

Fe-Si-ZrO<sub>2</sub>複合粉末の作製とその特性

野 瀬 正 照

(平成7年10月31日受理)

## 要 旨

振動型ボールミルを用い、Ar雰囲気下でメカニカルアロイングを行い、Fe-Si-ZrO<sub>2</sub>複合粉末を作製した。得られたFe-Si-ZrO<sub>2</sub>複合粉末の磁気特性および熱的安定性をVSM, DSCおよびX線回折法により調べた。Fe-Si-ZrO<sub>2</sub>複合粉末の保磁力はMA時間とともに一度増大した後減少し、180時間のMAによって得られた保磁力は12kA/mとなった。しかしこの値は電解鉄粉末のその約10倍である。Siの添加によってFe-ZrO<sub>2</sub>の保磁力は期待に反して30~50%増大した。他方、熱処理した試料のX線回折パターンからはSiがFe中のZrO<sub>2</sub>の析出と結晶子サイズの増大を抑制することがわかった。これらの結果はFeマトリックス中のSiがラメラ構造を有することによると考えられる。

## キーワード

メカニカルアロイング, Fe-Si-ZrO<sub>2</sub>, 磁気特性, 熱的安定性

## 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より高い固有抵抗が求められ、多くの研究がなされている。たとえばスパッタリング法により作製されたFe-(Hf,Ta,Zr)-O系膜<sup>1-3)</sup>、Fe-Ceramic (SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>)系微結晶薄膜<sup>4)</sup>などは、高い固有抵抗と優れた軟磁気特性を有することが明らかにされている。

一方、圧粉磁心材料に関しては、上記のFe-M-O (M; metal)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作

製されたFe-(Hf,Ta)-O粉末<sup>5,6)</sup>が水嶋らにより報告された。さらに我々は酸化物粉末としてZrO<sub>2</sub>をとりあげ、Fe-Zr-O粉末の作製を試み、その結果を既に報告<sup>7)</sup>した。

これら上記のメカニカルアロイング法により作製された複合粉末は構造的にはスパッタ膜と類似している<sup>5)</sup>ものの、現在の所スパッタ膜と比較してその磁気特性が著しく劣るものしか得られていない<sup>5,7)</sup>。この原因の一つとして、メカニカルアロイング時に粉末に加えられる大きな歪みと、材料の持つ磁歪の影響が考えられる。その対策として、一つにはFeの磁歪が零となるような組成にするために第三元素を添加すること、また歪みを取り除くための熱処理を施すことが考えられる。しかしながら、これらに対する研究はほとんど

ど見あたらない。特にMA後の熱処理による特性および構造の変化に及ぼす第三元素の影響についてはほとんど調べられていない。そこで、本研究では、Feに対しSiを6.5wt%同時添加したFe-Si-ZrO<sub>2</sub>系複合粉末の作製を試みるとともに、MAにより作製された三元系複合材料の昇温過程を調べることを目的として実験を行った。

## 2 試料および実験方法

出発原料には純度98%以上の電解鉄粉末(平均粒径100 $\mu$ 以下)、純度99.99%以上の珪素粉末(平均粒径5 $\mu$ )純度99.5%以上の酸化ジルコニウム(平均粒径2.5 $\mu$ 以下)を用いた。試料の作製に際しては、まずSiをFeに対する重量比で6.5%添加し、これをよく混合したFe-Si粉末にZrO<sub>2</sub>を体積比で10%~50%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-MA 8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<sup>3</sup>、ボールの重量は試料の約45倍の220gとした。ミル助剤には粉末試料に対する重量比で2%(0.1cm<sup>3</sup>のアセトンを添加した。得られた粉末の磁気特性の測定にはVSM(東栄工業製VSM-5)を用いた。結晶構造解析にはX線回折装置(Philips X'pert system)、熱分析にはDSC(セイコー電子製DSC220)を用いた。なお、熱分析時の昇温速度は0.083K/sであった。

