

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-204296  
(P2004-204296A)

(43) 公開日 平成16年7月22日(2004.7.22)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
C 2 2 C 45/02	C 2 2 C 45/02	A 4 K 0 1 7
B 2 2 F 3/14	B 2 2 F 3/14	1 O 1 B 4 K 0 1 8
B 2 2 F 9/08	B 2 2 F 9/08	A 5 E 0 4 1
C 2 2 C 33/02	B 2 2 F 9/08	M
H 0 1 F 1/22	C 2 2 C 33/02	E
審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 16 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2002-374553 (P2002-374553)	(71) 出願人 503360115 独立行政法人 科学技術振興機構 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
(22) 出願日 平成14年12月25日(2002.12.25)	(74) 代理人 100108671 弁理士 西 義之
特許法第30条第1項適用申請有り 2002年8月 発行の「Materials Transactions, Vol. 43, No. 8」に発表	(72) 発明者 井上 明久 宮城県仙台市青葉区川内元支倉35 川内 住宅11-806
	(72) 発明者 沈 宝龍 宮城県仙台市太白区長町8-11-20- 603
	Fターム(参考) 4K017 AA04 BA06 BB06 EB00 4K018 AA24 BA16 BB04 BC11 DA23 KA43 5E041 AA11 BD01 CA02 CA04 CA05 NN01 NN12 NN14 NN18

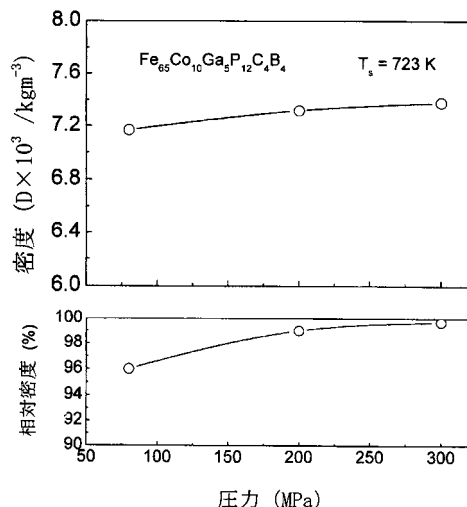
(54) 【発明の名称】 金属ガラスからなるバルク状のFe基焼結合金軟磁性材料及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高密度の焼結材で同組成の急冷リボン材と同等以上の磁気特性を得ることは非常に困難であった。

【構成】 Fe-Co-Ga-P-C-B系又はFe-Ga-P-C-B-Si系のガスアトマイズ法で作製した粒径の比較的大きなほぼ真球状の金属ガラス合金粒子を結晶化開始温度以下で、200 MPa以上の圧力をかけた状態で焼結することによって、高密度であるとともに、焼結したままの状態において金属ガラス単相組織を有し、かつ磁気ヘッドやトランス又はモータのコアなどに適用できる優れた軟磁気特性を有し、高い比抵抗を有する金属ガラスからなるバルク状のFe基焼結金属軟磁性材料を提供する。

【選択図】 図10



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

噴霧法によって得られた粒径が  $30\ \mu\text{m}$  以上  $125\ \mu\text{m}$  以下の球状金属ガラス合金粒子が焼結されてなる相対密度が  $99.0\%$  以上である金属ガラス相の高密度焼結体からなり、かつ焼結のままで  $3800\ (\mu\text{max})$  以上の透磁率と  $19\ (\text{A/m})$  以下の保磁力 ( $H_c$ ) を持つ Fe 基合金軟磁性材料であって、該球状金属ガラス合金粒子は、組成が原子%で、Co :  $4\sim 15\%$  , Ga :  $0.5\sim 10\%$  , P :  $7\sim 15\%$  , C :  $3\sim 7\%$  , B :  $3\sim 7\%$  , Fe : 残部であり、 $T_x = T_x - T_g$  (ただし、 $T_x$  は結晶化開始温度、 $T_g$  はガラス遷移温度を示す。) の式で表される過冷却液体の温度間隔  $T_x$  が  $25\ \text{K}$  以上を有し、かつ  $T_g/T_l$  (ただし、 $T_g$  はガラス遷移温度、 $T_l$  は液相線温度を示す。) の式で表される換算ガラス化温度が  $0.59$  以上であることを特徴とする金属ガラスからなるバルク状の Fe 基焼結合金軟磁性材料。

10

## 【請求項 2】

噴霧法によって得られた粒径が  $30\ \mu\text{m}$  以上  $125\ \mu\text{m}$  以下の球状金属ガラス合金粒子が焼結されてなる相対密度が  $99.0\%$  以上である金属ガラス相の高密度焼結体からなり、かつ焼結のままで  $3800\ (\mu\text{max})$  以上の透磁率と  $19\ (\text{A/m})$  以下の保磁力 ( $H_c$ ) を持つ Fe 基合金軟磁性材料であって、該球状金属ガラス合金粒子は、組成が原子%で、Ga :  $0.5\sim 10\%$  , P :  $7\sim 15\%$  , C :  $3\sim 7\%$  , B :  $3\sim 7\%$  , Si :  $1\sim 7\%$  , Fe : 残部であり、 $T_x = T_x - T_g$  (ただし  $T_x$  は結晶化開始温度、 $T_g$  はガラス遷移温度を示す。) の式で表される過冷却液体の温度間隔  $T_x$  が  $25\ \text{K}$  以上を有し、かつ  $T_g/T_l$  (ただし、 $T_g$  はガラス遷移温度、 $T_l$  は液相線温度を示す。) の式で表される換算ガラス化温度が  $0.59$  以上であることを特徴とする金属ガラスからなるバルク状の Fe 基焼結合金軟磁性材料。

20

## 【請求項 3】

請求項 1 又は 2 記載の金属ガラスからなるバルク状の Fe 基焼結合金軟磁性材料を  $573\sim 723\ \text{K}$  の温度範囲で熱処理した  $6000\ (\mu\text{max})$  以上の透磁率と  $14\ (\text{A/m})$  以下の保磁力 ( $H_c$ ) を持つことを特徴とする金属ガラスからなるバルク状の Fe 基焼結合金軟磁性材料。

## 【請求項 4】

ノズルから滴下又は噴出された金属ガラス合金の溶湯に高速ガスを噴霧することによって液滴が生成され、このように生成した液滴が急凝固した後、分級する事によって得られた粒径  $30\ \mu\text{m}$  以上  $125\ \mu\text{m}$  以下の球状金属ガラス合金粒子を、昇温速度  $40\ \text{K/分}$  以上で昇温し、焼結温度を、結晶化開始温度  $T_x$ 、焼結温度を  $T$  とした場合に  $T > T_x$  の関係を満足する温度範囲とし、 $200\ \text{MPa}$  以上の圧力下で焼結することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の金属ガラスからなるバルク状の Fe 基焼結合金軟磁性材料の製造方法。

