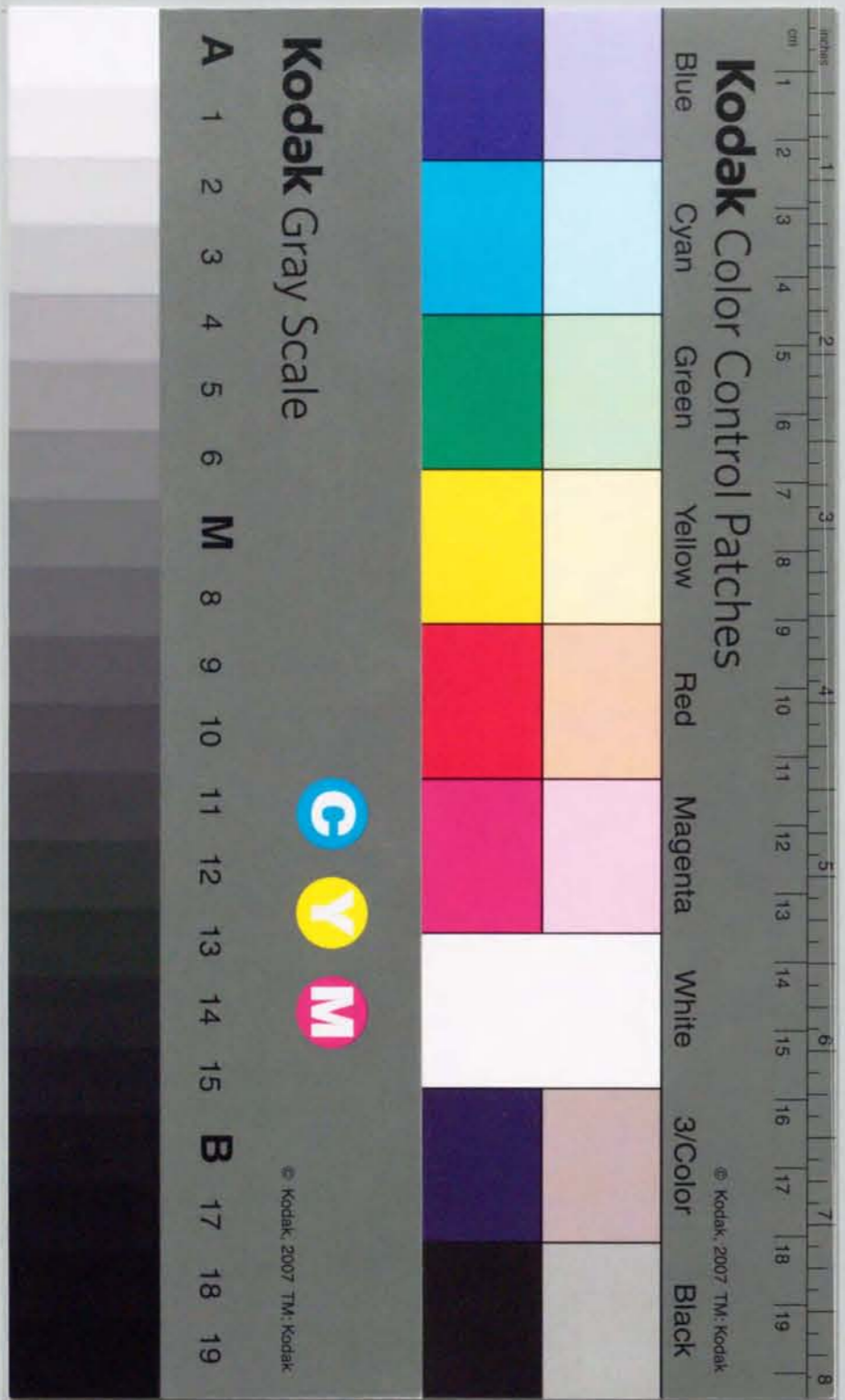


液体急冷したFe-Si-B  
系アモルファス合金の結晶化  
挙動と磁気特性に関する研究

平成8年12月

猪原 隆



①

液体急冷したFe-Si-B系アモルファス合金の  
結晶化挙動と磁気特性に関する研究

平成8年12月

猶原隆

## 目 次

第 1 章 序 論	1
1-1 緒 言	1
1-2 アモルファス合金に関する研究の歴史的背景	2
1-3 アモルファス軟磁性材料に関する研究概況	3
1-4 本研究の目的と意義	6
第 2 章 実験方法	11
2-1 試料の作製	11
2-1-1 母合金の作製	11
2-1-2 液体急冷法による試料の作製	11
2-2 試料の熱分析	12
2-3 試料の低温及び高温時効	12
2-4 液体急冷及び時効組織の同定と観察	14
2-4-1 X線回折法	14
2-4-2 透過電子顕微鏡観察	15
2-5 磁気特性の測定	15
2-5-1 飽和磁束密度 ( $B_s$ )	15
2-5-2 飽和磁歪 ( $\lambda_s$ )	16
2-5-3 保磁力 ( $H_c$ )	16
2-5-4 実効透磁率 ( $\mu_e$ )	16
2-6 密度 ( $\rho$ ) の測定	17

第3章 Fe-Si-B系合金の液体急冷組織と磁気特性	18
3-1 緒言	18
3-2 液体急冷組織の検討	19
3-2-1 試料の合金組成	19
3-2-2 X線回折図形の組成依存性	21
3-2-3 液体急冷試料の透過電子顕微鏡組織	21
3-3 磁気特性の検討	26
3-3-1 飽和磁束密度 ( $B_s$ ) の組成依存性	26
3-3-2 保磁力 ( $H_c$ ) の組成依存性	26
3-3-3 実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の周波数依存性	30
3-3-4 実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の組成依存性	33
3-4 考察	36
3-4-1 Fe <sub>90-x</sub> Si <sub>x</sub> B <sub>10</sub> 合金の液体急冷組織と磁気特性	36
3-4-2 Fe <sub>88-x</sub> Si <sub>12</sub> B <sub>x</sub> 合金の液体急冷組織と磁気特性	40
3-4-3 従来の高周波用磁性材料との特性の比較	42
3-5 小括	44
第4章 液体急冷したFe-Si-B系合金の組織と磁気特性に及ぼす 低温時効の効果	46
4-1 緒言	46
4-2 DSC曲線と結晶化温度 ( $T_x$ )	47
4-3 低温時効後の組織	49
4-3-1 X線回折図形の組成及び時効温度依存性	49
4-3-2 低温時効試料の透過電子顕微鏡組織	49

4-4 低温時効後の磁気特性	55
4-4-1 保磁力 ( $H_c$ ) の組成及び時効温度依存性	55
4-4-2 実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の組成及び周波数依存性	57
4-4-3 実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の組成及び時効温度依存性	62
4-5 考察	67
4-5-1 組織に及ぼす低温時効の効果	67
4-5-2 保磁力 ( $H_c$ ) に及ぼす低温時効の効果	72
4-5-3 実効透磁率 ( $\mu_e$ ) に及ぼす低温時効の効果	74
4-5-4 低温時効試料の高周波磁気特性	76
4-6 小括	78
第5章 Fe-Si-B-M (M=Nb、Zr、V、Cu) 系合金の 液体急冷組織と磁気特性	80
5-1 緒言	80
5-2 液体急冷組織の検討	81
5-2-1 試料の合金組成	81
5-2-2 X線回折図形の組成依存性	82
5-2-3 液体急冷試料の透過電子顕微鏡組織	82
5-2-4 DSC曲線と結晶化挙動	89
5-3 磁気特性の検討	101
5-3-1 飽和磁束密度 ( $B_s$ ) の組成依存性	103
5-3-2 飽和磁歪 ( $\lambda_s$ ) の組成依存性	103
5-3-3 直流B-H曲線の変化	103
5-3-4 実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の周波数依存性	106
5-3-5 保磁力 ( $H_c$ ) 及び実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の組成	

依存性	109
5-4 考察	114
5-4-1 液体急冷組織に及ぼすM元素の効果	114
5-4-2 Fe-Si-B-Nb系合金の組織と磁気特性	121
5-4-3 Fe-Si-B-Zr系合金の組織と磁気特性	124
5-4-4 Fe-Si-B-V系合金の組織と磁気特性	126
5-5 小括	128
第6章 液体急冷したFe-Si-B-Nb系合金における組織と 磁気特性の時効挙動	130
6-1 緒言	130
6-2 高温時効後の組織	131
6-2-1 X線回折図形の組成及び時効温度依存性	131
6-2-2 $\alpha$ -Feの格子定数( $a_0$ )の組成依存性	136
6-2-3 高温時効試料の透過電子顕微鏡組織	139
6-2-4 低温時効試料の透過電子顕微鏡組織	143
6-3 低温及び高温時効後の磁気特性	143
6-3-1 保磁力( $H_c$ )と実効透磁率( $\mu_e$ )の時効温度 依存性	143
6-3-2 実効透磁率( $\mu_e$ )の時効時間依存性	152
6-3-3 実効透磁率( $\mu_e$ )の周波数依存性	152
6-4 考察	154
6-4-1 DSC曲線の形態と高温時効組織の関連性	154
6-4-2 高温時効組織に及ぼすNbの効果	157
6-4-3 磁気特性の時効温度依存性に及ぼすNbの効果	160

6-4-4 ナノ結晶合金との磁気特性の比較	164
6-5 小括	166
第7章 総括	168
参考文献	174
謝辞	183
本論文に関連する公表論文	184

## 第1章 序 論

### 1-1 緒 言

材料工学は、科学技術の発展を根底から支える重要な柱の一つである。材料の種類と用途は多種多様であり、これまで各専門分野において、新材料の開発のための研究が繰り返し行われてきた。そして、それらの研究成果が工業用材料としての実用化をもたらし、われわれの社会生活の向上に寄与してきた。最近、あらゆる産業分野で、使用する機器の高機能化、高効率化、軽量化に対する要求が厳しくなり、材料工学に携わる研究者・技術者の使命はますます重くなっている。これらの装置・製品類の構成要素として使用される金属材料は多岐にわたるが、一般的には素形材料と機能材料に大別できる<sup>1)</sup>。素形材料は構造材料とも呼ばれ、装置・製品類の構造要素を支えるものであり、特性評価の基本は主として強度に置かれる。これに対して、機能材料とは強度以外の特性を主たる特徴・利点とする材料の総称であり、いわば装置・製品類の能動的要素を担っている。例えば、電子機器・通信機器などにおいては、その機能自体が主役を占めるのに対して、重工業用の装置・製品類では逆に、素形材料を高度に働かせるための脇役的な役割を果たす場合が多い。

以上述べたように、これらの2種類の材料は互いに不可分の関係にあり、両者の調和のとれた発展が、材料工学の理想とする姿と言える。このうち、素形材料は研究開発が古くより行われており、現在かなりの高水準に達しているが、機能材料の開発研究の歴史は比較的浅く、未開拓の分野が数多く残されている。しかし、科学技術の急速な進歩に伴って、材料の構造それ自体が「軽薄短小」の言葉に象徴されるように、より微視的な方向に目を向ける必要に迫られている。したがって、材料開発における最優先の課題は、その微視的構造の中の物性を効率よく利用すること、あるいは飛躍的な性能の向上をもたらす物性を見い出すことに移りつつある。このような事情を背景として、これまで取り残されていた機能材料の研究分野は、「新素材」の開発とい

う名目のもとに、著しい発展を遂げながら現在に至っている。

### 1-2 アモルファス合金に関する研究の歴史的背景

前節において述べた「新素材」として、近年大きな注目を浴びている材料の中にアモルファス合金がある。この「アモルファス」という言葉は、本来「無定形の」という意味を持っており、その定義は物質の原子構造に立脚している<sup>(2)</sup>。すなわち、結晶のような長周期の規則正しい原子配列が存在しない固体物質の総称として用いられ、しばしば「非晶質」と訳されている。例えば、ゴム、ケイ酸塩ガラスなどが代表的なアモルファス物質であり、これらは古くからの実用材料として良く知られている<sup>(3)</sup>。これに対して、金属の分野では1940~1950年代に、Ni-P、Co-P合金のメッキ膜<sup>(4)(5)</sup>やBi、Gaの真空蒸着膜<sup>(6)</sup>などにおいて、アモルファス相の存在が明らかにされた。1960年代に入って、Duwezら<sup>(7)</sup>はガン法を用いて、共晶組成のAu-Si系合金を熔融状態から超急冷すると、アモルファス相が得られることを見出した。この報告は、液体急冷法によるアモルファス合金の研究の端緒となったものである。彼らはその後、Fe-P-C系、Pd-Fe-Si系などのアモルファス合金について、磁性の研究を行って先駆的な業績を挙げた<sup>(8)(9)</sup>。1960年代までの研究は、種々の単純共晶組成付近におけるアモルファス相の発見と、それらの構造解析や磁気物性の解明といった、学問的興味に主眼が置かれる基礎研究である。したがって、材料工学的な観点に立って、アモルファス合金の機械的性質、磁氣的性質さらに化学的性質などを調べた研究は、ほとんど行われていなかった。その大きな理由として、当時用いられた超急冷法が、ガン法<sup>(10)</sup>やピストン・アンビル法<sup>(11)(12)</sup>であったことが挙げられる。これらの方法は、熔融金属を冷却板に叩き付けるか、あるいは2枚の冷却板で挟み込むことにより超急冷するものである。このため、得られる超急冷試料は、飛沫状もしくはフレーク状の不均一な形状となり、工業材料への応用を目的として、その諸物性を調べるには不適當であった。しかし、1970年代になると、アモ

ルファス合金が「夢の金属」として脚光を浴びる一大転機が到来して、新しい時代を迎えることになった。

1971年、MasumotoとMaddin<sup>(13)</sup>は遠心急冷法により、Pd-Si系の均一なリボン状アモルファス合金を作製することに成功した。そして、その機械的性質を測定して、従来の結晶質合金と比べて極めて高い強度と靱性を持つことを初めて明らかにした。実用材料として存立するための基本的条件として、靱性を有した一定形状のものを安定的に、しかも大量に供給できることが挙げられる。この要件を満たしていない場合には、いかなる特性を具備していても、少なくとも工業材料としての評価の対象にはなり得ない。この意味において、彼らの行った研究が、機能材料としてのアモルファス合金の研究開発に、歴史的な第一歩を踏み出したものと言える。その後、リボン状アモルファス合金の研究が数多く行われて、機械的性質のみでなく、磁氣的あるいは化学的にも興味深い性質を持つことが明らかにされてきた<sup>(14)(17)</sup>。また、アモルファス合金の作製技術も急速に進歩して、遠心急冷法<sup>(18)</sup>よりも生産性の高い双ロール法<sup>(19)</sup>、単ロール法<sup>(20)</sup>などの方法が開発された。このようにして、アモルファス合金は、従来の結晶質合金とは分類を別にする、特異な「新素材」として注目を集めるようになった。1980年代に入ると、アモルファス合金の開発に関する、数多くの研究で得られた成果が実を結び、その優れた特性を生かして実用に供されるものも現れるようになった。さらに、従来のリボン状にとどまらず、種々の形状のアモルファス合金を作製する方法の開発が行われた。例えば、回転液中紡糸法<sup>(21)(22)</sup>によるアモルファス合金細線や、アトマイズ法<sup>(23)(24)</sup>によるアモルファス合金粉末の作製が可能となり、機能材料としての実用性が飛躍的に向上した。以上述べたように、液体急冷法により作製するアモルファス合金は、名実ともに「新素材」の一翼を担う材料として、着実な発展を続けている。

### 1-3 アモルファス軟磁性材料に関する研究概況

これまでにアモルファス合金の作製法、合金組成、さらに特性などについて、多種多様な研究が精力的に行われて、機能材料として使用するための基礎データが蓄積されてきた。この中で、実用的な観点からもっとも注目されるのは、液体急冷法により作製したアモルファス軟磁性材料の研究分野である。従来の結晶質材料の場合には、結晶磁気異方性、並びに磁歪の検討が、優れた磁気特性を実現するための指標であった<sup>(25)</sup>。そして、これらをできるだけ小さくする合金組成や化合物の種類を選び、さらにその組織を加工や熱処理により制御して、最適な磁気特性を得ることが、軟磁性材料を開発する際の基本的手段とされてきた。これに対して、アモルファス合金には原子配列に長周期の規則性がなく、結晶磁気異方性が存在しない。しかも、結晶粒界や大きな欠陥を持たない、均質で一様な構造であるため、本質的に優れた軟磁性材料になり得る可能性を秘めている<sup>(26)</sup>。アモルファス合金の磁気特性に関する研究の端緒が開かれたのは、1967年のことである。Duwezら<sup>(9)</sup>はFe<sub>80</sub>P<sub>12.5</sub>C<sub>7.5</sub>合金の磁気特性を調べて、約0.68 Tの磁化と約240 A/mの保磁力(H<sub>c</sub>)の値を報告している。ただし、彼らの研究において用いられたのは、ピストン・アンビル法により作製された微量のフレーク状試料であり、軟磁性材料としての実用に期待を抱かせるものではなかった。

その後、1974年にFujimoriら<sup>(27)</sup>により、遠心急冷法により作製した形状が均一な、リボン状のFe-P-C系アモルファス合金の磁気特性が測定された。そして、この合金が約1.30 Tの飽和磁束密度(B<sub>s</sub>)と、約8 A/m以下の保磁力(H<sub>c</sub>)を持つ軟磁性材料であると指摘された。ほぼ同じ時期に、Egamiら<sup>(28)</sup>もFe-P-C-B、Fe-Ni-P-BさらにFe-Ni-Cr-P-B系アモルファス合金の磁気特性を調べて、2.4 A/m程度の保磁力(H<sub>c</sub>)が得られることを見出した。その後、Feを主成分としてP、B、CさらにSiなどの種々の半金属元素を組み合わせた、各種の合金系について研究が拡張されて、これらのアモルファス合金が1.50~1.70 Tの大きな飽和磁束密度(B<sub>s</sub>)を持つことが明らかにされた<sup>(29)</sup>。また、Luborskyら<sup>(30)</sup>により、電力トランス用材料として重要な特性の1つで

ある鉄損が、現用のケイ素鋼板と比較して非常に小さい事実が報告された。これを契機として、Fe系アモルファス合金は、省エネルギーに対する社会的要求に合致した、新しい電力トランス用材料として脚光を浴びるようになり、米国を中心にして実用化のための研究開発が推進されてきた。現在では、飽和磁束密度(B<sub>s</sub>)が大きく、しかもアモルファス形成能が高いFe-Si-B系合金がもっとも有望な材料とされており、実用化を目前にした試験段階にある。

一方、Coを基本成分としたアモルファス軟磁性材料の研究開発の歴史も、その始まりはFe系アモルファス合金とほぼ同じ時期にさかのぼる。Sherwoodら<sup>(31)</sup>は1975年に、Co<sub>72</sub>Fe<sub>3</sub>P<sub>16</sub>B<sub>6</sub>Al<sub>3</sub>合金の磁気特性を報告した。これとは独立して、同じ年にKikuchiら<sup>(32)</sup>によっても、Co<sub>70.3</sub>Fe<sub>4.7</sub>Si<sub>15</sub>B<sub>10</sub>合金の開発が行われた。そして、これらの合金はいずれも磁歪が零という特徴を持っており、大きな実効透磁率( $\mu_e$ )を示すことが明らかにされた。彼らの研究が端緒となり、Co-Fe-Si-B系を基本組成としたアモルファス合金が注目を集め、種々の添加元素を加えて磁気特性を改善した研究<sup>(33),(34)</sup>、磁歪の組成依存性に関する研究<sup>(35)</sup>などが、特にわが国において精力的に展開された。また、熱処理により磁気特性を改善する試みも行われて、キュリー温度(T<sub>c</sub>)以上で熱処理した後に急冷する方法<sup>(36)</sup>や、回転磁界中で熱処理する方法<sup>(37)</sup>などが考案された。Co系アモルファス合金は、このような研究開発の経過をたどり、その優れた「高透磁率特性」を生かした音響用磁気ヘッド材料や、高周波用磁性材料などへの応用に関心が向けられてきた。

1989年に吉沢と山内<sup>(38)</sup>は、Fe系アモルファス合金の磁気特性の改善に関して、注目すべき報告を行った。彼らは、NbとCuを複合添加したFe-Si-B系アモルファス合金を、800~850 Kの温度範囲で熱処理させた。そして、得られた粒径が10 nm程度の超微細結晶組織の磁気特性を調べて、Co系アモルファス合金と遜色のない実効透磁率( $\mu_e$ )の特性を見出した。Fe系アモルファス合金の特徴である「高磁束密度特性」と、Co系アモルファス合金が特徴とする「高透磁率特性」の、2つの機能を兼備した材料を開発した点において、彼らの研究は特筆に値



する成果である。

#### 1-4 本研究の目的と意義

図1-1は前節で述べた研究概況を、略図として示したものである。まず、アモルファス軟磁性材料の発展の歴史を踏まえて、今後の展望を行うことにより、本研究の基本的な目的と意義を明確にする。従来のアモルファス軟磁性材料の開発の歴史を振り返ると、1974年に研究が始まると同時に、研究開発の流れが二分化された。そして、Fe系アモルファス合金とCo系アモルファス合金は、それぞれの特徴を生かした別個の機能材料へと発展した。大きな飽和磁束密度( $B_s$ )を特徴とする前者の合金は、電力トランス用材料としての道を歩み、前述したように現在では実用化のための試験段階に達している。一方、後者の場合は大きな実効透磁率( $\mu_e$ )を生かして、主として「kHz周波数領域」で使用される高周波用磁性材料へと発展しており、一部には製品として実用されたものもある<sup>(39),(40)</sup>。以上の事実から、これまでの研究においては、「高磁束密度特性」と「高透磁率特性」が別個の機能と認識されており、それぞれの機能をより充実することに、主眼が置かれてきたと解釈できる。このような研究指向(図1-1の斜め下方に向かう2つの矢印)は、機能の異なる軟磁性材料としての発展をもたらす原動力であったが、一方では両者の距離をますます遠くする結果を生むことになった。しかし、アモルファス軟磁性材料の将来の発展にとっては、両者を結び付けるための研究指向(図1-1の水平方向の矢印)が是非とも必要と考えられる。言い換えると、従来の異なる機能材料としての認識に囚われず、双方の特徴を融合させた高機能材料への道を開くことが、これからの重要な課題と認識すべきである。

本研究では、「機能の複合化」を達成するための具体的な指標として、1kHz以上の高周波数領域における、磁気特性の向上に視点を置くこととした。最近、電子機器や通信機器などの小型化・軽量化への社会的要請が一段と強まっており、より一

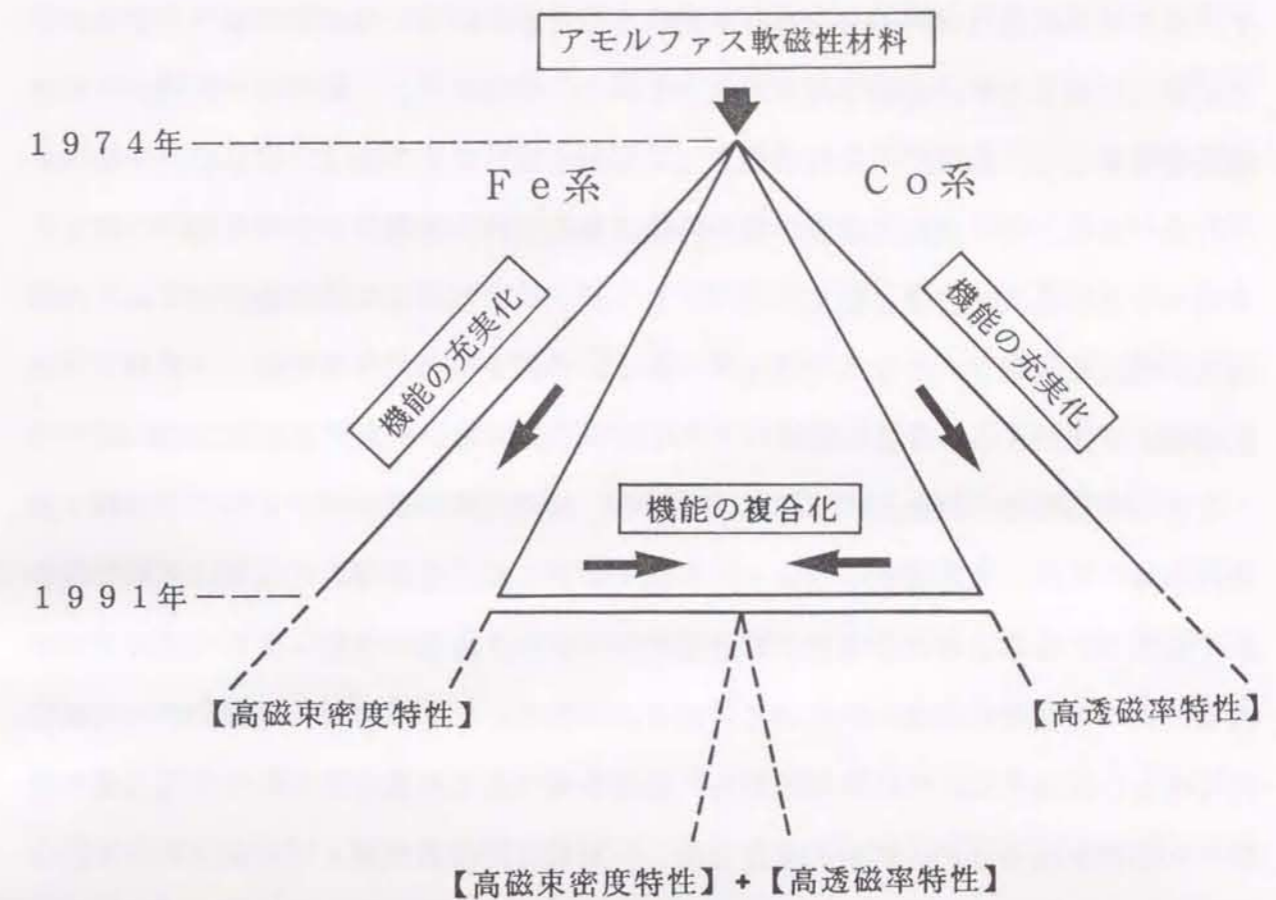


図1-1 アモルファス軟磁性材料に関する従来の研究動向と、本研究の目的

層の高周波化の実現を可能にする新材料の開発が急務となっている<sup>(41)</sup>。したがって、アモルファス軟磁性材料の研究分野においても、さらに高い周波数領域での磁気特性に目を向けることが、必要不可欠と見なされる。現在まで、「高透磁率特性」という機能を生かして、高周波用磁性材料として発展を続けてきたのは、C o系アモルファス合金である。その機能は磁歪が零の特性に集約され、極端に小さな保磁力(H c)を持つことを最大の特徴としている<sup>(42)</sup>。ヒステリシス損が磁気特性を支配する、比較的低い周波数領域で大きな実効透磁率( $\mu_e$ )の値を保持できるため、「k H z周波数領域」で使用される音響用磁気ヘッド材料<sup>(43),(44)</sup>、スイッチング電源用コア材料<sup>(40),(45)</sup>などへの実用化が推進されてきた。しかし、渦電流損が支配因子となる「M H z周波数領域」では、実効透磁率( $\mu_e$ )の低下が著しく、その優れた機能は大幅に失われてしまう。このような事実は、C o系アモルファス合金の場合、作動周波数の高周波化による高機能化の試みが、逆に「高透磁率特性」という本来の機能の喪失に結び付くことを意味する。以上の理由から、磁歪が零である特徴を生かして、高透磁率材料への応用を図るという従来の考え方は、「M H z周波数領域」での磁気特性の向上を目指す場合には、必ずしも適用できないことが明らかである。別の見方をすれば、F e系アモルファス合金は磁歪が大きく、高透磁率材料としての実用は困難であるとの、従来の認識にも再検討の余地が生じる。本研究ではこのような観点に立って、高透磁率材料として期待されたことのないF e系アモルファス合金について、組織と磁気特性に関する検討を行う。なお、試料として用いるのは、F e-S i-B系を基本組成とする合金であり、大きな飽和磁束密度(B s)を特徴としている。したがって、その値はC o系アモルファス合金よりも著しく大きく、1.50~1.60 Tである<sup>(42),(47)</sup>。本研究の目的は、F e-S i-B系アモルファス合金の「高磁束密度特性」と、これまで注目されなかった高周波数領域での「高透磁率特性」の融合を試みることにある。そして、アモルファス軟磁性材料の今後の発展に寄与する、「機能の複合化」の可能性を見出すことが、本研究における基本的な課題である。

前節で指摘したように、F e系アモルファス合金の磁気特性については、膨大な

数の研究報告が行われている。しかし、大部分の研究は「高磁束密度特性」に着目して、電力トランス用材料への応用を目指したものである。時効に伴う磁気特性の変化を調べた研究<sup>(48),(49)</sup>も数多く見られるが、結晶化温度付近の比較的高い温度で、短時間の時効を行ったものが多い。これらの研究はいずれも、「機能の充実化」を目的とする従来の研究指向の延長線上にあると言える。これに対して、「機能の複合化」を実現させるとの観点から、組織と磁気特性の時効挙動を詳細に検討した報告はほとんど見当たらない。液体急冷法を用いて作製した、F e-S i-B系アモルファス合金は非平衡状態にあり、「熱的不安定性」という本質的な問題点を抱えている。したがって、低温度で時効した場合においても、構造緩和や結晶化などの安定化現象が生じて、その磁気特性に大きな影響を及ぼす可能性がある。これらを把握することは、高周波用磁性材料としての適性を評価する応用研究の立場から必要不可欠であり、同時にアモルファス合金の物性に関する基礎研究においても、重要な課題と見なすことができる。そこで本研究では、F e-S i-B系アモルファス合金を用いて、573 K以下の低温度で0.6 Msにわたる時効を実施した。そして、低温時効に伴う組織と磁気特性の変化を調べて、両者の関連性を検討した。さらに、これらの挙動に合理的で、しかも本質的な解釈を加えることを目的として、Duboisら<sup>(50)-(52)</sup>が提唱したアモルファス相の構造モデルに関連付けた考察を試みた。

F e-S i-B系アモルファス合金の内部構造は、添加元素の種類や量によって著しく影響され、結晶化挙動に大きな相違をもたらすと推察される。そして、このようなアモルファス構造の変化に対して、磁気特性は敏感に反応するものと考えられる。前述したように、吉沢と山内<sup>(38)</sup>は、N bとC uを複合添加したF e-S i-B系アモルファス合金を結晶化させると、ナノ・スケールの超微細組織が得られて、磁気特性が著しく向上することを報告している。彼らの研究は、アモルファス軟磁性材料における「機能の複合化」に対して、有力な指針を与えるものであり、ナノ結晶組織の生成機構の解明に興味を持たれる。このような時効組織の出現には、金属元素であるN bとC uの添加が重要な役割を担っているとの判断から、本研究では組織や磁気特性に

及ぼす金属元素の効果についても検討することとした。そこで、添加元素 (M元素) として Nb、Zr、V さらに Cu を加えた、Fe-Si-B-M 系アモルファス合金を作製して、液体急冷組織と磁気特性に与える各添加元素の影響を調べた。引き続き、これらの合金の中から Fe-Si-B-Nb 系合金を選び、結晶化の発熱ピーク温度 ( $T_{p1}$  と  $T_{p2}$ ) での高温時効と、623 K 以下での低温時効を合わせて行った。そして、時効組織と磁気特性の挙動を詳細に調べるとともに、これらに及ぼす Nb の効果について、前述したアモルファス相の構造モデルに基づき解釈を加えた。さらに、その検討結果を踏まえて、結晶化によりナノ結晶組織が生成する本質的な原因について考察した。最後に、本研究で見いだされたアモルファス合金の磁気特性を、従来のナノ結晶合金のそれと比較することにより、新しい高周波用磁性材料としての実用の可能性を検討した。以上述べたように、本研究の最終的な目的と意義は、応用研究の枠組みにとどまらず基礎研究の視点からも、Fe-Si-B-系アモルファス合金の物性に関する理解を深めることにある。

## 第2章 実験方法

### 2-1 試料の作製

#### 2-1-1 母合金の作製

本研究においては、電解鉄 (99.9%)、スクラップシリコン (99.999%)、メタリックボロン (99.8%)、ニオブウム (99.8%)、スポンジジルコニウム (99.5%)、バナジウム (99.7%) 及び電解銅 (99.9%) を原料として使用した。まず、全量が 40~50 g になるように、各原料を秤量配合した後に、Ar 雰囲気中での高周波溶解を行った。そして、内径が約 5 mm の不透明石英管中に吸い上げて凝固させて、丸棒状の母合金を作製した。引き続き、この表面の酸化皮膜を除去した後に、15 mm 程度の長さで切断して、液体急冷用試料の 1 チャージ分とした。なお、本研究に用いた試料の組成については、第3章の3-2節と第5章の5-2節において述べる。

#### 2-1-2 液体急冷法による試料の作製

液体急冷法は、熔融金属を熱伝導性の良い冷却板上に吹き付けて、接触冷却によって固体金属を得る方法である。この方法には、多くの種類があるが、初期に用いられたガン法やピストン・アンビル法は、冷却速度が  $10^5 \sim 10^8$  K/s と大きいものの、得られるアモルファス合金はフレーク状や飛沫状となる<sup>(10),(11)</sup>。したがって、前章の1-2節で述べたように形状が不均一であり、機能材料としての実用性には問題がある。これに対して、一定形状のアモルファス合金を連続的に、しかも多量に供給できる方法として遠心急冷法、単ロール急冷法さらに双ロール急冷法などが考案されている<sup>(18)-(20)</sup>。これらの方法の中で、広い組成範囲の試料を、比較的均一な冷却条件下で簡便に得るには、単ロール急冷法がもっとも適している。さらに、この方法は工業的

にも、アモルファス合金の作製の主力となっている。以上の理由から、本研究においては図2-1に概略図を示した、単ロール急冷法により試料の作製を行った。先端部に約0.5 mmの小孔を持つ透明石英管製のノズル中に、前項で述べた方法で得られた母合金を挿入して、内部をAr雰囲気にした。そして、高周波炉で再溶解して熔融状態になった合金を、高速回転する鋼製のロール上に、Arガスの圧力で吹き出して急速凝固させた。なお、ロールの直径は200 mmであり、回転数を約 $100\text{ s}^{-1}$ とした。前述した液体急冷条件のもとで、幅が約2 mmそして、厚さが約 $20\text{ }\mu\text{ m}$ のリボン状試料を作製した。

## 2-2 試料の熱分析

アモルファス合金を加熱した場合、ある一定の温度に達すると結晶化に伴う急激な発熱反応が起こる。このような結晶化挙動を調べる目的で、(株)マック・サイエンス製の熱分析装置(システム001)を使用して、示差走査熱量分析(DSC)を実施した。試料を長さ2~3 mmに切断した後に、約10 mgを採取してAg製のパンに入れた。そして、酸化の防止と熱的均一性の保持の目的で、装置の内部をArガスフロー雰囲気( $3.3 \times 10^{-6}\text{ m}^3/\text{s}$ )にして熱分析を開始した。昇温速度については $0.17\text{ K/s}$ の一定値であり、測定範囲は室温から $973\text{ K}$ までとしている。そして、得られたDSC曲線の発熱開始温度から、結晶化温度( $T_{x1}$ と $T_{x2}$ )を求めるとともに、発熱ピークの頂点を発熱ピーク温度( $T_{p1}$ と $T_{p2}$ )と定義した。さらに、結晶化に伴うエンタルピー変化( $\Delta H_1$ と $\Delta H_2$ )を、発熱ピークの面積から算出した。

## 2-3 試料の低温及び高温時効

アモルファス合金は、液体急冷時に導入される内部応力のために、比較的大きな

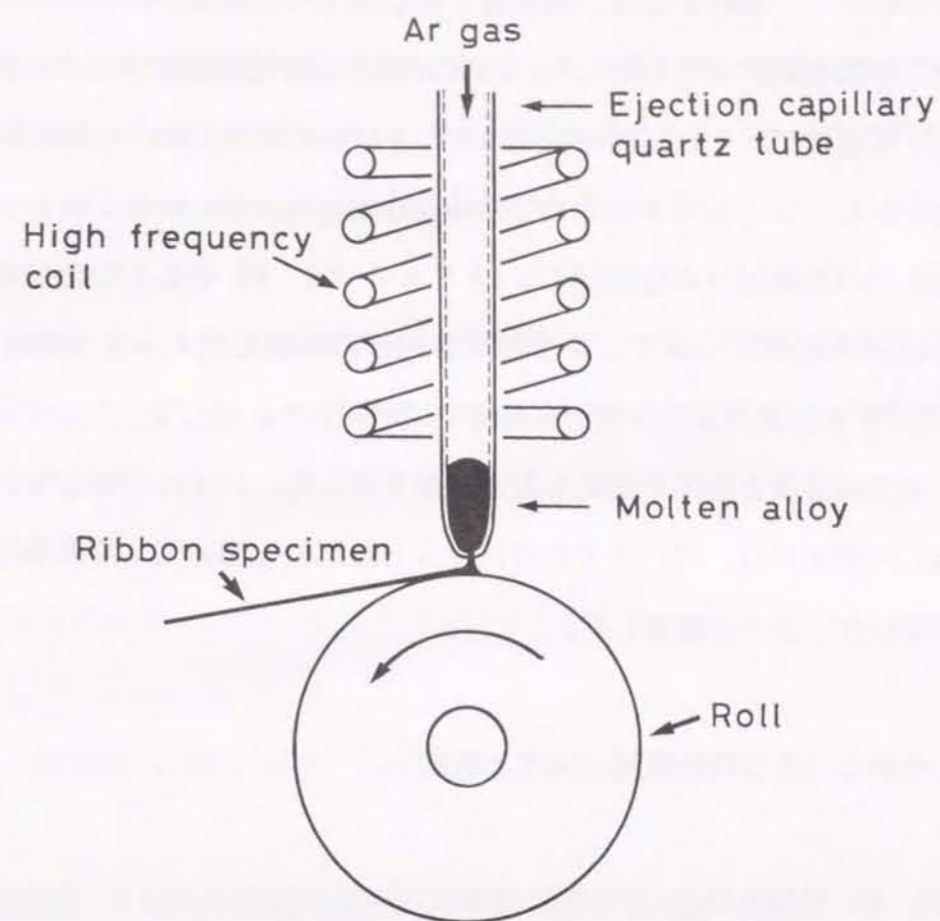


図2-1 本研究に用いた、単ロール型液体急冷装置の概略図

保磁力 ( $H_c$ ) を示すことが知られており、これを除去して磁気特性を改善する試みが行われてきた<sup>(53)</sup>。本研究では、低温度と高温度での2種類の時効を行って、組織と磁気特性の挙動を調べることにした。前者の場合、時効温度を473 Kから623 Kまでの50 K間隔に、そして時効時間は0.6 Msに設定した。一部の試料に対しては、温度をさらに低くして423 Kでの低温時効を行った。後者においては、前節で述べた結晶化の発熱ピーク温度 ( $T_{p1}$ と $T_{p2}$ ) で、3.6 ksの時効を実施した。まず、各組成の試料について、長さ約80 mmに切断した6~8本のリボンを、約 $1 \times 10^{-3}$  Paの真空度で不透明石英管中に封入した。そして、これを電気炉内に挿入して、所定の温度と時間で時効した後に取り出した。いずれの場合も、組織の観察と磁気特性の測定には、同じ石英管中に封入した試料を用いて、時効条件の相違による影響が現れないように配慮した。

## 2-4 液体急冷及び時効組織の同定と観察

### 2-4-1 X線回折法

液体急冷組織と低温及び高温時効組織の同定には、ディフラクト・メーター法を用いた。理学電機(株)製のX線回折装置(2028)を使用して、Feをフィルターとした $Co-K\alpha$ 線により実験を行った。本研究におけるスリット条件は、発散スリットと散乱スリットが $1 \times (\pi/180)$  rad、そして受光スリットが0.15 mmである。リボン状試料を約15 mmに切断して、試料ホルダーに並べて張り付けた。これをX線回折装置にセットした後に、管電圧と管電流をそれぞれ、30 kVと7.5 mAに設定した。そして、 $2\theta$ が $40 \sim 120 \times (\pi/180)$  radの範囲において、1分間に $1 \times (\pi/180)$  radの走査速度で測定を実施した。さらに、高温時効試料のX線回折図形から、結晶化に伴って生成した $\alpha-Fe$ の格子定数( $a_0$ )の値を求めた。

## 2-4-2 透過電子顕微鏡観察

透過電子顕微鏡用の薄膜は、電解研磨法によって作製した。使用した電解液は、10%の過塩素酸と90%のエチルアルコールの混合液である。そして、ドライアイスを加えたエチルアルコール中に浸すことにより、その液温を約193 Kに保持した。電極板としては、ステンレス鋼(SUS301)を使用した。このようにして作製した、液体急冷試料、低温及び高温時効試料の薄膜を、日本電子(株)製の透過電子顕微鏡(JEM2000EX)により観察した。なお、加速電圧はいずれの場合も200 kVである。

## 2-5 磁気特性の測定

### 2-5-1 飽和磁束密度 ( $B_s$ )

飽和磁束密度 ( $B_s$ ) の測定に使用した振動試料型磁力 (VSM) は、次のような原理に基づいている。すなわち、電磁石の空気間隙に置いた試料を、0.1~0.2 mmのわずかな振幅で振動させると、試料の磁化に伴って磁場が生じる。この磁場は、試料の側に置いた探索コイル内に振動磁束を出現させるため、その交流信号によって試料の磁化を測定することができる<sup>(54)</sup>。まず、標準試料として用いた約30 mgのNi板を、12 mm×8 mmの石英製の試料ホルダーに、両面テープにより張り付けた。そして、最大磁場を800 kA/mに設定して、補正のための測定を室温で実施した。次に、リボン状試料を8~10 mmに切断して、約10 mgになるように秤量した後に、これらを試料ホルダーの大きさに収まるように、葉包紙に包んでセットした。そして、Ni標準試料の場合と同じ要領で、各組成の試料について測定を続けた。このようにして得られた、種々の試料における磁化の大きさと、後述する方法で得られた密度 ( $\rho$ ) から、次式により飽和磁束密度 ( $B_s$ ) の値を求めた。

$$B_s [T] = 4 \times \pi \times \rho \times \sigma_{RT} \quad (2-1)$$

ただし、 $\rho$  : 試料の密度  
 $\sigma_{RT}$  : 室温での磁化

#### 2-5-2 飽和磁歪 ( $\lambda_s$ )

飽和磁歪 ( $\lambda_s$ ) の測定は、成瀬科学器械(株)製の飽和磁歪測定装置 (MS-R) を用いた、静電容量法により行った。まず、約 20 mm の長さに切断した、リボン状試料を固定電極板に取り付けた。次に、電磁石を回転させることにより、試料に対して水平及び垂直方向にそれぞれ、240 kA/m までの磁場を加えた。そして、試料の伸縮に合わせて移動する可動電極板との間の、静電容量の変化を計測することにより、飽和磁歪 ( $\lambda_s$ ) の値を算出した。

#### 2-5-3 保磁力 ( $H_c$ )

液体急冷試料と低温及び高温時効試料の保磁力 ( $H_c$ ) の測定には、理研電子(株)製の直流磁化特性自動記録装置 (BHS-40) を使用した。長さが約 80 mm の試料を測定用コイルに挿入して、装置のセットを完了させた後に、X-Yレコーダーで直流 B-H ループを描かせた。そして、得られたループの幅から保磁力 ( $H_c$ ) の値を求めた。測定を行う際の最大磁場は、各試料の磁気特性に応じて 80 A/m、800 A/m 及び 8.0 kA/m の 3 種類とした。

#### 2-5-4 実効透磁率 ( $\mu_e$ )

実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の測定は、保磁力 ( $H_c$ ) の測定に用いたものと同一の試料

について行った。使用した装置は、横河ヒューレット・パッカード(株)製のインピーダンス・アナライザである。測定周波数を 1 kHz から 10 MHz までの範囲に設定して、測定用コイルに試料を挿入した場合と空心のままの場合における、それぞれのインダクタンス ( $L_2$  と  $L_1$ ) を各測定周波数において求めた。いずれの場合にも、測定は 0.8 A/m の一定磁場で実施した。そして、得られた値を次式に代入して、実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の値を算出した。

$$\mu_e = \left( \frac{L_2}{S_2} - \frac{L_1}{S_2} + \frac{L_1}{S_1} \right) \times \frac{1}{n^2 l} \times \frac{1}{4 \pi \times 10^{-7}} \quad (2-2)$$

ただし、 $L_2$  : 試料をコイルに挿入した場合のインダクタンス [H]  
 $L_1$  : 空心コイルのインダクタンス [H]  
 $S_2$  : 試料の断面積 [ $m^2$ ]  
 $S_1$  : コイルの断面積 [ $m^2$ ]  
 $n$  : コイルの単位長さ当たりの巻数 [回/m]  
 $l$  : コイルの長さ [m]

#### 2-6 密度 ( $\rho$ ) の測定

飽和磁束密度 ( $B_s$ ) を求める場合に用いる式 (2-1) には、試料の密度 ( $\rho$ ) の項が入っている。また、直流 B-H ループにおける磁束密度 ( $B$ ) や、実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の大きさを実験値から算出する場合に、断面積を正確に把握するために、試料の密度 ( $\rho$ ) を測定する必要がある。リボン状アモルファス合金における、密度 ( $\rho$ ) の具体的な測定方法に関しては、すでにいくつかの研究報告が行われている<sup>(55),(56)</sup>。そして、いずれの場合も試料の重量が極端に小さいため、測定に伴う誤差の軽減に大きな注意が払われている。本研究においても、これらを参考にしてアルキメデス法による測定を行った。

### 第3章 Fe-Si-B系合金の液体急冷組織と磁気特性

#### 3-1 緒言

Fe-B 2元系アモルファス合金にSiを加えると、結晶化温度 ( $T_x$ ) が上昇し、アモルファス相が広い組成範囲で容易に生成することが知られている<sup>(57),(58)</sup>。そして、飽和磁束密度 ( $B_s$ ) の著しい低下を招かずに、キュリー温度 ( $T_c$ ) を上昇させることが可能となる<sup>(59)</sup>。このように、Fe-Si-B系合金はアモルファス相の形成能が高く、しかも優れた磁気特性を保持することから、「高磁束密度特性」を最大の特徴とするFe系アモルファス合金の代表的な地位を占めている。この合金系の磁気特性が初めて報告されたのは1975年であり、「Fe<sub>78</sub>Si<sub>10</sub>B<sub>12</sub>」の組成で1.56 Tの飽和磁束密度 ( $B_s$ ) と、4.8 A/mの保磁力 ( $H_c$ ) を持つことが明らかにされた<sup>(60)</sup>。その当時、電力トランス用材料としての実用が期待されていたのは、Fe-B系<sup>(61)-(63)</sup>、Fe-B-C系<sup>(64)-(66)</sup>さらにFe-P-B系<sup>(67)</sup>合金などであり、これらの合金系を中心として、研究開発が精力的に行われていた。しかし、Fe-Si-B系アモルファス合金の優れた特性が次第に認識されるようになり、電力トランス用材料としてもっとも有望な合金系へと発展を続けてきた。このような背景のもとで、Fe-Si-B系アモルファス合金の磁気特性についての研究報告は膨大な数に達している。例えば、キュリー温度 ( $T_c$ )、飽和磁束密度 ( $B_s$ ) さらに保磁力 ( $H_c$ ) の組成依存性、あるいは電力トランス用材料としての評価を行う場合に重要な鉄損に関してなど、これまでの研究報告は枚挙にいとまがない<sup>(68)-(74)</sup>。そして、これらの先駆的研究で得られた成果の蓄積によって、現在では実用化が期待できる段階に至っている。

以上の事実から判断すると、「高磁束密度特性」に着目して、その機能の充実化を目指す研究指向は、すでに十分な成果を挙げたものと考えられる。したがって、研究の視点を従来の研究指向の延長線上 (図1-1の左斜め下方に向かう矢印) に置く

限り、本研究で取り上げるFe-Si-B系アモルファス合金には、なんら合金系としての新規性が認められない。しかし、本研究の主な目的は、第1章の1-4節で述べたように、研究の視点を「機能の充実化」から「機能の複合化」に移して、アモルファス軟磁性材料としての新しい応用の可能性を調べることにある。言い換えると、本研究におけるFe-Si-B系アモルファス合金についての検討は、従来とは異なる研究指向 (図1-1の水平方向の2つの矢印) に基づいて行うものである。この合金を別の角度から眺めることにより、これまで見過ごされていた、興味ある特性が明らかになると期待される。本章においては、液体急冷したFe-Si-B系合金の組織と磁気特性について、新しい視点に立って再検討する。そして、この合金の本来の機能である「高磁束密度特性」と、今まで注目されたことのない高周波数領域での「高透磁率特性」を明確にして、「機能の複合化」の可能性を検討することが本章の課題である。

#### 3-2 液体急冷組織の検討

##### 3-2-1 試料の合金組成

図3-1は、Fe-Si-B系3元合金におけるアモルファス相の生成範囲と、本研究で用いた試料の合金組成を示している。図中の実線で囲まれた領域が、Inoueら<sup>(58)</sup>によって報告された生成範囲であり、○印が各試料の組成を表している。本研究において液体急冷した試料は、B量を10 at%と一定として、Si量を6 at%から18 at%まで変化させたFe<sub>90-x</sub>Si<sub>x</sub>B<sub>10</sub>合金と、Si量を12 at%と一定として、B量を4 at%から20 at%まで変化させたFe<sub>88-x</sub>Si<sub>12</sub>B<sub>x</sub>合金に分けられる。アモルファス相生成範囲の左端に位置する、矢印の組成は「Fe<sub>84</sub>Si<sub>6</sub>B<sub>10</sub>」である。これを基本組成として、Nb、Zr、VそしてCuなどの金属元素を添加した試料の作製に当たった。なお、これらの各合金の液体急冷組織、時効組織さらに磁

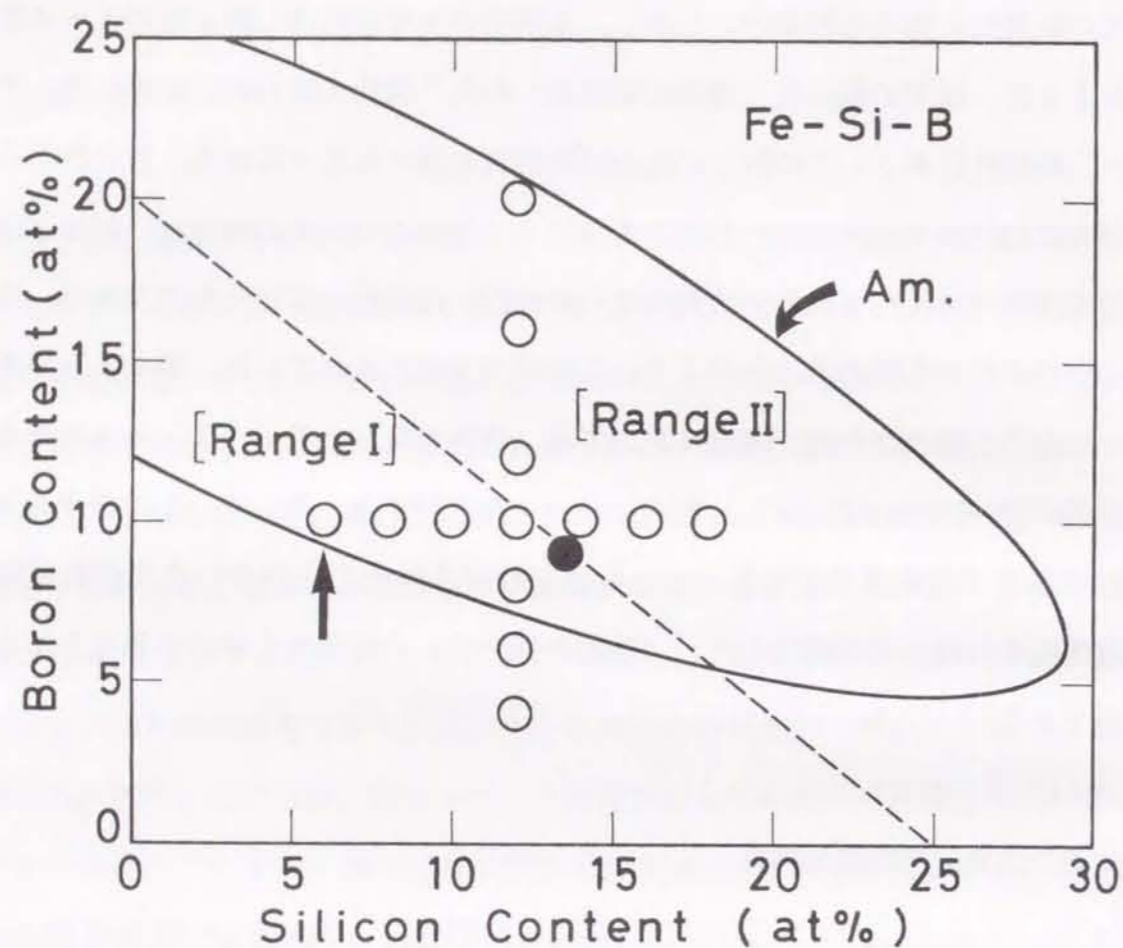


図3-1 Fe-Si-B系合金におけるアモルファス相の生成範囲<sup>(58)</sup>と、本研究で用いた試料の合金組成(図中の●印は、吉沢と山内<sup>(58)</sup>が用いた試料の基本組成を示す)

気特性に関する詳細な検討は、第5章及び第6章で行っている。

### 3-2-2 X線回折図形の組成依存性

図3-2と図3-3は、液体急冷したFe-Si-B系合金のX線回折図形である。前者はB量を一定(10at%)にして、Si量を2at%間隔で変化させたFe<sub>90-x</sub>Si<sub>x</sub>B<sub>10</sub>合金の場合を示している。図3-2では、Si量が6at%と8at%の組成で、小さな回折ピークが認められ、アモルファス相のほかに微量のα-Feが存在することが分かる。図3-3では、Si量を一定(12at%)にして、B量を変化させたFe<sub>88-x</sub>Si<sub>12</sub>B<sub>x</sub>合金の結果を示しており、アモルファス相の生成範囲に関するInoueら<sup>(58)</sup>の報告と良く対応する。すなわち、4at%と6at%のB量では、α-Feの強い回折ピークが生じているが、8at%B以上になるとこれらのピークは消失して、アモルファス相に特有なブロードな回折図形が得られる。

### 3-2-3 液体急冷試料の透過電子顕微鏡組織

液体急冷したFe<sub>82</sub>Si<sub>8</sub>B<sub>10</sub>合金とFe<sub>80</sub>Si<sub>10</sub>B<sub>10</sub>合金の、明視野像と制限視野電子回折図形を図3-4に示す。図3-4(a)のSi量が8at%の場合、制限視野電子回折図形では確認できなかったが、図3-2(b)のX線回折の結果から、アモルファス母地中に微細分散した粒子はα-Fe粒子と考えられる。α-Fe微粒子の粒径と粒子間隔は、それぞれ約20nmと約0.5μmである。一方、図3-4(c)のSi量が10at%の組成では、このようなα-Fe微粒子は観察されず、アモルファス単相となっている。

図3-5に示すのは、Fe<sub>82</sub>Si<sub>12</sub>B<sub>6</sub>合金とFe<sub>80</sub>Si<sub>12</sub>B<sub>8</sub>合金における、明視野像並びに制限視野電子回折図形である。図3-5(a)のB量が6at%の試料では、X線回折の結果と一致して、粒径が80~100nm程度の微細なα-Feが存



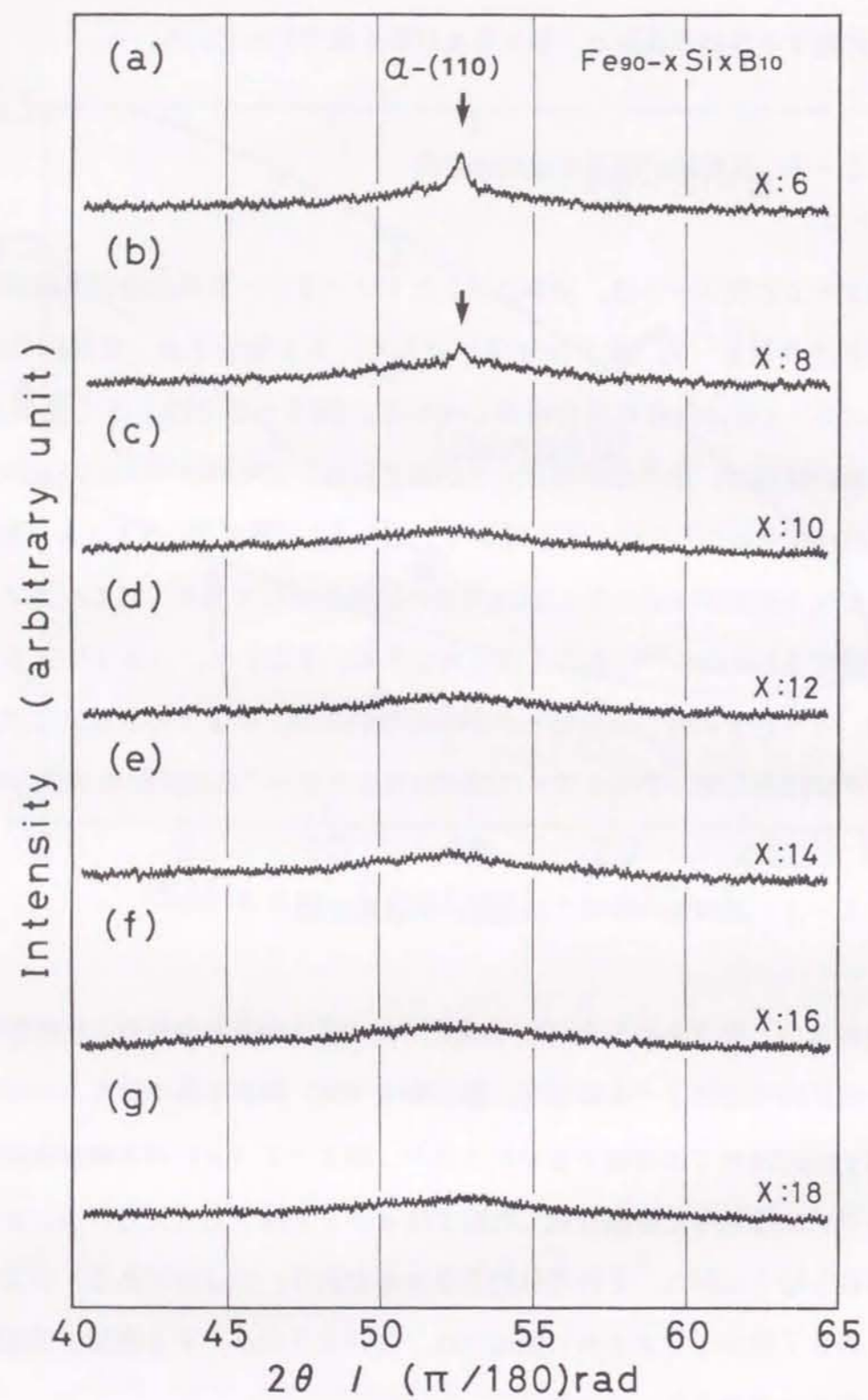


図3-2 液体急冷した  $\text{Fe}_{90-x}\text{Si}_x\text{B}_{10}$  合金における、Si量に伴うX線回折図形の変化

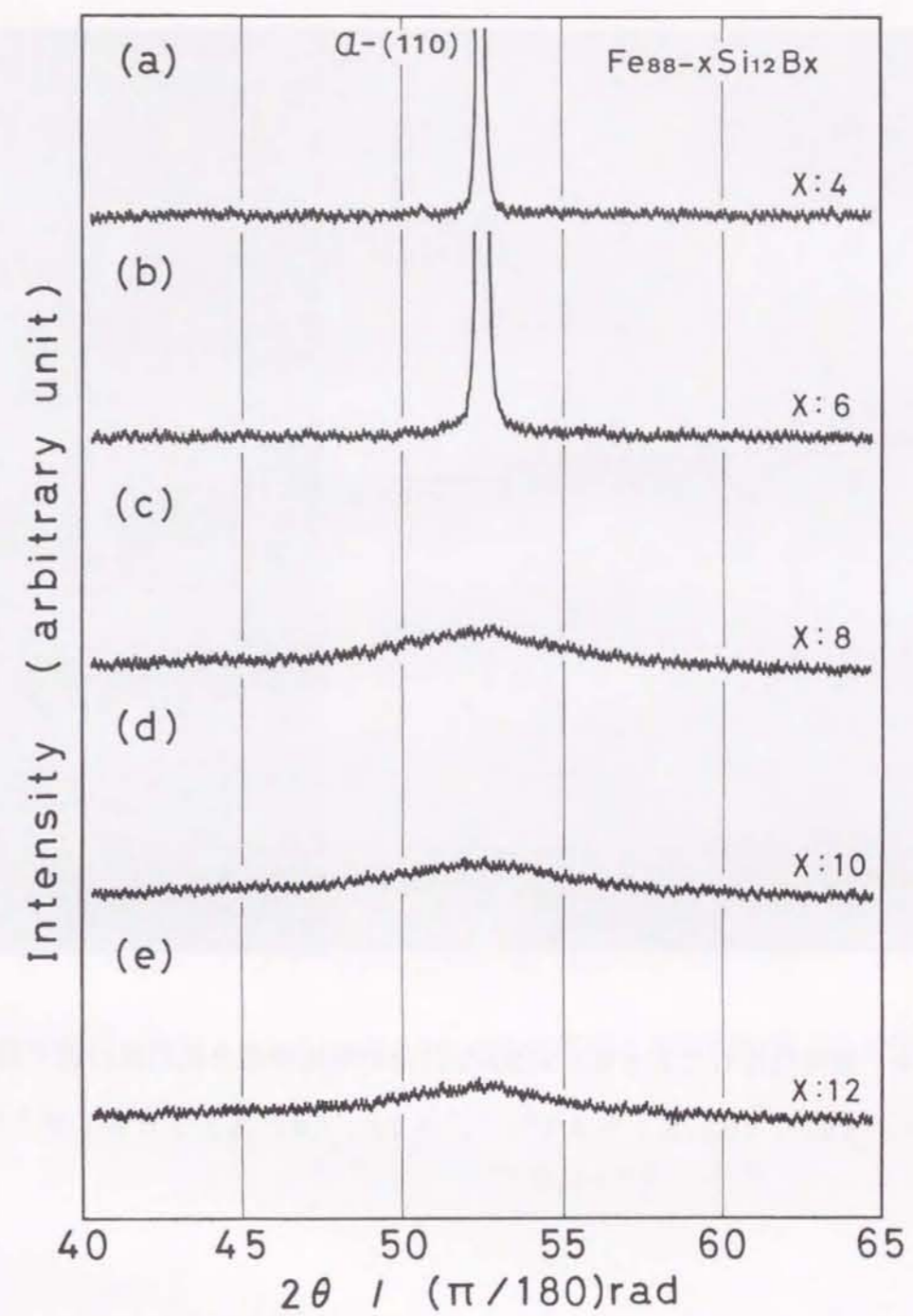


図3-3 液体急冷した  $\text{Fe}_{88-x}\text{Si}_{12}\text{B}_x$  合金における、B量に伴うX線回折図形の変化

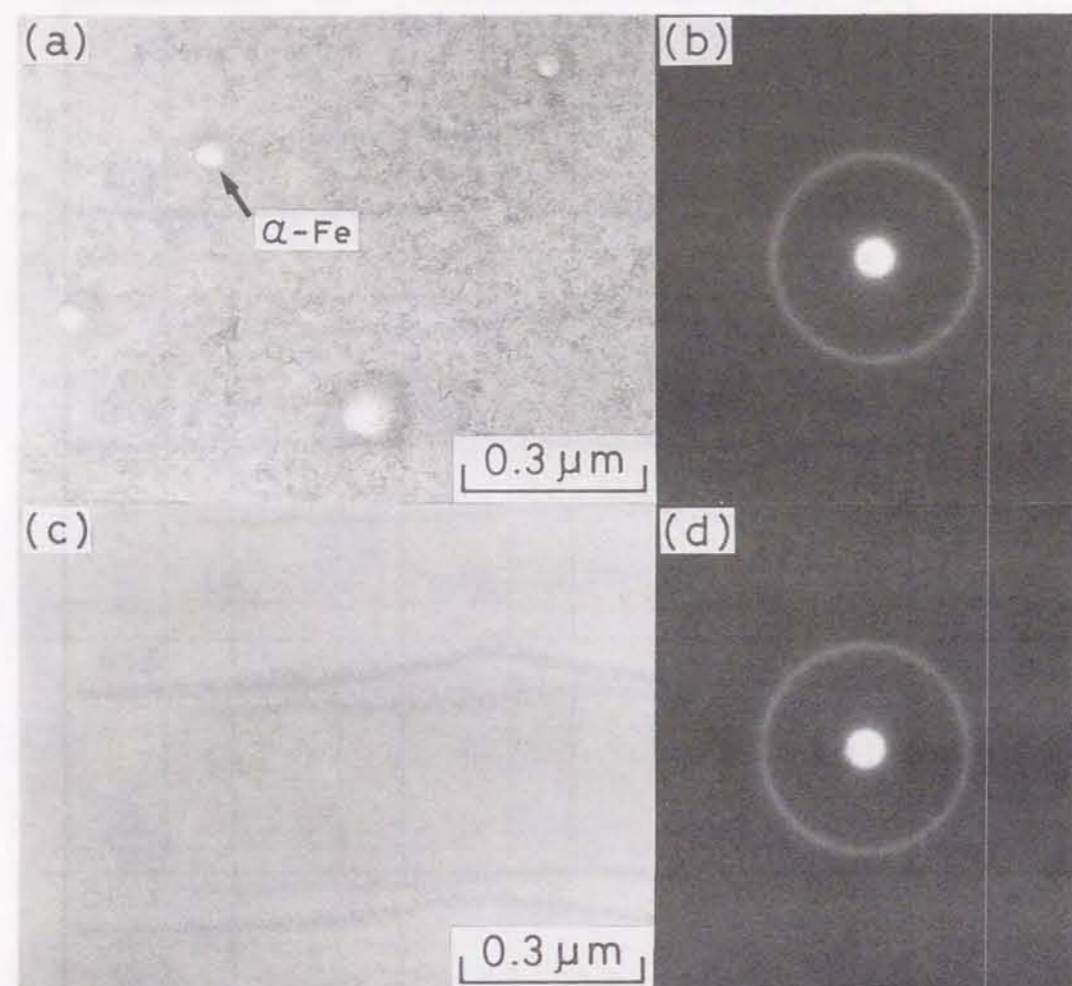


図3-4 液体急冷した $Fe_{90-x}Si_xB_{10}$ 合金の明視野像と制限視野電子回折図形  
 (a), (b)  $X: 8 \text{ at} \%$ 、(c), (d)  $X: 10 \text{ at} \%$

