

## 第3章 結晶化過程と異方性誘導過程

### 3.1 はじめに

第1章で述べたように、クリープ誘導磁気異方性を付与した Fe-Cu-Nb-Si-B ナノ結晶薄帯は、低透磁率磁気コアの小型・高性能化に関して、高いポテンシャルを有していると考えられる。この材料の実用化に向けては、高性能な材料を簡素に作製する必要がある。本実験で用いる Fe-Cu-Nb-Si-B 系合金は優れた軟磁気特性を示すことはすでに広く知られており、母材に関しては議論の余地は少ないと考えられる。Fe-Cu-Nb-Si-B 系合金の低透磁率化を行うには、

- ① 透磁率低減に伴う磁気特性劣化の抑制
- ② 簡素な透磁率低減

等が達成すべき点であると考えられる。①に関しては、既報の Fe-Cu-Nb-Si-B 系合金へのクリープ誘導磁気異方性付与に関する結果[1-4]にて低保磁力であるヒステリシスループが示されていることから、ヒステリシス損失は小さくなることが予測されるが、低透磁率化した薄帯の磁気損失の評価は報告されておらず、低磁気損失が得られる条件の検討が必要である。また、②に関しては、クリープ誘導磁気異方性の誘導には試料に張力熱処理を施す必要があり、張力熱処理時の大きな張力は、試料および熱処理関連装置への負担となるため、少ない張力で大きな異方性を得ることが透磁率低減過程の簡素化に貢献すると考えられる。そこで本章では、異方性の誘導過程を詳細に検討し、①、②を達成できる条件を明確にすることを目的とした。

本章では Kraus らおよび Hofmann らの異方性は結晶化初期の段階に誘導されるという報告[1, 4]を基に、結晶化過程と異方性誘導過程を対比させながら、Kraus らおよび Hofmann らよりも詳細に結晶化と異方性誘導の関係を検討した。また、誘導過程とは逆過程にあたる異方性の緩和過程も併せて調べ、異方性の熱安定性と結晶化の関係を検討した。

## 3.2 熱処理開始温度が異方性に与える影響

### 3.2.1 実験方法

#### (a) アモルファスの判定と結晶化温度の評価

日立金属より提供いただいた薄帯の熱磁気特性を 2.8 節の手順に従い測定した。得られた熱磁気特性から、

- ① アモルファスであることの確認
- ② 試料の結晶化温度の評価
- ③ 試料のキュリー温度の評価

を行った。なお本実験では、組成  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$  の 5 mm 幅試料を用いた。

#### (b) 熱処理方法

クリープ誘導磁気異方性の付与には、試料の長手方向に張力を印加しながら熱処理を施す必要がある。そこで Fig.3-1 に示す熱処理装置を作製した。

長さ 20 cm 程度に切断したアモルファス  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$  薄帯の両端を金属板で挟み、一方は固定、他方は滑車を介しておもりを吊るすことで、試料の長手方向に張力を印加した。あらかじめ抵抗加熱炉をある温度まで昇温し、試料を炉内に挿入した後張力を印加し、熱処理を施した。熱処理時の昇（降）温過程では、570 °C を試料挿入 10 min 後の目標温度  $T_s$  と設定し、試料挿入直後の炉内の温度（以後初期温度  $T_i$  と呼ぶ）を 440~640 °C の範囲に設定した (Fig.3-2)。熱処理は試料の酸化を抑制するため  $\text{N}_2$  フロー中で行い、熱処理時間  $t_a$  ならびに印加張力  $\sigma$  は各々、30 min, 200 MPa 一定とした。 $t_a$  は試料を炉内に挿入し、試料に張力を印加した時点をも 0 min とした。なお、Fig.3-2 に示した  $\Delta t$  は、試料を炉内に挿入し張力を印加するまでに要する時間を表しており、10 sec 程度である。熱処理終了後張力を開放し、試料を加熱範囲から加熱範囲外（石英管端）に移動させ、 $\text{N}_2$  フロー中で十分冷却した後、炉外へ取り出した。この張力熱処理により、試料の長手方向に対して垂直方向に磁化容易軸を形成した。熱処理後、薄帯の直流磁気特性を室温にて測定し、異方性エネルギーを決定した。

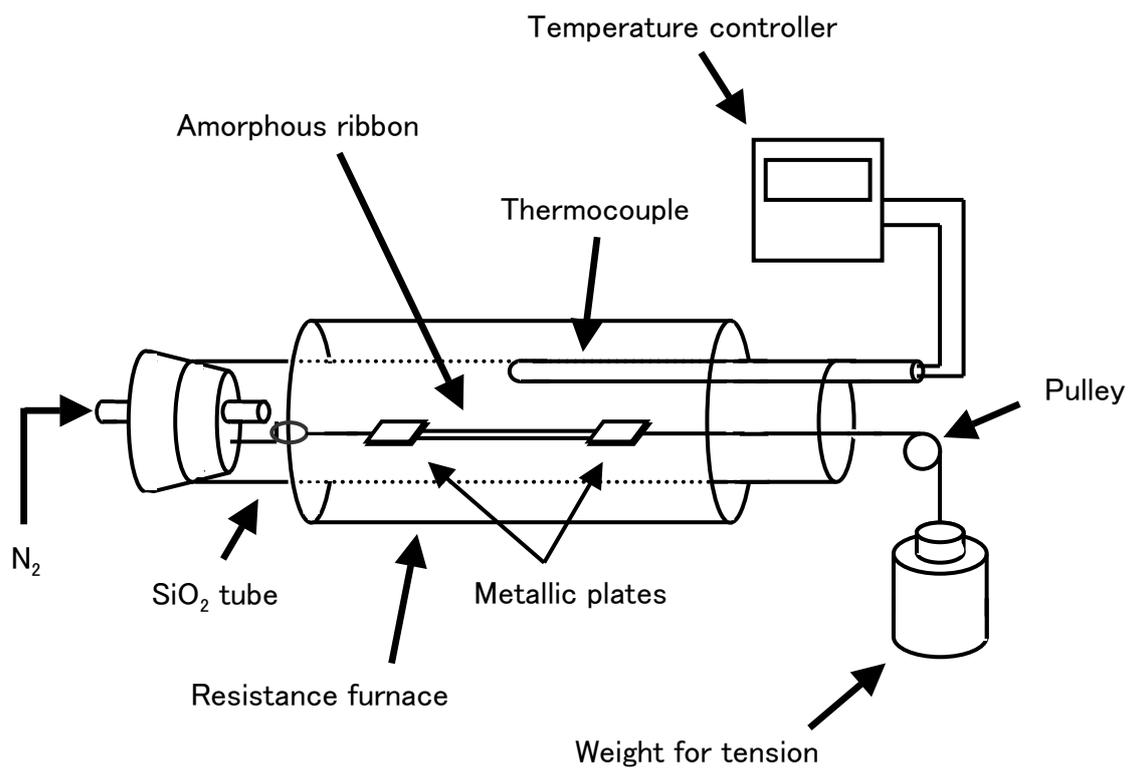


Fig.3-1 Schematic representation of annealing equipment using a resistance furnace. Tensile stress was applied to a ribbon with a weight. Stress-annealing was carried out in N<sub>2</sub> flow for suppression of oxidation of a ribbon.

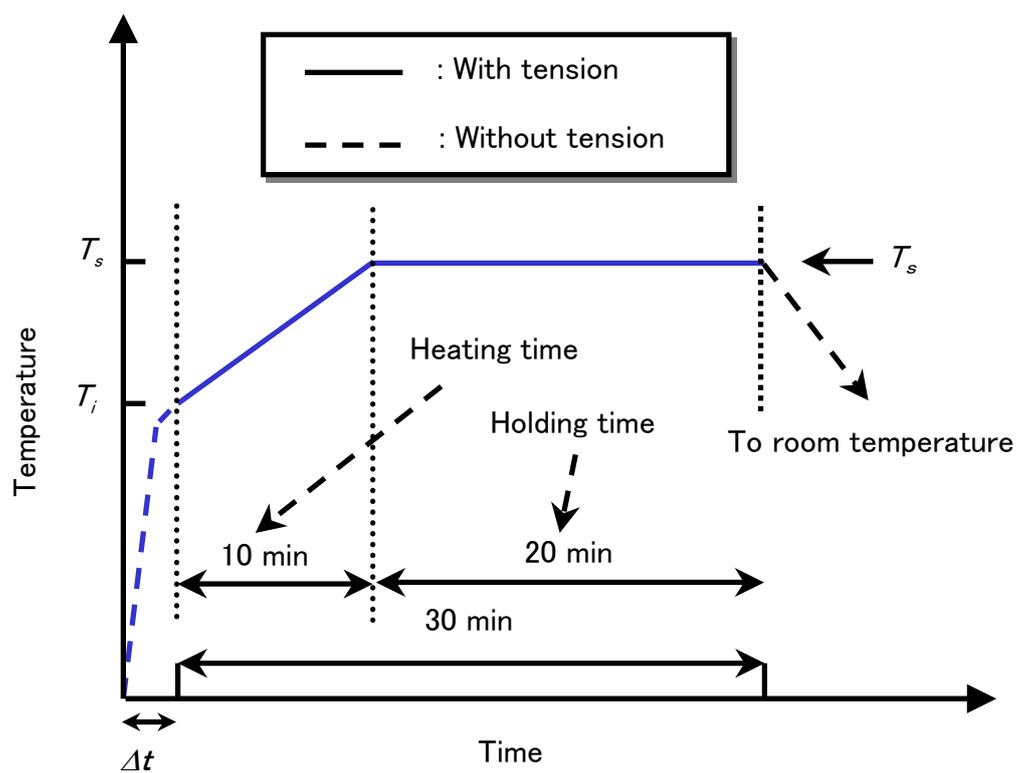


Fig.3-2 Schematic representation of change in temperature during stress-annealing. Heating time and holding time were fixed at 10 and 20 min, respectively.  $\Delta t$  indicates the time interval between insert of a ribbon into the furnace and application of the tensile stress to the ribbon.

