Fe-Si-Al三元系合金シート製造並びにそれらの応用に関する研究(学位論文)

II-109 Fe-Si-Al 三元系合金シートの製造並びにそれらの応用に関する研究

山　元　　洋

Research on Production of Fe-Si-Al Ternary Alloy Sheets and Their Application

Hiroshi YAMAMOTO

Abstract

Magnetic materials play an important role in the field of the electrical communication and electronic equipment which have been advancing very rapidly. Among the soft magnetic materials, sillicon steel is generally used in the field of the high power machines and equipment while permalloy, in the field of the low power equipment. Permalloy is used in the production of magnetic head cores, microtransformers, magnetic shields, etc. However, the use of permalloy in the production of magnetic head cores presents various problems regarding its resistance to abrasive wear, machinability and strains caused in the process of lamination.

The Fe-Si-Al ternary alloy (Si=8to 11%, Al=4to 8% and the rest=Fe) to be discussed in the paper is generally called "Sendust" alloy having a permeability lower than that of permalloy and a specific resistivity almost twice that of permalloy. Its hardness is very great so that it is not subjected to stress under a mechanical action. That is, Fe-Si-Al ternary alloy has very desirable characteristics as a material for magnetic head cores. However, since the alloy of this system is hard and brittle so that it has been so far impossible to produce a sheet directly from its cost. The author, therefore, investigated various production methods such as powder metallurgy, powder rolling, electric discharge sintering, powder spraying, etc, in order to find out the best method for the production of the Fe-Si-Al ternary alloy sheets.

First, in order to discover the sintering conditions of the Fe-Si-Al ternary alloy in the powder metallurgy process (production of powder→pressing operation→sintering→product), the compressibility, the sintering temperature and time and the atomosphere were investigated and thereafter, in order to improve the sintering and other characteristics of the Fe-Si-Al ternary alloy, the types and kinds of additions were examined.

As to the powder rolling process, there was no detailed data available, so that the investigation started with the production of Fe-Si-Al ternary alloy powder and concluded with the discovery of the data or productions conditions. Thereafter, the effects of the rolling conditions on the characteristics of the sheets were investigated, thereby establishing the rolling conditions. The sintering temperature and time and the atomosphere were investigated in detail with the use of the green sheets rolled under the optimum conditions in order to examine the electromagnetic characteristics of the sheets.

The newly developed electric discharge sintering process has a remarkable advantage that a sheet in any thickness can be produced in the air within a short time. Therefore, the discharge conditions such as the discharge current, the pressure applied, the succeeding pressure

and the discharge time were investigated in order to find out the effects of the discharge conditions on the mechanical and physical properties of Fe-Si-Al ternary alloy. Whether mixed different powders are alloyable or not (for example : Fe-Si-Al ternary alloy and Fe powders) was also studied because its alloyability is a requirement in the production of head cores. The electric discharge sintering process has various advantages, but the dies used in this method present many problems which munt be solved.

The powder spraying process can be applied to the mass production of Fe-Si-Al ternary alloy sheets on the commercial base, which products the sheets within a relatively short time as in the case of the electric discharge sintering process. Therefore, this method was actually used in the production of Fe-Si-Al ternary alloy sheets. In the powder spraying process, the powder must be melted in a gas flame and immediately adhered to the base. In this case, the powder has a tendency of being oxidized, so that the types and kinds, composition and sealing of the gas flame, the temperature of the base, the spraying distance, etc were investigated in detail, thereby establishing the optimum spraying for Fe-Si-Al ternary alloy powder, based on the electromagnetic properties of the sprayed sheets. It is considered that thus produced sheets contain much oxides as compared with the sheets produced by other method. As the sprayed sheets are rapidly cooled, the sheets produced by this method were compared with those produced by other methods in order to find out the crystallographical differences between them.

Finally, in order to investigate the applicability of Fe-Si-Al ternary alloy sheets produced by each of above described methods, the magnetic audio-heads were fabricated and the charateristics of the impedance, the bias, the recording in-out-put, record-play back frepuency, etc. were measured, as properties of these heads in audio frequency bounds, and compared with those of the magnetic audio-head made by permalloy sheets.

Conclusion

As the results of the above investigation the production of Fe-Si-Al ternary alloy sheets which have so far been impossible becomes possible by the powder metallurgy, the powder rolling, the electric discharge sintering, the powder spraying process. The audio-heads whose cores are made of the sheets are superior in mechanical properties to those whose cores are made of the permalloy sheets. As to the electrical properties, the former are substantially the same as or superior the latter.

In the near future, Fe-Si-Al ternary alloy sheets may be industrially used as a material for core instead of permalloy sheets.

第1章 緒　言

磁性材料は近年エレクトロニクスの進歩にともない，電気通信機械や電子機器の分野においては大変重要な役割を演じている。この中の軟質磁性材料としては置換型の合金，すなわち Fe-Ni 系合金，Fe-Si 系合金，Fe-Al 系合金，Fe-Co 系合金などがあるが，これらのうち強電用としては主として Fe-Si 系合金（珪素鋼），弱電用としては Fe-Ni 系合金（パーマロイ）が使用されている。

本研究でとりあげた Fe-Si-Al 三元系合金（Si8～11%，Al4～8%，残部 Fe）は一般にはセンダスト合金[1)～20)]と呼称されているもので，この合金は硬くて，脆いため珪素鋼，パーマロイのように鋳造品からシートに製造することは従来不可能であったので，一般に磁心材料としての応用分野には用いられていなかった。しかし，この系の合金は高周波用のフェライトと比較すると，比抵抗は小さいが透磁率は高く，また商用周波数用の Fe-Si 系合金に比較すると透磁率も高く，さらに比抵抗が高い。したがって，もしこの系の合金のシートの製造が可能になれば，今までの高周波用鉄心材料と低周波用鉄心材料の中間を行くものとして注目されるにちがいない。ところが最近軟質磁性材料として，とくにその硬いという性質も加味して磁気ヘッド用コア材料として注目され始めた。このためこの系の合金のシートの製造に関する研究が重要になってきた。

著者はこれら Fe-Si-Al 三元系合金のうち Si 約9.6%, Al 約5.4%を含む鉄合金をとりあげ，粉末冶金的な種々の方法を用いて Fe-Si-Al 三元系合金シートの製造法，それらの電磁気的性質，さらにはオーデイオ磁気ヘッドコア材料としての適用性について実験検討を行なった。

第2章　粉末冶金法による Fe-Si-Al 三元系合金の電磁気的性質

2-1　まえがき

Fe-Si-Al 三元系合金のセンダスト組成の鋳造品における従来の研究は，数多く報告されている。一方粉末冶金法による Fe-Si-Al 三元系合金の製造に関しては G. Rassman[14], E. Adams[15][16] らが報告しているが，いずれも詳細な報告はなく，また国内においては粉末冶金法による報告は一つもない。

本章では，これら酸化しやすく，圧粉性の悪い Fe-Si-Al 三元系合金粉に鉄粉を圧粉時に入れ結合剤の役目をさせて圧粉し，このときの圧粉体の焼結条件を確立した。さらに焼結に寄与し，磁心材料として要求される高い抵抗値を与える目的で，ボロン，リン，チタンなどの添加元素を加え，このとき得られた焼結体について電磁気的性質を測定した。

2-2　実験方法

実験に使用した原材料としては電解鉄(99.9%)，シリコン(99.9%)，アルミニウム(99.9%)を用いた。これらを真空溶解法によってセンダスト合金組成（Si 9.6%, Al 5.4%, Fe Bal）から「鉄の組成（85%）において20%抜いた」インゴットを製造し，これをスタンプミルを用いて粉砕し，−325メッシュのふるいを通ったものを母粉末とした。Table 2-1 にみるようである。このような粉末を用いてプレスを行なうとき，圧粉体の化学組成を所定のセンダスト合金にするために鉄粉20%を添加し，よく混合した。使用鉄粉は電解鉄粉とカーボニル鉄粉とであるが，このような鉄粉はもちろん結合剤としての作用を兼ねているわけである。Table 2-2 は Fe-Si-Al 三元系合金粉末ならびに使用鉄粉についての粒度分布および流動度（sec/50g）などの測定結果である。また添加物としてのボロンはボロン粉末，フェロボロン（21.4%B）粉末，リンは赤リン粉末，フェロリン（21.4%P）粉末，チタンとしてはフエロチタン（41.66% Ti）粉末を使用した。これら粉末の粒度はいずれも −325 メッシュである。試料の成型はプレス圧 6t/cm² で行ない，磁気特性測定としてはリング型（外径26.9mm，内径16.9mm，高さ6.9mm），抵抗，ビッカース硬さ，組織測定用に棒状試料(長さ60mm，巾9mm，高さ5mm)を作製した。これらを高純度水素中並びに真空中(1×10⁻²～1×10⁻³mmHg) 炉中で，焼結温度はいずれも1150°C，焼結時間として 1, 3, 5hr で焼結を行なった。ただし，添加物を入れた試料については，いずれも使用鉄粉は電解鉄粉，焼結温度 1150°C，焼結時間 3hr の一定とした。

Table 2-1　Chemical composition of Fe-Si-Al ternary alloy melted in vacuum.

	Al(wt %)	Si (wt %)	Fe(wt %)
Chemical Composition	6.40	11.71	Bal.

Table 2-2　Particle size, apparent density and flow rate of powder used.

powder used / mesh	Fe-Si-Al ternary alloy powder	Electrolytic iron powder	Carbonyl iron powder
100/145	—	11.0	average particle size 4.5μ
145/200	—	30.0	
200/250	—	11.4	
250/325	—	24.4	
−325	100	22.7	
apparent density(g/cm³)	—	2.77	—
flow rate (sec/50g)	no flow	25.3	no flow

これら試料の磁気測定について，静特性は光電管法による高感度自記磁束計により，また動特性としての周波数特性についてはマクスウェルブリッジ方式，比抵抗は電位差計法，硬さはビッカース硬さ計（荷重500g），比重は水中法によって行なった。組織は光学顕微鏡を用いて観察した。

2-3　実験結果並びに考察

Fe-Si-Al 三元系合金粉は非常に酸化しやすいため，圧粉体の焼結の際の雰囲気は十分考慮しなくてはならない。本実験においても水素中，真空中の両者の雰囲気で焼結を行なったが，水素中雰囲気では試料が酸化し，焼結が行なわれなかったので，以後の実験は真空中で全て行なった。

2-3-1　電解鉄，カーボニル鉄粉使用の諸特性

焼結 Fe-Si-Al 三元系合金を製造するために使用した電解鉄粉ならびにカーボニル鉄粉については，Table 2-2 から知られるように，電解鉄粉の場合には粒度として 200 メッシュ以下が60%であり，粒度としては比較的大きいが，これは圧粉性を良くするためである。またカーボニル鉄粉は 4.5μ ときわめて粒度

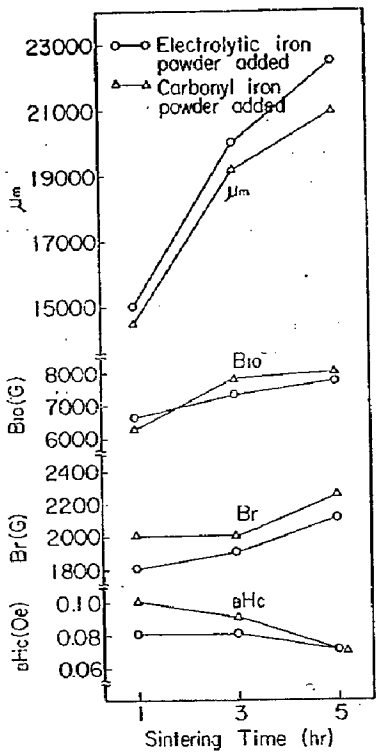


Fig. 2-1 Effect of sintering time on magnetic properties of Fe-Si-Al ternary alloys, sintered at 1150°C in vacuum.

は小さいが，圧粉体密度の上からみると，両者とも 5.0～5.1g/cm³ と著しい相違は認められなかった。

Fig. 2—1 は使用鉄粉として，電解鉄粉あるいはカーボニル鉄粉を用いて所定の Fe-Si-Al 三元系合金を製造するとき，焼結温度 1150°C の一定下において焼結時間に伴う磁性の変化をみたものである。Fig.2—1 から知られるように，焼結時間が増すにつれ，$_BH_c$ は両者とも下がってくるが，1hr，3hr では電解鉄粉使用の方が低い値を示す。μ_m，Br，B_{10}，はいずれも焼結時間が増すにつれ増加する傾向がある。特に，1hr，3hr 焼結を比べると，焼結時間の 3hr のものの方が焼結効果が顕著であるようにみえる。最大透磁率（μ_m）は電解鉄粉を使用した場合の方がいずれの時間においても高い。

Fig. 2—2 は Fig. 2—1 と同一焼結条件で作った試片について，比抵抗，密度，ビッカース硬さなどを測定した結果である。これでみると，焼結時間の増加に伴い，密度，硬さともに増加する傾向がある。また，使用鉄粉による値の相違はあまり認められない。さらに 3hr と 5hr の場合を比較してみると，Fig. 2—1 におけると同様に大きな差異はみられない。比抵抗は焼結時間が増すにつれて小さくなる傾向が見られる。これらはいずれも Photo. 2—1 に見られるように焼結時間が増すにつれ粒の成長が起こってくることに起因するものと思われる。

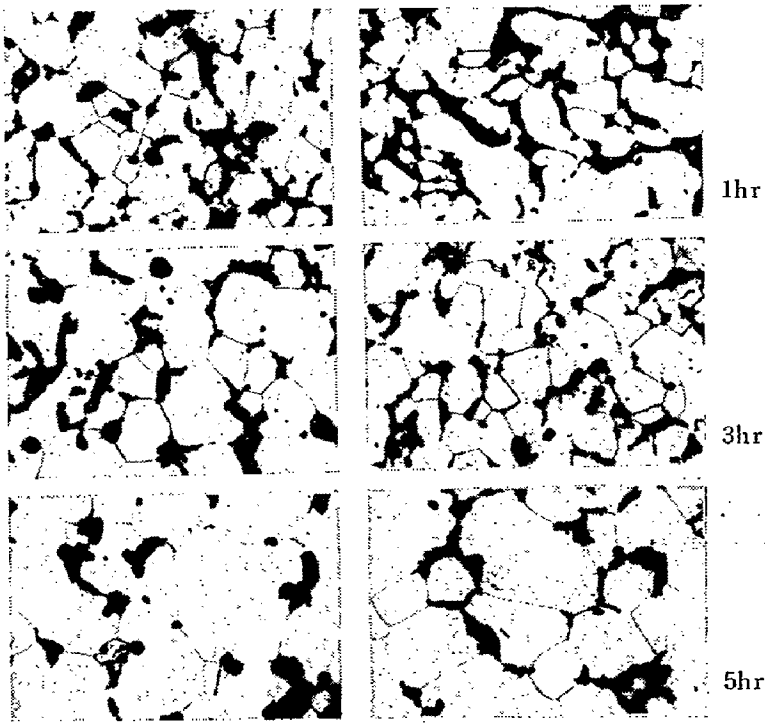


Photo. 2—1 Microstructure of sintered Fe-Si-Al ternary alloys.

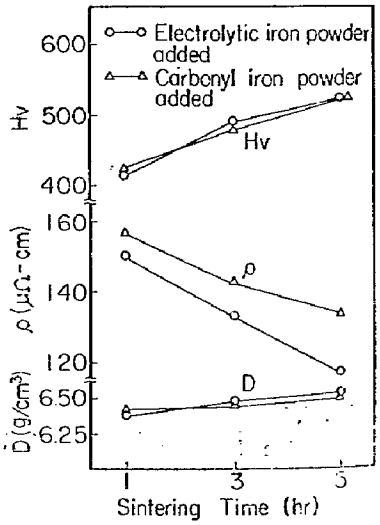


Fig. 2-2 Effect of sintering time on physical properties of Fe-Si-Al ternary alloys, sintered at 1150°C in vacuum.

2—3—2 ボロン，リン，チタン添加の電磁気的特性に及ぼす影響

添加元素としてのボロンは，ボロン粉末，フェロボロン粉末の形で添加した場

合，合金粉末は焼結体をまったくぬらさず，焼結体表面に汗状として析出することがわかった。この結果からみても Fe-Si-Al 三元系合金にボロン添加は粉末冶金法の場合には不可能である。

リン添加の場合には，リンを赤リンあるいはフェロリンの状態で0.2～1.0％まで，0.2%おきに添加し，それらの添加効果を検討してみた。このとき赤リンは低融点(M. P. 280° C)であるので，焼結温度が1150° Cのように高く，しかも真空中加熱をする場合には，当然揮散することも考えられる。このような理由で，フェロリンを添加した場合との比較を行なった。Fig. 2—3 は赤リン添加の場合の焼結 Fe-Si-Al 三元系合金の磁性値を示したものであるが，0.2％添加のところで，無添加のものに比べ，最大透磁率は電解鉄粉を使用したものの約½，また $_BH_C$ の値は 0.10Oe と約25％以上の上昇を示す。さらに赤リン添加の増加に伴い $_BH_C$ は増加の傾向を示し，μ_m，B_{10} は減少してくる。Br は添加量の増加に伴い，それほど顕著な変化は認められない。Photo. 2 -2 は赤リン添加の組織であるが，添加量によってそれほど顕著な相違はない。これは焼結に伴って赤リンが揮散するためであろう。Fig. 2—4 はフェロリンを添加した場合の磁気特性である。これらは赤リン添加の Fig. 2-3 の場合に比べ，μ_m，Br，B_{10} ともに著しい減少の傾向がある。たとえば，Fig. 2—4 でみられるように μ_m は1.0% P添加の場合には2000と特に低くなってくる。また

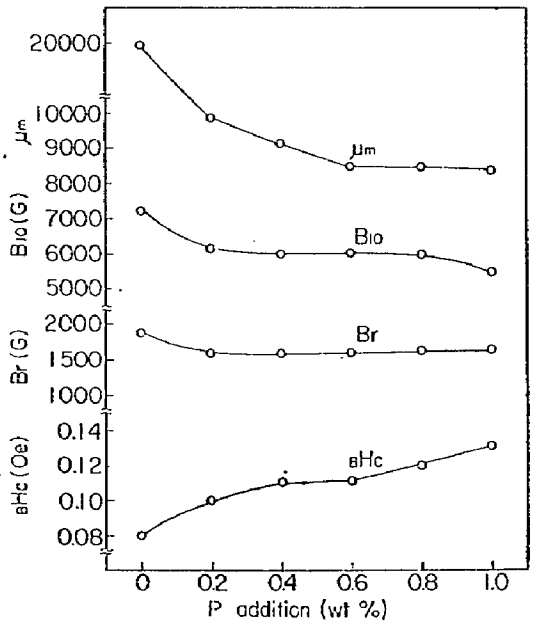
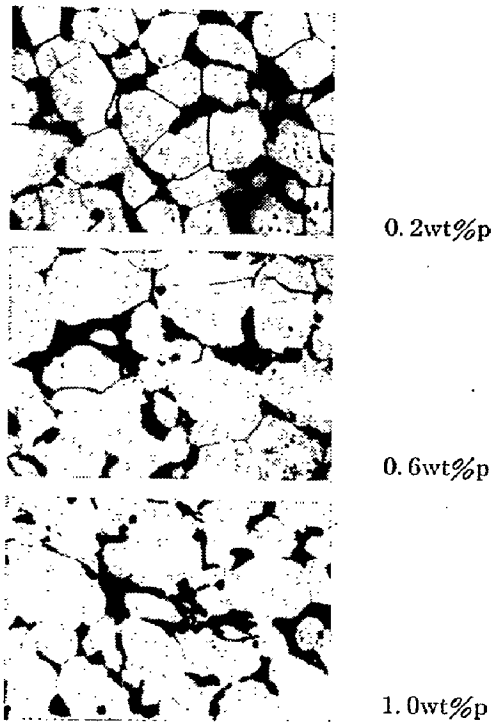


Fig. 2-3 Effect of red phosphorous addition on magnetic properties of Fe-Si-Al ternary alloys, sintered at 1150°C for 3hr in vacuum.



×120

Photo. 2—2 Microstructure of Fe-Si-Al ternary alloys in addition with red phosphorous.

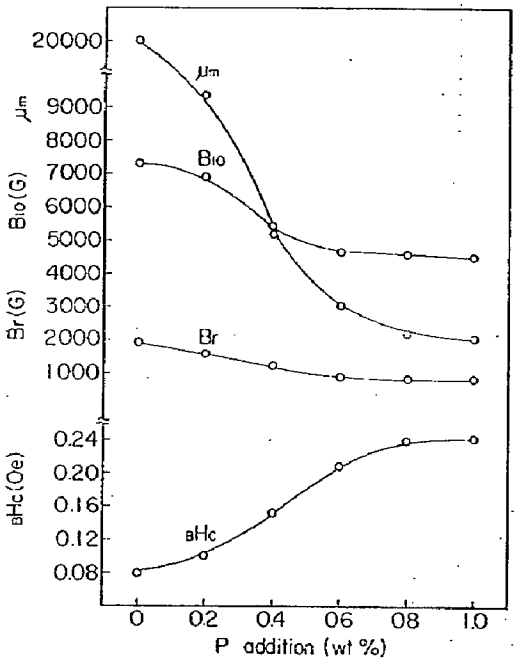


Fig. 2-4 Effect of Fe-P addition on magnetic properties of Fe-Si-Al ternary alloys, sintered at 1150°C for 3hr in vacuum.

