液体急冷 Fe-M-Si-Ge (M=Ti, V, Zr, Nb, Ta) および Fe-Hf-Cu 合金の 結晶粒径と磁気特性

Grain Diameter and Magnetic Properties of Rapidly Quenched Fe-M-Si-Ge
(M=Ti, V, Zr, Nb, Ta) and Fe-Hf-Cu Alloys

野口 伸・佐藤文隆・桜井伴明*・宮崎照宣

東北大学工学部, 仙台市青葉区荒巻字青葉 (〒980)

*東北大学科学計測研究所, 仙台市青葉区片平 2-1-1 (〒980)

S. Noguchi, F. Sato, T. Sakurai* and T. Miyazaki

Faculty of Engng., Tohoku Univ., Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980

*Res. Inst. Sci. Meas., Tohoku Univ., 1-1 Katahira 2-chome, Aoba-ku, Sendai 980

Grain diameter and magnetic properties of rapidly quenched Fe-M-Si-Ge (M=Ti, V, Zr, Nb, Ta) and Fe-Hf-Cu alloy ribbons were investigated. The grain size of Fe-Ta-Si-Ge alloys decreases rapidly from 2700 Å to about 400 Å with the addition of Ta up to 3 at%. Coercivity increases rapidly from 2.3 to 30 Oe with the increase of Ta content. For Fe-M-Si-Ge alloy systems, the decreasing of grain diameter and the increasing of coercivity with the addition of M are in order of Ta, Nb, Zr, Ti and V. The grain diameter of Fe-Hf-Cu alloys decreases to about 600 Å with the increase of Hf content to 4~6 at%. The coercivity increases to about 20 Oe with increasing Hf content. Coercivity of these rapidly quenched Fe-based alloys is roughly proportional to the inverse of grain diameter.

Key words: rapidly quenching, grain size, Fe-based alloy, coercivity

1. はじめに

粒径 100 Å 程度の均一な結晶粒からなる超微細結晶合金は、センダスト、パーマロイなどのいわゆるクラシカルソフト材料、過去約 15 年研究されたアモルファス合金に次ぐ第三の軟磁性材料¹⁾として Fe 基合金を中心に最近活発に研究されている。この材料では、磁気モーメントが互いに結合していると見なせる領域（結合領域）よりも結晶粒が小さいため、磁化の方向はもはや個々の結晶粒が持つ容易軸の向きに従わない。その結果、磁化過程に及ぼす実効的な異方性は結合領域内に含まれる結晶粒が持つ異方性の平均となり、結合領域内の粒数が多いほど、すなわち粒径が小さいほど実効的な異方性は小さくなるので軟磁気特性が得られると説明されている^{2)~4)}。

このような微細結晶組織を得る方法としては、バルク、薄膜のいずれにおいてもいったん非晶質状態を得た後、熱処理によって固体内で結晶粒を成長させる方法がほとんどである^{5)~8)}。非晶質状態を通さず直接微細結晶組織を得る方法は、薄膜において反応性スパッタによる窒化などの方法⁹⁾があるが、バルクでは直接微細結晶組織を得て軟磁性を確認したという報告は極めて少ない⁹⁾。微細結晶組織を直接作る方法は、非晶質を生成するために通常含まれる 10~20 at% のメタルやメタロイドを必要としないため、より Fe 高濃度の組成で軟磁気特性を実現できる可能性があり、高飽和磁束密度という点で有利だと思われる。さらにこのような方法を用いた場合、Fe を主体とした比較的単純な組成の結晶粒から成る試料が期待できるので、微細結晶による軟磁気特性発現の機構を分析、考察する上でも有意義であると考えられる。

そこで筆者らは、液体急冷法によって作製した Fe 基合金において直接微細結晶組織を作製することを目指し、Fe 基合金への IVB, VB 遷移金属添加による結晶粒径と磁気特性に及ぼす影響を調べた。本論文では、磁歪の小さい Fe-Si-Ge 合金¹⁰⁾に V, Ti, Zr, Nb, Ta を 3 at% まで添加した場合と、Hf を 10 at% まで含む Fe-Hf-Cu 合金の実験結果について述べる。

2. 試料ならびに実験方法

素材を所定の組成比になるように秤量した後、アーク炉により溶解し母材とした。次に母材を液体急冷単ロール法により急冷して試料を作製した。試料の作製条件はロール周速度 41.9 m/s (ロール直径 160 mm, 回転数 5000 rpm), ノズル径 0.5 mm, 噴出圧 0.5 kg/cm², 雰囲気は Ar 大気圧である。作製した試料の組成は

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of $\text{Fe}_{87.5-x}\text{Ta}_x\text{Si}_{17.5}\text{Ge}_5$ alloys.

