

メカニカルアロイング法により作製した Fe-Co-Si 合金の磁気特性

Magnetic Characteristics of Fe-Co-Si Alloy Prepared by the Mechanical Alloying Process

竹地隆晴・山本健一・山城康正

琉球大学, 沖縄県中頭郡西原町字千原 1 番地 (〒903-0213)

T. Takechi, K. Yamamoto, and Y. Yamashiro

University of the Ryukyus, Nishihara, Okinawa 903-0213, Japan

Fe-Si, Fe-Co, and Fe-Co-Si powders were prepared by the mechanical alloying process, starting with elemental powders. Their magnetic properties and x-ray diffraction patterns were investigated. Two kinds of milling processes were adopted to obtain higher magnetization for $(\text{Fe}_{1.0-x}\text{Co}_x)_{75}\text{Si}_{25}$. A magnetization of 184.6 emu/g at 20 kOe was obtained for a sample prepared by milling a mixture of Fe and Co powders for 30 hours, then milling it with Si powder for a further 10 hours.

Key words: mechanical alloying, milling time, magnetization, Fe-Co-Si alloy

1. はじめに

アモルファス磁性材料は結晶磁気異方性がないため透磁率が高く、またヒステリシス損が低いなどの優れた軟磁気特性を有することから鉄心材料として広く利用されている。従来アモルファス合金の作製には急冷法が主に用いられており、多くの研究がなされている。しかしながら急冷法では試料がリボン状で作製されるため使用時の形状が限定されることや、混合組成に関する制限が多いなどの問題点がある。これらの問題点を改善するためにガスアトマイズ法などを用いたアモルファス粉末作製に関する研究がこれまでも行われてきた¹⁾。本研究では混合組成に関する制限が少なく、比較的簡単な装置での合金の作成が可能なメカニカルアロイング (MA) 法に注目して研究を行うこととした。

MA 法は、1970 年 INCO 社の Benjamin²⁾により、粒子分散強化型のスーパーアロイ粉末の製造法として提唱された合金作製法で、ボールミルなどの装置を用いて機械的なエネルギーを与えることで合金化する方法であり、これまでも Fe-Si ³⁻⁶⁾、 Fe-Co ⁷⁻⁹⁾合金等の作製が試みられている。

MA 法によって作製された Fe-Si 合金は抵抗率が高く、 $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{25}$ において最良の高周波磁気特性が得られるという報告がある³⁾。しかしながら飽和磁化が 160emu/g 程度にと

どまっており、高飽和磁化が課題としてあげられる。一方、MA 法で作製された Fe-Co 合金は、その組成比に応じてスレーター-ポーリング曲線に対応した飽和磁化を有することが知られている⁷⁾。本研究では高い電気抵抗率と、優れた高周波軟磁気特性を併せ持ったアモルファス合金粉末を作製することを目的として、Fe-Co-Si 合金について混合組成やミリング条件についての検討をおこなった。以上のことから本報では $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{25}$ を基本組成として Fe を Co で置換したときの磁気特性の変化について検討をおこなった結果を報告する。

2. 実験方法

メカニカルアロイングの出発材料には次のような粉末試料 (ニラコ社製) を用いた。(1)Fe 粉末: 純度 99%, 粒径 325mesh, (2)Co 粉末: 純度 99%, 粒径 400mesh, (3)Si 粉末: 純度 99.9%, 粒径 200mesh. 各粉末は所定の比率で混合した後、Ar 雰囲気中で sus304 製の直径 10mm の粉碎ボール 50 個とともに、ボール対粉末重量比が 5:1 になるように、sus304 製のボールミル容器に密閉した。またこのときの混合組成は $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{25}$ 、 $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ および $(\text{Fe}_{1.0-x}\text{Co}_x)_{75}\text{Si}_{25}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) とした。ボールミル装置には Fritsch 社製 P-6 型遊星型ボールミルを用い、モーターの回転数を 300rpm としてミリングを行った。

作製した合金粉末の磁気特性は振動試料型磁力計 (VSM) を用いて測定した。そのときの 3 回の測定結果を平均し磁化を求めた。このとき印加磁界の大きさは 20kOe とした。結晶構造の解析は X 線回折 (線源: Cu-K α) を用いて行った。このとき回折強度の再現性を確保するため、試料の面積を一定にした。