### 3.2.2 熱磁気特性によるアモルファスの確認とキュリー温度および結晶化温度の評価

提供いただいた未熱処理の試料（母材）がアモルファスであることの確認，および試料のキュリー温度  $T_c$ ，結晶化温度  $T_{cr}$  を評価するために，5 mm 幅  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$  薄帯の熱磁気特性を測定した．その結果を Fig.3-3 に示す．縦軸は 30 °C における磁化の値  $M_{30}$  で規格化した．磁化は 320 °C 付近で一度消滅し，500 °C 付近から上昇，600 °C 付近で再消滅した．

まず 320 °C 付近の磁化の減少は， $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  薄帯のアモルファス相のキュリー温度が 320 °C [5] であることから，アモルファス相がキュリー温度に達したためであると考えられる．320 °C で一度磁化が消滅したことから，提供いただいた未熱処理の試料はアモルファス単相であることが了解される．500 °C 付近からの磁化の上昇は，bcc Fe-Si 微結晶の析出に伴う磁化の上昇である．このことから，本試料の結晶化温度は 500 °C 付近であることが了解される．600 °C 付近の磁化の減少は，bcc Fe-Si 相がキュリー温度に達した [5] ためである． $\alpha$ -Fe のキュリー温度は 770 °C 程度であり，それと比較すると低い値となった．これは Si が Fe 結晶中に侵入するためである．Si 侵入量が増加するにつれ，キュリー温度  $T_c$  は減少する [6]．報告によれば，ナノ結晶化後 20 at.% 程度の Si が  $\alpha$ -Fe 内に含有する [7-10]．本実験で得られたキュリー温度と文献 [6] を用いて算出した Si 量は 21~22 at.% となり，既報の値と一致した．

より厳密に  $T_c$  および  $T_{cr}$  を評価するため，磁化の温度微分  $dM/dT$  を計算した (Fig.3-4)．Fig.3-4 より，本試料のアモルファス相の  $T_c$  を 325 °C，結晶化開始温度  $T_{cr}$  を 520 °C，Fe-Si 結晶相の  $T_c$  を 580 °C と決定した．

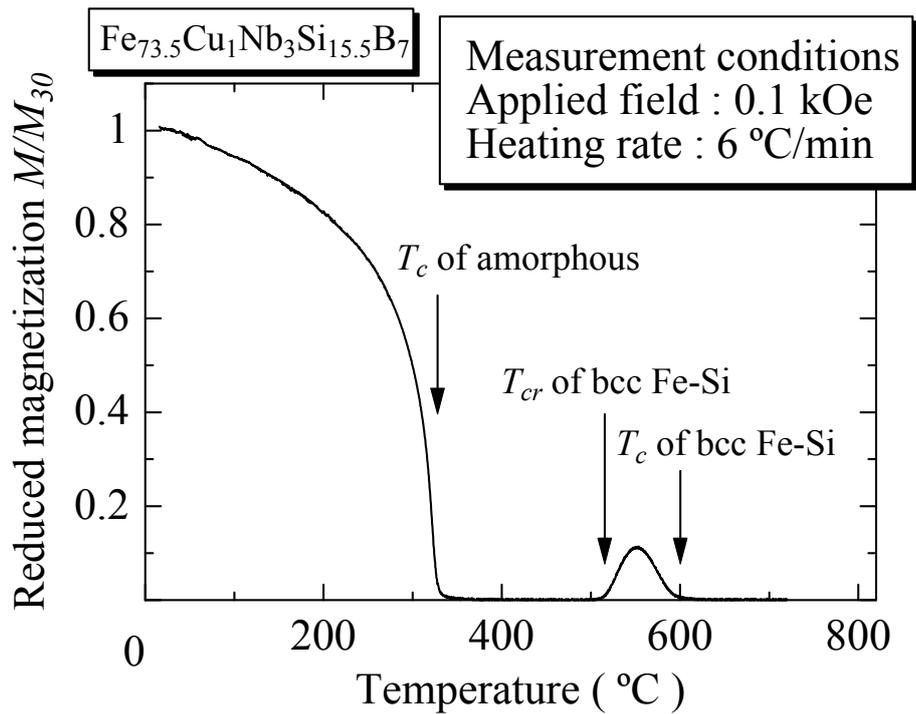


Fig.3-3 M-T curve of a  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$  ribbon provided by *Hitachi Metals Ltd.* Magnetization,  $M$ , is reduced by the value at  $30^\circ\text{C}$ .

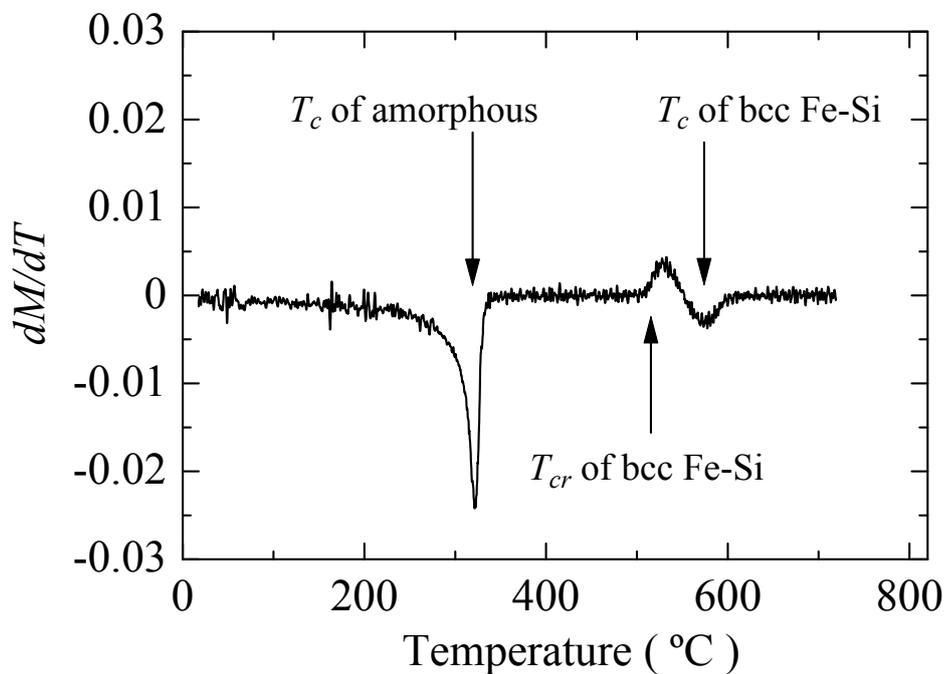


Fig.3-4  $(dM/dT)$ - $T$  curve of a provided ribbon. The Curie temperatures,  $T_c$ , of amorphous and crystalline phases, and the crystallization temperature,  $T_{cr}$ , were determined from the curve.

### 3.2.3 初期温度が異方性に与える影響

#### (a) 張力下での熱処理によるヒステリシスループの形状の変化

初期温度が異方性に与える影響に関する検討に先立って、応力下でのナノ結晶化を伴うクリープ誘導磁気異方性について示す。Fig.3-5 に異方性誘導のための熱処理において、試料に印加する張力値 $\sigma$ を変化させ熱処理を施した試料のヒステリシスループを示す。熱処理条件はFig.3-2において $T_i = T_s = 530\text{ }^\circ\text{C}$ 、合計の熱処理時間 $t_a$ を30 minとした。Fig.3-5より、張力下での熱処理により直線的な磁化曲線が得られ、 $\sigma$ の強度を変えることで透磁率を制御可能であることが了解される。異方性エネルギー $K_{uc}$ としては $\sigma = 200\text{ MPa}$ で約 $1.5\text{ kJ/m}^3$ が得られた。この値は同組成系において、磁場中熱処理で得られる異方性エネルギー $K_{uf}$ [11-13]およびナノ結晶化を伴わないアモルファスを対象とした張力熱処理で得られる異方性エネルギー $K_{ua}$ [14]よりも1~2桁大きな値である(Fig.3-6)。

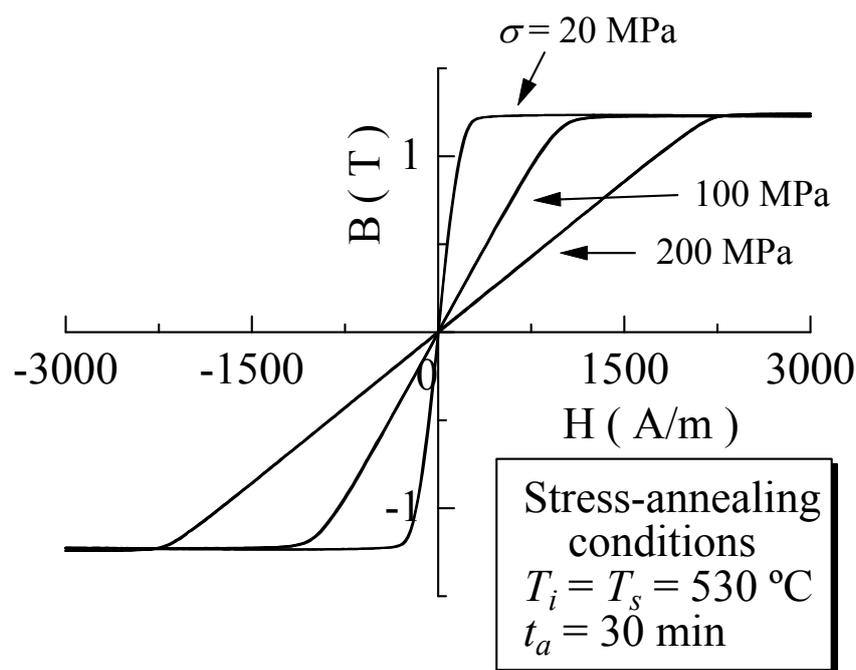


Fig.3-5 Dc-hysteresis loops of ribbons annealed under various tensile stress values.

