

表面結晶化したFe基非晶質薄帯の磁気特性に及ぼす張力印加効果

Effect of Tension on the Magnetic Properties of Surface-Crystallized Fe-Based Amorphous Ribbons

澤入弘也・佐藤駿

東京工業大学工学部, 東京都目黒区大岡山2-12-1 (☎152-8552)

H. Sawairi and T. Sato

Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 O-okayama, Meguro-ku, 150 Tokyo 152-8552

(1998年10月14日受理, 1999年1月21日採録)

Fe-based amorphous alloys containing Al or Ti as impurities become surface-crystallized during casting, with a resultant deterioration in their soft magnetic properties. This phenomenon is known to be caused by compressive stress induced by surface crystallization, but there have been few systematic investigations of this compressive stress. In the present study, the compressive stress was found to range from 1 to 15 MPa, and is proportional to the ratio of the surface crystalline layer thickness to the ribbon thickness. The deterioration of the core losses has been evaluated. This result shows that the deterioration is mainly caused by the compressive stress induced by the surface crystalline layer.

Key words: Fe-based amorphous alloy, soft magnetic properties, compressive stress, surface crystalline layer

1. はじめに

電力トランス用鉄心材として利用されているFe基非晶質合金は、競合する電磁鋼板に比べ非常に低い鉄損を持ち、省エネルギーの観点から活用されるべき材料である。しかし、電磁鋼板に比べ製造コストが高く、本格的実用化を妨げる要因となっている。原料中に含まれるAlやTiなどある種の不純物は、含有量が0.01 mass%以下の微量でも、薄帯の鉄損を大きく劣化させる^{1)~3)}。これは、低純度原料適用の障害になる。鉄損の劣化は、AlやTiの含有により、 casting時に薄帯表面に形成された結晶層が、非晶質層に圧縮応力を加えるためと考えられている⁴⁾。しかしこれまで、この圧縮応力を系統的に調査した報告はほとんどない。また、我々はこれまでAlとTiの結晶化促進作用について比較検討してきた^{5)~9)}。AlとTiでいずれも結晶化促進作用を有するが、形成する結晶の形態が大きく異なる。にもかかわらず、軟磁気特性は形成した結晶層の厚みにより依存することが分かっている^{5)~7)}。本研究では、結晶層の厚みが圧縮応力の大きさを支配するとの予測のもとに、磁気特性に及ぼす圧縮応力の影響を調べた結果について報告する。

2. 実験方法

組成 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ (at%) の合金200~250 gに、AlまたはTiを0.01 mass%添加したものをAr雰囲気中で溶解して母合金とした。この合金を高周波コイルで溶解し、開口部が10 mm×0.6 mmのスリット状のノズルを通し、直径40 cmのCu製単ロールに圧力4900 Paで噴出し、大気中でリボン状に急冷 castingした。 castingの際、一回の castingでロール回転数を21 m/sから5 m/sまで連続的に変化させ、板厚が20 μm ~30 μm の試料を得た。板厚は薄帯重量と密度から計算したものである。以下では、板厚は重量から計算した値を用いる。

合金の組成はBは化学分析法、その他の元素は蛍光X線分析法により求めた。添加した微量不純物元素であるAl, Tiの分析下限は0.005 mass%である。Si, Bの仕込み値と分析値の差は0.3 mass%以下、合金間のばらつきは0.2 mass%以下であった。1回の castingでの組成の変動は、Siで0.08 mass%以下、Bで0.04 mass%以下、Al, Tiで0.005 mass%以下であった。本論文では、組成の表示を仕込みの組成で示す。

薄帯表面の結晶の有無は、 castingのまま(以下as-cast)の状態の薄帯を切り出し、Cu-K α 線によるX線回折法(XRD)により評価した。

磁気測定用試料には、薄帯から長さ140 mmに切り出し、薄帯の長手方向に3.2 kA/mの磁界をかけながら、380 $^{\circ}\text{C}$ 、1時間の熱処理を施したものを供した。磁気特性は単板磁気試験器(SST)を使って測定した、周波数50 Hz、磁束密度1.3 Tにおける鉄損で評価した。

結晶層の厚みは、薄帯表面を0.5 % $\text{HF-H}_2\text{O}_2$ 溶液による化学研磨によりフリー面とロール面の両方を除去しながら、X線回折法によりフリー面とロール面の各々の結晶層の有無を確認し、決定した。

