研 究

鉄系非晶質合金薄片状粉末の衝撃焼結*

谷 口 尚**, 佐 藤 隆***
 近 藤 建 一***, 澤 岡 昭***

Takashi Taniguchi, Takashi Sato, Ken-ichi Kondo and Akira Sawaoka: Shock Consolidation of Fe-based Amorphous Alloy Powder.

Dynamic compaction of Fe-based amorphous alloy powder was performed by using a gun-type momentum trap method. Residual shock effects on the amorphous alloy samples was characterized by microstructural analysis (i.e. optical, SEM, and TEM observations), X-ray diffraction analysis, tensile strength test, and measurement of its soft magnetic properties. Two attempts have been conducted to control the shock duration time and compression rate in the shock compaction process. It is found that magnetic properties of shock consolidated Fe-based amorphous alloy powder are strongly affected by impactor thickness which influences on shock duration time. The difference of the magnetic properties depending on the shock duration time is, however, reduced by appropriate heat treatments at the post shock stage. On the other hand, it is also found that a stepwise shock wave front structure, which can be produced by using the buffer material, is preferred to produce the consolidated amorphous alloy powder having superior soft magnetic properties.

The problems to produce the superior shock consolidated product of amorphous alloy were discussed, based on the results obtained in the present study.
 (Received November 4, 1987)

I はじめに

非晶質合金は、優れた軟磁性材料として近年注目を集めているが、その機械的特性（高硬度、高靱性）の故に成形が困難であり、また結晶化を伴わずに焼結することは通常の静的圧縮方法では容易ではない。そこで結晶化を伴わずにこれらを焼結できる方法として、衝撃圧縮プロセスが現在注目を集めており、このプロセスの実用化をめざした研究が盛んに行われている¹⁻⁶⁾。現在報告されている研究は Raybould³⁾ や Murr ら^{4,5)} による Fe 系非晶質合金および Toda ら⁶⁾ による Co 系非晶質合金に関するものがある。これらの報告において、Co 系試料ではリボン材に匹敵する良好な軟磁気特性を有する焼結体が得られているのに対して、Fe 系試料では焼結体の軟磁気特性は著しく劣っている。このように衝撃圧縮プロセスの工学的応用として非晶質合金粉末の焼結は格好のターゲットとして捕らえられているが、これまでのところ、特に Fe 系非晶質合金粉末の場合には十分な成果が得られていない。したがってこのような衝撃圧縮プロセスにより、実用的な非晶質焼結体を得るうえでは、このプロセスの最適化への何らかの工夫が必要であると著者らは考えている。

粉体の衝撃圧縮プロセスを制御するうえで、衝撃エネルギーの量を制御することと共に衝撃持続時間や粉体中に伝播する衝撃波面の構造を変化させることが重要な手段として挙げられる。しかしながら、粉体の衝撃焼結に関してこれまでに報告されてきた幾多の研究において、粉体の衝撃圧縮状態のこのような制御を系統的に試みた報告はみられない。

本研究で対象とした試料は Fe 系非晶質合金薄片状粉末であり、種々の衝撃条件のもとで衝撃回収実験を行い、回収試料の構造に及ぼす衝撃条件の差違による影響を検討した。衝撃回収試料の焼結体としての評価は、微構造の観察、引っ張り強度の測定、並びに軟磁気特性の測定によって行った。また、得られた結果をもとに、実用的な特性を持つ非晶質合金衝撃焼結体を得る上での問題点を明らかにした。

II 衝撃回収実験

使用した試料は、薄片状非晶質合金粉末 $\text{Fe}_{75}\text{B}_{16}\text{Si}_5$ (atm%)；(商品名 2605 S-3, Allied Corp.) である。試料

* 昭和62年11月4日受理。

** 東京工業大学工業材料研究所，〔(現)東京工業大学工学部〕。

*** 東京工業大学工業材料研究所，〒227 横浜市緑区長津田町4259。

Fig. 1 Schematic diagram for shock recovery assembly.

