研 究

スプレー造粒粉末を用いた焼結センドスタの磁気特性 (2)

植田 雅巳^{☆1}, 山下 治^{☆2}, 岸本 芳久^{☆3}, 横田 顕^{☆2}

☆1 住友特殊金属(株)金属電子材事業部, 〒564-0043 吹田市南吹田 2-19-1.

☆2 住友特殊金属(株)研究開発部, 〒618-8555 大阪府三島郡島本町江川 2-15-17.

☆3 住友金属工業(株)エレクトロニクス事業本部エレクトロニクス技術研究所, 〒660-0891 尼崎市扶桑町 1-8.

Magnetic Properties of Sendust Alloys Sintered Using Granulated Powders by Spray Drying Method (2)

Masami Ueda^{☆1}, Osamu Yamashita^{☆2}, Yoshihisa Kishimoto^{☆3} and Ken Makita^{☆2}^{☆1}Electronic Materials Division, Sumitomo Special Metals Co., Ltd., 2-19-1 Minamisuita, Suita 564-0043.^{☆2}Research & Development Department, Sumitomo Special Metals Co., Ltd., 2-15-17 Egawa Shimamoto-cho Mishima-gun, Osaka 618-8555^{☆3}Electronics Division, Electronics Engineering Laboratories, Sumitomo Metal Industries Ltd., 1-8 Fuso-cho, Amagasaki 660-0891.

Received January 28, 1999

SYNOPSIS

The iron-silicon-aluminum alloys (especially Sendust) have been widely used for the application requiring high saturation flux density, low coercive force and high electric resistivity. For this reason they have been appreciated for magnetic thin film heads. However, they are too hard and brittle to be made into thin film by rolling or to prepare three dimensional complex-shaped products by mechanical work or conventional powder metallurgy process. The reduction in the size and weight of apparatus that can be accomplished by its use should have an important effect on technical developments. Previous study showed that the powder metallurgy process with spray drying method using gas atomized Sendust powders was an excellent process for producing near-net-shape parts with high performance and high precision in dimension after sintering. The high price of gas atomized powders, however, makes us consider to use low price powders. In this report the combined powders of carbonyl iron powder, iron-silicon powder crushed and iron-aluminum powder crushed can promise to reduce the cost and maintain the high performance.

KEY WORDS

spray drying, organic binder, poly(vinyl alcohol), Sendust, combined powder

1 緒 言

Fe-9.6mass%Si-5.4mass%Alの合金組成で代表されるセンドスタは、パーマロイに匹敵する透磁率を持ち、抵抗率が高く、また硬度がきわめて高く耐摩耗性にも優れており、磁気ヘッド材料として欠くことのできない材料として位置づけられている。

ところが、この合金は極めて脆く塑性加工が困難である^{1,2)}。この欠点を改善するために数多くの手法^{3,7)}が試みられてきたが、十分な改善がなされたとは言いがたい。

前報⁸⁾では、ガスアトマイズ粉をスプレー造粒した2次粒子を用いることにより高磁気特性を有する複雑形状の焼結品の作製が可能であることを報告した。しかし、ガスアトマイズ粉は高価である。そこで、低廉粉末を用いた焼結センドスタについて検討したので、その結果について報告する。