30

## 【請求項 5】

放電プラズマ焼結法により焼結することを特徴とする請求項 4 記載の金属ガラスからなるバルク状の Fe 基焼結合金軟磁性材料の製造方法。

## 【請求項 6】

ガラス遷移温度  $T_g$  で非晶質合金が軟化する現象を利用して固化成形することを特徴とする請求項 4 又は 5 記載の金属ガラスからなるバルク状の Fe 基焼結合金軟磁性材料の製造方法。

40

## 【請求項 7】

焼結後  $573\sim 723\ \text{K}$  の温度範囲で熱処理することを特徴とする請求項 3 記載の金属ガラスからなるバルク状の Fe 基焼結合金軟磁性材料の製造方法。

## 【請求項 8】

組成が原子%で、Co :  $4\sim 15\%$  , Ga :  $0.5\sim 10\%$  , P :  $7\sim 15\%$  , C :  $3\sim 7\%$  , B :  $3\sim 7\%$  , Fe : 残部、又は組成が原子%で、Ga :  $0.5\sim 10\%$  , P :  $7\sim 15\%$  , C :  $3\sim 7\%$  , B :  $3\sim 7\%$  , Si :  $1\sim 7\%$  , Fe : 残部となるように溶製した合金の溶湯をノズルから滴下又は噴出し、該溶湯に高速ガスを噴霧することによって

50

液滴を急凝固することによりアモルファス相を持つ最大粒子径が $30\ \mu\text{m}$ 以上 $125\ \mu\text{m}$ 以下の球状金属ガラス合金粒子を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、金属ガラス合金の球状粒子を焼結した高密度焼結体からなり、磁気ヘッド、トランス、又はモータのコアなどに適用できる磁気特性に優れた金属ガラスからなるバルク状のFe基焼結合金軟磁性材料及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

軟磁性合金材料で、従来、磁気ヘッド、トランス、又はモータのコアなどの用途に使用されているものとして、例えば、Fe-Si、Fe-Si-Al合金（センダスト）、Ni-Fe合金（パーマロイ）、Fe基又はCo基のアモルファス合金材料などが挙げられる。ところで、DCモータのコアなどに軟磁性合金材料を適用する際には、高密度のバルク形状とすることが有効であるが、従来、上記のアモルファス合金材料は、熔融金属を急冷することによって作製されており、得られる形状は、薄帯、線材、粉末、薄膜に限定されていた。

【0003】

そこで、従来、このようなアモルファス合金薄帯を機械的に粉碎して得られた合金粉末を焼結してバルク形状に固化成型する方法が開発されているが、焼結の際に原料粉末が結晶化しないように、比較的低温で焼結しなければならないため、高密度の焼結体を得られないという問題があった。

【0004】

本発明者らは、先に、必須元素としてGaを含有するFe-Al-Ga-P-C-B系、Fe-(Co, Ni)-(Nb, Zr, Mo, Cr, V, W, Ta, Hf, Ti)-Ga-P-C-B系、Fe-(Co, Ni)-Ga-(P, C, B)系のFe基軟磁性金属ガラス合金を開発した（特許文献1～5）。また、Gaを含有しないFe-Al-P-C-B-(Cr, Mo, V)系のFe基軟磁性金属ガラス合金が開発されている（特許文献6）。

【0005】

最近では、過冷却液体域を有する金属ガラス合金の粉体が焼結されてなる金属ガラス焼結体が提案されている。この金属ガラス焼結体は、バルク状の焼結体であってその形状が限定されないので、磁気ヘッド、トランス、モータのコアなどに好適に用いることができる（特許文献7～10）。

【0006】

本発明者らは、先に、Fe-(Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W)-B系、Fe-Al-Ga-P-C-B-Si系、Fe-Co-Ni-(Zr, Nb)-B系等の非晶質合金を主体とする粒子を放電焼結した鉄基軟磁性金属ガラス焼結体及び放電プラズマ焼結法によるその製造方法を発明し、特許出願した（特許文献11～13）。また、本発明者らは、Fe-Al-Ga-P-C-B-Si系などの非晶質合金の板状粒子を $693\sim 713\text{K}$ の温度範囲で焼結したFe基軟磁性金属ガラス焼結体を発明し、特許出願した（特許文献14）。さらに、本発明者らは、Fe-Co-Ga-P-C-B系の非晶質合金を主体とするガスアトマイズ法で作製した粒径 $10\sim 30\ \mu\text{m}$ の粒子を放電焼結した鉄基軟磁性金属ガラス焼結体について報告した（非特許文献1）。

【0007】

【特許文献1】

特開平8 333660号公報

【特許文献2】

特開平9 320827号公報

【特許文献3】

特開平11 71647号公報

【特許文献4】

特開2001 152301号公報

【特許文献5】

10

20

30

40

50

特開 2001 316782 号公報

【特許文献 6】

特開 2002 226956 号公報

【特許文献 7】

特開平 11 73608 号公報

【特許文献 8】

特開平 11 73609 号公報

【特許文献 9】

特開平 11 74109 号公報

【特許文献 10】

特開平 11 74111 号公報

【特許文献 11】

特開平 8 337839 号公報

【特許文献 12】

特開平 10 92619 号公報

【特許文献 13】

特開平 11 71648 号公報

【特許文献 14】

特開 2000 345308 号公報

【非特許文献 1】

沈 宝龍他「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」, 粉体及び粉末冶金, 第 48 巻, 第 9 号, 2001 年 9 月, pp858-862

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

アモルファス合金薄帯を機械的に粉碎して得られた合金粉末を焼結してバルク形状に固化成型する方法が開発されているが、焼結の際に原料粉末が結晶化しないように比較的低温で焼結しなければならず、また、機械的に粉碎したものであるために良質な粉末ではなく、高密度の焼結体を得られず、透磁率、保磁力などの軟磁気特性が低い。

【0009】

上記の特許文献 11 ~ 13 に記載された従来の焼結合金は、所定の組成の合金を溶製してから鑄造法、単ロール法、双ロール法による急冷法によって、バルク状、リボン状、線状体などの種々の形状として製造し、これらを粉碎して粉末化する工程により得られたものや高圧ガス噴霧法によって製造した粉末を原料として使用している。

【0010】

これらの原料合金は、過冷却液体の温度間隔  $T_x$  が 20 K 以上の金属ガラスであるが、ガラス形成能を評価するもう一つの指標である換算ガラス化温度  $T_g/T_l$  (ただし、 $T_g$  はガラス遷移温度、 $T_l$  は液相線温度を示す。) が 0.59 未満であるため、十分なガラス形成能がない。そのため、高圧ガス噴霧法により球状金属ガラス合金微粒子を直接作製するのは困難であった。

【0011】

単ロール又は双ロールを用いる液体急冷法においては、金属ガラス合金の溶湯はノズルから高速回転中の銅製ロールに直接噴出され、熱伝導性の良い銅製ロールに熱が奪われ、ガラス形成能の低い合金でも、リボン状のアモルファス合金が作製される。一方、高圧ガス噴霧法は、ノズルから噴出された金属ガラス合金の溶湯に高速ガス流を噴霧することによって金属ガラス合金の液滴が生成され、このように生成した液滴が急冷凝固した後、粉末粒子が生成される。冷却媒体は雰囲気ガスであるため、十分な熱吸収能力がない。したがって、ガラス形成能の低い合金では、非晶質相を主体とする組織を有する粉末粒子の製造は粒径が大きくなるほど困難である。

