センダスト合金の粉末圧延法とそれらの電磁気的特性*

川口寅之輔**・田村 皖司***・山 元 洋**

Toranosuke Kawaguchi, Kiyoshi Tamura, Hiroshi Yamamoto: Powder Rolling of Sendust Alloys and Their Electromagnetic Properties.

Sendust Fe-Si-Al ternary alloys have high saturation flux density, low coercive force and high resistivity. Moreover, they are strong against wear, so efforts have been devoted to make use of these alloys as the video-tape-recorder head materials. These alloys are too hard and brittle to be made into thin sheets by rolling and punching. We tried to make Sendust sheets by powder rolling process. Two kinds of powders, atomized or mechanically crushed, were used. Si and Al contents in the former are approximately twice as those in Sendust standard composition, and we added pure iron powders in order to prepare Sendust alloys sheets by powder rolling process more easily.

We executed many experiments to get the optimum condition of powder rolling and sintering. Electrical and mechanical properties of typical samples are given as follows;

$\mu_m=5600$; $B_H=0.45$ Oersted; $B_r=5600$ Gauss; $B_{10}=9700$ Gauss; $\rho=100 \mu\Omega\text{-cm}$; $H_v=443$.

(Received July. 22, 1966)

I 結 言

従来 VTR 用ヘッド材料としては、アルパーム (Fe-16%Al) が実用化されているが、最近センダスト合金 (5.4%Al-9.6%Si, 残部 Fe) の特徴が注目され、その実用化の研究が進められている。すなわち、センダスト合金¹⁻⁵⁾ は磁氣的に高い飽和磁束密度と低い保磁力を持ち、とくにヘッド材料として要求される耐摩耗性が優れているからである。

本研究は粉末圧延法によってセンダストシートを製造する場合、基礎的ならびに実用的データを得ることを目的とするものである。すなわち、Fe-Si-Al 三元系合金の粉末の製造から出発し、その製造条件を明らかにしたのち、圧延時の諸条件(ロール間隔、ロールスピード、粉末供給速度、ホッパー機構)などがシートの性状に与える影響について詳細に調べ、その圧延条件を確立した。ついで上記の実験によって確立された適正条件下で圧延されたグリーンシートについて焼結を行ない、焼結時の焼結温度、時間、雰囲気などの諸因子がシートの物理的、機械的性質に与える影響についても詳細な実験を行ない、その焼結条件を明確にした。さらに最適条件下で製造されたシートの磁氣的、電氣的、機械的性質を調べた。

II 実験方法

実験に用いた粉末は機械的粉碎粉と液体噴霧粉である。機械的粉碎粉とは、電解鉄(99.9%)、シリコン(99.9%)、アルミニウム(99.9%)等の原料を真空溶解(真空度 $3 \times$

Table 1 Chemical compositions of prepared powder compounds

Sample No.	Pulverizing process	Si (wt.%)	Al (wt.%)	Fe (wt.%)
1	Crushing	9.11	6.04	Bal.
2	"	12.18	6.69	"
3	Atomizing	10.21	8.19	"
4	"	11.92	9.02	"
5	"	13.08	10.38	"

$10^{-3} \sim 4 \times 10^{-4} \text{ mmHg}$) して Table 1 の No. 1, No. 2 にみるような二種類の組成のインゴットを製造し、これらをスタンプミルで破碎したのち、ボールミル(湿式法)で粉碎した。粉碎時間は $100 \sim 150 \text{ hr}$ である。液体噴霧粉⁶⁾ では、原材料に電解鉄(99.9%)、フェロシリコン 2 号(99.9%)、アルミニウム(99.9%)を用い、高周波電気炉の線輪の内側に発熱体としての黒鉛円筒をおき、さらにその内側にアルミナ製のつばをおいてその中の試料を溶解した。溶湯はアルミナ製ストッパーおよびノズルを

Table 2 Condition of atomization

Water Pressure (kg/cm ²)	Temperature (°C)	Metal Nozzle Dia. (mmφ)	Atmosphere
65	1450~1550	2.5	Argon

