ナノ粒径 bcc 組織を持つ Fe-Hf-B 3 元合金の 軟磁気特性[†]

鈴木清策^{*††} 牧野彰宏^{**}
井上明久^{*} 増本 健^{*}

^{*}東北大学金属材料研究所

^{**}アルプス電気株式会社新潟事業部素材開発部

J. Japan Inst. Metals, Vol. 57, No. 8 (1993), pp. 964-971

Soft Magnetic Properties of Fe-Hf-B Ternary Alloys with Nanoscale bcc Structure

Kiyonori Suzuki^{*}, Akihiro Makino^{**},
Akihisa Inoue^{*} and Tsuyoshi Masumoto^{*}

^{*}Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai

^{**}Niigata Division, Alps Electric Co., Ltd., Nagaoka

A mostly single bcc phase with a grain size of about 15 nm was obtained by annealing amorphous Fe-Hf-B alloys ranging from 5 to 7 at%Hf and 1 to 8 at%B for 3.6 ks at temperatures between 773 and 923 K. High effective permeability (μ_e) above 10000 at 1 kHz and high saturation magnetization (B_s) above 1.5 T were simultaneously obtained for the nanocrystalline-bcc alloys. μ_e and B_s reach 15000 and 1.65 T, respectively for Fe₉₁Hf₇B₂ and 32000 and 1.59 T, respectively for Fe₈₉Hf₇B₄. Saturation magnetostriction (λ_s) was as small as -1×10^{-6} for the nanocrystalline-bcc Fe₈₉Hf₇B₄ alloy. Based on the data of the temperature dependence of magnetization and μ_e , the achievement of the soft magnetic properties is presumably due to the amorphous phase along the grain boundary of the bcc phase which has a Curie temperature (T_c) high enough to maintain the magnetic coupling between bcc grains. The residual existence of the amorphous phase causes the suppression of grain growth of the bcc phase and the precipitation of compounds from the crystallization of the remaining amorphous phase results in the decrease in μ_e . It is therefore concluded that the residual existence of the amorphous phase with high T_c plays an important role in the achievement of the good soft magnetic properties, in addition to the small grain size and low magnetostriction of the bcc phase.

(Received December 24, 1992)

Keywords: iron-hafnium-boron alloy, amorphous phase, nanocrystalline bcc phase, crystallization, high saturation magnetization, high permeability, low core loss

I. 緒 言

電子機器類の高性能化に伴い、これらに用いられる磁気ヘッド、トランス等の磁性部品に対しても性能の向上が求められている。磁性部品の高性能化の手法としては、磁気回路の設計改良および磁心材料の特性向上が挙げられるが、前者による性能向上には限度があり、このため高飽和磁束密度でかつ優れた軟磁気特性を有する材料が要求されている。

このような背景から、従来材料であるケイ素鋼、パーマロイ等に加え、アモルファス合金が開発された。さらに最近、Yoshizawa らにより Fe-Si-B 基のアモルファス合金を結晶化させてナノ粒径組織としたナノ結晶合金薄帯が高い飽和磁束密度と優れた軟磁気特性を兼ね備えた特性を持つことが報告され

ている⁽¹⁾。その後 Fe-P-C 基のナノ結晶軟磁性合金も報告されている⁽²⁾。これらのナノ結晶軟磁性合金は、Fe-半金属系アモルファス合金に Cu と Nb や Cu と Ge 等の元素を複合添加して得られている。これに対し、Fe-M-B (M=Zr, Hf) 系のナノ結晶合金は、Fe-半金属系合金に比べてより高 Fe 濃度組成でアモルファス化する Fe-金属系合金を基本としている⁽³⁾⁻⁽⁵⁾。さらに Cu, Nb, Ge 等の非磁性元素の添加を必ずしも必要としないことから、Fe-半金属系アモルファス合金を基本とした前者の合金に比べてより高 Fe 濃度組成でナノ結晶組織が得られ、このため最高 1.7 T の高い飽和磁束密度が実現している。また Fe-Zr-B 系ナノ結晶合金ではスパッタ法による薄膜化が可能である⁽⁶⁾。これらのナノ結晶合金が優れた軟磁気特性を持つ原因の一つとして、結晶粒径が微細であるため粒間の磁気的な結合により個々の結晶粒の磁化が粒界を超えて平行に揃い、見かけの磁気異方性が低下することが考えられている⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾。また Fe-Zr-B 系合金においては、ナノ結晶相が溶質元素を過

[†] 1991年4月日本金属学会春期大会において一部発表

^{††} 東北大学金属材料研究所研究生、現在：アルプス電気(株)

飽和に固溶した非平衡状態にあるため、ほぼ零の磁歪が実現することも優れた軟磁気特性が発現する原因の一つと考えられている⁽¹⁰⁾。

本報告では Fe に対し、Zr と同様の高いアモルファス形成能を持つ Hf⁽¹¹⁾ を含む Fe-Hf-B 系 3 元アモルファス合金の結晶化に伴うナノ結晶組織の生成過程、結晶化後の組織および軟磁気特性に及ぼす組成の効果を明らかにし、軟磁気特性の支配因子について検討することを目的としている。

