ナノ結晶 Fe-Nb-B 合金押出し成形材の磁気特性

Magnetic Properties of Extruded Nanocrystalline Fe-Nb-B Alloys

小島章伸・堀切秀彦・河村能人・牧野彰宏*・井上明久・増本 健

A. Kojima, H. Horikiri, Y. Kawamura, A. Makino*, A. Inoue and T. Masumoto

東北大学金属材料研究所, 仙台市青葉区片平 2-1-1 (〒980)

*アルプス電気(株)新潟事業部素材開発部, 長岡市東高見 1-3-5 (〒940)

Institute for Materials Research, Tohoku Univ., Sendai 980

*Material R & D Dept., Alps Electric Co., Ltd., Nagaoaka, 940

A bulk $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ alloy was produced by extruding amorphous powder at temperatures (T_e) between 653 and 723 K, at pressures (P_e) between 824 and 1208 MPa, and at a speed (V_e) of 5 mm/s. The subsequent annealing of the extruded bulk alloy for 3.6 ks at temperatures between 873 and 973 K allowed the formation of a mostly single bcc phase with a grain size of about 10 nm. The bulk alloy extruded at P_e above 1000 MPa has a high relative density of 99%. The soft magnetic properties are better for bulks extruded at lower pressures, and the bulk alloy extruded at $T_e=698$ K and $P_e=870$ MPa exhibits a magnetization (B_{900}) of 1.40 T, a permeability of 1123, and a coercive force (H_c) of 47 A/m, which are inferior to those (1.49 T, 22000, and 8 A/m) for the bcc ribbon alloy. The difference between the soft magnetic properties of the bulk and the ribbon forms is presumably due to the inhomogeneity of the microstructure, the oxidation of the powder, and the residual existence of higher internal stress in the bulk alloy.

Key words: Fe-Nb-B, nanocrystalline bcc structure, high saturation magnetization, soft magnetic property, consolidation

1. 序 論

最近の電気磁気製品の分野においては、デバイスの小型化に伴いそれに使用する材料もより優れた性能を要求されている。磁気ヘッド、トランスなどの軟質磁性部品においても材料の高性能化が求められており、高い飽和磁化でかつ優れた軟磁気特性を示す新しい磁性材料を探索するための多くの研究がなされている。

近年、Fe 基合金において、10 nm 程度の結晶粒径をもつ均一かつ微細な組織を形成することにより、実効的な結晶磁気異方性を減少させ、高い飽和磁化と優れた軟磁気特性を実現した報告が数多くある。これらの均一、

微細な組織を形成するには、非晶質相を比較的低温で熱処理するという新規な手法が有効であり、液体急冷薄帯としては Yosizawa らによる Fe-Si-Nb-B-Cu 合金¹⁾が、薄膜材料としては Hasegawa らによる Fe-(Hf, Zr, Ta, Nb)-C 合金²⁾などが報告されている。

Suzuki らは、液体急冷法で非晶質相が得られる Fe 基合金のうち、Fe 濃度の高い Fe-M-B ($M=\text{Zr, Hf, Nb}$) 非晶質合金について結晶化による組織および磁気特性の変化を調べた結果、この材料が熱処理後において 10 nm 程度の結晶粒をもつナノ結晶組織を形成し、1.5~1.7 T の高い飽和磁化と 1 kHz の周波数において 20000 以上の高い実効透磁率(μ_e)を示すことを見いだした^{3)~8)}。さらに、この材料は Fe-Si-B 非晶質材料よりも低い鉄損率を示し⁹⁾、また Fe-Zr-B 系ではスパッタ法により作成された薄膜材料においても優れた特性が得られており¹⁰⁾、磁気ヘッド材料やトランス材料などの磁気製品への応用が現在検討されている。しかしながら、これらのナノ結晶材料は上述したように優れた軟磁気特性を示すもののその形状は薄帯および薄膜に限られており、ヨークコアなどの複雑な形状の磁気部品などへのさらに広範囲での応用を考えたとき、材料のバルク化が不可欠である。