* 1965年10月本協会秋期大会に発表

** 明治大学工学部電気材料研究室 神奈川県川崎市生田5158

*** 科学技術庁金属材料技術研究所 東京都目黒区 中目黒 2-300

通じて噴射させた。噴霧条件を Table 2 に示す。1回のつば装入量は 1.5~1.7 kg であり、Table 1 の No. 3, No. 4, No. 5 にみるような三種類の化学組成の粉末を製造した。なお、溶解中は絶えず溶湯表面にアルゴンガスを導入し、溶湯の酸化を防止した。

製造粉末の形状とその組織は顕微鏡写真により、粉末分布はフルイ分けによった。また見掛け密度および流動率は、それぞれ JISZ 2502, Z 2504 に定められた方法で測定した。

上記の粉末を用いたグリーンシートの製造には、横型粉末圧延機⁷⁾(ロール寸法は、直径 300mm, 面距離 360 mm) を使用した。焼結は真空中(真空度 $4 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-6}$ mmHg) で 1200~1250°C に 2~4 hr 行なった。磁気測定用には外径 40mm, 内径 20mm のリング状、抵抗測定用には長さ 30mm, 巾 12mm の短冊形試料を焼結シートから研摩機を用いて切り出した。

III 実験結果

1. 粉末の性状

Photo. 1 は機械的粉碎粉の顕微鏡写真であって、その形状が角ばった長方形状を呈していることを知る。一般に機械的粉碎粉はフレーク状をしているのが特徴であるが、この粉末は少しことなっている。この粉末はもろくて展性がなく、粉碎時においても延びることなく、直ちに粉末化する傾向が認められた。

Photo. 1 Mechanical crushed powder

Photo. 2 Atomized powder

Photo. 2 は液体噴霧粉の顕微鏡写真であるが、その表面は金属光沢を呈し、不規則になっている。粉末の尖端のところどころ球状を帯びているが、これは噴霧のさい飛散した溶湯滴が凝固する過程において表面張力によって丸味を帯びたものと考えられる。

これらの粉末の化学組成は Table 1 から知られるように、Al の成分が所定のセンダスト合金のそれよりかなり多くなっていることがわかる。この理由はとくに真空焼結の場合における Al の気化損失のことをあらかじめ考慮に入れたためである。Table 3 は上記粉末について粒度分布、見掛け密度、流動率をまとめたものである。なお、この表における No. 6 のものは粉末圧延をし易くするため No. 2, No. 4, No. 5 の粉末圧延時に添加した電解鉄粉である。見掛け密度は機械的粉碎粉は $2.56 \sim 2.62 \text{ g/cm}^3$ であるが、液体噴霧粉のそれは $1.84 \sim 2.11 \text{ g/cm}^3$ のように低い。この測定差はおもに粉末の形状による充填性の相違に起因するものと思われる。

2. 圧延条件

各種の条件下においての粉末圧延を行ない、これらの結果を総合して Table 4 にみるような圧延条件がグリーンシートを得るために最適であろうという結論を得た。Table 4 から知られるように、ロール間隔は粉末の種類によって異なるが、このうちとくに No. 1 と No. 3 のセンダスト合金組成の粉末においては、ロール間隔と

Table 3 Physical properties of Sendust powders

Grain size (mesh)	Crushed powder		Atomized powder			
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6
100~145	—	—	—	11.8	0.2	21.5
145~200	—	—	—	11.0	6.8	16.4
200~250	—	—	29.5	13.3	19.8	19.5
250~325	—	—	36.6	18.5	34.1	22.7
325	100	100	33.9	45.4	39.1	19.9
Apparent density* (g/cm ³)	2.62	2.56	1.98	2.11	1.84	1.64
Flow rate (sec/50g)	No flow					

* Values were measured by flow meter of dia. 3mm.

Table 4 Relation of binders and roll distances under the same condition of powder supplying velocity (20 g/sec) and rolling speed (3 r.p.m.)