の衝撃回収実験は火薬銃 (HS-3C) を使用して行った⁷⁾。その際の試料アセンブリを Fig.1 に示す。試料容器には、試料容積が $20\phi \times 10t$ の焼き入れ焼き戻し処理を施した SK 材 (SK-3) 製の容器⁸⁾ を使用し、カバープレートには厚さ 1 mm の 5052 アルミニウムを使用した。試料の初期空孔率は 50% 程度である。飛行板は直径 20 mm の銅、サファイア単結晶、あるいは 5052 アルミニウムを使用し、衝突速度が 0.8~1.4 km/s の範囲で実験を行った。

なお、衝撃加圧条件を制御する試みとしてアルミニウム飛行板の厚さを 3, 6, 10, 20 mm に変化させて試料中の衝撃持続時間を変化させた。また、試料中に伝播する衝撃波面の構造を、階段状のゆるやかな立ち上がりを持つものに变化させる衝撃緩衝材を使用した実験を行った。この場合、Fig.1 に示した試料前面のカバープレートの衝撃面に衝撃インピーダンスが低く、衝撃波の通過にともないそのインピーダンスが著しく増加する物質を設置する。本研究では衝撃緩衝材として、 α -アルミナ圧粉体 (粒径 $0.5\mu\text{m}$, 初期空孔率 50%) を使用した。この α -アルミナ圧粉体の衝撃圧縮曲線と多重反射衝撃波による圧縮挙動は、衝撃波形の観測を行うことにより明らかにされている⁹⁾。衝撃緩衝材に飛行板が衝突すると衝突波が緩衝材とカバープレートを経て試料中に伝播する。このとき、緩衝材とカバープレートでは衝撃インピーダンスが緩衝材の方が小さいために、衝撃波がカバープレートから反射して緩衝材はさらに圧縮される。この緩衝材中の衝撃波は、更に飛行板との界面で反射して緩衝材とカバープレートを経て再び試料中に伝播する。この衝撃波の反射は、飛行板と緩衝材およびカバープレートの衝撃圧力が平衡に達するまで繰り返されるが、この衝撃波の反射がカバープレート上で起きるたびに試料中にも衝撃波が伝播することになる。これにより、試料中には階段状の立ち上がり特性を有する衝撃波が伝播することになる。以上に述べた緩衝材を使用した実験構成によって得られる、試料中の衝撃波形を Fig.2 に示した¹⁰⁾。Fig.2 に示した衝撃波形は試料として α -アルミナ単結晶を使用しているが、本実験の非晶質合金試料においても、ここに示したものと同様に階段状の衝撃波が伝播すると考えられる。緩衝材を使用した上記の実験の後、衝撃回収された緩衝材 (α -アルミナ圧粉体) の密度は 95% を越

Fig. 2 Shock wave profile obtained from buffered shock compression experiment (pressure profiles). (A) pressure profile in buffer material (α -alumina powder compact), (B) pressure profile in sample (α -alumina single crystal).

えていた¹⁰⁾。このことは少なくとも 2 回以上の衝撃波の反射が緩衝材中で生じていることを表している。衝撃緩衝材を使用することにより、このように試料中を伝播する衝撃波面を階段状に変化させることが可能となる。衝撃波面が緩やかな立ち上がりを持つ場合、物質内の圧力変化はゆるやかで、衝撃温度の上昇を低減させることができる。

衝撃回収後、試料は SiC 高速カッターで容器を切断することにより切り出した。試料の評価は、見かけ密度の測定 (アルキメデス法; 媒質は蒸留水)、ビッカース微小硬度測定、X 線回折、組織観察 (光学顕微鏡, 走査型および透過型電子顕微鏡), 引っ張り強度試験, 並びに軟磁気特性 (直流磁気特性, 交流磁気特性, および鉄損の測定) の測定によって行った。

III 結果および考察

III-1 衝撃回収試料の観察

Fe₇₉B₁₆Si₅ 試料の場合、衝撃圧力 5~6 GPa 付近で相対密度 98% 以上を示し、6 GPa を超えると、一部の結晶化が X 線回折により確認された (α -Fe 相の析出)。なお、試料中の衝撃圧力は公表されている飛行板の衝撃圧縮曲線¹¹⁾と McQueen ら¹²⁾の方法により推定した試料の衝撃圧縮曲線、および飛行板の速度より、インピーダンス整合法により推定した。