3. 実験結果

3.1 ミリング時間依存性

$\text{Fe}_{75}\text{Si}_{25}$ 試料のミリング時間の増加に対する磁化の変化を Fig. 1 に示す。Fe と Si を混合しただけの状態での磁化

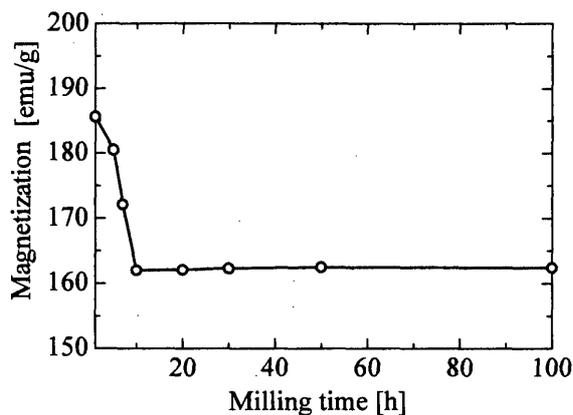


Fig. 1 Magnetization of Fe₇₅Si₂₅ samples at 20 kOe vs. milling time.

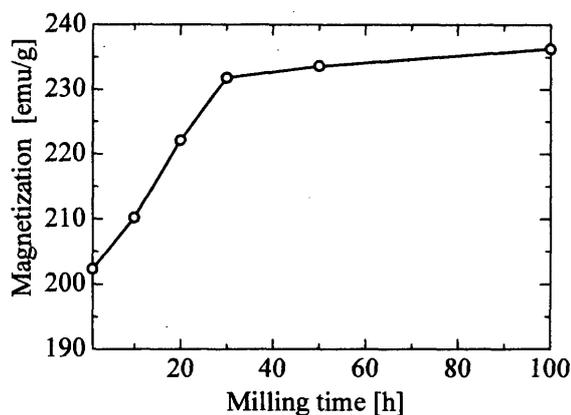


Fig. 3 Magnetization of Fe₇₀Co₃₀ samples at 20 kOe vs. milling time.

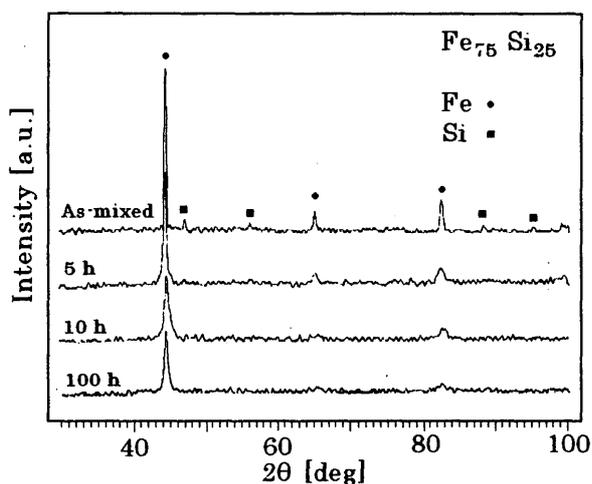


Fig. 2 XRD patterns of Fe₇₅Si₂₅ samples milled for various lengths of time.

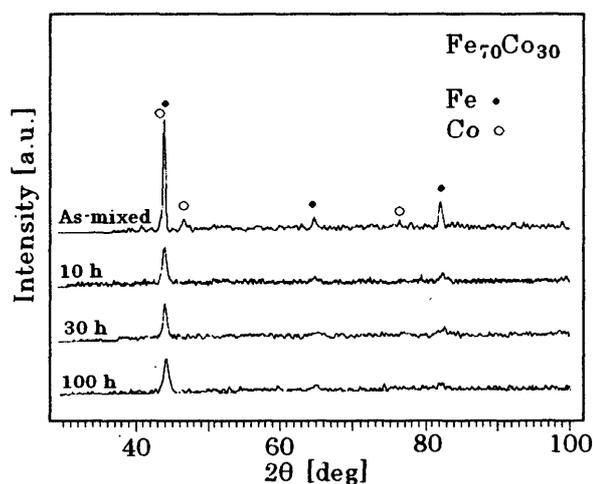


Fig. 4 XRD patterns of Fe₇₀Co₃₀ sample milled for various lengths of time.

