超微細結晶粒組織からなる Fe 基軟磁性合金*

吉 沢 克 仁* 山 内 清 隆**

J.Japan Inst.Metals, Vol.53, No.2(1989), pp.241-248

Fe Based Soft Magnetic Alloys Composed of Ultrafine Grain Structure

Yoshihito Yoshizawa** and Kiyotaka Yamauchi**

Magnetic properties of Fe-Cu-M-Si-B (M:Nb, Mo, Ta, W, etc.) alloys prepared by annealing amorphous alloys were investigated for development of new Fe based soft magnetic alloys. In the case of annealing the alloys above the crystallization temperature, excellent soft magnetic properties which correspond to those of Co based amorphous alloys were obtained. Especially, the alloys containing Cu and Nb were superior to the alloys containing other elements.

These new alloys were composed of ultrafine grain structure. The alloys were about 10 nm in grain diameter and the main phase of them was presumed to be a bcc Fe solid solution which contains Si and B. This might be attributed to the effect of the bcc Fe solid solution nucleation by Cu and the suppression of the grain growth by Nb.

The newly developed alloys are suitable for many kinds of magnetic components such as saturable reactors, choke coiles and transformers because of their excellent soft magnetic properties and high saturation flux density.

(Received October 22, 1988)

Keywords: ultrafine grain structure, crystallization of amorphous alloys, ironcopper-niobium-silicon-boron alloy, magnetic properties, body-centered cubic lattice iron solid solution, soft magnetic material

I.緒 言

Fe基の軟磁性合金としては、純 Fe, 珪素鋼, Fe-Al-Si 合金等が従来から知られており、飽和磁束密度が高い特長 がある.しかしながら、軟磁気特性,特に高周波特性に関 しては十分でなく用途が限定されている.近年,軟磁気特 性に優れたアモルファス合金が開発され、スイッチング電 源用磁心や磁気ヘッド等を中心に製品化が進められてい る⁽¹⁾⁽²⁾.しかし、これらの用途に使用されているのは主に 軟磁気特性が優れ、磁歪がほぼ零の Co 基アモルファス合 金が中心である.飽和磁束密度の高い Fe 基アモルファス 合金は軟磁気特性が Co 基アモルファス合金より劣り磁歪 も著しく大きいため含浸等による軟磁気特性の劣化が大き く、平滑チョーク等軟磁気特性よりむしろ飽和磁束密度が 高いことがより重要な用途を中心に使用されている.

しかしながら、もし飽和磁束密度が高い Fe 系の合金に おいて Co 基アモルファス合金に匹敵する軟磁気特性が得 られれば特に高周波応用への用途が拡がると考えられる. そこで,著者らは,従来にない優れた軟磁気特性を示す新 しい Fe基軟磁性合金を開発することを目的に検討を行っ た.

近年,Fe基軟磁性薄膜が磁気ヘッド用として盛んに研 究されているが,軟磁気特性を改善する1つの方法として 結晶粒を小さくすることが試みられている⁽³⁾.このような考 えかたは,バルク材の軟磁気特性を改善するため結晶粒を 大きくしようとする考え方とは逆であるが,薄膜でなくと も微結晶粒組織が得られれば軟磁気特性が改善される可能 性があり,本研究の指針とした.

このような組織を得るために、まず初めに合金中に組成 ゆらぎを作り結晶化しやすい領域、すなわち結晶の核とな る領域を多数作ることにより微結晶化することを試みた. このような組成ゆらぎを形成する効果を期待できる添加元 素としては Feと分離する傾向がある Cu が挙げられる. Cu は Feと室温の固体状態ではほとんど固溶しないが、 超急冷法を用いればある程度の量の Cu を強制的に固溶さ せたアモルファス合金を得ることができると考えられる. この Cu を強制固溶させたアモルファス合金を熱処理すれ

^{* 1988}年3月日本金属学会習志野大会に一部発表

^{**} 日立金属(株)磁性材料研究所(Magnetic & Electronic Materials Research Laboratory, Hitachi Metals, Ltd., Kumagaya)

ば, Fe と Cu が分離する傾向があるため結晶化温度の低 い Fe リッチの領域が形成し結晶化温度が低い領域が多数 でき,そこが結晶化し組織が微細化することが期待される. しかし,予想に反して Cu を添加しただけでは組織はそれ 程微細化されず,結晶化させることにより軟磁気特性は劣 化した.