回収した試料の断面を研磨した後に、ナイトル 0.5% 液によってエッチングした試料の光学顕微鏡写真を Fig.3 に示す。Fig.3 より、衝撃波の伝播距離に沿って試料の粒間の結合状態に違いが見られている。Fig.3 (A) では試料上方 (飛行板側) は X 線回折より一部結晶相の析出が認められた。この写真の上方の一部に影のように見える部分はエッチングにより変色した領域であり、結晶化が起きていると推定される。しかし回収体底部では結晶の析出は認められず、比較的良好な粒間の結合がなされている。Fig.3 には、微小ビッカース硬度を測定し

Fig. 3 Optical micrograph showing sectioned view of shock consolidated samples. (A) #235, Applied shock pressure (P): 6.5 GPa, Relative density (R.D.): 97.6%. (B) #208, P: 4.5 GPa, R.D.: 96.7%, [Impactor thickness (I.T): 3 mm].

た結果も示してある。試料の初期粒径がピッカース圧子よりも大きいため、回収体の焼結性の評価は行えないが、試料の結晶化が起きている領域ではリボン材 ($H_v=900$) と比較して硬度の上昇が認められた。また, Fig. 3 (B) では試料上部の粒間は緻密化しているが, 中央部より下方に向かい明瞭に粒界が識別できる。この様な厚さ方向の組織の差異は, 飛行板側からの圧力解放波 (希薄波) の影響と考えられる。試料内の衝撃圧力は飛行板側からの希薄波によって解放されるが, 希薄波の速度は衝撃波速度よりも2~3倍程度速いために, 衝撃持続時間は飛行板側から離れるほど短くなる。

衝撃圧縮下における粒子間の結合が粒子界面における溶融-凝固によるものであるならば, 溶融層の十分な冷却のための衝撃持続時間が必要になる。Fig. 4 に飛行板の厚みを10 mm 及び20 mm として衝撃持続時間を長くした場合の回収体の断面写真を示す。図より Fig. 3の試料と比較して, 試料の厚さ方向の均質性, ち密性が明らかに向上していることが観察される。このようにある程度の厚みを持ち, 粒間の結合状態が良好な試料を得るうえでは衝撃圧力の大きさと, その持続時間が重要な要因となる。一方, 非晶質合金のように準安定な物質では, 衝撃圧縮の際のエネルギーが大きすぎると, Fig. 3 で示

Fig. 4 Optical micrograph showing sectioned view of shock consolidated samples. (A) #382, P: 4.5 GPa, R.D. 98.0%, I.T.: 10 mm. (B) #297, P: 5.5 GPa, R.D. 99.0%, I.T.: 20 mm.

Fig. 5 Transmission electron micrograph showing recrystallized region of shock consolidated sample (#235).

したように試料粒子の加熱による脆化に起因するクラックの生成や, 結晶化が生じてしまう。Fig. 5 に, Fig. 3 (A) で示した試料の, 結晶質と非晶質が混在すると考えられる領域の透過型電子顕微鏡写真を示す。試料の大部分は非晶質のハローを呈しているが, Fig. 5 で見られるように2~3 μm の領域で結晶相の析出が一部に認められた。

上述したように, 粒間の強固な結合が形成されるためには, ある程度の量の衝撃エネルギーが必要であるが, 試料の結晶化を起こさずに厚さ方向に均質で強固な結合を有する焼結体を得るためには衝撃エネルギーの適切な制御が必要である。

そこで, 試料中に伝播する衝撃波面の構造を変化させる, 衝撃緩衝材を使用した実験を行った。衝撃緩衝材の原理は既に述べている。Fig. 6 に緩衝材を使用した試料の断面写真を示す。Fig. 3 の衝撃緩衝材を使用していない試料と比較して, Fig. 6 の場合, 厚さ方向の組織は比較的均質であることがわかる。

Fig. 7 に衝撃焼結試料より切り出した引っ張り試験片の破断面の SEM 写真を示した。本実験で得られた試料

Fig. 6 Optical micrograph showing sectioned view of shock consolidated sample obtained by using buffered experiment. #210, P: 4.5 GPa, R.D.: 96.1%, I.T.: 6 mm.

