

高飽和磁化を有する Fe 基金属ガラスの軟磁気特性

Soft Magnetic Properties of Fe-Based Glassy Alloys with High Saturation Magnetization

水嶋隆夫・吉田昌二・牧野彰宏・井上明久*

アルプス電気(株)中央研究所(長岡), 新潟県長岡市東高見 1-3-5 (☎940-8572)

*東北大学金属材料研究所, 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1 (☎980-8577)

T. Mizushima, S. Yoshida, A. Makino, and A. Inoue*

Central Research Laboratory, Alps Electric Co., Ltd., 1-3-5 Higashi-Takami, Nagaoka 940-8572

*Institute for Materials Research, Tohoku Univ., 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577

The compositional dependence of the glass-forming ability and magnetic properties of Fe-Al-Ga-P-C-B-(Si) glassy alloys was investigated. The saturation magnetization (σ_s) increase with increasing Fe content. While the maximum thickness for glass formation (t_{\max}) decreases when the (P, C, B) is replaced by Fe, it hardly does so when the (Al, Ga) is replaced by Fe. When P is replaced by Si, t_{\max} increases. As a result, a high σ_s of 207×10^{-6} Wbm kg $^{-1}$ and a large t_{\max} of 220 μm were simultaneously obtained in a Fe $_{77}$ Al $_{2.14}$ Ga $_{0.85}$ P $_{8.4}$ C $_{5.4}$ Si $_{2.6}$ glassy alloy. The core loss of this glassy alloy with a sample thickness of 100 μm at $f=50$ Hz and $B_m=1.0$ T was 0.22 Wkg, which is lower than those of 6.5%Si-Fe alloy and amorphous Fe $_{78}$ Si $_9$ B $_{13}$ alloy with the same sample thickness. Therefore, it can be said that the Fe-Al-Ga-P-C-B-Si glassy alloys are useful for inductive applications.

Key words: wide supercooled liquid region, high saturation magnetization, soft magnetic property, core loss, sample thickness

1. はじめに

近年, 種々の組成系において高い熱的安定性とアモルファス形成能を有するアモルファス合金(金属ガラス)が見いだされている^{1)~5)}. これらの合金は, 高いアモルファス形成能を得るための三つの経験則に基づいた組成検討により得られている. すなわち①3成分以上の多元系であること, ②主元素間の原子寸法比が約12%以上異なっていること, および③負の混合熱を有していること, である. その結果, これらを満足する組成においては結晶化温度(T_x)以下にガラス転移点(T_g)が観測され, $\Delta T_x (=T_x - T_g)$ で表される広い過冷却液体領域を示すことが明らかになっている^{1)~8)}. また, これらの合金のうち, Fe基およびCo基の金属ガラスは室温で強磁性を示すことから, 新しい磁性材料として注目を集めている^{6)~9)}. たとえば, Fe-Al-Ga-P-C-B系基金属ガラスは35~70 Kの広い過冷却液体領域を有し, アモルファス単相が得られる最大厚さ(t_{\max})は120~180 μm に達する⁹⁾. また, 良好な軟磁気特性も有している^{6), 7), 9)}. さらに, この合金にSiを添加することによりアモルファス形成能が向上し, t_{\max} が増大することも見いだされている^{10), 11)}. したがって, これらの厚い試料を磁性部品の磁心へ応用した場合には占積率の向上による部品の小型化や積層回数の減少による

製造工数の削減などが期待できる. さらに, 磁気特性の向上, とりわけ飽和磁化を高めることができれば, よりいっそうの小型化, 高性能化が期待でき, 応用の範囲を広げることが可能であると考えられる.

そこで, 本実験では, Fe-Al-Ga-P-C-B-(Si)系基金属ガラスのアモルファス形成能および磁気特性の組成依存性を詳細に調査することにより, 高いアモルファス形成能を維持したまま飽和磁化を高め, 従来のアモルファス合金よりも厚い板厚においても高い飽和磁化, 良好な軟磁気特性を得る検討を行ったので報告する.

2. 実験方法

母合金は, Fe-P, Fe-C合金および単体のFe, Al, Ga, B, Siを諸定量秤量した後, 高周波誘導加熱により, Ar雰囲気中で溶融し作製した. アモルファス試料の作製は, 単ロール液体急冷法を用い, Ar雰囲気中で行った. 試料幅は約1 mmである. なお, 溶湯の射出の際はロール周速は一定とし, 試料の板厚を変化させる場合はロール周速の設定値を変化させて作製した.

作製した試料はCo-K α を用いたX線回折により構造を調べ, 昇温速度0.67 KsのDSCによりガラス転移点(T_g), 結晶化温度(T_x)の測定を行った. また, 一部の試料は昇降温速度0.33 Ksの高温型DTAを用い, 凝固点(T_m)の測定も行った.

