液体急冷センダスト合金の磁化特性

Magnetic Properties of Rapidly Quenched Sendust Alloys

宮崎照宣・高倉敬一・伊藤敏憲*・高橋 実 東北大学工学部応用物理学科, 仙台市荒巻字青葉

* 現在: 東京電気化学工業㈱静岡工場, 静岡県榛原郡相良町菅ヶ谷164-1

T. Miyazaki, K. Takakura, T. Itô* and M. Takahashi

Department of Applied Physics, Tohoku University, Sendai 980.

**Present address; Shizuoka Plant, TDK Electronics Co., Ltd., Haibara, Shizuoka 421-05.*

Ribbon formed Fe-Si-Al alloys (Fe: 81.5–96%, Si: 0–14%, Al: 4–17.5%) have been prepared by using a rapid quenching technique and their mechanical, magnetic and electrical properties and also crystal structure have been examined. The results are summarized as follows: (1) The ribbons are 15–30 μm in thickness, 1–2 mm in width and 3–5 m in length and the surface of ribbons is metallic bright. (2) The crystal structure of Sendust alloys is b.c.c. and super-lattice of $\text{Fe}_3\text{Si}(\text{Al})$, while the crystal structure of Fe-Al-Si (Si < 5%, Al < 18%), Fe-Al and Fe-Si (Si < 9%) alloys is b.c.c. structure. (3) The former can be wound around a rod of 3–5 mm in diameter and the latter is very flexible and can be wound around a rod of 1 mm in diameter. (4) Initial permeabilities measured at 1 kHz for as-prepared Sendust ribbons are about 3×10^3 and they increase up to about 2×10^4 after annealing at 900 °C for 1 h. (5) Initial permeability takes a maximum at the same composition with that of bulk Sendust alloys where the lines of $\lambda_s = 0$ and $K_1 = 0$ approach. (6) Electrical resistivity at the same composition is about 110 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ which is about 20% higher than that of bulk Sendust alloy.

1. 緒 言

増本, 山本^{1,2)}により発見されたセンダスト合金は, 優れた軟磁化特性を示すにもかかわらず固くて脆く加工性がないため, 粉碎して圧粉磁心あるいはビデオ用磁気ヘッドの一部に使用されてきたにすぎない. しかし近年高保磁力の合金磁気テープが開発され実用化されるに至り, 従来のヘッド材である硬質パーマロイは耐摩耗性の点で不十分, フェライトは飽和磁束密度が低すぎるということから, この両者の欠点を補うことができる材料としてセンダスト合金が再び注目されるようになった.

センダスト合金に加工性を付与しようとする試みは, これまでに二, 三行なわれた. すなわち, 先納³⁾らは特殊な溶湯鋳造法により結晶粒を微細化して, 機械的特性を向上させた. この方法は現在実用化されているが, 合金の作製に複雑な工程を経る欠点をもつ. また山本, 移川⁴⁾および金子ら⁵⁾は, それぞれ Ni および Nb の添加により, センダストの優れた磁化特性を損うことなく加工性を向上させようとしている.

一方, 柴谷と福田⁶⁾はスパッター法により, 津屋ら^{7,8)}は液体急冷法により数10 μm 厚のセンダスト合金を作製して, その磁化特性について報告している. 後者の方法を用いると複雑な加工の工程がはぶけ, 鋳造法に比べ薄い試料を瞬時に作製することができるため, 実用の観点から興味がある. しかしながら液体急冷法で作製したセ

ンダスト合金も脆く容易に折れるので, これが実用に十分耐えるためには第3元素を添加するなどにより靱性を付与することが必要である.

ところでセンダスト合金の磁化特性は合金組成に非常に敏感なので, 第3元素の添加効果を調べるにあたっては, まずそれを添加しないセンダスト合金の磁氣的・機械的性質の組成依存性を明らかにしておくことが重要である. これらに関しては津屋ら⁷⁾による保磁力の組成依存性の結果があるのみで, 他に系統的な報告がない.