そこで、次に結晶化温度を上昇させるような元素、たと えば Nb, Ta, Mo等を添加した。その結果、Cuとこれ らの元素を複合添加し超急冷法によりアモルファス化した 後結晶化させた合金において優れた軟磁気特性が得られる ことを新規に見出した。

本報では、これらの中で特に優れた軟磁気特性が得られ たCuとNbを複合添加した合金の磁気特性,熱処理条件, ミクロ組織,形成相等について報告する.

Ⅱ. 実験方法

1. 試料の作製

アモルファス合金薄帯は Fe-Cu-Nb-Si-B 系溶融合金 をスリット状のノズルから銅合金製の冷却ロール直上に噴 出し、大気中で超急冷凝固させることによって作製した. 板厚は約 18 μm,板幅は 5 mm である.

次に、この合金薄帯を外径 19 mm,内径 15 mmのト ロイダル状の巻磁心とした後,窒素ガス雰囲気中で熱処理 を行った.熱処理はあらかじめ所定温度に保持した環状炉 に試料を入れ 3.6 ks保持後炉から取り出し空冷する方法 で行った.

磁気測定は,熱処理後の試料をフェノール樹脂製のコア ケースに入れ行った.直流磁気特性は横河北辰電機(株)製 直流磁化自動記録装置,比透磁率は YHP 製 LCR メータ, 磁心損失はノルマ社製 U 函数計により測定した.磁歪定 数は歪ゲージを用いて測定した.比抵抗は4端子法により 測定した.磁化の温度変化は東英工業(株)製 VSM により 測定した.結晶化温度は理学電機(株)製 DSC により 0.167 K・s⁻¹の昇温速度で測定した.X線回折は Co-Ka線を 用い理学電機(株)製ディフラクトメータで行った.ミクロ 組織は日立製透過電子顕微鏡を用いて観察した.

Ⅲ. 実験結果

1. Cu, Nb 添加による磁気特性の変化

Fig.1 に無磁場中で最適熱処理(最高の軟磁気特性が得 られる熱処理条件)を行った $Fe_{74.5-x}Cu_xNb_3Si_{13.5}B_9$ 合金 の磁気特性を示す(以下組成はすべて at% で表示する.).

図からわかるように Cu 量が増すに伴って,保磁力 H_o, 比透磁率,磁心損失等の軟磁気特性は著しく改善される. また,その値は Co 基アモルファス合金の値に匹敵する. このようなすぐれた軟磁気特性は従来の Fe 基アモルファ ス合金では報告されておらず,本系合金は Cu 添加により



Fig.1 Magnetic properties as a function of Cu content in $Fe_{74,5-x}Cu_xNb_3Si_{13,5}B_9$ alloys annealed on the optimum condition.

まったく特異な特性変化を示すことがわかった.

Fig.2 に Fe_{74.5-x}Cu_xNb₃Si_{13.5}B₉アモルファス合金の 結晶化温度 T_x と最適熱処理温度 T_a を示す.

Cu を添加すると結晶化温度は低下するが、最適熱処理 温度は逆に高くなり、最適熱処理温度が結晶化温度以上に なる.このような結果は従来の Fe 基アモルファス合金で は得られておらず、Cu 添加により特異な変化が合金中で 起っていると考えられる.ところで、Cu 単独添加では上 記の変化は認められないので、次に Nb の効果について検 討した.

Fig.3に最適熱処理を行ったFe_{76.5-a}Cu₁Nb_aSi_{13.5}B₉合 金の磁気特性を示す.



Fig.2 Optimum annealing temperature T_{a} and crystallization temperature T_{x} as a function of Cu content in Fe_{74.5-x}Cu_xNb₃Si_{13.5}B₉ alloys.



