acetylene-doped underlayers (a) (b) N-doped underlayers, (c) (d) (e) N- and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-doped underlayers, and (f) no underlayer

表3 窒素ガスおよびアセチレンガスによる中間層の上成膜したta-C皮膜の検討結果のまとめ - その1

Table. 3 Summary results of ta-C coatings deposited on nitrogen- and acetylene-doped underlayers-part 1 (B1) (B2) N-doped underlayers, (B3) (B4) (B5) N- and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-doped underlayers, (B6) no underlayer

No.	Before deposition		Evaluation results of ta-C coatings			
	Roughness (μm)	Roughness (μm)	Hardness (GPa)	Delamination	HRC adhesion	Critical load (N)
B1	Ra0.01	Ra0.01	75	Excellent	Excellent	61
B2	Ra0.01	Ra0.01	81	Excellent	Excellent	70
B3	Ra0.01	Ra0.01	77	Excellent	Excellent	67
B4	Ra0.01	Ra0.03	92	Excellent	Excellent	65
B5	Ra0.01	Ra0.01	71	Excellent	Excellent	58
B6	Ra0.01	Ra0.01	75	Bad	Bad	43

およびアセチレンガス添加を実施しなかった試験片においては剥離が発生していることから密着性が劣っていることが分かる(表3 B6)。また、得られたta-C皮膜の硬度が60 GPa以上であり、優れた耐摩耗性を有していることが分かる。比較のためにta-C皮膜の硬度測定結果を図8にまとめる。続いて、本実験による密着性評価結果のまとめを表3に示す。ta-C皮膜成膜後の膜面粗さデータから、得られた皮膜の平均面粗さRaはすべて0.03 μm以下であり、平滑性に優れていることを確認した。

図9は、ボールオンディスク試験後のディスク側のta-C皮膜表面の観察写真である。窒素ガスおよびアセチレンガス添加で成膜したta-C皮膜の摺動部においては、皮膜剥離やボールからのアルミニウム材の溶着は発生していないことが確認された(図9(a)-(e))。一方、ta-C皮膜と基材の界面にガス添加を実施しなかった試験片は、摺動部においては、膜剥離およびアルミニウム材の付着を示した(図9(f))。

本研究で得られたta-C皮膜の破断面組織を図10に示す。ta-C皮膜と基材の界面において窒素ガスおよびアセチレンガス添加を行っても膜の緻密性および断面組織に問題が無いことを確認した。

ERDAとAES分析結果を表4に示す。ta-C皮膜の基材側界面付近には、2.8原子%~3.6原子%の窒素が含有されていることを確認した。表面側の窒素含有量は検出限界値の1.0原子%以下であり、基材側から表面側に向かって

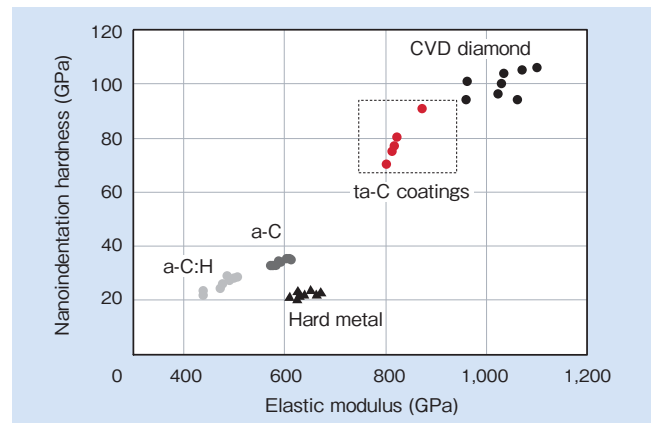


図8 ta-C皮膜のナノインデンテーション硬度の測定結果

Fig. 8 Measurement results of nanoindentation hardness of ta-C coatings

窒素濃度が減少していることが確認された。同様に、ta-C皮膜の界面付近および膜中の水素量をERDA分析を行った分析結果は、Ar-H<sub>2</sub>ガスエッチングおよびアセチレンガス添加により基材側に水素を1.0原子%~7.8原子%含有

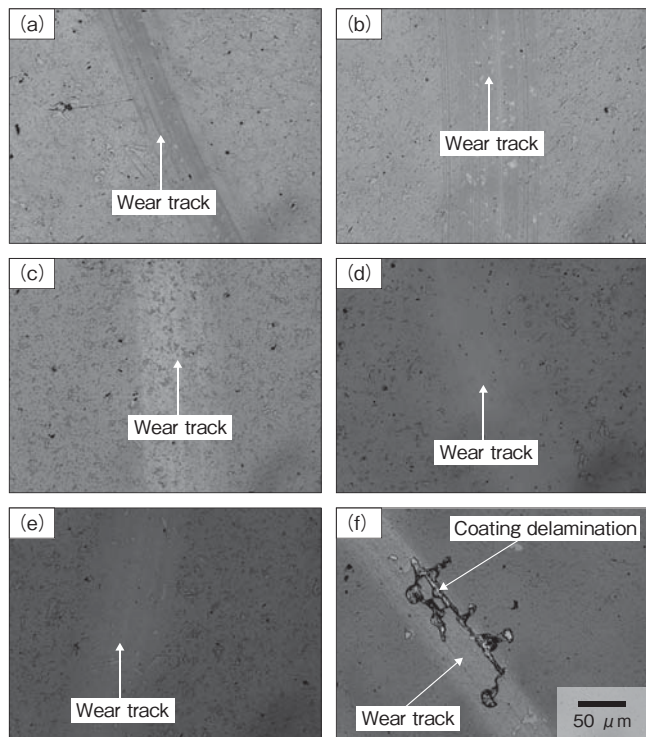


図9 窒素ガスおよびアセチレンガスによる中間層の上に成膜したta-C皮膜のボールオンディスク試験結果

Fig.9 Ball-on-disk results of ta-C coatings deposited on nitrogen- and acetylene-doped underlayers (a) (b) N-doped underlayers, (c) (d) (e) N- and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-doped underlayers, and (f) no underlayer

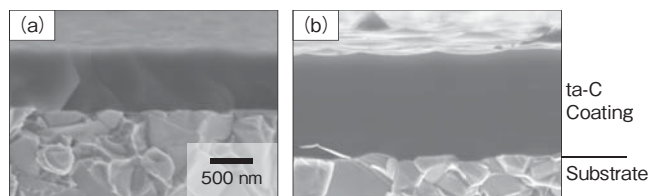


図10 窒素ガスおよびアセチレンガスによる中間層の上に成膜したta-C皮膜の破断面組織の観察結果

Fig.10 Observation results of fracture cross-sections of ta-C coatings deposited on nitrogen- and acetylene-doped underlayers (a) N-doped underlayer and (b) N- and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-doped underlayer

表4 窒素ガスおよびアセチレンガスによる中間層の上に成膜したta-C皮膜の検討結果のまとめ - その2

Table. 4 Summary results of ta-C coatings deposited on nitrogen- and acetylene-doped underlayers-part2 (B1) (B2) N-doped underlayers, (B3) (B4) (B5) N- and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-doped underlayers, (B6) no underlayer

No.	ERDA analysis hydrogen (at%)		AES analysis Nitrogen (at%)		Thick (μm)	Observation after ball-on-disk test
	Near the interface	Near the surface	Near the interface	Near the surface		
B1	1.0	<0.2	3.5	<1	0.40	No delamination nor metal buildup
B2	1.0	<0.2	3.5	<1	0.78	No delamination nor metal buildup
B3	4.7	<0.2	3.6	<1	0.45	No delamination nor metal buildup
B4	7.8	<0.2	3.4	<1	1.23	No delamination nor metal buildup
B5	4.4	<0.2	2.8	<1	0.50	No delamination nor metal buildup
B6	<0.2	<0.2	<1	<1	0.43	Delamination and metal buildup are observed

し、表面側の水素含有量は検出限界値の0.2原子%以下であることを確認した。また、表4にボールオンディスク試験結果および膜厚測定結果も併せて示す。この結果から、Ar-H<sub>2</sub>ガスエッチングおよびアセチレンガス添加で成膜したta-C皮膜においては、基材側から表面側に向けて水素濃度が減少していることが確認された。

以上のように、Ar-H<sub>2</sub>ガスエッチングおよび界面付近における窒素ガスまたはアセチレンガス添加を行うことで、密着性の高いta-C皮膜を成膜することが可能であり、T-FAD装置を用いて平滑性の高いかつ高硬度ta-C皮膜を得られた。

次に、EELS分析の結果から、本実験で得られたAr-5% H<sub>2</sub>ガスエッチングおよび窒化ガスを添加したta-C皮膜中のダイヤモンド成分の割合を表すSP<sup>3</sup>結合の割合は、83%であり、優れた化学安定性を有することが分かった(表5)。SP<sup>3</sup>結合の割合が増加することでta-C皮膜の密度は増加することが知られている<sup>5)</sup>。さらに、ta-C皮膜のD-Gバンド強度比(I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>)をラマン分光法にて確認した結果は、窒素ガス添加無しのta-C皮膜と比べて同等程度の値を示したため、ta-C皮膜と基材付近に窒素ガス添加してもta-C皮膜の表面付近のSP<sup>3</sup>結合に及ぼす影響はほとんどないと考えられる。また、表1と表4のB1およびB6の試験片について、ta-C皮膜と基材の界面をTEM解析を行い、Ar-H<sub>2</sub>ガスエッチングを行った皮膜界面の観察結果を

表5 T-FAD装置で成膜したta-C皮膜のSP<sup>3</sup>比、ラマンのD-Gバンド強度比、界面の改質層幅の詳細

Table. 5 Detailed results of T-FAD deposited ta-C coatings including SP<sup>3</sup> ratio, Raman D-G intensity ratio, thickness of the modified layer at the coating interface

No.	EELS analysis SP <sup>3</sup> ratio	D band/G band (cm <sup>-1</sup> )	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>	Thick (μm)	Modified layer thickness at the interface (nm)
(Table 4-B1) Ar-5% H <sub>2</sub> gas etching Nitrogen gas addition at the interface	0.83	1374/ 1569	0.88	0.40	5
(Table 4-B6) 100% Ar gas etching No nitrogen gas addition at the interface	0.87	1428/ 1591	0.90	0.43	No modified layer

図 11 に示す。5 nm 程度の改質層が観察され、Ar-H<sub>2</sub> 混合ガスエッチングによる基材の固有酸化スケール除去と表面のナノ凹凸形成が、ta-C 皮膜の密着性向上に効果的であることが分かった。

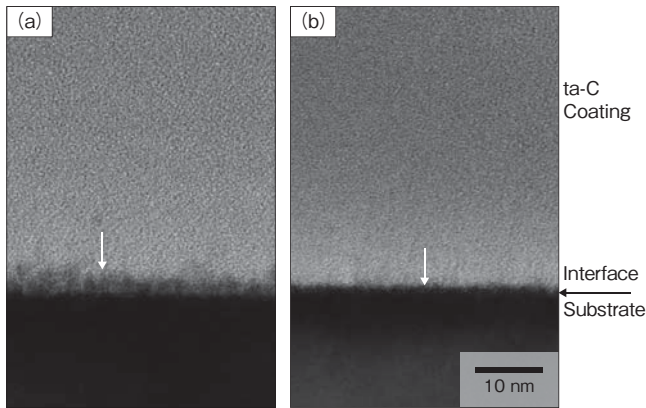


図 11 T-FAD による ta-C 皮膜の TEM 断面観察結果

Fig. 11 TEM observation results of T-FAD deposited ta-C coatings for (a) Ar-5% H<sub>2</sub> gas etching and N-doped underlayer and (b) Ar gas etching and no underlayer

### 4.3 ta-C 皮膜の非鉄材に対する摩擦特性評価結果

ta-C 皮膜は一般的に低い摩擦特性を示し、他の DLC 膜に比べて高硬度のために優れた摺動性および耐摩耗性を発揮している<sup>12), 13)</sup>。非鉄材のボールを用い、本研究で得られた ta-C 皮膜の摩擦特性をボールオンディスク試験で調べた。図 12 (a) は ta-C 皮膜の非鉄材 (アルミニウム JIS

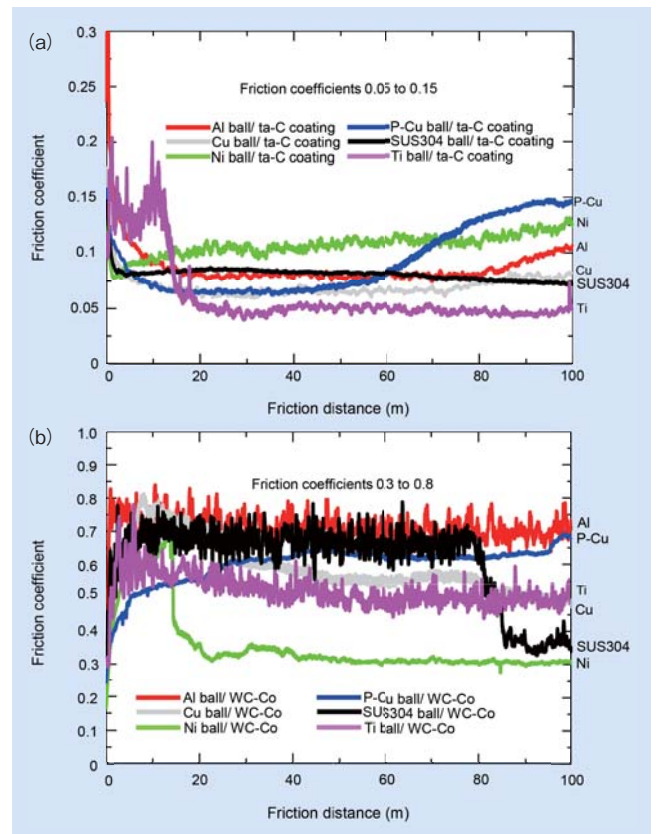


図 12 ボールオンディスク試験による摩擦曲線 (ボール材料: Al, Cu, Ni, P-Cu, SUS304, Ti)

Fig. 12 Friction curves obtained by ball-on-disk tests (ball materials: Al, Cu, Ni, P-Cu, SUS304, Ti) (a) ta-C coated WC-Co substrates and (b) non-coated WC-Co substrates

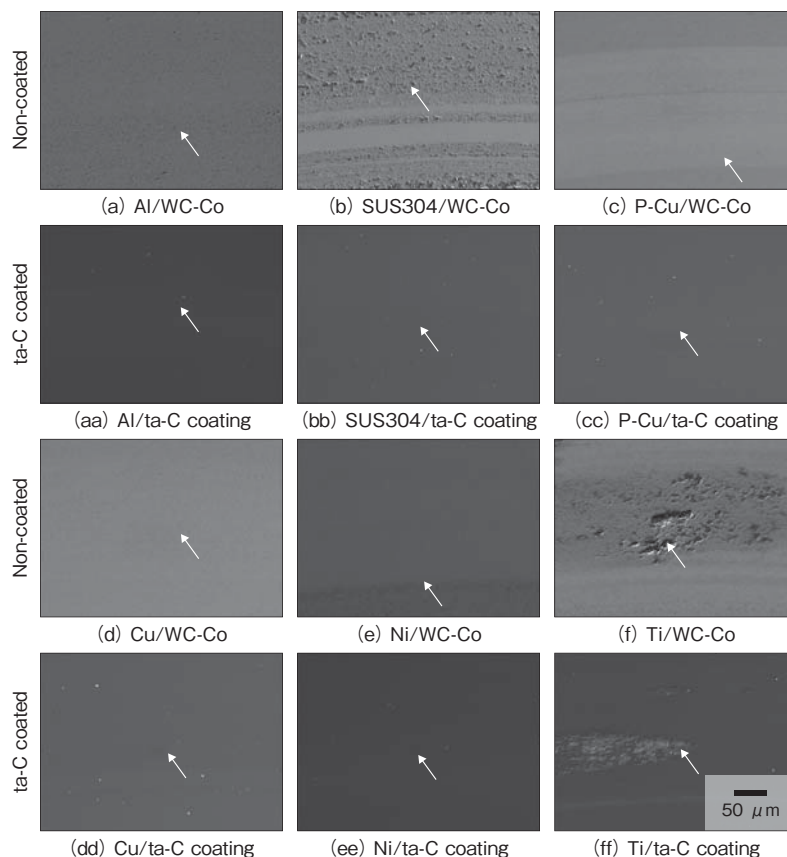


図 13 ボールオンディスク試験後の ta-C 皮膜および超硬ディスク表面状態

Fig. 13 Observation results of ball-on-disk tests of ta-C coatings and non-coated WC-Co substrates

A5052, ステンレス JIS SUS304, ニッケル, リン青銅 (P-Cu), 無酸素銅 (Cu), チタン) との摩擦特性曲線を示す。比較のため, WC-Co 超硬試験片 (コーティング無し) を用い, 同様の非鉄材ボールで試験を行い, 得られた摩擦特性曲線を図 12 (b) に示す。図 12 (a) の摩擦曲線のいずれも 0.05 ~ 0.15 の低摩擦係数を示した。図 12 (b) の WC-Co 超硬試験片の場合, 同様の非鉄材ボールの摩擦係数は 0.3 ~ 0.8 であり, 高摩擦係数を示した。さらに, 前述の摩擦特性評価に使用したディスクおよびボールの表面状態をそれぞれ図 13 および図 14 に示す。図 13 (a) - (f) は, ディスク側においては WC-Co 超硬試験片の表面を示し, 図 13 (aa) - (ff) は, ta-C 皮膜表面を示し, 写真中の矢印は摩耗痕を示す。コーティング無し WC-Co 超硬試験片の表面に非鉄材の凝着が観察され, 特にアルミニウム (図 13 (a)), ステンレス JIS SUS304 (図 13 (b)), チタン (図 13 (f)) の付着物が多く見られる。ta-C 皮膜で成膜されたディスクにおいては非鉄材の凝着はほとんど確認できず, 優れた耐凝着性を示した (図 13 (aa) - (ff))。ボールオンディスク試験の非鉄材ボール側は, ta-C 皮膜との摩擦においては, 摩耗量が小さく, 優れた摩擦特性を示した (図 14 (aa) - (ff))。一方, WC-Co 超硬ディスクとの摩擦においては, ボールの摩耗量が大きいこと, ディスク側に凝着が多いことがわかる。特に, アルミニウム JIS A5052, ステンレス JIS SUS304, チタンの摩耗量が多く見られる (図 14 (a), (b), (f))。

ta-C 皮膜の摩擦特性を確認した結果から, 非鉄材に対する摩擦特性が優れていることを確認した。さらに, 表面

粗さが優れることで凝着またはカジリの起点が形成されず, 膜表面に被成形材の凝着はほとんど発生しない。そのため, 本研究で実施した成膜方法による ta-C 皮膜は, 非鉄材の精密金型における耐摩耗性向上, 耐凝着性向上のため効果的である。

## 5. 非鉄材用精密金型の検証

最後に, 本研究で得られた ta-C 皮膜を実際の精密金型に施し, 使用した結果について報告する。コネクタ部品用リン青銅 (板厚約 0.06 mm) の抜き加工用超硬パンチに 0.3 ~ 0.4  $\mu\text{m}$  の ta-C 皮膜を成膜した。スタンピング後に被成形品におけるバリの高さを基準に評価を行った。一定のショット数後にパンチの上面にリシャープを行い使用した。その結果, 総合寿命ショット数は従来の ta-C 被覆パンチに比べて約 3 倍の寿命改善を示した。

同様に, 0.1 mm 半導体用リードフレーム材 (銅, めっき銅) の抜き加工用超硬パンチに ta-C 皮膜を適用した場合も寿命が向上した。さらに, 樹脂成型金型パーツおよびゲート (鋼製および超硬) の離型性改善のため, 0.3 ~ 0.4  $\mu\text{m}$  の ta-C 皮膜を成膜したところ, ta-C 皮膜により金型の離型性が大幅に改善された。

さらに, 電気自動車など電池の製造に使用される金型においても, 被成形材の凝着を抑制するという結果が得られた。具体的には, T-FAD 装置を使うことで ta-C 皮膜がドロップレットフリーとなり, 膜表面に物理的な凹凸が無い

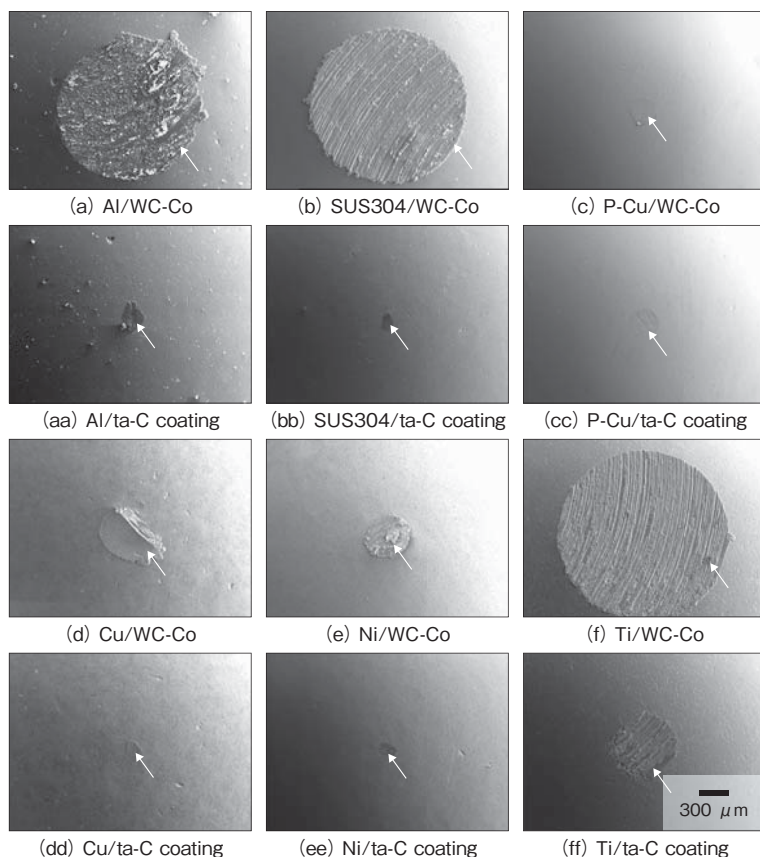


図 14 ボールオンディスク試験後のボール表面状態  
Fig. 14 Observation results of balls surfaces after the ball-on-disk tests



ため、アルミニウムなどの非鉄材にカジリが生じにくく、金型の寿命が大幅に改善された。

また、曲げおよび絞り金型の寿命向上のため、ta-C皮膜の厚膜化を検討した。アーク放電条件を最適化することで長時間成膜が可能になった。たとえば、JIS SKD11 絞り成形金型に 1.0  $\mu\text{m}$  の ta-C 皮膜を成膜し、板厚 1 mm のアルミニウム JIS A5052 を絞り成形を行った結果、従来の a-C:H 皮膜に対して寿命が 4 倍に改善した。樹脂 (35% GF) 成型金型ゲート (鋼製および超硬) の耐摩耗性改善のため、0.8 ~ 1.0  $\mu\text{m}$  の ta-C 皮膜を成膜し、金型の耐久性が大幅に改善された。

曲げ金型、絞り金型などのように摩耗が進行する金型においては、使用後に酸素プラズマにより除膜を行い、ta-C皮膜の再処理を行うことで、金型のリサイクルが可能である。

## 6. 結 言

T-FAD 装置を用い、ta-C 皮膜の面粗さを改善した。また、密着性向上に Ar ガスエッチング中に微量の水素ガスを添加するとともに、ta-C 皮膜と基材の界面に窒素ガスおよびアセチレンガスを添加する中間層を検討し、以下の結論を得た。

- (1) T-FAD 装置を用い、ta-C 皮膜の前処理として Ar-H<sub>2</sub> ガスエッチングにより基材固有の酸化スケールを除去し、ta-C 皮膜の密着性を大幅に向上した。
- (2) Ar-H<sub>2</sub> ガスエッチングを採用することで鋼製金型においても ta-C 皮膜の密着性向上を図り、鋼製金型の時間経過に伴う剥離が解決した。
- (3) Ar-H<sub>2</sub> ガスエッチングにより、膜と基材の界面においては、数 nm 程度の改質層が形成され、ta-C 皮膜の密着性向上に効果的である。
- (4) ta-C 皮膜と基材の界面付近に窒素ガスおよびアセチレンガス添加により中間層を形成させることで、ta-C 皮膜の安定性を改善し、膜表面付近に実質的に水素・窒素フリーな ta-C 皮膜の製造ができた。
- (5) ta-C 皮膜の高平滑性および高硬度により、非鉄材に対し優れた摩擦特性を示した。非鉄材用精密金型に適用し、金型の寿命向上に効果的であった。そのため、リードフレーム、コネクタ、半導体部品、自動車用電池などに使用される金型に適用可能と考えられる。

## 引用文献

- 1) 西野 実, 今奈良 忠彦他: 銅と銅合金, Vol.49 (2010), No.1, p.134-138
- 2) 檜垣 昌子: 素形材, Vol.51 (2010), No.10, p.8-13
- 3) 斎藤 秀俊: 表面技術, Vol.53 (2002), No.11, p.2-6
- 4) 滝川 浩史: 表面技術, Vol.58 (2007), No.10, p.12-17
- 5) Robertson J.: Mater. Sci. Eng. R Reports, Vol.37 (2002), No.4-6, p.129-281
- 6) アブスアイリキ サール: トライボロジー, Vol.28 (2014), No.6, p.26-28
- 7) Saleh Abusuilik, Kenichi Inoue: 14<sup>th</sup> International Conference on Plasma Surface Engineering, (2014) Germany, poster No. PO3004
- 8) H.Freller, A.Hempel, et. al.: Diamond and Related Materials, I (1992), 563 569
- 9) Z.Sekere, H.Ozdamar, et. al.: Applied Surface Science, Vol.314 (2014), p.46-51
- 10) B. Segura-Giraldo, E. Restrepo-Parra, et. al.: Appl. Surf. Sci. Vol. 256 (2009), p.136-141
- 11) D. Bootkula, B. Supsermpolb, et. al.: Appl. Surf. Sci. Vol. 310 (2014), p.284-292
- 12) 滝川 浩史: J. Vac. Soc. Jpn, Vol.51 (2008), No.1, p.20-25
- 13) Saleh Abusuilik, Tadashi Furuya: 10<sup>th</sup> Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering, (2015) Korea, abstract.



アブスアイリキ サール  
Saleh Abusuilik  
日立金属株式会社  
特殊鋼カンパニー  
博士(工学)



井上 謙一  
Kenichi Inoue  
日立金属株式会社  
グローバル技術革新センター  
技術士(金属)

# 高 $B_s$ ナノ結晶合金コアの開発と中周波応用

## Development of High $B_s$ Nanocrystalline Alloy Cores and Their Medium-Frequency Applications

太田 元基\*

Motoki Ohta

本報では、 $Fe_{bal}Cu_1Mo_{0.2}Si_4B_{14}$  ナノ結晶合金リボンを用い軟磁性コア (HBN core) を試作し、評価した。閉磁路コアの飽和磁束密度  $B_s$  は 1.75 T で、中周波数域 (0.1 ~ 20 kHz) で日立金属のナノ結晶軟磁性材料 FINEMET<sup>®</sup> に順ずる低鉄損が得られることが確認された。さらに、連続熱処理後の曲率半径を 600 mm 以上としたリボンを用いてブロックコアを作製することで、さまざまなコアサイズに対応できるコアでも良好な軟磁気特性が得られることが分かった。HBN core は Fe 基アモルファス合金リボンにかわる次世代の中周波応用に適した磁性コアとして高いポテンシャルを有する。

Magnetic cores assembled using  $Fe_{bal}Cu_1Mo_{0.2}Si_4B_{14}$  nanocrystalline alloy ribbons (HBN core) and their soft magnetic properties were investigated. A closed magnetic circuit core exhibits a saturation magnetic flux density of 1.75 T with low core loss similar to that of the FINEMET<sup>®</sup> alloy core at medium frequencies (0.1-20 kHz). Moreover, high soft magnetic performance can be obtained from a block core assembled using a ribbon with a radius of curvature of greater than 600 mm after annealing. The block core concept will make it possible to support various core sizes. This block core has strong potential to become a post Fe-based amorphous alloy ribbon core for use in medium-frequency applications.