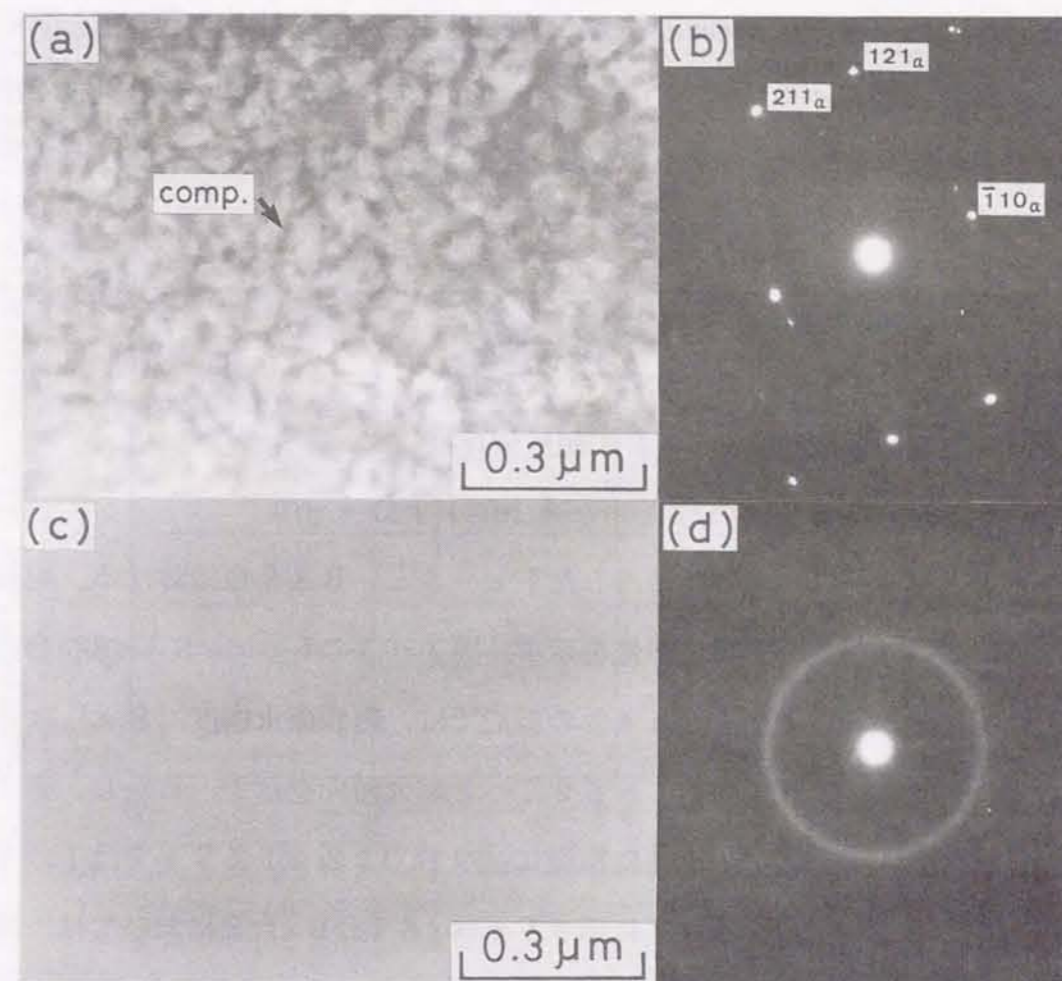


図3-5 液体急冷した $Fe_{88-x}Si_{12}B_x$ 合金の明視野像と制限視野電子回折図形  
 (a), (b)  $X: 6 \text{ at} \%$ 、(c), (d)  $X: 8 \text{ at} \%$

在しており、その粒界に化合物相が認められる。ただし、図3-5 (b) の制限視野電子回折図形には、 $\alpha$ -Fe の回折斑点しか見いだされなため、その相を同定することができない。図3-5 (c)、(d) を見ると、B量が8 at% の組成では結晶質の組織が観察されず、得られているのはアモルファス単相である。

### 3-3 磁気特性の検討

#### 3-3-1 飽和磁束密度 (Bs) の組成依存性

図3-6 と図3-7 に、液体急冷した Fe-Si-B 系合金における、飽和磁束密度 (Bs) の Si 量及び B 量依存性を示す。図3-6 の  $Fe_{90-x}Si_xB_{10}$  合金に注目すると、Si 量が 6 at% と 8 at% の組成では、飽和磁束密度 (Bs) は Si 量の増大につれて、1.55 T から 1.60 T へと増大傾向を示す。しかし、10 at% Si 以上では Si 量の増加とともに単調に減少し、18 at% Si では 1.38 T まで低下している。一方、図3-7 に示す  $Fe_{88-x}Si_{12}B_x$  合金においては、飽和磁束密度 (Bs) は B 量の増大に伴って連続的に低下している。例えば、4 at% B の場合には 1.63 T であるが、20 at% B では 1.25 T に減少する。

#### 3-3-2 保磁力 (Hc) の組成依存性

液体急冷した  $Fe_{90-x}Si_xB_{10}$  合金及び  $Fe_{88-x}Si_{12}B_x$  合金における、保磁力 (Hc) の組成依存性を図3-8 に示す。図3-8 (a) の Si 量依存性を見ると、8~10 at% Si 付近を境界として保磁力 (Hc) の値に変化が認められる。すなわち、Si 量が 6 at% 及び 8 at% の場合には 10 A/m 前後の値を示すが、10 at% から 18 at% までの組成範囲では、3~4 A/m 程度の小さな値となっている。これに対して、図3-8 (b) の B 量を変化させた場合には、6~8 at%

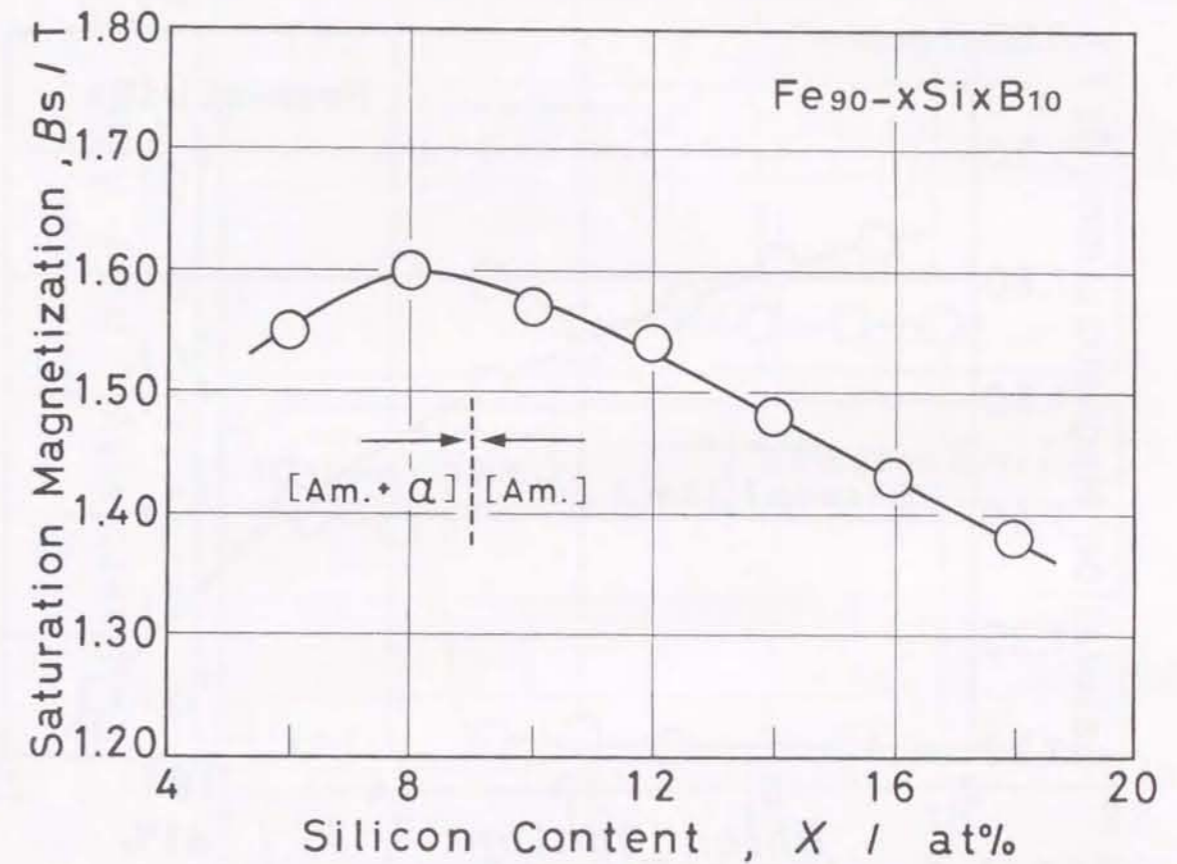


図3-6 液体急冷した  $Fe_{90-x}Si_xB_{10}$  合金における、Si 量に伴う飽和磁束密度 (Bs) の変化

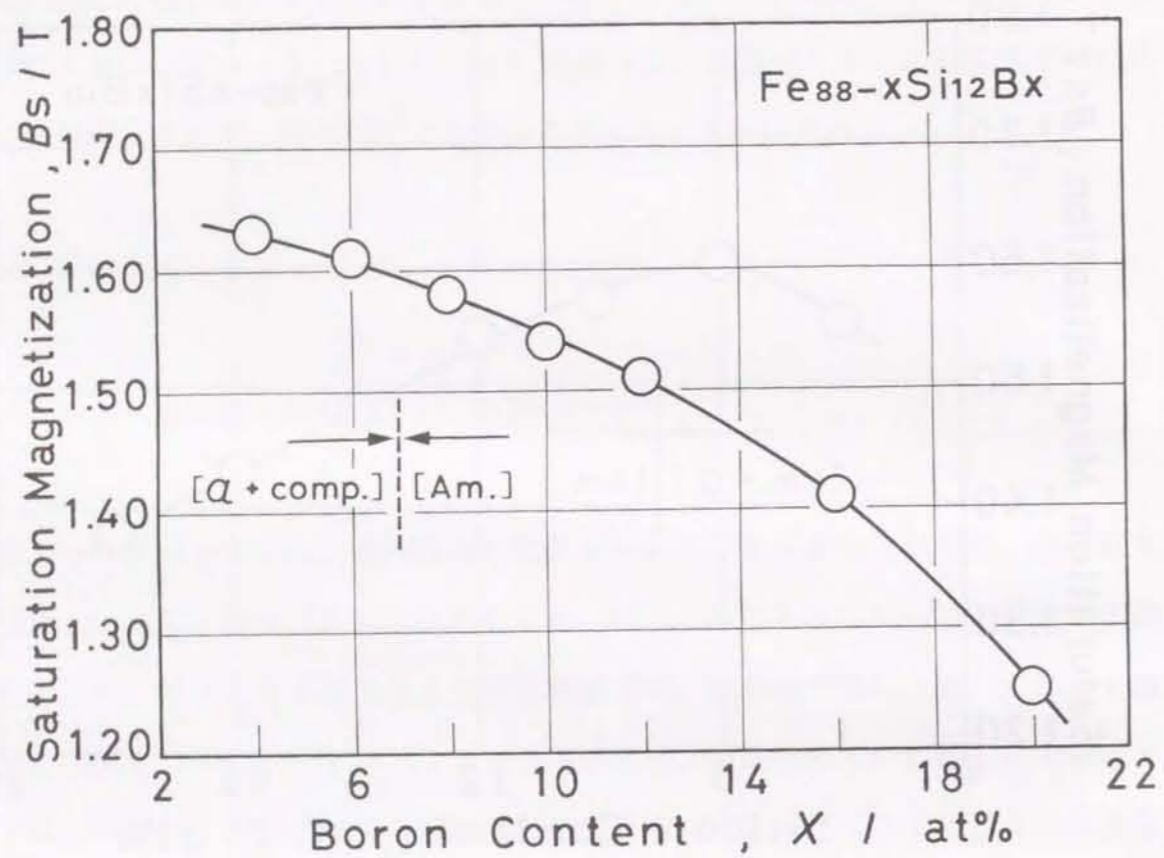


図3-7 液体急冷した  $Fe_{88-x}Si_{12}B_x$  合金における、B量に伴う飽和磁束密度 ( $B_s$ ) の変化

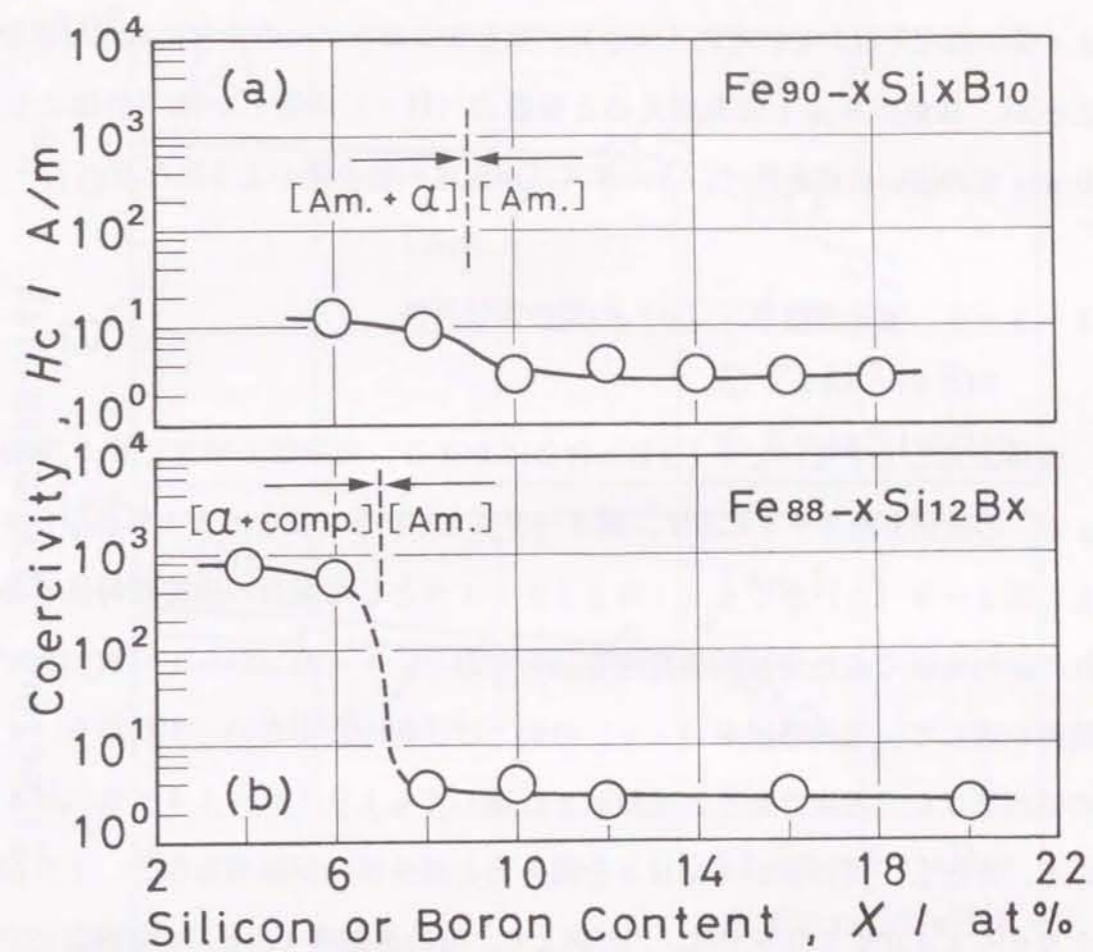


図3-8 液体急冷した  $Fe-Si-B$  合金における、保磁力 ( $H_c$ ) の変化  
(a) Si量依存性、(b) B量依存性

Bの組成を境界にして、保磁力(Hc)に著しい変化が生じる。B量が4 at%と6 at%の組成では、それぞれ740 A/mと560 A/mの非常に大きな値を示す。ところが、B量が8 at%を超えると保磁力(Hc)の著しい低下が起こり、8~20 at%の広い組成範囲で、2.5 A/m程度の値を持つようになる。

### 3-3-3 実効透磁率( $\mu_e$ )の周波数依存性

液体急冷したFe<sub>90-x</sub>Si<sub>x</sub>B<sub>10</sub>合金における、周波数の増加に伴う実効透磁率( $\mu_e$ )の変化を図3-9に示す。図3-9(a)がSi量を6 at%と10 at%、そして図3-9(b)が14 at%と18 at%とした場合の周波数特性である。いずれの試料も良く似た周波数依存性を示しており、1 kHzから1 MHzまでの周波数範囲を通じて、実効透磁率( $\mu_e$ )の低下は比較的小さい。すなわち、1 kHzでの値は2000程度であり、1 MHzに達しても1050~1450の値を保持している。ただし、周波数が1 MHzを超えると減少傾向が顕著となり、10 MHzでは250~440まで低下する。この図より、実効透磁率( $\mu_e$ )の周波数依存性は、B量が10 at%と一定の場合には、Si量及び組織にほとんど影響されないことが分かる。

図3-10に、液体急冷したFe<sub>88-x</sub>Si<sub>12</sub>B<sub>x</sub>合金における、実効透磁率( $\mu_e$ )の周波数依存性を示す。図3-10(a)に注目すると、○印で示したB量が4 at%の場合には、1 kHzから10 MHzまでの測定周波数を通じて、50前後の非常に小さな値となっている。これに対して、△印のB量が8 at%の試料では、図3-9(a)の周波数特性と良く似た結果となっている。実効透磁率( $\mu_e$ )は1 kHzで3100であるが、「kHz周波数領域」での急激な減少が起こらず、1 MHzにおいても1850の値を保持する。次に、図3-10(b)に示した、12 at%B(○印)と16 at%B(△印)における、実効透磁率( $\mu_e$ )の周波数特性を見ると、1 kHzではそれぞれ3900と2700の比較的大きな値を示している。しか

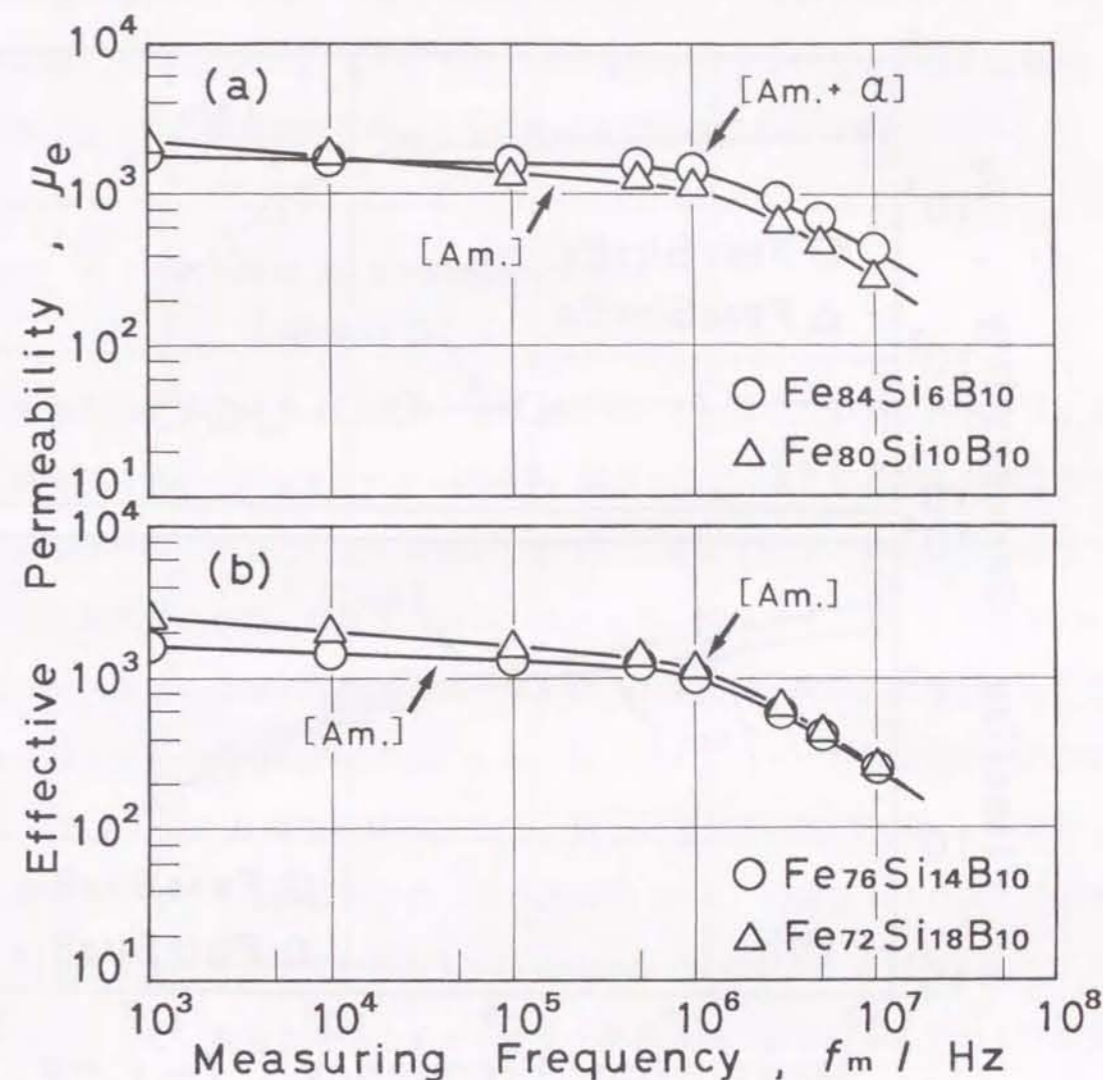


図3-9 液体急冷したFe<sub>90-x</sub>Si<sub>x</sub>B<sub>10</sub>合金における、実効透磁率( $\mu_e$ )の周波数依存性(測定磁場: 0.8 A/m)

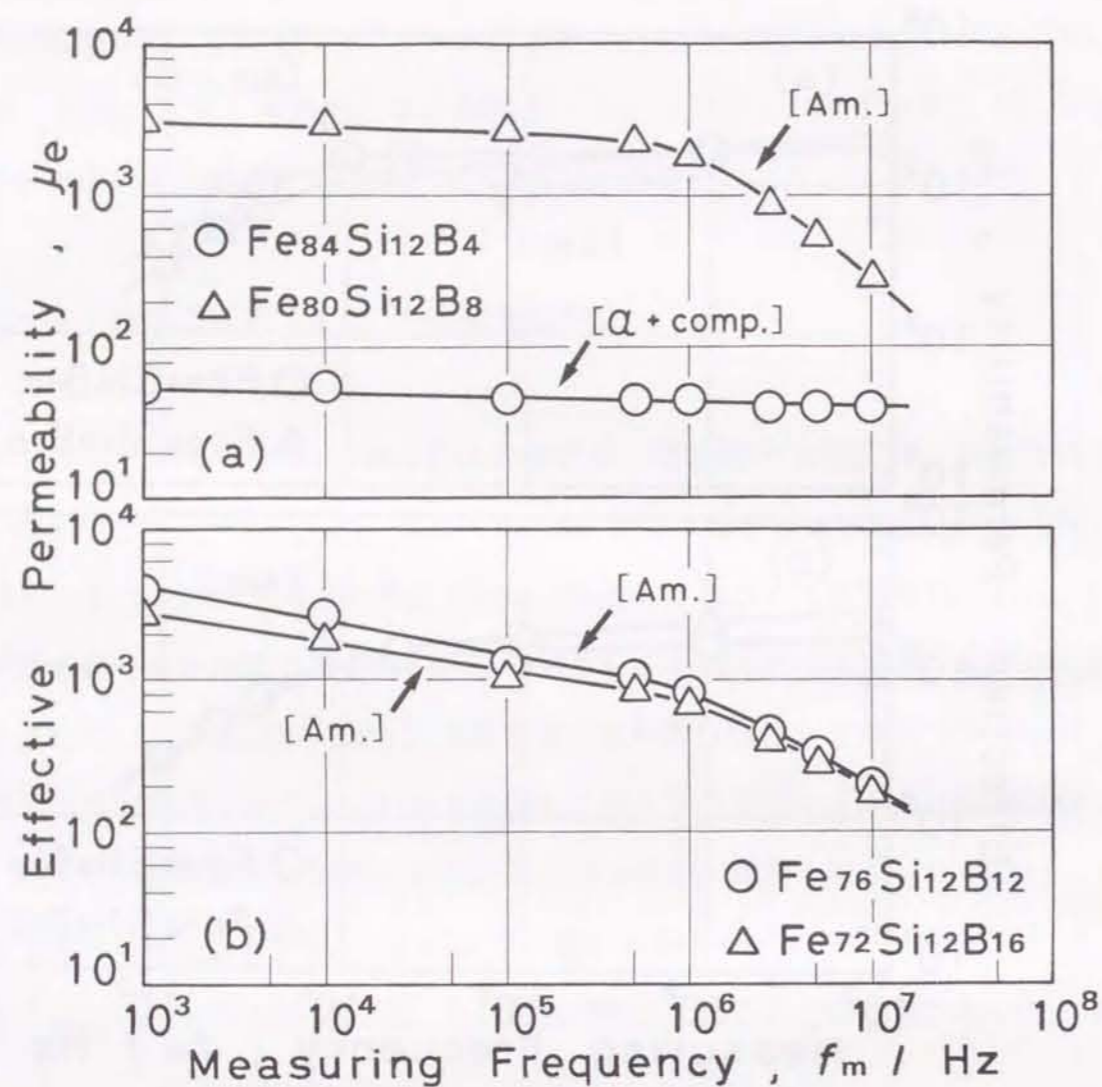


図3-10 液体急冷した  $\text{Fe}_{88-x}\text{Si}_{12}\text{B}_x$  合金における、実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の周波数依存性 (測定磁場:  $0.8 \text{ A/m}$ )

し、周波数の増加に伴う減少が双方の試料とも大きく、 $1 \text{ MHz}$  に達すると  $700 \sim 800$  の値しか得られない。このように、 $\text{Si}$  量を  $12 \text{ at}\%$  と一定にした場合、実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の周波数依存性は、合金組成及び組織によって著しく異なる。

### 3-3-4 実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の組成依存性

液体急冷した  $\text{Fe}-\text{Si}-\text{B}$  系合金における、 $1 \text{ kHz}$  での実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の  $\text{Si}$  量及び  $\text{B}$  量依存性を図3-11に示す。図3-11 (a) より明らかなように、 $\text{Si}$  量の増加に伴う変化はほとんど認められず、 $18 \text{ at}\%$  までの添加量を通じて、 $2000$  前後の値を保持したままである。これより、図3-4 (a) に示している、アモルファス母地中に微細分散した  $\alpha\text{-Fe}$  粒子の存在は、実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の値に影響を与えていないことが分かる。他方、図3-11 (b) の  $\text{B}$  量依存性については、 $6 \sim 8 \text{ at}\%$   $\text{B}$  の組成を境界として、著しい変化が生じている。すなわち、 $4 \text{ at}\%$   $\text{B}$  と  $6 \text{ at}\%$   $\text{B}$  の組成では、実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の値は  $100$  以下に過ぎないが、 $\text{B}$  量が  $8 \text{ at}\%$  以上になると  $3000$  程度の一定値を示すようになる。

図3-12に、液体急冷した  $\text{Fe}-\text{Si}-\text{B}$  系合金における、 $1 \text{ MHz}$  での実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の組成依存性を示す。図3-12 (a) の  $\text{Si}$  量の増大に伴う挙動に注目すると、 $1 \text{ kHz}$  の場合と異なり  $8 \sim 10 \text{ at}\%$  の組成で変化が認められる。すなわち、 $\text{Si}$  量が  $6 \text{ at}\%$  と  $8 \text{ at}\%$  の組成における値は、それぞれ  $1450$  と  $1600$  であるのに対して、 $10 \text{ at}\%$  から  $18 \text{ at}\%$  までの組成では、 $540 \sim 1150$  の値となっている。一方、図3-12 (b) に示す実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の  $\text{B}$  量依存性は、 $6 \sim 8 \text{ at}\%$  の組成で特異な挙動を生じている。 $\text{B}$  量が  $4 \text{ at}\%$  と  $6 \text{ at}\%$  の場合には、 $1 \text{ MHz}$  での実効透磁率 ( $\mu_e$ ) は  $50$  程度に過ぎないが、 $8 \text{ at}\%$   $\text{B}$  になると  $1850$  に達する急激な上昇が起こる。そして、 $\text{B}$  量がさらに増加して  $10 \text{ at}\%$  以上の組成範囲に入ると、 $540 \sim 820$  の一定値を有している。このように、 $1 \text{ MHz}$  における実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の  $\text{Si}$  及び  $\text{B}$  量依存性は、

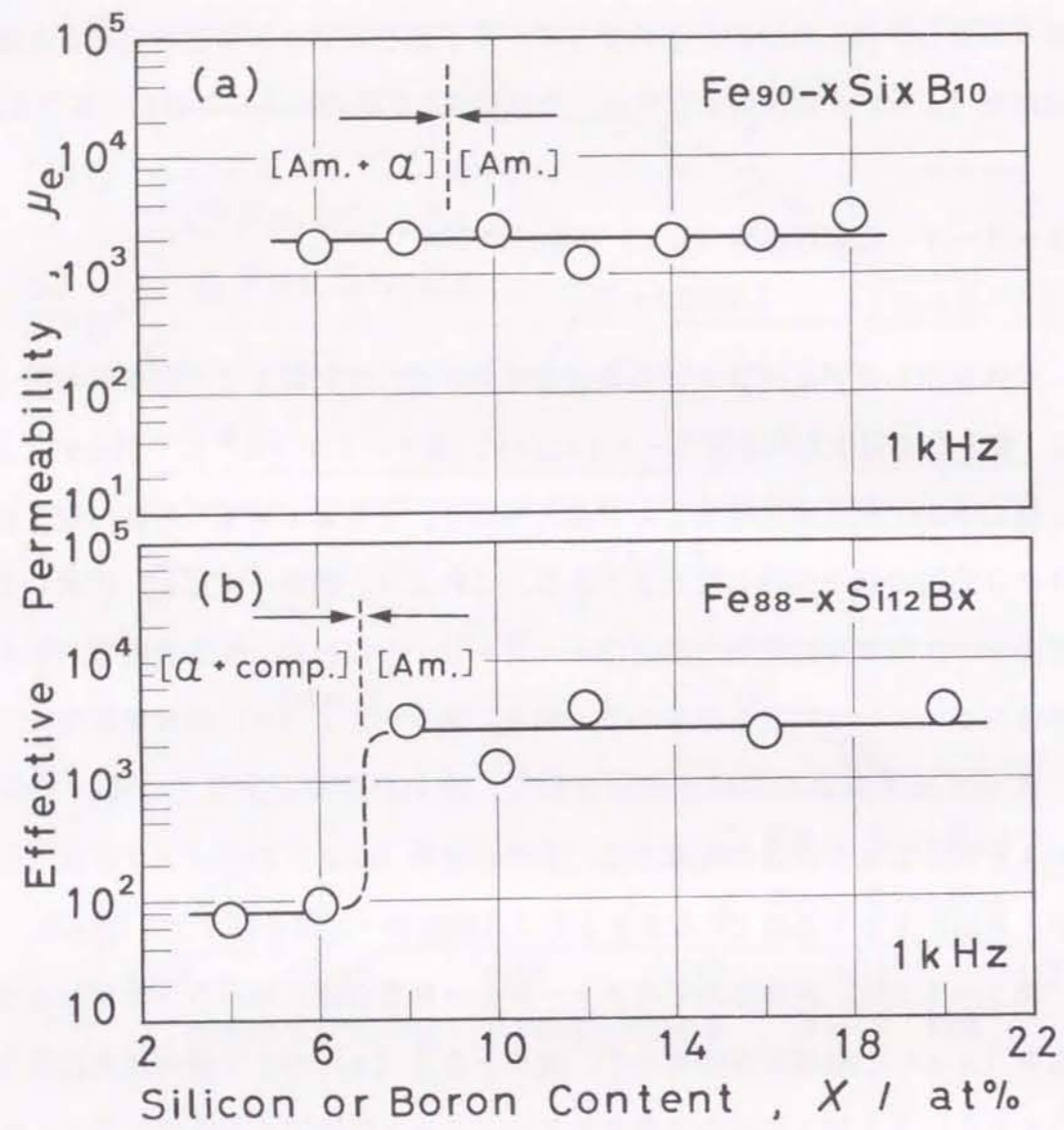


図3-11 液体急冷したFe-Si-B系合金における、1 kHzでの実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の変化 (a) Si量依存性、(b) B量依存性

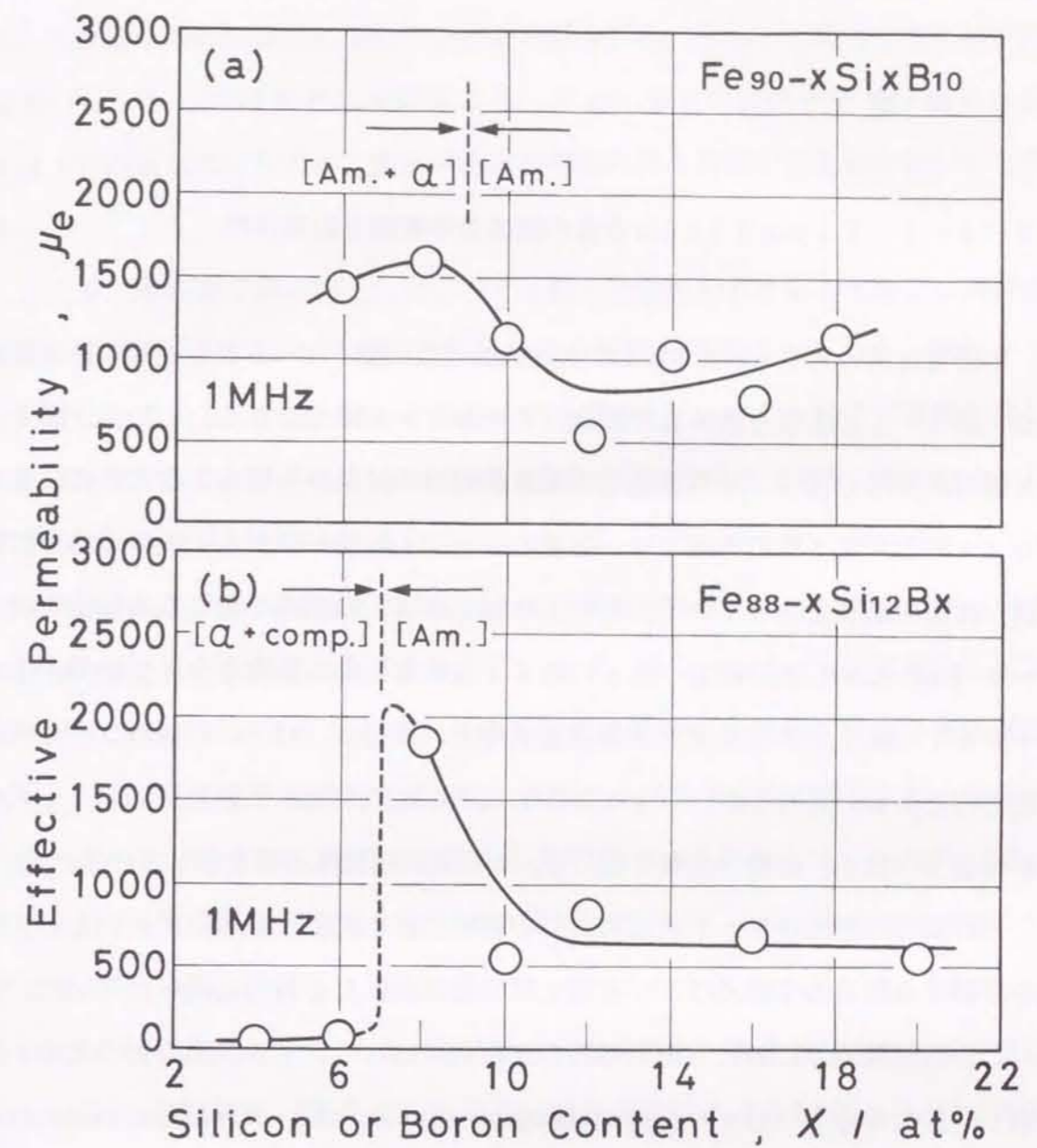


図3-12 液体急冷したFe-Si-B系合金における、1 MHzでの実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の変化 (a) Si量依存性、(b) B量依存性

1 kHzの場合と大きく異なる。

### 3-4 考察

#### 3-4-1 Fe<sub>90-x</sub>Si<sub>x</sub>B<sub>10</sub>合金の液体急冷組織と磁気特性

本研究に用いたFe<sub>90-x</sub>Si<sub>x</sub>B<sub>10</sub>合金は、Si量が6~18at%の組成範囲にあり、図3-1によると液体急冷組織はアモルファス単相である。しかし、図3-2のX線回折図形と図3-4の透過電子顕微鏡観察の結果から明らかなように、Si量が6at%と8at%の組成では、微量の $\alpha$ -Fe粒子がアモルファス母地中に微細分散した複相組織となっている。8~10at%Siの組成で起こる組織変化は、図3-8(a)に示した保磁力(Hc)のSi量依存性にも影響を与えている。Si量が10at%以上のアモルファス単相領域では、保磁力(Hc)の値は3~4A/mの範囲内にある。ところが、8at%Si以下の組成では、微細分散した $\alpha$ -Fe粒子が保磁力(Hc)の増大をもたらして、10A/m程度の値を示している。

これまでのアモルファス軟磁性材料の研究においては、高透磁率材料としての適性を評価するための主眼点は、「kHz周波数領域」での特性に置かれていた。そして、この周波数領域における磁気特性の支配因子はヒステリシス損であるため、可能な限り小さな保磁力(Hc)を持つ材料を見出すことに、大きな関心が払われてきた。言い換えると、「高透磁率特性」の達成という「機能の充実化」の方向は、保磁力(Hc)を小さくしてヒステリシス損の低減を目指すものであった<sup>(53)</sup>。このような従来の視点に立つと、液体急冷法により導入される内部応力は、保磁力(Hc)の増大に寄与するので、熱処理による除去が必要不可欠と考えられる<sup>(75)</sup>。本研究の場合においても、1kHzにおける実効透磁率( $\mu_e$ )の値は、図3-11(a)より明らかなように、6at%から18at%までのSi量を通じて2000前後に過ぎず、Co系アモルファス合金で達成されている値よりも著しく小さい<sup>(76)</sup>。したがって、

「kHz周波数領域」での特性に視点を置く限り、磁歪が零を特徴とするCo系アモルファス合金の方が圧倒的に優れていると判断される。しかし、図3-9に示す実効透磁率( $\mu_e$ )の周波数依存性を見ると、Fe-Si-B系アモルファス合金の1kHzでの値は低いものの、測定周波数の増加に伴う特性の劣化の小さいことが分かる。

ここで、本研究で見い出された $\alpha$ -Fe粒子分散型のFe系アモルファス合金における、実効透磁率( $\mu_e$ )の周波数依存性の特徴を明確にしておく。図3-13(a)に○印で示しているのは、アモルファス母地中に $\alpha$ -Fe粒子が微細分散した複相組織を有する、本研究のFe<sub>82</sub>Si<sub>8</sub>B<sub>10</sub>合金の周波数特性である。図中には、Co系アモルファス合金<sup>(77)</sup>のデータも付け加えている。これに対して、図3-13(b)に示すのは、代表的な高周波用磁性材料として実用されている、ソフト・フェライトの周波数特性とSnoekの限界線である<sup>(78),(79)</sup>。まず、図3-13(a)に着目して、 $\alpha$ -Fe粒子分散型のFe<sub>82</sub>Si<sub>8</sub>B<sub>10</sub>合金と、Co系アモルファス合金の実効透磁率( $\mu_e$ )の特性曲線を比較検討する。Co系アモルファス合金の場合には、1kHzでの値は非常に大きい、測定周波数の増加に伴う減少が著しい。したがって、約500kHz以上の周波数領域に注目する限り、Fe<sub>82</sub>Si<sub>8</sub>B<sub>10</sub>合金の特性は、Co系アモルファス合金に対して遜色ないことが明らかである。さらに、図3-13(b)のソフト・フェライトの周波数特性と比較すると、両者の特性曲線が非常に良く似ているのが分かる。すなわち、 $\alpha$ -Fe粒子分散型の本合金は、「kHz周波数領域」ではほぼ一定の実効透磁率( $\mu_e$ )を保持するが、1MHzを超えると図3-13(b)に示した、Snoekの限界線に沿って減少傾向を生じている。これらの結果から、高透磁率材料としての適性を、「MHz周波数領域」での特性によって判断するならば、 $\alpha$ -Fe粒子分散型のFe系アモルファス合金も、十分に評価の対象になると期待される。また、図3-12(a)に示したように、Si量が6at%と8at%の組成においては、1MHzでの実効透磁率( $\mu_e$ )が、10at%Si以上のアモルファス単相領域よりも大きく、それぞれ1450と1600の値が得られ



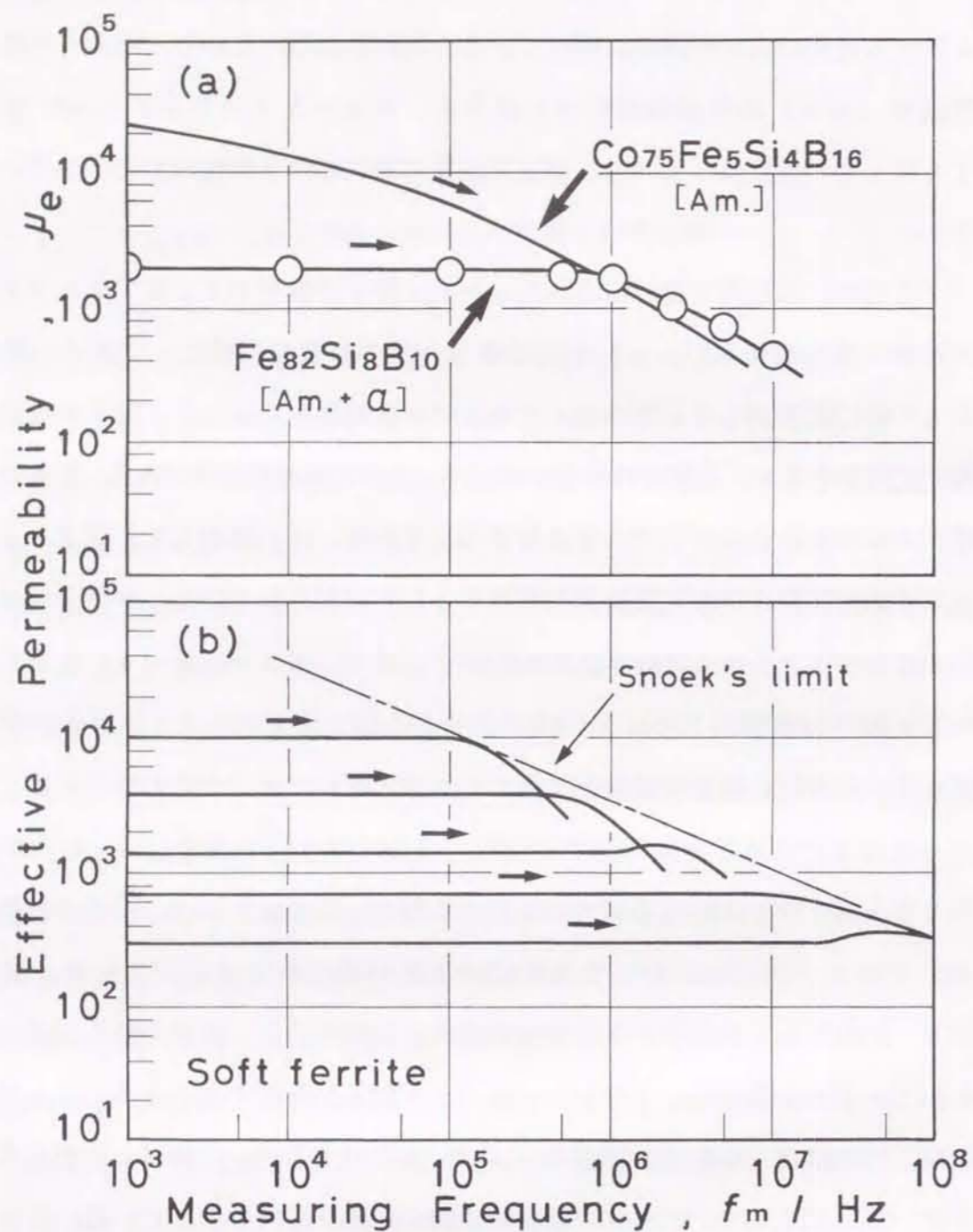


図3-13  $\alpha$ -Fe粒子分散型Fe-Si-B系アモルファス合金と、従来の高周波用磁性材料における、実効透磁率( $\mu_e$ )の周波数依存性  
 (a) Fe<sub>82</sub>Si<sub>8</sub>B<sub>10</sub>合金とCo<sub>75</sub>Fe<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>B<sub>16</sub>合金の特性曲線  
 (b) ソフト・フェライトの特性曲線とSnoekの限界線

ている。したがって、磁気特性の支配因子がヒステリシス損から渦電流損に移行する、「MHz周波数領域」においては、微細分散した $\alpha$ -Fe粒子の存在が、実効透磁率( $\mu_e$ )の増大に寄与すると解釈できる。そして、このような事実は、Fe系アモルファス合金から「高透磁率特性」という機能を引き出して、「機能の複合化」を実現するための重要な知見と考えられる。

Fe-Si-B系アモルファス合金の本来の機能である「高磁束密度特性」については、これまでに数多くの研究が行われている<sup>(80),(81)</sup>。そして、Co系アモルファス合金の飽和磁束密度( $B_s$ )が0.60~1.10Tであるのに対して、1.50~1.60T程度の値を有することが報告されている<sup>(42)</sup>。本研究においても、図3-6に示したようにSi量が6at%と8at%の組成で、それぞれ1.54Tと1.60Tの値が得られている。ただし、Fe量が多い6at%Siの方が、8at%Siの場合よりも値が小さく、一般的な傾向とは逆の組成依存性であることが注目される。このような異常性はHiroyoshiら<sup>(82)</sup>によって、Fe-B系アモルファス合金で初めて報告された。彼らは、約15at%Bの組成で磁気モーメントが最大値を示した後に、B量の減少(Fe量の増加)とともに低下する特異な現象を見出して、インバー効果に関連付けた解釈を行っている。また、Fe-Si-B系アモルファス合金<sup>(83)</sup>でも、半金属元素の合計量が約21at%の組成付近で、最大の磁気モーメントを持つことが指摘されている。図3-6において認められる、8at%Si以下の組成での飽和磁束密度( $B_s$ )の挙動は、前述した報告と一致している。なお、この組成を超えると生じる直線的な減少は、通常の磁氣的希釈の効果に起因する。

以上述べたように、Fe<sub>90-x</sub>Si<sub>x</sub>B<sub>10</sub>合金の場合には、8~10at%Siの組成を境界として、液体急冷組織と諸物性のSi量依存性に変化が認められる。本研究で得られたこれらの結果は、アモルファス構造自体の変化に対応していると推察される。つまり、アモルファス単相生成範囲の限界付近での不安定な内部構造が、 $\alpha$ -Fe粒子の微細分散した組織をもたらしたと考えられる。そして、これらの $\alpha$ -Fe微粒子の存在は、「MHz周波数領域」での透磁率特性の向上に、重要な役割を担ってい

ると判断される。これまでの検討結果から、高透磁率材料としての対象周波数を「MHz周波数領域」に設定するならば、Fe-Si-B系アモルファス合金にも、「機能の複合化」への道が開かれるものと期待される。すなわち、Fe<sub>90-x</sub>Si<sub>x</sub>B<sub>10</sub>合金においては、アモルファス相と微量の $\alpha$ -Feの複相組織を持つ、Si量が6at%と8at%の組成で、「高磁束密度特性」と「高透磁率特性」を結び付けることが可能と結論される。

#### 3-4-2 Fe<sub>88-x</sub>Si<sub>12</sub>B<sub>x</sub>合金の液体急冷組織と磁気特性

図3-3のX線回折図形と図3-5の透過電子顕微鏡組織から明らかなように、液体急冷したFe<sub>88-x</sub>Si<sub>12</sub>B<sub>x</sub>合金においては、4at%B及び6at%Bの組成で、 $\alpha$ -Feと化合物相との共存組織が得られる。B量が8at%を超えるとアモルファス単相が生成して、図3-1に示したアモルファス相の生成範囲と一致する。このような6~8at%Bの組成で起こる組織変化は、図3-8(b)に示す保磁力(H<sub>c</sub>)のB量依存性と明確に対応している。B量が6at%以下の結晶質相の生成範囲では、保磁力(H<sub>c</sub>)は560~740A/mの著しく大きな値となるが、この組成を超えてアモルファス単相生成範囲に入ると、3A/m程度に激減する。図3-10に示した実効透磁率( $\mu_e$ )の周波数依存性を見ると、 $\alpha$ -Feと化合物相の共存組織を持つ4at%Bの試料では、50程度の値しか得られていない。次に、B量が8、12及び16at%の試料の各特性曲線を比較すると、いずれもアモルファス単相組織を持つにもかかわらず、8at%Bの場合が特異な挙動を示しているのが注目される。さらに、この試料は図3-13(a)の $\alpha$ -Fe粒子分散型アモルファス合金及び、図3-13(b)のソフト・フェライトに良く似た周波数特性を有している。これに対して、B量が12at%と16at%の試料では、周波数の増加に伴う減少が顕著であり、1MHzでの値はそれぞれ820と690に過ぎない。以上の事実から、Fe<sub>88-x</sub>Si<sub>12</sub>B<sub>x</sub>合金の場合には、アモルファス相生成範囲の限界に位置す

る、B量が8at%の試料の磁気特性に着目すべきと考えられる。図3-12(b)に示した、1MHzでの実効透磁率( $\mu_e$ )のB量依存性には、前述したように8at%Bで異常性が認められる。アモルファス相が得られないB量が6at%以下の組成では、実効透磁率( $\mu_e$ )は100以下に過ぎないが、アモルファス相の生成範囲である8at%Bになると著しい増大が起こり、その値は1800に達している。ただし、B量がさらに増加すると実効透磁率( $\mu_e$ )は再び減少して、20at%Bまで600前後の一定値を示すようになる。アモルファス相生成範囲の限界組成で生じる、「MHz周波数領域」での実効透磁率( $\mu_e$ )の増大には、アモルファス構造自体の不安定さと、それに起因する内部応力が関与していると推定される。

一方、図3-7に示した飽和磁束密度(B<sub>s</sub>)のB量依存性については、図3-6で見い出されたような顕著な変化は認められず、B量の増大に伴い連続的に減少している。しかし、B量が10at%以下の組成では、わずかながら減少傾向が小さくなっているのが分かる。この組成は半金属元素の添加量が20at%前後に相当しており、Fe<sub>90-x</sub>Si<sub>x</sub>B<sub>10</sub>合金の場合と同様に、Fe系アモルファス合金の特徴であるインバー効果と密接に関連した現象と推定される<sup>(83),(84)</sup>。それぞれのB量における飽和磁束密度(B<sub>s</sub>)を見ると、4at%Bと6at%Bの組成では1.60Tを超える大きな値を保持している。しかし、これらの組成では液体急冷法を用いてもアモルファス相は得られず、図3-12(b)に示すように1MHzでの実効透磁率( $\mu_e$ )は100以下に過ぎない。実質的には、液体急冷組織がアモルファス単相であり、しかも大きな飽和磁束密度(B<sub>s</sub>)を持つ組成、つまりアモルファス相生成範囲の限界付近に注目する必要がある。B量が8at%と10at%の組成における、飽和磁束密度(B<sub>s</sub>)の値は、それぞれ1.58Tと1.54Tである。そして、これらの値は前項で述べたアモルファス母地中に $\alpha$ -Fe粒子が微細分散した、Fe<sub>84</sub>Si<sub>6</sub>B<sub>10</sub>及びFe<sub>82</sub>Si<sub>8</sub>B<sub>10</sub>合金のそれとほぼ等しくなっている。これまでの検討結果を考え合わせると、Fe<sub>88-x</sub>Si<sub>12</sub>B<sub>x</sub>合金の場合には、アモルファス相生成範囲の限界に位置する8at%Bの試料が、「高磁束密度特性」と「高透磁率特性」の2つの機能を兼

備する可能性があると考えられる。

### 3-4-3 従来の高周波用磁性材料との特性の比較

Fe<sub>90-x</sub>Si<sub>x</sub>B<sub>10</sub>合金とFe<sub>88-x</sub>Si<sub>12</sub>B<sub>x</sub>合金のいずれの場合も、図3-1に示したアモルファス単相生成範囲の限界付近の組成で、Fe系アモルファス軟磁性材料における「機能の複合化」が実現できるものと期待される。ただし、前者は $\alpha$ -Fe粒子分散型、そして後者は単相型のFe-Si-B系アモルファス合金である。これらの合金と従来の高周波用磁性材料との特性を比較して、本章での考察を終えることとする。 $\alpha$ -Fe粒子分散型のFe<sub>84</sub>Si<sub>6</sub>B<sub>10</sub>合金と、単相型のFe<sub>80</sub>Si<sub>12</sub>B<sub>8</sub>合金の磁気特性を表3-1に示す。表中には、既存の高周波用磁性材料として知られるCo系アモルファス合金、リボン状センドラストそしてMn-Znフェライトの諸特性を合わせて記載している<sup>(42),(85)-(87)</sup>。まず、飽和磁束密度(B<sub>s</sub>)の値に注目すると、Fe<sub>84</sub>Si<sub>6</sub>B<sub>10</sub>合金とFe<sub>80</sub>Si<sub>12</sub>B<sub>8</sub>合金は、それぞれ1.55Tと1.58Tの値を有している。これに対して、従来の高周波用磁性材料の場合には、Co系アモルファス合金とリボン状センドラストが1.00T前後の値を保持する。さらに、Mn-Znフェライトの飽和磁束密度(B<sub>s</sub>)は0.50T程度であり、本研究で見いだされた合金はこの3倍以上の値となっている。このような「高磁束密度特性」は、Fe系アモルファス合金のもっとも優れた機能であり、従来の高周波用磁性材料と比べて、大きな飽和磁束密度(B<sub>s</sub>)を持つことが明らかである。保磁力(H<sub>c</sub>)の値を見ると、アモルファス相と $\alpha$ -Feとの共存組織のFe<sub>84</sub>Si<sub>6</sub>B<sub>10</sub>合金が、12A/mの値を示している。一方、アモルファス単相である、Fe<sub>80</sub>Si<sub>12</sub>B<sub>8</sub>合金の保磁力(H<sub>c</sub>)は3.5A/mであり、リボン状センドラストとMn-Znフェライトとほぼ同じ値が得られている。ただし、磁歪が零という特徴を持つ、Co系アモルファス合金の場合には、0.5A/mの極端に小さな保磁力(H<sub>c</sub>)を有する。最後に、実効透磁率( $\mu_e$ )について比較すると、Fe<sub>84</sub>Si<sub>6</sub>B<sub>10</sub>合金とFe<sub>80</sub>Si<sub>12</sub>B<sub>8</sub>合金の5MHz

表3-1 本研究で見いだした、 $\alpha$ -Fe粒子分散型及び単相型Fe-Si-B系アモルファス合金と、従来の高周波用磁性材料との磁気特性の比較

Composition(at%)	B <sub>s</sub> (T)	H <sub>c</sub> (A/m)	$\mu_e$ (5MHz)
Fe <sub>84</sub> Si <sub>6</sub> B <sub>10</sub> [Am.+ $\alpha$ ]	1.55	12.0	700
Fe <sub>80</sub> Si <sub>12</sub> B <sub>8</sub> [Am.]	1.58	3.5	540
Co-based amor. alloy [Co <sub>70.3</sub> Fe <sub>4.7</sub> Si <sub>15.0</sub> B <sub>10.0</sub> ](at%)	0.8	0.5	500
Sendust-ribbon [Fe <sub>85.0</sub> Si <sub>9.6</sub> Al <sub>5.4</sub> ](mass%)	1.1	4.0	400*
Mn-Zn ferrite	0.5	4.0	600

\* thickness: =30 $\mu$ m

での値は、それぞれ700と540である。これに対して、従来の高周波用磁性材料は、400~600の実効透磁率( $\mu_e$ )の値を示している。したがって、本研究で得られた $\alpha$ -Fe粒子分散型と単相型のいずれのアモルファス合金も、「MHz周波数領域」では既存の材料と比べて、ほとんど遜色のない「高透磁率特性」を持つと結論することができる。

### 3-5 小 括

Fe<sub>90-x</sub>Si<sub>x</sub>B<sub>10</sub>合金とFe<sub>88-x</sub>Si<sub>12</sub>B<sub>x</sub>合金における液体急冷組織と、飽和磁束密度(B<sub>s</sub>)、保磁力(H<sub>c</sub>)さらに実効透磁率( $\mu_e$ )などの磁気特性を調べた。いずれの場合にも、アモルファス相生成範囲の限界組成に位置する試料が、「高磁束密度特性」と高周波数領域での「高透磁率特性」という、2つの機能を兼備することを明らかにした。得られた主な結果は、次の通りである。

(1) Fe<sub>90-x</sub>Si<sub>x</sub>B<sub>10</sub>合金においては、Si量が8at%以下の領域で、アモルファス母地中に $\alpha$ -Fe粒子が微細分散した組織が得られるが、この組成を超えるとアモルファス単相となる。一方、Fe<sub>88-x</sub>Si<sub>12</sub>B<sub>x</sub>合金の場合には、B量が6~8at%の組成を境界として、 $\alpha$ -Feと化合物相との共存組織から、アモルファス単相への組織変化が認められる。

(2) アモルファス相と $\alpha$ -Fe微粒子の共存組織を持つ、Fe<sub>84</sub>Si<sub>6</sub>B<sub>10</sub>合金とFe<sub>82</sub>Si<sub>8</sub>B<sub>10</sub>合金は、それぞれ1.55Tと1.60Tの飽和磁束密度(B<sub>s</sub>)を有する。

(3)  $\alpha$ -Fe微粒子の存在は保磁力(H<sub>c</sub>)の増大をもたらして、Fe<sub>84</sub>Si<sub>6</sub>B<sub>10</sub>合金とFe<sub>82</sub>Si<sub>8</sub>B<sub>10</sub>合金では、それぞれ12A/mと8.8A/mの値が得られた。一方、これらの合金における実効透磁率( $\mu_e$ )の周波数依存性は、ソフト・フェライトの特性曲線と良く似ており、1MHzでそれぞれ1450と1600の値を保持する。

(4) B量が6at%以下の組成における、 $\alpha$ -Feと化合物相の共存領域では、保磁力(H<sub>c</sub>)は560~740A/mの値を示すが、アモルファス単相領域になると、2.5A/m程度の値まで減少する。さらに、アモルファス相生成範囲の限界組成である8at%Bにおいて、実効透磁率( $\mu_e$ )の著しい増大が生じて、1MHzでの値は1850に達する。

(5) 本研究で見出した、 $\alpha$ -Fe粒子分散型及び単相型のFe-Si-B系アモルファス合金は、「MHz周波数領域」では従来の高周波用磁性材料に匹敵する「高透磁率特性」を示す。

## 第4章 液体急冷したFe-Si-B系合金の組織と磁気特性に及ぼす低温時効の効果

### 4-1 緒言

Fe-Si-B系アモルファス合金の磁気特性については、これまで数多くの研究が行われている<sup>(68),(88)-(91)</sup>。ただし、ほとんどの研究が50~60Hzの「商用周波数領域」で使用される、電力トランス用材料への応用に主眼を置いているために、1kHz以上の高周波数領域での磁気特性には、ほとんど関心が払われていないのが現状である。試料の合金組成についても、アモルファス相生成範囲の中央部が選ばれており、特に境界付近の組成に着目した研究報告は見当たらない。前章で検討を加えた飽和磁束密度( $B_s$ )、保磁力( $H_c$ )そして実効透磁率( $\mu_e$ )は、いずれもFe-Si-B系アモルファス合金の、軟磁性材料としての適性を評価するために必要不可欠な磁気特性である。この中で、保磁力( $H_c$ )と実効透磁率( $\mu_e$ )は、外的因子に敏感に反応して非常に不安定であることが知られているが、これに関与する材料自体の内的因子については、いまだに本質的な解明が行われていない。

前章で指摘したように、Fe<sub>88-x</sub>Si<sub>12</sub>B<sub>x</sub>合金を液体急冷すると、B量が約7at%の組成を境界として、 $\alpha$ -Feと化合物相の共存組織からアモルファス単相へと変化する。そして、図3-12(b)に注目すると、アモルファス相生成範囲の限界に位置する、B量が8at%の組成において、1MHzでの実効透磁率( $\mu_e$ )は、著しく増大して1850に達している。さらに、実効透磁率( $\mu_e$ )の周波数依存性を見ると、図3-10(a)に示した8at%Bの試料には、図3-10(b)の12at%Bと16at%Bの場合と異なる挙動が認められる。B量が8at%の組成では、「kHz周波数領域」における実効透磁率( $\mu_e$ )の低下が非常に小さく、前述したように1MHzで1850の値を有している。一方、B量が12at%と16at%の組成では、実効透磁率( $\mu_e$ )は周波数の増大に伴って著しく減少して、

1MHzに達すると700~800の値となる。これらの事実より、アモルファス相生成範囲の限界付近の組成では、中心部と比較してその内部構造に、何らかの相違があると推察される。そして、これらの磁気特性は、低温時効によるわずかな組織変化にも、著しく影響されるものと考えられる。したがって、前述した挙動を把握することは、軟磁性材料としての実用性を最終的に評価するための重要な課題と見なされる。これと同時に、アモルファス合金の物性を理解するための基礎研究の観点からも、前章で見い出された磁気特性の低温時効挙動に興味を持たれる。このような観点に立って、液体急冷したFe<sub>88-x</sub>Si<sub>12</sub>B<sub>x</sub>合金を、473~573Kの低温度で0.6Ms時効して、これらの組織並びに保磁力( $H_c$ )や実効透磁率( $\mu_e$ )などの磁気特性を調べる。そして、特に低B濃度域の組成に着目して、双方の挙動の関連性について詳細な検討を行う。さらに、得られた結果に対して、Fe-Si-B系アモルファス合金の構造モデルに関連付けた解釈<sup>(50)</sup>を試みる。そして、低温時効が組織と磁気特性の双方に不安定な挙動をもたらす本質的な理由を、アモルファス相自体の内的因子を明らかにする立場から考察する。