Fig.3 Magnetic properties as a function of Nb content in $Fe_{76,5-a}Cu_1Nb_aSi_{13,5}B_9$ alloys annealed on the optimum condition.

Nb 添加により飽和磁束密度は単調に低下するが,軟磁 気特性は著しく改善される.以上の結果より Nb 単独添加 あるいは Cu 単独添加では軟磁気特性はあまり改善されず, Cu と Nb を複合添加して初めて軟磁気特性が著しく改善 されることが分かる.

Fig.4に Fe_{765-a}Cu₁Nb_aSi₁₃₅B₉アモルファス合金の 結晶化温度 T_x と最適熱処理温度 T_a を示す.

Nb 無添加の場合,最適熱処理温度は結晶化温度より低 く従来のアモルファス合金と同様の熱処理条件で優れた軟 磁性が得られるが,Nbを添加していくと最適熱処理温度



Fig.4 Optimum annealing temperature T_a and crystallization temperature T_x as a function of Nb content in Fe_{76,5-a}Cu₁Nb_aSi_{13,5}B₉ alloys.

は結晶化温度以上となる. これらの結果より Cu と Nb を 複合添加すると最適熱処理温度は結晶化温度以上になり, かつ Co 基アモルファス合金に匹敵する優れた軟磁気特性 が得られることが分かる.

2. X線回折結果およびミクロ組織

Fig.5に Fe₇₃₅Cu₁Nb₃Si₁₃₅B₉合金の急冷状態(熱処理 前), 熱処理後および母合金(金型鋳造材)の X 線回折パター ンを示す.

熱処理前の合金はアモルファス特有のハローパターンを 示し、アモルファス単相であることが分かる.これに対し て熱処理後の合金は bccFe 固溶体に相当する結晶ピーク が認められ、ピークの半価幅は通常の結晶材よりかなり広 い.また、通常の鋳造法で製造された母合金は、bccFe 固溶体以外に Cu や Fe-B 化合物の結晶ピークが認められ、 同組成のアモルファス合金を結晶化させた場合と著しく異 なる相が形成している.すなわち本系合金は超急冷技術を 用いアモルファス合金を結晶化することにより化合物形成 が抑制されほとんどが bccFe 相となることがわかった.

Fig.6に熱処理後の Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉ 合金の透過電 子顕微鏡により観察した合金内部のミクロ組織を示す.

Cuと Nbを複合添加しアモルファス合金作製後熱処理 した前記合金は粒径約 10 nm の超微細 bccFe 固溶体結晶 粒が均一に分布した組織からなることがわかる. このような 組織が得られるため本合金は結晶化後優れた軟磁気特性が 得られると考えられる. なお, このような超微細結晶組織は アモルファス合金を結晶化することにより初めて実現され たものであり, 通常の鋳造法ではµm オーダーの結晶粒と なりこのような組織は得られなかった. この新軟磁性合金 は優れた軟磁性を示しかつ, 超微細結晶粒組織からなるこ とからこの合金を「ファインメット」と命名した. 何故ファ インメットが優れた軟磁性を示すかについては現在のとこ ろ十分明らかになっていないが, 次のようなことが考えら れる.

1つは結晶化により bccFe 固溶体が形成し,アモルファ ス状態に比べ磁歪が著しく小さくなり,応力-磁歪効果に よる局所異方性が減少することが考えられる.もう1つは 先に述べたように均一に分布した超微細結晶粒組織である ため結晶磁気異方性に起因する局所異方性が減少すること が挙げられる⁽⁴⁾⁽⁵⁾.

3. ファインメットの磁気特性

ファインメットはアモルファス合金と同様薄帯で得るこ とができるため、渦電流の影響を受けにくく高周波磁気特 性に優れることが予想される.

Fig.7にファインメット Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉ 合金の磁 心損失の周波数依存性を従来の軟磁性材料と比較して示す.

ファインメットの磁心損失の周波数依存性は Co 基アモル ファス合金とほぼ同等である.また、Fe 基アモルファス



Fig.5 X-ray diffraction patterns of: (a) as-quenched; (b) annealed amorphous; (c) ingot of, $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$ Alloys.