磁気特性評価試料は623 K \times 1.8 ksの熱処理を赤外線イメージ炉を用い無磁場真空中で行った後, 試料振動型磁力計(800 kAm), 直流B-Hループトレーサー(1.6 kAm), インピーダンスアナライザ(0.8 Am), および単板測定装置を接続したB-Hアナライザを用いて, 飽和磁化, 保磁力, 透磁率, およびコアロスの測定を行った. 透磁率およびコアロスの測定には長さ60 mm \times 幅1 mmのストリップ状試料を用いた. また, コアロスの測定は正弦波入力電圧の条件で行った.

3. 結果と考察

3.1 アモルファス形成能および磁気特性の組成依存性

Fe-Al-Ga-P-C-B系においては(Al, Ga) $>$ Fe $>$ (P, C, B)という原子寸法の関係にあり, 原子寸法の異なる元素の比率を変化させることでアモルファス形成能も大きく変化することが予想される. すでに報告しているように比較的大きな ΔT_x を有し, かつ良好な軟磁気特性を示すFe $_{73}$ Al $_5$ Ga $_2$ P $_{11}$ C $_5$ B $_4$ 組成を基本組

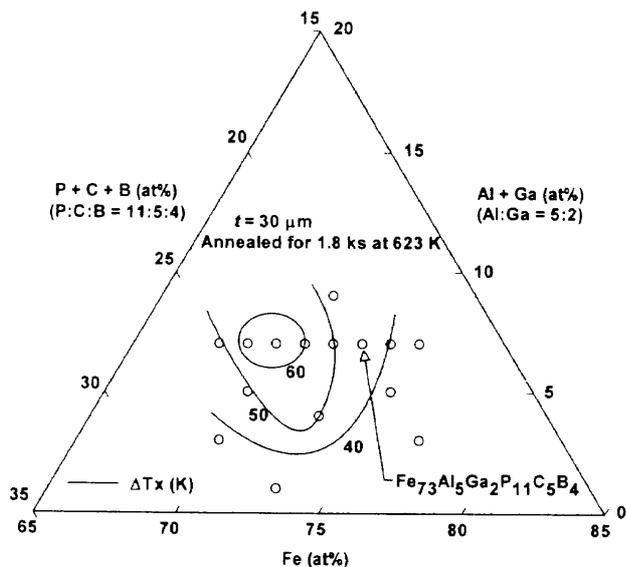


Fig. 1 Compositional dependence of the supercooled liquid region (ΔT_x) for Fe-Al-Ga-P-C-B glassy alloys.

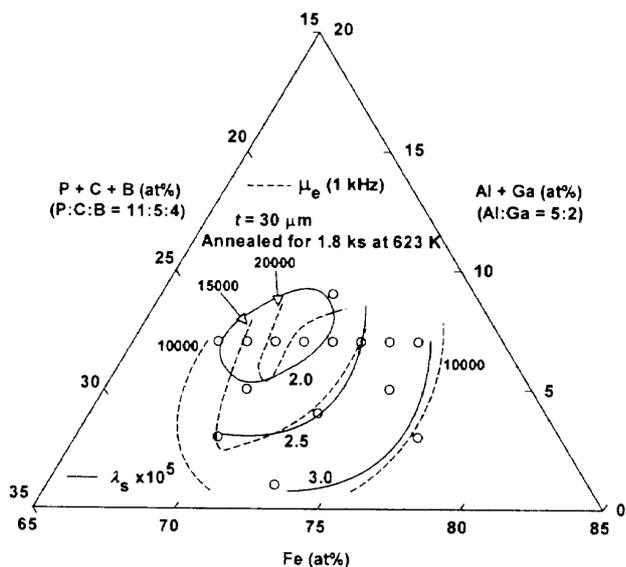


Fig. 2 Compositional dependence of saturation magnetostriction (λ_s) and effective permeability (μ_e) at 1 kHz for Fe-Al-Ga-P-C-B glassy alloys.