II. 実験方法

素材に、電解鉄(99.9 mass%)、スポンジハフニウム(98 mass%)および予め溶製した Fe-8.9 mass%B 合金を用い、アルゴン雰囲気アーク溶解炉で合金インゴットを溶製した。得られた合金インゴットを用い、アルゴン雰囲気中で Cu ロールを用いた単ロール液体急冷法により、0.02 mm×1 mm と 0.02 mm×13 mm の 2 種類の断面形状を持つ薄帯を作製した。細幅の薄帯は約 60 mm の長さに切断して短冊状試料とし、広幅薄帯からは内径 6 mm、外径 10 mm のリング状試料を打ち抜いた。熱処理は、試料を石英管に真空封入したのち、予め所定の温度に加熱した炉に挿入し、3.6 ks 保持して行った。相の同定およびミクロ組織の調査は X 線回折法と透過電子顕微鏡(TEM)観察によって、結晶化挙動は昇温速度 0.17 K/s で示差熱分析(DTA)により調べた。格子定数および格子面間距離はディフラクトメータを用い、最少刻み角度 0.01 度のステップスキャン法で求めた。回折角度の系統誤差は純 Si 粉末を内部標準試料として用いて補正した。得られた格子定数の確率誤差は ±0.0001 nm の範囲内であった。

磁化(σ)は 800 kA/m の磁場で振動試料型磁力計(VSM)を用いて測定し、 $4\pi M$ を B_{800} とした。磁化の温度依存性は 0.083 K/s で昇温しながら真空中で測定した。実効透磁率(μ_e)はインピーダンスアナライザにより、短冊状試料は 0.8 A/m の磁場で、リング状試料は 0.4 A/m の磁場でそれぞれ測定した。 μ_e の測定は特に断らない限り 1 kHz で行った。鉄損の測定は、リング状試料を用いて行った。また鉄損の比較材として市販の Fe₇₈Si₉B₁₃ アモルファス合金(METGLAS™ 2605S2)を用いた。磁歪(λ_s)は直径 10 mm の円盤状試料の両面にストレインゲージを張り付け 40 kA/m の磁場で測定した。

III. 実験結果および考察

1. Fe-Hf-B 3 元合金のアモルファス相生成範囲

Fig. 1 に X 線回折法によって調べた Fe-Hf-B 合金の液体急冷状態における構造を示す。アモルファス単相領域は Fe-Hf 2 元合金では 8% Hf 近傍に限られているが、B 量の増加に伴い大きく拡張している。Fe 濃度の高いアモルファス相は低 B 域で得られ、その最高濃度は 2%B での 91% である。さらに Fe 量が増加すると、液体急冷状態における試料の組織はアモルファス単相からアモルファス+bcc の混相を経て bcc+化合物の混相へと変化する。

Fig. 1 Compositional dependence of structure for rapidly solidified Fe-Hf-B alloys.

2. Fe-Hf-B 3 元アモルファス合金の分解過程

Fig. 2 にアモルファス Fe₉₁Hf₇B₂ 合金の DTA 曲線を示す。780~850 K および 1020~1060 K の温度範囲で発熱ピークが認められ、アモルファス相が二段の過程を経て分解することを示している。一段目の発熱ピーク直上の温度で焼なまし試料の X 線回折図形中には bcc 相の回折ピークのみが観察され、この発熱反応はアモルファスから bcc への結晶化により生じている。二段目の発熱ピーク以上の温度に加熱した試料の X 線回折図形には bcc 相による回折線の外に、六方晶 Fe₂Hf 相に対応する回折線が認められ、二段目の発熱ピークは準安定な bcc 相の分解に対応している。このような 2 段の結晶化過程はアモルファス Fe-Zr-B 合金の結果⁽⁴⁾と類似している。

次に、この bcc 相が生成する熱処理条件について検討した。Fig. 3 はアモルファス Fe₉₁Hf₇B₂ 合金を各々の焼なまし温度(T_a)で 3.6 ks 間保持した場合の X 線回折図形を示している。573 K 以下の T_a ではアモルファス相に固有のハローな回折ピークのみが見られ、組織はアモルファス単相であるが、 $T_a = 723$ K では bcc 相の(110)面による回折線がハローな回折ピークに重畳して見られ、アモルファス相中に bcc 相が析出し始めている。さらに高い T_a の 773~923 K では bcc 相の回折

Fig. 2 DTA curve of an amorphous Fe₉₁Hf₇B₂ alloy.

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of an $\text{Fe}_{91}\text{Hf}_7\text{B}_2$ alloy in a rapidly solidified state (as-Q) and annealed for 3.6 ks at temperatures ranging from 573 to 973 K.