$_BH_C$ は赤リンの場合に比較して大きく，かつ添加量の増加に伴い顕著な増加を示している。

Fig. 2—5～2—6 は赤リンとフェロリンを添加した

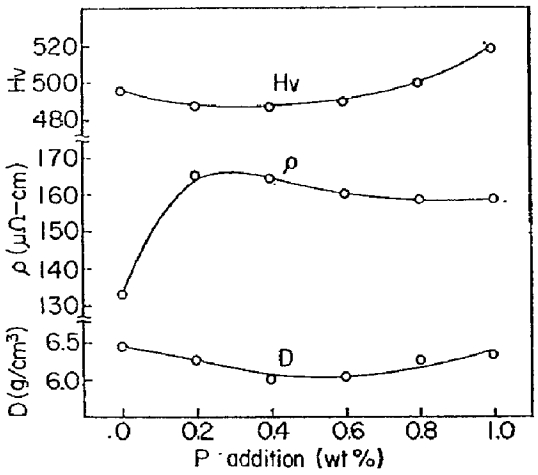


Fig. 2-5 Effect of red phosphorous addition on physical properties of Fe-Si-Al ternary alloys, sintered at 1150°C, for 3hr in vacuum.

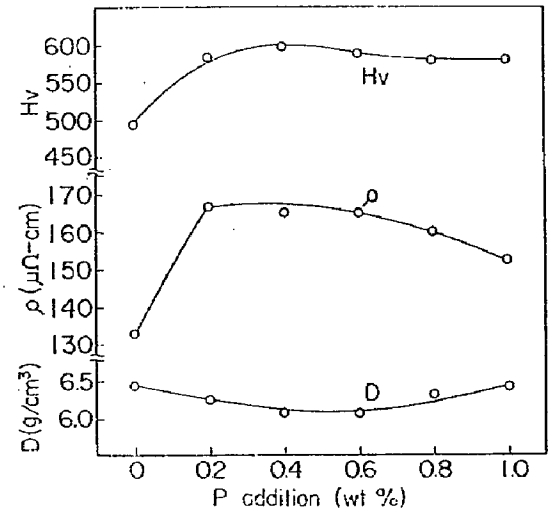


Fig. 2-6 Effect of Fe-P addition on physical properties of Fe-Si-Al ternary alloys, sintered at 1150°C for 3hr in vacuum.

場合の比抵抗，密度およびビッカース硬さを示したものである。焼結密度についていうと，いずれの場合にも，リン添加量がごくわずかであるところでは小さく低下を示しているが，0.8％を越えるあたりから増大している。特にフェロリンで添加した場合の方がこの傾向は顕著であるようだ。比抵抗値においては，添加量が多くなるにつれやや下がる傾向があるが，いずれの場合にも無添加のものよりは高い。ビッカース硬さについては，赤リン添加の場合には添加量の増加に伴い値は増加する。しかしフェロリンの場合にはあまり変化を示さないが，値そのものとしては，フェロリンで添加したものの方が高い値を示す。Photo. 2—3 は

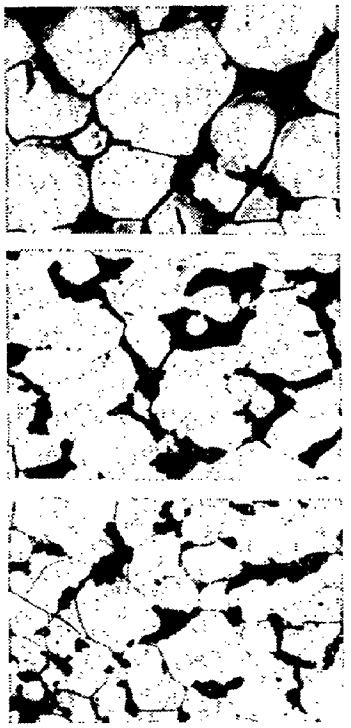


Photo. 2—3 Microstructure of Fe-Si-Al ternary alloys in addition with Fe-P.

フェロリン添加の組織であるが，赤リン添加に比べ少し結晶粒が大きいように思われる。

Fig. 2—7 はフェロチタンという状態でチタンを添

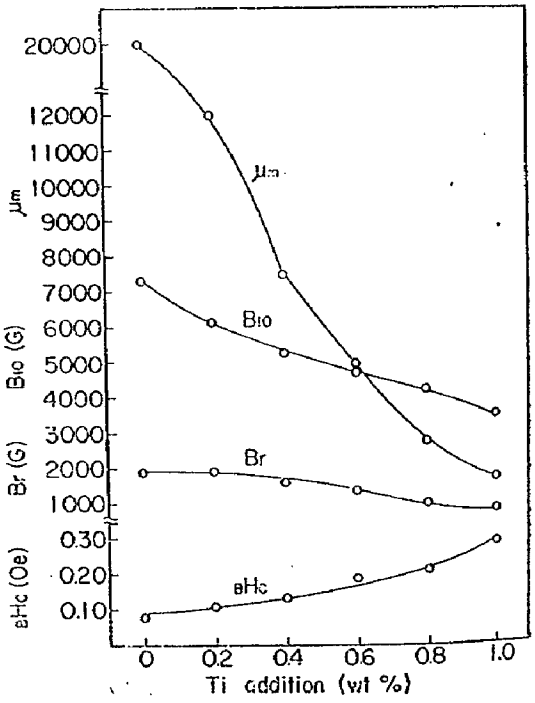


Fig. 2-7 Effect of Fe-Ti addition on magnetic properties of Fe-Si-Al ternary alloys, sintered at 1150°C for 3hr in vacuum.

加した場合の磁性値を示したものであるが，これらの結果から見ると，$_BH_C$ はチタンの添加量に伴い増加の傾向が著しく，1.0% Ti 添加では 0.29Oe にも達する。従って μ_m は0.2～1.0%チタンを添加すると，無添加の場合の約10%程度の値まで下がってくる。Br, B_{10} も少しく下がる傾向がある。Fig. 2—8 はフェロチタン添加の場合のチタン添加量に伴う密度，比抵抗値の変化をみたものであるが，密度は添加量に伴い，

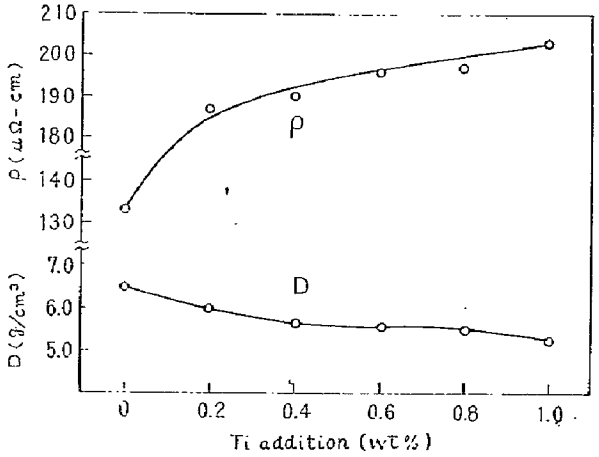


Fig. 2-8 Effect of Fe-Ti addition on physical properties of Fe-Si-Al ternary alloys, sintered at 1150°C for 3hr in vacuum.

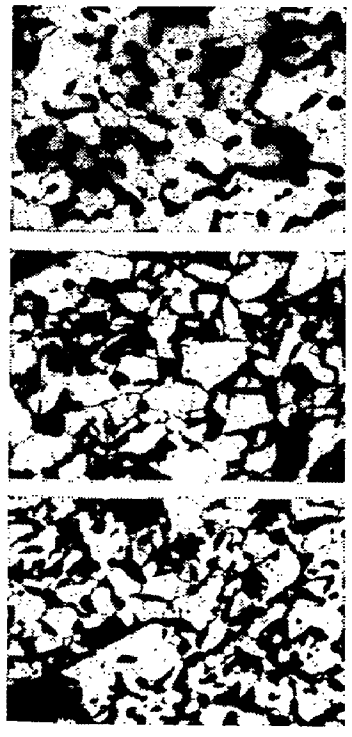


Photo. 2—4 Microstructure of Fe-Si-Al ternary alloys in addition with Fe-Ti.

ごくわずかずつ下がる傾向にある。また，抵抗値はさきに述べたリン添加の場合より大きく，かつ添加量に伴って増加する。ビッカース硬さについては，Photo. 2—4 で知られるように非常に穴が多く，粒内をダイヤモンドの先端でたたくことができないので測定を行なわなかった。一般にフェロチタンでチタンを添加した場合には，組織写真で知られるように，穴が非常に多く焼結が進んでいないように思われる。この理由については 1150°C という焼結温度では，温度不足であることに起因するであろう。

2—3—3 周波数特性

Fig. 2—9 はマクスウェルブリッジ方式によって焼結 Fe-Si-Al 三元系合金の実効透磁率（測定範囲は 3kHz～500kHz）を測定したものである。

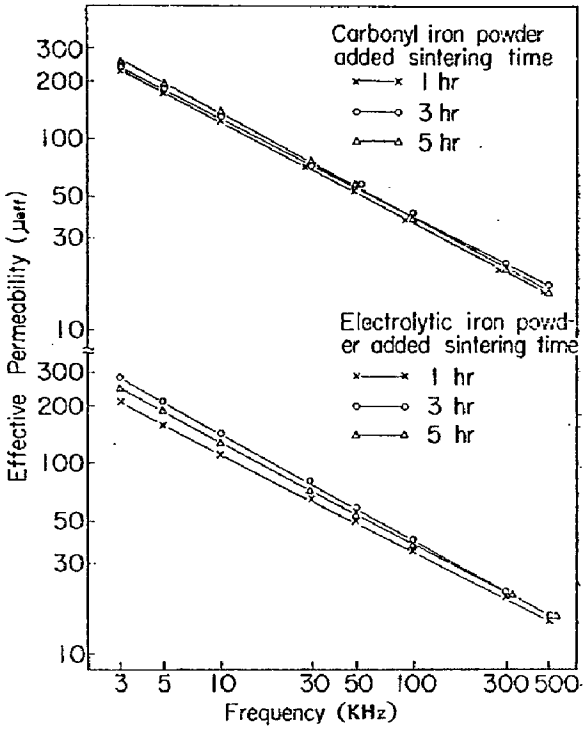


Fig. 2-9 Frequency characteristics of Fe-Si-Al ternary alloys, sintered at 1150°C for 1～5hr, in vacuum.

このときの測定結果からみると，カーボニル鉄粉を使用したものにおいては，焼結時間にあまり関係がないようである。たとえば3KHz でその値は 240 前後，500KHz では16前後である。これに対し，電解鉄粉を使用したものでは，焼結時間 1hr と 3hr では 3hr の方が μ_{eff} は高いが，5hr 焼結のものについてみると，焼結時間が短い 3hr のものがよくなっている。このことの理由については，いまのところ判然としない。

Fig. 2—10 は赤リンとフェロリンを添加した場合の周波数特性である。赤リンで添加したものでは，添

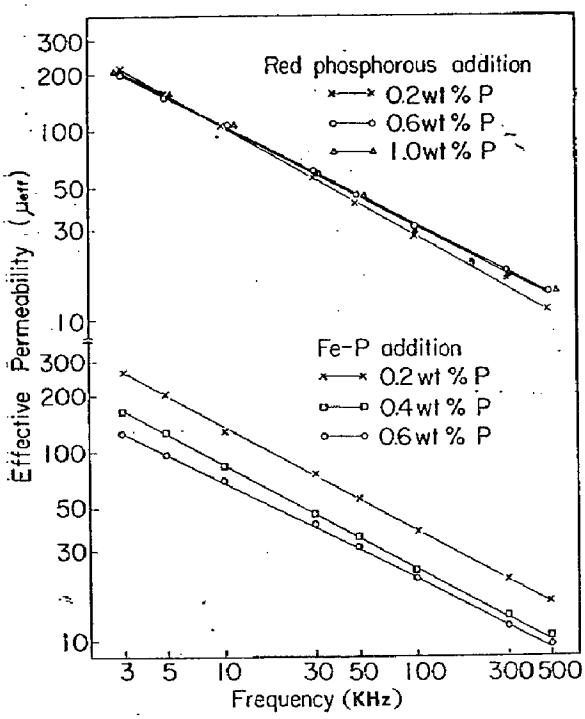


Fig. 2-10 Frequency characterics of Fe-Si-Al ternary alloys, in addition with red P and Fe-P, sintered at 1150°C for 3hr in vacuum.

加量によってほとんど変化なく，周波数特性は周波数が高くなると直線的に下がる。フェロリンの場合には，前述のように磁気特性がその添加量に伴い悪くなるように，周波数特性においても添加量の増加に伴って悪くなる傾向がある。

Fig. 2—11 はフェロチタン添加の周波数特性であるが，3KHz における実効透磁率は他の添加物の値よりも大きくなっている。この理由は，組織からわかるように，抵抗値が他のものに比べ著しく高く，その影響と考えらる。

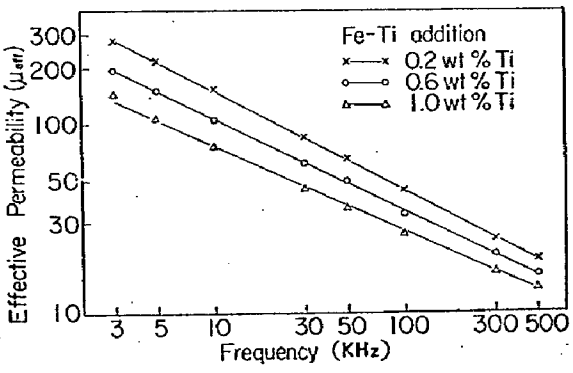


Fig. 2-11 Frequency characteristics of Fe-Si-Al ternary alloys, in addition with Fe-Ti, sintered at 1150°C for 3hr in vacuum.

周波数特性は材料の厚さに大きく作用される。上述の周波数特性測定試料の厚さは 6mm である。そこで焼結 Fe-Si-Al 三元系合金（電解鉄粉使用，焼結時間 3hr のもの）をスライスして，0.71mmにし，その実効透磁率を測定した。これをを従来の V. T. R. のヘッ

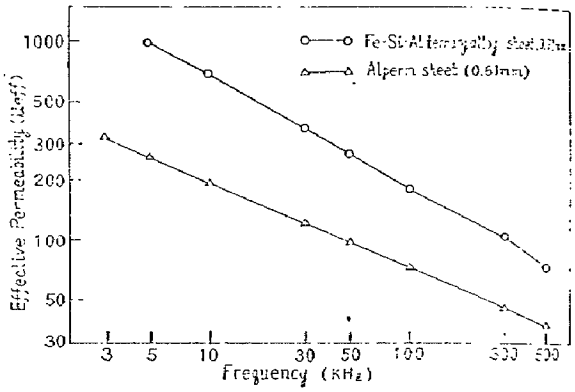


Fig. 2-12 Frequency characteristics of Fe-Si-Al ternary alloy sheet and Alperm sheet, Fe-Si-Al ternary alloy sheet sintered at 1150°C for 3hr in vacuum.

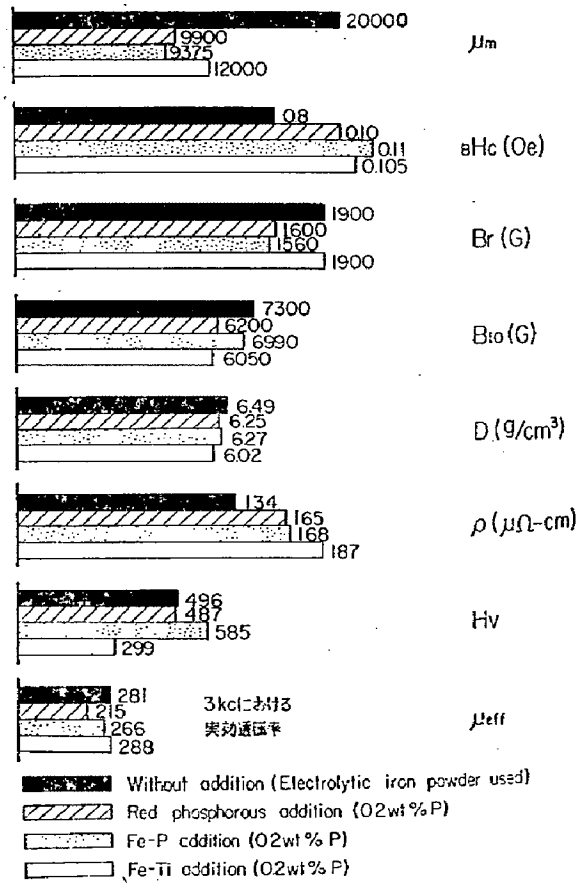


Fig. 2-13 Effect of P and Ti additive elements on some properties Fe-Si-Al ternary alloys, sintered at 1150°C for 3hr in vacuum.

ドのチップとして使用されてきたアルパーム（16% Al）の厚さ0.60mmのものと比較すると，Fig. 2—12からみられるように焼結 Fe-Si-Al 三元系合金の値がはるかにすぐれていることが知られた。Fig. 2—13は焼結 Fe-Si-Al 三元系合金および，赤リン，フェロリン，フェロチタンを添加した Fe-Si-Al 三元系合金（0.2%P，あるいは0.2%Ti）を比較のためチャートとしてまとめたものである。

2-4 むすび

以上の実験を要約すると，次のようである。

(1) Fe-Si-Al三元系合金粉の焼結雰囲気は真空中(1×10^{-2}～1×10^{-3}mmHg）が最適である。

(2) 合金粉末（11.71% Si, 6.40% Al, 残部 Fe）を83%として，17%鉄粉末を添加すると，Fe-Si-Al 三元系合金としての所定成分に達する。このときの添加鉄粉は合金粉末の結合剤としての作用も行なうが，この目的に用いる鉄粉として，カーボニル鉄粉と電解鉄粉の両者について検討してみた。この結果として得られた諸特性の上からみると，電解鉄粉の方が良好であった。

(3) 試料の諸特性は焼結時間が長いほど向上する。

(4) ボロン添加は Fe-Si-Al 三元系合金粉の焼結に際しては，焼結体を濡らさず添加物としては不適当である。

(5) 赤リン，フェロリン添加は，磁性値をかなり劣化させる。しかし，抵抗値は増大させる。

(6) フェロチタンを添加した試料においては，焼結温度1150°C では焼結不足であり，試料に多く穴を生じている。

(7) 周波数特性は厚さに大きく左右されるが，同程度の厚さのアルパーム（0.60mm）と焼結 Fe-Si-Al 三元系合金（0.71mm）を比較した結果，焼結Fe-Si-Al 三元系合金の方が実効透磁率は500KHzにおいて約2倍の値を示し，アルパームより良い結果が得られた。

第3章　粉末圧延法によるFe-Si-Al三元系合金シートの製造並びにそれらの電磁気的性質

3-1 まえがき

前章では Fe-Si-Al 三元系合金粉の焼結の実験を行なった。本章は本研究テーマであるシートの製造法の一つとして，粉末圧延法によって Fe-Si-Al 三元系合金シートを製造する場合の基礎的並びに実用的データを得ることを目的とした。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た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電磁気的性質を調べた。

3-2 実験方法

実験に用いた粉末は機械的粉砕粉と液体噴霧粉[21]である。機械的粉砕粉とは，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して Table. 3—1 の No. 1, No. 2 に見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砕したのち，ボールミル（湿式法）で粉砕

Table 3-1 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	〃

した。粉砕時間は 100～150hr である。液体噴霧粉では，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るつぼをおいてその中で試料を溶解した。溶湯はアルミナ製ストッパーおよびノズルを通じて噴射させた。噴霧条件は Table. 3—2 に示す。1回のるつぼ装入量は 1.5～1.7kg であり，

Table 3-2 Condition of atomization

Water Pressure (kg/cm²)	Temperature (°C)	Metal Nozzel Dia. (mmφ)	Atomosphere
65	1450～1550	2.5	Argon

Table. 3—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，粒度分布はフルイ分けによった。また見掛け密度および流動度は，それぞれ JISZ2502, Z2504 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[22]（ロール寸法

は，直径300mm，面距離360mm）を使用した。焼結は前章の真空度より高い真空中（真空度4×10^{-4}～5×10^{-5}mmHg）で1200～1250°C，2～4hr 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の短冊型試料を焼結シートから研摩機を用いて切り出した。試料の電磁気的性質，物理的諸特性の測定方法は前章で述べたものと同様である。

3—3 実験結果並びに考察

3—3—1 粉末の性状

Phoro. 3—1 は機械的粉砕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。一般に機械的粉砕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，粉砕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。

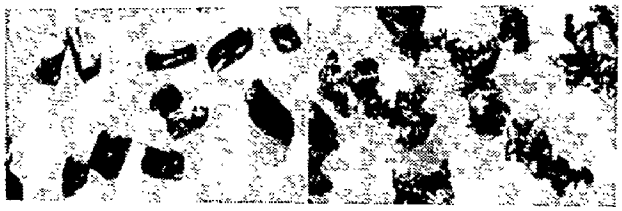


Photo. 3—1 Mechanical crushed powder　　Photo. 3—2 Atomized powder

Photo 3—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 3—1 から知られるように，Al の成分が所定の Fe-Si-Al 三元系合金（Sendust 合金組成）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—3 は上記粉末について粒度分布，見掛け密度，流動度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砕粉は2.56～2.62g/cm³ であるが，液体噴霧粉のそれは 1.84～2.11g/cm³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。

3—3—2 圧延条件

各種の条件下において粉末圧延を行ない，これらの結果を総合して Table 3—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 3—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 Fe-Si-Al 三元系合金の粉末においては，ロール間隔として−0.1～−0.2mm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，その詳細を次に述べる。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

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

Table 3-3 Physical properties of Fe-Si-Al ternary alloys powder

Particle 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/cm³)	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.

