Fe-Al-Ga-P-C-B-Si 金属ガラスの過冷却液体領域における構造および磁気特性の熱的安定性*

福村 弘明¹ 水嶋 隆夫¹ 牧野 彰宏² 井上 明久³

¹アルプス電気株式会社中央研究所

²秋田県立大学システム科学技術学部

³東北大学金属材料研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 64, No. 5 (2000), pp. 303-306

Papers from JIM Fall Meeting (1999)

© 2000 The Japan Institute of Metals

Thermal Stabilities of the Structure and Magnetic Properties in Supercooled Liquid Region for Fe-Al-Ga-P-C-B-Si Glassy Alloys

Hiroaki Fukumura¹, Takao Mizushima², Akihiro Makino² and Akihisa Inoue³

¹Central Research Laboratory, ALPS Electric Co., Ltd., Nagaoka 940-8572

²Faculty of System Science and Technology, Akita Prefectural University, Honjo 015-0055

³Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Thermal stabilities of structure and soft magnetic properties were investigated for melt-spun Fe-Al-Ga-P-C-B-Si glassy alloy ribbon with various sample thicknesses. No change in structure and soft magnetic properties for Fe₇₀Al₆Ga₁P_{11.4}C₄B₄Si_{3.6} can be observed by holding at the starting temperature of endothermic reaction for glass transition (T_g^{onset}) for 1.6 ks, which is much longer than those of conventional Fe-based amorphous alloys without supercooled liquid region. The thermal stability of Fe-based glassy alloy increases with increase of the width of supercooled liquid region. It does not, however, depend upon sample thickness. We can, therefore, hope that bulky Fe-Al-Ga-P-C-B-Si glassy alloy has a high workability without inferior of soft magnetic properties, because deformation and working processes are much easier in the supercooled liquid region owing to its low viscosity and ideal Newtonian flow.

(Received December 27, 1999; In Final Form February 15, 2000)

Keywords: iron-based glassy alloys, thermal stability, structure, soft magnetic property, supercooled liquid region

1. 緒 言

Fe 基や Co 基のアモルファス合金は、優れた軟磁気特性を有するため電源部品や磁気ヘッド、各種センサー等に応用されている^{1,2)}。さらに、この材料の応用展開を目指して粉末冶金法等によるバルク試料の作製も試みられている³⁾が、アモルファス粉末の変形能が著しく小さいため、良好な軟磁性を有するバルク試料は得られていない。

他方、近年 Mg 基, Zr 基, Ln 基 (Ln=希土類) 等の多くの合金系では結晶化温度 (T_x) 以前に広い過冷却液体領域 ($\Delta T_x = T_x - T_g$; T_g : ガラス遷移点) を示し、従来にない高いアモルファス形成能を有する合金、すなわち金属ガラスが見出された^{4,5)}。これらの合金は ΔT_x において粘性が急激に低下し、理想的な超塑性変形を起こすことが知られており⁶⁻⁸⁾、優れた二次加工性を持つことが期待されている。

ところで、我々は室温で強磁性を示す Fe-(Al, Ga)-(P, C, B, Si) 系金属ガラスが鋳造等の徐冷法によってもアモルファス単相試料が作製でき、且つ優れた軟磁気特性を有すること

を報告している^{9,10)}。したがって、Fe 基合金系においても ΔT_x での粘性流動を利用することにより、優れた軟磁気特性を保ちつつ容易に製品形状への成形加工が可能であるものと期待できる。