● Key Word : ナノ結晶合金, 高飽和磁束密度, 中周波数域

● Production Code :

● R&D Stage : R&D

### 1. 緒言

EV (Electric Vehicle : 電気自動車) に欠かすことができない部品のひとつとして、電流を変換するパワーコンバータが挙げられる。パワーコンバータには大きな出力とともに限られたスペースに設置可能であることが求められるため、高いパワー密度が求められる<sup>1),2)</sup>。パワーコンバータのスイッチング周波数を高周波化することにより、高パワー密度化が可能となり、デバイスの小型化が可能になる。現在、多く使われている周波数帯は、スイッチング素子の耐熱性の問題で中周波域と呼ばれる 0.1 ~ 20 kHz の中でも、10 kHz 以下の周波数が中心である。今後、SiC や GaN などの次世代半導体の登場により、スイッチング周波数が中周波域の高域側および高周波域の低域側すなわち 10 ~ 100 kHz にシフトすることが予想される<sup>3),4)</sup>。

しかし、磁心材料における損失 (鉄損) は、熱を発生させるため、スイッチング周波数の増加により、磁心による発熱が問題となる。そのため磁心材料には低鉄損が求められる。また、リアクトルなど電流を重畳させて用いる部品では、出力を増加させるために大電流を流すことが要求され、磁心にも大きな磁束を流すことのできる能力が求めら

れる。そのため、材料を変更しない場合は断面積を大きくすることで対応する必要があり、部品の大型化につながるが、飽和磁束密度  $B_s$  が高い材料を使うことができれば、部品の小型化が容易になる。

したがって、次世代パワーコンバータの磁心には、低鉄損と高  $B_s$  が高い次元で両立されていることが望まれる。現在、この磁心材料の候補となり得る材料は、主に質量にして 6.5% (以下、mass% と示す) の Si を含むケイ素鋼板、Fe 基ナノ結晶合金リボン、Fe 基アモルファス合金リボンなどである。6.5 mass% ケイ素鋼板は、1.8 T 以上の  $B_s$  とゼロ磁歪という特徴を有する。特に、低磁歪の材料は交流励磁磁場による形状変化、すなわち振動が少なく、騒音が問題となる用途等に適した材料である。しかしながら、例えば、10 kHz の周波数で使用した場合の 6.5 mass% ケイ素鋼板の鉄損は、Fe 基アモルファス合金の 3 倍近くあり、さらなる高周波での利用には課題も残っている<sup>5),6)</sup>。一方、Fe 基ナノ結晶合金リボン (FINEMET<sup>®</sup> 合金) もゼロ磁歪であり、鉄損は Fe 基アモルファス合金リボンの 1/10 程度と極めて低いが、 $B_s$  も 1.3 T 程度で、直流通用で高出力を出すには、大きな断面積を必要とする。Fe 基アモルファス合金リボンは磁歪が  $30 \times 10^{-6}$  程度と大きいもの

\* 日立金属株式会社 特殊鋼カンパニー

\* Specialty Steel Company, Hitachi Metals, Ltd.

の、B<sub>s</sub>が1.6 T程度あり、比較的低鉄損であるため、現時点で有力な候補になりつつある。

2005年に、このFe基アモルファス合金リボンの特性をさらに上回る合金としてFe-Cu-B、Fe-Cu-Si-B合金リボンが開発された<sup>7)</sup>。これらの合金は、アモルファス合金リボンと同様に液体急冷法でアモルファス合金として鑄造されるが、アモルファスマトリクス中に1,000個/μm<sup>2</sup>程度の数密度で数nm程度の初期微結晶が析出した組織として得られる<sup>7)</sup>。この合金を400～500℃で熱処理すると平均結晶粒径が20 nm程度のbcc Fe (-Si) ナノ結晶相が得られる。50%以上の体積分率で結晶相が析出しているため、B<sub>s</sub>はFe基アモルファス合金リボンよりも高く、1.75～1.85 Tである<sup>7)</sup>。また、低周波の鉄損は、方向性ケイ素鋼板の約半分程度である<sup>7)</sup>。ただし鑄造面では、作製状態で初期微結晶を有していることで、リボンが脆化しているため、巻き取り等のハンドリングに課題がある。また、初期微結晶の数密度もわずかな冷却速度の変動で、大きく変化するため品質管理に関してもさらなる改善が必要であった。

そこで、作製状態では初期微結晶を析出せず、熱処理過程で初期微結晶が析出する組成の開発を行った。その結果、Fe-Cu-Si-BのCuを原子組成百分率で1%以下にし、熱処理工程において10℃/s以上の急速昇温を施すことにより、作製状態で靱性があるリボンで、熱処理後に、ナノ結晶相となる合金リボンを開発した<sup>8)</sup>。このナノ結晶合金リボンも、1.75～1.80 TのB<sub>s</sub>を有し、低周波の鉄損は方向性ケイ素鋼板の1/3であった<sup>8)</sup>。しかしながら、バッチ型の急速昇温工程では、同時に熱処理できるリボンの積層枚数が20枚程度であり、これより多い量、例えば、トロイダルコア等を熱処理しようとする、結晶化温度以下では昇温速度が低下し、さらに結晶化温度付近では逆に結晶化の潜熱により、一気に昇温速度が加速し、オーバーアニール状態になる課題を有していた。

そこで、本報では、連続熱処理装置を開発し、急速昇温熱処理を施した後にリボンを巻いてFe<sub>bal</sub>Cu<sub>1</sub>Mo<sub>0.2</sub>Si<sub>4</sub>B<sub>14</sub>コア(High B<sub>s</sub> Nanocrystalline Ring core : HBN リングコア)を作製し、軟磁気特性を評価した。さらに、ハンドリングの容易性やサイズバリエーションに対応しやすいブロックコア(High B<sub>s</sub> Nanocrystalline Block core : HBN ブロックコア)の開発も行った。

## 2. 実験方法

幅25.4 mm厚さ23～25 μmのFe<sub>bal</sub>Cu<sub>1</sub>Mo<sub>0.2</sub>Si<sub>4</sub>B<sub>14</sub>アモルファス合金リボンを液体急冷法によって作製した。熱処理の最適範囲を広げるために、少量のMoがFeと置換されている。この合金の結晶化温度T<sub>X1</sub>とFe-B化合物が析出し始める温度T<sub>X2</sub>はそれぞれ480℃および530℃であった。巻出しリールと巻取りリールの中間に加熱部を設けた連続熱処理装置で、500℃で約1.5 sの熱処理を施した。この時の昇温速度は100℃/s以上であった。レーストラック状の閉磁路コアには、成形後の歪みの緩和と誘導磁気異

方性を付与する目的で2.2 kA/mの磁場中で430℃-5.4 ksの熱処理を施した。ブロックコアはこの連続熱処理後に切断・積層し、含浸工程を経て、正確なブロックサイズに切断し、端部をエッチングして作製した。4つのブロックを組み合わせ、閉磁路とした。各コアに1次2次巻線を施し、直流・交流磁気特性を測定した。軟磁気特性の比較を目的に同様のFe基アモルファス合金リボンを用いてコア(以下、Fe基アモルファス合金リボンコアと記載)を作製した。

## 3. コアとしての基本性能

60 mmの直線部分と30 mmの曲率半径部分からなるレーストラックタイプの閉磁路コアのB-H曲線を図1に示す。このコアのB-H曲線はラウンドタイプと呼ばれ、低磁場の飽和が比較的遅い特徴を有している。磁化過程には磁壁移動過程と磁化回転過程があり、このコアでは磁化回転過程が優勢であることが示唆され、周波数が比較的高い領域の試料に適している。

図2にはこのコアの0.4 kHz、1 kHz、5 kHzおよび10 kHzにおける鉄損の測定磁束密度(磁束密度の波高値)B<sub>m</sub>

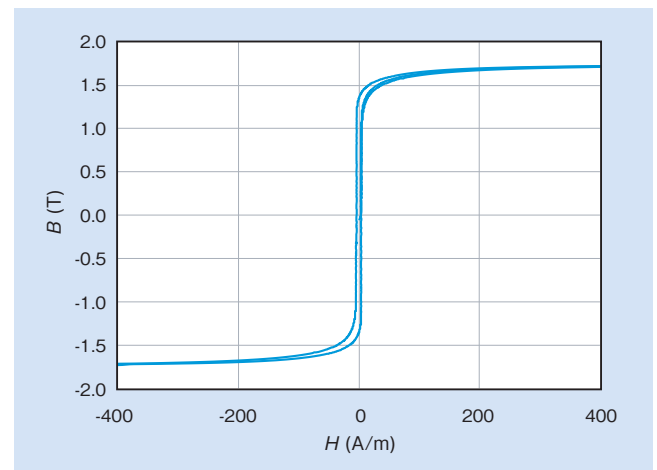


図1 HBN リングコアのB-H曲線

Fig. 1 B-H loop for HBNR core

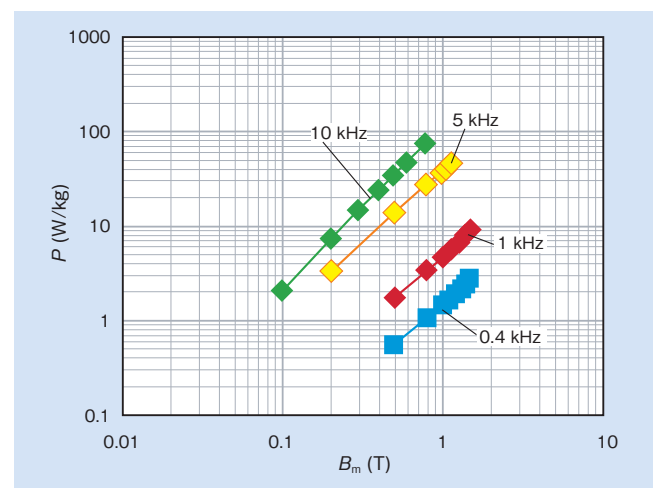


図2 各測定周波数における鉄損Pの動作磁束密度B<sub>m</sub>依存性

Fig. 2 Operating magnetic flux density B<sub>m</sub> dependence of iron loss P for each frequency

依存性を示す。また、表1には、レーストラックコアおよび磁路に対して垂直に磁場を印加して2次熱処理を施したトロイダルコア(OD, ID, t) = (74, 70, 25.4 mm)の「B<sub>s</sub>」と、1.5 T・0.05 kHzの鉄損「P<sub>15/50</sub>」、1.0 T・0.4 kHzの鉄損「P<sub>10/400</sub>」、1.0 T・1 kHzの鉄損「P<sub>10/1k</sub>」、0.2 T・10 kHzの鉄損「P<sub>2/10k</sub>」および飽和磁歪「λ<sub>s</sub>」を示す。さらに、比較のために日立金属のMetglas®2605HB1M Fe基アモルファス合金リボンコア、方向性ケイ素鋼板<sup>5)</sup>、6.5 mass%ケイ素鋼板<sup>5)</sup>、FINEMET®FT3 Fe基ナノ結晶合金リボンコアの各データも併記した。

表1より、レーストラックコアは、0.4 kHz～1 kHzの範囲でFe基アモルファス合金リボンコアと同程度の値を示し、10 kHzで凌駕している。また、2次熱処理を施したトロイダルコアでは10 kHzにおいて、最も優れた鉄損特性を示すFINEMET® FT3 Fe基ナノ結晶合金に匹敵する低鉄損が得られる。

前述したようにkHzオーダー以上では鉄損による発熱で、使用できるB<sub>m</sub>が制約を受けるようになる。したがって、本材料よりも鉄損が低いFINEMET® FT3 Fe基ナノ結晶合金コアは、特に中・高周波トランス应用到非常に適し、この用途では本材料を含む他の材料の追随を許さない存在である。ただし、トランスには1次・2次巻線が必要であり、また、直流が主となるEVでは発振器等追加の部品を設置する必要がある。よって絶縁遮断性を重視しない場合には、トランスはEVには積極的に使いにくいデバイスと言える。一方、直流重畳特性を利用して昇圧するリアクトルは、磁心コア、コイル、スイッチを基本要素としたシンプルな配線で構成され、スイッチング変更により出力変更され、EVにも搭載されやすいデバイスである。本材料は、6.5 mass%ケイ素鋼板に匹敵するB<sub>s</sub>を有し、鉄損もFe基アモルファス材以下となるため、リアクトルの磁心材料として極めて有望である。

注意すべき点として、本材料はλ<sub>s</sub>が15×10<sup>-6</sup>あり、大きな応力を受けると、軟磁気特性が悪くなる。そのため、前述の曲率を有するコアを作製する際は、2次熱処理を施

すことにより、極力、残留応力を低減させる必要があり、応力緩和が可能なコア径や積層厚は限定される。また、樹脂による含浸を行うと、樹脂の収縮やリボンとの熱膨張差によって応力が発生することが考えられる。実用化するには形状の制約やハンドリングの課題を克服する必要がある。

#### 4. 実用的ブロックコアの開発

積層を想定したブロックコアにおいても、含浸後の応力が低減されるように、また熱処理後に得られるリボンが使用形態の平板に近くなるように連続熱処理方法を改善し、リボンに入る反りを曲率半径が600 mm以上となるように制御した。得られたリボンを短冊状に切断し、積層したのちにエポキシ系の樹脂で含浸し、積層ブロックを作製した。精密な切断によりL83×W19×T35 mmのブロック2本とL63×W19×T35 mmのブロック2本を切り出し、端部を研磨・エッチングした。これら4本のブロックを用いて、図3のようなL121×W63×T35 mmとなる口の字状のブロックコア(HBNブロックコア)を作製した。

図4にはHBNブロックコアのB-H曲線を示す。あわせて、比較のためにFe基アモルファス合金リボン矩形コア(AMCC:L82×W41×T30 mm)のデータも記す。また、

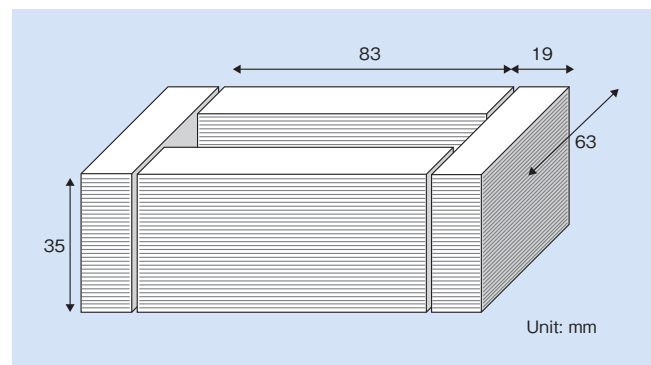


図3 HBNブロックコアの形状  
Fig.3 Dimensions of HBN block core

表1 各軟磁性材料コアの軟磁気特性の比較 (B<sub>s</sub>: 飽和磁束密度 P<sub>15/50</sub>: 1.5 T, 50 Hz, P<sub>10/400</sub>: 1.0 T, 400 Hz, P<sub>10/1k</sub>: 1.0 T, 1 kHz, P<sub>2/10k</sub>: 0.2 T, 10 kHz における鉄損 λ<sub>s</sub>: 飽和強制体積磁歪<sup>5)</sup>)

Table 1 Values of B<sub>s</sub>, core losses of P<sub>15/50</sub> at 1.5 T and at 50 Hz, P<sub>10/400</sub> at 1.0 T and at 400 Hz, P<sub>10/1k</sub> at 1.0 T and at 1 kHz and P<sub>2/10k</sub> at 0.2 T and at 10 kHz, and the saturation magnetostriction λ<sub>s</sub> for the racetrack core of Fig. 5 for a variety of alloys

	B <sub>s</sub> (T)	P <sub>15/50</sub> (W/kg)	P <sub>10/400</sub> (W/kg)	P <sub>10/1k</sub> (W/kg)	P <sub>2/10k</sub> (W/kg)	λ <sub>s</sub> (10 <sup>-6</sup> )
Nanocrystalline alloy racetrack core	1.75	0.28	1.5	5	8	15
Toroidal core with secondary annealing	1.75	—	—	0.6	2	15
Metglas® 2605HGB1M	1.64	0.16	1.3	4.4	12	27
Grain-oriented Si-steel	2.03	0.59	7.8	27.1	—	7
6.5 mass%Si-steel	1.80	—	5.7	18.7	30	0
FINEMET® (FT3) alloy	1.23	—	—	—	<2	0

表2には2,000 A/mにおける磁束密度 $B_{2000}$ 、残留磁束密度 $B_r$ 、保磁力 $H_c$ 、および0.2 T、10 kHzにおける鉄損 $P_{2/10k}$ と0.1 T、20 kHzにおける鉄損 $P_{1/20k}$ を示す。HBNブロックコアの $B_{2000}$ は1.73 T (=1,730 mT)でありAMCCは1.50 T (1,500 mT)であった。ここからHBNブロックコアは直流重畳特性においてAMCCに対して、優位であることが予想される。特筆すべき点として、本合金の磁束密度 $B_{2000}$ は素材の $B_s$ に対して約99%であるのに対してAMCCでは同割合が96%程度となっていることが挙げられる。この $B_{2000}$ の違いは、磁化の飽和性の違いに起因していると考えられ、後述する磁歪の違いによる両合金の応力に対する感受性の違いが大きな要因であると考えられる。HBNブロックコアの鉄損 $P_{2/10k}$ は8.5 W/kgであり、AMCCの12.7 W/kgの2/3程度の値である。一般に鉄損は、ヒステリシス損失、通常の渦電流損失(以下、「古典渦電流損失」と呼称)および異常渦電流損失の和で表され、周波数 $f$ と以下の関係を有する<sup>8), 9)</sup>。

$$P = af + bf^{1.5} + cf^2 \quad (1)$$

ここで、 $a$ 、 $b$ および $c$ はそれぞれ、ヒステリシス損失、異常渦電流損失および古典渦電流損失の係数である。また、 $b=0$ として、異常渦電流損失を無視して、ヒステリシス損

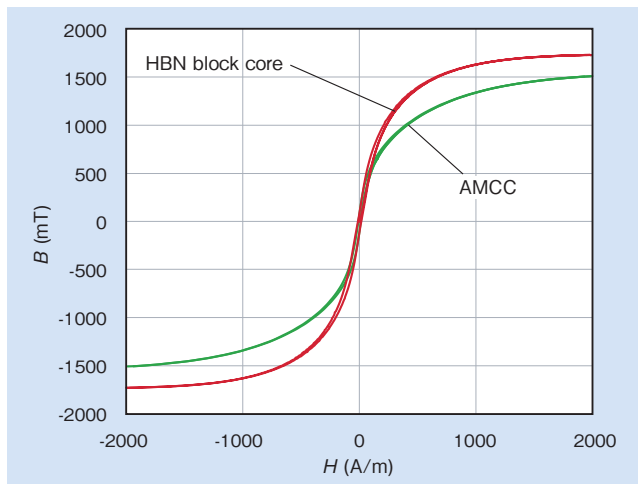


図4 HBNブロックコアおよびAMCCのB-H曲線  
Fig.4 B-H loops for HBN block core and AMCC

表2 HBNブロックコア(高Bsナノ結晶合金リボンを用いたブロックコア: HBNブロックコア)とAMCC(Fe基アモルファス合金リボン矩形コア)の軟磁気特性の比較

Table 2 Magnetic flux density at 2000 A/m,  $B_{2000}$ , residual magnetic flux density,  $B_r$ , coercivity,  $H_c$ , and core loss at 0.2 T at 10 kHz,  $P_{2/10k}$ , and at 0.1 T at 20 kHz,  $P_{1/20k}$  of block core assembled using HBN block core and AMCC

	HBN block core	AMCC
$B_{2000}$ (T)	1.73	1.50
$B_r$ (T)	0.10	0.09
$H_c$ (A/m)	14.2	10.6
$P_{2/10k}$ (W/kg)	8.5	12.7
$P_{1/20k}$ (W/kg)	5.4	7.7

失と古典渦電流損失を分離するために、両辺を $f$ で除する方法が知られており、以下のように示される。

$$P/f = a + cf \quad (2)$$

この式に基づき、図5に $P/f$ の $f$ 依存性を示す。式(1)において、異常渦電流損失の項を無視できるならば、図5のプロットは比例関係を示すはずだが、そのような関係は得られない。一方、図6の $P/f$  vs.  $f^{0.5}$ のプロットに示されるように、このプロットでは、いずれの合金のプロットも比例関係を示す。すなわち、Eq.1の $c$ が他の係数に比べて、極端に低く、渦電流損失はこの周波数領域では無視できるほど小さいことを支持する結果となる。異常渦電流損失は磁壁移動に起因し、

$$b = 8(G^{(w)} Sh_0 / \rho_e)^{0.5} \cdot B_m^{1.5} \quad (3)$$

のように表される<sup>9), 10)</sup>。ここで $G^{(w)}$ は幾何学的因子で、 $G^{(w)}=0.1356$ が用いられ、 $S$ は断面積、 $h_0$ は局所環境により与えられる仮想的内部磁場、 $\rho_e$ は電気抵抗率である<sup>10)</sup>。図6から求められるHBNブロックコアの $b$ はAMCCの

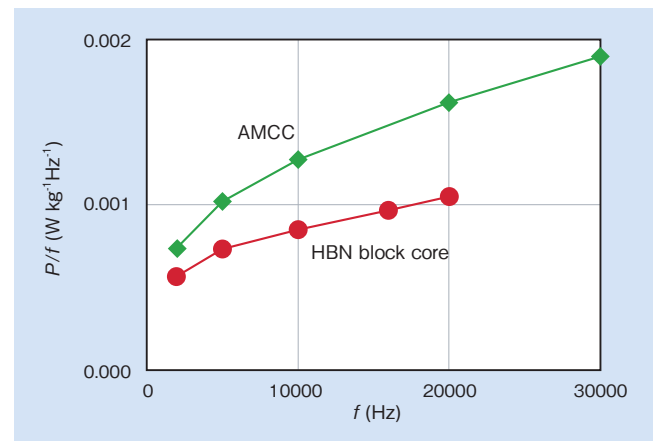


図5 HBNブロックコアおよびAMCCのP/f vs. fプロット  
Fig.5 P/f vs. f plot of block core comprising HBN block core and AMCC

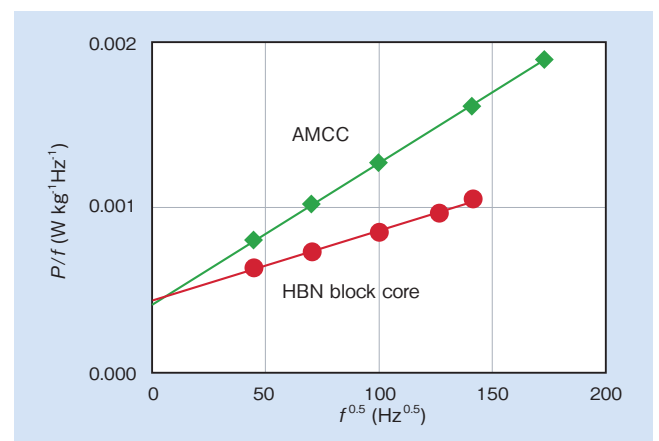


図6 HBNブロックコアおよびAMCCのP/f vs.  $f^{0.5}$ プロット  
Fig.6 P/f vs.  $f^{0.5}$  plot of block core comprising HBN block core and AMCC

約半分である。Fe<sub>bal</sub>Cu<sub>1</sub>Mo<sub>0.2</sub>Si<sub>4</sub>B<sub>14</sub> ナノ結晶合金の  $\rho_e$  は 0.8  $\mu\Omega\text{m}$  で Fe 基アモルファス合金の 1.3  $\mu\Omega\text{m}$  の 60% 程度の値となる。この結果から AMCC の  $h_0$  は HBN ブロックコアの約 6.5 倍と計算される。異常渦電流損失は磁壁移動と関連している。磁壁の易動度は磁気弾性エネルギーに強く関係する。磁気弾性効果は磁気体積効果の逆現象であるため、磁気体積効果が大きい。すなわち  $\lambda_s$  が大きいほど、磁気モーメントは、歪方向に沿った方向に固着され、 $h_0$  が増加し、磁壁の移動を妨げるようになる。本合金の  $\lambda_s$  は  $15 \times 10^{-6}$  であり、Fe 基アモルファス合金の  $27 \times 10^{-6}$  の約半分である。表 3 は 10 kHz および 20 kHz でそれぞれのコアの鉄損が 12 W/kg とする  $B_m$  を示す。ここで 12 W/kg はこれらの合金系ではおよそ 100 kW/m<sup>3</sup> に相当し、熱設計上の上限とされている。この表のとおり HBN ブロックコアは AMCC よりも 15% ~ 25% 大きな  $B_m$  を持ち、同じサイズのコアからは、その分だけ大きなパワーが取り出せる。さらに前述したように  $B_{2,000}$  の差も加味すると AMCC よりも 30% ~ 40% 大きなパワーを HBN ブロックコアから取り出せることが予想される。

表 3 HBN ブロックコアと AMCC において鉄損が 12 W/kg (約 100 kW/m<sup>3</sup>) とする  $B_m$  の比較

Table 3  $B_m$  for each frequency when the core loss reaches 12 W/kg

	HBN block core $B_m$ (mT)	AMCC $B_m$ (mT)
10 kHz	233	200
20 kHz	150	120

前述したが Fe<sub>bal</sub>Cu<sub>1</sub>Mo<sub>0.2</sub>Si<sub>4</sub>B<sub>14</sub> ナノ結晶合金は正の磁歪を有するため、応力が存在すると磁氣的飽和性が低下する。図 7 には曲率半径が約 300 mm と 600 mm の熱処理後の Fe<sub>bal</sub>Cu<sub>1</sub>Mo<sub>0.2</sub>Si<sub>4</sub>B<sub>14</sub> ナノ結晶合金の単板試料の 0 ~ 80 A/m に磁場を推移させた際の磁区構造を示す。反りがある単板試料を観察台に反りを強制して載せているため、拘束により、観察面には、長手方向に対して、圧縮方向の応力が加わっている。図 7 (a) に示すように、より大きな反りを矯正して載せている曲率半径が 300 mm の試料では、長手方向に対して横向きの磁区が存在し、80 A/m でも完全には消えない。一方、図 7 (b) に示すように、曲率半径が約 600 mm のリボンでは、磁区は長手方向に沿って湾曲しているものの、横向きの磁区は存在せず、80 A/m でほぼ飽和に至る。また、これらの反り量の異なるリボンから作製したブロックコアどうしを比較すると、曲率半径 600 mm のリボンを用いたコアの方が異常渦電流損失の係数  $b$  が 20% 程度低いことが確認された。この結果を受け、連続熱処理により入る反り量を曲率半径 600 mm 以上となるように施すことで、2 次熱処理が省略できるようになる。現状では、ブロックコアは、トロイダルコアなどよりも、鉄損が増加する傾向にあるが、今後開発を進めることで反りをさらに軽減させ、Fe 基アモルファス合金の半分のコアロス (周波数 20 kHz 以上) をめざす。

ブロックコアでは、トロイダルコアよりも、サイズの自

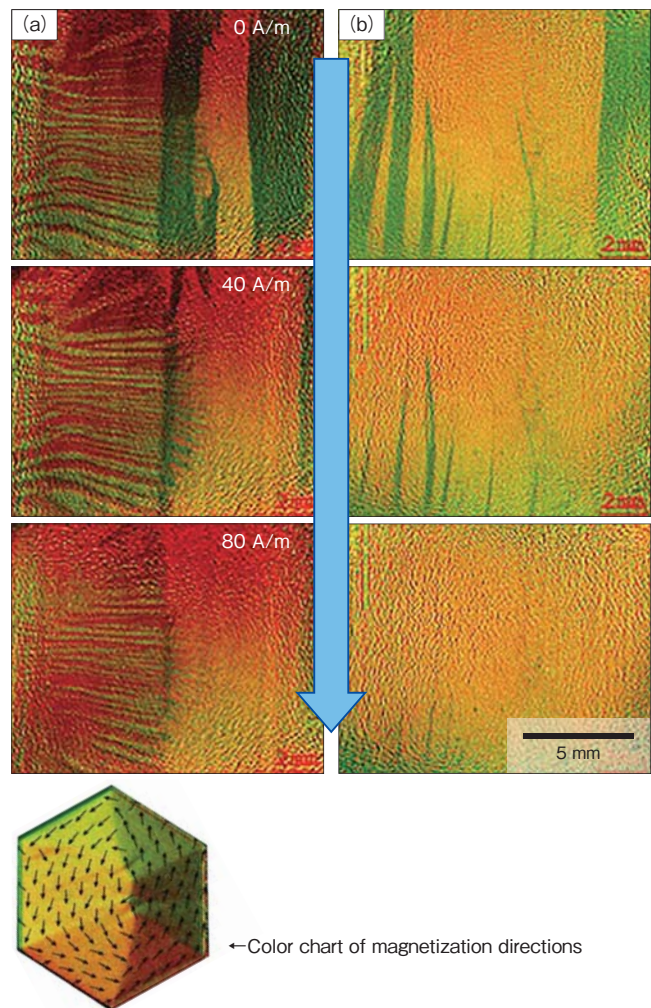


図 7 Fe<sub>bal</sub>Cu<sub>1</sub>Mo<sub>0.2</sub>Si<sub>4</sub>B<sub>14</sub> 合金リボンの磁場に伴う磁区の変化 (a) リボンの反りが 300 mm の場合、(b) 600 mm の場合

Fig. 7 Magnetic field dependence of magnetic domain structure of Fe<sub>bal</sub>Cu<sub>1</sub>Mo<sub>0.2</sub>Si<sub>4</sub>B<sub>14</sub> alloy ribbon with a radius of curvature of (a) 300 mm and (b) 600 mm

由度が高く、製造面での制約を受けにくいメリットがある。現状では、既存の軟磁性材料の能力を活かしきるには、半導体の熱特性が十分ではないが、今後、SiC や GaN などの次世代半導体が台頭してくると、より高い周波数で昇圧回路を駆動させる設計へとシフトしていくことが予想される。その際、トランス用の材料としては、FINEMET<sup>®</sup> 等の従来型の Fe 基ナノ結晶軟磁性材料がその能力をフルに発揮していくと考えられる。一方、リアクトル用の材料としては、Fe 基アモルファス合金では磁心性能が飽和し、さらなる高パワー密度化、ダウンサイジングが困難になることが予想される。今後ますます進む自動車等の電動化の流れにあって、HBN ブロックコアは高  $B_s$  化と低損失化を同時に満たせる可能性を秘めており、非常に有望な素材の候補として挙げられる。今後のプロセス開発による生産性の向上が次なる課題である。

## 5. 結 言

本報では、高 $B_s$ ナノ結晶合金リボンを用い軟磁性コアを試作し、評価した。コアの基本性能としては、 $B_s$ が1.75 Tを満たしつつ、中周波数域(0.1 ~ 20 kHz)でFINEMET<sup>®</sup>に準ずる低鉄損が得られることが確認された。さらに、連続熱処理の際の反りの曲率半径が600 mm以上のリボンを用いてブロックコアを作製したことで、軟磁気特性だけでなく、サイズバリエーションに対応でき、Fe基アモルファス合金リボンにかわる次世代の中周波応用に適した磁性コアとして高いポテンシャルを有することが分かった。

## 引用文献

- 1) G. Ortiz, M. Leibl, et al.: 2013 IEEE 10th International Conference on Power Electronics and Drive Systems (2013), p.1285-1290.
- 2) D. Rothmund, et al.: 2015 IEEE Applied Power Electronics Conference and Exposition (2015), p.1096-1103.
- 3) D. Aggeler, et al.: 2008 Twenty-Third Annual IEEE Applied Power Electronics Conference and Exposition (2008), p.801-807.
- 4) M. A. Khan, et al.: 2005 IEEE 36th Power Electronics Specialists Conference (2005), p.15-26.
- 5) JFE Steel カタログ “Super Core” (2017).
- 6) 日立金属カタログ “AMORPHOUS ALLOY RIBON Metglas<sup>®</sup>” (2014) .
- 7) M. Ohta, et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 46 (2007), L477-L479.
- 8) M. Ohta et al.: Appl. Phys. Exp. 2 (2009) 023005.
- 9) Y. Sakaki: IEEE Trans. Magn., MAG-16 (1980), p.569-572.
- 10) M. A. Willard, et al.: J. Appl. Phys., 97 (2005), 10F502.



