非晶質磁性材料とその応用

工 藤 實 弘[†], 高 山 新 司[†]

20 世紀後半に誕生した非晶質合金はその機械的・化学的・磁氣的性質等々に従来の結晶質材料にない優れた物理的特性を示す。特に近年その強磁性体を示す非晶質合金の優れた軟磁気特性に注目して電気機器材料としての評価を勝ち得て来ている。本稿ではこの新材料について主に磁性材料の応用を中心として非晶質合金の磁気特性を紹介した。

1. ま え が き

電気機器材料として現在多く用いられている軟磁性材料はすべて結晶質材料（例えばケイ素鋼板、パーマロイ、センダスト、フェライト等）であり、それらは合金組成、加工、熱処理等を最適化することにより結晶磁気異方性や磁歪を制御し、それぞれの用途に応じた特性を得て来た。しかし最近、溶湯を 1 秒間に百万度という途方もない速い速度で超急冷することにより誕生した非晶質合金は、従来の結晶質材料の域を脱した優れた物理的特性を示し、新しい実用材として多くの注目を集めている。

この非晶質合金は高温で自由に動き回っていた原子の動きを超急冷による過冷却で急激に止め、液体に似た構造を室温にもたらすことにより初めて実現可能となった。したがって、その原子構造は結晶質材料のような格子が周期的な長範囲規則性を持たず、 $10\sim 20\text{ \AA}$ 以下の短範囲規則度だけを持つ等方均一な無秩序稠密構造をとる¹⁾。

この特異な原子構造により、その磁性体は結晶質材料のような結晶磁気異方性や結晶粒界等、磁壁移動に障害となるものがないために、既存の結晶質材料では得られない低保磁力、高透磁率が容易に得られる^{2)~4)}。また、非晶質構造であるがゆえに結晶質材料と比べて電気抵抗が約 2~3 倍大きく、そのため渦電流損失が小さく優れた高周波磁気特性を示す。

その他、機械的性質は結晶質材料のようなすべり面を持たないため理想強度に近い高強度を示し、しかも高靱性⁵⁾⁶⁾を有する。その化学的性質は Cr, P の同時少量添

加により容易に優れた耐食性が得られ⁷⁾、その生産性は溶湯からいきなり厚さが約 $10\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ の薄帯⁸⁾⁹⁾（リボン）が得られるので、生産コストが低くてすむ等、従来材料では得られなかった優れた特徴をあげることができる。

しかしその反面、非晶質構造は過冷却で得た準平衡相であるため、常に熱により平衡相に移行する傾向を示し、ある温度以上では結晶化が起こり、またその結晶化温度よりもはるかに低い温度（ $100\sim 150^\circ\text{C}$ ）で構造緩和を起す等、熱不安定性¹⁰⁾を示す大きな欠点がある。特に低温での構造変化は脆化、磁気特性の劣化等の経時変化を伴うので実用上大きな問題となっている。

しかし最近では、この熱不安定性による経時変化の問題も合金組成あるいは熱処理の最適化をはかることにより克服されつつあり、この 20 世紀後半に誕生した新材料は次第に工業的実用材料としての評価を勝ち得てきている。

現在、非晶質磁性合金を用いアメリカでは電力用トランス材料の応用研究開発が、日本では磁気ヘッド材料の応用研究を中心に、さまざまな分野の研究開発が行われている。

本稿では、この 20 世紀後半に期待される新材料として登場した非晶質合金について、まず製造法とその歴史的背景を述べた後、主に磁性材料の応用を中心として非晶質合金とはどういうものかについて解説を試みる。

2. 作 製 法

最初の非晶質磁性合金が誕生した頃は 図 1(a) に示すように数百 mg の熔融金属を落下させ、それをうまく空間で 2 枚の銅製サブストレートで狭むようにたたくピストンアンビル法¹¹⁾を用い超急冷を得ていた。しかし、この方法だとごく少量の不定形薄片しか得られず、定量

[†] 株式会社日立製作所中央研究所

"Ferromagnetic Amorphous Alloys and Their Industrial Applications" by Mitsuhiro Kudo and Shinji Takayama (Central Research Laboratory, Hitachi, Ltd., Tokyo)

図1 非晶質合金作製法

的な軟磁気特性測定には不向きであった。

しかしその後、1969年にはペンシルバニア大学でドラムの内壁を利用した遠心急冷法〔図1(b)参照〕により、また1970年にはハーバード大学で2つのロールの間隙を利用した双ロール法〔図1(c)参照〕によって、形状均質な長いリボン状の非晶質合金製造法が発表されるにおよび、あらゆる分野での特性評価が可能となった。

そして1973年には、米国のアライドケミカル社がロールの外壁を利用した単ロール法〔図1(d)参照〕で大量生産に成功し商業ベースに乗せて売り出すに及び、新しい実用材料としての研究開発が急速に進んだ。

さらに、より速い冷却速度で連続的に非晶質リボンが作製できる内壁急冷法〔図1(e)参照〕や図1(d)の単ロール法の真空中での製造技術の開発も行われたが、現在、工業的には大気中での単ロール法、双ロール法の製造法が主流となっている。

いずれの方法でも、その得られる急冷速度の実測値は約 10^6 K/s ときわめて高い値を示し、合金組成によって多少異なるが、一般に非晶質合金を得る急冷速度の目安となっている。

その他、非晶質合金を作製する方法として、ノズルを用いないアメリカ Battel 研究所の溶湯滴下抽出法、東北大学増本研のレビテーション法があり、線状非晶合金作製法としてアライドケミカル社の Free Jet Spinning 法、大阪大学大中の回転液中紡糸法等がある。

また粉末非晶質合金作製法に関しては、アライドケミカル社の回転ドラムアトマイズ法、九州大学成田らの Spark Erosion 法、アトマイズ法、京都大学新宮らの溶湯溶射法等があり、非晶質薄膜作製法としてスパッタ法、

蒸着法、電解析出法等多くの作製技術があるが、その詳細についてはここでは割愛させていただく。

3. 合金組成と構造

理論的には、どんな金属あるいは合金でも充分速い速度で超急冷してやりさえすれば非晶質化できるが¹²⁾、実際には現在、技術的に実現可能な急冷速度は高々 10^6 K/s であるため、その非晶質化できる合金組成には自ら一定の制約がある。

