研 究

MA-パルス通電焼結プロセスによる複合磁性材料の作製

杉山 明^{★1}, 小林 慶三^{★1}, 尾崎 公洋^{★1}, 松本 章宏^{★1}, 西尾 敏幸^{★1}, 草加 勝司^{★2}^{★1}名古屋工業技術研究所, 〒462-8510 名古屋市北区平手町 1-1.^{★2}大同工業大学, 〒457-8531 名古屋市南区大同町 2-21.

Preparation of Duplex Phase Magnetic Materials by MA-Pulsed Current Sintering process

Akira Sugiyama^{★1}, Keizo Kobayashi^{★1}, Kimihiro Ozaki^{★1}, Akihiro Matsumoto^{★1}, Toshiyuki Nishio^{★1}
and Katsushi Kusaka^{★2}^{★1}National Industrial Research Institute of Nagoya, AIST, MITI, 1-1 Hirate-cho Kita-ku, Nagoya 462-8510.^{★2}Daido Institute of Technology, 2-21 Daido-cho Minami-ku, Nagoya 457-8531.

Received March 8, 2000

SYNOPSIS

Preparation of duplex phase magnetic materials, which consisted of giant magnetostrictive ($\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}$) $\text{Fe}_{1.8}$ and zero magnetostrictive Fe-6.5mass%Si alloys was investigated. The giant magnetostrictive ($\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}$) $\text{Fe}_{1.8}$ powders were synthesized by the mechanical alloying (MA) method. The zero magnetostrictive Fe-6.5mass%Si alloy powders were produced by the water atomization method. The MA was performed in a planetary ball mill. These powders were consolidated at 1273 K. Each powder was filled and sintered in stratified formation in order to make the duplex phase magnetic material. However, the minimum thickness of sintered sample without breaking was 2 mm. To get thinner sintered duplex phases magnetic material, at first only the zero magnetostrictive Fe-6.5mass%Si alloy were sintered. Then the sintered compact was planed the surface to thickness of 0.2 mm. This thin plate was put on the punch in the die. The giant magnetostrictive ($\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}$) $\text{Fe}_{1.8}$ powders were filled up on this plate in the die to sinter at 1273 K. The thickness of this sintered sample was 0.6 mm. The diffusion layer, which is expected as the buffer of the stress produced by bending, was not observed at the interface.

KEY WORDS

giant magnetostriction, zero magnetostriction, duplex phase, mechanical alloying

1 緒 言

最も大きな磁歪を示す金属間化合物相として知られているラーベス相化合物, TbFe_2 は A.E.Clark ら¹⁾ によって報告された。しかし, 超磁歪材料には大きな磁歪を得るために大きな磁界が必要であるという問題点があった。磁歪材料の実用化を考慮すると, 大きな磁界で大きな磁歪を得るよりは, むしろ小さな磁界で, 変化率の大きな磁歪を得る必要がある。さらに, 機械的性質においても, ラーベス相化合物は金属間化合物特有の脆性を示す。そのため, 実用材料としての繰り返し使用などを考慮すると, 脆性を改善する必要がある。また, 磁歪材料は単層では基本的に伸縮運動であり, アクチュエータ等の実用化を考慮する場合, 反り等を生じさせることが必要である。

磁歪の改善に関しては, $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_2$ 組成の薄膜に関して熱処理の効果についての研究²⁾や, 急冷効果についての研究³⁾, 粉末冶金的手法による研究⁴⁾が行われている。また, 希土類元

素と遷移金属元素間の相互作用に関する詳細な報告⁵⁾もなされている。反りを利用したアクチュエータに関する研究では, 高分子材料に磁歪材料の膜を成膜した応用研究⁶⁾がなされている。さらに磁歪の測定方法そのものに関しても研究⁷⁾がなされている。

著者らは, Tb, Dy, Fe の素粉末を, メカニカルアロイング (以下 MA) 法により混合し, Tb-Dy-Fe 合金の合成に成功した。さらに, 合成された粉末を, パルス通電焼結法 (以下 PCS) 法により固化することに成功した。その中で MA 条件, 成形条件や得られた成形体の磁気特性について詳細に調査した^{8,10)}。本研究では, MA-PCS プロセスによって作製された超磁歪特性を示す Tb-Dy-Fe 合金の脆性改善および反りの発生を目的として磁歪を示さない金属材料との複合化を試みた。