鉄損に及ぼす張力印加効果は、Fig. 1 に示すように、薄帯の長手方向に荷重をかけながらSSTで鉄損を測定し調べた。表面結晶化した薄帯に張力を印加するとFig. 2 に示す模式図のように、はじめ直線的に鉄損の低下が見られ、ある

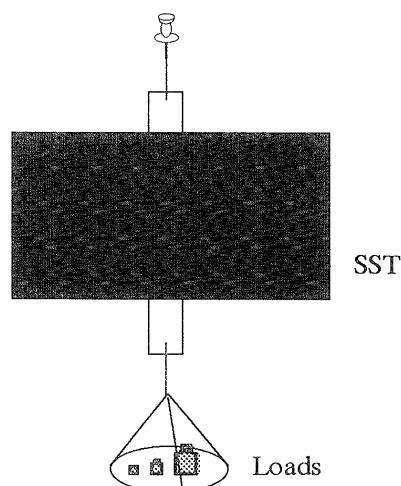


Fig. 1 Schematic of the set-up for investigating the influence of tensile stress on magnetic properties.

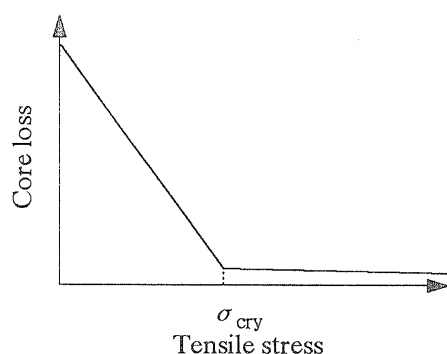


Fig. 2 Schematic of the relationship between tensile stress and core loss.

応力で折れ曲がりほぼ一定になる。本研究では、この折れ曲がった点での応力を結晶化による圧縮応力とした。

3. 実験結果

3.1 鋳造時の薄帯表面の結晶化挙動

Al 0.01mass%含有材のas-cast 状態のX線回折パターンをFig. 3 に示す。結晶化のピークはフリー面、ロール面両方において110反射および200反射によるピークが観察された。板厚の増加にともないピーク強度は強くなる。板厚が27.0 μm 程度までの薄帯は、フリー面とロール面とで、 $\alpha\text{-Fe}$ の200反射によるピーク強度がほぼ同じで、結晶化の進行度合いがほぼ同じであるといえる。一方、板厚が28.5 μm 以上の試料では、フリー面に比べロール面の方が大幅にピーク強度が高く、ロール面の結晶化が顕著であった。

Ti含有材のas-cast状態のX線回折パターンをFig. 4 に示す。フリー面では、最も薄い板厚22.4 μm の試料ですでに $\alpha\text{-Fe}$ の200反射によるピークが観察され、板厚の増大にともな

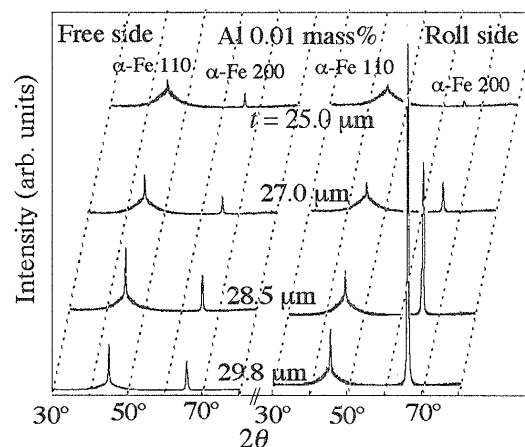


Fig. 3 X ray diffraction profiles of alloys containing Al.

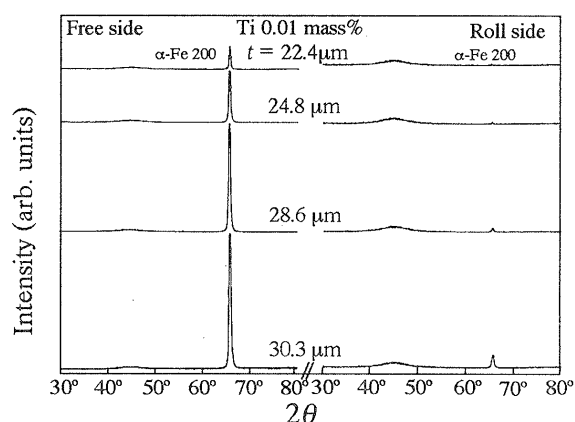


Fig. 4 X ray diffraction profiles of alloys containing Ti.