### 4-2 DSC曲線と結晶化温度( $T_x$ )

図4-1は、液体急冷したFe<sub>88-x</sub>Si<sub>12</sub>B<sub>x</sub>合金における、B量の増加に伴うDSC曲線の挙動を示している。図4-1(a)に注目すると、8at%Bの組成では低温度側と高温度側に、それぞれ発熱ピークが存在している。また、図4-1(b)に示したB量が12at%の場合には、第1発熱ピークの出現温度が、第2発熱ピークに近接した位置まで上昇している。図4-1(c)、(d)より明らかなように、B量が増加して16at%と20at%になると、DSC曲線において第1発熱ピークは消失する。これに対応して、第2発熱ピークの高さが著しく増大するとともに、その右肩に小さなピークの分離が起こる。

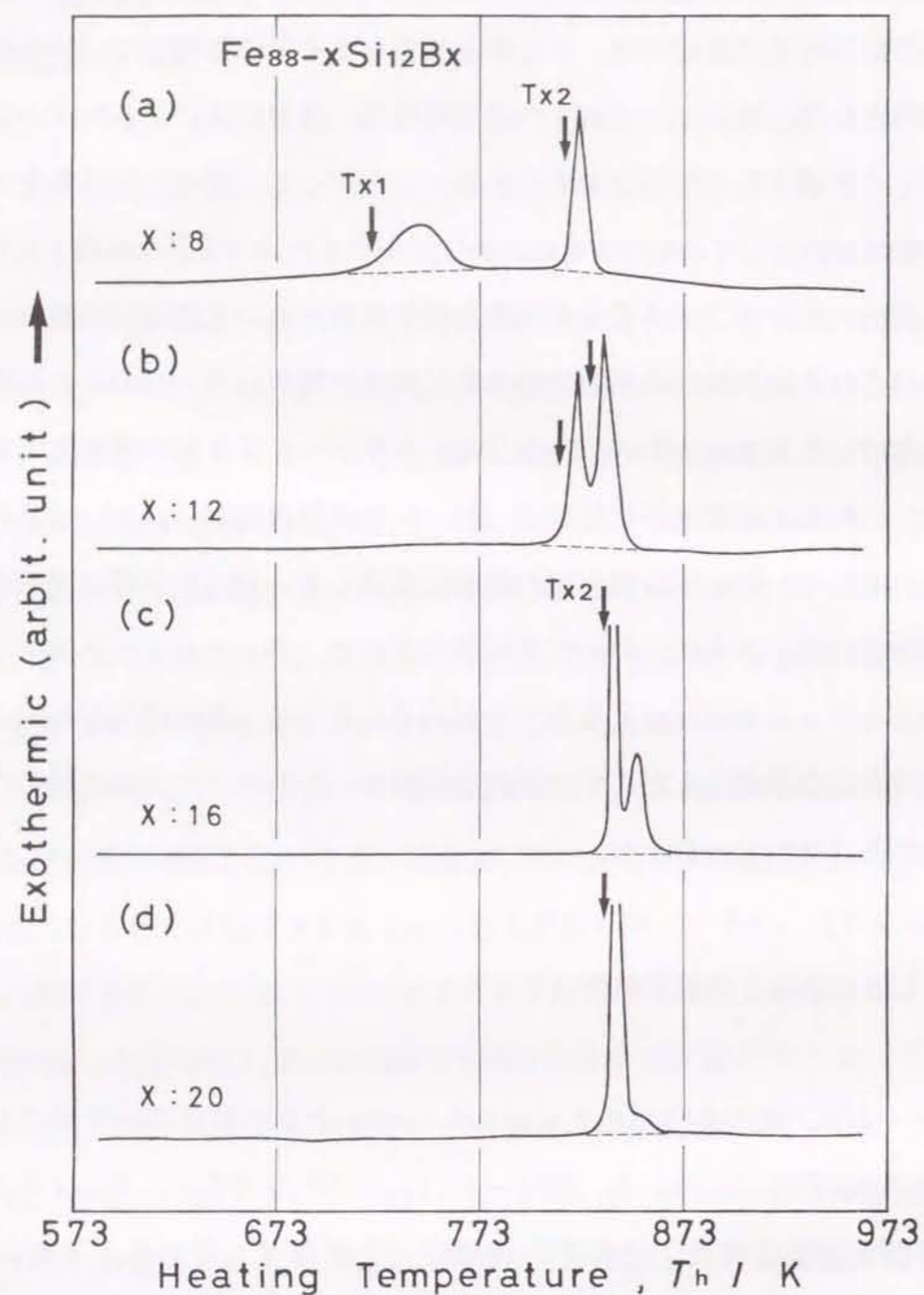


図4-1 液体急冷したFe-Si-B系合金における、B量に伴うDSC曲線の変化(昇温速度: 0.17 K/s)

#### 4-3 低温時効後の組織

##### 4-3-1 X線回折図形の組成及び時効温度依存性

図4-2から図4-4に、473、523及び573 Kの各温度で0.6 Ms時効した、 $Fe_{88-x}Si_{12}B_x$ 合金のX線回折図形を示す。これらの図を比較すると、4 at% Bと6 at% Bの組成で、液体急冷材と同様に $\alpha-Fe$ の強い回折ピークが存在している。しかし、各図の(c)に示した、B量が8 at%の試料の場合、液体急冷材と異なり $\alpha-Fe$ の小さな回折ピークがアモルファス相に特有なブロードな回折図形に重なって現れる。B量が10 at%に増大すると、時効温度が573 Kの場合においても、 $\alpha-Fe$ の回折ピークが認められる。

##### 4-3-2 低温時効試料の透過電子顕微鏡組織

図4-5に、液体急冷後に573 Kで0.6 Ms時効した、 $Fe_{82}Si_{12}B_6$ 合金の透過電子顕微鏡組織を示す。図4-5(a)、(b)が明視野像と制限視野電子回折図形、そして図4-5(c)が(b)の解析結果である。これらのデータから、B量が6 at%の時効試料では、粒径が80 nm前後の $\alpha-Fe$ のほかに、化合物相が存在することが分かる。液体急冷試料では化合物の同定は不可能であったが、時効試料では $Fe_3Si$ の存在を確認できる。結晶粒界の黒いコントラストが $Fe_3Si$ であり、母地は $\alpha-Fe$ と推定される。

図4-6は液体急冷後に、573 Kで0.6 Ms時効した試料から得られた、明視野像と制限視野電子回折像であり、図4-4と対応している。図4-6(a)、(b)がアモルファス相生成範囲の低B濃度側の限界組成に位置する8 at% B、そして図4-6(c)、(d)が高B濃度側の限界組成である20 at% Bの結果を示している。前者に注目すると、8 at% Bの試料においては、大きさが約0.2  $\mu m$

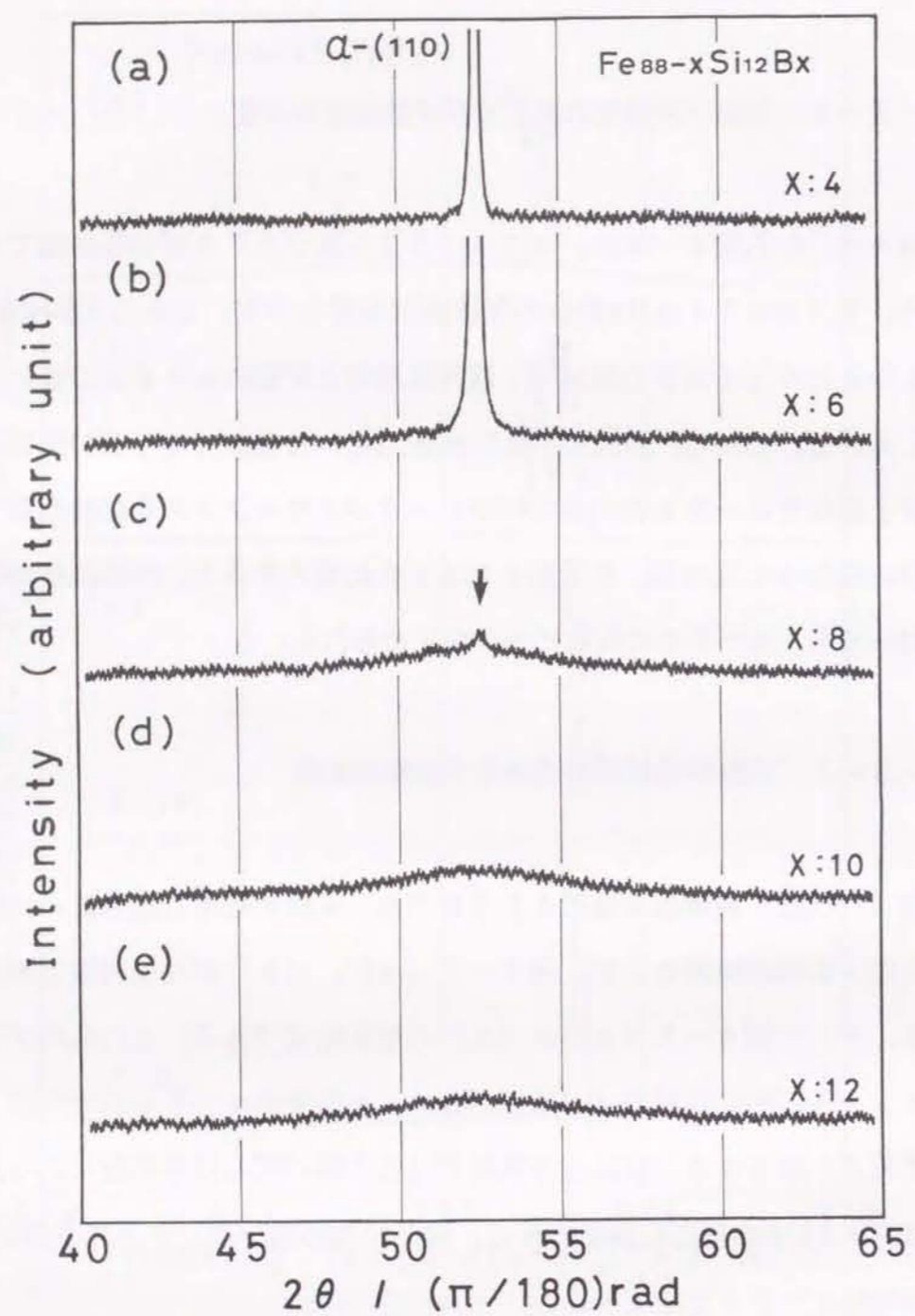


図4-2 液体急冷後に、473 Kで0.6 Ms 時効した  $\text{Fe}_{88-x}\text{Si}_{12}\text{B}_x$  合金における、B量に伴うX線回折図形の変化

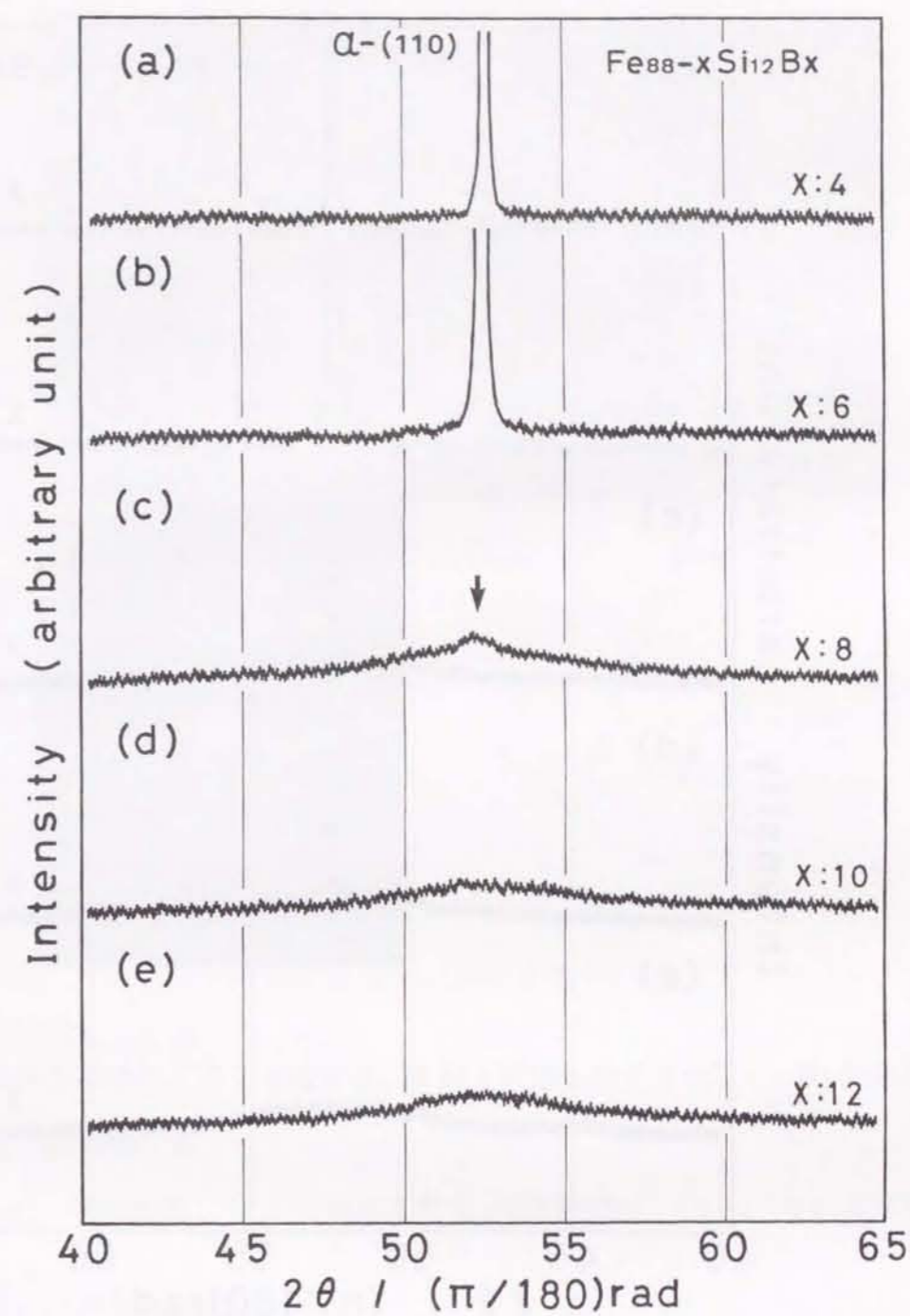


図4-3 液体急冷後に、523 Kで0.6 Ms 時効した  $\text{Fe}_{88-x}\text{Si}_{12}\text{B}_x$  合金における、B量に伴うX線回折図形の変化

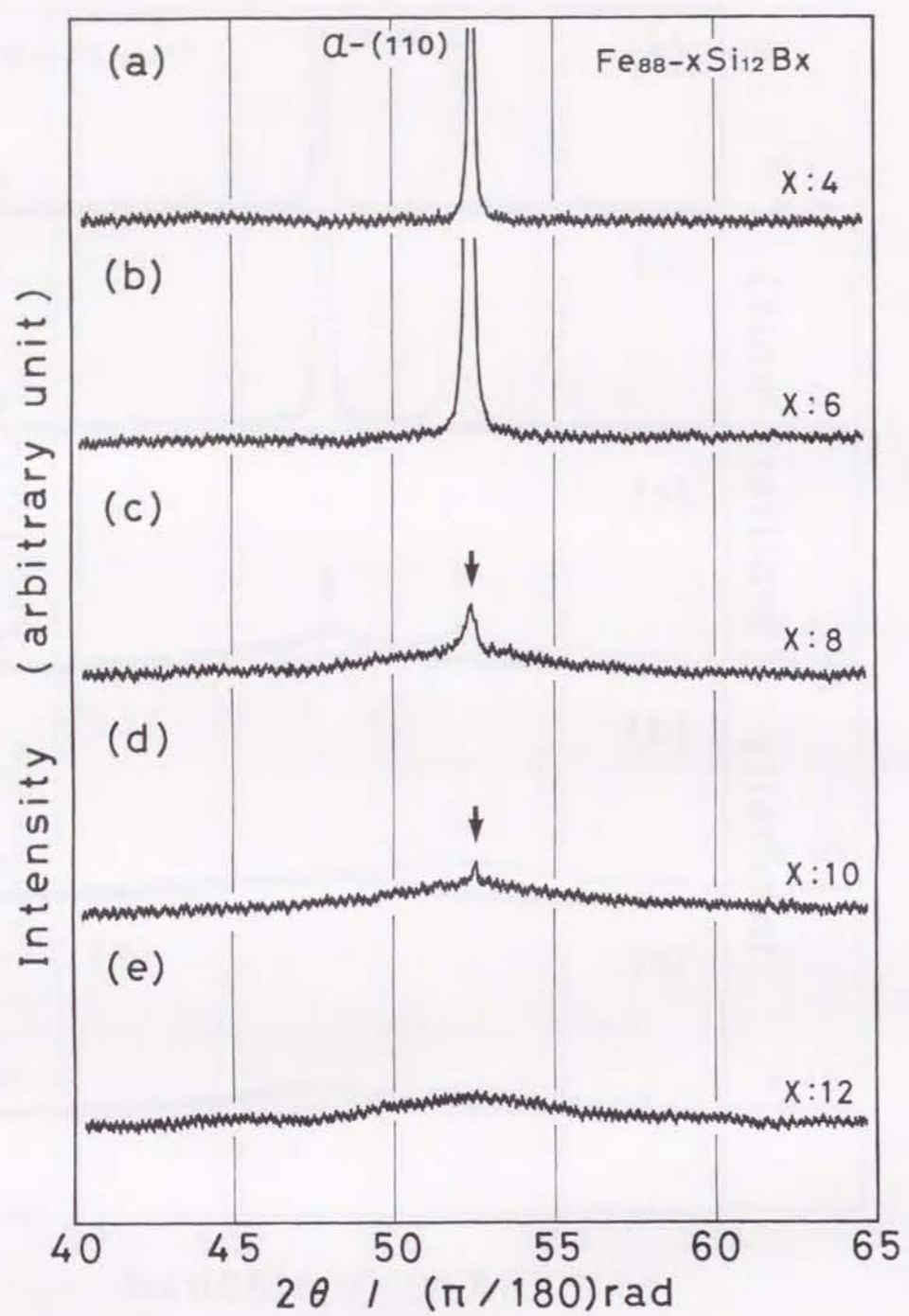


図4-4 液体急冷後に、573Kで0.6Ms時効した $\text{Fe}_{88-x}\text{Si}_{12}\text{B}_x$ 合金における、B量に伴うX線回折図形の変化

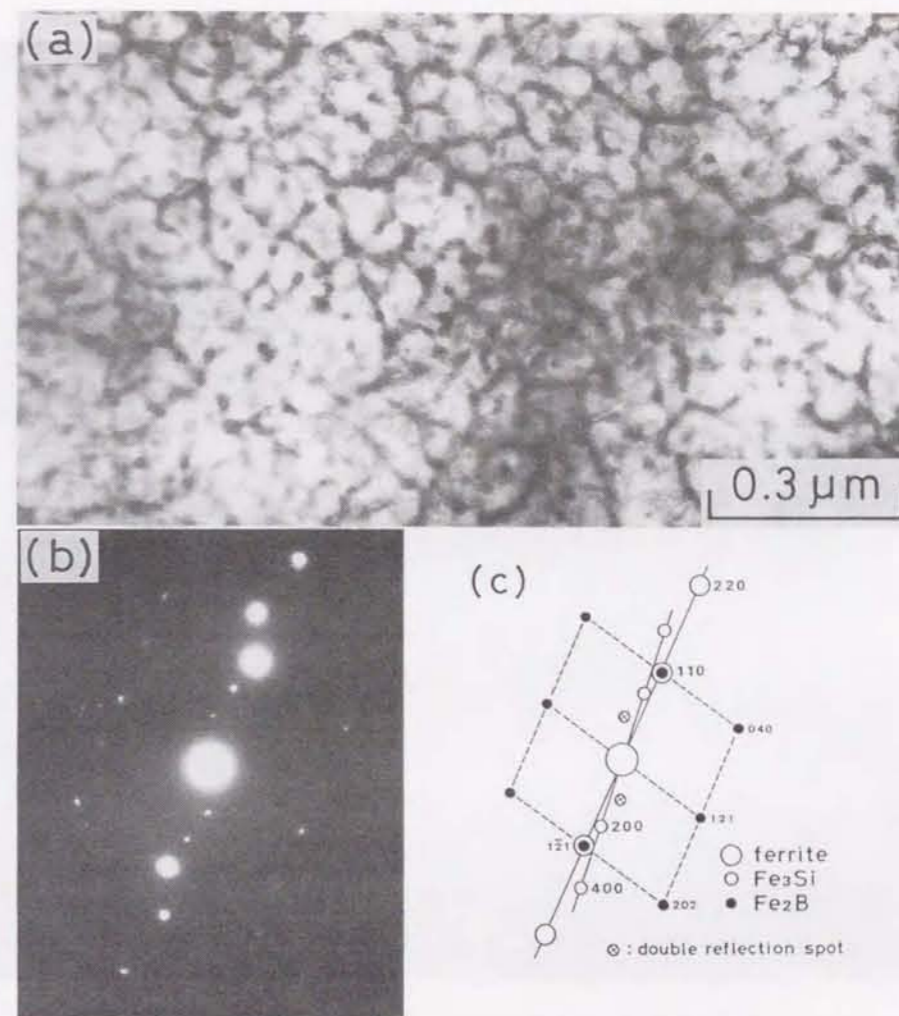


図4-5 液体急冷後に、573Kで0.6Ms時効した $\text{Fe}_{82}\text{Si}_{12}\text{B}_6$ 合金の透過電子顕微鏡写真

(a) 明視野像、(b) 制限視野電子回折図形、(c) (b) の解析結果



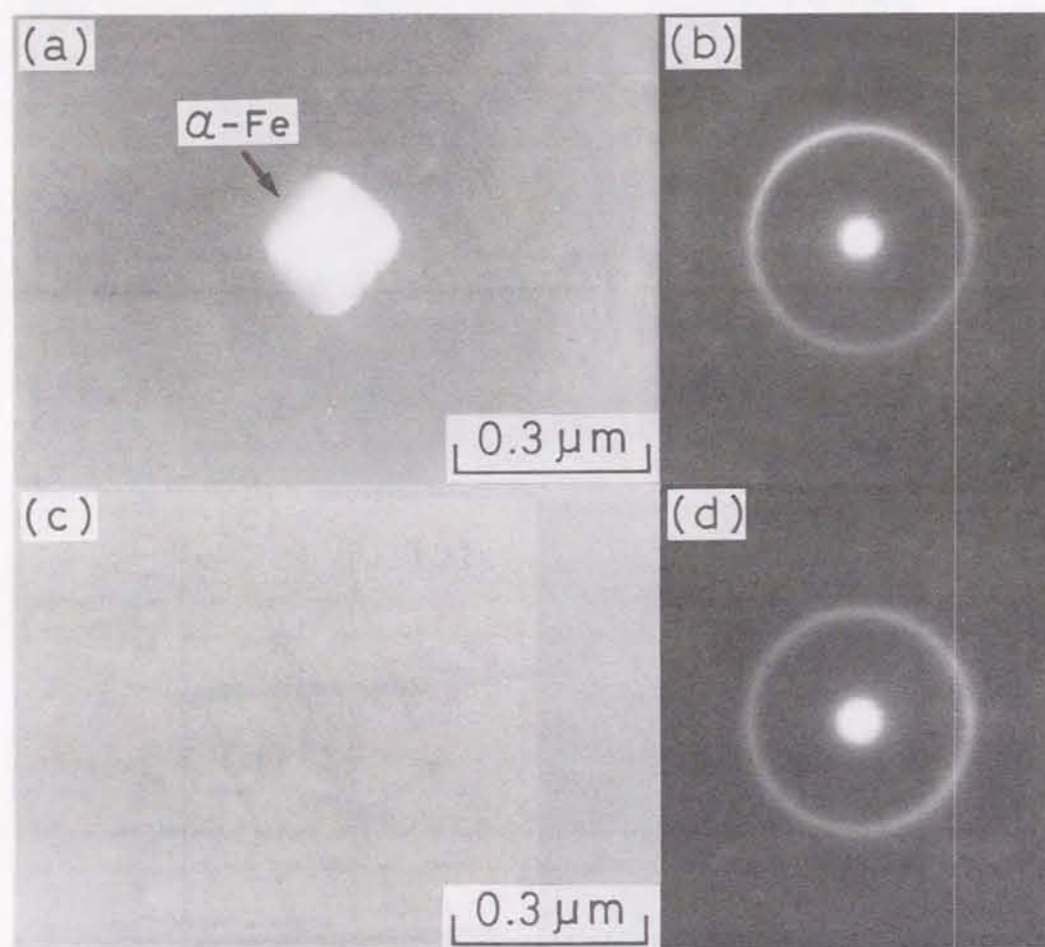


図4-6 液体急冷後に、573 Kで0.6 Ms時効した $\text{Fe}_{88-x}\text{Si}_{12}\text{B}_x$ 合金における、明視野像と制限視野電子回折図形  
(a), (b) X: 8 at%、(c), (d) X: 20 at%

の「角型」の $\alpha\text{-Fe}$ が生成している。ただし、図4-6 (b) の制限視野電子回折図形には、アモルファス相の存在を示すハロー・リングが認められるのみで、 $\alpha\text{-Fe}$ の回折斑点は確認することができない。これに対して、図4-6 (c)、(d) より明らかなように、B量が20 at%の場合には、573 Kで長時間時効を行っても、アモルファス母地からの $\alpha\text{-Fe}$ や化合物相の生成は見いだされない。

#### 4-4 低温時効後の磁気特性

##### 4-4-1 保磁力 ( $H_c$ ) の組成及び時効温度依存性

473、523及び573 Kの各温度で、0.6 Msの時効を行った $\text{Fe}_{88-x}\text{Si}_{12}\text{B}_x$ 合金における、B量と保磁力 ( $H_c$ ) の関係を図4-7に示す。図4-7 (a) の473 Kでの時効に注目すると、保磁力 ( $H_c$ ) は4 at%Bと6 at%Bで、それぞれ830 A/mと690 A/mと大きな値となっている。しかし、B量がこの組成を超えると急激な低下が起こり、8 at%Bでは3.3 A/mに激減している。B量がさらに増大しても、保磁力 ( $H_c$ ) はほとんど変わらず、20 at%Bまでの広い組成範囲で一定値を保っている。図4-7 (b) の523 Kで時効した場合には、前述した473 Kでの時効により得られた結果と同様のB量依存性を示している。B量が4 at%と6 at%の組成での保磁力 ( $H_c$ ) は、それぞれ740 A/mと510 A/mの値となる。ところが、6~8 at%Bを境界として、図4-7 (a) と同じく保磁力 ( $H_c$ ) の著しい減少が生じており、8~20 at%Bの組成範囲で、3 A/m程度の値を保持するようになる。以上の結果は、液体急冷材のデータとほぼ同じであり、保磁力 ( $H_c$ ) に対する523 K以下での時効の効果が小さいことを示している。これに対して、573 Kで時効した場合には、図4-7 (c) に示した保磁力 ( $H_c$ ) のB量依存性に、注目すべき変化が見いだされる。B量が6 at%以下の試料では、保磁力 ( $H_c$ ) の値が大きく、4 at%Bと6 at%Bの

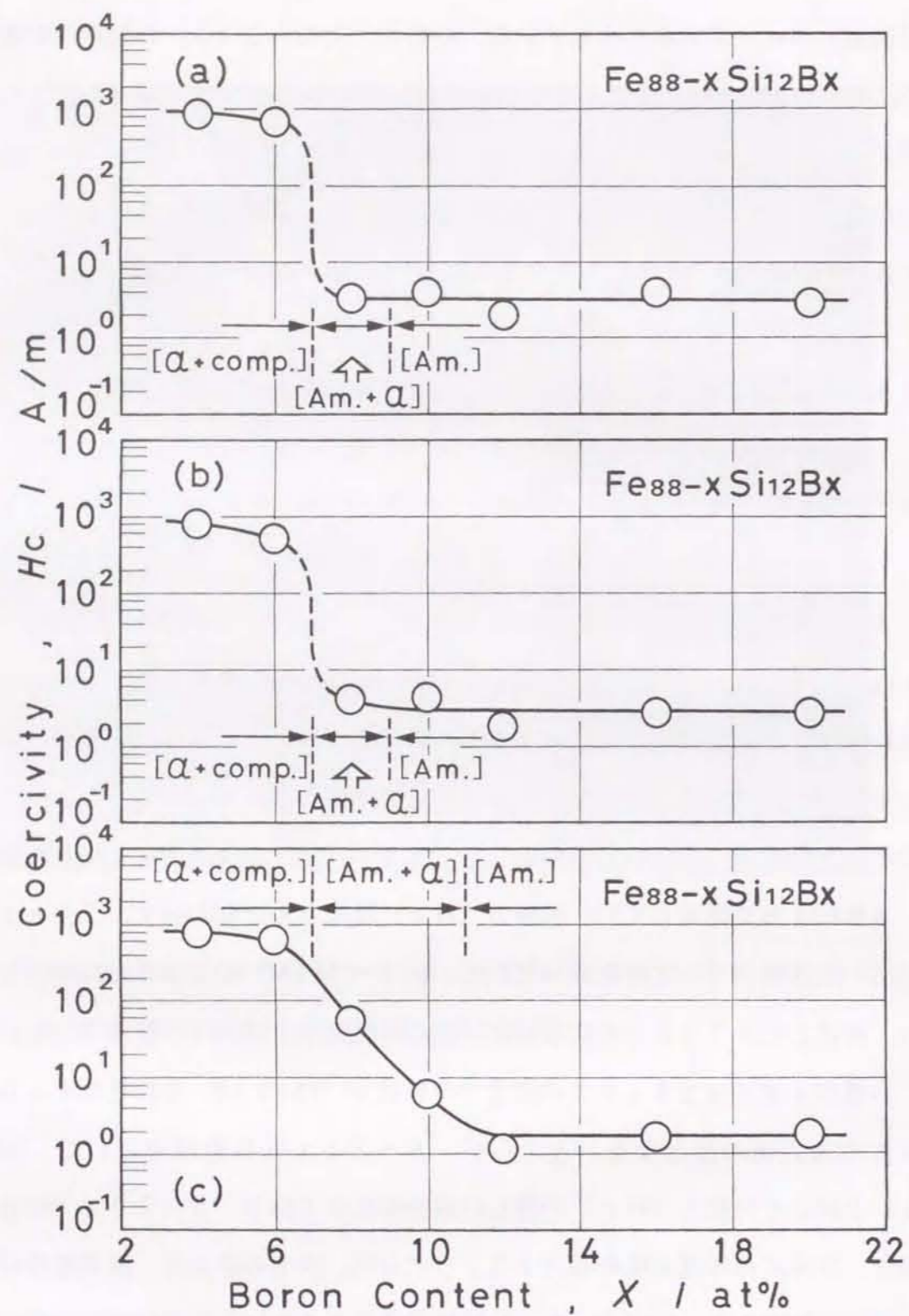


図4-7 液体急冷後に、種々の温度で0.6 Ms 時効した  $Fe_{88-x}Si_{12}B_x$  合金における、B量に伴う保磁力 ( $H_c$ ) の変化  
(a) 473 K、 (b) 523 K、 (c) 573 K

組成において、それぞれ  $740 \text{ A/m}$  と  $620 \text{ A/m}$  に達している。しかし、B量が境界組成を超えて  $8 \text{ at\%}$  になっても、保磁力 ( $H_c$ ) の著しい減少は起こらず、 $52 \text{ A/m}$  の値が得られる。B量の増大に伴って、保磁力 ( $H_c$ ) はそのまま減少して、 $10 \text{ at\% B}$  では  $5.8 \text{ A/m}$  の値を保持する。これらのデータから、 $573 \text{ K}$  での低温時効により、B量が  $8 \text{ at\%}$  及び  $10 \text{ at\%}$  の試料の保磁力 ( $H_c$ ) が増大すると言える。

#### 4-4-2 実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の組成及び周波数依存性

図4-8から図4-10に、 $473$ 、 $523$ 及び $573 \text{ K}$ の各温度で、 $0.6 \text{ Ms}$  時効した試料における、測定周波数の増大に伴う実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の挙動を示す。これらの図の(a)にはB量が  $4 \text{ at\%}$  と  $8 \text{ at\%}$  の試料、そして(b)には  $12 \text{ at\%}$  と  $16 \text{ at\%}$  の試料で得られた周波数特性を示している。時効温度を  $473 \text{ K}$  とした試料についての、実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の周波数依存性から検討を行う。図4-8 (a) に○印で表した  $4 \text{ at\% B}$  の場合を見ると、 $1 \text{ kHz} \sim 10 \text{ MHz}$  までの周波数を通じて、実効透磁率 ( $\mu_e$ ) はほとんど変化せず、液体急冷材と同程度の  $60$  前後の値のみである。一方、△印で表した  $8 \text{ at\% B}$  の場合には、 $1 \text{ kHz}$  での実効透磁率 ( $\mu_e$ ) は  $3200$  であり、周波数の増大に伴って連続的に低下して、 $1 \text{ MHz}$  に達すると  $840$  まで減少する。これに対して、B量が  $12 \text{ at\%}$  と  $16 \text{ at\%}$  の試料では、双方ともほとんど同じ周波数特性を示している。すなわち、○印の  $12 \text{ at\% B}$  と△印の  $16 \text{ at\% B}$  の試料における、 $1 \text{ kHz}$  での実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の値は、それぞれ  $3600$  と  $2900$  である。両者は周波数の増加とともに同じように減少を続けて、 $1 \text{ MHz}$  では前者が  $720$  そして後者が  $780$  の値となっている。図3-10と図4-8を比較すると、高B濃度つまり  $12 \text{ at\% B}$  と  $16 \text{ at\% B}$  の試料の実効透磁率 ( $\mu_e$ ) は、 $473 \text{ K}$  での時効によりほとんど変化していない。しかし、B量が  $8 \text{ at\%}$  の場合には、 $1 \text{ MHz}$  付近での低下が著しくな

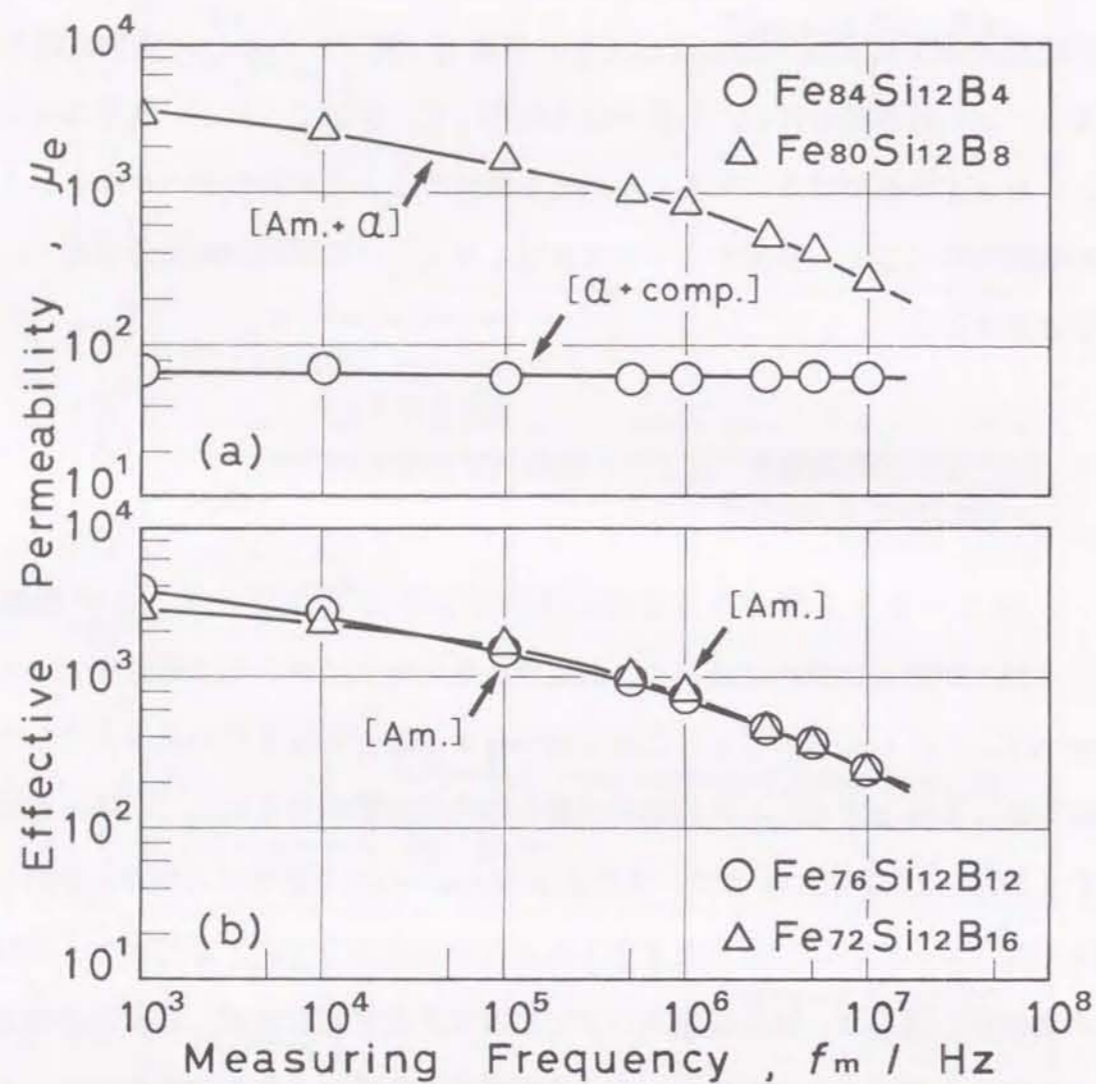


図4-8 液体急冷後に、473 Kで0.6 Ms 時効した  $\text{Fe}_{88-x}\text{Si}_{12}\text{B}_x$  合金における、実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の周波数依存性  
(測定磁場: 0.8 A/m)

ることが分かる。

523 Kで時効した場合の、実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の周波数依存性について検討を加える。図4-9 (a) に○印で示した、B量が4 at%の試料には、473 Kで時効した場合と同様の挙動が認められる。1 kHzでの実効透磁率 ( $\mu_e$ ) は70に過ぎず、周波数が増大してもほぼ同じ値を保っている。しかし、△印で示したB量が8 at%の試料には変化が生じており、1 kHzでは780の値に低下している。そして、周波数の増大に伴う減少傾向は、500 kHz付近から大きくなる。図4-9 (b) に示した、B量が12 at%と16 at%の試料については、図4-8 (b) の473 Kで時効した場合と、周波数特性がほとんど同じである。図3-10と比較すると、8 at%Bの試料の実効透磁率 ( $\mu_e$ ) は、全周波数範囲で低下していることが分かる。

時効温度が573 Kに上昇すると、図4-10 (a) の実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の周波数依存性に、注目すべき変化が起こっている。図中に○印で示した、B量が4 at%の試料については、473 Kと523 Kで時効した場合と、ほぼ同様の周波数依存性が得られる。しかし、△印で示した8 at%Bの試料の特性曲線には、第3章の図3-14 (b) における、ソフト・フェライトのそれと非常に類似した挙動が見い出される。すなわち、1 kHzでの実効透磁率 ( $\mu_e$ ) を見ると、その値は2150であるが、「kHz周波数領域」では周波数増大に伴う減少がほとんど起こらず、1 MHzにおいても1800の値を保持している。周波数がこれを超えると、実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の急激な減少が生じており、5 MHzと10 MHzでの値は、それぞれ850と410に達する。これに対して、図4-10 (b) の12 at%Bと16 at%Bの試料では、時効温度が473 Kと523 Kの場合と、基本的には同じ周波数特性となっている。ただし、これらの結果と比較すると、573 Kで時効した試料の方が、実効透磁率 ( $\mu_e$ ) は大きな傾きで減少を続けており、1 MHzでの値は、図4-8 (b) と図4-9 (b) の場合よりも小さくなる。図中に○印で示した12 at%Bと、△印で示した16 at%Bで得られた値は、それぞれ430と

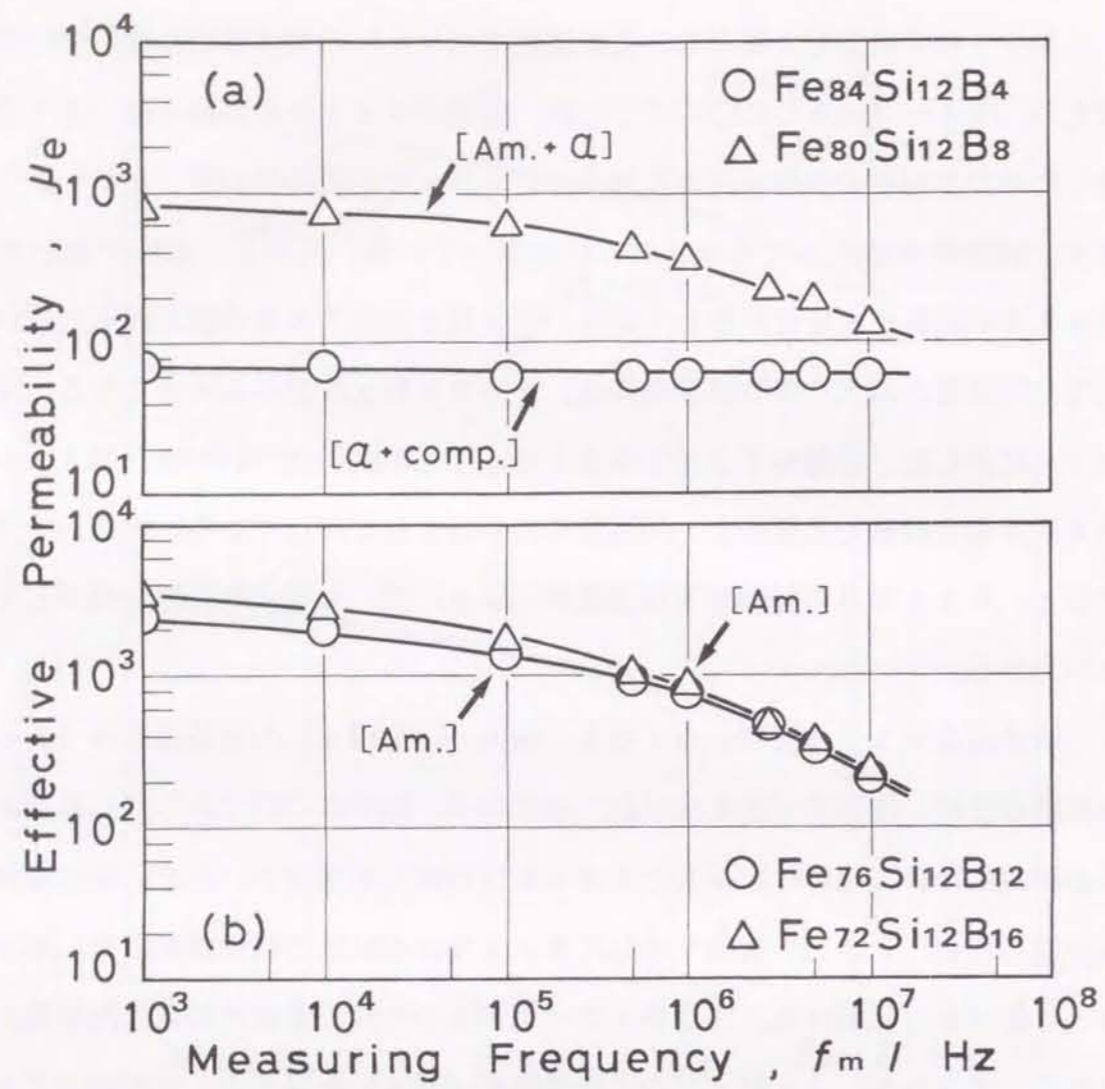


図4-9 液体急冷後に、523Kで0.6Ms時効した $\text{Fe}_{88-x}\text{Si}_{12}\text{B}_x$ 合金における、実効透磁率( $\mu_e$ )の周波数依存性  
 (測定磁場: 0.8 A/m)

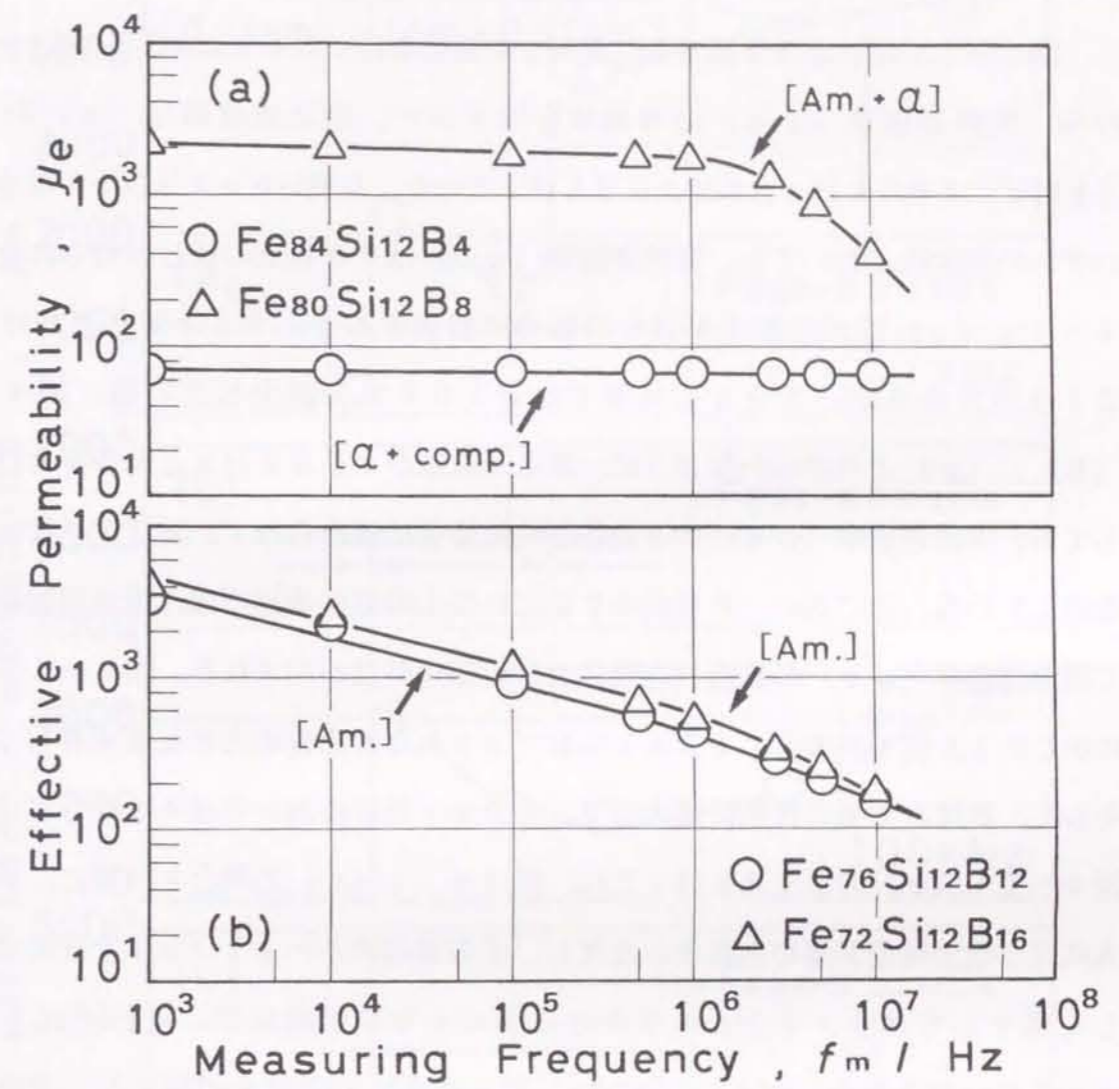


図4-10 液体急冷後に、573Kで0.6Ms時効した $\text{Fe}_{88-x}\text{Si}_{12}\text{B}_x$ 合金における、実効透磁率( $\mu_e$ )の周波数依存性  
 (測定磁場: 0.8 A/m)

530である。

図4-11に、573Kで0.6Msの時効を行った $Fe_{88-x}Si_{12}B_x$ 合金における、実効透磁率( $\mu_e$ )のB量依存性を示す。測定周波数は(a)から順に1kHz、100kHzさらに500kHzである。B量が6at%以下の場合には、いずれの周波数においても、実効透磁率( $\mu_e$ )は70程度の値しか得られない。図4-11(a)に示した1kHzの場合に着目すると、8at%Bにおける値は2150であるが、10at%Bでは1500まで減少している。図4-11(b)、(c)より明らかなように、測定周波数が100kHzと500kHzに達しても、実効透磁率( $\mu_e$ )のB量依存性に変化は認められず、同じように減少傾向を示している。ところが、B量が12at%以上の組成範囲では、測定周波数によって実効透磁率( $\mu_e$ )のB量依存性に著しい相違が見い出される。図4-11(a)に示した1kHzの場合、12at%Bで3800の比較的大きな値を有している。そして、B量とともに次第に増大して、20at%Bにおいては4600に達する。図4-11(b)の100kHzでは、図4-11(a)の場合と同様に、B量の増大に伴う増加傾向が認められる。ただし、その値は図4-11(a)と比較すると著しく低下しており、12at%Bと20at%Bの組成で、それぞれ900と2150の値となる。図4-11(c)に示す500kHzの場合も、実効透磁率( $\mu_e$ )のB量依存性はほとんど同じであるが、その値自体はさらに低下している。

#### 4-4-3 実効透磁率( $\mu_e$ )の組成及び時効温度依存性

図4-12に、473、523及び573Kの各温度で、0.6Msの時効を行った $Fe_{88-x}Si_{12}B_x$ 合金における、1MHzでの実効透磁率( $\mu_e$ )とB量の関係を示す。図4-12(a)の473Kで時効した場合、6at%B以下では70の値に過ぎないが、B量がこれを超えると増大が生じて、8at%Bでは840に達している。そして、B量の増加とともに緩やかな変化を続けて、20at%Bでは530

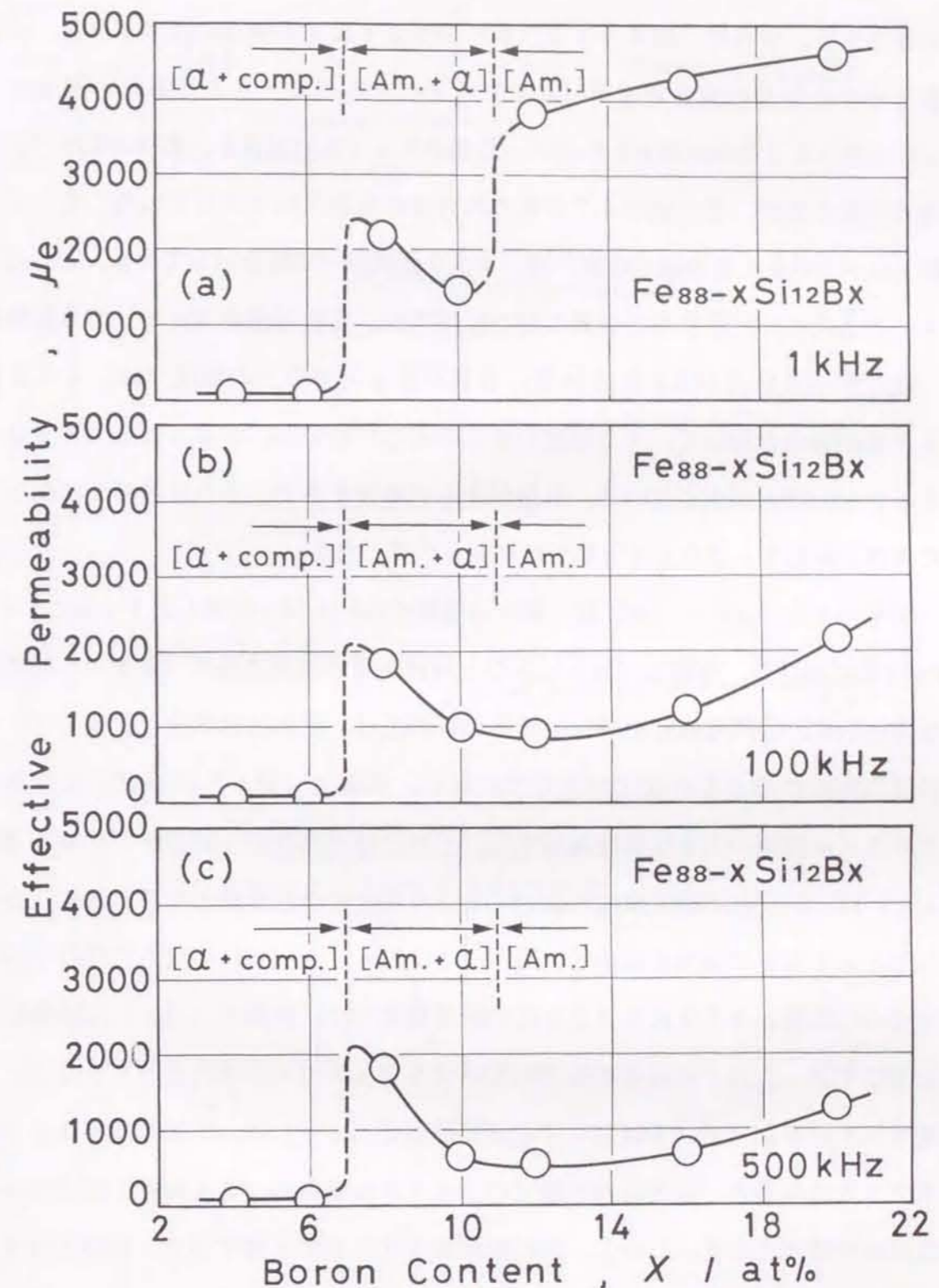


図4-11 液体急冷後に、573Kで0.6Ms時効した $Fe_{88-x}Si_{12}B_x$ 合金における、実効透磁率( $\mu_e$ )のB量依存性  
(a) 1kHz、(b) 100kHz、(c) 500kHz

まで低下する。さらに、図4-12 (b) の523 Kでの時効に注目すると、4 at % Bと6 at % Bの実効透磁率 ( $\mu_e$ ) はそれぞれ60と85であり、図4-12 (a) とほとんど相違が認められない。B量が8 at %になると、実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の増大が起こるが、その値は473 Kの場合よりも小さい350である。そして、B量が10~20 at %の組成範囲では、750前後の一定値を示している。ところが、図4-12 (c) に示す573 Kの時効温度では、実効透磁率 ( $\mu_e$ ) のB量依存性に、注目すべき変化が見い出される。B量が6 at %以下の組成では、473 Kと523 Kの場合と同じく、70程度の値しか得られないが、8 at % Bで1800に達する著しい増大が生じている。B量がさらに増加すると、500前後まで低下した後再び上昇して、20 at % Bでは980の値となる。

図4-13 (a)、(b) に、種々の温度で0.6 Ms時効した $Fe_{88-x}Si_{12}B_x$ 合金における、保磁力 ( $H_c$ ) 及び1 MHzでの実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の時効温度依存性を示す。○印で表した4 at % Bの試料では、液体急冷状態と比較して、これらの磁気特性にほとんど変化が生じていない。保磁力 ( $H_c$ ) はほぼ一定であり、800 A/m前後の大きな値を保持する。これとは対称的に1 MHzでの実効透磁率 ( $\mu_e$ ) は、いずれの時効温度においても60程度の小さな値となる。次に、△印で表した8 at % Bの場合を見ると、図4-13 (a)、(b) の双方に注目すべき挙動が認められる。473 Kと523 Kの時効温度では、保磁力 ( $H_c$ ) は液体急冷状態と同じく3.5 A/m程度の値であるが、573 Kでの時効によって52 A/mまで増大している。一方、1 MHzでの実効透磁率 ( $\mu_e$ ) は、時効温度が473 Kから523 Kになると、液体急冷状態での1850の値から、840そして350へと一度は減少傾向を示す。しかし、時効温度が573 Kに上昇すると、再び1800に達する大きな値が得られている。□印の12 at % Bの場合には、保磁力 ( $H_c$ ) と1 MHzでの実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の双方で、同じような時効温度依存性が見い出される。前者は473 Kと523 Kで、それぞれ1.9 A/mと1.8 A/mのほぼ同じ値を持つが、573 Kになると1.1 A/mに低下する。後者についても、473 K

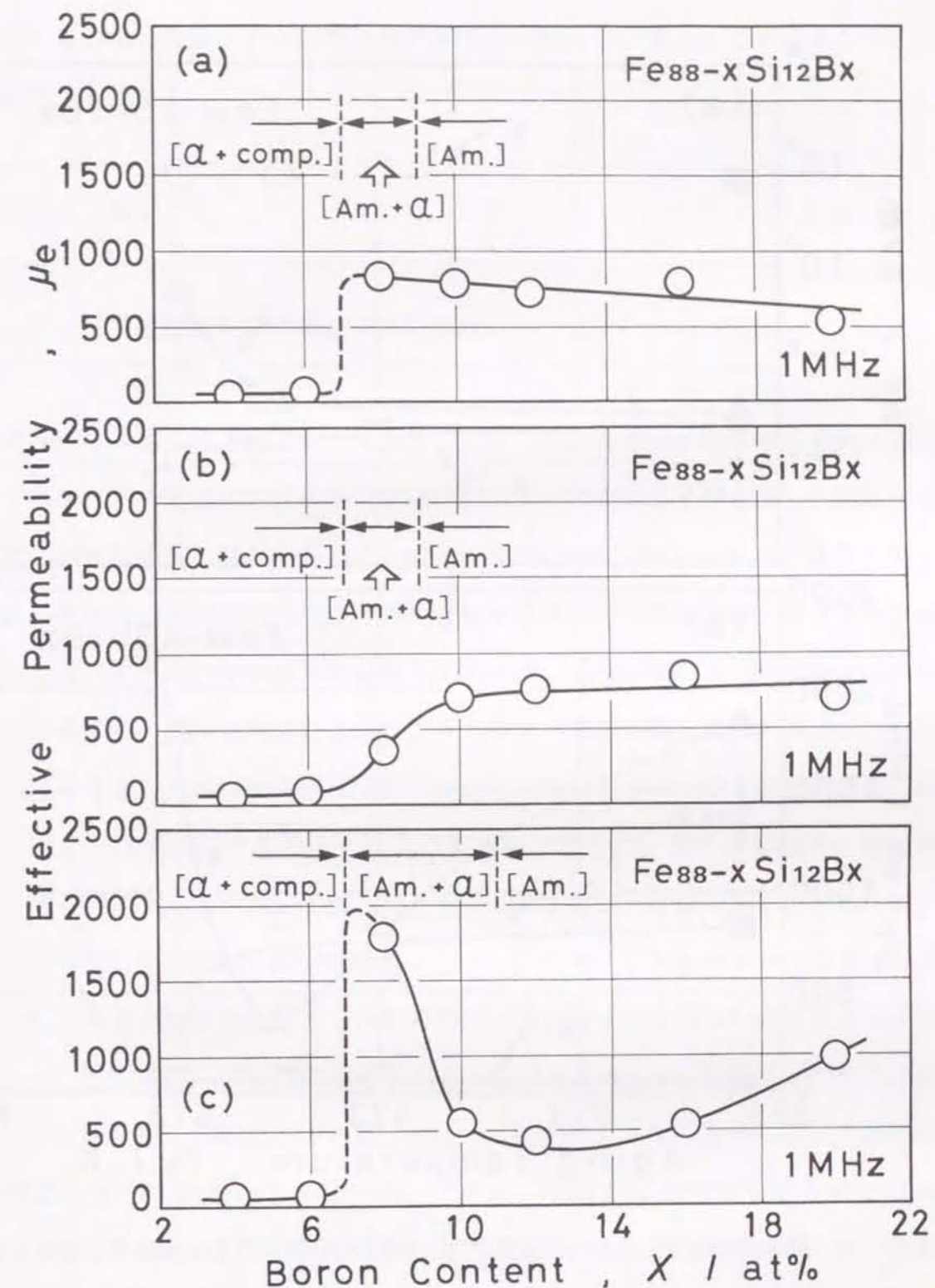


図4-12 液体急冷後に、種々の温度で0.6 Ms時効した $Fe_{88-x}Si_{12}B_x$ 合金における、1 MHzでの実効透磁率 ( $\mu_e$ ) のB量依存性  
(a) 473 K、(b) 523 K、(c) 573 K

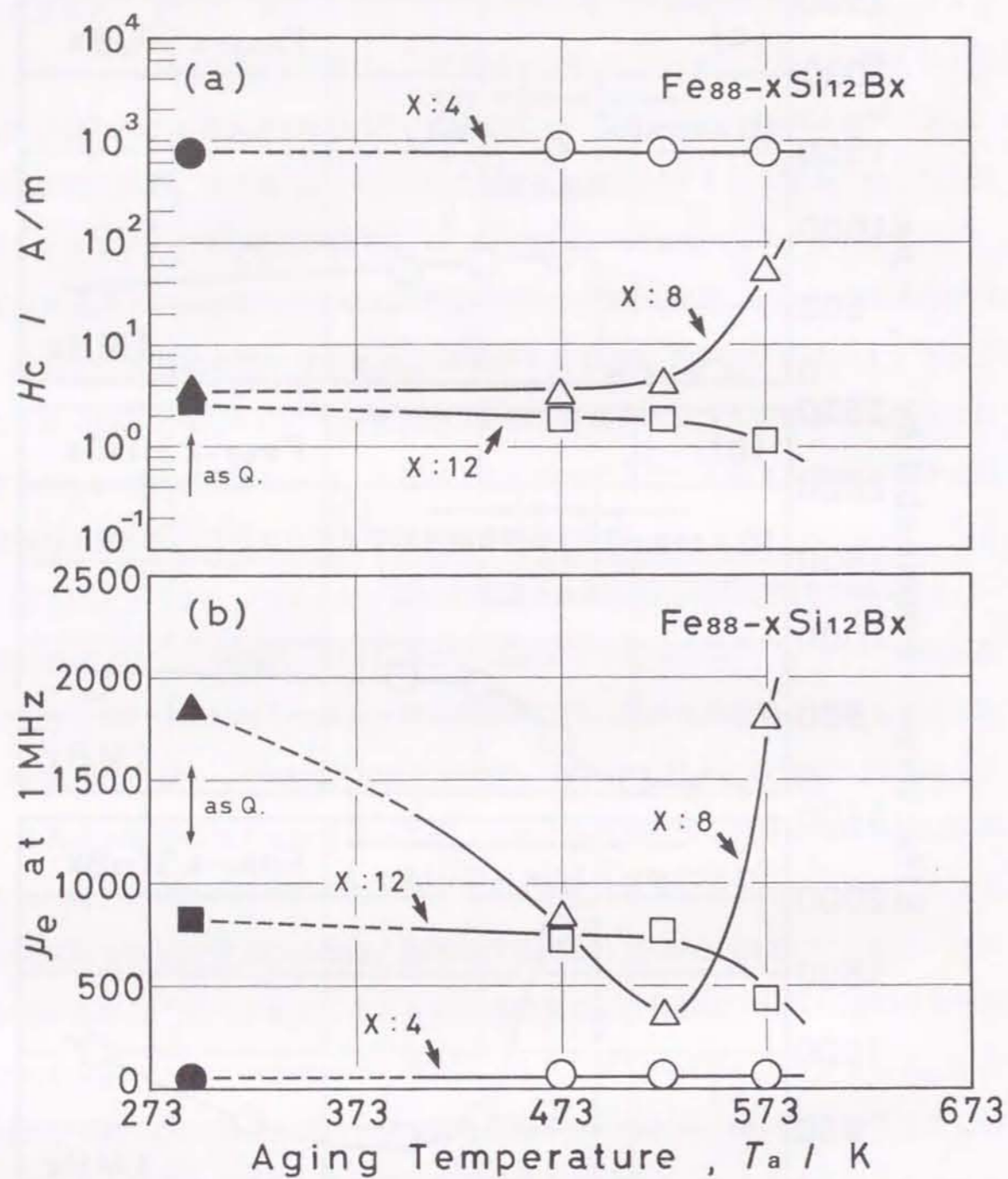


図4-13 液体急冷後に、種々の温度で0.6Ms時効した $Fe_{88-x}Si_{12}B_x$ 合金における、磁気特性の時効温度依存性  
(a) 保磁力 (Hc)、 (b) 実効透磁率 ( $\mu_e$ )