線が明瞭に現れ、ほぼ単相の bcc 組織が得られている。ここでは単相の bcc 組織と記述したのは、 $(110)_{\text{bcc}}$ 回折線の現れる角度とアモルファス相からのハローな回折ピークが認められる角度域が一致するため、X 線回折法のみによって bcc 組織中の残存アモルファス相の有無を確定することは困難であると判断したためであり、この bcc 組織中にはアモルファス相が残存している可能性がある。アモルファス相を 873 K で 3.6 ks 焼なまして得た bcc 相の格子定数(a_0)は 0.2870 nm であり、 $\alpha\text{-Fe}$ の a_0 (0.2866 nm) よりも大きい。この結果から、bcc 相は

溶質元素を過飽和に固溶した非平衡相であると考えられる。さらに高い 973 K で焼なました試料では Fe_2Hf の回折線が認められるとともに、bcc 相の a_0 値は純鉄の格子定数に近い 0.2867 nm に減少する。この結果は、非平衡な bcc 相が 973 K で分解し始め、 $\alpha\text{-Fe}$ と Fe_2Hf の混相組織から成る平衡組織へと変化することを示している。bcc 組織が分解する $T_a = 973$ K においても X 線回折図形中に Fe-B 系化合物の回折線は見られず、また $\alpha\text{-Fe}$ 中への B の固溶限は合金の B 濃度よりも遙かに小さいことから、B は Fe_2Hf 中に固溶していると推察される。

Fig. 4 はアモルファス $\text{Fe}_{91}\text{Hf}_7\text{B}_2$ 合金を 873~993 K で 3.6 ks 焼なました試料の TEM 観察結果を示している。ほぼ単相の bcc 組織が得られる 923 K 以下の焼なまし温度では、粒径が 10~15 nm の均一なナノ結晶組織となっているが、bcc 相の分解が始まる 973 K では、電子線回折図形中に六方晶 Fe_2Hf の存在を示す回折リングが見られるとともに bcc 相の粒径も 15~20 nm へと粗大化している。また、 Fe_2Hf の (110) 回折リングの一部で結像させた暗視野像から、 Fe_2Hf の粒径は約 30 nm であることを確認している。非平衡 bcc 相の分解に伴う $\alpha\text{-Fe}$ 粒径の粗大化は 993 K での焼なましでさらに顕著になっている。

3. ナノ結晶 Fe-Hf-B 合金の磁気特性

Fig. 5 にアモルファス $\text{Fe}_{91}\text{Hf}_7\text{B}_2$ 合金の B_{800} および μ_e の焼なまし温度依存性を示す。図中には X 線回折法と TEM 観察によって決定した組織変化をあわせて示している。 B_{800} は、合金の組織がアモルファス相から bcc 相へと変化するのに伴い急激に増大している。Fe 濃度の高い Fe-Hf 系アモルファス合金は、インバー効果を示す⁽¹²⁾ことを考慮すると、この B_{800} の増大はインバー効果のために低い T_c を持ち室温での磁化が小さいアモルファス相の体積分率が T_a の上昇によって低下し、bcc 相が組織に占める割合が増すためと理解される。 B_{800} の増大は合金が平衡相に分解し始める 973 K の T_a まで連続して起こっていることから、923 K 以下の T_a で得られる bcc 合金中にはアモルファス相が残存していると考えられる。 μ_e は T_a の

Fig. 4 Bright-field electron micrographs and selected area diffraction patterns of an amorphous $\text{Fe}_{91}\text{Hf}_7\text{B}_2$ alloy annealed for 3.6 ks at 873 K (a), 923 K (b), 973 K (c) and 993 K (d).

Fig. 5 Changes in B_{800} and μ_e as a function of annealing temperature (T_a) for 3.6 ks for an amorphous $\text{Fe}_{91}\text{Hf}_7\text{B}_2$ alloy. The Phase field in a rapidly solidified (as-Q) and annealed states is also shown for reference.

上昇に伴うアモルファス相から bcc 相への組織変化により増大し始め、873 K で最高値を示した後、平衡相に分解する 973 K で急激に減少している。bcc $\text{Fe}_{91}\text{Hf}_7\text{B}_2$ 合金の代表的な μ_e と B_{800} は、それぞれ $T_a=873$ K で 18000 と 1.6 T、 $T_a=923$ K では 15000 と 1.65 T であった。スパッタ法によって作製した非平衡 bcc Fe-Hf 二元合金の研究⁽¹³⁾において、bcc 合金の磁歪の絶対値が Hf 量の増加に伴い減少することが報告されている。この結果を考慮すると、bcc Fe-Hf-B 合金で得られた優れた軟磁気特性の原因として、bcc 相の結晶粒径が微細であるために起こる見かけの磁気異方性の低下の外に、bcc 相中への溶質元素の固溶による磁歪の低下があげられる。逆に、923 K から 973 K の温度域で起こる急激な μ_e の低下は、bcc 相よりも大きな結晶磁気異方性を持つと考えられる六方晶 Fe_2Hf 相が析出すること、bcc 相の結晶粒径が粗大化することによって見かけの磁気異方性を低下させる効果が失われること、および相分解に伴う bcc 相中の溶質元素量の低下により磁歪の絶対値が増大することに起因すると推察される。