Fig. 7 Scanning electron micrograph showing fracture surface of shock consolidated sample.

では、いずれの回収体も引っ張り強度を測定できるだけの強度を持たず、微少な負荷のもので試験片は破断した。このことは、試料内に粒間結合が脆弱な部分があって、切り欠き効果が大きく影響しているものと考えられる。破断面の SEM 写真は粒内で破断したと見られる組織と粒間の破断を示す組織の両方を呈している。

III-2 $\text{Fe}_{79}\text{B}_{16}\text{Si}_5$ 衝撃焼結体の軟磁気特性

衝撃回収体の磁気特性を測定するために、表面を研磨した試料を放電加工法によりリング状に切り出した。試料の寸法は内径 6 mm、外径 12 mm、厚さ 1~2 mm でありトロイダルコア状である。

非晶質合金粉末衝撃焼結体は、キュリー温度以上の適切な熱処理により衝撃圧縮の際に蓄えられた歪を解放することで軟磁気磁性を著しく改善できることが、Reybould や Toda らにより報告されている。そこで、本実験は 435°C、2 時間（チッ素ガス雰囲気、昇温 5°C/min、降温炉冷）の条件を衝撃焼結体の熱処理条件とし、この処理の前後における軟磁気特性を各試料毎に測定した。なお $\text{Fe}_{79}\text{B}_{16}\text{Si}_5$ のキュリー温度と結晶化温度はそれぞれ 405°C 及び 515°C である。

(1) 飛行板の厚さの効果

～衝撃持続時間の影響～

Fig. 8 に飛行板の厚さを 3 mm、10 mm、及び 20 mm に変化した場合の回収体の熱処理前の直流 B-H 特性を示す。図より明らかなように、熱処理前の B-H 特性は

Fig. 8 D.c. hysteresis loops of shock consolidated samples (before heat treatment). #207 I.T.: 3 mm, #382 I.T.: 10 mm, #297 I.T.: 20 mm.

Fig. 9 Relationship between thickness of aluminium impactor and maximum permeability (μm) and magnetic induction (B) at d.c. magnetizing force of 200 e for shock consolidated samples. Impact velocity: 1.10 ± 0.15 km/s. R.D.: $97 \pm 2\%$.

飛行板の厚さに大きく依存している。Fig. 9 に、飛行板の厚さの変化に対する回収体の熱処理の前後における、最大透磁率 μm と 200e 直流磁場における磁束密度 B_{20} の変化を各々の試料の直流 B-H 特性より求めて示した¹³⁾。図より、飛行板の厚さの増加に伴い焼鈍後の回収体の磁気特性は向上し、これらの飛行板の厚さによる差異は熱処理によりほぼ消失しているのが明らかである。この傾向は同様の条件下で求めた Fig. 10 に示す回収体の透磁率の周波数特性（磁場：3 mOe）においても同様である。

このような、飛行板の厚さの効果による磁気特性の向上の原因を整理すると以下の 5 点が挙げられる。

- (1) 衝撃持続時間が長い粒子間における溶融—凝固による強固な冶金学的結合が、圧力解放に伴う複雑な張力が伝播する以前に形成された。
- (2) 反射衝撃波により、大きな温度上昇を伴わずに 2 段階

Fig. 10 Relationship between permeability (μ) at a driving field of 3mOe and frequency for the samples obtained from different impactor thickness. (---) μ of as-compacted stage, and (—) μ of annealed stage. ($\square$) ($\triangle$), ($\circ$) impactor thickness of 6, 10, and 20 mm, respectively.

の圧縮が生じて、試料のち密化が向上した。

(3) 衝撃持続時間が長いために圧力解放以前(張力の伝播以前)の熱伝達により粒子内部に蓄えられていた衝撃圧縮に伴う歪が緩和された。

(4) 衝撃波面背後の緩和過程により、衝撃圧縮状態は機械的平衡状態に近づくことが予想されるため¹⁴⁾、粉体の粒子自身の歪(非晶質構造の微視的な秩序、粒子界面における巨視的な歪)が衝撃持続時間の増加に伴い変化する。

(5) 圧力解放過程は、飛行板の厚さの増加に伴い一軸的な張力から、二～三次元的な状態に変化する。このため、試料内部に複雑な内部応力が発生して、応力誘導磁気異方性が試料内部に残留する。