そこで、本報では ΔT_x における構造および磁気特性の安定性を調査し、この領域における成形加工の可能性について検討した結果を報告する。

2. 実験方法

実験には単ロール液体急冷法により作製した $\Delta T_x = 40 \sim 60$ K を示す Fe₇₀Al₅Ga₂P_{9.35}C_{4.25}B_{3.4}Si₆, Fe₇₀Al₅Ga₂P_{8.55}C_{4.75}B_{5.7}Si₄ および Fe₇₀Al₆Ga₁P_{11.4}C₄B₄Si_{3.6} 組成の幅約 1 mm の薄帯試料を用いた。ただし、板厚の異なる試料はロール周速やその他の溶湯射出条件を種々変更し、ロットを変えて作製した。これら薄帯試料の過冷却液体領域における構造および磁気特性の安定性は、Fig. 1 の DSC カーブの模式図に示されるガラス遷移開始点 (T_g^{onset})、ガラス遷移終了点 (T_g^{end}) および T_g^{end} と結晶化温度 (T_x) との中間点 ($(T_g^{\text{end}} + T_x)/2$) の三点にて等温保持を行い、結晶化に伴う発熱反応の開始までの

* 1999年11月21日日本金属学会秋期大会において発表

時間および保磁力(H_c)の変化を調査することにより行った。試料の構造は薄帯を DSC により所定温度で所定時間等温保持した後一部を取り出し、室温にて X 線回折装置および TEM により観察した。また、 H_c は赤外線イメージ炉を用いて所定温度、所定時間真空中等温保持した試料について、直流 B-H ループトレサを用い ± 1.6 kA/m の磁界を印加し、室温にて測定した。

3. 結果および考察

3.1 薄帯試料の熱的安定性

Fig. 2 に $\text{Fe}_{70}\text{Al}_6\text{Ga}_1\text{P}_{11.4}\text{C}_4\text{B}_4\text{Si}_{3.6}$ 金属ガラスの結晶化による発熱反応開始時間の保持温度(T)依存性を示す。また、 ΔT_x を示さない従来アモルファス合金の構造の熱的安定性と比較するため、結晶化温度がこの金属ガラスよりも高い $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ と、低い $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{C}_3\text{B}_{10}$ について、金属ガラスの T_g^{onset} と同じ条件、すなわち $T_x - 60$ K の温度で同様に等温保持を行った時の発熱までに要する時間も併せて示す。発熱反応開始までの時間は保持温度が低い程長く、すなわち $T_g^{\text{onset}} > T_g^{\text{end}} > (T_g^{\text{end}} + T_x)/2$ の順であり、最長 $T = T_g^{\text{onset}}$ において 1630 s の間結晶化が起こらない。他方、従来のアモルファス合金ではいずれも 500 s 程度であることから、 ΔT_x が構造の熱的安定性に大きく寄与していると言える。

また、Zr 基金属ガラスでは T_g^{onset} 直上でも歪み速度感受性指数(m 値)が 0.6 以上を取り、200% の伸びを示すことが報告されており⁸⁾、Fe 基においても過冷却液体領域中では Zr 基と同様な現象が考えられるため、十分に高い粘性流動を示すと推察される。一方、Zr 基でも過冷却液体領域においては温度が高いほど m 値が大きくなり、高温ほどより理想的な超塑性変形ができると考えられるが、Fig. 2 に示し

Fig. 1 Schematic diagrams of the typical DSC curves for a glassy alloy.

た通り本合金系においては $T_g^{\text{onset}} > T_g^{\text{end}} > (T_g^{\text{end}} + T_x)/2$ の順に結晶化が起こりにくく、 $(T_g^{\text{end}} + T_x)/2 \sim T_x$ 間の温度域では結晶化を回避しつつ加工することは、時間的な制約から相当な困難を要すると思われる。すなわち、高温ほど変形能は高いもののアモルファス構造を維持しにくく、アモルファス単相のまま加工するには極めて短時間で作業を完了させる必要があると考えられる。したがって、実際に加工を施す際の温度条件としては、 $T_g^{\text{onset}} \sim (T_g^{\text{end}} + T_x)/2$ の温度範囲内で加工時間との兼ね合いから決める必要があると思われる。

