V 添加による Fe-Co-Ni 合金の fcc-bcc 相境界の変化

Changes in the fcc-bcc Phase Boundary in Fe-Co-Ni+V Alloys

藤本 慎一・佐藤 文隆・宮崎 照宣

東北大学工学部, 仙台市青葉区荒巻字青葉 (〒980-77)

S. Fujimoto, F. Sato, and T. Miyazaki

Faculty of Engineering, Tohoku Univ., Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-77

Changes in the crystal structure, magnetic properties, and electrical resistivity of Fe-Co-Ni+(4-8) at% V alloy ribbons were investigated. It was found that the fcc-bcc phase boundary in the ribbons with 8 at% V shifted toward the Fe-rich composition side by about 10% from the position for the ribbons with no V. The coercivity and saturation magnetization decreased drastically when the crystal structure changed to the fcc structure with the addition of V to the bcc Fe-Co-Ni composition. The magnetostriction of the fcc structure was smaller than that of bcc samples. The electrical resistivity increased with the addition of V.

Key words: Fe-Co-Ni, V, fcc-bcc phase boundary, zero magnetostriction, soft magnetic property

1. はじめに

最近, Fe-Co-Ni 三元合金系で Co リッチの磁歪零の組成¹⁾を中心に軟磁性材料の開発が期待されている^{2), 3)}. しかしながら, スパッタ法によりこの組成の薄膜を作製すると, fcc-bcc 相境界が fcc 相側にシフトし, Fe-Co-Ni リボン試料について報告されている零磁歪組成では, bcc 相が混入するため磁歪の値が予想よりも大きくなり, 十分な軟磁気特性が得られなかった⁴⁾. また, この組成では薄膜にしても比抵抗が 11~20 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ と小さく, 高周波での渦電流損失が無視できなくなる⁴⁾.

bcc 相の $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ 合金に V を添加していくと, 500°C で bcc 単相から (bcc+fcc) 相になり fcc 相が生成されること, および比抵抗も単調に増加することが知られている⁵⁾. 著者らは $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ 合金の V 添加の効果と同様, Fe-Co-Ni 三元合金においても V の添加により bcc 相の割合が減少することと電気抵抗が増加することを期待して, Fe-Co-Ni 合金に V を添加し, その結晶構造および電磁気的性質について調べた. 本論文では, 急冷薄帯試料について V 添加による fcc-bcc 相境界の変化と, それに伴う磁気特性ならびに電気抵抗の変化について報告する.

2. 実験方法

液体急冷単ロール法により, 下記の条件で急冷薄帯試料を作製した. ノズル孔径 0.5 mm ϕ のノズルに母材 (純度 99.9%) を約 2 g 入れて溶解し, 約 1 気圧の Ar ガス雰囲気中で, Ar ガス噴出圧力 1.0 kg/cm², ロール (Fe) 回転速度 23.4 m/s で急冷薄帯を作製した. 試料の幅は 1.3~2.3 mm であり, 厚さは同組成のバルクの密度を用いて, 試料の重量, 長さ, 幅から計

算したところ 18~29 μm であった.

試料の組成は $(\text{Fe-Co-Ni})_{100-X}\text{V}_X$ ($X=4\sim9$) で, Fe-Co-Ni の組成が $\text{Fe}_{15+Y}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{45-Y}$, $\text{Fe}_{10+Y}\text{Co}_{50}\text{Ni}_{40-Y}$, $\text{Fe}_{5+Y}\text{Co}_{60}\text{Ni}_{35-Y}$ ($Y=25, 30, 35$), $\text{Fe}_Y\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30-Y}$ ($Y=25, 30$) である.

試料の構造解析には, Cu-K α 線を線源とした X 線ディフラクトメータを用いた. 飽和磁化と保磁力は, 振動試料型磁力計 (最大印加磁界: 16 kOe) を用いて, 磁歪は, キャパシタンス法 (最大印加磁界: 20 kOe) により測定した. 電気抵抗は直流四端子法により測定した.

3. 実験結果ならびに考察

3.1 結晶構造

Fig. 1 に $(\text{Fe}_{45}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{15})_{100-X}\text{V}_X$ ($X=4, 6, 8$) 合金急冷薄帯試料の X 線回折パターンを示す. $\text{Fe}_{45}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{15}$ はバルクの fcc-

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of $(\text{Fe}_{45}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{15})_{100-X}\text{V}_X$ ($X=4, 6, 8$) rapidly quenched ribbons.