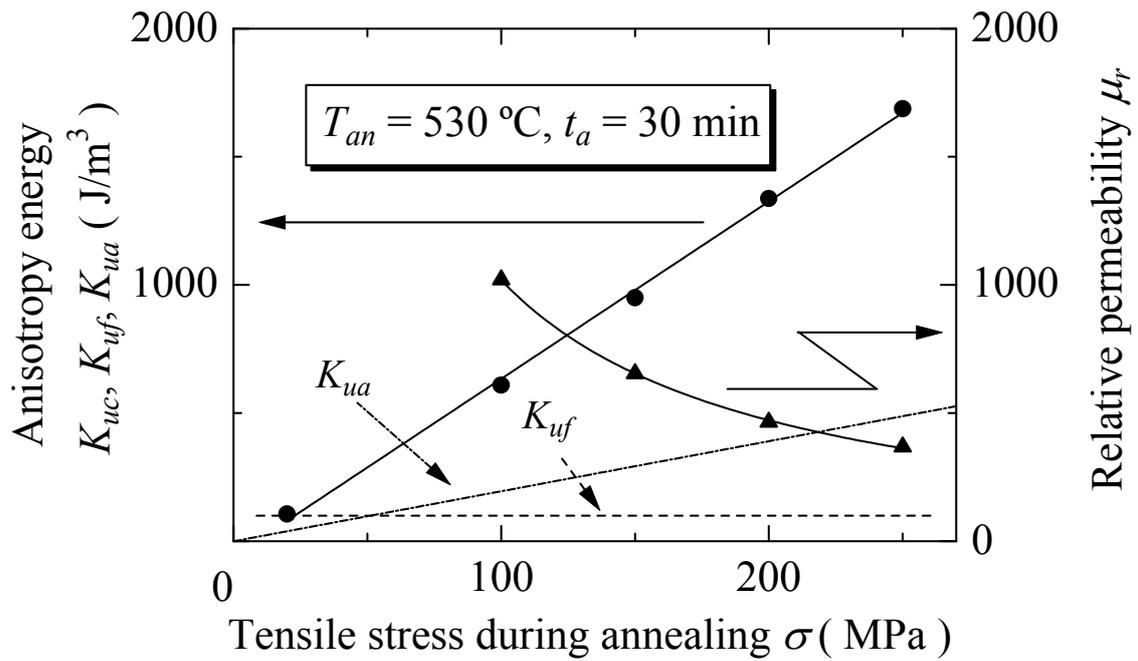
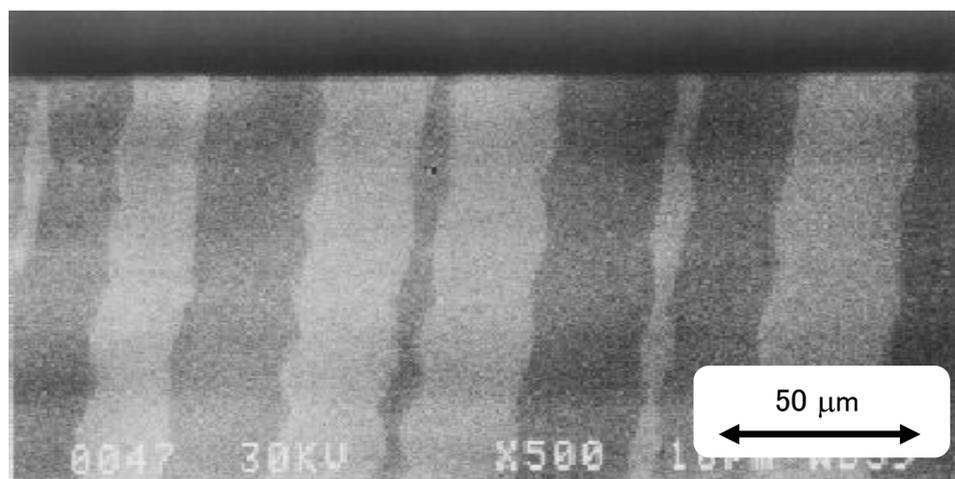
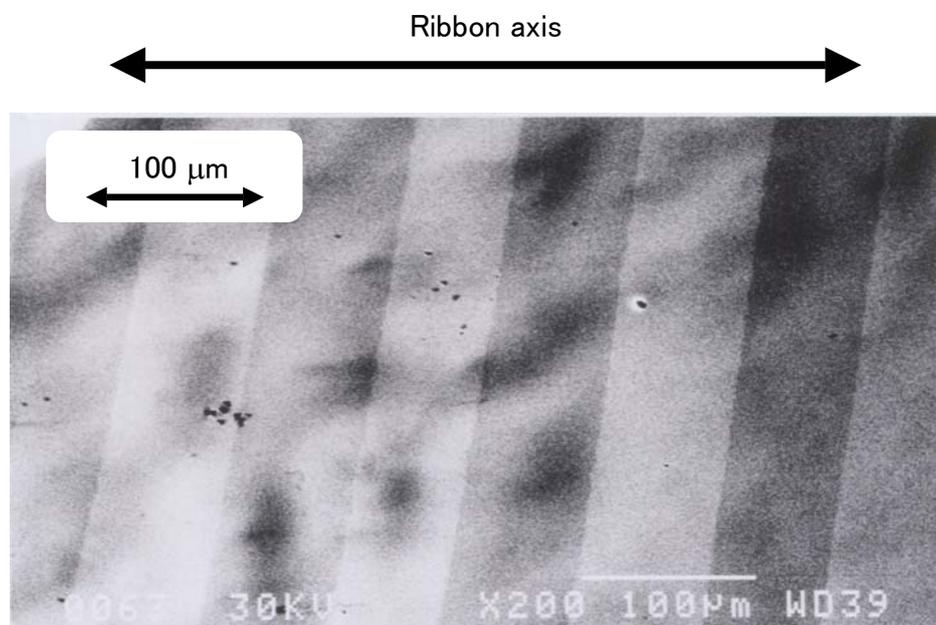


Fig.3-6 Dependence of anisotropy energy,  $K_{uc}$ , and relative permeability,  $\mu_r$ , on tensile stress,  $\sigma$ , during annealing, together with the results of field-induced anisotropy energy,  $K_{uf}$ , in a nanocrystalline  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  ribbon [12] and stress-induced anisotropy energy,  $K_{ua}$ , in an amorphous  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20-x}\text{Si}_x$  one [14].  $\mu_r$  was calculated from Eq. (2-3) using the value of  $K_{uc}$ .

一軸異方性の誘導を確認するため、 $\sigma=200$  MPa で張力熱処理を施した試料の磁区構造を観察した。その結果を Fig.3-7 に示す。張力熱処理によって試料の長手方向に対して、ほぼ垂直（幅）方向に磁壁が形成された。また試料端では、 $90^\circ$  磁壁が形成されず、磁区幅の減少により、静磁気エネルギーを減少させていることが了解される。磁区観察結果からも熱処理後の試料内に一軸異方性の誘導が確認された。



(a) Edge of a ribbon



(b) Center of a ribbon

Fig.3-7 SEM micrographs of domain patterns observed at edge (a) and center (b) of a stress-annealed ribbon.