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。即ち，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 3—5 のように No.3 が非常に薄いが，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 4.6～5.2g/cm³ 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—3 は Fe-Si-Al 三元系合金グリーンシートの概観である。

Table 3-5 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/cm³)	4.61	5.20	4.76	4.69	4.73	4.68

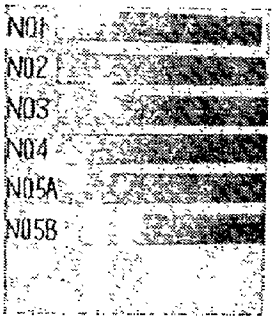


Photo. 3—3 Fe-Si-Al ternary alloy alloy sheets

3—3—3 焼結条件

圧延品の焼結は高真空（4×10^{-4}～5×10^{-5}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. 3—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 は顕著な変化はしない。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. 3—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

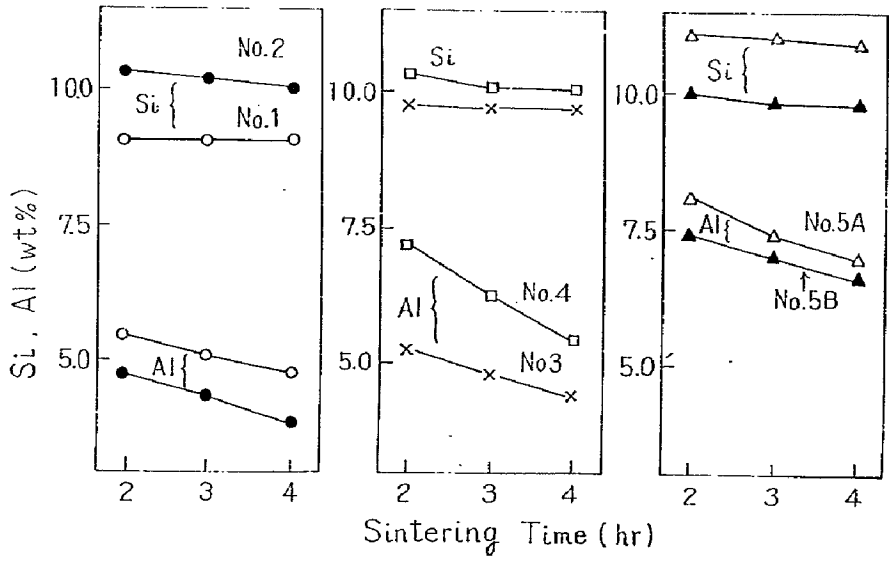


Fig. 3-1 Relation between sintering time and composition change of Si and Al in sintered Fe-Si-Al ternary alloy sheets. No.1～No.4 were sintered in vacuum at 1250°C, No. 5A and No. 5B were at 1200°C.

体の密度が高く，次いで No.4，No.5 がこれにつぎ，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。もともとこの系におけるセンダスト組成の鋳造の理論密度は 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 3—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

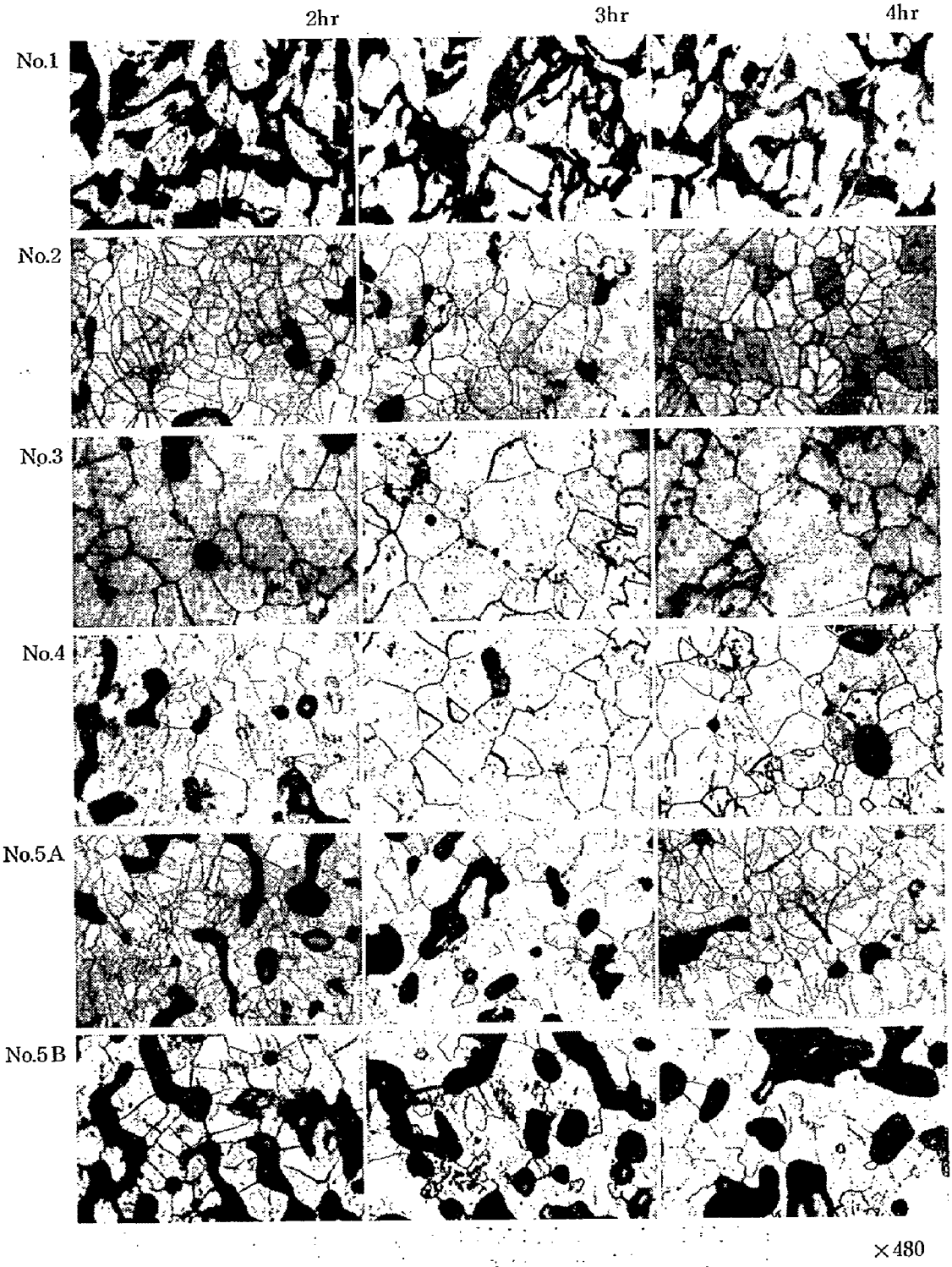


Photo. 3—4 Microstructure of sintered Fe-Si-Al ternary alloy sheets.

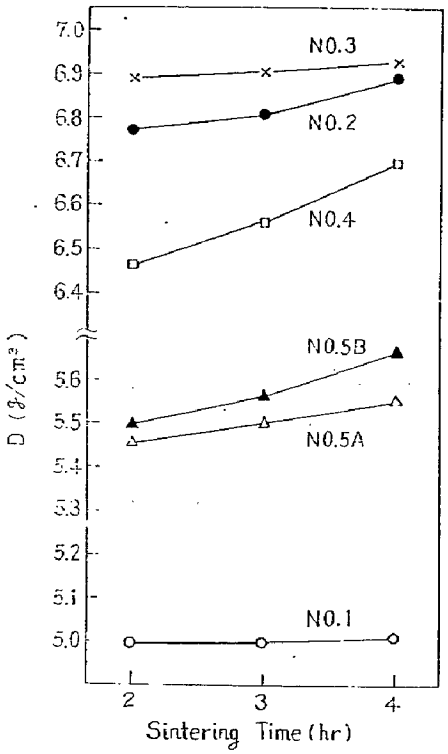


Fig. 3-2 Effect of sintering time on the density of Fe-Si-Al ternary alloy sheets.
No.1～No.4 were sintered in vacuum at 1250°C, No.5-A and No. 5-B were at 1200°C.

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くる。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な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。

3—3—4 Fe-Si-Al 三元系合金シートの諸性質

焼結 Fe-Si-Al 三元系合金シートの磁気特性については Fig. 3—3～Fig. 3—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，Br, B_{10}

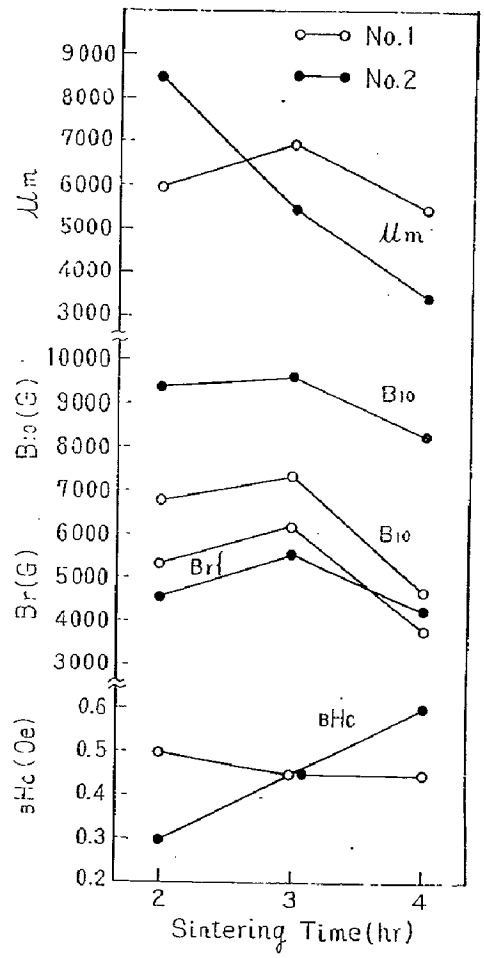


Fig. 3-3 Effect of sintering time on magnetic properties Fe-Si-Al ternary alloy sheets sintered at 1250°C in vacuum.

はともに 1250°C, 3hr 焼結において最大値を示している。また $_BH_C$ 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くなっている。そして3hrの焼結のときの $_BH_C$ は No.1, No.2 のいずれも 0.45Oe 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 Br 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Br, B_{10}のいずれも低下し，$_BH_C$ 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，$_BH_C$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

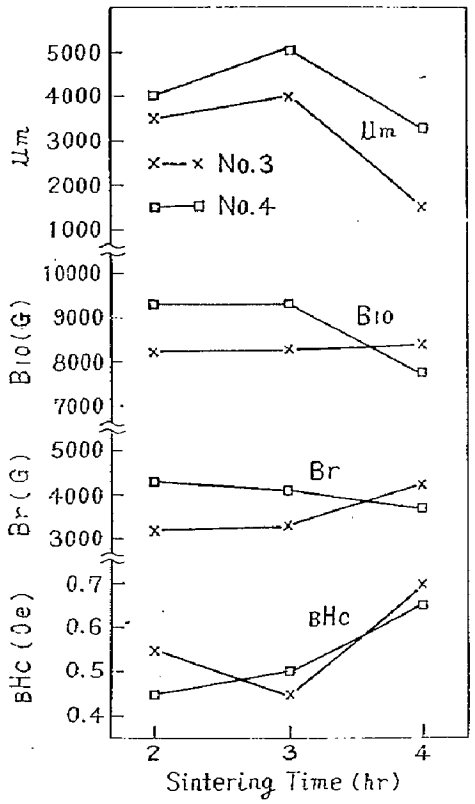


Fig. 3-4 Effect of sintering time on magnetic properties of Fe-Si-Al ternary alloy sheets sintered at 1250°C in vacuum.

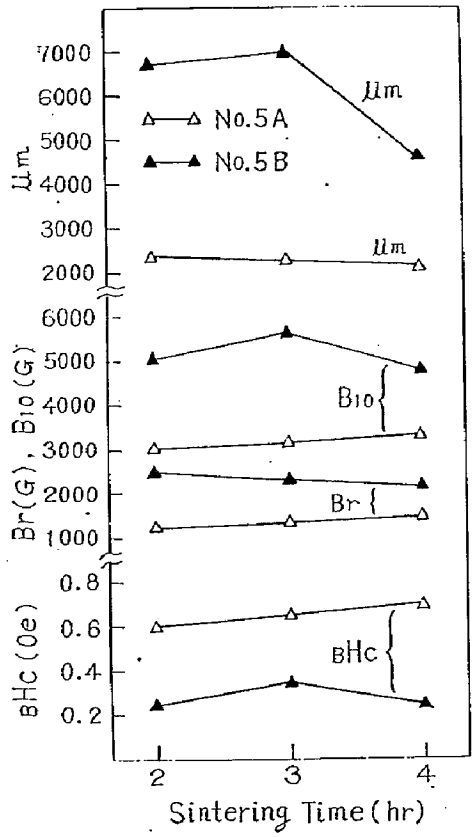


Fig. 3-5 Effect of sintering time on magnetic properties of Fe-Si-Al ternary alloy sheets sintered at 1200°C in vacuum.

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 $_BH_C$のほかに，Br，B_{10} の値と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。

抵抗値と焼結時間の関係は Fig. 3—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 160～240$\mu\Omega$-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 100～160$\mu\Omega$-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$\mu\Omega$-cm と鋳造試料にほぼ近い値を示している。

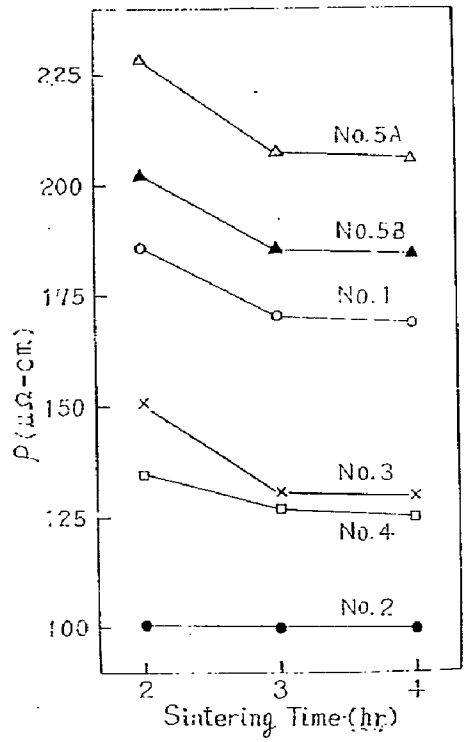


Fig. 3-6 Effect of sintering time on resistivity of Fe-Si-Al ternary alloy sheets.

微小ビッカースかたさは Fig. 3—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鋳造合金を機械的に粉砕したものをその原料としているのであるが，その鋳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

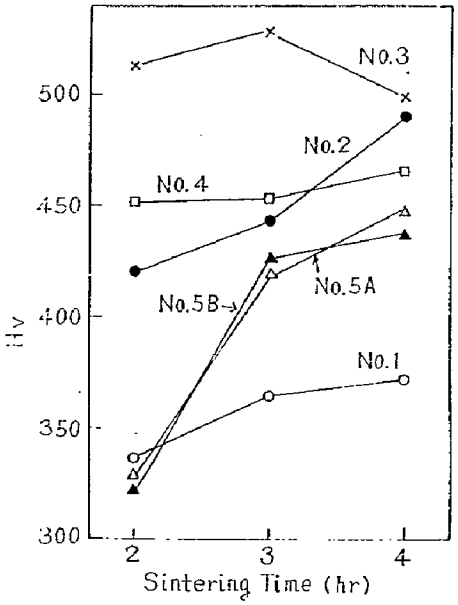


Fig. 3-7 Effect of sintering time on micro-Vicker's hardness of Fe-Si-Al ternary alloy sheets

したもので530である。しかし，この試料は4hr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。

3-4 むすび

機械的粉砕粉末および液体噴霧粉末を用いて，粉末圧延法によって Fe-Si-Al 三元系合金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) 機械的粉砕粉末においては，結合剤(酢酸ビニル)を添加しないと満足な Fe-Si-Al 三元系合金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0.60～0.80mmであり，それらの密度は 4.5～5.5g/cm³ 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 Fe-Si-Al 三元系合金シートの諸特性としては，機械的粉砕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，μ_m=5600，$_BH_C$=0.45(Oe)，Br=5600(G)，B_{10}=9700(G)，ρ=100($\mu\Omega$-cm)，Hv=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，μ_m=5000，$_BH_C$=0.5(Oe)，Br=4100(G)，B_{10}=9300(G)，ρ=127($\mu\Omega$-cm)，Hv=453 である。

(6) 全般的にみて，試料の化学組成が所定の Fe-Si-Al 三元系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。

第4章 放電焼結法による Fe-Si-Al 三元系合金の製造並びにそれらの電磁気的性質

4-1 まえがき

Fe-Si-Al 三元系合金はきわめて硬く，かつ脆いため，シートの製造は困難であるとされていたが，第3章の粉末圧延法によってシートの製造は可能となった。本章では最近開発された放電焼結法を用いることによってさらにすぐれた Fe-Si-Al 三元系合金シートを製造することに目的をおいた。

放電焼結法[23]とは，特別な雰囲気や焼結炉を必要とせず，上下に電極のついた型中に導電性粉末を入れ，粉末粒子表面に存在する酸化膜が破れずに接触する限度内に加圧し，これにパルス状の電圧を印加する方法である。この方法の特徴は粒子に付着している酸化膜やガスなどの間を通じて放電が起こるため，粒子間同士の結合がきわめて容易になる点である。またこのときの粒子間放電による衝撃圧力は，粒子にひずみを与え，原子間の拡散速度を促進し，かつ後続電流によるジュール熱は上記粉末間の接触点を中心として広がるため，粉体の塑性変形をよりいっそう容易にするという利点がある。この結果としてわずか数百 kg/cm² 程度のプレス圧でも粒子間隙は接近し，原子の拡散が始まる。あるいはむしろ放電当初においてはプレス圧を大にして，粒子間の距離をあまり近接させることはかえって望ましくないといえる。あまり近接しすぎると放電が起らないからである。

以上のように，この方法で Fe-Si-Al 三元系合金シートを製造すれば，焼結は空気中で可能であり，かつ粒子間結合は金属的であり，Fe-Si-Al 三元系合金の

製造方法，例えば前章粉末圧延法などによるよりもはるかに短時間で任意の寸法に製造できるという利点がある。

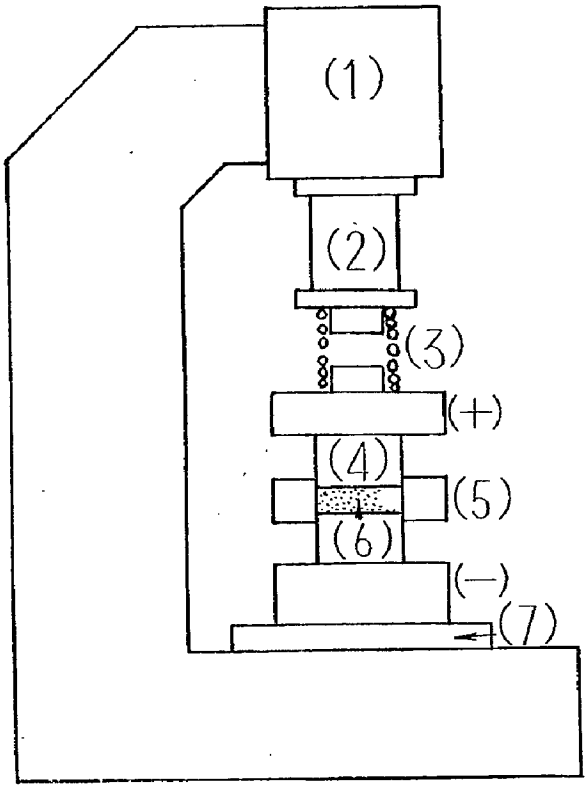
ここでは，放電焼結法で Fe-Si-Al 三元系合金を焼結する場合の諸因子となるべき，電流・圧力・時間などの放電条件が合金の物理的，機械的性質に及ぼす影響などについて詳細な実験を行ない，もっとも適切な放電焼結条件を確立した。さらに最適条件下で製造した Fe-Si-Al 三元系合金シートについて，電磁気的，ならびに物理的性質を調べた。

4—2 実験方法

実験に用いた粉末は，原材料として電解鉄，シリコン，アルミニウムいずれも99.9%純度のものを用い，真空溶解によって作ったインゴットを粉砕したものである。粉末の化学分析結果は，Al5.38%，Si9.62%，残部 Fe であり，その粒度は −325 メッシュである。

放電焼結機の本体を Fig. 4—1 に示す。使用電極および型はいずれも黒鉛を旋盤加工して作ったもので，電極は30mmφ，厚さ10mmの円柱状であり，型は外径46mm，内径30mmの筒状である。この型の中に Fig. 4—2 のように試料粉末を入れて円板状試料を作る。放電焼結する時の印加圧力と放電電流との間には，Fig. 4—3 のような関係がある。図中における実線は印加圧力の大きさと印加状態の継続を示し，斜線部分は電流の大きさとその通電状況を示している。このときの横軸は時間としての任意軸をとってある。

放電を開始させるためには，粒子間の間隙を適当に



(1) hydro-pressure cylinder
(2) oil ram
(3) spring for initial pressing
(4) graphite electrode
(5) graphite mold
(6) Fe-Si-Al ternary alloy powder
(7) insulator

Fig. 4-1 Diagram of electric discharge machine.

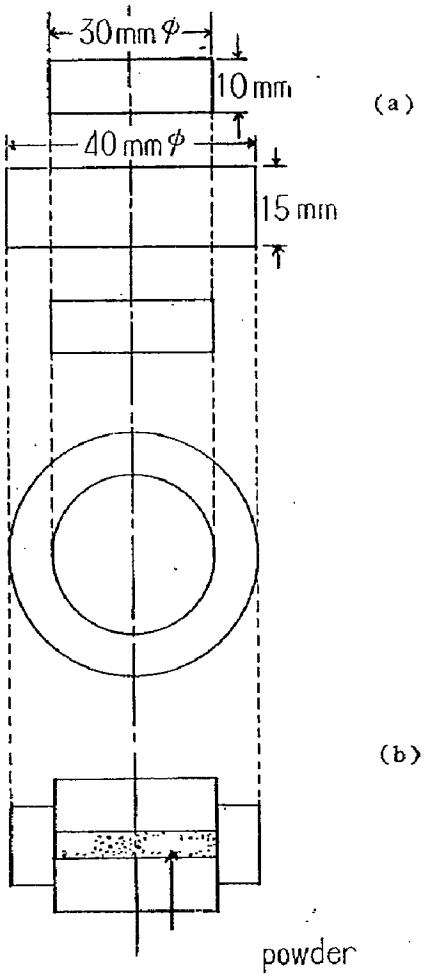


Fig. 4-2 Dimensions of used mold and electrode.