【0012】

そこで、本発明者らは、特許文献 14 に開示しているように、液体急冷法によって得られ

10

20

30

40

50

た金属ガラス合金薄帯を粉碎して分級することにより板状粒子を作製した。しかし、その板状粒子は流動性が乏しく、密度の高い圧粉体が得られない。その影響で、十分に焼結した密度の高い焼結体（相対密度が99%以上）の作製は困難であり、得られた焼結体は透磁率、保磁力などの軟磁気特性が低い。

【0013】

また、非特許文献1に開示したとおり、723Kの焼結温度で作製したガラス単相焼結材は相対密度は約96%であり、その保磁力は115A/mであり、同組成の急冷リボン材より相当に大きな値であった。焼結温度が高いほど高密度の焼結体を得られるが焼結温度が高くなると結晶相が析出し軟磁気特性が低下するという問題がある。よって、高密度の焼結材で同組成の急冷リボン材と同等以上の磁気特性を得ることは非常に困難であった。

10

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであって、非晶質合金形成能が非常に優れ、あわせて軟磁性特性も優れた特定組成の合金により、冷却速度の遅い噴霧法によって粒径の大きな球状金属ガラス合金粒子を得ることと、この球状金属ガラス合金粒子を用いて高圧力を加えてプラズマ放電焼結することにより相対密度が99.0%以上の金属ガラス相からなる高密度焼結体を製作することにより、非常に優れた軟磁性特性を有する金属ガラスからなるバルク状のFe基焼結合金軟磁性材料を提供するものである。

【0015】

本発明の非晶質軟磁性合金焼結体を製造するための金属ガラスは、 $T_x = T_x - T_g$ （ただし、 $T_x$ は結晶化開始温度、 $T_g$ はガラス遷移温度を示す。）の式で表される過冷却液体の温度間隔  $T_x$ が25K以上、さらに好ましくは40K以上を有し、かつ $T_g/T_l$ （ただし、 $T_g$ はガラス遷移温度、 $T_l$ は液相線温度を示す。）の式で表される換算ガラス化温度が0.59以上であるため、高圧ガス噴霧法により金属ガラス単相の球状合金粒子が簡単に製造でき、真球状に近い球状合金粒子が得られる。

20

【0016】

すなわち、本発明は、(1)噴霧法によって得られた粒径が30 $\mu$ m以上125 $\mu$ m以下の球状金属ガラス合金粒子が焼結されてなる相対密度が99.0%以上である金属ガラス相の高密度焼結体からなり、かつ焼結のままで3800( $\mu$ max)以上の透磁率と19(A/m)以下の保磁力(Hc)を持つFe基合金軟磁性材料であって、該球状金属ガラス合金粒子は、組成が原子%で、Co:4~15%, Ga:0.5~10%, P:7~15%, C:3~7%, B:3~7%, Fe:残部であり、 $T_x = T_x - T_g$ （ただし、 $T_x$ は結晶化開始温度、 $T_g$ はガラス遷移温度を示す。）の式で表される過冷却液体の温度間隔  $T_x$ が25K以上を有し、かつ $T_g/T_l$ （ただし、 $T_g$ はガラス遷移温度、 $T_l$ は液相線温度を示す。）の式で表される換算ガラス化温度が0.59以上であることを特徴とする金属ガラスからなるバルク状のFe基焼結合金軟磁性材料、である。

30

【0017】

上記の第一の組成の球状金属ガラス合金粒子は、Gaの組成比を0.5~10原子%とすることにより、非晶質軟磁性合金の過冷却液体の温度間隔  $T_x$ を25K以上にすることができる。また、Gaは、Feとの間での混合エンタルピーが負であり、Feよりも原子半径が大きく、さらに、Feよりも原子半径が小さいP、C、Bとともに用いることにより、結晶化し難く、非晶質構造の熱的に安定化した状態となる。さらに、Gaは非晶質軟磁性合金のキュリー温度を高め、各種磁気特性の熱安定性を向上させることができる。組成比が10原子%を越えると、Fe量が相対的に低下して飽和磁化が低下し、また、過冷却液体の温度間隔  $T_x$ が消失するので好ましくない。Gaの組成比は、2原子%以上8原子%以下の範囲とすることがさらに好ましい。

40

【0018】

Feは磁性を担う元素であって、Gaと同様に本発明の非晶質軟磁性合金に必須の元素である。Coは、Feとともに磁性を担う元素であって合金の飽和磁化を向上させる。また、Coには合金の非晶質形成能を高める作用がある。この場合、Coの組成比を4原子%

50

～15原子%の範囲にすると、合金の液相線温度 $T_l$ が低下し、これにより非晶質形成能の程度を表す換算ガラス化温度( $T_g/T_l$ ( $T_g$ はガラス遷移温度、 $T_l$ は液相線温度(いずれも絶対温度)))が0.59以上が高くなって非晶質形成能が向上する。従って、急冷速度が比較的到低速でも組織全体を非晶質相とすることができ、従来では得られなかった高圧ガス噴霧法によって粒径の大きな球状粒子を容易に得ることができる。Coの組成比は、7.5原子%以上12.5原子%以下の範囲とすることがさらに好ましい。

【0019】

Pは特に非晶質形成能が高いので、このPを必ず含み、それ以外にC、Bを含むようにすると、組織の全体が非晶質相になるとともに過冷却液体の温度間隔 $T_x$ が発現しやすくなる。また、Cの組成比は、3原子%以上7原子%以下であることが好ましい。さらにBの組成比は、3原子%以上7原子%以下であることが好ましい。 10

【0020】

また、本発明は(2)噴霧法によって得られた粒径が $30\mu\text{m}$ 以上 $125\mu\text{m}$ 以下の球状金属ガラス合金粒子が焼結されてなる相対密度が99.0%以上である金属ガラス相の高密度焼結体からなり、かつ焼結のままで $3800(\mu\text{max})$ 以上の透磁率と $19(\text{A/m})$ 以下の保磁力( $H_c$ )を持つFe基合金軟磁性材料であって、該球状金属ガラス合金粒子は、組成が原子%で、Ga:0.5~10%、P:7~15%、C:3~7%、B:3~7%、Si:1~7%、Fe:残部であり、 $T_x = T_x - T_g$ (ただし $T_x$ は結晶化開始温度、 $T_g$ はガラス遷移温度を示す。)の式で表される過冷却液体の温度間隔 $T_x$ が25K以上を有し、かつ $T_g/T_l$ (ただし、 $T_g$ はガラス遷移温度、 $T_l$ は液相線温度を示す。)の式 20  
で表される換算ガラス化温度が0.59以上であることを特徴とする金属ガラスからなるバルク状のFe基焼結合金軟磁性材料、である。