2 実験方法

センドスタは極めて脆い合金であるが、粉碎できるほど脆

くはないので素粉末の混合を検討した。実験に使用した粉末は、カルボニル鉄粉とFe-50mass%Si合金およびFe-60mass%Al合金の粉碎粉である。シリコン源およびアルミウム源としてこれらの組成を選んだのは、(1)純シリコン粉末および純アルミニウム粉末は酸化しやすく取り扱いが困難であること、(2)Fig.1,2⁹⁾に示すように、Fe-50mass%SiはFeSi₂に、Fe-60mass%AlはFeAl₃に相当する金属間化合物組成であり、これらは非常に脆いからである。各粉末の組成及び平均粒径をTable 1に示す。これらの粉末をFe-9.6mass%Si-5.4mass%Alの組成になるように混合した。混合粉末の組成および平均粒径をガスアトマイズ粉と比較してTable 2に示す。混合粉末の酸素量はガスアトマイズ粉の約5倍でありこの違いが後に述べる結晶粒径の差・保磁力の差となって現れる。混合粉末の平均粒径はガスアトマイズ粉に較べて約15%小さい。混合粉末にパラフィン系化合物のn-テトラデカン/n-ヘキサデカン(1/1重量比)の混合物を0.1mass%添加し、プラネタリーミキサーで混合した。Fig.3にスプレー造粒による2次粒子化の実験手順を

示す。混合粉末に水溶性ポリマーとしてポリビニルアルコール (PVA 鹸化度: 86.5~89.0%, 重合度: >1500), 可塑剤としてグリセリンからなるバインダーを添加・混練してスラリー(固形分濃度: 70mass%)を作製した。ポリマー添加量は原料粉末に対して 0.1, 0.3 および 0.5mass% とし, グリセリンをポリマー/可塑剤重量比が 1/0.3 となるように配合した。

スプレー造粒は, 密閉循環式の回転ディスク型のスプレードライヤー装置により, 熱風入口温度 373K, 熱風出口温度 353K に設定して, 酸素濃度 0.5% 以下になるように N_2 ガスで置換して行った。尚, 回転ディスク外径は $\phi 60$ mm, 回転数は 15000rpm であった。

得られた造粒粉末の粉体特性はパウダーテスターを用いて測定した。焼結条件は水素雰囲気中 1553K, 3 時間である。磁

Fig.1 Iron silicon phase diagram.

Fig.2 Iron aluminum phase diagram.

Table 1 Chemical analysis and average particle size of raw materials.

Sample	Composition(mass%)					Average particle size(μ m)
	Fe	Al	Si	O	C	
Iron-silicon powder	49.8	—	50.0	0.19	0.017	7.17
Iron-aluminum powder	39.9	59.8	—	0.28	0.016	5.44
Iron powder	99.7	—	—	0.28	0.023	4.92

Table 2 Chemical analysis and average particle size of Sendust powders.

Sample	Composition (mass%)					Average particle size(μ m)
	Fe	Al	Si	C	O	
Gas-atomized powder	Bal.	5.7	9.9	0.03	0.05	6.7
Combined powder	Bal.	5.3	9.8	0.03	0.29	5.4

Fig.3 Experimental procedure of spray drying.

気特性は、 $\phi 25\text{mm} \times \phi 15\text{mm} \times 4\text{mm}$ のリング状の成形体を作製し B-H トレーサーにより測定した。

3 結果と考察

3.1 造粒粉末の粉末特性

Fig.4 に、前処理としてパラフィン系化合物を 0.1mass% 添加した粉末を用い、ポリマーを 0.1, 0.3 および 0.5mass% 添加して造粒した粉末の SEM 写真を示す。このようにポリマーの添加量が 0.1mass% においても、未造粒粉末は比較的少なく、ほぼ球状の造粒粉末が得られた。

Table 3 に得られた粉末の粉体特性、流動性、残留炭素量および残留酸素量を示す。得られた粉末の平均粒径は、ポリマー添加量に関わらず、ほぼ一定の値となった。流動性はポリマー添加量が増加するとともに良好になる傾向になった。残留炭素量および残留酸素量はポリマー添加量が増加するとともに増加する傾向になった。Fig.5 に混合粉末およびガスアトマイズ合金粉末の造粒粉の流動性を示す。混合粉末の造粒粉末の流動性はガスアトマイズ合金粉末の造粒粉末の流動性より優れている。流動性に及ぼすポリマー添加量の影響は、

20 μm

Fig.4 Scanning electron micrographs of spray dried powders.