一般に、この急冷速度で非晶質化できる合金組成は、経験的にも理論的にも共晶点近傍の組成が有利であることがわかっている。このような合金組成の非晶質合金のなかで、強磁性体を示すものとして現在では数えられぬほどの非晶質磁性合金が報告されているが、それらは大別して2つのグループに分けられる。

ひとつは組成式が TM-X で表わされる金属-非金属系で、ここで TM は磁性金属元素 (Fe, Ni, Co 等)、X はガラス化元素と呼ばれる非金属元素 (B, Si, C, P 等) であり、X を 15~30 at % 含む共晶点付近の組成を持つことを特徴としている。

もうひとつのグループは、組成式が TM-M で表わされる金属-金属系で、ここで TM は上記と同じ磁性金属元素であり、M は Zr, Ti, Hf 等の金属元素で M を 8~15 at % 含む共晶点近傍の組成を持つことを特徴としている¹³⁾。

後者の金属-金属系非晶質磁性合金は、ごく最近報告されたものであり、作製もやや困難であることもあって、現在のところ工業的には金属-非金属系非晶質磁性合金が研究開発の主流となっている。

さて、このような超急冷によって得られる非晶質合金の密度を測定すると、それと同じ組成の結晶質と比べて約1%以下しか違わず、きわめて稠密充填な原子構造を持っている。この非晶質合金の原子構造は X 線、中電子線、電子線回折、EXAFS、FEM 等によって研究されているが、一般的な特徴として、X 線回折強度曲線では結晶構造のような格子面での鋭い回折ピークが現われず、図2(a)の例¹⁴⁾¹⁵⁾で示すように液体構造に似た強度曲線を示し、ブロードな主ピークとそれに続く、より強度の小さいピーク群からなっている。

しかし、液体の回折強度曲線と違って非晶質合金のそれは一般に、主ピークの強度が液体のそれよりも強く、第2ピークにショルダーと呼ばれる段があることを特徴としている。

この非晶質合金を電子顕微鏡で観察した時の明視野像を図2(b)の左側に、その電子線回折パターンをその右

(a) X線回折強度曲線：——非晶質 Fe¹⁴⁾—— (b) Fe₄₀Ni₄₀P₁₄B₆ 非晶質合金の透過電子顕微鏡観察 左側-明視野像, 右側-回折パターン

図 2 非晶質合金の構造解析

側に示す。図で明らかのように、その電顕観察の明視野像は結晶質材料のそれと違って干渉縞のようなコントラストがなく、位相差による濃淡だけが見えることを特徴としている。また、その電子線回折パターンもX線回折強度曲線と対応してブロードな強度の強い主リングとそれに続く強度の弱いリングから成ることを特徴としている。

こうして得られる回折強度曲線の解析と電子計算機による計算シミュレーションを対応させることにより、非晶質構造モデルの研究が多くなされてきた。現在、非晶質構造モデルとして構造の大部分が四面体、八面体の遷移金属元素の格子からなり、残りが比較的大きな空隙を持つ格子の空隙に原子半径の小さな非金属元素が入りこんだ無秩序稠密充填構造が多く提唱されている¹⁶⁾。しかし最近では微結晶モデルも提唱されるようになった¹⁷⁾¹⁸⁾。

4. 磁性材料としての応用

4.1 磁気特性

非晶質磁性合金は、原子の配列が無秩序であっても磁気的には磁気モーメントの方向が互いに一樣であれば長距離秩序を持つことができる。実際、磁区構造の観察で、単ロール法作製試料表面では試料全体にきわめて大きな 180° 磁区（例えば幅 500 μm、長さ約 1 mm）がリボン長手方向と平行に存在する（ところどころにメーズ磁区も共存しているが）¹⁹⁾ ことや、またメスbauer分光法、トルク測定等から、一般にリボン長手方向に 10³ erg/cm³ 程度の面内一軸異方性が存在すること等から、それをうかがうことができる。

しかし非晶質磁性合金では、これらの磁壁や一軸磁気異方性の方向は、磁場中熱処理で磁場印加方向へ容易に変化する特徴がある。現在、これら非晶質磁性合金の誘導磁気異方性の起因として磁性元素どうしの原子対の異方的分布が主として考えられている²⁰⁾。

一方、磁性で最も基礎知識となる磁気モーメントはどうかというと、非晶質構造はガラス化元素が磁性金属元素の電子殻の空孔に電子を放出し非晶質構造を安定化しているので、磁性金属原子が持っている磁気モーメントはガラス化元素を含まないそれと比べて少し減少している²¹⁾。したがって、飽和磁束密度だけに関する限り、非晶質合金は結晶質合金よりも低く不利と言えよう。

(a) 飽和磁束密度 B_s (T)²²⁾ (b) キュリー温度 T_c (°C)²²⁾
磁歪定数 λ_s ($\times 10^{-6}$)²³⁾図 3 (Fe, Co, Ni)₈₈Si₈B₁₄ 非晶質合金の磁気特性

非晶質磁性合金の軟磁気特性は、作製されたままの状態では低い保磁力 (H_c = 約 $8 \sim 0.8 \text{ A/m}$ ($0.1 \sim 0.01 \text{ Oe}$)) と高い最大透磁率 ($\mu_{\max}$ = 約 $10 \sim 300 \times 10^3$) が得られるが、その初期透磁率は約 2,000 以下とあまり大きくはない。非晶質構造であるにもかかわらず、この小さな初期透磁率の値は、作製時になんらかの理由で導入された原子対異方性、残留歪等による局所的誘導磁気異方性が主な原因となっている。

このことは、後で述べるように合金組成で磁歪を小さくしたり、熱処理で原子対の異方的分布を減ずることにより、さらに軟磁気特性を向上できる可能性を含んでいる。

図 3 に非金属元素量を一定とした擬三元系非晶質合金 (Fe, Ni, Co)₇₈Si₈B₁₄ の室温での (a) 飽和磁束密度²²⁾, (b) キュリー温度と磁歪定数²³⁾の値を示す。図から明らかのように、結晶質金属と同様非晶質合金でも、これらの磁気特性は磁性元素の量あるいはそれらの組成比によって大きく変化している。ここで Fe 側では高い飽和磁束密度 ($B_s \geq 0.12 \text{ T}$) と高い磁歪定数 $\lambda_s (230 \times 10^{-6})$ が得られることに注目すべきである。