一般に、非晶質合金は優れた軟磁気特性を示すが、得られる形状は薄膜、粉体および線状に限られている。この形状の制約を取り除き、応用の範囲を広げるために、非晶質合金をバルク化する試みが多くなされている^{11)~12)}。しかしながら、非晶質相は非平衡状態にあるため高温に加熱すると結晶化し、非晶質合金をバルク化することは困難であった。ところで、上述した Fe-M-B ($M=\text{Zr, Hf, Nb}$) 合金は bcc 構造をもった結晶質合金であるため、非晶質合金に比べ構造および磁気特性の熱的安定性が優れており、また熱処理後においてはほぼ零の磁歪状態が実現されているので、バルク形状に成形した後

にも優れた磁気特性を示すことが期待される。

本論文ではナノ結晶 Fe-M-B (M=Zr, Hf, Nb) 合金の中で、微細構造の熱的安定性が比較的高い⁸⁾ Fe-Nb-B 合金について、温間押し法によりバルク材を作製し、成形条件がバルク材の構造と磁気特性に与える影響を明らかにすることを目的とする。

2. 実験方法

組成は、液体急冷法で作製した Fe-Nb-B 薄帯において高い飽和磁化と優れた軟磁気特性を示した $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ を選んだ。アーク溶解法により Fe-Nb-B インゴットを作製した後、単ロール液体急冷法により Ar 雰囲気中で幅約 13 mm、厚さ 20~30 μm の非晶質薄帯を作製した。次にこの非晶質薄帯を大気中でロータースピードミルで粉砕した後、Ar 雰囲気中において遊星型ボールミルを用いてさらに粉砕した。この粉末を分級することにより 53~150 μm の大きさのものを選び出したのち、この粉末を外形 23 mm、内径 20 mm の SS41 製の缶（コピレット）に充填した。ピレットは 1×10^{-2} Pa 以下の真空中において約 623 K で加熱脱気した後、所定の押し温度で 1.8 ks の間予備加熱し、100 トン温間プレス機において押し出し成形を行った。成形条件は、押し出し温度 653~723 K、断面減少率 40%、押し出し速度 5 mm/s で行った。また、押し出し成形後の充填密度を向上させるために、ピレットの中心部に直径 10~12 mm のコアを取り付け、その材質として S45C (JIS) および SKD61 (JIS) を使用した。バルク材は 4×10^{-3} Pa 以下の雰囲気において、673~1073 K の温度で 3.6 ks の間熱処理を行った。

試料の組織観察は光学顕微鏡または透過電子顕微鏡 (TEM) を用いて行い、構造は Cu-K α 線を用いた X 線ディフракトメーター、示差走査熱量分析 (DSC) および熱機械分析 (TMA) で調べた。バルク材の密度はアルキメデス法によりトルエン中で測定し、磁化 (B_{800}) は VSM にて 800 kA/m の印荷磁場中で、保持力 (H_c) は VSM および B - H ループトレーサーにてそれぞれ 350 kA/m および 800 A/m の印荷磁場中で測定した。実効透磁率 (μ_e) はトロイダルコア形状に加工した試料を用いて、300 Hz の周波数で測定した。磁歪は薄帯形状のサンプルを用い、3 端子容量法にて測定した¹³⁾。なお、測定はすべて室温で行った。

3. 実験結果および考察

3.1 $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ バルク材の作製

作製した粉末の化学分析を行った結果、秤量値との差

は Nb で 1.0 wt% 以下、B で 0.2 wt% 以下であり、また機械粉砕に使用した容器からの Cr と Ni の不純物の混入はそれぞれ 0.3 wt% および 0.2 wt% 以下の値であった。以下の合金組成は、秤量組成で表すことにする。

Fig. 1 に本実験で作製した $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ 液体急冷薄帯およびそれを粉砕することにより得た粉末を $3.3 \times 10^{-1} \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ の速度で昇温したときの DSC 曲線を示す。薄帯および粉末共に、二つの発熱ピークがそれぞれ 750~950 K および 1050~1100 K において現れている。第一ピークは bcc 相の結晶化反応に、第二ピークは化合物の析出反応に相当している⁸⁾。薄帯と粉末から得た DSC 曲線の発熱ピークには明瞭な差は見られない。非晶質薄帯を粉砕する時、試料に機械的衝撃を与えるので試料が結晶化する可能性があるが、本実験においては 53~150 μm の粒径に粉砕した後でも非晶質状態を維持していることがわかる。

