Magnetic Characteristics of $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0-10$) Prepared by The Mechanical Alloying Method

S. Miyazato, S. Tomori, T. Touma, S. Noge, and Y. Yamashiro

Graduate School of Science and Engineering, University of the Ryukyus, 1 Senbaru, Nishihara-cho, Nakagami-gun, Okinawa 903-0213, Japan

An Fe-Co-Mn alloy was made by the mechanical alloying method. In order to increase the saturation magnetization, as well as to decrease coercivity, Mn was added to an Fe-Co alloy. An Fe-Co-Mn alloy was made by mechanical alloying, using the Fe-Co alloy and Mn. The coercivity and grain size of the alloy decreased, but the saturation magnetization also decreased. Next, an Fe-Co-Mn alloy was made by mechanical alloying, using Fe, Co, and an Fe-Mn alloy. The coercivity of the alloy increased and the minute effect on the grain size due to Mn addition disappeared, but the reduction ratio of the saturation magnetization also decreased.

Key words: mechanical alloying, $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$, Mn addition, saturation magnetization, $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0-10$),

メカニカルアロイング法で作製した $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0-10$)の磁気特性

宮里周作・友利正一郎・當間嗣将・野下征吾・山城康正

琉球大学大学院理工学研究科, 沖縄県中頭郡西原町千原字1番地 (〒903-0213)

1. はじめに

高度情報化社会への発展に対応して電子機器の小型化, 磁気記録の高密度化への要求が強く望まれている. この要望に応える材料に Fe-Co 合金がある. Fe-Co 合金は Slater-Pauling 曲線が示すように Co 量が 30 ~ 50 at.% のとき, 磁性材料中最も高い飽和磁化を示すが, 大きな結晶磁気異方性により軟磁性材料としては保磁力が高いという欠点がある.

これまで Fe-Co 合金の軟磁性化の研究が多く行われてきた. その方法の一つに Fe-Co 合金に第三の元素を微量添加し, 結晶粒径を微細化させ, 平均的な結晶磁気異方性を小さくさせることで軟磁性化させる方法がある. S. Ohnuma 等は微細結晶材料を作製できるスパッタリング法を用い, Fe-Co 合金に Mn を微量添加させた Fe-Co-Mn 合金を作製すると, Mn 添加量 0 ~ 8 at.% の範囲で飽和磁化の増加がみられ, かつ保磁力が大幅に低減するという報告をしている¹⁾. しかし, この作製された試料は形状が薄膜であるため応用の範囲が限定される.

ところで微細結晶を有する材料を作製する方法にメカニカルアロイング (MA) 法がある²⁾. MA 法とは, ボールミルなどの装置を用いてボールから試料に機械的なエネルギーを与えることで合金化させる方法で, 試料粉末は破碎と冷間圧接を絶え間なく繰り返し微細に, そして最終的に原子レベルまで混合する方法であり, 作製される試料が粉末状であることから, 広い範囲で応用が可能である. この MA 法により Fe-Co 合金の作製を試みた報告が多くされており^{3) ~ 10)}, この合金作製法においては, 70 at.%Fe, 30 at.%Co の時, 最も高い飽和磁化が得られる事が報告されている³⁾.

本研究では, MA 法により微細結晶を有する Fe-Co-Mn 合金を作製し, Fe-Co 合金への Mn 添加効果を調査した. また MA 法は作製に要する時間, ボールのサイズ, ボールと試料の重量比な

どの MA 条件を変えることで, 作製する試料の形成相に違いが起こる. また MA 法により Fe, Co の磁性元素と, 他に非磁性元素の 3 元素で合金を作製する際, 同じ組成比でも, 3 元素同時に MA を行うより, 予め Fe と Co の MA を行い, その後, 非磁性元素を混合し, MA を行うプロセスを用いて作製した試料のほうが, 高い飽和磁化を得られるなど, MA プロセスを変えることで飽和磁化の値が変わることが T. Takechi 等により報告されている⁴⁾. これより Fe-Co-Mn 合金作製の際の MA 条件, MA プロセスについても検討を行った.