【0021】

上記の第二の組成の球状金属ガラス合金粒子は、前記(1)の合金組成に比べてCoを含有しないものであるが、代わりにSiを1~7%含有する。PとSiの組成比を上記の範囲とすれば、過冷却液体の温度間隔 $T_x$ を向上させ、非晶質単相となるバルクの大きさを増大させることができる。Siの組成比が7原子%を越えるとSiの量が過剰になり、過冷却液体領域 $T_x$ が消滅するおそれがあるので好ましくない。

【0022】

さらに、本発明は(3)上記(1)又は2の金属ガラスからなるバルク状のFe基焼結合金軟磁性材料を $573\sim 723\text{K}$ の温度範囲で熱処理した $6000(\mu\text{max})$ 以上の透磁率と $14(\text{A/m})$ 以下の保磁力( $H_c$ )を持つことを特徴とする金属ガラスからなるバルク状のFe基焼結合金軟磁性材料、である。 30

【0023】

さらに、本発明は(4)ノズルから滴下又は噴出された金属ガラス合金の溶湯に高速ガスを噴霧することによって液滴が生成され、このように生成した液滴が急凝固した後、分級することによって得られた粒径 $30\mu\text{m}$ 以上 $125\mu\text{m}$ 以下の球状金属ガラス合金粒子を放電プラズマ焼結法により、昇温速度 $40\text{K/分}$ 以上で昇温し、焼結温度を、結晶化開始温度 $T_x$ 、焼結温度を $T$ とした場合に $T > T_x$ の関係を満足する温度範囲とし、 $200\text{MPa}$ 以上の圧力下で焼結することを特徴とする上記(1)又は(2)のFe基焼結合金軟 40  
磁性材料の製造方法、である。

【0024】

さらに、本発明は(5)焼結後 $573\sim 723\text{K}$ の温度範囲で熱処理することを特徴とする上記(3)の金属ガラスからなるバルク状のFe基焼結合金軟磁性材料の製造方法、である。

【0025】

さらに、本発明は、組成が原子%で、Co:4~15%、Ga:0.5~10%、P:7~15%、C:3~7%、B:3~7%、Fe:残部、又は組成が原子%で、Ga:0.5~10%、P:7~15%、C:3~7%、B:3~7%、Si:1~7%、Fe:残部となるように溶製した合金の溶湯をノズルから滴下又は噴出し、該溶湯に高速ガスを噴 50

霧することによって液滴を急凝固することによりアモルファス相を持つ最大粒子径が 30  $\mu\text{m}$ 以上 125  $\mu\text{m}$ 以下の球状金属ガラス合金粒子を製造する方法、である。

【0026】

本発明の Fe 基焼結合金軟磁性材料は、室温において軟磁性を有し、1.2 ~ 1.4 T の高飽和磁化を示す。また、キュリー温度は 600 K 以上であり、磁気特性の熱的安定性を有する。この焼結体は 1.6  $\mu\text{m}$  以上の高い比抵抗値を示す。

【0027】

なお、上記の特性は、放電プラズマ焼結装置を用い、直径 20 mm、厚さ 5 mm の円盤状に焼結して作製した Fe 基合金軟磁性材料を、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 18 mm、内径 12 mm のリング状に加工したものについての値である。

10

【0028】

本発明において、焼結原料の球状微粒子は、所定組成の合金を溶製してから高圧ガス噴霧法（ガスアトマイズ法）によって製造することにより得られる。ガスアトマイズ法により得られた前記組成の非晶質軟磁性合金は、室温において良好な軟磁性を示す。このため優れた軟磁気特性材料として各種の応用に有用なものとなる。従来の合金は、ガスアトマイズ法により得られた粉末の形状は球状又は略球状である（例えば、特許文献 6 参照）が、完全な球状ではなかった。

【0029】

本発明に係る非晶質軟磁性合金の組成は、十分なガラス形成能を持つ組成であるので、ガスアトマイズ法により流動性のよい、ほぼ真球状の球状微粒子が得られ、箔帯を粉砕した粒子に比べて高密度の圧粉体が得られやすく、これを焼結することにより真密度に近い焼結体を得られる。

20

【0030】

上記の非晶質軟磁性合金微粒子の製造方法の一例として、ガスアトマイズ法について説明する。ガスアトマイズ法は、不活性ガスで満たされたチャンバー内部に上述の組成からなる非晶質軟磁性合金の溶湯を、高圧の不活性ガスによって霧状に噴霧し、該チャンバー内部の不活性ガス雰囲気中で急冷して合金粉末を製造するというものである。

【0031】

図 1 は、ガスアトマイズ法による合金粉末の製造に好適に用いられるガスアトマイズ装置の一例を示す断面模式図である。このガスアトマイズ装置は、溶湯坩堝 1 と、不活性ガス噴霧器 3 と、チャンバー 4 を主体として構成されている。溶湯坩堝 1 の内部には合金溶湯 5 が充填されている。また、溶湯坩堝 1 には加熱手段として高周波加熱コイル 2 が備えられており、合金溶湯 5 を加熱して、熔融状態に保つように構成されている。そして、溶湯坩堝 1 の底部には溶湯ノズル 6 からチャンバー 4 の内部に向けて滴下されるか、又は溶湯坩堝 1 内に不活性ガスを加圧状態で導入して合金溶湯 5 を溶湯ノズル 6 からチャンバー 4 の内部に向けて噴出させる。

30

【0032】

不活性ガス噴霧器 3 は溶湯坩堝 1 の下側に配置されている。この不活性ガス噴霧器 3 には、Ar、窒素等の不活性ガスを導入するための不活性ガス導入流路 7 と、この不活性ガス導入流路 7 の先端部であるガス噴射ノズル 8 とが設けられている。不活性ガスは、図示しない加圧手段によって予め 2 ~ 15 MPa 程度に加圧されており、不活性ガス導入流路 7 によって、不活性ガス噴霧器 3 まで導かれ、ガス噴射ノズル 8 からチャンバー 4 内部へガス流  $g$  となって噴出される。

40

【0033】

チャンバー 4 の内部には、不活性ガス噴霧器 3 から噴出される不活性ガスと同種の不活性ガスが充填されている。チャンバー 4 内部の圧力は 70 ~ 100 kPa 程度に保たれており、また、温度は室温程度に保たれている。

【0034】

合金粉末を製造するには、まず、溶湯坩堝 1 に充填された合金溶湯 5 を溶湯ノズル 6 からチャンバー 4 内に滴下するか噴出させる。同時に、不活性ガス噴霧器 3 のガス噴射ノズル

50

8 から不活性ガスを噴射する。噴射された不活性ガスはガス流  $g$  となって、滴下又は噴出された溶湯まで達し、噴霧点  $p$  において溶湯に衝突することにより溶湯は急冷凝固し、非晶質相を主相とする球状の粒子となってチャンバ 4 の底部に堆積する。このようにして金属ガラス単相からなる合金粉末が得られる。

