Fe-Mo-B 系急冷薄帯の微細結晶化と軟磁気特性

尾上勝彦* 菊地 真* 田中熙巳**
岡田益男** 本間基文**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 55, No. 10 (1991), pp. 1145-1150

Soft Magnetic Properties and Finely Crystallized Structures in Fe-Mo-B Amorphous Alloys

Katsuhiko Onoue*, Shin Kikuchi*, Terumi Tanaka**,
Masuo Okada** and Motofumi Homma**

The soft magnetic properties of finely-crystallized Fe-Mo-B-M (additives) ribbons were studied. The microstructures with ultra-fine grains in Fe-Mo-B-M ribbons were obtained by the addition of Cu and Nb into the alloys and subsequent annealing. The effective permeabilities of Fe-Mo-B and Fe-Mo-B-Cu alloys without Nb decreased upon crystallization. Good soft magnetic properties with effective permeabilities of 5000 to 7000 at 1 kHz were obtained by annealing amorphous Fe-Mo-B-Nb and Fe-Mo-B-Cu-Nb alloys above each crystallization temperature. They were composed of bcc Fe crystals with fine grain size of 10 to 20 nm. It was observed that the Nb addition produced nano-scale bcc grains and the Cu addition was effective in homogenizing the nano-crystalline structure.

(Received April 1, 1991)

Keywords: iron-molybdenum-boron-niobium alloy, iron-molybdenum-boron-copper-niobium alloy, bcc iron crystals, nano-crystalline structure

I. 緒 言

近年、各種電子・電気機器の小型・高性能化のため、急冷薄帯やスパッタ薄膜の磁性材料が様々な分野で開発されている。磁気記録の分野においては、高保磁力媒体による記録密度の向上が計られており、それに対応して飽和磁束密度の大きな軟磁性薄膜材料が求められている。非晶質軟磁性材料においては、先に実用化された Co 基材料と比較すると、軟磁気特性は劣るが、飽和磁束密度が大きい Fe 基材料の特性をさらに向上させようとの研究が広く行われている。

1988年に Yoshizawa らによって、Fe-Si-B-Cu-Nb 合金を液体急冷法により非晶質薄帯とした後、これを結晶化温度以上で熱処理をすることにより、極めて微細な組織をもち、優れた軟磁気特性をもつ材料が開発された⁽¹⁾。この発見に触発され、非晶質材料から超微細結晶粒を晶出させて軟磁気特性を向上させる研究が盛んに行われるようになった⁽²⁾。1990年には Suzuki らによって Fe-Zr-B 系合金も報告されている⁽³⁾⁽⁴⁾。

Hoffmann の微視的リップル理論⁽⁵⁾⁽⁶⁾や高橋ら⁽⁷⁾の報告によると、結晶磁気異方性定数が大きい合金においても、

結晶粒が 10 nm 程度に微細化され、結合領域内の結晶粒数が増加すれば超微細結晶の平均的結晶磁気異方性エネルギーが減少するとされている。Yoshizawa らや Suzuki らによって開発された材料が優れた軟磁気特性を示すのはこのような機構によると考えられる。したがって、磁気ひずみが小さな合金を超微細結晶にすることができれば、優れた軟磁気特性が得られると期待される。

Fe-X 系で磁気ひずみを小さくする元素として、Meskin⁽⁸⁾や Hall ら⁽⁹⁾の研究により、Mo, Ti, Si, Sn などが知られている。したがって、これらの系の合金を超微細化できれば、軟磁気特性に優れた材料が期待できる。

本論文は Mo, Ti, Si など Fe の磁気ひずみを低下させる元素を含む合金系に関する一連の研究の一部であり、非晶質化元素として B を加えた Fe-Mo-B 系合金の非晶質薄帯の結晶化に伴う組織の変化と磁気特性との関係について調べたものである。また、Fe-Si-B 系で報告されている Cu と Nb の添加の効果についても調べた。

II. 実験方法

非晶質薄帯は、Ar 雰囲気中にて高速回転している銅製ロールに溶湯を押しつけることによって作製した。得られ

* 東北大学大学院生 (Graduate Student, Tohoku University, Sendai)

** 東北大学工学部材料物性学科 (Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

た薄帯の幅は約 600 μm , 厚さは約 15 μm であった. 熱処理は, 薄帯を石英管中に真空封入し, それを所定の温度で 3.6 ks の時間保持した後, 水中に急冷することにより行った.