50 nm

Fig.6 Microstructure of the alloy called "FINEMET" after annealing amorphous $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$ alloy.

合金やフェライトより磁心損失が小さく優れた低損失材で あることが分かる.このため,高周波トランスや平滑チョー ク等への応用が期待できる.

Fig.8にファインメット Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉ 合金の比 透磁率の周波数依存性を従来材と比較して示す.

ファインメットの比透磁率の周波数依存性は Co 基アモ ルファス合金とほぼ同等である.また,低周波領域では Fe 基アモルファス合金や Mn-Zn フェライトより1オーダー 高い比透磁率を示す.このようにファインメットは優れた 比透磁率の周波数特性を示すためコモンモードチョークや 各種センサー材等への応用が期待できる.

Table 1にファインメットと従来材の諸特性を比較し て示す.

ファインメットは1T以上の高飽和磁束密度材であり, 低磁歪で軟磁気特性が従来のFe基合金に比べて非常に優 れている.比抵抗も結晶質合金としてはかなり高い部類に 属する.また,キェリー温度はアモルファス合金よりかな り高く温度特性の面でも有利である.



Fig.7 Frequency dependence of core loss at $B_{\rm m}=0.2\,{\rm T}$ for FINEMET and amorphous alloys.



Fig.8 Frequency dependence of relative permeability for FINEMET and other materials.

Ⅳ.考察

以上の結果から考えるとファインメットはアモルファス 主体の合金ではなく,bccFe固溶体結晶相主体の合金で あると考えられるが,X線回折やミクロ組織観察だけか ら断定するのは危険であり,形成相により顕著に変化する キュリー温度や比抵抗等の物性値からも判断すべきであると 考えられる.また,結晶主体の合金だとすればCuやNb が結晶化に重要な役割を果たしていると考えられる.そこ で,これらの点につき考察する.

1. ファインメットの形成相

Fig.9 に Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉ 合金の熱処理前および熱 処理後の磁化の温度変化を示す.縦軸の磁化の値は室温 298 K の値で規格化してある.

熱処理前はアモルファス状態であり磁化の温度変化は大きく、キュリー温度は約 593 K と低い. これに対して 823 K で熱処理した合金は磁化の温度変化は小さくなっており主相のキュリー温度は著しく高くなっている. これはファインメットはアモルファス状態ではないことを裏付けている. また、キュリー温度は約 843 K であり、純 α Fe より低く Fe₃Si より高い. また、Fe₂B に相当するキュリー温



Fig.9 Temperature dependence of normalized magnetization for as-quenched and annealed $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ alloys.

Table 1 Typical magnetic properties of FINEMET and amorphous alloys.

	Alloy	t /µm	Bs /T	B _r /B _s /%	$H_{\rm c}$ /A·m ⁻¹	μ _r (1 kHz)	Core Loss /kW·m ⁻³	$\begin{array}{c} \lambda_{s} \\ (10^{-6}) \end{array}$	Curie Temp. /K
F	Alloy 1 Alloy 2 FT-1H FT-1M FT-1L	18 18 20 20 20	$1.24 \\ 1.18 \\ 1.35 \\ $	54 58 90 60 7	0.53 1.1 0.8 1.3 1.6	100000 75000 5000 70000 22000	280 280 950 350 310	+2.1 ~ 0 +2.3 +2.3 +2.3	843 833 843 843 843 843
A	Fe-Si-B-M Co-Fe-Si-B-M	20 18	1.41 0.53	16 50	6.9 0.32	6000 80000	460 300	$^{+20}_{\sim 0}$	631 453

度が認められるが、これは測定昇温中に形成されたと考え られる.この結果より、主相はSi等が固溶したbccFeで あると考えられる.またX線回折により格子定数を求め ると約0.2844 nmであり、純 α Feの格子定数0.28664 nm よりかなり小さい.従来報告されているFe-Si固溶体や 超急冷法により作製されたFe-B固溶体の格子定数はSi やBの固溶量が増加するに伴い小さくなることが知られ ており⁽⁶⁾⁽⁷⁾、格子定数が純 α Feより小さいことからファ インメットのbccFe中にはSi等が固溶していると考えられる.また、同一Si量のFe-Si合金より格子定数は更に 小さく、BもbccFe中に固溶していると考えられる.な お、低い熱処理温度条件では当然のことながらアモルファ ス相が残存しているか否かについては現在のところ不明で ある.

