

# ナノ結晶 Fe-Zr-Nb-B 合金の軟磁気特性

## Soft Magnetic Properties of Nanocrystalline Fe-Zr-Nb-B Alloys

尾藤輝夫・牧野彰宏・小島章伸\*・井上明久\*\*・増本健\*\*\*

秋田県立大学システム科学技術学部機械知能システム学科, 秋田県本荘市土谷字海老ノ口 84-4 (〒015-0055)

\*アルプス電気(株) 中央研究所, 新潟県長岡市東高見 1-3-5 (〒940-8572)

\*\*東北大学金属材料研究所, 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1 (〒980-8577)

\*\*\*電気磁気材料研究所, 宮城県仙台市太白区八木山南 2-1-1 (〒980-0807)

T. Bitoh, A. Makino, A. Kojima\*, A. Inoue\*\*, and T. Masumoto\*\*\*

Department of Machine Intelligence and System Engineering, Akita Prefectural University, Honjo 015-0055

\*Central Research Laboratory, Alps Electric Co., Ltd., Nagaoka 940-8572

\*\*Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

\*\*\*The Research Institute of Electrical and Magnetic Materials, Sendai 982-0807

(1999年10月28日受理, 2000年1月25日採録)

The soft magnetic properties of nanocrystalline Fe-Zr-Nb-B alloys, which are mixtures of Fe-Zr-B alloy with negative magnetostriction and Fe-Nb-B alloy with positive magnetostriction, were investigated. The magnetostriction and grain size of the Fe-Zr-Nb-B alloys show values intermediate between those of Fe-Zr-B and Fe-Nb-B alloys. The soft magnetic properties are strongly affected by the Zr + Nb amount and Zr/Nb ratio. The best soft magnetic properties have been obtained for the Fe<sub>85.5</sub>Zr<sub>2</sub>Nb<sub>4</sub>B<sub>8.5</sub> alloy. This alloy simultaneously exhibits a high permeability of 60,000 at 1 kHz, a high saturation magnetic flux density of 1.64 T, and zero-magnetostriction. The alloy also exhibits a very low core loss of 0.09 W/kg at 1.4 T and 50 Hz, which is far lower than that of Fe-Si-B amorphous, as well as good thermal stability of the core loss. Nanocrystalline Fe-Zr-Nb-B alloy is therefore suitable as a core material for pole transformers.

**Key words:** nanocrystalline alloy, melt-spun ribbon, soft magnetic properties, high saturation magnetic flux density, low core loss, zero-magnetostriction

### 1. はじめに

近年, 地球温暖化をはじめとする地球環境問題への対策が急務となっている。温暖化の原因物質である CO<sub>2</sub> 排出量の削減および石油をはじめとするエネルギー資源保護の点から, 省エネルギー化への取り組みが極めて重要となっている。その方策の一つとして, 柱上トランスの鉄心材料を, 従来の方向性ケイ素鋼板から, より鉄損の低い Fe 基アモルファス合金への置き換えが進められているが, 更に鉄損の低い鉄心材料の開発が期待されている。

最近, 新しい軟磁性材料として, ナノ結晶合金が注目を集め

ている。ナノ結晶合金は, 液体急冷法で作製したアモルファス合金薄帯を結晶化させる事により得られ, 粒径10 nm程度の微細な強磁性結晶粒と, それを取り巻く残留アモルファス相からなる複合組織を有する。ナノ結晶合金が優れた軟磁気特性を示すのは, 結晶粒子間に強磁性残留アモルファス相を媒介とした交換相互作用が働き, 見かけの結晶磁気異方性が低下するためと考えられている<sup>1)</sup>。我々は高い飽和磁束密度( $B_s$ )を持つナノ結晶合金の開発を試み, 1.5 T以上の高 $B_s$ と優れた軟磁気特性を兼ね備えたナノ結晶Fe-M-B (M = Zr, Hf or Nb)合金を見出した<sup>2)</sup>。Fe-Zr<sup>3)</sup>, Fe-Hf<sup>4)</sup>などFe-遷移金属系の合金では, 液体急冷法で88-91 at%の高Fe濃度アモルファス合金が得られることが知られており, 更にBの添加によりアモルファス形成範囲が広がることが報告されている<sup>5), 6)</sup>。高いFe濃度を持つFe-M-B合金を結晶化させることにより,  $\alpha$ -Fe相の体積分率が高いナノ結晶合金が得られ, それにより高 $B_s$ と優れた軟磁気特性の両立が実現できたと考えられる。