次に、結晶化に伴う構造変化による機械的性質の変化を調べた。Fig. 2 は $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ 液体急冷薄帯を $1.7 \times 10^{-1} \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ の速度で昇温したときの TMA 曲線を示している。720 K 以下の温度範囲では、温度上昇とともに試料は一定の割合で伸びているが、約 720~790 K の温度範囲では急激な伸びが観察される。Fig. 1 の DSC 曲線と比較するとき、この試料の軟化温度は bcc 相の析出温度とほぼ一致している。このことから、非晶質相の結晶化に伴う反応熱により試料が軟化するものと推察される。粉末試料の固化成形においては、試料が軟化した状態で成形することが成形密度を上げるために重要であり、本実験ではこの結晶化温度付近での軟化現象を利用

Fig. 1 DSC curves of an $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ alloy in ribbon and bulk forms.

Fig. 2 TMA curve of a melt-spun $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ amorphous ribbon.

して押し成形を行った。

Fig. 3 に $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ 粉末を 5 mm/s の押し速度 (V_e) で押し出した時の押し温度 (T_e) と、代表的な押し圧力 (P_e) との関係を示す。S45C コアを用いる時、 $T_e = 698$ K において、また SKD61 コアの時には $T_e = 673$ K において比較的低い押し圧力が得られ、この温度で押し成形する時、粉末試料が最も軟化することが推察される。これらの温度は Fig. 2 の TMA 曲線で得られた軟化温度より 20~120 K ほど低い温度であるが、この温度差は押し加工時に発生する加工発熱に原因していると推察される。また、673~698 K の温度範囲で押し出す時、S45C コアを用いた試料よりも SKD61 コアを用いた試料の方が高い押し圧力が得られた。これは SKD61 の硬度が S45C よりも高く、同じ断面減少率まで圧縮するには SKD61 材がより高い圧力を必要とすることに起因している。以後、試料が軟化する温度、 $T_e = 698$ K で押し成形を行った試料について報告する。

SKD61 コアまたは S45C コアを用いて押し成形した試料の光学顕微鏡写真を Fig. 4 に示す。S45C コアを用いて成形したバルク材では全体にポイドが見られるが、SKD61 コアを用いて成形したバルク材は均一であり、ポイドの少ない成形状態が得られている。この様に SKD61 コアを用いて成形したバルク材において良好な成形状態が得られるのは、Fig. 3 に示すように高い押し圧力で成形することができるためと推察される。

3.2 $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ バルク材の軟磁気特性

$V_e = 5$ mm/s, $T_e = 698$ K で P_e を 824 MPa, 1060 MPa および 1208 MPa と変化させた押し出条件で作製した 3 種類の $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ バルク材における B_{800} および

Fig. 3 Relation between the extrusion temperature (T_e) and the representative extrusion pressure (P_e) during extrusion of an $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ powder in the use of the S45C and SKD61 cores.

Fig. 4 Optical micrographs of $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ bulks extruded at 698 K in the use of the S45C and SKD61 cores.

VSM で測定した H_c の熱処理温度依存性を Fig. 5 に示す。比較のために同じ組成の急冷薄帯の B_{800} , H_c および磁歪 (λ_s) の結果も示されている。バルク材の B_{800} は熱処理により徐々に増大し、923 K の熱処理後 1.4~1.5 T の値を示した。これは急冷薄帯材料と同程度の値である。一方、 H_c は熱処理により減少する傾向を示し、923 K 熱処理後最小の値を示した後、それ以上の熱処理温度では増大する傾向を示した。バルク材の H_c はいずれの熱処理温度においても、急冷薄帯より大きい値となって

Fig. 5 Changes in B_{800} , H_c , and magnetostriction (λ_s) as a function of the annealing temperature for the ribbon and bulk forms of $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$.

Fig. 7 X-ray diffraction patterns of $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ bulks in as-extruded state and annealed for 3.6 ks at temperatures between 673 and 1073 K.

Fig. 6 Relative density (ρ), μ_e , and H_c dependence on the extrusion pressure (P_e).

