メカニカルアロイング法による Fe-Zr-O 複合粉末の作製

長柄 毅一^{☆1}, 野瀬 正照^{☆2}, 横田 勝^{☆2}^{☆1} 富山県工業技術センター, 〒933 高岡市二上町150.^{☆2} 高岡短期大学, 〒933 高岡市二上町180.

Formation of Fe-Zr-O Composite Powder by Mechanical Alloying

Takekazu Nagae^{☆1}, Masateru Nose^{☆2} and Masaru Yokota ^{☆2}^{☆1} Toyama Industrial Technology Center, 150 Futagami-machi, Takaoka 933.^{☆2} Takaoka National College, 180 Futagami-machi, Takaoka 933.

Received November 28, 1994

Mechanical alloying process and the influence of additives (acetone or ethanol) on the magnetic properties for the mixture of Fe and ZrO₂ powders were investigated by means of X-ray diffractometer, SEM and VSM. The powder mixtures were milled in vibrating ball mill under Ar atmosphere. In the case of powders without additives, coercive force, H_c was increased to 16kA/m with increasing milling time within 100 hours. On the other hand, H_c of powders with 2% acetone was increased and then decreased with milling time to 7.8kA/m after 170 hours of milling. X-ray diffraction patterns and SEM photographs showed that optimum quantity of additives promote the mechanical alloying of Fe-Zr-O.

1. 緒 言

最近の電子機器の小型化に対する要求から、インダクターの駆動周波数は高周波化の傾向が著しい。したがって、磁心となる磁性材料には軟磁気特性とともに高い固有抵抗が求められ、多くの研究がなされている。スパッタリング法による薄膜においては、Fe-窒化物 (BN) 系微結晶薄膜¹⁾ や Fe-酸化物 (SiO₂-ZrO₂) 系微結晶薄膜²⁾ が高い固有抵抗と軟磁気特性を有することが既に知られている。また、Fe-(Hf, Zr)-O系においてもスパッタ膜が同様に高い固有抵抗と優れた軟磁気特性を有する³⁻⁵⁾ ことが明らかにされている。

一方、粉末磁性材料に関しては、メカニカルアロ

イング法による Fe-(Hf, Ta)-O 粉末の高い固有抵抗と軟磁気特性⁶⁻⁷⁾ が既に報告されている。しかしながら、これらに用いられる HfO₂, TaO₂ 等の粉末は高価であり、その他の酸化物を用いたメカニカルアロイング法による粉末磁性材料の研究は見あたらない。そこで本研究では酸化物粉末として ZrO₂ をとりあげ、Fe-酸化物 (SiO₂, ZrO₂) 系微結晶薄膜と同様な構造および特性を有する粉末を得ることを目的として、メカニカルアロイング法により Fe-Zr-O 粉末の作製を試み、特にアロイング最適化のためのミル助剤の添加量の検討を行った。

2. 試料および実験方法

出発原料として純度98%以上の電解鉄粉末（平均粒径 $100\mu\text{m}$ 以下，酸化物粉末として純度99.5%以上の酸化ジルコニウム（平均粒径 $2.5\mu\text{m}$ 以下）を用いた。これらを体積比で1:1となるように所定量を秤量，配合し，総量5gをSUS304ステンレス製ポットに同材質のボール（直径9.5mm）とともにAr雰囲気中で封入し，振動型ミル（日新技研製，NEV-MA8型）を用いて約10Gの加速度で所定時間ミリング（MA）した。ポットの容積は 85cm^3 ，ボールの重量は試料の約50倍の240gとした。ミル助剤としてはアセトンとエタノールを用い，粉末試料の重量比10%以下（ $0.1\text{cm}^3 \sim 0.5\text{cm}^3$ ）の範囲で添加した。得られた粉末の結晶構造解析にはX線回折装置（Philips X'pert system），粉体の微細形状および組成分布の観察にはEDX付きSEM（日立製作所製S-2400），磁気特性の測定にはVSM（東栄工業製VSM-5）を用いた。

3. 実験結果および考察

アセトンとエタノールの助剤としての効果を調べるために，それぞれ $0.1\text{cm}^3 \sim 0.5\text{cm}^3$ を添加した試料について20時間のMAを行った。それら試料の粉末状態での室温における保磁力と磁化の大きさを調べた結果をFig.1に示す。同図から明らかなように，アセトンおよびエタノールの何れの助剤を用いても添加量が多いほどMAした試料の保磁力は増大する傾向を示した。この原因としては助剤の添加によりFe

Fig. 1 Influence of additives on the magnetic properties of Fe-ZrO₂ powders milled for 20 hours.