比透磁率は YHP 製 LF・インピーダンスアナライザ (4192A) を用い, 周波数 $f=1\text{ kHz}$, ソレノイドの中央の印加磁界が $Hm=0.4\text{ A}\cdot\text{m}^{-1}$ となる条件で測定した.

結晶化温度は理学電機製示差熱分析装置 (DTA) を用いて, $0.167\text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ の昇温速度で測定した. 組織観察は, 日立製作所製 200 kV 透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて行った. TEM 観察用試料は, 薄帯の両面からイオンミリングすることにより作製した. また, エネルギー分散型 X 線分光 (EDX) により晶出相の組成分析を行った. 相の同定は理学電機製 X 線ディフラクトメータで Fe-K α 線を用いて行った.

III. 実験結果および考察

Fig. 1 に $\text{Fe}_{83}\text{Mo}_2\text{B}_{15}$ 合金および $\text{Fe}_{82}\text{Mo}_2\text{B}_{15}\text{Cu}_1$ 合金の熱処理温度による比透磁率の変化を示す (以下組成はすべて at% で表示する.). 図からわかるように, Fe-Mo-B 3 元系および Cu を 1% 添加した合金においては, それらの比透磁率は 673 K 以上で急激に減少している.

Fig. 2 に (a) $\text{Fe}_{83}\text{Mo}_2\text{B}_{15}$ および (b) $\text{Fe}_{82}\text{Mo}_2\text{B}_{15}\text{Cu}_1$ 合金をそれぞれ 623 K, 673 K において 3.6 ks 熱処理した後

Fig. 1 Relative permeability as a function of annealing temperature for $\text{Fe}_{83}\text{Mo}_2\text{B}_{15}$ and $\text{Fe}_{82}\text{Mo}_2\text{B}_{15}\text{Cu}_1$ alloys annealed for 3.6 ks.

Fig. 2 X-ray diffraction patterns for (a) $\text{Fe}_{83}\text{Mo}_2\text{B}_{15}$ alloy annealed at 623 K and 673 K for 3.6 ks and (b) $\text{Fe}_{82}\text{Mo}_2\text{B}_{15}\text{Cu}_1$ alloy annealed at 623 and 673 K for 3.6 ks.

の薄帯の X 線回折パターンを示す. 両合金とも, 比透磁率が最大を示している 623 K で熱処理した薄帯の回折パターンはブロードとなっており, これらの薄帯は非晶質であることがわかる. 比透磁率が減少している 673 K の温度で熱処理した薄帯の回折パターンには αFe 固溶体によるスペクトルが見られる. したがって, これらの合金においては結晶化が進行すると比透磁率は急激に減少することがわかる.

Fig. 3 に $\text{Fe}_{83-x}\text{Mo}_2\text{B}_{15}\text{Nb}_x$ ($x=1, 3, 4$) 合金の熱処理温度による比透磁率の変化を示す. Nb の添加量が 3% と 4% のとき, Fig. 1 でもみられた低温側の極大値の他に, 高温側の 873 K にもう一つの極大値が現れている. 高温側の Nb 量が 4% のときの極大値は, 3% のものの 2 倍以上と著しい増加を示している.

Fig. 4 に $\text{Fe}_{80}\text{Mo}_2\text{B}_{15}\text{Nb}_3$ 合金の熱処理後の薄帯の X 線回折パターンを示す. 低温側において比透磁率が極大値を示す温度付近の 723 K で熱処理した後の薄帯の回折パターンはブロードとなっており, 高温側で極大値を示す 873 K で熱処理した薄帯の回折パターンには αFe 固溶体によるスペクトルが見られる. したがって, この合金において, 低温側の比透磁率の極大値は非晶質状態におけるものであり, 高温側の極大値は結晶質におけるものであるこ

Fig. 3 Relative permeability as a function of annealing temperature for $\text{Fe}_{83-x}\text{Mo}_2\text{B}_{15}\text{Nb}_x$ ($x=1, 3, 4$) alloys annealed for 3.6 ks.