## 3 実験結果および考察

FeまたはFe-Siに対し、ZrO<sub>2</sub>を体積比で50%となるように配合したFe-ZrO<sub>2</sub>粉末および

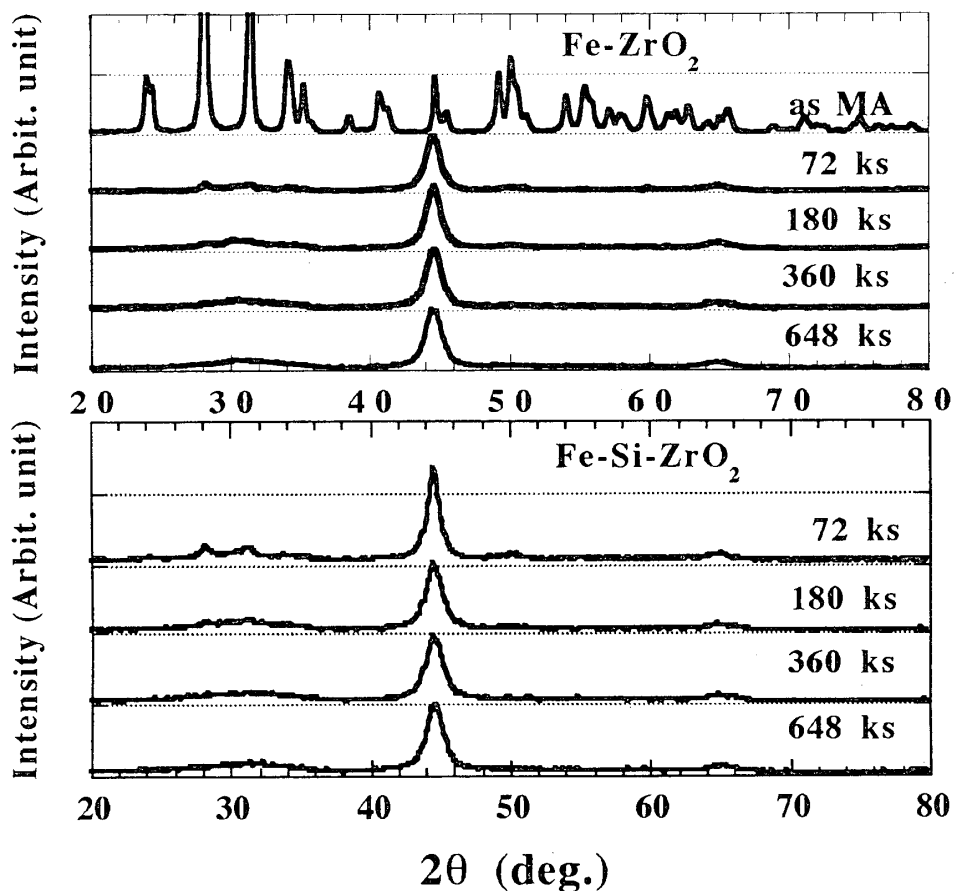


図1 Fe-ZrO<sub>2</sub>およびFe-Si-ZrO<sub>2</sub>粉末のMA時間によるX線回折パターンの変化

Fe-Si-ZrO<sub>2</sub>粉末を最高648ks (180時間) までのMAを行った。それらの試料の室温におけるX線回折測定結果を図1に示す。混合状態ではZrO<sub>2</sub>のピークが数多く見られるのに対し、MA時間の増加とともにZrO<sub>2</sub>の低角側のピークが第一ハローに変わり、Feの(110)面のピークがかなりブロードになっていく様子がわかる。これらのX線回折パターンからZrO<sub>2</sub>はFe中に細かく分散し、Feの結晶子サイズも10nmオーダーにまで微細化されていると推定される。