2. 実験方法

試料の作製には遊星型ボールミル (P-6 型 Fritsch 社製) を用いた. 出発材料にはニラコ社製 Fe 粉末 (純度: 99+ %, 粒径: 325 mesh), Co 粉末 (純度: 99+ %, 粒径: 400 mesh), Mn 粉末 (純度: 99.98 %, 粒径 1 ~ 5 μm) を用いた. MA 条件は回転速度: 300 rpm, ボール (SUS304): $\phi 10 \text{ mm} \times 48$ 個, ボールミル容器容量 (SUS304): 250 cc, 雰囲気: Ar (純度: 99.99 %) とした. 作製した試料の混合組成は $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0-10$) とした. Fe-Co-Mn 合金の作製方法は Fig. 1 に示す 3 つの MA プロセスを用いて作製した. プロセス A は, 報告⁴⁾ を参考にし, 先に $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ を MA 時間 20 h で作製, その後, この Fe-Co 合金と Mn を混合し MA を行うことで Fe-Co-Mn 合金を作製した. このとき作製した $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ の飽和磁化は 229.0 emu/g で報告^{3) 4)} の結果と同程度の値であった. 次にプロセス B は, 先に Fe と Mn の 25 h の MA を行い $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$ を作製, その後, この Fe-Mn 合金と所定の組成比にするための Fe と Co の 3 金属の MA を行い Fe-Co-Mn 合金を作製した. プロセス C はプロセス B と同様, 先に $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$ を MA 時間 25 h で作製し, その後, 作製した Fe-Mn 合金を径の小さいボール ($\phi 5 \text{ mm} \times 100$ 個) を使用し, MA 時間 20 h の条件

Fig. 1 Three MA processes for making of Fe-Co-Mn alloys.

Fig. 2 X-ray diffraction pattern of $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{94}\text{Mn}_6$ on the mechanical alloying time.

で再度 MA を行った。そして、この Fe-Mn 合金と Fe, Co の MA をプロセス B と同条件で行い Fe-Co-Mn 合金を作製した。熱処理は真空度 0.02 Pa 以下、昇温速度 2 K/s、保持時間 1.8 ks、温度 523 ~ 1123 K の範囲で行った。保磁力の測定は試料に焼結粉末成形剤としてアクリル樹脂 (オリコックス KC-1700P 共栄社化学社製) を 1 wt.% 混合し、圧力 80 MPa、保持時間 1.8 ks、623 K、723 K の温度でホットプレス法により作製した成形体を用いた。作製した試料の磁気特性の測定は VSM (TM-VSM2430-HGC 型 玉川製作所製) を用いて最大 20 kOe の磁界をかけて測定した。結晶構造解析は XRD (XD-D1 島津製作所製) を用い、線源には Cu-K α を使用した。また結晶粒径は X 線回折パターンより Scherrer の式を用いて算出した。

3. 実験結果

3.1 プロセス A を用いて作製した Fe-Co-Mn 合金の磁気特性

まずプロセス A を用いて Fe-Co-Mn 合金を作製する際、Mn が Fe-Co 合金にどの程度の MA 時間で合金化されるか調査した。Fig.

Fig. 3 Dependence of the saturation magnetization of $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{94}\text{Mn}_6$ on the mechanical alloying time.

Fig. 4 Dependence of (a) the saturation magnetization, (b) the coercivity and (c) the grain size of $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-x}\text{Mn}_x$ made by Process A in mechanical alloying time of 25 h on the Mn content X.