成とし²⁾, 原子寸法の大きな (Al, Ga), 中程度の Fe, 小さい (P, C, B) の比率を変化させて組成依存性の調査を行った. なお, P: C: B および Al: Ga の比率は基本組成と同じく P: C: B = 11: 5: 4, Al: Ga = 5: 2 とした. Fig. 1 に板厚 30 μm における Fe-Al-Ga-P-C-B 系金属ガラスの ΔT_x の組成依存性を示す. ΔT_x は $\text{Fe}_{70}\text{Al}_5\text{Ga}_2\text{P}_{12.65}\text{C}_{5.75}\text{B}_{4.6}$ 付近において 70 K の極大を示し, 本実験の組成範囲においてはいずれの組成においても 30 K 以上の ΔT_x を示すことが明らかになった. Fig. 2 には透磁率 (μ_e) と磁歪 (λ_s) の組成依存性を示す. 透磁率は磁歪が極小となる $\text{Fe}_{70}\text{Al}_5\text{Ga}_2\text{P}_{12.65}\text{C}_{5.75}\text{B}_{4.6}$ 付近において 22,000 の極大を示す. Fe-Al-Ga-P-C-B 系金属ガラスにおいても板厚の小さい範囲では従来のアモルファス合金と同様に磁歪が軟磁気特性に影響を及ぼしているといえる.

高い飽和磁化 (σ_s) を得るためには強磁性元素である Fe の濃

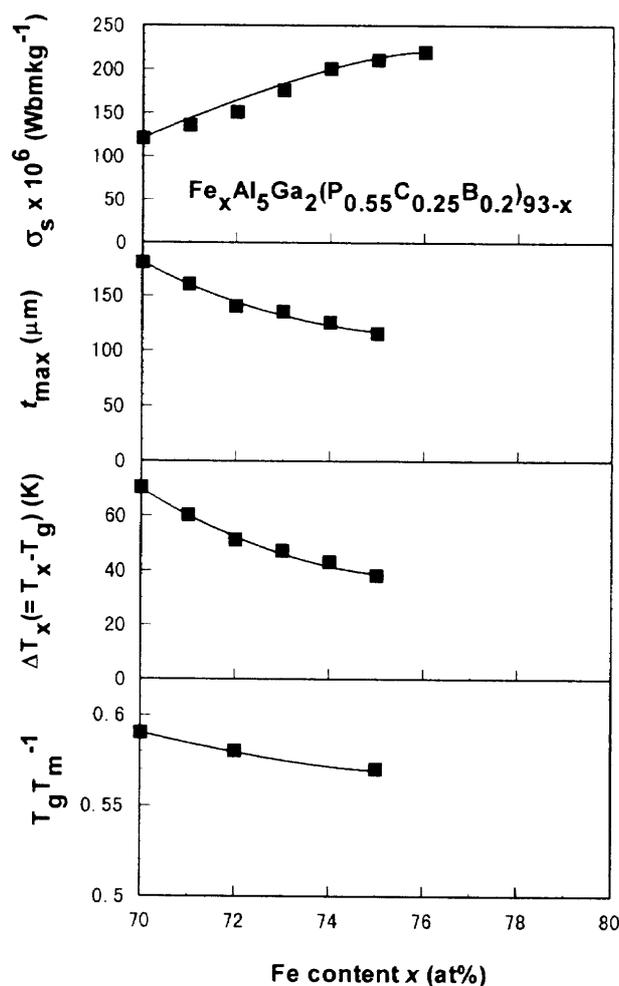


Fig. 3 Changes in the saturation magnetization (σ_s), maximum thickness for glass formation (t_{max}), supercooled liquid region (ΔT_x), and reduced glass transition temperature (T_g/T_m) as functions of the Fe content for $\text{Fe}_x\text{Al}_5\text{Ga}_2(\text{P}_{0.55}\text{C}_{0.25}\text{B}_{0.2})_{93-x}$ glassy alloys.

度を増加させることが必要であるが, 本実験においては①Al+Ga 濃度を一定とし, (P, C, B) と Fe を置換して Fe 濃度を増加させる方法, および②P+C+B 濃度を一定とし, (Al, Ga) と Fe を置換して Fe 濃度を増加させる方法の 2 種類の検討を行った.

まず, Al+Ga 濃度を一定として, (P, C, B) と Fe を置換して Fe 濃度を増加させた場合の, σ_s , アモルファス単相が得られる最大板厚 (t_{max}), ΔT_x , および換算ガラス化温度 (T_g/T_m) の変化を Fig. 3 に示す. Fe 濃度を 70 at% から 76 at% に増加させると σ_s は $120 \times 10^{-6} \text{ Wbmk g}^{-1}$ から $212 \times 10^{-6} \text{ Wbmk g}^{-1}$ に増大するが, t_{max} は逆に 180 μm から 110 μm に減少し, Fe 濃度が 76 at% 以上では連続したリボンが得られない. これは, ΔT_x , T_g/T_m が共に減少するためであると考えられる.