$\text{Fe}_{87.5-x}\text{M}_x\text{Si}_{17.5}\text{Ge}_5$ ($X=0\sim 3$ at%) $M=\text{Ti, V, Zr, Nb, Ta}$, $\text{Fe}_{100-x-y}\text{Hf}_x\text{Cu}_y$ ($X=0\sim 10$ at%, $Y=0\sim 8$ at%) である。また、試料の形状は幅 1 mm、厚さ約 10 μm のリボン状である。

保磁力は直流ヒステリシスループトレーサ (印加磁界 100~1000 Oe)、飽和磁化は VSM で 16 kOe の磁界を印加して測定した。構造解析は X 線ディフラクトメーター (Cu- K_α 線) で行った。結晶粒径は SEM により試料の自由面側の表面を観察することにより求めた。なお、以下に述べる実験結果はすべて急冷状態、室温での測定値である。

3. 実験結果および考察

3.1 Fe-M-Si-Ge 合金の結晶粒径と磁気特性

添加元素として Ta を選んだ場合の X 線回折パターンを Fig. 1 に示す。bcc の (110) (200) (211) 回折ピークの他に、Ta を 2 at% 以上含んだ試料で Fe_2Ta 化合物による小さいピークがみられる。また $X=0$ の試料では、

Fig. 2 Dependence of grain diameter D on metal content X for $\text{Fe}_{87.5-x}\text{M}_x\text{Si}_{17.5}\text{Ge}_5$ alloys.

Fe の無配向の場合に比べて (200), (211) ピークの相対強度が大きくなっている。Ta 添加とともに (200), (211) ピークの相対強度は減少し、無配向の方向に結晶配向性が変化している。他の元素を添加した試料でもいずれも bcc の 3 本の回折ピークがみられ、ピークの相対強度も Ta 添加の場合と同様の変化を示す。Nb を添加した試料では Fe_2Nb の化合物のピークがわずかに現れた。bcc の回折ピークから求めた格子定数はいずれの試料においても M 元素添加によって変化しない。また、Fe を 75 at% 以上含む Fe-Si-Ge 合金では、Si, Ge は $\alpha\text{-Fe}$ に固溶している¹⁰⁾。以上のことからこれらの Fe-M-Si-Ge 合金は主に、 $\alpha\text{-Fe}$ に Si, Ge が固溶した bcc 相からなり、Fe と添加元素 (Ti, Zr, Nb, Ta) の化合物がわずかに析出した組織になっていると考えられる。

SEM によって試料の自由表面を観察した結果、結晶粒の形状はいずれの試料でも丸く、無作為に選んだ 20 個の結晶粒の直径を測り、それらの平均をとって粒径とした。粒径の添加元素濃度依存性をまとめてプロットしたものが Fig. 2 である。いずれの元素を添加した場合でも粒径は減少する傾向にあり、 $X=0$ の 2700 Å から Nb, Ta 3 at% 添加の組成で 400 Å まで小さくなる。粒径を抑える効果は Ta, Nb, Zr, Ti, V の順で大きい。この順序

Fig. 3 Dependence of coercivity H_c on metal content X for $\text{Fe}_{87.5-x}\text{M}_x\text{Si}_{7.5}\text{Ge}_5$ alloys.

はこれらの金属の融点が高い順に一致し、また Fe によく固溶する V は粒径を抑える働きが小さい。つまり、Fe に非固溶で融点の高い元素ほど、粒径を小さくするのに有効であるといえる。

次に保磁力 H_c の添加元素濃度依存性を Fig. 3 に示す。V を添加した試料では H_c に変化はみられないものの、それ以外の添加元素では $X=0$ の組成の保磁力 2.3 Oe から添加元素濃度とともに H_c は増加する。保磁力増大の度合は Fig. 2 で粒径が小さくなった添加元素ほど大きくなり、Nb, Ta 3 at% 添加の試料では H_c は 30 Oe まで増加する。

これらの試料の飽和磁歪定数 λ_s は Fig. 4 に示したようになり、いずれの元素を添加した場合でも λ_s に大きな変化はなく、おおむね $2 \sim 5 \times 10^{-6}$ の範囲にある。

保磁力は λ_s の変化、結晶配向性の変化、化合物相生成の有無などに影響されるが、この合金系においては保磁力の添加元素濃度依存性と粒径の添加元素濃度依存性がよく対応していることから、M 元素添加による保磁力の大きな変化は、粒径の減少が主な原因になっているものと考えられる。

Fig. 4 Dependence of saturation magnetostriction λ_s on metal content X for $\text{Fe}_{87.5-x}\text{M}_x\text{Si}_{7.5}\text{Ge}_5$ alloys.