つぎにZrO<sub>2</sub>を体積比で10%、29%、35%および50%となるように配合した粉末を最高648ks (180時間) までのMAを行った。それらの試料の粉末状態での室温における保磁力を調べた結果を図2に示す。同図には比較のためにSiを含まない場合 (Fe-ZrO<sub>2</sub>) の180ksのMA後のデータも合わせて示す。同図から明らかなように、Siを6.5%添加した試料についてはいずれも72ksまでのMAにより保磁力が増大し、その後MA時間とともに減少する傾向を示した。そして648ksのMAによってほぼ平衡値に達したと考えられる。しかしながら、Siを同時添加した場合には、保磁力の値はZrO<sub>2</sub>配合量が多いほど大きく、かつ

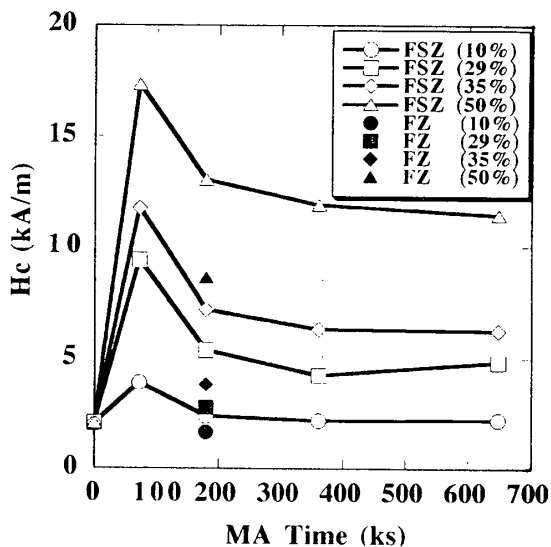


図2 Fe-Si-ZrO<sub>2</sub>粉末の保磁力に及ぼすMA時間の影響

同量のZrO<sub>2</sub>を含むFe-ZrO<sub>2</sub>系粉末と比較して約1.5倍の値になった。この原因として、Si同時添加材ではFeに対して複合化される粉末の量が多いためMAによる歪みがより大きいことが考えられる。

そこでその歪みを取り除くために適切な熱処理を施すことを考え、その適切な条件を探る目的でいずれも180ksのMAを施した試料について、DSCによる熱分析を行った。その結果を図3に示す。同図から明らかなように、

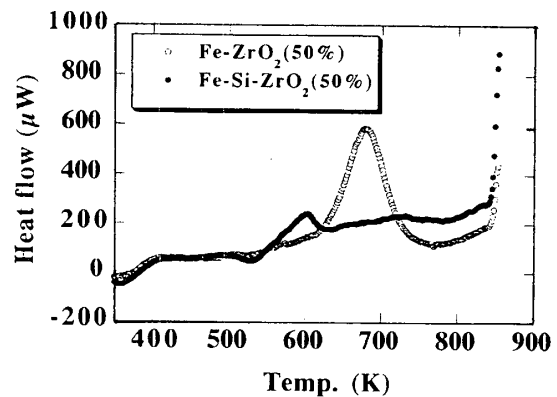


図3 Fe-ZrO<sub>2</sub>およびFe-Si-ZrO<sub>2</sub>粉末のDSC (示差熱分析) 曲線

Fe-ZrO<sub>2</sub>粉末では620K付近から大きな発熱反応が見られ総発熱量約25k~35kJ/kgであったのに対し、Siを6.5%添加した試料についてはいずれも520K付近でわずかな吸熱反応がみられ、その後発熱反応が生じたが、その熱量は、5~8kJ/kgと小さい値であった。このようにSiの添加量によってMAした試料の保磁力はかえって増大する傾向を示したが、昇温過程ではSiを添加しない場合と比べ著しく異なる挙動を示すことがわかった。なお、870K付近の急激な発熱は、純鉄のDSCでも見られたことから、DSC用のAl容器とFeとの反応によるものではないかと考えられる。

このような昇温過程における熱的挙動の差異は粉末の内部構造にも大きな影響を及ぼすと考え、これらの試料についてX線回折を行った。その結果を図4に示す。試料はFe-Si-50%ZrO<sub>2</sub>およびFe-50%ZrO<sub>2</sub>粉末である。

