

Fe 基アモルファス合金の結晶化における磁場効果

The magnetic field effects on crystallization of iron-based amorphous alloy

小野寺礼尚¹, 木村尚次郎¹, 渡辺 和雄¹, 横山嘉彦¹, 牧野彰宏¹, 小山佳一²

¹ 東北大・金研, ² 鹿児島大・理工.

R. Onodera¹, S. Kimura¹, K. Watanabe¹, Y. Yokoyama¹, A. Makino¹ and K. Koyama²

¹ Institute for Materials Research, Tohoku University

² Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University

1. はじめに

Fe基非晶質合金から作製されるFe基ナノ結晶合金は低保磁力, 高透磁率といった優れた軟磁性特性かつ高飽和磁束密度を持つために, トランスやチョークコイルの磁芯への応用がされている. 現在, トランスの磁芯に最も多く用いられているのは飽和磁束密度約1.9 T, 比透磁率約 $10^3 \sim 10^4$, 保磁力 ~ 30 A/mを示す硅素鋼板である[1]. これに比べて, Fe基ナノ結晶合金は飽和磁束密度1.2~1.8 T, 透磁率 $2.7 \times 10^4 \sim 1.5 \times 10^5$, 保磁力0.5~5.8 A/mと飽和磁束密度こそ硅素鋼板に及ばないものの, 透磁率, 保磁力では硅素鋼板を数倍上回る特性を有している[2]. また, 交流損失が硅素鋼板に比べて低いことトランスの磁芯へ応用することで発電や送電の際のエネルギー損失を低減することが出来る.

このようなナノ結晶合金は, 非晶質合金を熱処理し微細結晶を晶出させることで作製される. ナノ結晶合金中の結晶粒の数および粒径は磁気特性を左右する重要な要因であり, 晶出結晶の均質化や結晶粒径の均一化といった組織制御がナノ結晶合金作製において欠かせない. 現在これらの結晶化制御は元素添加による化学組成比の変化や熱処理により行われているが, 元素添加はFe濃度を低下させ飽和磁束密度の減少につながるなど制約も多く, より自由度のある材料開発を行うために結晶化を制御する新たなパラメータが求められている.

一方, 近年鉄の $\alpha \rightarrow \gamma$ 転移温度や強磁性体 MnBi の分解温度が磁場中で上昇するといった研究報告がある[3-4]. これらの現象はゼーマンエネルギーの利得により説明されており, このような磁場効果を利用した材料開発の研究が行われている. 本研究で注目した Fe-Si-B アモルファス合金は結晶化の際に常磁性から強磁性へと磁気転移を伴うために磁場印加によるゼーマンエネルギーの利得が期待され, 磁場による結晶化の促進効果が予想されるため, 結晶化制御パラメータとしての可能性が検討されている. 我々のこれまでの研究から, Fe-Si-B アモルファス合金の磁場中示差熱分析の結果は結晶化が磁場により抑制されていることが示唆され, ゼーマンエネルギーの利

得から予想される結晶化の促進とは異なる磁場効果が存在することが明らかとなった[5]. 本研究ではこの磁場による結晶化の抑制効果について起源を明らかにするために, Fe-Si-B の等温磁化測定を行い結晶化の緩和時間に対する磁場効果を検討した.

2. 実験方法

実験に使用したアモルファス合金 $\text{Fe}_{79}\text{Si}_{12}\text{B}_9$ は金研金属ガラスセンター 牧野研究室より提供頂いた. 磁化の測定は, 強磁場センターで開発中の高温VSMを用いて磁場範囲0 - 10 T, 温度範囲300 - 1000 Kの範囲で行った. 測定中, 試料ロッド内はロータリーポンプにより10 Pa程度までの真空排気が行われている. 試料加熱の昇温速度は示差熱分析の結果をもとに5 K/minに設定した. また, 磁化測定から得られた結果をもとに磁場中熱処理を行い熱処理試料のX線回折測定を行った.