Fig.10 に $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ アモルファス合金を熱



Fig.10 Saturation magnetostriction λ_s at room temperature as a function of annealing temperature for Fe_{73,5}Cu₁Nb₃Si_{13,5}B₉ alloys.

処理した場合の室温における飽和磁歪定数 λ_sの熱処理温 度依存性を示す.

λ_sは結晶化温度より高い温度で熱処理することにより 著しく小さくなっており;この結果からもファインメット はアモルファス合金ではないことが理解される.

以上,各種物性値の熱処理による変化から考えても,本 開発合金は結晶主体の合金であると結論づけて良いと思わ れる.

2. Cu, Nb の結晶化に及ぼす影響について

Fig.11 に Fe_{74,5}Nb₃Si_{13,5}B₉アモルファス合金と Fe_{73,5}-Cu₁Nb₃Si_{13,5}B₉アモルファス合金の DSC 曲線を示す.

Cu 添加により結晶化温度は低下し、かつ発熱ピークの 形がブロードに変化している.この変化は結晶化により形 成される相が変化していることを示していると推定される.

Fig.12 に Nb を単独添加した Cu 無添加アモルファス 合金を結晶化させた後の X 線回折パターンを示す.

Cu 添加材は Fig.5 から分かるように bccFe 固溶体に相当する結晶ピークしか認められないのに対して、<math>Cu無 添加材は $bct Fe_3B$ や $Fe_{23}B_6$ に対応する Fe_B 化合物が 認められ Cu添加により bccFe 固溶体が形成しやすくな



Fig.11 DSC curves of amorphous $Fe_{74,5}Nb_3Si_{13,5}B_9$ alloy and $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$ alloy.



Fig.12 X-ray diffraction pattern of Fe74.5Nb3Si13.5B9 alloy crystallized at 823 K for 3.6 ks.



Fig.13 Microstructure of $Fe_{74,5-x}Cu_xNb_3Si_{13,5}B_9$ alloys annealed (a) at 823 K for 3.6 ks; (b) at 823 K for 3.6 ks; (c) at 823 K for 3.6 ks; (d) at 823 K for 3.6 ks.



Fig.14 Microstructure of $Fe_{76,5-x}Cu_1Nb_aSi_{13,5}B_9$ alloys annealed: (a) at 693 K for 1.2 ks; (b) at 773 K for 3.6 ks; (c) at 823 K for 3.6 ks; (d) at 873 K for 3.6 ks.

り, 化合物形成が抑制されることがわかる.

Fig.13 に Fe_{74.5-x}Cu_xNb₃Si_{13.5}B₉ 合金の最適熱処理後 のミクロ組織を示す.

Cu 無添加材はかなり結晶粒が大きいのに対して Cu 添 加材の結晶粒は著しく小さい.また, Cu 0.5 at% 添加材 は不均一の形態の結晶粒が少し形成しているが Cu 1 at%, 1.5 at% の場合は非常に均一な組織になっている.この結 果より, Cu には結晶核形成効果があると推定される.

次に Nb の影響について考察する. Fig.14 に最適熱処 理後の Fe_{765-a}Cu₁Nb_aSi₁₃₅B₉ 合金のミクロ組織を示す.

Nb 添加により結晶粒は著しく微細化されるが3 at% を 越えると変化は顕著ではなくなる.ところで、Nb を添加 すると結晶化温度が上昇することが知られているが⁽⁸⁾、本 系合金ではこの Nb の結晶化を抑制する効果が結晶粒微細 化に影響を与えていると考えられる.

以上の結果をまとめ Cu と Nb の複合添加の結晶化組織 に与える影響について考察する.