は 185.6emu/g であるが、ミリングすることにより磁化は急激に減少し、ミリングを10時間行ったところ162.0emu/g となった。その後ミリング時間を100時間まで延ばしたが磁化の値に大きな変化は見られなかった。なお、ここで得られた値は J. Ding 等の報告³⁾と同程度の値となっている。

Fig. 2 にミリングによる X 線回折パターンの変化を示す。ミリングを行う前の試料には Fe と Si に対応した明瞭なピークが見られるが、ミリングを行うことにより Si に対応したピークは比較的早い段階で消失する。bcc-Fe に対応するピークも、ミリング時間の増加に伴い半値幅が増大し、ブロード化している。これは Si が Fe 中に固溶したためだと思われる。

Fe₃Si の飽和磁化の値は W. A. Hines 等の報告¹⁰⁾による

と 137.8emu/g であり、これと比較すると Fig. 1 に示した Fe₇₅Si₂₅ 試料の 162.0emu/g は非常に大きい。このことから Fe と Si は完全な合金化には至っておらず、ミリングにより Fe 中に Si が固溶していく際に、Fe 粒子の周辺部分だけが Si と固溶し、中心部分には Si と固溶していない Fe が残存しているものと思われる。つまり、Fe 粒子を核としてその周りを FeSi がコーティングされている状態にあると考えられる。

次に本研究において磁化を増大させるために添加する元素である Co と、Fe のミリング時間依存性の検討を行った。このときの結果を Fig. 3 に示す。この時の混合比は Fe-Co 合金で最も磁化が高くなると報告されている Fe₇₀Co₃₀ とした⁶⁾。前述の Fe₇₅Si₂₅ 試料とは異なり 30 時間

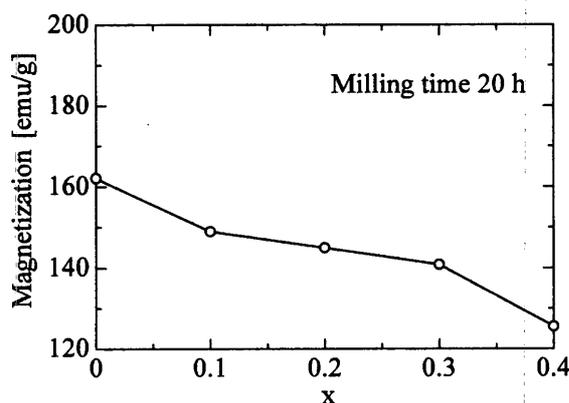


Fig. 5 Changes in magnetization of $(\text{Fe}_{1.0-x}\text{Co}_x)_{75}\text{Si}_{25}$ vs. x .

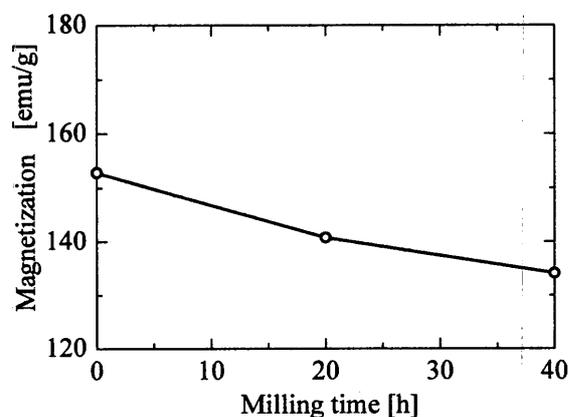


Fig. 6 Magnetization of $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{75}\text{Si}_{25}$ samples at 20 kOe vs. milling time.

までのミリングにより急激に磁化が増大し、30時間以降は磁化は漸増する結果となった。またこのときのX線回折の結果を Fig. 4 に示す。ミリングを行うことにより hcp-Co のピークが消失しており、合金化したことがわかる。ここで Fig. 1 と Fig. 3 を比較すると Fe-Si は 10 時間のミリングで、磁化の値が飽和しているのに対し、Fe-Co は 30 時間以上でも漸増していることから、Fe-Si より Fe-Co のほうが合金化する速度が低いと考えられる。