Fig. 2 Coercivity as a function of the V content of Fe-Co-Ni+V alloys.

bcc 相境界付近の bcc 相となる組成である。V を添加していくと、4 at% までは bcc 構造であるが、6 at% 添加するとわずかに fcc (200) 面のピークが見え始め、8 at% 添加すると完全に fcc 単相となる。fcc-bcc 相境界付近の他の組成についても同様な変化が見られた。室温において純 V は単体では純 Fe 同様 bcc 構造であるにもかかわらず、bcc 構造の Fe-Co-Ni 合金に V を添加すると fcc 構造に変化するという現象は特異である。しかしその原因については不明である。

3.2 保磁力

Fig. 2 に $(\text{Fe-Co-Ni})_{100-x}\text{V}_x$ ($X=4\sim9$) 合金急冷薄帯試料の保磁力 H_c の V 濃度依存性を示す。上から順に、V 濃度を増加しても fcc 構造のままだった組成 (1)、bcc 構造のままだった組成 (2)、V 濃度を増加すると構造が bcc から fcc に変化した組成 (3) を示している。(1) では、 H_c は V 濃度に対してあまり変化せず、5~10 Oe の値である。(2) では、V 濃度に対して H_c は単調に増加し、20~45 Oe の範囲で変化する。(3) では、構造の bcc から fcc への変化に伴って、 H_c が急激に減少することがわかる。これは、3.4 で述べる構造の変化に伴う磁歪の減少によると考えられる。

Fig. 3 に $(\text{Fe-Co-Ni})_{100-x}\text{V}_x$ ($X=4, 6, 8$) 合金急冷薄帯試料

Fig. 3 Composition dependence of the coercivity of $(\text{Fe-Co-Ni})_{100-x}\text{V}_x$ ($X=4, 6, 8$) alloys. ●, fcc; ○, bcc; ◐, fcc+bcc; —, phase boundary for Fe-Co-Ni ribbons.

の H_c の組成依存性を等高線で示す。 H_c が 10 Oe のラインを見ると、V 添加に伴って広範囲で bcc 側にシフトし、構造の bcc から fcc への変化に対応していることがわかる。このラインは、V を 8 at% 添加した組成では V を 4 at% 添加した組成と比較して、Fe 側の組成に約 10% シフトしている。

3.3 飽和磁化

Fig. 4(a) に $(\text{Fe}_{15+y}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{45-y})_{100-x}\text{V}_x$ ($X=4\sim9$, $Y=25, 30, 35$) 合金急冷薄帯試料の飽和磁化 σ_s の V 濃度依存性を示す。V 添加により構造が変化しない組成 ($Y=25, 35$) では、 σ_s は V 濃度に対して単調に減少するだけである。一方、V 添加により bcc から fcc へと構造が変化する組成 ($Y=30$) では、構造変化により σ_s が急激に減少する。Fig. 4(b) には、 $(\text{Fe-Co-Ni})_{92}\text{V}_8$ 合金急冷薄帯試料の σ_s の組成依存性を等高線で示す。 σ_s の等高線は、V 無添加では構造にかかわらずほぼ等間隔であるが、V を 8 at% 添加すると bcc 相と fcc 相の境界で密になり、構造の変化とともに σ_s が急激に減少していることが広範囲で確認できる。V を添加した Fe-Co-Ni 合金において、bcc 相から fcc 相への構造の変化に伴い σ_s が急激に減少することは、Cable らによる実験⁶⁾ から定性的に理解できる。彼らは $(\text{Fe-Co})_{75}\text{V}_{25}$ および $(\text{Fe-Ni})_{75}\text{V}_{25}$ 合金について、中性子回折により各原子の磁気モーメントを調べた結果、V の磁気モーメントが Fe, Co, Ni のそれと逆向きであることを明らかにした。これらの合金の規則合金と不規則合金の飽和磁化を比較すると、規則合金の方が Fe, Co, Ni 原子に最近接する V 原子の割合が多くなるため、規則合金の飽和磁化は不規則合金の

Fig. 4 (a) Saturation magnetization as a function of the V content of Fe-Co-Ni+V alloys. (b) Composition dependence of the saturation magnetization of (Fe-Co-Ni)₉₂V₈ alloys. ●, fcc; ○, bcc; —, phase boundary for Fe-Co-Ni ribbons.

Fig. 5 Magnetostriction of (Fe₄₀Co₅₀Ni₁₀)_{100-X}V_X (X=4, 6, 8) rapidly quenched ribbons.

Fig. 6 Electrical resistivity as a function of the V content of the Fe-Co-Ni+V alloys.