Fig. 6 に 873 K で 3.6 ks の焼なましを行ったアモルファス Fe-Hf-B 合金の B_{800} と μ_e の組成依存性を示す。図中には、液体急冷状態(as-Q)の組織をあわせて示している。高い μ_e は as-Q 組織がアモルファス単相およびアモルファスと bcc の混相組織である組成範囲で得られており、5~8 at% Hf, 1~8 at%B の範囲では 10000 以上の μ_e と 1.5 T 以上の B_{800} を兼ね備える合金が得られている。前述したように、ナノ結晶 Fe-Hf-B 合金の軟磁気特性は合金の組織と密接に関連している。そこで合金の軟磁気特性と組織の関係を明らかにするため、Fig. 6 に示

Fig. 6 Compositional dependence of B_{800} and μ_e for rapidly solidified Fe-Hf-B alloys annealed for 3.6 ks at 873 K. The data of the phase field in a rapidly solidified state (as-Q) are also shown for reference.

した Fe-Hf-B 合金の構造を X 線回折法によって調べた。この結果を Fig. 7 に示す。図中には、bcc 相の (110) 回折線の半値幅からシェラーの式⁽¹⁴⁾を用いて見積もった bcc 相の粒径をあわせて示している。ほぼ単相の bcc 相は、Fe 濃度が高く、as-Q 状態でアモルファス単相とアモルファスと bcc の混相が生成する境界に沿って得られている。逆に Fe 濃度が 85% 以下の合金の X 線回折図形中には bcc 相の外に化合物や結晶化せずに残留するアモルファス相の存在を示す回折図形が明瞭に認められた。焼なまし後に生成する相の組成依存性は、溶質元素濃度の増加に伴い bcc 相の析出が始まる結晶化開始温度が上昇し、化合物の析出開始温度に近づく傾向を反映したものと推察される。Fig. 6 と Fig. 7 から 10000 以上の高い μ_e が得られる領域は、bcc 単相で且つ粒径が 15 nm 程度である組成範囲と良く一致しており、ナノ結晶 Fe-Hf-B 合金の軟磁気特性の組成依存性は、主に焼なまし後の組織の組成依存性に起因するといえる。

Fig. 7 Compositional dependence of structure and mean grain size of bcc phase (D) for Fe-Hf-B alloys annealed for 3.6 ks at 873 K.

Fig. 8 Change in the μ_e value as a function of frequency for a nanocrystalline-bcc $\text{Fe}_{89}\text{Hf}_7\text{B}_4$ alloy annealed for 3.6 ks at 923 K. The data of an amorphous $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ alloy annealed for 3.6 ks at 643 K are also shown for comparison.

次に各種磁性部品への応用を考慮したリングコアでの特性評価を試みた。代表的な合金組成として、比較的にアモルファス形成能が高く、広幅試料の作製が容易な $\text{Fe}_{89}\text{Hf}_7\text{B}_4$ 合金を選んだ。Fig. 8 に 923 K で 3.6 ks の焼なましを施した $\text{Fe}_{89}\text{Hf}_7\text{B}_4$ 合金の μ_e の周波数依存性を、Fig. 9 に同合金の鉄損の最大磁束密度 (B_m) 依存性⁽¹⁵⁾を示す。また、Fig. 8 と Fig. 9 には比較のため商用トランスとして一部実用化されている Fe-Si-B 系アモルファス合金に最適温度 (643 K) で 3.6 ks の焼なましを施した場合の結果もあわせて示している。Fig. 8 に示すように、 $\text{Fe}_{89}\text{Hf}_7\text{B}_4$ 合金の μ_e は測定周波数全域において Fe-Si-B 合金のそれよりも高い。例えば 1 kHz における μ_e 値は Fe-Si-B 合金では 9000 であるが、 $\text{Fe}_{89}\text{Hf}_7\text{B}_4$ 合金では約 3.5 倍高い 32000 となっている。ここで、リングコアに加工した $\text{Fe}_{89}\text{Hf}_7\text{B}_4$ 合金の

Fig. 9 Relation between core loss and maximum induction field (B_m) at various frequencies ranging from 50 to 1000 Hz for a nanocrystalline-bcc $\text{Fe}_{89}\text{Hf}_7\text{B}_4$ alloy⁽¹⁵⁾. The data of an amorphous $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ alloy are also shown for comparison.