ナノ結晶Fe-Zr-Bは, 結晶化後に $\alpha$ -Fe + 残留アモルファス相からなるナノ結晶組織が得られる組成範囲では, 全て負磁歪を示す。一方Fe-Nb-B合金は, 正磁歪を示すことが知られている<sup>7)</sup>。従って, Fe-M-B合金の磁歪を零にすることができれば, 更に優れた軟磁気特性が得られると期待される。本論文では, 負磁歪を持つFe-Zr-B合金と正磁歪を持つFe-Nb-B合金を混合した, Fe-Zr-Nb-B合金の軟磁気特性について検討した結果を報告する。

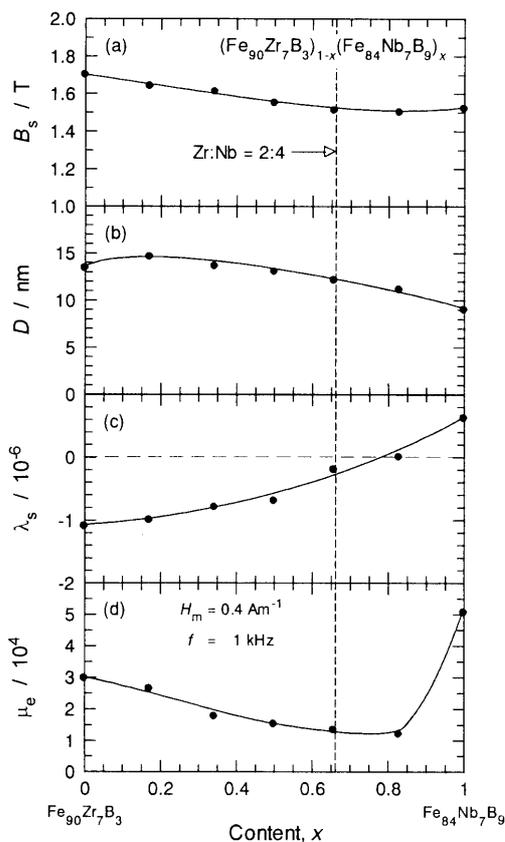
### 2. 実験方法

最初にアーク溶解法又は高周波誘導溶解法で母合金を作製し, 次いで幅 15 mm, 厚さ 20 ~ 25  $\mu$ m のアモルファス合

金薄帯を作製した。母合金および薄帯の作製は、Ar 雰囲気中で行った。薄帯をプレス加工でリング形状又は円盤形状に打ち抜き、磁気特性測定用の試料に供した。試料の熱処理は赤外線イメージ炉を使用し、温度範囲 783–923 K、保持時間 300 s、昇温速度 3 K/s で行った。

試料の $\alpha$ -Fe 相の結晶粒径( $D$ )は、(110)面の X 線回折ピークの半値幅から、Scherrer の式を使用して評価した。透磁率( $\mu_c$ )、印加磁界 800 A/m における磁束密度  $B_{800}$  と保磁力( $H_c$ ) および鉄損( $W$ )には、外径 10 mm、内径 6 mm のリング試料を 15 枚、層間絶縁用の紙と交互に積層した試料を使用して、それぞれインピーダンスアナライザー、直流  $B$ - $H$  ループトレーサー、交流  $B$ - $H$  アナライザーで測定した。飽和磁歪定数( $\lambda_s$ )は、直径 10 mm の円盤試料を使用し、歪みゲージ法で印加磁界 80 kA/m で測定した。いくつかの試料については、直径 6 mm の円盤試料を使用し、飽和磁束密度( $B_s$ )を試料振動型磁力計(VSM)で 800 kA/m の印加磁界において測定した。磁気特性の測定は、全て室温で行った。