一方, P+C+B 濃度を一定として (Al, Ga) と Fe を置換して Fe 濃度を増加させた場合の σ_s , t_{max} , ΔT_x , および T_g/T_m の変化を Fig. 4 に示す. Fe 濃度を 71 at% から 77 at% に増加させると σ_s は $170 \times 10^{-6} \text{ Wbmk g}^{-1}$ から $207 \times 10^{-6} \text{ Wbmk g}^{-1}$ に増大するが, t_{max} の変化は単純ではなく, Fe 濃度を 77 at% まで高めても 160 μm の連続したリボンが得られる. また, 板

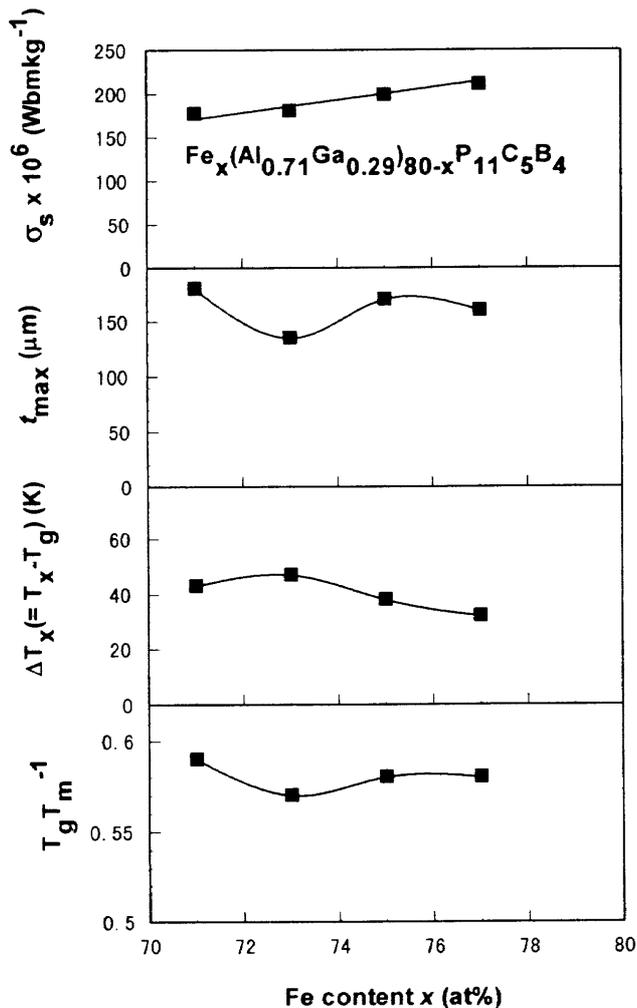


Fig. 4 Changes in the saturation magnetization (σ_s), maximum thickness for glass formation (t_{max}), supercooled liquid region (ΔT_x), and reduced glass transition temperature (T_g/T_m) as functions of the Fe content for $Fe_x(Al_{0.71}Ga_{0.29})_{80-x}P_{11}C_5B_4$ glassy alloys.

厚の変化は ΔT_x の変化とは一致せず、むしろ T_g/T_m の変化に対応することが明らかになった。

Fig. 3 に示したように (P, C, B) と Fe を置換して Fe 濃度を増加させた場合には、前述した高いアモルファス形成能を得るために三つの経験則の満足度が低下するとともに、Fe とアモルファスを形成するための主要な元素である半金属元素が減少するため ΔT_x , T_g/T_m 共に小さくなるものと推察される。一方、Fig. 4 に示したように (Ga, Al) と Fe を置換して Fe 濃度を増加させる場合には、三つの経験則の満足度は低下するものの Fe とアモルファスを形成するための主要な元素である半金属元素は減少しないため、 ΔT_x は小さくなくても T_g/T_m は小さくならないものと考えられる。また、Fe と半金属元素の比率は 77:20 であり、従来の Fe-半金属アモルファス合金においてアモルファス形成能が最も高くなる比率である 75:25~80:20¹²⁾ に近くなることも起因しているものと推察される。すなわち、アモルファス形成能が大きな合金組成の探索のために ΔT_x と T_g/T_m の二つのパラメーターが重要であるといえる。

したがって、(Al, Ga) と Fe を置換して Fe 濃度を高くするこ

とにより、アモルファス形成能の低下を抑えつつ飽和磁化を高められることが明らかになり、 $Fe_{77}Al_{2.14}Ga_{0.86}P_{11}C_5B_4$ 組成において 207×10^{-6} Wbmkkg の高い飽和磁化と $160 \mu m$ の t_{max} が得られる。

3.2 アモルファス形成能および磁気特性に及ぼす Si 添加効果

これまでの検討で Fe-Ga-Al-P-C-B 系金属ガラスに対しては、Si の添加によりアモルファス形成能が向上することを報告している^{9,11)}。そこで、上述した $Fe_{77}Al_{2.14}Ga_{0.86}P_{11}C_5B_4$ 組成に対しても P と Si を置換することによりアモルファス形成能を向上させる検討を行った。