非晶質合金は低保磁力、高透磁率が容易に得られることから、前者の高飽和磁束密度の Fe 基非晶質合金からは優れたトランス材料が、後者の高磁歪の特性からは優れた磁歪応用材料が期待できる。

ところで、非晶質合金の磁歪定数は飽和磁化とともに Fe-Co 系では一般に $\lambda_s \propto M_s$ が、Fe-Ni 系では $\lambda_s \propto M_s^2$ の関係で変化することがわかっている²⁴⁾。一方、図 3 (b) の磁歪定数の値から Fe-Ni 系では Fe: Ni = 82: 18 で、Co-Ni 系では Co: Ni = 46: 54 で、Co-Fe 系では Co: Fe = 94: 6 の組成付近で磁歪零が得られる。したがって、この合金組成付近で特に初期透磁率の高い軟磁性材料が得られる可能性がある。

後で述べるように、これら磁歪が零の高透磁率材料は磁気ヘッド材料として有望であるが、図 3 (b) から Co-Fe 系を除いて Fe-Ni 系、Co-Ni 系の磁歪零の非晶質合金はキュリー温度が低すぎ実用に適さない。Co-Fe 系あるいはそれに少し Ni が加わった磁歪零の組成では飽和磁束密度も $0.8 \sim 1.1 \text{ T}$ と高く、従来の結晶質材料にない高飽和磁束密度、高透磁率の磁気ヘッド材料が生まれる可能性をもっている。

4.2 磁気ヘッド材料としての応用

(1) 磁気ヘッド材料に要求される特性

最近オーディオ・ビデオ機器の進歩は目覚ましいものがあるが、それらは磁気記録技術の進歩に負うところが多い。特に磁気テープは機器のコンパクト化とともに、より高い記録密度と、より良い音質、画質の向上が望ま

れ、高保磁力で残留磁化の高い記録媒体が要求されている。それと並行してこれを記録・再生する磁気ヘッド材料には、より高い飽和磁束密度を有し、低周波・高周波両帯域でより高い初期透磁率を持つ磁性材料の開発が望まれている。

これらの要望に答えて最近、記録媒体では従来の磁気テープに比べて保磁力 H_c 、残留磁化 B_r が約 2 倍程度もある Fe 粉からなるメタルテープ ($H_c \sim 88 \times 10^3 \text{ A/m}$, (1100 Oe), $B_r \sim 0.33 \text{ T}$ ($3,300 \text{ kG}$)) が登場し、高周波帯域での出力 (MOL) と出力・雑音比 (C/N) も大幅に改善でき、磁気記録のより高密度化が可能となった。

しかしながら、既存の飽和磁束密度 B_s の低いパーマロイ、フェライトを用いたヘッドでは、記録に際し、このメタルテープを十分に磁化する前にヘッドコアの飽和が生じ、このテープの性能を充分に生かすことができなくなってきた。したがって近年、特に従来材料の特性を凌駕する新磁気ヘッド材料の開発が望まれている。

一般に磁気ヘッド材料に要求される物理的特性とその理由を以下に記す。

- (1) 使用周波数帯域での初期透磁率が大いこと——ヘッド効果の向上をはかる。
- (2) 飽和磁束密度 B_s が大きいこと——高保磁力記録媒体を磁化して記録するため。
- (3) 保磁力 H_c が小さいこと——記録時のヒステリシス損失の減少、再生時の帯磁ノイズの軽減。
- (4) 電気比抵抗 ρ が高いこと——記録・再生時の渦電流損失の減少 (ヘッド効率の向上)
- (5) 磁歪 λ_s が小さいこと——摺動ノイズの減少、加工劣化の減少。
- (6) 耐摩耗性・耐食性が良いこと——ヘッドの長寿命化。
- (7) 加工劣化が少ないこと——ヘッド作製時の加工工程での特性劣化を減ずるため。
- (8) 加工性が良好なこと——精密加工、量産性、低コスト化がはかれる。
- (9) 温度上昇による特性劣化が少ないこと——ヘッド作製時の樹脂接着、テープとの高速走行時の局部温度上昇での劣化を減じる。

以上のことから分かるように、磁気ヘッド材料には他の磁性応用材料よりもかなり厳しい制約が課せられている。これに対し、最近新しく登場した非晶質磁性合金の特性を列挙すると、

- (1) Co: Fe = 94: 6 の組成比で磁歪がほぼ零で高飽和磁束密度 ($B_s = 0.8 \sim 1.1 \text{ T}$) が得られる。
- (2) 低保磁力、高透磁率が容易に得られる。

- (3) 電気比抵抗が結晶材料と比べて約 2～3 倍高く渦電流損失が少ない、
- (4) 高硬度（ビッカース硬度 $H_v=700\sim1,000$ ）が容易に得られ、高耐磨耗性が期待できる。
- (5) Cr 少量添加により高耐食性が得られる。
- (6) 高靱性で加工性が良い。
- (7) 作製されたままで厚さが約 $10\sim30\ \mu\text{m}$ の薄帯が容易にでき、渦電流損失が減少できる。

等々、磁気ヘッド材料として最適の特性を有していることがわかる。しかし、この非晶質合金の特性すべてが実用材として適合しているかという点、残念ながらそうではない。前に述べたように非晶質合金の最も大きな欠点である熱不安定性の問題がある。

非晶質合金は、その結晶化温度よりもはるかに低い温度（ $100\sim150^\circ\text{C}$ ）で脆化等の機械的特性の劣化、透磁率・保磁力等の軟磁気特性の劣化等の経時変化を示し、実用材として用いる場合大きな問題となることはいうまでもない。したがって、この材料の実用化にあたっては、この熱不安定性をいかに回避あるいは抑止するかが大きな課題となっている。それゆえ、材料探索では高い熱安定性を示す合金組成を選ぶ必要がある。

一般に、合金組成によっても多少異なるが、この低温での経時変化は結晶化温度が高い非晶質合金ほど小さく、高い熱安定性を示す傾向にある。それゆえ、材料探索で高い熱安定性の非晶質合金を得るには（必ずしも一般的ではないが）高い結晶化温度を示す合金組成を選ぶべき。