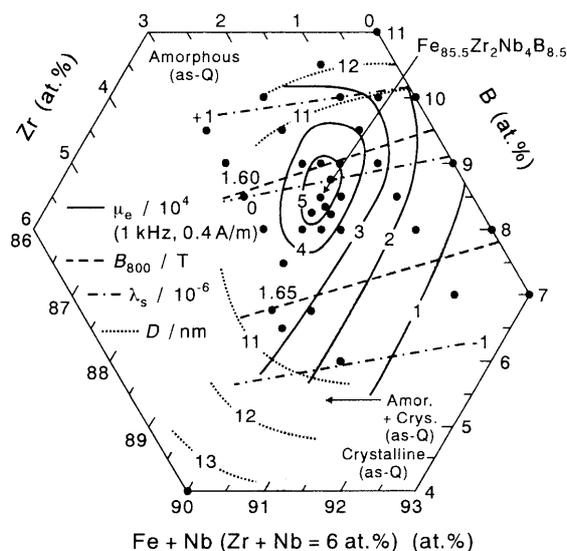
### 3. 結果と考察



**Fig. 1** Compositional dependence of (a) saturation magnetic flux density ( $B_s$ ), (b) mean grain size ( $D$ ), (c) magnetostriction ( $\lambda_s$ ), and (d) permeability ( $\mu_c$ ), for nanocrystalline  $(\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3)_{1-x}(\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9)_x$  alloys after annealing at optimum conditions.

最初に  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  と  $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$  を基本組成として選び、それらを様々な比率で混ぜ合わせ、Zr, Nb および B 濃度の検討を行った。これらの合金は、Fe-Zr-B および Fe-Nb-B 合金において最も高い透磁率を示す合金であり、それぞれ負磁歪および正磁歪を示す<sup>7)</sup>。Fig. 1 に、 $(\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3)_{1-x}(\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9)_x$  合金の (a)  $B_s$ , (b)  $D$ , (c)  $\lambda_s$ , (d)  $\mu_c$  の  $x$  依存性を示す。各合金のデータは、 $\mu_c$  が最大となる熱処理条件での値をプロットしている。以下、特に断らない限り、 $\mu_c$  が最大となる熱処理条件での値を示す。なお図中の破線は、後で述べる様に Zr + Nb = 6 at% で最も優れた軟磁気特性が得られた Zr と Nb の比率(2:4)を表している。 $(\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3)_{1-x}(\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9)_x$  合金の  $B_s$ ,  $D$ ,  $\lambda_s$  は、 $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  および  $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$  合金の中間の値を示し、これらを 2 種類の合金を混ぜ合わせることで制御できることが分かる。それに対し  $\mu_c$  は、 $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  および  $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$  合金よりも低い値しか得られなかった。更に、 $\mu_c$  は零磁歪が得られる  $x = 0.8$  付近で最少となった。従って、 $(\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3)_{1-x}(\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9)_x$  合金の軟磁気特性は、磁歪や結晶粒径以外の影響を強く受けていると考えられる。軟磁気特性を支配する要因としては、例えば結晶粒子間の交換相互作用を媒介する残留アモルファス相の磁性の変化や、 $\alpha$ -Fe 相の核生成頻度の変化に起因する結晶粒径分布の変化などが予想されるが、本研究では明らかにすることはできなかった。

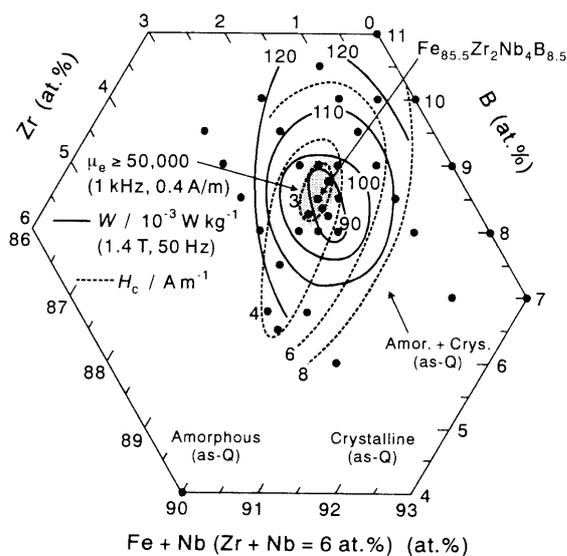
次に、Zr + Nb 濃度が軟磁気特性に及ぼす影響について調査した。Zr + Nb 濃度が 5 ~ 7 at% の範囲で組成探索を行った結果、それぞれ得られた最大の  $\mu_c$  は、Zr + Nb = 5 at% では 33,000 ( $\text{Fe}_{87}\text{Zr}_{2.5}\text{Nb}_{2.5}\text{B}_8$ )、6 at% では 60,000 ( $\text{Fe}_{85.5}\text{Zr}_2\text{Nb}_4\text{B}_{8.5}$ )、7 at% では 51,000 ( $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ ) であり、最も優れた軟磁気特性は Zr + Nb = 6 at% の時に得られた。Fig. 2 に、Fe-(Zr, Nb)-B



**Fig. 2** Pseudo-ternary diagram of permeability ( $\mu_c$ ), magnetic flux density at 800 A/m ( $B_{800}$ ), magnetostriction ( $\lambda_s$ ) and mean grain size ( $D$ ) for nanocrystalline  $\text{Fe}-(\text{Zr}, \text{Nb})_6\text{B}$  alloys after annealing at optimum conditions.