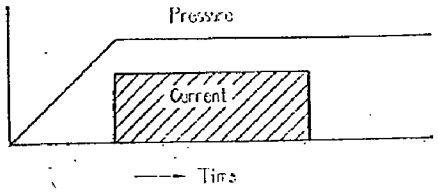


Fig 4-3 Relation between pressing pressure and discharge current during sintering.

保つことがきわめて重要な条件であり，プレス圧との関連において，この適当な間隙をどのようにして得るかということが本実験の重要なポイントでもある。もし放電初期においてあまりにもプレス圧が小さすぎると，放電現象が粉末中で部分的に行なわれるし，またプレス圧が大きすぎると，放電によるよりもむしろジュール熱による発熱が起ってくる。このときは温度が上昇しないため，いきおい焼結時間が長くなり，放電焼結のように空気中で行なう場合には，粉末の酸化が著しく起こることになる。なお，この場合，放電を完了した後においても，プレス圧を継続して加えた。このための圧力のことを後続圧力と呼んでもいいだろう。このことは一般の粉末冶金法におけるコイニング圧に相当するようにも考えられるが，もちろん，この場合には放電電流の余熱で焼結体は十分に加熱された状態にある。

本実験では，放電電流と印加圧力をパラメーターとし，それぞれの条件のもとで圧力，電流を一定とし，時間を変化させて試料を作製し，最適条件としての時間を決めた。このようにして作製した Fe-Si-Al 三元系合金シートについて，磁気特性測定用としては，放電加工機によって中心に穴をあけ，さらにリング状試料の表面を軽く研摩して，外径29.6 mm，内径12.2 mm，厚さ1 mmの試験片を，比抵抗測定用には長さ25mm，巾6 mm，厚さ1 mmの短形試料を作った。試料の諸特性の測定法は第2章で述べた通りである。

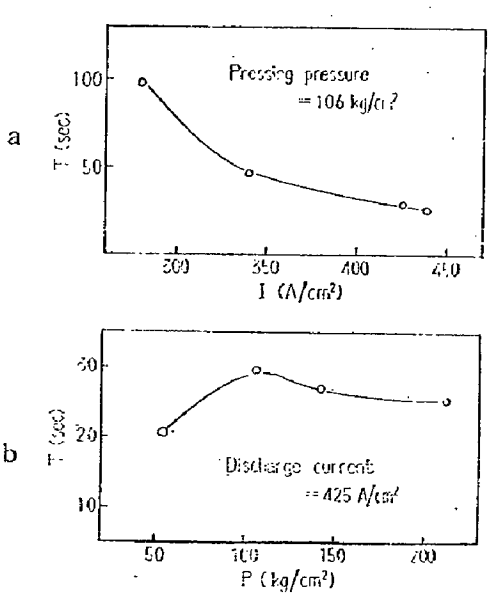
4-3 実験結果並びに考察

前述のように放電焼結法における試料の作製は電流，電圧，時間の三つの因子があり，かつそれらの組み合せとして存在すると考えられる。したがって，最適条件を得るためには，圧力を一定とし電流を変化させると，同時に放電時間も変わってくるというように，一つだけの因子をできるだけ変化させることは困難である。しかし，それぞれの因子を基本的に知るため，次のような実験を行なった。

4-3-1 放電電流，印加圧力，放電時間の関係

Fig. 4-4-a は印加圧力を 106 kg/cm² の一定とした場合における放電電流—放電時間の関係を示している。この図からみられるように放電電流値 I(A/cm²) の増加につれて放電時間 T(sec) は急激に短くなってくる。

同じく放電電流一定 (425A/cm²) 下における印加圧力 P(kg/cm²) と放電時間 T(sec) との関係は Fig. 4-4-b にみるように，両者の間にはそれほど顕著な関係は認められない。ただし，印加圧力 106 kg/cm² 付近で放電時間はやや大きくなっており，これ以上圧



Fia. 4-4-a Relation between discharge current (I) and sintering time (T) under the constant pressing pressure (P).

Fig. 4-4-b Relation between pressing pressure (P) and sintering time (T) under the constant discharge current (I).

力が大きくなると，放電時間は短くてすむようになる。しかし，圧力が53 kg/cm² というようにきわめて小さい場合にかぎり，放電時間が 20.9sec のように短くなっているのは，とくに粒子間間隙が大きすぎ，部分的に放電が激しく行なわれたためと思われる。このようにすると，放電時間が短くてすむというものの，でき上がった試料の磁気的性質が後述にみるようにきわめて劣化していることが知られる。

以上の実験は，印加圧力 (P) ―放電電流 (I) ―放電時間 (T) をそれぞれ軸とするある立体図の二つの切断面を測定したにすぎないので，これらのような関係をさらに追求して行くことによって，Fe-Si-Al 三元系合金粉の放電焼結法としてもっとも適切な条件を見出すことができるであろう。なお，これら試料の電磁気的性質を測定し，この結果ともよく照合しなければならないことはもちろんである。

4-3-2 後続圧力の影響

放電電流を切断した後でも，試料は相当の高温度にある。従って放電電流を切った直後にプレス圧をはずした場合と，放電電流を切った後も試料が500°C位になるまでプレス圧をそのままにしておいた場合について検討してみた。このようなときの圧力を後続圧力と呼ぶことにした。

放電電流 440A/cm², 印加圧力 106 kg/cm² の一定とし，上記のような後続圧力の有無の両者について検討した結果は Fig. 4—5 にみるようになった。測定は最大透磁率 (μ_m)，保磁力 ($_BH_C$)，残留磁束 (Br)，磁界 10Oe の時の磁束密度 (B_{10})，密度 (D)，マイクロビッカース硬さ (Hv) である。この結果から見ると，いずれの場合にも後続圧力の好影響を認めることができる。なお，顕微鏡写真からみても，後続圧力のない場合には試料の中心部に巣を生じているのが見られた。また，放電焼結試料の性能向上とその均一化をはかるためには，後続圧力の効果がよいことがわかる。以後の実験は全部後続圧力をかけて行なった。

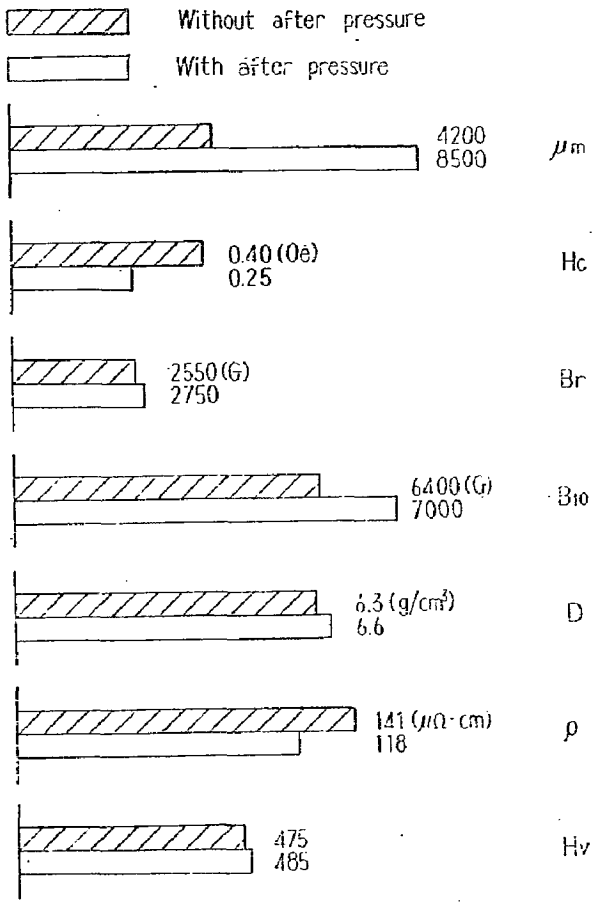


Fig. 4-5 Effect of after pressure on some properties of Fe-Si-Al ternary alloy sheets produced under the condition of discharge current 440A/cm² and pressing pressure 106kg/cm²

4—3—3 電磁気的，物理的性質に及ぼす放電電流の影響

Fig. 4—6～4—7 は放電電流の変化とそれぞれの磁気的性質，密度，ビッカース硬さの関係を示してい

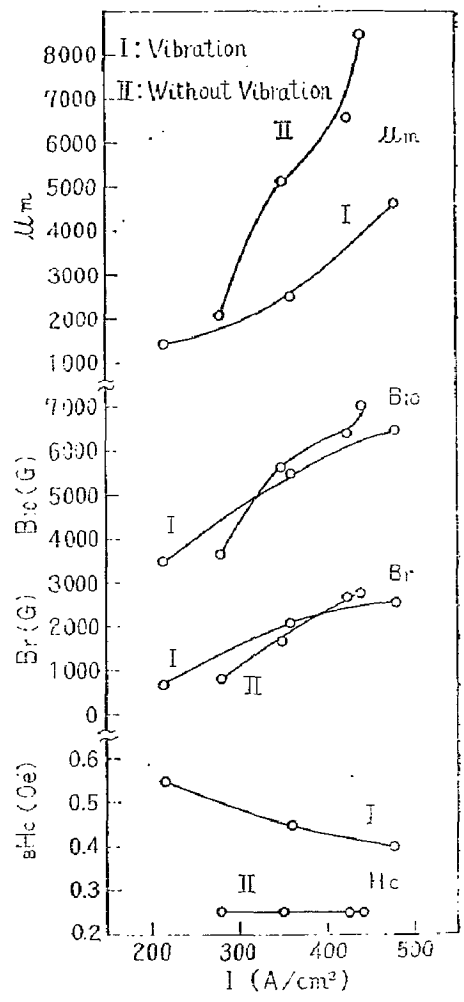


Fig. 4-6 Effect of discharge current on magnetic properties of Fe-Si-Al ternary alloy sheets under the constant pressing pressure 106kg/cm² with or without vibration.

る。この場合には，印加圧力 106 kg/cm² 程度の一定に押えたのは，Fig. 4—4 の実験結果からこの付近が適当であろうと考えたからである。

なお，前述の実験結果から，放電を開始するためには，適当な粉末の充塡度がきわめて重要であることを知った。粉末を充塡するとき，振動を与えない状態で，上からプレスを加えても，粒子と粒子との間の間隙部は圧縮された状態で残る。このため粒子と粒子の接触部から放電が生じ易く，ひとたび放電が進行すると，引き続いて容易に放電が継続する。しかし，振動を与え粒子間の間隙を少なくし，この状態でプレス圧を加えると，粒子と粒子との接触面積が大きすぎ，初期の状態においてはなかなか放電が起こりにくいということがわかった。このため，ここでは粉末を黒鉛型につめたとき，この型を50回たたいて振動させ粉末の

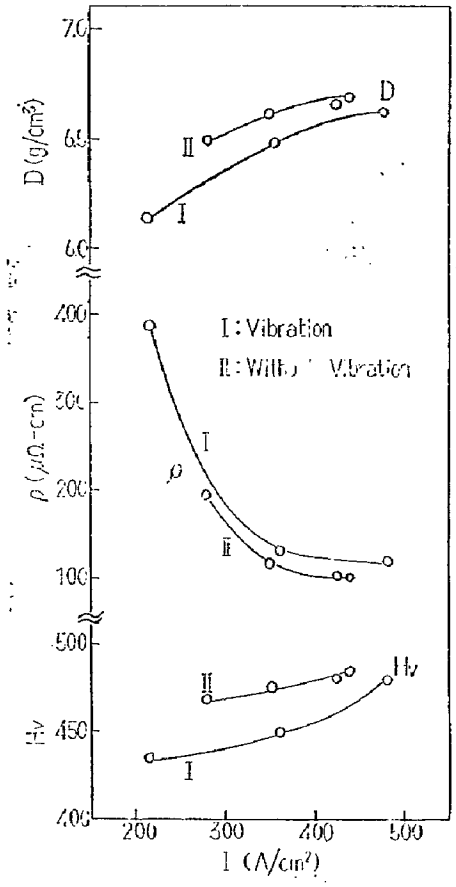
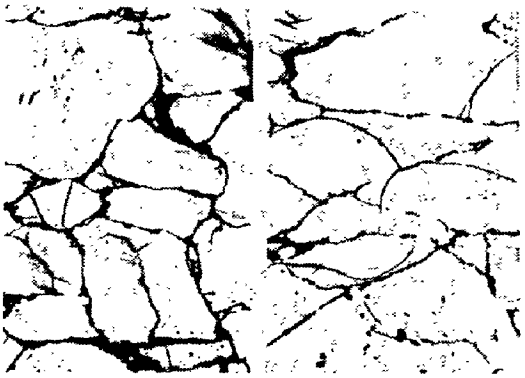


Fig. 4-7 Effect of discharge current on density, resistivity and micro-Vicker's hardness of Fe-Si-Al ternary alloy sheets produced under the constant pressing pressing pressure 106kg/cm² with or without vibration.

充塡度をやや高めた場合と，まったく振動を与えないで充塡したままの二つの場合について検討してみた。Fig. 4—6 において振動を与えた場合をⅠ，振動を与えない場合をⅡで示している。図から明らかなように，Ⅰの振動を与えた場合よりもⅡの振動を与えない場合の方が磁気的特性がよい。とくに磁気的性質のうち B_{10} と Br の値は振動の有無にそれほど影響されないが，μ_m と $_BH_C$ については振動を与えない場合の方がよい。しかも，振動を与えない場合に放電電流が大きくなるにつれて磁性がよくなっているのは，粉末の充塡度と放電電流との関係をよく示しているといえよう。

Fig. 4—7 は密度，比抵抗，微小ビッカース硬さに及ぼす放電電流の影響をみたものであるが，この場合にも Fig. 4—5 の場合と同じく振動を与えないで，比較的放電しやすいように粉末の充塡度を高めない方が結果のいいことを示している。

Photo. 4—1 はⅡの振動を与えない方法による放電電流として 280A/cm² と 440A/cm² の場合の試料の組織写真である。放電焼結法によると，シートとして穴のないものを作ることが可能であり，また理論密度の近くまでもっていくことも可能である。放電電流の増加とともに写真にみるように焼結も進み，特性も向上してくる。しかも，放電電流が大きいと，それに応じて放電時間の短縮も可能となる。このため粉末の酸化も生じないで，シート中の孔も少なくなるのであろう。とくに放電焼結は空気中で行なわれるので，このことが重要な因子となるものと思われる。



280 A/cm² 440 A/cm² ×480

Photo. 4 -1 Photomicrographs of Fe-Si-Al ternary alloy sheets at various discharge current under the condition of pressing pressure 106kg/cm² and without vibration

以上の結果から，放電焼結においては，粉末をあまり充塡しすぎるということはかえってよくないことを知った。このため以後の試料は粉末を型に入れたままで，まったく振動を与えない条件下で作製することにした。

4—3—4 電磁気的，物理的性質に及ぼす印加圧力の影響

Fig. 4—8～4—9 は放電電流を 425A/cm² の一定とし，印加圧力を変化させた場合のシートについての電磁気的，物理的性質を示す。磁気特性では μ_m は圧力が53～212 kg/cm² の間に変化すると，3,300～12,000 と急激な増加を示している。また，$_BH_C$は逆に印加圧力の増大につれ減少する。B_{10}，Br はそれぞれ印加圧力の増加につれて，その特性は向上している。物理的特性についても，B_{10}，Br と同様の傾向を示している。以上の結果は粉末の充塡時において振動を与えていないので，この範囲内における印加圧力では，性質を高める上で効果的な結果をもたらすものと考えてい

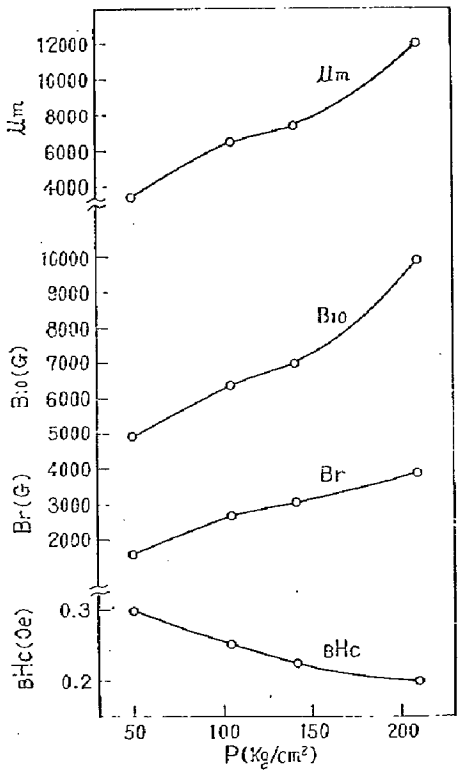


Fig. 4-8 Effect of pressing pressure on magnetic properties of Fe-Si-Al ternary alloy sheets produced under the constant discharge current 425A/cm².

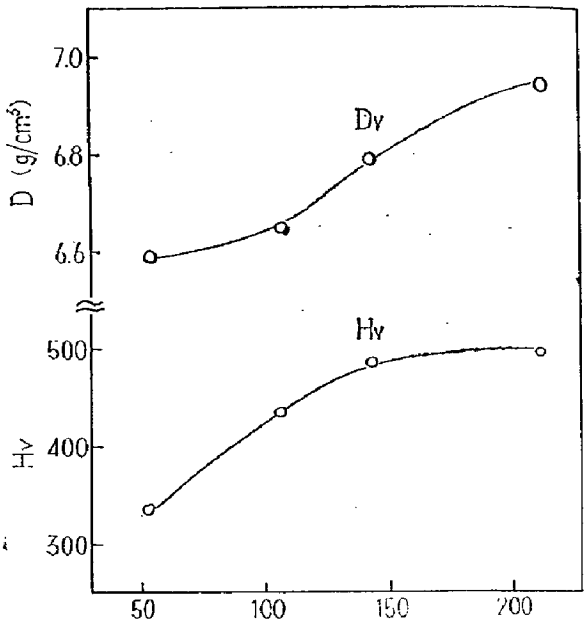


Fig. 4-9 Effect of pressing pressure on density and micro-Vicker's hardness of Fe-Si-Al ternary alloy sheets produced under the constant discharge current 425A/cm².

いようだ。

Photo. 4—2 は印加圧力の値がそれぞれ53 kg/cm², 106 kg/cm², 212 kg/cm² における顕微鏡組織写真を示したものである。

印加圧力の小さい方，例えば 53 kg/cm² の場合には，粉末の充填度が不足しているためか，放電時間は短くなっているが，部分的な放電エネルギーが強すぎるために，粉末の一部が溶けてしまうようなことが起こりやすい。このため，試料全体としての密度は高くなってこないし，試料の中心部では粉末の一部に分解とか浸炭を起こしていることが認められた。これに対し，印加圧力の大きい方では放電も適度に行なわれ，放電電流と圧力とのバランスがとれ，焼結が進んでいる。

以上の結果からみると，印加圧力と放電電流との間のバランスがとれていることが，放電焼結法においては，きわめて重要であることを知る。しかも，このような条件下においてのみ，組織の均一化をはかることができる。

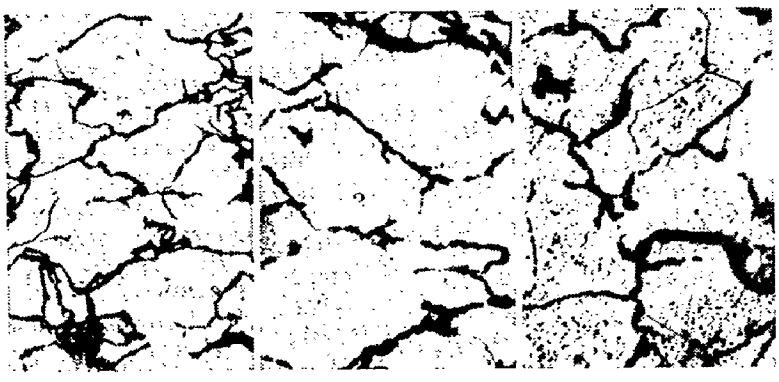
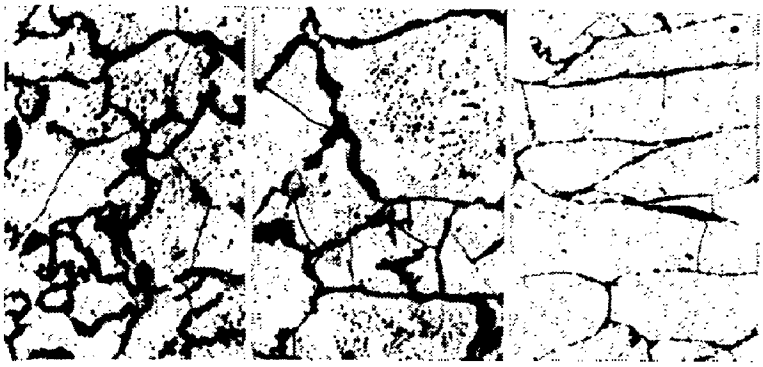


Photo. 4—2 Photomicrographs of Fe-Si-Al ternary alloy sheets produced under the pressing pressure of 53, 106 and 212kg/cm² and the constant discharge current 425A/cm²

4-3-5 断面組織の考察

放電焼結法を深く理解するために，放電焼結法によって作った試料断面の組織を顕微鏡を用いて観察した。

Photo. 4—3 はこれを示す。この結果から，Fig. 4—10 にみるように外側は粒子もつまって，圧力もよく加わり，密度もかなり上がっているが，中間帯では巣が存在し不純物なども観察され，また内部では粒子がきわめて微



×480

Photo. 4 -3 Photomicrographs of outer, middle and inner section of Fe-Si-Al ternary alloy sheets produced under the condition of current 440A/cm² and pressing pressure 106kg/cm²

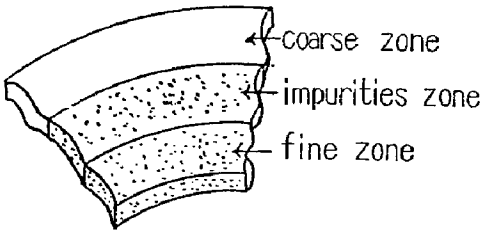


Fig. 4-10 Diagram of Fe-Si-Al ternary alloy sheet section.