#### 【0035】

図 2 に、得られた球状粒子の SEM (走査電子顕微鏡) 観察像を示す。図 2 に示すように、粒径が数  $\mu\text{m}$  から数十  $\mu\text{m}$  程度のほぼ真球状の球状粒子であることがわかる。合金粉末の粒径は、噴出する不活性ガスの圧力、溶湯の滴下又は噴出速度、溶湯ノズル 6 の内径などにより調整することができ、数  $\mu\text{m}$  ~ 百数十  $\mu\text{m}$  のものを得ることができる。アモルファス相を持つ最大粒子寸法は約  $53 \sim 125 \mu\text{m}$  である。

10

#### 【0036】

上記の方法により、 $T_x$  が約  $760\text{K} \sim 800\text{K}$ 、 $T_g$  が約  $723\text{K} \sim 775\text{K}$ 、 $T_l$  が約  $1220\text{K} \sim 1300\text{K}$  の球状金属ガラス合金粒子を製作することができる。粒径が大きくなると、粉末は楕円形になり、流動性が悪くなる。粒径が小さいと、粉末粒子の比表面積が大きくなり、酸化しやすく、作業時に取り扱いが危険であるため、放電プラズマ焼結に好ましい粒径の範囲は  $30 \sim 125 \mu\text{m}$ 、より好ましくは、ガラス相が得られる最大寸法範囲の  $53 \sim 100 \mu\text{m}$  である。

#### 【0037】

次に、本発明の Fe 基軟磁性金属ガラス焼結体の製造方法について説明する。図 3 は、本発明に係る Fe 基軟磁性金属ガラス焼結体を製造するために用いて好適な放電プラズマ焼結装置の一例の主要部断面を示すもので、この例の放電プラズマ焼結装置は、筒型のダイ 9 と、このダイ 9 の内部に挿入される上パンチ 10 と下パンチ 11 と、下パンチ 11 を支え、後述するパルス電流を流す他方の電極ともなるパンチ電極 12 と、上パンチ 10 を下側に押圧し、パルス電流を流す他方の電極となるパンチ電極 13 と、上下のパンチ 10、11 に挟まれた焼結原料 14 の温度を測定する熱電対 15 を主体として構成されている。

20

#### 【0038】

前記構成の放電プラズマ焼結装置を用いて Fe 基軟磁性金属ガラス焼結体を製造するには、上記の球状微粒子を用意する。次に、球状微粒子 14 を図 3 に示す放電プラズマ焼結装置の上下パンチ 10、11 の間に充填し、チャンバの内部を真空引きするとともに、パンチ 10、11 で上下から圧力  $P$  を加えて成形すると同時に、例えば、図 4 に示すような、12 パルス流した後で 2 パルス休止する周期のパルス電流  $I$  を球状微粒子に印加し、成形する。この放電プラズマ焼結処理においては、通電電流により、図 3 に示す球状微粒子 14 の温度を厳格に管理できるのでヒータによる加熱などよりも遥かに正確に温度管理ができ、これより予め設計した通りの理想に近い条件で焼結ができる。

30

#### 【0039】

本発明において、焼結温度は、粉体合金を固化成型するために  $573\text{K}$  以上とすることが必要であるが、この球状微粒子は、大きな過冷却液体域  $T_x = T_x - T_g$  を有しているので、この温度以上の領域で加圧焼結することによって、高密度の焼結体を得ることができる。

#### 【0040】

ただし、焼結温度が結晶化開始温度  $T_x$  に近いと、結晶核の生成開始 (構造の短範囲秩序化) や結晶析出開始による磁気異方性を生じるので軟磁性特性が劣化するおそれがある。したがって、本発明における温度の上限は、結晶化開始温度を  $T_x$ 、焼結温度を  $T$  とした場合、好ましくは  $T < T_x$  の範囲とされる。さらに、ガラス遷移温度  $T_g$  で非晶質合金が軟化する現象を利用して固化成形すれば、高密度化するために有利である。

40

#### 【0041】

本発明において、焼結を行う際の昇温速度は、ゆっくりとした昇温速度では結晶相が生成するため、 $40\text{K/分}$  以上とするのが好ましい。また、焼結の際の圧力については、加圧力が低いと高密度の焼結体を形成できないため、 $200\text{MPa}$  以上とするのが好ましく、さらに、 $300\text{MPa}$  以上とすることが好ましい。

50



付言すると、合金の組成、そして製造のための手段と製品の大きさ、形状などによって、好適な冷却速度が決まるが、通常は $1 \sim 10^2$  K/分程度の範囲を目安とすることができる。

#### 【0042】

さらに、得られた焼結体に真空中で30分程度の熱処理を施してもよく、これにより磁気特性を高めることができる。このときの熱処理の温度はキュリー温度以上であり、かつ磁気特性を劣化させる結晶が析出する温度以下とされ、具体的には、573～723 Kの温度範囲が好ましく、より好ましくは573～673 Kとされる。

#### 【0043】

このようにして得られた焼結体は、原料粉末として用いられた前記Fe基軟磁性金属ガラス合金と同じ組成を有するものであるから、室温で優れた軟磁気特性を有し、特に比抵抗値が $1.6 \mu\text{m}$ 以上と高いものである。このため、優れた軟磁気特性を有する材料として、この焼結体を磁気ヘッドのコア、トランスのコア、又はパルスモータの磁心などのような磁気部品等に広く適用することができ、従来材に比べて優れた特性の磁気部品を得ることができる。

#### 【0044】

なお、上記説明では、Fe基軟磁性金属ガラス合金からなる原料粉末を放電プラズマ焼結により成形する方法を用いたが、これに限らず、押し出し法などの方法により加圧焼結することによっても金属ガラスからなるバルク状のFe基焼結軟磁性材料を得ることができる。

#### 【0045】

##### 【実施例】

##### 球状合金粒子の作製

Fe、Co及びGaと、Fe-C合金、Fe-P合金及びB、Siを原料としてそれぞれ所定量秤量し、減圧Ar雰囲気中においてこれらの原料を高周波誘導加熱炉で溶解し、合金インゴットを作製した。これらのインゴットを坩堝内に入れて所定の合金組成の溶湯を溶製し、孔の直径0.8 mmの溶湯ノズルを用い、溶湯を滴下させてガス噴射ノズルの噴射圧力を9.8 MPaでガスアトマイズすることによって球状合金粉末を製造した。

#### 【0046】

得られた合金粉末を篩を用いて、53、75、100、125及び $125 \mu\text{m}$ 以上を分級し、それぞれをX線回折、DSC測定を行って、結晶化しているかどうかを確認し、そのアモルファス相を持つ最大粒子を表1および表2に示した。表1と表2に示すように、アモルファス相を持つ最大粒子寸法は $53 \mu\text{m} \sim 125 \mu\text{m}$ であり、そこで、粒径 $53 \mu\text{m} \sim 125 \mu\text{m}$ のものを選別して後の焼結工程に原料粉末として使用した。