合金(Zr + Nb = 6 at%)の $\mu_c$  (実線),  $B_{800}$  (破線),  $\lambda_s$  (一点鎖線) および  $D$  (点線)の組成依存性を擬三元図で示す. 図中の黒丸は, 測定を行った試料の組成を示している. なお, ここでは  $B_s$ ではなく  $B_{800}$ のデータをプロットしているが,  $B_s - B_{800}$ は $\mu_c = 10,000$ の合金で約 0.05 T,  $\mu_c \geq 30,000$ の合金で約 0.02 Tであった. 結晶粒径は, おおよそ 0~3 at% Zrかつ 6~10 at% Bの範囲で最小値(約 11 nm)を示した. 783 Kで熱処理を行った  $\text{Fe}_{85.5}\text{Zr}_2\text{Nb}_4\text{B}_{8.5}$ 合金において, 60,000の高い透磁率と零磁歪が得られた. Zr + Nb = 6 at%の場合は Zr:Nb = 2:4 付近で最大の $\mu_c$ が得られた. その一方で Zr + Nb = 7 at%の場合は, Fig. 1 に示したとおり, Zr:Nb = 2:4 付近で零磁歪が得られるにもかかわらず,  $\mu_c$ は最小となった. これらの結果から, Zr + Nb 濃度および Zr と Nb の比率が, 軟磁気特性に極めて大きな影響を及ぼすことが分かった.

ナノ結晶 Fe-M-B 合金は高  $B_s$ を持つため, 柱上トランスなどへの応用が期待される. Fe-Zr-Nb-B 合金の柱上トランス用磁心への応用の可能性を探るため, 1.4 T, 50 Hz における鉄損の測定を行った. Fig. 3 に, Fe-(Zr, Nb)-B 合金(Zr + Nb = 6 at%)の  $W$  (実線)および  $H_c$  (破線)を示す. 灰色の楕円形の領域は, 50,000 以上の $\mu_c$ が得られた組成範囲を示す. 低  $H_c$ が得られる組成範囲は, 高 $\mu_c$ が得られる範囲と一致した. また 1.5~2.2 at% Zrかつ 8~9 at% Bの組成範囲で, 0.09 W/kg 以下の極めて低い鉄損が得られた. 低鉄損が得られる組成範囲は, 高 $\mu_c$ かつ低  $H_c$ となる組成範囲よりも低 B 濃度側に広がっている. これは B 濃度の減少により  $B_s$ が増加したためである. 次に示す Fig. 4 から分かる様に, Fe-Zr-Nb-B 合金の鉄損は測定磁束密度の増加とともに 1.4 T 付近から急激に増加する傾向を示す.  $B_s$ が増加すると同時に鉄損の

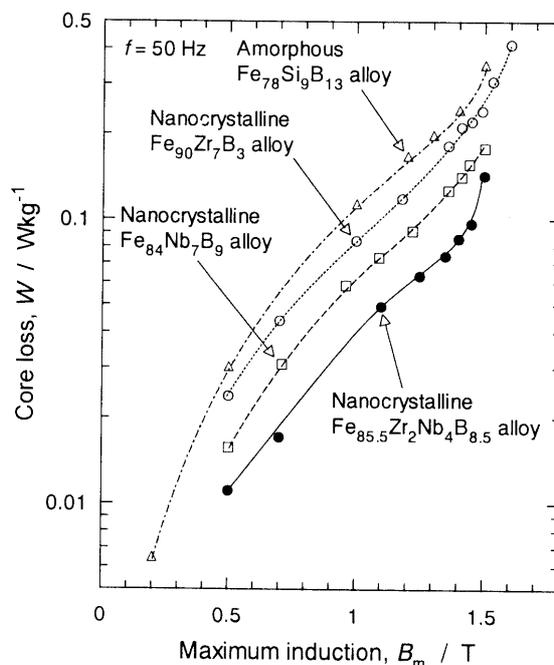


**Fig. 3** Pseudo-ternary diagram of core loss ( $W$ ) and coercivity ( $H_c$ ) for nanocrystalline Fe-(Zr, Nb)<sub>6</sub>B alloys after annealing at optimum conditions. The gray area indicates the compositional range for obtaining permeability of more than 50,000.

