研究速報

放電プラズマ焼結法による Fe-Co-Ga-P-C-B ガラス合金粉末のバルク化とその磁気特性

沈 宝龍^{☆1}, 木村 久道^{☆1}, 井上 明久^{☆1}, 大久保 昭^{☆1}, 大森 守^{☆1}, 水嶋 隆夫^{☆2}^{☆1} 東北大学金属材料研究所, 〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1.^{☆2} アルプス電気株式会社磁気応用事業部, 〒940-8572 長岡市東高見 1-3-5.

Consolidation of Fe-Co-Ga-P-C-B Glassy Powders by Spark-Plasma-Sintering and Their Magnetic Properties

Baolong Shen^{☆1}, Hisamichi Kimura^{☆1}, Akihisa Inoue^{☆1}, Akira Okubo^{☆1}, Mamoru Omori^{☆1} and Takao Mizushima^{☆2}^{☆1}Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577.^{☆2}Magnetic Application Department, Alps Electric Co. Ltd., Nagaoka 940-8572.

Received July 16, 2001

SYNOPSIS

$\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10}\text{Ga}_5\text{P}_{12}\text{C}_4\text{B}_4$ glassy alloy powders were produced by high pressure Ar gas atomization of $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10}\text{Ga}_5\text{P}_{12}\text{C}_4\text{B}_4$ alloy ingot prepared by induction melting. The glass transition temperature (T_g), supercooled liquid region ($\Delta T_x (=T_x - T_g)$) of the glassy alloy powders are 730 K and 50 K. The glassy alloy powders have ferromagnetism with a Curie temperature (T_c) of 640 K and exhibits saturation magnetization (I_s) of 1.18 T. No appreciable difference in the thermal stability and magnetic properties is seen between the glassy alloy powders and the melt-spun ribbon. By spark-plasma-sintering (SPS) these glassy alloy powders under the pressure of 80 MPa and at the temperature of 723 K below T_g , a bulk glassy $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10}\text{Ga}_5\text{P}_{12}\text{C}_4\text{B}_4$ alloy with a size of 20 mm in diameter and 5 mm in thickness was synthesized. Its relative density was about 96%. There was also no appreciable difference in the thermal stability between the bulk glassy alloy and the glassy alloy powders. This bulk glassy alloy exhibited saturation magnetization (I_s) of 1.19 T and coercivity (H_c) of 115 A/m.

KEY WORDS

glassy alloy powder, Ar gas atomization, large supercooled liquid region, spark-plasma-sintering, bulk glassy alloy

1 緒 言

アモルファス磁性合金は優れた軟磁気特性を示し、様々な分野で応用されている。しかしながら、多くのアモルファス軟磁性合金は液体急冷により作製されるため、試料形状は薄帯やワイヤに限定されている。従って、もし軟磁性アモルファス合金のバルク化が可能になれば、薄帯を積層することにより行なわれていた磁心の製造工程数の削減や占有体積率の向上により、磁心の小型化、高性能化および高効率生産が期待される。また、三次元的な複雑形状を得ることも可能になり、これまでアモルファス合金が使用されていなかった分野にも応用範囲を広げることが期待される。アモルファス軟磁性合金のバルク化は粉末冶金法により試みられている。河村らは静的超高压成形(六方アンビル方式やベルト方式など)やホットプレス成形(ピストン・シリンダ方式など)による静的高圧成形法および剪断変形に伴う温間押し出しや圧延による塑性加工成形法により Fe-B-Si 系, Co-B-Si 系, Fe-Zr-B 系

および Fe-Nb-B 系アモルファス合金成形体を作製した。しかし、高密度なアモルファス軟磁性合金のバルク化は、それら特殊な装置を用いたりあるいは非常に高い圧力を負荷しているため、困難であった¹⁻³⁾。

一方、井上らは結晶相が析出する前に大きな過冷却液体領域($\Delta T_x = T_x - T_g$)を有する種々の金属ガラス合金系を見出している⁴⁻⁷⁾。室温で強磁性を示す Fe 基および Co 基合金においても金属ガラス合金が見出され、銅鑄型鑄造法により優れた軟磁気特性を持つバルクガラス合金の作製に成功している⁸⁻²⁰⁾。これらの金属ガラス合金は大きな ΔT_x 値を有しており、この過冷却液体領域では合金の粘性が急激に低下し、理想的なニュートン流動を起こすことができる²¹⁾。そこで、この流動現象の利用によって、従来と同様な粉末冶金法を用いることによってアモルファス構造を維持した高密度のバルク材が得られることが可能となった^{22,23)}。