Fig. 5 Composition dependence of grain diameter D for Fe-Hf-Cu alloys.

なお飽和磁化の値は $X=0$ の 16.8 kG から添加元素濃度とともに単調に減少し、どの添加元素でも 3 at% 添加の組成で約 15 kG になった。

3.2 Fe-Hf-Cu 合金の結晶粒径と磁気特性

3.1 の結果より IVB, VB の遷移金属の添加が粒径を減少させるのに有効であることがわかった。Hf も IVB 族の元素であり、しかも Fe に非固溶で融点も比較的高い。したがって Hf を含む Fe 基合金は粒径が小さくなることが期待できる。また、Cu は Fe-Si-B-Nb-Cu⁵⁾、

Fig. 6 Dependence of grain diameter D on Hf content X for Fe-Hf-Cu alloys.

Fig. 7 Composition dependence of coercivity H_c for Fe-Hf-Cu alloys. ●: amorphous.

Fe-Zr-B-Cu⁽¹¹⁾などの系において粒径を均一化する効果のあることがわかっている。そこでこの Fe-Hf-Cu 合金においても Cu 添加によって粒径の均一化を計ろうとした。

Fe-Hf-Cu 合金の X 線回折の結果、Hf 8 at% までの組成で α -Fe のピークがみられ、Hf 4 at% 以上の組成で Fe₂Hf 化合物に相当する小さいピークが現れた。また Hf 9 at% 以上の組成ではハローパターンを示し非晶質

Fig. 8 Composition dependence of saturation magnetostriction λ_s for Fe-Hf-Cu alloys. ●: amorphous.

になった。

結晶粒径の組成依存性を Fig. 5 に示す。粒径は主に Hf 濃度に依存し、Hf 4~6 at% の組成で約 600 Å 程度の極小をとる。粒径の Hf 濃度依存性をより明確に示すため、Hf 濃度を横軸にとって粒径をプロットし直したのが Fig. 6 である。図中黒丸で示したのが Fe-Hf 2 元合金のデータ点であるが、 $X=0$ すなわち純 Fe の粒径 8770 Å から $X=2$ at% の組成で粒径は約 600 Å と急激に減少し、Hf 量がそれ以上増えても粒径に大きな変化はない。

次に保磁力の組成依存性を Fig. 7 に示す。図中の黒丸は非晶質が生成した組成である。保磁力も主に Hf 濃度に依存し、Hf 6 at% 付近の組成で 20 Oe の極大をとる。Fig. 8 は飽和磁歪定数 λ_s の組成依存性である。 λ_s は Fe 濃度が減少するとともにほぼ単調に負から正に向かい、非晶質の組成付近で 0 をきる。 λ_s の絶対値は 6×10^{-6} 以下である。この Fe-Hf-Cu 合金においても、保磁力の組成依存性は λ_s の変化ではなく、粒径の組成依存性に対応している。

なお、飽和磁化の値は Fe₉₈Hf₂ の 20 kG から Fe 濃度の減少に伴って単調に減少し、Fe₉₂Hf₈ で 17 kG になる。非晶質が生成した組成では飽和磁化の値は大幅に減少して数 kG になる。

3.3 保磁力と結晶粒径の関係

上で述べてきた Fe-M-Si-Ge、Fe-Hf-Cu 合金の保磁力と結晶粒径の関係を Fig. 9 に示す。図の中には Fe、Fe-Si-Ge、Fe-Al-Ge、Fe-Al-Si、Fe-Ta-Cu のデータ

Fig. 9 Relationship between coercivity H_c and grain diameter D for Fe-M-Si-Ge (○), Fe-Hf-Cu (■), Fe (□), Fe-Al-Ge (△), Fe-Ta-Cu (▽) and Fe-Al-Si (▲) alloys.