いる。この原因として、バルク材中に残存する内部応力が薄帯材料よりも大きいことが考えられる。しかしながら、ほぼ零磁歪となる 923 K の熱処理後においてもバルク材の H_c は薄帯よりも大きく、またバルク材の中では押し出し圧力の高い試料の H_c がより大きい値を示して

いる。このことより、残留する内部応力以外にもバルク材の軟磁気特性を阻害する要因があるものと考えられる。

バルク材の軟磁気特性の押し出し圧力依存性を明確にするため、Fig. 6 に 923 K の熱処理材における実効透磁率 (μ_e) と VSM で測定した H_c の押し出し圧力依存性を示している。押し出し圧力と軟磁気特性の間には明瞭な相関がみられ、押し出し圧力が 1000 MPa 以上の押し出し圧力が高い試料では約 99% の高い相対密度が得られるにもかかわらず、良好な軟磁気特性は得られない。一方、押し出し圧力が低い試料においては、低い H_c と高い μ_e が得られている。 $P_e=870$ MPa で押し出し成形したバルク材では $B_{800}=1.40$ T, μ_e (300 Hz)=1123 および H_c (B - H ループトレーサー)=48 A/m の値が得られた。

3.3 $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ バルク材の構造

Fig. 7 は $V_e=5$ mm/s, $T_e=698$ K および $P_e=1208$ MPa で押し出し成形した $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ バルク材の X 線回折図形を示している。成形したままの状態および 673 K の熱処理状態ではブロードな回折ピークのみが見られ、構成相は非晶質相または微結晶質相であることを示している。773 K の熱処理後に bcc 相の (110) ピークが現れ、熱処理温度の上昇に伴ってピーク強度は増大する。1023 K 以上の熱処理後は bcc 相以外に化合物相の生成が確認される。873~973 K の熱処理材では、bcc のほ

Fig. 8 Differential scanning calorimetric (DSC) curves of an $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ alloy in bulk and powder forms.

Fig. 9 Changes in the mean grain size of a bcc phase as a function of the annealing temperature for the ribbon and the bulk forms of $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$.

ば単相組織が得られている。また、この X 線回析結果のみでは押し成形したままの材料構造が、非晶質相であるか微結晶質相であるか明瞭でない。そこで、押し成形材の構造を調べるために、バルク材の DSC 分析を行った。

Fig. 8 は同じ条件で作製した $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ バルク材を $3.3 \times 10^{-1} \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ の速度で昇温した時の DSC 曲線を示

Fig. 10 Bright-field electron micrographs and selected area diffraction patterns of $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ in (a) bulk and (b) powder forms.

している。比較のため固化成形する前の粉末の結果も図中に示している。バルク材の第一ピークの発熱は粉末と比較して小さく、また高温側にずれている。これは、バルク材では、押し成形時に bcc 相の一部が結晶化するとともに、残存する非晶質相分の結晶化温度が上昇したものと推察される。すなわち、成形したままの状態では非晶質相中に一部の bcc 相が析出した組織になっていると考えられる。

Fig. 9 に $V_e = 5 \text{ mm/s}$, $T_e = 698 \text{ K}$ で P_e を 824 MPa, 1060 MPa および 1208 MPa に変化させた条件で押し成形した 3 種類の $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ バルク材について、bcc 相 (110) 回析半価幅よりシェラーの式を用いて求めた bcc 相の平均結晶粒径の熱処理温度依存性を示す。また、比較のために同じ組成の急冷薄帯の結果も示している。急冷薄帯では 973 K 以下の熱処理において bcc 相の粒成長は見られず、10 nm 以下の微細な平均結晶粒を保持しており、1023 K の熱処理後に急激な粒成長を起こしている。一方、バルク材では 923 K 以下の熱処理においては約 11 nm の平均結晶粒であり、973 K 以上では急激に結晶粒は成長している。このように、バルク材の bcc 相の粒成長は急冷薄帯材に比べて低い温度で進行している。また、バルク材においては、押し圧力の高い試料ほど bcc の粒成長が速いことがわかる。これは、押し成形時にすでに析出している一部の bcc 相が、残りの非晶質相から生成、成長する bcc 相よりも、速い段階で粒成長を起こし、熱処理後に不均一な微細組

織を形成するものと考えられる。成形時の押出し圧力が大きい試料において bcc 相の粒成長が顕著である傾向は、押出し圧力が高い試料ほど押出し時に発生する加工発熱が大きく、成形直後に析出している bcc 相の体積割合が大きいため、熱処理後の組織の不均一性がより大きくなることに原因すると推察される。Fig. 6 に示しているように、押出し圧力が大きい試料ほど軟磁気特性が優れない結果は、この組織の不均一性が原因している。