3.2 $(\text{Fe}_{1.0-x}\text{Co}_x)_{75}\text{Si}_{25}$ 合金の作製

$\text{Fe}_{75}\text{Si}_{25}$ 試料の Fe の一部を Co で置換することで、飽和磁化の向上を目的として検討を行った。最初に Fe, Co, Si を全て混合してミリングを行った結果を示す。Fig. 5 に混合組成を $(\text{Fe}_{1.0-x}\text{Co}_x)_{75}\text{Si}_{25}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) とし 20 時間ミリングを行ったときの x に対する飽和磁化の変化を示す。磁化はコバルトの割合が増加するのと共に単調に減少し

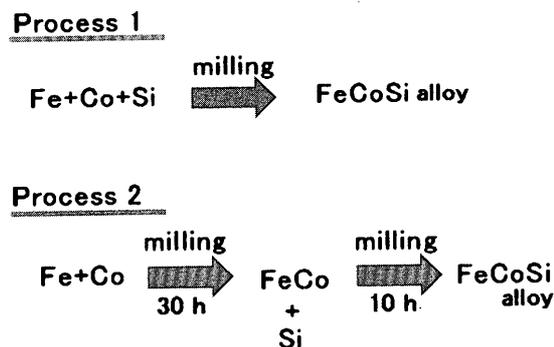


Fig. 7 Two MA processes for preparing $(\text{Fe}_{1.0-x}\text{Co}_x)_{75}\text{Si}_{25}$ alloys.

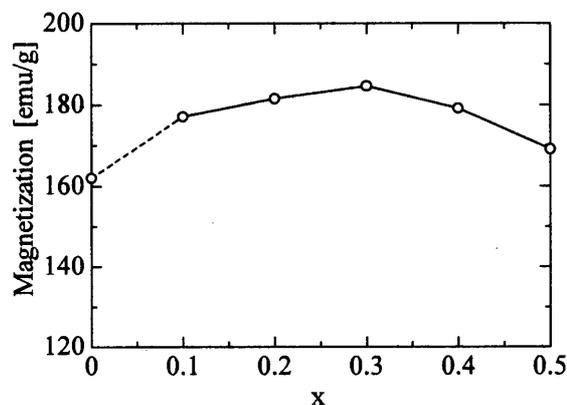


Fig. 8 Changes in magnetization of $(\text{Fe}_{1.0-x}\text{Co}_x)_{75}\text{Si}_{25}$ prepared by process 2 vs. x .

ており、期待されるような磁化の増大は見られなかった。 $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{75}\text{Si}_{25}$ の磁化のミリング時間依存性を Fig. 6 に示す。ミリング時間が増すと磁化は減少しており、40 時間までミリング時間を延ばしたが、磁化の増大は全く見られなかった。ここで磁化が全く増加しなかった理由は、それを増大させる重要な要素である Fe-Co の合金化が三元素でのミリングでは効率よく行われなかったためと考えられる。すなわちこのことは、先に示したように、MA による合金化においては、各元素間での合金化のしやすさが異なるため、Fe と Co が合金化するよりも先に、Fe 粒子が FeSi によりコーティングされてしまい、Fe と Co の合金化が妨げられていると考えられる。

以上のことから、Fe-Co の合金化を促進させるために Fig. 7 に示す MA プロセスの検討を行った。これまでに述べた三元素でのミリングをプロセス 1 と呼ぶことにする。予め磁性元素である Fe と Co 二元素でのミリングを 30 時間

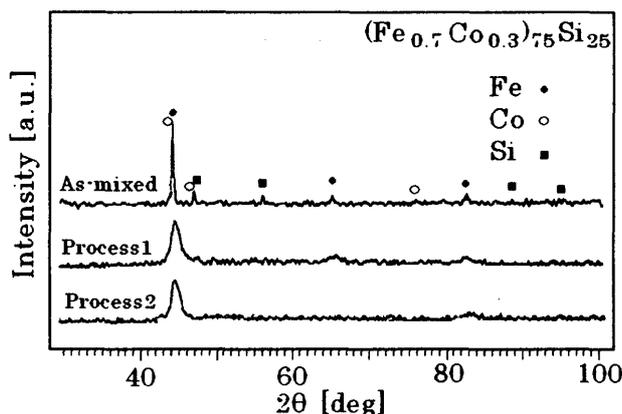


Fig. 9 XRD patterns of $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{75}\text{Si}_{25}$ samples.