μ_e は Fig. 6 に示した短冊状の細幅リボンを用いて測定した同組成の合金の μ_e のほぼ 2 倍に増大している。この主な原因として、試料形状の差による反磁界係数の違いが挙げられる。試料端に磁極を生じる短冊状試料で得られた透磁率は見かけの値⁽¹⁶⁾であるのに対し、反磁界の影響を無視しうるリングコアで得られた値は、合金の本質的な軟磁気特性を反映している。Fig. 9 に示した結果から、ナノ結晶 $\text{Fe}_{89}\text{Hf}_7\text{B}_4$ 合金の鉄損は 0.2~1.4 T の B_m 範囲においてアモルファス Fe-Si-B 合金の値よりも低く、優れた磁心特性を示している。50 Hz, $B_m=1.4$ T での $\text{Fe}_{89}\text{Hf}_7\text{B}_4$ 合金のコアロス は 0.14 W/kg であり、Fe-Si-B 合金の約 60% に相当する。

4. 軟磁気特性の支配因子

一般に優れた軟磁気特性は磁歪と結晶磁気異方性がともに小さい材料で実現する。ナノ結晶 Fe-Hf-B 合金の場合、低磁歪は主に溶質元素を過飽和に固溶した非平衡 bcc 相の生成に、一方で小さな磁気異方性は粒径 15 nm 程度の均一微細なナノ結晶組織であるために起こる見かけの磁気異方性の低下にそれぞれ由来すると考えられる。そこで、合金の軟磁気特性と、磁歪、平均粒径および bcc 相中の溶質元素の固溶量を反映すると考えられる bcc の (110) 格子面間距離 (d_{110}) の関係を調べた。D は X 線回折で得られた (110)_{bcc} 回折線の半値幅からシェラーの式を用いて見積もった値である。Fig. 10 は、 $\text{Fe}_{89}\text{Hf}_7\text{B}_4$ 合金に 3.6 ks の等時焼なましを施した後の μ_e , λ_s , D および

Fig. 10 Changes in the μ_e at 1 kHz, mean grain size, magnetostriction and lattice spacing of (110)_{bcc} as a function of T_a for 3.6 ks for an amorphous $\text{Fe}_{89}\text{Hf}_7\text{B}_4$ alloy. The Phase field in a rapidly solidified (as-Q) and annealed states is also shown for reference.

d_{110} の焼なまし温度による変化を示している。また図中には、X 線回折法によって決定した焼なまし後の組織をあわせて示している。Fe₈₉Hf₇B₄ 合金の μ_e は焼なまし組織がアモルファスから bcc 相へと変化する 800 K 以上の T_a で増大し始め、923 K で最高値を示した後、bcc 相の粒成長と化合物の析出が起こる 973 K で急激に減少している。 μ_e が最高値を示した $T_a = 923$ K での λ_s は -1.2×10^{-6} と小さく、14 nm の微細な粒径とともに高い μ_e が得られた原因としてあげられる。ほぼ単相の bcc 相が得られる T_a 範囲での d_{110} 値は純鉄の値よりも大きく、bcc 相が溶質元素を過飽和に固溶していることを示している。また d_{110} 値は、 T_a の上昇に伴って減少する傾向にあり、平衡相組織へと分解する 1273 K で純鉄の値と一致している。この結果から、bcc 相中に過飽和に固溶する溶質元素の濃度は T_a の上昇に伴って減少するといえる。ナノ結晶 Fe₈₉Hf₇B₄ 合金が小さな λ_s を持つ原因の一つとして、多結晶質の鉄合金の磁歪を正に大きくする効果のある Hf⁽¹³⁾ と B⁽¹⁷⁾ が bcc 相中に適量固溶することが考えられる。また T_a の上昇に伴う λ_s の変化は、bcc 相中の溶質元素量の減少に伴い bcc 相の磁歪が多結晶純鉄の値 (-4.4×10^{-6}) に近づくことに起因していると考えられる。先に述べたとおり bcc 組織中にはアモルファス相が残存すると考えられるので、合金の磁歪を議論する場合、厳密には残存するアモルファス相の磁歪とその体積分率を考慮する必要がある。Fe 基のアモルファス合金が通常大きな正の磁歪を持つことを考慮し、本合金の組織中に残存するアモルファス相の磁歪が正であると仮定すると、Fig. 10 に示した λ_s の正から負への変化には bcc 組織中に残存するアモルファス相の体積分率の低下による磁歪の減少分が含まれている可能性がある。