太田 元基  
*Motoki Ohta*  
 日立金属株式会社  
 特殊鋼カンパニー  
 冶研研究所  
 博士(工学)

# Nd-Fe-B 系焼結磁石における隣接粒子間方位差と磁化反転の関係

Influence of Misorientation Angle between Adjacent Grains on Magnetization Reversal in Nd-Fe-B Sintered Magnet

榎 智仁\*  
Tomohito Maki

石井 倫太郎\*  
Rintaro Ishii

棗田 充俊\*  
Mitsutoshi Natsumeda

西内 武司\*  
Takeshi Nishiuchi

打越 凌\*\*  
Ryo Uchikoshi

竹澤 昌晃\*\*  
Masaaki Takezawa

保磁力の配向度依存性と角度依存性の違いを明らかにすることを目的とし、配向度の異なる Nd-Fe-B 系焼結磁石の結晶方位分布と減磁曲線を比較した結果、Nd-Fe-B 系焼結磁石の低配向度による保磁力の増加は保磁力の角度依存性のみでは説明できず、配向度低下によって磁壁移動が抑制されている可能性を示した。結晶方位解析と磁界中磁区観察を同一視野で行った結果、隣接粒子間方位差が大きいほど磁化反転の止まる粒界の割合が大きくなっており、配向度低下による磁壁移動の抑制に隣接粒子間方位差が寄与していることが示唆された。

To clarify the difference in orientation dependence and angular dependence of coercivity, the crystal orientation distribution and demagnetization curves of Nd-Fe-B based sintered magnets with different degrees of orientation were compared. Our results suggest that the increase in coercivity due to the low degree of orientation of the Nd-Fe-B sintered magnet cannot be explained solely by the angular dependence of coercivity, and the domain wall movement is suppressed by the decrease in the degree of orientation. Based on the results of the crystal orientation analysis and the in-situ observation of the magnetic domain in the same position, the larger the misorientation angle between adjacent grains is, the larger the ratio of grain boundaries which magnetization reversal stops. It is suggested that the misorientation angle between the adjacent grains contribute to the suppression of domain wall movement due to the decrease in the degree of orientation.

● Key Word : Nd-Fe-B, 保磁力, 配向度  
● Production Code : Nd-Fe-B magnet

● R&D Stage : Research

## 1. 緒言

Nd-Fe-B 系焼結磁石は家電・産業用モーター、電気自動車 (EV: Electric Vehicle) やハイブリッド自動車 (HEV: Hybrid Electric Vehicle) の駆動用モーターや電動パワーステアリング (EPS: Electric Power Steering) 用モーターなどの製品で使用され、これらの小型化・高性能化に貢献している。EV・HEV の世界的な市場拡大に伴い駆動用モーターや EPS 用モーター市場も成長が見込まれるが、これらに使用される永久磁石には高温環境下でも減磁の少ない高耐熱材料が必要とされている。耐熱性を向上させるひとつの方法としては保磁力向上があり、一般には Dy や Tb といった重希土類元素を添加して主相である  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  化合物の結晶磁気異方性を増加させることで高保磁力とし、高温での不可逆熱減磁を抑制することが行われている。使用環境が高温であるほど、より高保磁力の材料が求められ、重希土類元素の添加量も増加する。しかしながら重希

土類元素は資源リスクの高い原料として認識されており、これらの使用量を削減したうえで高保磁力・高耐熱性を有する磁石材料に対する要望が強い。

Nd-Fe-B 系磁石の保磁力は、前述の重希土類元素添加だけでなく磁石内の微細組織によっても大きく変化する。特に粒界に存在する Nd リッチ相が保磁力に重要な役割を果たすことが指摘されており<sup>1)~3)</sup>、Nd リッチ相が磁壁移動を阻害する様子が観察されている<sup>4), 5)</sup>。また Nd-Fe-B 系焼結磁石の保磁力は主相粒子の配向度に強く依存し、配向度が低下するほど保磁力が増加することが経験的に知られている<sup>6)~8)</sup>。同様の傾向を示す現象として、磁化測定の際に Nd-Fe-B 系焼結磁石の配向方向と外部印加磁界の角度のずれ  $\theta$  が大きくなると保磁力が増加すること (保磁力の角度依存性) が報告されており<sup>9)</sup>、保磁力が  $1/\cos \theta$  の割合で増加するとした磁壁移動モデルによって説明される。保磁力の配向度依存性を角度依存性および配向分布によって説明する試みがなされている<sup>7), 8)</sup>が、十分に理解

\* 日立金属株式会社 磁性材料カンパニー  
\*\* 九州工業大学

\* Magnetic Materials Company, Hitachi Metals, Ltd.  
\*\* Kyushu Institute of Technology



されたとはいえない。配向度が低下した場合、**図 1**に示す印加磁界  $H$  と各結晶粒の磁化容易軸の方位差  $\theta$  の分布が広がることは容易に予想されるが、隣接粒子間の磁化容易軸の方位差  $\phi$  の分布も同時に変化すると考えられる。この  $\phi$  分布の変化が磁壁移動および保磁力に関わっている可能性があるが、実験的に確かめた例は報告されていない。

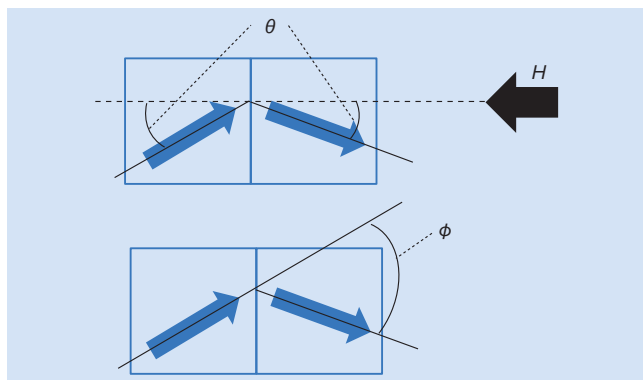


図 1 各結晶粒の磁化容易軸と印加磁界  $H$  との方位差  $\theta$  および隣接粒子間の磁化容易軸の方位差  $\phi$  の模式図

Fig. 1 Schematic illustrations of the misorientation angle  $\theta$  between the easy axis of magnetization of each grain and the applied magnetic field  $H$ , and the angle  $\phi$  between the easy axis of magnetization of each grain and adjacent grains

また、材料中の組織と磁区構造の関係を明らかにするには、実験によって直接観察することが有効である。Nd-Fe-B 系磁石表面の磁区構造評価手法は、磁気光学カー顕微鏡<sup>10), 11)</sup>、ローレンツ透過型電子顕微鏡 (TEM: Transmission Electron Microscope)<sup>4), 5)</sup>、電子線ホログラフィー<sup>12)</sup>、磁気力顕微鏡 (MFM: Magnetic Force Microscope)<sup>13), 14)</sup>、スピン偏極走査型電子顕微鏡 (スピン SEM: Spin-Polarized Scanning Electron Microscopy)<sup>15), 16)</sup> などさまざまな方法で行われている。その中で磁気光学カー顕微鏡は高磁界中での場観察を行うことができるため、Nd-Fe-B 磁石の磁化反転挙動を直接観察できる有効な手法のひとつである<sup>17)</sup>。Takezawa らは Nd-Fe-B 系焼結磁石の磁界中その場磁区観察を行い、複数の粒子が磁化容易軸方向に沿って同時に磁化反転し、印加磁界が増加すると隣接する粒子に磁化反転が伝播することを示した<sup>18), 19)</sup>。この結果は磁化反転の伝播を粒子集団で理解する必要があることを示しており、比較的広い視野で観察可能な磁気光学カー顕微鏡はこの点でも有効である。しかしながら研磨した磁石表面では磁石全体の保磁力 (バルク保磁力) に対応する印加磁界よりも明らかに小さい印加磁界で磁化反転が進行するため、研磨面と磁石内部の違いがしばしば議論となる。そのため、破断面を利用した表面保磁力低下の抑制といった手法も研究されている<sup>20)</sup>。研磨面と磁石内部の類似点・相違点を明確に理解することができれば、磁石表面の解析に対し、より有益な議論が可能になると考えられる。

本研究では、はじめに保磁力の配向度依存性と角度依存性の違いを明らかにすることを目的とし、配向度の異なる Nd-Fe-B 系焼結磁石の  $\theta$  分布および  $\phi$  分布を調べるとともに印加磁界と試料との角度を変化させて保磁力を測定し

た。続いてリコイルカーブ<sup>21)</sup>を用いて磁化過程解析を行った。次に、Nd-Fe-B 系焼結磁石におけるバルク保磁力と研磨した表面層の保磁力の相関を明らかにするため、組成、熱処理条件、配向度がこれらにおよぼす影響を調べた。最後に、Nd-Fe-B 系焼結磁石における隣接粒子間方位差と磁区構造の関係を実験的に評価することを目的とし、走査電子顕微鏡および電子後方散乱回折 (SEM/EBSD: Electron Back Scatter Diffraction Patterns) による結晶方位解析と磁気光学カー効果顕微鏡による磁界中その場磁区観察を同一視野で行った。このような研究を通して配向度による保磁力変化のメカニズムを解明できれば、高残留磁束密度と高保磁力を両立する組織制御手法の提案につながり、重希土類元素の使用量削減に貢献できる。

## 2. 保磁力の配向度依存性と角度依存性の関係

### 2.1 実験方法

組成を質量比で 30.2Nd-67.6Fe-1.0B-0.9Co-0.1Al-0.1Cu-0.1Ga (以下 mass% と示す) とした原料合金を粉砕後、プレス時に印加磁界を変化させることで配向度の異なる 2 水準の焼結磁石 (高配向 (HA) および中配向 (MA)) を作製した。高配向磁石の磁気特性は残留磁束密度  $B_r=1.44$  T, 保磁力  $H_{cJ}=1.038$  kA/m, 中配向磁石は  $B_r=1.33$  T,  $H_{cJ}=1.126$  kA/m であった。各試料の配向分布は、磁石の磁化容易方向に平行な面の研磨面を SEM/EBSD にて観察した結果を解析した。磁化測定は、形状による反磁界を一定とするため、焼結磁石を球体に加工して行った。5.6 MA/m のパルス磁界によって着磁した後、減磁曲線を振動試料型磁力計 (VSM: Vibrating Sample Magnetometer) にて 1.6 MA/m ~ -1.6 MA/m の範囲で測定した。試料の磁化容易方向に対する印加磁界の角度を変化させる場合は、再度パルス着磁した試料を VSM にセットし、試料に対して電磁石を  $1^\circ$  ピッチで回転させて測定を行った。各減磁曲線は球の反磁界係数  $N=0.33$  として補正を行った。リコイルカーブ測定は過去報告<sup>21)</sup>と同様に、減磁曲線の第二、第三象限において減磁界を 40 kA/m ずつ増加させて 0 kA/m まで戻る操作を繰り返して行った。

### 2.2 $\theta$ 分布および $\phi$ 分布

**図 2** に左右方向を配向方向とした高配向磁石および中配向磁石の EBSD による逆極点方位マップを示す。高配向磁石に比べ、中配向磁石は結晶方位の乱れが大きいことがわかる。印加磁界  $H$  と磁化容易軸の方位差  $\theta$  は各結晶粒の  $\langle 001 \rangle$  方向と配向方向 ( $y$  方向) の方向余弦から計算し、隣接粒子間の磁化容易軸の方位差  $\phi$  は隣接粒子の  $\langle 001 \rangle$  方向同士の方向余弦から求めた。**図 3 (a) ~ (d)** に両試料の  $\theta$  分布および  $\phi$  分布を示す。高配向磁石に比べて中配向磁石は  $\theta$  分布、 $\phi$  分布ともにブロードであり、高角度側の頻度が大きい結果であった。このことから、配向度が低下すると配向分布のみでなく隣接粒子間の方位差も広い分布を有することがわかった。

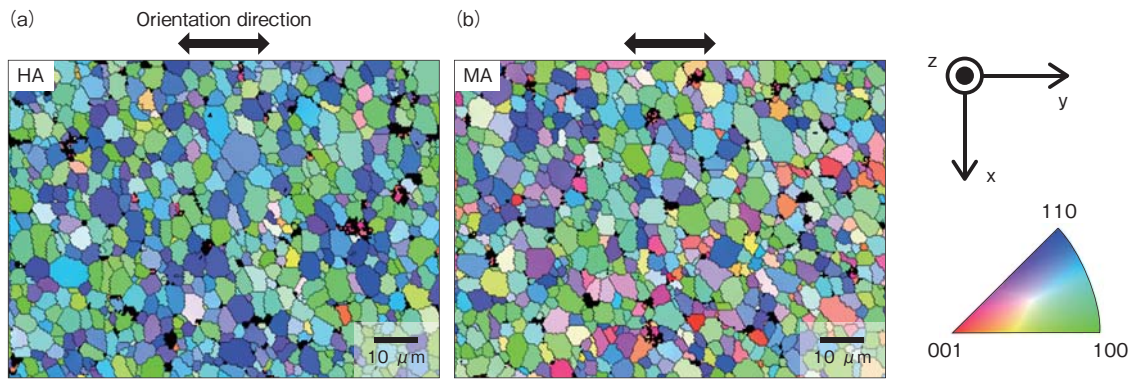


図2 逆極点方位マップ (a) 高配向磁石 (HA) (b) 中配向磁石 (MA)

Fig.2 Inverse pole figure maps of the  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  phases of (a) highly aligned (HA) magnet and (b) moderately aligned (MA) magnet

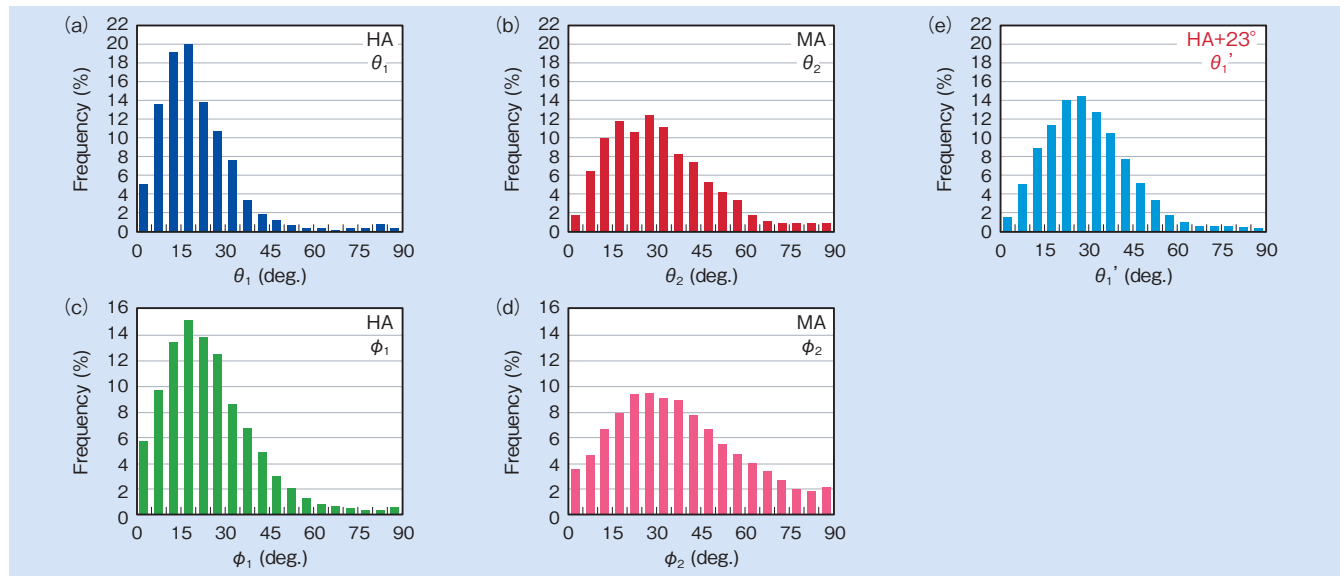


図3 (a)～(d):高配向磁石および中配向磁石の $\theta$ ,  $\phi$ 分布, (e):配向方向から $23^\circ$ 傾いた方向から見た方位分布を計算した高配向磁石の $\theta'$ 分布

Fig.3 (a) - (d) Distributions of  $\theta$  and  $\phi$  for HA magnet and MA magnet and (e) distribution for  $\theta'$  of MA magnet calculated along a direction tilted  $23^\circ$  with respect to the orientation direction

### 2.3 配向度と角度および保磁力の関係

図4は、高配向磁石、中配向磁石および高配向磁石を印加磁界方向に対して $23^\circ$ および $48^\circ$ 傾けて測定した場合の減磁曲線を示す。高配向磁石を印加磁界に対して $23^\circ$ 傾けて測定すると、中配向磁石と角形比 $J_r/J_s$ がほぼ同じであるにもかかわらず中配向磁石よりも明らかに低保磁力であった。なお中配向磁石と同程度の保磁力とするには高配向磁石を印加磁界に対して $48^\circ$ まで傾ける必要があり、両者の減磁曲線の形状は全く異なるものとなる。ここで、図3(a)で示した高配向磁石の $\theta$ 分布に対し、意図的に $23^\circ$ ずれた方向から方位分布を計算した $\theta'$ 分布を図3(e)に示す。 $\theta'$ 分布は中配向磁石の $\theta$ 分布と同様な分布形状であった。したがって $23^\circ$ 傾けた高配向磁石と中配向磁石はほぼ同じ配向分布をもっていることになり、減磁曲線において $J_r/J_s$ が同じであることと整合する。このことは両試料の保磁力の角度依存性による保磁力の増加分は同等であることを意味しており、低配向度による保磁力の増加が保磁力の角度依存性のみでは説明できないことを示している。

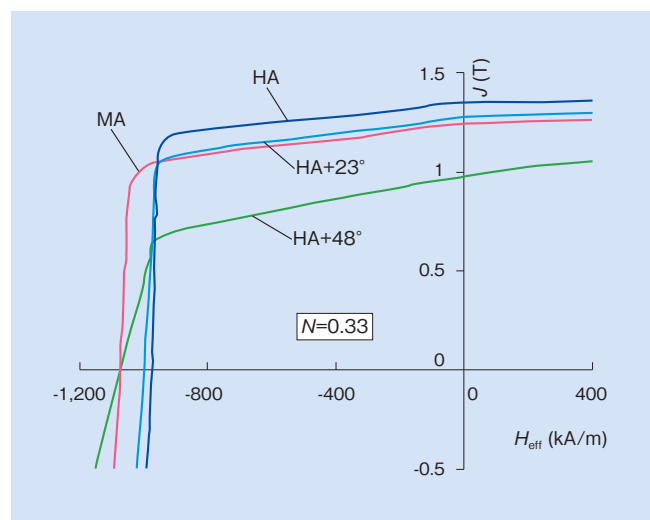


図4 高配向磁石 (HA), 中配向磁石 (MA), および高配向磁石を磁界方向に対して $23^\circ$ および $48^\circ$ 傾けて測定した減磁曲線 (球状試料,  $N=0.33$ で反磁界補正)

Fig.4 Demagnetization curves measured with the HA magnet, MA magnet, and HA magnet tilted at  $23^\circ$  and  $48^\circ$  with respect to the magnetic field direction (spherical sample, demagnetizing factor  $N=0.33$ )

両試料の磁化過程の違いを明らかにするため、リコイルカーブの測定を行った。図 5 (a) に中配向磁石および印加磁界に対して 23° 傾けた高配向磁石のリコイルカーブ、図 5 (b) に原点付近に戻るリコイルカーブを抜き出したものを示す。中配向磁石のリコイルカーブの曲率は 23° 傾けた高配向磁石の曲率よりも小さかった。過去の報告<sup>21)</sup>は、平均で数  $\mu\text{m}$  の結晶粒径を有する Nd-Fe-B 系焼結磁石のリコイルカーブには磁壁移動成分が含まれることを指摘しており、リコイルカーブの曲率が小さいことは、中配向磁石で磁壁移動が少ないことを示唆している。図 3 で示したように中配向磁石は粒子間方位差  $\phi$  の分布が大きく、このことが磁壁移動の抑制に関わっている可能性がある。

### 3. 磁化反転過程におよぼす隣接粒子間方位差の影響

#### 3.1 実験方法

はじめに Nd-Fe-B 系焼結磁石においてバルク保磁力と表面層の保磁力の相関を明らかにするため、組成、熱処理条件、配向度を変化させて保磁力の異なる試料を作製し、これらのバルク保磁力および表面層の保磁力を測定した。合金組成は  $(30.2-x)\text{Nd}-x\text{Dy}-67.6\text{Fe}-1.0\text{B}-0.9\text{Co}-0.1\text{Al}-0.1\text{Cu}-0.1\text{Ga}$  (mass%) ( $x=0, 1.0, 2.0, 5.0$ ) で表される Dy 量の異なる 4 組成とした。前章と同様、プレス時に印加磁界を変化させることで高配向度および中配向度の焼結磁石をそれぞれ作製した。焼結後の熱処理温度は 460 ~ 540°C で変化した。各試料は平面研削盤による同一研削条件で 7 mm 角とし、減磁曲線を BH トレーサーにて測定した。表面層の保磁力は、図 6 に示すように減磁曲線の第二象限に現れるクニックの微分値から求めた。なお保磁力が 1,600 kA/m 以上の場合のバルク保磁力はパルス BH トレーサーにて測定した値を用いた。

磁区観察に用いる焼結磁石組成は Dy 量の異なる 2 組成 ( $x=0, 5.0$ ) とし、中配向度のものを用いた。試料を 3 mm 角に切断し、磁石の磁化容易方向に平行な面を研磨して観

察面とした。まず、研磨面の中央で SEM/EBSD による組織観察および結晶方位解析を行い、その後、磁気光学カー顕微鏡による磁区観察を行った。試料表面には反射防止のため SiO 膜をスパッタリングにより成膜した<sup>18)</sup>。試料を 4.0 MA/m のパルス磁界で配向方向に着磁した後、磁気光学カー顕微鏡にセットし、試料に 1.6 ~ -1.6 MA/m の範囲で磁界を印加しながら磁区変化を動画で撮影した。観察像のコントラストの変化から磁化反転を検出し、反転領域を画像処理<sup>18)</sup>によって抽出した。観察領域における有効磁界を求めるため、立方体形状 Nd-Fe-B 磁石の磁化容易方向に平行な面の中心における反磁界を三次元有限要素法を用いて計算した。有効磁界  $H_{\text{eff}}$  は、 $H_{\text{ex}}$  を外部磁界、 $H_{\text{d}}$  を試料からの反磁界として  $H_{\text{eff}}=H_{\text{ex}}-H_{\text{d}}$  の関係より求めた。例えば  $x=0$  の場合、 $H_{\text{ex}}=0$  kA/m のとき  $H_{\text{eff}}=-250$  kA/m となる。

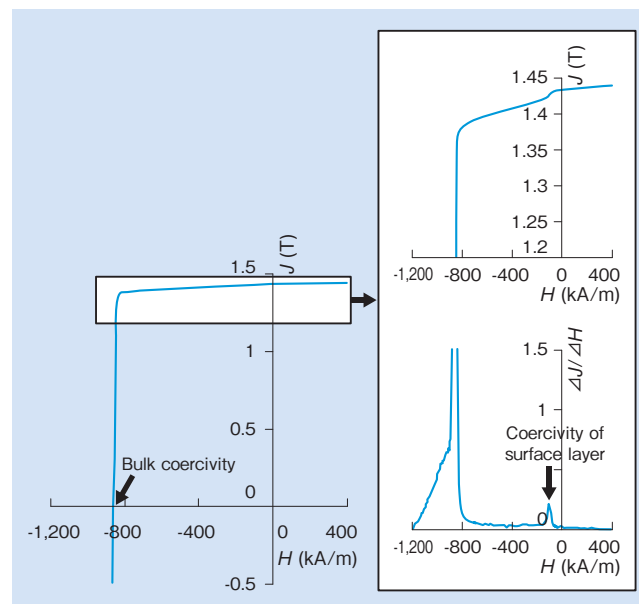


図 6 バルク保磁力と表面層保磁力の説明図

Fig. 6 Illustration of bulk coercivity and coercivity of surface layer

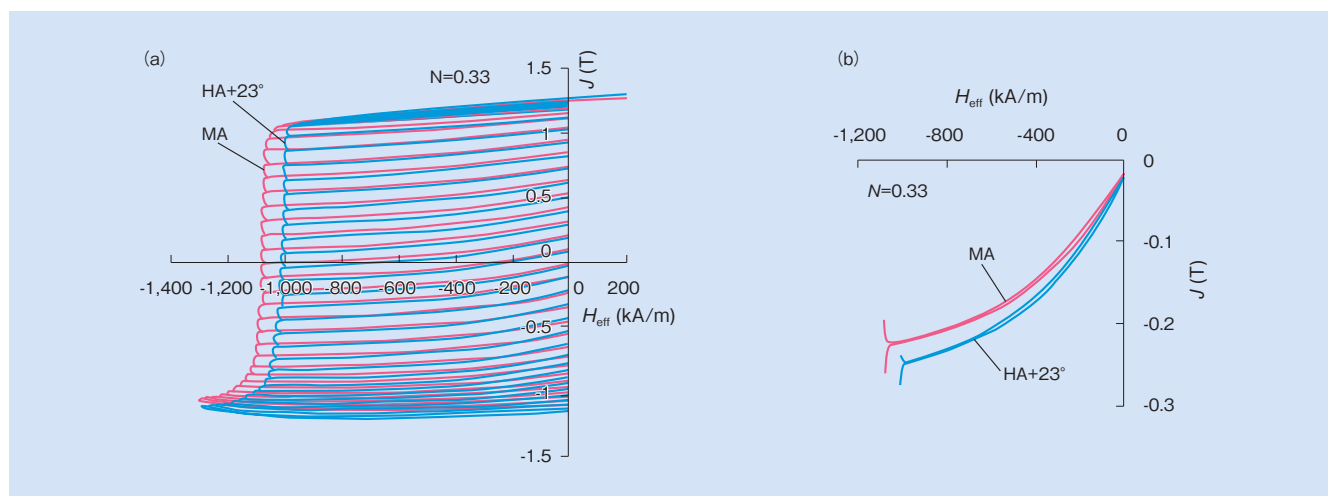


図 5 (a) 中配向磁石 (MA) および高配向磁石 (HA) を磁界方向に対して 23° 傾けて測定したリコイルカーブ、(b) 原点付近に戻るリコイルカーブの比較

Fig. 5 (a) Recoil curves of MA magnet and HA magnet measured along a direction titled 23° with respect to the magnetic field direction, (b) comparison of two recoil curves returning to near the origin

### 3.2 バルク保磁力と表面層保磁力の関係

図7に配向度, Dy量および熱処理条件を変化させたときのバルク保磁力と表面保磁力の関係を示す。配向度一定の条件でDy量および熱処理温度によってバルク保磁力が変化すると, これに比例して表面層の保磁力も変化することがわかった。このことから焼結磁石の表面層であってもDy量によって変化する主相の物性(飽和磁化, 結晶磁気異方性)および熱処理によって変化する粒界組織に依存して保磁力が決まっており, 表面層においても磁石内部と類似した機構で磁化反転が起こっていることが示唆される。