点¹²⁾も併せてプロットした。これらの液体急冷合金において、保磁力は粒径の逆数に比例するライン（図中点線で示した）にほぼ乗っており、粒径が小さいほど保磁力が大きくなっている。 $H_c \propto 1/D$ という依存性から、これらの合金では粒界によって磁壁移動が妨げられることが保磁力の主な原因になっていると考えられる。一方、Fe-Ta-Cuのデータ点は $H_c \propto 1/D$ のラインより上方に大きくずれている。これらの組成ではTaを4~10at%まで多く含んでおり、構造解析の結果 Fe_2Ta のピークが現れ、しかもSEM観察の結果この化合物が線状に配列しているため（ Fe_2Hf の場合は化合物は均一に分散している。）、この列をなした非磁性析出物が磁壁のピンニングサイトとなって保磁力を増大させていると考えられる。

今回実験した試料では、磁気モーメントの結合距離（Fe-Si合金で約 $350\text{\AA}$ ²⁾）に比べて粒径が大きいため、微細結晶組織によって保磁力が減少する領域にまで達していない。軟磁気特性を得るためにはさらに結晶粒径を減少させなければならない。本実験で、Ti, Zr, Nb, Hf, Taを3at%程度添加することにより粒径を低減できることがわかったが、添加量を3at%以上に増やしても粒径を $400\text{\AA}$ 以下にすることはできなかった。さらに粒径を小さくするためには、ロールの回転数を上げて急冷速度を大きくするなどの検討が必要である。

また、一部の試料について断面を観察したところ、リボン厚方向で粒径は数十%程度変化しており、さらに柱状の組織も見られた。急冷して直接結晶相を得る方法で軟磁気特性を導出するためには、試料全体にわたって粒径と組織の均一化を図ることも重要であると考えられる。

4. まとめ

液体急冷法により作製したFe-M-Si-Ge (M=Ti, V, Zr, Nb, Ta), Fe-Hf-Cu合金について、IVB, VB遷移金属添加による結晶粒径と磁気特性に及ぼす影響を調べた。

$Fe_{87.5-X}M_XSi_{7.5}Ge_5$ 合金において、結晶粒径は $X=0$ の $2700\text{\AA}$ からVを除くM元素添加によって大きく減少し、Nb, Ta 3at%添加の試料で約 $400\text{\AA}$ まで小さくなった。これに対応して保磁力は添加元素濃度とともに増加し、 $X=0$ の組成の保磁力2.3 Oeから、粒径が最も小さいNb, Ta 3at%添加の試料では30 Oeまで大きくなった。

Fe-Hf-Cu合金において、結晶粒径の組成依存性は主にHf濃度に依存しており、Hf 4~6at%の組成で約 $600\text{\AA}$ の極小を示す。保磁力も主にHf濃度に依存して変化し、Hfを6at%含む組成付近で20 Oe程度の極大をとる。

これらの合金ならびにFe-Si-Ge, Fe-Al-Siをはじめとする、磁歪の絶対値が 10^{-6} 以下、飽和磁束密度が10~20 kGのFe基合金では、粒径が $400\text{\AA} \sim 1\mu\text{m}$ の範囲において、保磁力が粒径の逆数に比例することが明らかになった。粒径が $400\text{\AA}$ 以上と大きいために、微細結晶組織による軟磁気特性は得られていない。今後、急冷速度を上げるなどしてさらに粒径を減少させる必要がある。

文 献

- 1) H. R. Hilzinger: *J. Magn. Magn. Mat.*, **83**, 370 (1990).
- 2) G. Herzer: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-26**, 1397 (1990).
- 3) M. Takahashi and T. Shimatsu: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-26**, 1485 (1990).
- 4) H. Hoffmann: *Phys. Stat. Sol.*, **33**, 175 (1969).
- 5) Y. Yoshizawa, S. Oguma and K. Yamauchi: *J. Appl. Phys.*, **64**, 6044 (1988).
- 6) K. Suzuki, N. Kataoka, A. Inoue, A. Makino and T. Masumoto: *Mater. Trans., JIM*, **31**, 743 (1990).
- 7) 長谷川直也, 斎藤正路: 日本応用磁気学会誌, **14**, 313 (1990).
- 8) 種子典明, 深道和明, 島田 寛, 宮川長二: 電気学会マグネティックス研究会, **MAG-90-107** (1990), p. 1.
- 9) 武井順一, 鈴木清策, 井上明久, 増本 健: 第108回日本

金属学会春期大会講演概要 (1991), p. 463.

- 10) 野口 伸, 石尾俊二, 宮崎照宣: 第 14 回日本応用磁気学会学術講演概要集 (1990), p. 474.

- 11) K. Suzuki, A. Makino, N. Kataoka, A. Inoue and T.

Masumoto: *Mater. Trans., JIM*, **32**, 93 (1991).

- 12) 佐藤文隆, 野口 伸, 宮崎照宣: 未発表.

1991 年 11 月 12 日受理, 1992 年 1 月 30 日採録