さらに、近年、新しい粉末の固化成形法として放電プラズ

マ焼結法 (SPS) が注目されている。この方法は、従来のホットプレスや熱間等方圧縮成形法 (HIP) に比べ、極めて短時間に低温で焼結できる特徴を持っている²⁴⁾。

ところで、著者らは、液体急冷法により約 50 K の過冷却液体領域を有し且つ高飽和磁化および良好な軟磁気特性を持つ $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10}\text{Ga}_5\text{P}_{12}\text{C}_4\text{B}_4$ ガラス合金を見出している¹⁴⁾。この合金では銅鑄型鑄造法により直径 2 mm のバルクガラス合金が得られているが²⁵⁾、これ以上のバルク化は現在のところ成功していない。そこで、本研究では、 $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10}\text{Ga}_5\text{P}_{12}\text{C}_4\text{B}_4$ 合金においてさらに大きい形状のバルクガラス合金を作製することを目的として、Ar ガスアトマイズ法により作製したガラス合金粉末を用い、 T_g 前後で放電プラズマ焼結法によりバルク材を作製し、その磁気特性を調べた。

2 実験方法

粉末作製用 $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10}\text{Ga}_5\text{P}_{12}\text{C}_4\text{B}_4$ (原子%) 合金は単体の Fe, Co, Ga の純金属と純 B の結晶材および予め溶製した Fe-P と Fe-C 合金を用いて秤量し、アルゴンガス雰囲気中で高周波溶解炉により作製した。この合金を用いて、高圧 Ar ガスアトマイズ法により粉末を作製後、分級することにより、粒径 10~30 μm の大きさのものを放電プラズマ焼結 (SPS) 用粉末として用いた。バルク材は放電プラズマ焼結装置 (SPS) を用い、 T_g 前後の焼結温度 723 K, 743 K および 763 K において圧力 80 MPa で 300 s 間保持することにより直径 20 mm、厚さ 5 mm の円盤状焼結材を作製した。その後、軟磁気特性の評価のためにワイヤ放電加工により外形 20 mm、内径 10 mm のリング形状材を加工した。相の同定は Cu-K α 線を用いた X 線回折により行い、熱的安定性は示差走査熱量計 (DSC) により調べた。組織観察は光学顕微鏡観察により行い、密度はアルキメデス法により測定した。飽和磁化 (I_s) は試料振動型磁力計 (VSM) を用い、800 kA/m

の磁界を印可して測定した。保磁力 (H_c) の測定は直流 B-H ループトレーサーを用い、1.6 kA/m の磁界を印可して行った。実行透磁率 (μ_r) はインピーダンスアナライザーにより、0.8 A/m の磁界を印可しながら 1 kHz にて測定した。

3 結果および考察

3.1 $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10}\text{Ga}_5\text{P}_{12}\text{C}_4\text{B}_4$ ガラス合金粉末の作製

Fig.1 に Ar ガスアトマイズ法により作製した $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10}\text{Ga}_5\text{P}_{12}\text{C}_4\text{B}_4$ 合金粉末の X 線回折パターンを示す。比較のために単ロール法で作製した同組成のガラスリボン材の X 線回折パターンも併せて示している。図に見るように、粉末はガラスリボン材と同様にハローパターンを示し、ガラス単相である。Fig.2 に昇温速度 0.67 K/s で測定した粉末の DSC 曲線を示す。比較のためにガラスリボン材の DSC 曲線も併せて示している。粉末の過冷却液体領域 (ΔT_s) および結晶化に伴う発熱ピークの面積はリボン材と同程度である。一方、粉末の T_g はリボン材よりも高温側にシフトしている。また、キュリー温度 (T_c) は低温側に若干ずれている。 T_g と T_c のわずかな変化は粉末とリボン材との組成揺らぎによるものと考えられる。Fig.3 に $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10}\text{Ga}_5\text{P}_{12}\text{C}_4\text{B}_4$ 合金粉末の VSM 測定結果を示す。粉末のヒステリシス曲線の形状はリボン材とほぼ同じであり、飽和磁化は 1.18 T であった。

Fig.1 X-ray diffraction patterns of $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10}\text{Ga}_5\text{P}_{12}\text{C}_4\text{B}_4$ alloy powders prepared by Ar gas atomization. The data of the melt-spun glassy ribbon are also shown for comparison.