## (b) 初期温度が異方性に与える影響

異方性の誘導過程を検討するにあたり、結晶化温度  $T_{cr}$  に着目し検討を行った。すなわち、本試料の  $T_{cr}$  である  $520\text{ }^{\circ}\text{C}$  を参考に、熱処理開始温度  $T_i$  を  $440\sim 640\text{ }^{\circ}\text{C}$  の範囲で設定した (Fig.3-8)。3.2.1 節で示した熱処理方法では  $T_i$  を  $T_{cr}$  よりも高く設定した場合、試料を炉内に挿入して張力を印加するまでに要する時間  $\Delta t$  の間に熱暴露され、結晶化が進行すると考えられる。この無張力下での熱暴露による結晶化が異方性付与に与える影響も併せて検討した。

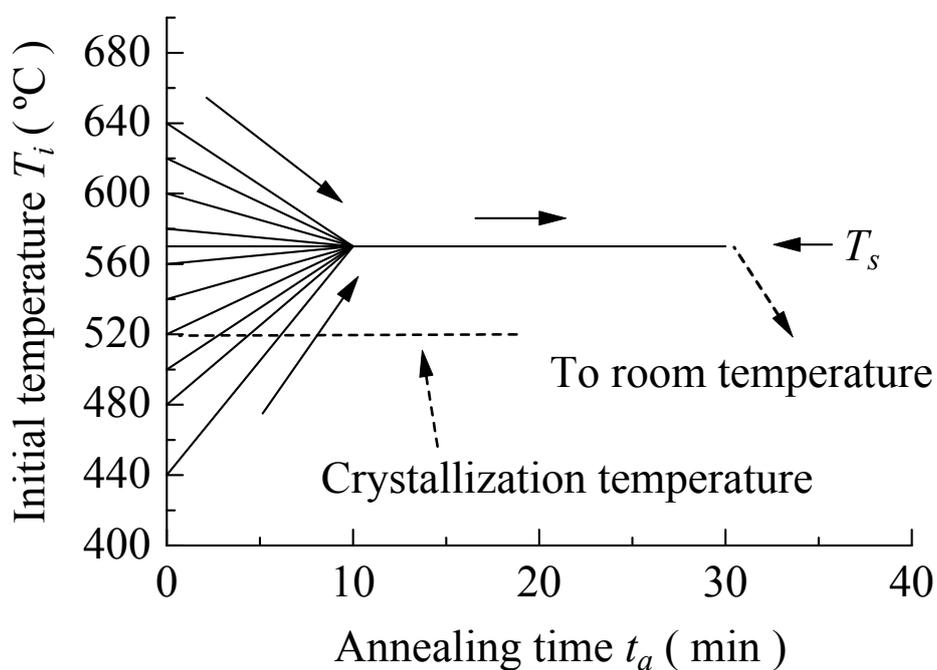


Fig.3-8 Schematic representation of change in initial temperature,  $T_i$ .  $T_i$  was changed from  $440$  to  $640\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Annealing temperature,  $T_s$ , was set at  $570\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

熱処理を施した試料の異方性エネルギーの初期温度依存性を Fig.3-9 に示す。異方性エネルギーは  $T_i \leq 520$  °C ではほぼ一様、 $520$  °C  $\leq T_i \leq 620$  °C では  $T_i$  の増加に伴い減少、 $T_i \geq 620$  °C では若干増加した。 $T_i \geq 620$  °C では異方性エネルギーは増加したものの、 $10$  A/m を超える大きな保磁力が観測され、軟磁気特性が劣化した。保磁力の増加の原因としては過度な熱処理による結晶粒の肥大化や Fe-Si 以外の化合物の析出等が考えられる。

前述のように、 $T_i$  が  $520$  °C よりも高くなると  $K_{uc}$  は減少した。この  $520$  °C は本試料の結晶化温度  $T_{cr}$  に一致する。すなわち  $T_{cr}$  よりも低い温度からの張力印加が、大きな異方性を得るために有効であることが判明した。また、 $T_{cr}$  よりも高い  $T_i$  を設定すると、試料を炉内に挿入し張力を印加するまでの間  $\Delta t$  に結晶化が進行し、結果的に大きな異方性が得られないと予想される。Hofmann らは十分に結晶化させた  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  薄帯への異方性付与に関する検討を行った。その結果、熱処理前の状態が完全にアモルファスの時よりも  $60$  %程度の大きさになるが、異方性を付与可能であると報告している[4]。しかしながら本実験では、 $T_i = 500$  °C と  $T_i = 600$  °C の結果の比較から明らかのように、一度結晶化した試料へ付与可能な異方性の大きさは  $50$  %弱となっており、Hofmann らの報告よりも小さなものとなった。

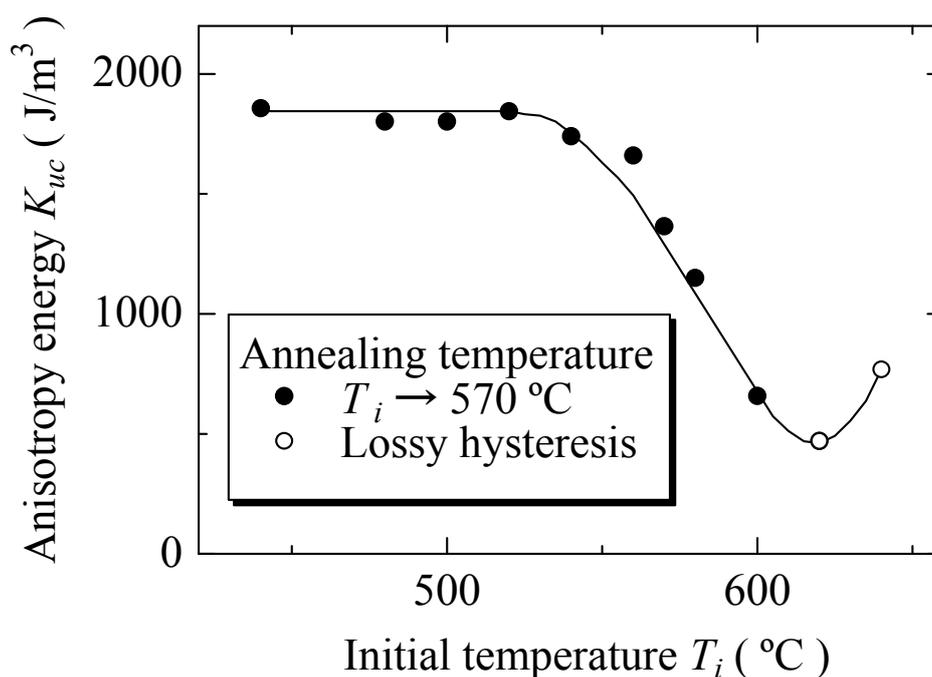


Fig.3-9 Anisotropy energy,  $K_{uc}$ , as a function of initial temperature,  $T_i$ . A sample was inserted into a furnace at  $T_i$  and then a tensile stress was applied to the sample.

ここで、本実験結果と Hofmann らの報告との間にみられた、一度結晶化した試料に付与可能な異方性の大きさに関する相違について検討する。あらかじめ試料を結晶化温度よりも高い温度で熱処理 (Pre-annealing) することで結晶化させ、その結晶化させた試料へ張力熱処理を施した。張力熱処理前の試料の結晶化度を変化させ、結晶化度とその後の張力熱処理により得られた異方性大きさの関係を検討した。

試料を炉内に挿入し張力印加するまでの間に、熱暴露され結晶化が進行することを想定し、570 °C に保った抵抗加熱炉内にて無張力下で熱暴露を施し、ナノ結晶化させた。その際、熱暴露時間  $t_{ex}$  を変化させることで試料の結晶化度を変化させた。

本研究では、結晶化度に関連した指標を得るために、熱暴露した試料の電気抵抗率  $\rho$  を 2.11 節で述べた 4 端子法にて測定し、その変化率  $\chi$  を算出した。一般に結晶状態ではアモルファス状態よりも電気抵抗率が下がるため、 $\chi$  は結晶化度に関連すると考えられる。Fig.3-10 に 570 °C 熱暴露による  $\rho$  の変化と、 $\rho$  の変化率から算出した  $\chi$  を示す。 $\chi$  はアモルファス状態の電気抵抗率  $\rho_{amo}$  およびほぼ  $\rho$  の減少が完了したと考えられる  $t_{ex} = 120 \text{ min}$  の試料の電気抵抗率  $\rho_{120}$  を用いて、

$$\chi = \frac{\rho_{amo} - \rho}{\rho_{amo} - \rho_{120}} \times 100 \quad (\%) \quad (3-1)$$

として算出した。なお、熱処理後の薄帯に関するすべての測定は室温にて行った。

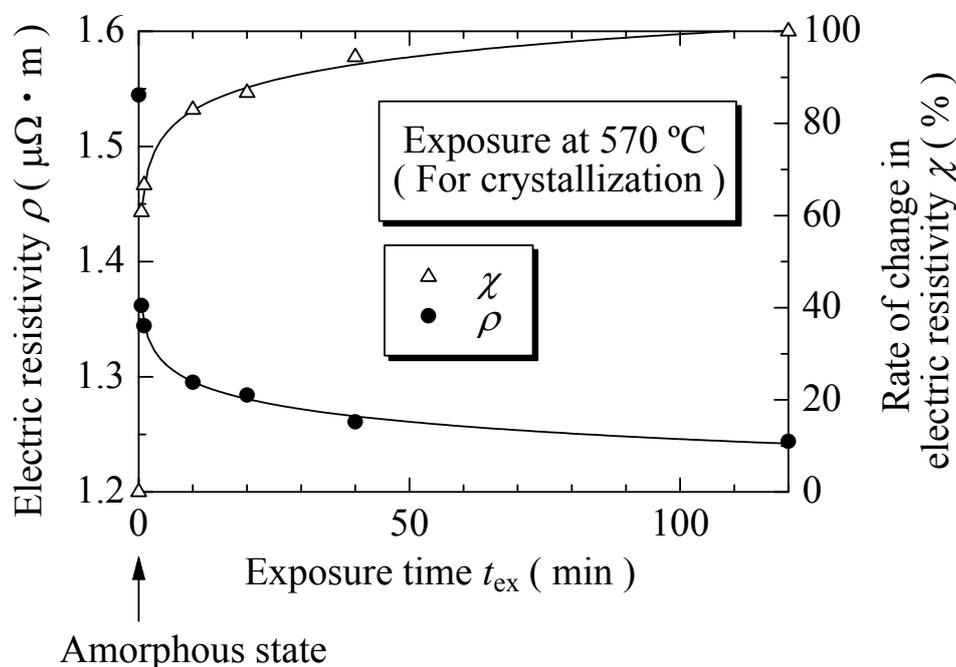


Fig.3-10 Electric resistivity,  $\rho$ , and change in  $\rho$ ,  $\chi$ , as a function of exposure time,  $t_{ex}$ . The exposure temperature,  $T_{ex}$ , was set at 570 °C. The degree of crystallization seems to relate to  $\chi$ .