本報告は, センダスト組成を中心とした Fe-Al-Si 系合金 (Fe: 81.5 ~ 96 wt%, Si: 0 ~ 14 wt%, Al: 4 ~ 17.5 wt%) を超急冷法で作製して, その機械的ならびに磁氣的性質の組成依存性を調べたものである.

2. 試料ならびに実験方法

本実験に用いた Fe-Al-Si 系の母合金は, 純度99.9%電解鉄, 99.99% Al, 98.8% 金属 Si をアルミナるつばに入れ, 高周波誘導加熱炉を使用してアルゴン雰囲気中で溶解することにより得た. この母合金約3 g を直径が0.6 ~ 0.8 mm のノズル孔をもった石英管に入れ, シリコン電気炉で1500 ~ 1600 °C に加熱して溶解し, その溶湯を約5000 rpm で回転している直径150 mm の鉄製のロールに噴き付けた(片ロール法). このようにして作製した試料の形状は幅が1 ~ 2 mm, 厚さが15 ~ 30 μm , 長さが数mのリボン状であった. リボン状合金の組成分析

を化学分析した結果 Al, Si が秤量値に較べ平均でそれぞれ 0.3%, 0.16% 減少していた。以後、本報告では組成を分析値で示すことにする。また試料の結晶構造を X 線回折法 (デバイー・シェラー法) により調べた。

それぞれの試料から厚さ約 20 μm の一様な部分を選び、Fig. 1 の内挿図に示すように種々の径の棒に巻き付け、巻き付けが可能な最小径を機械的性質の一つの目安とした。透磁率の測定はマックスウェル・ブリッジ法により行なったが、この場合、外径 14 mm のセラミックコアに層間をアルミナ粉末で絶縁しながら、長さ 70~100 cm のリボンをトロイダル状に巻き付けた後、0.1 mm ϕ のホルマル被覆銅線を 300 回単相分布に巻いた。直流履歴曲線の測定は透磁率測定用コイルのうに更に励磁用コイルを 50 回巻き、シオフィの自記磁束計により行なった。電気抵抗の測定にはデジタルボルトメータ (H-P, 34654A) を使い、端子間隔 35 mm で行なった。試料の焼鈍は約 1×10^{-4} Torr の真空中で 900°C で 1 時間行なった。この際に加熱および冷却速度をそれぞれ 200°C/h, 100°C/h とした。

3. 実験結果ならびに考察

3.1 機械的性質

Fig. 1 にはリボン状 Fe-Al-Si 系合金の最小巻き付け径 D の値を示した。なお最小巻き付け径が 1 mm の試料については更に試料を 180° 折り曲げ、試料が破損しないか否かを調べ、180° 折り曲げ可能な組成を図中に ● 印で示した。図に見るように 17% Al 以下の Fe-Al 合金および 8% Si 以下の Fe-Si 合金試料は 180° 折り曲げ可能で靱性に富んでいるのに比べ、センダスト組成の合金は最小巻き付け径が 3~5 mm

と大きく脆いことがわかる。センダスト合金の実用化にあたっては、試

Fig. 1 Compositions of rapidly quenched Fe-Al-Si alloys (○ and ●) together with the result of minimum bending diameter, D (thickness: 20 μm , width: 1.5 mm). The numerical value in the figure shows the value of D and solid circles mean that the sample can be bent up to 180°.

料をダイスにより打ち抜きできることが必要である。その一つの目安として、ハサミを用いて試料を切断できるか否かを調べた。その結果、 D の値が 1 mm の試料はいずれも切断できたが、 D の値が 3~5 mm のセンダスト組成の試料は容易に破損した。

3.2 結晶構造

Fig. 2 には X 線回折写真の一例として、作製したままの 84.5 Fe-9.6 Si-5.9 Al 合金 (a) およびそれを 900°C, 1 h 焼鈍したもの (b) の回折写真を示した。図に見るように (a), (b) いずれの回折写真も明瞭な回折環を示し、しかも両者で差がない。この回折環を解析した結果、b. c. c. 構造 ($a_0 = 2.85 \text{ \AA}$) に対応した回折環以外に * 印で示した規則格子 {Fe₃Si (Al)} に対応する回折環があることがわかった。津屋ら⁷⁾ の 85.25 Fe-9.37 Si-5.38 Al についての結果では規則格子は存在せず本実験結果と異なるが、その原因については現在のところ不明である。