Fig. 5 に、 σ_s と t_{max} の Si 置換量依存性について、これまでの検討結果と併せて示す。横軸は P に対する Si 置換量で示す。 σ_s は Si 置換量によらずほぼ一定であるが、 t_{max} は一定の置換量で極大を示すことが明らかになり、 $Fe_{77}Al_{2.14}Ga_{0.86}P_{11-x}C_5B_4Si_x$ 系においては Si=2.6 at% において $220 \mu m$ の極大値を示す。また、 t_{max} が極大を示す置換量は基本組成によらず 0.2 から 0.3 の間であり、Fe 濃度にかかわらず P を Si で置換することによりアモルファス形成能が向上することが半明した。半金属元素の原子寸法は $Si > P > C > B$ の順であり、P を Si で置換することにより、構成原子の無秩序な充填密度が高められるものと推察される。また、Si と P は原子寸法が近く、大きな負の混合熱を有するため¹³⁾、 Fe_3P 相が析出する際に Si は Fe_3P に固溶し、 $Fe_3(P, Si)$ 相が析出するものと考えられる。しかし、そのためには同時に 2 種類の半金属元素の再配列が必要となり、結果として $Fe_3(P, Si)$ 相の析出は困難になるものと考えられる。

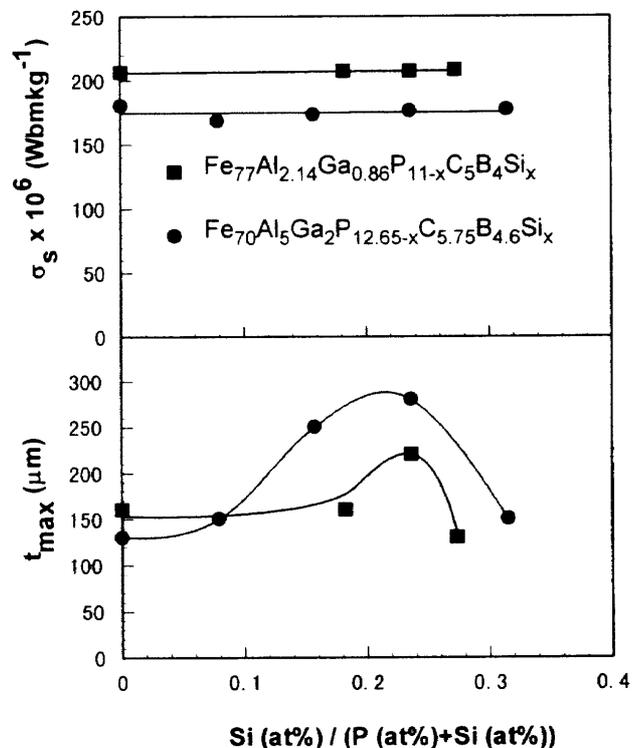


Fig. 5 Changes in the saturation magnetization (σ_s) and maximum thickness for glass formation (t_{max}) as functions of Si/(Si+P) for $Fe_{77}Al_{2.14}Ga_{0.86}P_{11-x}C_5B_4Si_x$ and $Fe_{70}Al_5Ga_2P_{12.65-x}C_{5.75}B_{4.6}Si_x$ glassy alloys.

その結果、一定比率の Si で P を置換したときに前述した三つの経験則の満足度が最も向上するものと推察される。

このような検討の結果、 $\text{Fe}_{77}\text{Al}_{2.14}\text{Ga}_{0.86}\text{P}_{8.4}\text{C}_5\text{B}_4\text{Si}_{2.6}$ 組成において、 $207 \times 10^{-6} \text{ Wbm kg}^{-1}$ の飽和磁化と $220 \mu\text{m}$ の t_{max} を両立することが可能である。

3.3 $\text{Fe}_{77}\text{Al}_{2.14}\text{Ga}_{0.86}\text{P}_{8.4}\text{C}_5\text{B}_4\text{Si}_{2.6}$ 金属ガラスの磁気特性