急激な増加が始まる磁束密度が増加し, 結果として 1.4 T における鉄損が低下したと考えられる. Fig. 4 に, ナノ結晶  $\text{Fe}_{85.5}\text{Zr}_2\text{Nb}_4\text{B}_{8.5}$ 合金の 50 Hz における鉄損の励磁磁束密度 ( $B_m$ )依存性を示す. 比較のために, ナノ結晶  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ ,  $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ 合金および市販のアモルファス  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 合金のデータも合わせて示す.  $\text{Fe}_{85.5}\text{Zr}_2\text{Nb}_4\text{B}_{8.5}$ 合金は 1.4 T, 50 Hz において 0.09 W/kg の低い鉄損を示す. この値は Fe-M-B 三元合金の 1/2 ~ 2/3 であり, またアモルファス  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 合金よりも著しく低いことが分かる.

続いて,  $\text{Fe}_{85.5}\text{Zr}_2\text{Nb}_4\text{B}_{8.5}$ 合金の磁気特性の経時変化を調査した. Fig. 5 に, ナノ結晶  $\text{Fe}_{85.5}\text{Zr}_2\text{Nb}_4\text{B}_{8.5}$ 合金とアモルファス  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 合金を大気中で 593 K で所定の時間だけ時効(加速試験)を行った後の, 1.4 T, 50 Hz, 室温における鉄損の変化を示す. アモルファス Fe-Si-B 合金の鉄損は, 時効時間の増加とともに急激に増加し,  $2.88 \times 10^6$  s (800 h)時効後には初期値の約 2 倍である 0.63 W/kg に達する. それに対しナノ結晶 Fe-Zr-Nb-B 合金の鉄損には,  $1.8 \times 10^6$  s (500 h)時効後にも顕著な変化は見られなかった. 従って, ナノ結晶 Fe-Zr-Nb-B 合金は, 実用材料として十分な磁気特性の熱的・時間的安定性を持っていると結論できる.

Table 1 に, ナノ結晶 Fe-M-B 合金の磁気特性をまとめて示す.  $\text{Fe}_{85.5}\text{Zr}_2\text{Nb}_4\text{B}_{8.5}$ 合金は 1.64 T の高い  $B_s$ , 1 kHz において 60,000 の高い $\mu_c$ , 1.4 T, 50 Hz において 0.09 W/kg の低い鉄損および零磁歪を同時に示すことが確認された. これらの特性は, ナノ結晶 Fe-M-B 三元合金およびアモルファス  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 合金を大きく凌ぐと言える.



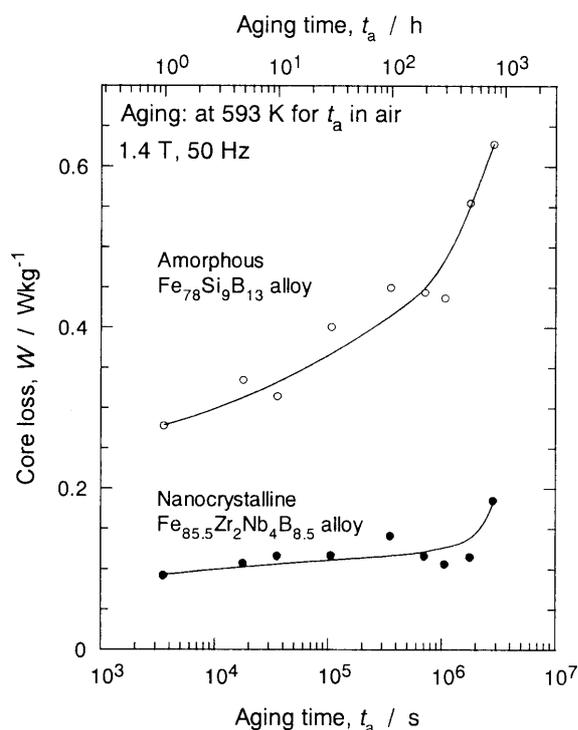
**Fig. 4** Core loss ( $W$ ) at 50 Hz as a function of maximum induction ( $B_m$ ) for nanocrystalline  $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ ,  $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ , and  $\text{Fe}_{85.5}\text{Zr}_2\text{Nb}_4\text{B}_{8.5}$  alloys and amorphous  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  alloy.

