

センドスト合金単結晶のヌープかたさの異方性

霜鳥一三* 宮内正視* 深沢美治*

Kazumi Shimotori, Masami Miyauchi and Yoshiharu Fukasawa : Hardness Anisotropy of Sendust Alloy Single Crystal. Sendust alloy (Fe-9.5% Si-5.0% Al) is nowadays one of the most suitable materials for the head in the video tape recorder, but it is necessary to improve its wear resistance. A solution of this problem is to utilize a crystal anisotropy of the wear resistance. In the present study the Knoop hardness measurements were made on the (001), (011) and (111) planes of a single crystal of Sendust, because the indentation hardness of the material is known to be closely related to the abrasive wear resistance in general. The results are summarized as follows :

(1) Single crystals were obtained by passing an electron beam floating zone at a zone velocity of 2.84 mm/hr.

(2) The Knoop hardness (KHN) of each plane varies characteristically as follows :

(001) : 4 fold symmetry, max. KHN at $\langle 100 \rangle$, min. KHN at $\langle 110 \rangle$.

(011) : 2 fold symmetry, max. KHN at $\langle 100 \rangle$, min. KHN at $\langle 110 \rangle$.

(111) : 6 fold symmetry, max. KHN at $\langle 211 \rangle$, min. KHN at $\langle 110 \rangle$.

(3) The max. KHN variation was observed on the (011) plane, and the value of 27% is close to those of other *bcc* metals.

(4) The effect of the plane of indentation on KHN was very little in the Sendust crystal.

(Received April 8, 1974)

I. 緒 言

センドスト合金(9.5% Si, 5.0% Al 残部 Fe)は、高いかたさとすぐれた磁気特性に着目され近年は VTR 用ヘッド材料としてバルクで利用される。この合金で構成したヘッドは画質がすぐれているので特定の用途に賞用されるが、テープによる摩耗の問題に対してはフェライトヘッドよりおとり、その耐摩耗性の向上が望まれている。この改善方法としてたとえば、Ti の添加で結晶粒を微細化し耐摩耗性を向上する試みがなされている⁽¹⁾。

一方、ダイヤモンドやサファイヤでは摩耗速度が結晶面とその方向により大幅に変化することが知られており、この性質を利用した長寿命のレコード針が実用化されている。

センドスト合金は、Zaimovsky や Snoek らが指摘しているようにその磁歪係数と磁気結晶異方性がともに零となる組成に相当している⁽²⁾。したがってもしこの合金において摩耗速度の結晶による異方性が存在するならば、磁気特性を劣化させずに耐摩耗性を向上することが可能となる。

VTR におけるヘッドの摩耗はいわば乾式のざらつき摩耗(abrasive wear)に相当すると思われるが、この種の摩耗においても相手材、摩擦圧力、摩擦速度、摩擦距離、湿度などの環境の影響などの多くの因子が含まれ、したがって摩耗速度の結晶異方性を調べるためには数多くの実験を行なう必要がある。しかし、幸いなことにはこの種のざらつき摩耗の相対摩耗度は、金属の押し込みかたさとすぐ

れた相関性があることが知られている⁽³⁾。また、金属単結晶におけるヌープかたさ(以下 KHN と略す)は結晶方向により変化し、その異方性の存在については多くの報告がある。かたさの異方性に関するいままでの研究報告を整理するとつぎのようになる。

純金属においては、Al^{(4)~(6)}, Be⁽⁷⁾, Co⁽⁸⁾, Cr⁽⁹⁾, Cu⁽¹⁰⁾(11), Mg⁽¹²⁾⁽¹³⁾, Nb⁽⁴⁾⁽¹⁴⁾, Ni⁽¹⁵⁾, Os⁽¹⁶⁾, Re⁽¹⁷⁾, Ti⁽⁴⁾⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾, V⁽⁹⁾, W⁽⁴⁾⁽²⁰⁾, Zn⁽¹²⁾⁽²¹⁾に関する報告がある。さらに合金単結晶で報告されているものには、3.5% Si-Fe 合金⁽²¹⁾, In および Li を含む Ti 合金⁽¹³⁾, 6% Al 4% V-Ti 合金⁽²²⁾, 5% Al 2.5% Sn-Ti および 5% Al 1/4 O₂-Ti 合金⁽²³⁾, 3.2% Re-W 合金⁽⁴⁾ およびジルカロイ-2 合金^{(24)~(26)}がある。また、単相の金属ではないが複合組織を有する擬単結晶については、一方向凝固 Cu-Cu₅Zr 共晶合金⁽²⁷⁾および磁場冷却処理を施した異方性アルニコ-5 磁石⁽²⁸⁾などの報告がある。