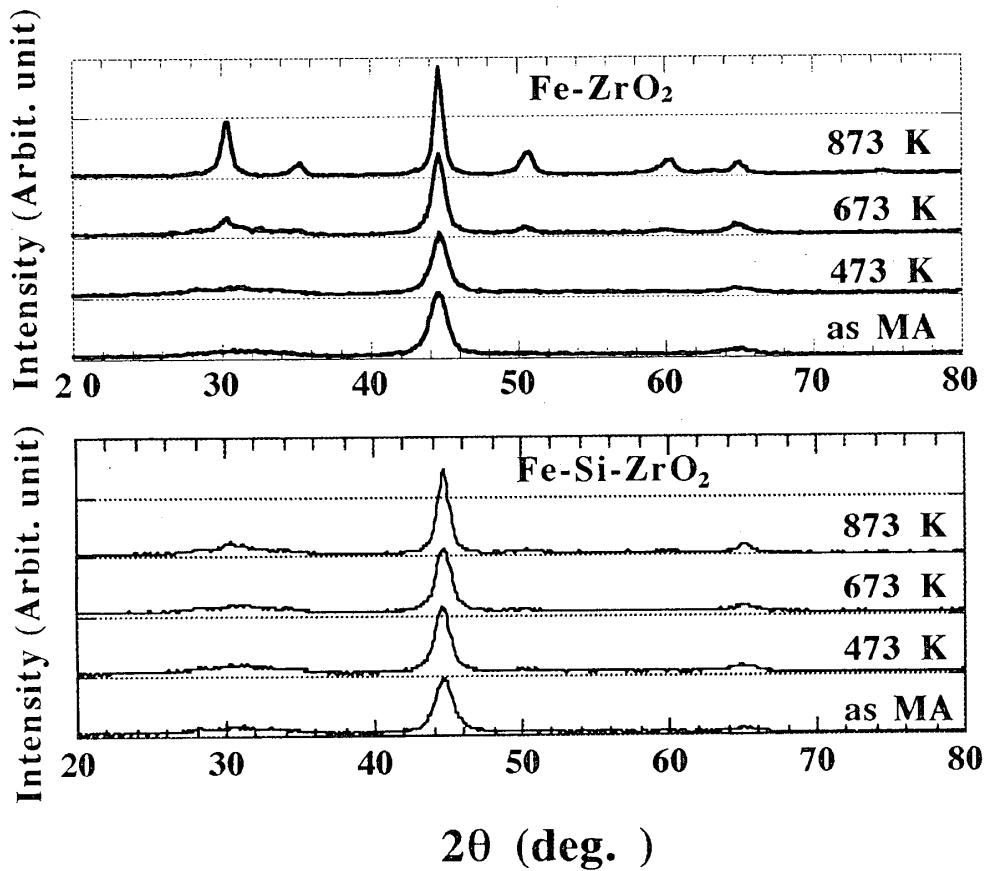


図4 各種の温度で熱処理したFe-Si-ZrO<sub>2</sub>およびFe-ZrO<sub>2</sub>粉末のX線回折パターン

Fe-50%ZrO<sub>2</sub>粉末は473Kの加熱で既に30度付近のZrO<sub>2</sub>のピークがわずかながらハローの中から現れ、673Kの加熱では50度付近にもピークが現れた。さらに873Kの加熱では数本のピークが現れた。また、45度付近のFe(110)面のピーク幅も加熱温度上昇とともに著しく狭くなった。これらの結果は、図2におけるFe-50%ZrO<sub>2</sub>粉末の620Kからの大きな発熱ピークからも推定されるように、MAによって微細化されFe中に複合化されたZrO<sub>2</sub>が析出したことによるものと考えられる。

一方、Fe-Si-50%ZrO<sub>2</sub>粉末では、673Kまでは30度付近のハローにもほとんど変化が無く、873Kの加熱で初めてわずかなピークが現れただけであり、この条件の熱処理ではMA直後に見られたピークやハロー以外の位置に新しいピークは全く現れなかった。