それに比べ小さくなる。本実験のように構造が bcc から fcc に変化すると、最隣接原子数は 8 個から 12 個に増える。これに伴って Fe, Co, Ni 原子に最近接する V 原子数も 8:12 の比で増えるので、上述の規則および不規則状態での議論と同様に考えれば、bcc 相から fcc 相への変化により、飽和磁化が急激に減少したことを定性的に説明することができる。

3.4 磁歪

Fig. 5 に (Fe₄₀Co₅₀Ni₁₀)_{100-X}V_X (X=4, 6, 8) 合金急冷薄帯試料の磁歪の磁界依存性を示す。高磁界では、いずれの組成でも、試料の歪の測定方向に対して磁界を平行にかけるとき ($\lambda_{\parallel}$) と垂直にかけたとき ($\lambda_{\perp}$) の差が大きく、磁歪が大きい。低磁界では bcc 構造の試料と fcc 構造の試料とは明らかな差が見られた。bcc 構造の試料では低磁界での磁歪の立ち上がりが大きく、急激に磁歪が増加するのに対して、fcc 構造の試料では低磁界での磁歪は bcc 構造のものよりはるかに小さい。この構造による磁歪の磁界依存性の違いは、すべての試料で見られた。

いずれの組成についても、磁歪は測定磁界範囲で飽和しないため、 $H=10\sim 20$ kOe の λ の直線部分を $H\rightarrow 0$ に外挿し、そのときの磁歪 $\lambda_0 = 2/3(\lambda_{\parallel} - \lambda_{\perp})$ の組成依存性を検討した。その結果 λ_0 は、fcc 相では $1\sim 50 \times 10^{-6}$ 、bcc 相では $50\sim 140 \times 10^{-6}$ であった。また、bcc $\rightarrow$ fcc の変化に伴って λ_0 は減少し、

Fig. 7 Summary of the phase boundary for Fe-Co-Ni+V alloys. ○, compositions studied in this experiment; —, Fe-Co-Ni ribbons¹⁾; ----, Fe-Co-Ni thin films⁴⁾; ---, Fe-Co-Ni+6 at%V ribbons; —, Fe-Co-Ni+8 at%V ribbons; ·····, $\lambda_s=0$ line for Fe-Co-Ni ribbons.

小さいものでは 10×10^{-6} 以下であった。

3.5 電気抵抗

Fig. 6 に (Fe-Co-Ni)_{100-x}V_x (X=4~9) 合金急冷薄帯試料の比抵抗の V 濃度依存性を示す。電気抵抗は、いずれの組成でも、V 濃度に対して単調に増加し、40~90 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ の範囲で変化した。ただし、構造が bcc から fcc に変化する組成では、構造が変化するところでいったん変化の割合が小さくなり、その後また変化の割合が大きくなる傾向を示した。

4. ま と め

Fig. 7 の○印で示す組成に、それぞれ V を 4~9 at% 添加した急冷薄帯試料を用いて、fcc-bcc 相境界の V 濃度に対する変化と、それに伴う磁気特性および電気抵抗の変化を調べた。fcc-bcc 相境界は、V の添加とともに bcc 側にシフトし、

V 8 at% 添加した時には、Fig. 7 に示すように、V 無添加の時と比較して Fe 側の組成に約 10% シフトした。V 無添加の時 fcc-bcc 相境界付近で bcc 構造を示していた組成では、V 添加によって構造が fcc に変化する時、保磁力と飽和磁化が急激に減少した。また、構造の変化とともに、磁歪の磁界依存性の低磁界での振舞も変化した。低磁界の値で比較すれば、fcc 構造の試料の磁歪は bcc 構造のそれよりもかなり小さく、 10×10^{-6} 以下の値となった。また、比抵抗は、どの組成でも V 濃度に対して単調に増加し、40~90 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ の範囲で変化した。

以上のように、fcc-bcc 相境界付近の Fe-Co-Ni 合金に V を添加すると、fcc 相が安定になり相境界が bcc 側にずれることが明らかになった。この V 添加の効果は、Fe-Co-Ni 合金の fcc-bcc 相境界に近い磁歪零の組成の薄膜を作製すると、fcc 相が不安定になり bcc 相が生じ、軟磁気特性を劣化させるという問題⁴⁾を解決する上で有効と考えられる。

文 献

- 1) T. Miyazaki, T. Oomori, F. Sato, and S. Ishio: *J. Magn. Magn. Mat.*, **129**, 135 (1993).
- 2) 篠浦 治, 上島聡史, 成宮義和: 日本応用磁気学会誌, **18**, 277 (1994).
- 3) 林 勝義, 中村明義, 高井まどか, 逢坂哲弥: 第 20 回日本応用磁気学会学術講演概要集, p. 152 (1996).
- 4) 藤本慎一, 佐藤文隆, 宮崎照宣: 日本応用磁気学会誌, **20**, 477 (1996).
- 5) R. M. Bozorth: *Ferromagnetism*, p. 200 (D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, 1964).
- 6) J. W. Cable, J. R. Thompson, and S. T. Sekura: *J. Magn. Magn. Mat.*, **40**, 147 (1983).

1996 年 10 月 15 日受理, 1996 年 12 月 3 日採録