Fig.3-10 より,  $t_{ex} = 1 \text{ min}$  程度の極短時間に急激に  $\rho$  が減少することが了解される. その後,  $t_{ex} = 20 \text{ min}$  あたりから  $\rho$  の減少は飽和し始め,  $t_{ex} = 40 \text{ min}$  以降はほぼ一定となった. また, (3-1)式より算出した  $\chi$  に着目すると,  $t_{ex} = 30 \text{ sec}$  で 60 %に達しており, 短時間で急激に結晶化が進行すると推測される. 初期温度による結晶化速度の差異を検討するため, 熱暴露温度を  $530 \text{ }^\circ\text{C}$  とし,  $\rho$  の変化率  $\chi$  を評価した. その結果を Fig.3-11 に示す.  $\chi$  は,  $570 \text{ }^\circ\text{C}$  の熱暴露においては  $t_{ex} = 30 \text{ sec}$  で 60 %程度であったが,  $530 \text{ }^\circ\text{C}$  の熱暴露においては 40 %程度であった. 本結果は初期温度を高く設定するほど, より短時間で結晶化が進行することを示唆するものであり, 試料を炉に挿入して張力を印加するまでの  $10 \text{ sec}$  程度の間に行進する結晶化の度合いが, 初期温度の値により異なることを示唆するものである.

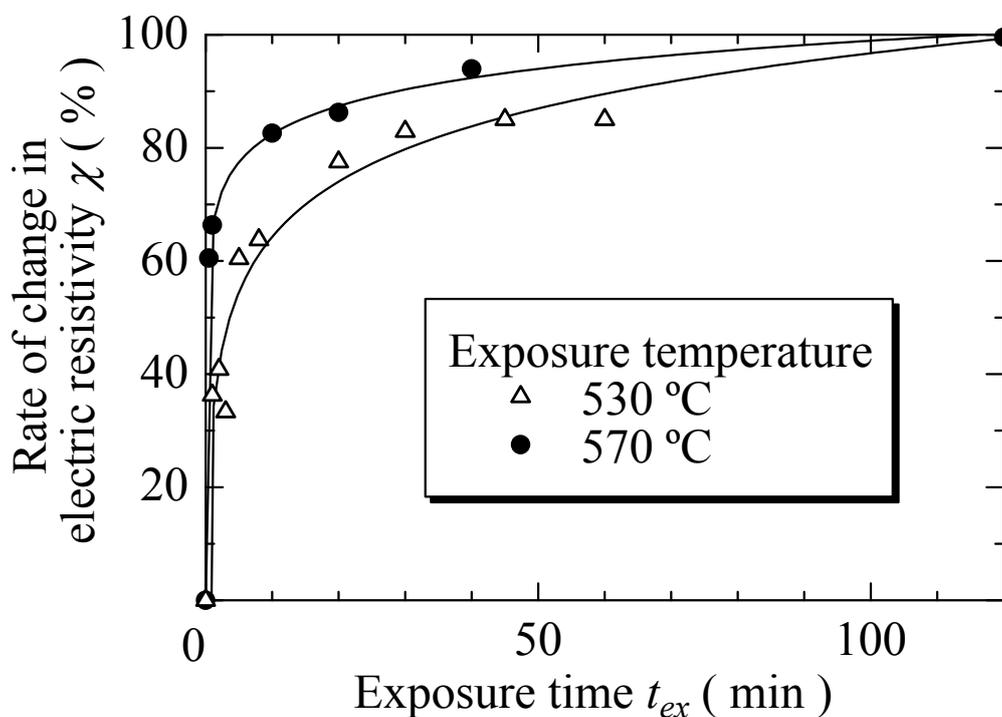


Fig.3-11 Rate of change in electric resistivity,  $\chi$ , as a function of exposure time,  $t_{ex}$ .

次に、あらかじめ無張力下の熱処理で結晶化させた試料への異方性付与に関して検討を行った。Fig.3-12 に示す熱処理過程の模式図を用いて手順を説明する。570 °C に保った炉内に試料を挿入し、 $t_{ex}$  間熱暴露 (Pre-annealing) することで結晶化させた。 $t_{ex}$  を 10 sec ~ 120 min の間で変化させ、試料の結晶化度  $\chi$  を変化させた。その後、炉外に取り出すことなく、直接張力熱処理へ移行した。張力熱処理の条件は  $T_{an} = 570$  °C,  $t_a = 30$  min,  $\sigma = 200$  MPa とした。張力熱処理終了後、張力を開放し室温付近まで冷却した後、異方性エネルギーを評価した。なお、先に述べたように、 $t_{ex} = 10$  sec は試料を炉に挿入し張力を印加するまでに要する時間  $\Delta t$  に相当する熱暴露時間である。

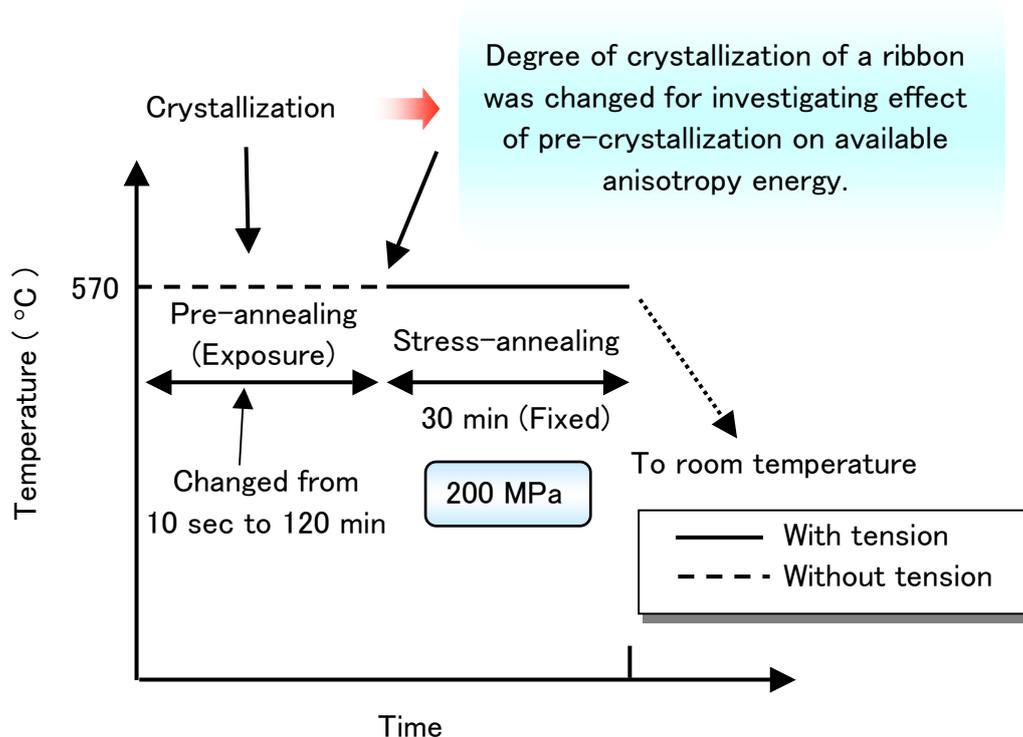


Fig.3-12 Schematic representation of annealing procedure. A ribbon was nanocrystallized by pre-annealing without tension in advance, and then stress-annealed under the tensile stress of 200 MPa. The degree of crystallization was controlled by changing pre-annealing time,  $t_{ex}$ .

熱暴露後の張力熱処理により付与できた異方性エネルギーの熱暴露時間依存性を Fig.3-13 に示す。張力熱処理に移行する前に試料に施した熱暴露において、熱暴露時間  $t_{ex}$  の増加に伴い、誘導された異方性エネルギー  ${}_iK_{uc}$  が指数関数的に減少した。Fig.3-13 の縦軸を  $t_{ex} = 10 \text{ sec}$  の試料で得られた異方性エネルギー  ${}_iK_{uc|t_{ex}=10\text{sec}}$  で規格化し、誘導できた異方性の割合として評価した図が Fig.3-14 である。十分結晶化した試料 ( $t_{ex} = 120 \text{ min}$ ) では、 $t_{ex} = 10 \text{ sec}$  の試料と比較して 20 % 程度の異方性しか誘導できないことが明らかとなった。本結果は Hofmann らの報告した 60 % と比較し、著しく低い値となった。Hofmann らの結果は  $540 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $60 \text{ min}$  の熱暴露を行い結晶化させた試料に、張力熱処理を施した際のものであり、熱暴露の時点で十分結晶化していなかったため、本結果と差異が生じたと推測される。

以上のことから、大きな異方性の誘導を達成するには、熱処理時の初期温度を結晶化温度以下に設定することが、試料の無張力下での熱暴露による結晶化を抑制し、有効であることが明らかとなった。