3. 実験結果

等温測定に先立って測定した昇温速度5 K/minでのFe-Si-Bの飽和磁化の温度依存性をFig.1(a)に示す. キュリー温度近傍で成り立つ磁化 M と温度 T の関係($M^2 \propto T$)から温度軸に外挿して $\text{Fe}_{79}\text{Si}_{12}\text{B}_9$ のアモルファス状態のキュリー温度を706 Kと決定した(Fig.1(b)). また, Fig.1(a)にみられるように, $\alpha\text{-Fe}$ の結晶化温度 T_{x1} , Fe_2B の結晶化温度 T_{x2} において磁化は急激な増加をする. これらの温度において晶出結晶相はどちらも強磁性を示すことから, これら磁化の増大は常磁性のアモルファスから強磁性の $\alpha\text{-Fe}$ および Fe_2B の晶出に対応すると考えられる. $\text{Fe}_{79}\text{Si}_{12}\text{B}_9$ の初晶である $\alpha\text{-Fe}$ の結晶化温度はDTA測定から昇温速度5 K/minでは758 Kと決定されている. しかしながら, 非晶質における結晶化は緩和現象であるためこの結晶化温度よりも低温で試料温度を保持した場合でも結晶化は開始され緩やかに進行する. 本実験では5 K/minで試料を加熱し, この結晶化温度に対して約94%の温度に相当する713 Kで試料を等温保持することで結晶化を促し, 初晶である $\alpha\text{-Fe}$ の晶出に伴う磁化の増大を時間の関数として測定した. 測定の経過時間に対する試料温度と磁化の振る舞いをFig.2に示す.

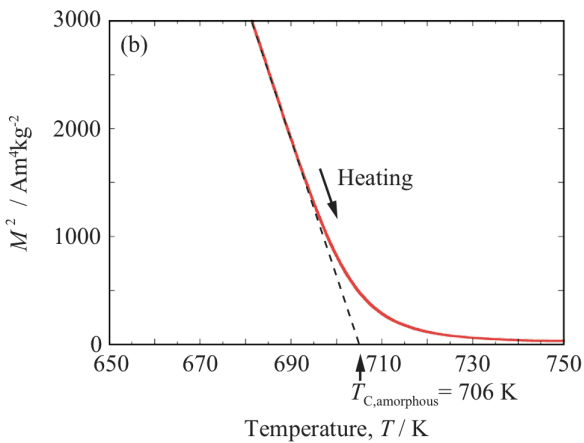
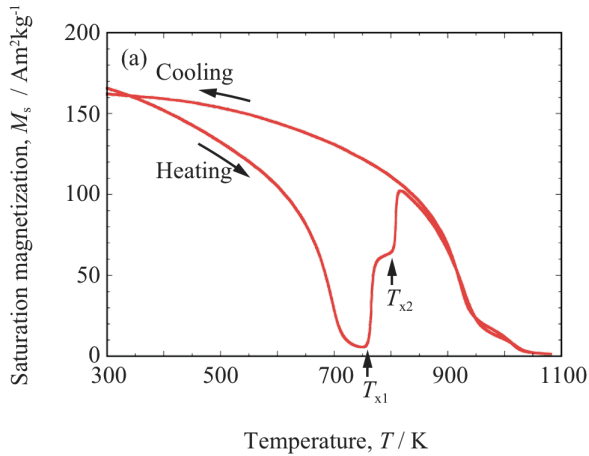


Fig.1 (a) Temperature dependence of saturation magnetization of $\text{Fe}_{79}\text{Si}_{12}\text{B}_9$ amorphous alloy, (b) M^2 vs. Temperature.