と523Kの場合には750程度の値であるのに対して、573Kでは430までの減少が起こっている。

#### 4-5 考察

##### 4-5-1 組織に及ぼす低温時効の効果

図4-2~図4-4の(a)、(b)に示した、X線回折図形から判断すると、6at%B以下の組成における時効組織は $\alpha-Fe$ のみである。しかし、図4-5の透過電子顕微鏡観察の結果から、この組成範囲では粒径が80nm程度の $\alpha-Fe$ のほかに、 $Fe_3Si$ が存在することが明らかになった。以上の事実は、6at%B以下の組成では、アモルファス相の生成は認められず、結晶組織になるとのInoueら<sup>[58]</sup>の報告と一致する。液体急冷法によってアモルファス単相が得られる、8at%Bの組成に注目すると、低温時効に伴ってアモルファス母地から $\alpha-Fe$ の生成が起こっている。図4-2~図4-4の(c)より明らかなように、573K以下の各温度で0.6Ms時効すると、8at%Bで $\alpha-Fe$ の回折ピークが出現している。また、図4-6(a)の透過電子顕微鏡写真によって、「角型」の $\alpha-Fe$ の存在を確認することができる。時効温度が573Kの場合には、図4-4(d)の10at%Bの組成においても、 $\alpha-Fe$ の生成を示す小さな回折ピークが存在する。これらの結果より、573K以下の低温度での0.6Msの時効によって、アモルファス母地から結晶相が生成していることが分かる。ただし、 $\alpha-Fe$ が生成する8at%Bと10at%Bの組成は、図3-1に示したアモルファス相生成範囲における、低B濃度側の限界付近に位置している。これに対して、図4-4(e)の12at%Bの組成においては、573Kでの時効で $\alpha-Fe$ の回折ピークの存在は認められない。さらに、図4-6(c)、(d)に示すように、B量が20at%の組成では、573Kで0.6Msの時効を行っても結晶化は見い出されず、アモルファス単相の

ままとされている。このような事実から、同じように図3-1のアモルファス相生成範囲に属するにもかかわらず、10at%B以下の組成で得られるアモルファス相は、熱的により不安定であると考えられる。

低温時効に伴うアモルファス相の熱的安定性が、12at%B量を境界にして異なる理由について、Duboisら<sup>(51)</sup>が提唱した構造モデルを用いて考察する。彼らは、Fe-B系アモルファス合金の内部構造について、メスバウアー分光法によって詳細な検討を行っている。それによると、Fe量が約80at%以下の場合には、B原子を囲む隣接Fe原子数の平均値 $\langle Z \rangle$ は9となる。ところが、Fe量が約80at%以上の場合には、平均値 $\langle Z \rangle$ に著しい増大が生じる。これらの結果に基づいて、 $Fe < 80 \text{ at } \%$ の組成ではアモルファス相が、図4-14に示す構造ユニットを持つとの解釈を行った。この構造は、B原子を中心にした三角プリズムを基本にして、その各側面に8面体の半分が配置されており、以下このような内部構造を持つ領域を「A<sub>B</sub>」と標記する。一方、 $Fe > 80 \text{ at } \%$ の組成のアモルファス相は、次の2つの領域から成り立っていると考えた。1つは基本的な構造ユニットとして、図4-14の原子配置を有する「A<sub>B</sub>」である。そして、もう1つは「A<sub>B</sub>」の間に存在する、Fe原子のみで占められる領域であり、以下これを「A<sub>Fe</sub>」と標記する。彼らは、このような考え方に立って、さらにFe-Si-B系アモルファス合金に構造モデルを拡張している<sup>(50),(52)</sup>。 $Fe > 80 \text{ at } \%$ のFe-B系アモルファス合金にSiを添加した場合、Si原子は同じく半金属元素であるB原子と最隣接になることを避けて、Fe原子にのみで占められた「A<sub>Fe</sub>」に配置される。そして、Si原子が「A<sub>Fe</sub>」に入り得る限界組成を超えると、アモルファス相の内部構造は、Si原子を含む「A<sub>B</sub>」へと変化する。この場合のSiの臨界濃度( $X_{Si}$ )は、B濃度を $Y_B$ とすると、次式で示される。

$$X_{Si} = a \left( 1 - \frac{Y_B}{\beta} \right) \quad (4-1)$$

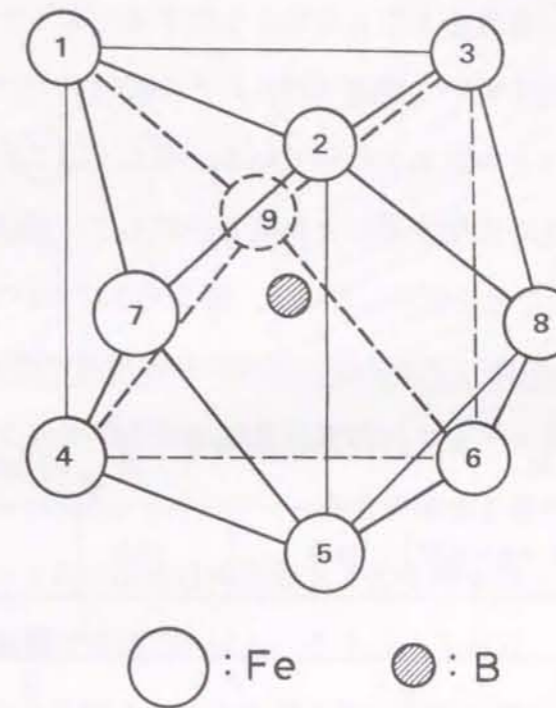


図4-14 B原子を中心にした三角プリズムと、3個の半8面体から構成されたアモルファス相の構造ユニット



ただし、  $a : 0.25$   
 $\beta : 0.20$

高原と松田<sup>(92)</sup>は、B量を12 at%としたFe-Si-B系アモルファス合金について、結晶化温度 ( $T_x$ )、硬度 ( $H_v$ ) さらにメスバウアー分光法による内部磁場とアイソマー・シフトの測定を行っている。そして、これらの諸物性のSi量依存性が、10 at%付近で変化することを明らかにして、前述した構造モデルから予測される結果と一致することを報告している。図3-1において破線で表しているのが、式(4-1)から得られた、アモルファス相の内部構造に変化が起こる限界線である。以上述べたように、Fe-Si-B系合金におけるアモルファス相の生成範囲は、次の2種類の領域に分けることができる。

【領域I】 : Fe原子とSi原子からなる「A<sub>Fe</sub>」と、Fe原子とB原子からなる「A<sub>B</sub>」の双方で構成される。

【領域II】 : Fe原子、Si原子さらにB原子からなる「A<sub>B</sub>」のみで構成される。

図4-15に示しているのは、Fe<sub>88-x</sub>Si<sub>12</sub>B<sub>x</sub>合金におけるアモルファス構造の模式図である。図4-2~図4-4に示した、アモルファス単相領域での回折ピークの出現は、上記の構造モデルを用いると、次のように説明される。573 K以下での低温時効によって $\alpha$ -Feが生成する、8 at%Bと10 at%Bの組成は、図4-15では【領域I】に位置しており、「A<sub>Fe</sub>」と「A<sub>B</sub>」から成り立っている。そして、Fe原子とSi原子で構成される「A<sub>Fe</sub>」は、Fe原子とB原子で構成される「A<sub>B</sub>」よりも熱的に不安定と考えられる。このような理由から、本研究で見いだされたアモルファス母地からの $\alpha$ -Feの生成は、【領域I】に存在する「A<sub>Fe</sub>」の結晶化によるものと解釈できる。図4-1に着目すると、B量が8 at%と12 at%の組成では、DSC曲線に第1発熱ピークと第2発熱ピークの双方が認められる。したがって、本研究で得られた結果から、12 at%Bの組成も【領域I】に属していると推定される。図4-1(b)より明らかなように、この組成では第1発熱ピーク

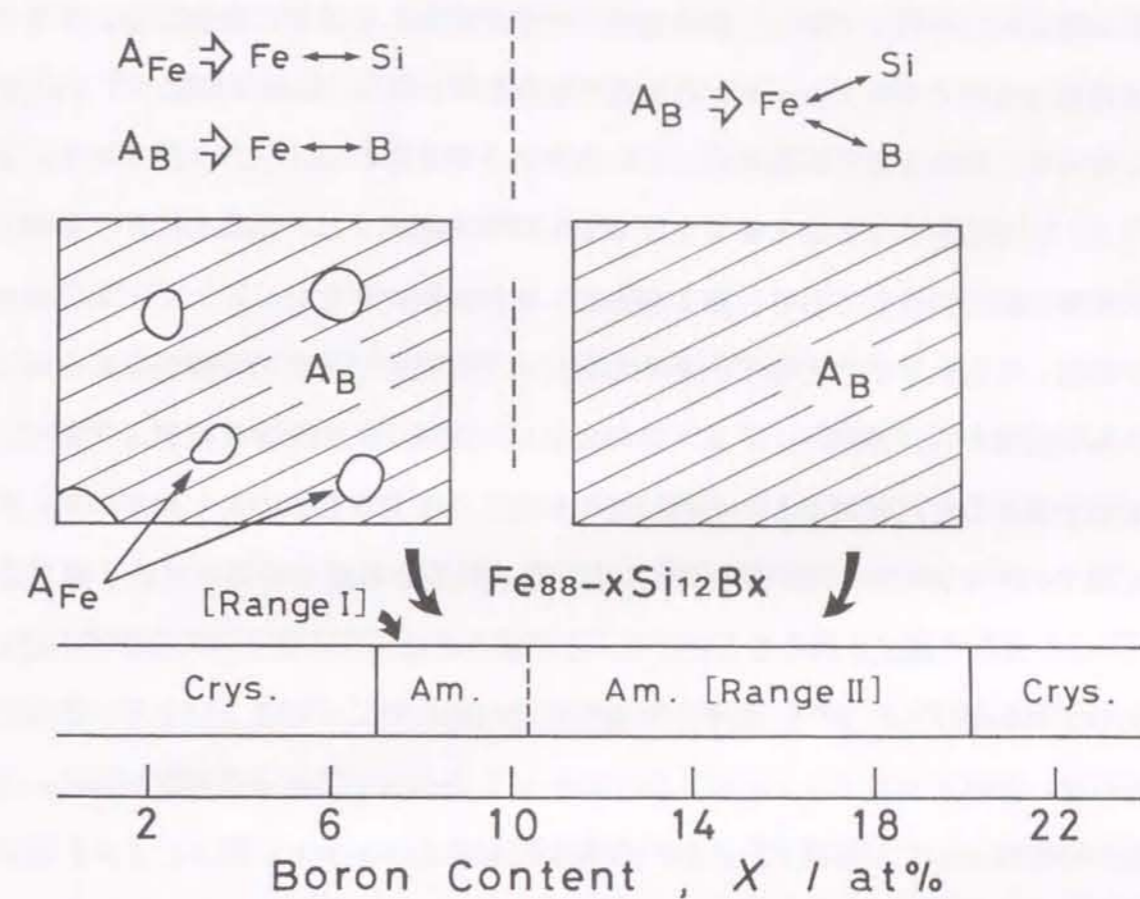


図4-15 Fe<sub>88-x</sub>Si<sub>12</sub>B<sub>x</sub>合金における、Duboisら<sup>(50)</sup>によって提唱されたアモルファス構造の模式図

が高温側に移行しており、第2発熱ピークに近接した位置に存在する。573 Kで低温時効を行っても、 $\alpha$ -Feの生成が起こらないのは、結晶化温度( $T_{x1}$ )の上昇に伴って、熱的安定性が高くなっているためと考えられる。一方、図4-1(c)、(d)を見ると、16 at%Bと20 at%Bの組成では、結晶化に伴う発熱ピークの形態に変化が生じており、第1発熱ピークは検出できない。そして、第2発熱ピークが著しく増大するとともに、その右肩に小さな発熱ピークの分離が認められる。これらの結果から、B量が12 at%の組成は[領域I]の限界に位置しており、この組成を超えると[領域II]への構造変化が起こると見なされる。したがって、高B濃度域でのアモルファス相の内部構造は、Fe原子とB原子のほかにSi原子を含む「AB」のみで構成されることになる。この場合には、Si原子の入るサイトとして、次の2つが挙げられる<sup>(52)</sup>。まず、B濃度を局所的に高くすることにより、B原子の存在しない領域を生じさせて、Si原子のサイトを確保するものと推定される。もう一つの可能性として、「AB」における基本的な構造ユニット(図4-14)には属さず、しかもB原子とは隔絶された空隙に配置することが考えられる。図4-1(c)、(d)に示すように、[領域II]のアモルファス相は、835 K程度の結晶化温度( $T_{x2}$ )を有しており、熱的安定性が優れている。以上の理由から、573 K以下の低温度で時効しても、結晶化に伴う $\alpha$ -Feの生成が起こらないと解釈される。これまでの検討結果から、アモルファス相生成範囲の限界付近で $\alpha$ -Feが出現したのは、その組成が[領域I]に属するためと説明できる。言い換えると、「AFe」と「AB」の2種類の内部構造がアモルファス相中に存在している事実が、低温時効に伴う $\alpha$ -Feの生成をもたらした原因と推定される。

#### 4-5-2 保磁力(Hc)に及ぼす低温時効の効果

図4-2~図4-4のX線回折図形と、図4-7に示した保磁力(Hc)のB量依存性を比較すると、各時効温度において両者に対応性が認められる。図4-7

(a)の時効温度を473 Kとした場合を見ると、保磁力(Hc)は6 at%B以下の組成で、700 A/m以上の大きな値を示している。一方、図4-2(a)、(b)より明らかなように、B量が4 at%と6 at%の組成では、 $\alpha$ -Feの強い回折ピークが出現している。これらの事実から、 $\alpha$ -Feの存在が保磁力(Hc)の著しい増大に寄与することが分かる。次に、B量が8 at%以上の組成範囲に注目すると、8 at%Bではアモルファス相と $\alpha$ -Feの共存組織、そして10 at%B以上ではアモルファス単相となっている。これに対して、保磁力(Hc)は8~20 at%Bの広い組成範囲で、3.5 A/m程度の一定値を示しており、 $\alpha$ -Feの出現に伴う相違が見い出されない。この理由として、時効温度が低いため $\alpha$ -Feの生成量が少ないことと、残留している内部応力が保磁力(Hc)に影響を与えていることが挙げられる。図4-3と図4-7(b)を比較すると、523 Kで時効した場合のX線回折図形と、保磁力(Hc)の挙動も良く対応している。これらの結果から、473 Kと523 Kのいずれの温度で時効しても、その組織と保磁力(Hc)に与える影響は、本質的に変わりがないと判断される。ところが、時効温度が573 Kになると、図4-7(c)に示した保磁力(Hc)のB量依存性に、注目すべき変化が生じている。すなわち、B量が8 at%の組成で保磁力(Hc)の増大が起こり、52 A/mの大きな値を持つようになる。図4-4(c)のX線回折図形と図4-6(a)の透過電子顕微鏡組織から、このような現象は、低温時効に伴う $\alpha$ -Fe微粒子の生成に起因すると考えられる。

Fe-Si-B系アモルファス合金を時効すると、 $\alpha$ -Fe微粒子が生成して保磁力(Hc)の増加を招くことは、すでに他の研究者によって報告されている<sup>(49),(53)</sup>。そして、 $\alpha$ -Fe微粒子が磁壁の移動に対するピンニング・サイトとして作用することが、その理由として挙げられている。図4-6(a)に示すように、573 Kで時効を行った場合には、約0.2  $\mu$ mの粒径を持つ「角型」の $\alpha$ -Feが、アモルファス母地から生成している。以上の理由から、本研究で見いだされた $\alpha$ -Fe微粒子も、保磁力(Hc)の増加に対して、同じ役割を果たしていると思なされる。これまでの

研究においては、高温度で短時間時効を行った場合の $\alpha$ -Feの生成挙動と、その保磁力(Hc)への影響が検討されている。本研究の結果より、573 K以下の低温度で長時間時効した場合にも、同じ現象が生じることが分かる。ただし、 $\alpha$ -Fe微粒子が生成するのは、図3-1及び図4-15の[領域I]に位置する、8at%Bと10at%Bの組成である。図4-7(c)におけるアモルファス単相領域に注目すると、B量が12~20at%の組成範囲で、保磁力(Hc)は1.4 A/m程度の小さな値を示している。したがって、[領域II]に存在するアモルファス相においては、液体急冷時に導入された内部応力は、573 Kでの時効により完全に除去されたものと解釈できる。

#### 4-5-3 実効透磁率( $\mu_e$ )に及ぼす低温時効の効果

Fe-Si-B系アモルファス合金のような金属系材料の場合、その高周波磁特性を支配するのは、前章で指摘したようにヒステリシス損と渦電流損である<sup>(94)</sup>。このため、実効透磁率( $\mu_e$ )は双方の大きさ及びそれらの釣り合いを反映していると見なされる。本項では、473、523及び573 Kの各温度で時効した試料における、実効透磁率( $\mu_e$ )の周波数特性から検討を行う。図4-8~図4-10の(a)に注目すると、 $\Delta$ 印で表した8at%Bの周波数特性が、時効温度によって大きく異なることが分かる。図4-8(a)と図4-9(a)に示した、時効温度が473 Kと523 Kの場合を比較すると、1 kHzから10 MHzまでの周波数を通じて、後者の方が小さな値を有している。さらに、図4-10(a)に $\Delta$ 印で表した、時効温度が573 Kの場合には、図3-14(b)のソフト・フェライトの場合と良く似た特性曲線となっている。これに対して、図4-2~図4-4のX線回折図形より明らかなように、B量が8at%の試料における時効組織は、いずれもアモルファス相と $\alpha$ -Feの共存組織である。したがって、実効透磁率( $\mu_e$ )の周波数特性の相違は、アモルファス母地中に生成した $\alpha$ -Feの量や、その分布状態の影響によると考えら

れる。前述したように、アモルファス相生成範囲の限界付近に位置する、8at%Bと10at%Bの試料を、473~573 Kで0.6 Ms時効すると、 $\alpha$ -Fe相とアモルファス相の共存組織が見いだされる。そして、前者を573 Kで時効した場合には、1 MHzで1800の大きな値を得ることができる。一方、図4-8~図4-10の(a)に $\circ$ 印で表した、B量が4at%の組成では、いずれの時効温度においても10 MHzまでの周波数を通じて、100以下の値しか得られない。この組成は、図3-1のアモルファス相生成範囲から外れており、図4-5に示すように $\alpha$ -FeとFe<sub>3</sub>Siの共存組織である。さらに、図4-7に注目すると、保磁力(Hc)が著しく増大していることから、ヒステリシス損の増大効果が磁気特性の支配因子となり、実効透磁率( $\mu_e$ )の低減をもたらしたと推定される。

図4-8~図4-10の(b)に示した、B量が12at%と16at%の試料で得られた、実効透磁率( $\mu_e$ )の周波数依存性について検討を行う。図4-8(b)と図4-9(b)を比較すると、時効温度が473 Kと523 Kの場合には、両者に著しい相違は認められない。しかし、図4-10(b)より明らかなように、573 Kで時効した場合には、実効透磁率( $\mu_e$ )の減少の傾きがやや顕著となる。例えば、図中に $\Delta$ 印で表した16at%Bの試料に着目すると、1 kHzでの4200の値が、1 MHzに達すると530まで低下している。これらの事実から、時効温度が573 Kになると、内部応力が完全に除去されていると判断される。図4-7(c)における、12at%B以上の組成で見いだされる保磁力(Hc)の低下が、ヒステリシス損の著しい減少を招いたために、1 kHzでは比較的大きな実効透磁率( $\mu_e$ )が得られたと解釈できる。しかし、内部応力の除去効果は、「MHz周波数領域」になると、渦電流損の増大に寄与するようになる。以上の理由から、ヒステリシス損は小さいにもかかわらず、全体の高周波損失が大きくなり、実効透磁率( $\mu_e$ )の急激な低下が生じたと考えられる。

これまで述べた、実効透磁率( $\mu_e$ )の周波数及びB量依存性に関する解釈は、図4-11においても同じように適用することができる。B量が8~10at%の組

成範囲では、アモルファス相と $\alpha$ -Feが共存する時効組織を有している。8 at% Bの組成を見ると、いずれの周波数においても、実効透磁率( $\mu_e$ )は2000前後の値である。一方、B量が10 at%の場合には、8 at%Bと比較してその値が小さく、しかも周波数が高くなると減少傾向を示している。この原因として、アモルファス母地中に微細分散した $\alpha$ -Fe粒子の生成量や分布状態が、実効透磁率( $\mu_e$ )に大きな影響を与えることが挙げられる。すなわち、同じように図3-1及び図4-15の[領域I]に属していても、Fe原子とSi原子から構成される「AFe」の大きさや分布状態が、8 at%と10 at%の組成で異なると推定される。これに対して、[領域II]に位置する高B濃度域では、アモルファス相の内部構造は「AB」のみで構成されている。このアモルファス構造は、[領域I]のそれと比較して熱的安定性が高く、低温時効に伴う $\alpha$ -Fe微粒子の生成は認められない。しかも、前述したように573 Kでの時効によって、内部応力が除去されていると見なされる。図4-11(a)に示した、1 kHzにおける実効透磁率( $\mu_e$ )が、16 at%Bと20 at%Bで、4000を超える比較的大きな値となるのは、保磁力(Hc)の減少に伴うヒステリシス損の低減効果に起因すると考えられる。

#### 4-5-4 低温時効試料の高周波磁気特性

最後に、1 MHzでの実効透磁率( $\mu_e$ )に着目して、そのB量及び時効温度依存性について検討を加える。図4-12(a)、(b)に示すように、アモルファス相生成範囲の限界に位置する8 at%Bの試料は、473 Kで時効すると840の値を持つが、523 Kでは350まで減少している。そして、時効温度が573 Kに上昇すると著しい増大が起こり、その値は1800に達する。以上述べた、時効温度の上昇に伴う実効透磁率( $\mu_e$ )の変化は、図4-13(b)において $\Delta$ 印で表している。時効組織が同じにもかかわらず、実効透磁率( $\mu_e$ )がこのような特異な挙動を示す理由は、次のように説明することができる。時効温度が473 Kと523 Kの場

合には、アモルファス母地中に生成する $\alpha$ -Feの量が少なく、残留した内部応力が透磁率特性の支配因子と見なされる。したがって、時効温度が523 Kに上昇すると、実効透磁率( $\mu_e$ )が低下するのは、内部応力の減少に伴う渦電流損の寄与が大きくなるためと推察できる。ところが、実効透磁率( $\mu_e$ )は573 Kでの時効によって、逆に著しく増大しており、内部応力の除去効果では説明できない。この場合には、微細分散した $\alpha$ -Fe粒子が磁区を細分化することにより、渦電流損が低減したためと考えられる<sup>(95)</sup>。このような解釈に基づくと、 $\alpha$ -Fe粒子の生成量とその分布状態には、全体の高周波損失を最小にするための最適条件が存在する。つまり、573 Kで実効透磁率( $\mu_e$ )が激増したのは、保磁力(Hc)の増大に伴う、ヒステリシス損の増加を最低限に押さえて、しかも磁区の細分化により渦電流損を最小にする条件が満足されたためと考えられる。これに対して、[領域I]の限界に位置する12 at%Bの試料の場合、図4-13(a)、(b)に $\square$ 印で示すように、保磁力(Hc)と1 MHzでの実効透磁率( $\mu_e$ )には、良く似た時効温度依存性が認められる。473 Kと523 Kでの時効では、双方ともほぼ同じ値を有するが、573 Kにおいては減少傾向を示している。このような現象は、前述した内部応力の影響で説明することができる。すなわち、573 Kでの時効によって、内部応力が完全に除去されると、保磁力(Hc)の減少に伴うヒステリシス損の低減が達成される。その一方で、1 MHzの高周波数領域では著しい渦電流損の増加を招いて、結果的に実効透磁率( $\mu_e$ )の低下が起こる。ただし、図4-12(c)に注目すると、B量が20 at%の組成では、573 Kでの時効に伴う実効透磁率( $\mu_e$ )の増大が生じている。図3-1においては、この組成はアモルファス相生成範囲の高B濃度側の限界に位置しており、不安定なアモルファス構造を持つと推察される。したがって、[領域II]のアモルファス相における、構造緩和に伴って生じた誘導磁気異方性が、実効透磁率( $\mu_e$ )の増大に寄与していると考えられる<sup>(96)</sup>。

これまでの検討結果から、低B濃度域の[領域I]に属する組成では、時効温度やB量の相違によって、その磁気特性が大きな影響を受けることが明らかである。一

方、高B濃度域の〔領域Ⅱ〕においては、低温時効に伴う磁気特性の変化が比較的少ないと結論される。この理由として、〔領域Ⅰ〕で見い出された $\alpha$ -Fe微粒子の生成が起こらず、低温時効組織がアモルファス単相である事実が挙げられる。そして、〔領域Ⅱ〕がFe、Si及びB原子を含む「AB」のみで構成されており、〔領域Ⅰ〕よりも均質性の高い内部構造を持つことが、このような熱的安定性をもたらす原因と考えられる。アモルファス母地中に析出物を生成させると、磁気特性が改善される事実は、本研究で初めて見い出されたものではない。すでに、他の研究者がFe-B系、Fe-Ni-B系さらにFe-Si-B系など、いくつかのFe系アモルファス合金について報告している<sup>(97)-(99)</sup>。ただし、彼らの研究の観点は、電力トランス用材料として実用するために重要な鉄損の軽減に向けられており、対象としている周波数も100kHz以下である。したがって、これらの研究は、Fe系アモルファス合金の「機能の充実化」を目指すという、従来の研究指向(図1-1の左斜め方向の矢印)の延長線上にある。本研究の目的が、先に挙げた報告とは異なる研究指向(図1-1の水平方向の矢印)に基づくものであることを述べて、この章での考察を終える。

#### 4-6 小 括

液体急冷したFe<sub>88-x</sub>Si<sub>12</sub>B<sub>x</sub>合金について、DSC曲線を測定するとともに、473、523及び573Kの各温度で、0.6Msの時効を行った。そして、低温時効に伴う組織変化と、保磁力(Hc)や実効透磁率( $\mu_e$ )などの磁気特性を調べて、両者の関連性について検討した。得られた主な結果は、次のように要約される。

(1) B量が8at%と12at%の組成では、DSC曲線の低温度側と高温度側に、それぞれ第1発熱ピークと第2発熱ピークが出現する。しかし、16at%Bと20at%Bの高B濃度域では、第1発熱ピークは見い出されず、第2発熱ピークの強度の著しい増大とともに、その右肩に小さなピークの分離が起こる。

(2) B量が6at%以下の組成では、アモルファス相の生成は認められず、粒径が

80nm程度の微細な $\alpha$ -Feと、化合物相であるFe<sub>3</sub>Siとの共存組織が得られる。

(3) 573K以下のいずれの温度で時効しても、アモルファス相生成範囲の限界に位置する、8at%Bの組成で「角型」の $\alpha$ -Feが出現する。また、573Kで時効すると、B量が10at%の組成においても、 $\alpha$ -Feの生成が認められる。しかし、B量が12at%以上の組成では、573Kで時効を行っても結晶化は起こらず、アモルファス単相のみである。

(4) 473Kと523Kで時効した場合、8at%B以上の組成において、保磁力(Hc)は3.5A/m前後の一定値を示す。しかし、時効温度が573Kに上昇すると、保磁力(Hc)の増大が生じて、8at%Bと10at%Bで、それぞれ52A/mと5.8A/mの値となる。

(5) B量が8at%の試料を573Kで時効した場合には、1kHzでの実効透磁率( $\mu_e$ )の値は2150である。ただし、周波数の増加に伴う減少がわずかであり、1MHzに達しても1800の値を保持する。

(6) 12at%Bと16at%Bの試料を573Kで時効すると、1kHzでの実効透磁率( $\mu_e$ )は、それぞれ3800と4200の値を示す。しかし、周波数の増大に伴う減少が著しく、1MHzではそれぞれ430と530まで低下する。

## 第5章 Fe-Si-B-M (M=Nb, Zr, V, Cu) 系合金の 液体急冷組織と磁気特性

### 5-1 緒言

前章では、 $\text{Fe}_{88-x}\text{Si}_{12}\text{B}_x$ 合金を573 K以下の低温度で、長時間時効した場合の組織と磁気特性について検討した。そして、アモルファス相生成範囲の限界付近の低B濃度域で、微細な $\alpha\text{-Fe}$ が生成することを指摘した。さらに、これらの $\alpha\text{-Fe}$ 微粒子が、磁気特性と密接な関連性を持っており、大きな影響を及ぼす事実を見出した。ただし、これらの研究から得られたもっとも重要な知見は、 $\alpha\text{-Fe}$ 微粒子の生成とそれに伴う磁気特性の挙動には、その現象をもたらす本質的な要因が存在することである。Duboisら<sup>(50)-(52)</sup>によって提唱された、アモルファス相の構造モデルによると、Fe-Si-B系アモルファス合金の内部構造は、図3-1において破線で区別した、[領域I]と[領域II]の2つに分けることができる。そして、[領域I]ではFe原子とSi原子から構成される「A<sub>Fe</sub>」と、Fe原子とB原子から構成される「A<sub>B</sub>」の2つのアモルファス構造が共存すると考えられている。

これまでに明らかにした、組織と磁気特性の低温時効挙動を彼らの構造モデルと比較すると、両者に明瞭な相関性が認められた。すなわち、低温時効で $\alpha\text{-Fe}$ 微粒子が生成して、磁気特性に大きな影響を与える組成は、すべて[領域I]に属している。また、図4-1に示したDSC曲線を見ると、[領域I]においては2つの発熱ピークが存在しており、低温度側の結晶化温度( $T_{x1}$ )は、B量の増加とともに上昇している。以上の実験結果より、2つの結晶化温度( $T_{x1}$ と $T_{x2}$ )は、それぞれ「A<sub>Fe</sub>」と「A<sub>B</sub>」の結晶化に対応すると推察される。そして、「A<sub>Fe</sub>」の熱的安定性は、配置される半金属原子の増加に伴い、連続的に変化していると思なされる。このような解釈に基づくと、低温時効に伴う $\alpha\text{-Fe}$ 微粒子の生成は、「A<sub>B</sub>」よりも熱的に不安定な「A<sub>Fe</sub>」の結晶化に起因すると判断される。第4章で見いだされた、

低温時効に伴う磁気特性の挙動に注目すると、時効温度や組成のわずかな相違による著しい変化に対して、合理的な説明を加えることが困難である。しかし、このような磁気特性の変化には、 $\alpha\text{-Fe}$ 微粒子の生成量や分布状態などとの密接な関連性が認められ、両者の挙動はアモルファス相の内部構造を敏感に反映したものと解釈できる。本章においては、このような結論を踏まえて、 $\text{Fe}_{90-x}\text{Si}_x\text{B}_{10}$ 合金の中から「 $\text{Fe}_{84}\text{Si}_6\text{B}_{10}$ 」の組成に着目して、種々の金属元素(M元素)を添加した場合の液体急冷組織と磁気特性について検討を加える。この組成の $\alpha\text{-Fe}$ 粒子分散型アモルファス合金は、第3章の表3-1に示すように「高磁束密度特性」と「高透磁率特性」の2つの機能を兼備している。しかし、図3-1の[領域I]に属しており、しかもアモルファス相生成範囲の限界に位置することから、極めて不安定な内部構造を持つアモルファス相と思なされる。したがって、基礎及び応用研究の双方の視点から、M元素の添加がその安定性に対して、どのような効果をもたらすかを把握する必要がある。以下、アモルファス相と $\alpha\text{-Fe}$ の共存組織に及ぼす添加元素の種類や量の効果を調べるとともに、得られた液体急冷組織と磁気特性の関連性を明らかにする。さらに、双方の挙動をもたらす原因について、前述したアモルファス相の構造モデルに基づいて考察を行う。

### 5-2 液体急冷組織の検討

#### 5-2-1 試料の合金組成

前節で述べたように、Fe-Si-B系合金に種々の元素を加えるに当たり、図3-1に矢印で示した「 $\text{Fe}_{84}\text{Si}_6\text{B}_{10}$ 」を、基本組成として選んだ。添加元素(M元素)に用いたのは、Nb、Zr、VさらにCuの4種類である。これらの各元素は、原子半径が相違しており、しかも状態図に見られるFeとの相互作用もそれぞれ異なっている。例えば、NbとZrについてはFeと化合物相を形成するが、Vの場合には

全率固溶体となる。Cuの場合には、Feに固溶しないことが知られている。したがって、これらの因子はアモルファス相の内部構造さらに、熱的安定性や磁気特性にも異なる影響を与えると推測される。添加量については、NbとZrの場合を6at%まで、Vの場合を4at%までとした。そして、試料の作製に際して、2at%までは0.5at%間隔で、2at%以上では1at%間隔で組成を選んだ。一方、Cuを添加した試料の場合には、その添加量を1at%のみとした。

### 5-2-2 X線回折図形の組成依存性

図5-1~図5-3に、液体急冷したFe-Si-B-M (M=Nb, Zr, V)合金における、M元素量の増加に伴うX線回折図形の変化を示す。図5-1(b)、(c)に注目すると、Nbを1at%及び2at%加えた場合には小さな回折ピークが存在しており、アモルファス相と微量の $\alpha$ 相との共存組織であることが分かる。しかし、図5-1(d)、(e)より明らかなように、Nb量が3at%以上の組成では、 $\alpha$ -Feの回折ピークが認められず、アモルファス単相となっている。図5-2に示した、Zrを加えた試料においても、図5-1と同様に1at%Zrと2at%Zrの組成で、 $\alpha$ -Feの回折ピークが存在するが、3at%を超えるとこの回折ピークは消失する。以上述べたように、NbとZrを加えた場合には、3at%以上の組成でアモルファス相と微量の $\alpha$ -Fe粒子との共存状態から、アモルファス単相へと組織が変化する。これに対して、図5-3のVを添加した試料では、X線回折図形に異なる変化が見いだされる。V量が1at%の組成では、 $\alpha$ -Feの回折ピークは比較的小さいが、添加量が多くなると強度は著しく増大している。したがって、前述したNbとZrの場合と異なり、Vの添加は $\alpha$ -Feの生成を促進することが明らかである。

### 5-2-3 液体急冷試料の透過電子顕微鏡組織

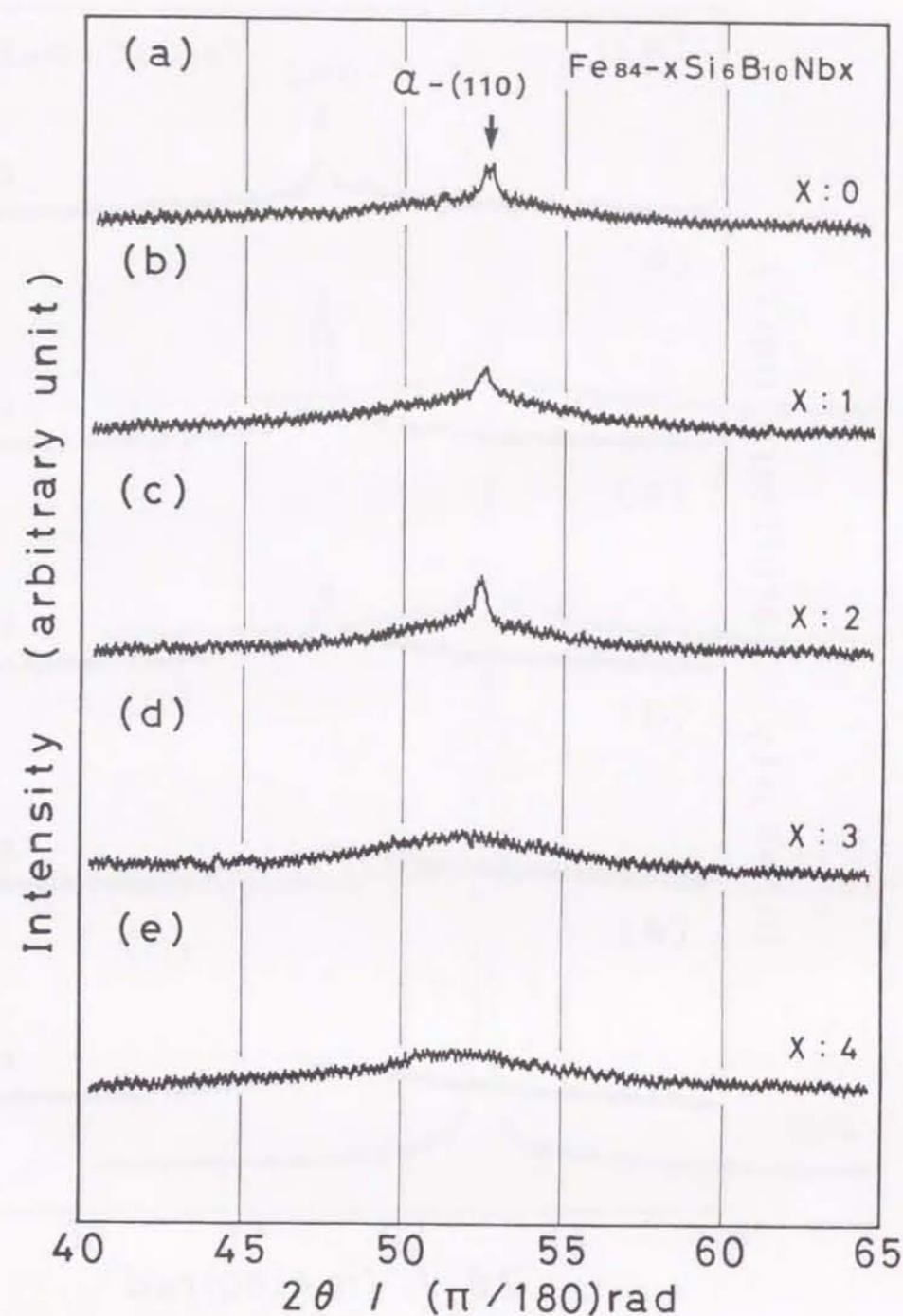


図5-1 液体急冷した $Fe_{84-x}Si_6B_{10}Nb_x$ 合金における、Nb量に伴うX線回折図形の変化

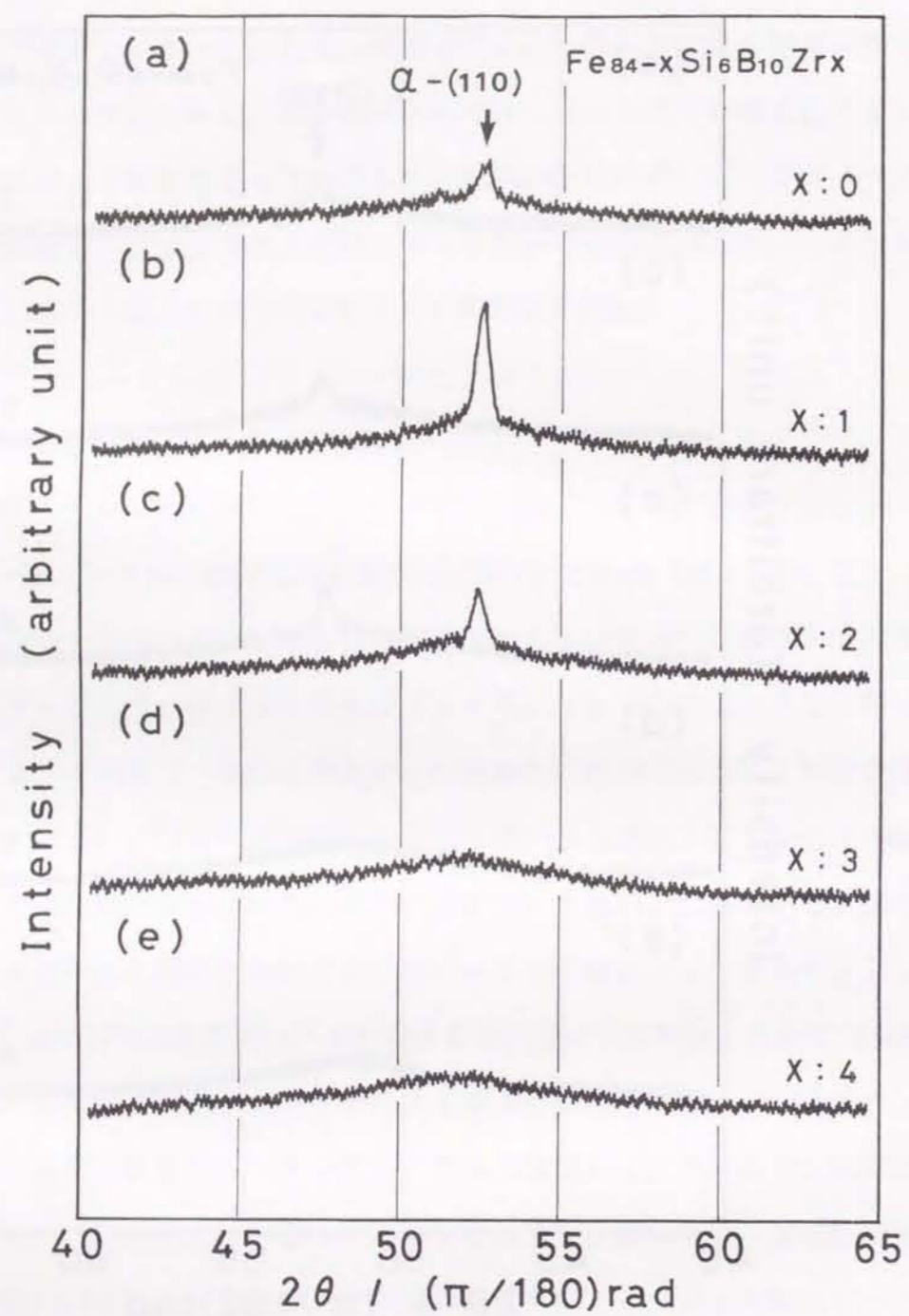


図5-2 液体急冷した  $\text{Fe}_{84-x}\text{Si}_6\text{B}_{10}\text{Zr}_x$  合金における、Zr量に伴うX線回折図形の変化

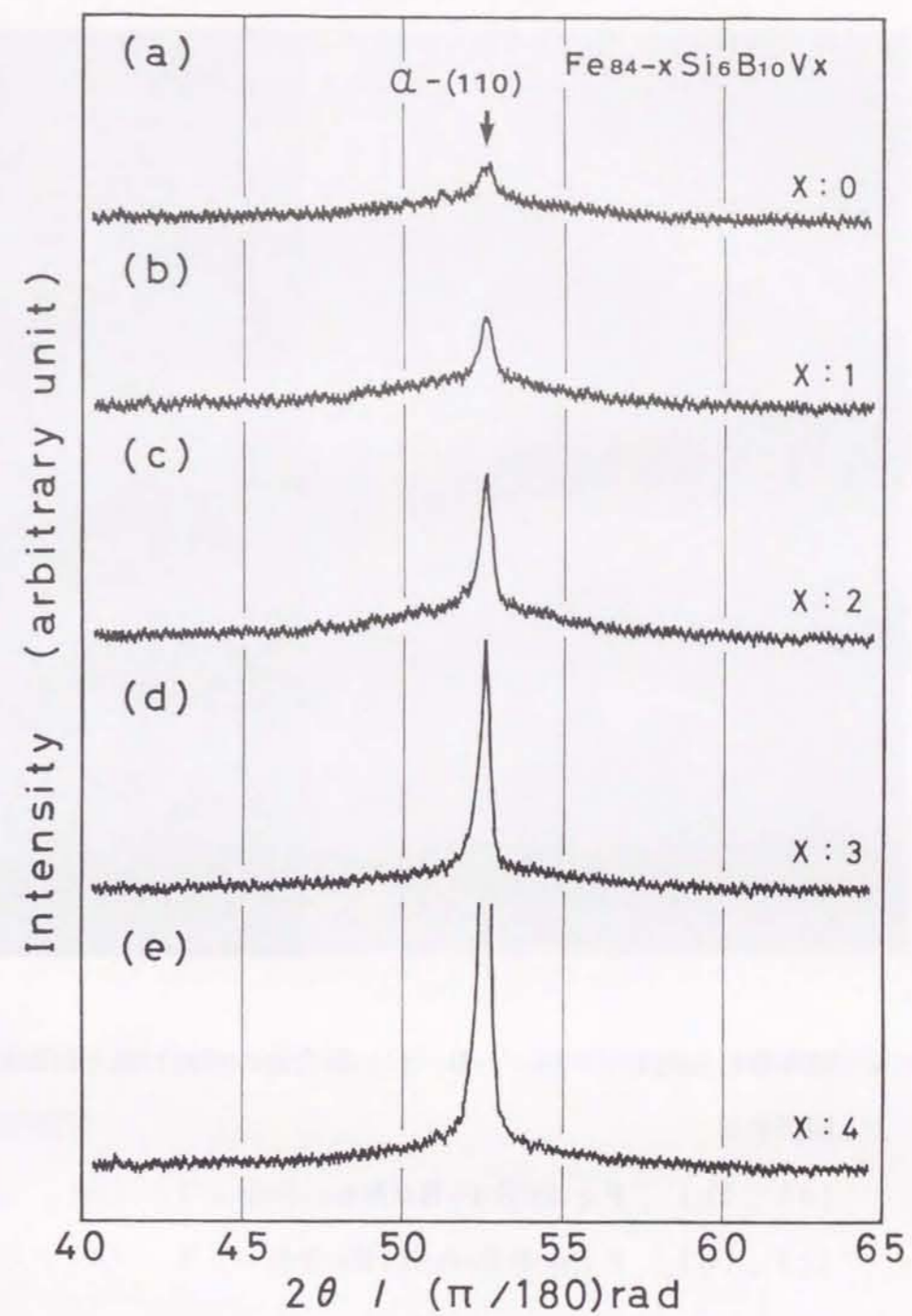


図5-3 液体急冷した  $\text{Fe}_{84-x}\text{Si}_6\text{B}_{10}\text{V}_x$  合金における、V量に伴うX線回折図形の変化



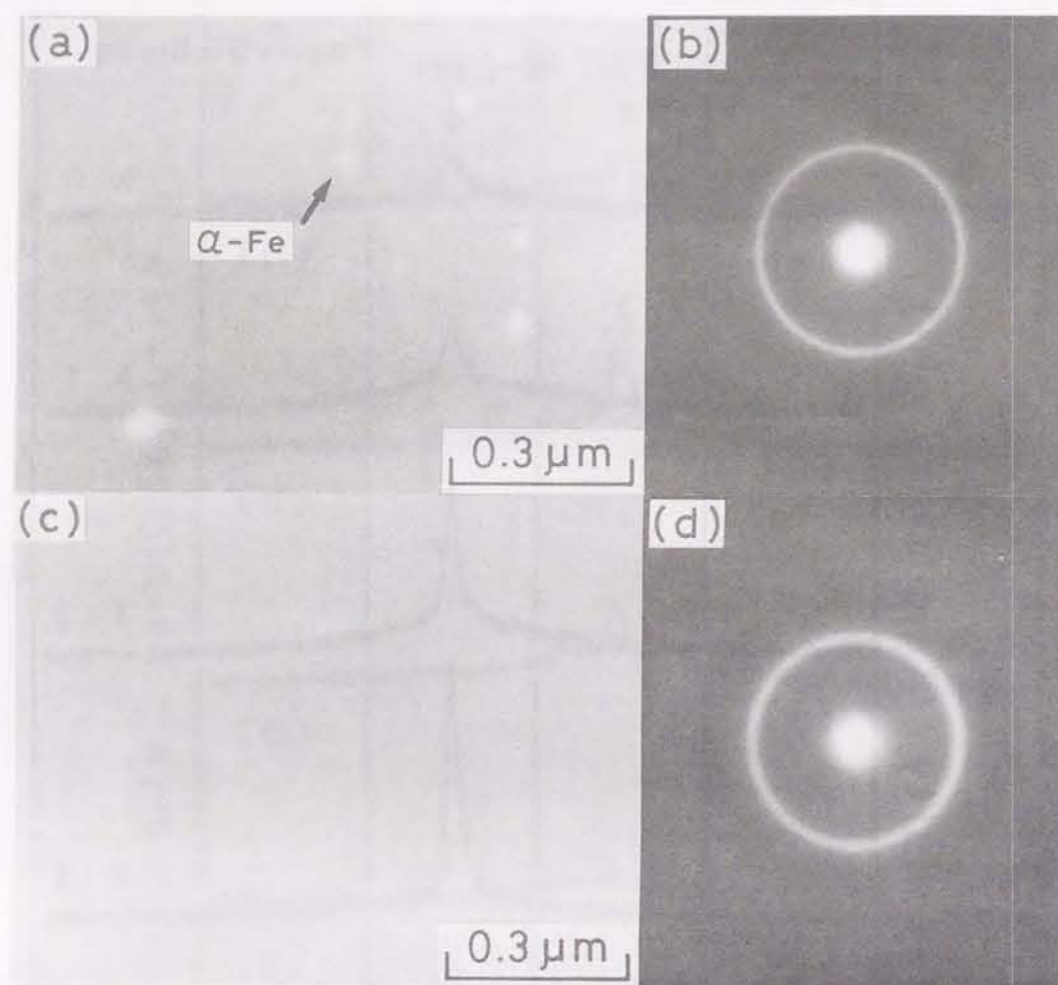


図5-4 液体急冷したFe-Si-B-Nb系合金の明視野像と制限視野電子回折図形

(a), (b) Fe<sub>82.5</sub>Si<sub>6</sub>B<sub>10</sub>Nb<sub>1.5</sub>合金

(c), (d) Fe<sub>80</sub>Si<sub>6</sub>B<sub>10</sub>Nb<sub>4</sub>合金

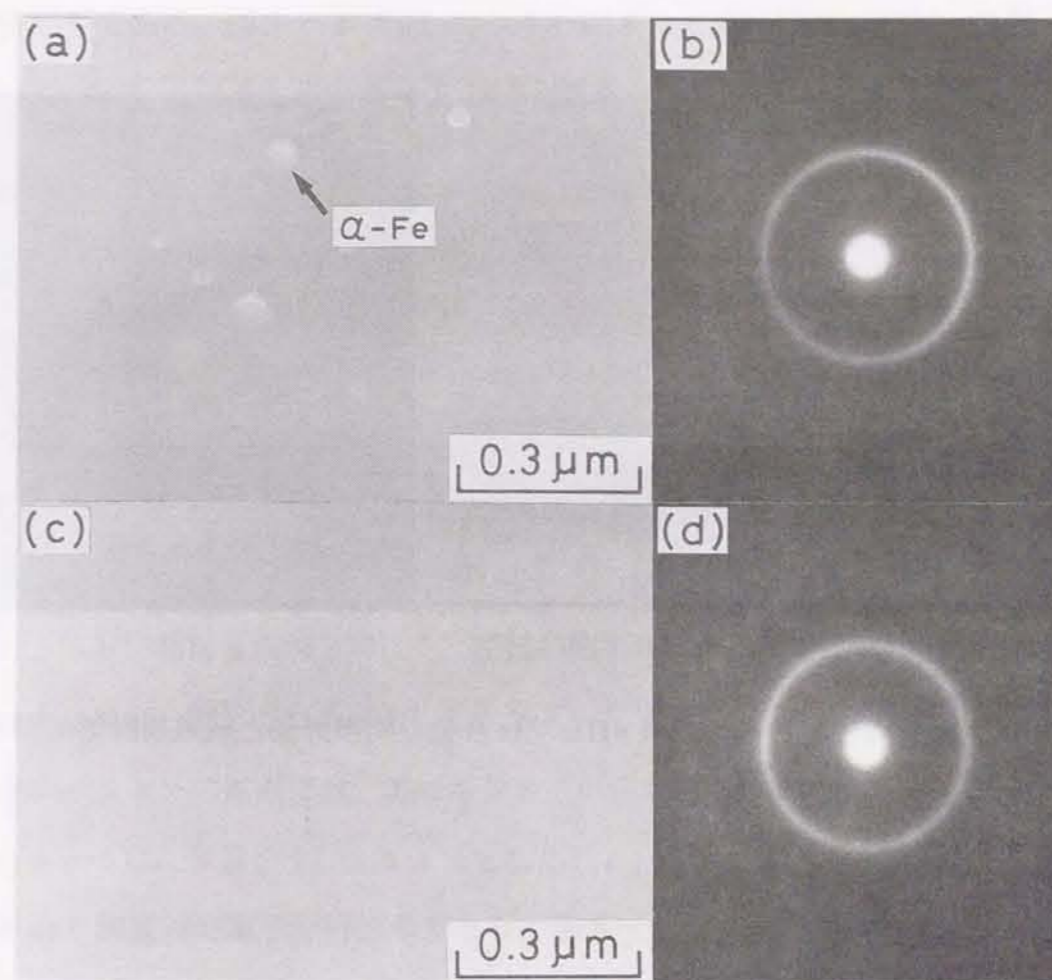


図5-5 液体急冷したFe-Si-B-Zr系合金の明視野像と制限視野電子回折図形

(a), (b) Fe<sub>82.5</sub>Si<sub>6</sub>B<sub>10</sub>Zr<sub>1.5</sub>合金

(c), (d) Fe<sub>80</sub>Si<sub>6</sub>B<sub>10</sub>Zr<sub>4</sub>合金

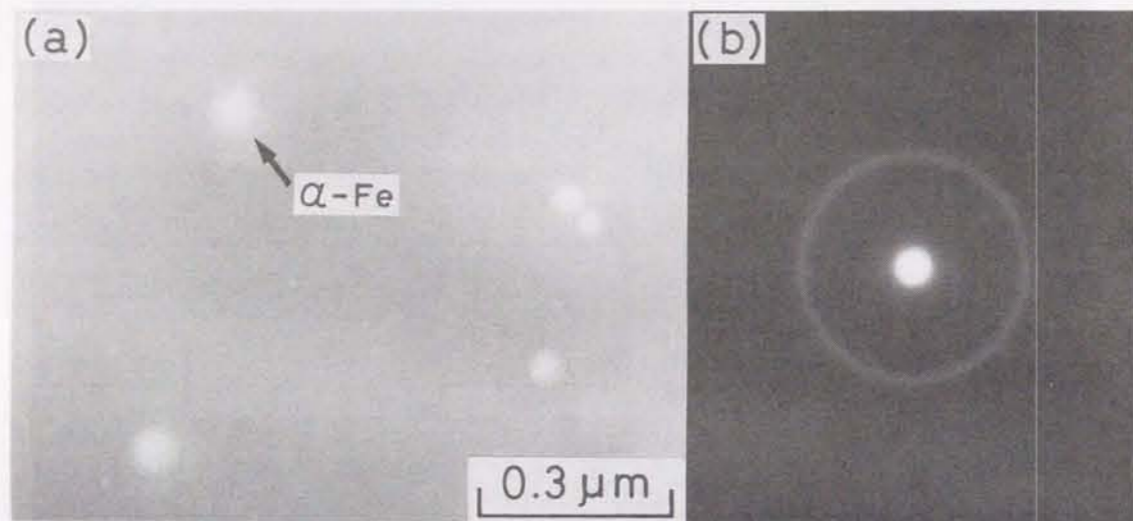


図5-6 液体急冷したFe<sub>82.5</sub>Si<sub>6</sub>B<sub>10</sub>V<sub>1.5</sub>合金の明視野像と制限視野電子回折図形

図5-4は、液体急冷したFe-Si-B-Nb系合金の明視野像と制限視野電子回折図形である。図5-4(a)、(b)にFe<sub>82.5</sub>Si<sub>6</sub>B<sub>10</sub>Nb<sub>1.5</sub>合金、そして図5-4(c)、(d)にFe<sub>80</sub>Si<sub>6</sub>B<sub>10</sub>Nb<sub>4</sub>合金の場合を示している。図5-4(a)に注目すると、Nb量が1.5at%の試料では、約50nmの粒径を持つ $\alpha$ -Fe粒子が、アモルファス母地中に微細分散した組織となっている。ただし、図5-4(b)の制限視野電子回折図形には、 $\alpha$ -Feの存在を示す回折斑点が得られていない。これに対して、図5-4(c)、(d)に示した、4at%Nbの試料で得られる液体急冷組織はアモルファス単相である。

図5-5に、液体急冷したFe-Si-B-Zr系合金の透過電子顕微鏡写真を示す。図5-5(a)、(b)に示した、1.5at%Zrの試料では、図5-4(a)、(b)のNb添加と同じく、粒径が約40nmの $\alpha$ -Fe粒子が、アモルファス母地中に微細分散している。そして、図5-5(c)、(d)より明らかなように、Zr量が4at%の試料では、アモルファス単相が得られている。

図5-6は、V量を1.5at%としたFe-Si-B-V系合金から得られた、明視野像と制限視野電子回折図形である。図5-6(a)の液体急冷組織に注目すると、図5-4(a)及び図5-5(a)の場合と同様に、約50nmの粒径を持つ $\alpha$ -Fe微粒子と、アモルファス母地の混在組織であることが分かる。

#### 5-2-4 DSC曲線と結晶化挙動

図5-7から図5-10に示すのは、「Fe<sub>84</sub>Si<sub>6</sub>B<sub>10</sub>」を基本組成として、種々の金属元素を添加した試料のDSC曲線の変化である。図5-7と図5-8を比較すると、NbとZrを加えた場合の結晶化挙動は、ほとんど相違のないことが分かる。図中のDSC曲線には、低温度側と高温度側にそれぞれ、結晶化の第1発熱ピークと第2発熱ピークが存在している。そして、これらの発熱ピークから求めた2つの結晶化温度( $T_{x1}$ と $T_{x2}$ )は、添加量の増大とともに上昇する傾向にある。ただし、Nb

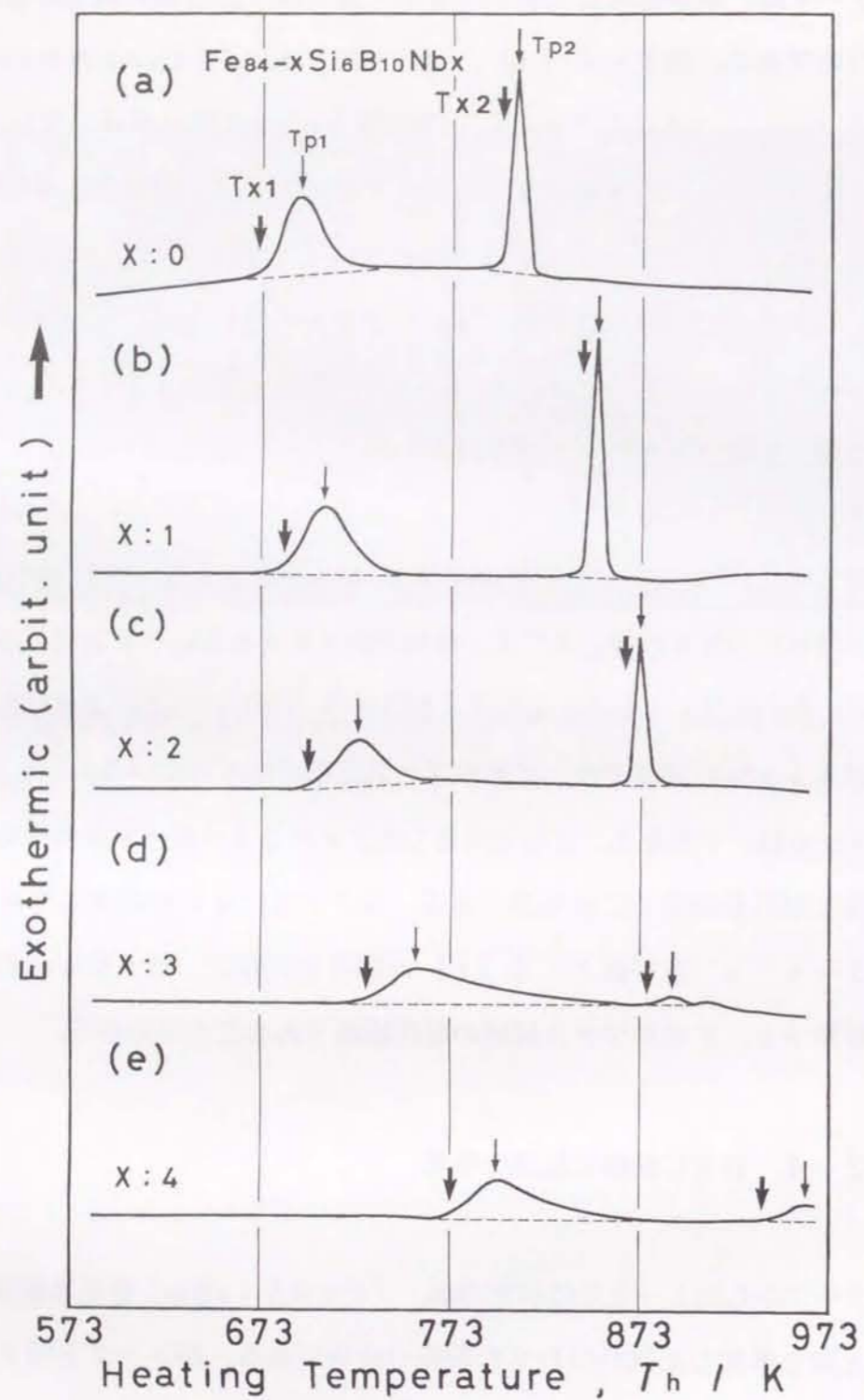


図5-7 液体急冷したFe-Si-B-Nb系合金における、Nb量に伴うDSC曲線の変化 (昇温速度: 0.17 K/s)

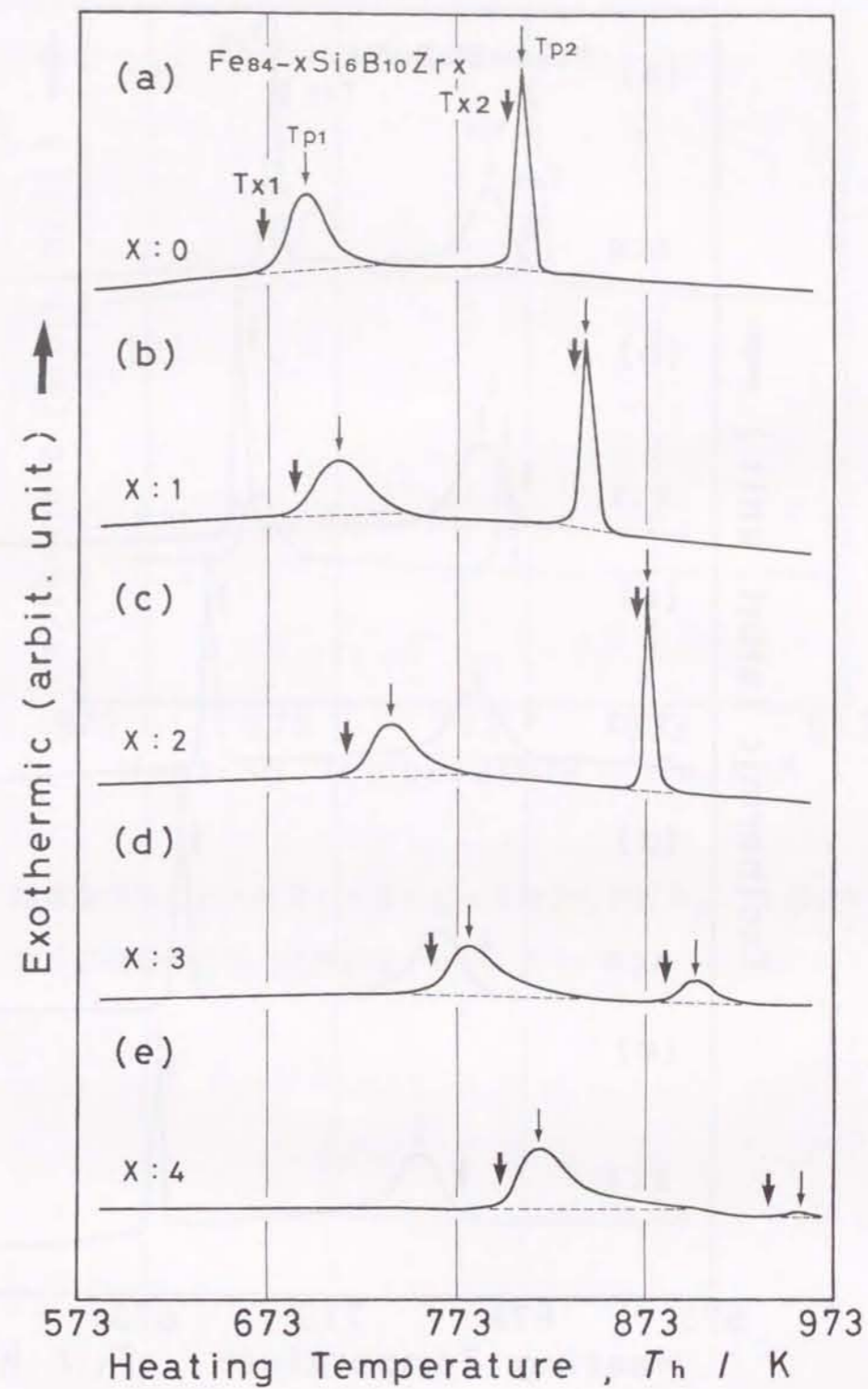


図5-8 液体急冷したFe-Si-B-Zr系合金における、Zr量に伴うDSC曲線の変化 (昇温速度: 0.17 K/s)