Fig. 10 に示すように、800 K 付近の T_a では、 μ_e が最高値を示した 923 K の T_a で得られたのと同様の小さな D と、923 K での λ_s よりもさらに小さいほぼ零の λ_s が同時に実現している。しかしながら、 $T_a = 800$ K 付近での μ_e は 5000 以下と低く、合金の見かけの磁気異方性が単純に粒径のみによって決まるのではないことを示している。Herzer は、アモルファス合金の磁気異方性に対して提案されているランダム異方性モデル⁽¹⁸⁾をナノ結晶軟磁性材料に対して適応し、バルク状のナノ結晶材料の場合、見かけの磁気異方性が結晶粒径の 6 乗と個々の結晶粒の本質的な結晶磁気異方性定数 (K_1) の 4 乗に比例し、交換相互作用定数 (A) の 3 乗に反比例することを示している⁽⁹⁾。Herzer のモデルは、ナノ結晶 Fe-Hf-B 合金の見かけの磁気異方性が粒径以外に K_1 と A によっても変化する可能性を示唆している。また、このモデルは個々の結晶粒の磁化が磁氣的に結合しうる場合に限り適応が可能であり、粒間の磁氣的な結合を阻害する異なった相が粒界に存在する場合には結晶粒の微細化による見かけの磁気異方性の低下は有効に起こらない。ナノ結晶軟磁性合金の軟磁気特性に及ぼす粒界相の影響については Fe-Si-B-Nb-Cu 合金についての報告⁽¹⁹⁾と Fe-Zr-B-Cu 合金についての報告⁽¹⁰⁾があり、いずれも粒界が非磁性化して bcc 粒間の磁氣的結合が断ち切られた状態となる粒界相の T_c 近傍の測定温度で軟磁気特性が急激に劣化している。本合金において、比較的低い T_a で焼なましした試料には多量のアモルファス相が粒界に残存する可能性がある。このため、本合金

について軟磁気特性の支配因子を考える場合、本質的な K_1 や A よりもむしろ粒間の磁氣的結合に及ぼす粒界アモルファス相の影響(見かけの A に及ぼす粒界相の影響)を考慮することが重要である。

5. ナノ結晶組織と軟磁気特性に及ぼす粒界のアモルファス相の影響

ナノ結晶 Fe-Hf-B 合金と同様にアモルファス相を結晶化させてナノ結晶組織を得るタイプの Fe-Si-B-Nb-Cu 合金の粒界構造については、原子プローブ電解イオン顕微鏡⁽²⁰⁾や高分解能 TEM⁽²¹⁾による報告があり、bcc 相の粒界に Nb と B が濃化したアモルファス相が残存することが明らかにされている。またこの粒界のアモルファス相が bcc 相の粒成長を抑制していると考えられている。

次に、ナノ結晶 Fe-Hf-B 合金において bcc 相の粒界に残存すると考えられるアモルファス相がナノ結晶組織の熱的安定性や軟磁気特性に及ぼす影響について考察する。Fig. 11 に as-Q 状態および 773~923 K で 3.6 ks の焼なましを行った Fe₈₉Hf₇B₄ 合金の磁化温度曲線を示す。as-Q 状態でのアモルファス単相の磁化 (σ) は 309 K の T_c 以下の温度域では温度の上昇とともに減少し、800 K 付近の結晶化に伴う bcc 相の析出により増大した後、 α -Fe の T_c 付近で再び大きく減少している。773~923 K で焼なまし試料の X 線回折図形には、bcc 相以外の回折線は認められなかったが、これらのうち比較的低温の 773 K と 823 K で焼なましした試料の σ - T 曲線には 400 K 付近にアモルファス相の T_c に対応すると考えられる温度勾配の変化が認められ、bcc 相の粒界にアモルファス相が残存することを示している。 σ^2 - T の外挿によって決定した粒界アモルファス相の $T_c^\dagger$ はいずれも as-Q 状態のアモルファス相の T_c より高く、粒界に残存するアモルファス相の組成や構造が as-Q 状態のアモルファス相と異なることを示唆している。Fe 濃度の高い Fe-Hf および Fe-B 系 2 元アモルファス合金の T_c は Fe 濃度の増加に伴い低下することから、ナノ結晶 Fe₈₉Hf₇B₄ 合金に残存するアモルファス相の溶質元素濃度は as-Q 状態のアモルファス相のものより高いと考えられ、合金の結晶化に際して粒界のアモルファス相中に溶質元素が濃化することを示している。また、 T_a の上昇に伴って T_c が高温側に変化していることから、粒界のアモルファス相中への溶質元素の濃化傾向は T_a の上昇に伴ってより顕著になると考えられる。Fig. 10 に示

† 粒界に残存するアモルファス相の T_c を求める際に、試料の磁化 (σ) は、 $\sigma(T) = \sigma_{am}(T) \cdot W_{am} + \sigma_{bcc}(T) \cdot W_{bcc}$ (ここで σ_{am} と σ_{bcc} はそれぞれ、残存するアモルファス相と bcc 相の磁化を、また W_{am} と W_{bcc} はそれぞれアモルファス相と bcc 相の質量分率を表している) に従うとした。強磁性体の磁化の温度変化については種々の近似理論が提案されているが、 $\sigma_{am}(T)$ と $\sigma_{bcc}(T)$ に対しては最も一般的に用いられているとされる⁽²²⁾ constant coupling 近似を考慮した。この近似に用いられる critical exponent (β) は、 $T \ll T_c$ となる条件では、1/2 よりも 1/3 とした方がより実験値に近い計算結果が得られるとされている。これとは別にアモルファスや結晶に対して、 $\beta = 0.36$ を用いた磁化の計算結果が、室温から T_c にかけての広い範囲で実験値と良く一致するとの報告もある⁽¹⁹⁾。しかし本研究での測定結果は、 β を 1/3 や 0.36 とするよりむしろ 1/2 とした得た計算結果と最も良く一致したため β として 1/2 を用いた。

Fig. 11 Change in magnetization of an amorphous $\text{Fe}_{89}\text{Hf}_7\text{B}_4$ alloy in a rapidly solidified state (as-Q) and annealed for 3.6 ks at temperatures ranging from 773 to 923 K upon continuous heating at a rate of 0.083 K/s.