Fig. 5 Relative permeability as a function of annealing temperature for $\text{Fe}_{82-x}\text{Mo}_2\text{B}_{15}\text{Cu}_1\text{Nb}_x$ ($x=1, 2, 3, 4$) alloys annealed for 3.6 ks.

Fig. 4 X-ray diffraction patterns for $\text{Fe}_{80}\text{Mo}_2\text{B}_{15}\text{Nb}_3$ alloys annealed at 723 and 873 K for 3.6 ks.

Fig. 6 X-ray diffraction patterns for $\text{Fe}_{79}\text{Mo}_2\text{B}_{15}\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ alloys annealed at 673 and 823 K for 3.6 ks.

とがわかる. このようにこの合金は, 結晶化が進行すると比透磁率が低くなった Fe-Mo-B, Fe-Mo-B-Cu 合金とは著しく異なる傾向を示す.

Fig. 5 に $\text{Fe}_{82-x}\text{Mo}_2\text{B}_{15}\text{Cu}_1\text{Nb}_x$ ($x=1, 2, 3, 4$) 合金の熱処理温度による比透磁率の変化を示す. Nb 添加が 2% 以上になると, Nb を 3~4% 単独添加した場合と同様に, 低温側と高温側にそれぞれ極大値が見られる. 高温側での極大値は Nb が 3% のとき最大値 7200 の値をとっている. なお, Mo 量が 4% の $\text{Fe}_{80-x}\text{Mo}_4\text{B}_{15}\text{Cu}_1\text{Nb}_x$ 薄帯においても, その熱処理温度による比透磁率の変化は, Mo が 2% のと

きと同様な傾向を示した.

Fig. 6 に $\text{Fe}_{79}\text{Mo}_2\text{B}_{15}\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ 合金薄帯を熱処理した後の X 線回折パターンを示す. この合金の場合も Nb 単独添加の場合と同様, 低温側において比透磁率が極大値を示す 673 K の温度で熱処理した薄帯の回折パターンはブロードとなっており, 高温側で極大値を示す 823 K で熱処理した薄帯の回折パターンには αFe 固溶体によるスペクトルが見られる. したがって, この合金においても低温側の比透磁率の極大値は非晶質状態におけるものであり, 高温側の極大値は結晶質におけるものであることがわかる.

Fig. 7 Transmission electron micrograph and electron-beam diffraction pattern of $\text{Fe}_{79}\text{Mo}_2\text{B}_{15}\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ alloys annealed at 823 K for 3.6 ks.

Fig. 7 に $\text{Fe}_{79}\text{Mo}_2\text{B}_{15}\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ 合金薄帯を 823 K で 3.6 ks 熱処理した場合の透過電子顕微鏡により観察した組織の明視野像とその電子線回折図形を示す。この合金中には 10 nm 程度の超微細結晶粒が晶出しているのがわかる。また、電子線回折図形より、 αFe 固溶体のほかに非晶質相もまだ残存していることがわかる。結晶化が進んでも高い比透磁率が得られたのは、この超微細な組織のためと考えられる。

これらの結果から、結晶質状態の比透磁率の改善において、Nb 単独添加および (Cu, Nb) 複合添加が大きな働きをしていることがわかった。そこで次にこれらの添加元素が結晶化において結晶化温度や組織形態にどのような影響を与えているかを調べた。

まず、結晶化温度におよぼす影響を調べた。Fig. 8 に $\text{Fe}_{83}\text{Mo}_2\text{B}_{15}$ 、 $\text{Fe}_{82}\text{Mo}_2\text{B}_{15}\text{Cu}_1$ 、 $\text{Fe}_{80}\text{Mo}_2\text{B}_{15}\text{Nb}_3$ および $\text{Fe}_{79}\text{Mo}_2\text{B}_{15}\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ 非晶質合金の DTA 曲線を示す。

