

# 磁性金属ガラスの結晶化における磁場効果

## The magnetic field effects on crystallization of magnetic metallic glasses

東北大・金研 小野寺礼尚, 高橋弘紀, 木村尚次郎, 李相旻, 横山嘉彦, 牧野彰宏, 渡辺和雄  
鹿児島大・理 小山佳一

R. Onodera, K. Takahashi, S. Kimura, K. Watanabe  
S. Lee, Y. Yokoyama, A. Makino  
K. Koyama\*

Institute for Materials Research, Tohoku University

\*Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University

### 1. はじめに

結晶構造を持たないアモルファス合金は機能性材料としての応用研究が進んでおり、現在製品化されているもの[1]は、高飽和磁束密度や高透磁率などの優れた軟磁性特性からトランスなどのコア材料に用いられている。アモルファス合金は熱処理によりアモルファス母相中にナノスケールの結晶粒を晶出させたナノ結晶合金として応用されているが、優れた特性を発揮させるためにはそれらナノ結晶粒を均一な結晶粒径で晶出させる必要がある。そのため、添加物による化学組成比の変化や熱処理温度・時間の変化に対する結晶化の振る舞いが詳しく調べられている[2]。

一方、近年磁場中での材料開発研究が行われている。磁場中で熱処理を施すことで結晶粒の微細化や配向などの組織制御が可能となっている。また、強磁性体 Mn-Bi や Fe-C 二元系合金においてはその平衡状態図が磁場中で変化すると報告[3]があり、相変態や結晶化挙動が磁場で影響を受けることが広く知られるようになってきた。このような、平衡状態図の磁場変化はゼーマンエネルギーの利得による自由エネルギー変化の結果として説明される[3]。本研究の対象としている磁性金属ガラスおよびアモルファス合金は共に Fe 基であり、熱処理により強磁性を示すナノ結晶が晶出する。従って、これら Fe 基金属ガラス(アモルファス)に対してもゼーマンエネルギーの寄与が期待でき、結晶粒の晶出過程が磁場変化する可能性がある。

磁場中熱処理によって結晶化挙動を制御できるのであればナノ結晶合金の優れた特性をさらに向上させることができると考えられるが、その指針となるべき磁場中での結晶化挙動についての報告例は無い。つまり、磁場中熱処理をアモルファス合金に適用するためには、磁場中における結晶化挙動を詳しく調査する必要である。

本研究では、Fe 基磁性金属ガラス(アモルファス)の磁場中熱処理による磁気特性向上を目的とし、その第一段階として磁場中での結晶化挙動について調査した。

### 2. 実験方法

今回実験に用いた試料は、東北大金研金属ガラスセンターから提供頂いたバルク金属ガラス ( $\text{Fe}_{72}\text{B}_{24}\text{Nb}_4$ )<sub>95.5</sub>Y<sub>4.5</sub>(以下 FeBNbY とする)および、アモルファス合金  $\text{Fe}_{79}\text{Si}_{12}\text{B}_9$ (以下 FeSiB)である。バルク金属ガラス FeBNbY は copper mold casting により作製されたバルク体を粉末にしたものを、アモルファス合金 FeSiB は melt-spinning により作製されたリボン材を用いた。

各々の試料に対して温度 300-1000 K, 磁場 0-18 T の範囲において示差熱分析(DTA)測定を行った。Fig.1 に磁場中 DTA 装置の概略図を示す。