した d_{110} 値の変化から, bcc 相中の溶質元素濃度は T_a の上昇に伴って減少すると考えられたことから, T_c の変化は T_a の上昇に伴い bcc 相中の溶質元素が粒界のアモルファス相中に排出される傾向が増すことを反映したと解釈される. Fig. 11 の σ - T 曲線のうち 923 K で焼なました試料の σ - T 曲線上にはアモルファス相の残存を示す温度勾配の明瞭な変化は認められず, この σ - T 曲線のみから残存アモルファス相の有無を確定することはできない. しかしながら, Fig. 10 に示すように, d_{110} 値の減少が 873~923 K の T_a においても見られることおよびこの T_a 範囲で化合物の析出が認められなかったことから, 923 K で焼なました試料中にはより溶質元素に富んだ粒界相がアモルファス状態で残存すると考えられる. Fe 濃度の高い Fe-Hf および Fe-B 2 元アモルファス合金の結晶化温度は, いずれも溶質元素濃度の増加に伴って上昇する. したがって, ナノ結晶 $\text{Fe}_{89}\text{Hf}_7\text{B}_4$ 合金の bcc 相粒界に残存するアモルファス相は, as-Q 状態のアモルファス相に比べてはるかに高い熱安定性を有していることが予想される. Fig. 10 に示すように, D 値は Fe_2Hf の析出が起こる 973 K までほとんど変化せず一定であるが, Fe_2Hf の析出が始まると同時に急激に増大している. この結果は, 粒界のアモルファス相が $\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_2\text{Hf}$ へと結晶化すると同時に bcc 相の急激な粒成長が起こったことを示しており, bcc 相の粒界に残存する溶質元素に富んだ, したがって熱安定性の高いアモルファス相が bcc 相の粒成長を有効に防ぐことを示している. このように, 粒界のアモルファス相は, bcc 相の粒成長を抑制する働きに加え, bcc 相から排出される溶質元素を吸収することにより, 軟磁気特性を劣化させる化合物相の生成を抑制する重要な働きを持ち, 優れた軟磁気特性を達成するのに必要不可欠であると考えられる.

一方, 粒界のアモルファス相が軟磁気特性に及ぼす影響を考えてみる. 本合金のように粒界相の T_c が比較的低く室温に近い場合, 粒界相が粒間の交換結合を阻害する可能性がある. しかし粒界相の T_c よりも十分に低い温度では, 粒界相が大きな磁化を持ち, bcc 粒間の磁氣的結合は阻害されない. このため, 粒界のアモルファス相の T_c よりも十分に低い温度で μ_e を調べ, 室温での μ_e 値と比較することにより, ナノ結晶

Fig. 12 Change in μ_e at 77 K and room temperature as a function of T_a for 3.6 ks for an amorphous $\text{Fe}_{89}\text{Hf}_7\text{B}_4$ alloy.

$\text{Fe}_{89}\text{Hf}_7\text{B}_4$ 合金の軟磁気特性に及ぼす粒界アモルファス相の影響を評価できると考えられる. Fig. 12 は, 3.6 ks の等時焼なましを施した $\text{Fe}_{89}\text{Hf}_7\text{B}_4$ 合金の 77 K における μ_e を示している. 図中には, Fig. 10 に示した室温での μ_e をあわせて示している. T_a が 873 K 以下の場合, 77 K での μ_e 値は室温の値よりも高いが, 873 K 以上の T_a では逆に室温での μ_e 値よりも低い. 通常, 強磁性体の磁歪や磁気異方性は T_c にかけての温度上昇とともに減少することから, μ_e は T_c 直下の温度で最高値を示したのち自発磁化が消失する T_c にかけて減少する. T_a が 723 K 以下で組織の大部分がアモルファス相である試料の場合, アモルファス相の T_c は室温付近であり, μ_e はより大きな自発磁化を持つ 77 K で高くなると考えられる. また, 組織がほぼ bcc 相へと変化する 773 K 以上の T_a の範囲のうちで, 約 900 K 以上の μ_e の測定温度依存性は λ_s や K_1 の温度依存性によって解釈できる通常の傾向にあり, 粒界相の影響は小さい. しかし, 773~873 K で焼なました試料は室温よりも遙かに高い T_c を持つ bcc 相を主相としているにもかかわらず μ_e の測定温度依存性が負である特異な傾向を示している. この μ_e の負の温度依存性は, bcc 相の粒界に残存するアモルファス相の磁化が測定温度の上昇により低下し, bcc 相の粒間の交換結合を弱める(実効的な A を低下させる)ことに起因すると解釈される. この結果は, 773~873 K の T_a での μ_e に対しては λ_s や K_1 よりも粒界に残存するアモルファス相の影響が支配的であることを示している. 前述したように粒界のアモルファス相は, 化合物を含まないナノ粒径 bcc 組織の生成に不可欠であるが, その量や質によっては合金の軟磁気特性を劣化させる場合があることが分かる. したがって, ナノ結晶 Fe-Hf-B 合金の軟磁気特性の支配因子として, 粒径, 磁歪および粒界に残存するアモルファス相の三つが挙げられる. 優れた軟磁気特性を得るためには, 低磁歪のナノ結晶組織の生成の外に粒界のアモルファス相が粒間の磁氣的結合を阻害しない高い T_c を持つことが重要である.