Fig. 6 には、 $\text{Fe}_{77}\text{Al}_{2.14}\text{Ga}_{0.86}\text{P}_{8.4}\text{C}_5\text{B}_4\text{Si}_{2.6}$ 金属ガラスおよび同一装置で作製した $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ アモルファス合金の飽和磁化 (σ_s)、保磁力 (H_c)、透磁率 (μ_e) の板厚依存性を示す。また、X 線回折により調べた試料の構造も併せて示す。 σ_s はいずれの合金においてもアモルファス単相が得られる板厚の範囲で一定の値を示し、本合金は $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ アモルファス合金とはほぼ同等の高い σ_s を有することがわかる。 H_c は本合金においてはアモルファス単相が得られる $220 \mu\text{m}$ まで約 2 Am の低い値を示すが、 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ アモルファス合金においては $80 \mu\text{m}$ 以上の板厚で急激に増大している。これは X 線回折の結果からリボン表面の結晶化によるものであると推察される。リボン表面における結晶の析出は薄帯面内に圧縮応力を加えアモルファス相の磁化容易方向を面外に向けることから軟磁気特性が劣化することが知られている¹⁴⁾。

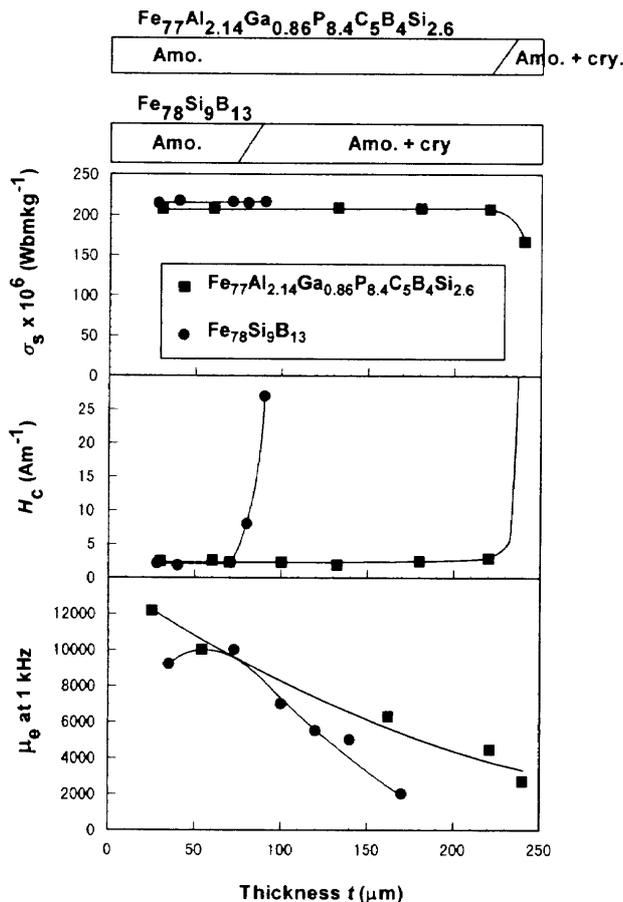


Fig. 6 Changes in the saturation magnetization (σ_s), coercive force (H_c), and effective permeability (μ_e) at 1 kHz as functions of the ribbon thickness for $\text{Fe}_{77}\text{Al}_{2.14}\text{Ga}_{0.86}\text{P}_{8.4}\text{C}_5\text{B}_4\text{Si}_{2.6}$ glassy alloys. The data of an amorphous $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ ribbon are also shown for comparison.

μ_e は $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ アモルファス合金においては $40 \sim 70 \mu\text{m}$ で極大を示した後、板厚の増加に伴い減少する。一方、本合金においては板厚の増加に伴い単調に減少する傾向を示す。本合金系においては予備実験により過冷却液体領域よりも約 100 K 低い 623 K の熱処理により軟磁気特性が最も優れることを確認している。一方、比熱の測定結果より、板厚の増加に伴い急冷直後の構造緩和量は過冷却液体領域で熱処理した場合に近づくことが明らかになっている¹¹⁾。構造緩和は幾何学的な短範囲規則性の高まりによって生じることも知られており¹¹⁾、板厚の増加に伴う透磁率の低下は、急冷直後の状態で構造緩和が進行し、幾何学的な短範囲規則性が高まることに起因しているものと推察される。

さらに、 $100 \mu\text{m}$ 以上の板厚における、透磁率の差はリボン表面における結晶相の析出の有無も影響しているものと推察される。本合金においては板厚 $220 \mu\text{m}$ まで結晶の析出は認められず良好な軟磁気特性が維持されるものと考えられる。本合金においては板厚 $200 \mu\text{m}$ においても約 4000 の透磁率が得られている。

Fig. 7 には、周波数 50 Hz 、 $B_m = 1.0 \text{ T}$ におけるコアロスの板厚依存性を示す。板厚の増加に伴うコアロスの変化は、上述した透磁率の変化にはほぼ対応しており、 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ アモルファス合金においては $40 \sim 70 \mu\text{m}$ で極小を示した後、急激に増大す