つぎに、Fe(110)面のピーク幅からシェラーの式を使って見積もったFeの結晶子サイズと、熱処理温度の関係を図5に示す。ただし、この結晶子サイズの値は試料に歪みが

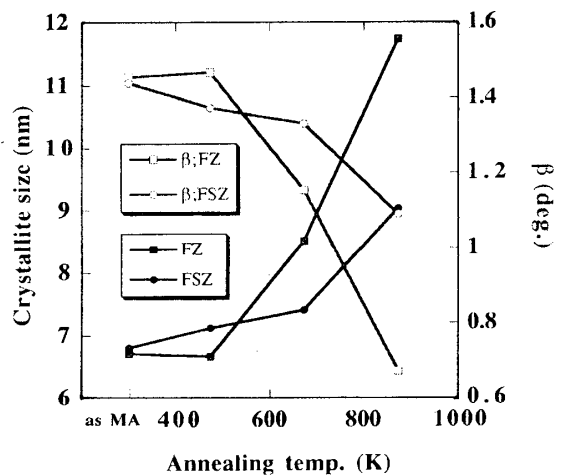


図5 Fe-ZrO<sub>2</sub>およびFe-Si-ZrO<sub>2</sub>粉末の結晶子サイズにおよぼす熱処理温度の影響

無いものと仮定して計算したものである。実際よりは小さく見積もられていると推定されるが、その相対的な比較は可能であると考えられる。同図から、両者の結晶子サイズは473Kまではほとんど差が見られず、673K以上ではFe-50%ZrO<sub>2</sub>粉末の方が粗大化の傾向が著しいことがわかる。図4および図5の結果を総合すると、Fe-50%ZrO<sub>2</sub>粉末ではZrO<sub>2</sub>が比較的低温で析出するとともにFeの結晶子の粗大化が著しいことがわかる。一方、Fe-Si-50%ZrO<sub>2</sub>粉末では、ZrO<sub>2</sub>の析出がほとんどなく、同時にFe結晶子サイズの加熱温度上昇による変化も小さいことがわかる。

このような実験結果を踏まえ、180ksMA後のFe-Si-ZrO<sub>2</sub>系およびFe-ZrO<sub>2</sub>系粉末に473K~873Kまでの温度範囲で各1.8ksの熱処理を施し、室温における保磁力を測定した。その結果を図6に示す。この熱処理では全体と

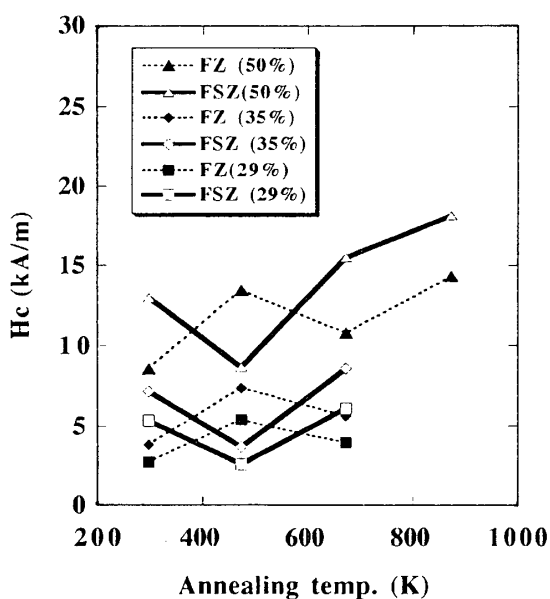


図6 Fe-ZrO<sub>2</sub>およびFe-Si-ZrO<sub>2</sub>粉末の保磁力の熱処理温度依存性

しては加熱により保磁力は増大する傾向を示し、いずれの試料でもMA直後の値を大きく下回るような小さい保磁力は得られなかったが、加熱温度による保磁力の変化を比較すると顕著な差異が見られた。すなわち、Siを含まないFe-ZrO<sub>2</sub>系粉末は473Kの加熱で保磁力