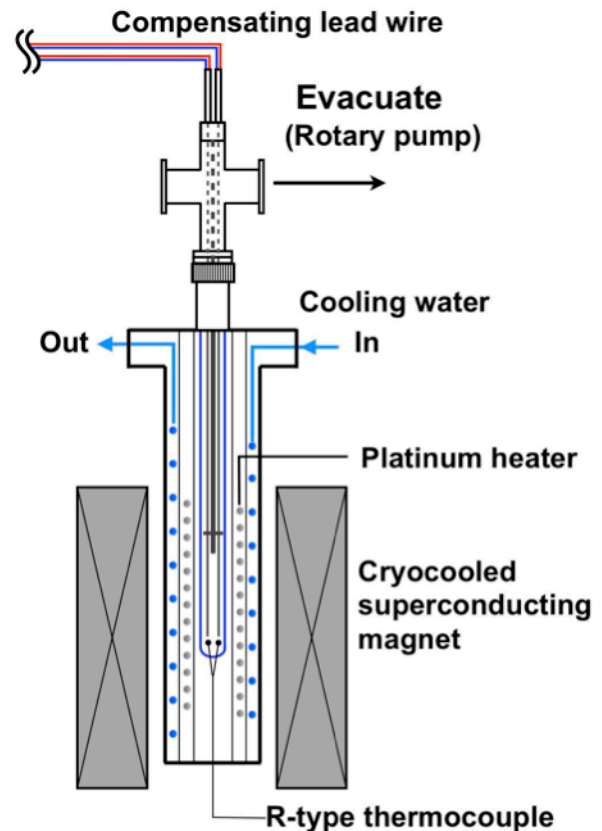


Fig.1 Schematic picture of high field DTA

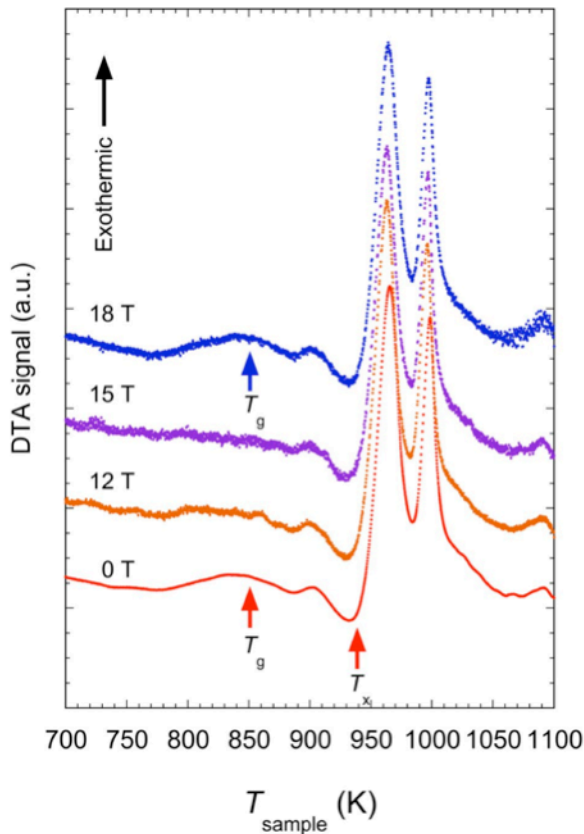


Fig.2 DTA curves of FeBNbY

### 3. 実験結果および考察

#### 3-1. FeBNbY の強磁場中 DTA

試料は事前にガラス転移温度より約 100 K 低い 723 K で 1 時間の熱処理をした後、昇温速度 15 K/min の一定速度で加熱して実験を行った。熱処理は、粉末の凝集や粉末にした際の歪み等、DTA 測定において本質とは関係のないノイズの原因となるものを除去するために行った。予め未熱処理の試料で DTA 測定を行い、熱処理済みの試料の結果と比較したところ、ピーク強度などに変化は見られなかったことから熱処理による構造緩和は生じていないと考えられる。Fig. 2 に FeBNbY の強磁場中 DTA 測定の結果を示す。FeBNbY は 2 段階の結晶化挙動を示す[4]。それぞれの結晶化は DTA 測定でピークとして観測される。1st ピークとして観測される結晶化挙動は過冷却液体から準安定である Fe<sub>23</sub>B<sub>6</sub>-type の構造へと結晶化するもので、2nd ピークにおいて Fe<sub>3</sub>B などの化合物相が結晶化する。Fig. 2 に示す実験結果から、結晶化温度  $T_x$  およびピーク温度  $T_p$  が磁場中でも変化しないことが分かり、これら 2 段階の結晶化挙動は磁場からの影響を受けないことが明らかになった。FeBNbY の他に、FeBNb や FeCoSiBNb についても 18 T 中で DTA 測定をおこなったが、FeBNbY と同様に結晶化温度、ピーク温度が 0 T 中の測定結果から変化を見せることは無かった。これらの試料は共通して結晶相は Fe<sub>23</sub>B<sub>6</sub>-type の構造をとる。これらの

