Fe 基アモルファス合金の磁場中等温結晶化挙動 Investigation for crystallization kinetics of amorphous alloys in high magnetic fields

小野寺 礼尚,木村 尚次郎,渡辺 和雄,横山 嘉彦,牧野 彰宏,小山 佳一* 東北大・金研,*鹿児島大理.

R. Onodera, S. Kimura, K. Watanabe, Y. Yokoyama, A. Makino and K. Koyama^{*} Institute for Materials Research, Tohoku University ^{*}Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University

1. はじめに

近年, Fe 基ナノ結晶合金が硅素鋼板にかわる 軟磁性材料として注目を集めている[1]. 高飽和 磁化を有しながら,超低鉄損といった極めて優 れた軟磁気特性を有するこの Fe 基ナノ結晶合 金を硅素鋼板にかえてモーターやトランスの 磁芯に利用することで,電力損失の大幅な抑制 が見込まれている.この材料は 10~20 nm とい う極めて小さなα-Fe 結晶相とわずかな粒界残 留アモルファス相からなる複合組織をもち,こ れらの組織的特徴はこの材料の特異な軟磁気 特性と密接に関わりがあることが知られてい る[2].そのようなナノ結晶組織は特殊な組成制 御をした Fe 基の非晶質合金を熱処理すること で得られることが一般に知られている.

ナノ結晶合金の作製には,α-Fe 相の高体積 分率での晶出および成長抑制による均質なナ ノサイズ化,さらには粒界における残留アモル ファス相の安定な存在等,高度な組織制御技術 が求められるが,これらを材料の仕込み組成お よび熱処理条件だけで制御し,均質なナノ組織 を得ているのが現状で、均質性や微細化に限界 が感じられる.従って,非晶質合金のナノ結晶 化の高自由度での制御を可能にするためにも, 材料組成,熱処理条件に加えて新たな結晶化制 御要因の導入は大きな意味がある.

本研究では、その新たな結晶化要因として磁 場をナノ結晶合金の作製プロセスに適用する ために、これまで Fe 基非晶質合金の磁場中結 晶化過程の調査を行ってきた[3-4].その結果、 非晶質合金の結晶化過程における磁場効果と して予想されてきた結晶化の促進とは明らか に異なる晶出結晶の成長抑制という現象を見 出した[4].Fe 基非晶質合金の結晶化は一般に、 常磁性非晶質から強磁性結晶の晶出過程であ るために、磁場下におけるゼーマンエネルギー の利得を考慮した予想から云えば,結晶化は磁 場下で促進されるべきである.本研究でこれま でに得られた晶出結晶の成長抑制現象はこの エネルギー的予想から全く外れた結果ではあ るが,晶出結晶相のナノサイズ化を目指す上で, 成長抑制はポジティブな結果であると云える. この磁場下での結晶成長抑制という磁場効果 については材料作製プロセスに応用可能な十 分な知見が未だ得られていないため,本研究で は,従来のFe-Si-Bアモルファス合金にリン(P) を数%添加することでガラス形成能を劇的に 向上させたFe-Si-B-P 金属ガラスに対しても同 様な実験を行い,その結晶化における磁場効果 を検討した.

2. 実験方法

実験に用いた金属ガラス $Fe_{76}Si_9B_{10}P_5[5]$ は, 金研金属ガラスセンタ— 牧野教授より提供い ただいた.形状は幅:3 mm,厚さ:約 20 μ m の リボン薄帯である.この試料の磁場中における 結晶化過程の観察は,示差熱分析および磁化測 定(VSM)により行った.どちらの測定系も住友 重機製無冷媒 10T 超伝導マグネットと組み合わ せて使用した.測定温度領域:300~900 K(DTA) or 1100 K(VSM),印加磁場:0~10 T で行い,試 料空間をロータリーポンプで排気しながら測 定を行った.また,全ての実験を通じて試料加 熱の昇温速度は 5K/min に固定した.

3. 実験結果と考察

3-1. 磁場中示差熱分析

Fig.1 に Fe₇₆Si₉B₁₀P₅の磁場中示差熱分析の結 果を示す. DTA ピークのオンセットで定義さ れる結晶化温度は磁場印加の有無にかかわら ず,811~812 K の間に収まったが,ピーク温度 は0 T での 817 K に対して 10 T 印加では約 1.5 K



Fig.1 DTA curves of the Fe-Si-B-P metallic glasses in a high magnetic field.



Fig.2 Temperature dependence of magnetization of the Fe-Si-B-P metallic glasses in 0.5 T.

上昇した. このような磁場下における結晶化 ピークの高温シフトは以前に測定した Fe-Si-B アモルファス合金にもみられており,その結晶 化ピークの高温シフトは磁化測定の結果も踏 まえて,成長速度の抑制を表していると前年度 年次報告において報告した. 従って,この Fe-Si-B-P 合金においても,結晶化温度以下にお ける等温保持過程での結晶化過程を磁化測定 により観察することで,同様の成長抑制現象が 見出されることが期待される.