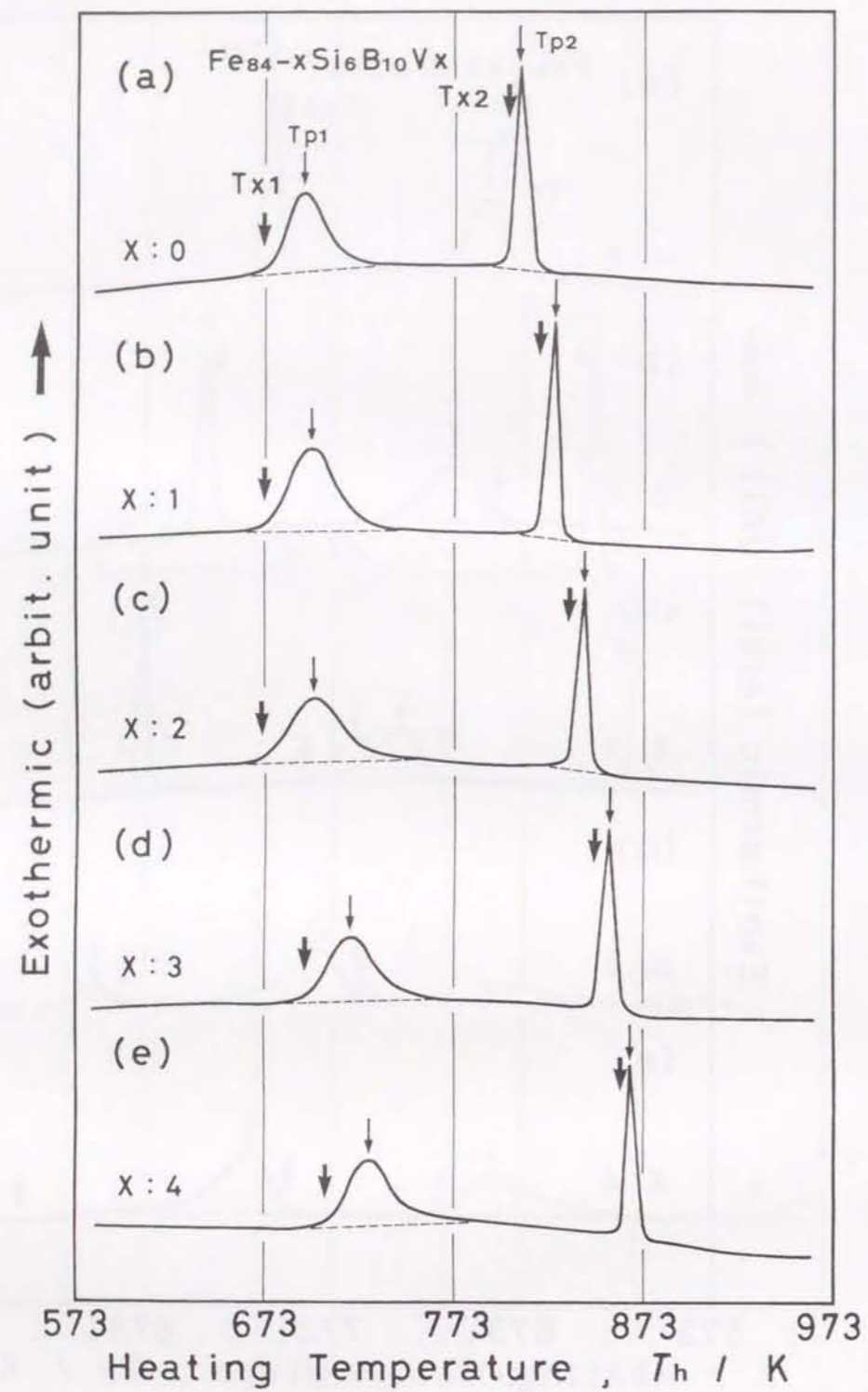


図5-9 液体急冷したFe-Si-B-V系合金における、V量に伴うDSC曲線の変化(昇温速度: 0.17 K/s)

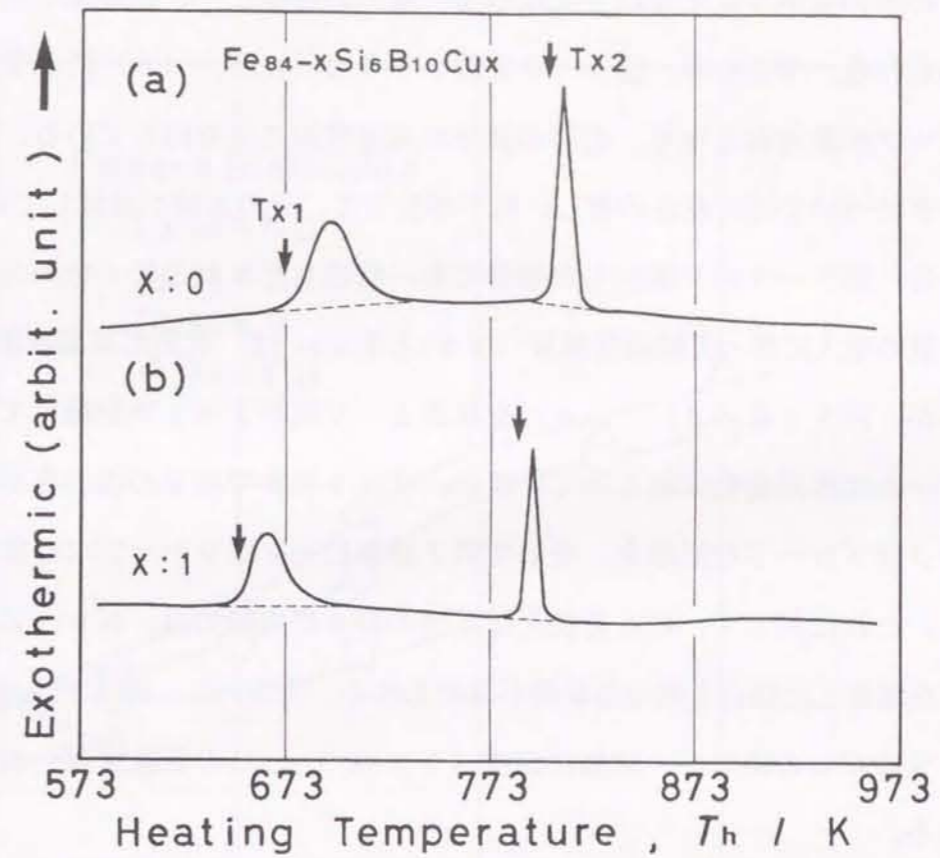


図5-10 液体急冷したFe-Si-B-Cu系合金における、Cu量に伴うDSC曲線の変化(昇温速度: 0.17 K/s)

とZrの添加量が3at%以上になると、双方の発熱ピークの形態に注目すべき変化が認められる。すなわち、図5-7と図5-8の(d)、(e)に示すように、第1発熱ピークが非対称となり、右肩の部分が高温側に張り出している。また、第2発熱ピークについては、高さの著しい低下が生じて、その面積が激減している。

一方、図5-9のV添加した場合にも、前述したNbとZrを加えた試料と同様に、V量の増大に伴って結晶化温度( $T_{x1}$ と $T_{x2}$ )は、次第に高温側に移行する。ところが、図5-9(d)、(e)を見ると、V量が3at%を超えても、結晶化の発熱ピークに形態変化は起こっていない。4at%までのVの添加を通じて、第1発熱ピークはブロードな形態を、そして第2発熱ピークはシャープな形態を保ったままである。これに対して、Cuを加えた試料のDSC曲線には、Nb、ZrそしてVの各元素を添加した場合と異なる挙動が認められる。すなわち、図5-10においては、1at%のCuの添加が、結晶化温度( $T_{x1}$ と $T_{x2}$ )の低温側への移行をもたらしている。

図5-11から図5-15は、DSC曲線から得られた種々のデータを整理した結果である。図5-11では、Nb、Zr、VさらにCuの添加量と、第1発熱ピークから得られた結晶化温度( $T_{x1}$ )との関係を示す。これより明らかなように、Nb、ZrそしてVの各元素を加えた場合には、添加量が多くなるほど結晶化温度( $T_{x1}$ )は上昇する傾向にある。これらのデータを比較すると、△印のZrを添加した試料が、もっとも大きな傾きで増大している。そして、□印のVを加えた試料の傾きが最小となっており、○印で表したNb添加の試料が、両者の中間に位置する。例えば、Zr、NbそしてVの各元素を4at%加えた場合の結晶化温度( $T_{x1}$ )を見ると、それぞれ797K、774Kそして706Kの値が得られている。また、NbとZrを添加した場合には、2~3at%付近から結晶化温度( $T_{x1}$ )の組成依存性が、高温側にシフトしているのが分かる。一方、◇印で表したCu添加の試料には、結晶化温度( $T_{x1}$ )に逆の組成依存性が認められる。つまり、無添加の試料で得られる673Kの値が、1at%Cuになると653Kまで低下している。

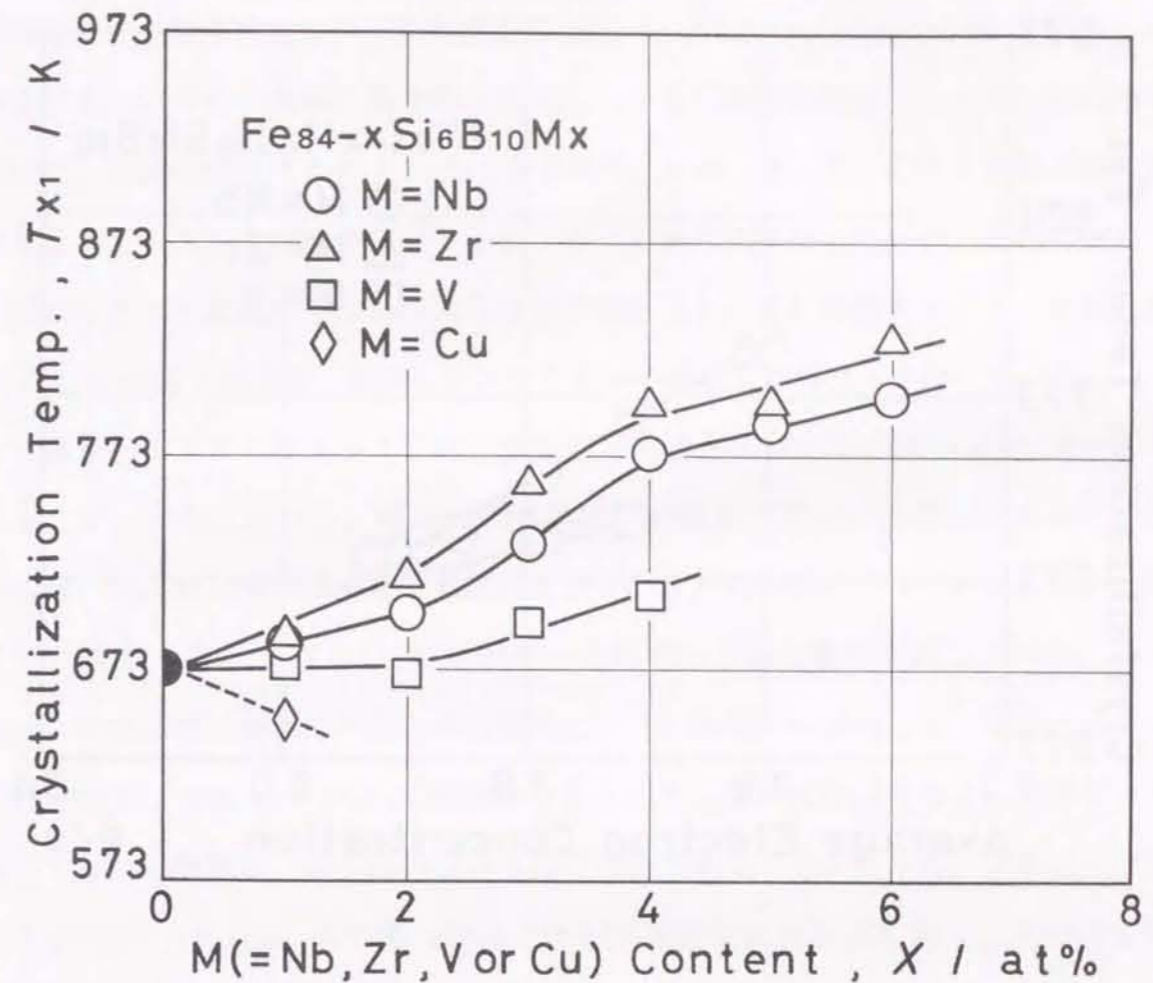


図5-11 液体急冷した $Fe_{84-x}Si_6B_{10}M_x$  ( $M=Nb, Zr, V, Cu$ ) 合金における、M元素量に伴う結晶化温度( $T_{x1}$ )の変化

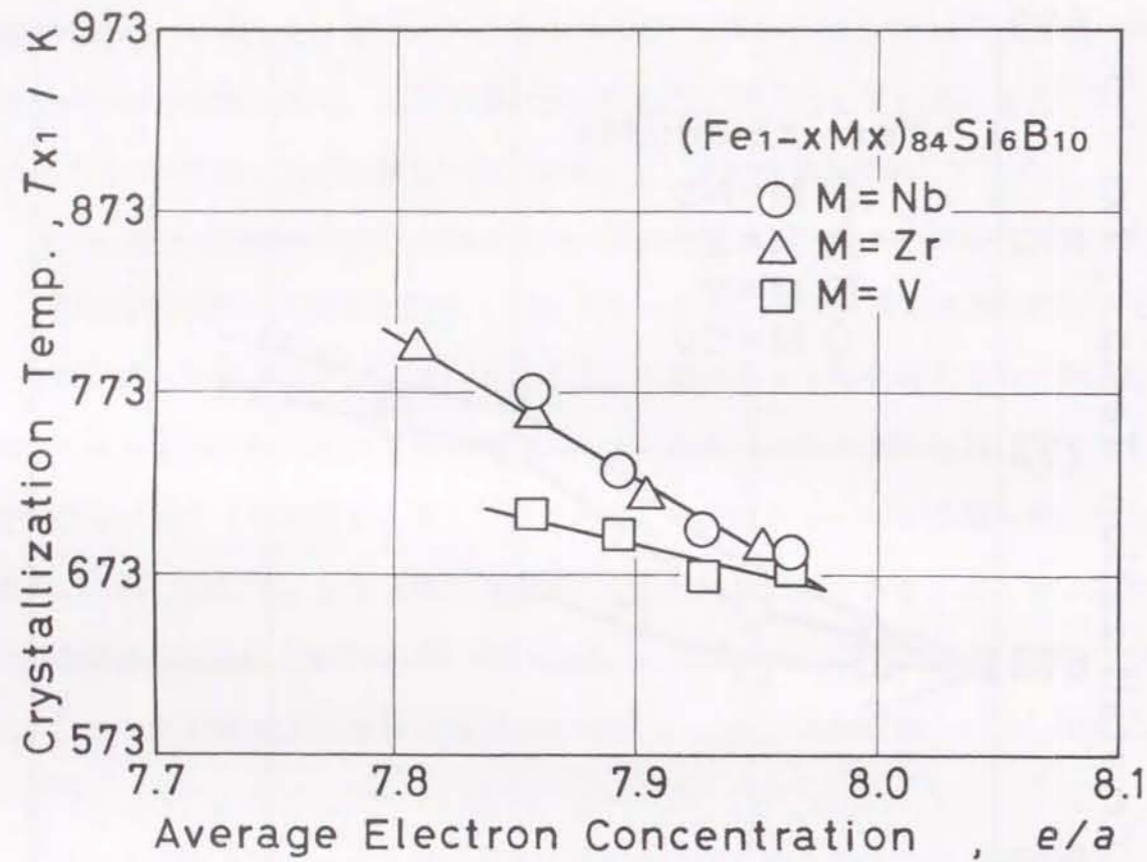


図5-12 液体急冷した  $(Fe_{1-x}M_x)_{84}Si_6B_{10}$  合金における、結晶化温度 ( $T_{x1}$ ) と平均外殻電子濃度 ( $e/a$ ) の関係

図5-12は、 $Fe_{84}Si_6B_{10}$ 合金にNb、ZrさらにVを加えた場合における、金属元素の1原子当たりの平均外殻電子濃度 ( $e/a$ ) と、結晶化温度 ( $T_{x1}$ ) の関係を示す。いずれの金属元素を添加しても、平均外殻電子濃度 ( $e/a$ ) が大きくなるほど、結晶化温度 ( $T_{x1}$ ) は低くなる傾向にある。そして、○印と△印で表した、NbとZrを加えた試料のプロットは、同一直線上に存在している。これに対して、□印のVを加えた試料では、平均外殻電子濃度 ( $e/a$ ) の増大に伴う、結晶化温度 ( $T_{x1}$ ) の低下傾向が、前述したNbとZrの場合よりも小さくなっている。

図6-13から図6-15に、液体急冷した  $Fe_{84-x}Si_6B_{10}M_x$  ( $M=Nb, Zr, V$ ) 合金における、結晶化の発熱ピーク温度 ( $T_p$ ) 及びエンタルピー変化 ( $\Delta H$ ) と、M元素の添加量との関係を示す。これらの図の(a)には、2つの発熱ピーク温度 ( $T_{p1}$ と $T_{p2}$ ) の挙動を、それぞれ○印と●印で表している。一方、(b)では、第1発熱ピークと第2発熱ピークの面積から算出した、結晶化のエンタルピー変化 ( $\Delta H_1$ と $\Delta H_2$ ) の組成依存性を示す。前者に注目すると、発熱ピーク温度 ( $T_p$ ) の挙動は、いずれの場合もほぼ同様であることが分かる。発熱ピーク温度 ( $T_{p1}$ と $T_{p2}$ ) は、添加量の増加に伴って連続的に上昇しており、その温度間隔 ( $\Delta T_p : T_{p2} - T_{p1}$ ) には、ほとんど変化が生じていない。例えば、図5-13(a)を見ると、Nbを1at%加えた場合の、双方の発熱ピーク温度 ( $T_{p1}$ と $T_{p2}$ ) は、それぞれ707Kと851Kであり、その温度間隔 ( $\Delta T_p$ ) は144Kである。Nb量が6at%に増加すると、両者はそれぞれ843Kと990Kまで上昇しており、147Kの温度間隔 ( $\Delta T_p$ ) を保持する。

各図の(b)に示した、結晶化に伴うエンタルピー変化 ( $\Delta H$ ) を比較すると、添加元素 (M元素) により異なる挙動が見い出される。図5-13(b)においては、2~3at%Nbを境界として、その組成依存性に著しい相違が生じている。Nb量が2at%以下の場合には、エンタルピー変化 ( $\Delta H_1$ と $\Delta H_2$ ) の値は、ほぼ平行に減少傾向を示している。1at%Nbと2at%Nbの組成に着目すると、前者はそれぞれ-5.3kJ/molと-3.8kJ/molの値となっている。一方、後者

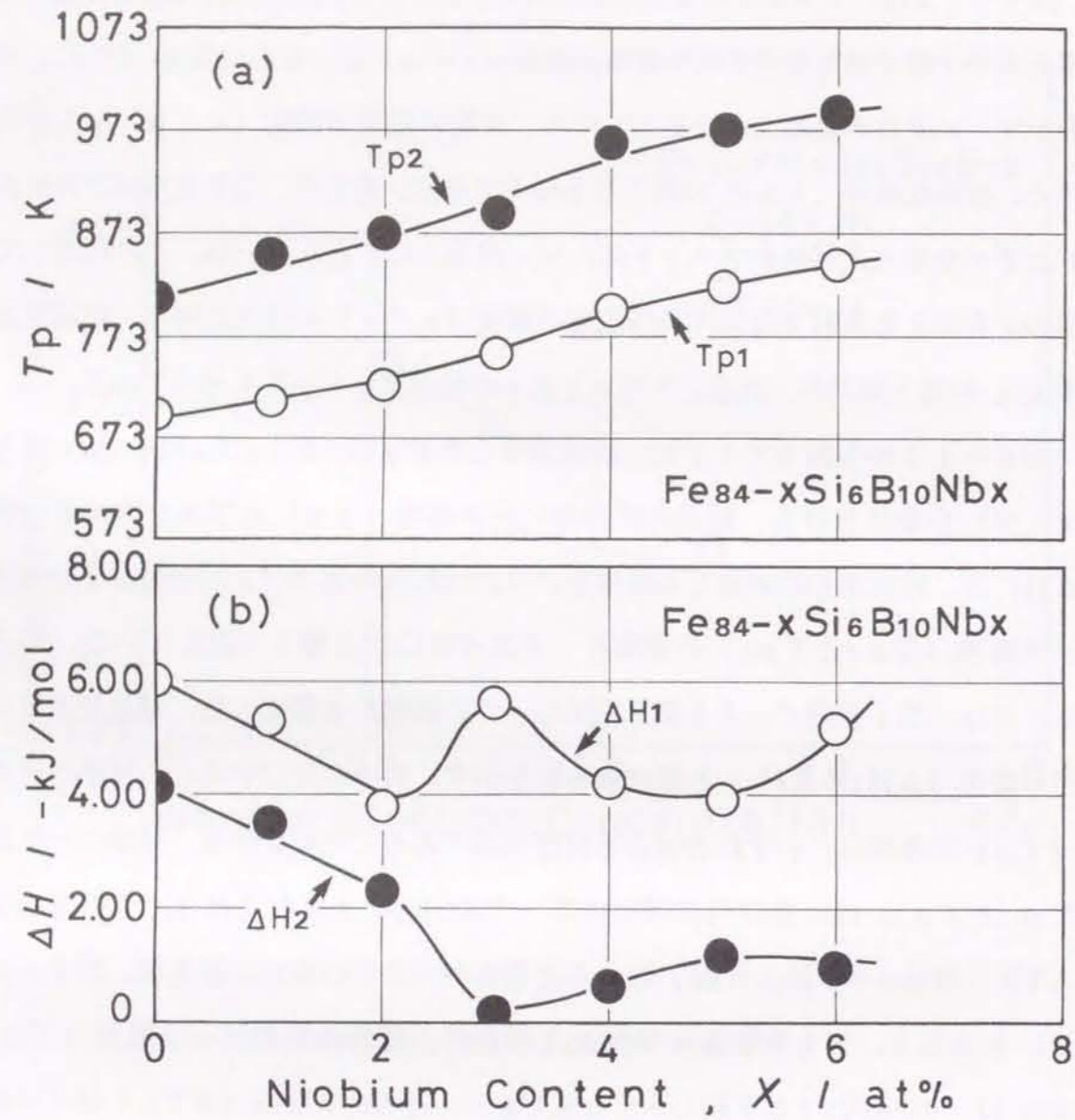


図5-13 液体急冷した $Fe_{84-x}Si_6B_{10}Nb_x$ 合金における、結晶化の発熱ピーク温度 ( $T_p$ ) 及びエンタルピー変化 ( $\Delta H$ ) のNb量依存性

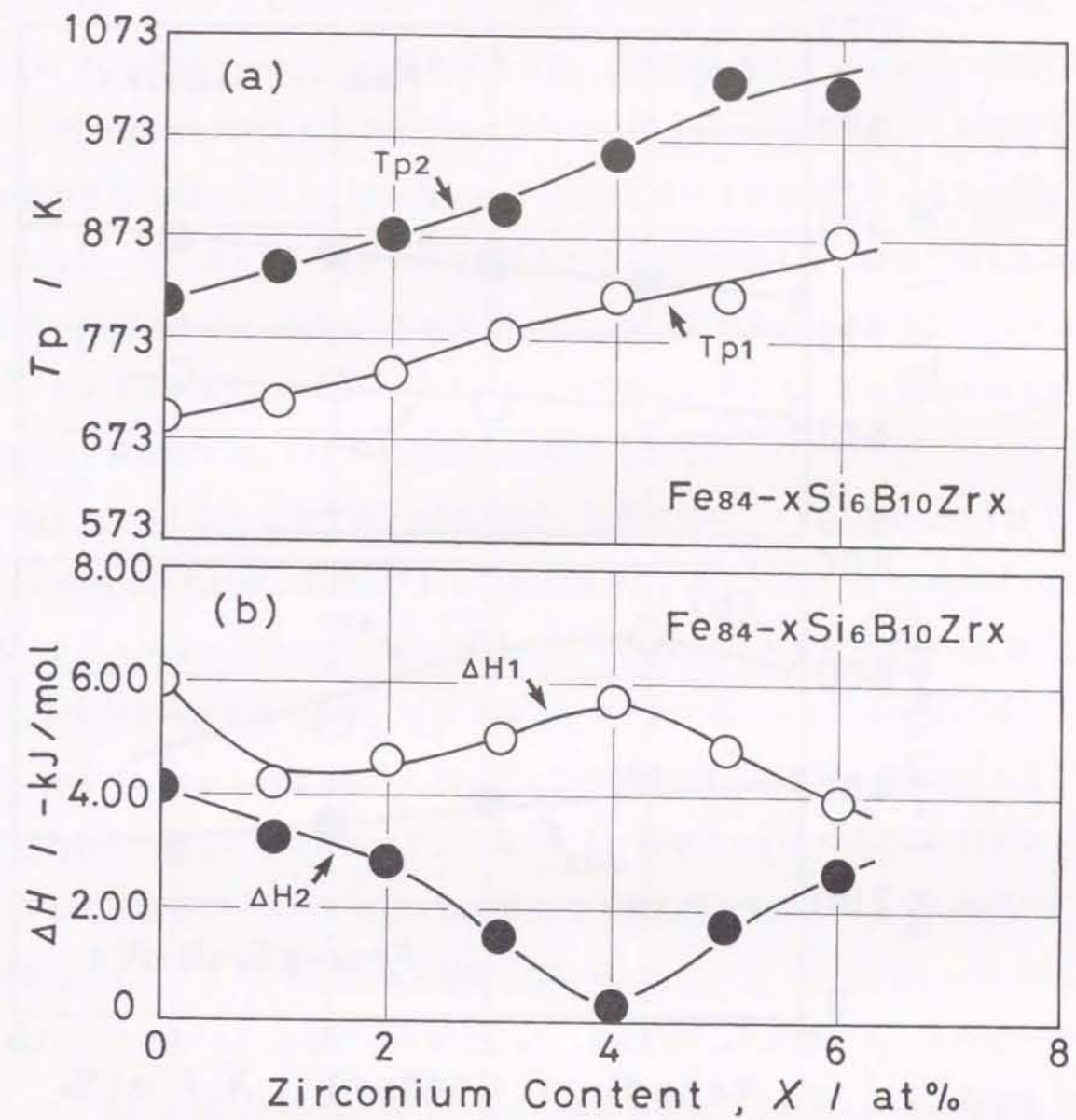


図5-14 液体急冷した $Fe_{84-x}Si_6B_{10}Zr_x$ 合金における、結晶化の発熱ピーク温度 ( $T_p$ ) 及びエンタルピー変化 ( $\Delta H$ ) のZr量依存性

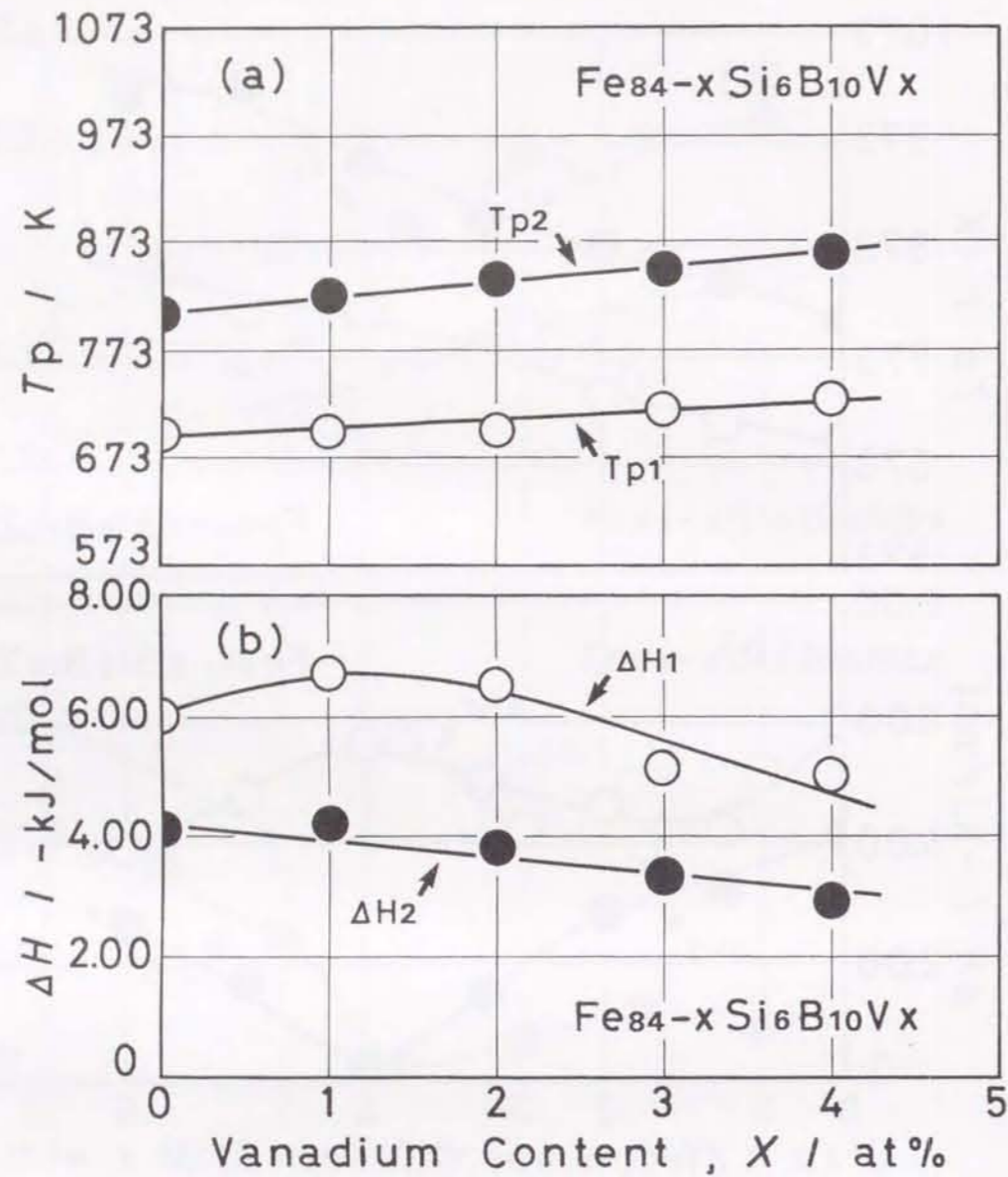


図5-15 液体急冷した $Fe_{84-x}Si_6B_{10}V_x$ 合金における、結晶化の発熱ピーク温度 ( $T_p$ ) 及びエンタルピー変化 ( $\Delta H$ ) のV量依存性

の場合には、 $-3.5 kJ/mol$  から  $-2.3 kJ/mol$  まで減少している。ところが、Nb量が3 at%の組成を超えると、○印で表したエンタルピー変化 ( $\Delta H_1$ ) の値は急激に増大しており、3 at% Nbでは $-5.6 kJ/mol$  に達する。Nb量がさらに増加すると、減少傾向を示した後に再び上昇が起こり、6 at% Nbの組成では $-5.2 kJ/mol$  の値が得られる。これに対して、●印で示したエンタルピー変化 ( $\Delta H_2$ ) の値は、Nb量が3 at%以上になると、逆に大きく低下しており、3 at% Nbでは $-0.2 kJ/mol$  である。そして、Nb量が6 at%までの高Nb濃度域では、わずかに増加傾向が認められる。

図5-14 (b) に示すZr添加の場合、結晶化のエンタルピー変化 ( $\Delta H_1$  と  $\Delta H_2$ ) の組成依存性には、前述したNb添加の場合と、基本的には同じ挙動が見い出される。2 at% Zr以下の低Zr濃度域では、双方のエンタルピー変化 ( $\Delta H_1$  と  $\Delta H_2$ ) は減少傾向を見せており、2 at% Zrでそれぞれ、 $-4.6 kJ/mol$  と  $-2.8 kJ/mol$  の値となる。そして、この組成を超えて高Zr濃度域に入ると、両者は対称的な組成依存性を持つようになる。Zr量が4 at%の組成に注目すると、○印で示した前者が $-5.7 kJ/mol$  の最大値に達するのに対して、●印で示した後者は $-0.3 kJ/mol$  まで激減している。

図5-15 (b) より明らかなように、Vを添加した試料のエンタルピー変化 ( $\Delta H_1$  と  $\Delta H_2$ ) については、NbとZrの場合と異なっており、4 at% Vまでの組成範囲を通じて、連続的な組成依存性が見い出される。○印で表した前者の値は、2 at% V以下の組成範囲では緩やかに増加するが、V量がこれを超えると低下が起こっている。例えば、V量が1 at%と4 at%の組成では、それぞれ $-6.7 kJ/mol$  と  $-5.0 kJ/mol$  の値を保持する。これに対して、●印で表した後者においては、直線的な減少が生じており、1 at% Vでの $-4.2 kJ/mol$  の値が、4 at% Vでは $-2.9 kJ/mol$  となる。

### 5-3 磁気特性の検討



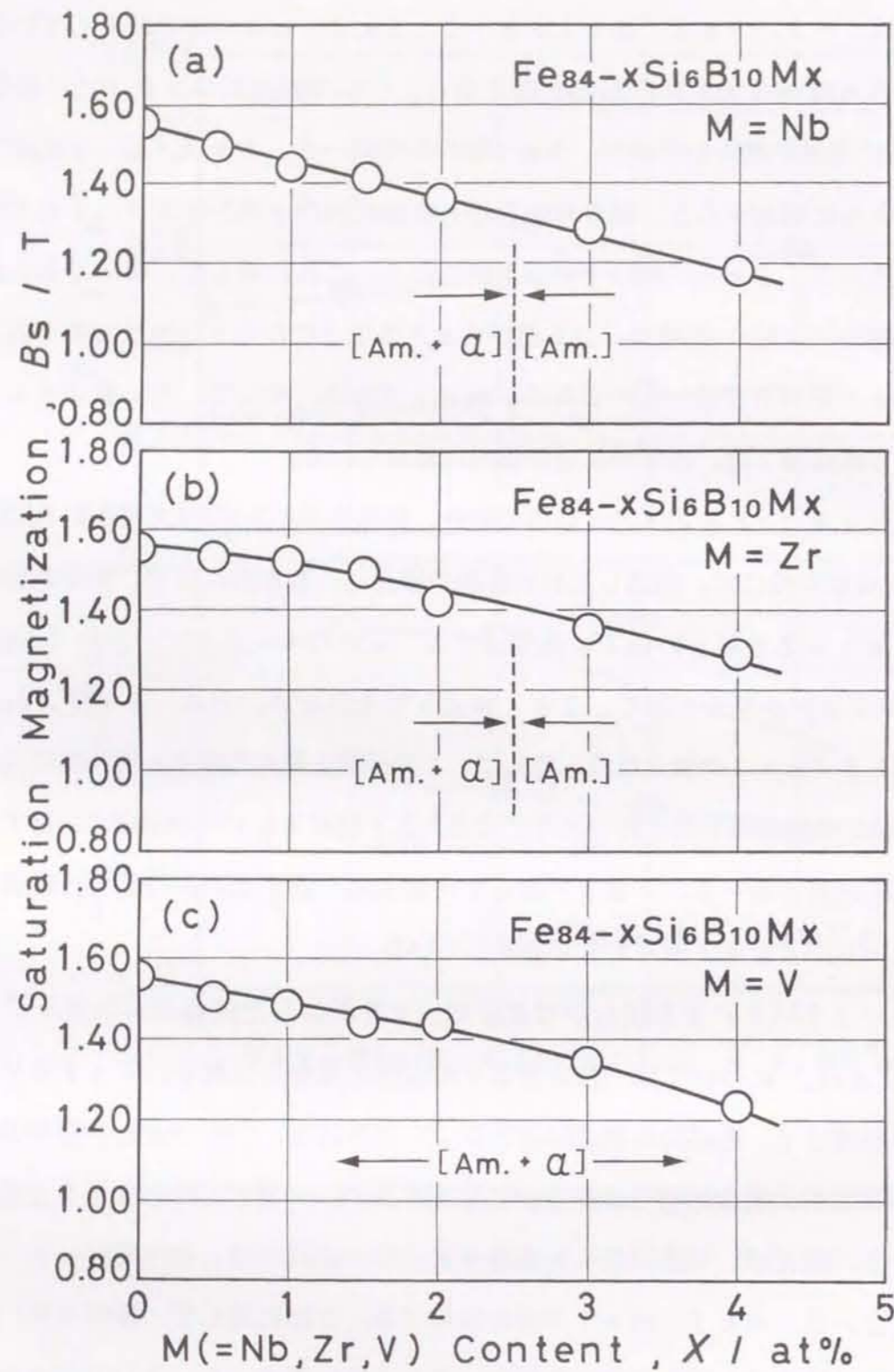


図5-16 液体急冷した $Fe_{84-x}Si_6B_{10}M_x$  ( $M=Nb, Zr, V$ ) 合金における、 $M$ 元素量に伴う飽和磁束密度 ( $B_s$ ) の変化

### 5-3-1 飽和磁束密度 ( $B_s$ ) の組成依存性

図5-16に、液体急冷した $Fe-Si-B-M$  ( $M=Nb, Zr, V$ ) 系合金における、 $M$ 元素の添加に伴う飽和磁束密度 ( $B_s$ ) の変化を示す。 $M$ 元素を加えていない $Fe_{84}Si_6B_{10}$ 合金は、 $1.55 T$ の値を保持しており、いずれの場合も添加量の増加とともに、連続的に減少することが分かる。そして、(a)から(c)のデータを比較すると、飽和磁束密度 ( $B_s$ ) が低下する際の傾きに、著しい相違は認められない。例えば、 $M$ 元素の添加量が $4 at\%$ の場合を見ると、上から順に $1.18 T$ 、 $1.29 T$ そして $1.23 T$ の値を示している。

### 5-3-2 飽和磁歪 ( $\lambda_s$ ) の組成依存性

図5-17に示すのは、液体急冷した $Fe-Si-B-M$  ( $M=Nb, Zr, V$ ) 系合金における、飽和磁歪 ( $\lambda_s$ ) と $M$ 元素の添加量の関係である。 $M$ 元素を含んでいない $Fe_{84}Si_6B_{10}$ 合金の場合、 $240 kA/m$ の測定磁場で、 $3.1 \times 10^{-5}$ の値を保持している。図5-17(a)に注目すると、飽和磁歪 ( $\lambda_s$ ) の $Nb$ 量依存性に、直線的な減少傾向が見出される。例えば、 $2 at\% Nb$ と $4 at\% Nb$ では、それぞれ $2.5 \times 10^{-5}$ と $1.7 \times 10^{-5}$ の値を示している。図5-17(b)より明らかなように、 $Zr$ を添加した試料についても、ほぼ同様の組成依存性が認められる。さらに、図5-17(c)に示した $V$ 添加の場合には、飽和磁歪 ( $\lambda_s$ ) の減少の傾きが、 $Nb$ と $Zr$ を加えた試料よりも多少大きいことが分かる。 $4 at\% Zr$ と $4 at\% V$ の組成においては、それぞれ $1.6 \times 10^{-5}$ と $1.3 \times 10^{-5}$ の値となっている。

### 5-3-3 直流 $B-H$ 曲線の変化

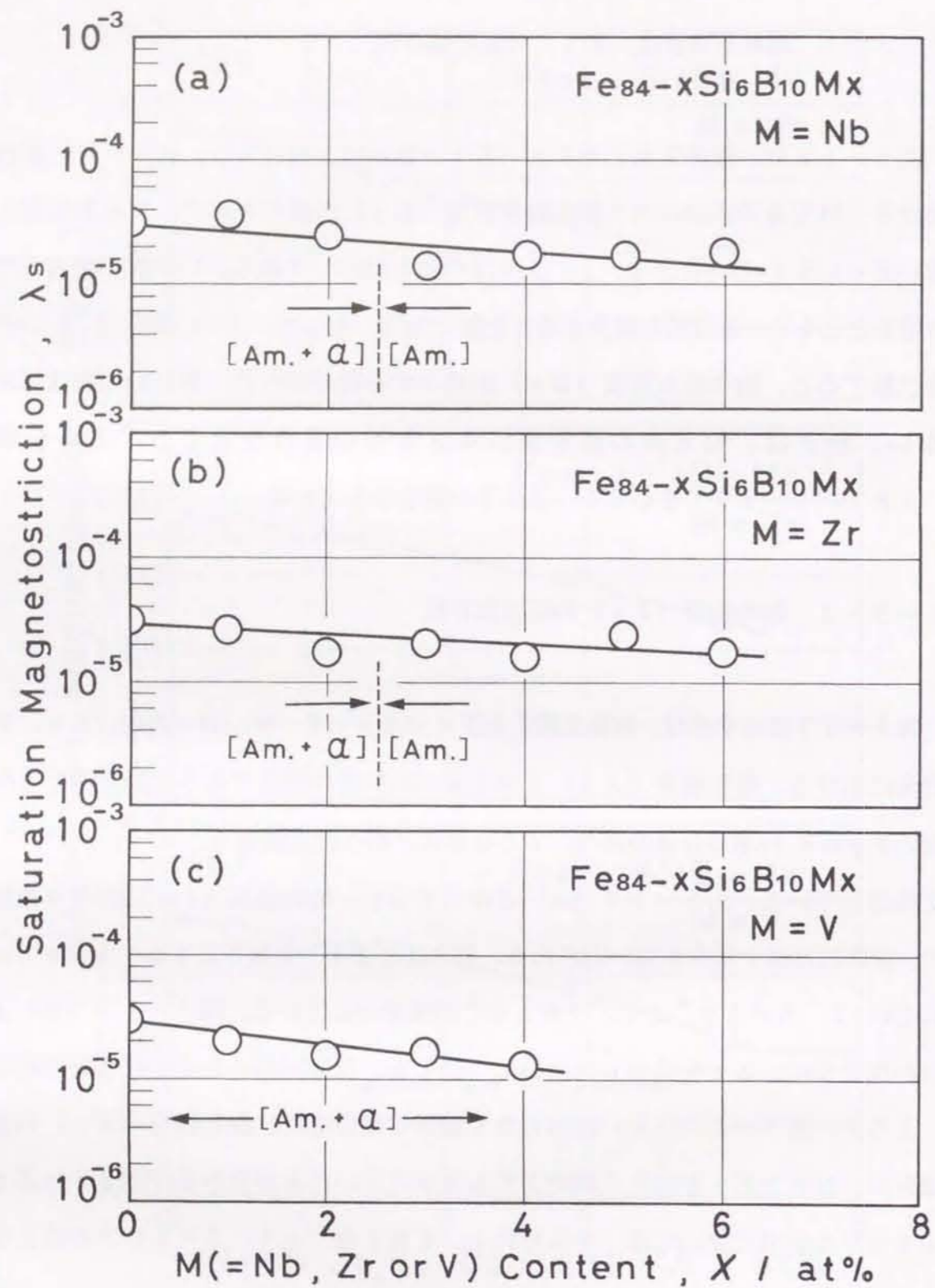


図5-17 液体急冷した $Fe_{84-x}Si_6B_{10}M_x$  (M=Nb、Zr、V) 合金における、M元素量に伴う飽和磁歪 ( $\lambda_s$ ) の変化

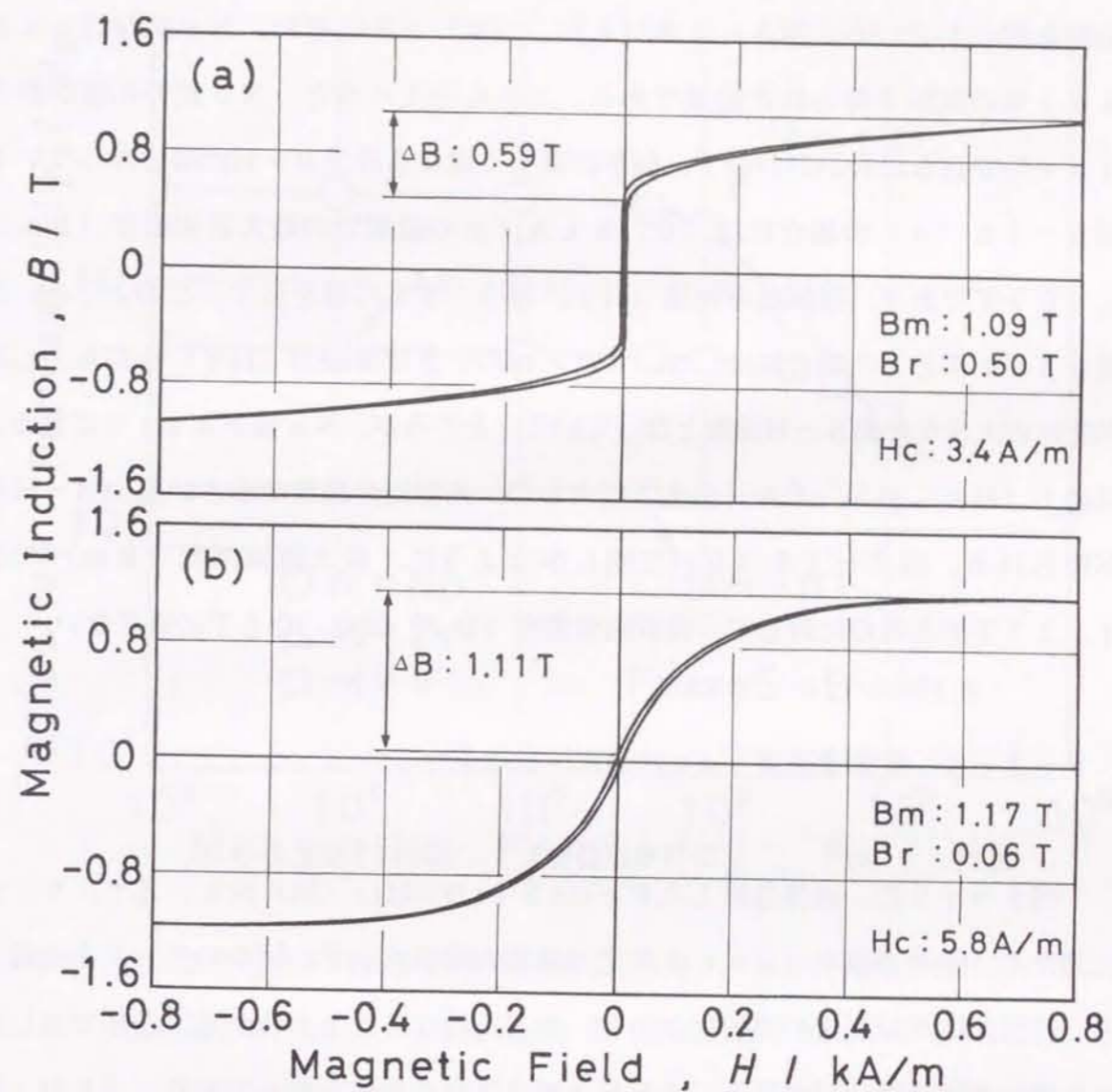


図5-18 液体急冷したFe-Si-B-Nb合金の直流B-H曲線

(a)  $Fe_{81}Si_6B_{10}Nb_3$  合金、(b)  $Fe_{80}Si_6B_{10}Nb_4$  合金

図5-18に、液体急冷した $Fe_{84}Si_6B_{10}Nb_x$ 合金で得られた、直流B-H曲線を例示している。図5-18(a)、(b)はそれぞれ、Nb量が3at%と4at%の試料で得られた結果である。これらを比べると、Nb量の相違がわずか1at%であるにもかかわらず、傾きの著しく異なる直流B-H曲線となっている。図5-18(a)の場合には、0.8kA/mの磁場での最大磁束密度(B<sub>m</sub>)が1.09Tであり、残留磁束密度(B<sub>r</sub>)は0.5Tの値を示す。このように、Nb量を3at%とした場合には、3.4A/mの小さな保磁力(H<sub>c</sub>)を持ち、しかも角型比の大きな直流B-H曲線となっている。ところが、Nb量が4at%になると、保磁力(H<sub>c</sub>)が5.8A/mまで増大して、角型比の極端に小さい直流B-H曲線が得られる。図5-18(b)で明らかなように、最大磁束密度(B<sub>m</sub>)の値は1.17Tであるのに対して、残留磁束密度(B<sub>r</sub>)は0.06Tに過ぎない。

#### 5-3-4 実効透磁率( $\mu_e$ )の周波数依存性

図5-19に、液体急冷した $Fe_{82.5}Si_6B_{10}M_{1.5}$ (M=Nb、Zr、V)合金における、実効透磁率( $\mu_e$ )と測定周波数の関係を示す。図中のデータを比較すると、特性曲線がM元素の種類によって、著しく異なることが分かる。○印で表した、Nb添加の試料に注目すると、1kHzで2300の値となっており、「kHz周波数領域」で大きな変化が生じていない。そして、1MHzにおいて1650の値を保持した後に、10MHzまで急激な低下が続いている。Zrを添加した場合には、△印で示すように、10MHzまでの測定周波数を通じて、140程度の値しか得られていない。さらに、□印のVを加えた試料では、1MHzに達するまでほとんど変化は見い出されない。しかし、測定周波数がさらに高くなると減少傾向を持つようになり、10MHzでは290に低下する。

図5-20に、液体急冷した $Fe_{80}Si_6B_{10}M_4$ (M=Nb、Zr、V)合金における、実効透磁率( $\mu_e$ )の周波数依存性を示す。○印のNbを加えた場合を見ると、

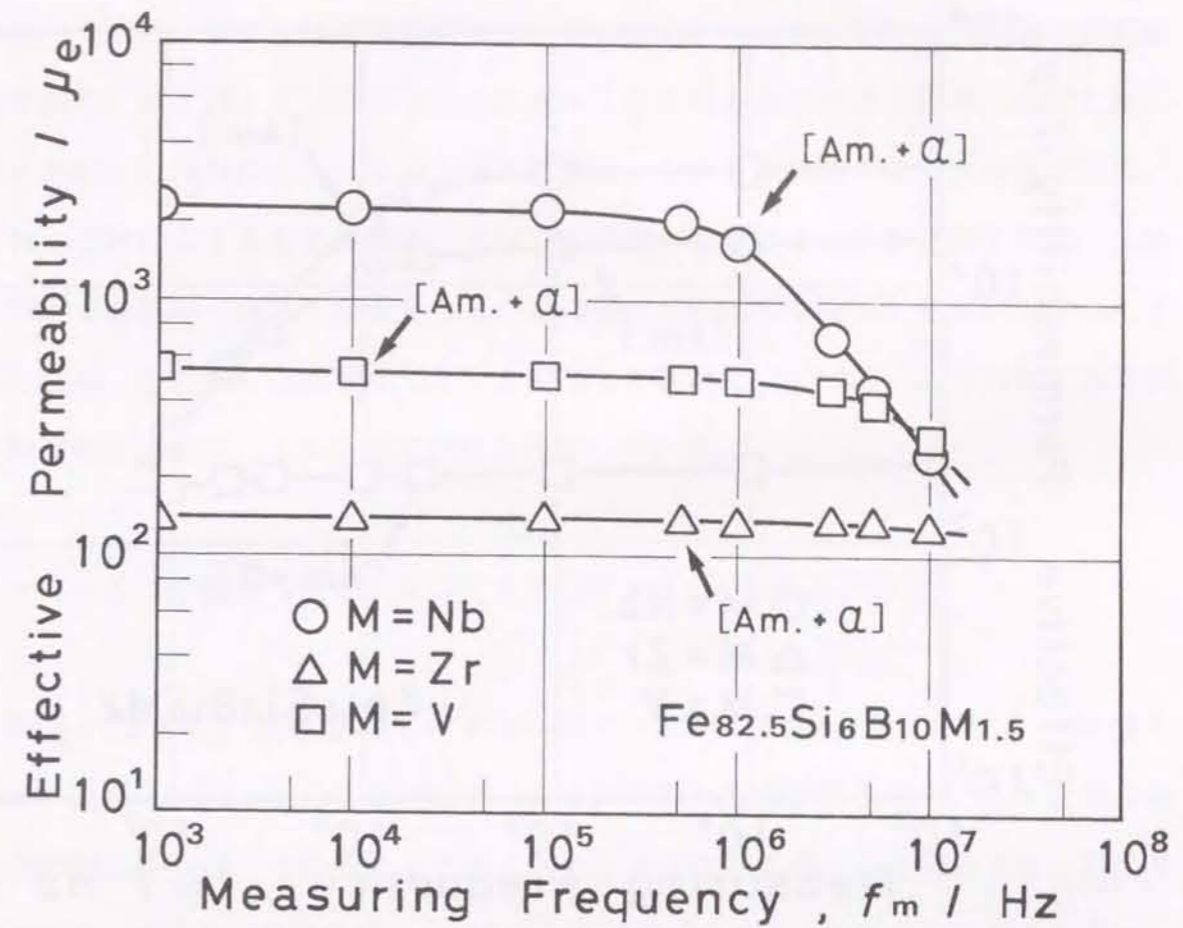


図5-19 液体急冷した $Fe_{82.5}Si_6B_{10}M_{1.5}$ (M=Nb、Zr、V)合金における、実効透磁率( $\mu_e$ )の周波数依存性(測定磁場: 0.8A/m)

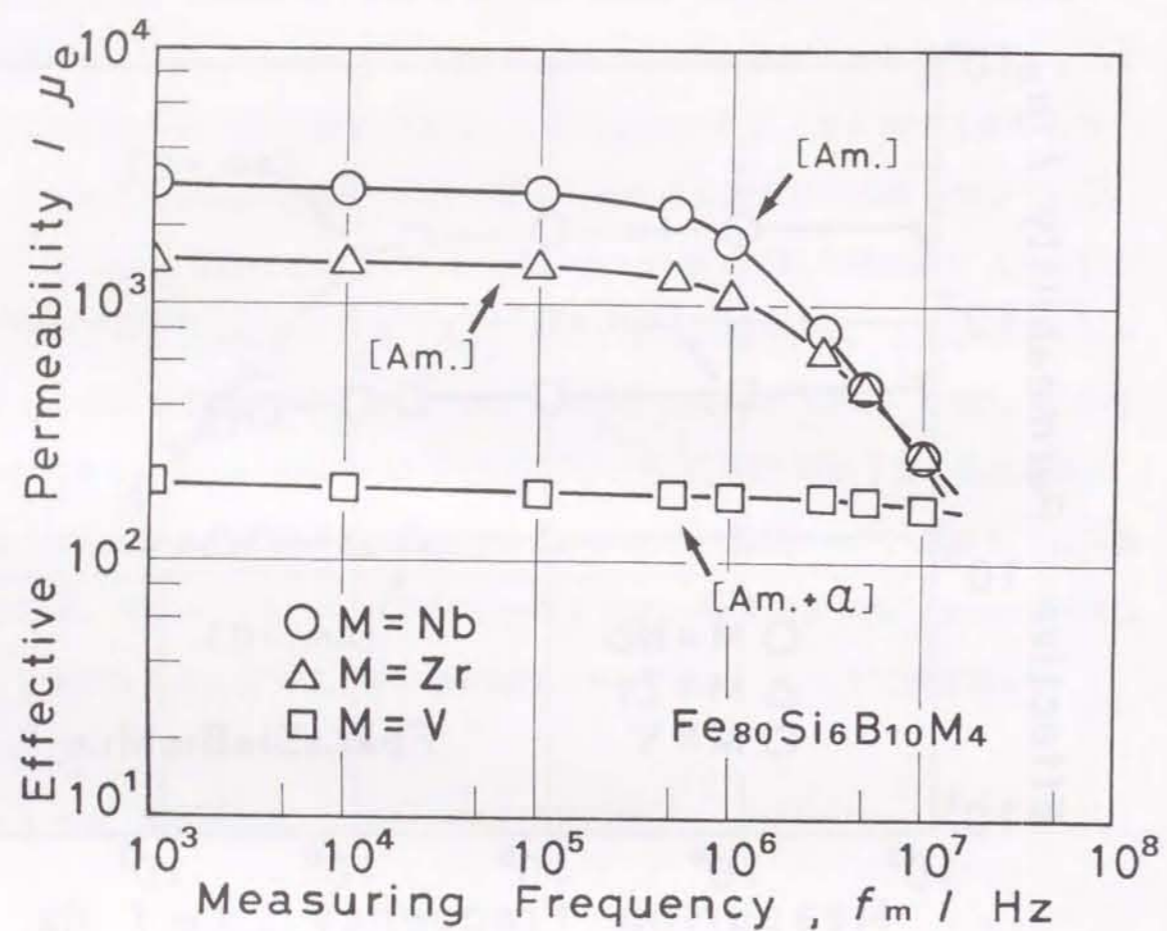


図5-20 液体急冷した $Fe_{80}Si_6B_{10}M_4$  ( $M=Nb, Zr, V$ ) 合金における、実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の周波数依存性 (測定磁場:  $0.8 A/m$ )

図5-19の添加量を1.5 at%とした試料と、良く似た特性曲線となっている。ただし、1 MHzまでの測定周波数では、実効透磁率 ( $\mu_e$ ) は比較的大きな値を保持しており、1 kHzと1 MHzでそれぞれ2900と1800である。△印で表したZrを加えた場合には、「kHz周波数領域」でNb添加よりも小さな値となり、1 kHzにおける1450の値が、1 MHzに達すると1100まで減少する。しかし、測定周波数が3 MHzを超えると、周波数依存性はNbを加えた試料とほとんど同じとなる。さらに、□印で示したVを添加した試料については、10 MHzまでの測定周波数を通じて、180程度の値を保持している。

### 5-3-5 保磁力 ( $H_c$ ) 及び実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の組成依存性

図5-21に、液体急冷した $Fe_{84-x}Si_6B_{10}Nb_x$ 合金における、保磁力 ( $H_c$ ) 及び1 MHzでの実効透磁率 ( $\mu_e$ ) のNb量依存性を示す。Nbを含まない場合の磁気特性は、それぞれ12 A/mと1450である。Nb量が2 at%以下の組成では、液体急冷組織はアモルファス相と微量の $\alpha-Fe$ との共存状態となるが、これを超えるとアモルファス相のみが生成する。そして、Nbの添加量が2 at%以下の組成では、保磁力 ( $H_c$ ) と実効透磁率 ( $\mu_e$ ) のNb量依存性に、注目すべき対称性が認められる。保磁力 ( $H_c$ ) は1.5 at% Nbで、12 A/mの最小値となるのに対して、実効透磁率 ( $\mu_e$ ) は逆に1650の最大値を示している。一方、Nb量が3 at%以上の組成を見ると、液体急冷組織がアモルファス単相であるにもかかわらず、実効透磁率 ( $\mu_e$ ) はNb量の増大に伴って、特異な挙動を示している。図5-21 (b) より明らかなように、3 at% Nbでの値は830であるが、4 at% Nbにおいて1800に達する著しい増大が起こる。これに対して、図5-21 (a) に示した保磁力 ( $H_c$ ) は、3 at% Nbと4 at% Nbの組成で、それぞれ3.4 A/mと5.8 A/mの値となる。

図5-22に、液体急冷した $Fe_{84-x}Si_6B_{10}Zr_x$ 合金における、Zr量の増加

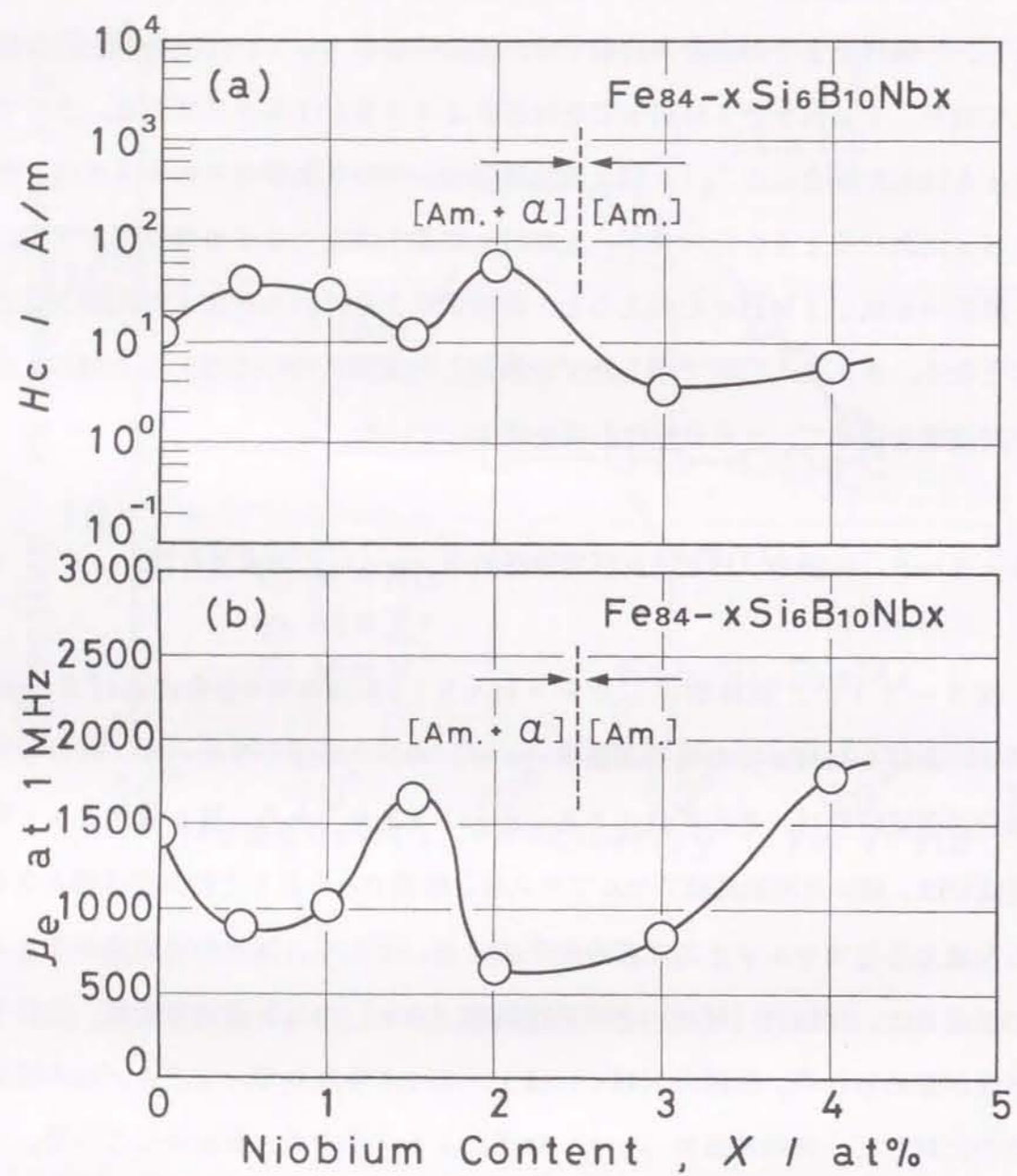


図5-21 液体急冷した $Fe_{84-x}Si_6B_{10}Nb_x$ 合金における、保磁力 ( $H_c$ ) と 1 MHz での実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の Nb 量依存性

