化学還元法による (Fe, Co, Ni)-B 系非晶質超微粒子の作製とその焼結体の諸特性

才 田 淳 治^{☆1}, 井 上 明 久^{☆2}, 増 本 健^{☆2}^{☆1} 日新製鋼鉄鋼研究所表面処理研究部, 〒592 堺市石津西町5.^{☆2} 東北大学金属材料研究所, 〒980 仙台市青葉区片平2-1-1.

Preparation of Amorphous Ultra-Fine Powders in (Fe, Co, Ni)-B Systems by a Chemical Reduction Method and Properties of Their Sintered Products

Junji Saida^{☆1}, Akihisa Inoue^{☆2} and Tsuyoshi Masumoto^{☆2}^{☆1} Steel R&D Laboratory, Surface Treatment Department, Nisshin Steel Co. Ltd., 5 Ishizunishimachi Sakai 592.^{☆2} Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Aoba-ku Sendai 980.

Received July 25, 1991

Amorphous ultra-fine powders in (Fe,Co,Ni)-B systems were prepared by a chemical reduction method using KBH_4 . The powders have a spherical morphology with diameters ranging from 20 to 50 nm. The boron concentration is in the range of 25 to 35 at.% and chemical composition of the metal elements can be controlled by changing the concentration of metal ions. Crystallization temperature (T_x) and heat of crystallization for an ultra-fine $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{22}\text{B}_{28}$ powder agree with those obtained for the amorphous alloy with the same composition prepared by melt spinning. The reaction process consists mainly of the process of preparing Me_2B and Me ($\text{Me}=\text{Fe,Co,Ni}$). Furthermore, the amorphous powders were found to be consolidated to a fully dense amorphous bulk by uniaxial pressing at temperatures below T_x . Their densities are almost equal to those of the corresponding arc-melted crystalline powders. Hardness values of the hot-pressed compacts are considerably lower than those of the melt-spun amorphous ribbons with the same composition.

1 緒言

非晶質合金は、通常、液体急冷法、気相急冷法、固体反応法によって得ることができる。最近これらの方法とは、非晶質相の生成機構を異にすると考えられる化学反応法により非晶質相が作製されることが見い出された¹⁻³⁾。この方法による非晶質相の生成は、ガラス遷移温度 (T_g) 以下で起こるため、物質の融点 (T_m) と T_g との差に影響を受けず、その生成機構は液体急冷法とは大きく異なっている。従って、これまで非晶質化が困難であった系あるいは組成においても非晶質相が生成される可能性がある。また、本

方法で生成した非晶質相は、直径が20-50nmの極めて微細な超微粒子形態をっており、この点からも新規な応用が期待される。本論文では、これらの非晶質超微粒子の作製法と構造、組成、形態、熱的安定性、反応プロセス等について述べるとともにその焼結体の特性についても報告する。

2 実験方法

Fe, Co, Ni の硫酸塩または塩化物の水溶液0.1mol/l を水素化ホウ素カリウム (KBH_4) の水溶液1mol/l に

混合させた。約600秒間混合後、析出した黒色生成物を濾過して、蒸留水とアセトンで洗浄した後空気中で乾燥させた。なお反応は室温で行なった。生成相の同定はX線回折を用い、形態は走査電子顕微鏡 (SEM) および透過電子顕微鏡 (TEM) で観察した。析出物の組成は誘導結合プラズマ (ICP) 発光分析で決定した。熱的安定性は、示差走査熱量計 (DSC) を用いて、0.33 K/sの昇温速度で測定した。このようにして作製した非晶質超微粒子をホットプレスにより加圧焼結した。プレス時の温度はDSCで測定した結晶化開始温度 (T_x) の90-95%を標準とし、圧力は1GPaとした。焼結体の形状は、直径5mm、高さ2-3mmである。焼結体の組織は光学顕微鏡で観察し、構造はX線回折で調べた。硬度はピッカース微小硬度計を用いて200gの荷重で、また密度はトルエンを用いたアルキメデス法により測定した。

3 実験結果および考察

3-1 構造、組成、形態、熱的安定性

Fig.1は (Fe, Co, Ni)-B 2元および3元合金の析出粒子のX線回折図形を示している。図中に示した化学組成はICPで決定したものである。いずれの合金においても結晶相の存在を示す回折ピークは観察されない。