いピーク強度が高くなるのが観察された。Al含有材とは異なり、Ti含有材では110反射によるピークは観察されなかった。

3.2 軟磁気特性に及ぼす応力印加効果

Al 0.01 mass%含有材の張力印加に伴う鉄損の変化を、Fig. 5 に示す。鉄損は1.3T, 50Hzのときのものである。グラフの4本の曲線は、上からそれぞれ板厚29.8 μm , 28.6 μm , 24.8 μm , 23.5 μm の試料である。板厚が28.6 μm , 24.8 μm , 23.5 μm の試料では、はじめ直線的に鉄損の低下が見られ、ある応力で折れ曲がり一定になるのが観察された。これは、Fig. 2 の模式図に示したような典型的な変化である。この折れ曲がった点での応力が、結晶化による圧縮応力である。一方、板厚29.8 μm の薄帯では2段階に折れ曲がるのが観察された。Fig. 3 に示したように、フリー面とロール面の両方が結晶化していて、その度合いが大きく異なり、それぞれの形成する圧縮応力が異なるためだと思われる。ここでは、圧縮応力が完全に開放されたと思われる、2番目の折れ曲がり

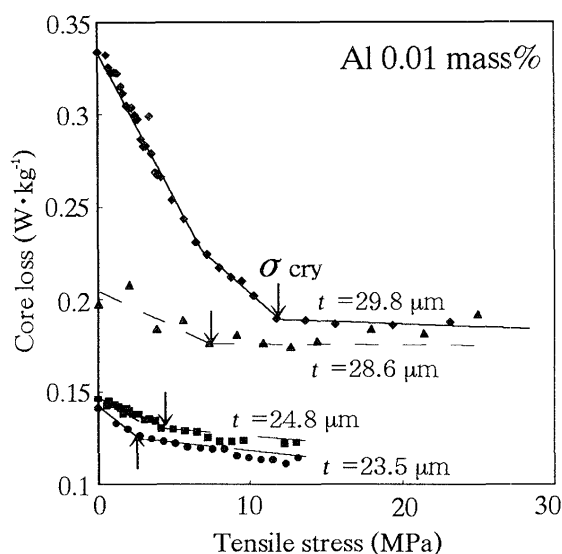


Fig. 5 Effect of the tensile stress on the core loss of the alloys containing Al.

の時の応力を圧縮応力とした。また、板厚24.8, 23.5 μm の試料は、鉄損の曲線が折れ曲がった後、若干低下しているが、これは張力を印加した方向が、焼鈍時に印加した磁場の方向と若干のずれがあったためだと考えられる。

Ti 0.01 mass%含有材の張力印加に伴う鉄損の変化を、Fig. 6 に示す。グラフの4本の曲線は上から板厚29.3 μm , 26.6 μm , 23.0 μm , 22.4 μm の試料である。Ti含有材では、はじめ直線的に鉄損の低下が見られ、ある応力で折れ曲がり一定になる、Fig. 2 に示したような典型的な変化が見られた。

これらにより求めた、結晶化による圧縮応力の板厚依存性をFig. 7 に示す。グラフはAl, Ti双方についてプロットしたものである。圧縮応力の大きさはAl含有材は2~14

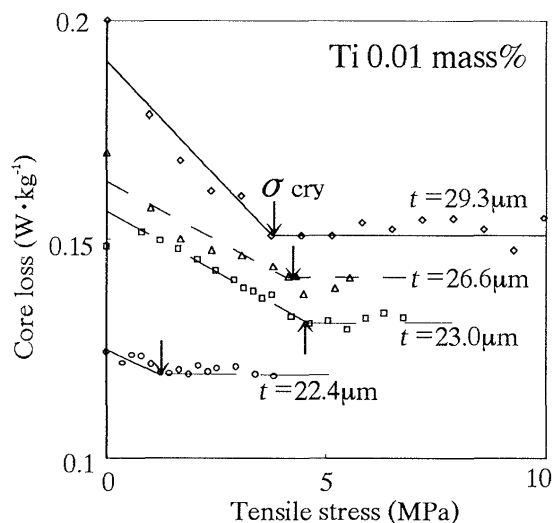


Fig. 6 Effect of the tensile stress on the core loss of the alloys containing Ti.