Fig.2 DSC curve of $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10}\text{Ga}_5\text{P}_{12}\text{C}_4\text{B}_4$ alloy powder prepared by Ar gas atomization. The data of the melt-spun glassy ribbon are also shown for comparison.

以上の結果から、高圧Arガスアトマイズ法により作製した $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10}\text{Ga}_5\text{P}_{12}\text{C}_4\text{B}_4$ 合金粉末の構造はガラス単相であることが確認できた。これまで、高圧ガスアトマイズ法によるアモルフラス合金粉末の作製にはHeガスを用いていたが、今回Arガスを用いることによってガラス合金粉末の作製に成功しており、 $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10}\text{Ga}_5\text{P}_{12}\text{C}_4\text{B}_4$ 合金が比較的の高いガラス形成能を有していることを示している。

3.2 放電プラズマ焼結法によるバルクガラス合金の作製

Fig.4に $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10}\text{Ga}_5\text{P}_{12}\text{C}_4\text{B}_4$ ガラス合金粉末を放電プラズマ焼結することにより作製した焼結材の外観写真を示す。強磁性を示すFe基バルクガラス合金の直径20mmのサイズにおいても、写真に見るように、クラックを発生することなく、バルク材への成形を行うことができた。Fig.5に焼結材のX線回折パターンの焼結温度依存性を原料粉末のX線回折パターンと

Fig.3 Hysteresis I-H loop of $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10}\text{Ga}_5\text{P}_{12}\text{C}_4\text{B}_4$ alloy powder prepared by Ar gas atomization. The data of the melt-spun glassy ribbon are also shown for comparison.

Fig.4 Outer morphology of bulk $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10}\text{Ga}_5\text{P}_{12}\text{C}_4\text{B}_4$ alloy with a size of 20mm in diameter and 5mm in thickness prepared by spark-plasma-sintering at 723 K.

併せて示す。焼結温度723Kでの焼結材は粉末と同様にガラス単相のハローパターンを示すが、743Kおよび763Kでの焼結材では、 $\alpha\text{-Fe}$ 、 FeB 、 Fe_3B 結晶相の回折ピークが観察された。粉末の結晶化温度(T_x)は780Kであり、 T_x よりも40K低い設定温度で焼結しても結晶が析出している。これは測温のための熱電対を金型の外側に接触させてあるため、試料とは距離があり、実際の焼結温度と差が生じたものと推察される。さらに詳細な原因は、現在検討中である。

Fig.6に焼結材のDSC曲線を示す。ガラスリボン材のDSC曲線も比較のために併せて示している。723Kで得たガラス単相焼結材の T_g と T_x は粉末とほぼ同じであるが、 T_g と T_x の間の過冷却液体領域の吸熱量は大きくなっている。また、粉末に比べ、 T_g が高温側にシフトしていることから、放電プラズマ焼結では金型の熱容量が大きいため焼結後の冷却が徐冷となり、構造緩和が進行したものと推察される²⁰。一方、結晶相が析出する743Kで焼結した試料では T_g は消失し、結晶化の発熱ピークもかなり小さくなっている。さらに高温の763Kでの焼結材では、結晶化の発熱ピークは完全に消失した。従って、743Kで焼結した試料にはまだガラス相が残存しているが、763Kでの焼結試料は結晶化を完了化している。

Fig.7に焼結材の密度および相対密度の焼結温度依存性を示す。723Kでの焼結で得たガラス単相材の相対密度は約96%である。焼結温度の上昇に伴い相対密度はほぼ真密度まで上昇するが、Fig.5に示したX線回折およびFig.6に示したDSC曲

Fig.5 X-ray diffraction patterns of bulk $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10}\text{Ga}_5\text{P}_{12}\text{C}_4\text{B}_4$ alloys prepared by sintering at various temperatures. The data of the glassy powder are also shown for comparison.

Fig.6 DSC curves of bulk $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10}\text{Ga}_5\text{P}_{12}\text{C}_4\text{B}_4$ alloys prepared by sintering at various temperatures. The data of the glassy powder are also shown for comparison.