が単調に増大したのに対し、Fe-Si-ZrO<sub>2</sub>系粉末では473Kの加熱でMA直後に比べ保磁力が約40%低下したことである。

しかしながら、微細構造におけるSi添加の効果が磁気特性の熱処理温度依存性には明確に現れず、特にSi同時添加の効果が磁気特性にはほとんど反映されなかった点については、以上の実験結果からは明確な説明ができず、むしろ図4および5のX線回折結果と図6とはSiの相反する効果を示すとも言える。そこで、SiのFeマトリックス中への複合化状態を調べるために、上記のFe-Si-50%ZrO<sub>2</sub>粉末の作製と同条件(180ks)で、ZrO<sub>2</sub>粉末を除いたFe、Si粉末のみをMAした。この試料を873Kまで測定したDSCの結果を図7に示す。

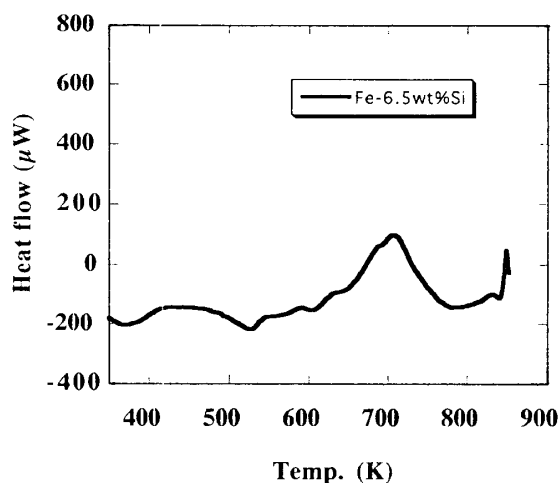


図7 80ksのMAを施したFe-6.5%Si粉末のDSC(示差熱分析)曲線

610K付近から大きな発熱ピークが見られる。これは、Siを添加したにもかかわらず、今回のMAおよびその後の熱処理ではSiがFeと完全に合金化されず、当初の狙いであったFeの磁歪を低減する効果が無かったことを示すものと考えられる。河本ら<sup>9)</sup>によれば、FeとSiのMAによって合金化が不十分な場合には微細組織はラメラ構造となることが報告されている。したがって、本研究で作製されたFe-Si-50%ZrO<sub>2</sub>粉末はFeとSiおよびZrO<sub>2</sub>の三相共存状態であるためSiを含まない場合よ

りも歪みが大きく、磁気特性が改善されずむしろ低下（保磁力が増大）したものと考えた。

そこでSiの添加効果を得るために十分合金化することが必要であると考え、予めFeとSiをメカニカルアロイング法により合金化し、Fe-6.5%Si母合金粉末を得て、ついでZrO<sub>2</sub>を複合化する事を試みた。ZrO<sub>2</sub>の混合比率は29%および50%とし、MA時間360ksとした。その結果を図8に示す。MA直後の複合粉末