Table 3 Powder characteristics of combined Sendust powders before and after spray drying.

	PVA content (mass%)	Average particle size (μm)	Apparent density (10^3kg/m^3)	Tap density (10^3kg/m^3)	Loose angle (deg)	Fall angle (deg)	Spatula angle (deg)	Flowability * (sec/5 ϕ 50g)	Residual content ⁰ (mass%)	Residual content ^C (mass%)
After	0.1	54.8	1.629	1.858	37.4	26.0	64.9	8.96	0.41	0.15
	0.3	53.3	1.618	1.805	34.6	25.1	65.6	8.26	0.49	0.26
	0.5	52.3	1.479	1.808	33.0	20.8	47.4	8.05	0.56	0.37
Before	—	5.4	2.005	2.641	47.9	32.2	87.1	no flow	0.29	0.03

* Time required for powder of 50g to naturally fall through a funnel tube with an orifice of dia. 5mm

混合粉末の造粒粉末の場合とガスアトマイズ粉末の造粒粉末の場合とは逆の傾向になった。これには以下のように考えられる。本実験で用いたガスアトマイズ粉末の比表面積は約 $0.2 \sim 0.4 \text{ m}^2/\text{g}$ であるのに対し、混合粉末のそれは約 $1 \sim 1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度と考えられる。その結果、単位面積あたりに付着している(あるいは粒子間結合に寄与する)ポリマー量は大きな差があると考えられる。一般に、造粒・顆粒化に必要なポリマー添加量以下では添加量の増加とともに粒子間結合力は向上するが、必要量を超える範囲においては粒子間結合力は一定になると考えられる。混合粉末を用いた場合は、これまで報告してきた不定形粉末を原料としたパーメンジュールの造粒粉の場合¹⁰⁾と同様に、単位面積あたりに付着しているポリマー量が少ないため、粒子間結合力に寄与するポリマー量に大きく依存し、ポリマー添加量の増加とともに造粒性が向上し造粒粉末の流動性も向上する。一方、単位面積あたりに付着しているポリマー量が多いガスアトマイズ粉末の場合は、0.1mass%の添加でも非常に良好な造粒性を有していることから、粒子間結合に必要な量以上のポリマーが合金粒子表面に付着していると考えられ、この余剰なポリマーが造粒粉末間の親和性を高める結果、ポリマー添加量の増加とともに流動性がわずかに低下したものと考えられる。

3.2 焼結体の組織と磁気特性

Fig.6に焼結体の相対密度、JIS G 0551「鋼のオーステナイト結晶粒度試験方法」に基づいて測定した結晶粒径、炭素量および酸素量を示す。尚、比較のためにガスアトマイズ合金粉末を用いた造粒粉末の焼結体の結果も合わせて示す。相対密度は、いずれのポリマー添加量に対しても99%以上の高値

を示し、ポリマー添加量の増加に伴い大きくなる傾向を示す。結晶粒径も相対密度と同様、ポリマー添加量の増加に伴い大きくなる傾向になった。これはポリマーに含まれる炭素が焼結助剤の役割を果たしたためであると考ええる。焼結後の炭素量がポリマー添加量に関わらずほぼ一定になったのは、水素雰囲気中で1553K、3時間焼結したことにより脱炭されたためである。混合粉末を用いた造粒粉末の焼結体の結晶粒径はガスアトマイズ合金粉末の焼結体の結晶粒径に較べて小さい。この原因は、Fig.7に示すように、混合粉末の造粒粉末の焼結体にはもとの粉末の酸素量に起因するアルミニウムの酸化物が点存しており、この酸化物が結晶の成長を妨げたためであると考えられる。