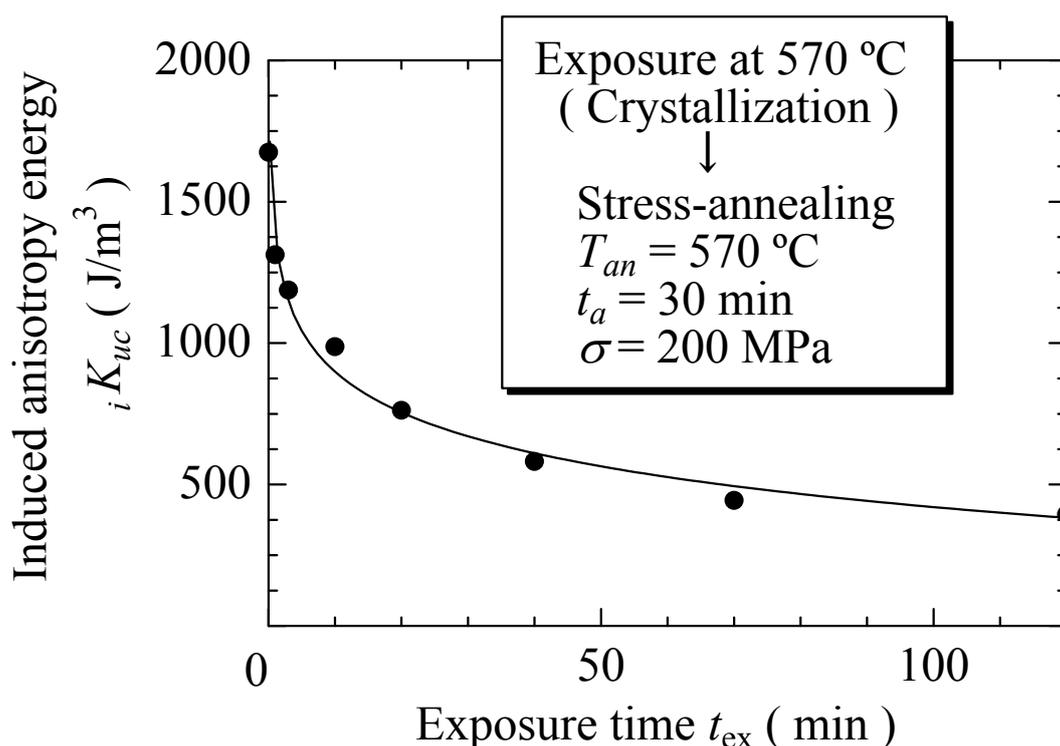


Fig.3-13 Induced anisotropy energy,  ${}_iK_{uc}$ , as a function of exposure time,  $t_{ex}$ , under stress-free state. Stress-annealing conditions was fixed at  $T_{an} = 570 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_a = 30 \text{ min}$ , and  $\sigma = 200 \text{ MPa}$ .

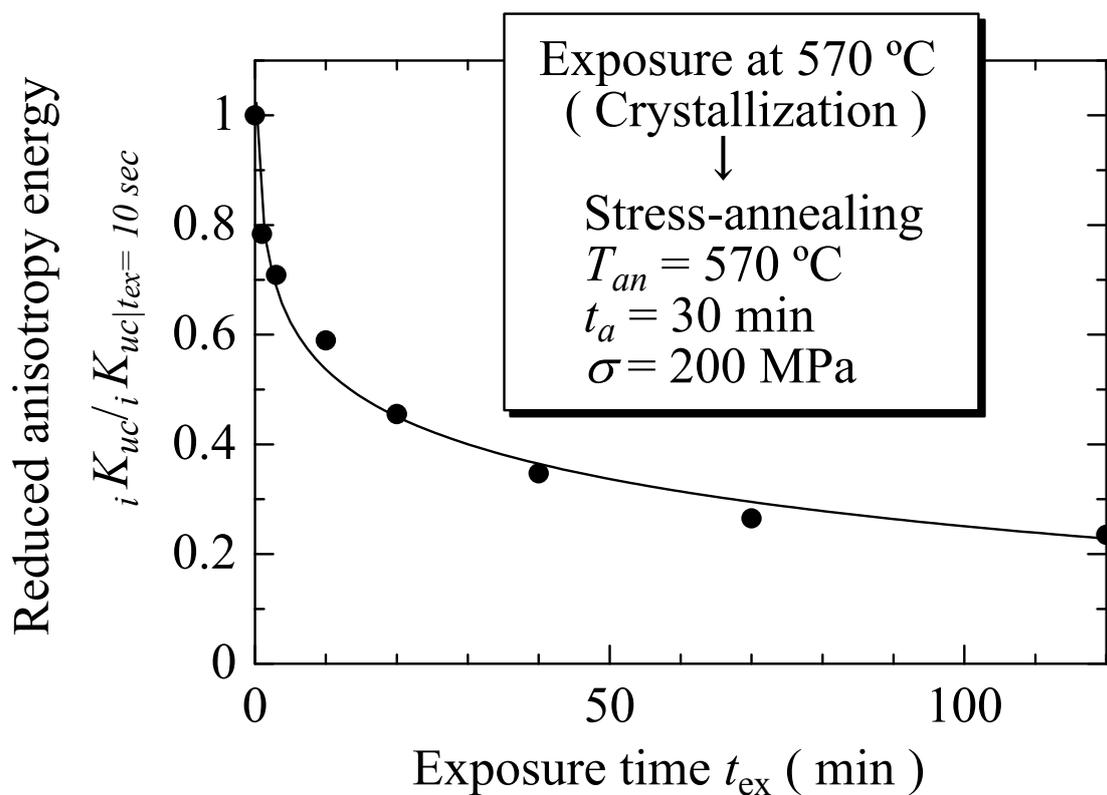


Fig.3-14 Induced anisotropy energy as a function of exposure time,  $t_{ex}$ , under stress-free state. Induced anisotropy energy,  $iK_{uc}$ , was reduced by the value at  $t_{ex} = 10 \text{ sec}$  ( $\Delta t$ ).

## (c) 昇温率が異方性に与える影響

3.2節(b)で初期温度  $T_i$  を結晶化温度  $T_{cr}$  以下に設定することが、張力あたりの異方性エネルギーの増加に有効であることが判明した。また、誘導される異方性の大きさは、張力熱処理前の試料の結晶化度に影響を受けることが明らかとなった。本節では、結晶過程での熱処理条件が誘導される異方性の大きさに与える影響の検討の1つとして、熱処理時の昇温過程における昇温率が異方性に与える影響を検討する。

Fig.3-15 に示す熱処理パターンを用いて、昇温過程における昇温率が異方性に与える影響を検討した。 $T_i = 500\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $T_s = 570\text{ }^\circ\text{C}$  とし、昇温過程の時間を変化させることで昇温率を  $2.3\sim 14\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  の間で変化させた。なお、Fig.3-15 中に示した実効熱処理時間  $t_{eff}$  (Effective annealing time) は、クリーブ誘導磁気異方性が  $T_{cr}$  以上での熱処理で誘導されることを反映させた  $520\text{ }^\circ\text{C}$  通過後の熱処理時間である。

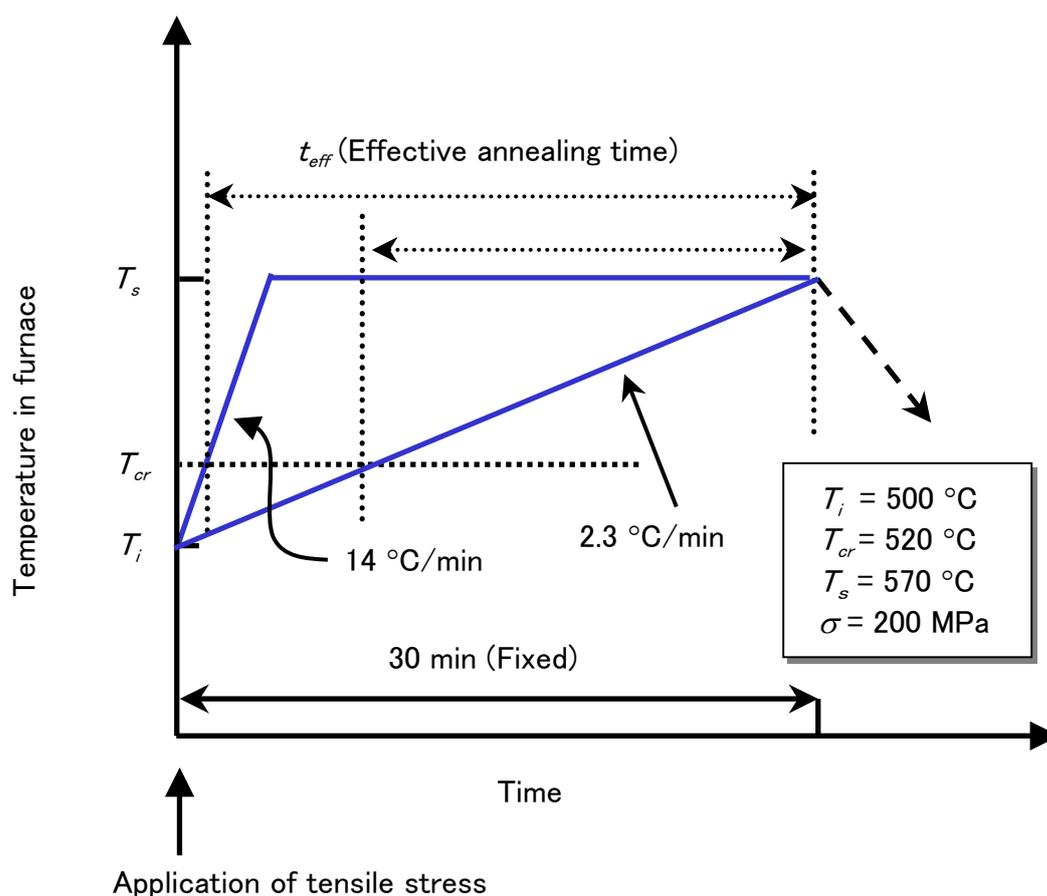


Fig.3-15 Schematic representation of annealing procedure.