Fig.7 Changes in the density and relative density with sintering temperature for bulk $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10}\text{Ga}_5\text{P}_{12}\text{C}_4\text{B}_4$ alloys.

線から、96%以上の高い相対密度を示した試料は、結晶相を含んでいることが分かる。

Fig.8に723Kの焼結で得たガラス単相材の断面光学顕微鏡観察写真を示す。図に見るように、試料全体としては良好なバルク状態を示しているが、バフ研磨中に落ちた粉末粒子によるポイドが発生しており、焼結がまだ不十分であることを示している。従って、ガラス単相のより高密度な焼結材を作製するために、今後、焼結温度をより正確に測定・制御するとともに、さらに高い圧力を負荷することが必要であると考えられる。

3.3 バルクガラス合金の磁気特性

放電プラズマ焼結法により作製したバルクガラス合金の磁気特性を調べた。Fig.9に焼結したままの合金のVSM測定結果を示す。ガラス単相を得た723K焼結材は軟磁気特性を示し、飽和磁化は約1.19Tであった。一方、743Kおよび763K

Fig.8 Optical microscopic image of bulk $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10}\text{Ga}_5\text{P}_{12}\text{C}_4\text{B}_4$ glassy alloy prepared by spark-plasma-sintering at 723 K.

Fig.9 Hysteresis I-H loops of bulk $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10}\text{Ga}_5\text{P}_{12}\text{C}_4\text{B}_4$ alloys prepared by sintering at various temperatures.

での焼結材では、ヒステリシス曲線は広がっており、飽和磁化はそれぞれ1.23 Tおよび1.25 Tであった。これは α -Fe, FeB, Fe₃Bなど強磁性結晶相を含んでいることに起因するものと考えられる。

軟磁気特性をより詳しく調べるために、723 Kで作製したガラス単相焼結材を放電加工により外形20 mm, 内径10 mm, 厚さ3.5 mmのリング形状に加工後、保磁力(H_c)を測定した。 H_c は115 A/mであり、同組成のリボン材より相当に大きな値であった。この原因として、Fig. 8に示したように、焼結が不十分であるため、原料粉末に起因する反磁界の影響およびボイドや隙間などによる磁壁のピンニングサイトがあるためと推察される。また、固化成形時に導入された内部応力歪や粉末の酸化なども影響を及ぼしていると考えられる。

4 ま と め

大形状の軟磁性Fe基バルクガラス合金の成形体を作製することを目的として、Ar ガスアトマイズ法により作製したFe₆₅Co₁₀Ga₅P₁₂C₄B₄ガラス合金粉末を用いて放電プラズマ焼結法によりバルク材の作製を試み、得られた焼結材の構造、熱的安定性および磁気特性を調べ、以下の結果が得られた。

- (1) Ar ガスアトマイズ法によりFe₆₅Co₁₀Ga₅P₁₂C₄B₄合金粉末の作製に成功した。得られた粉末はX線回折の結果、10~30 μ m 範囲内ではガラス相であると同定された。
- (2) ガラス合金粉末のガラス遷移温度(T_g)、結晶化温度(T_c)および過冷却液体領域(ΔT_c)はそれぞれ730 K, 780 Kおよび50 Kであり、単ロール法により作製したリボン材とほぼ一致していた。
- (3) 放電プラズマ焼結法により作製したバルク材の組織は、焼結温度723 Kでは金属ガラス相であるが、743 Kおよび763 Kではガラスと結晶の混在であった。
- (4) 723 Kで放電プラズマ焼結法により作製したバルクガラス合金の軟磁気特性は、急冷リボン材に比較して劣っていた。この原因として、内部応力の残存、不十分な焼結によるボイド発生に起因する反磁界の影響や組織の不均一性が考えられる。