中の不純物（炭素）濃度が高まったためではないかと考えられる。一方，磁化の値は添加量が $0.1\text{cm}^3 \sim 0.2\text{cm}^3$ 程度添加した場合に最大値を示した。この原因は明らかではないが，Fe-Hf-O系粉末においてある時間までのMAによって保磁力の増大と磁化の減少が生じ，その後保磁力の減少と磁化の増加が見られたことが報告⁷⁾されている。Photo.1のSEM観察結果から明らかなように，アセトン添加の場合 0.1cm^3 添加の試料が最も良好な均一性を示してお

Photo. 1 SEM photographs and mapping images of Fe and Zr for Fe-ZrO₂ powders milled for 20 hours under various conditions.

り, このことからFig.1における磁化の極大はMAの進行状況を反映している可能性も考えられる. 助剤添加無しの場合にはFeの特性X線像が弱くZrの特性X線像が強い箇所が見られることから, ジルコニア粉末が多く残留していたと推定される. また, 添加量が 0.5cm^3 の場合には数十 μm 程度の大きな粉末が多く見られ, その周囲にジルコニアと考えられる細かい粒子が付着しており, 助剤の添加量が多すぎるとMAの進行がかえって妨げられると考えられる.

このような傾向は粉末X線回折の結果ともよく一致している. Fig.2 はアセトンの添加量を変えた場合のX線回折パターンを比較したものである. 回折角 30° 付近に見られるジルコニアの回折ピークは添加無しの場合よりも 0.1cm^3 添加した場合の方が低く, さらに添加量を増加すると再びピークが高くなる様子がよくわかり, 0.1cm^3 添加した場合に最もMAが進んでいると考えられる. なおエタノール添加の場合も同様の傾向を示したが, アセトン添加の場合と比較すると, Feの(110)面のピーク強度が約

10~20%大きく, 本研究の試料ではアセトン添加の方がエタノール添加よりMAを促進する効果が大きいと判断された. 以上のことから, MA助剤としてアセトンを 0.1cm^3 (対試料重量比で約2%) 添加することにした.

さらにMAを進めて, Fe結晶粒子の大きさをナノメートルオーダーとすることにより保磁力を低下させることが期待できる. そこで, アセトンを 0.1cm^3 添加した試料と無添加の試料について100時間MAを行った. それら粉末のX線回折結果をFig. 3 に示す. 比較のために原料の電解鉄粉の回折パターンも合わせて示す. 同図から明らかなように無添加の試料よりもアセトンを 0.1cm^3 添加した試料の方がジルコニアのピークおよびFeの(110)面のピークともに低くブロードになり, MAがより進行し, Feの結晶粒子も微細化していることがわかる. このピークの半値幅から求めた結晶子サイズは約7nmと見積もられた. しかしながら水嶋ら⁷⁾がFe-Hf-O粉末に関し報告しているようなFeの(110)面におけるアモルファス

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of Fe-ZrO₂ powders milled for 20hours with various amounts of acetone.

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of Fe-ZrO₂ powders milled for 100 hours.

Photo. 2 SEM photographs and mapping images of Fe and Zr for Fe-ZrO₂ powders milled for 100 hours.