IV. 結 言

- (1) アモルファス $\text{Fe}_{89}\text{Hf}_7\text{B}_4$ 合金は, 焼なまし温度の上昇に

に伴い、アモルファス→ナノ粒径 bcc→ α -Fe+Fe₂Hf の順に分解し、773~923 K の広い焼なまし温度域で粒径約 15 nm の bcc 組織が得られる。

(2) 15 nm 程度の粒径を有する bcc 組織は 5~7% Hf, 1~8% B の範囲で生成し、1.5~1.65 T の B_{800} と 10000~32000 の μ_e が得られる。

(3) ナノ結晶 Fe-Hf-B 合金が優れた軟磁気特性を持つ原因として次の三つが考えられる。(i) bcc 相が粒径約 15 nm のナノ粒径組織を持つため、見かけの磁気異方性が低下すること。(ii) ナノ粒径 bcc 相が溶質元素を過飽和に固溶した非平衡相であるため、 10^{-6} 程度の低磁歪が得られること。(iii) bcc 相の粒界に残存するアモルファス相が高い T_c を持ち、bcc 粒間の磁氣的結合を阻害しないこと。

(4) bcc 相の粒界に残存するアモルファス相は bcc 相の粒成長を抑制するほか、bcc 相から排出される溶質元素を固溶し、化合物の生成を抑える重要な働きを持つと考えられる。

文 献

- (1) Y. Yoshizawa, S. Oguma and K. Yamauchi: J. Appl. Phys., **64**(1988), 6044.
- (2) Y. Fujii, H. Fujita, A. Seki and T. Tomida: J. Appl. Phys., **70**(1991), 6241.
- (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**(1991), 93.
- (5) K. Suzuki, A. Makino, A. Inoue and T. Masumoto: J. Appl. Phys., **70**(1991), 6232.
- (6) A. Makino, K. Suzuki, A. Inoue and T. Masumoto: Mater. Trans., JIM, **33**(1992), 80.
- (7) H. Hoffmann: J. Appl. Phys., **35**(1964), 1790.
- (8) T. Shimatsu, M. Takahashi and T. Wakiyama: J. Magn. Soc. Jpn., **13**, Suppl. S1 (1989), 577.
- (9) G. Herzer: IEEE Trans. Magn., **MAG-26**(1990), 1397.
- (10) K. Suzuki, M. Kikuchi, A. Makino, A. Inoue and T. Masumoto: Mater. Trans., JIM, **32**(1991), 961.
- (11) A. Inoue, K. Kobayashi and T. Masumoto: *Proc. on Metallic Glasses, Science and Technology*, Ed. by C. Hargitai *et al.*, Cent. Res. Inst. Phys., Budapest (1980), Vol. II, 217.
- (12) 深道和明: 日本応用磁気学会誌, **9**(1985), 292.
- (13) N. Kataoka, M. Hosokawa, A. Inoue and T. Masumoto: Mater. Trans., JIM, **31**(1990), 429.
- (14) B. W. Cullity: *Elements of X-ray Diffraction 2nd Edition*, Addison-Wesley pub. Co., Reading, Mass., (1959), 262.
- (15) K. Suzuki, A. Makino, A. Inoue and T. Masumoto: J. Appl. Phys., **74**(1993), 印刷中.
- (16) R. M. Bozorth: *Ferromagnetism*, Van Nostrand Reinhold Co., New York, (1951), 848.
- (17) J. A. Aboaf, E. Klokholm and T. R. McGuire: IEEE Trans. Magn., **MAG-17**(1981), 3068.
- (18) R. Alben, J. J. Becker and M. C. Chi: J. Appl. Phys., **49**(1978), 1653.
- (19) G. Herzer: IEEE Trans. Magn., **MAG-25**(1989), 3327.
- (20) K. Hono, A. Inoue and T. Sakurai: Appl. Phys. Lett., **58**(1991), 2180.
- (21) K. Hiraga and O. Kohmoto: Mater. Trans., JIM, **33**(1991), 868.
- (22) 金森順次郎: 磁性, 培風館, (1977), 102.