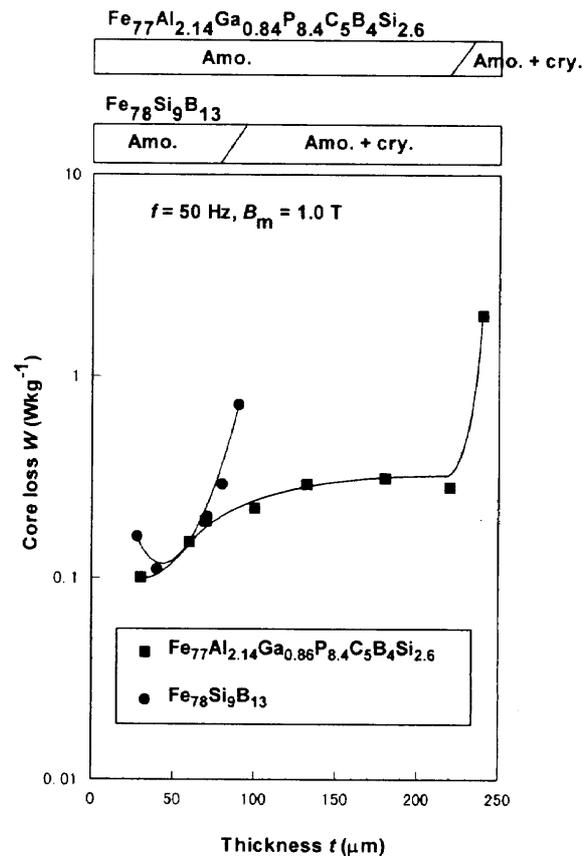


Fig. 7 Change in the core loss at $f=50 \text{ Hz}$ and $B_m=1.0 \text{ T}$ as a function of the ribbon thickness for $\text{Fe}_{77}\text{Al}_{2.14}\text{Ga}_{0.86}\text{P}_{8.4}\text{C}_5\text{B}_4\text{Si}_{2.6}$ glassy alloys. The data of an amorphous $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ ribbon are also shown for comparison.

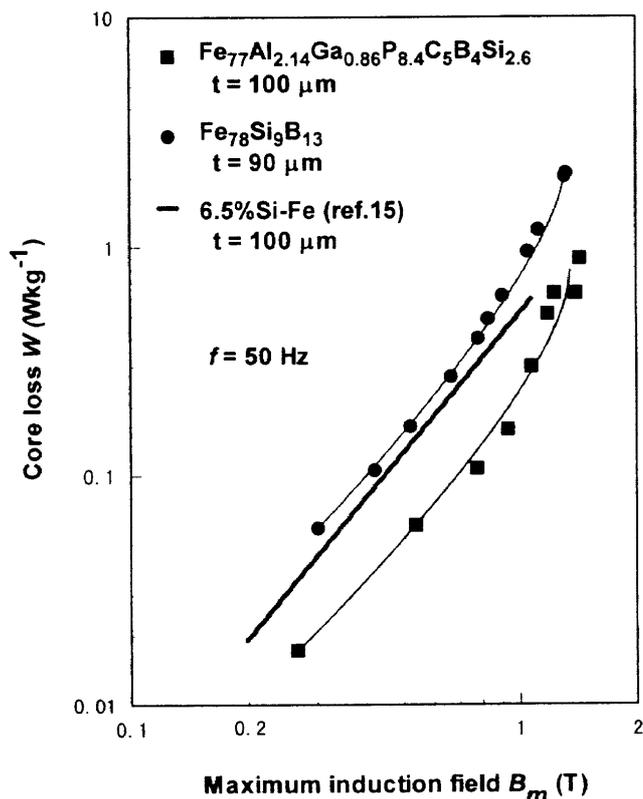


Fig. 8 Relation between the core loss and maximum induction field for an $\text{Fe}_{77}\text{Al}_{2.14}\text{Ga}_{0.86}\text{P}_{8.4}\text{C}_5\text{B}_4\text{Si}_{2.6}$ glassy alloy. The data for the amorphous $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ ribbon and 6.5%Si-Fe alloy are also shown for comparison.