細であることが知られる。

そこで Fig. 4—11 のように円板状の試料から同心円的に外，中，内の３つのリングを放電加工機によって切り出し，それぞれの特性を測定してみた。

Fig. 4—12 はそれぞれの部分の試料について諸特性の比較を示している。焼結条件は，放電電流 440A/cm²，印加圧力 106 kg/cm² である。この条件下において作った放電焼結シートについて，放電加工機で切断する前の試料の平均値的特性を示すと，μ_m=8,500，$_BH_C$=0.25(Oe)，Br=3,100(G)，B_{10}=7,000(G)，D=6.7(g/cm³)，ρ=118($\mu\Omega$-cm)，Hv=485 である。

しかし，試料を外，中，内と部分的に分けて測定した結果からみると，μ_m，D，Hv ともに外側がずばぬけてすぐれていることがわかる。外側の方の特性がよいということは，Fig. 4—13にみるように放電が充填粉末の中心部から起こりやすく，放電時間の経過につれて次第に外側に焼結が進行し，外側の焼結条件が適当なところで放電を打ち切ると，内部における焼結が過度な結果となるためであろう。もしこれ以上に放電を続けていくと，外側のよい特性は失われることになるだろうし，また中心部に合わせて放電条件を選択すれば，外側のよい特性は得られないであろう。このようなことから考えると，放電焼結においては，その加圧面積が特に大きいような大型板を作る場合には，特別な治具（金具）を工夫しないと，均一の試料を作るこ

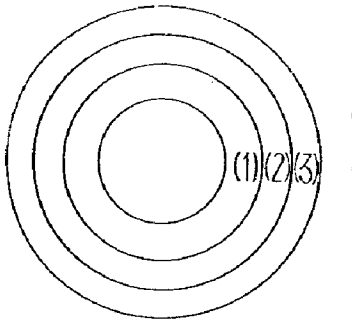


Fig. 4-11 Three specimens cutted by discharge machining machine.

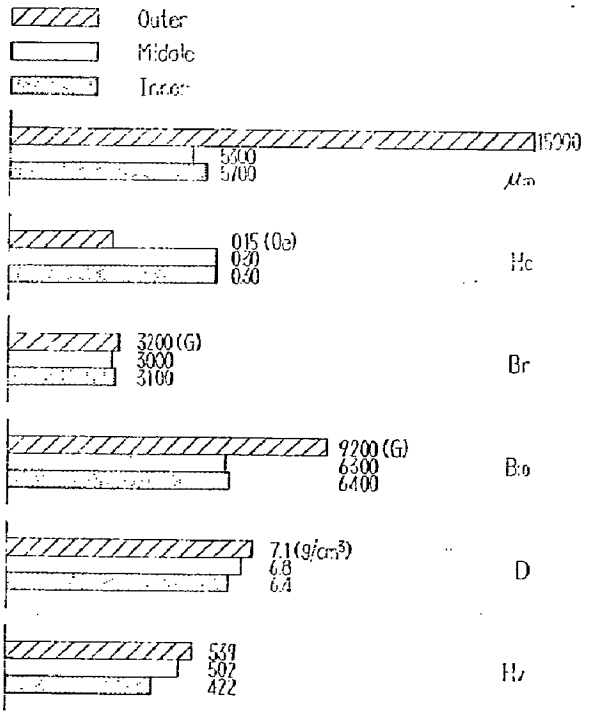


Fig. 4-12 Comparison between three sections of Fe-Si-Al ternary alloy sheet produced under the condition of discharge current 440A/cm² and pressing pressure 106kg/cm².

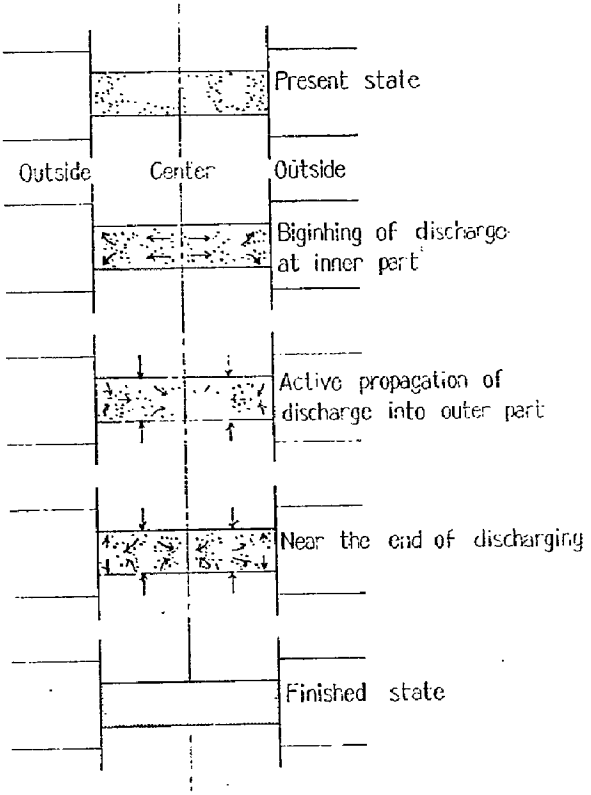


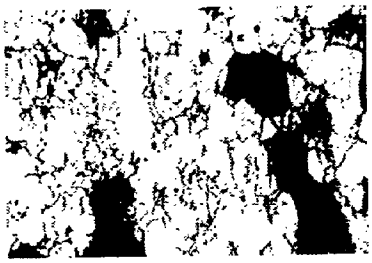
Fig. 4-13 Sintering mechanism of electric discharge sintering process.

とはむずかしいようにも考えられる。

Photo. 4-3 で見られるように，外側の粒子はいくぶん圧縮されていることがわかる。また中心部では放電エネルギーが過剰になっており，粉末の一部が分解あるいは浸炭しているようにみえる。放電現象は通例として中心部に集まりやすく，放電圧力によって中心部の粉末は外側へふきとばされるか，押し出されるということをこの写真からもみることができる。すなわち，中心部においては孔の部分が多いからである。

4—3—6 混合粉による放電焼結シート

粉末冶金（焼結）法，粉末圧延法，放電焼結法との比較を行なうため，それぞれに鉄粉を結合剤の役目として添加した試料を製造してみた。この結果によると，放電焼結法の場合にはその特性がきわめて悪かった。この原因を顕微鏡組織でみると Photo. 4-4 のようになる。写真から明らかなように，放電焼結では焼結時間が短いので鉄の粉末（ヘガネス鉄粉：MH 100）と Fe-Si-Al 三元系合金粉とは合金を作っていないことがわかる。この時の実験においては，添加鉄粉と Fe-Si-Al 三元系合金が完全に焼結を完了した場合には，所定の化学組成になるようにあらかじめ Fe-Si-Al 系合金の化学組成において，Si，Al を高めてある。これらのシートの磁気特性のうち特に保磁力（$_BH_C$）が



×480

Photo. 4—4 Photomicrographs of the electric discharged sample, using the mixture 83 Fe-Si-Al ternary alloy powder and 17% iron powder.

非常に大きいことかも，合金化が進行していないことが知られるだろう。

以上のように放電焼結では，異種の混合粉末を焼結しても合金にはならない。このことが放電焼結の大きな欠点であるともいえる。しかし，粉末冶金（焼結）法，粉末圧延法の場合には，むしろこのような混合粉末を用いる方がよい結果の得られることは，前章までの結果にみるとおりである。

4—4 むすび

以上の実験結果をまとめると，次のようなことが知られる。

(1) 放電焼結法は特別な雰囲気や炉を必要とせず，空気中でしかも20数秒と，ほかのいままでの粉末冶金（焼結）法，粉末圧延法に比べ，はるかに短い時間で自由な厚さに焼結することができる。

(2) 印加圧力を一定にすると，放電電流が大きくなるにつれ，それに応じて放電時間は短縮される。

(3) 放電電流を一定にすると，印加圧力の大小によって放電時間はそれほど著しい影響を受けない。

(4) 放電電流を切断した後においても，試料の温度が500°C程度まで下がるまで，プレス圧をかけたままの状態にしておく方が，結果としてすぐれた製品を作りうる。試料温度が常温まで下がるまでプレス圧をかけておくと，自己収縮によって試料は割れる。

(5) 放電焼結法においては，型に入れる粉末が適度の間隙をもっていることが必要である。このことは放電焼結法を成功させる重要なポイントであるともいえる。

(6) 放電焼結法によって比較的広い加圧面積を持つ試料を作る場合には，内外ともに均一の試料を作ることはむずかしい。しかし，このような場合には特殊設計の型を用いることによって均一試料を作ることも可能であるといわれている。

(7) 最適の放電焼結条件は放電電流・印加圧力・放電

時間の三者の適当な組み合わせによって初めて得られる。

(8) 放電焼結法で試料を製造する場合には，合金粉を用いる必要がある。混合粉を用いても合金化は行なわれない。

(9) 放電焼結法によって製造された Fe-Si-Al 三元系合金の諸特性の最高の値は次のような放電焼結条件でその値は下記のようになる。

放電電流：425(A/cm²)

印加圧力：106(kg/cm²)

放電時間：26(sec)

$\mu m = 15,000$, $_{B}Hc = 0.15$(Oe), $Br = 2,900$(G),

$B_{10} = 10,000$(G), $D = 7.1$(g/cm³),

$\rho = 110(\mu\Omega\text{-cm})$, $Hv = 539$

第5章　粉末式溶射法による Fe-Si-Al 三元系合金シートの電磁気的性質

5—1　まえがき

第3章，第4章において Fe-Si-Al 三元系合金シートを粉末圧延法，放電焼結法によって製造したが，さらによい方法はないかと考えた。本章では工業的なファクターを考慮に入れ，溶射法を取り上げてみた。この結果，溶射法による Fe-Si-Al 三元系合金シートの使用も実用上優れた結果を与えることを知った。

溶射法（メタリコン）は，1909年 Schoop によって発明された技術で，高圧ガスを吹きつけながら金属（粉末または線材）を溶かし，あらかじめ準備された素材の上に溶融微粒子を吹きつけるものである。現在この技術は金属の耐摩耗性，耐食性をよくする方法として広く使用されている。しかし，溶射法の電子材料部品への応用研究としては，チタン酸バリウムのコンデンサーの応用[24]を除いて，ほとんど行なわれていない。

本実験の目的は粉末式溶射法[25][26]を用いて，Fe-Si-Al 三元系合金シートを作り，その利点などを明確にしようとしたものである。このときの重要な利点としては，Fe-Si-Al 三元系合金と銅との積層シートを作ることのできる点である。とくにこのようにして作られた Fe-Si-Al 三元系溶射合金板を磁気録音用オーディオ・ヘッドコアとして用いるためには，どのような溶射条件を採用したらいいのだろうか。このために溶射フレームガスの種類，溶射フレームガス組成，溶射距離，フレームのシール効果などについて検討し，さらにこのようにして得られたシートについて電磁気的特性を測定した。

5—2　実験方法

実験に用いた原材料は電解鉄，シリコン，アルミニウムであり，これらはいずれも99.9%以上のものである。これらを原材料とし，真空溶解法によってまず Fe-Si-Al 三元系合金のインゴットを製造し，これを機械的に粉砕し，溶射用粉末材とした。その分析値は Table 5—1 にみるものである。また，Fe-Si-Al 三元系合金粉の粒度分布は Fig. 5—1 にみるものであり，Photo. 5—1 は使用粉末の顕微鏡写真である。積層に使用した銅粉は電解銅粉で，その粒度は −200 メッシュである。

溶射は溶末式溶射ガン（メテコ5P型）を用いて行な

Table 5-1　Chemical composition of flame-sprayed powder.

	Al(wt. %)	Si(wt. %)	Fe(wt. %)
Fe-Si-Al ternary alloy	5.67	9.96	Bal.

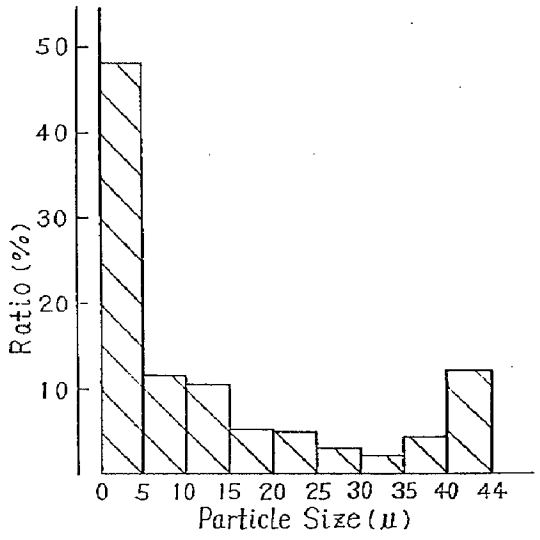


Fig. 5-1　Particle sire distribution of the used powder.

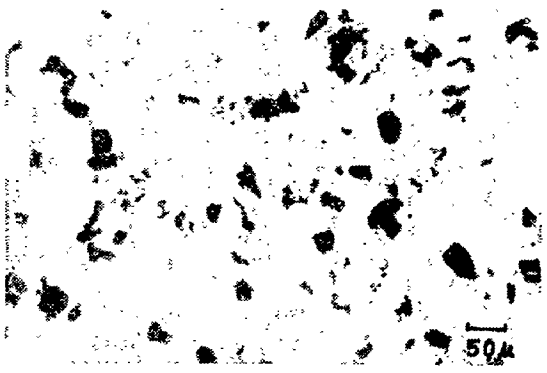


Photo. 5—1　Vacuum melted and crushed Fe-Si-Al ternary alloy powder.

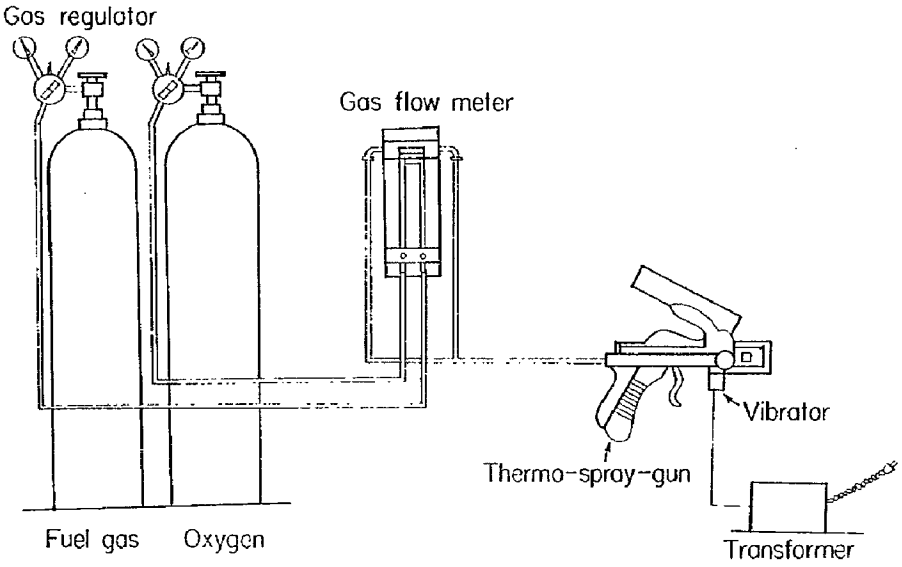


Fig. 5-2 Diagram of spraying system

った。その溶射装置の略図は Fig. 5—2 である。図中のバイブレーターは粉末の流れの悪いものに対して振動を与えて常に一定供給量を送るための装置である。実験に用いた燃料ガスは，アセチレンガスと水素ガスであるが，助燃および搬送ガス用としては酸素を用いた。フレームとしての燃料ガスと助燃ガスの割合は Table 5—2 のようなガス組成で行なった（表中の C. F. H. は Cubic-Feet-Hour でガスの流量）。また，フレームをシールしないものと，窒素ガス，アルゴンガスを用い，それぞれ12l/minの流量でシールしたものについて検討した。このときの溶射距離としては 2,

Table 5-2 Composition of flame gas.

Used Flame / Sprayed powder	Flame (C. F. H.)			
	C_2H_2	O_2	H_2	O_2
Fe-Si-Al ternary alloy powder	22	19	30	15
	28	24	40	20
	30	28	40	25
Copper powder	—	—	30	15

5, 8, 12, 15, 20, 25cm の7種類に変化させ，これらの条件下でスライドガラスに瞬間的に溶射し，スライドに付着した粒子の溶着状態をみることによって溶射状況を検討した。電磁気的特性を測定するためには，鉄鋼製（外径36.9mm，内径21.5mm，高さ5mmのリング型，長さ100mm，巾10mm，高さ50mm の板状）を下地としてこれのブラスト処理を行なった。このためには距離 10cm，空気圧 10kg/cm², 平均粒径1190μのアルミナ粉末を用いて上記鉄鋼板上に吹きつけた。このようなブラスト処理を行なった上に，Fe-Si-Al 三元系合金粉を 0.5～1.0mm の厚さに溶射した。この時のフレームは酸水素フレームを用い，ガス組成としては水素ガスと酸素ガスの割合を30：15とした。また溶射距離としては 8, 12, 15, 18 を採用した。フレームはガスシールしないものと窒素ガス，またはアルゴンガスでシールした条件下において行なった。溶射時における基板の温度は，重要な要素でもあるが，本実験では最もよい条件として 30～40°C とした。粉末の供給速度はホッパー下部にとりつけてあるミータリングバルブと呼ばれるオリフイスの径で決まるが，Fe-Si-Al 三元系合金粉末はあまり流れのよい粉末でないので，とくにバイブレーターをかけ作業中の供給速度が 20g/min 一定となるようにした。

Fe-Si-Al 三元系合金と銅との積層シートを作るとき，Fe-Si-Al 三元系合金粉末の溶射については上記と同様の条件を用いた。このときの銅粉については，粉末の供給速度は上記よりもさらに小さい 15g/min とし，溶射距離を 15cm の一定とした。他の条件は上記と同様である。積層シートの製造はまず下地に Fe-Si-Al 三元系合金粉を溶射し，その上に銅粉を溶射するというような操作を交互に繰返し，銅層と Fe-Si-Al 合金層を5層ずつ，合計して10層のものを作った。

以上のようにしてできた試料を鉄鋼製の下地より剥離して試料とした。これら試料の直流磁気特性は光電管式自記磁束計，動特性はマクスウェルブリッジ（測定周波数1KHz～1MHz），比抵抗は電位差計法，密度は水中法，組織は光学顕微鏡，表面あらさは触針法，表面の溶射状態は走査型電子顕微鏡，さらにX線マイクロアナライザーおよびデバイシェラー回折装置を用

いて試料の回折を行なった。

5—3 実験結果並びに考察

5—3—1 溶射条件

Fe-Si-Al 三元系合金粉の溶射においては，まず酸素アセチレンフレームと酸水素フレームを用い，ガス組成，溶射距離を変えて，スライドガラス上に瞬間的に溶射を行ない，スライドガラス上に付着した粒子の溶着状態を調べた結果次の事柄がわかった。

フレームガス組成として Table 5—2 にみるようないずれのものを用いても，溶着状態にはそれほど大きな変化は見られなかった。一般に（燃料ガス/酸素）の比が小さいと，フレームが酸化炎になりやすい。このため本実験では，酸素アセチレンフレームでは流量体積比が $C_2H_2 : O_2 = 22 : 19$，酸水素フレームでは $H_2 : O_2 = 30 : 15$ になるようにした。

Photo. 5—2 スライドガラス上に付着した粒子を顕微鏡写真で観察した結果である。写真から知られるように，酸素アセチレンフレームを用いた場合は，溶射距離 2cm のところではまだ粉末が溶けずそのまま付着していることが知られる。これに対し，5cm以上になると，すでに粉末は溶けている状態が見られるが，この場合には途中で完全に溶け，さらに下地にぶつかるまでのあいだに溶融状態下の表面張力で固まってしまうような格好の粒子状態が見られる。またこれらの粉末粒子の表面状態が黒く酸化物で覆われていることからみても，上述のような考え方をしてもいいのではないかと思われる。これからみると，酸素アセチレンフレームは Fe-Si-Al 三元系合金粉を溶射するためには温度が高く，粉末の酸化並びに揮散の恐れがあるので適していないようである。

酸水素フレームを用いた場合は，溶射距離 2cm のところでは，まだ溶けていない粉末が多く，5cm の距離では溶けた粉末が多くなってきていることが観察される。8, 12cm の距離では粉末が完全にとけている。20cm の距離をすぎると，粉末のスライド上の顕微鏡写真組織でみられるように比較的球状のものが多くなってくる。これはさきに述べたように粉末の一部がとけ，溶射面上に到達するまでにふたたび凝固してしまったことにあると思われる。

このため，電磁気特性測定試料には，溶射フレームとしては酸水素フレーム，溶射距離としては 8, 12, 15, 18cm を用いた。溶射距離としては 18cm を採用した理由は，20cm の場合には粉末の歩留りが悪く，凝固粉末が多くなり，溶射される粉末が少ないので，距離をいくぶん縮めた。

5—3—2 表面粗度並びに表面状態

Fig. 5—3 は触針法（0.2μ のダイヤ針使用，タリサーフ英国製）によって Fe-Si-Al 三元系合金シートの表面粗度を測定した結果である。これらの結果をみると溶射距離によってそれほど顕著な粗さの変化は認められず，表面あらさとしては30μ程度である。これら測定シートの厚さは 0.8～0.9mm のものであるから，全体としてみると表面あらさはシートの厚さに対して 1/30 程度である。

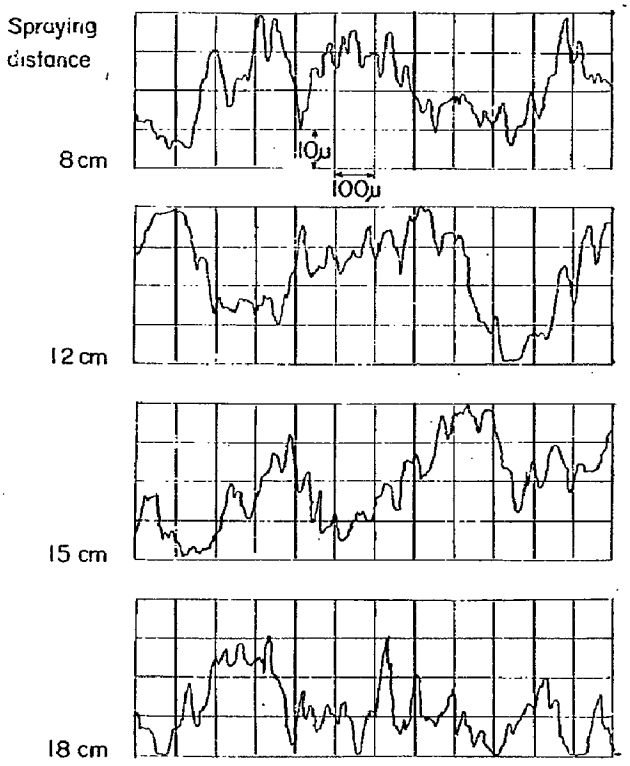


Fig. 5-3 Surface roughness of Fe-Si-Al ternary alloy sheets.
Flame. $H_2 : O_2 = 30 : 15$.