非晶質合金の構成元素で非金属元素（ガラス化元素）間だけでみた場合、Si-B 系が最も高い結晶化温度を示し、事実低温でも高い熱安定性を示す²⁵⁾。一方、構成元素の金属元素間だけでみた場合、その熱安定性を脆化のしやすさで評価すると、Fe 系合金は Co 系や Ni 系合金よりも脆化傾向が著しく熱安定性が悪い。しかし、これら熱安定性の悪い合金系でも熱処理により経時変化を抑え、実用に耐える材料を得ることができる。

これは結晶化温度以下の高い温度で短時間熱処理することにより、原子の再配列による構造緩和を起こさせ、より安定な原子構造を得ることにより、その熱処理温度以下の使用温度で構造変化を起こしにくくしたものである。

このようにして非晶質合金の熱安定性の問題も合金組成、熱処理の最適化を行うことにより、次第に実用に耐える材料が得られてきている。

さて金属-非金属系非晶質合金で磁気ヘッド材料として好ましい組成は、前述したように磁歪零の近傍に限られることから、この磁歪零の磁性元素の組成比を一定と

図 4 $(\text{Co}_{0.94}\text{Fe}_{0.06})_x\text{Si}_{80-x}\text{B}_{20}$ 非晶質合金の飽和磁束密度 B_s 、キュリー温度 T_c 、結晶化温度 T_x

して、どこまで高い飽和磁束密度で、高透磁率、高熱安定性が得られるかがひとつの非晶質合金磁気ヘッド材料開発の指針となっている。

Co と Fe の組成比を一定として磁性元素の量と非金属元素の量の比を原子比で $(\text{Co}_{0.94}\text{Fe}_{0.06})_x\text{Si}_{80-x}\text{B}_{20}$ のように変化させた時の飽和磁束密度 B_s 、キュリー温度 T_c 、結晶化温度 T_x の組成依存性を図 4 に示す。磁性元素総量が増加するに従い B_s 、 T_c は単調に増加するが、 T_x は逆に単調に減少している。

図では磁性元素の総量 x が約 75 at %（飽和磁束密度 $B_s=0.8\text{T}$ ）で T_c と T_x はほぼ等しくなり、 $x < 75$ at % では $T_c < T_x$ の材料が、 $x > 75$ at % では $T_c > T_x$ の材料が得られる。

しかし、これら合金系の低周波帯域（ $1\sim50\text{kHz}$ ）での初期透磁率 μ_i はすべて $1,000\sim5,000$ と低く、作製されたままの状態では、特性においても磁気ヘッド材料として用いることができない。

非晶質構造にもかかわらずこの低い μ_i の値は、前述したように、非晶質合金作製時に何らかの理由で導入された歪や、磁性元素どうしの原子対の異方的分布等による局所的誘導磁気異方性が磁壁を動きにくくするためにある。

歪による磁気異方性は磁歪がきわめて小さいことや、 $(\lambda_s\sim10^{-7})$ 、非晶質合金では結晶化温度以下の短時間熱処理で簡単に除去できること等から、ほとんど問題とならないだろう。したがって高い μ_i を得るには、主として原子対による局所的磁気異方性を減ずる方法を講ずればよい。

この方法には一般にキュリー温度 T_c 以上の温度から

図5 通常熱処理後の熱処理温度 T_a と初期透磁率の関係

急冷する熱処理法が考えられる（以後、焼鈍後急冷する熱処理を通常熱処理法と呼ぶ）。この場合には原子対による単軸異方性が生じるような原子の異方的分布を実現する余裕がないまま低温にもたらされるから、磁壁の安定化が起こらない。

しかし非晶質合金では結晶化による特性劣化があるため、この熱処理が適用できる熱処理温度 T_a は $T_c < T_a < T_x$ の範囲に限られる。そのためキュリー温度 T_c が結晶化温度 T_x よりも低い非晶質合金の方が、この方法での磁気特性改善に有利である。

図5に T_c が T_x よりも低い $(\text{Co}_{0.94}\text{Fe}_{0.06})_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ 非晶質合金 ($T_c = 450^\circ\text{C}$, $T_x = 500^\circ\text{C}$) と T_c が T_x よりも高い $(\text{Co}_{0.94}\text{Fe}_{0.06})_{79}\text{Si}_{10}\text{B}_{11}$ 非晶質合金 ($T_c = 750^\circ\text{C}$, $T_x = 440^\circ\text{C}$) の各温度で熱処理後の初期透磁率 μ_i (20 kHz) の変化を示す。

同図から明らかなように $T_c < T_x$ 材では $T_c < T_a < T_x$ で μ_i が大きく改善されていることがわかる。それに反し T_x 以上あるいは T_c 以下の熱処理では μ_i が劣化している。前者の μ_i の劣化は結晶化による特性劣化のためであり、後者のそれは熱処理により内部磁化がより安定化するように原子対により単軸異方性が強くつき、磁壁が安定化するためであると考えられる。

一方 $T_c > T_x$ 材では、 T_c 以上の温度での熱処理では結晶化が起こるため、磁気特性が改善できず、また T_x 以下の熱処理では上記と同じ理由で磁気特性は劣化する。一般に T_c 以上 T_x 以下の熱処理により磁気特性を改善するためには、 T_c があまり T_x に近接する非晶質合金では熱処理時に結晶化が起こり磁気特性をかえって悪くするため、経験的に $T_x \geq T_c + 40^\circ\text{C}$ の非晶質合金が特に有利である。

図6 各種磁性材料の初期透磁率 μ_i の周波数依存性

図5で、透磁率を改善した試料の μ_i の周波数依存性を図6に示す。同図には比較のため現用磁気ヘッド材料のパーマロイ（厚さ $25\mu\text{m}$ ）、センダスト（厚さ $70\mu\text{m}$ ）、Mn-Zn フェライトの周波数依存性も同時に示してある。

非晶質合金はパーマロイ、センダストと比べて電気抵抗が高いため渦電流損失が少なく、高い周波数帯域まで高透磁率を示し、 μ_i の周波数依存性がより平坦であることを特徴としている。

この μ_i の周波数依存性が平坦であることを利用して、ソニー社では、この非晶質合金をレコードのカートリッジのコア材に用いることにより、きわめてノイズの低いMMカートリッジを作ること成功している。