3-2. 高温·強磁場中等温磁化測定

Fig.2 には Fe-Si-B-P 合金の磁化の温度依存性 を示した.キュリー温度近傍における磁化 Mの 2 乗 (M^2) の外挿値の温度軸切片から,アモル ファス状態でのキュリー温度を $T_{C,amo.}$ = 705 K と決定した. この $T_{C,amo.}$ 以上で磁化に急激な増加がみられるが,その温度は DTA から得られた結晶化温度と一致するため、この急激な磁化の増加は常磁性アモルファスからの強磁性結晶の晶出に由来することが分かる.また冷却過程においては、結晶相のキュリー温度とみられる複数の温度において磁化の変曲が観察され、この合金系の結晶相が複数存在することが分かる.磁化測定を用いた等温結晶化過程は結晶化温度以下での等温緩和過程を観察するため、その測定温度(T_a)を $T_{C,amo.}$ = 705 K < T_a < T_x = 817 K の範囲から選択した.

Fig.3 に T_a =753 K(T_x の 93%に相当)での等温 磁 化 測 定 から 求 めた 結 晶 化 度 (Crystallized fraction, x(t))の時間依存性を示す. 等温保持時 間(Elapsed time, t / \sec)に対する結晶化度 x(t)は 次式で定義した.

$$x(t) = \frac{M(t_{s}) - M(0)}{M(0)}$$

M(0)は試料の等温保持開始時(t = 0)の磁化, $M(t_s)$ は強磁性相の晶出が終了したとき($t = t_s$)の 磁化である.上式から得られる成長曲線 x(t)は S 字状カーブを示し,結晶成長の典型的な振る舞 いを示している. 0.5 T 中の成長曲線に対して, 5 T 中では全体的に図中左にシフトしており、 結晶化が終了するのに要する時間が磁場下で 短縮されていることが分かる。また、結晶化分 率が比較的小さい領域においてx(t)は経過時間t に対して直線的に変化しているが,5Tでは直 線的な変化を示す領域が拡大し、その傾きも増 加している.この直線領域は、10 T印加でさら に拡大しその傾きも増しており、結晶化過程の 初期において磁場は結晶化を促進する傾向に あることが分かる.一方で,直線変化から成長 曲線が立ち上がったあとの変化率は0.5Tと5T でほとんど変化がないのに比べて、10 T印加で は 0.5 T よりも緩やかな変化を示していること がみてとれる. これは先の Fe-Si-B でみられた ような成長抑制が現れているためであると考 えられる.従って、この系における結晶化に対 する磁場効果は,結晶化初期過程における促進 効果とその後の成長抑制という2種類の磁場効 果が存在することが示された。



Fig.3 Time evolutions of the crystallized fraction of precipitated ferromagnetic crystal phases at 753 K in high magnetic fields.



Fig.4 Time evolutions of the crystallized fraction as a function of the scaled time $t/t_{0.5}$ at 753 K in high magnetic fields.

Fig.4 には Fig.3 の経過時間 t を結晶化分率が x(t)=0.5 に達した時間 $(t = t_{0.5})$ で規格化した図を 示す.磁場中での結晶化において,その速度定 数のみが磁場によって影響を受けている場合, このような規格化により各磁場における成長 曲線を全て同一の曲線で表すことが可能であ る.Fe-Si-Bの成長曲線は、同様の規格化により 印加磁場によらず全て1本の曲線へと収束した. しかしながら、今回測定した Fe-Si-B-P はx > 0.4以上では印加磁場の強度に関わらず1本の曲線 上に収束したが、x が時間に対して直線的な変 化を示す領域については規格化後も印加磁場 に対して系統的な変化を示している.この振る 舞いは、この系における磁場効果が単純な速度 論的効果のみではなく、とりわけ結晶化の初期 においてはその素過程が磁場下で変化してい る可能性を示している.

4. まとめ

非晶質合金の結晶化の磁場下における成長 抑制現象についての知見を得るために, Fe₇₆Si₉B₁₀P₅ 金属ガラスの磁場中示差熱分析お よび高温・強磁場中磁化測定を行った。磁場中 示差熱分析では結晶化ピークの高温シフトと いう従来の Fe-Si-B アモルファス合金と同様の 振る舞いを示したが,等温磁化測定から見積 もった結晶化分率の時間変化は、これまで本研 究で明らかにしてきた晶出結晶の成長抑制と いう磁場効果の他に,結晶化初期における成長 の促進を示唆する振る舞いをみせた。規格化時 間に対する結晶化分率の変化からは、この結晶 化初期の成長促進現象は、これまでみられた成 長速度の抑制といった速度論的な効果ではな く根本的な結晶化の過程,即ち素過程が磁場下 で変化している可能性が示された.磁場による 成長速度の抑制効果は、ナノ結晶合金の作製プ ロセスに求められる晶出結晶の粗大化防止に 効果的であり、今回示された素過程における磁 場効果は、特定の結晶相の選択的晶出など、結 晶化プロセスの制御への応用が期待できる。 今 後は、このような複数の磁場効果の発現要因を 特定し、実際のプロセスへと応用するために組 織に対する磁場効果について調査する必要が ある.

参考文献

- [1] http://nanoc.imr.tohoku.ac.jp/research.html
- [2] Herzer, Scripta Metall. Mater. 33 (1995) 1741.
- [3] 小野寺礼尚,木村尚次郎,渡辺和雄,横山 嘉彦,牧野彰宏,小山佳一,東北大学金属 材料研究所附属強磁場超伝導材料研究セン ター平成23年度年次報告書 p.132.
- [4] R. Onodera, S. Kimura, K. Watanabe, S.M. Lee,
 Y. Yokoyama, A. Makino, K. Koyama, Mater. Trans. 54 (2013) 188.
- [5] A. Makino, T. Kubota, C. Chang, M. Makabe and A. Inoue, Mater. Trans. 48 (2007) 3024.