Photo. 5—3 は走査型電子顕微鏡を用いて溶射シートの溶射面，試料リングの内径側，および下地基板との剝離面を観察したものである。基板との剝離面の状態は，ブラスト処理された面上に粉末がたたきつけられたためか，粒子状態が平状になっていることがよく知られる。これに対し溶射面上の状態は，まったく剝離面と違った状態であり，粉末同士の間に空孔があることがはっきりわかる。さらに電子顕微鏡の倍率を高めてゆくと，溶射面上に綿状のものが多く見られるようになってくる。このときの反射率からみると，これは酸化物であると推定される。以上の観察結果からみると，溶射表面にはかなり多くの酸化物と空孔が存在するということが知られる。

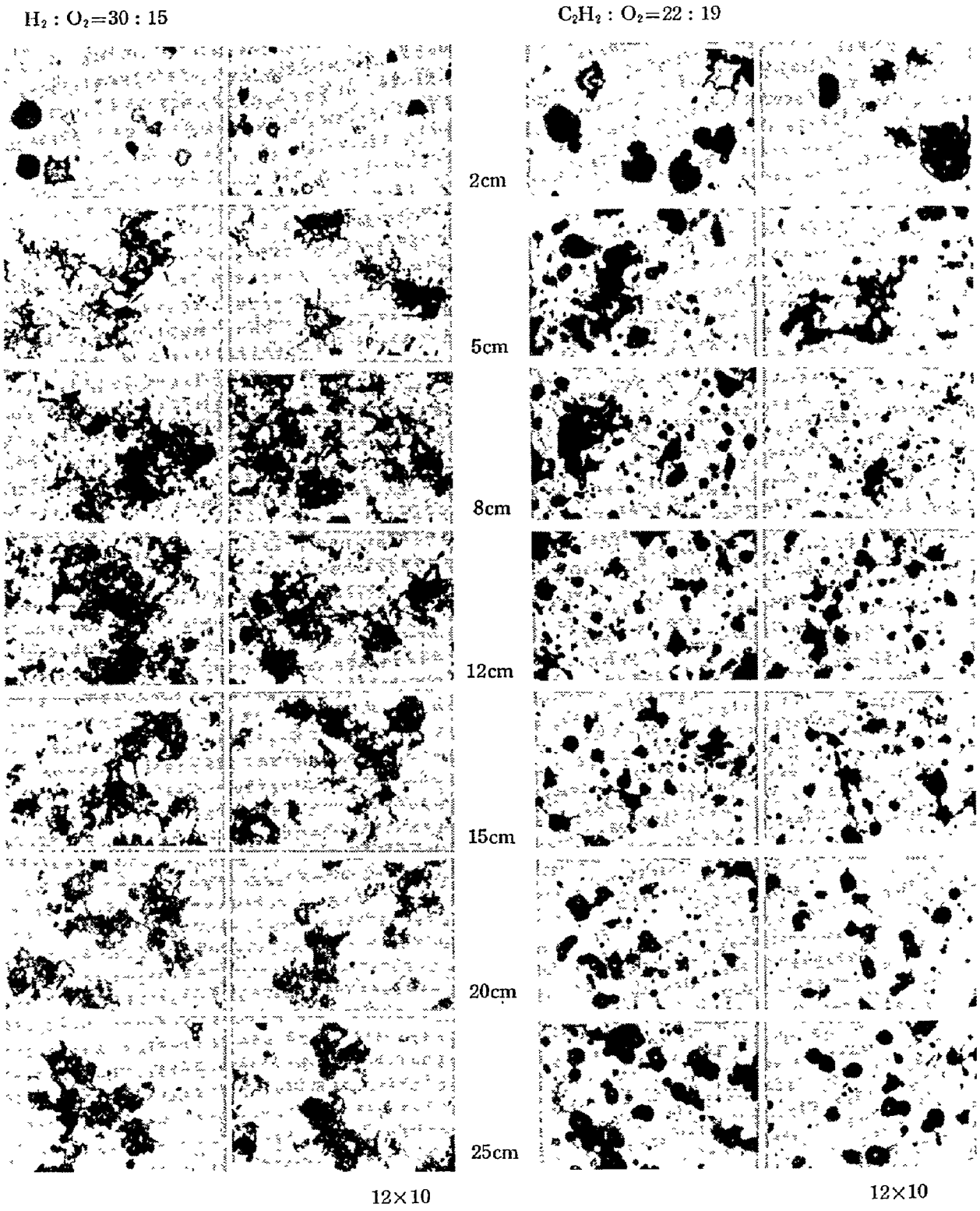
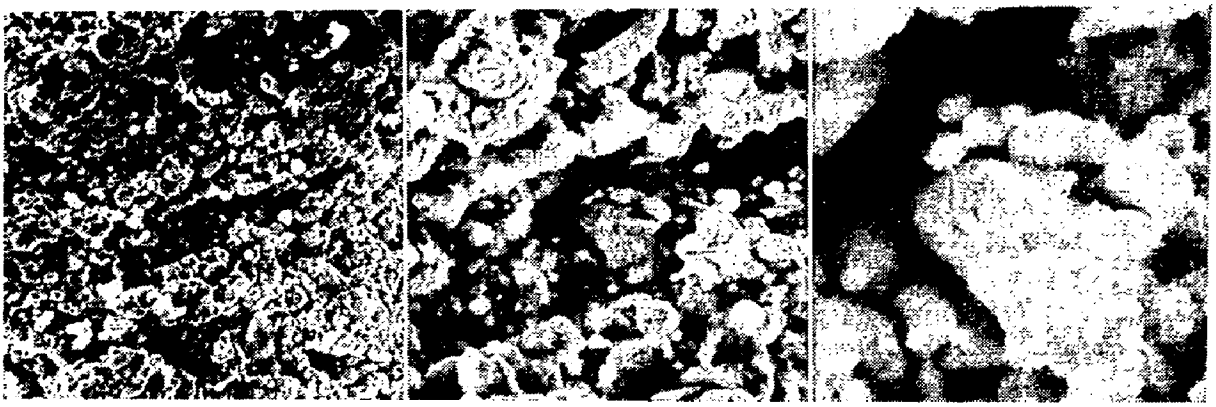
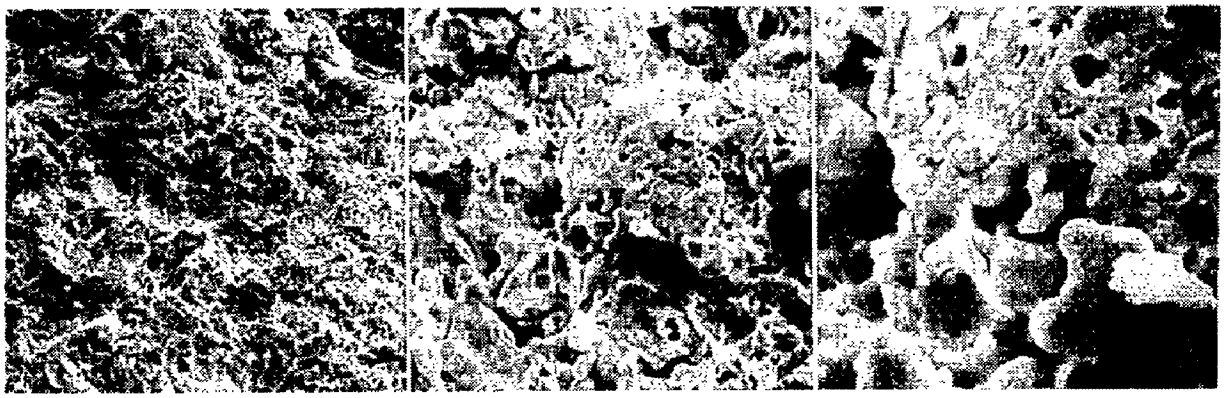


Photo. 5 -2 Microstructures of Fe-Si-Al ternary alloy powder, sprayed on slide glasses, as spraying distances are varied.



×300 ×1000 ×3000

Side surface of inner diameter



×300 ×1000 ×3000

Scratched surface (reverse side of spraying)

×300 ×3000 ×10000

Sprayed surface

Photo. 5—3 Surface structure of the sprayed Fe-Si-Al ternary alloy sheet (by electro-scanning-microscope)

5—3—3 直流磁気特性並びに動特性

Fig. 5—4～5—6 は直流磁気特性に及ぼす溶射距離の影響をみたものである。Fig. 5—4 はフレームをシールしない場合の直流磁気特性である。図から知られるように，保磁力（$_BH_C$）は溶射距離 8cm と12cmではあまり変化がないが，15cmとなると急に高くなり，さらに20cmになると，2.71Oe というように高くなっている。残留磁束密度（Br），磁界 10Oe の時の磁束密度（B_{10}）および最大透磁率（μ_m）の値については，12cm のところで 8cm のところよりわずかに高い値を示している。これに対し，15，18cm のように長い距離になると，かえって下がってくる。この理由については，スライド上の溶着状態でも知られるように溶射距離が長くなると，粉末がはじめはとけるが，長い距離のためふたたび凝固がおこり，このため表面に酸化物を持つようになるためと思われる。

フレームを窒素ガスでシールすると溶射中の粉末の酸化を防止できると思われるが，このような条件で作った試料は Fig. 5—5 にみるものである。しかし，シールしない場合にくらべて，それほど顕著なる効果はないようである。このときの磁性値の傾向はフレームシールを行なわない場合と同様であるが，測定の絶対値からみると，保磁力がシールしない場合より少し高いという程度のことである。

Fig. 5—6 はフレームをアルゴンガスでシールを行なった結果であるが，このときには溶接用アルゴンガスを使用したため，ガスにかなりの水分が含まれていたためか，かえって酸化してしまったようだ。このため，かえって磁気特性は溶射距離の短いところでも悪く，溶射距離が遠くなるにつれさらに悪くなる傾向がある。

以上のフレームのシール効果を直流磁気特性の上から検討してみると，Fe-Si-Al 三元系合金粉の溶射の場合にはフレームシール効果はそれほど顕著であるようには見えない。また全般の総合的傾向からみると，溶射距離としてだいたい 8，12cm 程度のところが良好であるようにみえる。

Fig. 5-7 はマクスウェルブリッジによって 1KHz～1MHz までの実効透磁率を測定したものである。実効透磁率については，フレームをシールしないものとし

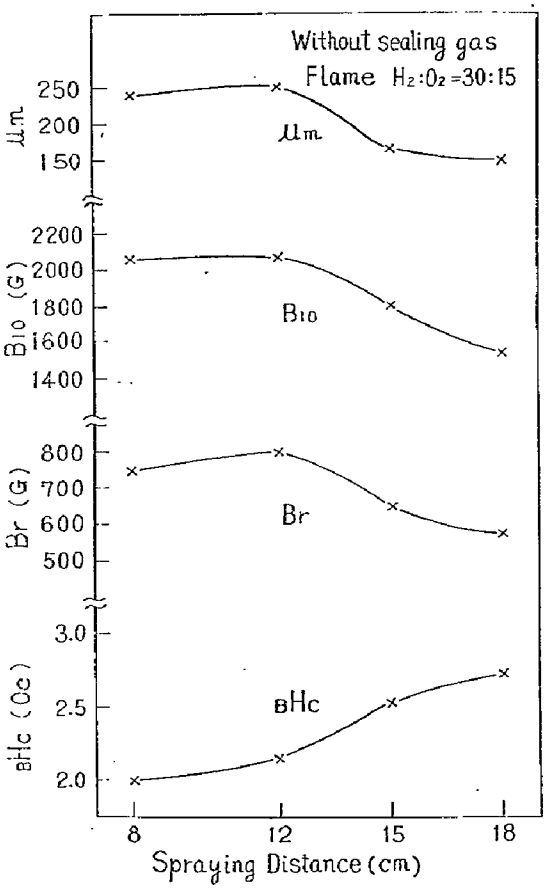


Fig. 5-4 Effect of various spraying distances on static magnetic properties.

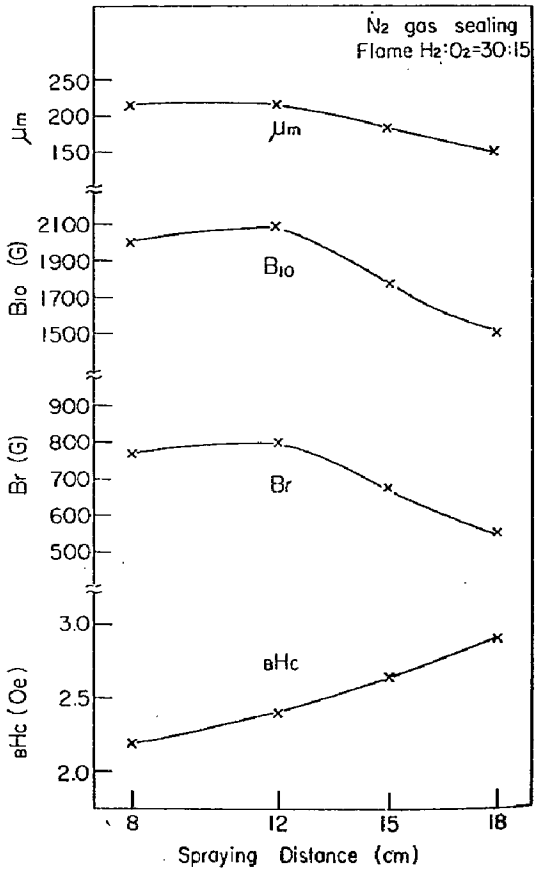


Fig. 5-5 Effect of various spraying distances on static magnetic properties.

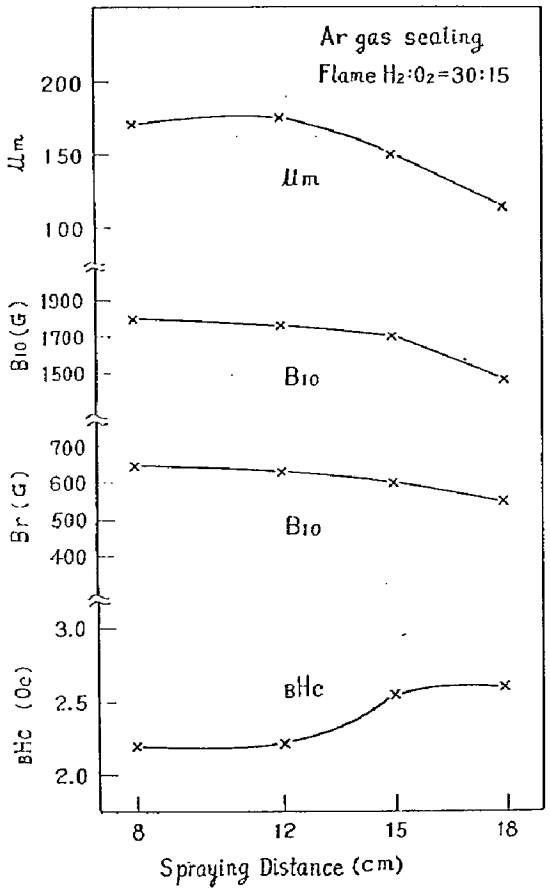


Fig. 5-6 Effect of various spraying distances on static magnetic properties.

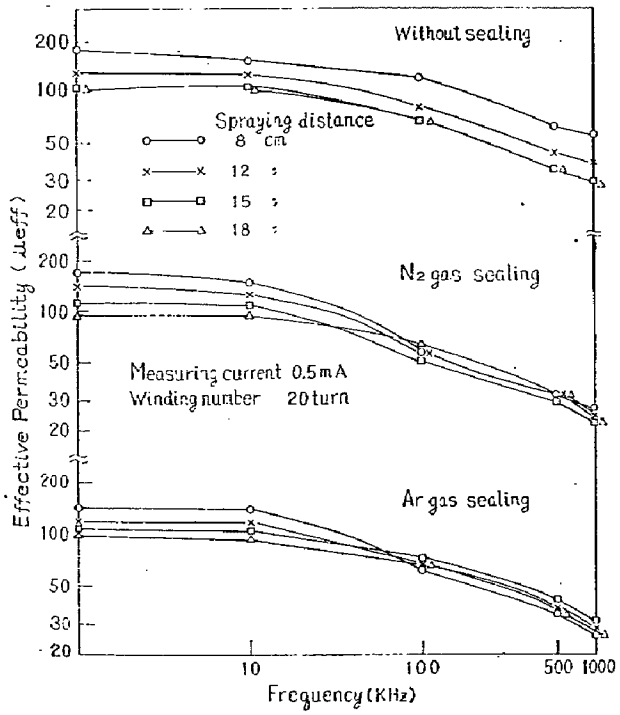


Fig. 5-7 Frequency characteristics of the sprayed Fe-Si Al ternary alloy sheets.

たもののいずれも溶射距離が遠くなるにつれ悪くなってくる。実効透磁率の傾向は，一般に直流磁気特性の結果からみられるものと同じで，フレームをシールしないものがかえって一番よく，1KHz，溶射距離 8cm のところで 171 となる。しかし，この溶射試料の周波数特性は 1～10KHz まではほとんどフラットであり，10KHz から 1MHz まではいくぶん減少の傾向を示す。一般の磁性合金（パーマロイ，センダスト合金，アルパームなど）では直線的に下がる傾向があるのに対して，Fe-Si-Al 三元系溶射シートではまったく特異な傾向を示す。この理由については，溶解したものと溶射したものとに本質的な相違があるためと考えていいだろう。

5—3—4 密度並びに比抵抗

Fig. 5—8 は密度と比抵抗に及ぼす溶射距離の影響をみたものであるが，密度はフレームシールしたものとしないものでの顕著なる差は認められなかった。溶射距離によっては，8，12cm，のところではあまり変化しないが，15cm をすぎると下がってくる。密度の値としてはシールしないもので，8，12cmのところで 6.08g/cm³ となる。この値は理論密度の 6.8g/cm³ と比較すると，約88%程度であり，このことからも，溶射合金シートにはかなりの空孔があることがわかる。

アルゴンガスでフレームをシールしたものの比抵抗の値は，すでに述べたように粉末がかえって酸化した状態で溶射されたためか，492～622μΩ-cm であり，溶射距離が遠くなるにつれて変化し，ほかの試料についての比抵抗の測定結果に比べいちばん大きい。窒素

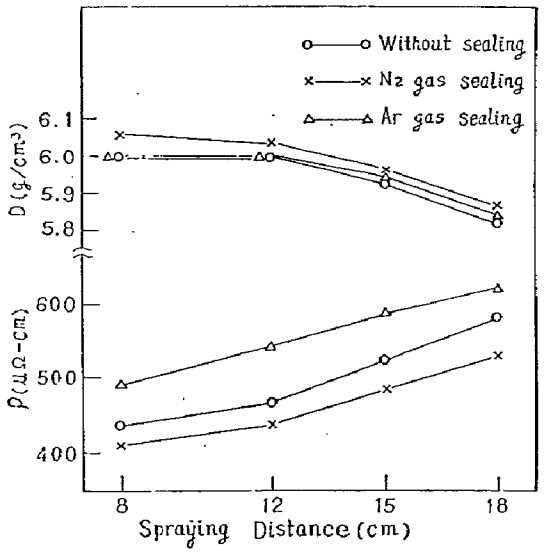
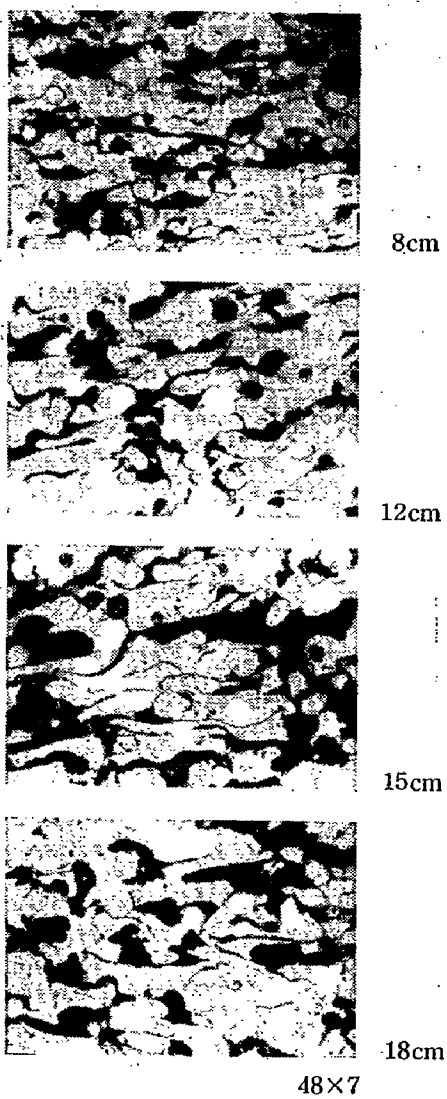


Fig. 5-8 Effect of various spraying distances on both density and resistivity.