Photo.1はFe-Co-B合金粉末のSEM写真を示している。直径が200-500 μm 程度の不定形をした粒子が観察されるが、それらはさらに微細な粒子から構成されていることがわかる。そこで、同じ合金粉末についてTEMを用いてより詳細に粒径と形態を調べた結果をPhoto.2に

示す。これらの粉末は20-50nm粒径の極めて微細な粒子から構成されていることがわかる。また電子線回折図形は非晶質相特有のハローリングを示しており、本合金粉末は非晶質超微粒子であると言える。

Table1に種々の合金系について、金属イオンの混合比と析出粒子中の組成および結晶化開始温度をまとめている。析出粒子中の金属成分はほぼ金属イオンの混合比に比例して変化しているが、B濃度はほぼ一定である。このように析出粒子中の金属成分は、ほぼ任意に制御できる。また結晶化開始温度は同組成の液体急冷材とほぼ同じ値を示している。

Fig.1. X-ray diffraction patterns of (Fe,Co,Ni)-B powders prepared by chemical reduction.

Fig.2. X-ray diffraction patterns of hot-pressed (Fe, Co,Ni)-B compacts.

Table 1. Mixing composition of metal ions in an aqueous solution, analyzed compositions of the chemically synthesized (Fe,Co,Ni)-B powders, and their crystallization temperature (T_x) measured at a scanning rate of 0.33 K/s by DSC.

Alloy	Mixing comp. (at.%)	Chemical comp. (at.%)	Crystallization temp. T_x (K)
Fe-B	Fe ₁₀₀	Fe _{64.9} B _{35.1}	737
Co-B	Co ₁₀₀	Co _{64.4} B _{35.5}	755
Ni-B	Ni ₁₀₀	Ni _{70.2} B _{29.8}	593
Fe-Co-B	Fe ₇₀ Co ₃₀	Fe _{45.6} Co _{17.9} B _{36.5}	719
Fe-Co-B	Fe ₃₀ Co ₇₀	Fe _{18.4} Co _{41.7} B _{39.9}	735
Fe-Ni-B	Fe ₇₀ Ni ₃₀	Fe _{50.5} Ni _{21.3} B _{27.7}	709
Fe-Ni-B	Fe ₃₀ Ni ₇₀	Fe _{22.7} Ni _{52.8} B _{24.5}	621
Co-Ni-B	Co ₇₀ Ni ₃₀	Co _{46.5} Ni _{20.5} B _{32.9}	627
Co-Ni-B	Co ₃₀ Ni ₇₀	Co _{20.1} Ni _{46.9} B _{33.0}	625

3-2 反応プロセス

現在の化学還元法の反応プロセスの詳細については明らかでない。しかし、この方法と同様の反応を持つと考えられている水素化ホウ素化物を用いた無電解めっきの反応式⁴⁾などから次のような反応プロセスが考えられる⁵⁾。

(Me = Fe, Co, Ni)

(1) 式が主反応であり、生成物の Me_2B が非晶質相を形成すると考えられる。これは本方法で用いた非晶質超微粒子が25-35at.%のB濃度を有している結果とも一致している。一方、反応式(2)は結晶質の金属とホウ酸塩などの不純物を生成するプロセスである。

3-3 焼結体の諸特性

Fig.2は、(Fe, Co, Ni)-B系非晶質超微粒子から得た焼結体のX線回折図形を示している。焼結は T_x の90-95%、すなわち、 T_x より20-30K低い温度域でおこなっている。この条件では、いずれの焼結体においても結晶相の回折ピークは見られず、非晶質相を保持していることを示している。Photo.3は、Co-B系焼結体の断面の未エッチング状態の光学顕微鏡写真である。未焼結領域を示すコントラストや空隙は認められず、かなり高密度な組織が形成されている。Table2は焼結体の T_x 、結晶化の発熱量 ΔH_x 、硬度、密度、充填率をまとめたものである。比較材として、結晶化挙動については超微粒子を、硬度については同組成の液体急冷材の結果を示している。結晶化挙動は比較材とほぼ同じであり、非晶質性を維持した状態で焼結が行われていることを表わしている。一方、硬度は液体急冷材のほぼ半分の値である。これは非晶質超微粒子の表面の酸化膜のため粒子同志の真の結合が阻害されているためと考えられる。充填率は、アーク溶解で得たバルク材と同等の値を示している。しかし、密度の絶対値は液体急冷材のそれと比べるとかなり低くなっている。これは、非晶質超微粒子中に含有されているホウ酸塩や酸化物などの不純物の影響であると考えられる。いずれにしても、高い充填率をもつ焼結体が得られることから、この非晶質超微粒子は高密度非晶質焼結体を作製するための素材として有用であると考えられる。