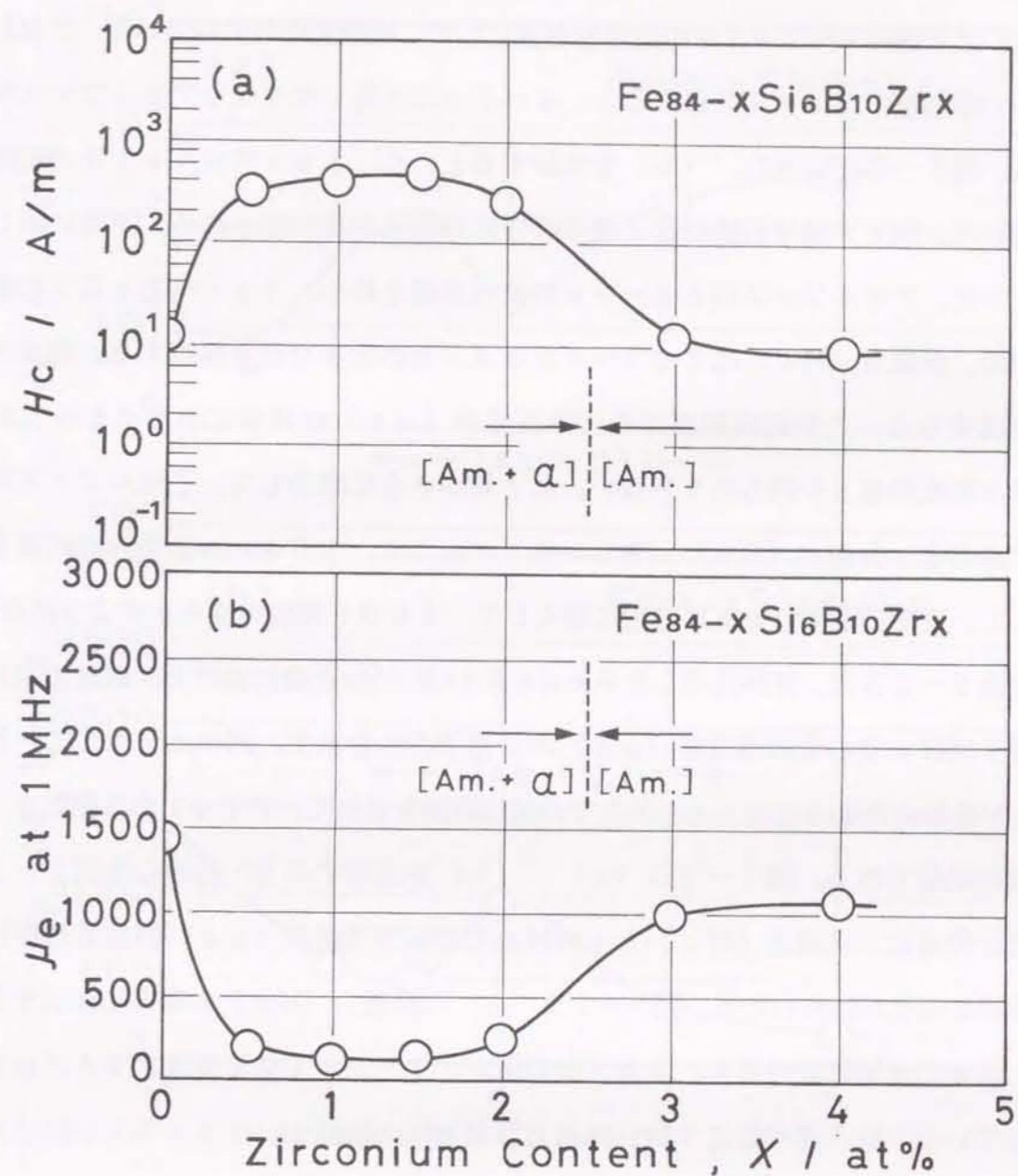


図5-22 液体急冷した $Fe_{84-x}Si_6B_{10}Zr_x$ 合金における、保磁力 ( $H_c$ ) と 1 MHz での実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の Zr 量依存性

に伴う保磁力 ( $H_c$ ) と、1 MHzでの実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の変化を示す。この場合にも、Zr量が2~3 at%の組成を境界にして、組織変化が生じている。すなわち、Zrの添加量が3 at%を超えると、 $\alpha$ -Feは出現しなくなりアモルファス単相となる。図5-22 (a)、(b)を比較すると、0.5 at%~4 at%の組成範囲を通じて、双方の磁気特性のZr量依存性に対称性が見い出される。前者に示しているように、アモルファス相と $\alpha$ -Feの共存組織を持つ、2 at%Zr以下の組成範囲では、保磁力 ( $H_c$ ) は200~400 A/mの大きな値を保持する。後者の場合に注目すると、この組成範囲での実効透磁率 ( $\mu_e$ ) は非常に小さくなっており、200程度の値しか得られていない。Zr量がさらに増加して、アモルファス単相領域に入ると、保磁力 ( $H_c$ ) に著しい低下が起こり、10 A/m前後の値に達する。そして、実効透磁率 ( $\mu_e$ ) は逆に増大して、1000程度の値を示すようになる。

図5-23に、液体急冷した $Fe_{84-x}Si_6B_{10}V_x$ 合金における、保磁力 ( $H_c$ ) 及び1 MHzでの実効透磁率 ( $\mu_e$ ) のV量依存性を示す。図中に記載しているように、Vを加えた場合には4 at%までの組成範囲を通じて、アモルファス相と $\alpha$ -Feの共存組織である。図5-23 (a)、(b)を比較すると、前述した図5-22の場合と同様に、保磁力 ( $H_c$ ) と1 MHzでの実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の組成依存性に、対称的な変化が認められる。図5-23 (a)の保磁力 ( $H_c$ ) の挙動に注目すると、0.5 at%Vにおける4.9 A/mの値が、1.5 at%Vでは99 A/mまで増大している。以上述べたように、保磁力 ( $H_c$ ) の値は1.5 at%Vの組成まで、V量の増加とともに大きくなっている。これに対して、図5-23 (b)に示すように、1 MHzでの実効透磁率 ( $\mu_e$ ) は次第に減少する傾向にあり、0.5 at%Vでの1100の値が、1.5 at%Vになると500に低下している。そして、1.5~2 at%Vの組成を境界にして、双方の磁気特性のV量依存性に変化が見い出される。図5-23 (a)の保磁力 ( $H_c$ ) は、2 at%Vの組成で19 A/mまで減少した後、V量の増加とともに再び増大しており、4 at%Vでは385 A/mに達している。一方、図5-23 (b)における、実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の挙動を見

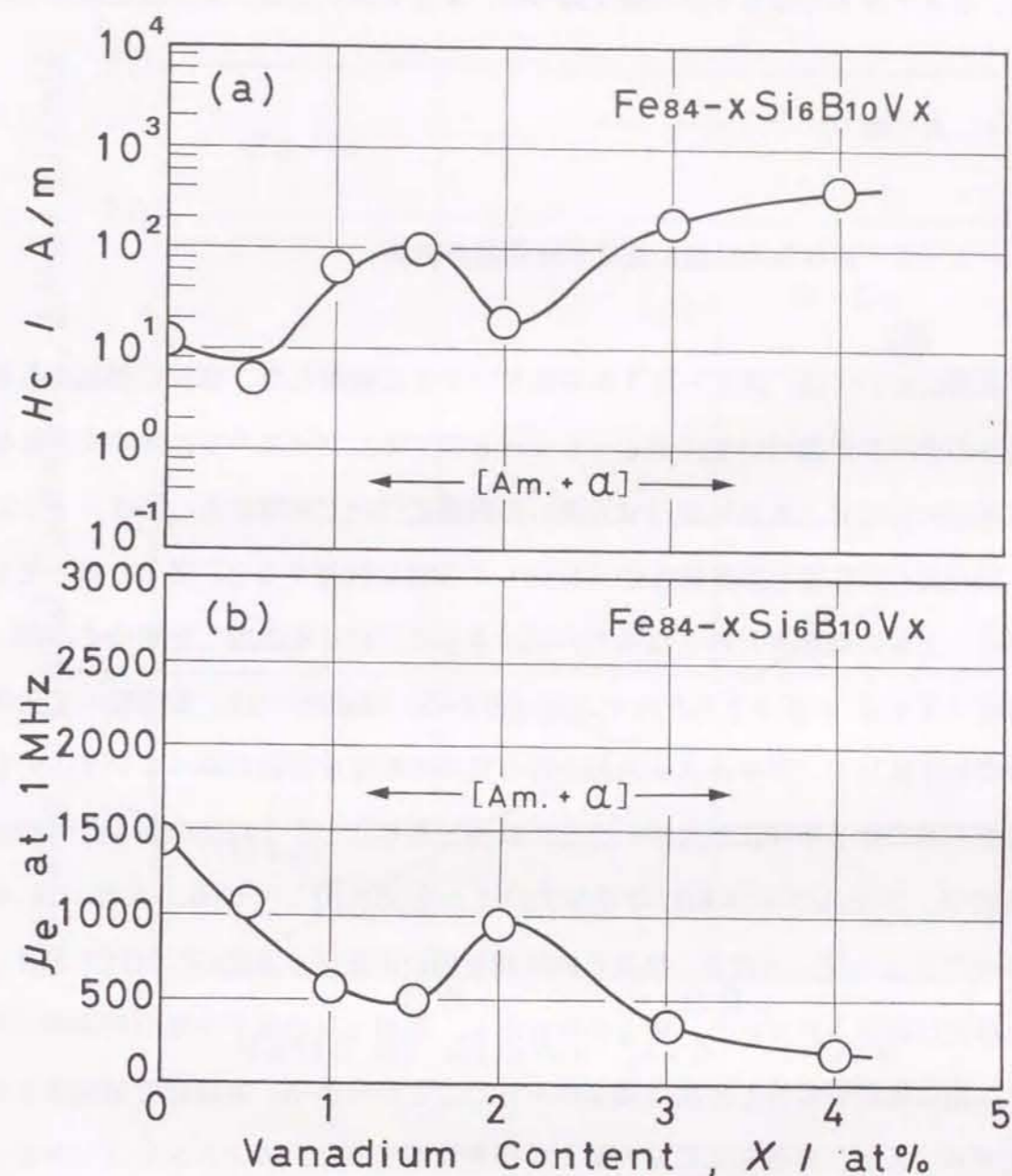


図5-23 液体急冷した $Fe_{84-x}Si_6B_{10}V_x$ 合金における、保磁力 ( $H_c$ ) と1 MHzでの実効透磁率 ( $\mu_e$ ) のV量依存性

ると、2 at% Vでは940の値を持つが、4 at% Vでは180に激減している。

#### 5-4 考察

##### 5-4-1 液体急冷組織に及ぼすM元素の効果

本項においては、図5-11から図5-15に整理した、DSC曲線から得られた種々のデータに基づいて、Fe-Si-B系アモルファス合金の熱的安定性やその内部構造に及ぼす、添加元素（M元素）の影響について考察する。図5-11に示した、M元素の添加量と結晶化温度（ $T_{x1}$ ）の関係に注目すると、Zr、NbそしてVの順に、上昇の傾きが大きくなっている。さらに、Cuを添加した場合のみが、結晶化温度（ $T_{x1}$ ）の低下をもたらすことが分かる。Mader<sup>(100)</sup>は、多種類の2元系合金の薄膜を作製して、アモルファス相を得るための条件を詳細に調べている。そして、構成原子間の原子半径比が大きいことが必要であり、1.1以上の値を持つ合金の中間組成で、アモルファス相になりやすいことを見出している。また、NowickとMader<sup>(101)</sup>によって、大きさの異なる剛体球を用いたモデル実験が行われており、前述した事実が確認されている。彼らの研究から、添加元素の原子半径の相違が、アモルファス相の熱的安定性と密接な関連性を持つことが分かる。本研究でM元素として選んだNb、Zr、VさらにCuの原子半径を比較すると、 $Zr > Nb > V > Cu$ の順となる<sup>(102)</sup>。図5-11に示した結果は、アモルファス相の生成条件に関する、彼らの指摘を反映したものと理解される。

Miedemaら<sup>(103),(104)</sup>の半経験式から算出した、Fe-M（M=Nb、Zr、V、Cu）2元合金における液体生成のエンタルピー（ $\Delta H_m$ ）並びに、これらのM元素とFeの間の原子半径比（ $r_{Fe}/r_M$ ）の関係を図5-24に示す。これを見ると、液体生成のエンタルピー（ $\Delta H_m$ ）は、 $Zr > Nb > V$ の順に大きな負の値であり、Cuのみが正の値を保持している。そして、原子半径比（ $r_{Fe}/r_M$ ）の値は、

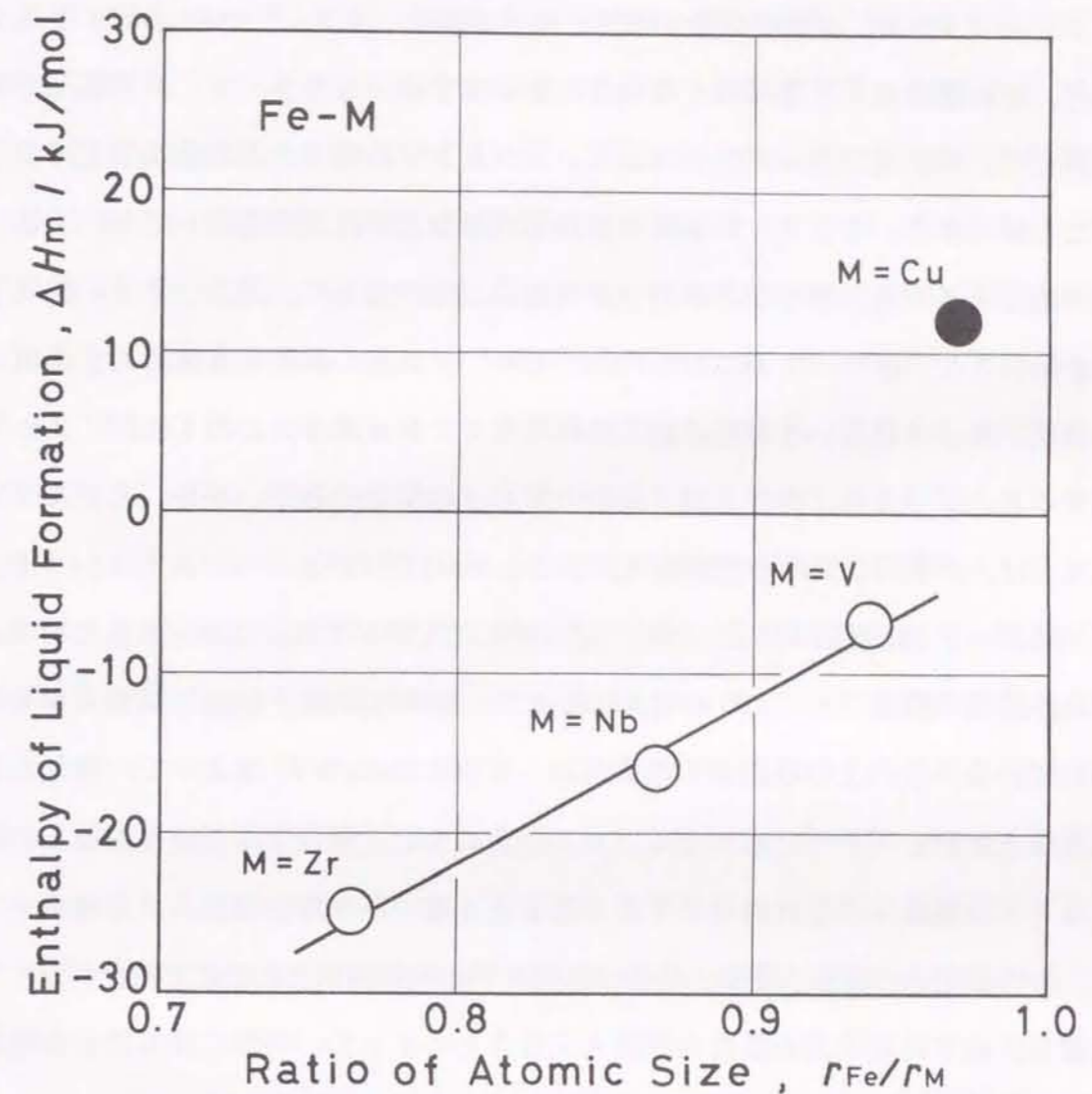


図5-24 Fe-M（M=Nb、Zr、V、Cu）2元合金<sup>(103),(104)</sup>における、液体生成のエンタルピー（ $\Delta H_m$ ）と原子半径比（ $r_{Fe}/r_M$ ）の関係

Zr < Nb < V < Cuの順に小さくなっている。これらのデータは、液体生成のエンタルピー ( $\Delta H_m$ ) が大きな負の値で、原子半径比 ( $r_{Fe}/r_M$ ) の値が小さくなるほど、液体構造の安定性が高くなることを示唆する。したがって、液体構造の安定性に対して、本研究で選んだ各元素はZr > Nb > Vの順に、大きな効果を持つと見なすことができる。そして、Fe原子との間に反発力が作用するCuについては、逆に液体構造を不安定にすることが明らかである。このように、図5-24に整理した結果を用いると、図5-11に示した、アモルファス相の熱的安定性に対するM元素の効果を、原子半径という単独の因子のみでなく、Fe原子との相互作用によっても解釈することができる。特に、M元素の中でCuの場合のみが、Nb、Zr及びVの各元素とは、本質的に異なる役割を果たすことが注目される。

図5-12に着目すると、Nb、ZrそしてVのいずれの元素を加えた場合にも、平均外殻電子濃度 ( $e/a$ ) の増大に伴って、結晶化温度 ( $T_{x1}$ ) は低くなる傾向を示している。このような両者の相関性は、すでにNakaら<sup>(106)</sup>によって、種々の金属元素を加えたFe-P-C系アモルファス合金について報告されている。彼らの解釈によると、金属原子の結合に寄与するs電子とd電子が少ないほど、半金属原子(P、C)の外殻電子の移動が容易となり、金属原子と半金属原子との化学結合が強くなる。つまり、双方の原子間の結合力が増大することによって、加熱に伴う原子の移動が抑制されて、結果的に結晶化温度 ( $T_{x1}$ ) が上昇すると考えられる。Fe-Si-B系アモルファス合金の場合にも、このような解釈で結晶化温度 ( $T_{x1}$ ) と、平均外殻電子濃度 ( $e/a$ ) の相関性を説明できる。図5-12において、○印と△印で表したNbとZrのプロットは、同一直線上に存在しているのに対して、□印のVを添加した場合には、傾きが小さくなっている。したがって、アモルファス相の熱的安定性に対するVの効果は、Nb及びZrと比較して小さいと判断できる。これまで述べたように、種々のM元素を加えた場合の結晶化温度 ( $T_{x1}$ ) の挙動、すなわちアモルファス相の熱的安定性は、原子半径の大きさ、Fe原子との相互作用、さらに平均外殻電子濃度 ( $e/a$ ) という異なる因子で整理することが可能である。

引き続き、図5-13から図5-15に示した、結晶化の発熱ピーク温度 ( $T_{p1}$  と  $T_{p2}$ ) 及びエンタルピー変化 ( $\Delta H_1$  と  $\Delta H_2$ ) の、M元素量に伴う変化について検討する。各図の(a)より明らかなように、発熱ピーク温度 ( $T_{p1}$  と  $T_{p2}$ ) は、すべて良く似た組成依存性を示している。Nb、ZrそしてVのいずれの元素を加えた場合にも、両者が連続的に上昇しており、その温度間隔 ( $\Delta T_p$ ) はほとんど一定である。このような現象は、前章で検討したアモルファス相の構造モデル<sup>(50)-(52)</sup>を用いると、次のように解釈される。図3-1の[領域I]には、すでに述べたように、「A<sub>Fe</sub>」と「A<sub>B</sub>」の2つのアモルファス構造が共存している。前述した3種類の元素を加えた場合、それらの原子は「A<sub>Fe</sub>」と「A<sub>B</sub>」に均等に配置されて、双方の熱的安定性を向上させていると推定される。そして、これを可能にする要因として、添加したのが半金属元素ではなく、すべて金属元素であることが挙げられる。彼らが提唱したモデルは、半金属元素がアモルファス構造において、互いに反発的に作用するとの基本原則<sup>(106),(107)</sup>に基づいたものである。したがって、[領域I]に属する組成においては、半金属元素のSi原子は「A<sub>B</sub>」に入ることなく、すべて「A<sub>Fe</sub>」に配置されて、B原子との隣接を避けていると推定される。これに対して、金属元素であるNb、ZrそしてVを添加した場合には、半金属元素との間に反発力は作用せず、これらの原子は「A<sub>Fe</sub>」と「A<sub>B</sub>」のいずれにも、配置されることが可能である。以上述べたように、結晶化温度 ( $T_{x1}$  と  $T_{x2}$ ) の組成依存性が、半金属元素と金属元素の間で異なる理由を、彼らのアモルファス相の構造モデルで矛盾なく説明できる。

図5-13から図5-15の(b)に整理した、結晶化のエンタルピー変化 ( $\Delta H_1$  と  $\Delta H_2$ ) の挙動には、添加元素によって異なる組成依存性が見い出される。前述したように、これらのデータはDSC曲線において出現した、結晶化に伴う発熱ピークの面積から算出したものである。まず、図5-7から図5-9のDSC曲線を比較して、Nb、Zr及びVの添加に伴う発熱ピークの形態について検討を加える。図5-7と図5-8より明らかなように、NbとZrを加えた試料では、3at%以上の添加量で第2発熱ピークが著しく低下して、その面積が激減している。そして、第1発



熱ピークでは左右の対称性が失われて、右肩の部分が高温側に張り出すようになる。ところが、図5-9のVを添加した試料には、NbとZrで見いだされた、発熱ピークの形態変化が生じていない。このようなDSC曲線の挙動は、アモルファス相の内部構造と密接な関連性を持つと考えられる。すなわち、NbとZrを添加した場合には、2~3at%の組成を境界として、図5-25に模式的に示した、アモルファス相の構造変化が起こるものと推定される。NbとZr量が2at%以下の組成では、前章の図4-15の左側に示す[領域I]と、基本的に同じアモルファス構造を有しており、「A<sub>B</sub>」とその間に分散する「A<sub>Fe</sub>」から成り立っていると解釈できる。この場合には、図5-25の左上に記載しているように、M元素(Nb、Zr)は、「A<sub>Fe</sub>」と「A<sub>B</sub>」の双方に配置されている。ただし、この組成範囲においては、「A<sub>Fe</sub>」に存在する半金属元素はSiのみで、B原子は「A<sub>B</sub>」にとどまっている。ところが、NbとZr量が3at%を超えた場合には、結晶化の第2発熱ピークの著しい低下が生じることから、「A<sub>B</sub>」の領域が激減していると推察される。これに対応して、図5-25の右上に記載している、B原子の一部の「A<sub>Fe</sub>」への移動が起こり、この領域の著しい拡大がもたらされる。前述したように、アモルファス構造においては、半金属元素が互いに反発的に作用するため、最隣接になることを避けて配置される。しかし、「A<sub>Fe</sub>」にはFeとM元素(Nb、Zr)の、2種類の金属元素が存在しており、半金属原子の周囲の局所環境として、金属原子との新たな組み合わせが実現される。このような理由から、B原子はSi原子と隣接することなく、「A<sub>Fe</sub>」に入ることが可能になると考えられる。以上の解釈に基づくと、図5-7及び図5-8の(d)、(e)において、第1発熱ピークの右肩が高温側に張り出す原因を、次のように説明することができる。すなわち、「A<sub>Fe</sub>」における局所環境が、それぞれ異なる熱的安定性を有しているため、結果的に結晶化の終了が高温に持ち越される。ただし、「A<sub>Fe</sub>」が具体的に、どのような構造ユニットを持つかは明確ではない。半金属原子を中心として金属原子がこれを取り囲んで、図5-26に示したBernalモデル<sup>(108)</sup>における、いずれかの構造ユニットを形成していると推定される。

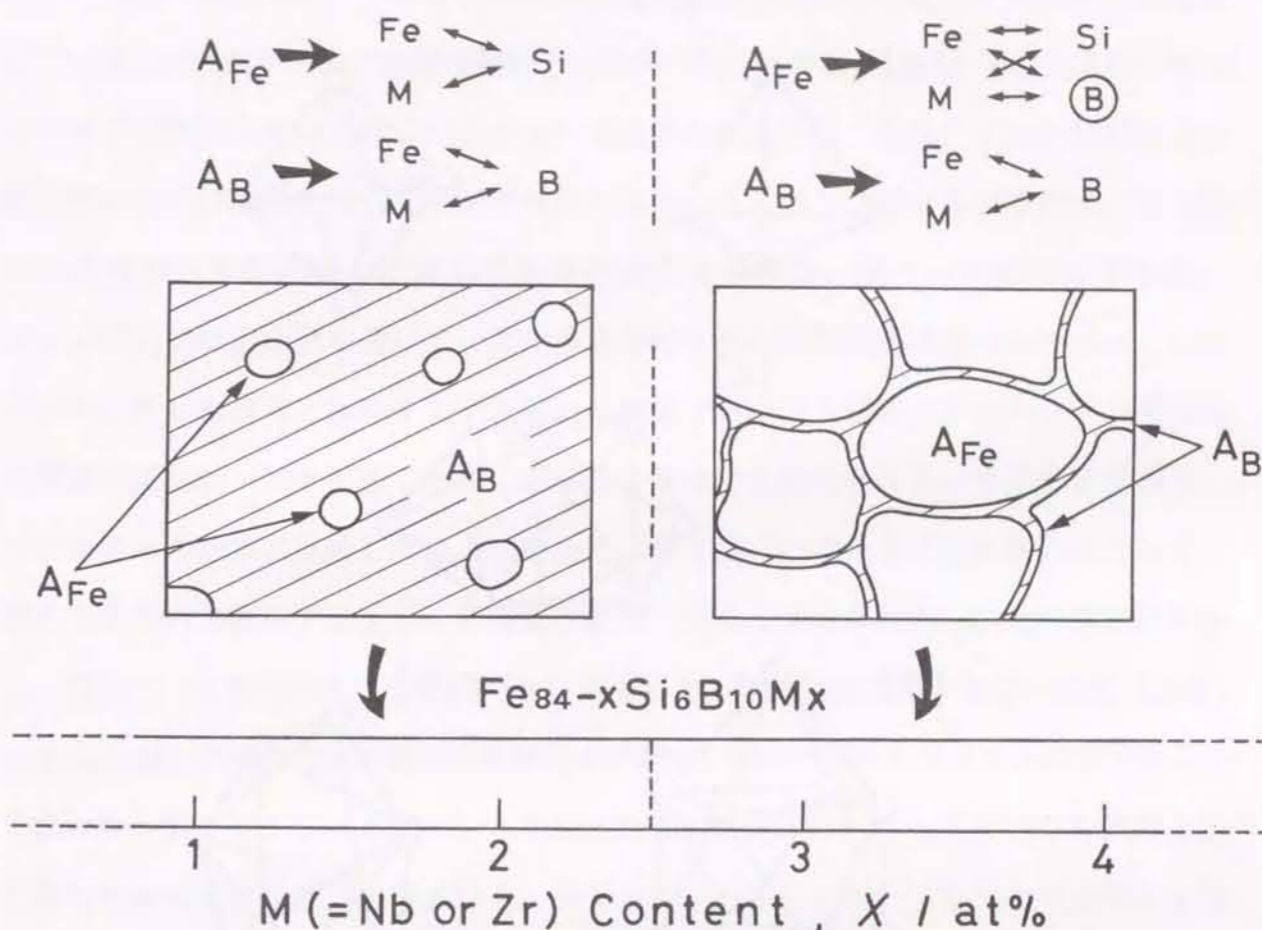


図5-25 Fe<sub>84-x</sub>Si<sub>6</sub>B<sub>10</sub>M<sub>x</sub> (M=Nb、Zr) 合金における、アモルファス構造の模式図<sup>(50)</sup>

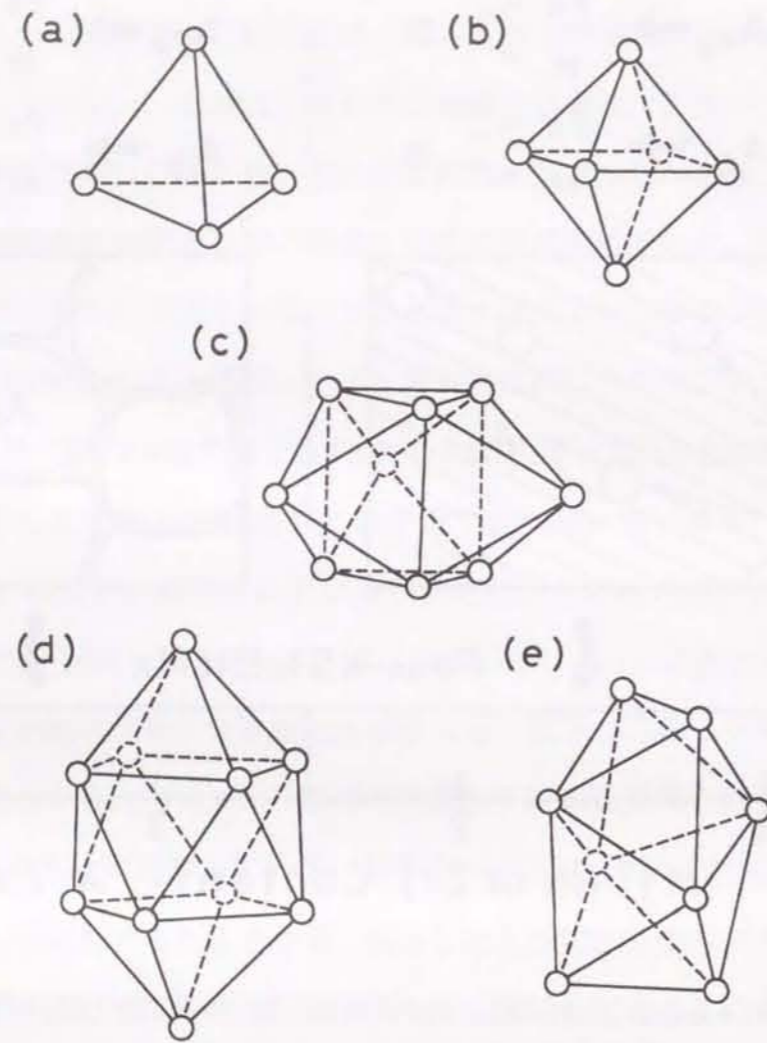


図5-26 アモルファス相の構造ユニットを形成するBernal多面体<sup>(108)</sup>

(a) 4面体、(b) 8面体、(c) 3個の半8面体が付属した3角プリズム、(d) アルキメデス反プリズム、(e) 正方12面体

これまでに述べた、アモルファス相の構造変化をもたらすもっとも大きな要因として、M元素の原子半径の効果を挙げることができる。NbとZrを加えた場合には、その原子半径が大きいため2~3at%の組成を超えると、図5-25の左側に示したアモルファス構造を持つことが不可能となる。そして、このような解釈は、Vを加えた試料のDSC曲線と比較しても妥当と考えられる。図5-9に注目すると、4at%までの添加量を通じて、2つの発熱ピークに形態変化は認められない。したがって、Nb及びZr量が3at%以上の組成で見いだされる、アモルファス相の内部構造の変化が、Vを添加した場合には起こらないと考えられる。Vの原子半径は、NbやZrのそれと比較して小さいために、Fe原子のサイトに置き換わることで、図5-25の左側のアモルファス構造を維持できると見なされる。以上の検討結果から、図5-13から図5-15の(b)に示した、結晶化のエンタルピー変化( $\Delta H_1$ と $\Delta H_2$ )は、アモルファス相の内部構造の挙動を、明確に反映したものと解釈できる。すなわち、図5-13(b)のNbを加えた場合には、2~3at%Nbを境界として異なる組成依存性が見いだされる。図5-14(b)においても、3at%Zr以上の高Zr濃度域で、Nb添加の試料と類似した挙動が認められる。このような結晶化のエンタルピー変化( $\Delta H_1$ と $\Delta H_2$ )に関する現象は、原子半径の大きなNbやZrの添加が一定限度を超えると、アモルファス構造が変化することに起因すると考えられ、図5-25の模式図の妥当性を示唆する。一方、図5-15(b)における、結晶化のエンタルピー変化( $\Delta H_1$ と $\Delta H_2$ )に注目すると、V量の増大に伴う連続的な減少傾向が生じている。Vを添加した場合には、前述した構造変化が起こらず、図5-25の左側に示したアモルファス相の内部構造を保持したままで、熱的安定性を向上させていると推察される。

#### 5-4-2 Fe-Si-B-Nb系合金の組織と磁気特性

図5-1に示したX線回折図形の変化と、図5-4の透過電子顕微鏡組織から明

らかなように、 $\text{Fe}_{84}\text{Si}_6\text{B}_{10}$ 合金にNbを加えた場合、2~3 at%の組成を境界にして液体急冷組織に変化が生じる。すなわち、Nbの添加量が2 at%までは、アモルファス母地中に $\alpha\text{-Fe}$ 粒子が微細分散した組織を持つが、Nb量がこれを超えるとアモルファス単相となる。前項での検討結果から、このような挙動が起こる本質的な原因は、アモルファス相自体の内部構造の変化にあると結論される。以上述べた、Nb量の増加に伴うアモルファス構造の変化と、それに起因する組織の挙動を踏まえて、液体急冷した $\text{Fe}_{84-x}\text{Si}_6\text{B}_{10}\text{Nb}_x$ 合金の磁気特性について検討を加える。図5-16(a)に注目すると、Nb量の増大に伴って飽和磁束密度( $B_s$ )は、磁氣的希釈の効果による連続的な低下を示している。例えば、Nb量が1 at%と4 at%の組成での値は、それぞれ1.42 Tと1.19 Tである。したがって、実用材料としての適性を評価する場合に重要である、飽和磁束密度( $B_s$ )に対しては、Nbの添加が望ましくないと判断できる。図5-17(a)に示すように、飽和磁歪( $\lambda_s$ )のNb量依存性にも、緩やかな減少傾向が見い出される。Fe-Si-B系アモルファス合金にNbを添加した場合、飽和磁歪( $\lambda_s$ )が低下するとの報告は、すでにInomataら<sup>(100)</sup>によって行われており、本研究で得られた結果もこれとほぼ一致する。図5-16(a)と図5-17(a)に示した結果から、飽和磁束密度( $B_s$ )と飽和磁歪( $\lambda_s$ )はいずれも、アモルファス構造や組織の相違にほとんど影響されない磁気特性であることが分かる。

図5-19と図5-20に○印で表した、実効透磁率( $\mu_e$ )の周波数依存性を見ると、Nb量が1.5 at%と4 at%のいずれの場合も、類似した特性曲線となっている。双方の試料における1 kHzでの実効透磁率( $\mu_e$ )の値は、それぞれ2300と2900である。そして、測定周波数の増大による急激な低下は認められず、1 MHzに達してもそれぞれ1650と1800の大きな値を保持している。ところが、両者の液体急冷組織は異なっており、前者がアモルファス相と $\alpha\text{-Fe}$ 微粒子の共存組織、そして後者がアモルファス単相組織を示す。さらに、Nb量が1.5 at%と4 at%の組成では、前述したようにアモルファス相の内部構造自体に相違

があると考えられる。1 MHzでの実効透磁率( $\mu_e$ )の増大が、異なる組織とアモルファス構造を持つ組成で見い出される事実は、図5-21(b)に示したNb量依存性からも明らかである。Nb量が2 at%以下の、アモルファス相と $\alpha\text{-Fe}$ の共存組織となる組成範囲では、1.5 at% Nbで実効透磁率( $\mu_e$ )のピークが生じており、1650の値に達している。一方、図5-21(a)に注目すると、保磁力( $H_c$ )はこの組成で最小値を示して、12 A/mまで低下している。これらの磁気特性に関するデータ及び図5-4(a)、(b)の液体急冷組織から、1.5 at% Nbの組成における $\alpha\text{-Fe}$ 微粒子の生成量と分布状態が、1 MHzでの実効透磁率( $\mu_e$ )を上昇させるために、有効に作用していると推定される。すなわち、保磁力( $H_c$ )の増加で引き起こされるヒステリシス損の増大効果と、磁区の細分化や電気抵抗の増加で達成される渦電流損の低減効果が、この組成において調和していると思なされる。そして、全体の高周波損失が最小となって、実効透磁率( $\mu_e$ )のピークが出現したと解釈できる。

次に、Nb量が3 at%以上の、アモルファス単相領域における磁気特性について検討を加える。すでに指摘したように、1 MHzでの実効透磁率( $\mu_e$ )は、4 at% Nbで1800に達する大きな値を有している。しかし、Nb量が3 at%の組成においては、同じ内部構造を持つアモルファス単相であるにもかかわらず、830の値しか得られていない。ここで、図5-18の直流B-H曲線に着目すると、Nb量を3 at%と4 at%とした場合の傾きが、著しく異なっているのが分かる。図5-18(a)に示した、3 at% Nbの組成で得られる直流B-H曲線には、保磁力( $H_c$ )が3.4 A/mと小さく、しかも角型比が大きいという特徴がある。これに対して、図5-18(b)に示した4 at% Nbの場合には、その値は5.8 A/mに増大しており、角型比が極端に小さな直流B-H曲線となっている。以上述べたことから、4 at% Nbの組成で見い出される、実効透磁率( $\mu_e$ )の著しい増大は、アモルファス相の内部構造に起因する、誘導磁気異方性に基づくと推定される。本研究で調べた範囲では、Fe-Si-B系アモルファス合金の場合には、液体急冷

状態と低温時効後のいずれにおいても、このような挙動は見いだされず、Nbの添加がもたらした現象と解釈できる。前項での検討結果から推察すると、Nb量が3at%以上の組成では、アモルファス相は図5-25の右側に示した内部構造となっており、「AFe」が大部分を占めている。したがって、この領域に配置されるNb原子の数が増えると、その原子半径がFeよりも大きいために<sup>(102)</sup>、内部応力の増大を引き起こすと考えられる。アモルファス構造が同じであるにもかかわらず、直流B-H曲線の傾きに著しい相違が生じる理由として、前述した内部応力に起因する誘導磁気異方性<sup>(96)</sup>の効果を挙げることができる。

#### 5-4-3 Fe-Si-B-Zr系合金の組織と磁気特性

図5-2に示した、X線回折図形の変化に注目すると、Zr量が2at%以下の組成では、アモルファス相と $\alpha$ -Feの共存組織が得られている。そして、Zr量がこの組成を超えると、 $\alpha$ -Feの回折ピークは消失してアモルファス単相となる。このように、液体急冷組織の組成依存性には、図5-1のNbを加えた場合と同じ挙動が認められ、アモルファス相の構造変化に対応していると解釈できる。ただし、両者の $\alpha$ -Feの回折ピークに注目すると、Zr添加の方が大きな強度を示している。これに対して、図5-4(a)と図5-5(a)の透過電子顕微鏡組織を比較しても、 $\alpha$ -Fe微粒子の粒径自体には、顕著な相違が生じていない。したがって、Zrを添加した試料における $\alpha$ -Fe微粒子の分布状態が、Nbを加えた場合よりも密であり、結果的にその生成量が多くなっていると推察される。

図5-16(b)に示すように、飽和磁束密度(Bs)はZr量の増加に伴って連続的に減少しており、図5-16(a)のNbを加えた場合と、ほとんど同じ組成依存性が認められる。ただし、4at%Nbでの値が1.18Tであるのに対して、4at%Zrでは1.29Tの値を保持しており、減少の程度がわずかながら小さい。図5-17(b)の飽和磁歪( $\lambda_s$ )についても、Nbの場合と同様の減少傾向が生

じている。以上述べた、Zrを加えた場合の組成依存性からも、両者がアモルファス構造やそれに起因する組織変化に対して、敏感な磁気特性ではないことが分かる。

次に、Zrを加えた場合の液体急冷組織を、保磁力(Hc)や実効透磁率( $\mu_e$ )などの磁気特性と比較して検討する。図5-19に示した、実効透磁率( $\mu_e$ )の周波数依存性に注目すると、 $\Delta$ 印で表したZr量が1.5at%の組成では、10MHzまでの測定範囲を通じて、140程度の小さな値しか得られていない。ところが、図5-5(a)、(b)から明らかなように、この組成で得られる液体急冷組織は、Nb添加の場合と同じく、アモルファス相と $\alpha$ -Feの混在組織である。これらの結果から、アモルファス相母地中に $\alpha$ -Feが分散するのみでは、「MHz周波数領域」での「高透磁率特性」を実現することはできないと判断される。 $\alpha$ -Fe微粒子の大きさのみでなく、その生成量あるいは分布状態を最適条件にすることが、磁気特性の向上に必要不可欠と考えられる。一方、図5-20に $\Delta$ 印で示した、Zr量が4at%の場合の周波数依存性を見ると、「kHz周波数領域」において1200~1500の値となっており、1MHzでは1100の値を保持している。前述した値は、4at%Nbの試料で得られた値よりも小さく、液体急冷組織が同じアモルファス単相であっても、M元素の種類により磁気特性が異なる事実を示す。

図5-22(a)、(b)を比較すると、保磁力(Hc)と1MHzでの実効透磁率( $\mu_e$ )のZr量依存性に、対称的な挙動が見いだされる。Zr量が2at%以下の組成では、保磁力(Hc)は200~400A/mの大きな値に達している。この原因として、アモルファス相母地中に分散している $\alpha$ -Fe粒子が、磁壁移動を困難にするピンニング・サイトとして作用することが挙げられる<sup>(93)</sup>。これに対して、実効透磁率( $\mu_e$ )は、200程度の小さな値しか得られていない。ところが、Zr量が3at%を超えると、保磁力(Hc)が $\alpha$ -Fe粒子の消失に伴って著しく減少しており、実効透磁率( $\mu_e$ )には逆に1000前後に達する増大が起こっている。このような両者の挙動は、以下の考え方で説明することができる。繰り返し述べた通り、「MHz周波数領域」での磁気特性は、ヒステリシス損と渦電流損を加えた高周波損

失により支配される。そして、実効透磁率 ( $\mu_e$ ) は双方の損失の大きさを反映しており、全体の損失が増大すると小さな値を持つようになる。これに対して、保磁力 ( $H_c$ ) はヒステリシス損の大きさを反映していると思なされる。したがって、直流磁気特性である保磁力 ( $H_c$ ) は、ヒステリシス損という共通因子によって、高周波磁気特性の実効透磁率 ( $\mu_e$ ) と結び付けることが可能である。

#### 5-4-4 Fe-Si-B-V系合金の組織と磁気特性

図5-6 (a) に示すように、V量が1.5 at%の場合には、図5-4 (a) と図5-5 (a) のNbとZrを添加した試料と比較しても、 $\alpha$ -Fe微粒子の分布状態に、顕著な相違は見い出されない。ただし、図5-1から図5-3のX線回折結果においては、V量の増加に伴う回折ピークの挙動が、Nb及びZrの場合と大きく異なっている。図5-1と図5-2では、添加量が3 at%を超えると、 $\alpha$ -Feの回折ピークが消失するのに対して、図5-3ではピーク強度の著しい増大が見い出される。以上の事実から、Fe<sub>84</sub>Si<sub>6</sub>B<sub>10</sub>合金にNb、ZrそしてVの各元素を加えた場合、Vのみが $\alpha$ -Feの生成を促進すると解釈できる。図5-12に示した、平均外殻電子濃度 ( $e/a$ ) の減少に伴う、結晶化温度 ( $T_{xi}$ ) の変化に注目すると、□印のVを加えた場合の上昇の傾きが小さくなっている。さらに、図5-24における液体生成のエンタルピー ( $\Delta H_m$ ) と、原子半径比 ( $r_{Fe}/r_M$ ) の関係を見ると、Fe-M2元合金の液体構造の安定性に対するVの効果は、NbとZrよりも小さいことが明らかである。これらのデータは、Vの添加がアモルファス相の熱的安定性を低下させて、 $\alpha$ -Feの生成をもたらすことの証左と思なされる。

図5-16 (c) と図5-17 (c) より明らかのように、飽和磁束密度 ( $B_s$ ) と飽和磁歪 ( $\lambda_s$ ) は、これまでに述べたNbとZrの場合と同様に、V量の増加に伴って直線的な減少を示している。したがって、これらの磁気特性に及ぼすNb、ZrそしてVの効果は、本質的に同じであることが結論される。引き続き、図

5-19と図5-20の実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の周波数特性について検討を進める。前者に□印で表した、V量が1.5 at%の場合を見ると、○印のNbと△印のZrの中間に、その特性曲線が位置している。前述したように、M元素によって周波数特性が異なるのは、各試料における $\alpha$ -Fe微粒子の大きさ、生成量さらに分布状態にそれぞれ相違があるためで、Nbを添加した場合が最適条件を満足すると考えられる。これに対して、後者に同じく□印で示した、V量が4 at%の試料では、10 MHzまでの測定周波数を通じて、200以下の値しか得られていない。そして、図5-3 (d) のX線回折図形に注目すると、4 at% Vの組成では、 $\alpha$ -Feの回折ピークが著しく大きくなっている。以上の事実から、 $\alpha$ -Feの生成量の増大は、高周波磁気特性の劣化を招くことが分かる。

図5-23 (a)、(b) に示した、保磁力 ( $H_c$ ) と1 MHzでの実効透磁率 ( $\mu_e$ ) は、前項で検討したZrを加えた場合と同様に、対称的な変化を生じている。保磁力 ( $H_c$ ) は、V量の増加とともに大きくなり、0.5 at% Vにおける40 A/mの値が、1.5 at% Vでは100 A/mに達している。一方、1 MHzでの実効透磁率 ( $\mu_e$ ) は、0.5 at% Vの組成で1000の値を保持するのに対して、1.5 at% Vでは500まで減少している。双方の磁気特性の対称性については、Zr添加の場合と同様の解釈が成立する。また、保磁力 ( $H_c$ ) と実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の挙動には、V量が2 at%の組成で異常性が認められる。前者には19 A/mまでの減少が、そして後者には940までの増大が起こっている。ところが、図5-3のX線回折図形によると、液体急冷組織は4 at%までの添加を通じて、アモルファス相と $\alpha$ -Feの共存組織のままである。これらの結果から、前述した異常性はNbとZrの場合に見い出された、アモルファス単相への組織変化に起因するものではないと考えられる。この組成における $\alpha$ -Fe微粒子の大きさ、生成量さらに分布状態などの諸条件が最適となり、保磁力 ( $H_c$ ) の減少と実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の増大が生じたと解釈される。

アモルファス相生成範囲の限界に位置する、「Fe<sub>84</sub>Si<sub>6</sub>B<sub>10</sub>」の組成に着目して、種々の添加元素（M元素）を加えたFe<sub>84-x</sub>Si<sub>6</sub>B<sub>10</sub>M<sub>x</sub>（M=Nb、Zr、V、Cu）系合金の液体急冷組織と、飽和磁束密度（B<sub>s</sub>）、飽和磁歪（λ<sub>s</sub>）、保磁力（H<sub>c</sub>）さらに実効透磁率（μ<sub>e</sub>）などの磁気特性について検討を行った。得られた主な結果は、次の通りである。

（1）M元素がNbとZrの場合には、2 at%以下の組成で、アモルファス相とα-Feの共存組織となるが、この組成を超えるとアモルファス単相が得られる。一方、M元素としてVを加えた場合には、アモルファス相と共存しているα-Feの生成が促進されて、添加量の増加に伴ってその量が増大する。

（2）NbとZrを加えた試料では、添加量が3 at%を超えると、DSC曲線における結晶化の発熱ピークに著しい形態変化が生じる。すなわち、第2発熱ピークの高さが著しく低下するのに対して、第1発熱ピークは対称性が失われて、右肩が高温度側に張り出すようになる。一方、M元素がVとCuの場合には、それぞれ4 at%と1 at%までの添加を通じて、発熱ピークの形態変化は起こらない。

（3）Nb、ZrそしてVの各元素を加えた場合の、結晶化温度（T<sub>x1</sub>）の組成依存性は、Zr > Nb > Vの順に大きくなる。これらの元素の添加は、結晶化温度（T<sub>x1</sub>）を上昇させて、アモルファス相の熱的安定性の向上をもたらす。これに対して、Cuの添加は逆に、結晶化温度（T<sub>x1</sub>）を低下させる。

（4）Nb、ZrそしてVのいずれの元素を加えても、結晶化の発熱ピーク温度（T<sub>p1</sub>とT<sub>p2</sub>）は、添加量の増大とともに双方の温度間隔（ΔT<sub>p</sub>）を一定に保って、ほぼ直線的に上昇する。例えば、Nbを1 at%添加した場合の発熱ピーク温度（T<sub>p1</sub>とT<sub>p2</sub>）は、それぞれ707 Kと851 Kであり、その温度間隔（ΔT<sub>p</sub>）は144 Kとなる。そして、Nb量が6 at%になると、それぞれ843 Kと990 Kまで上昇して、147 Kの温度間隔（ΔT<sub>p</sub>）を示す。

（5）飽和磁束密度（B<sub>s</sub>）は、Nb、ZrそしてVのいずれの元素を加えた場合にも、添加量の増大に伴って直線的に減少する。例えば、上記の各元素を4 at%加えると、Fe<sub>84</sub>Si<sub>6</sub>B<sub>10</sub>合金での1.55 Tの値が、それぞれ1.18 T、1.29 Tそして1.23 Tまで低下する。

（6）NbとZrを加えた試料の場合、飽和磁歪（λ<sub>s</sub>）は添加量が増加すると連続的に低下する。そして、Fe<sub>84</sub>Si<sub>6</sub>B<sub>10</sub>合金で3.1 × 10<sup>-5</sup>であるのに対して、4 at%の添加量では、それぞれ1.7 × 10<sup>-5</sup>と1.6 × 10<sup>-5</sup>に達する。Vを添加した試料にも、ほぼ直線的な減少傾向が認められ、4 at%Vで1.3 × 10<sup>-5</sup>の値を示す。

（7）アモルファス相とα-Feの共存組織を持つ、Nb量が1.5 at%の試料は、ソフト・フェライトと良く似た実効透磁率（μ<sub>e</sub>）の周波数依存性を示して、1 MHzにおいても1650の値を保持する。また、アモルファス単相である4 at%Nbの試料でも、実効透磁率（μ<sub>e</sub>）の値は、1 MHzで1800に達する。

（8）Zr量が2 at%以下の組成範囲では、1 MHzでの実効透磁率（μ<sub>e</sub>）は120～250の小さな値を示すが、添加量がこれを超えると1000程度に増大する。一方、保磁力（H<sub>c</sub>）は2 at%Zr以下で、250～480 A/mの値となるが、Zr量がこれを超えると10 A/m程度まで低下する。

（9）M元素としてVを加えると、保磁力（H<sub>c</sub>）と1 MHzでの実効透磁率（μ<sub>e</sub>）には、対称的な組成依存性が見い出される。すなわち、V量が0.5 at%から1.5 at%に増加すると、前者は4.9 A/mから99 A/mに増大するのに対して、後者は逆に1100から500まで減少する。

## 第6章 液体急冷したFe-Si-B-Nb系合金における組織と磁気特性の時効挙動

### 6-1 緒言

図3-1に矢印で示した、「Fe<sub>84</sub>Si<sub>6</sub>B<sub>10</sub>」の組成は、アモルファス相生成範囲の低Si濃度側の限界に位置している。前章においては、この組成を基本として、Nb、Zr、V及びCuの各金属元素(M元素)を加えたFe<sub>84-x</sub>Si<sub>6</sub>B<sub>10</sub>M<sub>x</sub>合金における、液体急冷組織と磁気特性の挙動について検討を行った。そして、これらのアモルファス合金の熱的安定性が、FeとM元素との間の原子半径比( $r_{Fe}/r_M$ )、Fe-M二元合金における液体生成のエンタルピー( $\Delta H_m$ )<sup>(103),(104)</sup>さらにM元素の1原子当たりの平均外殻電子濃度( $e/a$ )<sup>(105)</sup>によって、統一的に整理できることを示した。いずれの元素を加えた場合にも、液体急冷組織とその磁気特性は密接な関連性を持っており、これらの組成依存性に関与する本質的な要因として、アモルファス相の内部構造を挙げるができる。前章で指摘したように、Nbを加えると2~3at%の添加量を境界として、アモルファス相と $\alpha$ -Feの共存組織から、アモルファス単相への変化が起こる。このような現象に対しては、単なる組織変化としての理解にとどまらず、DSC曲線の発熱ピークの形態に関する検討結果から、前記の組成でアモルファス構造自体が変化しているとの解釈が可能である。第1章の1-2節において、「アモルファス」という言葉が、物質の原子構造に立脚したものであり、「無定形の」という意味を持つことを述べている。しかし、これまでの詳細な検討によって、アモルファス合金における本来の意味が、少なくとも乱雑性、無規則性、さらに無原則性を示すものでないことが明らかである。液体急冷組織とその磁気特性の挙動は、共通の基本原則によって支配されており、そこに普遍性と規則性を見出すことができる。

本章では、これまでの結論を踏まえて、NbとCuを複合添加したFe-Si-

B系アモルファス合金を高温時効した場合に出現する、ナノ結晶組織の生成機構に関して検討を加える。前述したように、この超微細結晶組織は、吉沢と山内<sup>(38)</sup>が初めて見出したものであり、彼らの用いた試料における「Fe<sub>77.5</sub>Si<sub>13.5</sub>B<sub>9</sub>」の基本組成を、図3-1に●印で表している。これと同様の結晶化挙動は、Fe-Zr-B系アモルファス合金<sup>(110)</sup>においても報告されており、Nb、ZrさらにCuなどの添加が重要な役割を果たすと推察される。そこで、前章で検討した合金系の中からFe<sub>84-x</sub>Si<sub>6</sub>B<sub>10</sub>Nb<sub>x</sub>合金に着目して、423~623Kの温度範囲での0.6Msの低温時効と、結晶化の発熱ピーク温度( $T_{p1}$ と $T_{p2}$ )での、3.6ksの短時間時効を合わせて行った。そして、423Kから第2発熱ピーク温度( $T_{p2}$ )までの広い温度範囲における、時効組織と磁気特性を調べることにした。さらに、これらの挙動をアモルファス相の構造モデル<sup>(50)-(52)</sup>に基づいて解釈するとともに、従来のナノ結晶合金との磁気特性の比較検討を試みた。

### 6-2 高温時効後の組織

#### 6-2-1 X線回折図形の組成及び時効温度依存性

図6-1に、液体急冷した後に第1発熱ピーク温度( $T_{p1}$ )で、3.6ks時効したFe<sub>90-x</sub>Si<sub>x</sub>B<sub>10</sub>合金における、X線回折図形のSi量依存性を示す。いずれの場合にも、 $\alpha$ -Feの強い回折ピークのみが生じており、結晶化に伴う化合物相の出現は認められない。図6-2に示すように、第2発熱ピーク温度( $T_{p2}$ )で3.6ks時効した場合には、6at%Siと10at%Siの組成で、 $\alpha$ -Feの強い回折ピークとともに、Fe<sub>2</sub>Bの小さな回折ピークが得られる。

図6-3に、液体急冷した後に第1発熱ピーク温度( $T_{p1}$ )で、3.6ks時効したFe<sub>84-x</sub>Si<sub>6</sub>B<sub>10</sub>Nb<sub>x</sub>合金における、Nb量の増加に伴うX線回折図形の変化を示す。図6-3の(a)から(c)に注目すると、Nbの添加量が2at%以下の組

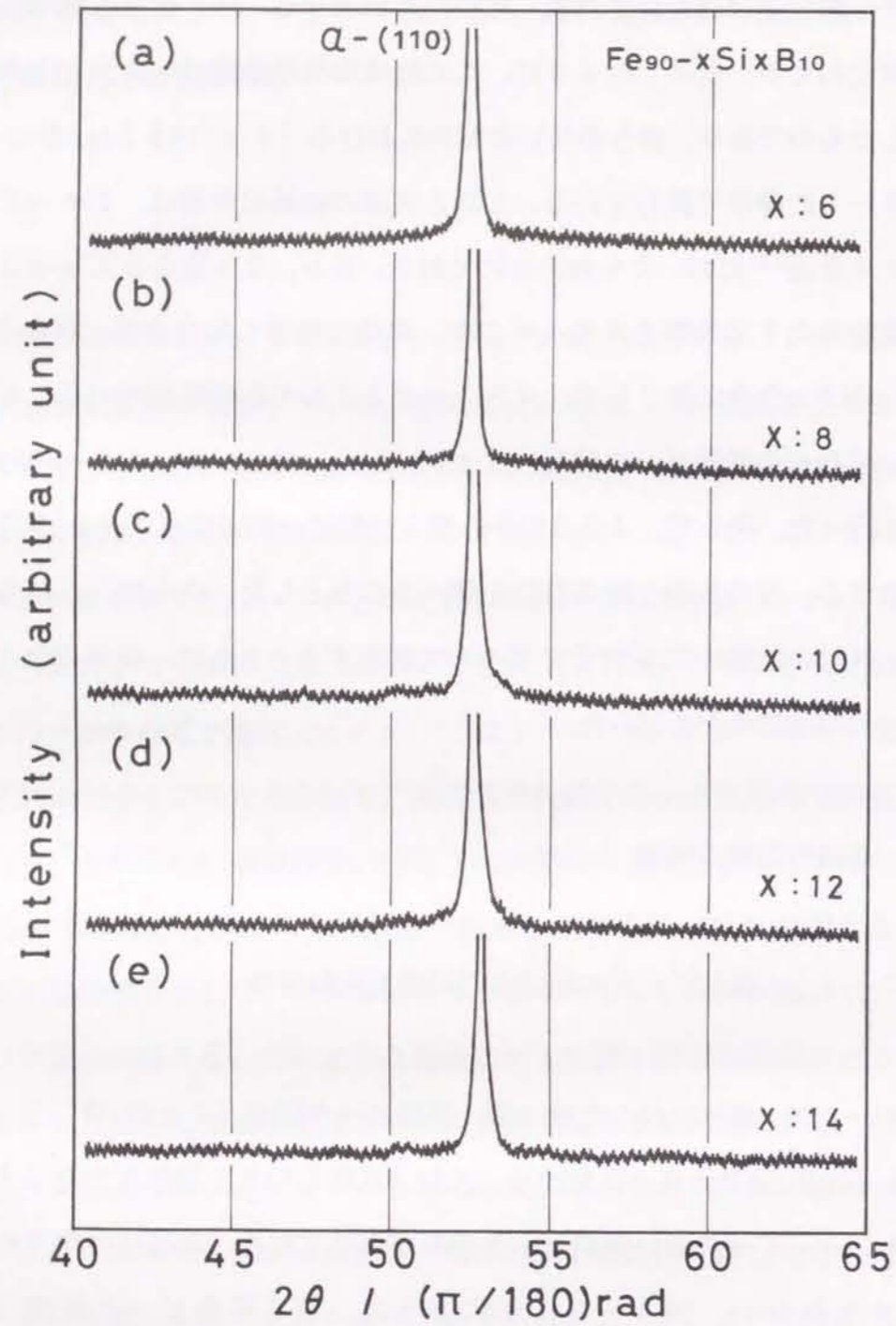


図6-1 液体急冷後に、第1発熱ピーク温度 ( $T_{p1}$ ) で3.6ks時効した  $Fe_{90-x}Si_xB_{10}$ 合金における、Si量に伴うX線回折図形の変化

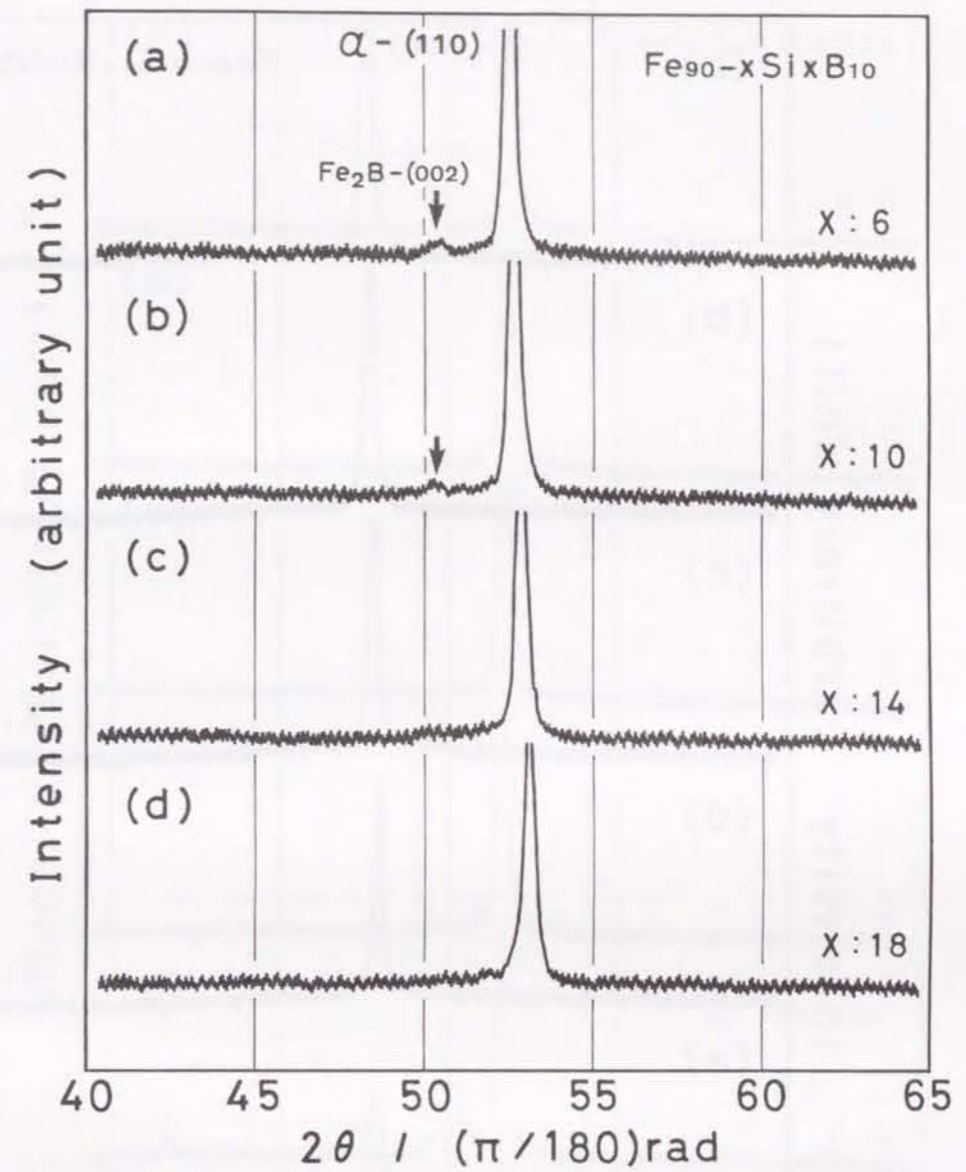


図6-2 液体急冷後に、第2発熱ピーク温度 ( $T_{p2}$ ) で3.6ks時効した  $Fe_{90-x}Si_xB_{10}$ 合金における、Si量に伴うX線回折図形の変化



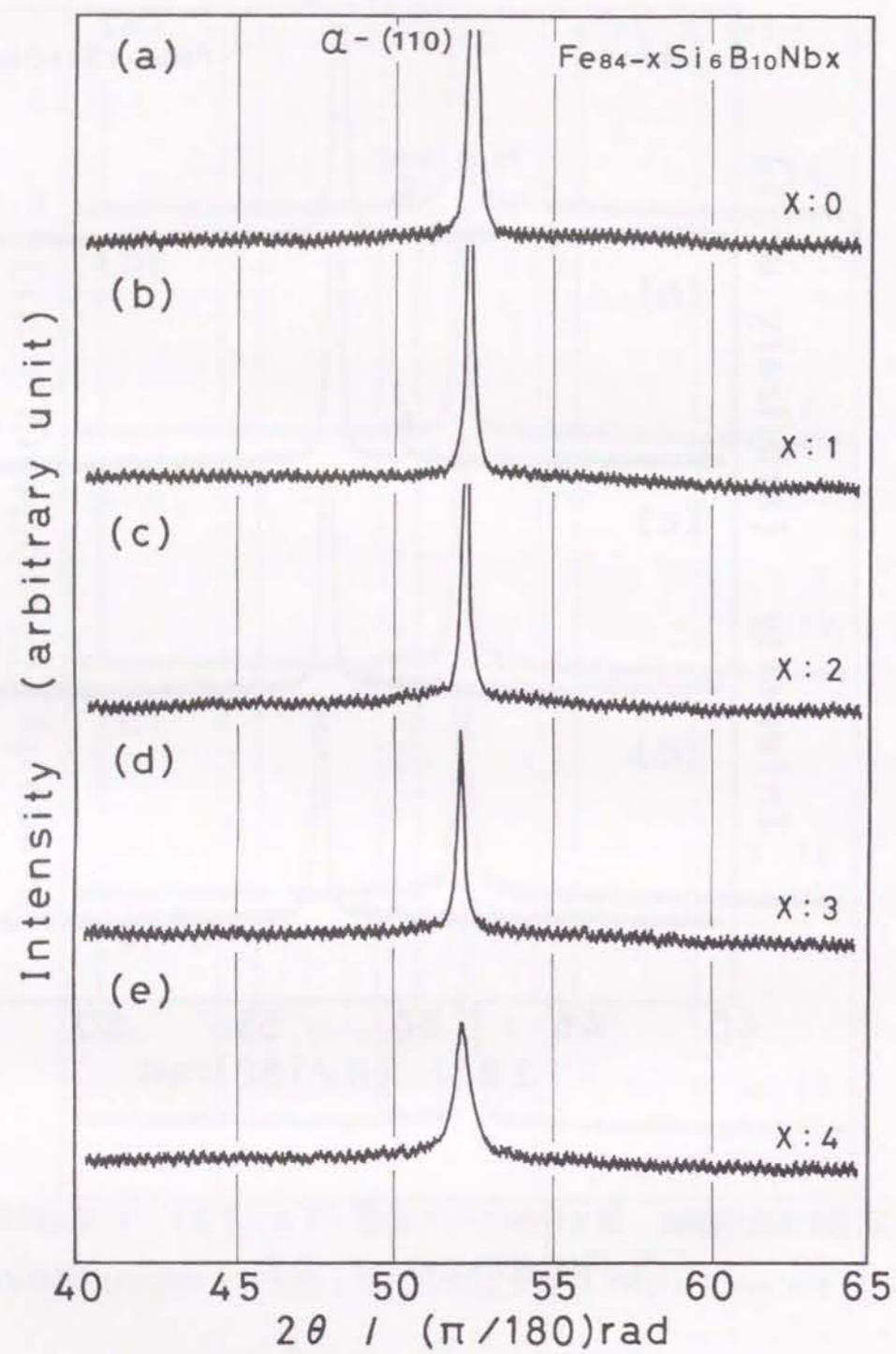


図6-3 液体急冷後に、第1発熱ピーク温度 ( $T_{p1}$ ) で3.6ks時効した  $Fe_{84-x}Si_6B_{10}Nb_x$  合金における、Nb量に伴うX線回折図形の変化