Fig. 3 に $\Delta T_x = 40 \sim 60$ K を示す $\text{Fe}_{70}\text{Al}_5\text{Ga}_2\text{P}_{9.35}\text{C}_{4.25}\text{B}_{3.4}\text{Si}_6$, $\text{Fe}_{70}\text{Al}_5\text{Ga}_2\text{P}_{8.55}\text{C}_{4.75}\text{B}_{5.7}\text{Si}_4$ および $\text{Fe}_{70}\text{Al}_6\text{Ga}_1\text{P}_{11.4}\text{C}_4\text{B}_4\text{Si}_{3.6}$ 合金の発熱反応開始時間の ΔT_x 依存性を示す。保持温度を各々の T_g^{onset} としたが、いずれの合金においても $T_g^{\text{onset}} = 742 \sim 747$ K とほぼ同等であるのに対し、 ΔT_x が大きいほど発熱反応開始までの時間は長くなる。すなわち、 ΔT_x の大きさと構造安定性とは正の相関があり、 ΔT_x が大きい合金ほど熱的に安定であると言える。

Fig. 4 に $\Delta T_x = 40 \sim 60$ K の各々の金属ガラスをそれぞれの T_g^{onset} で保持した時の H_c および DSC 曲線の保持時間(t)依存性を示す。Fig. 3 で示した通り結晶化に伴う DSC の発熱反応は ΔT_x が大きい順で生じ難いことを示している。 H_c の t 依存性はほぼこれに対応しており、いずれの合金においても結晶化の発熱反応が起こると H_c が著しく増大することがわかる。

Fig. 5 に Fig. 4 で示された $\text{Fe}_{70}\text{Al}_6\text{Ga}_1\text{P}_{11.4}\text{C}_4\text{B}_4\text{Si}_{3.6}$ の H_c - t カーブで①～③に示した各点、すなわち T_g^{onset} で等温保持を開始してから 1.3 ks, 1.8 ks, 2.1 ks 時間を経過した試料の一部を取り出し、TEM により組織観察を行った結果を示す。また、Fig. 6 にこれらの XRD パターンを示す。発熱反応が生じていない①においては、SAED はハローとなり、明視野像においても結晶の析出に起因するコントラストも見られない。したがって、①では均一なアモルファス単相構造であると言える。発熱反応初期の②では、複数の

Fig. 2 The relationship between holding temperature and starting time of the exothermic reaction for precipitation.

Fig. 3 Changes in starting time of the exothermic reaction for precipitation as a function of ΔT_x .

Fig. 4 Dependence of H_c and DSC curves for the Fe-Al-Ga-P-C-B-Si glassy alloys with the $\Delta T_x = 40 \sim 60$ K on holding time.

結晶相の析出が認められる。さらに長時間保持した③においては②と同様に複数の析出相が確認でき、その析出頻度、粒成長のいずれも②より進展していることがわかる。したがって、このような軟磁気特性の著しい劣化は結晶相の析出およびその成長に起因するものと考えられる。しかし、結晶が析出するまではアモルファス単相構造を保持し、また低い H_c を保つことが確認されており、この範囲内に加工条件を制御することによって良好な軟磁気特性を維持したまま成形加工ができるものと考えられる。

Fig. 5 Bright field images and SAED for the $\text{Fe}_{70}\text{Al}_6\text{Ga}_1\text{P}_{11.4}\text{C}_4\text{B}_4\text{Si}_{3.6}$ holding for ① 1.3 ks, ② 1.8 ks and ③ 2.1 ks at its T_g^{onset} temperature.

Fig. 6 XRD patterns for the $\text{Fe}_{70}\text{Al}_6\text{Ga}_1\text{P}_{11.4}\text{C}_4\text{B}_4\text{Si}_{3.6}$ holding for ① 1.3 ks, ② 1.8 ks and ③ 2.1 ks at its T_g^{onset} temperature.

3.2 厚板試料の熱的安定性

Fig. 7 に $\text{Fe}_{70}\text{Al}_6\text{Ga}_1\text{P}_{11.4}\text{C}_4\text{B}_4\text{Si}_{3.6}$ 金属ガラスの発熱反応開始時間の板厚 (t) 依存性を示す。この結果、試料板厚に依らず発熱開始までの時間はほぼ一定である。したがって、本合金系においては試料の板厚が厚くても、薄い試料と同様に均一なアモルファス状態を維持しているものと推察される。

Fig. 7 Dependence of the starting time of the exothermic reaction for precipitation for $\text{Fe}_{70}\text{Al}_6\text{Ga}_1\text{P}_{11.4}\text{C}_4\text{B}_4\text{Si}_{3.6}$ glassy alloy on the sample thickness.