Fig. 3 には種々の組成の試料の X 線回折の結果をまとめて示した。また同図には小川、松崎⁹⁾ による鑄造 Fe-Al-Si 合金の構造解析の結果も併せて示した。図に見るように、超急冷法により試料を作製すると、鑄造法のそれに比べ規則格子の存在する組成の範囲がせばまってくる。ここで興味ある点は Fig. 3 の結晶構造の解析結果と Fig. 1 の機械的性質の結果とが対応しており、規則格子の存在が脆性に何らかの形で関与していることである。

3.3 磁化特性

以下の磁化特性については、Fig. 1 に示した Fe-Al-

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of 84.5Fe-9.6Si-5.9Al alloy. (a) as-prepared and (b) after annealing at 900°C for 1 h.

*: super-lattice line.

Fig. 3

The composition dependence of the crystal structure for rapidly quenched Fe-Al-Si alloys.

○ : b.c.c. single phase, ● : b.c.c. + super-lattice phases, ◐ : very weak super-lattice lines. --- : the composition range to form super-lattice for bulk Fe-Al-Si alloys.

Fig. 4 Composition dependence of H_c for rapidly quenched Sendust alloys after annealing at 900°C for 1 h.

Fig. 5

Frequency dependence of initial permeability for Sendust alloys of various compositions. —○—: as-prepared, —●—: after annealing at 900°C for 1 h.

Si 系合金でセンダスト組成に限って記述する。

3.3.1 直流磁化特性

作製したままの試料の直流履歴曲線から保磁力, H_c および印加磁界 1.6 Oe での磁束密度 $B_{1.6}$ を求めた。その結果 H_c , $B_{1.6}$ とも組成依存性がなく、それぞれ 0.14 ~ 0.25 Oe, 4 ~ 7 kG にばらついていた。焼鈍による磁化特性の変化についての予備実験の結果、900°C で 1 h 焼鈍した場合に H_c が最も減少することがわかったので、すべての試料を 900°C で 1 h 焼鈍した後、履歴曲線を再び測定し、 H_c と $B_{1.6}$ の組成依存性を調べた。

Fig. 4 には H_c の組成依存性を等高線で示した。なお同図には $\lambda_s = 0$ の線を示しておいたが、この線を求めるにはリボン状試料を磁化コイルに入れ、その両端を引っ張りながら履歴曲線を測定し、曲線が立ち上がるかあるいは逆に下がるかによって λ_s の正負を判定した。このようにして決定した $\lambda_s = 0$ の線は従来の鑄造合金についての結果¹⁰⁾ とほぼ一致する。また磁気異方性定数 $K = 0$ の線は多結晶試料の磁化曲線を Zaimovsky ら¹⁰⁾ が解析して決定したもの、 $K_1 = 0$ の線は単結晶試料のトルク測定により高橋ら¹¹⁾ が最近決定したものである。図で

は、 H_c が最も小さな組成は Al が 5.1 ~ 6.1 wt% で $\lambda_s = 0$ の線に沿っている。この H_c の組成依存性を津屋ら⁷⁾ の結果と比較した結果、両者は大体一致した。一方、焼鈍により $B_{1.6}$ の値は冷却状態でのそれに比べ増加したがその組成依存性はなく 5 ~ 7.7 kG の範囲であった。

3.3.2 高周波磁化特性

実用にあたって重要な初透磁率の周波数依存性を 1 ~ 100 kHz にわたって測定した。**Fig. 5** にはその結果の数例を示した。ここで μ'_i は 5 mOe の実効透磁率である。図に見るように 1 ~ 10 kHz では μ'_i はほとんど一定であるが以後周波数の増加と共に減少し、100 kHz では約 1 桁小さくなる。また、いずれの組成についても焼鈍により μ'_i は増加する。

Fig. 6 には作製したままの状態および 900°C で 1 h 焼鈍後の μ'_i の組成依存性を等高線でそれぞれ示しておいた。なお図(b)の二点鎖線は増本および山本²⁾ による直流での初透磁率の組成依存性を示す。図(a), (b)を比較してみると μ'_i が極大をとる組成は焼鈍することにより僅かながら Al の高濃度側にずれている。また図(b)に見るように μ'_i が極大をとる組成は従来の鑄造合金の結果とよ

Fig. 6

Composition dependence of initial permeability for rapidly quenched Sendust alloys. (a) as-prepared, (b) after annealing at 900°C for 1 h.