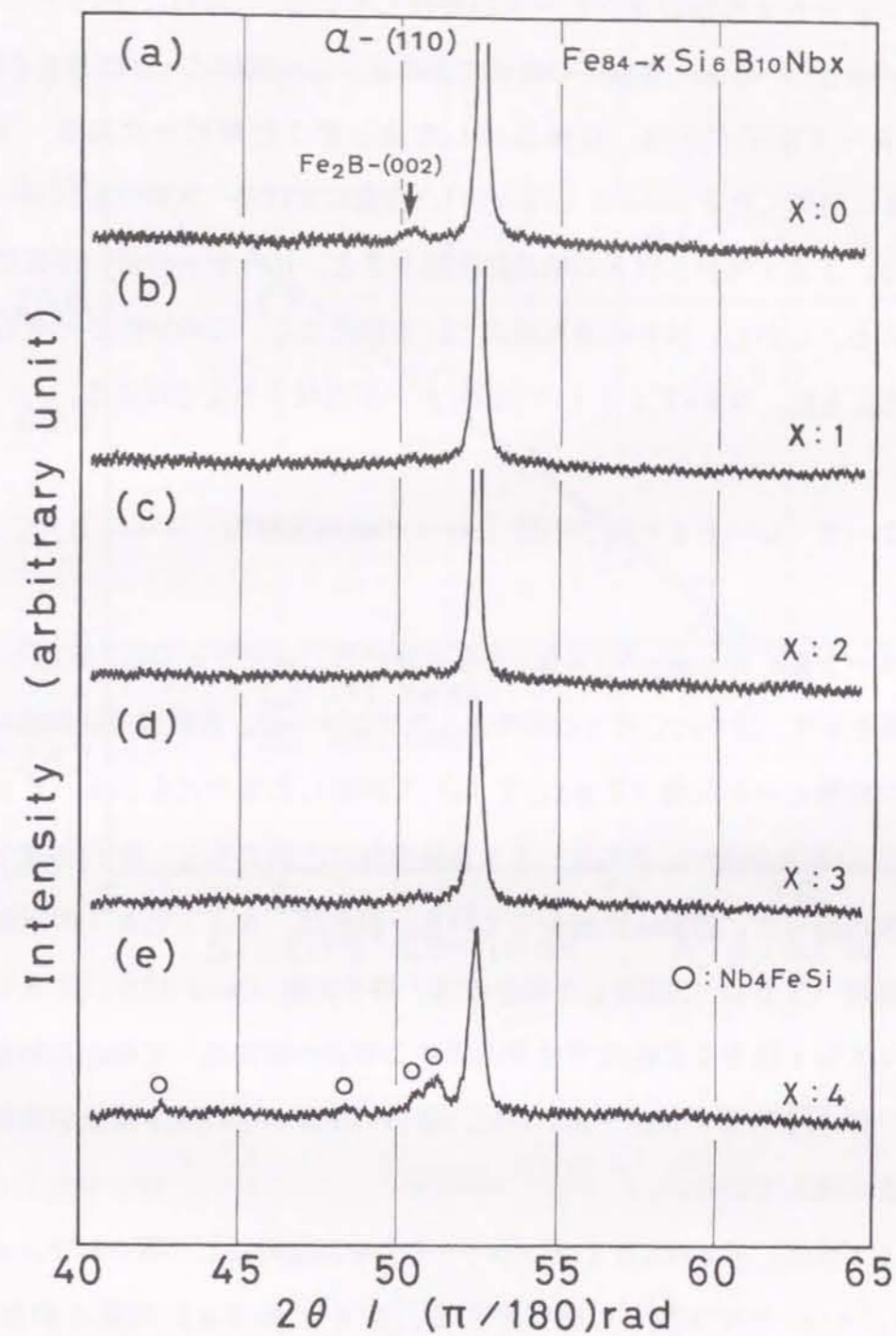


図6-4 液体急冷後に、第2発熱ピーク温度 ( $T_{p2}$ ) で3.6ks時効した  $Fe_{84-x}Si_6B_{10}Nb_x$  合金における、Nb量に伴うX線回折図形の変化

成では、 $\alpha$ -Feの強い回折ピークが存在している。しかし、図6-3の(d)、(e)に示した、3 at%以上の組成になると、この回折ピークは著しく低下する。

図6-4に示すのは、液体急冷した後に第2発熱ピーク温度( $T_{p2}$ )で、3.6 ks時効した $Fe_{84}Si_6B_{10}Nb_x$ 合金における、X線回折図形のNb量依存性である。3 at% Nb以下の組成に注目すると、 $\alpha$ -Feの強い回折ピークのみが認められる。しかし、Nbの添加量がこれを超えると、この回折ピークの著しい強度の低下とともに、 $Nb_4FeSi$ の回折ピークが出現するようになる。

### 6-2-2 $\alpha$ -Feの格子定数( $a_0$ )の組成依存性

図6-5に、 $Fe_{90-x}Si_xB_{10}$ 合金における、 $\alpha$ -Feの格子定数( $a_0$ )とSi量の関係を示す。図中に○印と△印で表したプロットは、各組成でほぼ重なっており、いずれの発熱ピーク温度( $T_{p1}$ と $T_{p2}$ )で時効した場合にも、 $\alpha$ -Feの格子定数( $a_0$ )には相違がない。さらに、Si量依存性に注目すると、格子定数( $a_0$ )はSi量の増加に伴って、直線的に減少している。例えば、6 at% Siの試料を第1発熱ピーク温度( $T_{p1}$ )で時効した場合には、格子定数( $a_0$ )は0.2860 nmであるが、18 at% Siの組成では0.2829 nmまで低下する。これらの事実は、結晶化に伴って生成する $\alpha$ -Fe中に、原子半径の小さいSi原子が次第に固溶されることを示唆している。

図6-6は、 $Fe_{84}Si_6B_{10}Nb_x$ 合金を高温時効して得られた、 $\alpha$ -Feの格子定数( $a_0$ )とNb量との関係である。図6-6(a)が第1発熱ピーク温度( $T_{p1}$ )で3.6 ks、そして図6-6(b)が第2発熱ピーク温度( $T_{p2}$ )で3.6 ks時効した場合を示す。前者における $\alpha$ -Feの格子定数( $a_0$ )のNb量依存性を見ると、 $Fe_{84}Si_6B_{10}$ 合金の値が0.2860 nmであるのに対して、1 at%のNbの添加で、0.2868 nmまでわずかに増加している。しかし、添加量がこれを超えると、格子定数( $a_0$ )の挙動に変化は認められず、ほぼ一定値を保

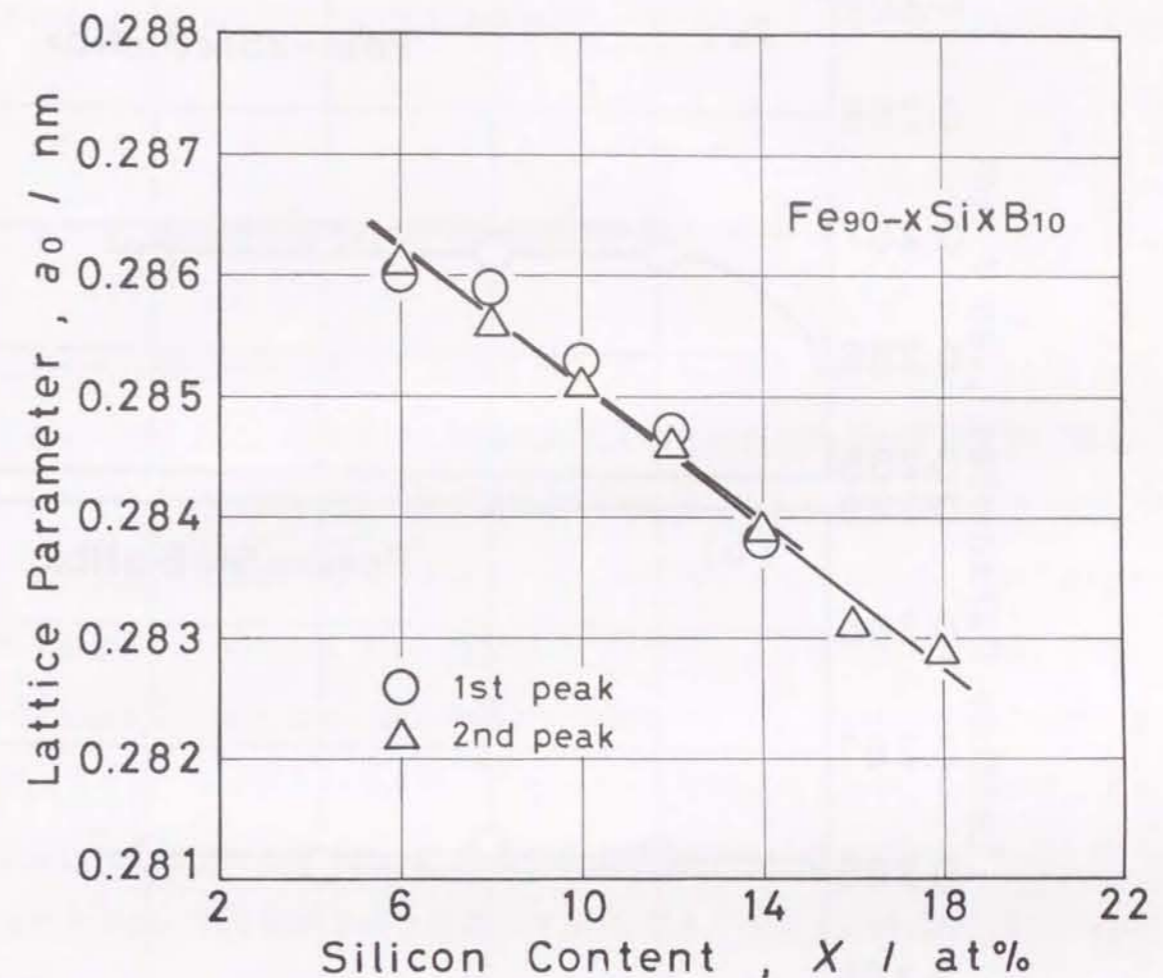


図6-5 液体急冷後に、結晶化の発熱ピーク温度( $T_{p1}$ と $T_{p2}$ )で、3.6 ks時効した $Fe_{90-x}Si_xB_{10}$ 合金における、 $\alpha$ -Feの格子定数( $a_0$ )のSi量依存性

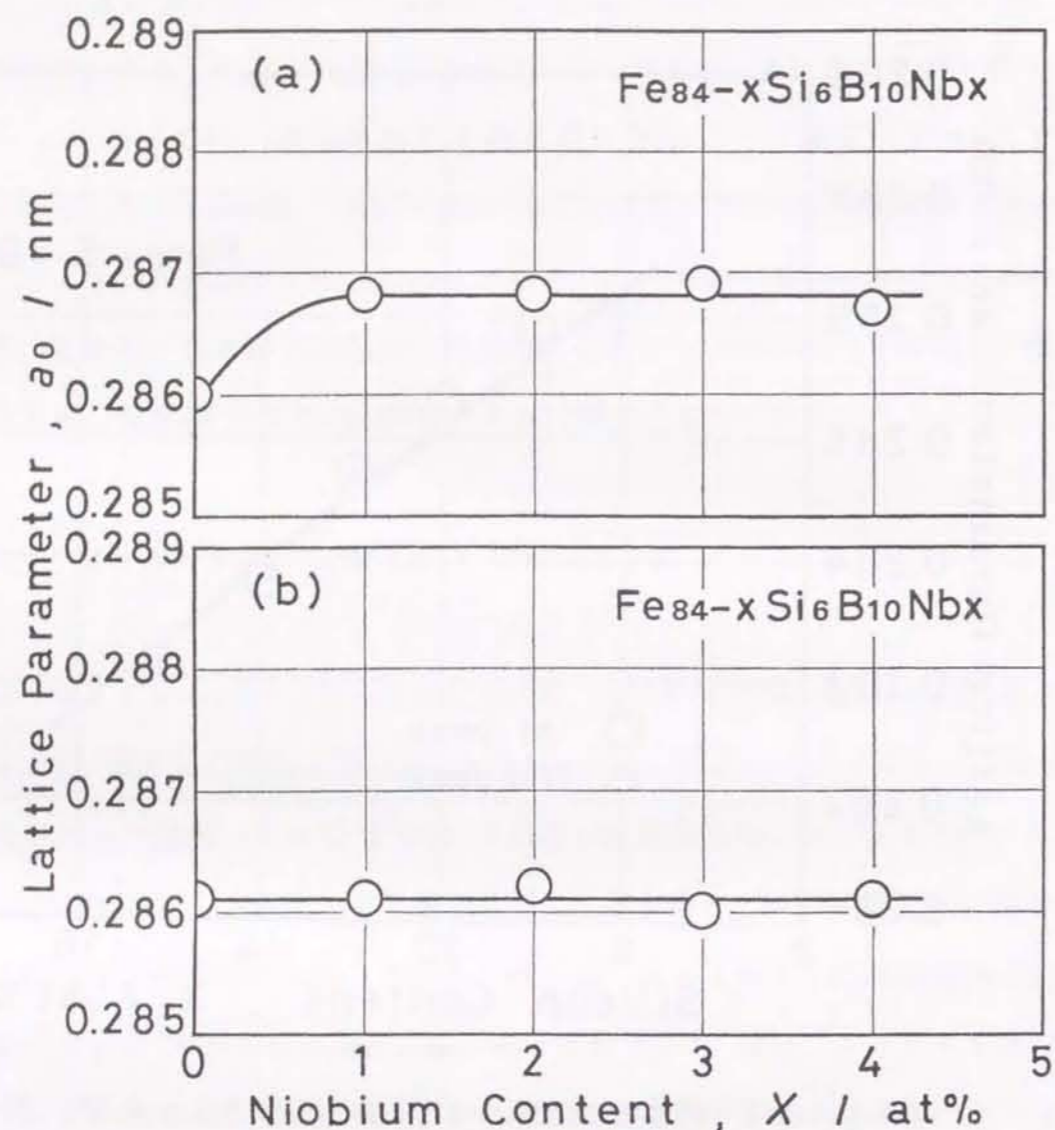


図6-6 液体急冷後に、結晶化の発熱ピーク温度で時効した $Fe_{84-x}Si_6B_{10}Nbx$ 合金における、 $\alpha-Fe$ の格子定数( $a_0$ )のNb量依存性

(a) 第1発熱ピーク温度( $T_{p1}$ )、3.6 ks

(b) 第2発熱ピーク温度( $T_{p2}$ )、3.6 ks

持するようになる。後者の場合には、格子定数( $a_0$ )の組成依存性に変化がほとんど生じていない。4 at%までの添加量を通じて、0.2861 nm程度の値のままである。

### 6-2-3 高温時効試料の透過電子顕微鏡組織

結晶化の発熱ピーク温度( $T_{p1}$ と $T_{p2}$ )で、3.6 ks時効した $Fe_{84}Si_6B_{10}$ 合金から得られた、明視野像と制限視野電子回折図形を図6-7に示す。図6-7(a)、(b)に注目すると、第1発熱ピーク温度( $T_{p1}$ )での時効に伴って、アモルファス母地中に分散する $\alpha-Fe$ に、著しい粗大化が生じている。これらの $\alpha-Fe$ 粒子の形態は「蝶型」であり、粒径は0.2~0.3  $\mu m$ に達している。一方、図6-7(c)、(d)より、第2発熱ピーク温度( $T_{p2}$ )で時効した場合には、結晶化が完了することが明らかである。アモルファス相は認められず、粒径が0.1~0.2  $\mu m$ の微細な $\alpha-Fe$ と、 $Fe_2B$ の共存組織が見いだされる。

図6-8は、第1発熱ピーク温度( $T_{p1}$ )で3.6 ks時効した、 $Fe_{84-x}Si_6B_{10}Nbx$ 合金から得られた、明視野像と制限視野電子回折図形である。いずれの場合も、アモルファス相と $\alpha-Fe$ の共存組織を示すが、 $\alpha-Fe$ の形態や大きさはNb量により著しく異なっている。2 at% Nbの組成まで、 $\alpha-Fe$ は「蝶型」の形態を保持するが、Nb量が3 at%になると「丸型」への変化が起こる。そして、その大きさは添加量の増加に伴って急激に減少する。

図6-9に、図6-8の透過電子顕微鏡組織より求めた $\alpha-Fe$ 粒子の平均粒径と、Nb量との関係を示す。これより、Nbを含まない $Fe_{84}Si_6B_{10}$ 合金における270 nmの平均粒径が、添加量の増加に伴って著しく減少しているのが分かる。そして、5 at% Nbと6 at% Nbの組成では、それぞれ30 nmと20 nmの値に達している。

図6-10に、第2発熱ピーク温度( $T_{p2}$ )で3.6 ks時効した、 $Fe_{84-x}$

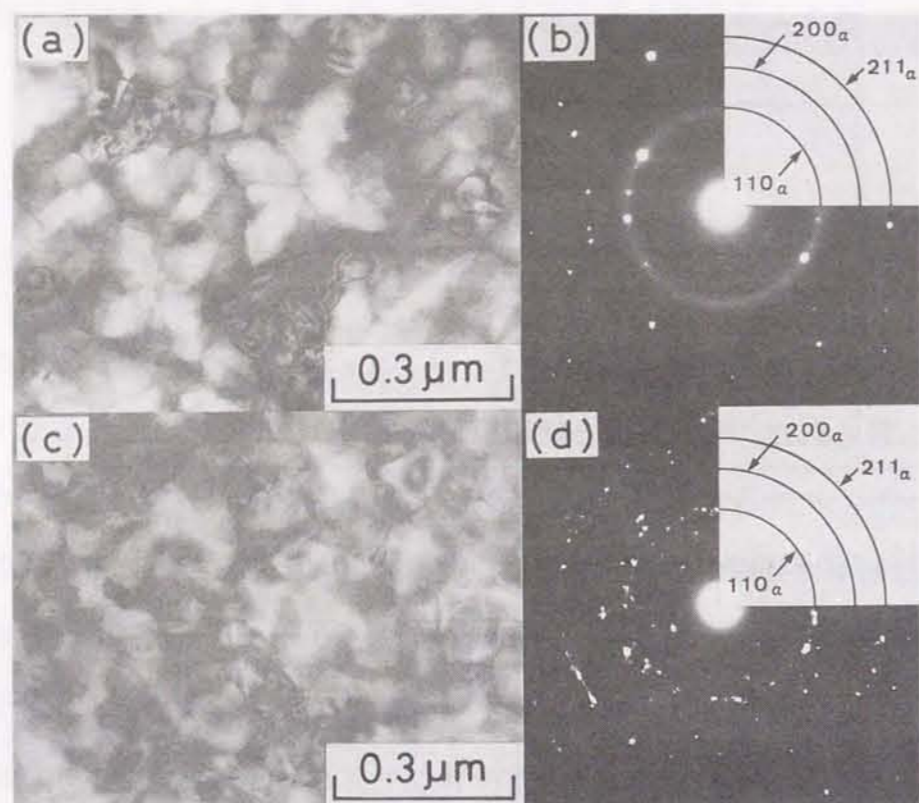


図6-7 液体急冷後に、3.6ks時効した $\text{Fe}_{84}\text{Si}_6\text{B}_{10}$ 合金における、明視野像と制限視野電子回折図形

(a), (b) 結晶化の第1発熱ピーク温度 ( $T_{p1}$ ) に相当する694K  
 (c), (d) 結晶化の第2発熱ピーク温度 ( $T_{p2}$ ) に相当する808K

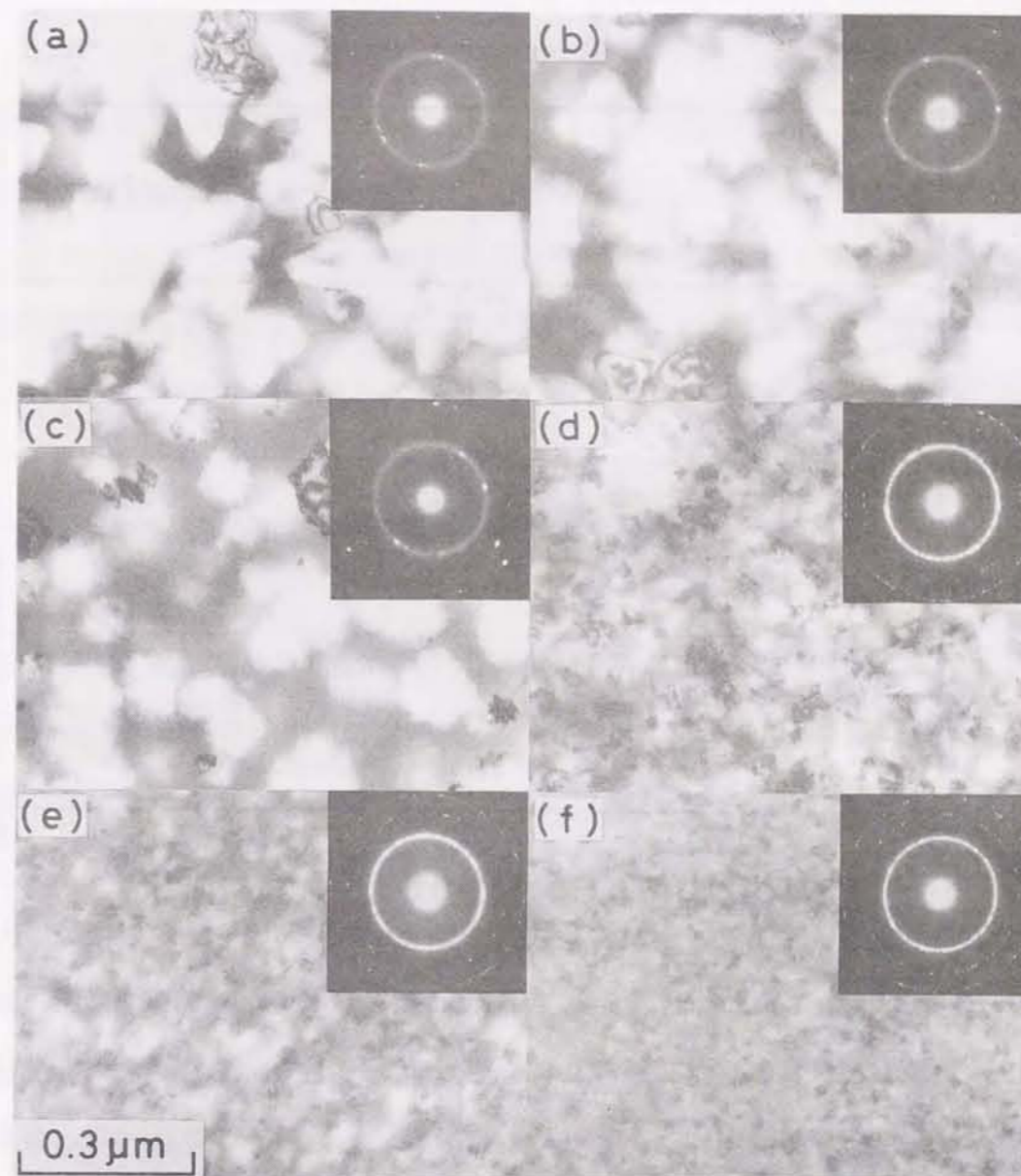


図6-8 結晶化の第1発熱ピーク温度 ( $T_{p1}$ ) で、3.6ks時効した $\text{Fe}_{84-x}\text{Si}_6\text{B}_{10}\text{Nb}_x$ 合金における、Nb量に伴う透過電子顕微組織の変化  
 (a) X: 1at%, (b) X: 2at%, (c) X: 3at%,  
 (d) X: 4at%, (e) X: 5at%, (f) X: 6at%

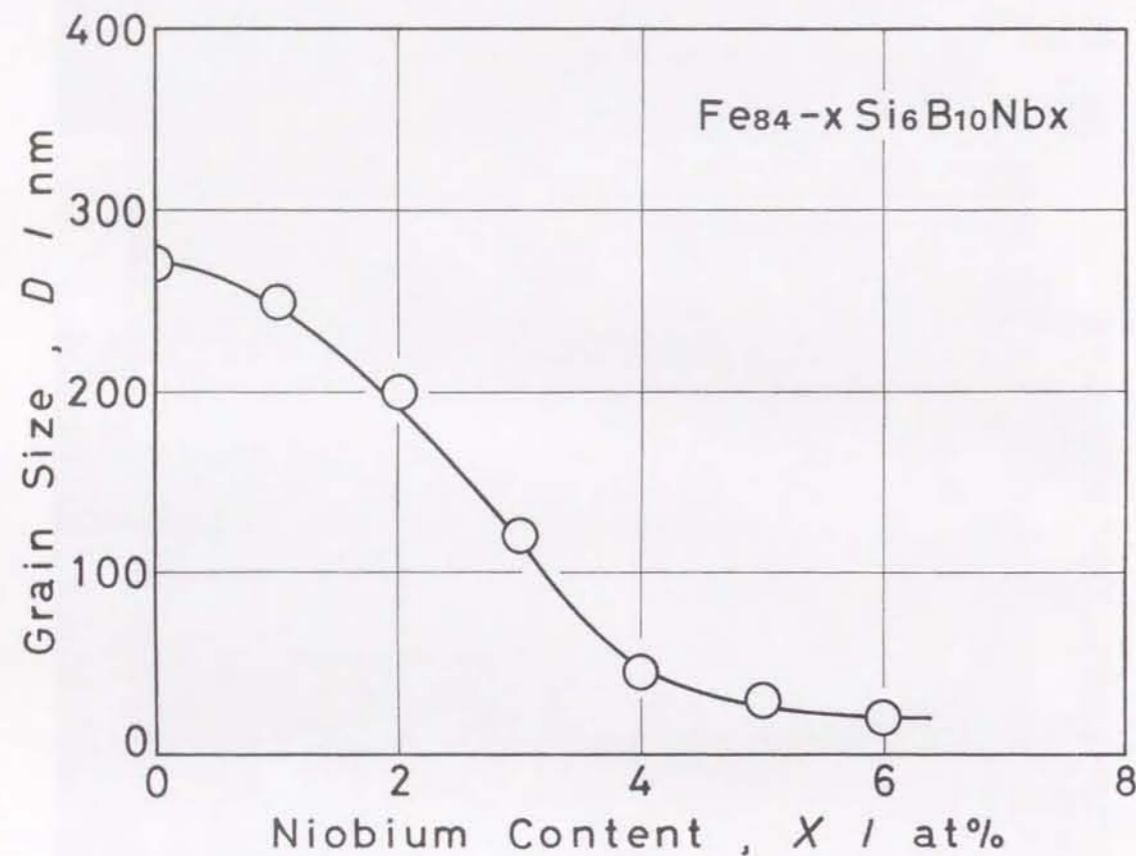


図6-9 結晶化の第1発熱ピーク温度 ( $T_{p1}$ ) で、3.6 k s 時効した  $Fe_{84-x}Si_6B_{10}Nb_x$  合金における、 $\alpha-Fe$  の平均粒径 ( $D$ ) の Nb 量依存性

$Si_6B_{10}Nb_x$  合金の明視野像と制限視野電子回折図形を示す。添加量が 2 at%、4 at% そして 6 at% のいずれの場合にも、粒径が  $0.1 \mu m$  前後の  $\alpha-Fe$  と化合物相の共存組織が得られている。図6-10 (b) に示した、2 at% Nb の制限視野電子回折図形から、 $\alpha-Fe$  と  $Fe_2B$  が存在することが明らかである。そして、図6-10 (d)、(f) の解析結果によると、Nb 量が 4 at% と 6 at% の高 Nb 濃度域では、 $Nb_4FeSi$  が出現しており、 $\alpha-Fe$  と 2 種類の化合物相 ( $Fe_2B$  と  $Nb_4FeSi$ ) の共存組織となる。

#### 6-2-4 低温時効試料の透過電子顕微鏡組織

図6-11 に、液体急冷した後に 0.6 Ms の低温時効を行った、 $Fe_{82}Si_6B_{10}Nb_2$  合金の透過電子顕微鏡組織を示す。図6-11 (a) の時効温度が 523 K の場合には、アモルファス母地中に  $\alpha-Fe$  微粒子がわずかに認められる。ところが、図6-11 (b) に示すように、時効温度が 573 K に上昇すると、 $\alpha-Fe$  の著しい粗大化が生じており、粒径が  $0.2 \sim 0.3 \mu m$  の「角型」の形態を持つようになる。さらに、図6-12 は、573 K で 0.6 Ms 時効した、 $Fe_{79}Si_6B_{10}Nb_5$  合金から得られた明視野像と制限視野電子回折図形である。これより、Nb 量が 5 at% の場合には、低温時効に伴う結晶化が起こらず、その組織はアモルファス単相であることが分かる。

#### 6-3 低温及び高温時効後の磁気特性

##### 6-3-1 保磁力 ( $H_c$ ) と実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の時効温度依存性

図6-13 に、液体急冷した  $Fe_{84}Si_6B_{10}$  合金における、保磁力 ( $H_c$ ) と 1 MHz での実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の時効温度依存性を示す。図6-13 (a)、

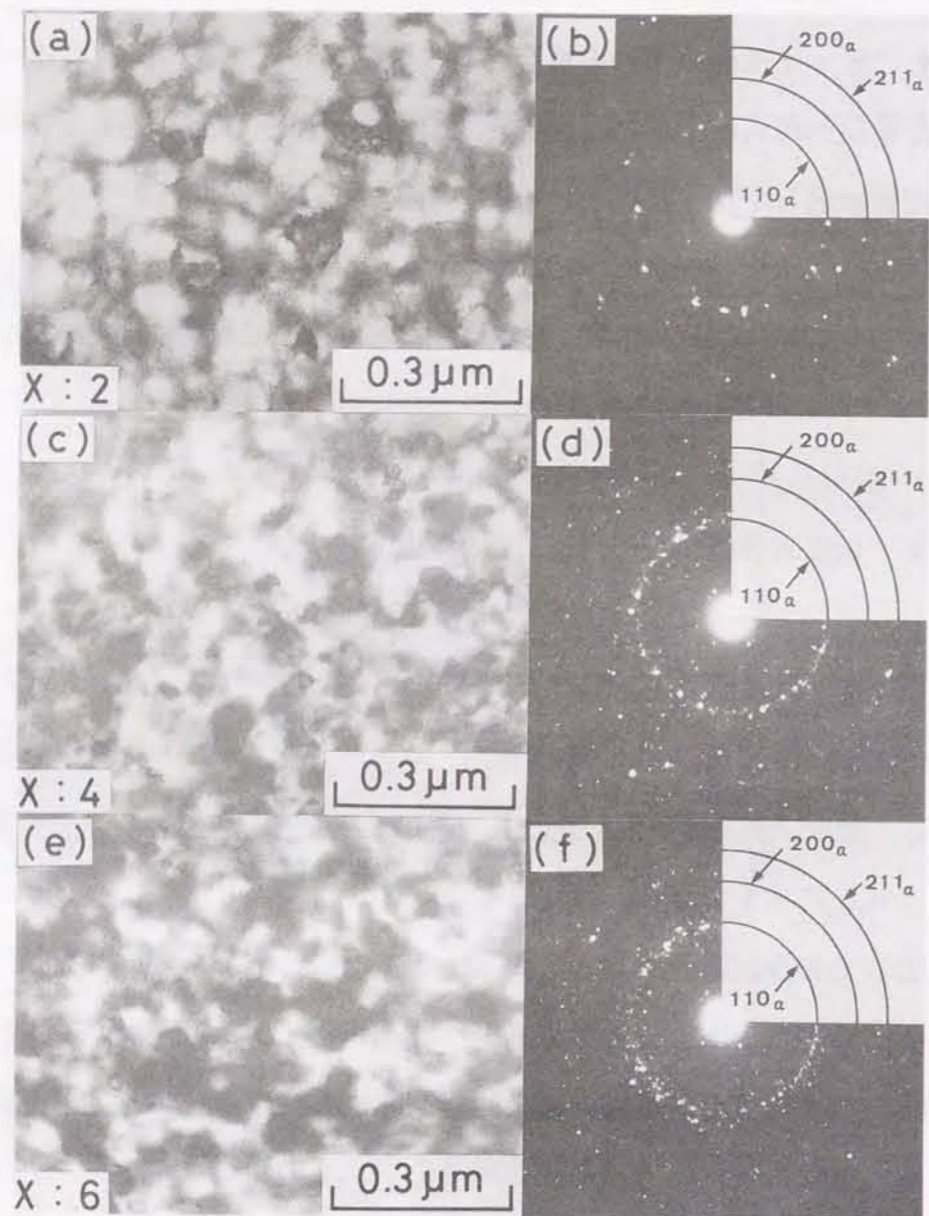


図6-10 結晶化の第2発熱ピーク温度 ( $T_{p2}$ ) で、3.6 ks 時効した  $Fe_{84-x}Si_6B_{10}N_b_x$  合金における、明視野像と制限視野電子回折図形  
 (a), (b) X: 2 at%、(c), (d) X: 4 at%  
 (e), (f) X: 6 at%

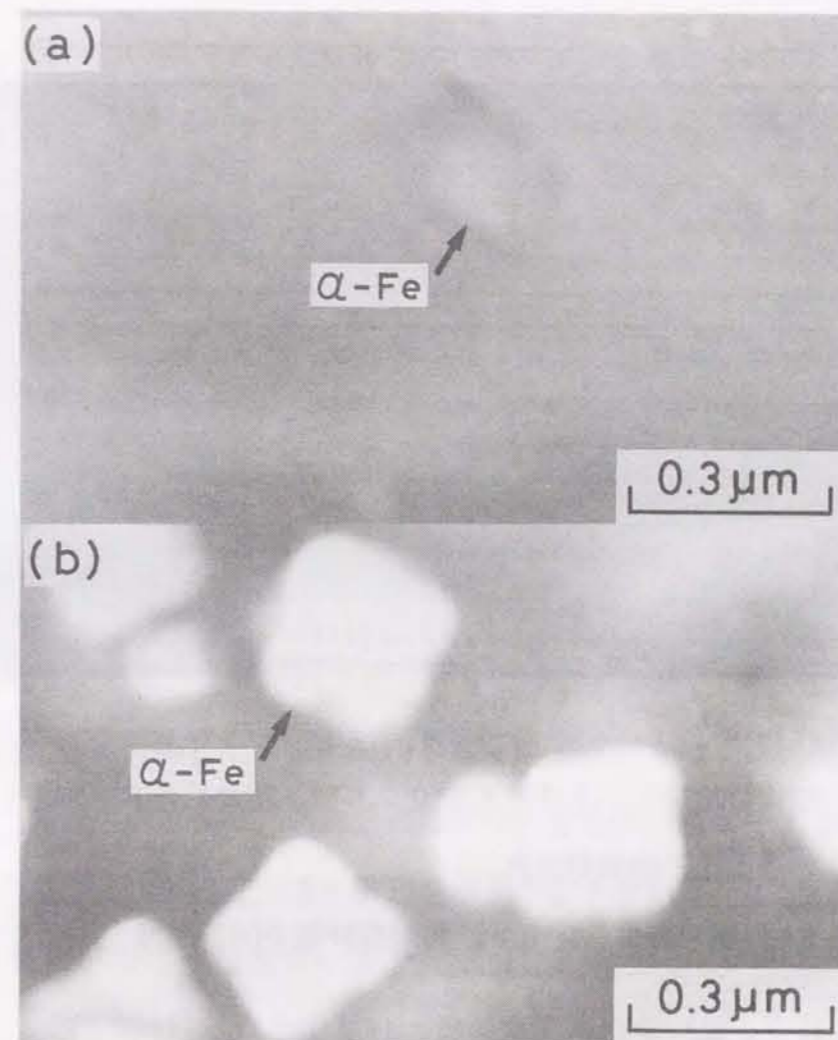


図6-11 液体急冷後に、0.6 Ms 時効した  $Fe_{82}Si_6B_{10}Nb_2$  合金の透過電子顕微鏡組織  
 (a) 523 K、(b) 573 K

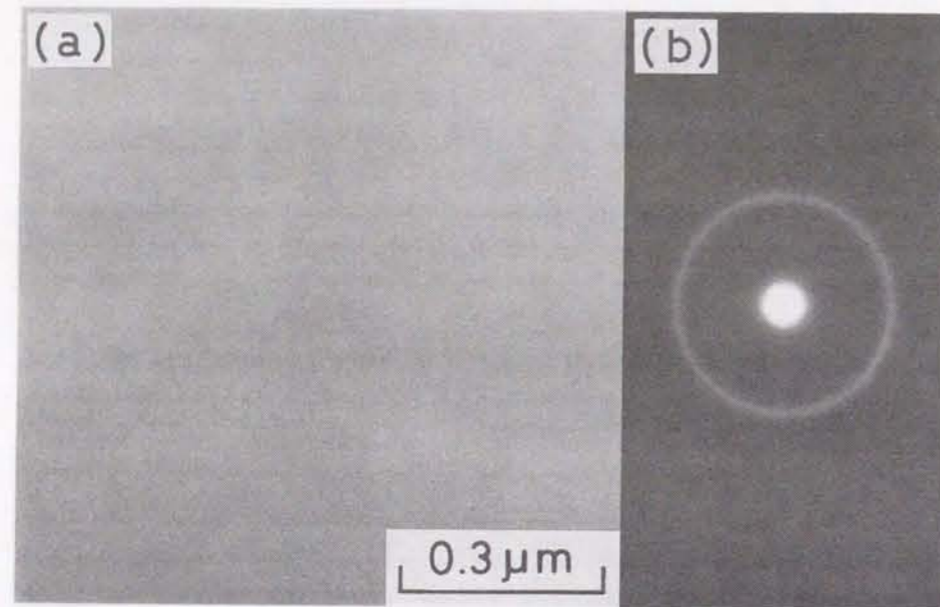


図6-12 液体急冷後に、573Kで0.6Ms時効したFe<sub>79</sub>Si<sub>6</sub>B<sub>10</sub>Nb<sub>5</sub>合金の透過電子顕微鏡写真

(a) 明視野像、(b) 制限視野電子回折図形

(b)を比較すると、双方の磁気特性は時効温度の上昇に伴って、対称的に変化しているのが分かる。図中に○印で表した液体急冷状態では、保磁力(H<sub>c</sub>)と1MHzでの実効透磁率(μ<sub>e</sub>)はそれぞれ、12A/mと1450の値を保持している。423Kと473Kで0.6Ms時効した場合には、前者の値はそれぞれ、17A/mと32A/mに過ぎないが、時効温度が523Kになると1090A/mまで著しく増大する。そして、時効温度の上昇とともに減少傾向を示した後に、再び急激な増加が生じている。結晶化の発熱ピーク温度(T<sub>p1</sub>とT<sub>p2</sub>)での3.6ksの時効で得られる値は、それぞれ420A/mと3640A/mである。後者の挙動を見ると、473Kの時効温度では1670の比較的大きな値を保持するが、523Kに上昇すると220までの著しい低下が起こる。さらに、第1及び第2発熱ピーク温度(T<sub>p1</sub>とT<sub>p2</sub>)での時効に伴って、それぞれ100と40の小さな値まで減少している。

図6-14に、液体急冷したFe<sub>82</sub>Si<sub>6</sub>B<sub>10</sub>Nb<sub>2</sub>合金における、保磁力(H<sub>c</sub>)と1MHzでの実効透磁率(μ<sub>e</sub>)の時効温度依存性を示す。図6-13の場合と比較すると、双方の磁気特性がほぼ同様の挙動を示すことが分かる。ただし、時効温度依存性に急激な変化が生じる温度は、より高温側に移行している。時効温度が523Kの場合、保磁力(H<sub>c</sub>)と1MHzでの実効透磁率(μ<sub>e</sub>)はそれぞれ、35A/mと1230の値を保持する。ところが、573Kでの時効によって、前者の値は540A/mまで著しく増大するのに対して、後者の値は280まで激減している。時効温度がさらに上昇すると、これらの磁気特性の挙動にはそれぞれ、連続的な増加及び減少傾向が認められる。

図6-15は、液体急冷したFe<sub>79</sub>Si<sub>6</sub>B<sub>10</sub>Nb<sub>5</sub>合金における、保磁力(H<sub>c</sub>)と1MHzでの実効透磁率(μ<sub>e</sub>)の時効温度の上昇に伴う挙動である。図6-15(a)より明らかなように、473~623Kの温度範囲では、保磁力(H<sub>c</sub>)に大きな変化は認められず、3.1~6.9A/mの小さな値となっている。しかし、高温時効に伴って急激な増大が生じており、結晶化の発熱ピーク温度(T<sub>p1</sub>とT<sub>p2</sub>)で、それぞれ17A/mと1680A/mの値に達している。これに対して、図6-

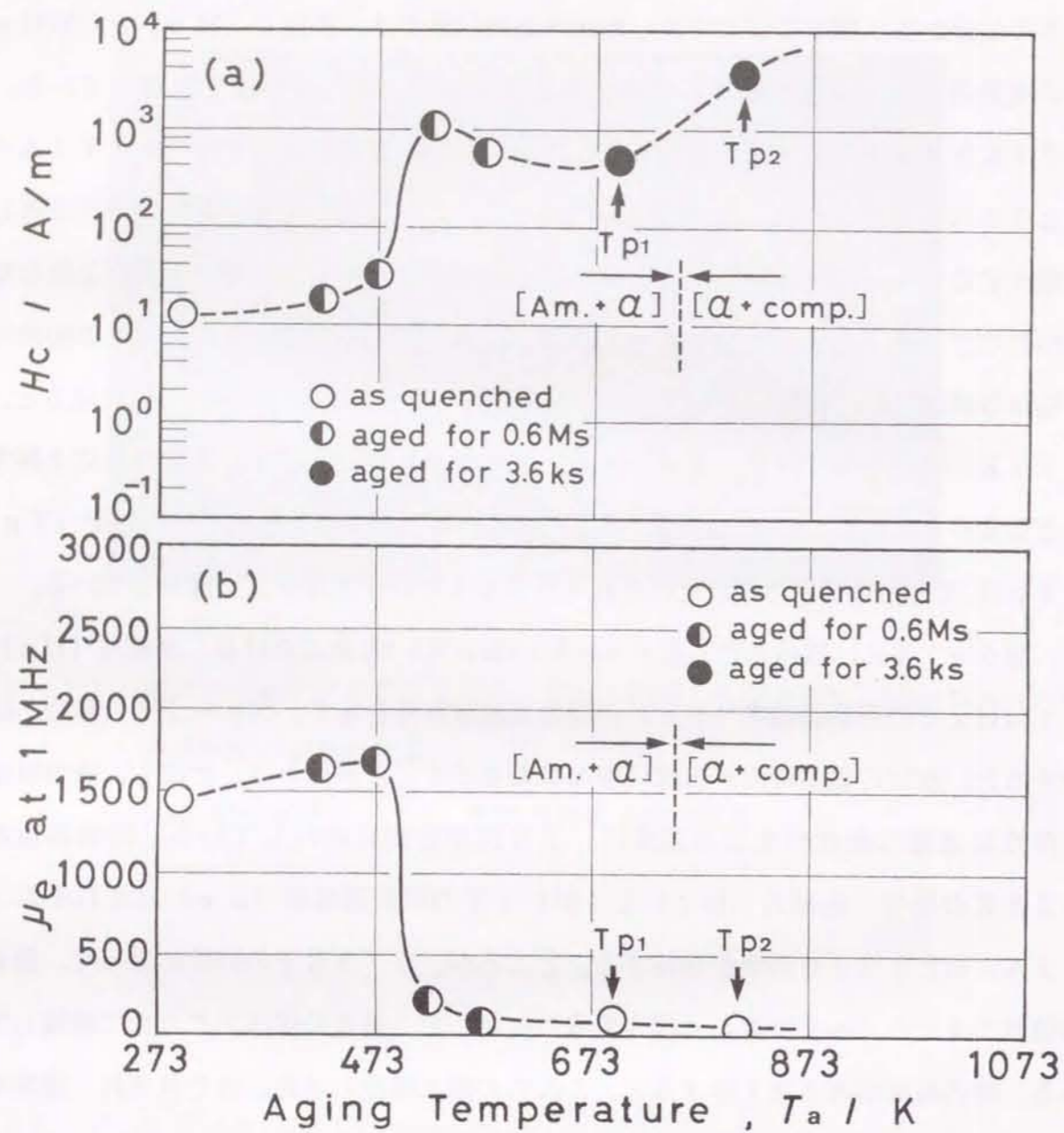


図6-13 液体急冷後に、低温時効及び高温時効を行った  $\text{Fe}_{84}\text{Si}_6\text{B}_{10}$  合金における、保磁力 ( $H_c$ ) と 1 MHz での実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の温度依存性

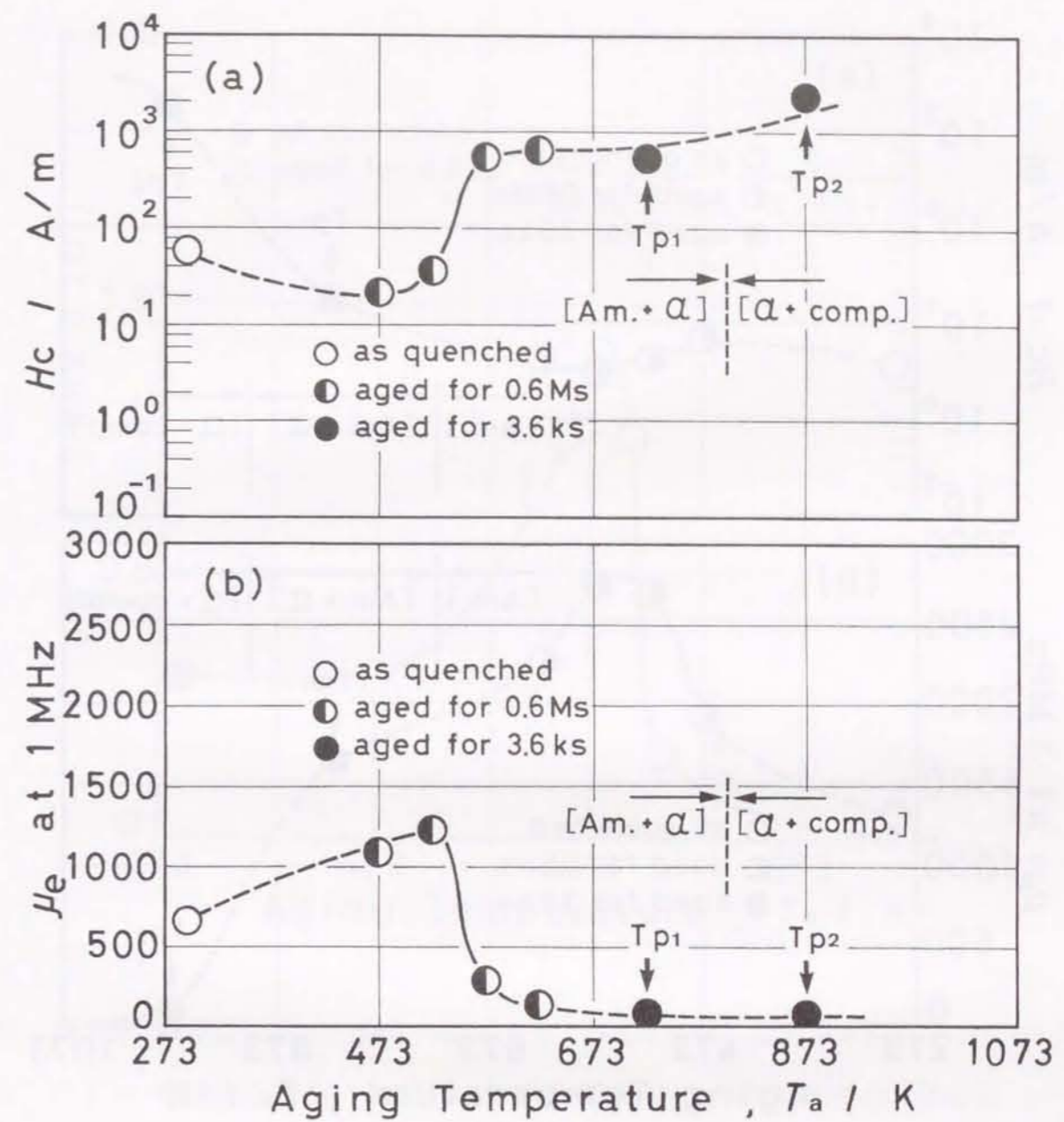


図6-14 液体急冷後に、低温時効及び高温時効を行った  $\text{Fe}_{82}\text{Si}_6\text{B}_{10}\text{Nb}_2$  合金における、保磁力 ( $H_c$ ) と 1 MHz での実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の温度依存性



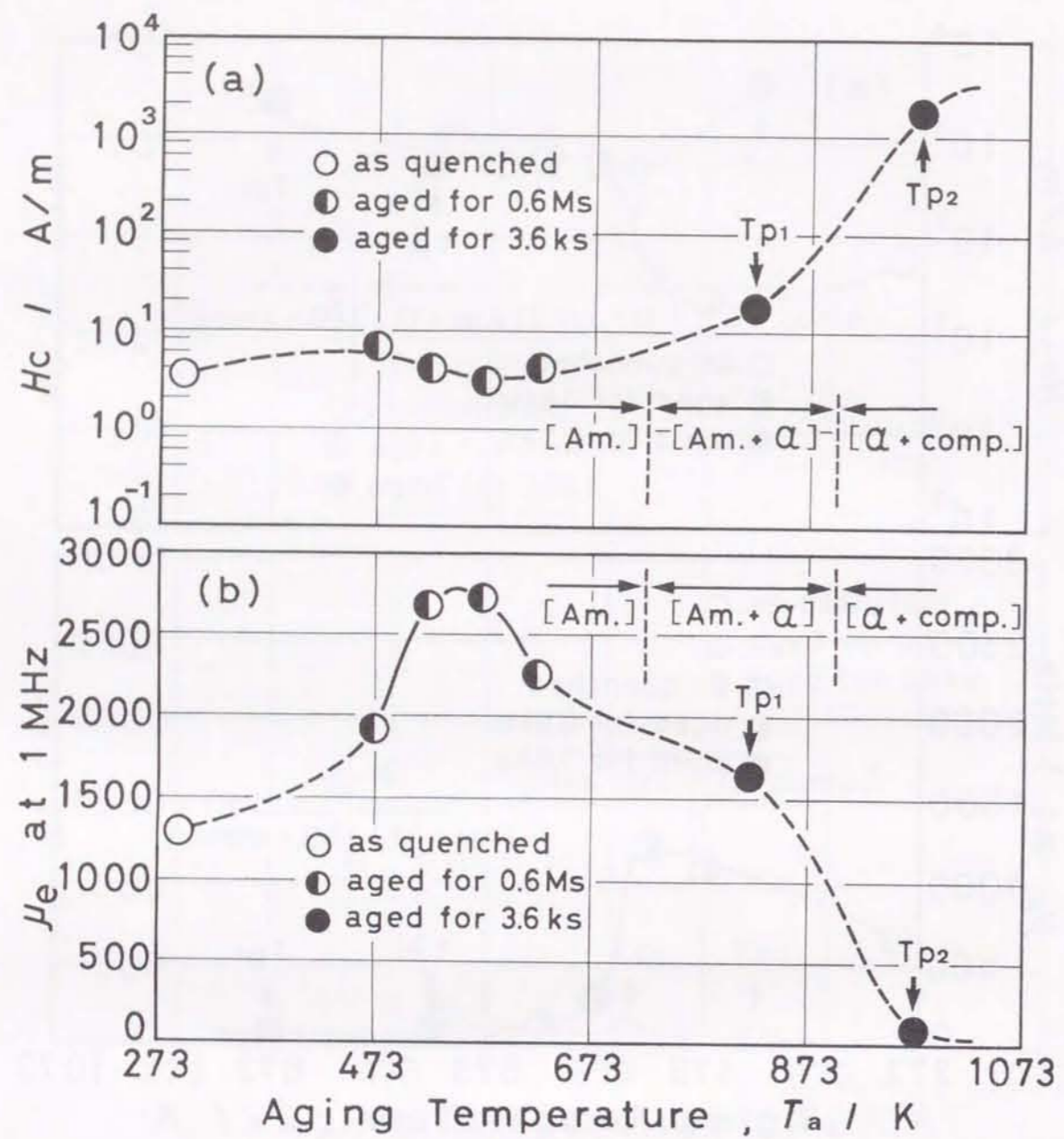


図6-15 液体急冷後に、低温時効及び高温時効を行った  $Fe_{79}Si_6B_{10}Nb_5$  合金における、保磁力 ( $H_c$ ) と 1 MHz での実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の温度依存性

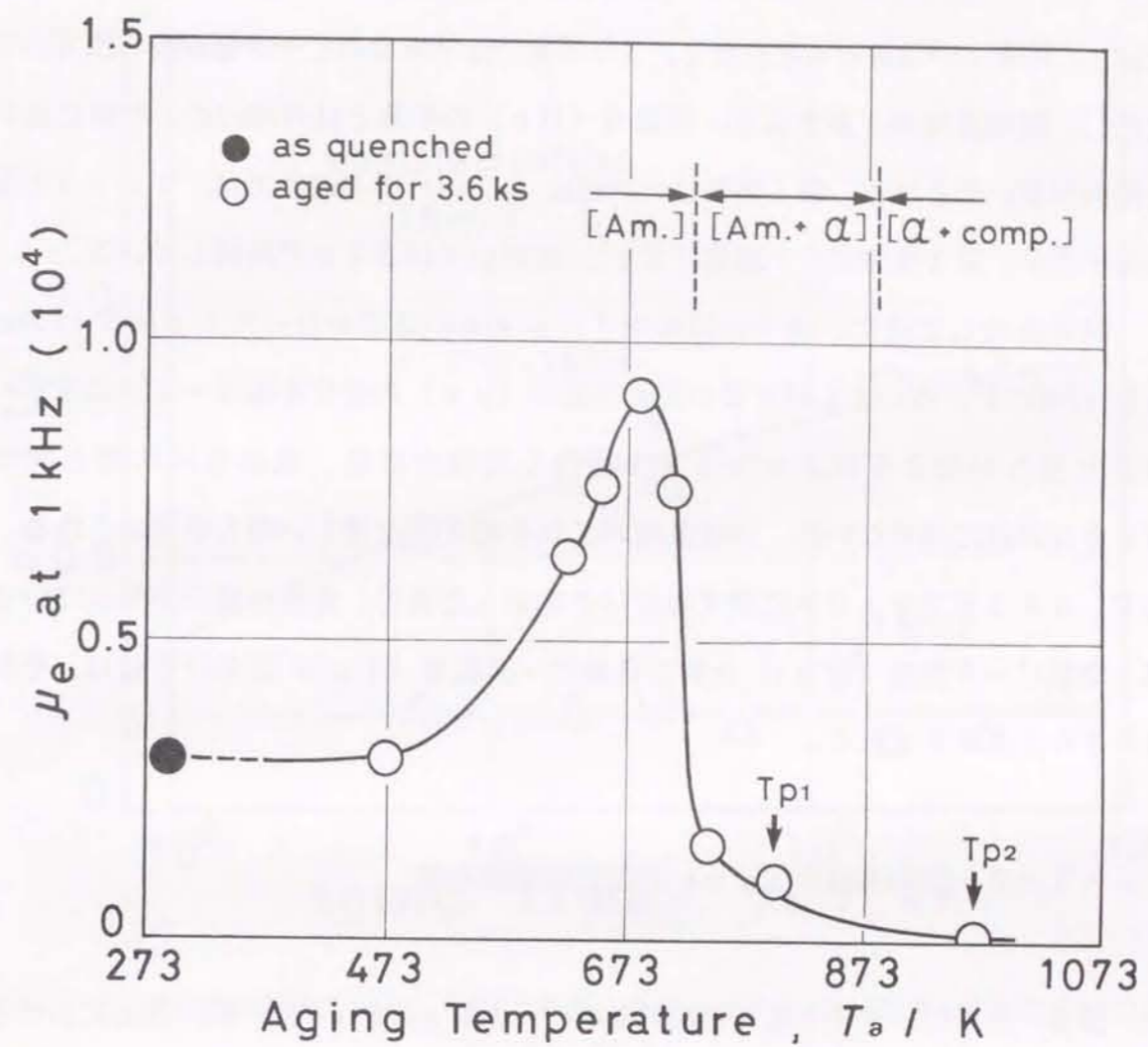


図6-16 液体急冷後に、種々の温度で 3.6 ks 時効した  $Fe_{80}Si_6B_{10}Nb_4$  合金における、1 kHz での実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の時効温度依存性

15 (b) に注目すると、473~623 Kの温度範囲での低温時効が、実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の著しい増加をもたらして、573 Kで2700のピーク値が得られている。ただし、時効温度が上昇すると、保磁力 ( $H_c$ ) の挙動とは対称的に、次第に減少する傾向が見い出される。第1発熱ピーク温度 ( $T_{p1}$ ) での時効では、1650の値を保持するが、第2発熱ピーク温度 ( $T_{p2}$ ) においては80まで激減している。

液体急冷した後に、種々の温度で3.6 ksの時効を行った  $Fe_{80}Si_6B_{10}Nb_4$ 合金における、1 kHzでの実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の変化を図6-16に示す。これより明らかなように、473 Kで時効した場合には、液体急冷状態と同じく3000の値に過ぎないが、時効温度がこれを超えると著しい増大が認められる。そして、683 Kで9100に達するピークを示した後に、急激な減少が生じている。第1発熱ピーク温度 ( $T_{p1}$ ) と第2発熱ピーク温度 ( $T_{p2}$ ) における値は、それぞれ1000と90である。

### 6-3-2 実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の時効時間依存性

図6-17に、573 Kで低温時効を行った  $Fe_{80}Si_6B_{10}Nb_4$ 合金における、実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の時効時間依存性を示す。測定周波数が1 kHzの場合に注目すると、実効透磁率 ( $\mu_e$ ) は時効時間の増加に伴って、連続的に上昇しているのが分かる。液体急冷状態で3000の値を示すが、36 ksと360 ksでは、それぞれ6400と8800に達している。一方、1 MHzでは時効時間の増加に伴う変化が見い出されず、0.6 Msまで2000前後の値を保持したままである。

### 6-3-3 実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の周波数依存性

液体急冷した後に3.6 ksの高温時効を行った、Nb量が4 at%と5 at%の試料における、実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の周波数依存性を図6-18に示す。時効温度

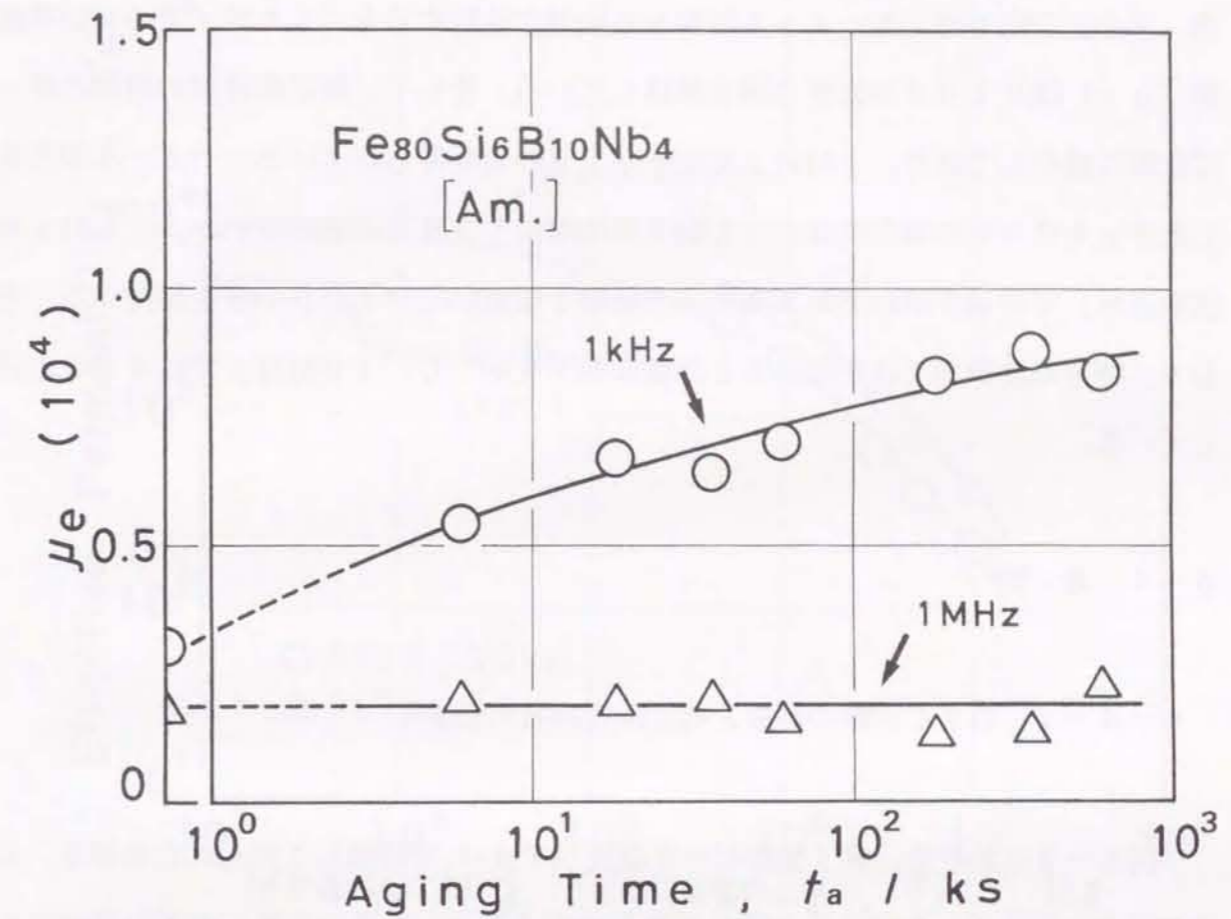


図6-17 液体急冷後に、573 Kで時効した  $Fe_{80}Si_6B_{10}Nb_4$ 合金における、実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の時効時間依存性

はそれぞれ、683 Kと743 Kであり、時効組織は双方ともアモルファス単相である。図中に○印で表した、4 at% Nbの試料に注目すると、1 kHzでの実効透磁率 ( $\mu_e$ ) は9100の大きな値を保持している。そして、測定周波数の増加に伴って次第に減少しており、1 MHzでは2000の値が得られている。一方、△印で表した5 at% Nbの場合には、1 kHzでの値は5000に過ぎないが、「kHz周波数領域」での減少がわずかであり、1 MHzにおいて3400の値を保持する。そして、測定周波数がこれを超えると急激な低下を示して、10 MHzでは420に達している。

#### 6-4 考察

##### 6-4-1 DSC曲線の形態と高温時効組織の関連性

図6-8における、第1発熱ピーク温度 ( $T_{p1}$ ) で時効して得られた組織を、前章の図5-7に示したDSC曲線の形態と比較すると、両者の挙動に密接な関連性が認められる。まず、本研究で得られたDSC曲線の形態を、図6-19に分類して示す。「A型」のDSC曲線は、図3-1のアモルファス相生成範囲における〔領域I〕で見い出され、低温度側のブロードな第1発熱ピークと、高温度側のシャープな第2発熱ピークの2つが存在する。「B型」のDSC曲線は、〔領域II〕に位置する試料のものである。第1発熱ピークは消失しており、右肩に分離が生じた第2発熱ピークのみが出現している。さらに、「C型」のDSC曲線については、 $Fe_{84}Si_6B_{10}$ 合金にNbあるいはZrを、3 at%以上加えた場合に得ることができる。第2発熱ピークの強度に著しい低下が生じて、これに対応して第1発熱ピークの右肩が高温度側に張り出している。さらに、図6-8と図5-7を比べると、「A型」のDSC曲線の第1発熱ピーク温度 ( $T_{p1}$ ) で時効した場合には、 $\alpha-Fe$ の形態が「蝶型」となることが分かる。Nb量が3 at%以上になって、DSC曲線の形態が「C型」に移る