かたさの異方性はまた、ほかの材料特性との関連性について調べられる場合も多く、たとえば降伏曲線⁽²²⁾⁽²³⁾⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾、耳の発生⁽⁶⁾、Rankford 値や曲げ加工限界値⁽³¹⁾などの加工性との関係や、純度の影響⁽⁸⁾⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾との関係や、多結晶の集合組織^{(5)(7)(24)~(26)}との関係などが取扱われている。しかし、センドスト単結晶のかたさの異方性や、摩耗に関連した報告は見当たらない。

そこで耐摩耗性の結晶異方性に対する有力な示唆を得る目的でまずセンドスト単結晶を作成し、その主要面の KHN の挙動を調べた。

* 東京芝浦電気株式会社総合研究所金属セラミック材料研究所 (Metals and Ceramics Laboratory, Research and Development Center, Tokyo-Shibaura Electric Co., Ltd., Kawasaki)

II. 実験方法と実験結果

1. センダスト単結晶の作成

(1) センダスト単結晶の作成条件

単結晶の製作法として、真空溶解の棒状素材を用いた EB 浮遊帯溶解法を採用した。用いた EB 溶解装置は自家製の試料陽極型で、シングルターンのフィラメントを有する比較的単純な構造でありその最大容量は 7 kV, 1 A である⁽³²⁾。EB 溶解は約 10^{-5} Torr で行なわれ Al の歩留りが低いと予想されるので、出発素材は Al を 7.0% と高めた 15φ の丸棒を用いた。これをまず帯移動速度 284 mm/hr の 1 パスを下から上に通し、さらに試料の上下を逆にしていろいろな帯移動速度を用いて単結晶化を試みた。

その結果、2.84 mm/hr という非常におそい帯移動速度で単結晶にすることができた。Photo.1(a)には、この速度で得られた単結晶の試料をフッ酸と過酸化水素の混合液でマクロ腐食した場合の外観を示す。この低い速度が単結晶化に必要であることを再確認するため、あらためて単結晶の種を用いて 1 段階上の速度に相当する 4.25 mm/hr で EB 帯溶解を行なうと Photo.1(b)に示すように単結晶から 2~3 個の結晶に分裂し、少なくとも 4.25 mm/hr よりおそい速度が必要であることが裏付けられた。以下の実験では、Photo.1(a)の単結晶部分に 1000°C 2hr 加熱後徐冷の熱処理を施したのち試料とした。

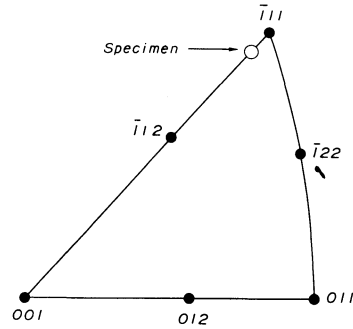


Fig.1 Stereographic description of the orientation of obtained single crystal in reference to the growth direction.