X 線回折による相の同定の結果、すべての合金の DTA 曲線の最初のピークは αFe 固溶体の晶出に伴うものであり、次のピークは Fe-B 化合物の晶出によるものであることがわかった。そこで αFe 固溶体の晶出温度を T_α 、Fe-B 化合物の晶出温度を T_B とし図中に示した。それぞれの曲線を比較してわかるように、Cu の添加は T_B に対してほとんど影響を与えないが、 T_α を低下させている。その結果として T_α と T_B の差が大きくなっており、 $\text{Fe}_{83}\text{Mo}_2\text{B}_{15}$ 合金ではその差は 51 K であったが、Cu1% の添加により、その差は 84 K に広がっている。Nb を 3% 単独添加したものにおいては、 T_α 、 T_B とともに高温側に移動し、また T_α と T_B の差も大きくなっており、その差は 80 K である。Cu, Nb を複合添加した合金においては、その差は 110 K となっている。 T_α が T_B より低温側にあり、かつ T_α と T_B の温度差が大きいことは、 αFe 固溶体の単相組織を得るうえで、熱処理温度の制御が容易となり、目的の組織を安定に得るために重要なことであると考えられる。

本系においては Fe-Mo-B 3 元系、Cu, Nb の単独添加お

Fig. 8 DTA thermograms of $\text{Fe}_{83}\text{Mo}_2\text{B}_{15}$, $\text{Fe}_{82}\text{Mo}_2\text{B}_{15}\text{Cu}_1$, $\text{Fe}_{80}\text{Mo}_2\text{B}_{15}\text{Nb}_3$ and $\text{Fe}_{79}\text{Mo}_2\text{B}_{15}\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ amorphous alloys at a heating rate of $0.167 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$.

および (Cu, Nb) の複合添加のいずれの合金においても、非晶質相から最初に晶出してくるのは αFe 固溶体である。したがって、それぞれの合金の非晶質相から晶出してくる αFe 固溶体の形態を観察すれば、Cu や Nb の添加による組織形態の変化がわかると考えられる。

Fig. 9 に (a) $\text{Fe}_{83}\text{Mo}_2\text{B}_{15}$ 、(b) $\text{Fe}_{82}\text{Mo}_2\text{B}_{15}\text{Cu}_1$ 、(c) $\text{Fe}_{80}\text{Mo}_2\text{B}_{15}\text{Nb}_3$ および (d) $\text{Fe}_{79}\text{Mo}_2\text{B}_{15}\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ 非晶質合金薄帯を、それぞれの αFe 固溶体晶出温度 T_α において

Fig. 9 Transmission electron micrographs of (a) $\text{Fe}_{83}\text{Mo}_2\text{B}_{15}$ alloy annealed at 710 K for 3.6 ks, (b) $\text{Fe}_{82}\text{Mo}_2\text{B}_{15}\text{Cu}_1$ alloy annealed at 689 K for 3.6 ks, (c) $\text{Fe}_{80}\text{Mo}_2\text{B}_{15}\text{Nb}_3$ alloy annealed at 773 K for 3.6 ks, and (d) $\text{Fe}_{79}\text{Mo}_2\text{B}_{15}\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ alloy annealed at 748 K for 3.6 ks.

3.6 ks の熱処理を行った試料の透過電子顕微鏡組織の明視野像を示す。(a) $\text{Fe}_{83}\text{Mo}_2\text{B}_{15}$ 合金においては、非晶質相中に 100 nm 以上の花弁状の結晶粒が晶出しているのが観察される。この結晶粒の組成を EDX により分析した結果、Fe と Mo のモル比は 98.0 : 2.0 であった。 $\text{Fe}_{83}\text{Mo}_2\text{B}_{15}$ 母合金中の Fe と Mo のモル比は 97.6 : 2.4 であることから、Mo はほぼ母合金の組成と同程度に αFe に固溶していると考えられる。Cu を 1% 添加した (b) $\text{Fe}_{82}\text{Mo}_2\text{B}_{15}\text{Cu}_1$ 合金においては、50 nm 程度の立方体の結晶粒が見られる。Nb を 3% 添加した (c) $\text{Fe}_{80}\text{Mo}_2\text{B}_{15}\text{Nb}_3$ 合金においては、10~20 nm の超微細な結晶粒が晶出している。所々に大きな組織が観察されるが、暗視野像の観察から、これらは結晶方位差の小さい超微細結晶粒が 30~50 nm 程度の大きさに集まっているものであることがわかった。Cu1%, Nb3% を複合添加した (d) $\text{Fe}_{79}\text{Mo}_2\text{B}_{15}\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ 合金においては、10 nm 程度の結晶粒が均一に晶出しており、Nb 単独添加の薄帯の組織にみられたような近い結晶方位を持った結晶粒の集団は見られない。