一方現在、ビデオヘッド材料として汎用されているMn-Zn フェライトの透磁率の周波数依存性と比較した場合、低周波帯域では非晶質合金の μ_i はフェライトのそれよりも大きい、ビデオ周波数帯域の高周波域では逆にフェライトの方が非晶質合金のそれよりも大きい。この高周波帯域での透磁率の値の差異は、主に電気比抵抗の差異による渦電流損失の違いによるものであるが、非晶質合金でも厚さを薄くしていくと、フェライトと同程度以上の μ_i の値が高周波帯域でも実現できる。

さて $T_c > T_x$ 材の高飽和磁束密度を有する非晶質合金 ($B_s \geq 10\text{kG}$) でも、回転磁場中熱処理という特殊な熱処理を施すと磁気特性が改善できる。この熱処理法では熱処理材を、それと相対的に回転する磁場中で磁化の方向を常に回転させながら熱処理するため、磁性元素は磁化の方向に異方的に分布できにくくなり、異方性が減じる。

実際 $T_c > T_x$ 材の $(\text{Co}_{0.94}\text{Fe}_{0.06})_{79}\text{Si}_{10}\text{B}_{11}$ 非晶質合金

図7 Co-Fe-Si-B 系非晶質合金の熱処理後の透磁率の経時変化²⁶⁾ (μ_0 : 熱処理後の初期透磁率, μ/μ_0 : 48 時間時効後の透磁率劣化)

を用い 10 kG の磁場中で試料を回転しながら, 350°C で熱処理すると μ_i (20 kHz) が約 19,000 にも上昇し, 優れた軟磁性材が得られる。

さて, このような通常熱処理法, 回転磁場中熱処理法によって得た高透磁率非晶質合金を実際に磁気ヘッド材料として使用するには, 温度に対し磁気特性が安定でなければならない。高分解能電子顕微鏡を用いた構造観察からは, これら T_g 以下の熱処理では微結晶と定義できないまでも原子配列の局所的規則化が起っており, 熱的には安定化の方向に進むことが観察されている⁴¹⁾。

しかし透磁率 μ_i は熱処理により構造が安定したにもかかわらず, 一般にその熱処理温度よりもはるかに低い温度で顕著な経時変化を示す。その様子を 図7 に示す²⁶⁾。

これは, さまざまな透磁率の初期値 μ_0 をもつ Co-Fe-Si-B 系非晶質合金で, 48 時間時効処理した後の透磁率の劣化率 μ/μ_0 を表わしてある。合金組成によっても異なるので一般的ではないが, 図7 の Co-Fe-Si-B 系非晶質合金では, 初期値 μ_0 が大きいほど透磁率の経時変化が大きい傾向にある。

しかし, この透磁率の経時変化も合金組成, 熱処理法を最適化することにより軽減でき, 充分実用に耐える非晶質合金材料も得られてきている。

(2) 磁気ヘッド特性

メタルテープの実用化にともない, オーディオ磁気ヘッド材料では現在 B_s の高いセンダストが主流となっているが, 非晶質磁性合金はそれと競合すると考えられる。センダストと比較した場合, まだ現在のところ実用に耐える非晶質磁性合金の B_s はやや劣る。しかし加工性, 耐食性, それに図6に示す透磁率の周波数特性はセ

図8 非晶質合金試作ビデオヘッド, Mn-Zn フェライトヘッド, センダスト合金ヘッドの出力の周波数依存性²⁸⁾

ンダストより優れているといえよう。

柳内ら²⁷⁾は $\text{Co}_{71.5}\text{Fe}_{2.5}\text{Mn}_{15}\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$ 非晶質合金を用いた録再兼用磁気ヘッドを試作し, メタルテープを用いた時の特性をセンダストのそれと比較している。非晶質合金はセンダストと比べて電気比抵抗が約 1.5 ~ 2 倍も大きいことや, 試料厚さもより薄いこともあって, 高周波帯域での損失が低くなる特徴がある。そのため, センダストと比べてバイアス電流が小さくてすみ, 高周波域の MOL が大きい。また, 非晶質合金ヘッドはフェライトやセンダストのヘッドで出る摺動ノイズが全く出ないことも, 大きな特徴のひとつであると報告している。

次に, 大友ら²⁸⁾が報告した非晶質合金の試作ビデオヘッドの自己録再出力を 図8 に示す。非晶質合金を用いたヘッドは $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁性粉テープ ($H_c = 5.6 \times 10^4$ A/m (700 Oe), $B_r = 1.2$ T) の場合 4.1 MHz の出力はセンダスト合金ヘッドと比べて約 13 dB も大きく, また Mn-Zn フェライトヘッドと比べて約 1 ~ 2 dB も大きい出力が得られる。

非晶質合金ヘッドとメタルテープ ($H_c = 9.9 \times 10^4$ A/m (1,200 Oe), $B_r = 0.3$ T) を組合せた場合は, 従来の Mn-Zn フェライトヘッドと $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁性粉テープの組合せに対し, 1 ~ 6 MHz で約 7 ~ 8 dB の出力向上が得られている。

このように, ビデオヘッドにおいても非晶質合金は既存材料よりも優れており, 特にメタルテープを用いた時より顕著に現われている。

さて最後に, 磁気ヘッド材料として重要な耐摩耗性はどうかというと, 残念ながら Co-Fe-Si-B 系非晶質合金

表 1 高飽和磁束密度 Fe 基非晶質合金の磁気特性

Alloys	B_s (T)	H_c (A/m)	B_r/B_s	μ_m ($\times 10^3$)	ρ ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	T_x ($^{\circ}\text{C}$)	d (g/cc)	λ_s ($\times 10^{-6}$)
$\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ ³¹⁾	1.6	3.2	0.77	320	145	374	420	7.4	30
$\text{Fe}_{84}\text{B}_{10}\text{C}_6$ ³⁵⁾	1.7	7.2				327	390		
$\text{Fe}_{82}\text{B}_{10}\text{Si}_8$ ³⁶⁾	1.6	<2.4			130	410	470		30
$\text{Fe}_{82}\text{B}_{12}\text{Si}_6$ ³⁶⁾	1.64	1.6				350	457	7.35	
$\text{Fe}_{83}\text{B}_{15}\text{Si}_2$ ³⁶⁾	1.63	0.64				348	460	7.39	
$\text{Fe}_{72}\text{Co}_8\text{Si}_5\text{B}_{15}$ ³²⁾	1.6	0.56	0.96	2,200	130	470			
$\text{Fe}_{67}\text{Co}_{18}\text{B}_{14}\text{Si}_1$ ³⁸⁾ (2605 Co)*	1.75	6.4	0.8	200	130	415	430	7.56	
$\text{Fe}_{61}\text{B}_{13.5}\text{Si}_{3.5}\text{C}_2$ ³⁸⁾ (2605 SC)*	1.61	6.4	0.84	210	125	370	480	7.3	
$\text{Fe}_{82}\text{B}_{13}\text{Si}_{2.5}\text{C}_{2.5}$ ³³⁾	1.7					360	450	7.41	