2 実験方法

Tb (99.9mass% Tb, 粒径約 0.8 μm) 粉, Dy (99.9mass% Dy, 粒

径約0.8mm)粉, Fe (99.85mass%Fe, 粒径約100 μ m)粉の素粉末を出発原料として, $(\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5})\text{Fe}_{1.8}$ 組成の粉末をメカニカルアロイング(以下MA)法を用いて合成した。なお, 組成はこれまでの結果⁹⁾をもとに決定した。MAは遊星型ボールミル(伊藤製作所製: LA-PO.4)を用いた。酸素, 窒素の混入を防ぐため, 容器内を真空中に排気した後, 20kPaのAr雰囲気中で置換した。ミリングは360ks間行った。MAで使用したボールおよび容器はCr鋼(11mass%Cr)製とした。試料重量はボールの重量の1/20とした。ミリングに際しては助剤などは使わなかった。

磁歪特性を示さないゼロ磁歪材料として, Fe-6.5mass%Si合金を使用した。Fe-6.5mass%Si合金粉末は水アトマイズ法により作製し, 粒径35 μ m以下に分級して使用した。

得られた粉末はパルス通電焼結装置(Pulsed Current Sintering device)(住友炭鉱製: SPS-510L)(以下PCS)で成形を行った。成形では, 5 $\times$ 30mmのカーボン製ダイ, カーボン製パンチ, または5 $\times$ 30mmの超硬合金製ダイ, パンチによって最高250MPaの圧力を加えた。焼結は10Paの減圧雰囲気中で行い, 昇温速度50K/minで, 最高1273Kまで加熱し300秒間保持した。なお, カーボン製のダイは強度の関係から割型とし, 一番外側のC/Cコンポジットの円筒が円筒内部を4つのパーツを押さえ込み, 5 $\times$ 30mmの長方形の穴を開ける構造とした。一方, 超硬合金製のダイは一体成形とした。

MA粉, 成形体はX線回折法により構成相の同定を行った。また, SEMによる組織観察, EDXによる成分分析を行った。

3 実験結果および考察

3.1 超磁歪材料およびゼロ磁歪材料の特性

著者らはこれまでに, $(\text{Tb}_x\text{Dy}_{1-x})\text{Fe}_{1.8}$ 組成の粉末をMA法を用いて合成し, PCS法により成形を試みてきた⁷⁾。その中で,

ミリング時間が360ksになると, 得られた粉末のX線回折結果がアモルファスに近いブロードなピークとなること, $x=0.5$ すなわち $(\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5})\text{Fe}_{1.8}$ 組成の粉末は41MPa, 1273Kで300秒間保持して固化した場合にラーベス相(TbFe_2 , DyFe_2)以外のX線回折ピークが最も小さくなることなどを明らかにした(Fig.1)。そこで, 本研究では主として360ks間ミリングを行った $(\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5})\text{Fe}_{1.8}$ 組成の粉末を用いた。

Fig.2に水アトマイズ法で作製した(a) Fe-6.5mass%Si合金粉末, および(b)その成形体のX線回折結果を示す。なお, 成形はPCS法により, 41MPa, 1273Kの条件で300秒間保持して行った。状態図からも明らかなように粉末, 成形体ともにSiがFe中に固溶しており, Feのピークのみが観察された。また, 粉末に比べて成形体のX線回折ピークはより鋭くなり, PCS法による温度変化によって結晶粒径が大きくなったものと思われる。

次に, 360ksミリングによって作製した $(\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5})\text{Fe}_{1.8}$ 粉末ならびにFe-6.5mass%Si粉末を黒鉛型を用いて, 5 $\times$ 30 $\times$ 2mmの大きさに成形した。成形はPCS法により1273Kで5分間保持して行った。なお, 単層で試料を作製する場合, 割れることなく安定して成形できる厚さは0.5mmであった。これは, 成型時に使用するのが黒鉛の割型であるため寸法精度が低く, 型に組んだとき若干隙間が生じること, またパンチと粉末と間に反応を抑えるための厚さが約0.2mmで, 厳密に均一ではないカーボンシートを使用していることが原因であると思われる。すなわち, 0.5mm以下の厚さに成形する場合, カーボンシート等の影響で試料部の厚さが均一でないため高温時の粉末の流動が十分に起こらず, 緻密化過程において密度が低い部分が生じ, 割れが生じたものと思われる。得られた成形体はさらに磁場中での伸びを測定し, 磁界に対する伸びの依