Photo.1. Scanning electron micrograph revealing the shape and morphology of $\text{Fe}_{45.6}\text{Co}_{17.9}\text{B}_{36.5}$ powder prepared by chemical reduction.

Photo.2. Bright-field electron image and selected area diffraction pattern of $\text{Fe}_{45.6}\text{Co}_{17.9}\text{B}_{36.5}$ powder.

Fig.3. X-ray diffraction patterns of $\text{Ni}_{70.2}\text{B}_{29.8}$ compacts prepared by hot pressing at various temperatures.

Table 2. Vickers hardness, packing factor, density and thermal stability of hot-pressed compacts made from (Fe,Co,Ni)-B amorphous powders. The data for the ultra-fine amorphous powders and melt-spun amorphous ribbons are also shown for comparison.

A l l o y (a t . %)		Fe _{64.4} B _{35.6}	Co _{64.4} B _{35.6}	Ni _{70.2} B _{29.8}	Fe _{45.6} Co _{17.9} B _{36.5}	Fe _{50.5} Ni _{21.8} B _{27.7}
P o w d e r	T _x (K)	737	755	593	719	709
	ΔH _x (J/g)	146.9	107.9	185.6	158.8	178.0
B u l k	T _x (K)	729	732	589	720	715
	ΔH _x (J/g)	145.8	93.3	134.8	131.5	158.0
Vickers Hardness Number	Bulk	592	736	416	672	550
	Ribbon	1419	1352	1027	1213	1034
Density (Mg/m ³)		5.25	6.04	5.88	5.68	4.84
Packing Factor (%)		87.7	94.0	99.8	99.8	95.3

Fig.4. Changes in the Vickers hardness number and packing factor of hot-pressed Ni_{70.2}B_{29.8} compacts with pressing temperature.

3-4 焼結温度の影響

Fig. 3はNi-B系粉末から得た焼結材のX線回折図形の焼結温度による変化を表わしている。この非晶質超微粒子のDSCで測定した結晶化開始温度は593Kであった。焼結体のX線回折結果もこれとほぼ一致しており、573K以上の焼結温度で結晶質のNiとNi₃Bが析出している。Fig.4は同じ焼結材の硬度および充填率の焼結温度による変化を示している。硬度は結晶相の析出のごく初期において大きく上昇し、析出完了後急速に減少する。また充填率も硬度と同様にT_x直下で最大値を示す。これらの結果から、T_x直下の焼結温度を選ぶことによって、大きな硬度と充填率をもつ非晶質焼結体を作製できることが明らかとなった。

Photo.3. Optical micrograph of hot-pressed Co_{64.4}B_{35.6} compact.

4 まとめ

水素化ホウ素カリウム (KBH₄) を用いた化学還元法により (Fe, Co, Ni)-B系非晶質超微粒子を作製することができた。また、ホットプレスによりこれらの非晶質超微粒子をT_x以下の温度で焼結することができた。しかしながら、焼結体の硬度は同組成の液体急冷材の約半分であった。これは酸化膜や不純物のため粒子間の真の結合が阻害されているためであると考えられる。硬度と充填率は焼結温度がT_x直下で最大値を示し、より高温域での結晶相の析出に伴い大きく低下する。

文献

- 1) J. van Wonerghem, S. Morup, C.J.W. Koch, S.W. Charles and S. Wells: Nature, 322(1986), 622.
- 2) I. Dragieva, M. Slavcheva and D. Buchkov: J. Jess-Common Met., 117(1986), 311.
- 3) A. Inoue, J. Saida and T. Masumoto: Met. Trans., 19A(1988), 2315.
- 4) H. Narcus: Plating, 54(1967), 380.
- 5) J. Saida, A. Inoue and T. Masumoto: Met. Trans., 22A(1991), No.7, 印刷中.