上述した5点のうち、(1)と(2)の効果は、Fig. 4 に示した断面観察の結果からも支持し得る。しかし、Fig. 9に示されるような著しい磁気特性の変化が飛行板の厚さが10 mm と 20 mm の試料の間でみられる原因は、単に上述した(1)と(2)などの効果よりもたらされる、粒子間の結合の程度の差異だけではないと考えられる。すなわち、衝撃圧縮プロセスにより粒子個々に蓄えられる歪の程度が衝撃持続時間に依存することを示す、上述の(3)、(4)及び(5)の何れかの効果が、回収体の磁気特性に大きな影響を与えているものと推定される。本実験における衝撃回収アセンブリは衝撃板の直径と試料の径が等しい。このため、飛行板の厚さの効果として、定常的な衝撃圧力の持続時間が長くなると共に、一軸的な衝撃圧力の解放が比較的早期に成される一方で、飛行板の厚さに対応した飛翔体の持つ運動エネルギーによる圧縮応力が、試料中に複雑な応力状態を生み出すものと推定される。したがって、Fig. 9 に示される飛行板の厚さの効果として、上述した5点の中より(5)の可能性が高く、次いで(4)の効果が挙げられる。衝撃回収体を熱処理することにより、飛行板の厚さによりもたらされた磁気特性への影響が減少するという結果は、これら(4)と(5)の効果のように、衝撃圧縮により非晶質構造が応力誘導磁気異方性を有するような何らかの変成を受けたことを示唆しているといえよう。

(2) 衝撃緩衝材 (Buffer) の効果

先に述べたように、衝撃緩衝材を使用することにより、粉体試料中に伝播する衝撃波形を階段状の緩やかな立ち上がり特性を持つものに変化させることができる。

衝撃緩衝材 (Buffer) を使用した場合の試料と、通常の衝撃圧縮方法で得られた試料の、熱処理後の直流 B-H 磁化曲線を Fig. 11 に示した。図より Buffer を使用した試料の方がわずかながら B-H 特性に向上がみられている。このように、回収試料を焼鈍して残留歪みを緩和した後で B-H 特性に差違が見られるということは、そ

Fig. 11 D.c. hysteresis loops obtained from unbuffered and buffered compaction. Both B-H loops were obtained from the annealed compacts.

れぞれの試料の粒間の結合状態や結晶相の析出状況に差違が生じていることを意味している。衝撃緩衝材を使用して圧縮を行った場合、その効果として試料の衝撃温度が低減すると共に、粒間結合プロセスへ何等かの影響が及ぼされていると予想されるが、詳細な検討を行うためには衝撃回収試料の熱分析などの解析を行う必要がある。

IV 実用的な非晶質合金衝撃焼結体を衝撃圧縮プロセスによって得る上での問題点

本研究で得られた衝撃焼結体より測定された鉄損を Fig. 12 に示す。Fig. 12 より本実験で得られた焼結体の特性は、リボン材の特性に劣るものであった。このことは衝撃焼結体の B-H 特性からも明らかのように、保磁力 (Hc) の値が大きいことによる磁気ヒステリシス損失が大きいことによると考えられる。この原因として挙げられるのは以下の4点である。

- ① 衝撃圧縮により残留する試料内部の歪み
- ② 焼結体中の微少な結晶相の析出
- ③ 焼結体中に点在する微小亀裂の存在
- ④ 粒子間の結合組織(不純物、酸化層)が及ぼす影響

Fig. 12 Plots of core loss against magnetic induction obtained from the annealed compacts. The core loss at magnetic induction of 0.4 T for the original ribbon of Fe₇₉B₁₆Si₅ is 1 W/kg at 1 kHz.