以上の組織観察の結果から、Fe-Mo-B 系において Cu 単独添加は結晶粒を立方体状とし、またある程度微細化することがわかった。しかしながら、結晶化すると比透磁率

は著しく減少したことから、軟磁気特性を向上させる超微細結晶化の働きは有していないと考えられる。一方、Nb 単独添加は、晶出結晶を 10~20 nm 程度に超微細化することがわかった。また、(Cu, Nb) 複合添加による均一な超微細組織化は、非晶質中から超微細な αFe 固溶体を晶出させる Nb の働きと、結晶粒を均質に晶出させる Cu の働きによるものと考えられる。これら超微細組織が得られた合金の比透磁率が結晶化しても減少しなかったのは、超微細結晶により結晶磁気異方性が抑制され、見かけの磁気異方性が小さくなったのに加え、晶出した αFe 固溶体の組成が多結晶磁気歪を極小にする Mo 組成に近いことによると考えられる。

Fe-Si-B 系合金における Nb 添加あるいは Cu 添加の影響について、Noh ら⁽¹⁰⁾ は、Nb 単独添加の $\text{Fe}_{74.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3$ 非晶質合金においては、 T_a よりも T_B のほうが低温側にあり、最初に非晶質中から Fe-B 化合物が晶出してくると報告している。 $\text{Fe}_{74.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3$ 非晶質合金では結晶化すると比透磁率が減少するのは、この Fe-B 化合物の晶出のためであり、このために αFe 固溶体の超微細化におよぼす Nb の効果がかくされてしまっていたと考えられる。

Ⅳ. 結 言

文 献

(1) Fe-Mo-B および Fe-Mo-B-Cu 系非晶質合金の比透磁率は、結晶化が始まると急激に減少した。これは非晶質中から 50 nm 以上の大きな α Fe 固溶体結晶が晶出してくるためと考えられる。

(2) Fe-Mo-B-Nb および Fe-Mo-B-Cu-Nb 系非晶質合金の比透磁率は結晶化が始まっても高い値を示した。これはその組織が 10~20 nm の超微細な α Fe 固溶体から成っており、かつ、この固溶体は多結晶磁気歪が小さくなる組成に近い Mo 成分を含有していることによると考えられる。

(3) (Cu, Nb)複合添加による超微細組織化において、Nb は微細結晶を晶出させる働きをしており、Cu は組織を均一にする働きをしていると考えられる。

- (1) Y. Yoshizawa, S. Oguma and K. Yamauchi: J. Appl. Phys., **64**(1988), 6044.
- (2) T. Sawa and Y. Takahashi: J. Appl Phys., **67**(1990), 5565.
- (3) K. Suzuki, N. Kataoka, A. Inoue, A. Makino and T. Masumoto: Mater. Trans., JIM, **31**(1990), 743.
- (4) K. Suzuki, A. Makino, N. Kataoka, A. Inoue and T. Masumoto: Mater. Trans., JIM, **32**(1990), 93.
- (5) H. Hoffman: IEEE Trans. Magn., **MAG-9**(1973), 17.
- (6) H. Hoffman: IEEE Trans. Magn., **MAG-4**(1968), 32.
- (7) M. Takahashi and T. Shimatsu: IEEE Trans. Magn., **26**(1990), 1485.
- (8) V. S. Messkin, B. E. Somin and A. S. Nekhamkin: J. Techn. Phys. (USSR), **11**(1949), 918.
- (9) R. C. Hall: J. Appl. Phys., **31**(1960), 1037.
- (10) T. H. Noh, M. B. Lee, H. J. Kim and I. K. Kang: J. Appl. Phys., **67**(1990), 5568.