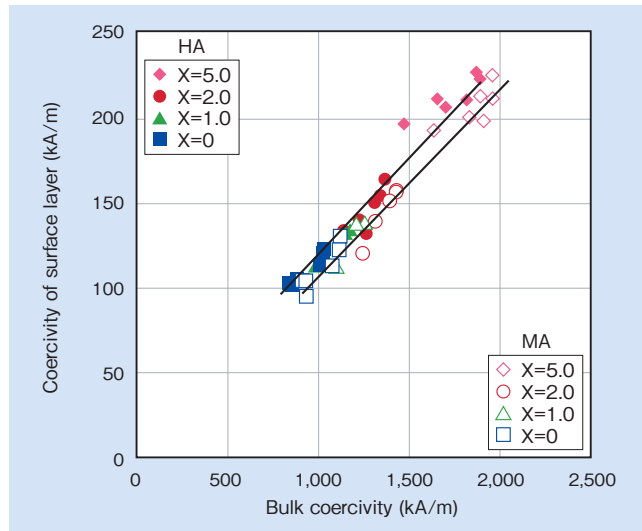


図7 高配向磁石(HA)および低配向磁石(MA)の表面層保磁力とバルク保磁力の関係  
Fig.7 Coercivity of surface layer vs. bulk coercivity for HA magnets and MA magnets

なお同一組成, 同一熱処理条件で配向度が異なる試料間を比較すると, バルク保磁力は高配向磁石よりも中配向磁石のほうが大きい, 表面層保磁力は同程度の値であった。この理由として, 図2の方位分布が示すように配向度が低下すると表面層において試料面直方向に磁化容易軸が傾いた粒子が増加するため, 局所的に反磁界が増大して磁化反転が起こりやすくなった可能性が考えられる。そこで, 試料表面の粒子の結晶方位の傾きによる反磁界の変化をモデル化し, 三次元有限要素法を用いて計算した。図8(a)の模式図に示すように,  $3 \times 3 \times 3$  (mm)の立方体形状Nd-Fe-B磁石の磁化容易方向に平行な面の表面に $1 \times 1 \times 1$  (mm)の立方体粒子が存在すると仮定し, この粒子の磁化容易軸のみを面内方向( $Y \rightarrow X$ )および面直方向( $Y \rightarrow Z$ )にそれぞれ $\theta_{YX}$ ,  $\theta_{YZ}$ だけ回転させた。 $\theta_{YX}$ ,  $\theta_{YZ}$ を $0 \sim 45^\circ$ としたときのパーミアンス係数 $P_c$ の分布を図8(b)に示す。1mm角粒子表面における $P_c$ 分布は, 回転方向が面内方向の場合に比べて面直方向のほうが大きく変化した。 $\theta_{YX}$ ,  $\theta_{YZ}$ に対する1mm角粒子表面の平均の $P_c$ の変化を図9に示す。 $\theta_{YX}$ が変化しても $P_c$ はほとんど変化しないのに対し,  $\theta_{YZ}$ が増加するほど $P_c$ は減少した。したがって $N=1/(1+P_c)$ の関係より, 試料面直方向に磁化容易軸が傾いた粒子は反磁界が大きくなることが示唆された。

### 3.3 磁化反転の伝播と粒子間方位差の関係

図10, 図11に $x=0, 5.0$ の減磁過程におけるそれぞれの磁区観察結果から抽出した, 各磁界 $H_{\text{eff}}$ における磁化反転領域を示す。試料中の粒界は白い点線で示した。なお磁化

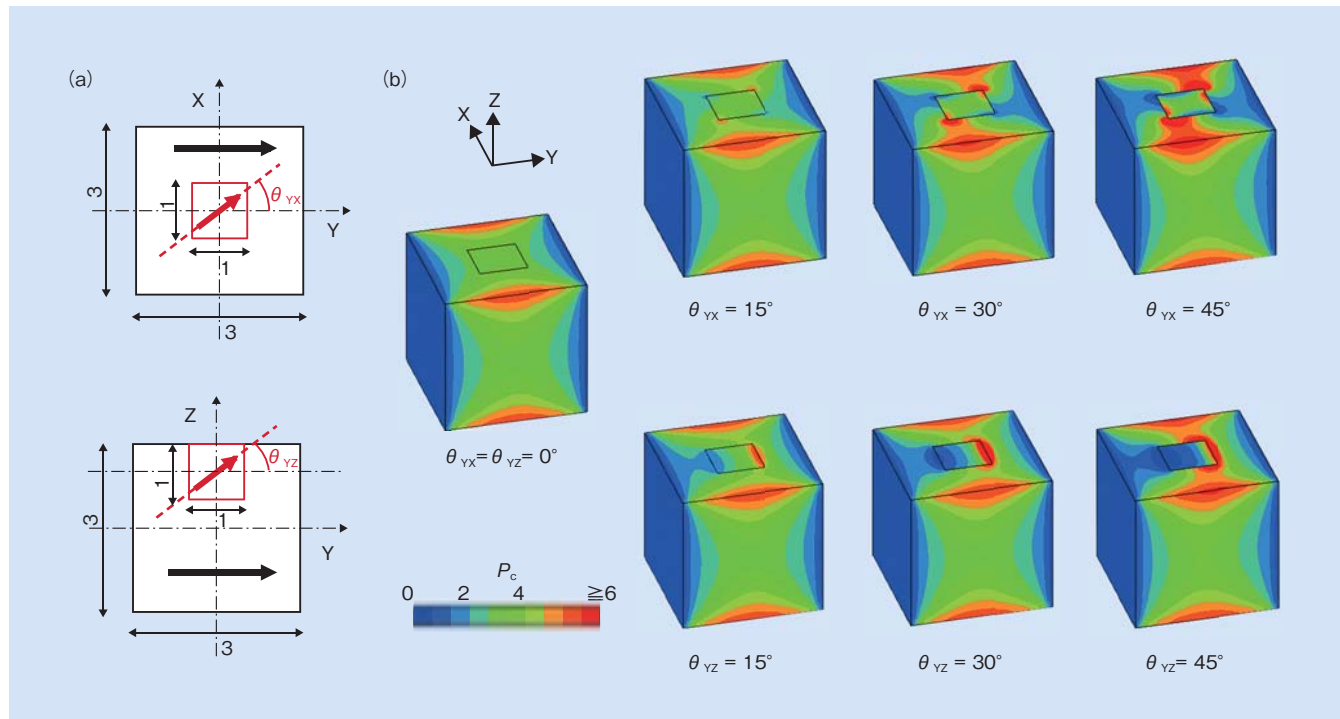


図8 (a) 三次元有限要素法による計算に用いたNd-Fe-B焼結磁石モデルの模式図および(b)  $\theta_{YX}$ ,  $\theta_{YZ}$ をそれぞれ $0 \sim 45^\circ$ で変化させたときのパーミアンス係数 $P_c$ の分布図  
Fig.8 (a) Model of Nd-Fe-B sintered magnet for calculation using a three-dimensional finite element method and (b) distribution of permeance coefficient  $P_c$  when  $\theta_{YX}$  and  $\theta_{YZ}$  are varied from  $0$  to  $45^\circ$

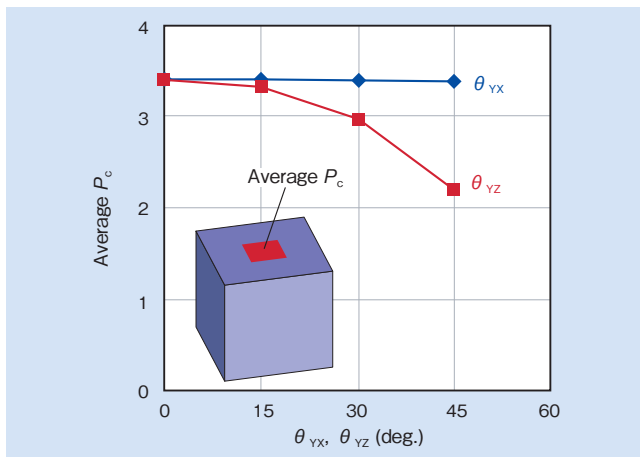


図9  $\theta_{vx}$ ,  $\theta_{vz}$  をそれぞれ  $0 \sim 45^\circ$  で変化させたときの  $1 \text{ mm}$  角粒子表面における平均のパーミアンス係数

Fig.9 Average permeance coefficient on the surface of a  $1 \times 1 \times 1 \text{ mm}$  particle when  $\theta_{vx}$  and  $\theta_{vz}$  are varied from  $0$  to  $45^\circ$

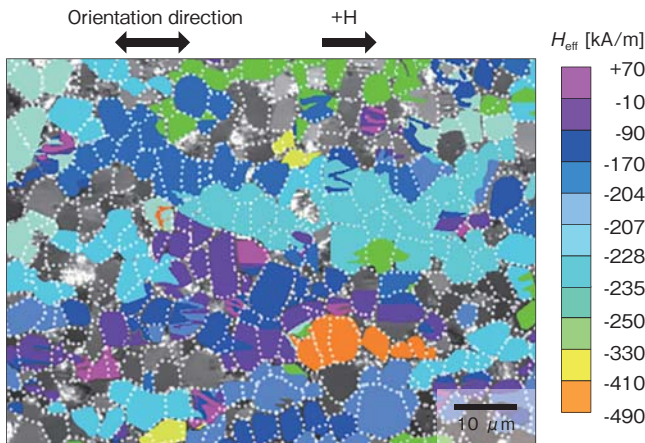


図10 Dy 未添加磁石 ( $x=0$ ) の減磁過程において、カー顕微鏡像から抽出した各有効磁界  $H_{\text{eff}}$  において磁化反転した領域

Fig.10 Reversed region for each value of the effective magnetic field  $H_{\text{eff}}$  extracted from the Kerr microscope image in the demagnetization process of the Dy undoped ( $x=0$ ) magnet

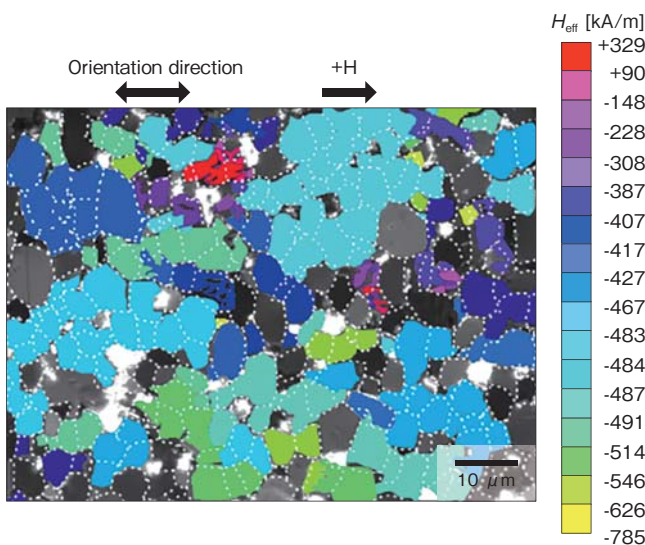


図11 Dy 添加磁石 ( $x=5.0$ ) の減磁過程において、カー顕微鏡像から抽出した各有効磁界  $H_{\text{eff}}$  において磁化反転した領域

Fig.11 Reversed region in each effective magnetic field  $H_{\text{eff}}$  extracted from the Kerr microscope image in the demagnetization process of the Dy doped ( $x=5.0$ ) magnet

反転が検出されなかった領域はコントラストの変化が著しく小さかった領域であると考えられ、評価からは除外した。過去の報告<sup>18)</sup>と同様、磁化容易軸方向に沿って同時に複数の粒子が集団で磁化反転した。 $x=0, 5.0$  各4視野の減磁過程における、 $H_{\text{eff}}$  に対する未反転領域の面積割合の変化を図12に示す。 $Dy$  量が多く高保磁力である  $x=5.0$  の表面層はより高磁界で磁化反転が進行しており、これは前節で示した結果と一致する傾向であった。

ある印加磁界において複数粒子が集団で磁化反転したとき、磁化反転が止まる位置は粒界に沿って存在することが多かった。そこで磁化反転が止まる粒界と粒子間方位差  $\phi$  の関係を明らかにするため、磁化反転の止まった粒界を  $GB_a$ 、磁化反転が止まらなかった粒界を  $GB_b$  とし、それぞれの粒界における  $\phi$  を計算した。なお磁化反転が検出されなかった領域と粗大な Nd リッチ相によって明確に分断された粒界は除外した。 $x=0$  の試料において約 900 カ所の粒界を  $GB_a$ ,  $GB_b$  に区分し、 $\phi$  の各角度範囲における  $GB_a$ ,  $GB_b$  の割合を求めた結果を図13 (a) に示す。 $\phi$  が大きいほど  $GB_a$  の割合が大きく、磁化反転の止まる割合が大きくなることがわかった。この傾向は図13 (b) に示すように  $x=5.0$  の試料において約 1,000 カ所の粒界を解析した場合にも同様であり、磁化反転の伝播の抑制に対する粒子間方位差の影響は主相粒子の飽和磁化と結晶磁気異方性が異なる場合でも同様であることを示唆している。以上より、第2章で述べたように低配向度による保磁力増加が  $\theta$  分布に対応する保磁力の角度依存性のみでは決まっていないと考え、 $\phi$  分布に対応する隣接粒子間方位差の拡大による磁化反転の抑制も保磁力増加に寄与していると推察される。

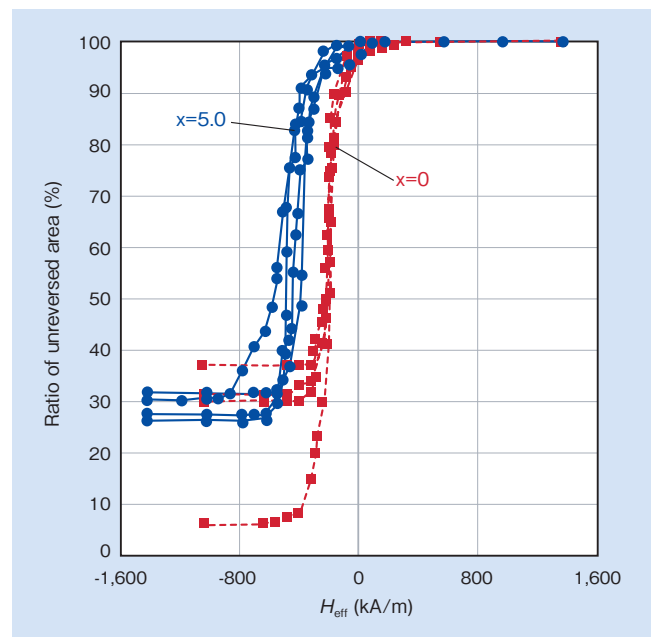


図12 カー顕微鏡像から抽出した  $x=0, 5.0$  各4視野の減磁過程における、印加磁界  $H_{\text{eff}}$  に対する未反転領域の面積割合の変化

Fig.12 Ratio of the unreversed area vs.  $H_{\text{eff}}$  in the demagnetization process for each of the 4 views of  $x=0$  and  $x=5.0$  samples extracted from the Kerr microscope image

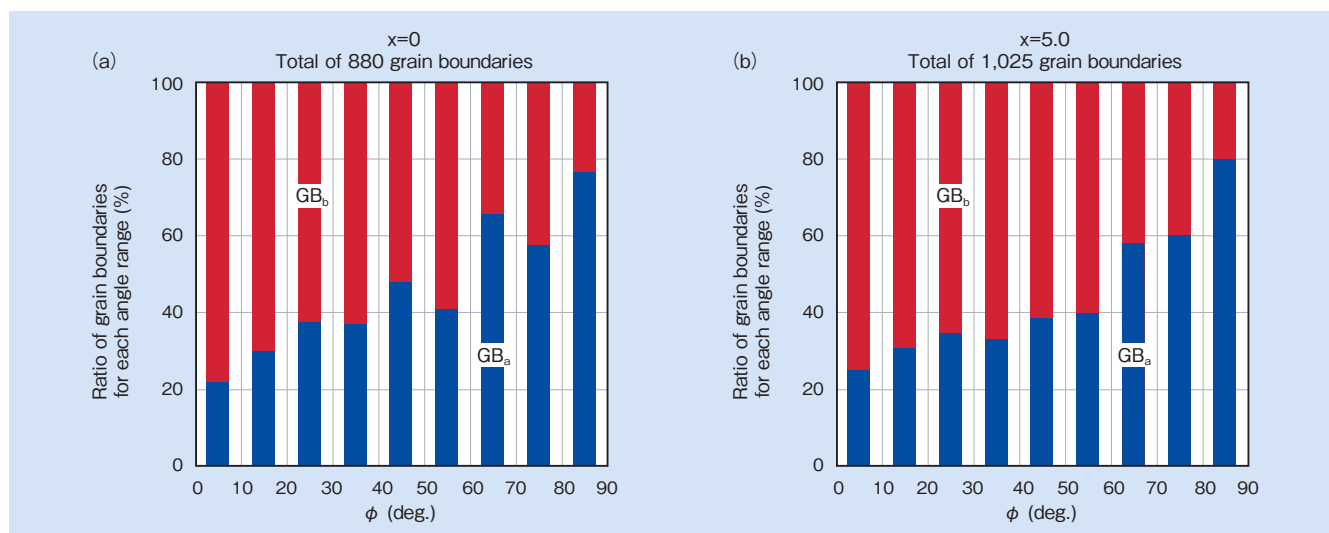


図 13 粒子間方位差  $\phi$  に対する  $GB_a$ ,  $GB_b$  の頻度分布 (a) Dy 未添加磁石 ( $x=0$ ) (b) Dy 添加磁石 ( $x=5.0$ )

Fig. 13 Ratio of  $GB_a$  and  $GB_b$  with respect to the misorientation angle of adjacent grains  $\phi$  in (a) the Dy undoped magnet ( $x=0$ ) and (b) the Dy doped magnet ( $x=5.0$ )

#### 4. 結 言

保磁力の配向度依存性と角度依存性の違いを明らかにすることを目的とし、配向度の異なる Nd-Fe-B 系焼結磁石の結晶方位分布と減磁曲線を比較した結果、低配向度による保磁力の増加が保磁力の角度依存性のみでは説明できないことを示し、リコイルカーブ測定により低配向度磁石は減磁過程において磁壁移動が少ないことを示唆した。

また、Nd-Fe-B 系焼結磁石表面の磁区観察の有効性を明らかにするため、バルク保磁力と表面層保磁力の相関を調べた結果、バルク保磁力と表面層保磁力は比例関係にあり、焼結磁石の表面層であっても磁石内部と同様に主相の物性および粒界組織に依存して保磁力が決まっていることを示した。これを踏まえて、結晶方位解析と磁界中磁区観察を同一視野で行った結果、隣接粒子間方位差が大きいくほど磁化反転の止まる粒界の割合が大きくなっており、より大きな方位差を有する粒界が磁化反転を妨げる要因のひとつであることを示した。

以上の結果より、配向度低下による保磁力増加は、隣接粒子間の方位差が大きくなることによって粒界での磁化反転の伝播が抑制されることが寄与していると推察される。粒子間方位差が磁化反転の伝播を抑制する理由については、粒子間の磁氣的相互作用の低減や主相と粒界相との組織的關係性の変化が考えられる。Nd-Fe-B 系焼結磁石において高残留磁束密度と高保磁力を両立するには、高配向度を保ちながら磁化反転の伝播を抑制することが必要であり、粒界の組織および磁性について今後さらなる研究の進展が必要と考えられる。

本稿は、(公社)日本磁気学会の許諾の下、以下の論文誌に掲載予定の 2 編の論文からの転載である。

Journal of the Magnetics Society of Japan

(1) 著者：T. Maki, R. Ishii, M. Natsumeda, and T. Nishiuchi  
 タイトル：Relationship between bulk coercivity and coercivity of surface layer in Nd-Fe-B-based sintered magnet  
 発行年：2018 年予定 [42 巻 (2018) 2 号掲載予定]

(2) 著者：T. Maki, R. Uchikoshi, R. Ishii, M. Natsumeda, T. Nishiuchi, and M. Takezawa  
 タイトル：Influence of misorientation angle between adjacent grains on magnetization reversal in Nd-Fe-B based sintered magnet  
 発行年：2018 年予定

## 引用文献

- 1) K. Hiraga, et al.: Jpn. J. Appl. Phys., Vol.24 (1985), No.1, p.L30.
- 2) R. K. Mishra, et al.: J. Appl. Phys., Vol.59 (1986), No.6, p.2244.
- 3) F. Vial, et al.: J. Magn. Magn. Mater., Vol.242-245 (2002), No.2, p.1329.
- 4) Y. Shinba, et al.: J. Appl. Phys., Vol.97 (2005), No.5, 053504.
- 5) H. Sepehri-Amin, et al.: Acta. Mater., Vol.60 (2012), No.3, p.819.
- 6) A. Handstein, et al.: J. Magn. Magn. Mater., Vol.101 (1991), No.1-3, p.382.
- 7) Y. Matsuura, et al.: J. Magn. Magn. Mater., Vol.336 (2013), p.88.
- 8) 北井, 他: 日立金属技報, Vol.30 (2014), p.20.
- 9) D. Givord, et al.: J. Magn. Magn. Mater., Vol.72 (1988), No.3, p.247.
- 10) D. Li, et al.: J. Appl. Phys. Vol.57 (1985), No.8, p.4143.
- 11) A. Fukuno, et al.: J. Appl. Phys. Vol.65 (1989), No.12, p. 4959.
- 12) Y. -G. Park, et al.: J. Magn. Magn. Mater. Vol.238 (2002), No.1, p.68.
- 13) T. Yamaoka, et al.: J. Magn. Soc. Jpn. Vol.35 (2011), No.2, p.60.
- 14) J. Thielsch, et al.: J. Appl. Phys. Vol.111 (2012), No.10, 103901.
- 15) T. Kohashi, et al.: J. Magn. Soc. Jpn. Vol.33 (2009), No.4, p.374.
- 16) H. Suzuki, et al.: J. Appl. Phys. Vol.109 (2011), No.7, 07A746.
- 17) M. Takezawa, et al.: J. Appl. Phys. Vol.101 (2007), No.9, 09K106.
- 18) M. Takezawa, et al.: IEEE Trans. Magn. Vol.49 (2013), No.7, p.3262.
- 19) M. Takezawa, et al.: J. Appl. Phys. Vol.115 (2014), No.17, 17A733.
- 20) K. Toyoki, et al.: Proceedings of the 24th International Workshop on Rare-Earth and Future Permanent Magnets and their Applications, (2016), p.129.
- 21) 榎, 他: 日立金属技報, Vol.24 (2007), p.34.



**榎 智仁**  
Tomohito Maki  
日立金属株式会社  
磁性材料カンパニー  
磁性材料研究所  
博士(工学)



**石井 倫太郎**  
Rintaro Ishii  
日立金属株式会社  
磁性材料カンパニー  
磁性材料研究所



**粟田 充俊**  
Mitsutoshi Natsumeda  
日立金属株式会社  
磁性材料カンパニー  
磁性材料研究所



**西内 武司**  
Takeshi Nishiuchi  
日立金属株式会社  
磁性材料カンパニー  
磁性材料研究所  
博士(工学)



**打越 凌**  
Ryo Uchikoshi  
九州工業大学大学院工学研究院  
先端機能システム工学研究系



**竹澤 昌晃**  
Masaaki Takezawa  
九州工業大学大学院工学研究院  
先端機能システム工学研究系  
教授  
博士(工学)

# 海水淡水化前処理用セラミックス吸着フィルタ

## Ceramic Adsorption Filter for Pretreatment of SWRO (Sea Water Reverse Osmosis) Desalination System

石澤 俊崇\*  
Toshitaka Ishizawa

中野 敬子\*  
Keiko Nakano

関口 謙一郎\*  
Kenichiro Sekiguchi

菓子 未映子\*\*  
Mieko Kashi

佐伯 智則\*\*  
Tomonori Saeki

海水淡水化の主流となっている逆浸透膜を用いた海水淡水化プラントには、逆浸透膜の目詰まりという課題がある。この課題に対し、逆浸透膜を目詰まりさせる物質を、吸着によって選択的に除去するセラミックス吸着フィルタの開発に取り組んでいる。初めに、実海水の分析を行い、逆浸透膜の目詰まりモデル物質を選定した。次に、モデル物質の吸着性能評価を行い、吸着力の高い吸着材を決定した。さらに、決定した吸着材をコーティングしたセラミックス吸着フィルタは、物理的に通過するサイズ以下の物質を除去していることを確認し、吸着に有効なマイクロ構造を考察した。

Seawater desalination plants that utilize reverse osmosis membranes are prone to membrane fouling. To solve this problem, the authors have been developing a ceramics filter that selectively removes fouling matter (foulants). First, the authors selected a model foulant material based on analysis of the seawater. Then, the adsorption performance of the model foulant on various ceramic surfaces was evaluated to determine the adsorbent material. In addition, the authors confirmed that the ceramics adsorption filter coated with the determined adsorbent removed molecules smaller than the size of physically passing through. The effective microstructure for adsorption was also discussed.

● Key Word : 海水淡水化, 吸着, セラミックスフィルタ

● Production Code : なし

● R&D Stage : Development

## 1. 緒言

2012年の国際会議リオ+20で「安全な飲料水にアクセスできない人が10億人存在する」と報告されているように、世界は深刻な水不足の状態にある。新興国における人口増加や工業化によって今後も深刻さを増す水不足には、潤沢な水資源である海水を淡水化して利用することが有効な打開策の一つと考えられている。

海水を淡水化するプラントには「蒸発法」と「膜法」がある。蒸発法は海水を加熱して生じた蒸気を回収することで淡水を得る方法であり、膜法は逆浸透 (Reverse Osmosis: 以下では「RO」と記述する) 膜により海水の水分子のみ膜を透過させることで淡水を得る方法である。膜法はエネルギー効率が高いため、2015年現在、新設された海水淡水化プラントの60%以上で採用されている<sup>1)</sup>。

膜法による海水淡水化 (SeaWater Reverse Osmosis: 以下では「SWRO」と記述する) 設備の一例を図1に示す。

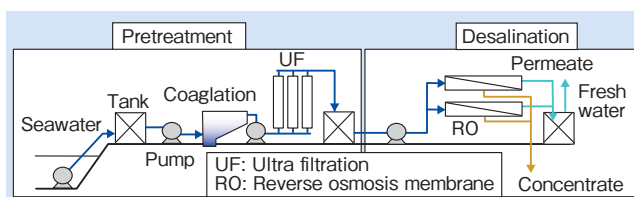


図1 SWRO設備の一例

Fig.1 Example of SWRO desalination system

SWRO設備は、前処理工程および脱塩工程からなる。まず、前処理工程において、海水中に含まれる細かい懸濁物を、砂ろ過 (Sand Filtration: 以下では「SF」と記述する)、精密ろ過、あるいは限外ろ過 (Ultra Filtration: 以下では「UF」と記述する) などで物理的にろ過するか、沈殿池で沈降させることで分離する。また、ろ過膜と沈殿池を組み合わせた前処理工程もある。

このように懸濁物を分離した水は「前処理水」と呼ばれ、これを脱塩工程において4~6 MPaで加圧しながらRO

\* 日立金属株式会社 素形材カンパニー  
\*\* 株式会社日立製作所 研究開発グループ

\* Functional Components Company, Hitachi Metals, Ltd.  
\*\* Hitachi, Ltd. Research & Development Group



膜を通過させると、電解質や有機物の約 99.5% が除去され、飲用や工業用に適した水である「透過水」が得られる。

SWRO 設備において、RO 膜の目詰まりは不可避の課題である。RO 膜の目詰まりによって通水抵抗が増加すると、ポンプの動力費も増加する。また、通水抵抗が増加した RO 膜は、酸、アルカリなどの薬品で洗浄するが、洗浄中は造水を行うことができないため、プラントの稼働率も低下する。さらに、薬品洗浄の繰り返しによって RO 膜を構成するポリアミドなどが劣化すると、脱塩率が低下するため RO 膜の交換頻度が高まる。

RO 膜の目詰まり原因物質 (ファウラント (foulant) と呼ばれている) は通常 (1) RO 膜の表面や孔の内部に付着する有機物、(2) RO 膜の表面に析出した電解質のスケールの 2 種類であるため、その孔径がナノオーダーの UF 膜でも物理的なる過が難しい。このうち主要因である有機物は、RO 膜に付着すると薬品等での洗浄が難しいため、前処理工程での除去が重要であるが、有効な前処理は確立されていない。この有機物による RO 膜の目詰まりを抑制する前処理を実現することは、海水淡水化プラントの造水コスト低減につながり、世界的な水不足の解消に貢献できると考える。

日立金属はこのような動機から、海水に含まれる有機物除去の基礎検討を行う中で、金属酸化物を使った化学的な吸着による有機物除去の可能性を見出し、これをコーティングしたセラミックス吸着フィルタ (Ceramics Adsorption Filter: 以下では「CAF」と記述する) を開発している。図 2 に既存の膜ろ過と比較した、CAF による目詰まり物質抑制の概念図を示す。

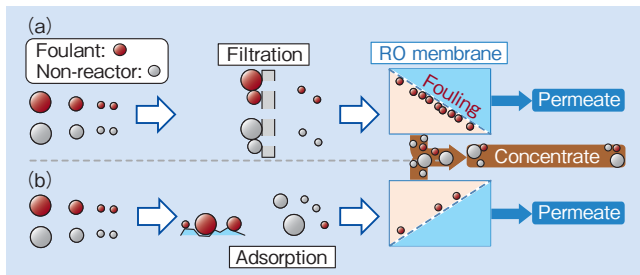


図 2 前処理の概念図 (a) 既存の膜ろ過の場合 (b) CAF を使った RO 膜前処理の場合  
Fig. 2 Concept of the pretreatment using CAF for RO membranes for the (a) existence (UF) and (b) developing (CAF) stages