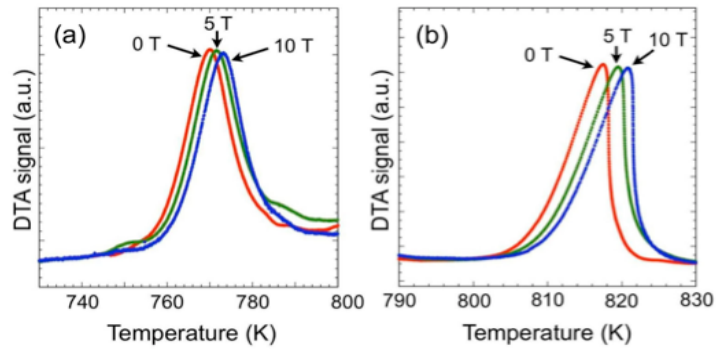


Fig.3 DTA curves of FeSiB for (a) 1st crystallization peak and (b) 2nd crystallization peak.

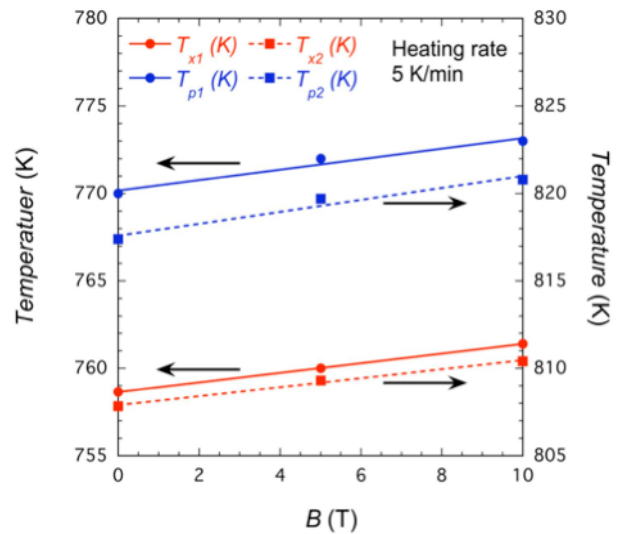


Fig.4 Field dependence of  $T_x$ ,  $T_p$ .

試料の結晶化挙動が磁場に影響されない理由がこの Fe<sub>23</sub>B<sub>6</sub>-type 構造にある確証は得られていないが、実験結果は少なくとも磁場の寄与が大きい構造ではないことを示唆している。

#### 3-2. FeSiB の磁場中 DTA 測定

次に、アモルファス合金 FeSiB の測定を行った。FeSiB も 2 段階の結晶化過程を示すが、結晶化温度は FeBNbY よりも低温にあり、アモルファス相からの初晶は  $\alpha$ -Fe である。結晶化温度(約 760~800 K)での  $\alpha$ -Fe の飽和磁化は十分大きい。よって、ゼーマンエネルギーの寄与が大きく結晶化の磁場効果が十分期待できると考えた。

Fig.3 に昇温速度 5 K/min の場合の FeSiB の DTA 曲線を示す。2 段階の結晶化挙動に対応した 2 つのピークを観測した。Fig.3(a),(b)はそれぞれ 1st, 2nd ピーク近傍で拡大した図になる。磁場印加に伴い、それぞれの結晶化ピークが高温側にシフトしていることが分かり、FeSiB は磁場により結晶化が抑制されることが明らかとなった。DTA 曲線から得ることのできる結晶化の特徴的な温度(結晶化温度=ピークのオンセット温度( $T_x$ ), 反応終了温度=ピーク温度( $T_p$ ))

Table I Rate of change with magnetic field.

	5 K/min	10 K/min	15 K/min	20 K/min
$T_{x1}$	0.28 K/T	0.20 K/T	0.23 K/T	0.15 K/T
$T_{p1}$	0.30 K/T	0.15 K/T	0.16 K/T	0.19 K/T
$T_{x2}$	0.26 K/T	0.22 K/T	0.20 K/T	0.18 K/T
$T_{p2}$	0.34 K/T	0.21 K/T	0.24 K/T	0.25 K/T

はそれぞれ磁場に対して 0.25~0.35 K/T の割合で直線的に変化している(Fig.4).