Fig.1 XRD patterns of $(\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5})\text{Fe}_{1.8}$ alloy. (a) mechanically alloyed powders milled for 360 ks and (b) sintered at 1273 K.

Fig.2 XRD patterns of Fe-6.5mass%Si alloy. (a) gas atomized powders and (b) sintered at 1273 K.

存性を Fig.3 にまとめた。超磁歪材料である $(\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5})\text{Fe}_{1.8}$ 合金は 110kA/m の磁場中で約 250×10^{-6} の磁歪を示したのに対し、 $\text{Fe-6.5mass\%Si}$ は全く磁歪を示さないことがわかった。従って、これらの材料を層状に積層することによって、一方方向に反りを生じる材料が得られる可能性がある。

3.2 複合磁性材料の作製

超磁歪材料とゼロ磁歪材料の複合化を行った。超磁歪材料の複合化は、Fig.4 に模式的に示すように、 $(\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5})\text{Fe}_{1.8}$ 組成の合金と $\text{Fe-6.5mass\%Si}$ 合金を、PCS 成型時の型内に層状に充

Fig.3 Magnetostriction of $(\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5})\text{Fe}_{1.8}$ and $\text{Fe-6.5mass\%Si}$ sintered at 1073 K .

Fig.4 Schematic of filling conditions of $(\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5})\text{Fe}_{1.8}$ and $\text{Fe-6.5mass\%Si}$ powders in the die.

填して焼結することによって行った。ところで、複合型磁歪材料が大きな反りを生じるためには、それぞれの層ができるだけ薄く、厚みが均一である必要がある。また、界面付近には大きな応力が発生することが予想されるため、組成的に傾斜した拡散層を形成して応力を緩和するような構造とする必要があると思われる。そこで、まず、粉末の状態それぞれの合金を積層化し、1回の焼結で2層同時に固化成形を試みた。粉末の状態で積層化することにより、粉末充填段階で界面付近に乱れが生じ、組成傾斜的な拡散層の形成が容易になるものと考えられた。PCS法により 41MPa , 1273 K で300秒間保持して得られた成形体のSEM像(界面付近)を Fig.5 に示す。EDX分析の結果、より暗い領域がFe-Si層であり、明るい領域がTbDy-Fe層であった。それぞれの粉末を単層で焼結した場合に比べて、非常に孔が多く密度が低いことがわかった。これは、機械的性質が異なる粉末を層状に積層したことで圧力が均等に伝わらなかったためであると考えられる。さらに、PCS法では焼結中に試料を一軸で加圧しているため界面付近ではより圧力が均等に伝わらなかった可能性がある。界面はそれぞれの粉末が入り組んでいるが比較的整合性を保っていた。さらに、界面を横切るようにEDXにて線分析した結果、本研究の分解能では組成傾斜的な拡散層は得られなかった。この手法による成形体は厚さが約2mmとなったが各層の厚さが不均一であり、焼結が不十分で粉末の状態で残存している部分が見られた。そのため、さらに薄い試料を作製する場合には試料の中程で割れてしまい、完全な成形体は得られなかった。そこで、さらに薄く均一な層を作製するために、超硬合金製の型をもちいて一度高压で仮焼結する手法を試みた。 $\text{Fe-6.5mass\%Si}$ の粉末のみを超硬合金製の型に充填した後、一度室温で加圧してから $(\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5})\text{Fe}_{1.8}$ の粉末を充填し、2層状態とした後に 130MPa , 573 K の条件で焼結を行い、複合型磁歪材料の仮焼結体を作製した。この条件で得られた成形体は前出と同様に $5 \times 30 \times 2\text{ mm}$ であった。また、超硬合金製の型は寸法精度が高く、パンチ、ダイともに平行、垂直面が正確に加工されているため、得られた成形体の各層の厚みもほぼ

Fig.5 SEM image of sintered $(\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5})\text{Fe}_{1.8}/\text{Fe-6.5mass\%Si}$ interface.