文 献

- 1) Y. Kawamura and M. Takaki: "Preparation of Bulk Amorphous Alloys by...", Mater. Sci. Eng., 98(1988)415-418.
- 2) 河村能人, 井上明久, 小島章伸, 増本健: "ホットプレス法による...", 粉体および粉末冶金, 42(1995)40-46.
- 3) 小島章伸, 堀切彦彦, 河村能人, 牧野彰宏, 井上明久, 増本健: "ナノ結晶...", 応用磁気学会誌, 18(1994)457-462.
- 4) A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto: "Al-La-Ni Amorphous Alloys with...", Mater. Trans. JIM, 30(1989)965-975.
- 5) A. Inoue, K. Ohtera, K. Kita and T. Masumoto: "New Amorphous Mg-Ce-Ni Alloys with...", Jap. J. Appl. Phys., 27(1988)2248-2251.
- 6) A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto: "Zr-Al-Ni Amorphous Alloys with...", Mater. Trans. JIM, 31(1990)177-183.
- 7) A. Inoue, N. Nishiyama and H. Kimura: "Preparation and Thermal Stability of...", Mater. Trans., JIM, 38(1997)179-183.
- 8) A. Inoue and J. S. Gook: "Fe-Based Ferromagnetic Glassy Alloys with...", Mater. Trans., JIM, 36(1995)1180-1183.
- 9) A. Inoue and J. S. Gook: "Multicomponent Fe-Based Glassy Alloys with...", Mater. Trans., JIM, 36(1995)1282-1285.
- 10) A. Inoue, Y. Shinohara and J. S. Gook: "Thermal and Magnetic Properties of...", Mater. Trans., JIM, 36(1995)1427-1433.
- 11) A. Inoue, T. Zhang and A. Takeuchi: "Bulk Amorphous Alloys with...", Appl. Phys. Lett., 71(1997)464-466.
- 12) B. L. Shen, H. Koshiba, T. Mizushima and A. Inoue: "Bulk Amorphous Fe-Ga-P-B-C Alloys with...", Mater. Trans., JIM, 41(2000)873-876.
- 13) B. L. Shen, H. Koshiba, H. Kimura and A. Inoue: "High Strength and Good Soft Magnetic...", Mater. Trans., JIM, 41(2000)1478-1481.
- 14) B. L. Shen, H. Kimura, A. Inoue and T. Mizushima: "Bulk Glassy Fe-Co-Ga-P-C-B Alloys with...", Trans., JIM, 41(2000)1675-1778.
- 15) B. L. Shen, H. Kimura, A. Inoue and T. Mizushima: "Bulk Glassy Fe-Ga-P-C-B Alloys with...", Mater. Trans., 42(2001)660-663.
- 16) B. L. Shen, H. Kimura, A. Inoue and T. Mizushima: "Bulk Glassy Fe_{78-x}Co_xGa₂P₁₂C₄B₄ Alloys with...", Mater. Trans., 42(2001) (in press)
- 17) A. Inoue and A. Katsuya: "Multicomponent Co-Based Amorphous Alloy with...", Mater. Trans., JIM, 37(1996)1332-1336.
- 18) A. Inoue, H. Koshiba, T. Itoi and A. Makino: "Ferromagnetic Co-Fe-Zr-B Amorphous Alloys with...", Appl. Phys. Lett., 73(1998)744-746.
- 19) T. Itoi and A. Inoue: "Thermal Stability and Soft Magnetic Properties of Co-Fe-M-B (M=Nb, Zr)...", Mater. Trans., JIM, 41(2000)1256-1262.
- 20) B. L. Shen, H. Koshiba, A. Inoue, H. M. Kimura and T. Mizushima: "Bulk Glassy Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5} Alloy with...", Materials Transactions, 42(2001) (to be submitted).
- 21) A. Inoue, Y. Kawamura, T. Shibata and K. Sasamori: "Viscous Flow Deformation in...", Mater. Trans., JIM, 37(1996)1337-1341.
- 22) Y. Kawamura, H. Kato, A. Inoue and T. Masumoto: "Fabrication of Bulk Amorphous Alloys by...", Int. J. Powder Metallurgy, 33(1997)50-61.
- 23) H. Kato, Y. Kawamura, A. Inoue and T. Masumoto: "Bulk Glassy Zr-Based Alloys Prepared by...", Mater. Sci. Eng., A226-228(1997)458-462.
- 24) 大森守, 平井敏雄: "放電プラズマシステム (SPS)", まてりあ, 37(1998)295.
- 25) B. L. Shen, H. Kimura, A. Inoue, H. Fukumura and T. Mizushima: "Bulk Glass Fe₆₅Co₁₀Ga₅P₁₂C₄B₄ Alloy with...", Proceedings of the Fourth Pacific Rim International Conference on Advance Materials and Processing (to be submitted).
- 26) H. S. Chen: "Glassy Metals", Rep. Prog. Phys., 43(1980)353-432.