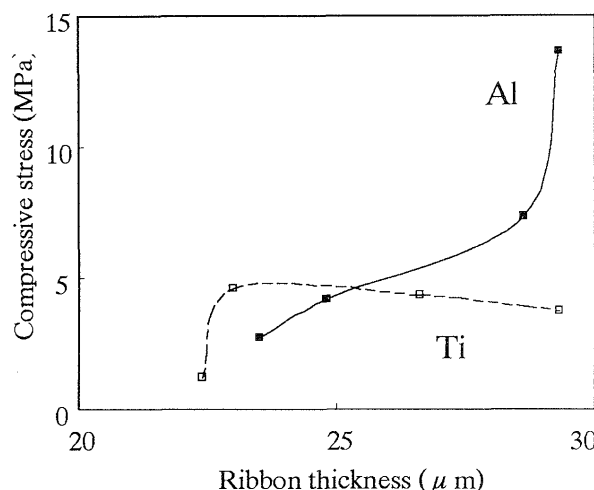


Fig. 7 Ribbon thickness dependence on the compressive stress caused by surface crystallization.

MPaの範囲で、Ti含有材は1~5 MPaの範囲であった。Al含有材では圧縮応力は板厚増大により、急激に増加する傾向があるが、Ti含有材では圧縮応力の板厚依存性はAl含有材に比べ小さい。

4. 考 察

4.1 結晶層の厚みと結晶化による圧縮応力

前項で述べたように、結晶化による圧縮応力は薄帯の板厚に依存した変化が見られたが、AlとTiでは依存性が異なる。これは結晶層の厚みに依存しているものと考えられる。Fig. 8 に結晶層の厚みの板厚依存性を示す。結晶層の厚みはフリー面とロール面それぞれについて測定し、それらを合計した値である。グラフはAl, Ti双方についてプロットしたものである。双方とも、板厚の増大にともない、結晶層の厚みは増大する傾向が見られた。また、圧縮応力の大

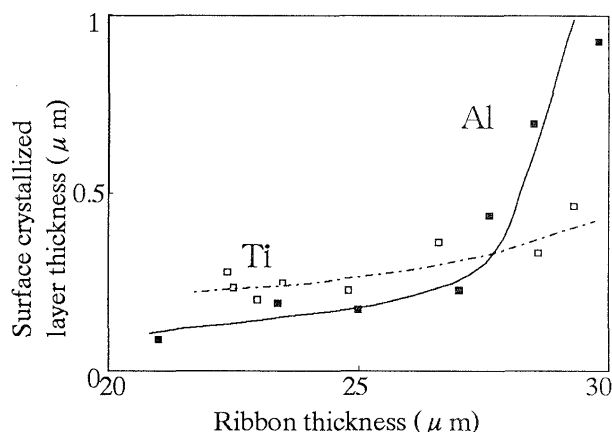


Fig. 8 Crystallized layer thickness of the ribbons as a function of the ribbon thickness.

きさと同様に、結晶層の厚みは、Al含有材では板厚増大にともない急激に増大する傾向にあるが、Ti含有材は板厚依存性が小さいことが観察された。

Fig. 9 に、結晶化による圧縮応力と結晶層の厚みと板厚の比の関係を示す。結晶層の厚みと板厚の比を取ったのは、異なる板厚の試料を比較するためである。グラフは、Al, Ti 双方についてプロットした。結晶化による圧縮応力は不純物Al, Tiの種類に関係なく、結晶層の厚みと板厚の比に依存して変化することが観察された。結晶化による圧縮応力は結晶層の厚みが支配していると考えられる。

4.2 結晶化による圧縮応力と磁気特性

一般に、Fe基非晶質薄帯は、不純物を含まない場合でも、薄帯の板厚が厚いほど製造時の冷却速度は低くなり、軟磁気特性が低下することが報告されている¹⁰⁾。しかしながら、今回測定した20~30 μm の板厚範囲内では、板厚増大による鉄損の劣化はないことが確認されており^{5), 6)}、不純物を含有した合金の鉄損の劣化は結晶化の促進によるものと考えられる。磁気特性に影響した因子としては、結晶化による圧縮応力以外に、生成した結晶の形態や分散状態による磁区の変化が考えられる。

Fig. 10 に、結晶化による圧縮応力がもたらす磁気特性の劣化分と、それ以外の因子による劣化分を示す。圧縮応力による、磁気特性の劣化分は、張力を印加しない場合の鉄損(測定値) W_0 と、張力をかけ σ_{cry} から5 MPaの応力範囲での鉄損の平均値 W_s との差を取ったものであり、それ以外の因子による劣化分は、 W_s と不純物を含まない合金薄帯の鉄損の