Fig. 8 に厚さ $200\ \mu\text{m}$ の $\text{Fe}_{70}\text{Al}_6\text{Ga}_1\text{P}_{11.4}\text{C}_4\text{B}_4\text{Si}_{3.6}$ 金属ガラス厚板試料の H_c と DSC 曲線の保持時間 (t) 依存性を示す。なお、比較のために厚さ $26\ \mu\text{m}$ の試料のデータも併せて示す。この結果、DSC 曲線の発熱過程および H_c の変化のいずれもが板厚に依らずほぼ同一な傾向が見られる。すなわち、厚さに関わらずいずれの試料においても発熱反応が始まる $t=1500\ \text{s}$ 程度の時間、約 $2\ \text{A/m}$ の小さな H_c を保持する。

以上の結果より、 T_g^{onset} において非常に長時間アモルファス構造は安定であり十分な加工性を有すると推察され、試料厚さによらず優れた軟磁気特性を保つことから ΔT_x 領域での低い粘性を利用して複雑な三次元的製品形状への成形加工が可能であると予測される。

4. 結 言

Fe-Al-Ga-P-C-B-Si 金属ガラスの過冷却液体領域における成形加工の可能性を探るため、この領域の構造および磁気特性の熱的安定性について調査し、以下の知見を得た。

(1) ガラス遷移開始点 (T_g^{onset})、ガラス遷移終了点 (T_g^{end}) および T_g^{end} と結晶化温度 (T_x) との中間点 ($(T_g^{\text{end}} + T_x)/2$) の三点にて等温保持した場合には、アモルファス構造はより低温の T_g^{onset} において最も長時間安定である。

(2) ΔT_x が大きい組成ほどアモルファス構造は熱的に安定であり、より長時間低い保磁力 (H_c) を保持する。

(3) 構造の熱的安定性および磁気特性の保持時間依存性は

Fig. 8 Changes in H_c and DSC curves for $\text{Fe}_{70}\text{Al}_6\text{Ga}_1\text{P}_{11.4}\text{C}_4\text{B}_4\text{Si}_{3.6}$ glassy alloy with the thickness of $26\ \mu\text{m}$ and $200\ \mu\text{m}$ as a function of holding time at T_g^{onset} .

試料厚さには依存しない。

本研究は新エネルギー・産業技術開発機構(NEDO)からの委託業務「スーパーメタルの技術開発」の一環として行った。

文 献

- 1) C. H. Smith: *Rapidly Solidified Alloys*, ed. H. H. Liebermann, Marcel Dekker, New York, (1993), 617-663.
- 2) H. Fujimori: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **21**(1997), 99-106.
- 3) R. B. Schwarz: *Rapidly Solidified Alloys*, ed. H. H. Liebermann, Marcel Dekker, New York, (1993), 157-193.
- 4) A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto: *Mater. Trans., JIM*, **30**(1989), 965-972.
- 5) A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto: *Mater. Trans., JIM*, **31**(1990), 177-183.
- 6) A. Inoue, Y. Kawamura, T. Shibata and K. Sasamori: *Mater. Trans., JIM*, **37**(1996), 1337-1341.
- 7) A. Inoue and T. Zhang: *Mater. Sci. Forum*, **243-245**(1997), 197-206.
- 8) Y. Kawamura, T. Shibata and A. Inoue: *Sci. Rep. RITU*, **A43**(1997), 107-113.
- 9) T. Mizushima, A. Makino and A. Inoue: *IEEE Trans. Magn.*, **35**(1999), 3361-3363.
- 10) T. Mizushima, K. Ikarashi, S. Yoshida, A. Makino and A. Inoue: *Mater. Trans., JIM*, **40**(1999), 1019-1022.