図 2 (a) は既存の UF 膜など、現行の物理的ろ過による前処理を示したものであり、海水に含まれる物質のうち、一定サイズ以上の物質を除去できるが、膜の孔径以下の物質は通過してしまう。一方 (b) は CAF による前処理を示したものであり、目詰まり原因とならない物質は通過するものの、RO 膜の目詰まり原因となる物質を選択的に吸着する。この概念に基づいて基礎研究を行った結果、CAF 実現の可能性を見出し、執筆現在 (2017 年 8 月) は実証試験の段階にある。以下、実証試験に至る基礎研究で得られた結果と、実証試験の状況を報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

#### 2.1.1 基材とそのフィルタ構造

CAF は多孔質の基材に吸着材をコーティングしたものである。ディーゼル車用の多孔質コーディエライト ( $5\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MgO}$ : 以下では「MAS」と記述する) 製ハニカムフィルタ (図 3 日立金属製セラキャット<sup>®</sup>フィルタ) を CAF に応用した。図 3 の構造概略図で示すように、ハニカムフィルタはガスなど処理対象の入口側と出口側それぞれ互い違いのセルを栓で塞いだフィルタ構造となっており、処理対象は必ず多孔質の隔壁を通過する。多孔質隔壁に吸着材をコーティングすることで、通過する水に含まれる目詰まり物質に対する吸着機能を付与する。

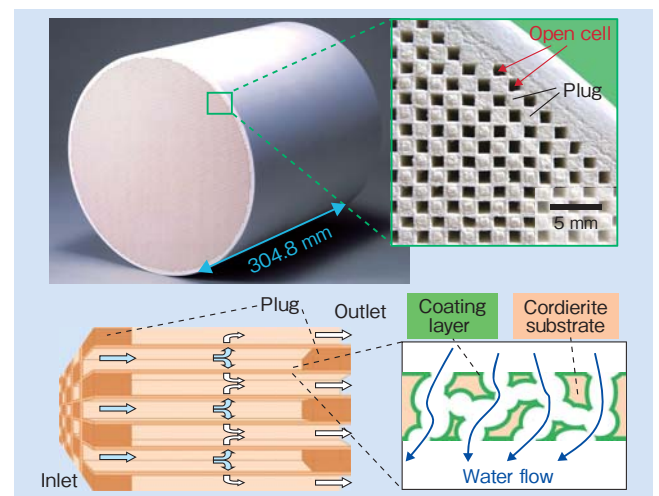


図 3 セラキャット<sup>®</sup>フィルタとその構造概略図  
Fig. 3 Photograph of CERACAT filter and schematic illustration of its structure

ここではディーゼル車用の MAS 基材と、CAF 用に試作したアルミナ基材の 2 種類のハニカムフィルタサンプル ( $\phi 25 \text{ mm} \times L35 \text{ mm}$ , 栓長さ約 3 mm) を供試した。

#### 2.1.2 吸着材

海水中の有機物のうち、多糖類が RO 膜目詰まりの主要因であるとの分析結果<sup>2), 3)</sup>に基づき、多糖類を効率よく除去する吸着材を検討した。吸着材に海水中の多糖類を吸着させる基本的なコンセプトを図 4 で説明する。

金属酸化物の表面には水酸基 (-OH) が多数存在する。

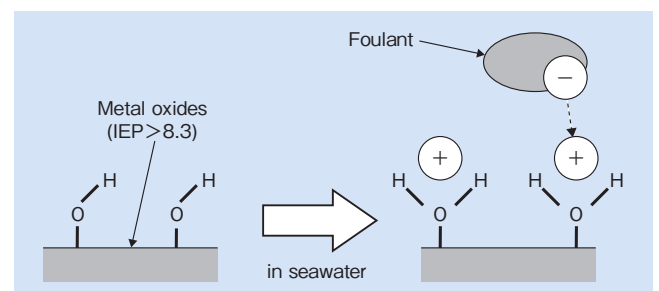


図 4 吸着の基本コンセプト  
Fig. 4 Schematic of adsorption mechanism of foulants on oxides

酸化物の等電点 (IsoElectric Point : 以下では「IEP」と記述する) が海水の pH よりも大きい場合、酸化物表面の水酸基に海水中の水素イオン (H+) が結合し、酸化物表面はプラスに帯電する。除去対象である多糖類等はマイナスに帯電しているものが多いため、酸化物表面がプラスに帯電していると吸着される。

一般的な海水は pH7.9 ~ 8.3 程度であることから、IEP が 8.3 より大きい酸化物は海水中でプラスに帯電し、マイナスの電荷を持つ多糖類等を吸着することが期待される。

材料の入手性、基材へのコーティング実績等を考慮して、IEP がともに 9.0 程度<sup>4)</sup> のアルミナ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) と酸化亜鉛 (ZnO) を吸着材の候補とした。吸着材のコーティングは、ウォッシュコート法 (スラリーに浸漬→引き上げ後加圧してスラリー排出→乾燥→焼成) で行った。

### 2.1.3 ミクロ構造の測定方法

フィルタ基材および基材に吸着材をコーティングしたサンプルのミクロ構造を、ガス吸着法および水銀圧入法で定量化した。使用した装置は Micromeritics 製 TriStarII (ガス吸着法)、同社製 AutoPore IV 9500 (水銀圧入法) である。

## 2.2 吸着性能の測定方法

### 2.2.1 目詰まりモデル物質の選定

吸着性能を評価するための RO 膜目詰まりモデル物質を選定するために、太平洋沿岸で採取した海水の分析を行った。表 1 に液体クロマトグラフィーで分析した単糖の組成を示す。

表 1 海水中の単糖の組成

Table 1 Monosaccharides, extracted from seawater \*

Monosaccharide	Concentration (μg/L)
Mannose	722
Xylose	304
Glucose	203
Galactose	41.6
Fucose	22
Ramnose	15
Ribose	n.d.
Glucuronic acid	n.d.
Galacturonic acid	n.d.
Glucosamine	11.4
Galactosamine	6.35
Sum	1,325

\* Pacific coast of Japan

表 1 より、単糖の 93% がマンノース、キシロース、グルコースの 3 種類であることがわかる。これらの単糖は食物繊維を構成する糖類であり、海水中の藻類に由来していると考えられる。この分析結果より、含有量の多いマンノースに注目し、マンノースで構成される多糖類のマンナンをモデル物質として選択した。

### 2.2.2 吸着性能評価

フィルタサンプルにマンナン (平均分子量約 50 × 10<sup>3</sup>) を 6 mg/L となるように添加した人工海水を通水し、その

前後の人工海水の炭素濃度を測定することで、マンナン除去率の評価を行った。CAF サンプルを用いて除去対象となる目詰まり物質サイズと除去率の関係を調べ、UF 膜との比較も行った。本実験で使用した UF 膜はメルクミリア製 Biomax の平膜で分画分子量が 300 × 10<sup>3</sup> のものである。目詰まりモデル物質には、マンナン同様藻類に含まれる多糖類で、平均分子量が大きいアルギン酸ナトリウム (平均分子量約 1,000 × 10<sup>3</sup> および約 1,800 × 10<sup>3</sup>) も用いた。加えて、CAF サンプルに粒子径の異なる (2, 6, 20 μm) ポリスチレン製ビーズを含んだ水を通過させ、それぞれの除去率を測定し、物理的ろ過性能を確認した。

マンナンの吸着量の高い吸着材については、粉末の粒子径などの異なる改良サンプルを試作し、それぞれのマンナン除去率を測定した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 吸着性能

図 5 に吸着材候補のマンナン吸着量を示す。アルミナ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) が優れた吸着量を示し、IEP が同程度の酸化亜鉛 (ZnO) はアルミナの約 40%、コーティングしていない基材 (MAS) は、アルミナをコーティングした場合の 7% 程度の吸着量であった。この結果より、吸着材にアルミナを用いることとした。同程度の IEP の金属酸化物であっても、比表面積あたりの吸着量が異なった原因は、後述する細孔分布の違いや、電荷密度等が影響していると推測するが、詳細なメカニズムは把握できていない。

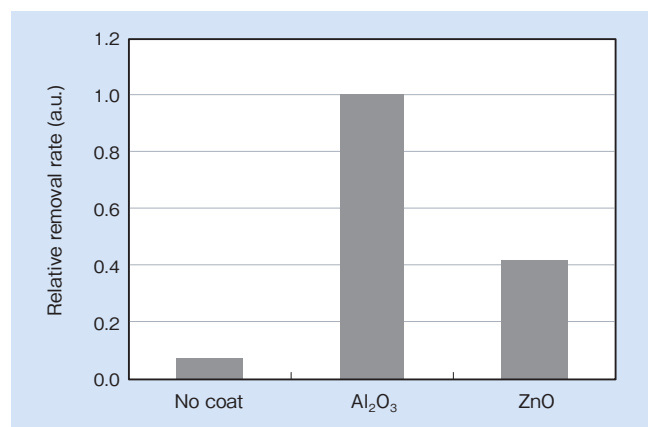


図 5 コーディエライトおよび各金属酸化物のマンナン吸着量

Fig. 5 Comparison of adsorption performance

図 6 に、アルミナをコーティングした CAF について、平均分子量の異なるモデル物質である、マンナン、アルギン酸ナトリウムの除去率を、UF 膜と比較して示す。UF 膜の分画分子量以上のアルギン酸ナトリウムの除去率は CAF が UF に劣るが、分画分子量以下のマンナンでは、CAF が UF よりも優れた除去率を示した。

UF 膜の分画分子量 300 × 10<sup>3</sup> は、約 10 nm の粒子径に相当する。この 10 nm 以下のマンナンについて優れた除去率を示した CAF に、粒子径の異なるポリスチレン製のビーズを分散した水を通過させた場合の除去率を図 7 に

示す。粒子径 2 μm のビーズは全く除去できず、6 μm のビーズは約 50% 除去した。これらの結果より、CAF は 2 μm 以下の物質を物理的にろ過することはできないが、吸着が作用する物質は 2 μm よりもはるかに小さい 10 nm 以下であっても除去できることがわかる。

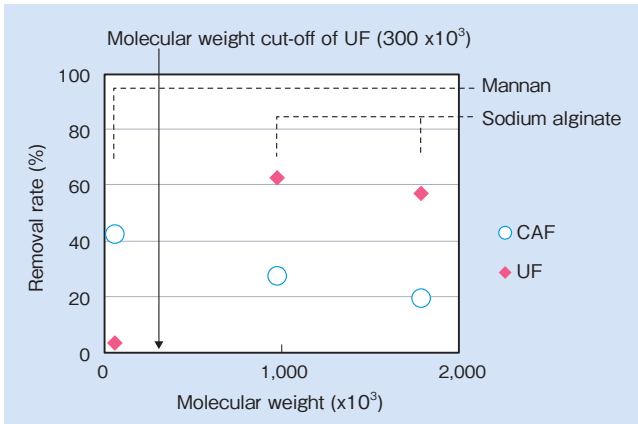


図 6 平均分子量の異なる多糖類（マンナン、アルギン酸ナトリウム）の除去率

Fig. 6 Removal rates of polysaccharides in various molecular weight (polysaccharides: mannan, sodium alginate)

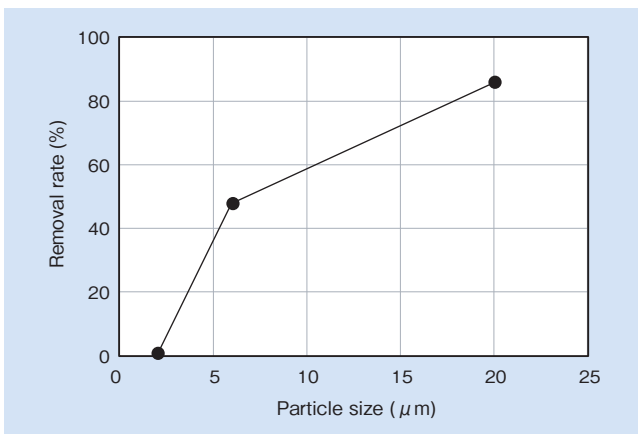


図 7 CAF による粒子径の異なるポリスチレンビーズの除去率

Fig. 7 Removal rates of polystyrene particles through the CAF

### 3.2 ミクロ構造と吸着性能

アルミナを吸着材とした CAF の吸着性能向上を目的に、吸着性能に及ぼす因子を考察した。コーティングするアルミナ粉末の種類を変更した改良 A、B サンプルおよび基材を MAS からアルミナに変更したサンプルをそれぞれ試作した。表 2 に細孔分布と BET (Brunauer, Emmett, Teller の理論) 比表面積の測定結果を示す。

改良 A サンプルは、オリジナルと比較して気孔率と平均細孔径が大きく、比表面積は小さい。改良 B はオリジ

表 2 CAF サンプルのミクロ構造

Table 2 Micro structure of CAF samples

		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> coated			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> substrate
		Original	Modified A	Modified B	
Porosity	%	34	54	41	36
Median pore diameter	μm	7.6	23.5	2.8	3.3
Total pore area	m <sup>2</sup> /g	2.7	1.9	50.5	0.4
BET surface area	m <sup>2</sup> /g	66.5	2.7	50.3	0.5

ナルよりも平均細孔径が小さくなり、水銀圧入法で測定された比表面積が大きい。水銀が圧入できる最小の細孔径は約 6 nm であるのに対し、ガス吸着法では約 2 nm の細孔まで測定できるため、改良サンプル B にはアルミナコーティングによって 6 nm 以上の細孔が多く形成されている。また、アルミナ基材はアルミナをコーティングしたサンプルよりも比表面積が小さい。

次に、各サンプルのマンナン除去率を測定した。図 8 にマンナン除去率と比表面積との関係を示す。

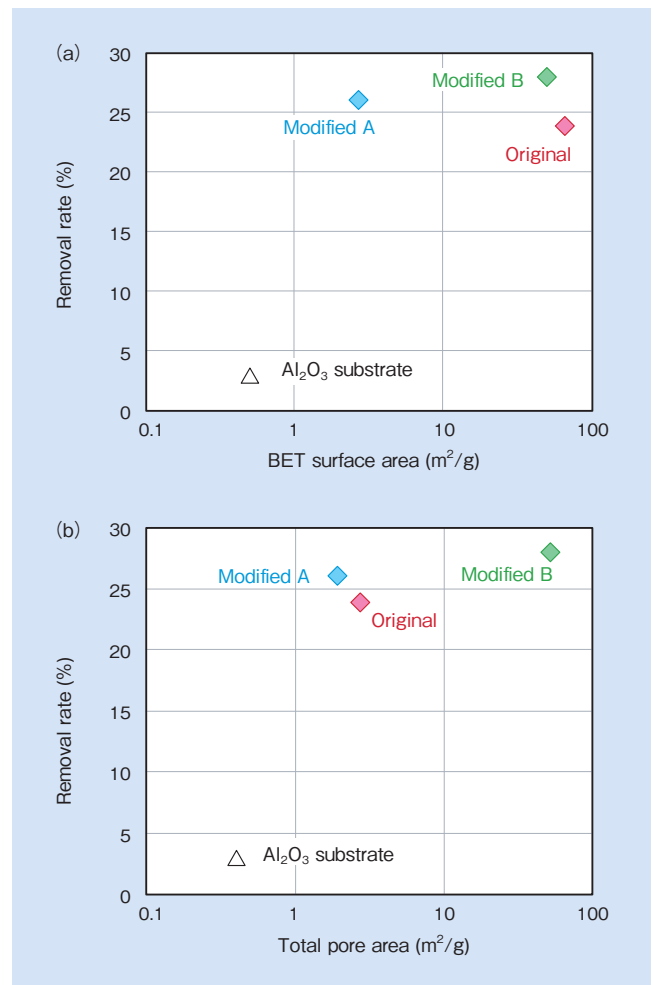


図 8 マンナン吸着量と (a) BET 比表面積, (b) 細孔比表面積

Fig. 8 Removal rate of mannan vs. (a) BET surface area and (b) total pore area

比表面積の小さいアルミナ基材は吸着量がオリジナルの約 10% であったが、改良した A、B はオリジナルよりもマンナン吸着量が増加している。一般的に、吸着性能は比表面積が大きいほど向上するが、アルミナをコーティングした 3 つのサンプルについては比表面積が大きいほど吸着量も大きいわけではない。この結果から、マンナン吸着に有効な細孔径が存在するのではないかと考えた。

モデル物質として採用したマンナンの場合、その平均分子量約  $50 \times 10^3$  から推定される直径は約 7 nm である。したがって、マンナンは 7 nm 以下の細孔に入ることができないため、マンナンの吸着には、7 nm 以上の細孔径だけが有効である可能性が高い。

図9に水銀圧入法で得られた比表面積を、細孔径で区分して示す。吸着性能の低いアルミナ基材には1,000 nmを超える細孔しか存在していなかった。一方、アルミナをコーティングしたサンプルにはいずれも1,000 nm以下の細孔が存在しているが、オリジナルは10 nm未満と100～1,000 nmの細孔比表面積が多いのに対し、改良Aは10～1,000 nmの細孔比表面積が、改良Bは100 nm以下の細孔比表面積が多く、それぞれ分布が異なっている。

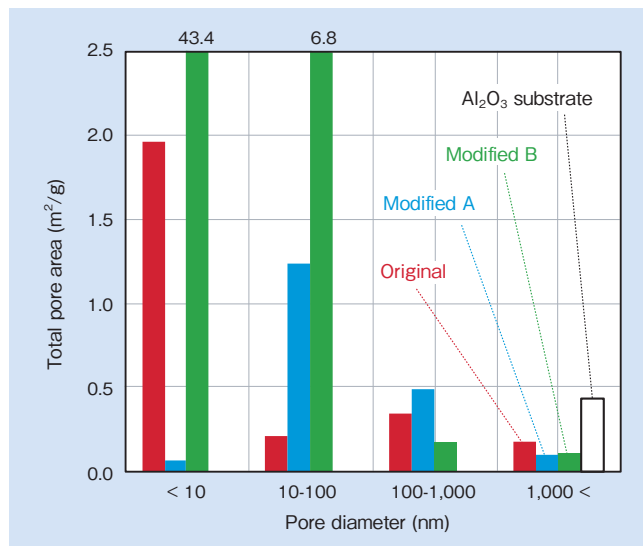


図9 細孔径で区分した比表面積の比較  
Fig.9 Comparison of pore area distribution

図9でオリジナルと改良A、Bで違いが大きいのは、細孔径が10～100 nmの範囲であることから、この近傍の細孔径がマンナンの吸着に有効と推測する。これは、マンナンのサイズ約7 nmと整合する。

マンナン吸着性能が最も優れた改良Bを吸着材として採用し、以降の実証試験等に適用した。一方、海水中に含まれるマンナン以外のRO膜目詰まり物質にも有効な細孔構造の分析と、これを実現する吸着材、コーティング法の検討も進めている。

#### 4. 実証試験

CAFに実海水を通水した際のRO膜目詰まり抑制効果や、CAFの物理的な目詰まり、洗浄による吸着性能の回復などを検証するため、北九州市にあるウォータープラザ北九州に実証設備を設置し、約3.5 m<sup>3</sup> (10人分の生活用水) / 日の淡水を生産する実証試験を行っている。

図10に実証試験を行った構成例を示す。2系統のRO膜に対し、一方はUF前処理水、他方はSFにCAFを組み合わせた(またはSFのみの)前処理水をそれぞれ供給し、RO膜の圧力上昇を比較することで、目詰まりの抑制効果を検証している。図11に2系統のRO膜圧力変化を示す。試験1ではSFとCAFの組み合わせがUFよりもRO膜の圧力上昇を抑制している。初期からの圧力上昇率はUFの約30%であった。次に、試験2としてCAFを外

したSFのみで運転を行った。このときSFのみではRO膜の圧力上昇を抑制できないことがわかる。このように、実証試験にてCAFのRO膜目詰まり抑制の可能性が見出されている一方で、CAFが吸着のみならず、物理ろ過フィルタとしても機能して、CAFに目詰まりが生じる場合があることなどもわかってきた。顧客訴求力のある実証データの取得や、CAFの運用保守方法の確立を目標に、継続して実証評価中である。

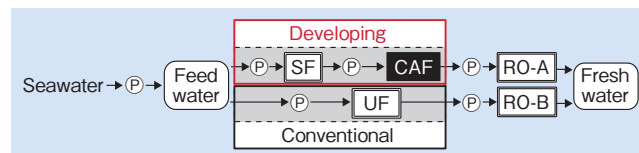


図10 実証設備のフローダイアグラム  
Fig.10 Flow diagram of the bench-scale desalination system with 2 lines

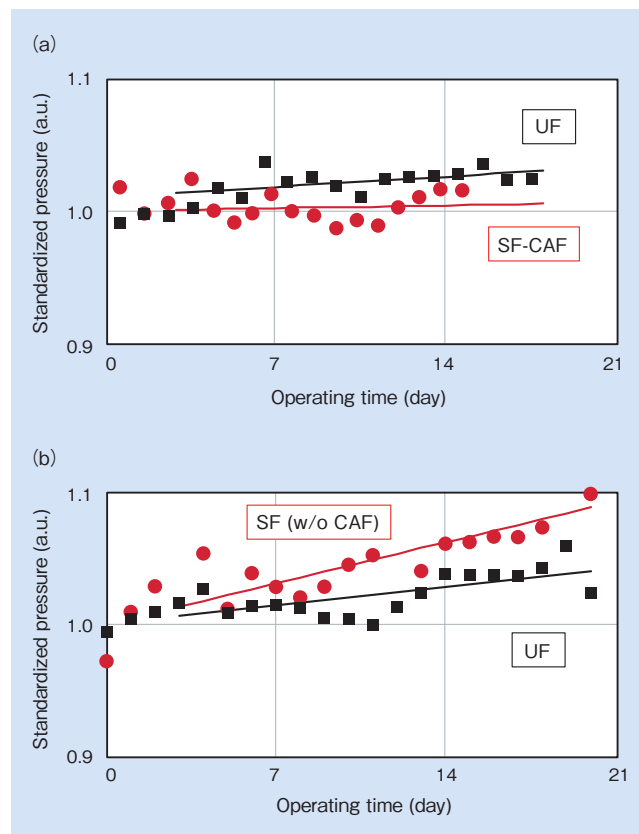


図11 実証試験で得られた運転時間とRO膜圧力の関係  
(a) 試験1: SF-CAF vs UF  
(b) 試験2: SF (CAFなし) vs UF  
Fig.11 RO pressure vs. operating time for (a) test1 SF-CAF vs UF and (b) test2 SF (w/o CAF) vs. UF

## 5. 結 言

セラミックス吸着フィルタの吸着材および基材に関してRO膜目詰まりのモデル物質を用いた基礎研究を行い、以下の結論を得た。

- (1) 海水のpHよりも等電点が高く、モデル物質(マンナン)に対する吸着性能に優れ、さらに入手も容易な吸着材としてアルミナを選定した。
- (2) セラミックス吸着フィルタは、限外ろ過膜を通過する約10 nm以下の物質であっても、吸着が作用する物質は除去することがわかった。
- (3) マンナンの吸着には10～100 nmの細孔が有効に作用している可能性が高い。
- (4) 実証試験で砂ろ過と組み合わせたセラミックス吸着フィルタの前処理水を脱塩した逆浸透膜は、限外ろ過膜の前処理水を脱塩した逆浸透膜よりも目詰まりの進行が抑制された。

## 6. 謝 辞

GWSTA（海外水循環ソリューション技術研究組合）および、ウォータープラザ北九州の濱田所長に実証試験の支援および助言をいただいた。ここに謝意を表する。

## 引用文献

- 1) IDA Desalination Yearbook 2015-16 (2015年7月), p.6
- 2) S. Lee, et al. (Yale Univ.): Fouling of reverse osmosis membranes by hydrophilic organic matter: implications for water reuse, Desalination, 187 (2006), p.313
- 3) Loreen O. Villacorte a, et al. (Delft Univ.): The fate of Transparent Exopolymer Particles (TEP) in integrated membrane systems: Removal through pre-treatment processes and deposition on reverse osmosis membranes, Water Research, 43 (2009), p.5039
- 4) 古澤邦夫:「ゼータ電位の測定」, 日本化学分析会誌ぶんせき 2004年5月号, p.254



石澤 俊崇  
*Toshitaka Ishizawa*  
日立金属株式会社  
素形材カンパニー  
素材研究所



中野 敬子  
*Keiko Nakano*  
日立金属株式会社  
素形材カンパニー  
素材研究所



関口 謙一郎  
*Kenichiro Sekiguchi*  
日立金属株式会社  
素形材カンパニー  
素材研究所  
博士(工学), 技術士(金属部門)



菓子 未映子  
*Mieko Kashi*  
株式会社日立製作所  
研究開発グループ



佐伯 智則  
*Tomonori Saeki*  
株式会社日立製作所  
研究開発グループ  
博士(工学)

# 3D-CAD と IoT を活用した鉄道車両用ワイヤーハーネス開発

Innovated Technology and Solution of Wiring Harness on Rolling Stock with 3D-CAD and IoT Technology

川瀬 賢司\*  
Kenji Kawase

青木 克樹\*  
Katsuju Aoki

山本 来布\*  
Raifu Yamamoto

鉄道車両は安全性や利便性向上など高機能化傾向にあるため、電線使用量の増加と配線の高密度化が進み、配線設計やハーネスの製造、さらには車両へのハーネス布設作業は、ますます難しくなっている。そこで筆者らは、これまでの電線製品単体の提供に加え、電線をモジュール化したハーネス製品およびサービス・ソリューションをパッケージで提供することで付加価値の向上をめざし、3D-CAD を用いた配線設計手法、生産性および品質向上を目的としたデジタルハーネスボード、ぎ装のサポートツールを開発した。これらをトータルで顧客に提供し、設計期間の短縮とぎ装工数の低減などの効果を得た。

Since rolling stock vehicles tend to have advanced functions such as improved safety and convenience, the amount of electrical wiring used and the density of wiring has increased. Therefore, it is becoming increasingly difficult to design wiring, manufacture harnesses, and install them in the vehicles.

In order to increase added value by providing harness products and services/solutions in package as well as selling electric wires products so far, the authors have developed a wiring design using 3D-CAD, a digitalized harness board featuring IoT technology, and an installation tool using a tablet PC. The authors provided these to customers, who were able to shorten the time of wiring design, harness production, and installation on the vehicles.

● Key Word : 鉄道, ハーネス, 3D-CAD  
● Production Code : なし

● R&D Stage : Mass-production

## 1. 緒言

環境負荷が少ない鉄道の需要は、世界的な人口増加や都市化に伴い、今後も増加する。これまで日立金属は鉄道車両用電線の製造・販売を促進し、国内の主要な鉄道車両に採用されている。また海外市場においては、火災安全性を向上させた欧州統一規格である EN 規格電線を開発し<sup>1)</sup>、欧州や中国・アジアでの事業拡大を進めてきた。

鉄道車両にはさまざまな機器が存在し、それらをつなぐ電線は一車両当たり数十 km と大量に使用される。また、現在の鉄道車両では安全性や利便性向上など高機能化のため、電線使用量の増加と配線の高密度化が進み、配線設計や電線をモジュール化したハーネスの製造、車両に布設する作業は、ますます難しくなっている。

鉄道車両と同様に、大量の電線を使用し、複雑な配線を必要とする航空機では、3D-CAD を活用し、配線設計時間を短縮している。また、電線量が少ない自動車においても3D-CAD を活用したフロントローディングが一般的である。しかしながら、鉄道車両においては、3D-CAD での配線設計が行われていない<sup>2)</sup>ため、配線設計時間がかかることや設計手戻りが発生するなど課題が多い。

また、ハーネス製造面においては、鉄道車両だけでなく、3D-CAD 活用が先行している航空機や自動車でもハーネス実寸大の製作図面を貼った木製のハーネスボードを使用している。その結果、段取り時間の増加や作業者スキルに依存した製造方法となり作業の間違いによる手戻りが多く発生する。

さらに、製造したハーネスを鉄道車両の現車に布線する

\* 日立金属株式会社 電線材料カンパニー

\* Cable Materials Company, Hitachi Metals, Ltd.