ガスでのフレームをシールしたものでは，比抵抗において，シールしないものに比べわずかではあるが低くなっている。このため，シール効果が大きな影響を与えるようにもみえない。いずれにしろ，Fe-Si-Al 三元系合金の溶射試料とこれと同一組成のインゴットについての比抵抗値を比較してみると，前者は後者の4～6倍という著しい大きな値を示している。この原因は，後述の顕微鏡写真やX線アイクロアナライザーの結果のところで述べるが，やはり溶射法による場合には粉末が溶射作業中にかなり酸化してくるためのように思われる。このほか空孔が多いのもこの原因の一つであろう。

Fe-Si-Al 三元系合金溶射シートの硬さをマイクロビッカースで測定した結果については，後述の写真でも知られるように空孔がかなり多いため，粒内をダイヤモンド圧子でたたくことができず，正確な値の測定は得られなかった。しかし，これらの測定値はビッカース硬さとして平均値は400以上を示したのでやはり素材は硬い材料であると思われる。

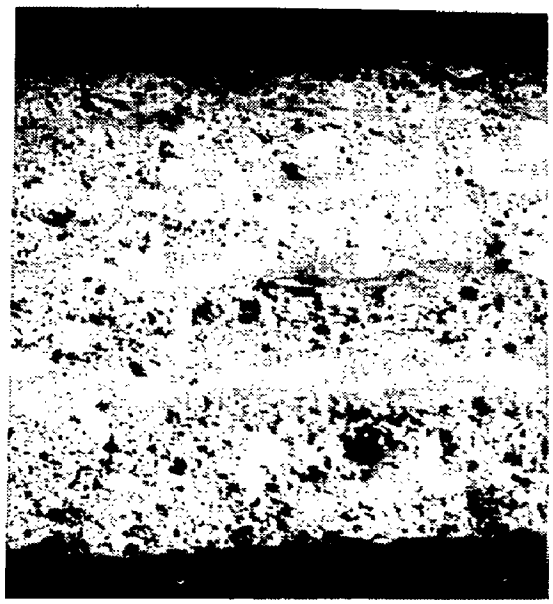


48×7

Photo. 5—4 Dependence of spraying distances on the sprayed of Fe-Si-Al ternary alloy sheets.

5—3—5 断面顕微鏡組織およびX線マイクロアナライザー，X線の結果

Photo. 5—4 は溶射距離による Fe-Si-Al 三元系合金溶射シートの断面組織をみたものである。これらの結果からみると，溶射距離による差異はそれほど顕著にあらわれていない。写真の黒い部分は一見して穴のようにみえるかも知れないが，よくみると，これは粉末表面を覆っている酸化物であることが分る。Photo. 5—5 は Fe-Si-Al 三元系合金と銅の溶射積層板についてのものであり，このときの銅層の厚さは40μ程度である。



6×7

Photo. 5—5 Cross-section of the laminated layer of Fe-Si-Al ternary alloy and copper.

Fig. 5—9 はX線マイクロアナライザーによって Fe-Si-Al 三元系合金シート（溶射距離12cm，フレームシールなし）の断面をシリコン，アルミニウムおよび酸素についてスキャンニングした結果である。これからみると，(a)のシリコンと酸素については，シリコン強度が小さくなっているところでは，逆に酸素強度が強い。また(b)のアルミニウムと酸素の回析結果でみると，アルミニウムが多いところで酸素の強度が強く，またシリコンと，アルミニウムについてだけ比較すると，シリコンの少ないところは逆にアルミニウムが多いという結果が見られる。これらのためアルミニウムは相当に酸化されるものと考えられる。そこで

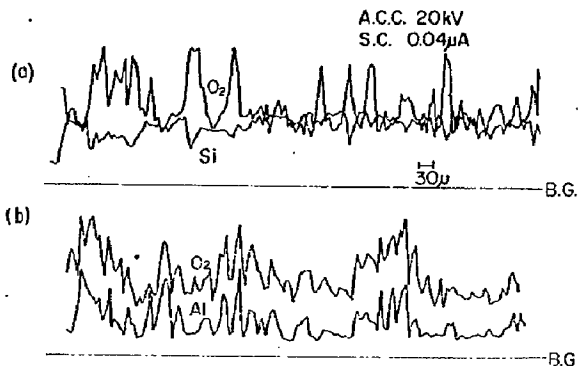


Fig. 5-9 Line patterns of the sprayed Fe-Si-Al ternary alloy sheet by X ray micro-analyser. (a): analysis of Si and O^2: (b) being analysis of Al and O_2.

Photo. 5—6 に示す場所をX線マイクロアナライザーで分析した結果を Table. 5—3 に示した。Photo.5—6の(1)はシートの切断面を観察したときに黒くあらわれ，穴のようにみえた所，(2)はマトリックス（溶射シート中の金属質部分），(3)は積層板の銅層の切断面をみたものである。これらの分析結果が総計して100％にならない理由は，まずシリコン，アルミニウム，鉄，銅を100％カウントさせておいて，ついで試料中のシリコン，アルミニウム，鉄，銅についてカウントさせるので，X線マイクロアライザーの取り出し角，吸収および反射を考えると当然のことであろう。(1)の場所の分析においては，アルミニウムの％が異常に高いので，それだけ多くの酸化物が存在しているとみてもいいだろう。顕微鏡組織で黒くみえるのは，この酸化物に相当するところであろう。

溶射シートは，粉末が溶融してさらにそれが下地にたたきつけられるのがふつうであるため，冷却速度は相当に早いはずである。急冷による結晶構造に変化が起ってくるかも知れないと考えられるので，X線（粉末回析）パターンを取ってみた。この結果は Fig. 5—10である。図から知られるように，結晶は溶射に使用した原料粉末と，溶射されたシートを粉末にしてX線回析したものとではまったく同様である。これらの結果からd（格子間隔）を求めると，普通の鉄にシリコンとアルミニウムが固溶したときと同一の結果を示している。

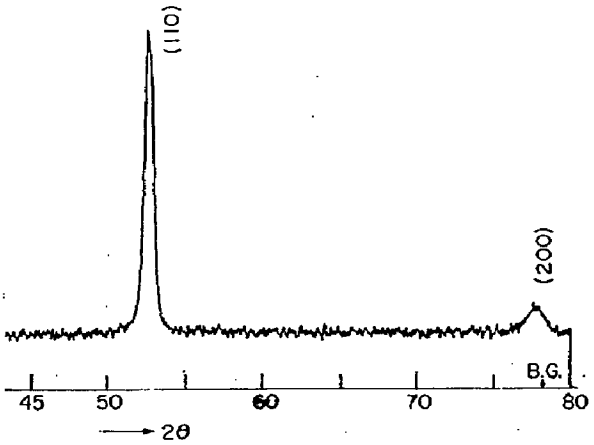
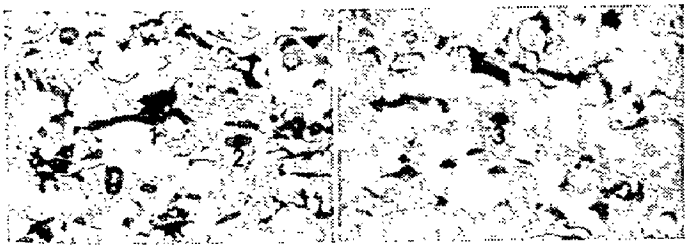


Fig. 5-10 X ray diffraction pattern of the pulverized Fe-Si-Al ternary alloy obtained from the sprayed layer. (Target: Co kα)



×400

Photo. 5—6 Microstructure of Sprayed Fe-Si-Al ternary sheet and the positions of spot beamed by X ray micro analyser.

Table 5-3 The spot analysis by X-ray micro-analyser.

	Fe (wt%)	Si (wt%)	Al (wt%)	Cu (wt%)
1	10.2	0.9	36.2	—
2	84.9	5.6	2.2	—
3	2.5	Tr.	Tr.	95

前に述べた実験結果を総合して考えると，試料中にかなり酸化物があるということが分ってきたので，純水素中で1000～1400°Cまで100°Cごとに1時間づつ還元をかね熱処理を行ない，磁気特性を測定した。この結果わずかに磁性向上の傾向を示したが，これは含有酸化物のうち比較的還元され易いものが，いくぶん還元されて行なったためなのだろう。

5—4 むすび

以上の実験をまとめると次のようになる。

(1) 溶射フレームに用いた酸素アセチレンフレームと酸水素フレームとでは，前者では Fe-Si-Al 三元系合金粉を溶射するには少し温度が高く，粉末の酸化並びに揮散の恐れがあるので後者の方は本目的には適している。

(2) フレームのシール効果について，窒素ガス，アル

ゴンガスで行なったが，諸性質の向上にそれほど寄与するとは思えない。

(3) スライドガラス上の溶着状態，ならびに諸性質から Fe-Si-Al 三元系合金粉の溶射条件としては，Table 5—4 のようなものがよいように思われる。

(4) Fe-Si-Al 三元系合金溶射シートの直流磁気特性は，前章までの方法によって試作された，粉末冶金(焼結)法，粉末圧延法，放電焼結法によるシートに比べ，かなり劣るようだ。

(5) X線マイクロアナライザーの結果，酸化物としてはアルミニウムの酸化物(Al_2O_3)の多いことが判明した。

(6) Fe-Si-Al 三元系合金溶射シートを化学分析してみたところ，溶射距離にあまり関係なく，シリコン，アルミニウムともに 0.2～0.3wt %程度揮散していることが知られた。

Table 5-4 Spraying condition of Fe-Si-Al ternary alloy powder.

Flame		Used powder of blast treatment	Base plate temperature (°C)	Spraying distance (cm)	Velocity of supplying powder (g/min)	Flame sealing
H_2 (C. F. H.)	O_2 (C. F. H.)					
30	15	1190μ Al_2O_3 powder	30～40	8, 12	20	without

第6章 Fe-Si-Al 三元系合金シートのオーディオ磁気ヘッドコアの適用性

6—1 まえがき

前章までは Fe-Si-Al 三元系合金シートの製造並びにそれらの諸特性について実験検討を加えてきたが，本章では Fe-Si-Al 三元系合金シートの工業的な応用の一つとして，磁気ヘッドコア材料への適用性について検討した。磁気ヘッド[27][28]は近年電子工学の発展にともないオーディオ用，ビデオ[29]用，ディジタル用にと現在急速に進展しつつある。このためにはヘッドの構造と特性の関係について理論的進展と同時に，そのコア材料として新しい磁性材料の研究と開発ということにも，もっと大きな注目が当然払われるべきであろう。

電磁変換の主体である磁気ヘッド機構（磁性材料をコアとして巻線して用いる方法）は近年それほど目立った変化は示していないようにみえるが，質的にはかなりの進歩を遂げてきている。この主要な理由は，磁性材料の改善に起因するものと考えていいであろう。このような磁性材料としては，金属磁性材料としてはパーマロイ，アルパームなどがあり，一方焼結によって作られるフェライトとか，または溶融フェライトのような高価な材料を用い始めている。

従来のオーディオ磁気ヘッドコア材として使用されているパーマロイ合金は，何枚かの薄板を積層するということ，使用に際しての摩耗が著しいというために，短寿命であるという欠点があった。なお，その上に積層の際のヒズミは如何としても防御がなく，このため録音再生特性が劣下するという障害がある。

このようないろいろの困難を克服するためには，ここに製造した Fe-Si-Al 三元系合金シートを用いてみた。事実このような Fe-Si-Al 三元系合金であると次のような利点がありそうである。すなわち (1) 硬質であるので耐摩耗性がすぐれている。(2) とくに従来のパーマロイ合金に比較して電気抵抗値が高いので，高周波特性がよくなり，積層しなくてすむ。(3) 適当な加工法を選択すれば，所要の厚さの試料を作ることができる。などの点である。

そこで，本章では Fe-Si-Al 三元系合金シートをオーディオ磁気ヘッドコア材として使用し，ヘッドの試作を行ない，そのときのヘッドの諸特性について調べた。

6—2 実験方法

オーディオ磁気ヘッド試作には，粉末圧延法，放電焼結法，並びに粉末式溶射法によって製造した Fe-Si-Al 三元系合金シートを，普通のラッピング加工で研摩し，すべて 0.6mm にした。これらシートを放電加工で Fig. 6—1 に示す構造および寸法にうち抜いた。試作コアに使用した巻線は 0.03mmφ のポリウレタン線を用いた。

粉末圧延法から作ったシートをコア材として用いる

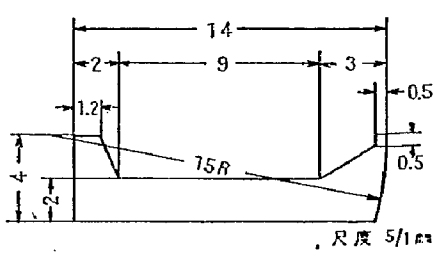


Fig. 6-1 Shape and dimensions of the experimental core.

場合には，空隙長を 5μ とし，コイル巻回数 2000×2 とした。放電焼結法並びに溶射法によるシートを用いた試作コアでは，いずれも空隙長を 3μ とし，コイル巻回数を 1500×2 とした。これらのコア材から作られたヘッドについて，可聴周波数範囲の特性として，インピーダンス特性，バイアス特性，録音入出力特性，並びに録音再生周波数特性を日本放送協会，放送技術規格音声テープ用磁気ヘッド BTS 5316 に従って測定した。また実験的にバイアス周波数をそれぞれ 40, 60, 80, 100KHz と変化させて，上記の測定を行なった。このときの条件としては，使用テープは3M-111，テープ速度は 19cm/sec，消去方法は零消去法，録音周波数は 1000Hz とした。

6—3 実験結果並びに考察

本実験の磁気ヘッドのコア材として用いたFe-Si-Al三元系合金シートの諸特性は Table 6—1 にみるようである。磁気特性そのものは，今までの Fe-Si-Al 三元系合金（センダスト合金組成）として知られている鋳造品に比べて劣っている。とくに溶射法による製造シートにおいては，磁気特性は悪いようにみえるが，比抵抗は非常に高いという特異性を示している。ほかの製造方法においても，比抵抗は鋳造品に比べてかなり高い。機械的な特性としての硬さは，表から知られるようにかなり高い。この硬さは既存の磁気ヘッド材であるパーマロイ合金に比較して 3～4 倍ときわめて大きい。このことは磁気ヘッドのコア材料としては注目に値することだろう。最近のヘッドは 1μ 程度の磁気空隙を正確に形成しなければならないから，材料としてはすぐれた機械加工（研摩加工など）性が要求される。ここで作られたシートはいくぶんもろい点があったが，空隙部の作成に際してはそれほど困難は認められなかった。適度のもろさは，加工時にひずみ層が基地（マトリックス）中に残留しないという意味で，むしろ好ましいものであるともいえるようだ。

次に試作オーディオ磁気ヘッドの電気的諸性質について述べる。

Table 6-1 Some properties of Fe-Si-Al ternary alloy sheets and Permalloy sheet.

Sample No.	Material	Properties / Process	Um	$_BH_C$ (Oe)	Br (G)	B_{10} (G)	D (g/cm³)	ρ ($\mu\Omega$-cm)	Hv
No. 1	Fe-Si-Al ternary alloy sheet	Powder Rolling (Binder: V. A. lwt%)	7,100	0.45	6,100	7,400	5.10	170	(370)
No. 2	〃	Powder Rolling (Binder, Fe 20 wt%)	5,600	0.45	5,600	9,700	6.81	100	443
No. 3	〃	Electric Discharge Sintering	15,000	0.15	2,900	10,000	7.10	110	539
No. 4	〃	Powder Spraying	250	1.90	650	2,000	6.14	578	(428)
No. 5	Permalloy sheet	Rolling	100,000	0.05	3,900	7,200	8.72	55	132

6-3-1 インピーダンス特性

磁気ヘッドのインピーダンスはコア材，形状，空隙長などによって左右されるが，もしこれらが同一条件であれば，コイルの巻回数で決定されるものと考えてもよい。インピーダンス特性が問題となる点は，使用しようとしている周波数の範囲が可聴周波数だけでなく，交流バイアスの場合にはバイアス周波数までも考慮に入れる必要があるということである。単にインダクタンスだけについて考えてみると，周波数に比例してインピーダンスは増加するようにも思えるが，実際問題としては線間容量が存在し，またコア材の影響もあらわれるので，いちがいにもそうともいえなくなる。一般に周波数の低い部分では，インピーダンスは次第に増加してゆくが，コアの損失が影響してくるためか，周波数が高くなるにつれ，この傾向はいくぶん違ってくるのがふつうである。そして，ある周波数の点で最大値を示し，それ以上の高い周波数では線間容量のため，コア損を増加し，したがってインピーダンス特性曲線は下降を示してくるようになる。また，コイルだけについて考えてみると，巻回数の多いほどインピーダンスの数値は大きくなるが，比較的低いところでピークを生じる。

Fe-Si-Al 三元系合金シートを従来のパーマロイ合金シートの場合と比較してみると，Fe-Si-Al 三元系合金シートの場合の方が高い周波数のところに共振点がある。すなわち，Fig. 6—2, Fig 6—3 から知られるように，粉末圧延法によるシートをコアとして用いた磁気ヘッドでは，結合剤として酢酸ビニルを用いたものでは 170KHz，また鉄粉を結合剤として用いたシートでは 200KHz のところに共振点がある。ところ

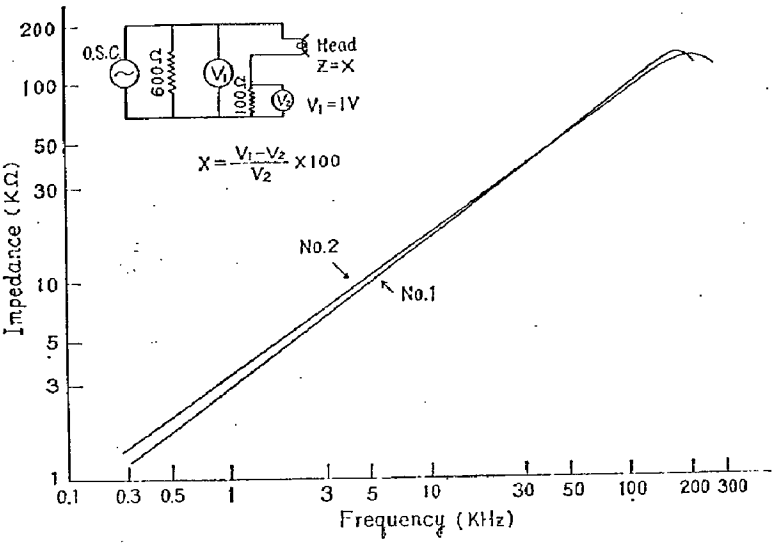


Fig. 6-2 Impedance characteristics of audio-heads made from Fe-Si-Al ternary alloy sheets by powder rolling.

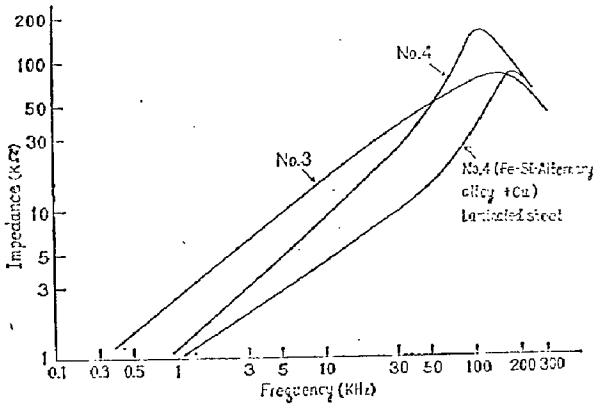


Fig. 6-3 Impedance characteristics of audio-heads made from Fe-Si-Al ternary alloy sheets by electric discharge sintering and powder spraying.