今回の実験では、昇温速度 5, 10, 15, 20 K/min の 4 パターンの実験条件を用い、各々 0, 5, 10 T の磁場中で DTA 測定をおこなった。昇温速度を変化させた DTA 測定では、各昇温速度において 1st ピークより 2nd ピークの結晶化温度( $T_{x2}$ ), 反応終了温度( $T_{p2}$ )が磁場に対して大きく変化した。1st ピーク, 2nd ピーク共に、昇温速度 5 K/min のとき磁場依存性が最も大きく見られたが、1st ピークの各温度  $T_{x1}, T_{p1}$  は昇温速度が速くなるにつれ磁場に対する変化の割合が小さくなる傾向にあるのに対して、2nd ピークに関しては磁場に対する変化の割合の昇温速度依存性は小さい。

#### 4. 考察

各昇温速度での結晶化ピーク温度から Kissinger の式を用いて結晶化の活性化エネルギーを計算できる。Kissinger の式

$$\ln(\phi/T_p^2) = -E_c/RT_p + const$$

上式の  $E_c$  が結晶化の活性化エネルギー、 $\phi$  は昇温速度 (K/min),  $T_p$  は結晶化ピーク温度(K),  $R$  は気体定数 (8.314 J/mol•K)である。この式から、 $\ln(\phi/T_p^2)$ を縦軸に、 $-1/RT_p$ を横軸にプロットし直線近似するとその傾きが結晶化活性化エネルギー  $E_c$  となる。得られた活性化エネルギーを磁場に対してプロットすると Fig.5 の様になる。ここから、結晶化活性化エネルギーは上昇する、すなわち結晶化するために超えなければならないエネルギー障壁は磁場により大きくなることが分かった。これは、DTA 測定で得られた磁場印加で結晶化が抑制されるという結果と一致する。5 T 中での 1st ピークの活性化エネルギーが 10 T よりも大きいのは、3-2 で述べたように、昇温速度によって  $T_{p1}$  の磁場依存性が変化することが効いてきているためであり、 $E_c$  の本質的な磁場変化を求めるにはさらに

高磁場での実験が必要である。

また、本研究で磁場中での相変態挙動の変化を引き起こすと期待したゼーマンエネルギーは Fe の場合で  $\sim 10^2$  J/mol のオーダーであるのに対して活性化エネルギーの磁場変化は  $\sim 10^4$  J/mol と一桁以上大きい。従って、結晶化挙動の磁場変化は単純なゼーマンエネルギーの寄与だけでは説明することができない。

#### 5. まとめ

アモルファス合金の磁場中結晶化挙動を調査するために FeBNbY, FeSiB に対して強磁場中 DTA 測定を行った。その結果 FeSiB 系アモルファス合金において磁場中で結晶化が抑制されることを発見した。得られた結果の Kissinger プロットから結晶化の活性化エネルギーが磁場で上昇することが明らかとなった。磁場に対する変化量はゼーマンエネルギーだけで

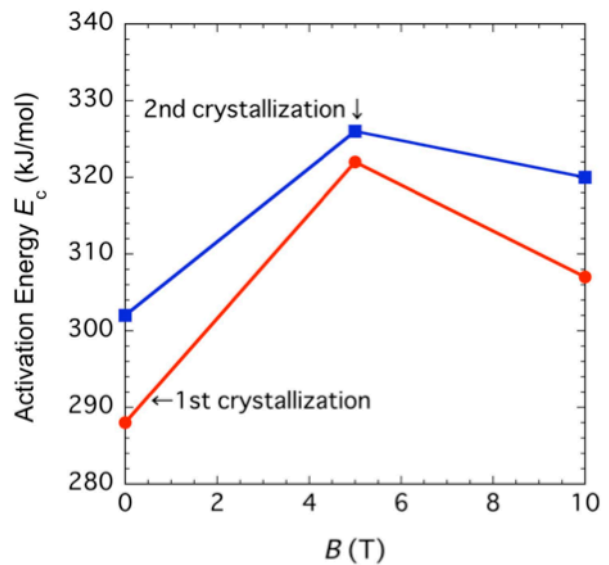


Fig.5 Activation energy of crystallization in magnetic field.

は説明できないため、活性化エネルギーの磁場依存の詳細を議論するためにはさらに高磁場での測定が必要となる。

#### 参考文献

- [1]例えば日立金属のファインメット
- [2] A. Makino *et al.*, Mater. Trans., **50** (2009) 204
- [3] K. Koyama *et al.*, J. Alloy Compd., **509** (2011) L78
- [4] Y. Takahara *et al.*, Mater. Trans. JIM, **41** (2000) 1077