2 に各 MA 時間における $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{94}\text{Mn}_6$ の X 線回折パターンを示す。MA 前の試料において FeCo と Mn に対応したピークが確認できる。MA 時間を進めていくことで FeCo に対応したピークに変化はほとんどみられないが、Mn に対応したピークは減衰し、MA 時間 25 h 以降でピークが完全に消滅したことから、Mn が FeCo に固溶したことがわかる。次に MA 時間に対する $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{94}\text{Mn}_6$ の飽和磁化の値を Fig. 3 に示す。MA 前の飽和磁化の値は 218.4 emu/g であった。MA 時間を進めることで飽和磁化は次第に減少し、Mn が固溶した MA 時間 25 h 以降も飽和磁化は減少を続け、MA 時間 100 h で飽和磁化は 200.3 emu/g となった。この値は Fe-Co 合金の飽和磁化に比べて約 14 % 低い値であり、この工程での飽和磁化の向上は見られなかった。次に Mn 添加量を 0 ~ 10 at.% の範囲で変化させ Fe-Co-Mn 合金を作製し、飽和磁化の向上が現れるか調査した。このとき MA 時間は Mn が固溶した 25 h とした。

Fig. 4 にプロセス A を用い MA 時間 25 h で作製した $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0 \sim 10$) の熱処理前と 723 K で熱処理を施したときの飽和磁化、ホットプレス温度 723 K での保磁力、熱処理前の結晶粒径の値を示す。ここで $x = 0$ は MA 時間 20 h で作

製した $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ である (以下の Mn 含有量 $X=0$ についても同様である)。Fe-Co-Mn 合金の飽和磁化は Mn 添加量を変化させても飽和磁化の向上はみられず、 X が大きくなるにつれ減少していった。また、723 K で熱処理を施したとき、 $X=2$ で熱処理前に比べ飽和磁化が 2.4 % 増加したが、期待した大きな増加はみられなかった。次に保磁力に関して、報告¹⁾ では Mn 添加量 2.1 at.% で Fe-Co 合金に比べ約 85 % 減少しているが、本研究では最大でも $X=1$ の 12 % 減少にとどまっている。しかし、 $X=6$ までは Mn 添加による保磁力の低減効果が確認でき、結晶粒径も保磁力と同様、 $X=6$ まで Mn 添加による結晶粒径の微細効果が確認できた。

Fig. 2 の X 線回折パターンより、プロセス A を用いて作製した Fe-Co-Mn 合金の基本組成は FeCo、結晶構造は bcc であり、報告¹⁾ と同じである。しかし、ここまでの結果 Mn 添加による Fe-Co 合金の飽和磁化の向上は無く、保磁力の減少率も低いものとなった。プロセス A で飽和磁化が減少した原因は Mn を Fe-Co 合金作製後に混合し、MA を行ったことから、Mn は Fe-Co 合金粒子の表面にのみ合金化され、その結果、粒子表面の Mn 含有量が高くなったことで粒子表面の飽和磁化が低下し、粒子全体として飽和磁化が減少した。或いは混合する Fe-Co 合金に対して添加する Mn 量が少量であることから、Mn が試料全体に合金化されず、一部の Fe-Co 合金粒子に高い含有量で合金化されたことにより飽和磁化が低下し、試料全体としての飽和磁化も減少したと推察し、作製手順をプロセス B に変更し、Fe-Co-Mn 合金の作製を行った。

3.2 プロセス B を用いて作製した Fe-Co-Mn 合金の磁気特性

プロセス B は Fe, Co, Fe-Mn 合金の 3 金属の MA を同時に行うことから、プロセス A に比べ Mn が一様に固溶した Fe-Co-Mn 粒子が作製され、また Mn 粉末の混合方法を Fe-Mn 合金粉末とすることで、見かけ上混合する Mn 粉末の量が増え、プロセス A に比べ、試料全体に Mn が合金化しやすくなると考えている。