が，同じ巻回数のパーマロイ合金シート使用のものではこの点は50KHzとなるから，Fe-Si-Al三元系合金シート使用の磁気ヘッドははるかに高い共振点となることを示している。1KHzにおけるインピーダンスをみると，酢酸ビニル結合剤シートを用いたものは2.8kΩ，鉄粉結合剤としたものでは3.2kΩ，パーマロイ合金シート使用のものでは3kΩのようにインピーダンスにおいても，純鉄粉を用いた場合には高い値となることを知る。

放電焼結法によるシートの場合の共振点は130KHz，粉末溶射法による Fe-Si-Al 三元系合金シートだけの場合には110KHz，Fe-Si-Al三元系合金と銅との積層のものでは200KHzの点となる。またこれら1500×2回の巻回数の時のパーマロイ合金シートの共振点は，70KHzであるので，たとえ巻回数を変化させたとしても，Fe-Si-Al 三元系合金シート使用のコアの場合の方が共振点としては，はるかに高くなるという利点がある。1KHzにおけるインピーダンスの値からみると，放電焼結の Fe-Si-Al 三元系合金シートを用いた磁気ヘッドでは2.6kΩ，溶射法によるシートを用いたものでは，Fe-Si-Al 三元系合金シート単独だけのもので，1.15kΩ，Fe-Si-Al三元系合金と銅との積層シートのもので0.78kΩとなる。これに対してパーマロイ合金シートを用いた磁気ヘッドにおいては，2.5kΩとなってくる。溶射法によるシート使用のコアでは，広い範囲にわたる周波数下でのインピーダンスはかなり低い。

以上の結果，いずれの Fe-Si-Al 三元系合金シートの場合にも，インピーダンス特性として，巻回数の割合に共振点が高いということは，明らかにコア材として用いた Fe-Si-Al 三元系合金の高抵抗に起因しているものと考えていいだろう。

6—3—2 バイアス特性

現在の磁気録音において，高周波バイアス法はほとんど不可欠のものであり，その性能を大きく支配するが，一方この動作機構はなかなか複雑なものであるから，それらの用法には十分注意が必要である。バイアス特性は基本的には磁気テープの磁化特性に起因するが，一般には信号電流（信号周波数）とその最高周波数の数倍以上の高周波を重ね合わせて録音ヘッドに加え，両者の合成磁界によって記録するようになっている。バイアスの重要な効果としては，磁気テープの非直線的磁化特性を直線化し，また急峻化し，磁化部分を磁気テープの内部にまで浸透させる点があげられる。また，無信号時には必ず磁気中性点に戻し，無ひずみ，高感度，高出力で，しかも周波数の安定性がよい記録を作ることにある。

ここでコア材質によるバイアス周波数の変化を調べてみると，Fig. 6—4，Fig. 6—5 が得られる。これでみると粉末圧延法によるコアを用いたものでは，バイアス周波数による再生出力のピーク点は，いずれも同一バイアス電流値のところで得られている。なお，ピーク出力の電流値としては，酢酸ビニル結合剤シートを用いたときには0.45mA前後，純鉄粉結合剤シート

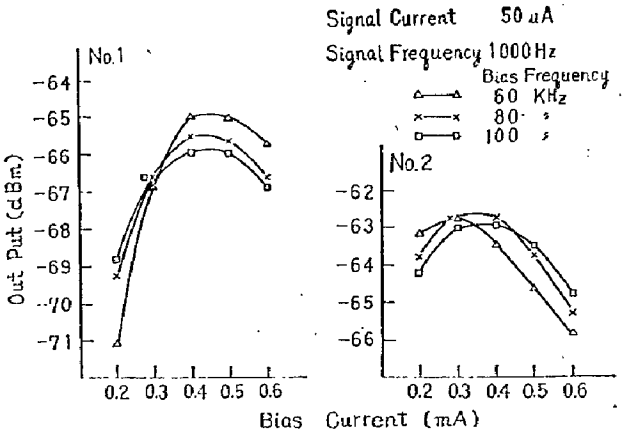


Fig. 6-4 Bias characteristics of audio-heads made from Fe-Si-Al ternary alloy sheets by powder rolling.

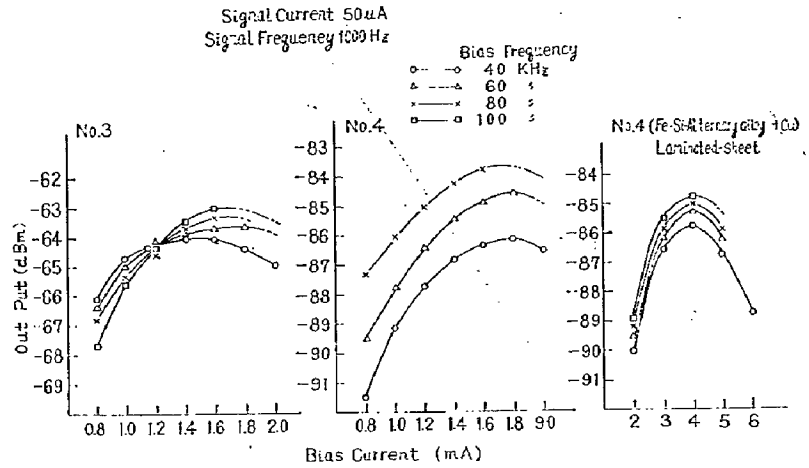


Fig. 6-5 Bias characteristics of audio-heads made from Fe-Si-Al ternary alloy sheets by electric discharge sintering and powder spraying.

を用いたものでは0.35mAである。

放電焼結法によるシートを用いた磁気ヘッドにおいては，最高感度バイアス電流値に伴う再生出力の変化が大きく，バイアス周波数が大きくなると，再生出力のピーク値を求めるにはかなりの電流を必要とする。たとえば，バイアス周波数 40KHz で 1.5mA を要する。粉末溶射法による Fe-Si-Al 三元系合金シート単独のものをコアとして用いたものでは，再生出力と最高感度バイアス電流値にかなりの差を生じた。また，銅と積層した合金シートを用いた場合には，最高感度バイアス電流値は安定して一定値を示してくるが，必ずしもこの点が再生出力のピーク点とは一致していない。以上の結果からみると，積層されたシートの場合には，銅が積層されていることによりうず電流損が少なくなって，したがって，コア損が少なくなっている結果としてこのような特性があらわれたと思われる。これらの特性からもわかるように，コア材質とバイアス周波数との間の関連性はきわめて大きいものであることが知られる。

また，長期間使用したときの特性についてみると，従来のパーマロイシートよりも硬さが高いため摩耗量が少なく，したがって空隙部の磁気抵抗の変化がなく，かつ漏洩磁束が安定しているといえる。同時にバイアス磁化の変化も少ないので，チップの摩耗につれてそのつどバイアス電流を調整することなく，使用上好都合である。

6—3—3 録音入出力特性

磁気ヘッドの録音入出力特性はテープの飽和点をみつけるために行なわれるもので，ヘッド特性にとっても欠くことができない。Fig. 6—6, Fig. 6—7 は Fe-Si-Al 三元系合金シートを用いた磁気ヘッドの録音入出力特性を示したものである。これでみると，Fe-Si-Al 三元系合金シートの製造方法の相違によっても，周波数に対する出力にはそれほど著しい違いを認めることはできなかった。

6—3—4 録音再生周波数特性

磁気ヘッド端子に生じる出力電圧は，基本的には 6dB/オクターブの割合で周波数に比例して上昇する直線となる。磁気ヘッドのコイルを横切る磁束は録音とともに時々刻々変化するので，それにつれて出力電力の大きさは，磁束の変化に伴なって比例する。実際は 6dB/オクターブは低い周波数のところだけであり，周波数は高くなるに従っていろいろの損失を生じてくるため，それだけ出力が低下してくる。この時一番問題になる損失分はコア損失であるが，この損失は磁気履歴によるものと，うず電流損失によるものの二つがある。履歴損失はコアを構成している材料の磁化特性によって定まるが，この値はうず電流損に比較してはるかに小さい。うず電流損失とは，コイルに流れる電流によって誘起されるうず状の電流がコアを流れることによって生じるものであるので，周波数が高いほど大きく，ほぼ周波数の二乗できいてくる。このためこの損失を少なくするためにはコア材の電気抵抗値を大きくし，うず電流が流れにくくしてやることがよい。従って，その材料と

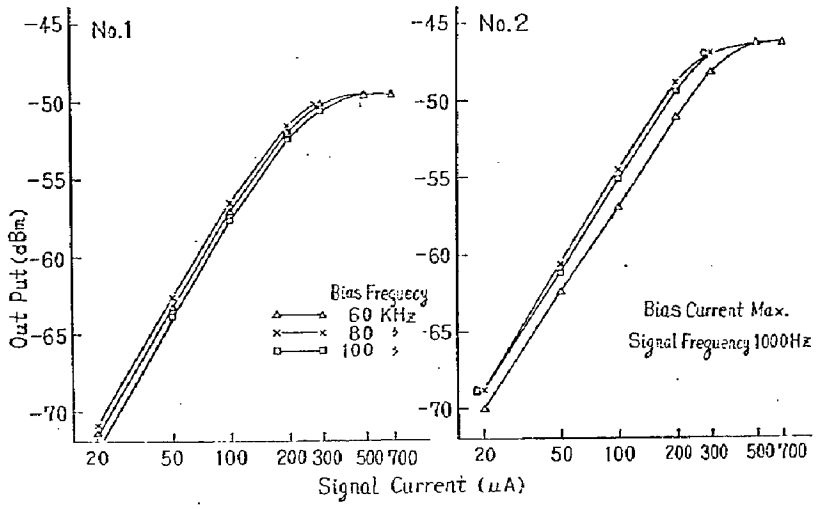


Fig. 6-6 Recording in-out-put characteristics of audio-heads made from Fe-Si-Al ternary alloy sheets by powder rolling.

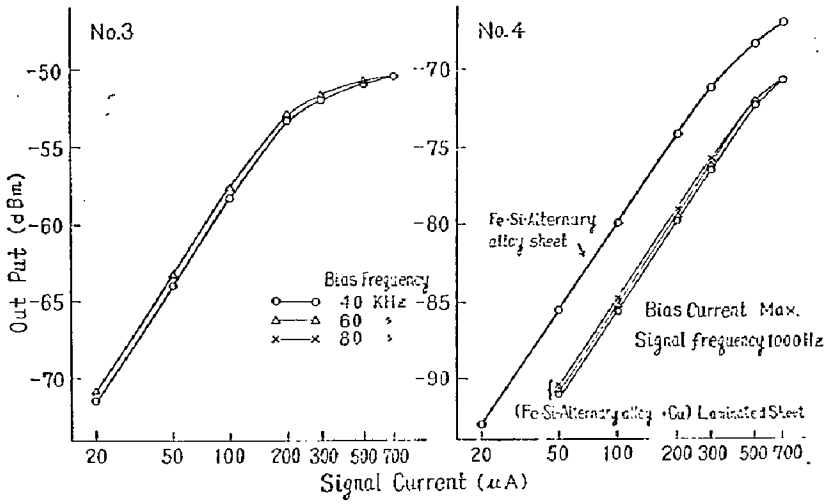


Fig. 6-7 Recording in-out-put characteristics of audio-heads made from Fe-Si-Al ternary alloy sheets by electric discharge sintering and powder spraying.

しては高い抵抗値をもつ材料を選択する必要がある。本実験に使用した Fe-Si-Al 三元系合金シートは，従来のパーマロイ合金シートよりもはるかに大きい比抵抗をもつので，磁気ヘッドについては有利である (Table 1)。

Fig. 6—8, Fig. 6—9 は Fe-Si-Al 三元系合金シートの録音再生周波数特性であり，粉末圧延法によるシートで作った磁気ヘッドでは，バイアス周波数による出力変化は少なく，たとえば 1KHz と 10KHz との間の出力偏差は −4.0〜−6.5dB である。放電焼結法，粉末溶射法によるシートで作った磁気ヘッドの場合も，バイアス周波数による出力電圧の変化は少なかった。放電焼結法によるシート使用の磁気ヘッドでは 1KHz と 10KHz の偏差は −10dB のようにかなり大きいが，溶射法によるヘッドでは，Fe-Si-Al 三元系合金シート単独であると偏差は +2.1dB であり，銅と Fe-Si-Al 三元系合金の交互溶射シートでは偏差としては −6.5dB 程度である。パーマロイ合金シート使用の磁気ヘッドでは 5KHz を過ぎたところで急激におちてくる。これらの点でも Fe-Si-Al 三元系合金シートは磁気ヘッドコア材として損失が少なく，すぐれているものと思われる。

6—4 むすび

粉末圧延法，放電焼結法，並びに粉末溶射法によって製造した Fe-Si-Al 三元系合金シートを磁気ヘッドコア材として用い，オーディオ磁気ヘッドの試作実験

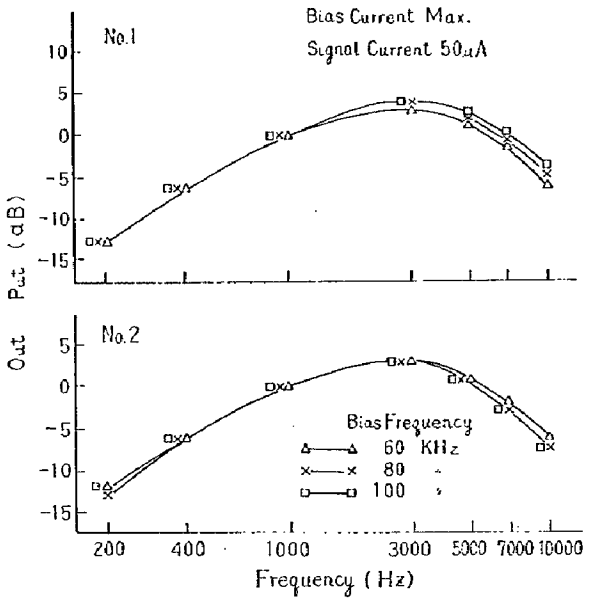


Fig. 6-8 Record-play back frequency characteristics of audio-heads made from Fe-Si-Al ternary alloy sheets by powder rolling.

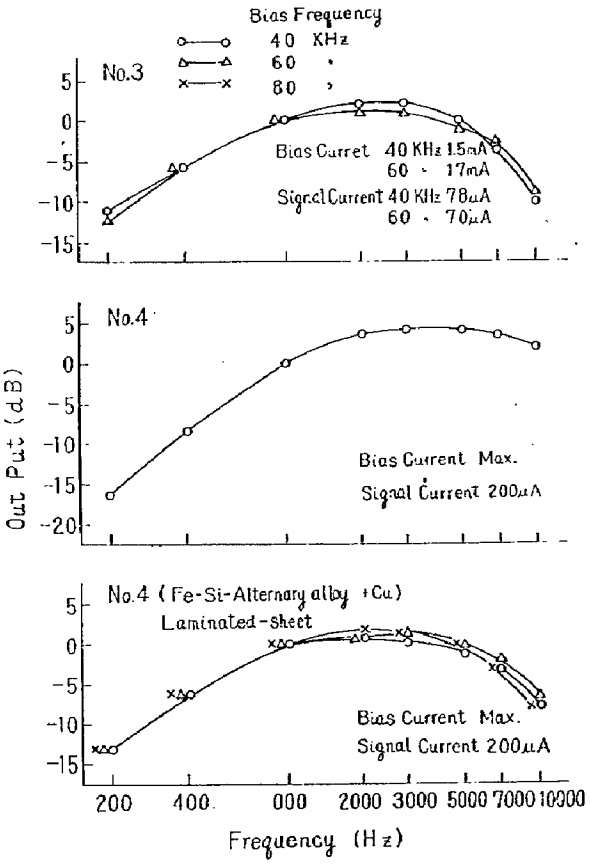


Fig. 6-9 Record-play back frequency characteristics of audio-heads made from Fe-Si-Al ternary alloy sheets by electric discharge sintering and powder spraying.

を行なった結果をまとめると次のようである。

(1) Fe-Si-Al 三元系合金シートを磁気ヘッドコアに加工する場合，材質的に脆いという点は，材料自身の応力を少なくすると考えられる。

(2) 試作オーディオ磁気ヘッドの電磁気的特性は，同一条件で作られたパーマロイ合金シートをコア材として用いた磁気ヘッドに比較して，同等，あるいはそれ以上のよい結果が得られた。

(3) Fe-Si-Al 三元系合金シートは比抵抗が大きいため，コア材としてこれらシートを用いた磁気ヘッドコアは損失が少なく，従来のコア材のように積層することなく，一枚のシートで作ることが可能になった。

(4) コア材として Fe-Si-Al 三元系合金シートは硬いため，磁気ヘッドコアの耐摩耗性はすぐれている。

以上のように，Fe-Si-Al 三元系合金シートはオーディオ磁気ヘッドコア材として，十分に効果的に使用可能である。

第7章 総 括

本研究において，Fe-Si-Al 三元系合金シートの製造法並びにそれらの諸特性，さらには応用と種々の検討を加え，その章ごとにまとめて報告[39)~34)]してきた。本章ではこれらの実験結果をすべて総括すると次のようである。

(1) 粉末冶金（焼結）法，粉末圧延法においては，Fe-Si-Al 三元系合金粉末は硬くて脆いため合金粉自身では圧粉，圧延ともに機械的に満足した圧粉体，グリーンシートは得られないので，Fe-Si-Al 三元系合金（Si9.6%，Al5.4%，残部 Fe）の圧粉体，グリーンシートを作るときは，これら組成から鉄の組成（85%）において20%程度抜いたインゴットを製造し，これらを粉砕し，圧延時や圧粉時に鉄の不足分だけ混合した。この様な方法は圧粉体，グリーンシートを作る上できわめて効果的であることを立証した。この時の鉄粉としては電解鉄粉が適している。さらに，粉末圧延法における Fe-Si-Al 三元系合金粉末として機械的粉砕粉と液体噴霧粉を用いて実験を行なったが，液体噴霧粉は不規則形状ゆえ圧粉性がよく，一般の粉末冶金法にも適している。とくにこのような脆い合金系では噴霧粉を使用することが望ましいことが分った。

(2) Fe-Si-Al 三元系合金粉末の焼結条件としては，焼結温度：1150~1250°C，焼結時間3~5hr，焼結雰囲気：真空中（1×10^{-2}~1×10^{-3}mmHg）が適切であることが確立された。

(3) 放電焼結法によって Fe-Si-Al 三元系合金シートの製造が可能になり，また，この方法は特殊な雰囲気

や炉の必要がなく，空気中でしかも20数秒で所用の厚さ，形の焼結したシートができる。しかし，工業的に大量生産向きではない。また，一般の粉末冶金のように混合粉を用いた場合に合金化が進まないという欠点が見いだされた。

(4) 粉末式溶射法による Fe-Si-Al 三元系合金シートの製造法は，短時間に多くの試料ができるという点，さらには積層板 (Fe-Si-Al 三元系合金と銅) などが容易にでき，工業的には非常に興味が持たれるものの一つと考えられる。一方この方法では溶射過程において若干粉末が酸化するということがあるため，将来はプラズマ溶射の方向にもってゆくことが必要であると思われる。

(5) 粉末圧延法，放電焼結法，粉末式溶射法によって，現在まで不可能視されていた Fe-Si-Al 三元系合金 (Si8～11%，Al4～8%，残部 Fe) シートの製造が可能になった。

(6) 粉末圧延法，放電焼結法，粉末式溶射法によって製造した Fe-Si-Al 三元系合金シートをオーディオ磁気ヘッドコア材料として磁気ヘッドに試作した結果，従来のパーマロイ合金シート使用のものよりも機械的特性は優れ，電気的特性も同等，あるいはそれ以上によい結果が得られ，さらにコアの形状，ギャップ等設計を加味すれば，工業的に将来パーマロイ合金シートに代わるコア材料としての利用が進むものと考えられる。

稿を終るにあたり，本研究遂行の上に終始御懇篤なる御指導をいただいた明大工学部教授川口寅之輔博士，永倉充博士に深甚の謝意を表し，本研究に御助力をいただいた科学技術庁金属材料研究所粉末冶金研究室田村皖司博士，大同製鋼株式会社中央研究所浅田千秋博士，加藤哲男博士，三菱製鋼株式会社中央研究所神野公行博士，ジャパックス株式会社石山正明氏，株式会社不二越技術研究所宮野芳雄氏，東京磁気化学株式会社奥村邦夫氏，アルプス電気株式会社技術部柏本貢次長に厚く御礼申し上げたい。さらに本研究に種々御協力いただいた明大工学部電気材料研究室の人々に対し深く感謝する。

参考文献

1) F. Wever, G. Hindrichs, Mitteil: Eisenhüttenwes, **13** (1931) 273.
2) 増本，山本：日本金属学会誌，**1** (1938) 127.
3) 増本，山本：日本金属学会誌，**2** (1938) 497.
4) 山本：電気通信学会誌，**25** (1941) 739.
5) 山本：電気通信学会誌，**26** (1942) 273, 832.
6) I. P. Sellissky: J. of Physics (U. S. S. R.), **4** (1941) 567.
7) 山本：電気学会論文集，**5** (1944) 739.
8) A. S. Zaimowsky: J. of Physics (U. S. S. R.), **4** (1941) 569.
9) A. S. Zaimowsky, I. P Sellissky: J. of Physics (U. S. S. R.), **4** (1941) 563.
10) J. L. Snoek: New Developments in Ferromagnetic Materials, Amsterdam (1947) 18.
11) W. S. Messkin, Ju. M. Margolin: Stal. (U. S. S. R.), **1** (1941) 61.
12) H. Rutkowska, B. Winsch: Prace I. M. H., **6** (1954) 149.
13) W. H. Hubbard, E. Adams. J. F. Haben: Conference on Magnetism and Magnetic Materials, Boston Oct. 1956, published by A. I. E. E., New York.
14) G. Rassman, E. Linder, R. Wittig: Neue Hütte, **3** (1958) 365.
15) E. Adams: J. Apnl. Phys., **33** (1962) 1215.
16) H. H. Helms, E. Adams: J. Appl. Phys., **35** (1964) 871.
17) 武田，小口，松尾：日本金属学会秋期講演概要，(1965) 104.
18) 山本，塩谷，横地：日本金属学会春期大会講演概要，(1968) 125.
19) 山本，河邑，原：日本金属学会秋期大会講演概要，(1968) 238.
20) W. Vodicka: Conference on Magnetic Materals and Their Applications Sept. 1967, Conference Puiblication No. 33, I. E. E. Savoy Place, London W. C. 2.
21) 田村，武田：金属材料技術研究所報告，**7**(1964) 289.
22) 田村，野田：金属材料技術研究所報告，**7**(1964) 477.
23) 井上，石山：機械と工具，**2** (1966) 21.
24) 木村，内田：金属表面技術，**18** (1967) 213.
25) 内畠：不二越技報，**22** (1967) 11.
26) 宮野：不二越技報，**23** (1966) 71.
27) 柏本：電子材料，**7** (1964) 38.
28) 多田：磁気録音機 (オーム社)，(1968) 13, 116.
29) 木原：ビデオテープレコーダ(日刊工業新聞社)，(1968) 9, 135.
30) 川口，田村，山元：粉体および粉末冶金，**14**

(1967) 20.
31) 川口，山元，中村，石山：粉体および粉末冶金，**15** (1968) 5.
32) 山元：粉体および粉末冶金，**15** (1968) 288.
33) 川口，山元：粉体および粉末冶金，**16**(1969)12.
34) 川口，山元，柏木：電子通信学会論文誌，52-C **6** (1969) 341.