向は $[111]$ に対して 3° 傾いた方位であることが判明した。この試料は帯溶解法で作成されているため軸方向に成分の変化が予想される。そこで 3カ所から小試片を採取し化学分析と磁気分析を行なった。その結果は Photo.1(a)に示してあるが、Si の成分変動はほとんど認められないが、他方、Al 成分はかなり変動ししかも全般的に出発素材のそれより減少していることが判明した。しかし、単結晶の部分では両者の成分はほぼ一定値におさまっていることが判明した。

Photo.1(a)には磁気天秤により測定したキューリー温度の結果も示してある。真空誘導溶解による各種の Al 成分の合金のキューリー温度は Fig.2 の実線の結果として得られている。そして上述の EB 帯溶解材の結果はこの実線と一致している。なお、この実線は武田らの Fe-Si-Al 系 3 元合金状態図⁽³³⁾ から引用した点線と比較すると約 30°C ほど低いが、これはキューリー温度の内挿法による推定の手続きに若干差異があるためと思われる。

この単結晶について磁気特性を直接に測定していないが、EB 溶解した多結晶の類似組成 (4.69% Al, 9.71% Si, 0.028% C 残部 Fe) のリング状試料による測定結果を参考までに示すと、0.01 Oe の磁場における透磁率 15500, 最大透磁率 71200, 抗磁力 0.031 Oe, 残留磁束密度 3650 G であり、ほぼ正常な特性であるといえよう。

2. かたさの測定と得られた結果

(1) 測定試験片の準備

Photo.1(a)に示す単結晶から、X線回折で方位を定めて (001), (011) および (111) の 3 主要面を有する試片を切り出した。これをベークライトで埋めこみ 0.05μ までのアルミナ研磨材で平行に仕上げ研磨を行なっ

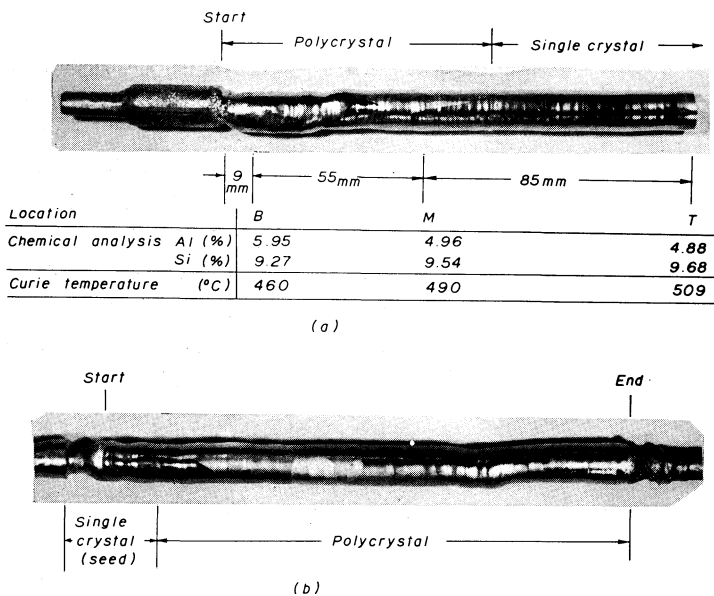


Photo.1 Trials on singles crystal growth of Sendust by the E.B. zone melting method.

(a) Zone traveling velocity of 2.84 mm/hr without seed.
 (b) Zone traveling velocity of 2.85 mm/hr with seed.

(2) 得られたセンダスト単結晶の特性

単結晶の方位を決めるため背面反射ラウエカメラによる X線写真で調べたところ、Fig.1 に示すようにその成長方

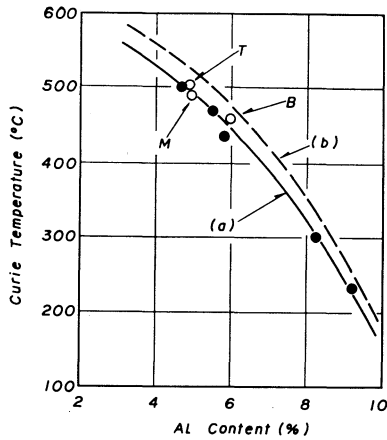


Fig. 2 Comparison of Curie temperatures at various positions of the E.B. zone melted Sendust. (a) Curve of the vacuum induction melted specimen bearing 9.6~9.9% Si after the authors. (b) Curve of 9.5% Si-Al-Fe alloys after S. Takeda et al.⁽³³⁾

た。ついで微量のフッ酸を含むリン酸 1 : 過酸化水素 3 の混合液を用いて化学研磨を行なった。この研磨液で約 20 min 浸漬すると片側約 40 μほどが均一に溶出し光沢のある研磨面が得られた。