Sample No.	Binder	Roll distance (mm)
1	Vinyl acetate (1wt%)	-0.1
2	Electrolytic iron (25wt%)	+0.1
3	Without	-0.2
4	Electrolytic iron (20wt%)	+0.1
5-A	Electrolytic iron (25wt%)	+0.1
5-B	Electrolytic iron (40wt%)	+0.1

して $-0.1 \sim -0.2\text{mm}$ のようにロールをある程度たがいに圧着させる必要がある。No. 2, No. 4, No. 5-A, および No. 5-B は圧延用粉末としてさらに電解鉄粉を添加し、その圧延性をよくしようとしたものであって、鉄粉が結合剤としての作用をするためか、No. 1, No. 3 圧延の場合に比較して容易であった。なお個々の粉末圧延の場合について、その詳細を次にのべる。

No. 1 の試料では酢酸ビニルの添加量として 1% が適

当であって、これより添加量が多くなっても圧延はできるが、焼結する際に二、三の不都合を生じる。すなわち、5% 以上添加すると、シートに微細なき裂が入り易くなる。No. 2 は添加剤に電解鉄粉を用いた試料であるが、良好なシートを製造することができた。

液体噴霧粉の No. 3 では、実験用試料を採取するシートが得られるという程度の圧延性であった。強度があり、取扱いの容易なシートを作るためには、液体噴霧粉であっても、20~40% 程度の電解鉄粉を結合剤として添加することが望ましいことが明らかにされた。

シートの厚さは、Table 5 のように No. 3 が非常に薄い、これはロール間隔が -0.2mm であったということに起因している。また、グリーンシートの密度は $4.6 \sim 5.2\text{g/cm}^3$ の範囲であり、この値は理論密度の約 70% に相当している。Photo. 3 はセグダスト・グリーンシートの概観である。

3. 焼 結

圧延品の焼結は高真空 ($4 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-5}\text{mmHg}$) 中で行なったので、低融点である Al の揮散することが考

Table 5 Thickness and density of green sheets

Sample No.	1	2	3	4	5-A	5-B
Thickness (mm)	0.63	0.77	0.49	0.64	0.64	0.63
Density (g/cm^3)	4.61	5.20	4.76	4.69	4.73	4.68

Fig. 1 Relation between sintering time and composition change of Si and Al in sintered Sendust sheets. No. 1~No. 4 were sintered in vacuum at 1250°C ; No. 5A and No. 5B were at 1200°C .

Photo. 3 Sendust sheets

Fig. 2 Effect of sintering time on the density of sintered Sendust sheets.

No. 1~No. 4 were sintered in vacuum at 1250°C;
No. 5A and No. 5B were at 1200°C.

えられる。このため焼結品について化学分析を行なった。これを Fig. 1 に示す。焼結時間の増加にともなって Al は減少するが、Si は顕著な変化をしない。この組成的な変動を防ぐ手段としては、焼結時間をできるだけ短くするか、あるいは粉末の調整時にあらかじめ余分に Al を添加しておくことなどが考えられる。本実験では以上のことを考慮に入れ、粉末調整時に焼結条件に応じて 1~3% 余分に Al を添加した。

焼結時間が焼結密度に与える影響は Fig. 2 に示すようであり、焼結時間の増加にともなって密度は向上している。これらの中で No. 2, No. 3 シートの焼結体の密度が高く、次いで No. 4, No. 5 がこれにつき、酢酸ビニルを添加した No. 1 がもっとも低い値を示している。No. 4 と No. 5 は電解鉄粉を 20~40% の範囲内で添加したものであるが、これらの焼結体の密度が No. 3 のそれよりも低いのは、焼結過程における鉄の拡散速度に起因しているものと思われる。もともとセンダスト製造合金の理論密度は 6.8~7.0g/cm³ であるが、No. 2, No. 3 のシート焼結体の密度はほぼこの値に近い。