Fig. 10 は $V_e=5$ mm/s, $T_e=698$ K, $P_e=824$ MPa の条件で押出し成形した $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ バルク材および固化成形前の粉末について、良好な軟磁気特性を示した 923 K の熱処理状態の TEM 像および電子回析図形を示している。バルク材と粉末材の結晶粒径はともに約 10 nm であり、X 線回析から求めた平均結晶粒径とはほぼ一致している。また、粉末とバルク材との間に結晶粒径の明確な差は認められない。粉末の電子回析図形では bcc の回析リングのみが見られるが、バルク材では bcc 相の回析リングの外に NbO と同定される化合物の回析リングが認められる。この結果は、押出し成形プロセス中に粉末がわずかに酸化していることを示しており、この酸化物の存在もバルク材の軟磁気特性を劣化させている原因の一つと考えられる。

4. 結 論

1. コア材として SKD61 を使用した試料では高い押出し圧力となり、得られたバルク材の成形状態も良好であった。押出し圧力 1000 MPa 以上で成形した試料の相対密度は約 99% であった。

2. バルク材 B_{800} は熱処理により増大し、923 K の熱処理後において 1.4~1.5 T の値を示した。また、 H_c は熱処理により減少する傾向を示し、ほぼ零磁歪となる 923 K において最小の値を示した。

3. バルク材の軟磁気特性は、低い押出し圧力で成形した試料において良好な値を示し、 $P_e=870$ MPa で押出し成形したバルク材では $B_{800}=1.40$ T, μ_e (300 Hz)=1123 および H_c (B - H ループトレーサー) = 48 A/m の値が得られた。

4. バルク材は成形したままの状態では非晶質相中に bcc 相が析出した組織であるが、873~973 K の熱処理により bcc のほぼ単相に変化する。923 K で熱処理したバルク材における bcc 相の結晶粒径は約 10 nm の大きさであった。

5. バルク材の軟磁気特性は、急冷薄帯材に比較して劣っており、この原因として、残留する内部応力、組織の不均一性および粉末の酸化が考えられる。

謝 辞 本研究を推進するに当たり、試料の作製と磁気特性の測定に御協力いただいたアルプス電気(株)新潟事業部素材開発部 吉田昌二氏および半谷勝章氏に深く感謝致します。

文 献

- 1) Y. Yosizawa, S. Oguma and K. Yamauchi: *J. Appl. Phys.*, **64**, 6044 (1988).
- 2) 長谷川直也, 斉藤正路: 日本応用磁気学会誌, **14**, 313 (1990).
- 3) K. Suzuki, N. Kataoka, A. Inoue, A. Makino and T. Masumoto: *Mater. Trans., JIM*, **31**, 743 (1990).
- 4) K. Suzuki, A. Makino, N. Kataoka, A. Inoue and T. Masumoto: *Mater. Trans., JIM*, **32**, 93 (1991).
- 5) K. Suzuki, M. Kikuchi, A. Makino, A. Inoue and T. Masumoto: *Mater. Trans., JIM*, **32**, 961 (1991).
- 6) K. Suzuki, A. Makino, A. Inoue and T. Masumoto: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L1729 (1991).
- 7) K. Suzuki, A. Makino, A. Inoue and T. Masumoto: *J. Appl. Phys.*, **70**, 6232 (1991).
- 8) K. Suzuki, A. Makino, A. Inoue and T. Masumoto: *J. Appl. Phys.*, **74**, 3316 (1993).
- 9) A. Makino, K. Suzuki, A. Inoue and T. Masumoto: *Mater. Trans., JIM*, **32**, 551 (1991).
- 10) A. Makino, K. Suzuki, A. Inoue and T. Masumoto: *Mater. Trans., JIM*, **33**, 80 (1992).
- 11) Y. Kawamura, M. Takagi and M. Akai: *Mater. Sci. Eng.*, **98**, 449 (1988).
- 12) Y. Kawamura and M. Takagi: *Mater. Sci. Eng.*, **98**, 415 (1988).
- 13) 石尾俊二, 佐藤文隆: 日本応用磁気学会誌, **12**, 259 (1988).

1993 年 10 月 13 日受理, 1993 年 12 月 15 日採録