実用的な特性を持つ衝撃焼結体を得るためには、上記の問題点を解消しなければならない。この中で、①と②は衝撃エネルギーの制御と回収体の適切な熱処理により、ある程度克服できるものと考えられる。衝撃緩衝材の利用は、投入衝撃エネルギーの制御方法のひとつとして期待できる。また③の亀裂の問題は、衝撃回収容器の剛性を高めることと、衝撃実験のスケールアップにより大きな衝撃焼結体を得て、亀裂の生成の少ない部分を試料とすることが有効な手段となろう。

したがって、解決すべき優先課題であり、このプロセスの成否にかかわる問題として、④の粒間の結合組織の制御が挙げられる。既に報告されている Co 系非晶質合金衝撃焼結体と比較して、Fe 系試料の磁気特性が劣るのは、単に磁歪の差だけの問題でなく、Fe 系と Co 系非晶質合金粉末の粒子の表面の状態の差違が、衝撃圧縮中に新たに形成される粒界の性質に大きな影響を及ぼしていることを意味していると推定される。Fe 系非晶質合金の場合、粒子表面の化学的安定性が Co 系非晶質合金粉末と比較して著しく劣っている。衝撃焼結法が特殊なプロセスであるとは云うものの、本質的には粉末冶金のプロセスの一つであることを考えれば、試料の調整段階からの表面処理や、衝撃圧縮下の雰囲気制御等は慎重に検討すべき重要な問題である。

以上の問題が解決できれば、衝撃圧縮プロセスによりリボン材からは得られないユニークな特性を持つ焼結体を得られる可能性がある。すなわち、Fe 系非晶質合金の磁歪が大きいことを利用し、衝撃圧縮時に蓄えられる歪を制御して特異な磁気的異方性を有する焼結体を得ることができよう。本論文で述べたように、飛行板の厚さを変化させることにより焼結体の焼鈍前の磁気特性が著しく変化しており、その原因として焼結体内に蓄えられた歪の差異が挙げられる。

磁気的性質は構造敏感性が極めて高いので、非晶質合金等の磁性材料の衝撃焼結体の磁気特性に対する予測は

非常に困難である。しかし衝撃圧縮によりもたらされる残留歪みの効果や、高温の熱履歴を経て形成される粒間の組織の非晶質特性を明確にすることは、単に実用的な非晶質合金焼結体を得るばかりでなく、衝撃波の伝播によりもたらされる物理現象を明らかにするうえで重要であり、興味深い問題である。

謝 辞

本研究を進めるに当たり種々の後助力を頂いた、アイシン精機株式会社生産技術研究所に深く感謝いたします。

文 献

- 1) C. F. Cline and R. W. Hopper: Scripta Met., **11** (1977) 1137.
- 2) D. G. Morris: Met. Sci., June (1980), 215.
- 3) D. Raybould and R. Hasegawa: M.P.R., Oct. (1984), 579.
- 4) L. E. Murr, S. Shankar, A. W. Hare and K. P. Staudhammer: Scripta Met., **17** (1983), 1351.
- 5) L. E. Murr: "Metallurgical Applications of Shock-Wave and High-Strain-Rate Phenomena", edited by L. E. Murr, K. P. Staudhammer, and M. A. Meyers (Marcel Dekker, New York 1986) 329.
- 6) Y. Toda, T. Ogura, T. Masumoto, K. Fukuoka and Y. Syono: The 1788th Rep. R.I.I.S.O., (1985), 267.
- 7) T. Taniguchi, H. Matsumoto, K. Kondo, K. Kani and A. Sawaoka: Rep. R.L.E.M. T.I.T., **10** (1985), 87.
- 8) 佐藤, 近藤, 澤岡: 第26回高圧討論会講演要旨集, 徳島 (1985), 185.
- 9) T. Taniguchi, K. Kondo and A. Sawaoka: "Shock Waves in Condensed Matter" edited by Y. M. Gupta (Plenum, New York 1986), 773.
- 10) 谷口: 博士論文 東京工業大学, 1987.
- 11) S. P. Marsh: LASL Shock Hugoniot Data, (Univ. Calif. Press Berkeley 1980).
- 12) R. G. McQueen, S. P. Marsh, J. W. Taylor, J. N. Fritz and W. J. Garter: "High Velocity Impact Phenomena", edited by R. Kinslow (Acad. New York 1979).
- 13) T. Taniguchi, T. Sato, K. Kondo, and A. Sawaoka: J. Mat. Sci. Let., **6** (1987), 759.
- 14) 谷口, 近藤, 澤岡: 圧力技術, **26** (1988), 11.