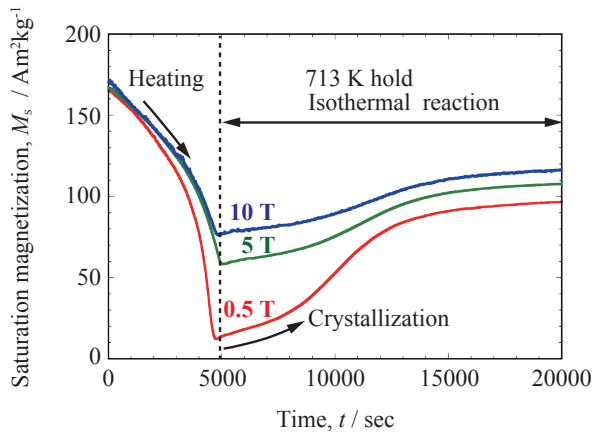


Fig.2 Time dependence of magnetization in magnetic field.

Fig.2にみられるように、試料加熱を停止し等温保持を行うと結晶化の進行に伴い磁化の増加がみられる。この磁化の増加は713 Kでの等温保持を開始してから約 10^4 秒でほぼ終了し、それ以降は経過時間に対して緩やかな増加を示している。このような磁化の時間変化から、磁場中における $\alpha\text{-Fe}$ の晶出に対する磁場効果を議論する。

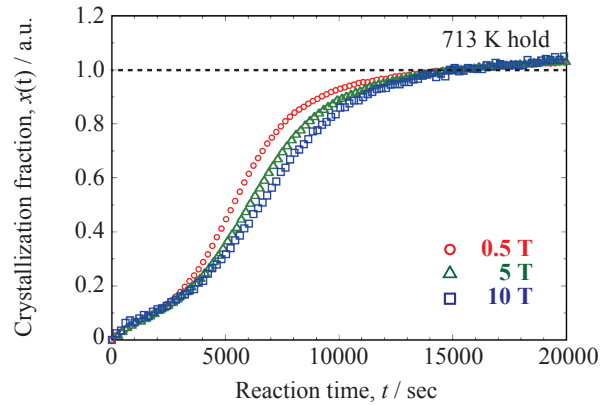


Fig.3 Time dependence of crystallization fraction at 713 K in magnetic field.

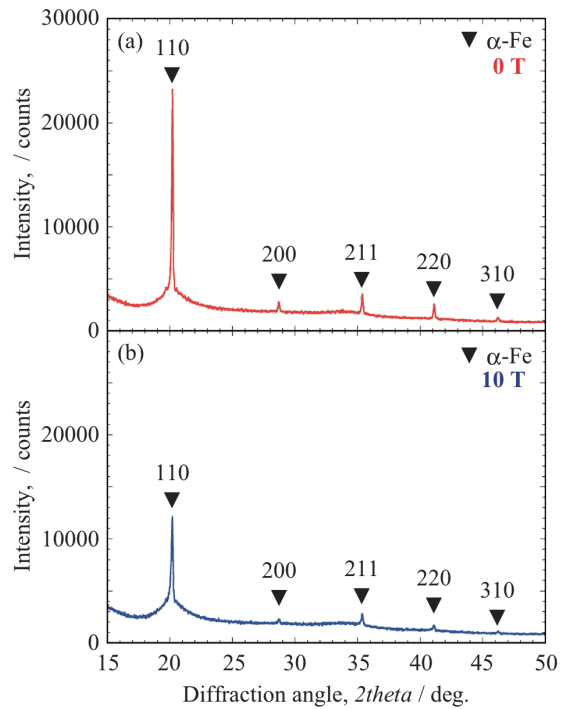


Fig.5 The X-ray diffraction patterns of $\text{Fe}_{79}\text{Si}_{12}\text{B}_9$ alloy for (a) sample annealed in 10 T, (b) sample annealed in zero magnetic field. The samples were annealed in a condition of heating rate 5 K/min, annealing temperature 713 K and annealing time 6500 sec.