(2) かたさの測定法

KHN の異方性を調べるため一定の結晶面内でヌープ圧子の長軸方向をいろいろな角度に変えながら KHN を測定した。この目的のため試料面が水平面内で任意の角度だけ回転することのできる試料保持具を製作し、これを用いて KHN の測定を行なった。Photo. 2 はその外観を示す。この保持具を明石製微小かたさ計に装着して(001), (011)および(111)の各面について通常は 10° 間隔で回転しながら 0°~360° の範囲で KHN を測定した。用いた測定荷重は 1000 g であり保持時間を 15 sec とし、各方向について 3 点ずつ測定しこの平均値をプロットした。測定誤差をできるだけ少なくするためこの高い荷重を採用したが、本実験で読みとった圧こん長軸の長さは約 150~180 μ の範囲にある。また、3 点測定値の中でみられた最大のバラツキは約 15 KHN 程度であった。

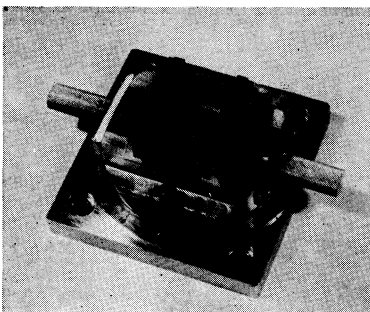


Photo. 2 Specimen holder for measuring Knoop hardness anisotropy, used in the experiment.

(3) 測定したかたさの結果

ヌープ長軸の回転角度を横軸にとり KHN の値を縦軸にとって(001), (011)および(111)の各面で得られた結果を Fig. 3~5 に示す。これらの図で白丸は測定の平均値を示しこれを実線で結んである。(001)および(011)ではそれぞ

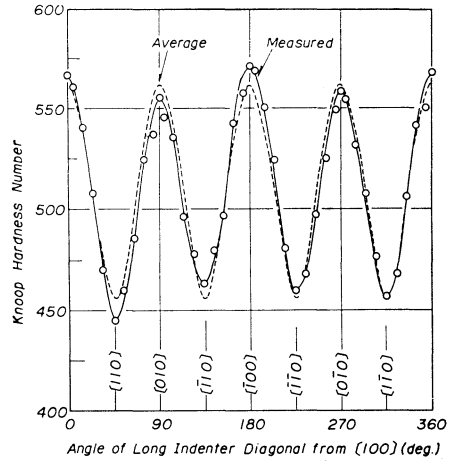


Fig. 3 Variation of Knoop hardness with indenter orientation on the(001) plane of Sendust.

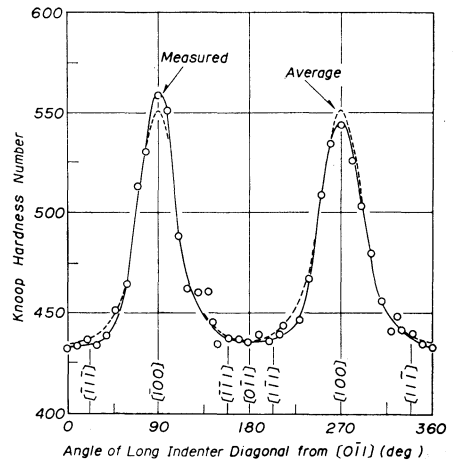


Fig. 4 Variation of Knoop hardness with indenter orientation on the(011) plane of Sendust.

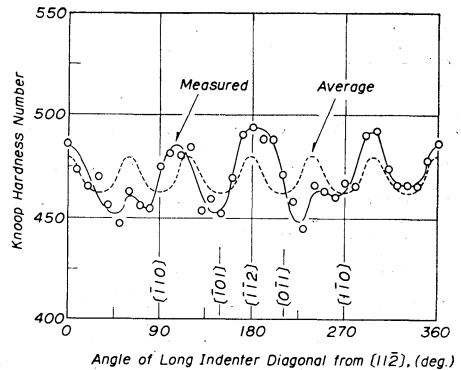


Fig. 5 Variation of Knoop hardness with indenter orientation on the(111) plane of Sendust.