作業（以下、ぎ装配線作業）では、車両内の複雑な経路に布線するため、熟練した作業スキルを要する。このように、配線設計からぎ装配線作業まで配線に関わるさまざまな課題があり、鉄道車両製造のリードタイムやコストにも影響を与えるため、改善が望まれている。

そこで筆者らは、大量の電線を取り扱う鉄道車両において、3D-CAD を活用した配線設計を導入し、設計時間短縮や多様な課題を解消するフロントローディングを行った。また、3D-CAD を活用した配線設計のデータを再利用し、タブレット PC を用いてぎ装配線の作業順や配線経路をアニメーションで指示するツールを開発し、ぎ装配線作業の標準化および作業時間の削減を実現した。

さらに、電線をハーネスに加工する際に作業スキルに依存しない、かつ、作業効率向上を可能にする画期的なハーネス製造装置を開発し、導入した。

従来の電線製品単体の提供に加え、配線設計、ハーネス製造、ぎ装配線作業サポートをパッケージで提供するトータルソリューションサービスを開始し、配線に関わる課題を解消した。

## 2. トータルソリューションサービス

### 2.1 トータルソリューションサービス概要

鉄道車両での配線プロセスは、大きく分けると配線設計、ハーネス製造、ぎ装配線作業となり、これらのプロセスは鉄道車両メーカーが自社で実施しているケースが多い。後述するようにそれぞれのプロセスで配線設計時間や作業時間がかかるなど多数の課題がある。

筆者らは、これまでの電線単体の提供に加え、それらの各プロセスでの課題を改善する技術を検討し、パッケージで提供するサービスを開始した。図1は、日立金属が提供するトータルソリューションのプロセス概念図である。

以下、日立金属のトータルソリューションの主要技術の開発概要を紹介する。

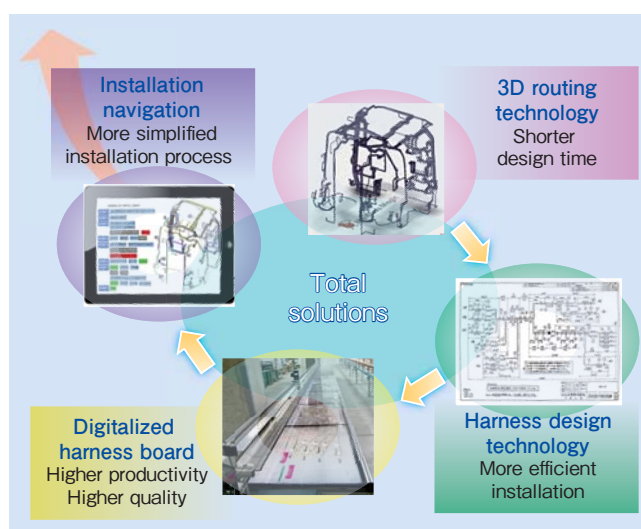


図1 日立金属の配線に関するトータルソリューションのプロセスフロー概念図

Fig. 1 Process flow of Hitachi Metals' total solution for wiring

## 2.2 3D-CAD による配線設計

### 2.2.1 仮想空間の導入

3D-CAD による配線設計を効率的に行うため、仮想空間の概念を導入した。鉄道車両内部には多くの機器やフレームが配置されており、それらの合間を縫うような配線設計が必要であり、さらに熱やノイズを避けるために隔離が必要であり、電線布設可能な空間は限られてしまう。多数の電線やハーネスをそれらの条件にあうように、3D-CAD 上で配線するのは、手間がかかり効率が悪い。そこで図2に示すように、予め電線布設が可能な空間を可視化した仮想空間を設置し、その空間内での配線設計を行う手法を検討した。

仮想空間をとり入れることで布設可能領域が明確になり、機器やフレームを意識することなく、また仮想空間を無駄なく電線で埋めるように配線設計することで布設可能領域での高密度配線が可能となった。

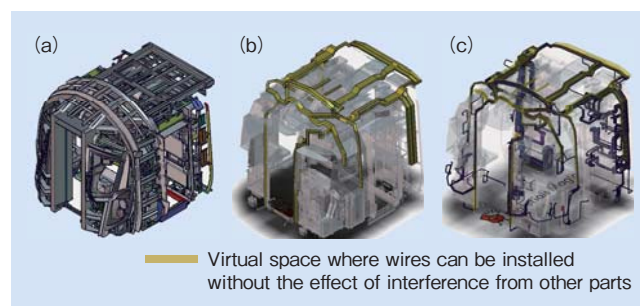


図2 鉄道車両（運転室）の3D-CAD 上での仮想空間（布線可能な空間）の例 (a) 車両のCAD データ (b) 仮想空間の定義 (c) 仮想空間内に布設

Fig. 2 Example of visualized allowable space of wiring on 3D-CAD data (a) 3D-CAD data of driver's room (b) define virtual space before wire routing (c) wire routing within virtual space

### 2.2.2 仮想電線ガイドの導入

配線設計では、電線を自由自在に配線できるよう、すなわち任意の場所を経由し、任意の場所で曲げられる必要がある。3D-CAD 上で、電線を曲げる箇所ごとに座標を定義し、座標を通過するようにして設計できるが、直感的な作業ができない上、座標設定に非常に時間を要する。そこで、3D-CAD 空間上の電線位置決めとして「仮想電線ガイド」を導入した。図3に示すように、仮想電線ガイドの外郭は、仮想空間の断面形状に合わせて作成し、仮想空間上へ配置する。仮想電線ガイドには電線布設の配列を考慮し、各電

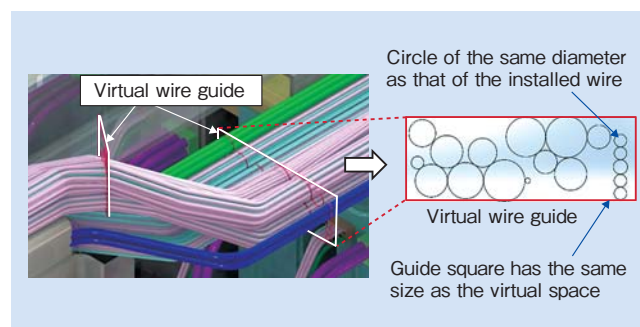


図3 仮想電線ガイドの設置例

Fig. 3 Example of virtual wiring guide on 3D-CAD data

線の外径に合わせた穴(円)を有している。CAD機能を利用し、この円の中心を通過するように配線設計することで、短時間で配線設計が可能となる。

### 2.2.3 3D-CADによる配線設計の効果

3D-CADでの配線設計において、仮想空間や仮想電線ガイドを導入することで、以下二つの効果が得られた。

- (1) 3D-CADでの配線設計時間 約50%削減
- (2) 現実に近い電線の量の評価が可能

特に、効果(2)については、具体的に次の点の改善が示唆される。第一に、仮想電線ガイドの導入により、電線の束状態を正確に再現するため、現車への布線の際に、電線量が多く布線できないという事態を避けることができ、経路の変更などの手戻りが発生しない。第二に、電線と機器との干渉などの物理的な不具合を設計段階で防ぐことができる。また、部材コスト算出や省エネ等で電線量や重量を把握する場合も、設計段階すなわち現車に合わせて布線する前の段階で把握することが可能である。

今後、筆者らは、3D-CADでの配線設計をさらに容易にし、短時間で設計できるアプリケーションの開発を行う予定である。

### 2.3 デジタルハーネスボードの開発

ハーネスボードとは、製造現場において使用するハーネスの形状づくりを兼ねた電線加工用の作業ボードである。図4に示すように、従来の段取り作業では、実寸大のハーネス製作図面を印刷し、それを予め準備した木製ハーネスボードに貼り付け、電線固定のため釘やピンを分岐位置などにセットする。鉄道車両でのハーネスは、最大30m程度の長さがあり、ハーネス製造時はその実寸大のハーネスボードが必要である。また、ハーネスの種類は、数百種類と非常に多く、さらに、鉄道車両仕様等の変更も発生するため、それに伴い、ハーネス実寸大の製作図面の変更も必要となる。すなわち、鉄道車両のハーネスを製造するためには、30m程度の巨大なハーネスボードを品種ごとに設置するための十分な作業スペースが必要である。或いは品種を変え

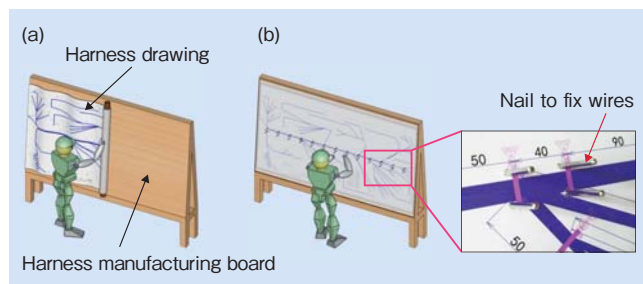


図4 仮想電線ガイドの設置例

(a) ハーネス製作図面を貼り付け (b) ハーネス固定釘を取り付け  
Fig.4 Example of virtual wiring guide on 3D-CAD data

(a) posting full-scale printed harness drawing on a manufacturing board and (b) pinning nails to fix wires and indicate wire positions

るたびに、ハーネスボードを交換、設置するなど時間や手間が掛かってしまう。さらには、設計変更が発生した場合は、ハーネスボードに製作図面を貼り直す作業も生じる。

またハーネス加工作業においては、鉄道車両ハーネスは、最長30mと長いだけでなく、多くの分岐部を有した複雑な構成をしているため、人の判断に頼る作業方法では、電線長の欠尺や分岐部の間違い、部材取り付け間違いなど作業ミスが発生するリスクがある。このように、ハーネスの製造は、製品品質、コスト、生産リードタイムに直結する課題が多く、改善が望まれる。

そこで、上記のハーネス製造に関わる課題を解決するため、IoT (Internet of Things) 技術を利用し、さらに品質向上や生産性向上をめざしたデジタルハーネスボードを独自開発した。図5にデジタルハーネスボードシステムの動作フローを示す。

多数のノウハウを含むため、詳細は省略するが、主な特徴、機能は以下であり、作業時間短縮や生産性向上、品質向上などの効果が得られた。

- ・ハーネス作業ボードを兼務するディスプレイに、ハーネス製作図面を実寸大で表示。画面を切り替えることで、品種替えができるため、ハーネスボード数や段取り替えの時間などを削減可能。
- ・鉄道車両ハーネス最大長まで対応可能。
- ・3D-CADによる配線設計データを利用したレシピ(作業条件)に従い、ハーネス形状づくりの作業手順や指示をタイムリーに表示させる作業ナビゲーション機能。
- ・レシピ情報から、電線の切断機や表示材の印刷、それらの部材を配膳する自動化機能。
- ・使用部材や作業手順の間違いを防止する照合機能。
- ・各作業の作業記録や時間などデジタルハーネスボードを介してサーバー内に記録するトレーサビリティ機能や生産スケジュール管理機能。

鉄道車両と同様に電線を大量に使用する航空機や複雑な配線の自動車のハーネスの製造にも応用可能であり、同様な効果が得られると考えている。

なお、独自開発したデジタルハーネスボードは、現在チェコ共和国の日立金属工場に導入し<sup>3)</sup>、欧州鉄道プロジェクトでのハーネス生産に使用している。地域によって、作業スキルのばらつきが想定できるが、デジタルハーネスボードの機能により、作業標準化や作業ミスの未然防止や識別判定を行っており、作業スキルのばらつきの影響を小さくすることができる。グローバル生産が必要な鉄道、航空機、自動車のハーネス製造に適した製造方法であると考えられる。

### 2.4 ぎ装束線作業のサポートツールの開発

ぎ装束線とは、多数の分岐を持つ異なる数百種のハーネスを車両内に組み付ける作業であり、車両の全体図を参照しながら組み付けの作業を行う。細かいルートやハーネスのぎ装束作業などは、各作業者の判断と力量に委ねられる



ケースもあり、車両内の機器配置を熟知している熟練したスキルをもつ作業者が従事する。しかし熟練した作業者でさえ、大変時間がかかる作業であり、日本の鉄道車両の海外輸出が増加しているなか、現地工場での未熟練作業者でも容易に作業ができる作業方法の確立が望まれる。

そこで、筆者らは、図6に示すぎ装配線作業のサポートツールの開発を行った。このツールは、2.2で前述した3D-CADで配線設計したデータを再利用し、ぎ装配線作業場に容易に持ち込めるようにタブレットPCを使用し、作業手順や布線ルートをアニメーションで作業者に指示する

ものである。このぎ装配線サポートツールは、実際に組み付けぎ装配線作業を行う鉄道車両メーカーへ提供しており、作業が容易にできるようにさまざまな工夫をしている。以下、特徴の概要を示す。

- ・ ツールは、タブレット PC 上で動作するため、ぎ装配線作業場に容易に持ち込み可能。
- ・ 組み付けるハーネスの順番を標準化 (3D-CAD での配線設計通りに各ハーネスを収納するため)。
- ・ 配線ルートの明確化と位置合わせ箇所の標準化 (ハーネ

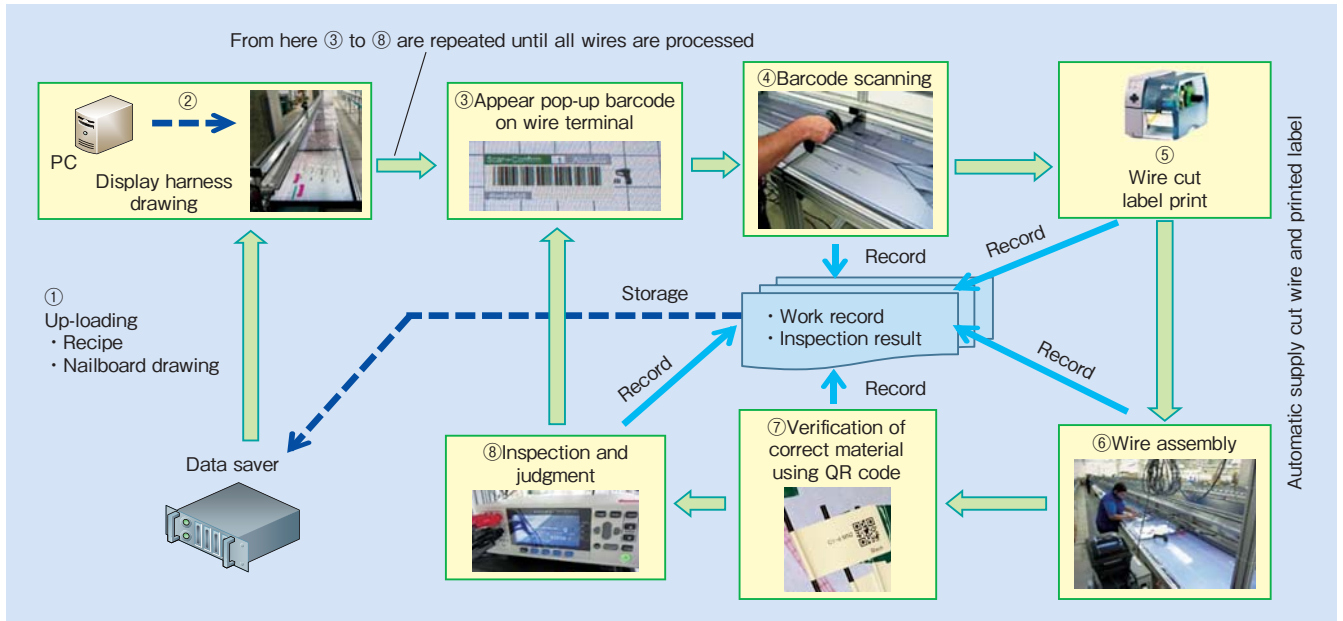


図5 デジタルハーネスボードの動作概要  
Fig. 5 Summary of digital harness board operation

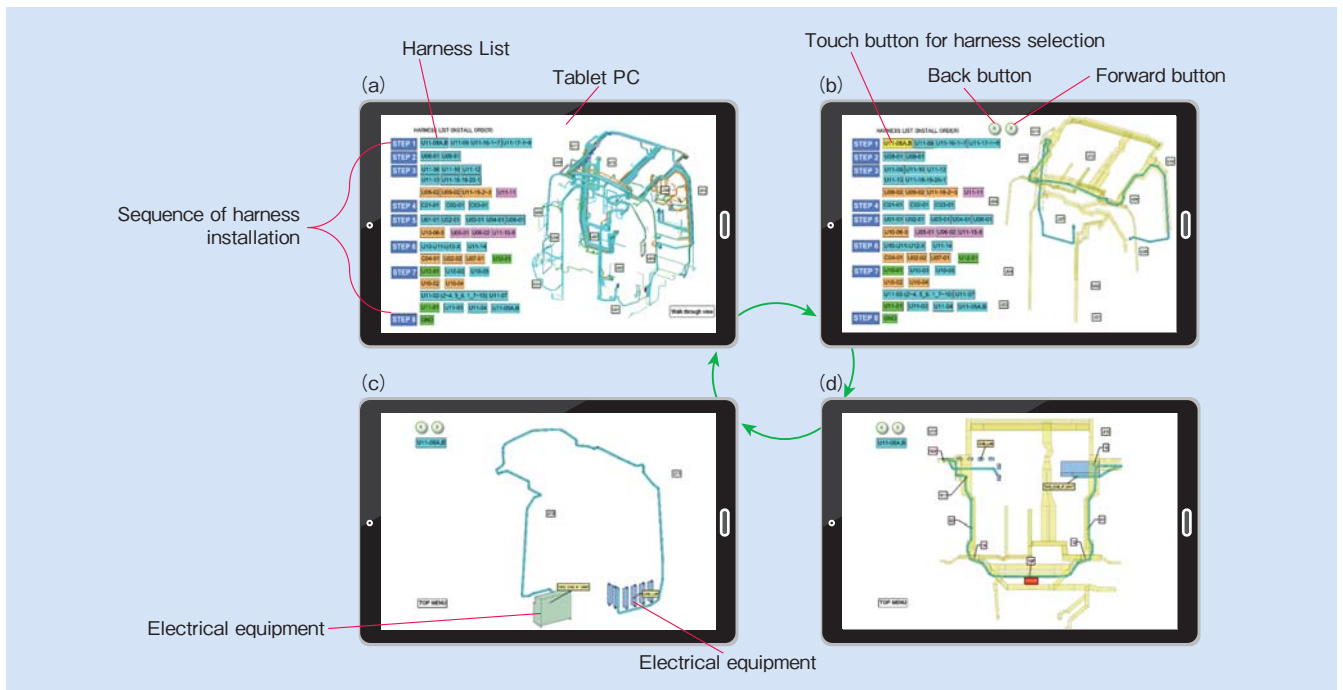


図6 ぎ装配線作業のサポートツールの動作概要  
(a) メインメニュー (b) ハーネス選択 (c) ハーネス全体図と接続機器 (d) 基準点・通過点、ルート確認  
Fig. 6 Operation navigation system for wiring installation  
(a) main menu (b) selection of harness (c) entire harness view and electrical equipment (d) routing check with reference point・passing point

ス本体および3D-CAD上の車両にロケーション番号を定義し、それらを合わせるようにぎ装配線することで、配線経路間違い防止や作業時間短縮が可能となる。

- ・ぎ装配線作業者の目線に合わせた参照が可能（初期設定は、作業者の立ち位置を考慮したアングル図となっているが、必要に応じ自由に回転・拡大表示が可能）。
- ・ぎ装配線作業前の確認や現車がない車両開発時期でも、作業教育などトレーニングツールとして活用できる。

なお、ツールの媒体としてタブレットPCより紙の方が好まれる鉄道車両メーカーには、紙版のサポートツールを提供している。同様に、グローバル生産を行う鉄道車両メーカーには、日本語版の他、英語版など現地言語対応版を提供している。

このぎ装配線作業のサポートツールは、英国の鉄道プロジェクト<sup>4)</sup>に初めて導入した。このサポートツールを使ったぎ装作業の指示は、3次元モデル図で示しているため、作業者は完成状態がイメージしやすくなり、熟練作業でなくても容易に作業が可能になった。また作業効率も向上し、布設作業時間が従来より50%低減<sup>4)</sup>したという効果を得られた。

### 3. 結 言

鉄道車両内の配線設計、ハーネス製造技術、ぎ装配線作業のサポートツールを検討し、以下の効果を得た。

- (1) 3D-CADによる配線設計
  - ・3D-CADでの配線設計時間の短縮
  - ・設計段階での不具合回避、電線量評価などのフロントローディング（プロジェクトリードタイム遵守）
- (2) IoT技術を用いたデジタルハーネスボード
  - ・製作図面の直接表示により品種替え段取り時間の短縮および装置台数の削減
  - ・作業ナビゲーション、部材の自動加工や自動配膳による作業時間の短縮
- (3) ぎ装配線作業のサポートツール
  - ・3D-CAD図を使ったアニメーションでの作業指示による作業時間の短縮

これらの技術により鉄道車両内での配線に関わる多様な課題を解決できるものと考えられる。また、鉄道車両と同様に各種電線を複雑な経路を取りながら配線する航空機や自動車へ適用可能であり、今後は導入分野の拡大も図っていく。

### 4. 謝 辞

本開発の推進にあたり、岩崎充雄氏、古川和彦氏、佐川雄二氏、岡本健司氏、是石一任氏、加賀田暁氏（いずれも日立製作所）、佐久間淳氏（Hitachi Rail Europe）には、本技術導入の貴重な機会、多数の助言をいただいた。ここに感謝の意を表す。

## 引用文献

- 1) 藤本, 他: 欧州標準規格対応鉄道車両用ハロゲンフリー電線「POLYENEX」の開発, 鉄道車両と技術, vol.15 (2010), No.12, p.12-15.
- 2) 北林: 日本の鉄道車両開発マネジメントの特徴とグローバル展開, The Journal of Japanese Operations Management and Strategy, Vol. 6 (2016), No. 1, p.34-54.
- 3) 日立金属ニュースリリース, 鉄道用電線事業強化に向け欧州拠点にハーネス組立ラインを導入(2016.9)
- 4) 岩崎, 他: グローバル市場向けセミオーダー標準型近郊車両 Class 385 の開発 JREA, vol.60 (2017), No.2, p.41057-410615.



川瀬 賢司

Kenji Kawase

日立金属株式会社  
電線材料カンパニー  
電線統括部

IEC TC20 および TC9 専門家委員

(IEC: International Electrotechnical Commission)



青木 克樹

Katsuju Aoki

日立金属株式会社  
電線材料カンパニー  
電線統括部

山本 来布

Raifu Yamamoto

日立金属株式会社  
電線材料カンパニー  
電線統括部

# 冷間プレス型における次世代スタンダード鋼

## Innovative Cold Work Tool Steel

SLD-i<sup>®</sup>

冷間プレス成形において、プレス製品の高精度要求、被加工材の高強度化が進むにつれ、金型素材特性に対して、熱処理変寸低減、耐摩耗性向上の要求が高まってきた。しかし、CとCrの含有量が多く、未固溶炭化物が多く存在する冷間工具鋼においては、従来の合金設計に依存した開発手法では、特性向上に限界があった。そこで、合金設計と晶出炭化物を微細均一分散できる革新的な製造プロセス技術を組み合わせることにより、「SLD-i<sup>®</sup>」を開発した。

SLD-i<sup>®</sup>のマイクロ組織の一例を図1に示す。従来鋼SKD11対比で、未固溶炭化物(図中白色で示される

箇所)が増量している一方、より微細で均一分散していることが特徴である。

次に特性について、以下に示す。まず、焼入れ焼戻し後の寸法変化のうち、鍛造・圧延方向(長さ方向)とこれに直角な方向(幅方向)の差を熱処理変寸異方性と定義した。この特性は、従来鋼SKD11、8%Cr鋼対比で、45~75%低減した(図2)。

次に耐摩耗性については、耐アブレッシブ摩耗、耐凝着摩耗(耐カジリ性)を評価した。前者はピンオンディスク摩擦試験にて、後者はハット曲げ試験にて評価した。その条件および結果を図3、4に示す。いずれ

も62HRCと高硬度が得られる8%Cr鋼よりも、60HRCのSLD-i<sup>®</sup>の方が耐摩耗性に優れるという結果が得られた。

開発したSLD-i<sup>®</sup>を実型評価に投入し、金型製作時の熱処理変寸低減による金型精度向上と、プレス成形における金型寿命向上により、使用先でのプレスの安定生産やプレス製品の品質安定化を確認した。

SLD-i<sup>®</sup>は、規格鋼でありながら、熱処理変寸低減と耐摩耗性向上を実現した、次世代のスタンダード鋼であり、今後、幅広い用途での貢献が期待できる。

(特殊鋼カンパニー)

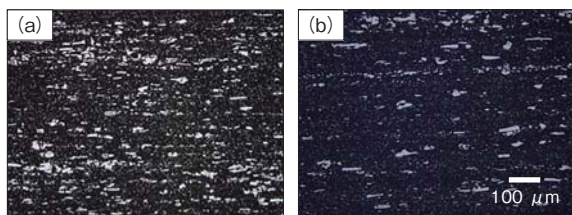


図1 代表的なマイクロ組織【素材寸法：20~30 T (mm)】

(a) SLD-i<sup>®</sup> (b) 従来鋼 SKD11

Fig. 1 Microstructure of (a) SLD-i<sup>®</sup> and (b) SKD11 [specimen size: 20~30 T (mm)]

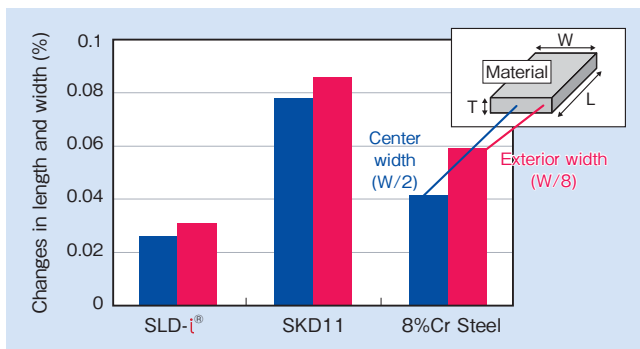


図2 SLD-i<sup>®</sup>と従来鋼SKD11、8%Cr鋼の熱処理変寸異方性

Fig. 2 Dimensional changes after heat treatment of SLD-i<sup>®</sup>, SKD11, and 8% Cr Steel

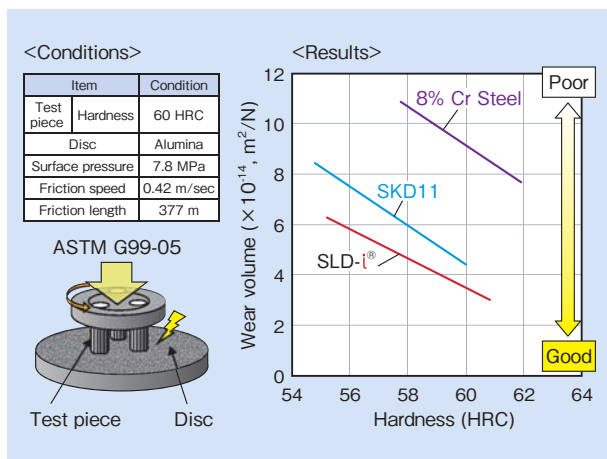


図3 SLD-i<sup>®</sup>と従来鋼SKD11、8%Cr鋼の耐アブレッシブ摩耗性

Fig. 3 Wear resistance of SLD-i<sup>®</sup>, SKD11, and 8% Cr steel

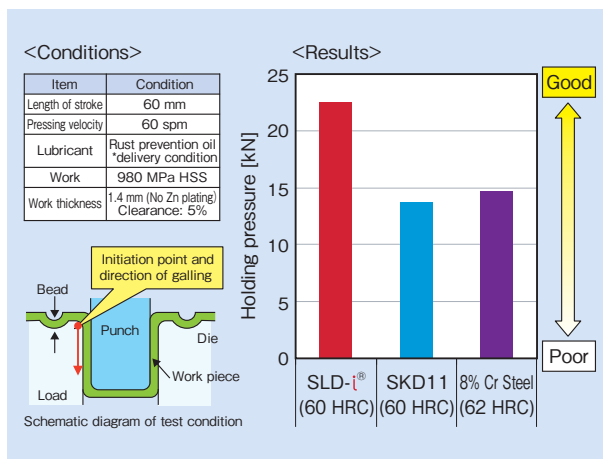


図4 SLD-i<sup>®</sup>と従来鋼SKD11、8%Cr鋼の耐凝着摩耗性

Fig. 4 Galling resistance of SLD-i<sup>®</sup>, SKD11, and 8% Cr steel

# アンテナ用高ロバスト性 Ni-Zn 系フェライト材料

## Ni-Zn Ferrite with High Robustness for Antenna

### ND57S

自動車の機能性および安全性の向上への要求が高まる中、キーレスエントリーシステムやタイヤ空気圧監視システムの搭載車数は年々増加している。これらのシステムには、ソフトフェライトをはじめとする軟磁性材料を磁心としたアンテナコイルが使用されている。磁心材料には、アンテナ感度を高めるために高品質係数(高Q値)を有することに加え、樹脂モールド時の外部応力や使用温度変化に対するインダクタンス(L値)の安定性(高ロバスト性)が信頼性向上のために要求される。

日立金属はこの課題に対し、アン

テナ用 Ni-Zn 系フェライト材料「ND57S」を開発した(図1, 表1)。

主に、フェライト主組成の適正化と、焼成プロセス改良による結晶組織の微細化を実現したことにより、高Q値と外部応力・温度に対する高ロバスト性を両立した。

#### 1. 特長

ND57Sは、日立金属従来の Ni-Zn 系フェライト(ND50S)と比べ、以下の特長を有する。

- (1) 100 kHz ~ 1 MHz で、同等以上の Q 値を有する(図2)。
- (2) 樹脂モールド時のインダクタンス変化率  $\Delta L/L$  (20°C 基準) を、

-40°C で 80%, 100°C で 40% 低減した(図3)。

#### 2. 用途

ND57S をキーレスエントリーシステムやタイヤ空気圧監視システム用アンテナの磁心に用いることにより、小型化、高性能化および高信頼性への寄与が期待できる。

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

(特殊鋼カンパニー)