Fig.3-16 に異方性エネルギーの昇温率依存性を示す。Fig.3-16 では、昇温率の増加に伴って  $K_{uc}$  が増加し、昇温率の増加が異方性の増加に有効であることを示唆する結果となったが、本実験法では、張力印加後の熱処理時間を 30 min と固定し、昇温時間を変化させることで昇温率を変化させたため、昇温率の増加に伴い実効熱処理時間  $t_{eff}$  が増加する。そのため、達成された異方性の増加は、昇温率の増加のためであるか、 $t_{eff}$  の増加のためであるか、明確化は困難である。そこで、次に昇温率の増加により異方性が増加した要因について検討する。

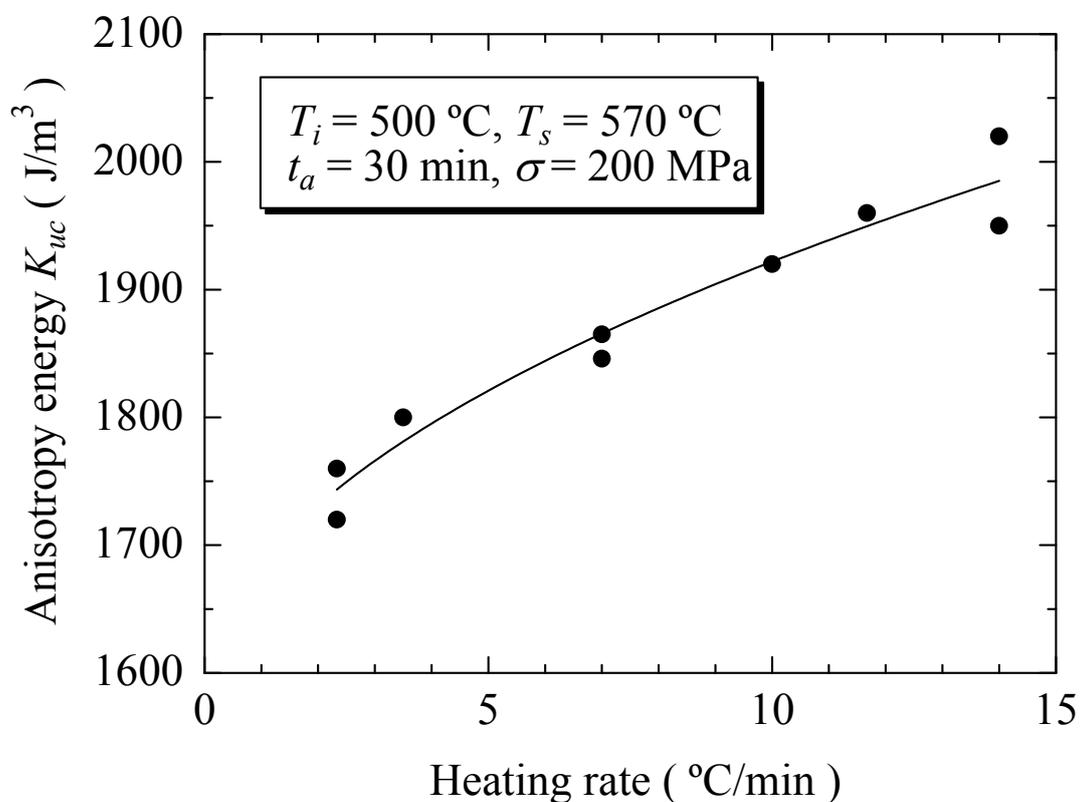


Fig.3-16 Anisotropy energy,  $K_{uc}$ , as a function of heating rate.

昇温率を  $7\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  と  $2.3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  とし、異方性の誘導過程を検討した。その結果を Fig.3-17 に示す。昇温率を  $2.3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  とした場合、昇温率  $7\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  と比較して、なだらかに異方性が誘起されることが了解される。また、熱処理時間  $30\text{ min}$  に着目すると、昇温率  $7\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  の方はほぼ異方性の誘導が飽和に達しているのに対し、 $2.3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  の方は異方性の誘導が飽和に達し始めた付近であることが了解される。昇温率を  $2.3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  とした熱処理において熱処理時間を  $50\text{ min}$  まで増加させたが、 $2000\text{ J}/\text{m}^3$  を超える異方性エネルギーは得られなかった。すなわち、昇温率の増加は大きな異方性を得るために有効であると考えられる。また、高昇温率に設定した場合、比較的短時間に異方性誘導が完了するため、熱処理時間の短縮にも有効であると考えられる。

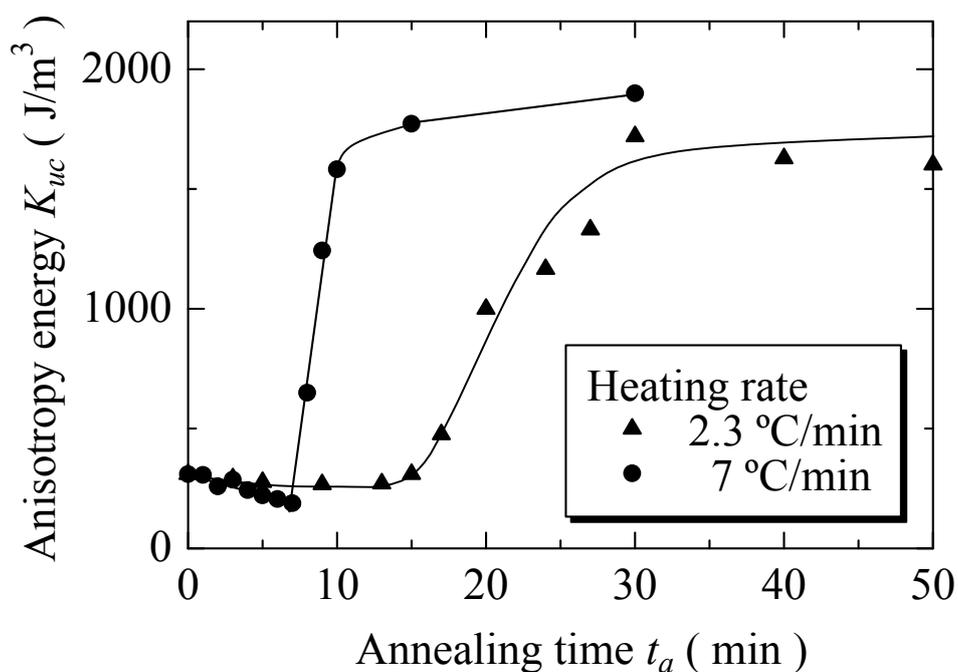


Fig.3-17 Dependence of anisotropy on annealing time,  $t_a$ , with heating rate as a parameter.

### 3.3 結晶化と異方性誘導の関係

3.2節の結果は、一度結晶化した試料には大きな異方性の誘導が困難であることを示唆するものであった。このことから異方性の誘導と結晶化には密接な関係があると考えられる。そこで本節では、結晶化と異方性誘導の関係を調べ、より大きな異方性を得るために有効な熱処理条件を検討する。

#### 3.3.1 実験方法

本実験では幅 5 mm の組成  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$  アモルファス薄帯を用いた。熱処理条件・手順は 3.2.1 節と同様で  $T_i = 500^\circ\text{C}$  とした。10 min 以下の熱処理時間を主に検討し、異方性の誘導過程を検討した。

#### 3.3.2 結晶化の進行と異方性誘導の関係

Fig.3-18 に異方性誘導中のヒステリシスループ形状の変化を示す。熱処理時間  $t_a$  が 5 min の試料のループと  $t_a = 0$  min (アモルファス) の試料のループを比較すると、飽和部の丸みが取れ、軟磁気特性が向上していることが了解される。一般にアモルファス材料には急冷過程で内部応力が発生し、軟磁気特性が劣化する。そこで歪み取り焼鈍により、残存応力を緩和させ磁気特性の改善をはかる。本試料における  $t_a = 5$  min の試料でみられた軟磁気特性の向上は、残存応力の緩和によるものであると考えられる。

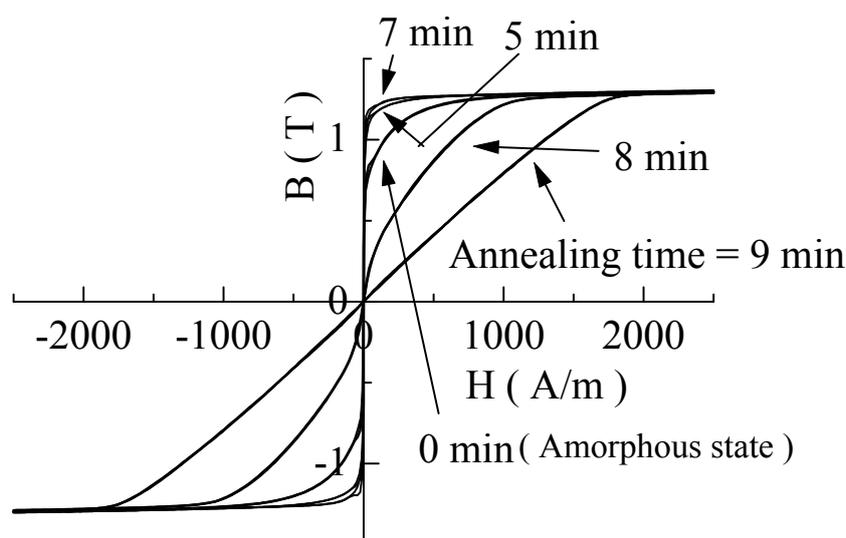


Fig.3-18 Change in hysteresis curve due to stress-annealing. The ribbon is in the amorphous state at annealing time of 0 min.