れ明りょうな 4 回および 2 回対称性の曲線が示されているが、異方性の小さい(111)では対称性の傾向は明白ではない。そこで (001), (011) および (111) の各面がおのおの 4 回, 2 回および 6 回対称性を示すと仮定して白丸の点同志をさらに平均化すると図中の点線で示す曲線が得られた。このようにすると (111) 面でも明りょうな 6 回対称性の曲線が得られた。

III. 得られた結果の検討

1. センダスト合金の単結晶化について

一般に細い材料ほど単結晶化が容易であるといわれているが、本実験では 15ϕ というかなり太い材料の単結晶化を試みている。しかし、 10ϕ またはそれ以下の材料でもこのセンダスト合金では同様のおそい帯移動速度が必要であることがその後の実験で明らかとなっている。

センダストの固相線と液相線の間の幅は約 25°C 程度であり⁽³³⁾、決して広い方に属する合金ではないが、それらの濃度軸に対する勾配はかなりゆるやかである。この点が本合金の単結晶化を困難にしている原因のように思える。しかし、測定されたかたさや金属組織観察のために行なった腐食状態などからは結晶内の偏析はほとんど認められない。

本実験ではたまたま $[\bar{1}11]$ に近い成長方位が認められたが、一般に *bcc* 金属では優先成長方位が必ずしも明りょうでないといわれており、本実験のみでセンダスト合金の優先成長方位を云々することはできない。

2. センダスト単結晶のかたさの異方性について

金属単結晶についていまままで報告されたかたさの異方性に関する一般的な挙動を整理するとつぎのようによい。

(i) 立方晶金属では、ヌープの方位による KHN への影響が大きく、測定面の影響は非常に小さい。しかし、六方晶金属では後者の影響も大きくみられる⁽⁴⁾。

(ii) *bcc* 金属では KHN は $\langle 100 \rangle$ で最大となり、 $\langle 110 \rangle$ で最小となる。

(iii) *fcc* 金属では、 $\langle 100 \rangle$ で最大となり、 $\langle 111 \rangle$ で最小となる。

(iv) *hcp* 金属では軸比が影響するためか、いまだにその挙動は明りょうには把握されていない。

(v) 異方性の大きさ (KHN の変動分と最小 KHN の百分率) をみると立方晶金属では Al や Cu の (011) 面での 47%, Cr の (011) での 39% などが大きい方である。これにくらべ *hcp* 金属では Re の 300% などと一般に異方性は大きく無機材料のそれに匹敵する⁽³⁴⁾。

しかし、異方性の挙動は立方晶金属においてもその細部では実験結果に差異がみられる。以下には 3 主要面におけるいまままで報告された挙動と、センダストの結果を比較検討を行なった。

(1) (001) について

センダスト単結晶では $\langle 100 \rangle$ の極大と $\langle 110 \rangle$ の極小を有する 4 回対称の曲線が得られている。このような挙動はすべての立方晶金属の挙動と一致し、研究者間の異論はみられない。

(2) (011) について

この面の KHN の挙動はすべての報告において 2 回対称の曲線として示されているが、 $\langle 110 \rangle$ や $\langle 111 \rangle$ が含まれるため *fcc* 金属と *bcc* 金属では曲線の形が異なる。すなわち、*fcc* 金属では $\langle 100 \rangle$ と $\langle 110 \rangle$ で極大となり、 $\langle 111 \rangle$ で極小となることはすべての結果で一致している。*bcc* 金属では (ii) に述べたように、一般に $\langle 100 \rangle$ で極大となり $\langle 110 \rangle$ で極小となっている。しかし、3.5% Si-Fe 合金のみが $\langle 110 \rangle$ で極大となり、 $\langle 111 \rangle$ で極小として示されている⁽²¹⁾。これを、引張応力条件のすべり変形における有効せん断応力の解析法で検討しているが⁽²¹⁾、用いるすべり系によりその挙動は大幅に異なり、なおかつ回転の拘束係数の不正確さが指摘されている⁽³⁴⁾。センダスト単結晶の結果は (ii) に述べたものと同一であり、この挙動は上述の合金以外はすべて一致したものである。しかし、本実験結果も含めてほとんどの *bcc* 金属では $\langle 111 \rangle$ 付近でバラツキが目立つことから、さらに慎重な検討が必要であろう。