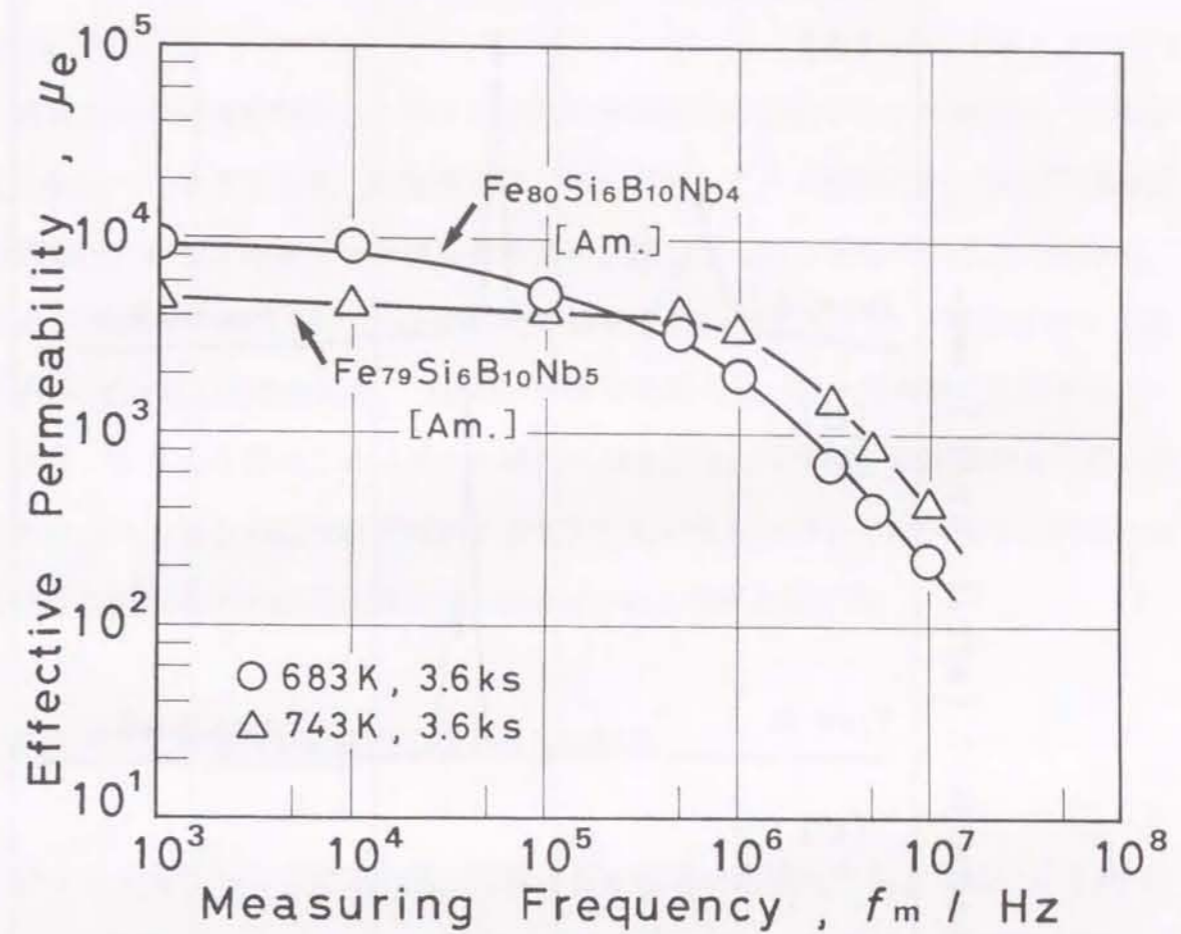


図6-18 液体急冷後に、3.6 ksの高温時効を行ったFe-Si-B-Nb合金における、実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の周波数依存性 (測定磁場: 0.8 A/m)

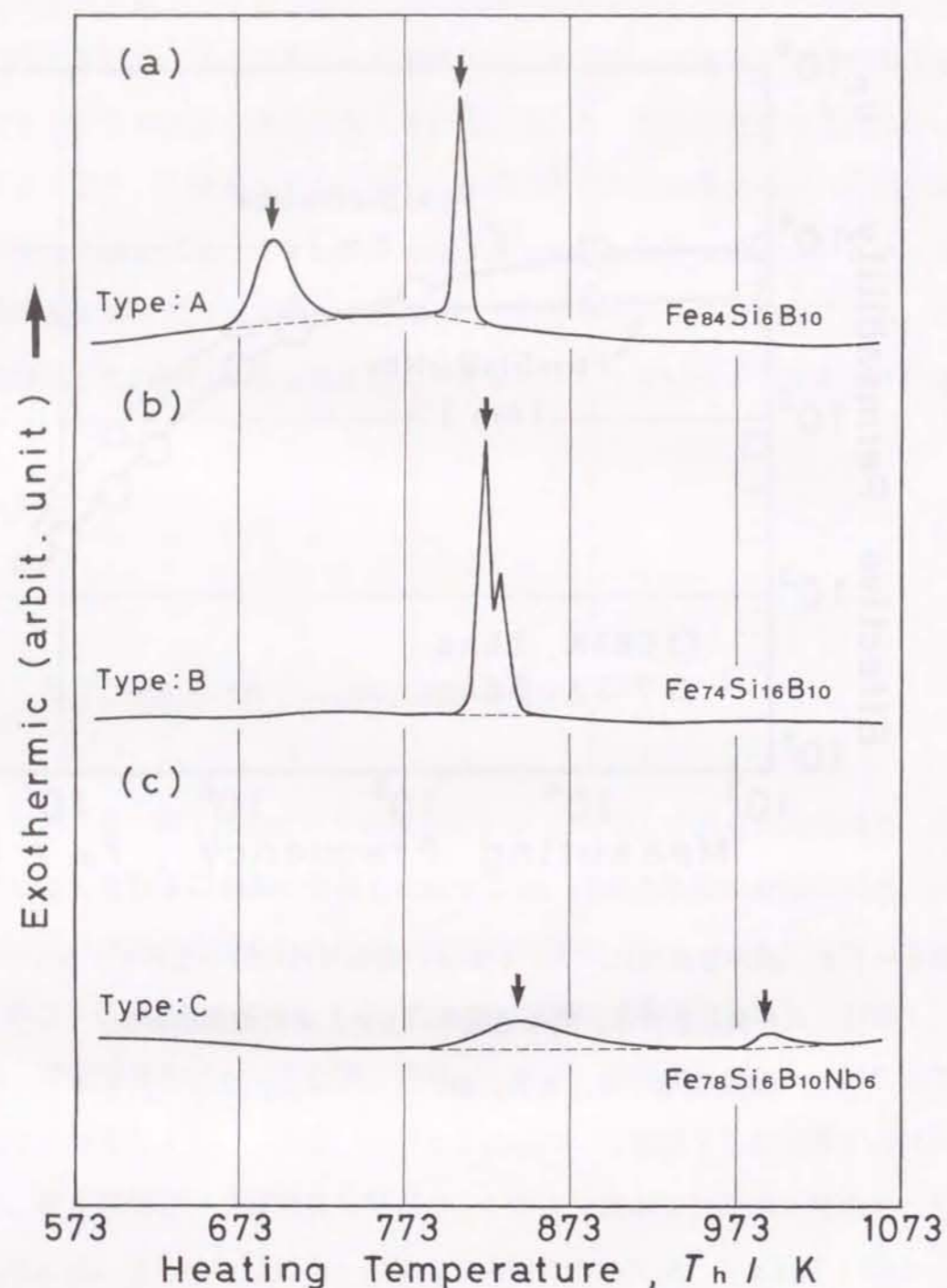


図6-19 本研究で見いだされた、種々のDSC曲線の形態とその分類

と、 $\alpha$ -Feの形態も「丸型」に変わり、Nb量の増加とともに著しい微細化が達成されている。

前章までの検討結果から、DSC曲線の形態はそのアモルファス構造と、密接な関連性を持つと考えられる。したがって、M元素としてNbを加えた、各試料の高温時効組織は、そのアモルファス構造を敏感に反映したものと推察できる。すなわち、前章の図5-25の左側のアモルファス構造を持つ試料を、第1発熱ピーク温度( $T_{p1}$ )で時効した場合には、「蝶型」の形態を持つ $\alpha$ -Feが多量に生成する。一方、図5-25の右側のアモルファス構造の場合には、「丸型」の形態の $\alpha$ -Feが得られており、Nbの添加量の増加とともに、その粒径は著しく減少する。次項においては、これらのナノ結晶組織の生成機構について考察を加える。

#### 6-4-2 高温時効組織に及ぼすNbの効果

図6-1~図6-4に示した、X線回折の結果から明らかなように、 $Fe_{90-x}Si_xB_{10}$ 合金と $Fe_{84-x}Si_6B_{10}Nb_x$ 合金を、結晶化の発熱ピーク温度( $T_{p1}$ と $T_{p2}$ )で時効すると、アモルファス相から多量の $\alpha$ -Feが生成する。図6-5に示した格子定数( $a_0$ )の挙動に、Si量の増加に伴う直線的な減少が認められることから、高温時効により出現する $\alpha$ -Feは、Fe原子とSi原子の固溶体と解釈できる。一方、図6-6に示した、 $\alpha$ -Feの格子定数( $a_0$ )のNb量依存性には、前述したSi量依存性と異なる挙動が見いだされる。図6-6(a)におけるNb量依存性を見ると、1at%の添加でわずかに増加しているが、その後ほとんど変化していない。さらに、図6-6(b)に注目すると、4at%Nbまでの添加量を通じて、格子定数( $a_0$ )の増大が認められない。以上述べたように、Feよりも大きな原子半径<sup>(102)</sup>を持つNbの添加量が増加しても、 $\alpha$ -Feの格子定数( $a_0$ )は著しい増大傾向を示していない。以上の理由から、Nb原子については、 $\alpha$ -Fe中にほとんど固溶していないと考えられる。

次に、ナノ・スケールの $\alpha$ -Feを出現させるための要件を、添加元素として選んだNbの役割に視点を置いて検討する。前項で述べた事実から、このような結晶化組織を得るためには、Nbを多量に添加することが必要不可欠と考えられる。そして、この現象を生じさせる要因として、Nbの原子半径の影響が挙げられる。つまり、Nbのような原子半径の大きい金属元素を添加することが、ナノ結晶組織の生成において重要な役割を担っていると推定される。この考え方の妥当性は、図5-25に示したアモルファス構造の模式図に基づいて説明できる。前述したように、ナノ結晶組織の生成をもたらす第1の条件は、M(=Nb、Zr)元素を3at%以上添加して、図5-25の右側に示すアモルファス構造にすることである。そして、その構造の大部分を占める「AFe」に、原子半径の大きなM(=Nb、Zr)原子を、多量に配置させることが第2の条件である。このようにして得られたアモルファス相は、Fe原子のほかにM(=Nb、Zr)原子、さらにSi及びBの半金属原子という、4種類に及ぶ原子から構成されることになる。しかも、Fe原子と強い相互作用を持つ、M(=Nb、Zr)原子が多量に存在しており、熱的安定性が著しく大きなアモルファス構造が実現される。したがって、前述したアモルファス状態においては、結晶化に伴うFe原子とSi原子の拡散が極端に制限されて、結果的に $\alpha$ -Feの成長が困難になると推察される。図6-20は、結晶成長速度及び均質核生成速度を、過冷度( $\Delta T$ )の関数として表した模式図である<sup>(111)</sup>。左側の矢印で示した、過冷度( $\Delta T$ )の小さい状態に注目すると、結晶粒の数は少なくなるが、その成長速度が増大していることが分かる。一方、右側の矢印で示した、過冷度( $\Delta T$ )が大きくなった状態では、逆に結晶粒の成長が抑制されて、その数が著しく増加する。ナノ結晶組織を出現させるアモルファス構造は、図6-20において過冷度( $\Delta T$ )が大きくなり、原子の易動度が極端に小さくなった状態に対応すると理解される。以上述べたように、ナノ結晶組織が出現する本質的な原因は、結晶化に伴う原子の移動が極端に制限されることにあると考えられる。

これまでの検討結果から、Fe-Si-B系アモルファス合金においては、大き

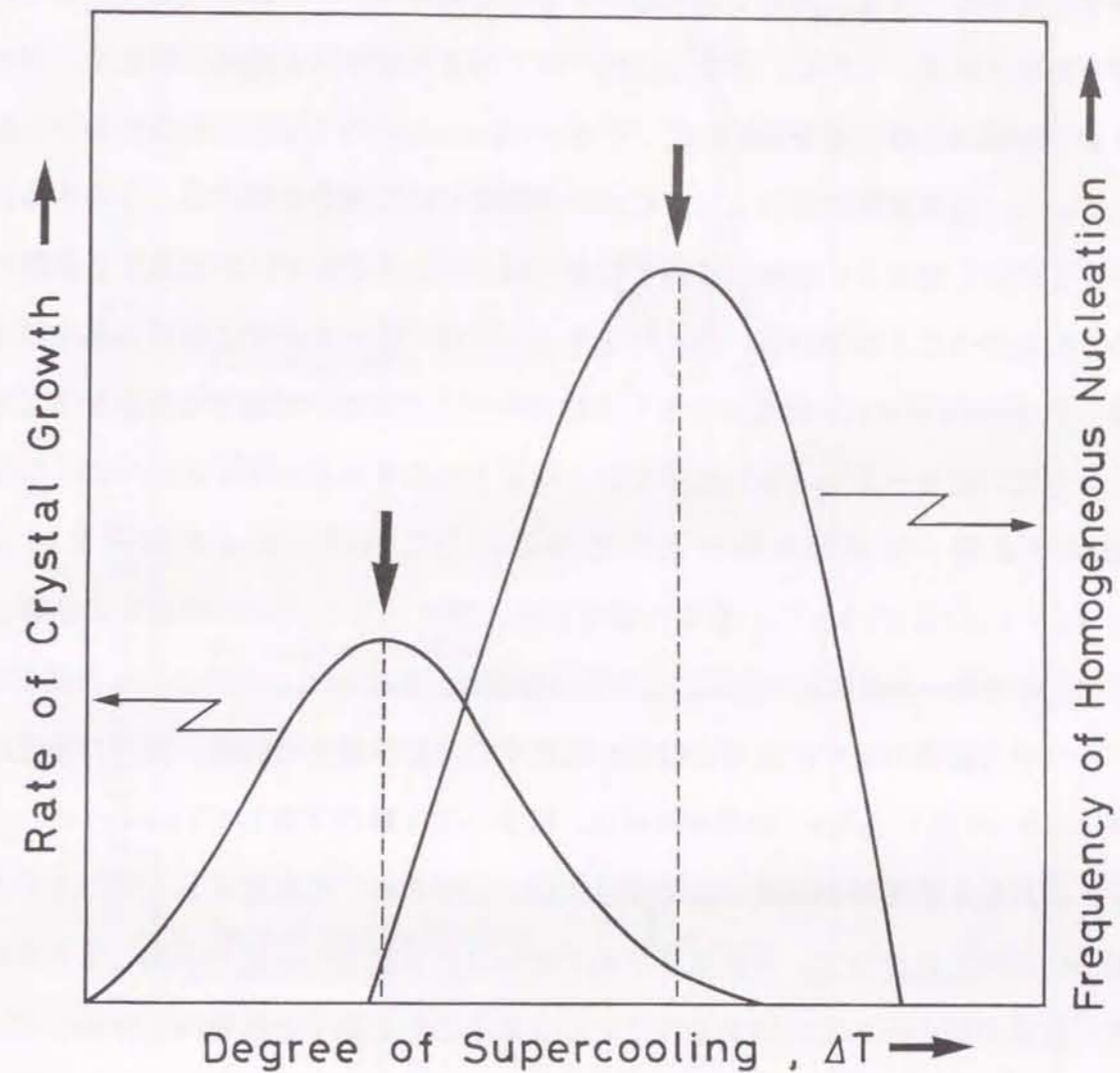


図6-20 結晶成長速度並びに均一核生成速度の過冷度( $\Delta T$ )との関係を示す模式図<sup>(111)</sup>

な原子半径を持つ金属元素を1種類添加することにより、ナノ結晶組織を得ることが可能と判断される。しかし、吉沢と山内<sup>(8)</sup>はこのような特異な結晶化組織を、NbとCuの2種類の金属元素を添加した、 $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ 合金において見出している。この事実に着目して、Cuの役割について考察を続けることとする。図6-21に示したDSC曲線に注目すると、図6-19のいずれかに属する発熱ピークの形態を持つことが分かる。図6-21(a)は、彼らの研究における基本組成となる、 $Fe_{77.5}Si_{13.5}B_9$ 合金のDSC曲線であり、「A型」に属する形態を有している。さらに、図6-21(b)に示した、4at%のNbを加えた試料では、DSC曲線が「B型」の形態を持つようになる。ところが、Cuを複合添加した $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ 合金の場合には、図6-21(c)のDSC曲線は、「C型」の形態へと変化している。これらの事実は、わずか1at%のCuの添加が、アモルファス構造の変化に重要な役割を果たすことを示唆している。彼らの研究における「 $Fe_{77.5}Si_{13.5}B_9$ 」の基本組成は、図3-1に●印で表しているように、[領域I]の高Si濃度側の限界付近に位置する。このため、Nbを4at%加えると熱的安定性の向上に伴って、[領域II]のアモルファス構造への変化が起こると推察される。前章の図5-24に示すように、Cu原子はFe原子と反発的に作用して、その液体構造をより不安定にする。したがって、Cuの添加はアモルファス相の熱的安定性を低下させると考えられる。1at%のCu添加が果たす本質的な役割は、図5-25の右側のアモルファス構造に引き戻すことにあると理解される。

#### 6-4-3 磁気特性の時効温度依存性に及ぼすNbの効果

前章での検討結果から、 $Fe_{84}Si_6B_{10}$ 合金にNbを加えると、2~3at%Nbの組成を境界にして、アモルファス相に構造変化が起こると推察される。したがって、Nb量が2at%と5at%の試料は、図6-25に模式的に示すように、それぞれ異なるアモルファス構造を持つと考えられる。本項においては、図6-14と図6-

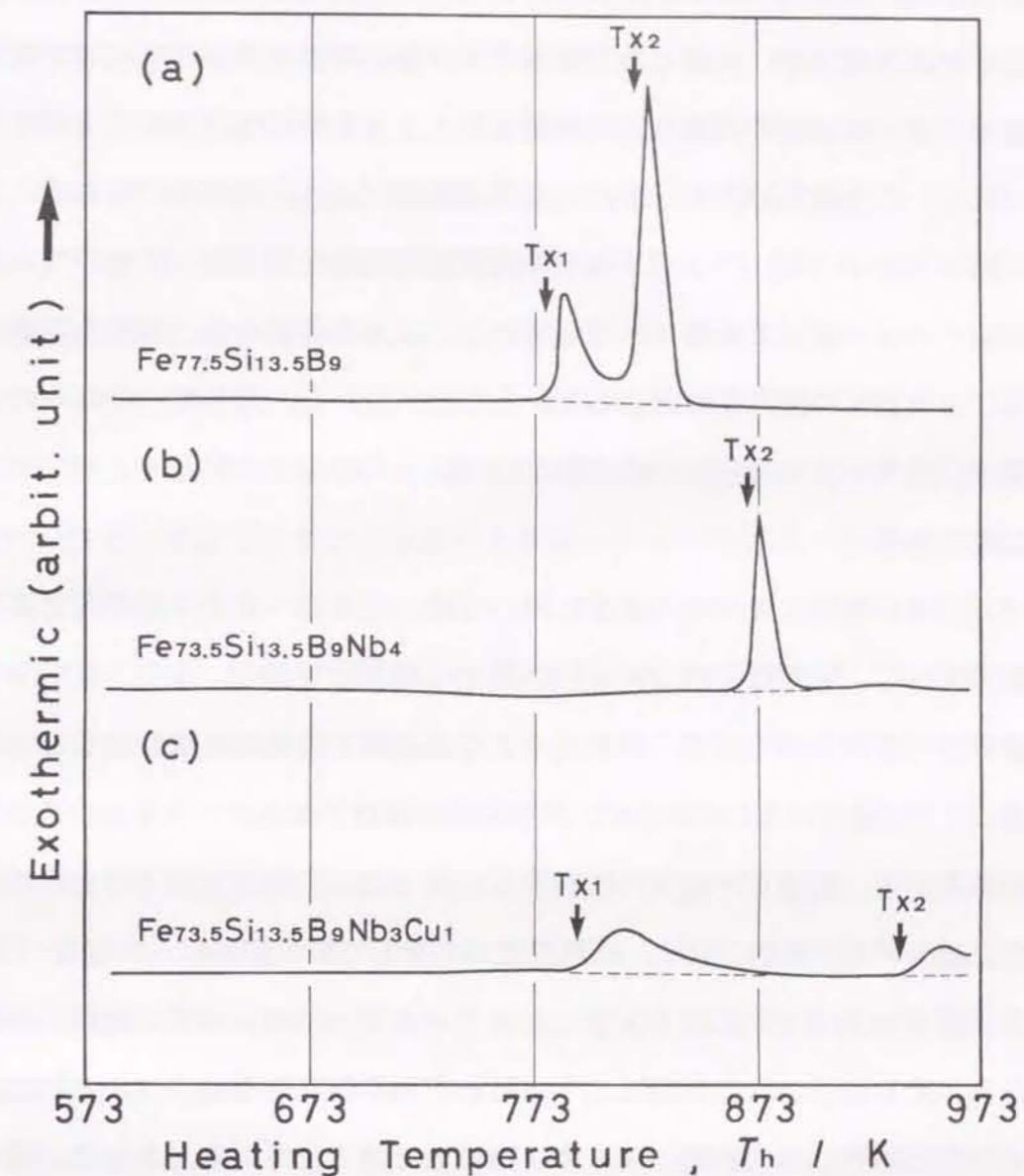


図6-21 液体急冷した $Fe_{77.5}Si_{13.5}B_9$ 合金と $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Nb_{4-x}Cu_x$  (X: 0, X: 1at%)合金のDSC曲線

15における、保磁力 ( $H_c$ ) と1 MHzでの実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の時効温度依存性が著しく異なる理由を、前述したアモルファス相の構造モデルに基づいて検討する。Nb量が2 at%の前者の場合、時効温度が523 Kから573 Kに上昇すると、保磁力 ( $H_c$ ) の急激な増大とともに、実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の減少が起こる。これに対して、図6-11 (b) の573 Kでの低温時効組織を見ると、アモルファス母地中に「角型」の $\alpha$ -Feが多量に生成している。以上の結果から、前述した磁気特性の挙動は、 $\alpha$ -Feの粗大化に起因していることが分かる。そして、これらの $\alpha$ -Feの生成は、図5-25の左側の模式図における、「AFe」の結晶化に対応するとの解釈が可能である。

一方、Nb量が5 at%の後者においては、523~673 Kの温度範囲での低温時効に伴って、実効透磁率 ( $\mu_e$ ) が著しく増大しており、573 Kで2700の最大値に達している。そして、図6-12の透過電子顕微鏡組織を見ると、573 Kで時効しても結晶化は生じておらず、得られる組織はアモルファス単相のままである。以上の事実から、前述した磁気特性の著しい向上は、アモルファス相自体の内部構造の変化に起因すると解釈される。時効温度が上昇して第1発熱ピーク温度 ( $T_{p1}$ ) になると、図6-8 (e) に示すように、ナノ・スケールの $\alpha$ -Fe微粒子の生成が認められる。そして、これに対応して1 MHzにおける実効透磁率 ( $\mu_e$ ) は、保磁力 ( $H_c$ ) の増加とは対称的に、1650の値まで低下している。さらに、図6-17に注目すると、4 at% Nbの試料を573 Kで時効した場合、1 kHzでの実効透磁率 ( $\mu_e$ ) は時効時間の増加に伴って連続的な上昇を示している。以上述べた時効温度及び時効時間依存性から、実効透磁率 ( $\mu_e$ ) が低温時効に伴って増大する原因を推察することができる。すなわち、低温度で長時間時効を行うとアモルファス相の内部構造自体に、ナノ・スケールの $\alpha$ -Fe微粒子を生成するための、前駆的な構造変化が起こると見なされる。Nb量が5 at%の試料の場合、アモルファス相は図6-25の右側に示した内部構造を持つと考えられる。このアモルファス構造においては、大部分の領域をFe、Nb、Si及びBの各原子から構成される「AFe」が占めてい

る。したがって、前述した実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の低温時効挙動には、「AFe」の領域で生じる内部構造の変化が関与するとの解釈が可能である。アモルファス相を低温時効した場合に生じる構造変化<sup>(112)</sup>として、構造緩和、相分離及び結晶化を挙げることができるが、この中の相分離が重要な役割を果たしているとは推定される。

Honoら<sup>(113)</sup>は、NbとCuを複合添加したFe-Si-B系アモルファス合金から、ナノ結晶組織が生成する場合に、Nbに富むアモルファス母地が $\alpha$ -Fe粒子を取り囲んでいる事実を報告している。このような現象が生じる最初の過程として、Feに富む (Nbを含まない) 領域とNbに富む領域への、アモルファス相の相分離を挙げることができる。そして、ナノ・スケールの $\alpha$ -Feの出現は、前者の領域の結晶化に対応すると推察される。相分離の挙動については、アモルファス相の物性を解明することを目的として、これまで数多くの研究が行われている<sup>(114)-(118)</sup>。例えば、ChouとTurnbull<sup>(114)</sup>は、Pd-Si系アモルファス合金における相分離の可能性を調べている。そして、Pd-Si系合金では相分離が生じないが、Pd-Au-Si系合金ではこの現象が起こる事実を明らかにしている。また、Fe-Zr 2元系合金においても、アモルファス相の相分離が見い出されている<sup>(118)</sup>。これらの研究報告から、アモルファス構造に異なる金属元素を配置することが、低温時効に伴う相分離に重要な意味を持つと解釈される。図6-25の右下に記載しているように、「AFe」にはFeとNbの2種類の金属原子が存在する。したがって、相分離によって生じた誘導磁気異方性<sup>(96)</sup>が、著しい実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の上昇をもたらしている可能性が十分に考えられる。ただし、このような解釈の妥当性を評価するデータが、現段階では得られていない。アモルファス相における相分離挙動の解明に有効とされる、X線小角散乱法<sup>(119)</sup>などによって詳細な検討を実施することが、今後に残された課題と見なされる。これまでの考察により、図6-14と図6-15に示した磁気特性の時効温度依存性は、低温及び高温時効に伴う組織あるいはアモルファス構造の変化を、敏感に反映していると考えられる。そして、両者の著しい相違の本質的な原因は、そのアモルファス相の内部構造にあると解釈される。

6-4-4 ナノ結晶合金との磁気特性の比較

高Nb濃度の試料で見いだされた磁気特性に着目して、Fe系アモルファス軟磁性材料における「機能の複合化」の可能性について検討を加える。Nb量が4at%の試料の場合、図6-16に示すように、1kHzでの実効透磁率( $\mu_e$ )が、683Kでの時効により、9100のピーク値に達している。さらに、図6-18より明らかなように、743Kで時効した5at%Nbの試料では、1kHzでの値は5000に過ぎないが、1MHzにおいて3400の値を保持している。本研究で見いだされた、Fe<sub>80</sub>Si<sub>6</sub>B<sub>10</sub>Nb<sub>4</sub>合金及びFe<sub>79</sub>Si<sub>6</sub>B<sub>10</sub>Nb<sub>5</sub>合金の磁気特性を表6-1に示す。表中には、ナノ結晶組織を持つFe<sub>73.5</sub>Si<sub>13.5</sub>B<sub>9</sub>Nb<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub>合金の諸特性を合わせて記載している。この場合の実効透磁率( $\mu_e$ )は、試料の形態と測定方法を本研究と同一にして得られた値である。まず、飽和磁束密度(B<sub>s</sub>)の値を比べると、Fe<sub>80</sub>Si<sub>6</sub>B<sub>10</sub>Nb<sub>4</sub>合金及びFe<sub>79</sub>Si<sub>6</sub>B<sub>10</sub>Nb<sub>5</sub>合金は、それぞれ1.18Tと1.08Tとなっており、Fe<sub>73.5</sub>Si<sub>13.5</sub>B<sub>9</sub>Nb<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub>合金の1.24Tよりもわずかに小さい。保磁力(H<sub>c</sub>)を比較すると、本研究で得られたアモルファス合金の方が、著しく大きな値となっている。この原因としては、図3-1に示すように双方の合金の基本組成が異なること、すなわちSi量の著しい相違を挙げることができる。吉沢ら<sup>(38)</sup>が見いだしたナノ結晶合金の場合、13.5at%の多量のSiを含んでおり、これに伴う磁歪の低減効果が重要な役割を果たしていると推定される<sup>(120)</sup>。次に、実効透磁率( $\mu_e$ )に注目すると、Fe<sub>80</sub>Si<sub>6</sub>B<sub>10</sub>Nb<sub>4</sub>合金の値は前述したように1kHzで9100であり、ナノ結晶合金の半分程度の値となっている。さらに、1MHzでの実効透磁率( $\mu_e$ )を見ると、Fe<sub>79</sub>Si<sub>6</sub>B<sub>10</sub>Nb<sub>5</sub>合金が3400のもっとも大きな値を示している。以上述べた結果から、これらのアモルファス合金は、すでに報告されているナノ結晶合金に匹敵する磁気特性を持つと判断される。表6-1に示した高周波磁気特性は、前述したように3.6ksの短時間時効で得ることができる。そして、ナノ結晶合金とは異なり、時効組織はアモルファス

表6-1 本研究で見いだされた、Fe-Si-B-Nb系アモルファス合金と、従来のナノ結晶合金との磁気特性の比較

Composition (at%) (aging condition)	B <sub>s</sub> (T)	H <sub>c</sub> (A/m)	$\mu_e$
Fe <sub>80</sub> Si <sub>6</sub> B <sub>10</sub> Nb <sub>4</sub> [Am.] (683K, 3.6ks)	1.18	3.7	9100 (1kHz) 2000 (1MHz)
Fe <sub>79</sub> Si <sub>6</sub> B <sub>10</sub> Nb <sub>5</sub> [Am.] (743K, 3.6ks)	1.08	8.3	5000 (1kHz) 3400 (1MHz)
Fe <sub>73.5</sub> Si <sub>13.5</sub> B <sub>9</sub> Nb <sub>3</sub> Cu <sub>1</sub> (813K, 3.6ks)	1.24	0.53	18000 (1kHz) 2900 (1MHz)



単相である。したがって、結晶化に伴う著しい脆化が生じていないことを最大の特徴としており、第1章の1-2節で指摘した、工業材料としての基本的要件を十分に満たしていると判断される。同じく1-4節で述べた通り、電子機器や通信機器の小型化・軽量化を実現するためには、作動周波数をできる限り高くすることが必要不可欠である。本研究で見い出されたアモルファス合金は、「高磁束密度特性」と高周波数領域での「高透磁率特性」を兼備した、新しい高周波用磁性材料として実用化が可能と期待される。

#### 6-5 小 括

液体急冷法により作製した、 $\text{Fe}_{84-x}\text{Si}_6\text{B}_{10}\text{Nb}_x$ 合金を用いて、結晶化の発熱ピーク温度 ( $T_{p1}$ と $T_{p2}$ ) で 3.6 ks の時効を行った。さらに、Nb量が0、2及び5 at%の組成を選び、473~623 Kにおける0.6 Msの低温時効も合わせて実施した。そして、高温時効した場合の結晶化挙動を明らかにするとともに、保磁力 ( $H_c$ ) 及び実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の組成依存性を調べて、高温時効組織との関連性を明らかにした。また、473 Kから第2発熱ピーク温度 ( $T_{p2}$ ) までの広い温度範囲で、磁気特性の時効温度依存性について比較検討した。得られた主な結果は、次のように要約される。

(1) Nb量が2 at%以下の組成では、第1発熱ピーク温度 ( $T_{p1}$ ) での時効に伴って、粒径が200~270 nmの「蝶型」の $\alpha\text{-Fe}$ が生成する。しかし、Nb量がこれを超えると、「丸型」への形態変化が起こり、添加量の増加とともに著しく微細化する。そして、5 at% Nbと6 at% Nbの組成では、それぞれ30 nmと20 nmの平均粒径を持つようになる。

(2) Nbの添加量が4 at%を越えると、第2発熱ピーク温度 ( $T_{p2}$ ) での時効によって、 $\alpha\text{-Fe}$ と2種類の化合物相 ( $\text{Fe}_2\text{B}$ と $\text{Nb}_4\text{FeSi}$ ) が生成する。ただし、2 at% Nbの組成においては、 $\text{Nb}_4\text{FeSi}$ の存在を確認することができない。

(3)  $\text{Fe}_{82}\text{Si}_6\text{B}_{10}\text{Nb}_2$ 合金を523 Kで低温時効した場合、保磁力 ( $H_c$ ) と1 MHzでの実効透磁率 ( $\mu_e$ ) はそれぞれ、35 A/mと1230の値を示す。ところが、時効温度が573 Kに上昇すると、「角型」の $\alpha\text{-Fe}$ の生成に伴う著しい変化が生じて、それぞれ540 A/mと280の値が得られる。

(4)  $\text{Fe}_{79}\text{Si}_6\text{B}_{10}\text{Nb}_5$ 合金を473~623 Kで低温時効すると、1 MHzでの実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の値が著しく増大して、573 Kで2700のピーク値を示す。しかし、時効温度の上昇とともに次第に低下が起こり、第1発熱ピーク温度 ( $T_{p1}$ ) と第2発熱ピーク温度 ( $T_{p2}$ ) ではそれぞれ、1650と80の値に達する。

(5)  $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{10}\text{Nb}_4$ 合金を683 Kで高温時効すると、1 kHzでの実効透磁率 ( $\mu_e$ ) は9100の値に達する。

(6)  $\text{Fe}_{79}\text{Si}_6\text{B}_{10}\text{Nb}_5$ 合金を743 Kで高温時効した場合、1 kHzでの実効透磁率 ( $\mu_e$ ) は5000に過ぎないが、1 MHzにおいても3400の値を保持する。

## 第7章 総括

近年、「新素材」の1つとして、大きな注目を浴びているアモルファス軟磁性材料は、Fe系アモルファス合金とCo系アモルファス合金に大別できる。そして、前者は「高磁束密度特性」を応用した電力トランス用材料、そして後者は「高透磁率特性」を生かした高周波用磁性材料を目指して、多くの基礎的データが積み重ねられている。しかし、今後のアモルファス軟磁性材料の進むべき方向を考えると、研究の観点をこれまでの「機能の充実化」から「機能の複合化」に移して、より高い機能を持つ軟磁性材料への道を開くことが重要と考えられる。本研究においては、Fe-Si-B系アモルファス合金の「高磁束密度特性」と、高周波数領域での「高透磁率特性」の融合の可能性について、前述した新しい視点から詳細に検討した。

Fe-Si-B系アモルファス合金の磁気特性、特に保磁力(Hc)と実効透磁率( $\mu_e$ )は非常に不安定であり、外的因子によって著しく影響されることが知られている。しかし、この現象に関与するアモルファス相自体の内的因子については、これまで十分な検討が行われていない。また、液体急冷法によって得られるアモルファス合金は非平衡状態にあり、「熱的不安定性」という無視することのできない問題点を持っている。これらの磁気特性は、低温度での長時間時効によっても変化する可能性があり、その時効挙動の把握は、高周波用磁性材料としての適性を評価する応用研究の立場から必要不可欠である。同時に、アモルファス相の物性を理解するための基礎研究においても、非常に興味ある課題と見なすことができる。本研究では、Fe-Si-B系アモルファス合金を473~573Kの温度範囲で0.6Ms時効した。そして、組織と磁気特性の低温時効挙動を調べるとともに、アモルファス相の構造モデルに関連付けた解釈を試みた。

Fe-Si-B系アモルファス合金に種々の金属元素(M元素)を加えると、原子半径の大きさやFe原子との相互作用によって、その形成能及び熱的安定性が大きな影響を受けると考えられる。したがって、液体急冷組織と磁気特性に及ぼす添加元

素の効果を検討することは、高周波用磁材料としての適性を評価するための重要な課題と判断される。さらに、NbとCuを複合添加した、Fe-Si-B系アモルファス合金を結晶化温度付近で時効すると、ナノ・スケールの結晶組織が生成して、磁気特性が著しく向上することが明らかにされている。このような特異な結晶化挙動には、M元素の添加が重要な役割を担っていると推察される。以上の視点に基づいて、本研究ではM元素としてNb、Zr、VさらにCuを含んだ、Fe-Si-B-M系アモルファス合金を作製して、液体急冷組織と磁気特性についての詳細な検討を行った。引き続き、これらの中からFe-Si-B-Nb系合金を選び、結晶化の発熱ピーク温度( $T_{p1}$ と $T_{p2}$ )での高温時効と、623K以下での低温時効を合わせて実施した。そして、得られた時効組織と磁気特性の挙動を、アモルファス相の構造モデルに基づいて解釈するとともに、ナノ結晶組織の生成機構に関して、Nbの役割に着目して考察した。さらに、本研究で見い出されたアモルファス合金の磁気特性を、前述したナノ結晶合金のそれと比較検討した。本論文は、応用及び基礎研究の双方の観点に立って、Fe-Si-B系アモルファス合金を対象として行った著者の研究を、全7章にわたってまとめたものである。そして、各章は以下のように要約される。

第1章は緒論であり、アモルファス合金における研究開発の歴史的背景と、アモルファス軟磁性材料の研究概況を述べた後に、本研究の目的と意義を明確にした。

第2章では、本研究で用いた実験方法について述べた。母合金の作製法及び、液体急冷法による試料の作製法を概説するとともに、得られた試料に対する時効条件を示した。次に、液体急冷試料と低温及び高温時効試料の組織学的検討に用いた、X線回折法と透過電子顕微鏡観察の具体的な方法を述べた。一方、磁気特性に関しては、飽和磁束密度(Bs)、飽和磁歪( $\lambda_s$ )、保磁力(Hc)さらに実効透磁率( $\mu_e$ )の測定方法の概略を説明した。

第3章では、Fe<sub>90-x</sub>Si<sub>x</sub>B<sub>10</sub>合金とFe<sub>88-x</sub>Si<sub>12</sub>B<sub>x</sub>合金における、液体急冷組織と磁気特性について明らかにした。前者の場合には、8at%Si以下の組成で、アモルファス母地中に $\alpha$ -Fe粒子が微細分散した複相組織が得られたが、Si量が

これを超えるとアモルファス単相となった。そして、微量の $\alpha$ -Fe 微粒子が存在する 6 at% Si と 8 at% Si の試料の場合、実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の周波数依存性は、ソフト・フェライトの特性曲線と良く似ており、1 MHz でそれぞれ 1450 と 1600 の比較的大きな値を保持していた。

一方、後者においては、B 量が 6~8 at% の組成を境界として、 $\alpha$ -Fe と化合物相の共存組織からアモルファス単相への組織変化が見い出された。さらに、アモルファス相生成範囲の限界組成である 8 at% B で、実効透磁率 ( $\mu_e$ ) が著しく増大して、1 MHz で 1850 に達する値が得られた。これらの結果から、Fe<sub>90-x</sub>-Si<sub>x</sub>B<sub>10</sub> 合金及び Fe<sub>88-x</sub>-Si<sub>12</sub>B<sub>x</sub> 合金の両者とも、アモルファス相生成範囲の限界付近において、「MHz 周波数領域」での実効透磁率 ( $\mu_e$ ) が増大する事実が明らかとなった。これらの試料の飽和磁束密度 ( $B_s$ ) は、1.55~1.60 T の大きな値を保持しており、「高磁束密度特性」並びに高周波数領域での「高透磁率特性」という、2つの機能を兼備していることが分かった。そして、本研究で見い出された、 $\alpha$ -Fe 粒子分散型及び単相型の Fe-Si-B 系アモルファス合金は、従来の高周波用磁性材料と比較して、遜色のない磁気特性を持つと結論した。

第4章では、Fe<sub>88-x</sub>-Si<sub>12</sub>B<sub>x</sub> 合金を 473~573 K の温度範囲で、0.6 Ms 時効した場合の、組織と磁気特性の挙動について検討を加えた。B 量が 8 at% から 12 at% に増大すると、DSC 曲線の第1発熱ピークの出現温度が、第2発熱ピークに近接する位置まで上昇した。しかし、16 at% B と 20 at% B の組成では、第1発熱ピークは検出されなくなり、第2発熱ピークに著しい高さの増大とともに、小さなピークの分離が起こった。B 量が 6 at% 以下の組成では、 $\alpha$ -Fe のほかに Fe<sub>3</sub>Si が存在することを確認した。さらに、473~573 K の温度範囲で低温時効すると、アモルファス相生成範囲の限界組成である 8 at% B で、「角型」の  $\alpha$ -Fe が生成することが分かった。時効温度が 573 K に上昇すると、10 at% B の組成においても、 $\alpha$ -Fe の出現が認められた。

473 K と 523 K で時効を行った場合には、保磁力 ( $H_c$ ) の B 量依存性に、

$\alpha$ -Fe 粒子の存在による影響が見い出されなかった。しかし、時効温度が 573 K に上昇すると、保磁力 ( $H_c$ ) の増大が起こり、8 at% B と 10 at% B の組成で、それぞれ 52 A/m と 5.8 A/m の値が得られた。一方、B 量が 8 at% の試料における、1 MHz での実効透磁率 ( $\mu_e$ ) に注目すると、液体急冷組織では 1850 の値を保持したのに対して、473 K と 523 K での時効に伴って、それぞれ 840 と 350 まで減少した。ところが、時効温度が 573 K の場合には、1 MHz での実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の値は 1800 に達した。このような高周波磁気特性の向上は、低温時効において出現した、 $\alpha$ -Fe 粒子の微細分散効果に起因すると推察した。

第5章では、Fe-Si-B 系合金における、アモルファス相生成範囲の限界に位置する「Fe<sub>84</sub>Si<sub>6</sub>B<sub>10</sub>」の組成に着目して、種々の金属元素 (M 元素) を添加した Fe<sub>84-x</sub>Si<sub>6</sub>B<sub>10</sub>M<sub>x</sub> (M=Nb, Zr, V, Cu) 合金の、液体急冷組織と磁気特性について検討を行った。M 元素として Nb 及び Zr を加えた試料では、2 at% 以下の組成で、アモルファス相と微量の  $\alpha$ -Fe との共存組織となったが、添加量がこれを超えるとアモルファス単相が得られた。一方、M 元素が V の場合には、アモルファス相と共存する  $\alpha$ -Fe の生成量が、V 量の増加に伴って次第に多くなった。さらに、M 元素の種類と添加量によって、DSC 曲線における発熱ピークの形態に著しい相違が見い出された。Nb と Zr の添加量が 3 at% 以上になると、第2発熱ピークの高さが著しく低下して、これに対応して第1発熱ピークの右肩が高温度側に張り出すようになった。一方、V と Cu を加えた場合には、DSC 曲線の発熱ピークに形態変化が起こらなかった。また、結晶化温度 ( $T_{x1}$ ) の M 元素量依存性は、Zr > Nb > V の順に大きくなり、これらの元素の添加が熱的安定性を向上させたが、Cu を加えた場合には、逆に結晶化温度 ( $T_{x1}$ ) の低下をもたらした。

飽和磁束密度 ( $B_s$ ) と飽和磁歪 ( $\lambda_s$ ) の値は、Nb、Zr そして V のいずれの元素を加えた場合にも、添加量の増大に伴って連続的に減少した。Fe<sub>84</sub>Si<sub>6</sub>B<sub>10</sub> 合金における前者の値は、1.55 T であったのに対して、上記の元素を 4 at% 加えた試料では、それぞれ 1.18 T、1.29 T そして 1.23 T まで減少した。後

者についても、 $\text{Fe}_{84}\text{Si}_6\text{B}_{10}$ 合金での $3.1 \times 10^{-5}$ の値が、4 at%の添加量でそれぞれ、 $1.7 \times 10^{-5}$ 、 $1.6 \times 10^{-5}$ そして $1.3 \times 10^{-5}$ の値となった。さらに、1 MHzでの実効透磁率 ( $\mu_e$ ) のM元素量依存性を調べて、Nbを加えた場合に興味ある挙動を示すことを見出した。Nb量が2 at%以下の、アモルファス相と $\alpha\text{-Fe}$ の共存領域においては、1.5 at% Nbの組成で1650のピーク値が得られた。これに対して、Nb量が3 at%以上のアモルファス単相領域では、4 at% Nbの組成で1800に達する最大値が得られた。一方、M元素としてZrとVを加えた場合には、時効組織が磁気特性の挙動と良く対応しており、互いに密接に関連していることが分かった。また、保磁力 ( $H_c$ ) と1 MHzでの実効透磁率 ( $\mu_e$ ) の組成依存性を比較すると、両者が対称的な変化を示しているのが注目された。前述したDSC曲線の測定結果に基づいて、液体急冷組織と磁気特性のM元素量依存性に関与する本質的な要因は、アモルファス相の内部構造であると解釈した。すなわち、NbとZrを3 at%以上添加すると、液体急冷組織と磁気特性に著しい相違が生じるのは、2~3 at%の組成を境界としてアモルファス構造自体が変化しているためと推察した。

第6章では、液体急冷した $\text{Fe}_{84-x}\text{Si}_6\text{B}_{10}\text{Nb}_x$ 合金を用いて、423~623 Kでの低温時効と、結晶化の発熱ピーク温度 ( $T_{p1}$ と $T_{p2}$ ) での高温時効を行った場合の、時効組織及び磁気特性の変化を調べた。そして、423 Kから結晶化の発熱ピーク温度 ( $T_{p2}$ ) までの広い温度範囲における、磁気特性の時効温度依存性を比較検討した。第1発熱ピーク温度 ( $T_{p1}$ ) での時効によって、Nb量が2 at%以下の試料では、200~270 nmの粒径を持つ、「蝶型」の $\alpha\text{-Fe}$ が多量に生成した。しかし、Nb量が3 at%を超えると「丸型」への形態変化が起こり、添加量の増加とともに著しい微細化が見出された。一方、第2発熱ピーク温度 ( $T_{p2}$ ) で時効した場合、Nbの添加量が4 at%を超えると、 $\alpha\text{-Fe}$ とともに2種類の化合物相 ( $\text{Fe}_2\text{B}$ と $\text{Nb}_4\text{FeSi}$ ) の生成が認められた。

Nb量が2 at%と5 at%の試料における、磁気特性の時効温度依存性を比較

すると、両者に著しい相違が見出された。前者を523 Kで時効した場合には、保磁力 ( $H_c$ ) と1 MHzでの実効透磁率 ( $\mu_e$ ) はそれぞれ、35 A/mと1230の値を示した。ところが、時効温度が573 Kに上昇すると、「蝶型」の $\alpha\text{-Fe}$ の生成に伴う著しい変化が生じて、それぞれ540 A/mと280の値となった。一方、後者を473~623 Kの温度範囲で時効すると、1 MHzでの実効透磁率 ( $\mu_e$ ) が著しく増大して、2700に達するピーク値が得られた。そして、前章までの検討結果から、磁気特性の時効温度依存性がこのように異なる理由として、両者のアモルファス構造が本質的に違っていることを挙げた。さらに、高Nb濃度の試料を高温時効した場合、時効組織はアモルファス単相であるにもかかわらず、高周波磁気特性が著しく改善されることを見出した。例えば、Nb量が4 at%の試料を683 Kで3.6 ks時効すると、1 kHzでの実効透磁率 ( $\mu_e$ ) は9100の最大値に達した。また、743 Kで3.6 ks時効した5 at% Nbの試料については、1 kHzでの値は5000にとどまるが、1 MHzにおいても3400の値を保持することを示した。本研究で見出されたこれらの合金は、結晶化に伴う著しい脆化が生じておらず、すでに報告されているナノ結晶合金と比較しても遜色のない、「高磁束密度特性」と「高透磁率特性」を持つことを明らかにした。そして、本研究における基本的な課題である、アモルファス軟磁性材料の「機能の複合化」の実現が十分に可能と結論した。

第7章は総括であり、本研究で明らかにした主な結果をまとめている。

参考文献

- (1) 堂山 昌男、山本 良一 編 : 機能性金属材料、東京大学出版会、東京、(1989) 11.
- (2) 増本 健、深道 和明 : アモルファス合金 その物性と応用、アグネ、東京、(1982) 24.
- (3) 玉虫 文一、富山 小太郎、小谷 正雄、安藤 鋭郎、高橋 秀俊、久保 亮五、長倉 三郎 編 : 理化学辞典、岩波書店、東京、(1981) 1328.
- (4) A. Brenner and G. Riddell : J. Res. Nat. Bur. Stand., 39 (1947) 385.
- (5) A. Brenner, D. E. Couch and E. K. Williams : J. Res. Nat. Bur. Stand., 44 (1950) 109.
- (6) W. Buckel and R. Hilsch : Z. Physik, 138 (1954) 109.
- (7) W. Klement, Jr., R. H. Willens and P. Duwez : Nature, 187 (1960) 869.
- (8) C. C. Tsuei and P. Duwez : J. Appl. Phys., 37 (1966) 435.
- (9) P. Duwez and S. C. H. Lin : J. Appl. Phys., 38 (1967) 4096.
- (10) P. Duwez and R. H. Willens : Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963) 362.
- (11) P. Pietrokowsky : Rev. Sci. Instrum., 34 (1963) 445.
- (12) P. Duwez, R. H. Willens and R. C. Crewdson : J. Appl. Phys., 36 (1965) 2267.
- (13) T. Masumoto and R. Maddin : Acta Metall., 19 (1971) 725.
- (14) 増本 健 : 日本金属学会会報、15 (1976) 194.
- (15) T. Masumoto : Sci. Rep. RITU, 26A (1977) 246.
- (16) 藤森 啓安 : 日本金属学会会報、17 (1978) 959.
- (17) 奈賀 正明、橋本 功二、増本 健 : 日本金属学会誌、38 (1974)

- 835.
- (18) R. Pond, Jr. and R. Maddin : Trans. Met. Soc. AIME, 245 (1969) 2475.
- (19) H. S. Chen and C. E. Miller : Rev. Sci. Instrum., 41 (1970) 1237.
- (20) H. H. Liebermann and C. D. Graham, Jr. : IEEE Trans. Magn. MAG-12 (1976) 921.
- (21) 大中 逸雄、福迫 達一、大道徹太郎 : 日本金属学会誌、45 (1981) 751.
- (22) M. Hagiwara, A. Inoue and T. Masumoto : Metall. Trans., 12A (1981) 1027.
- (23) H. Ishii, M. Naka and T. Masumoto : Sci. Rep. RITU, A-29 (1981) 343.
- (24) W. A. Heinemann : Proc. 5th Intern. Conf. on Rapidly Quenched Metals, eds. S. Steeb and H. Warlimont, North-Holland, Amsterdam, (1985) 27.
- (25) 近角 聰信 : 強磁性体の物理 (下)、裳華房、東京、(1985) 368.
- (26) 藤森 啓安 : 日本金属学会会報、15 (1976) 188.
- (27) H. Fujimori, T. Masumoto, Y. Obi and M. Kikuchi : Japan. J. Appl. Phys., 13 (1974) 1889.
- (28) T. Egami, P. J. Flanders and C. D. Graham, Jr. : J. Appl. Phys., 26 (1975) 128.
- (29) 牧野 好美 : 固体物理、15 (1980) 519.
- (30) F. E. Luborsky, P. G. Frischmann and L. A. Johnson : J. Magn. Mater., 8 (1978) 318.
- (31) R. C. Sherwood, E. M. Gyorgy, H. S. Chen, S. D. Ferris, G. Norman and H. J. Leamy : AIP Conf. Proc., 24 (1975) 745.

- (32) M. Kikuchi, H. Fujimori, Y. Obi and T. Masumoto : Japan. J. Appl. Phys., 14 (1975) 1077.
- (33) S. Ohnuma and T. Masumoto : J. Appl. Phys., 50 (1979) 7597.
- (34) H. Sakakima, H. Senno, Y. Yanagiuchi and E. Hirota : J. Appl. Phys., 52 (1981) 2480.
- (35) 藤森 啓安、菊地 紀雄、小尾 俣久、増本 健 : 日本金属学会誌、41 (1977) 111.
- (36) O. Kohmoto, K. Ohya, N. Yamaguchi, H. Fujishima and T. Ojima : J. Appl. Phys., 51 (1980) 4342.
- (37) Y. Makino, K. Aso, S. Uedaira, M. Hayakawa, Y. Ochiai and H. Hotai : J. Appl. Phys., 52 (1981) 2477.
- (38) 吉沢 克仁、山内 清隆 : 日本金属学会誌、53 (1989) 241.
- (39) 河本 修、藤島 広毅、隅谷 真二、糸雅 宏好、尾島 輝彦 : 日本金属学会会報、27 (1988) 293.
- (40) H. R. Hilzinger : IEEE Trans. Magn., MAG-21 (1985) 2020.
- (41) H. Warlimont : Mater. Sci. Engng, 99 (1988) 1.
- (42) 藤森 啓安 : 日本金属学会会報、26 (1987) 729.
- (43) Y. Makino : Proc. 5th Intern. Conf. on Rapidly Quenched Metals, eds. S. Steeb and H. Warlimont, North-Holland, Amsterdam, (1985) 1699.
- (44) H. Warlimont and R. Boll : J. Magn. Magn. Mater., 26 (1982) 97.
- (45) K. Yamauchi, Y. Yoshizawa and S. Nakajima : Mater. Sci. Engng, 99 (1988) 95.
- (46) H. R. Hilzinger : Proc. 5th Intern. Conf. on Rapidly Quenched Metals, eds. S. Steeb and H. Warlimont, North-Holland, Amsterdam, (1985) 1695.

- (47) T. Masumoto : Sci. Rep. RITU, A29 (1981) 265.
- (48) J. C. Swartz, J. J. Haugu, R. F. Krause and R. Kossowsky : J. Appl. Phys., 52 (1981) 1908.
- (49) H. H. Liebermann, J. Marti, R. J. Martis and C. P. Wong : Metall. Trans., 20A (1989) 63.
- (50) J. M. Dubois and G. Le Caer : Acta Metall., 32 (1984) 2101.
- (51) J. M. Dubois and G. Le Caer : Nuclear Instrum. Methods, 199 (1982) 307.
- (52) S. Al Bijat, R. Iraldi, J. M. Dubois, G. Le Caer and C. Tete : Proc. 4th Intern. Conf. on Rapidly Quenched Metals, eds. T. Masumoto and K. Suzuki, The Japan Institute of Metals, Sendai, (1982) 375.
- (53) 藤森 啓安 : 固体物理、20 (1985) 616.
- (54) 近角 聰信 : 強磁性体の物理 (上)、裳華房、東京、(1985) 47.
- (55) R. Ray, R. Hasegawa, C. -P. Chou and L. A. Davis : Scripta Metall., 11 (1977) 973.
- (56) K. Shirakawa, Y. Waseda and T. Masumoto : Sci. Rep. RITU, A29 (1981) 229.
- (57) K. Narita, H. Fukunaga, J. Yamasaki and K. Hara : J. Magn. Magn. Mater., 19 (1980) 145.
- (58) A. Inoue, M. Komuro and T. Masumoto : J. Mater. Sci., 19 (1984) 4125.
- (59) M. Mitera, M. Naka, T. Masumoto, N. Kazama and K. Watanabe : Phys. Stat. Sol. (a), 49 (1978) K163.
- (60) 三寺 正雄、大沼 繁弘、増本 健 : 日本金属学会講演概要集、(1975年、10月) 341.

- (61) R. C. O'Handley, L. I. Mendersohn, R. Hasegawa, R. Ray and S. Kavesh : J. Appl. Phys., 47 (1976) 4660.
- (62) R. Hasegawa and R. Ray : J. Appl. Phys., 49 (1978) 4174.
- (63) R. Hasegawa, R. C. O'Handley, L. E. Tanner, R. Ray and S. Kavesh : Appl. Phys. Lett., 29 (1976) 219.
- (64) S. Hatta, T. Egami and C. D. Graham, Jr. : IEEE Trans. Magn., MAG-14 (1978) 1013.
- (65) M. Mitera, T. Masumoto and N. S. Kazama : J. Appl. Phys., 50 (1979) 7609.
- (66) C. D. Graham, Jr. and T. Egami : J. Magn. Magn. Mater., 19 (1980) 185.
- (67) K. Yamauchi and Y. Nakagawa : Japan. J. Appl. Phys., 10 (1971) 1730.
- (68) F. E. Luborsky, J. J. Becker, J. L. Walter and H. H. Liebermann : IEEE Trans. Magn., MAG-15 (1979) 1146.
- (69) R. C. O'Handley, C.-P. Chou and N. DeCristofaro : J. Appl. Phys., 50 (1979) 3603.
- (70) M. Mitera, H. Fujimori and T. Masumoto : Proc. 4th Intern. Conf. on Rapidly Quenched Metals, eds. T. Masumoto and K. Suzuki, The Japan Institute of Metals, Sendai, (1982) 1011.
- (71) K. Narita, J. Yamasaki and H. Fukunaga : IEEE Trans. Magn., MAG-13 (1977) 1544.
- (72) W. Wolf, R. Mohs and U. König : J. Magn. Magn. Mater., 19 (1980) 177.
- (73) F. E. Luborsky, P. G. Frischmann and L. A. Johnson : J. Magn. Magn. Mater., 19 (1980) 130.

- (74) A. Datta, R. J. Martis and S. K. Das : IEEE Trans. Magn., MAG-18 (1982) 1391.
- (75) 増本 健、鈴木 謙爾、藤森 啓安、橋本 功二 編著 : アモルファス合金の基礎、オーム社、東京、(1982) 121.
- (76) 本間 基文、北田 正弘 編 : 機能材料入門 (上)、アグネ、東京、(1981) 66.
- (77) 石川 義和、三浦 登 編 : 磁性物理学とその応用、裳華房、東京、(1982) 216.
- (78) 平賀 貞太郎、奥谷 克伸、尾島 輝彦 : フェライト、丸善、東京、(1986) 107.
- (79) J. L. Snoek : Physica, 14 (1948) 207.
- (80) F. E. Luborsky, J. J. Becker, P. G. Frischmann and L. A. Johnson : J. Appl. Phys., 49 (1978) 1769.
- (81) R. Hasegawa and R. C. O'Handley : J. Appl. Phys., 50 (1979) 1551.
- (82) H. Hiroyoshi, K. Fukamichi, M. Kikuchi, A. Hosoi and T. Masumoto : Phys. Lett., 65A (1978) 163.
- (83) K. Narita, J. Yamasaki and H. Fukunaga : IEEE Trans. Magn., MAG-14 (1978) 1016.
- (84) 深道 和明、菊地 紀雄、廣吉 秀俊、増本 健 : 固体物理、13 (1978) 322.
- (85) 田中 熙巳 : 日本金属学会会報、17 (1978) 975.
- (86) 中小企業事業団中小企業研究所 編 : 新金属材料、日刊工業新聞社、東京、(1986) 263.
- (87) 増本 健、深道 和明 編 : アモルファス合金 その物性と応用、アグネ、東京、(1982) 155.
- (88) F. E. Luborsky and J. J. Becker : IEEE Trans. Magn.,

- MAG-15 (1979) 1939.
- (89) K. Narita, H. Fukunaga, J. Yamasaki and K. Hara : Sci. Rep. RITU, A28 (1980) 251.
- (90) N. J. DeCristofaro, A. Datta, L. A. Davis and R. Hasegawa : Proc. 4th Intern. Conf. on Rapidly Quenched Metals, eds. T. Masumoto and K. Suzuki, The Japan Institute of Metals, Sendai, (1982) 1031.
- (91) R. Hasegawa : J. Magn. Mater., 41 (1984) 79.
- (92) 高原 良博、松田 日出彦 : 日本金属学会誌、53 (1989) 843.
- (93) J. C. Swartz, R. Kossowsky, J. J. Haugh and R. F. Krause : J. Appl. Phys., 52 (1981) 3324.
- (94) G. E. Fish : Mater. Sci. Engng, B3 (1989) 457.
- (95) R. H. Pry and C. P. Bean : J. Appl. Phys., 29 (1958) 532.
- (96) 近角 聰信 : 強磁性体の物理 (下)、裳華房、東京、(1985) 100.
- (97) R. Hasegawa, V. R. V. Ramanan and G. E. Fish : J. Appl. Phys., 53 (1982) 2276.
- (98) R. Hasegawa, G. E. Fish and V. R. V. Ramanan : Proc. 4th Intern. Conf. on Rapidly Quenched Metals, eds. T. Masumoto and K. Suzuki, The Japan Institute of Metals, Sendai, (1982) 929.
- (99) A. Datta, N. J. DeCristofaro and L. A. Davis : Proc. 4th Intern. Conf. on Rapidly Quenched Metals, eds. T. Masumoto and K. Suzuki, The Japan Institute of Metals, Sendai, (1982) 1007.
- (100) S. Mader : J. Vac. Sci. Technol., 2 (1965) 35.
- (101) A. S. Nowick and S. Mader : IBM J. Res. Dev., 9 (1965) 358.
- (102) 日本金属学会 編 : 金属データブック、丸善、東京、(1974) 8.
- (103) A. R. Miedema, F. R. de Boer and R. Boom : CALPHAD, 1 (1977) 341.
- (104) A. K. Niessen, F. R. de Boer, R. Boom, P. F. de Châtel, W. C. M. Mattens and A. R. Miedema : CALPHAD, 7 (1983) 51.
- (105) M. Naka, S. Tomizawa, T. Masumoto and T. Watanabe : Proc. 2nd Intern. Conf. on Rapidly Quenched Metals, eds. N. J. Grant and B. C. Giessen, MIT Press, Cambridge, (1976) 273.
- (106) J. Blétry and J. F. Sadoc : J. Phys., F5 (1975) L110.
- (107) T. Fukunaga and K. Suzuki : Sci. Rep. RITU, 28A (1980) 208.
- (108) J. D. Bernal : Proc. Roy. Soc., A280 (1964) 299.
- (109) K. Inomata, T. Kobayashi, M. Hasegawa and T. Sawa : J. Magn. Mater., 31-34 (1983) 1577.
- (110) K. Suzuki, A. Makino, N. Kataoka, A. Inoue and T. Masumoto : Mater. Trans. JIM, 32 (1991) 93.
- (111) 小林 紘二郎 : 日本金属学会会報、22 (1983) 745.
- (112) 堂山 昌男、山本 良一 編 : アモルファス材料、東京大学出版会、東京、(1985) 42.
- (113) K. Hono, A. Inoue and T. Sakurai : Appl. Phys. Lett., 58 (1991) 2180.
- (114) C. -P. P. Chou and D. Turnbull : J. Non-Cryst. Solids, 17 (1975) 169.
- (115) L. E. Tanner and R. Ray : Scripta Metall., 14 (1980) 657.
- (116) A. Naudon and A. M. Flank : Proc. 4th Intern. Conf. on Rapidly Quenched Metals, eds. T. Masumoto and K. Suzuki, The Japan Institute of Metals, Sendai, (1982) 425.
- (117) G. Cocco, L. Schiffini, L. Battezzati and A. Lucci : J. Non-Cryst. Solids, 54 (1983) 301.
- (118) K. Osamura, S. Ochiai and S. Takayama : J. Mater. Sci., 19 (1984) 1917.



- (119) 長村 光造、雨宮 慶幸 : 日本金属学会会報、24 (1985) 929.  
(120) W. J. Carr, Jr. and R. Smoluchowski : Phys. Rev., 6 (1951) 1236.

## 謝 辞

本研究の遂行並びに本論文のまとめに当たり、御指導と御鞭撻を賜りました愛媛大学工学部教授 篠原和充先生に深甚なる謝意を表します。また、これまで暖かい御激励と御支援を頂くとともに、本論文の校閲に際して御教示を賜りました同大学工学部教授 大森靖也先生、荒木孝雄先生、富吉昇一先生に対して、厚く御礼申し上げます。さらに、日頃より有益な御助言と御激励を頂戴している愛媛大学工学部 瀬尾俊弘教務職員に対して、深く感謝の意を表します。

本研究の遂行からまとめまでの長期間、北見工業大学教授（前 東北大学金属材料研究所助教授）青木 清先生から多くの御助言と御援助を賜わり、大きな精神的支えとさせて頂きました。これまでにお寄せ下さった御厚情に対して、心より感謝申し上げます。

本論文に関連する公表論文

- (1) T. Naohara : Aging Effect of the Microstructure and Soft Magnetic Properties in an Amorphous Fe-Si-B-Nb Alloy.  
Applied Physics Letters, 68 (1996) pp. 1012-1014.
- (2) T. Naohara : Aging Behavior of the Microstructure and Soft Magnetic Properties in Amorphous Fe-Si-B-Nb Alloys.  
Journal of Applied Physics, 79 (1996) pp. 7926-7930.
- (3) T. Naohara : Effects of Low-Temperature Aging on the Microstructure and Soft Magnetic Properties of Rapidly Quenched Fe-Si-B Alloys.  
Metallurgical and Materials Transactions A, 27A (1996) pp. 2454-2460.
- (4) T. Naohara : The Effect of Metallic Elements on the Crystallization Behavior of Amorphous Fe-Si-B Alloys.  
Metallurgical and Materials Transactions A, 27A (1996) pp. 3424-3430.