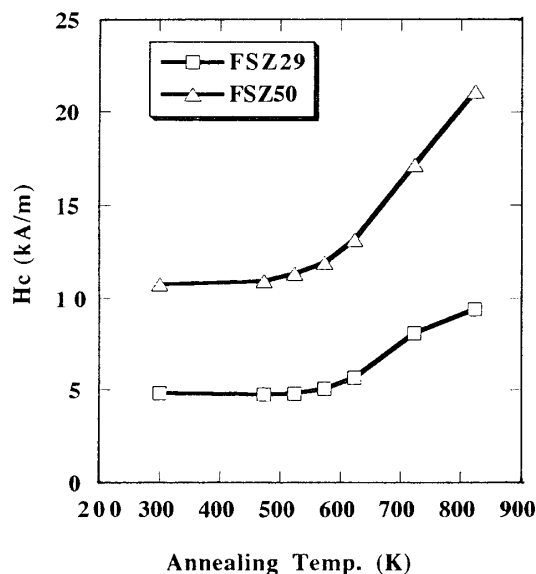


図8 Fe-6.5%Si母合金およびZrO<sub>2</sub>粉末からMAしたFe-Si-ZrO<sub>2</sub>粉末の保磁力の熱処理温度依存性

の保磁力は50%ZrO<sub>2</sub>の場合で約11kA/mと同時添加の場合に比べやや低い値が得られたが、予想に反して熱処理を行っても保磁力のさらなる減少は見られなかった。この原因の詳細な検討のためには得られたこの複合粉末の磁歪を測定しなければならないが、Fe-6.5%Si母合金粉末は保磁力0.4kA/mと河本らの報告した値と同等の優れた軟磁性を示すことから、母合金の磁歪はほぼ零になっていると考

えられる。したがって、ZrO<sub>2</sub>粉末の複合化によるFe-Si-ZrO<sub>2</sub>複合粉末の磁歪の増大やZrO<sub>2</sub>粉末の分散化、Fe結晶子の微細化が不十分であることなどが優れた軟磁気特性が得られない原因ではないかと考えられる。したがって、より優れた軟磁気特性を有する複合粉末を得るためには、複合化する酸化物粉末の材質を今後詳細に検討する必要がある。

以上の実験結果から、Fe-ZrO<sub>2</sub>複合粉末にSiを添加しても原料粉末である電解鉄粉末よりも優れた軟磁性は得られなかったが、Siが第三相として存在する場合には、加熱によるZrO<sub>2</sub>の析出が抑制され、MAされた複合粉末の熱的な安定性が増す結果となったことは興味ある事実であり、金属と酸化物の複合化を行う場合にその熱的安定性を改善する方法の一つとして第三相を形成することが考えらる。

#### 4 まとめ

電解鉄粉末と酸化ジルコニウム粉末さらにSi粉末を添加し、振動型ボールミルを用いたMA法によりFe-Si-ZrO<sub>2</sub>系複合磁性材料の作製を試み、下記の結果を得た。

1. Siの同時添加による、保磁力低減効果や磁歪低減効果が見られなかった。
2. Siが第三相として存在する場合には、熱処理によるFe結晶子サイズの増大や、複合化した酸化物の析出を抑制する効果があることがわかった。
3. 薄膜で見られるようなFeと酸化物との複合化による軟磁気特性の向上は、これまでのMAでは得られなかった。

#### 文 献

- 1) 牧野彰弘, 早川康夫: 日本金属学会誌, 57 (1993) 286.
- 2) 牧野彰弘, 早川康夫: 日本応用磁気学会誌, 18 (1994) 411.
- 3) 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

- 4) 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
- 5) 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
- 6) 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
- 7) 長柄毅一, 野瀬正照, 横田 勝: 粉体および粉末冶金, 42 (1995) 166
- 8) 河本 修, 山口 紀繁, 森 輝夫: 粉体および粉末冶金, 40 (1993) 939

## Formation and Properties of Fe-Si-ZrO<sub>2</sub> Composite Powders

Masateru NOSE

(Received October 31, 1995)

### ABSTRACT

Fe-Si-ZrO<sub>2</sub> composite powders were prepared by mechanical alloying using the vibrating ball mill under Ar atmosphere. The magnetic properties and thermal stability for Fe-Si-ZrO<sub>2</sub> composite powders were investigated by means of VSM, DSC and X-ray diffraction. H<sub>c</sub> for Fe-Si-ZrO<sub>2</sub> composite powders was increased and then decreased with milling time to 12 kA/m after 180 hours of milling. However, this value is about ten times that of iron powders. The addition of Si increased the coercivities, H<sub>c</sub> for Fe-ZrO<sub>2</sub> composite powders as much as 130-150% of those for the powders without Si against expectation. On the other hand, X-ray diffraction patterns for the annealed sample showed that the addition of Si suppress the precipitation of ZrO<sub>2</sub> from Fe matrix and the coarsening of crystallite size. These results are thought to be due to the lamellar structure of Si in Fe matrix.

### KEY WORDS

Mechanical alloying, Fe-Si-ZrO<sub>2</sub>, Magnetic properties, Thermal stability