**Table 1** Sample thickness ( $t$ ), mean grain size ( $D$ ), saturation magnetic flux density ( $B_s$ ), permeability ( $\mu_c$ ), coercivity ( $H_c$ ), magnetostriction ( $\lambda_s$ ), and core loss ( $W$ ) of nanocrystalline Fe-M-B alloys and Fe-Si-B amorphous alloy.

|  | $t$<br>( $\mu\text{m}$ ) | $D$<br>(nm) | $B_s$<br>(T) | $\mu_c^*$ | $H_c$<br>(A/m) | $\lambda_s$<br>( $10^{-6}$ ) | $W^{**}$<br>(W/kg) |
|--|--------------------------|-------------|--------------|-----------|----------------|------------------------------|--------------------|
| $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$                  | 22                       | 13          | 1.70         | 30,000    | 5.8            | -1.1                         | 0.21               |
| $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$                  | 21                       | 9           | 1.52         | 51,000    | 4.8            | 0.6                          | 0.14               |
| $\text{Fe}_{85.5}\text{Zr}_2\text{Nb}_4\text{B}_{8.5}$ | 22                       | 11          | 1.64         | 60,000    | 3.0            | -0.1                         | 0.09               |
| $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ (amor.)       | 20                       | ---         | 1.56         | 10,000    | 3.5            | 27                           | 0.28               |

\* 1 kHz, 0.4 A/m

\*\* 50 Hz, 1.4 T

**Fig. 5** Change in core loss ( $W$ ) at 1.4 T and 50 Hz as a function of aging time ( $t_a$ ) at 593 K in air for nanocrystalline  $\text{Fe}_{85.5}\text{Zr}_2\text{Nb}_4\text{B}_{8.5}$  alloy and amorphous  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  alloy.

今回の研究では、Fe-Zr-Nb-B合金の軟磁気特性はZr + Nb濃度と、ZrとNbの比率に大きく依存する(特にZr + Nb量が7 at%と6 at%では振る舞いが全く異なる)ことが明らかとなった。軟磁気特性を支配する要因としては、例えば結晶粒子間の交換相互作用を媒介する残留アモルファス相の磁性の変化や、 $\alpha$ -Fe相の核生成頻度の変化に起因する結晶粒径分布の変化などが予想されるが、本研究では明らかにすることはできなかった。今後更に詳細な研究を進める必要がある。

#### 4. まとめ

ナノ結晶 Fe-Zr-Nb-B の磁気特性を調査し、以下のことが明らかとなった。

1) Fe-Zr-Nb-B合金の軟磁気特性はZr + Nb濃度と、ZrとNbの比率に大きく依存し、Zr + Nb = 6 at%で最も優れた軟磁気特性が得られた。

2)  $\text{Fe}_{85.5}\text{Zr}_2\text{Nb}_4\text{B}_{8.5}$ 合金において、1.64 Tの高い $B_s$ 、1 kHzにおいて60,000の高い $\mu_c$ 、および零磁歪が同時に得られた。また本合金は、1.4 T, 50 Hzにおいて0.09 W/kgの低い鉄損および優れた磁気特性の熱的・時間的安定性を持つことが確認された。本合金は柱上トランス用の鉄心材料として有望であると結論できる。

**謝辞** 本研究はその一部を、NEDO 産業技術研究開発制度、プロジェクト「超低損失柱上トランス用材料の開発」によった。

#### 文 献

- 1) G. Herzer: *IEEE Trans. Magn.*, **25**, 3327 (1989).
- 2) K. Suzuki, N. Kataoka, A. Inoue, A. Makino, and T. Masumoto: *Mater. Trans., JIM*, **31**, 743 (1990).
- 3) M. Nose and T. Masumoto: *Sci. Rep. RITU*, **A28**, 232 (1980).
- 4) A. Inoue, K. Kobayashi, and T. Masumoto: *Proceedings of Conference on Metallic Glasses, Science and Technology*, ed. by C. Hargitai et al. (Cent. Res. Inst. Phys., Budapest, 1980), vol. II, p. 217.
- 5) A. Inoue, K. Kobayashi, M. Nose, and T. Masumoto: *J. de Phys.*, **C8-41**, 31 (1980).
- 6) S. Ohnuma, M. Nose, K. Shirakawa, and T. Masumoto: *Sci. Rep. RITU*, **A29**, 254 (1981).
- 7) A. Makino, A. Inoue, and T. Masumoto: *Mater. Trans., JIM*, **36**, 924 (1995).