(3) (111) について

この面は対称性が高いためか、異方性は極めて小さい。このためかたさ測定の誤差に影響されやすいので曲線の細部の形について詳しく議論することが困難のように思われる。この実験結果では平均化することにより 6 回対称の曲線がはじめて得られたが、同様の 6 回対称の曲線は Petty らの Al の (111) の結果⁽⁶⁾を除きほかのすべての報告において示されている。

(4) 異方性の大きさと測定面の KHN への影響

センダスト単結晶の主要な結晶方向の KHN の平均値とそのバラツキの範囲を整理すると Table 1 となる。異方

Table 1 Knoop hardness number of principal directions and its variations.

Plane	Direction	Average of KHN	(KHN) max. - (KHN) min.
			(KHN) min.
{001}	$\langle 100 \rangle$	$562.5 \pm 9\%$	22.6%
	$\langle 110 \rangle$	$458.5 \pm 10\%$ -13%	
{011}	$\langle 100 \rangle$	$552.5 \pm 7\%$	27.3%
	$\langle 110 \rangle$	$434.0 \pm 2\%$	
	$\langle 111 \rangle$	$458.2 \pm 3\%$	
{111}	$\langle 211 \rangle$	$480.0 \pm 3\%$ +4%	4.1%
	$\langle 110 \rangle$	$460.0 \pm 3\%$ -2%	

性の大きさは(011)面で最大となり、その値は27%である。Wや3.5%Si-Fe合金の異方性は約22%であり、(v)に述べたCrのそれと比較するとセンダストの異方性はほぼ中間に位置するといえよう。Table 1から判明するように、同一の結晶方位でも測定面が変わるとKHNが若干かわるが、しかし面の影響はヌーブの方向より非常に小さい点が観察され、この点では上述の(i)の結果と合致しているといえよう。

本実験は耐摩耗性の結晶異方性の示唆を得る目的で行なったが、耐摩耗性とかたさの両者の異方性の関係は必ずしも単純なものではなく、しかもこの点に関する知見はほとんど見当たらない。筆者による単一の摩耗条件下のセンダストの(001)面における $\langle 100 \rangle$ と $\langle 110 \rangle$ の両方向の摩耗速度の測定では、かたさの異方性と同程度の摩耗異方性が認められたが、その大小関係は逆転していた。ヌーブかたさはその長軸と直角な短軸方向の変形抵抗に類似した特性を示すといわれており、たとえば Cu_3Zr の層で強化された一方向凝固共晶合金でもこの強化相と平行なKHNが最小となっている⁽²⁷⁾。したがってこのような効果も考慮に入れる必要がある。

はじめに述べたように耐摩耗性の評価には多くの因子が含まれ、数多くの実験が必要であるが、本実験で得られたかたさの異方性を念頭に置いて耐摩耗性の結晶異方性を調査して行くことが望まれる。

IV. 結 論

EB浮遊帯溶融法でセンダスト単結晶を作成し、3主要面についてヌーブかたさの結晶にともなう異方性を調査した。得られたおもな結果はつぎのとおりである。

(1) EB帯溶融法では2.84 mm/hrという非常におそい速度でセンダスト単結晶を得ることができた。

(2) 各結晶面におけるKHNの異方性曲線の特徴を整理するとつぎのとおりとなる。

- (001) : 4回対称の曲線でKHNは $\langle 100 \rangle$ で極大、
 $\langle 110 \rangle$ で極小。
 (011) : 2回対称の曲線でKHNは $\langle 100 \rangle$ で極大、
 $\langle 110 \rangle$ で極小。
 (111) : 6回対称の曲線でKHNは $\langle 211 \rangle$ で極大、
 $\langle 110 \rangle$ で極小。