一定となった。次に、成形体の密度を高めるため、仮焼結体を黒鉛製の型に装填し、41MPa、1273Kの条件で本焼結を行った。得られた成形体の厚さは約1.5mmであった。このようにして得られた成形体の界面付近のSEM像をFig.6に示す。粉末状態から黒鉛型を用いて焼結した場合に比べて各層の厚みは均一となった。しかし、この手法で作製した場合も、単層で焼結した場合と比較して、孔が多く密度が高くなかった。超硬型を用いて高圧を加えても界面付近は圧力の伝播が不十分な領域となるために密度が上がらなかったものと思われる。さらに、EDXによる成分分析の結果、本研究の分解能では組成的に傾斜した拡散層は観察されなかった。単層で焼結した $(\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5})\text{Fe}_{1.8}$ の伸びが数百 μm であることを考慮すると、効率よく反りを得るためには試料はできるだけ薄い方が好ましい。しかし、この方法で焼結を行う場合でも得られた試料の厚みが1mm以下になると成形体が割れてしまった。以上のように、複合化して成形した場合には単層で成形する場合と比較してより厚い試料でも割れが生じることが多くなった。この原因については、複合化したことによってそれぞれの層の熱膨張率の相違から大きな応力が発生していることが予想されたが、薄体化することによって発生した応力が材料強度を上回り、破壊につながったものと思われる。さらに、積層することによって焼結体の密度が低くなり、材料強度を低下させたことも破壊しやすくなった一因であると考えられる。

複合型磁歪材料を薄くするために様々な手法を試みた結果、合金粉末状態で充填する手法では密度を高くすることができないことが明らかとなった。密度が高くならない限り破壊を防ぐことは困難であると思われる。また、割れていない試料を機械加工によって薄くする場合も各層の密度が低く、強度が低いため、加工中に容易に割れが生じた。さらに、組成傾斜の拡散層の形成に関しても、粉末を充填して焼結したからといって必ずしも形成されないことがわかった。これは、PCS法による昇温や焼結が速く、拡散層の形成に必要な時間が不

足しているためであると考えられる。つまり、組成傾斜の拡散層の形成は焼結条件の最適化によって可能であり、充填初期の状態にはあまり依存しないといえる。

そこで、次に、2層を1回の焼結で同時に固化するのではなく、一方を単層で固化した後、もう一方を固化するという手法を試みた。単層で成形する場合3.1で述べたように試料の最小厚みは0.5mmであり、厚さも均一ではなかった。従って、試料をより薄くするためには成形後に機械加工を施す必要がある。そこで、まずより靱性の高いFe-6.5mass%Si合金粉末を、黒鉛型を用いて41MPa、1273K、300秒保持の条件で成形した。成形後、試料は平面研削に供し、厚さを0.2mmとした。得られたFe-6.5mass%Si合金を黒鉛型に再度装填し、その上から $(\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5})\text{Fe}_{1.8}$ 合金粉末を充填した。成形は41MPa、1273K、300秒保持の条件下で行った。このようにして焼結を2回に分けて行うことによって、割れない成形体を得ることが可能となった。なお、得られた複合型磁歪材料はTbDy-Fe側を平面研削することによって最終的に厚さ約0.6mmの薄い成形体を得ることができた。成形体の界面付近のSEM像をFig.7に示す。粉末を充填する方法に比べて、孔が少なくなり密度が高くなっていることがわかる。また、平面研削を施したことによって界面形状が平滑となった。EDXによる成分分析の結果、これまでの結果と同様に組成的傾斜拡散層は確認できなかった。

得られた成形体の反り特性に関しては次報¹¹⁾で詳細に述べる。

4 ま と め

メカニカルアロイング法を利用して合成した、磁歪特性を示すTb-Dy-Fe合金粉末と、水アトマイズ法により作製した、磁歪特性を示さないFe-6.5mass%Si合金粉末を積層し、複合磁歪材料の作製を試みた結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) 粉末状態で2種類の磁性材料を積層し、1度の焼結で固化した場合、厚さが1mm以下になると割れが生じた。これ

Fig.6 SEM image of $(\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5})\text{Fe}_{1.8}/\text{Fe-6.5mass\%Si}$ interface sintered by using the die made of ultra hard metal at 573 K and 130 MPa before sintering by using graphite die at 1273 K.