(注) B_s =飽和磁束密度, H_c =保磁力, B_r/B_s =角形比, μ_m =最大透磁率, T_c =キュリー温度, T_x =結晶化温度, d =密度, λ_s =磁歪.

* アライドケミカル社メットグラス商標 No.

は高硬度にもかかわらず、センダストよりも一般に約 2～3 倍も悪い (しかしパーマロイと比べると約 3～5 倍程度耐摩耗性が優れている)。

最近、柳内ら²⁹⁾は積層接着樹脂に、硬い $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉末を混入することにより、センダストと同等以上の耐摩耗性を得たと報告している。また、フェライトと非晶質合金の複合ヘッドを試作することにより、フェライトと同程度の耐摩耗性を得たという報告もある³⁰⁾。また最近では、磁気ヘッド材に Co-Zr 系高透磁率非晶質合金を用いることにより、センダストヘッドより高い耐摩耗性を得ている。

以上述べてきたように、非晶質合金の磁気ヘッド材料としての応用では、その問題点が次第に克服されてきており、寸法精度の良い非晶質リボン量産技術の進歩と共に実用材料としての評価を勝ち得つつある。

4.3 トランス材料としての応用

トランス材料としては材料原価が安く、しかもトランスとしての稼働効率を上げるため、できるだけ飽和磁束密度 B_s が高く、低鉄損の軟磁性材料が要求されてきた。非晶質磁性合金は低保磁力で高透磁率が容易に得られ、Fe 基合金で高飽和磁束密度が得られることを前に述べた。そのうえ非晶質構造であるため、電気比抵抗が結晶質材料と比べて約 2～3 倍高く、また約 10～50 μm の薄帯であるため高周波での渦電流損失が低い、高強度・高靱性であるため取扱いがよい、また作製コストが安い等々、トランス材料に適合した特徴をもっている。

一般に、鉄損の低いトランス材料を得るためには保磁力 H_c ができるだけ低く、角形比 B_r/B_s (飽和磁化に対する残留磁化の比) が高い材料であることが望ましい。高飽和磁束密度を有する Fe 基非晶質合金は、作製

されたままの状態では一般に保磁力は約 1.6～16 A/m (20～200 mOe)、角形比は約 0.3～0.4 程度である。

しかし、磁化方向 (リボン長手方向) に結晶化温度以下の温度で磁場中熱処理すると H_c は約 0.56～64 A/m (7～60 mOe)、角形比は約 0.8 以上と大幅に特性が向上し、低鉄損化をはかることができる。

他に、張力下での熱処理法、リボン斜めに磁場を加えて熱処理する斜め磁場中熱処理法等により、さらに低鉄損化がはかられている。

これまでトランス材料候補材として報告された代表的な非晶質磁性合金の磁気特性を表 1 に示す。ここで軟磁気特性の値は磁場中熱処理後の値である。これらの合金系のなかで Fe-B 系は B 元素が高価なので原料費が他の合金系と比べて高く、Fe-B-C 系は原料費は安いが作製しにくく、また熱安定性が悪い。一方、Fe-Co-B-Si 系は Co により B_s を高くすることができるが Co は高価なため原料費が高くなる等の短所がある。

したがって現時点では、熱安定性が高く原料費が比較的安価な Fe-B-Si 系、あるいはそれに C 元素を少量添加して作製を容易にし、しかも B_s の向上をはかった Fe-B-Si-C 系が候補材として主流となっている。図 9 に 60 Hz での各磁束密度レベルでの鉄損を示す。

非晶質磁性合金は、実験値では現在トランス材料として最も良いとされている方向性ケイ素鋼板、HiB 材よりもはるかに低い鉄損値を示す。また 50 kHz の高周波においても、これらの非晶質合金は高周波用トランス材料として現用されているパーマロイ、フェライトよりも、より低い鉄損値を示し、トランス材料として有望であることがわかる。

アライドケミカル社では $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13.5}\text{Si}_{3.5}\text{C}_2$ 非晶質合金

図9 非晶質磁性合金、ケイ素鋼板の60 Hzでの各磁束密度での鉄損

M_4 , M_5 , M_6 はアームコ社製方向性ケイ素鋼板を、M-1H は新日鉄社製 Hi-B 材を示す。斜線部は外径 1.4 cm のトロイダル状で測定した時の種々の非晶質合金の鉄損-磁束密度曲線を示す、L=外径 20 cm トロイダル状の $Fe_{83}B_{15}Si_2$ 非晶質合金、X=外径 20 cm トロイダル状の $Fe_{81}B_{13.5}Si_{3.5}C_2$ 、METGLA 2605 (アライドケミカル社)

を鉄芯に用いた 15 kVA の電力用トランスを作製し、同じ容量の市販トランスと比べて全損失を約半分にすることに成功している⁸⁷⁾。その性能を比較すると、従来材のそれと比べて鉄損、銅損、励磁電力が顕著に低くなっており、稼動時の温度も 70°C と低い。また、そのトランス効率は従来材よりも高い効率 (98% 以上) を示し、500~300 W の広い出力範囲ではほぼ一定という優れた特性を得ている。

このように、非晶質合金を用いたトランスは従来材のそれと比べてエネルギー節約に有利であることがわかる。しかし、Fe 基非晶質合金は磁歪が大きいため、トランスコア作製時に応力あるいは歪が加わると磁気特性が大きく劣化し、従来材と同程度、あるいはそれ以下の鉄損値まで後退する問題がある。それゆえ非晶質合金をトランスコアとして用いる場合、この問題を解決すべくさらに努力が必要とされている。