#### 【0047】

表1に、上記のガスアトマイズ法によって得られたCoを含有する軟磁性金属ガラス合金粒子の組成と粒子寸法を示す。粒子番号10～12の粒子は、結晶が析出し、非晶質相を主体とする組織をもつ粒子は作製できなかった。

#### 【0048】

##### 【表1】

10

20

30

40

粒子番号	合金組成	アモルファス相を持つ最大 粒子寸法 (μm)	T <sub>g</sub> (K)	T <sub>x</sub> (K)	T <sub>g</sub> /T <sub>I</sub>
1	Fe <sub>70</sub> Co <sub>5</sub> Ga <sub>5</sub> P <sub>12</sub> C <sub>4</sub> B <sub>4</sub>	75	723	763	0.590
2	Fe <sub>67.5</sub> Co <sub>7.5</sub> Ga <sub>5</sub> P <sub>12</sub> C <sub>4</sub> B <sub>4</sub>	100	723	763	0.593
3	Fe <sub>65</sub> Co <sub>10</sub> Ga <sub>5</sub> P <sub>12</sub> C <sub>4</sub> B <sub>4</sub>	125	723	770	0.610
4	Fe <sub>62.5</sub> Co <sub>12.5</sub> Ga <sub>5</sub> P <sub>12</sub> C <sub>4</sub> B <sub>4</sub>	100	723	767	0.597
5	Fe <sub>60</sub> Co <sub>15</sub> Ga <sub>5</sub> P <sub>12</sub> C <sub>4</sub> B <sub>4</sub>	100	723	767	0.597
6	Fe <sub>65</sub> Co <sub>10</sub> Ga <sub>5</sub> P <sub>10</sub> C <sub>6</sub> B <sub>4</sub>	75	730	771	0.595
7	Fe <sub>65</sub> Co <sub>10</sub> Ga <sub>5</sub> P <sub>10</sub> C <sub>4</sub> B <sub>6</sub>	75	725	775	0.594
8	Fe <sub>65</sub> Co <sub>12.5</sub> Ga <sub>2.5</sub> P <sub>10</sub> C <sub>4</sub> B <sub>6</sub>	53	727	760	0.591
9	Fe <sub>65</sub> Co <sub>7.5</sub> Ga <sub>7.5</sub> P <sub>10</sub> C <sub>4</sub> B <sub>6</sub>	53	730	760	0.591
10	Fe <sub>55</sub> Co <sub>20</sub> Ga <sub>5</sub> P <sub>12</sub> C <sub>4</sub> B <sub>4</sub>	作製できない	735	758	0.585
11	Fe <sub>62</sub> Co <sub>5</sub> Ga <sub>5</sub> P <sub>20</sub> C <sub>4</sub> B <sub>4</sub>	作製できない	730	762	0.575
12	Fe <sub>70</sub> Co <sub>5</sub> Ga <sub>5</sub> P <sub>4</sub> C <sub>10</sub> B <sub>4</sub>	作製できない	728	753	0.571

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 9 】

また、表 2 に、上記のガスアトマイズ法によって得られた C o を含有せず、S i を含有する軟磁性金属ガラス合金粒子の組成と粒子寸法を示す。粒子番号 7 ~ 9 の粒子は、結晶が析出し、非晶質相を主体とする組織をもつ粒子は作製できなかった。

## 【 0 0 5 0 】

## 【 表 2 】

粒子番号	合金組成	アモルファス相を持つ最大 粒子寸法 (μm)	T <sub>g</sub> (K)	T <sub>x</sub> (K)	T <sub>g</sub> /T <sub>I</sub>
1	Fe <sub>75</sub> Ga <sub>5</sub> P <sub>10</sub> C <sub>4</sub> B <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>	100	745	780	0.593
2	Fe <sub>78</sub> Ga <sub>2</sub> P <sub>10</sub> C <sub>4</sub> B <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>	100	733	775	0.595
3	Fe <sub>77</sub> Ga <sub>3</sub> P <sub>9.5</sub> C <sub>4</sub> B <sub>4</sub> Si <sub>2.5</sub>	125	750	798	0.605
4	Fe <sub>78</sub> Ga <sub>2</sub> P <sub>9.5</sub> C <sub>4</sub> B <sub>4</sub> Si <sub>2.5</sub>	100	735	775	0.598
5	Fe <sub>76</sub> Ga <sub>4</sub> P <sub>9.5</sub> C <sub>4</sub> B <sub>4</sub> Si <sub>2.5</sub>	100	745	788	0.593
6	Fe <sub>76</sub> Ga <sub>4</sub> P <sub>9</sub> C <sub>6</sub> B <sub>4</sub> Si <sub>3</sub>	75	750	790	0.590
7	Fe <sub>67</sub> Ga <sub>13</sub> P <sub>9.5</sub> C <sub>4</sub> B <sub>4</sub> Si <sub>2.5</sub>	作製できない	715	745	0.565
8	Fe <sub>71</sub> Ga <sub>3</sub> P <sub>15.5</sub> C <sub>4</sub> B <sub>4</sub> Si <sub>2.5</sub>	作製できない	740	780	0.582
9	Fe <sub>69</sub> Ga <sub>3</sub> P <sub>10</sub> C <sub>4</sub> B <sub>4</sub> Si <sub>10</sub>	作製できない	720	740	0.566

## 【 0 0 5 1 】

## 実施例 1

焼結原料として実施例 3 の Fe<sub>65</sub>Co<sub>10</sub>Ga<sub>5</sub>P<sub>12</sub>C<sub>4</sub>B<sub>4</sub> なる組成の合金粒子を用いた。図 5 は、この合金粒子の DSC 曲線 (Differential scanning calorimeter; 示差走査熱量測定による曲線) を示すものである。図 5 の DSC 曲線より、原料合金粒子の T<sub>x</sub> = 770 K, T<sub>g</sub> = 723 K, T<sub>x</sub> = 47 K が求められる。

## 【 0 0 5 2 】

約 10 g の前記原料を WC 製のダイスの内部にハンドプレスを用いて充填し、チャンバーの内部を 3 × 10<sup>-5</sup> Torr の雰囲気中で上下のパンチ 10、11 で加圧するとともに、通電装置から原料粉末にパルス波を通信して加熱した。パルス波形は図 4 に示すように 12 パルス流した後で 2 パルス休止するものとし、3 t/cm<sup>2</sup> の圧力をかけた状態で室温から焼結温度 723 K まで試料を加熱させ、約 5 分間保持することにより焼結を行った。昇温速度は 50 K/分とした。なお、放電プラズマ焼結機構上、モニターされる焼結温度は金型に設置されている熱電対の温度であるため、粉末原料にかかる温度よりも低い温度であり、焼結温度はこの温度に基づく推定値である。