Fig. 5 にプロセス B を用いて作製した $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{94}\text{Mn}_6$ の MA 時間に対する飽和磁化の値を示す。MA 時間を進めていくことで飽和磁化は増加し 15 h で 211.0 emu/g となったが、増加はここで止まり、その後 MA 時間 50 h までほぼ一定値を示したあと徐々に減少していき MA 時間 100 h で約 203 emu/g となった。この工程で Fe-Co 合金の飽和磁化の向上はみられなかったことから、次にプロセス A 同様、Mn 添加量が 0 ~ 10 at.% の Fe-Co-Mn 合金の作製を行った。MA 時間は飽和磁化が最も高い値を示す MA 時間 15 ~ 50 h の範囲で MA 時間が最も長い 50 h で作製することとした、その理由は、MA 時間が長いほど 3 金属が一様に合金化されていると考えたからである。

Fig. 6 にプロセス B を用いて MA 時間 50 h で作製した $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-X}\text{Mn}_X$ ($X=0-10$) の熱処理温度に対する飽和磁化の値を示す。飽和磁化を向上させる目的で作製プロセスを変更し Fe-Co-Mn 合金を作製したが、熱処理前の飽和磁化はプロセス A を用いて作製した Fe-Co-Mn 合金と同程度であった。また、熱処理温度 623 K で $X=0.5-10$ で飽和磁化は増加したが、これも期待した大きな増加ではなく、更に熱処理温度を高くしていくと $X=2-10$ で急激に飽和磁化が減少した。次にこの飽和磁化の増加と急激な減少が Fe-Co-Mn 合金の結晶構造の変化によるものと考え、

Fig. 5 Dependence of the saturation magnetization of Fe-Co-Mn alloys made by Process B on the mechanical alloying time.

Fig. 6 Dependence of the saturation magnetization of $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-X}\text{Mn}_X$ made by Process B on the annealing temperature.

Fig. 7 X-ray diffraction pattern of $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{90}\text{Mn}_{10}$ made by Process B on : (a) as-made and annealed at (b) 623 K and (c) 1123 K.

X 線回折により結晶構造の解析を行った。 $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{90}\text{Mn}_{10}$ の熱処理前と熱処理温度 623 K, 1123 K に対する X 線回折パターンを Fig. 7 に示す。熱処理前と飽和磁化の増加があった熱処理温度 623 K の X 線回折パターンを比較すると、両者の結晶構造に大きな変化はなく、ここで飽和磁化の増加の要因を判断することはできなかった。次に飽和磁化が減少した熱処理温度 1123 K の X 線回折パターンを見ると、 $2\theta=43.7$ deg 付近に FeMn に対応したピークが生じていることから、熱処理による飽和磁化減少の原因は試料中の FeMn の生成によるものと考えられる。

Fig. 8 Dependence of the saturation magnetization and the coercivity of $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-x}\text{Mn}_x$ made by Process B in mechanical alloying time of 50 h on the Mn content X.

Fig. 9 Micrograph of Fe-Mn alloys.

Fig. 8にホットプレス温度 623 Kでの $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-x}\text{Mn}_x$ ($X=0-10$) の保磁力と熱処理前の結晶粒径を示す。保磁力はプロセス A でみられた Mn 添加による減少効果は失われ、逆に Mn 添加により増加した。これはプロセス B では Mn 添加による結晶粒径の微細効果が無く、また、プロセス A に比べ結晶粒径が大きくなっていることが原因だと考えている。

プロセス B では飽和磁化はプロセス A と同程度の値しか得られず、更に Mn 添加による保磁力と結晶粒径の低減効果も失われた。この原因は Co が Fe-Mn 合金粒子の表面のみ合金化され、プロセス A と同様に三元素が一樣に合金化した試料を作製することができなかったためと考え、Co が Fe-Mn 合金とより合金化しやすくなるよう、次にプロセス C を用いて Fe-Co-Mn 合金の作製を試みた。