行った後に、Si を加え再びミリングすることで、Fe-Co-Si 合金を作製する方法（プロセス2）を試みた。この方法はプロセス1で十分に合金化されなかったFe, Co元素を予めミリングし、合金化を促進しておいた後にSiを添加し合金化しようとするものである。

Fig. 8 にプロセス2を用いて作製した $(\text{Fe}_{1.0-x}\text{Co}_x)_{75}\text{Si}_{25}$ 試料のxに対する飽和磁化の変化を示す。本プロセスはプロセス1とはまったく異なる磁化特性の変化を示し、Co添加による磁化の増大がみられた。この結果 $x=0.3$ のとき最大値184.6emu/gが得られており、この時の組成比に対する磁化の変化は文献⁷⁾の結果と同様の傾向を示している。ただし、ここでは文献値232emu/gと比較すると磁化が20%程度減少しているが、これはSiが25at%添加されるためである。

Fig. 9 に $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{75}\text{Si}_{25}$ 試料のX線回折パターンを示す。プロセス1、プロセス2共にミリングによりCo及びSiに対応したピークは消失しており、またbcc-Feに対応したピークがブロード化している。このことから、Fe, Co, 及びSiは合金化していることが確認できる。しかしながら、先に述べたように2つのプロセスで磁化の大きさが異なっていた。このことは、次のように理解できる。プロセス1ではFeとCoが合金化するよりも早い段階でFe粒子をFeSiがコーティングしてしまうため、FeとCoが効率よく合金化していない状態である。一方、プロセス2では予めFeとCo二元素でのミリングを行った後にSiを添加したことで、合金化したFeCoにSiが固溶していると考えられる。

以上のことから三元素でのミリングを行う際に、磁性元素を予めミリングしておくことは非常に有効であるといえる。今後、作製した試料の電気抵抗率、高周波磁気特性を

測定していく必要がある。またMA条件についてもさらに検討が必要である。

4. まとめ

メカニカルアロイング法を用いることでFe-Co-Si合金粉末を作製することを目的として混合組成および、MA条件についての検討を行った結果を以下にまとめる。

(1) ミリング時間依存性の測定を行った結果、MA法を用いて $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{25}$, $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ 合金を作製する際には、混合元素により合金化速度が異なることを確認した。

(2) Fe, Co, Siを $(\text{Fe}_{1.0-x}\text{Co}_x)_{75}\text{Si}_{25}$ ($0 \leq x \leq 0.4$)の組成でFe, Co, Siを全て混合して20時間ミリングしたところ、ミリング前よりも磁化が減少した。

(3) 予めFeとCoを7:3の割合で混合したものを30時間ミリングした後、Siを添加し $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{75}\text{Si}_{25}$ の組成比とし、さらに10時間ミリングをしたところ184.6emu/gの磁化を得た。ことから三元素でのミリングを行う際に磁性元素を予めミリングしておくことは磁化の向上に有効であるといえる。

References

- 1) M.yagi, I.Endo, and I.Otuka: *J. Magn. Magn. Mat.*, **215-216** (2000) 284-287.
- 2) J.S.Benjamin: *Met. Trans.*, **5** (1974) 1929.
- 3) J.Ding, Y.Li, and L.F.Chen: *J. Alloys Compd.*, **314** (2001) 262-267.
- 4) B.Zuo, N.Sarawati, and T.Sritharan: *Mater. Sci. Eng.*, **A371** (2004) 210-216.
- 5) A.Gupta and P.Dhuri: *Mater. Sci. Eng.*, **A304-306** (2001) 394-398.
- 6) T.J.Zhou, Z.Yu, and Y.W.Du: *J. Magn. Magn. Mat.*, **202** (1999)354-358.
- 7) Y.D.Kim, J.Y.chung, and J.Kim: *Mater. Sci. Eng.*, **A291** (2000) 17-21.
- 8) B.H.Lee, B.S.Ahn, and D.G.Kim: *Materials Letters*, **57** (2003) 1103-1107.
- 9) J.Ding, Y.Shi, and L.F.Chen: *J. Magn. Magn. Mat.*, **247** (2002) 249-256.
- 10) W. A. Hines, A. H. Menotti, and J. I. Budnick: *Phys. Rev.*, **B13** (1976) 4060-4068.

2004年10月7日受理, 2004年12月14日採録