Fig.8に焼結体の相対密度、JIS G 0551「鋼のオーステナイト結晶粒度試験方法」に基づいて測定した結晶粒径、 $H=800 \text{ A/m}$ で反転させた時の保磁力および $H=800 \text{ A/m}$ における磁束密度を示す。尚、比較のためにガスアトマイズ合金粉末の造粒粉末の焼結体の結果も合わせて示す。保磁力は結晶粒径の増大に伴い小さくなった。混合粉末を用いた造粒粉末の焼結体の保磁力はガスアトマイズ合金粉末を用いた造粒粉末による焼結体の保磁力に較べて大きい。これは、アルミニウムの酸化物が磁壁の移動を妨げたこと、および組成が前記センダスト組成よりずれたことにより磁歪が大きくなったことによると考える。

4 結 言

- (1) ポリマー添加量を0.1~0.5mass%とした場合、流動性に優れた、ほぼ球状の造粒粉が得られた。

(*) Time required powder of 50g to naturally fall through a funnel tube with an orifice of dia. 5mm

Fig.5 Flowability of combined Sendust powders and gas-atomized Sendust powders.

Fig.6 Effect of polymer content on relative density and grain size of sintered Sen-dust rings.

Fig.7 Electron probe microanalysis of Sendust ring sample prepared by using a combined powder.

Fig.8 Effect of polymer content on magnetic properties of sintered Sendust rings.

(2) 焼結温度 1553K で相対密度 99% 以上の高密度材が得られた。

(3) その磁気特性に関しては、

① 飽和磁束密度は Fig.8 に示す鑄造材¹⁾に匹敵する値を示した。

② 保磁力は、鑄造材やガスアトマイズ粉の造粒粉を用いた焼結体に較べて劣る。しかし、アルミウムの酸化物の量を減らし、組成を調整すれば、保磁力が改善されると推定される。

したがって、低廉な粉碎粉末を用いても、高磁気特性を有する複雑形状部品開発の可能性が期待できる。

文 献

- 1) 宮崎 享, 都築岳史, 小坂井孝生, 藤本靖孝: "Fe-Si-Al 規則合金における 2 相分離", 日本金属学会誌, 46(1982)1111-1119.
- 2) 花田修治, 渡辺貞夫, 佐藤 敬, 小野 隆, 和泉 修: "センドダストの脆性", 日本金属学会誌, 47(1983)336-342.
- 3) 山本達治, 移川欣男: "Fe-Si-Al-Ni 系新高透磁率合金 Super Sendust の磁気特性に及ぼす Ni 含有量の影響", 日本金属学

会誌, 40(1976)975-981.

- 4) 高橋 実, 宮崎照宣, 渡辺 隆: "液体急冷法により作製したセンダスト系合金の磁気特性", 日本金属学会講演集(1977春), 174.
- 5) 川口寅之輔, 田村皖司, 山元 洋: "センダスト合金の粉末圧延法とそれらの電气的特性", 粉体および粉末冶金, 14(1967)20-27.
- 6) 川口寅之輔, 山元 洋, 中村正良, 石山正明: "放電焼結法によるセンダストシートの製造並びにそれらの電磁气的性質", 粉体および粉末冶金, 15(1967)5-13.
- 7) 山元洋: "粉末冶金法による Fe-Si-Al 三元系合金とそれらの電磁气的性質", 粉体および粉末冶金, 15(1968)288-294.
- 8) 岸本芳久, 植田雅巳, 山下 治: "スプレー造粒粉末を用いた焼結センダストの磁気特性", 粉体および粉末冶金, 45(1998)1036-1041.
- 9) Dr. phil. Max Hansen: "Constitution of Binary Alloys", McGRAW-HILL BOOK COMPANY, INC, 713, 91.
- 10) 岸本芳久, 植田雅巳, 山下 治: "スプレー造粒粉末を用いた焼結 Fe-Co 合金の磁気特性", 粉体および粉末冶金, 43(1996)1449-1454.
- 11) R.M. Bozorth: "FERROMAGNETISM", D. VAN NOSTRAND COMPANY, Inc., (1968)870-871.