Table 1 Magnetic properties of rapidly quenched Sendust alloy and other soft magnetic materials.

Material	B_s (kG)	$\lambda(10^{-6})$ $H=50$ Oe	H_c (Oe)	$\mu_i'(f=1\text{kHz})$	$\rho(\mu\Omega \cdot \text{cm})$
Rapidly quenched Sendust	9	~ 0.3	0.03	2×10^4	110
Sendust (Bulk)	11	—	0.022	$\mu_0 = 3.5 \times 10^4$	81
Permalloy 4%Mo	8.7	—	0.05	$\mu_0 = 2 \times 10^4$	55
-79%Ni-bal Fe	4	—	0.1	$\mu_0 = 2 \times 10^3$	$> 10^8$
Mn-Zn Ferrite					

Fig. 7

Composition dependence of the electrical resistivity for rapidly quenched Sendust alloys after annealing at 900°C for 1 h.

く一致する。ここで興味ある点はセンダスト合金の初透磁率は $K = 0$, $\lambda_s = 0$ の線の間で組成で極大をとると一般に考えられているが、実際にはこの組成よりも Al の多い組成で極大をとっていることである。更に μ_i' の極大が $K_1 = 0$ の線よりも $\lambda_s = 0$ の線に沿っていることから、センダスト系合金の透磁率は磁気異方性よりも磁歪によって大きく支配されていると考えられる。

3.4 電気抵抗

作製したままの試料の比抵抗率は $90 \sim 120 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ にばらついており組成依存性は認められず、900°Cで1h焼鈍後のそれは **Fig. 7** に示すように、Si および Al にはあまり依存せず、Fe に大きく依存する組成依存性を示す。

本研究で調べたセンダスト合金で最も磁化特性の優れていたものの電磁気特性を、ヘッド用材料として用いられている種々の合金のそれと比較して **Table 1** に示しておいた。表を見てわかるように、超急冷法により作製したセンダスト合金の磁化特性は塊状センダスト合金のそれとほとんど等しく、パーマロイおよび Mn-Zn フェライトのそれに較べ優れている。

最後に、結晶構造解析にあたりご教示いただいた東北

大学の池田拓郎教授ならびに日頃ご討論いただいている日立金属(株)熊谷工場磁性材料研究所の宮崎健氏をはじめ皆様に感謝いたします。

〔参考文献〕

- 1) H. Masumoto: Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ., **25**, 388 (1936).
- 2) 増本 量, 山本達治: 日本金属学会誌, **1**, 13 (1937).
- 3) H. Senno, Y. Yanagiuchi, M. Satomi, E. Hirota and S. Hayakawa: IEEE Trans. Magn., **MAG-13**, 1475 (1977).
- 4) 山本達治, 移川欣男: 日本金属学会講演概要, p. 334 (1976・10月).
- 5) 金子秀夫, 本間基文, 田中熙巳, 菅屋正達: 日本金属学会講演概要, p. 334 (1976・10月).
- 6) H. Shibaya and I. Fukuda: IEEE Trans. Magn., **MAG-13**, 1029 (1977).
- 7) N. Tsuya, K. I. Arai and K. Ohmori: IEEE Trans. Magn., **MAG-15**, 1149 (1979).
- 8) 荒井賢一, 津屋 昇, 大森賢次, 伊藤 寛: 電子通信学会誌, J63-C, 151 (1980).
- 9) 小川四郎, 松崎義信: 日本金属学会誌, **B-15**, 242 (1951).
- 10) A. S. Zaimovsky and I. P. Sellisky: J. Phys., **IV**, 563 (1941).
- 11) 高橋 研, 下田準二, 脇山徳雄: 日本金属学会講演概要集, p. 227 (1980・4月).