3.3 プロセス C を用いて作製した Fe-Co-Mn 合金の磁気特性

プロセス C では、Fe-Mn 合金をプロセス B で使用した Fe-Mn 合金よりさらに細かくする目的で、径の小さいボールを使用し、再度 MA を行った。これは Fe-Mn 合金を細かくすることで表面積が増加し、Fe-Mn 合金がより Co と合金化しやすくなったと考えたからである。また粉末粒子径を小さくすることで、MA の際、混合する Fe-Mn 合金粉末粒子の数量が増すことになり、Fe、Co に比べ少量である Mn がプロセス B よりさらに試料全体に合金化されたと考えている。Fig. 9 にプロセス B、C で使用した Fe-Mn 合金の顕微鏡写真を示す。

ここで、プロセス C で作製した Fe-Mn 合金の飽和磁化は 0.3 emu/g で、プロセス B で作製した Fe-Mn 合金の飽和磁化 0.9 emu/g よりも低いことから、プロセス C で使用する Fe-Mn 合金は Fe と Mn がよく合金化された状態になっていると推察する。

Fig. 10 Dependence of the saturation magnetization of Fe-Co-Mn alloys made by Process C on the mechanical alloying time.

Fig. 11 Dependence of the saturation magnetization of $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-x}\text{Mn}_x$ made by Process C on the annealing temperature.

Fig. 10 に $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{94}\text{Mn}_6$ の MA 時間に対する飽和磁化の値を示す。プロセス C もプロセス B 同様、MA 時間 15 h まで飽和磁化が増加したが、ピーク値 212.0 emu/g を示した後はプロセス B とは異なり飽和磁化は MA 時間 40 h まで徐々に減少していき、それ以降は一定値を示し MA 時間 100 h でプロセス B と同程度の飽和磁化値を示した。この結果より、MA 時間を飽和磁化が最も高い値を示した 15 h として Mn 添加量 0 ~ 10 at.% の Fe-Co-Mn 合金の作製した。

Fig. 11 に MA 時間 15 h で作製した $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-x}\text{Mn}_x$ ($X=0-10$) の熱処理前と熱処理温度に対する飽和磁化の値を示す。このプロセスでも Mn 添加による飽和磁化の向上はみられなかったが、各 Mn 添加量で 3 つのプロセス中最も高い飽和磁化値を示した。また、プロセス B でみられた $X=2-10$ の範囲での熱処理による飽和磁化の急激な減少は $X=2-6$ で無くなり、 $X=10$ の減少も減少し始める熱処理温度が 823 K とプロセス B より高くなった。また熱処理温度 1123 K での減少率は熱処理前の飽和磁化と比べて約 11.5 % と、プロセス B での減少率 20 % に比べ低い値であった。これは Fig. 12 に示す熱処理温度 1123 K での X 線回折パターンより、FeMn に対応するピークがプロセス B の熱処理温度 1123 K のときに比べ小さくなっていることから、プロセス C では熱処理による FeMn の生成が抑制され減少率が低下したと考えられる。この FeMn の生成量の差は Fe-Mn 合金に再度 MA を行ったことが原因であると考えられるが、詳しい理由は分かっていない。

Fig. 12 X-ray diffraction pattern of $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{90}\text{Mn}_{10}$ made by Process C on : (a) as-made and annealed at (b) 623 K and (c) 1123 K.

Fig. 13 Dependence of the coercivity and the grain size of $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-X}\text{Mn}_X$ made by Process C in mechanical alloying time of 15 h on the Mn content X.