Fig.7 SEM image of sintered $(\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5})\text{Fe}_{1.8}/\text{Fe-6.5mass\%Si}$ interface. Fe-6.5mass%Si alloy was sintered before sintering $(\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5})\text{Fe}_{1.8}$ as the duplex phase magnetic material.

は、焼結時の試料厚さや圧力の不均一による部分的な密度不足、および各層の熱膨張率の相違によって発生する熱応力が原因であると思われる。

- (2) 反りが発生する場合、磁歪材料とゼロ磁歪材料の界面では大きな応力が生じることが予想される。この応力を緩和する構造として、界面付近での組成傾斜的拡散層の形成を試みたが、本研究の手法では分析の分解能以上の拡散層は形成されなかった。
- (3) あらかじめゼロ磁歪材料を固化し、平面研削によって厚さが一定の薄い試料を作製した後、磁歪材料の粉末を積層して固化することによって、厚さが 0.6mm 程度の薄い試料を作製することができた。

謝 辞

最後に、本研究を遂行するにあたり、ゼロ磁歪材料の合金粉末をご提供いただいた大同特殊鋼(株)技術開発研究所殿に心より謝意を表します。

また、本研究の一部は平成 10～11 年度科学研究費補助金によって実施されたものであり、関係者に改めて謝意を表します。

文 献

- 1) A.E.Clark and H.S.Belson: "Giant Room-Temperature Magnetostrictions in TbFe_2 and DyFe_2 ", *Phys. Rev. B*, 5(1972) 3642-3644.
- 2) M.Wada, H.Uchida and H.Kaneko: "Effect of annealing treatment of the $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_2$ thin films on the magnetic and magnetostrictive characteristics", *J. Alloys and Compounds*, 258(1997) 169-173.
- 3) S.R.Kim and S.H.Lim: "Magnetostriction of rapidly quenched Sm-Fe-B alloys", *J. Alloys and Compounds*, 258(1997)163-168.
- 4) D.G.R.Jones, J.P.Fairclough, J.S.Abell and I.R.Harris: "Powder metallurgical processing of $\text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73}\text{Fe}_{2-x}$ ($0 < x < 0.5$) by hydrogen decrepitation", *J. Appl. Phys.*, 69(1991)5774-5776.
- 5) Wu Mei, T.Umeda, S.Zhou and R.Wang: "Preparation and magnetostriction of Tb-Dy-Fe sintered compacts", *J. Magn. Magn. Matter.*, 174(1997)100-108.
- 6) F.R. de Boer and K.H.J.Buschow: "Influence of the rare-earth transition-metal interaction on the room temperature magnetostriction", *J. Alloys and Compounds*, 258(1997)1-6.
- 7) 本田崇, 林嘉隆, 山口正洋, 荒井賢一: "磁歪を駆動力とした薄膜アクチュエーターの試作", *日本応用磁気学会誌*, 18(1994)477-480.
- 8) N.Tsuya, K.Arai, K.Ohmori and Y.Shiraga: "Magnetostriction measurement by three terminal capacitance method", *J. J. Appl. Phys.*, 13(1974)1080-1810.
- 9) 杉山明, 小林慶三, 尾崎公洋, 松本章宏, 西尾敏幸, 草加勝司: "メカニカルアロイングを用いた Tb-Dy-Fe 合金の作製とその固化成形", *粉体および粉末冶金*, 46(1999)648-652.
- 10) 杉山明, 小林慶三, 尾崎公洋, 松本章宏, 西尾敏幸: "MA-SPS プロセスにより作製した Tb-Dy-Fe 合金の磁気特性", *粉体および粉末冶金*, 46(1999)1108-1112.
- 11) 草加勝司, 杉山明, 小林慶三, 尾崎公洋, 松本章宏, 西尾敏幸: "複合磁性材料の磁気特性", *粉体および粉末冶金*, 投稿中.