的なブロードなピークは観察されなかった。これらの試料についてPhoto.2にSEM観察結果を示す。アセトン0.1cm³添加した試料の方が粒径分布が小さく丸い粒子が多いのに対し、助剤無添加の試料では角張った細かい粒子が多く見られ、ジルコニア粉末がまだ多く残留していることが伺える。また何れの試料も金をコーティングしないと電顕観察中にチャージが生じたことから、MAにより電解鉄粉よりも電気抵抗がかなり大きくなったと考えられる。

アセトンを0.1cm³添加した試料と無添加の試料について最長170時間までのMAを行い、得られた粉末

の保磁力の変化を調べた結果をFig.4に示す。比較のために電解鉄粉のみを同じ条件で48時間までミリングした場合の測定結果も合わせて示す。助剤無添加の試料ではMA時間とともに保磁力は増大する傾向を示したが、アセトンを0.1cm³添加した試料については保磁力は20時間までのMAで増大し、その後MA時間とともに減少する傾向を示し、さらに170時間のMAによって7.8kA/m(97 Oe)まで低下した。この値は出発原料である電解鉄粉の保磁力0.5 kA/mに比べ15倍以上の値であるが、水嶋らの報告⁷⁾によるFe-Hf-O粉末で得られた値約6~8 kA/mと大きな差異はないと考えられる。

以上示したように、FeとZrO₂のMAによって結晶の微細化がある程度進行したにもかかわらず、保磁力があまり低下しなかった理由として、1つにはMA中の試料の酸化の影響が考えられる。しかし、電解鉄粉のみを同じ条件で48時間までミリングした試料の保磁力は2 kA/mに増加したが、その変化はMAした試料に比べ小さく、また同じ条件で48時間ミリングしたカーボニル鉄粉の保磁力はミリング前後とも約2 kA/mであったことなどから、これら試料の保磁力の増加は酸化によるものではないと判断される。むしろFeとZrO₂のMAによって、Fe粒子中にZrO₂粒子が分散することによる磁壁のピンニング効果が生じ、保磁力が増大したのではないかと推察される。さらにMAの進行とともにFe結晶が微細化することによって保磁力が低下したものと考えられる。いまのところMA粉末では、Fe-酸化物系薄膜^{2, 4)}で見られるような保磁力の著しい低下が、本研究においても、また他の研究者ら⁷⁾の結果においても見られ

Fig. 4 Dependence of milling time on the coercive force, Hc for Fe-ZrO₂ powders.

ない。この原因については不明であるが、Feの持つ磁歪とMA時に導入される大きな歪みの影響等が考えられ、今後の検討課題としたい。

4. ま と め

電解鉄粉末と酸化ジルコニウムを振動型ボールミルによりMAを試み、その最適条件の検討を行い下記の結果を得た。

1. Fe粉とZrO₂粉とをMAすることにより複合化し、結晶が微細化することが明らかになった。
2. Fe-Zr-O粉の保磁力や結晶微細化はMAの際に添加する助剤の量に大きく依存し、最適な量があることがわかった。
3. 助剤添加のもとで20時間までのMAにより、Fe-Zr-O粉の保磁力は増大したが、その後MA時間の増加とともに減少する傾向を示し、約7.8kA/m (97 Oe)の値を得た。

謝 辞

本研究の遂行に当たり、原料粉末を提供していた

だいた住友特殊金属(株)研究開発部セラミック開発室長 河原 茂氏に感謝致します。

文 献

- 1) M. Hayashide, S. Ohnuma, F. Matsumoto, H. Fujimori and T. Masumoto: IEEE Trans. Magn. Jpn., 7 (1992) 306.
- 2) 古川伸治, 大沼繁弘, 松本文夫, 藤森啓安, 増本 健: 日本応用磁気学会誌, 18 (1994) 271.
- 3) 牧野彰弘, 早川康夫: 日本金属学会誌, 57 (1993) 286.
- 4) 牧野彰弘, 早川康夫: 日本応用磁気学会誌, 18 (1994) 411.
- 5) 早川康夫, 広川久美子, 牧野彰弘: 日本応用磁気学会誌, 18 (1994) 415.
- 6) 水嶋隆夫, 牧野彰弘: 粉体粉末冶金協会講演概要集, 平成5年度秋季大会(1993) 286.
- 7) 水嶋隆夫, 牧野彰弘: 第18回日本応用磁気学会学術講演概要集, (1994) 398.