4. 考察

測定された磁化の絶対値は印加磁場により大きく異なるため、各磁場中における時間の関数としての磁化の振る舞いを比較検討するために規格化を行った。まず、Fig.2に示した測定データから試料の加熱過程を除去し横軸の時間を、等温保持を継続した時間 t として、保持開始時に $t = 0$ secとなるようにした。次に、等温保持開始からの各経過時間における磁化の増分 $\Delta M(t) = M(t) - M(0)$ を t

= 15000 secでの磁化の増分 $\Delta M(15000)$ で規格化し、結晶化分率 $x(t)$ とした。各磁場下における結晶化分率の時間発展をFig.3に示す。Fig.3に示されたように、結晶化分率の時間発展は磁場印加によって緩やかになっていることが分かる。結晶化分率 $x(t)=0.5$ を示すまでに要する時間は0.5 T印加時の5200 secから5 T印加では6000 sec, 10 T印加では6600 secと増加しており、結晶の成長速度が磁場印加により抑制されていることを示唆している。また、0.5 Tと10 Tでの $x(t)$ において、最もその差が大きい $t = 6500$ secでの結晶化分率の比は $x_{10T}(6500)/x_{0.5T}(6500)=0.74$ となった。この条件と同じ713 K, 6500 secの熱処理を行った試料のX線回折測定の結果をFig.4に示す。Fig.4(a), (b)のそれぞれに示したように、0 Tと10 Tの磁場下で行った熱処理によりどちらも初晶である α -Feの回折ピークがみられる。これらの回折ピークのうち110ピークの積分強度の比をとると $I_{10T}/I_{0.5T} = 0.70$ となり結晶化分率から得た値と良い一致を示している。また、磁場印加した熱処理試料のピーク半価幅は得られた全ての回折ピークにおいてゼロ磁場での熱処理試料に比べて大きく、磁場中熱処理試料はゼロ磁場での熱処理試料に比べて結晶の成長が遅れていることを示唆している。

5. まとめ

アモルファス合金の結晶化の磁場による抑制効果について議論するために、 $\text{Fe}_{79}\text{Si}_{12}\text{B}_9$ アモルファス合金の等温磁化測定、磁場中熱処理およびX線回折測定を行った。等温磁化測定の結果から各熱処理時間における結晶化分率を決定した。結晶化分率の時間発展の磁場依存性から晶出結晶の成長速度が磁場によって抑制されていることが示唆された。熱処理およびX線回折の結果から、得られた全ての回折ピークにおいて10 T印加した熱処理試料の半価幅は0 Tでの熱処理試料に対して大きいことが明らかとなり、結晶の成長が磁場によって抑制されていることを示唆する結果が得られた。これらの結果から、アモルファス合金の結晶化を抑制するという磁場効果は結晶化過程のうち、晶出結晶の成長を妨げる効果であることが明らかとなり、この磁場効果は結晶化制御に対して有効であることが示された。アモルファス合金の磁場を用いた結晶化制御の実現にむけて、この磁場効果の起源、機構を明らかにした上で、組織観察、磁気特性評価を中心とした更なる研究が必要である。

参考文献

- [1] Nippon Steel Corporation, Catalog of the Orientated Electrical Steel Sheets, <http://www.nsc.co.jp/product/sheet/pdf/DE105.pdf>
- [2] A. Makino, T. Kubota, K. Yubuta, A. Inoue, A. Urata, H. Matsumoto, S. Yoshida, J. Appl. Phys., **109** (2011) 07A302.
- [3] 小山佳一, 池原佑基, 高橋弘紀, 木村尚次郎, 渡辺和雄, 東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センター 平成22年度年次報告 p.134.
- [4] K. Koyama, Y. Mitsui, E. S. Choi, Y. Ikehara, E. C. Palm, K. Watanabe, J. Alloys Comp. **509** (2011) L78.
- [5] 小野寺礼尚, 高橋弘紀, 木村尚次郎, 李相旻, 横山嘉彦, 小山佳一, 牧野彰宏, 渡辺和雄, 東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センター 平成22年度年次報告 p.143.