## 【 0 0 5 3 】

## 実施例 2

200 MPaの圧力をかけた以外は実施例 1 と同じ条件で焼結体を作製した。

【0054】

## 比較例 1

100 MPaの圧力をかけた以外は実施例 1 と同じ条件で焼結体を作製した。

【0055】

## 比較例 2

焼結温度を775 K(金型測定温度743 K)とした以外は実施例 1 と同じ条件で焼結体を作製した。

【0056】

## 比較例 3

焼結温度を800 K(金型測定温度763 K)とした以外は実施例 1 と同じ条件で焼結体を作製した。

【0057】

図6は、実施例1で得られた焼結体のDSC曲線を示すものである。図6のDSC曲線より、焼結体の $T_x = 770$  K、 $T_g = 723$  K、 $T_x = 47$  Kが求められる。図5及び図6の結果より、原料合金粒子と焼結体との $T_x$ 、 $T_g$ 、 $T_x$ が同じであることがわかる。

【0058】

図7は、実施例1で得られた焼結体の破断面のSEM(走査電子顕微鏡)観察写真を示す。

図7に示すように、ガラス遷移温度 $T_g$ で焼結を行ったため、合金粒子が軟化、変形し、緻密な焼結体を得られていることがわかる。つまり、このように、ガラス遷移温度 $T_g$ で非晶質合金が軟化する現象を利用して固化成形すれば、高密度化するために有利である。

【0059】

図8は、実施例1で得られた焼結体の飽和磁化特性を示す。図8に示すように、室温において軟磁性を有し、1.2~1.4 Tの高飽和磁化を示す。

【0060】

図9は、実施例1、比較例2, 3の焼結したままの状態における焼結体のX線回折試験結果を示す。比較のために、粉末試料のX線回折図形も併せて示す。実施例1の図形は八口一なパターンとなっており、アモルファス単相組織を有していることがわかる。

【0061】

図10は、実施例1、実施例2、比較例1により得られた焼結体の加圧力と密度、相対密度の関係を示すものである。図10に示されるように、加圧力の上昇に伴って焼結体の密度は増大し、200 MPaの加圧力で焼結することによって、相対密度99.0%以上の高密度の焼結体が、さらに300 MPaの加圧力で焼結することによって、相対密度99.7%以上の高密度の焼結体を得られている。

【0062】

図11は、実施例1、実施例2、比較例1により得られた焼結体の加圧力とビッカース硬さの関係(テスト荷重1.96 N)を示すものである。図11に示されるように、同じ組成の直径2 mmのバルク鋳造合金のビッカース硬さは約875であるが、加圧力の上昇に伴って焼結体の硬度も増大し、バルク鋳造合金のビッカース硬さに近づくことが分かる。

【0063】

また、図12は、実施例1、実施例2、比較例1により得られた焼結体の熱処理前(曲線A)と熱処理後(曲線B)のものについて、焼結時の加圧力と透磁率( $\mu_{max}$ )、保磁力(Hc)の関係を示すものである。軟磁気特性についても、加圧力の上昇によって改善し、200 MPaの加圧力での焼結体は3800の透磁率( $\mu_{max}$ )と19 A/mの保磁力(Hc)を示し、さらに、熱処理を施すと、6000以上の高い透磁率( $\mu_{max}$ )と14 A/m以下の低い保磁力(Hc)を有することが分かる。さらに、300 MPaの加圧力での焼結体は、5700の透磁率( $\mu_{max}$ )と11 A/mの保磁力(Hc)を示し、さらに、熱処理を施した後、8900の高い透磁率( $\mu_{max}$ )と6 A/mの低い保磁力(Hc)を有することが分かる。

【0064】

10

20

30

40

50

## 【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、粒径の比較的大きなほぼ真球状の金属ガラス合金粒子を結晶化開始温度以下で、200MPa以上の圧力をかけた状態で焼結することによって、高密度であるとともに、焼結したままの状態において金属ガラス単相組織を有し、かつ磁気ヘッド、トランス、又はモータのコアなどに適用できる優れた軟磁気特性を有し、高い比抵抗を有する金属ガラスからなるバルク状のFe基焼結金属軟磁性材料を提供できる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明のFe基焼結金属軟磁性材料の焼結原料として用いる金属ガラス合金粒子を製造する際に用いる高圧ガス噴霧装置の一例の構造を示す断面模式図である。 10

【図2】図2は、本発明のFe基焼結金属軟磁性材料の焼結原料として用いる金属ガラス合金粒子の一例のSEM（走査電子顕微鏡）観察像を示す図面代用写真である。

【図3】図3は、本発明方法を実施するために用いる放電プラズマ焼結装置の一例の要部構造を示す断面図である。

【図4】図4は、図3に示す放電プラズマ焼結装置で焼結原料に印加するパルス電流波形の一例を示す図である。

【図5】図5は、実施例1における原料合金粒子のDSC曲線を示すグラフである。

【図6】図6は、実施例1における焼結体のDSC曲線を示すグラフである。

【図7】図7は、実施例1における焼結体の破断面のSEM（走査電子顕微鏡）観察像を示す図面代用写真である。 20

【図8】図8は、実施例1において得られた焼結体の飽和磁化特性を示すグラフである。

【図9】図9は、実施例1、比較例2、3において得られた焼結体のX線回折図形を示す図である。

【図10】図10は、実施例1、2、比較例1において得られた焼結体の密度、相対密度の焼結時の加圧力依存性を示すグラフである。

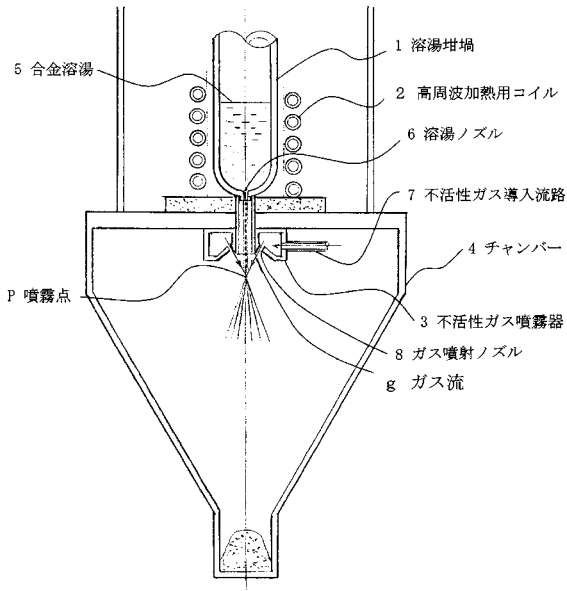
【図11】図11は、実施例1、実施例2、比較例1により得られた焼結体の加圧力とビッカース硬さの関係を示すものである

【図12】図12は、実施例1、2、比較例1において得られた焼結体の透磁率、保磁力の加圧力依存性を示すグラフである。

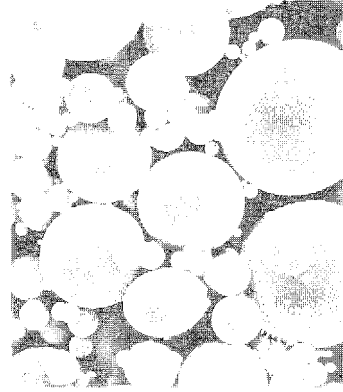
## 【符号の説明】 30

- 1 溶湯坩堝
- 2 高周波加熱コイル
- 3 不活性ガス噴霧器
- 4 チャンバー
- 5 合金溶湯
- 6 溶湯ノズル
- 7 不活性ガス導入流路
- 8 ガス噴射ノズル
- g ガス流
- p 噴霧点
- 9 ダイ
- 10, 11 パンチ
- 12, 13 パンチ電極
- 14 焼結原料
- 15 熱電対