る。一方、本合金においては、板厚の増大に伴いコアロスも増大する傾向を示すが、アモルファス単相が得られる $220\ \mu\text{m}$ までは、コアロスの増大が抑えられている。これも上述したように急冷直後の構造緩和の進行による幾何学的な短範囲規則性の高まりや、結晶析出の有無に起因しているものと推察される。

本合金系においては上述したように、厚い板厚まで良好な軟磁気特性を維持するという特徴が見いだされたので、磁心材料への応用の可能性について検討した。従来のアモルファス合金においてはその低損失特性を利用して磁心材料として応用がなされているが、板厚の薄さから積層工程の工数がかかることやコアの変形といった問題が指摘されており、低損失特性を維持したまま板厚を厚くすることが望まれている。Fig. 8 には板厚 $100\ \mu\text{m}$ の $\text{Fe}_{77}\text{Al}_{2.14}\text{Ga}_{0.86}\text{P}_{8.4}\text{C}_5\text{B}_4\text{Si}_{2.6}$ 合金、6.5% けい素鋼板および板厚 $90\ \mu\text{m}$ の $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ アモルファス合金の周波数 50 Hz におけるコアロスの B_m 依存性を示す。本合金のコアロスは $B_m = 1.0\ \text{T}$ において $0.22\ \text{Wkg}^{-1}$ であり、他の材料と比較すると広い B_m の範囲で低いコアロスを示していることがわかる。Fe-Al-Ga-P-C-B-(Si) 系金属ガラスは従来のアモルファス合金に比べより厚い板厚においても高い飽和磁化と良好な軟磁気特性を併せもつことから磁心材料への応用が期待できる。

4. まとめ

Fe-Al-Ga-P-C-B-(Si) 系金属ガラスにおいて、アモルファス形成能および磁気特性の組成依存性を詳細に調査した結果、以下のことが明らかになった。

1) Fe-Al-Ga-P-C-B 系金属ガラスにおいて、(Al, Ga) と Fe を置換し Fe 濃度を高くすることにより、高いアモルファス形成能を維持したまま飽和磁化が高くなる。

2) P を一定量の Si で置換することにより、高い飽和磁化を維持したままアモルファス形成能が向上する。

3) $\text{Fe}_{77}\text{Al}_{2.14}\text{Ga}_{0.86}\text{P}_{8.4}\text{C}_5\text{B}_4\text{Si}_{2.6}$ 組成において、 $207 \times 10^{-6}\ \text{Wbm kg}^{-1}$ の高い飽和磁化と液体急冷法によりアモルファス単相が得られる最大厚さ $220\ \mu\text{m}$ が同時に得られる。

4) 上記組成の合金は高いアモルファス形成能に起因して、従来の Fe-Si-B アモルファス合金に比べ板厚の増加に伴う軟磁気特性の劣化が小さい。

謝辞 本研究はその一部を NEDO 産業科学技術研究開発制度、プロジェクト「スーパーメタルの技術開発」によった。

文献

- 1) A. Inoue: *Mater. Trans., JIM*, **36**, 866 (1995).
- 2) A. Inoue: *Nanostructured and Non-Crystalline Materials*, p. 15, ed. by M. Vazquez and A. Hernando (World Scientific, Singapore, 1995).
- 3) A. Inoue: *Advanced Materials and Processing*, p. 1849, ed. by K. S. Shin, J. K. Yoon, and S. J. Kim (The Korean Inst. Metals and Materials, Seoul, 1995).
- 4) A. Inoue: *Mater. Sci. Forum*, **179-181**, 691 (1995).
- 5) A. Inoue: *Sci. Rep. Res. Inst., Tohoku Univ.*, **A42**, 1 (1996).
- 6) A. Inoue, A. Takeuchi, T. Zhang, A. Murakami, and A. Makino: *IEEE Trans. Magn.*, **32**, 4866 (1996).
- 7) T. Mizushima, A. Makino, and A. Inoue: *Mater. Sci. Eng.*, **A226-228**, 721 (1997).
- 8) A. Inoue, H. Koshiba, T. Zhang, and A. Makino: *Mater. Trans., JIM*, **38**, 577 (1997).
- 9) T. Mizushima, A. Makino, and A. Inoue: *Sci. Rep. Res. Inst., Tohoku Univ.*, **A43**, 123 (1997).
- 10) A. Inoue, T. Mizushima, and A. Makino: *Sci. Rep. Res. Inst., Tohoku Univ.*, **A43**, 115 (1997).
- 11) 水嶋隆夫, 山口巨樹, 牧野彰宏, 井上明久: *日本応用磁気学会誌*, **21**, 613 (1997).
- 12) M. Naka, A. Inoue, and T. Masumoto: *Sci. Rep. Res. Inst., Tohoku Univ.*, **A29**, 184 (1981).
- 13) F. R. de Boer, R. Boom, W. C. M. Mattens, A. R. Miedema, and A. K. Nissen, *Cohesion in Metals*, p. 234 (Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1988).
- 14) H. N. Ok and H. Morrish: *J. Appl. Phys.*, **52**, 1835 (1981).
- 15) Y. Takada, M. Abe, S. Masuda, and J. Inagaki: *J. Appl. Phys.*, **64**, 5367 (1988).

1998年1月22日受理, 1998年3月19日採録