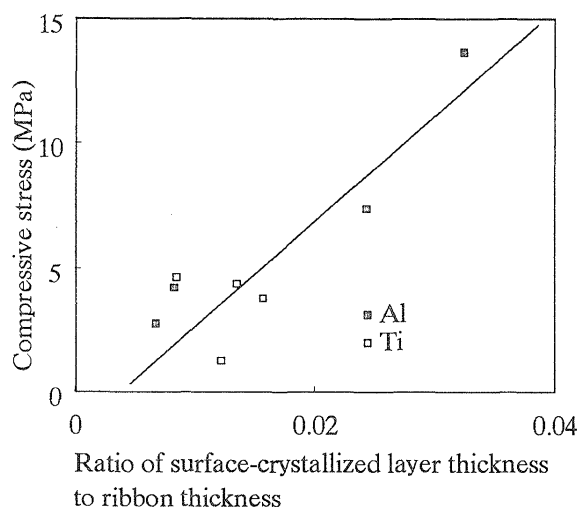


Fig. 9 Relationship between the compressive stress and the ratio of the surface crystalline layer thickness to the ribbon thickness.

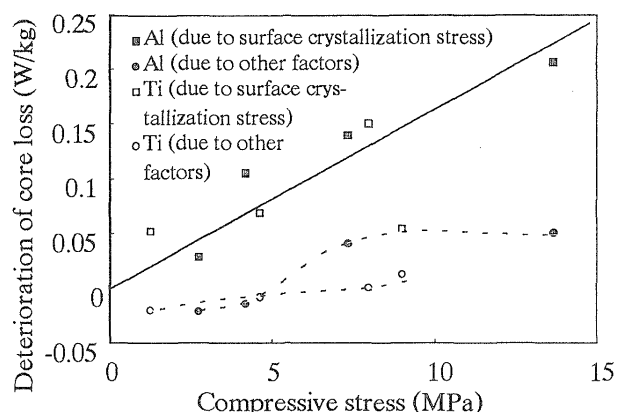


Fig. 10 Dependence of the compressive stress on the core loss deterioration due to surface crystallization stress. The core loss deterioration due to other factors is also shown.

差である。グラフはAl, Ti双方についてプロットしたものである。結晶化が引き起こす圧縮応力による磁気特性の劣化分は、不純物Al, Tiの違いによらず圧縮応力に比例した変化が見られた。圧縮応力が引き起こす劣化分は、全体の劣化分の80 %以上で、表面結晶化による軟磁気特性の劣化は大部分が結晶層による圧縮応力がもたらすものであるといえる。

5. ま と め

本研究では、表面結晶化した非晶質Fe-Si-B合金について、表面結晶層が及ぼす圧縮応力の大きさを評価した。圧縮応力の大きさは1~15 MPa程度で結晶層の厚みと板厚の比に依存した変化が見られた。軟磁気特性劣化を引き起こす、圧縮応力の影響は80 %以上で、磁気特性の劣化は結晶層による圧縮応力が大部分を占めている。

文 献

- 1) C. Kaido, T. Yamamoto, Y. Okazaki, M. Tatsukawa and K. Ohmori: Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Vol. 2, p. 957, Sendai (1982).
- 2) H. C. Fiedler, J. Livingston and S. Hung: J. Magn. Mag. Mater., **26** (1982) 175.
- 3) 森戸延行, 小林真司, 北野葉子: 日本金属学会誌, **52**(1988)733.
- 4) H. N. Ok and H. Morrish: J. Appl. Phys. **52** (1981), 1835.
- 5) 澤入弘也, 藤倉昌浩, 佐藤駿: 日本応用磁気学会誌**21** (1997)1082.
- 6) 澤入弘也, 藤倉昌浩, 佐藤駿: 電気学会マグネティックス研究会資料, MAG-97-98 (1997) 31.
- 7) H. Sawairi, M. Fujikura and T. Sato: J. Mag. Soc. Jap. **23** (1999) 197.
- 8) 澤入弘也, 藤倉昌浩, 佐藤駿: 日本金属学会誌**62** (1998) 476.
- 9) 藤倉昌浩, 澤入弘也, 佐藤駿: 電気学会マグネティックス研究会資料, MAG-96-262 (1996) 69.
- 10) T. Sato: J. Mat. Eng. and Performance **2** (1993) 235.