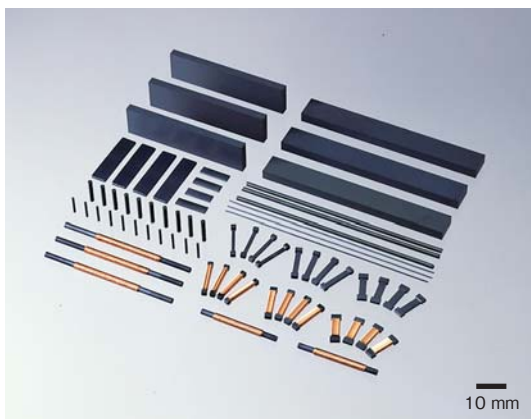


図1 自動車関連のアンテナ用フェライト磁心  
Fig. 1 Ferrite cores for automotive antennas

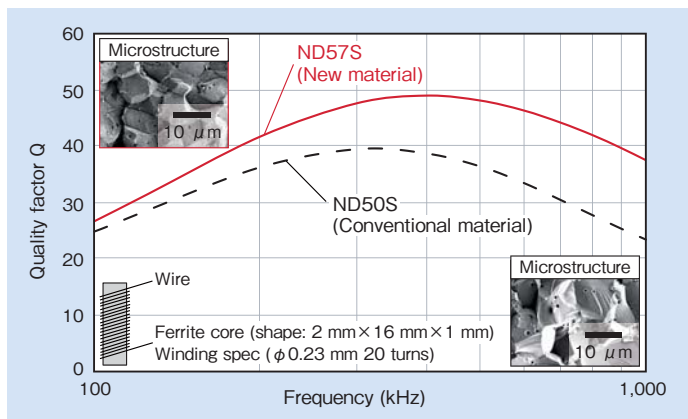


図2 Q値の周波数特性  
Fig. 2 Frequency dependence of quality factor Q

表1 材料磁気特性

Table 1 Typical material magnetic properties

Materials	ND57S	ND50S	
Initial permeability* $\mu_i$	570	500	
Relative loss factor* $\tan\delta/\mu_i (\times 10^6)$	15	15	
Relative temperature factor* $a\mu_{ir} (\times 10^6)$	-40~20°C	1	-2
	20~100°C	-1	-2

\* at 100 kHz

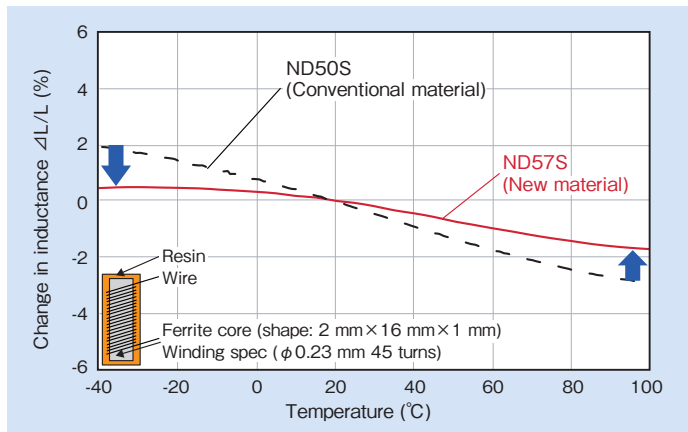


図3 樹脂モールド時のインダクタンスの温度特性 (f=100 kHz)  
Fig. 3 Temperature dependence of inductance after resin mold (f=100 kHz)

# スマートフォン用 SUS/Cu/SUS クラッド材

## SUS/Cu/SUS Clad for Smartphone

STCST41, STCST66

スマートフォンのシャーシには、組立構造を維持する機械的性質と、AP (Application Processor) から発せられる熱を拡散させて局部的に高温になることを抑制する2つの役割が求められている(図1)。ここで、従来技術として、例えば、SUS板に高熱伝導率を有するグラファイトシートを貼付する手法が用いられている。

こうした要求に応えるため、シャーシ用としてSUSとCuを複合化したクラッド材を開発した。本開発材は、シャーシ材として高熱伝

導率と高強度を兼備し、さらに磁気特性(室温での比透磁率は1.004)、プレス性、溶接性も良好である。

表1には、代表的なシャーシ材の特性を示す。熱伝導率はSUSの10倍以上、Al合金よりも高く、機械強度はAl合金の2倍以上を確保できている。

図2に実装時の効果予測データを示す。(a) SUS/Cu/SUSクラッド材、(b) SUS単板にグラファイトシート貼付、および(c) SUS単板を供試材として、シャーシ中央の10 mm × 10 mm の範囲にAPを模

擬した熱量1 Wを7分間与えたときの温度分布を示した。

クラッド材のホットスポット(局部的温度上昇)の温度は、SUS単板と比較して65℃低減した。また、SUS単板にグラファイトシートを貼付した部材よりもさらにホットスポットの温度が低いことから、クラッド材料を使用した場合には、グラファイトシート省略の可能性を示唆している。こうして、部品点数の削減により、モバイル機器の薄肉化、軽量化にも寄与することが期待できる。

(株式会社日立金属ネオマテリアル)

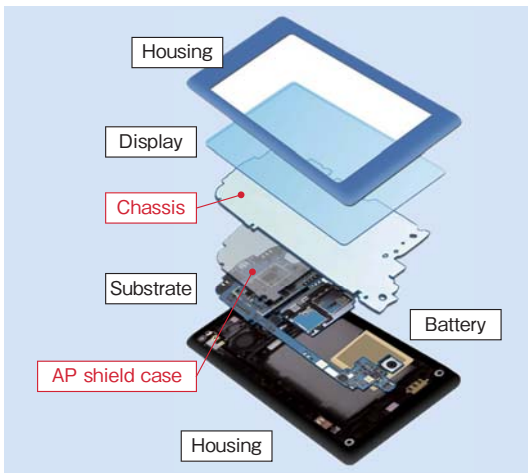


図1 スマートフォンの内部構造  
Fig. 1 Smart phone internal structure

表1 代表的なシャーシ材との機械特性比較  
Table 1 Mechanical characteristics of chassis materials

	SUS/Cu/SUS Clad	SUS304	Al alloy (A5052)
Thickness ratio (%)	25 : 50 : 25	—	—
Thermal conductivity (W/m·K)	205	17	137
Tensile strength (MPa)	550	858	260
0.2% offset yield strength (MPa)	510	670	215
Elongation (%)	15	46	10

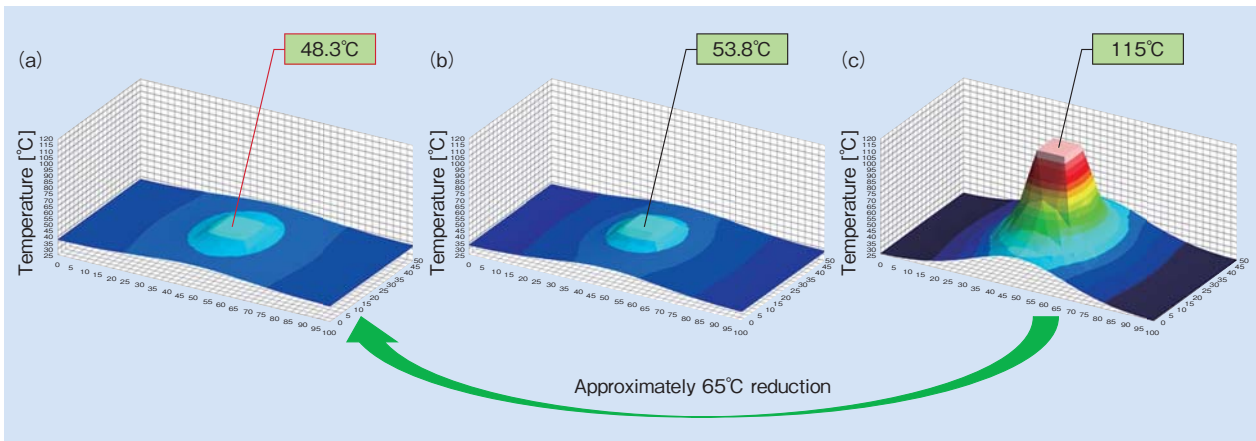


図2 熱解析シミュレーション結果 (a) SUS/Cu/SUSクラッド (b) SUS単板にグラファイトシート貼付 (c) SUS  
Fig. 2 Thermal analysis simulation (a) SUS/Cu/SUS Clad (b) Graphite-attached SUS (c) SUS

# 高熱伝導窒化ケイ素 (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) 基板

## High Thermal Conductivity Silicon Nitride (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) Substrates

電力の変換と制御を高効率で行うパワーモジュールは産業機器、電鉄および HEV/EV などのモーターの制御用として急速に普及している。パワーモジュールにおいて、パワー半導体素子を搭載するための絶縁基板には、絶縁性のみならず、温度サイクルにより発生する応力に耐えられる高い機械的特性が要求される。このため、絶縁基板として機械的特性に優れた窒化ケイ素基板の採用が進んでいる(図1)。

日立金属は熱伝導率 90 W/m・K の窒化ケイ素基板の量産を行っているが、今回新たに熱伝導率を 130 W/m・K まで高めた窒化ケイ素基

板をパワーモジュールの絶縁基板として開発した(図2, 表1)。

パワーモジュールの高エネルギー密度化が進み、絶縁基板にはより高い放熱性が要求されるようになってきている中で、従来の窒化アルミ基板や窒化ケイ素基板では実現できていない高い熱伝導率と曲げ強度を併せ持つ放熱性と機械的特性を両立させた絶縁基板とした。窒化ケイ素粒子の理論熱伝導率は200-320 W/m・Kと言われており、窒化ケイ素粒子内の純度を高めることで熱伝導率が向上することが知られている。そこで、これまでに培った窒化物系セラミックスの材料技術により、原料選

定から焼結までのプロセスを見直すことで、高純度の窒化ケイ素粒子からなる焼結体を作製し、従来の窒化ケイ素基板と同等の機械的特性を維持しながら、高熱伝導化を達成した(表1)。

開発した窒化ケイ素基板を用いることで、パワーモジュールの冷却機構の簡素化による小型化・低コスト化に貢献でき、また、今後、普及が予想されている SiC 半導体素子の採用による高温動作化にも対応ができる。また、従来は窒化アルミ基板が主に使われていた定格電圧 1 kV 以上の用途への適用も可能である。

(磁性材料カンパニー)

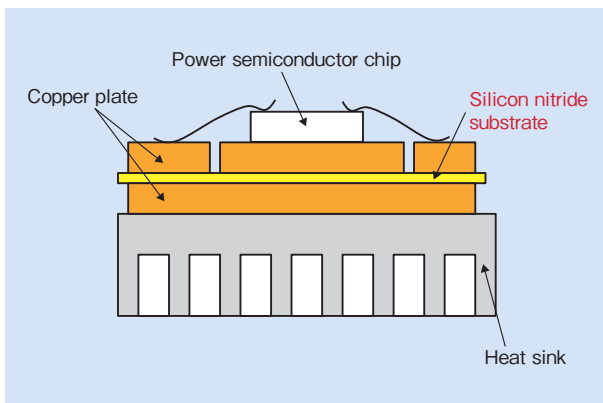


図1 パワーモジュールの構造例  
Fig. 1 Schematic illustration of power module

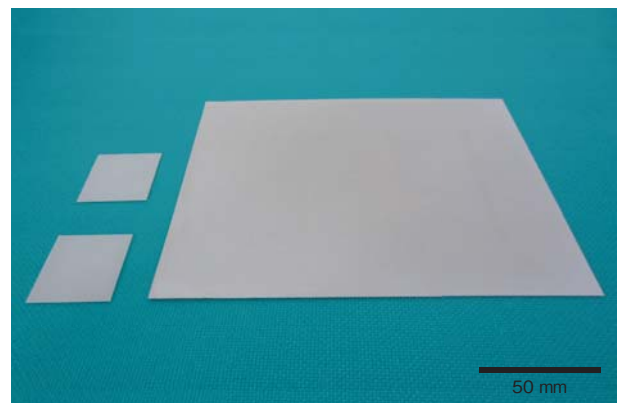


図2 高熱伝導 (130 W/m・K) 窒化ケイ素基板  
Fig. 2 High thermal conductivity (130 W/m・K) silicon nitride substrates

表1 窒化ケイ素基板と窒化アルミ基板の特性比較  
Table 1 Comparison of silicon nitride (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) substrate and aluminum nitride (AlN) substrate

	Units	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> newly developed	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> conventional	AlN
Thermal conductivity	W/m・K	130	90	150-170
Flexural strength (3 point bending)	MPa	700	700-800	350
Fracture toughness (IF method)	MPa・√m	6.5	6.5	2-3
Volume resistivity	Ω・m	>10 <sup>12</sup>	>10 <sup>12</sup>	>10 <sup>12</sup>

# 高性能フェライト磁石

## High-Performance Ferrite Magnets

NMF<sup>®</sup>-12J, 12K, 15G, 15J

フェライト磁石は、最大エネルギー積が希土類磁石の1/10であるが、コストパフォーマンスに優れ、化学的に非常に安定した性質を有し、環境志向型のモーターやスピーカーなどに幅広く用いられる。中でも自動車電装用や家電用モーター向けの用途ではさらなる高性能化の要望が高まっている。

図1に日立金属のフェライト磁石の磁気特性マップを示す。この図では右上の材質ほど残留磁束密度( $B_r$ )や固有保磁力( $H_{cJ}$ )が高い高性能磁石となる。日立金属では1990年代後半からSr-La-Co系フェライト磁

石(NMF<sup>®</sup>-9シリーズ)、2007年には磁気特性を進化させたCa-La-Co系フェライト磁石(NMF-12シリーズ)の量産を開始し、フェライト磁石の高性能化をリードしてきた。

さらにこの度、日立金属ではNMF-12シリーズを上回り、フェライト磁石では世界最高レベルの磁気特性(最大エネルギー積: 44.6 kJ/m<sup>3</sup>: 2017年11月現在)を有するNMF-15シリーズの量産を2016年から開始した。また、NMF-12シリーズに、高い減磁耐力が要求されるHEV (Hybrid Electric Vehicle)の発電機用磁石などとしてニーズが

あった、 $H_{cJ}$ が430 kA/m以上の高保磁力領域の製品を追加した。

フェライト磁石を用いたモーター設計では低温減磁に対し注意が必要となるが、NMF-12およびNMF-15シリーズは $H_{cJ}$ の温度係数をNMF-9シリーズの約3/4に改善し(図2)、低温減磁耐力を高めている。

これらの高性能フェライト磁石を用いれば、Nd ボンド磁石と比較してもモーター重量を約8%低減することが可能となる(図3、4)。

日立金属では今後もさらなる高性能フェライトの開発・実用化を進めていく。(磁性材料カンパニー)

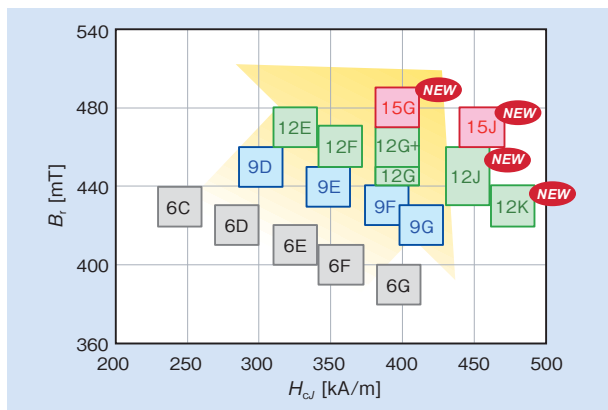


図1 フェライト磁石 NMF<sup>®</sup> シリーズの磁気特性マップ  
Fig.1  $B_r$ - $H_{cJ}$  properties of NMF<sup>™</sup> series ferrite magnets

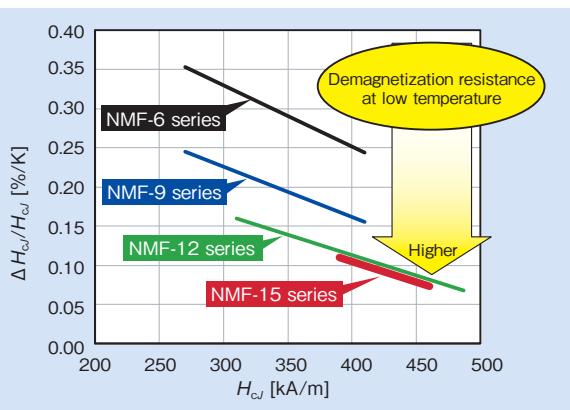


図2 フェライト磁石 NMF<sup>®</sup> シリーズの  $H_{cJ}$  の温度係数  
Fig.2 Temperature coefficient of  $H_{cJ}$  of NMF<sup>™</sup> series ferrite magnets

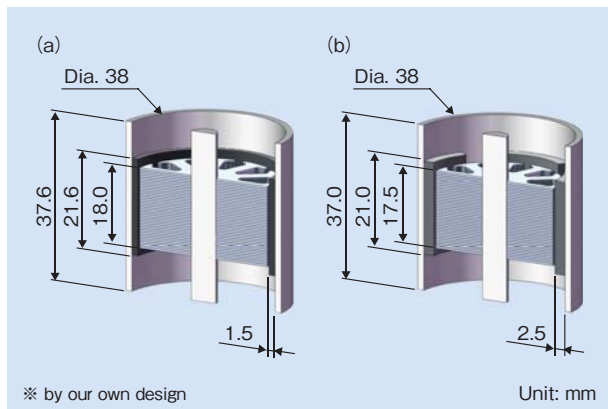


図3 モーター設計比較 (a) Nd ボンド磁石 (b) NMF<sup>®</sup>-15G  
Fig.3 Motor design comparison between (a) Nd-Fe-B bonded and (b) NMF<sup>™</sup>-15G

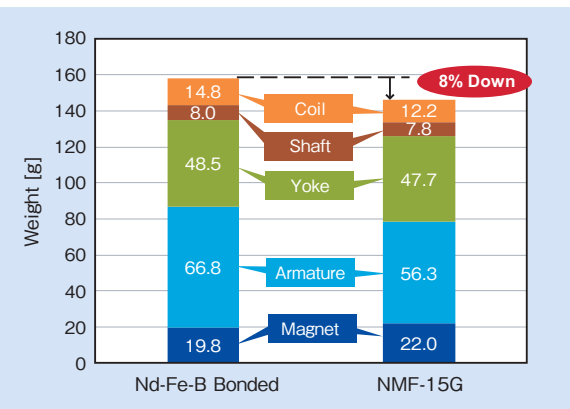


図4 Nd ボンド磁石と NMF<sup>®</sup>-15G でのモーター重量比較  
Fig.4 Motor weight comparison between Nd-Fe-B bonded and NMF<sup>™</sup>-15G



# アンジュレータ用短周期磁石列

## Magnet Array with Short Period for Undulator

放射光施設では、磁石列間に電子線を通し、周期的な磁界変化に応じて電子線が蛇行する際に生じる高輝度の放射光をさまざまな物性解析、新材料開発に使っている(図1)。2017年現在、世界の放射光施設は、3GeVクラスが標準化されつつあり、放射光の輝度、波長の要求から、短周期磁石列への対応が望まれている。

この要求に応えるため、日立金属は、図2に示す構造を持つ短周期磁石列および磁石ユニットを開発した。

日立金属の標準型のハイブリッド磁石ユニット(図3)は、磁極部を

永久磁石で挟んだ構造となっており、磁極部から発生する磁界が安定するメリットがある。その反面、図3(c)に示すように磁極部がCuホルダーにネジ止めされた構造となっているため、ネジ径が周期長の下限を決めるデメリットがあった。図3(a)に日立金属標準の磁石列を、図3(b)にそれを構成するハイブリッド磁石ユニットを示す。

このたび開発した磁石ユニットは、従来のハイブリッド磁石ユニットとは異なり、磁極部と永久磁石部から構成され、磁極部は、Cuホル

ダーに設けられた突起部で固定する構造となっている。そのため、ネジ径による周期長の制限がない。

実際に、周期長13mm、15周期の磁気回路を試作し、その磁界分布および磁場調整の際に実施する磁石ユニットの交換可否を検証した。図4(a)に試作した短周期磁石列を、図4(b)にその磁場分布の測定結果を示す。磁場分布は、磁石性能通りの磁場が得られ、磁石ユニット交換時の減磁リスクも確認されず、この構造の有効性が確認できた。

(NEOMAX エンジニアリング株式会社)

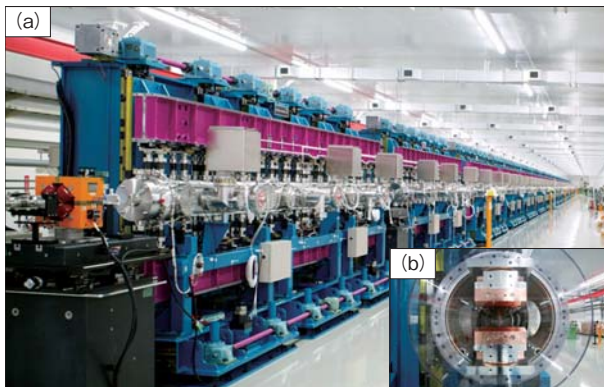


図1 理研殿向け真空封止型アンジュレータ SACLA SPring-8  
(a) 装置外観, (b) 真空チャンバ中の磁石列  
Fig. 1 In vacuum undulators for SACLA SPring-8 (RIKEN)  
(a) appearance, (b) magnet array in vacuum chamber

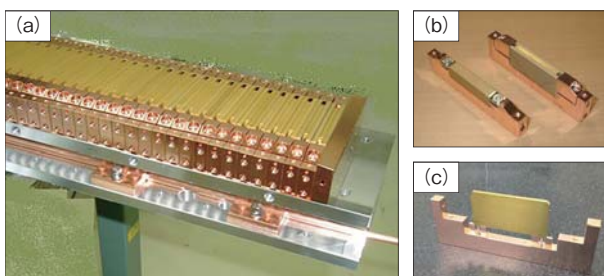


図3 日立金属の標準ハイブリッド型磁石列 (a) 磁気回路, (b) 2枚の永久磁石と中心部の磁極部で構成された標準型ハイブリッド磁石ユニット, (c) ホルダーにネジ止めされた磁極部  
Fig. 3 Conventional hybrid type magnet array (a) magnet circuit, (b) hybrid magnet module consisting of two permanent magnets and one pole piece, (c) pole piece fixed on Cu holder by screws

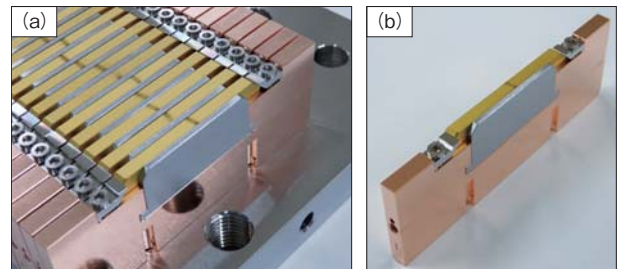


図2 新開発したハイブリッド型磁石列 (a) 磁気回路, (b) 1枚ずつの磁石と磁極部から構成された磁石ユニット(磁極部は、Cuホルダーに設けられた突起部で固定されている)  
Fig. 2 New magnet array for short period (a) magnet circuit, (b) new hybrid magnet module for short period consisting of one permanent magnet and one pole piece (pole piece fixed with Cu holder shape)

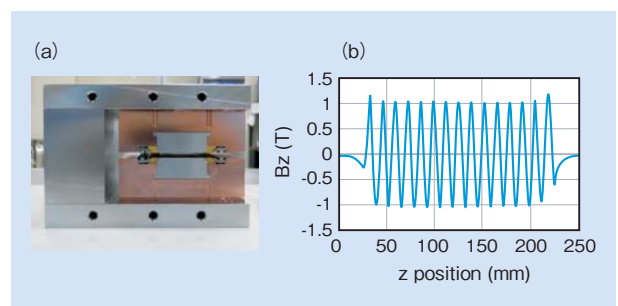


図4 (a) 試作した短周期磁石列, (b) その磁場分布  
Fig. 4 (a) Short-period trial magnet-array, (b) its magnetic field distribution

# 燃料電池用貯湯タンクユニット

## Hot Water Storage Tank Unit for Fuel Cell

HWMU25A-WHS-60Z, -80Z, -120Z

二酸化炭素排出量の削減による地球温暖化抑制と限りあるエネルギー資源の有効利用の観点から、エネルギーを安定的に供給でき、クリーンで高効率である水素エネルギーの導入が進められている。すでに市場投入されている家庭用燃料電池コージェネレーションシステムや燃料電池自動車に加え、2017年より業務・産業用燃料電池が本格導入される。この業務・産業用燃料電池の総合エネルギー効率をさらに向上するコージェネレーションシステムに採用される排熱回収貯湯タンクユニットを開発、商品化した(図1, 表1)。

燃料電池の発電時に発生する高温

排熱を熱交換器により効率的に回収し、貯湯タンク内の水を昇温して、施設や店舗で給湯として有効活用する。

貯湯タンクユニットは優れた熱交換性能と保温性能を有しており、業務・産業用燃料電池の普及促進に貢献することが期待できる。

構造は、貯湯タンク、タンクに内蔵した熱交換器、燃料電池ユニットとの循環配管および給水・出湯配管からなる。システム例を図2に、製品の特長を以下に示す。

(1) 貯湯タンクはSUS製タンクに保温材が密着し、その上をポリエチレン外層がカバーする構造と

なっており、保温性能を高めている(図3)。

(2) 熱交換器は熱伝達率が高いフィン付き銅管を採用し、燃料電池ユニットの運転に適應する専用設計となっており、タンク内の水を効率よく加熱する。

(3) タンク容量は用途に応じて3機種を選択できる。

(4) タンクユニット内部の配管は汎用フレキ管と水道用配管器具を採用しており、メンテナンスが容易である。

(5) (公社)日本水道協会品質認証センターの認証を受けている。

(素形材カンパニー)

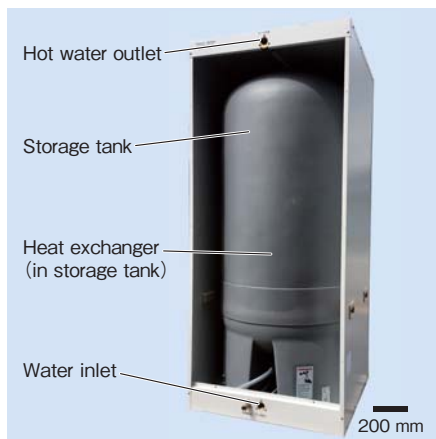


図1 貯湯タンクユニットの構造  
Fig. 1 Structure of hot water storage tank unit

表1 製品仕様

Table 1 Product specifications

Model number	HWMU25A-WHS-60Z	HWMU25A-WHS-80Z	HWMU25A-WHS-120Z
External dimensions	690 × 690 × 1500	690 × 690 × 1800	790 × 790 × 1845
Tank volume	227 L	303 L	450 L
Maximum pressure	490 kPa		
Maximum temperature	80 °C		
Piping connection port	Water supply	25A	
	Hot Water supply	25A	
	Circulation circuit	15A	
	Drain	15A	
Material	Body exterior	Painted steel plate	
	Tank	SUS316L	
	Internal piping	Copper alloy and stainless steel	
Safety device	Pressure relief valve		

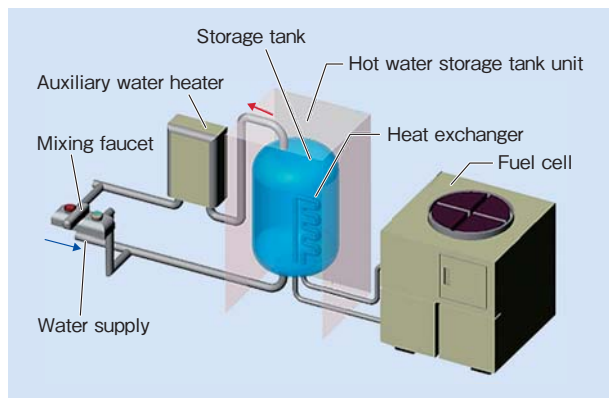


図2 貯湯タンクユニットのシステム例  
Fig. 2 Example of system layout

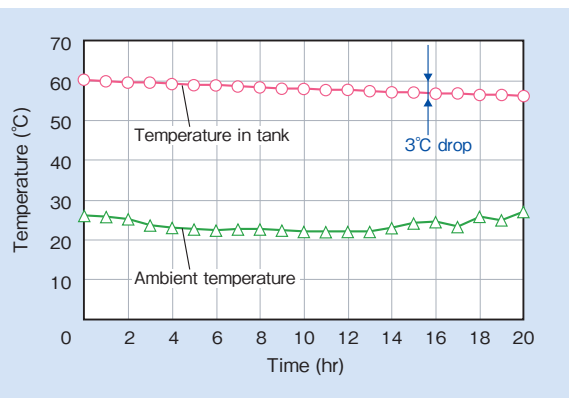


図3 貯湯タンクユニットの保温特性  
Fig. 3 Heat retention characteristics of hot water storage tank unit

# 圧力式マスフローコントローラ (p-MFC)

## Pressure Based Mass Flow Controller (p-MFC)

### PS100 Series

日立金属は経時変化が小さく、ガス圧力変動時の流量安定性を向上させるため、圧力センサーによる差圧検出方式を採用した圧力式マスフローコントローラ（以下、MFC）「PS100シリーズ」を開発した。その外観を図1に、基本仕様を表1に示す。