(3) 異方性の最大は(011)面で観察され、その値は27%であった。この値はほかのbcc金属のその中間に位置する。

(4) KHNにおよぼす測定結晶面の影響はこのセンダスト単結晶でも非常に少ない。

文 献

- (1) 前田義一, 小口 醇, 松尾有恒: 金属学会講演概要集, (1965・10月), 104.
- (2) R.M.Bozorth: *Ferromagnetism*, D.van Nostrand Co., New York, (1951), 100.
- (3) E.F.Finkin: *Evaluation of wear testing*, ASTM STP-446(1969), 67.
- (4) M.Garfinkle and R.G.Garlick: *Trans. Met. Soc. AIME*, **243**(1968), 809.
- (5) T.Morinaga and S.Zaima: 金属学会誌, **20**(1956), 651.
- (6) E.R.Petty: *J.Inst.Metals*, **91**(1962-63), 54.
- (7) N.A.Hill and J.W.S.Jones: *J.Necl. Mater.*, **3**(1961), 138.
- (8) F.R.Morrall: *J.Metals*, **10**(1958), 662.
- (9) D.G.Alexander and O.N.Carlson: *Trans. Met. Soc. AIME*, **245**(1969), 2592.
- (10) 吉岡正三, 目良光男, 助台栄一: 金属学会誌, **36**(1972), 961.
- (11) H.C.Vacher: *Trans. ASM*, **41**(1949), 438.
- (12) P.G.Partridge and E.Roberts: *J.Inst. Metals*, **92**(1936-64), 50.
- (13) M.Schwartz, S.K.Nash and R.Zeman: *Trans. Met. Soc. AIME*, **221**(1961), 554.
- (14) D.L.Douglass: *Trans. ASM*, **54**(1961), 322.
- (15) A.LaVecchia and W.Nicodemi: *La Met. Ital.*, **57**(1965), 321.
- (16) A.T. Charchman: Private Communication to P.G.Partridge.
- (17) A.Lawley and R.Maddin: *Acta Met.*, **8**(1960), 896.
- (18) C.Feng and C.Elbaum: *Trans. Met. Soc. AIME*, **212**(1958), 47.
- (19) J.L.Gissy, J.B.Schroder and G.H.Schippereit: *Trans. Met. Soc. AIME*, **212**(1958), 360.
- (20) G.D.Riek, G.H.G.Vaessen and D.L.Vogel: *Trans. Met. Soc. AIME*, **242**(1968), 575.
- (21) F.W.Daniels and C.G.Dunn: *Trans. ASM*, **41**(1949), 419.
- (22) M.F.Amateau: AD-707108, (1970).
- (23) D.Lee, F.S.Jabara and W.A.Backofen: *Trans. Met. Soc. AIME*, **239**(1967), 1476.
- (24) 永井信行, 角間 孜: 神戸製鋼技報, **20**(1970), 23.
- (25) P.L.Rittenhouse and M.L.Picklesimer: *Trans. Met. Soc. AIME*, **236**(1966), 496.
- (26) R.G.Wheeler and D.R.Ireland: *Electrochem. Tech.*, **4**(1966), 313.
- (27) A.J.Perry and D.J.Rowcliffe: *J.Mater. Sci.*, **8**(1973), 904.
- (28) 霜鳥一三, 宮内正視, 深沢美治: 金属学会講演概要, (1974・4月), 172.
- (29) B.C.Wonsiewicz and W.W.Wilkening: *Trans. Met. Soc. AIME*, **245**(1969), 1313.
- (30) 戸沢康寿, 中村雅男: 日本機械学会誌, **75**(1972), 541.
- (31) 中村雅男: 金属学会シンポジウム“金属のかたさと性質”予稿, (1973), 25.
- (32) 村松宏司, 松本辰彦: 東芝レビュー, **21**(1966), 10.
- (33) 武田修三, 六崎賢亮: 鉄と鋼, **26**(1941), 338.
- (34) C.A.Brookes, J.B.O'Neill and B.A.W.Redfern: *Proc. Roy. Soc. London A.*, **322**(1971), 73.