また材料探索の方でも、磁歪がより小さく、高飽和磁束密度で、より熱安定性の高い Fe 基非晶質磁性合金の開発の努力も行われている。一方、原料費では非晶質合金は現用ケイ素鋼板よりまだまだ高価であるため、今後さらに多量生産に向け原料費軽減をはかなければならない。

このように、非晶質合金のトランス応用には、まだ解決されなければならない多くの問題が残されているが、一步一步実用化に近づきつつある。今後、広幅で寸法精度の良い特性均質な非晶質合金薄帯の量産技術が確立さ

図10 電磁フィルターの構造⁸⁹⁾

れば、さらにそれが現実的なものとなる。

4.4 電磁フィルターとしての応用

高飽和磁束密度が得られる Fe 基非晶質合金を電磁フィルター材に用いる試みがある。これは非晶質磁性合金では、

- ① Cr, P の少量添加によりステンレス鋼よりもはるかに優れた耐食性が得られる。
- ② 低保磁力・高飽和磁束密度が得られる。
- ③ 高強度、高靱性、高弾性の機械的性質を示す。
- ④ 細線が溶湯急冷の一工程で得られる。

等々の特徴に注目した応用である。

電磁フィルターは、鉄鋼廃水中の磁性粉微粒子を吸着することにより廃液を浄化する装置で、その構造例を図 10 に示す⁸⁹⁾。磁性粉微粒子は磁場勾配に置かれた強磁性の細線に吸着され、吸着された微粒子は逆洗により除去される。現在、電磁フィルター材として用いられている SUS 430 材の細線 (厚さ 100~150 μm , $B_s=1.6$ T) の吸着力を、

$$F = I^2 / t \quad (1)$$

(ここで I は磁化強度、 t はフィルター材の厚さを示す)

として概算すると $F=1.7\sim 2.6$ が得られる。それに対して非晶質合金では厚さ 10~20 μm の細線が容易に得られるため、 $B_s=8$ kG の非晶質細線を用いても吸着力が SUS 430 材よりも約 2~3 倍高い $F=3\sim 6$ が得られ、有利であることがわかる。

これらのおおざっぱな吸着力の計算から明らかなように、 B_s が 8 kG でも耐食性が SUS 430 材よりも優れた非晶質磁性合金の細線が得られれば、従来よりも優れたフィルターが得られる。また非晶質磁性合金では容易に低保磁力が得られるから、逆洗による除粉も容易になる。また、その逆洗の際の圧縮力によっても、弾性限が高いため塑性変形がなく、フィルター材としての寿命が長くなる等の利点がある。

表 2 従来材料との比較³⁹⁾

マトリックス材料	保磁力 (mOe)	弾性限 (kg/mm ²)	腐食量 (g/m ²)
非晶質合金	44	200	0.12
SUS 430	900	50	0.61

図 11 水中の Fe_3O_4 の捕捉性能比較³⁹⁾

フィルター材として耐食性をもたせた非晶質磁性合金の特性を SUS 430 材と比較して表 2 に示す。非晶質合金は SUS 430 材と比較して耐食性が約 5 倍、弾性限が約 4 倍も高く、保磁力は約 1/20 も低い。非晶質磁性材料を用いた電磁フィルターの水中の微粒子 Fe_3O_4 の捕捉性能を SUS 430 材と比較して図 11 に示す³⁹⁾。

図から、非晶質電磁フィルターは長時間通水でも SUS 430 材よりもはるかに優れた捕捉性能を示している。

以上、非晶質磁性合金の主な応用について述べたが、他に磁歪を利用した磁歪センサー、遅延線等の応用にも優れた特性を示している。この応用に関しては文献⁴⁰⁾に詳しく紹介されているので、ここでは割愛させていただく。

5. む す び

以上、上記した応用だけをとってみても、この非晶質磁性合金にかかる社会の期待は非常に大きなものがあるといえよう。最近では、この材料の最も大きな欠点である熱不安定性による物理的諸特性の経時変化も克服されつつあり、この 20 世紀後半に“夢の合金”として登場した新材料は、ようやくその実用材料としての評価を勝ち得る段階に到達しつつある。

(昭和 56 年 6 月 11 日受付)

〔参 考 文 献〕

1) K. Suzuki, T. Fukunaga, M. Misawa and T. Ma-

sumoto: Short-Range Structures of Amorphous and Liquid Iron and $\text{Pd}_{0.8}\text{-Si}_{0.2}$ Alloy, SCI, REP, RITU, A 26, 1 (1976) 1