Photo. 4 に焼結体の顕微鏡組織を示す。No. 1 は他のどのシート焼結体よりも空孔が多く、したがって密度も低くなっている。この理由は結合剤に酢酸ビニルを用いているため、焼結時に酢酸ビニルが揮散するためと推察される。No. 2, No. 3 は焼結時間とともに空孔が減り、密度が高くなっている。なお、組織中の空孔の位置とその形に着目すると、焼結時間が 3hr 程度のとき空孔がかなり丸くなって、結晶粒界に集まっていることが知られる。しかし、No. 2, No. 3 の場合には焼結時間が 4hr 程度のときほとんど空孔がなくなっている。No. 4 の組織を No. 2, No. 3 のそれに比較してみると、空孔はかなり多いようであるが、4hr の焼結時における密度は 6.7g/cm³ で相当に高い。No. 5-A, No. 5-B については焼結温度がやや低目であったためか、空孔が目立っている。この場合には、拡散条件を十分に考慮に入れて焼結を行わなければならないと考えられる。

以上のことから、焼結体の空孔が初めから結晶粒界に存在している場合は、焼結時間が長くなると次第に消滅してゆく可能性があるが、空孔が初めから結晶粒内にある場合には、焼結時間が長くなっても依然として残留するといえるようである。

4. 焼結センダストシートの諸性質

焼結センダストシートの磁気特性については Fig. 3~Fig. 5 に示す。これからみられるように、No. 1 および No. 2 の試料において、 B_r , B_{10} はともに 1250°C, 3hr 焼結において最大値を示している。また保磁力は、No. 1 においては焼結時間によってあまり変化を示さないが、No. 2 においては焼結時間の増加にともなって大きな

Photo. 4 Microstructure of Sintered sendust sheets.

っている。そして 3hr の焼結のときの B_{Hc} は No. 1, No. 2 のいずれも 0.45(Oe) である。

液体噴霧粉を用いた場合に、No. 3 の試料では焼結時間として 2hr で十分のように思われる。そして B_r は焼結時間とともに僅かに増加するが、 B_{10} はほとんど変化しない。No. 4 の磁性は、焼結時間が長くなるとともに B_r 、 B_{10} のいずれも低下し、 B_{Hc} は焼結時間とともに増加する傾向がある。No. 5-A, No. 5-B は前にのべたように、粉末間における拡散が不十分であったためか、その磁性は No. 1~No. 4 のそれらに比較してかなり低

い。

以上述べたように、 B_{Hc} は焼結時間とともに全般に増加する傾向がみられる。この原因は、合金粉末中の Al が焼結時間の増加にともないほぼ直線的に揮散してゆき、それに応じて空孔がふえてゆくためと思われる。また結合剤に酢酸ビニルを用いた No. 1 の試料においても、同様のことがいえそうである。もちろん、 B_{Hc} のほかに B_r 、 B_{10} の値も焼結体における空孔と深い関係があることは当然であるから、焼結体として高密度のものをいかにして作るかが、問題であろう。

Fig. 3 Effect of sintering time on magnetic properties of Sendust sheets sintered at 1250°C in vacuum.

Fig. 4 Effect of sintering time on magnetic properties of Sendust sheets sintered at 1250°C in vacuum.

Fig. 5 Effect of sintering time on magnetic properties of Sendust sheets sintered at 1200°C in vacuum.

Fig. 6 Effect of sintering time on resistivity of Sendust sheets.

Fig. 7 Effect of sintering time on Micro-Vicker's hardness of Sendust sheets.

抵抗値と焼結時間の関係は Fig. 6 から知られるように、一般に焼結時間 3hr まで比抵抗は下がり、それ以上ではあまり変化しない。抵抗値は顕微鏡組織からも判断できるように、No. 1, No. 5-A, No. 5-B は空孔が多いため、比抵抗も $160 \sim 240 \mu\Omega\text{-cm}$ とかなり大きい。No. 2, No. 3, No. 5 は焼結がかなり進行しているためか、比抵抗は $100 \sim 160 \mu\Omega\text{-cm}$ となっている。とくに No. 2 の試料においては、その値は $100 \mu\Omega\text{-cm}$ と鑄造試料にほぼ近い値を示している。