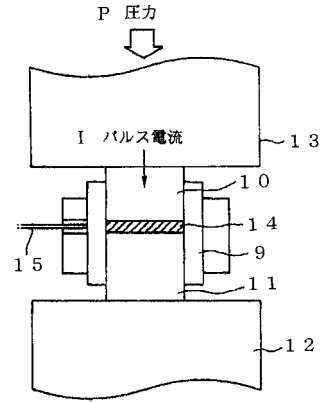
【 図 1 】



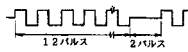
【 図 2 】



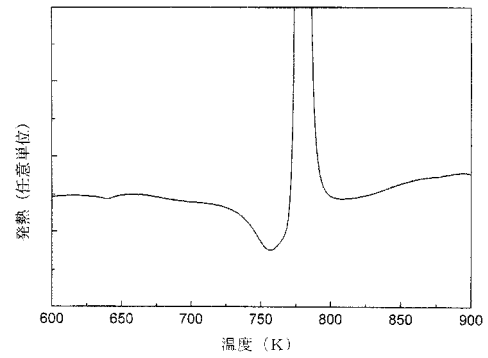
【 図 3 】



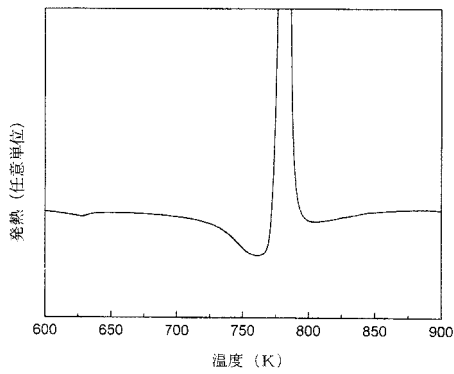
【 図 4 】



【 図 6 】



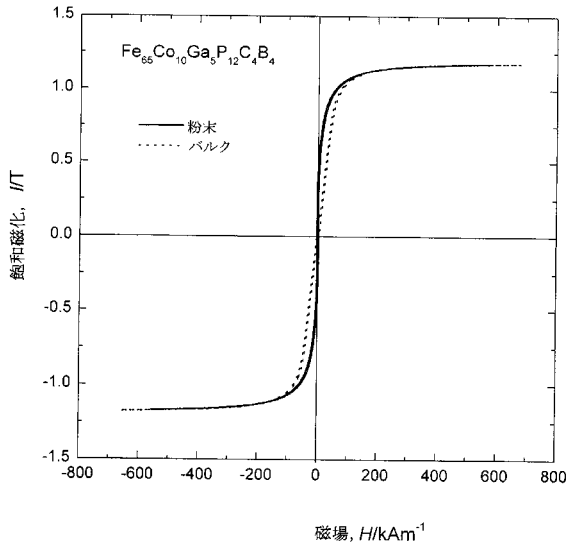
【 図 5 】



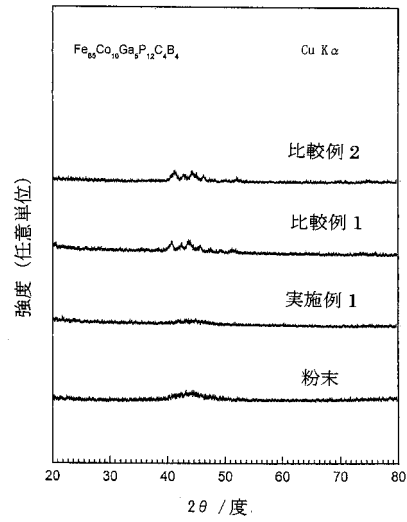
【 図 7 】



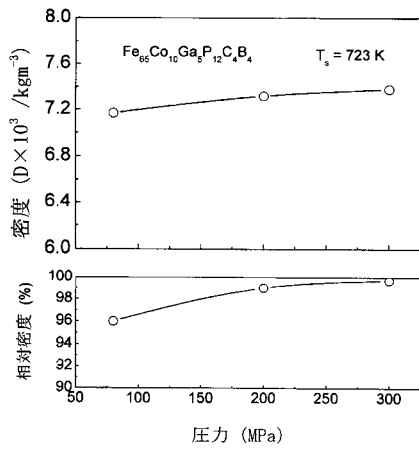
【 図 8 】



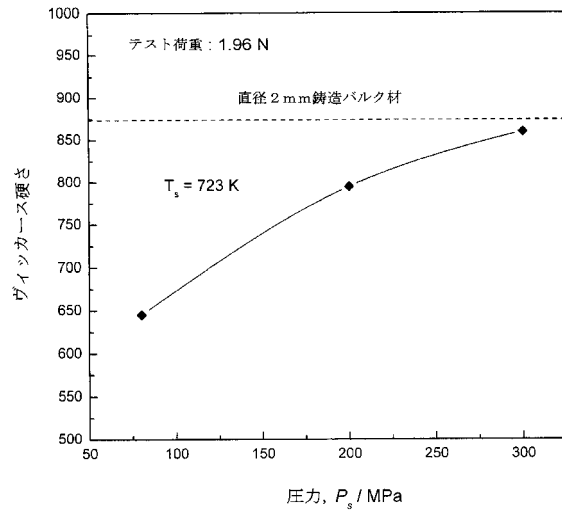
【 図 9 】



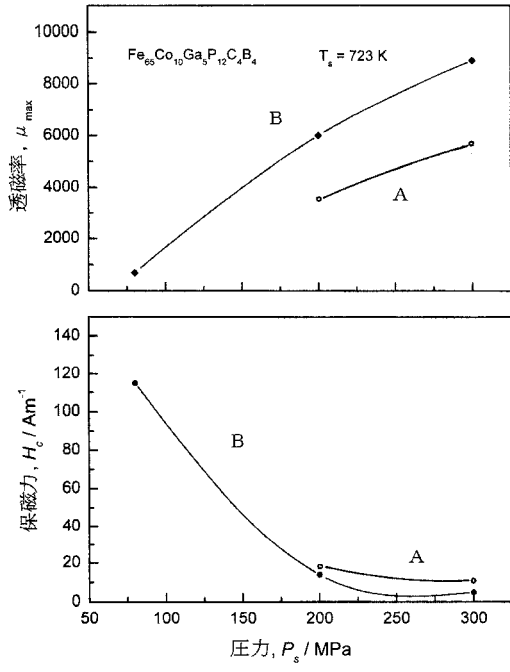
【 図 10 】



【 図 11 】



【 図 1 2 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 F 1/22