Fig.15 に Cu と Nb を複合添加した Fe-Si-B 系アモル ファス合金の結晶化模式図を示す.

急冷状態はアモルファス状態であり強制的に Cu を固溶 した状態となるため組成揺らぎは小さい.しかし, Cu と Fe の相互作用パラメーターが正でありお互いに分離する 傾向があるため,これを熱処理するとアモルファス状態で あっても組成ゆらぎが生じ,Fe リッチ領域が形成しここ を核にして結晶化が進行していく.しかし,Nbが存在し ない場合は bccFe 固溶体結晶粒の周囲の結晶化温度が低 いため,容易に結晶粒は成長できると考えられる.このた め,Cu 単独添加の場合は結晶粒があまり微細化しないと 考えられる.これに対し,更にNbを添加した場合は bccFe 固溶体粒周囲の結晶化温度が Nb の効果によりかなり高く なるため,bccFe 固溶体結晶粒はあまり成長せず,Cu の 効果により Fe リッチ領域が形成するとそこが優先的に結 晶化し,最終的に組織は著しく微細化されると考えられる. なお Nb に換えて W,Ta,Mo 等の結晶化温度上昇に効果



Fig.15 Saturation crystallization process of Fe-Cu-Nb-Si-B alloys.

がある元素を添加しても同様の組織となり同様のモデルを 適用できると考えられる.

V. 結 言

優れた軟磁気特性を示す新しい Fe 基合金を開発することを目的に Fe-Si-B系アモルファス合金の添加元素および熱処理条件等を検討し以下の結論を得た.

(1) Cu と Nb, Ta, W, Mo等を複合添加することにより Co 基アモルファス合金に匹敵する優れた軟磁性が得られることを新規に見いだした.

(2) 上記特性は上記組成のアモルファス合金を熱処理に より結晶化することにより得られる.

(3) 新開発合金「ファインメット」は 10 nm 程度の粒 径の超微細な bccFe 固溶体結晶からなる合金である.

(4) 結晶化により超微細な結晶粒が形成する理由は Cu による bccFe 結晶核形成効果と Nb による結晶粒成長抑 制効果のためであると考えられる.

(5) 超微細結晶軟磁性合金「ファインメット」が優れた 軟磁性を示す理由は結晶化により bccFe 固溶体が形成し, 磁歪がアモルファス状態より小さくなることと,均一な超 微細な結晶粒組織となるため,結晶磁気異方性に起因する 局所異方性が通常の粒径の合金より小さくなり異方性の分 散が小さくなるためであると考えられる.

(6) 「ファインメット」は高飽和磁束密度,低磁歪で高 周波磁気特性にも優れるため,高周波トランス,各種チョー クコイル,可飽和リアクトル等幅広い応用が期待できる.

終りに,本研究を進めるにあたりミクロ組織観察に御協 力頂いた当社桑名工場小熊 繁氏ならびに素材研究所五十嵐 芳夫氏に深く感謝致します.

文 献

- (1) 宮崎健,山内清隆,荒川俊介,吉沢克仁,中島 晋:日本金属学会会報,26(1987),299.
- (2)河本 修,藤島広毅,隅谷真二,糸雅宏好,尾島 輝彦:日本金属学会会報,27(1988),293.
- (3)石綿延行,若林千鶴子,松本隆幸:信学技報,MR 86-22(1986),9.
- (4) H. Hoffmann : IEEE Trans. Magn., MAG-9 (1973), 17.
- (5) H. Hoffmann : IEEE Trans. Magn., MAG-4 (1968), 32.
- (6) R.M.Bozorth: Ferromagnetism, D.Van Nostrand Co., (1951), p.74.
- (7) J.I.Budnick, F.H.Sanchez, Y.D.Zhang, M.C. Hoi, W.A.Hines, Z.Y.Zhang, S.H.Ge and R. Hasegawa: IEEE Trans. Magn., MAG-23 (1987), 1937.
- (8) H.Yoshino, K.Inomata, M.Hasegawa and T. Kobayashi : J. Appl. Phys., 55(1984), 1751.