微小ビッカースかたさは Fig. 7 にみるように、一般に焼結時間の増加にともなってその値は高くなっている。No. 1 のかたさは試料のうちでいちばん低い。この原因は試料中に存在する微小空孔に起因しているものと思われる。No. 2 の試料のかたさは 491 を示した。この試料はセンダスト鑄造合金を機械的に粉碎したものをその原料としているのであるが、その鑄造インゴット自体のかたさが 506 であったところからみると、焼結体における焼結状況はかなり進行しているものと考えてもいいであろう。No. 3 は全試料のうちでいちばん高いかたさを示している。すなわち、3hr 焼結したもので 530 である。しかし、この試料は 4hr の焼結ではかえってかたさは減少している。この理由を次のように考察した。顕微鏡組織上の観察から 4hr 焼結のところで結晶粒界にいくぶん析出物がみられ、かつ結晶粒自体がやや成長していることから、析出にともなう内部応力が原因していると考えられる。

IV 結 言

機械的粉碎粉末および液体噴霧粉末を用いて、粉末圧延法によってセンダストシートを製造した結果、次のような結論が得られた。

- (1) 液体噴霧法による場合には、溶解時および噴霧時に Al が揮散するため、あらかじめ 1～3% 程度余分に添加しておかないと、所定の組成をもった粉末を製造することは不可能である。
- (2) 機械的粉碎粉末においては、結合剤（酢酸ビニル）を添加しないと満足なセンダストシートを製造できないが、液体噴霧粉末では結合剤をとくに添加しなくてもシートを作ることができる。なお、このとき結合剤として

の役割を果させるため、鉄粉、とくに電解鉄粉を 20～40% 添加し、全体として所定の化学組成になるようにすれば、粉末圧延によるグリーンシートとして相当の強さのものを作ることができる。

- (3) グリーンシートの厚さは $0.60 \sim 0.80 \text{ mm}$ であり、それらの密度は $4.5 \sim 5.5 \text{ g/cm}^3$ であった。
 - (4) 焼結は高真空中で行なう場合には、Al の揮散がかなり多くなるので、最初の粉末製造時に Al をあらかじめ 1.5～4.0% 程度多く入れておくことが望ましい。
 - (5) 焼結センダストシートの諸性質としては、機械的粉碎粉末では電解鉄粉を 25% 添加したものがよく、その磁気特性は 1250°C , 3hr 焼結のとき $\mu_m 5600$, $B_H 0.45$ (Oe), $B_r 5600$ (G), $B_{10} 9700$ (G) 比抵抗 (ρ) $100 \mu\Omega\text{-cm}$, ビッカースかたさ (H_v) 443, 液体噴霧粉末では電解鉄粉を 20% 添加したものがいちばんよく、 1250°C , 3hr 焼結のとき、 $\mu_m 50$, $B_H 0.5$ (Oe), $B_r 4100$ (G), $B_{10} 9300$ (G), 比抵抗 (ρ) $127 \mu\Omega\text{-cm}$, ビッカースかたさ (H_v) 453 である。
 - (6) 全般的にみて、試料の化学組成が所定のセンダスト合金のそれからいくぶんずれているものがあるためか、諸性質のかなり悪いものがあった。したがって溶解、圧延、焼結などの過程を経てできあがる最終製品において、このような組成をいかにコントロールするかが大切な問題であると考えていいだろう。
- 最後に本実験に終始御教示いただいた金材研粉末冶金研究室野田竜彦氏をはじめ研究室の方々、明大永倉充教授ならびに神野公行助手に深く多謝し、また実験を手伝って下さった坂本禎男君に感謝する。

文 献

- 1) 増本, 山本: 日本金属学会誌, 2 (1938) 127.
- 2) 山本: 電気学会論文集, 5 (1944) 175: 日本通信学会誌, 25 (1941) 739, 26 (1942) 832.
- 3) G. Rassmann, E. Linder, R. Wittig: Neue Hütte, 3 (1958) 365.
- 4) H. H. Helms, E. Adams: J. Appl. Phys, 35 (1964) 871.
- 5) E. Adams: J. Appl. Phys, 33 (1962) 1215.
- 6) 田村, 武田: 金属材料技術研究所研究報告, 7 (1964) 289.
- 7) 田村, 野田: 金属材料技術研究所研究報告, 7 (1964) 477.