- 2) H. Fujimori, T. Masumoto, Y. Obi and M. Kikuchi: On the Magnetization Process in an Iron-Phosphorus-Carbon Amorphous Ferromagnet, Japan J. Appl. Phys., 13, 11 (1974) 1889
- 3) T. Egami, P. J. Flanders, & C. D. Graham, Jr: Amorphous Alloys as Soft Magnetic Materials, AIP Conf. Proc., 24 (1974) 697
- 4) 高橋 実: 非晶質磁性材料の問題点, 日本応用磁気学会誌, 1 (1977) 6
- 5) T. Masumoto & R. Maddin: The Mechanical Properties of Palladium 20% Si Alloy quenched from the Liquid State, Acta Met., 19 (1971) 725
- 6) S. Takayama & R. Maddin: Tensile Deformation of Amorphous Nickel-Palladium-Phosphorus Alloys, Met. Trans., 7A (1976) 1065
- 7) 奈賀正明, 橋本功二, 増本 健: クロムを含む非晶質鉄合金の耐食性, 日本金属学会誌, 38 (1974) 835
- 8) H. H. Liebermann & C. D. Graham, Jr: Production of Amorphous Alloy Ribbons and Effects of Apparatus Parameters on Ribbon Dimensions, IEEE Trans., MAG-12 (1976) 921
- 9) S. Takayama & T. Oi: Processing Condition of Amorphous Alloys, J. Appl. Phys., 50, 7 (1979) 4962
- 10) H. S. Chen, R. C. Sherwood, H. J. Leamy & E. M. Gyorgy: The Effect of Structural Relaxation on the Curie Temperature Glasses of Fe based Metallic, IEEE Trans., MAG-12 (1976) 933
- 11) P. Duwez: Structure and Properties of Alloys Rapidly Quenched from the Liquid State, Trans. Met. Soc. AIME, 60 (1976) 605
- 12) S. Takayama: Review: Amorphous Structures and Their Formation and Stability, J. Mat. Sci., 11 (1976) 164
- 13) 野瀬正照, 大沼繁弘, 白川 究, 増本 健: (Fe, Co, Ni)-Zr 系非晶質合金の軟磁気特性, 第 85 回日本金属学会講演概要集 (1979.10) 342
- 14) T. Ichikawa: Electron Diffraction Study of the Local Atomic Arrangement in Amorphous Iron and Nickel Films, Phys. Stat. Sol. (a), 19 (1973) 707
- 15) Y. Waseda & M. Ohtani: Static Structure of Liquid Noble and Transition Metals by X-Ray Diffraction, Phys. Stat. Sol. (b), 62 (1974) 535
- 16) J. L. Finney: Random Packing and the Structure of Simple Liquids. I. The geometry of random close packing, Proc. Roy. Soc., 319A (1970) 479
- 17) M. Takahashi & M. Koshimura: Temperature Dependence of the Saturation Magnetization in Amorphous Fe-B Alloys, Jpn. J. Appl. Phys., 16, 9 (1977) 1711
- 18) 谷口 哲: 非晶質合金の生成と構造に関する一考察, 日本金属学会会報, 19, 6 (1980) 420
- 19) H. J. Leamy, S. D. Ferris, D. C. Joy, R. C. Sherwood, E. M. Gyorgy & H. S. Chen: "Rapidly Quenched Metals, 2nd Int. Conf.", ed by N. J. Grant & B. C. Giessen, MIT Press, Boston, Sec. I (1976) 611
- 20) H. Fujimori, H. Morita, Y. Obi & S. Ohta: "Amorphous Magnetism II" ed by R. A. Levy & R. Hasegawa, Plenum Press, New York (1977) 393
- 21) T. Mizoguchi, K. Yamaguchi & H. Miyajima:

- "Amorphous Magnetism, Proc. Int. Symp. on Amorphous Magnetism" ed by H. O. Hooper and A. M. deGraaf, Plenum Press, New York (1973) 325
- 22) S. Ohnuma, K. Watanabe & T. Masumoto: Low Coercivity and zero Magnetostriction of Amorphous Fe-Co-Ni System Alloys, Phys. Stat. Sol. (a), **44** (1977) K-151
- 23) T. Jagielinski, K. Arai, N. Tsuya, S. Ohmima & T. Masumoto: Saturation Magnetostriction and Volume Magnetostriction of Fe-Ni-Co Amorphous Ribbons, IEEE. Trans., **MAG-13** (1977) 1553
- 24) R. C. O'Handley: Magnetostriction of Ferromagnetic Metallic Glasses, Sol. State. Comm., **21** (1977) 1119
- 25) M. Naka & T. Masumoto: Effect of Metalloidal Elements on the Thermal Stability of Amorphous Iron-Base Alloys, Sci. Rep. RITU, **A-27**, 2 (1979) 118
- 26) 椎木一夫, 工藤實弘: (Fe_{0.06}Co_{0.94})-B 系合金の透磁率周波数依存性, 第 85 回日本金属学会講演概要集 (1979. 10) 344
- 27) 柳内征広, 先納治文, 榊間 博, 長谷川享一, 池田賢仁, 山口政次: オーディオ用非晶質磁気ヘッド, 日本応用磁気学会磁気記録研究会 (1980) MR 80-13
- 28) 大友茂一, 椎木一夫, 工藤實弘: 非晶質合金を用いたビデオヘッド, 第 4 回日本応用磁気学会講演概要集 (1980. 11) 5 PA-12
- 29) 柳内征広, 先納治文, 榊間 博, 広田栄一, 長谷川享一: オーディオ用アモルファス磁気ヘッド, 同上 (1980. 11) 5 PA-11
- 30) 工藤實弘ほか: 起急冷法による非晶質合金の磁気ヘッドへの応用, 日立技術展 (1980. 10)
- 31) R. Hasegawa, R. C. O'Handley & L. I. Mendelson: Advances in Ferromagnetic Metallic Glasses, AIP. Conf. Proc., **34** (1976) 298
- 32) H. Fujimori, T. Kato, T. Masumoto & H. Morita: "Rapidly Quenched Metals III, 3rd. Int. Conf." ed by B. Cantor, Metals. Society, London, **2** (1978) 240
- 33) F. E. Luborski & J. L. Walter: Preparation and Properties of Fe-B-Si-C Amorphous Alloys, GE. Report, No. 79 CRD 280 (1980)
- 34) R. C. O'Handley, C. P. Chou & N. Decristofaro: High-Induction Low-Loss Metallic Glasses, J. Appl. Phys., **50**, 5 (1979) 3603
- 35) F. E. Luborsky, J. J. Becker, J. L. Walter, & D. L. Martin: The Fe-B-C Ternary Amorphous Alloys, IEEE Trans., **MAG-16**, 3 (1980) 521
- 36) F. E. Luborsky, J. J. Becker, J. L. Walter & H. H. Liebermann: Formation And magnetic Properties of Fe-B-Si Amorphous Alloys, IEEE Trans., **MAG-15**, 4 (1979) 1146
- 37) J. A. Mas: IEEE Power Electronics Specialists Conf. Atlanta, Georgia (1980. 6) 68
- 38) アライドケミカル社 METGLAS カタログ (1979. 6)
- 39) 石原 襄ほか: 起急冷法による非晶質合金の電磁フィルタへの応用, 日立技術展 (1980. 10)
- 40) 毛利佳年雄: 非晶質磁歪材料とその応用, 日本応用磁気学会誌, **4**, 3 (1980) 96
- 41) S. Takayama, T. Matsuda, M. kudo, A. Tonomura, T. Mizoguchi: Improvement of Magnetic Properties of Co-based Amorphous Alloys by a Rotational Magnetic Field Annealing, and Their Thermal Stabilities, 第 4 回起急冷国際学会 (仙台) (1981)