Fig. 13にプロセスCを用いMA時間15 hで作製したFe-Co-Mn合金のMn添加量に対するホットプレス623 Kでの保磁力と熱処理前の結晶粒径を示す。各Mn添加量で保磁力、結晶粒径ともにプロセスBで作製した試料とほぼ同じ値であり、Fe-Mn合金の再MAは保磁力の低減と結晶粒径の微細化には効果が無かった。

この結果よりプロセスCでFe-Co-Mn合金を作製することによりMn添加による保磁力の減少と結晶粒径の微細効果は現れなかったが、プロセスA、Bよりも高い飽和磁化が得られることがわかった。また高温での熱処理による飽和磁化の減少を抑制することができることもわかった。しかし、飽和磁化がプロセスBで作製した試料に比べ高い飽和磁化値を示したのは、Fe-Mn合金に再度MAを行ったことであると推察できるが、具体的な原因は分かっていない。

以上の結果、Mn添加によるFe-Co合金飽和磁化の向上、軟磁性化は実現できなかったが、3つのMAプロセスより作製したそれぞれのFe-Co-Mn合金の飽和磁化と保磁力の違いが生じること

がわかった。今後は3つのプロセスによる結晶構造の詳細な違いを調べ、結晶構造が飽和磁化、保磁力にどのような影響を与えるか調査したい。また熱処理による飽和磁化の増加の原因を解明することで、Fe-Co合金のMn添加による飽和磁化向上の要因がつかめるのではないかと考えている。

4. まとめ

Fe-Co合金の飽和磁化の向上と軟磁性化を目的に、Fe-Co合金にMnを添加したFe-Co-Mn合金をプロセスの異なるメカニカルアロイング法により作製し、以下の結果が得られた。

- [1] プロセスAを用いてFe-Co-Mn合金作製した場合、Mn添加量6 at.%まで保磁力の減少と結晶粒径の微細効果がみられた。しかし、飽和磁化の向上は確認できなかった。
- [2] MA法では $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ にMnを添加した合金を作製する際、予め磁性元素であるFeとCoのMAを行い、その後、Mnを加えMAを行うことで高い飽和磁化を得られるが、先にFeとMnのMAを行い、その後、Fe-Mn合金とFe、Coの三金属のMAを行うことでも、同程度もしくはそれ以上の飽和磁化が得られる。しかし、保磁力は増加する。
- [3] プロセスB、Cで保磁力がFe-Co合金に比べ増加した理由は、プロセスAに比べて結晶粒径大きくなったためと考えられる。
- [4] プロセスCを用いてFe-Co-Mn合金を作製したとき、本研究で用いた3つのMAプロセス中、最も高い飽和磁化を示した。また、この試料に高温で熱処理を施したときFeMnの生成を抑制し、飽和磁化の減少率を低減できる。

References

- 1) S. Ohnuma, T. Iwasa, H. Fujimori, T. Masumoto: *The Paper of Technical Meeting on Magnetism, IEE Japan*, **MAG 04-235**, (2004) 15.
- 2) M. Umemoto, Z. G. Liu, K. Tsuchiya: *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **48**, 929 (2001)
- 3) Y.D. Kim, J.Y. Chung, J. Kim, and H. Jeon: *Mater. Sci. Eng.*, **A371**, 210 (2004).
- 4) T. Takechi, K. Yamamoto, Y. Yamashiro: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **29**, 138 (2005)
- 5) Y. Liu, J. Zhang, L. Yu, and G. Jia: *J. Alloys Compd.*, **377**, 202 (2004).
- 6) A. Zelenáková, D. Olešáková, J. Degmová, J. Kováč, P. Kollár, M. Kusý, and P. Sovák: *J. Magn. Magn. Mat.*, **316**, e519 (2007).
- 7) B. Zuo, N. Saraawati, T. Sritharan, and H.H. Hng: *Mater. Sci. Eng.*, **A291**, 17-21, (2000).
- 8) G. He, L.F. Jiao, H.T. Yuan, Y.Y. Zhang, and Y.J. Wang: *J. Electrochem. Commun.*, **202**, 354-358, (1999).
- 9) R. Elkalkouli, M. Grosbras, and J.F. Dinhut: *NanoStructured Mater.* **5**(1995)733.
- 10) H. Moumeni, S. Alleg, and J.M. Grenèche: *J. Alloys Compd.*, **386**, 12 (2005).

2008年4月3日受理, 2008年6月20日再受理, 2008年9月12日採録