#### 特長

(1) 圧力センサーによる流量計測  
熱分解性ガスを圧力センサーによって非加熱で流量計測することで、MFC内面に反応生成物が付着することを抑制し、経時変化が小さく、

長期間にわたり安定した流量計測制御が可能である。

(2) 圧力変動影響抑制機能向上

MFC上流側には機械式レギュレータ、下流側には制御バルブを配置した独自の構造により、MFC前後のガスの圧力変動に対して、高い流量安定性を実現している（図2）。

(3) 立ち下がり応答の向上

制御バルブ出口側の流路を最小化することで、立ち下がり応答が速い（図3）。

(4) EtherCAT® 通信対応

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®通信に対応している。

(5) 応答性学習機能／自己診断機能

立ち上り時の応答性において、1台ごとのMFCの応答波形のばらつきを低減するため自己学習機能を装備し、均一で安定した応答性を実現可能にしている。また、MFCの動作異常を自己診断し、アラームを通知する機能を搭載している。

\* EtherCAT®は、ドイツBeckhoff Automation GmbHの登録商標です。

（素形材カンパニー）



図1 圧力式MFC (p-MFC) PS100シリーズ 外観  
Fig.1 Appearance of PS100 series pressure based mass flow controller (p-MFC)

表1 PS100シリーズ 基本仕様

Table 1 Basic specifications of PS100 Series

Full-scale range (N <sub>2</sub> gas)	0.005×10 <sup>-3</sup> to 5×10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup> /min (multi: 0 to 10)
Flow sensing	Measurement of differential pressure
Flow control range	0.5 - 100% Full-Scale
Accuracy (N <sub>2</sub> gas)	< ±1% Setpoint (10-100%), < ±0.1% Full-scale (0.5 - 10%)
Response time	< 0.8 s
Valve internal leak	< 0.5 % Full-scale
Operation temp.	15-50°C
Operation pressure (inlet)	230-600 kPa (abs)
Operation pressure (outlet)	Vacuum-60 kPa (abs)
Materials for gas wetted	SUS316L, PCTFE, Ni-Co alloy
Connector	0-5VDC Analog, RS-485, DeviceNet™, EtherCAT®
Special function	Pressure insensitive function
	Data logging save
	microSD™ card, LCD display to monitor the various parameters

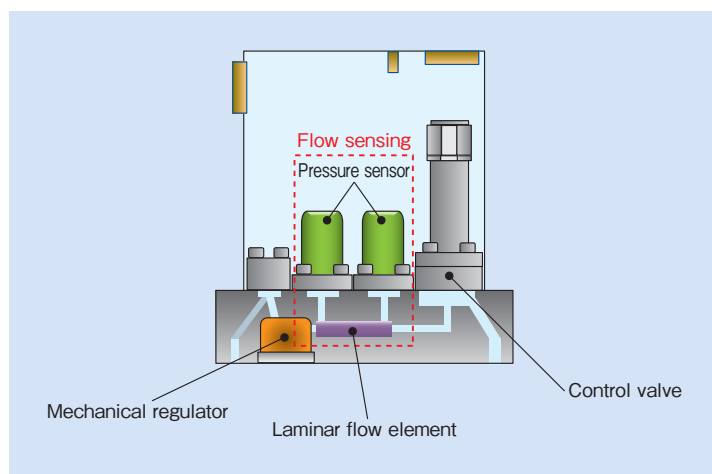


図2 PS100シリーズ 内部構造図  
Fig.2 Internal structure of PS100 series

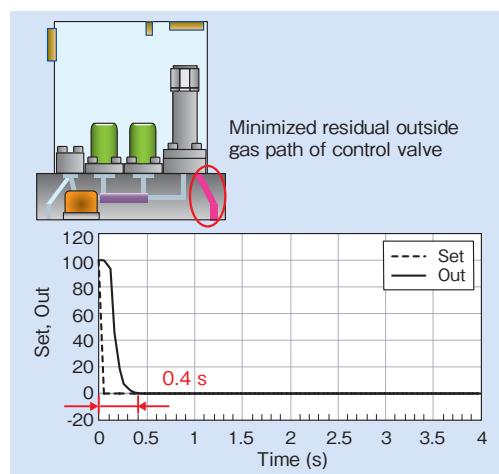


図3 立ち下がり応答  
Fig.3 Step down response

# ABS センサー一体型 EPB ハーネス

## ABS Sensor Integrated Electric Parking Brake Harness

日立金属は、電動パーキングブレーキ (EPB: Electric Parking Brake) システム用ハーネスと ABS (Anti-lock Brake System) センサー用のハーネスのケーブル部を 1 つにまとめた ABS 一体型 EPB ハーネスを 2012 年に上市した。このたびの新製品は、さらにその機能を進化させ、ABS ハーネスの先端にセンサーを成形した「ABS センサー一体型 EPB ハーネス」である。

このハーネス外観およびこのハーネスに用いるケーブル構造例を図 1 に、構成を表 1 に示す。EPB 用ケーブルはキャリパー駆動のための電力

を送る必要があるため、 $2.5 \text{ mm}^2$  程度の導体を用いる。ABS センサー用ケーブルは信号を送るため、 $0.25 \text{ mm}^2$  程度の導体を用いている。

ケーブルは耐屈曲性を重視した構成としており、ハーネスのタイヤ側は途中で EPB 用ケーブルと ABS 用ケーブルに分岐し、EPB 用線心 2 本にはキャリパーとの接続コネクタを取り付けている。

また、ABS 用線心 2 本にはポリウレタン被覆を設け、先端に ABS センサーヘッドを成型する際にポリウレタン被覆とセンサーヘッド樹脂とを密着させることにより気密性を

確保している。ABS センサーの仕様を表 2 に示す。要望に応じて回転方向検出機能をつけることが可能である。ABS センサーからの情報は自動駐車システムや自動運転システムにも活用されると予想され、それらシステムからの要求にこたえる高機能化も進めている。

今後、車の足回りに使用されるハーネスが増加していくと考えている。日立金属ではケーブル一本化の提案を自動車メーカーに行っていく。

(電線材料カンパニー)

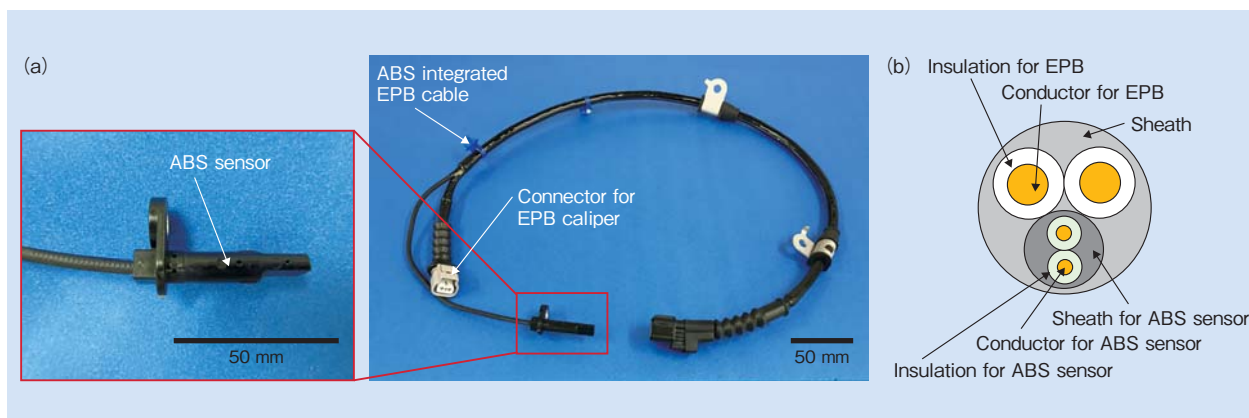


図 1 ABS センサー一体型 EPB ハーネス構造 (a) ABS センサー一体型 EPB ハーネスの外観 (b) ケーブル構造  
Fig. 1 ABS sensor integrated EPB harness (a) external appearance of ABS sensor integrated EPB (b) cable structure

表 1 ABS センサー一体型 EPB ケーブルの仕様

Table 1 Specifications of ABS sensor integrated EPB cable

Item		For EPB	For ABS
Conductor	Size	$2.5 \text{ mm}^2$	$0.25 \text{ mm}^2$
	Wire diam.	0.08 mm	0.08 mm
	Number	476	48
	Material	Annealed copper	Copper alloy
	Diameter	2.3 mm	0.64 mm
Insulation	Material	Cross linked polyethylene	
	Diameter	3.0 mm	1.4 mm
Sheath	Material	Thermoplastic polyurethane	
	Thickness	1.0 mm	
	Diameter	9.4 mm	

表 2 ABS センサーの仕様

Table 2 Specifications of ABS sensor

Item	Unit	Characteristics			Remarks	
		Min.	Std.	Max.		
Ambient temperature	deg. C	-40	RT	115		
Power supply voltage	V	7.5	12	20	Load resistance = 115Ω	
Frequency	Hz	1	—	2500		
Output current	Hi	mA	11.2	14	16.8	
	Lo	mA	5.6	7	8.4	
Duty ratio	%	40	50	60		
Direction of rotation sensing method	Counterclockwise rotation	μs	76	90	104	Reverse rotation sensing type only
	Clockwise rotation	μs	153	180	204	
	0 speed	μs	1232	1440	1656	

# D 型挟み込み防止用感圧センサー

## D-Shape Touch Sensor for Power Back Door

### D-Shape (DS) sensor

自動車用電動スライドドアや電動バックドアに用いられている挟み込み防止用感圧センサー（図1）は、センサーが押し潰されることで通電するケーブル状のタッチセンサーである（図2）。2017年現在、北米市場においてバックドア用途の拡大が顕著であり、日立金属は北米、アジア市場をはじめ、今後世界的にさらなる拡大が見込まれる電動バックドアセンサーの需要に対応するため、新たに電動バックドア専用の「D型センサー：D-Shape (DS) sensor」を開発した（図3）。この製品は当社従来品（「TSセンサー：Twin Spiral sensor」）の機能優位性を維持しつつ、バックドア用に車両組み付け構造の簡素化を行った。

従来品は、センサーケーブルをプロテクターの中に挿入し、プロテクターを車両側ブラケットへ組み付ける構造であったが（図4（b）TSセンサー）、D型センサーは、センサーケーブルの断面形状をD型形状とすることにより、プロテクターを使用せず、車両側ブラケットへ直接両面テープで貼り付けることを可能とする。センサーケーブルに大きな衝撃が加わった場合でも、両面テープが衝撃吸収する役割を担うため、センサーケーブルの破損を抑制することができる（図4（a）D型センサー）。また、端末成形部に矢尻形状を追加することによりブラケットへの組み付けを容易にした（図2）。

センサーケーブルは外層の肉厚を厚くすることにより、従来のプロテクターを使用したものと同等の耐摩耗性、耐衝撃性、センサー曲げ性R8、ON荷重8N、および検知範囲 $\pm 50^\circ$ の機能を実現した。

センサーケーブル導電体と絶縁体の材質は、TSセンサーと同じ熱可塑性エラストマー（TPE：Thermo Plastic Elastomer）とすることで、海外拠点でもセンサーケーブルの生産を行うことを可能とした。

以上により、本センサーの適用範囲および市場の拡大に向け、製品ラインナップの充実を図り、新たな需要の獲得をめざす。

（電線材料カンパニー）

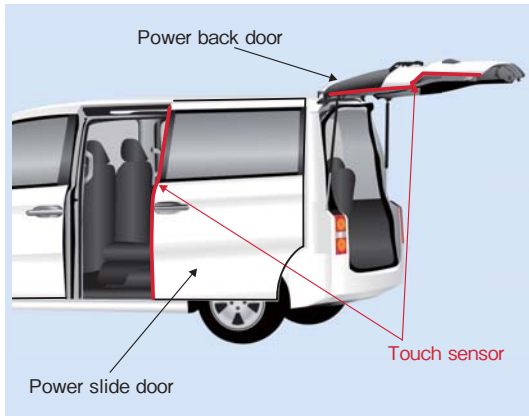


図1 挟み込み防止用感圧センサーの使用箇所  
Fig. 1 Application of touch sensor

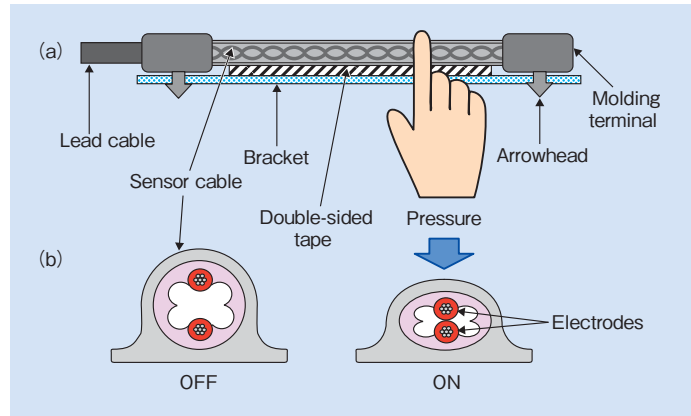


図2 挟み込み防止用感圧センサーの動作 (a) 正面図 (b) 断面図  
Fig. 2 How touch sensor works (a) front view, (b) sectional view

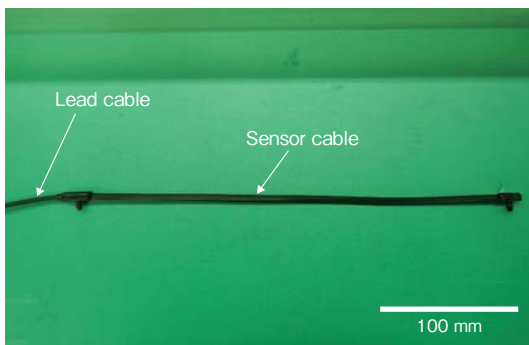


図3 D型センサーの外観  
Fig. 3 Appearance of DS sensor

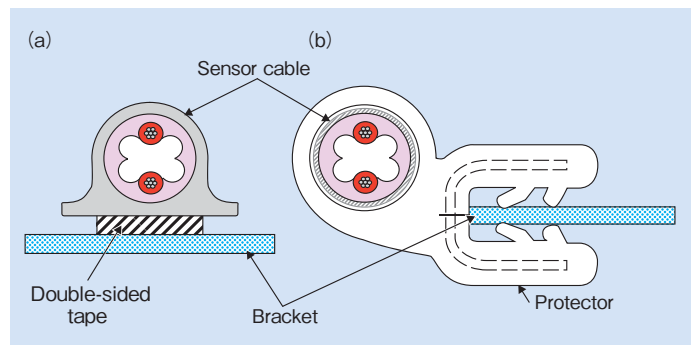


図4 センサー構造比較 (a) D型センサー (b) TSセンサー  
Fig. 4 Structural comparison of (a) DS sensor, (b) TS sensor

# 超低膨張ブレーキホース

## Ultra Low Volume Expansion Brake Hose

BH-310UV

日立金属のブレーキホースは40年以上の市場実績があり、市場環境や顧客ニーズに合わせて進化してきた。

ブレーキホースはサスペンションやハンドルの動きに合わせて屈曲や捻りが複合的に負荷されるため耐久性が必要であり、またブレーキフィーリングを求める自動車メーカーからは低膨張化のニーズがある。

このたび、こうしたニーズに応えるため、当社従来品の低膨張ホースより膨張量を20%低減した超低膨

張ブレーキホースを開発し、2017年4月より顧客に納入を開始した。

図1にブレーキホースを、図2にホース構造図を示す。ホースの低膨張化には、最も影響の大きい第1編組層の糸特性を高強度化する方法があるが、屈曲耐久性が悪くなる懸念があり、またコストアップにつながる。そこで、ホースと編組糸材料は変更せずに、編み方の変更とそれに伴う編組ピッチの適正化を行った。また、低圧域で低膨張化に効果のある内層ゴムの高硬度配合を組み合わせることで、超低膨張化を

実現した。

ホースの製造上の対応については、既存設備を使用できるように、設備の改良を必要最小限に留めた。また、糸の送りガイドの形状を工夫することで、製造上の懸念となる編組時の糸切れを防止した。

表1に主要な試験結果を、図3に従来品との膨張量比較を示す。

開発品は現在日本でのみ製造しているが、需要拡大に併せて、今後はタイでも製造を予定している。

(電線材料カンパニー)

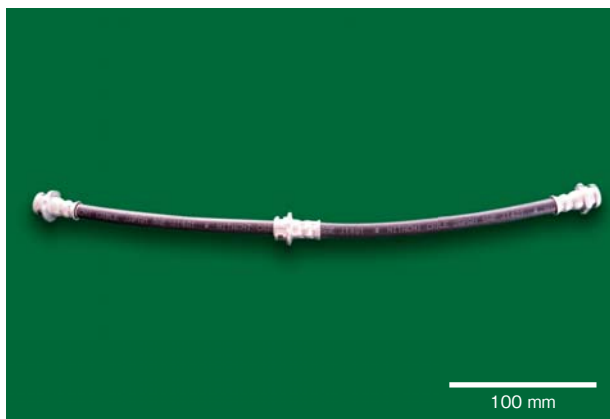


図1 ブレーキホース  
Fig. 1 Brake hose

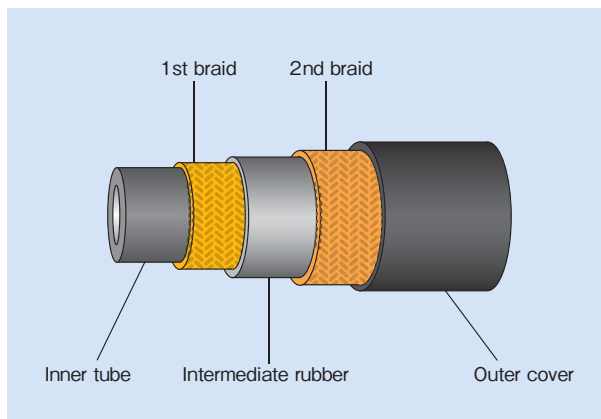


図2 ブレーキホースの構造  
Fig. 2 Structure of brake hose

表1 超低膨張ブレーキホースの試験結果

Table 1 Test results for ultra low volume expansion brake hose

No.	Test item	Test condition	Test result
1	Volume expansion	6.9 MPa (length 305 mm)	69 mm <sup>3</sup>
		10.3 MPa (length 305 mm)	107 mm <sup>3</sup>
2	Tensile strength	Tesile speed: 25 mm/min	3,300 N
3	Burst pressure	Pressure speed: 118 MPa/min	105 MPa
4	Adhesion force	Tensile speed: 20 mm/min	28 N/cm
5	Brake fluid compatibility	120°C×72 h aging after 29.4 MPa×3 min	No Leak

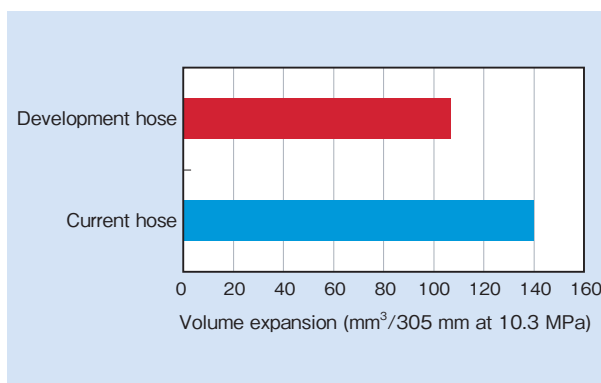


図3 従来品と開発品の膨張量比較  
Fig. 3 Comparison of volume expansion of current and development products

# 鉄道車両用高周波同軸ケーブル

## High Frequency Coaxial Cable for Rolling Stock

CO-IREE-DSX CX50 1X2.25

鉄道車両において、車両の高機能化による車両間、車両内電子機器の情報伝送量が増加し、それに伴い鉄道車両通信ケーブルの需要は増加している。

その中でも無線通信機器の拡充により、無線通信機器に信号伝送をする高周波同軸ケーブルの需要が高まっている。

そこで日立金属では、鉄道車両火災安全規格に対応した高周波同軸ケーブルを開発した。

鉄道車両通信ケーブルには火災発生時に毒性ガスの発生が少ないハロゲンフリー材料の使用、欧州火災安全規格で規定される燃焼試験をクリアすることが必須となっている。し

かし、高周波同軸ケーブルの場合、燃えやすい絶縁体材料に難燃剤を添加すると誘電率が上昇かつ長手方向で不均一になり、高周波帯域(～GHz)での減衰量が大きく悪化してしまう。

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シース材料には高難燃ハロゲンフリー材料、編組シールド上に難燃性テープを適用した(図1)。

本開発品はシース材料に含まれる難燃材料の吸熱効果により燃焼の継続を抑制、さらに編組シールドの上の難燃性テープにより、燃えやすい絶縁体を炎と遮断することで、燃焼

規格を満足させている(表1)。一方、車両内のノイズ対策として二重編組シールドを採用。高周波伝送特性向上のために扁平しにくい発泡度30%未満の絶縁体を採用、さらに細径同軸ケーブルで採用実績のある銅箔シールドテープ縦添えにより高周波帯域(～GHz)での長距離伝送特性の向上をめざした(図2)。

本開発品により、従来鉄道車両通信ケーブルとあわせ中国都市間交通に採用されており、今後、中国標準化新幹線、地下鉄車両への採用が期待できる。

(電線材料カンパニー)

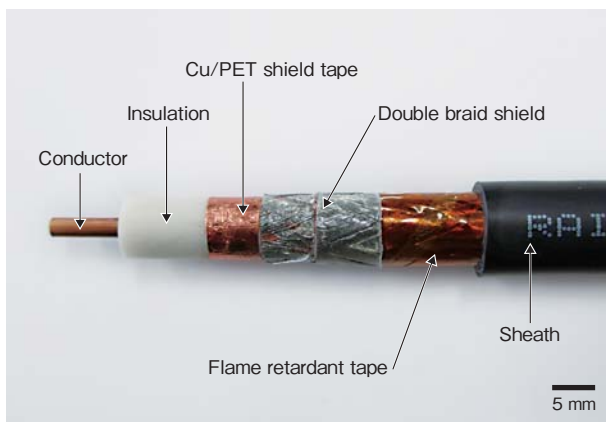


図1 開発ケーブルの構造  
Fig. 1 Structure of developed cable

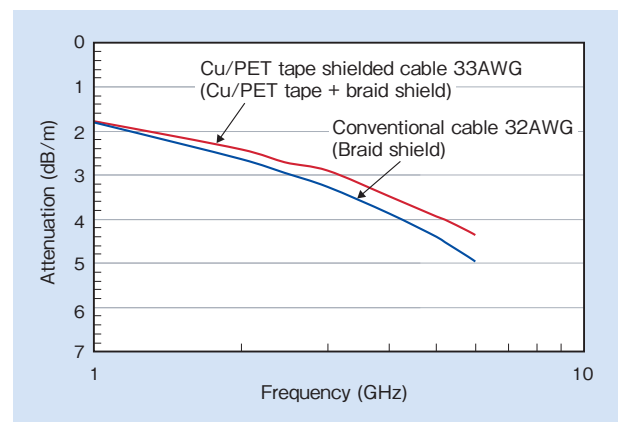


図2 銅箔シールドテープによる伝送特性向上  
Fig. 2 Transmission characteristics improved by shield tape

表1 開発ケーブルの諸特性  
Table 1 Characteristics of developed cable

Item	Requirement	Result
Characteristic impedance (at time-domain reflectometry)	$50 \pm 5 \Omega$	51 $\Omega$
Attenuation	1 GHz	Max. 31.0 dB/100 m
	2.4 GHz	Max. 55.0 dB/100 m
	6 GHz	Max. 106.0 dB/100 m
Flame retardant single (EN 60332-1-2)	Unburned part > 0.05 m Burned part $\leq$ 0.54 m	Pass
Toxicity (EN 50305)	Toxicity index (ITC) < 6	Pass

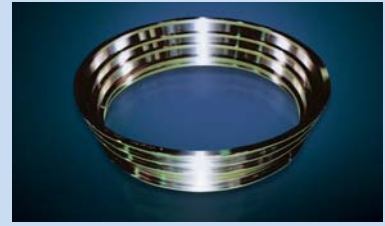
# 日立金属グループ 主な営業品目

## ◎ 特殊鋼製品

- 特殊鋼
- ロール
- 軟磁性部材



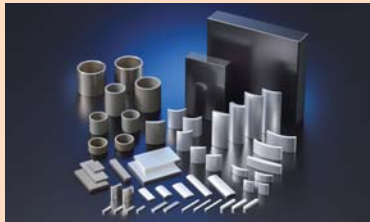
● **プレス金型用鋼 SLD-MAGIC<sup>®</sup>**  
YSS 冷間工具鋼は、優れた耐久性を有し、用途に応じた各種グレードを取り揃え、多様なニーズにお応えします。



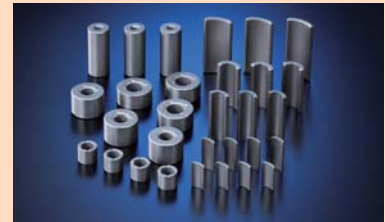
● **航空・エネルギー用材料**  
航空機のジェットエンジンや発電所のタービン材料として、日立金属の耐熱、耐食合金がお役に立っています。

## ◎ 磁性材料

- マグネット・応用品



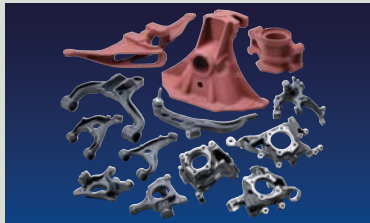
● **NEOMAX<sup>®</sup>**  
日立金属が開発した NEOMAX は Nd, Fe, B を主成分とした世界最高クラスの磁気特性を持つ希土類磁石です。



● **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。

## ◎ 素形材製品

- 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され、自動車の環境性能向上に貢献しています。

## ◎ 電線材料

- 電線
- 自動車部品
- 医療用材料・部品



● **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。



● 窒化ケイ素 (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) 基板

EV や鉄道車両、産業機器に搭載されるパワーモジュール用の高熱伝導の放熱基板です。冷却機構の小型化、低コスト化に貢献します。



● リニアモータ

高性能希土類磁石を使用した、リニア直流モータです。可動部の軽量化を追求した可動コイル方式を採用、高速アクセスが可能です。



● 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。



● ㊦印 バルブ類

マレブル® バルブをはじめ、各種バルブを品揃えています。セグメントボールバルブは、スラリー状流体に好適です。



● 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。



● 高効率モーター用マグネットワイヤ

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。

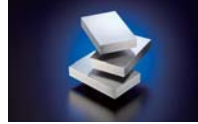
■ 日本経済新聞社

日経優秀製品・サービス賞 2016 日経産業新聞賞優秀賞 2017.02

○受賞案件：金型用鋼材「SLD-i<sup>®</sup>」

○受賞者：特殊鋼カンパニー

○概要：本製品は当社従来製品と比較し、熱処理によるゆがみを4割抑制し、劣化速度は3分の1、耐摩耗性は1.5倍を実現した。さらに粒子が均一微細で、国外で製造する場合、国内製と同等の品質が確保できるのが特長である。金型の寿命を最長で従来の7倍にする鋼材であり、お客さまの製品品質の向上と設備コスト削減への貢献が評価された。



■ 公益社団法人 発明協会

平成28年度中国地方発明表彰日本弁理士会会長賞 2016.11

○受賞案件：加熱炉を使わない鋼材の焼鈍方法

○受賞者：江口弘孝，片岡仁

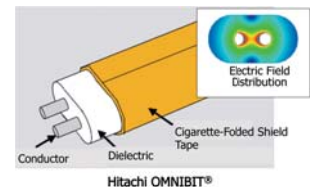


■ 公益社団法人 発明協会

平成29年度関東地方発明表彰 発明奨励賞 2017.11

○受賞案件：高速伝送用メタルケーブル (OMNIBIT<sup>®</sup>)

○受賞者：杉山剛博，南畝秀樹，石松洋輔，熊倉崇



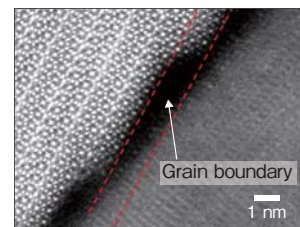
■ 一般社団法人 粉体粉末冶金協会

第18回論文賞 2017.05

○受賞案件：透過電子顕微鏡によるCa-La-Co系M型フェライト焼結磁石の粒界相の解析

○受賞者：小林義徳，川田常宏

出典「粉体および粉末冶金，63(2016)876-881」



焼結中の2粒子粒界近傍におけるHAADF-STM像

■ 公益社団法人 精密工学会

精密工学会論文賞 2017.03

○受賞案件：Damage of physical vapor deposition coatings of cutting tools during alloy 718 turning

○受賞者：小関秀峰，井上謙一



■ 公益社団法人 精密工学会

精密工学会技術賞 2017.09

○受賞案件：Ni基超耐熱合金加工用インサートの開発

○受賞者：日立金属(株)小関秀峰，三菱日立ツール(株)末原要，田村啓，當麻昭次郎，福永有三



---

## 日立金属技報 Vol.34

発行日 2018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 井上 謙一

編集 日立金属株式会社 技術開発本部 グローバル技術革新センター GRIT 株式会社 東京映画社

禁無断転載