次に  $t_a$  を 5, 7, 9 min と増加させた時のループの変化に着目すると,  $t_a = 7$  min まではほとんどループ形状に変化は起こらず,  $t_a = 7$  min から急激に異方性が誘導され,  $t_a = 9$  min で直線的な磁化曲線となることが了解される. このループ形状の変化から, 異方性は比較的短時間に急激に誘導されることが了解される.

どの段階で異方性が大きく誘導されるかを結晶化進行と対比させ検討した. 3.2 節と同様に電気抵抗率  $\rho$  の減少を結晶化進行の目安とし, 結晶化の進行と異方性誘導の関係を評価した. Fig.3-19 に異方性エネルギーおよび電気抵抗率の熱処理時間依存性を示す.  $t_a = 5$  min 付近から結晶化の開始 ( $\rho$  の減少) が確認され, 7 min あたりから異方性の急激な誘導が確認された.  $t_a$  が 7~10 min の 3 min の間に, 30 min 熱処理した時の異方性エネルギーの 80%以上もの大きな異方性が誘導された. また, 熱処理時間が 10 min 程度で  $\rho$  の減少が飽和し, 異方性の誘導も飽和することが確認される. すなわち, 結晶化と異方性の誘導は密接な関係があると考えられ, 異方性の大部分は結晶化進行中に誘導されることが明らかとなった.

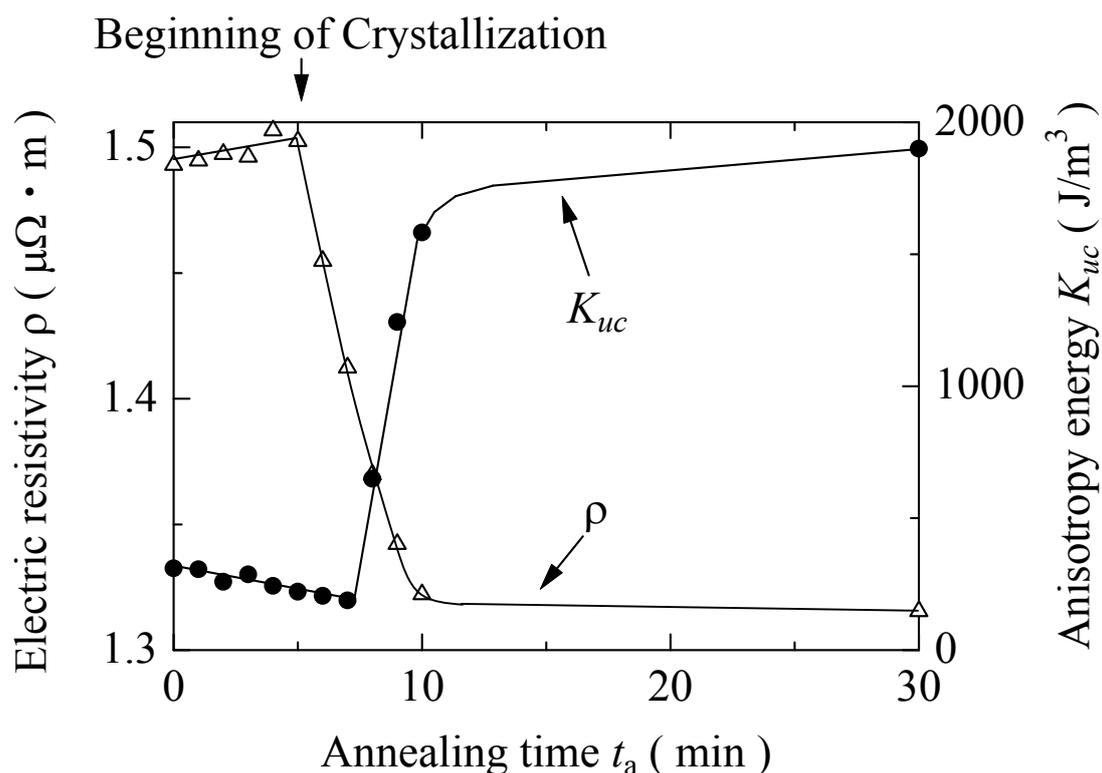


Fig.3-19 Development process of anisotropy energy,  $K_{uc}$ , as a function of annealing time,  $t_a$ , together with change in electric resistivity,  $\rho$ .

さらに詳細に結晶化と異方性の誘導の関係を検討するために、3.2.3節の(b)と同様に、電気抵抗率の変化率を用いて結晶化進行の指標を得た。(3-1)式では電気抵抗率の変化率の算出に熱処理前(アモルファス)の試料の電気抵抗率 $\rho_{amo}$ と120 min熱処理を施した試料の電気抵抗率 $\rho_{120}$ を用いて $\rho$ の変化率 $\chi$ を算出したが、ここでは3.2.3節で用いた熱処理とは“印加張力の有無が異なること”、“熱処理の温度変化パターンが異なること”、および“先に得られた電気抵抗率の熱処理時間依存性の結果 (Fig.3-19) の反映”から、結晶化が始まる $t_a = 5$  minの試料の電気抵抗率値 $\rho_5$ と、ほぼ電気抵抗率の減少が完了したと考えられる $t_a = 30$  minの試料の電気抵抗率値 $\rho_{30}$ を利用し、 $\rho$ の変化率 $\eta$ を以下の式を用いて算出した。

$$\eta = \frac{\rho_5 - \rho}{\rho_5 - \rho_{30}} \times 100 \quad (\%) \quad (3-2)$$

Fig.3-20に異方性誘導時の異方性エネルギーと電気抵抗率の変化率の関係を示す。 $t_a = 5 \sim 7$  minの結晶化初期過程 ( $\eta \leq 50\%$ ) では、異方性が誘導されることなく結晶化が進行することが了解される。その後、 $\eta$ が50%を超えたあたりから、異方性エネルギーが急激に増加する。

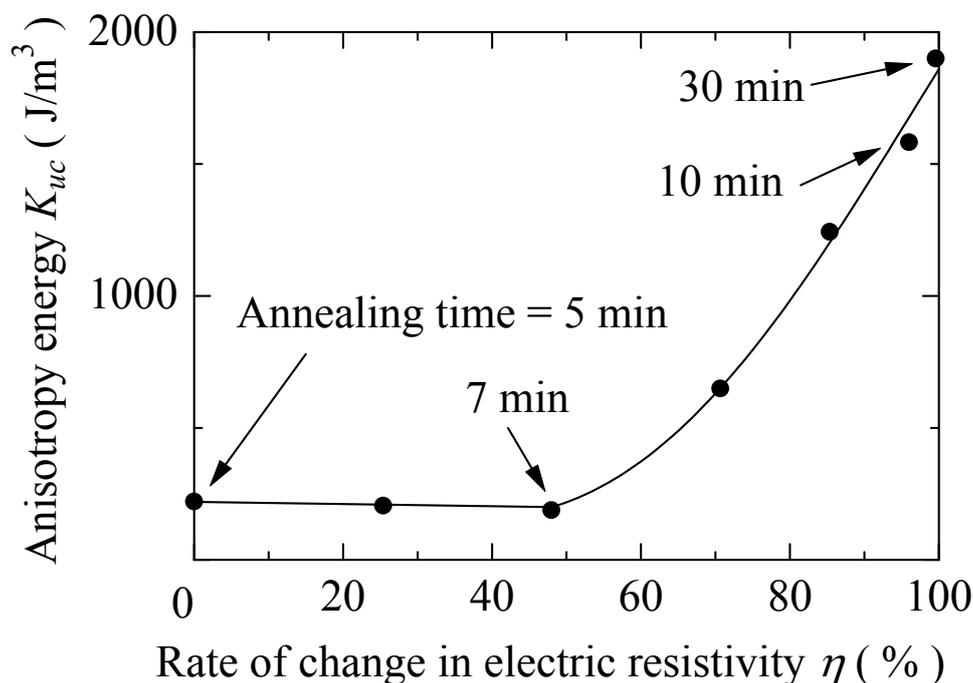


Fig.3-20 Dependence of anisotropy energy,  $K_{uc}$ , on rate of change in electric resistivity,  $\eta$ .

次に結晶化の進行を熱磁気特性から検討した。Fig.3-21 に、 $t_a=0$  (アモルファス) , 7, 8, 12 min の試料の熱磁気特性を示す。各磁性相の量を議論するためには、試料を磁気飽和させる必要がある。そこで、試料の歪みによる軟磁気特性の劣化や局所的な反磁界の存在を考慮し、十分大きな 20 kOe を印加し、熱磁気特性を測定した。Fig.3-21 に示されるように、 $t_a$  の増加に伴い 400 °C 付近での磁化の減少が少なくなり、結晶相の増加が確認された。熱磁気特性からも  $t_a$  の増加に伴う結晶化の進行が確認された。

このことから結晶化過程は

- (i) 異方性が誘導されないまま結晶化が進行する過程
- (ii) 異方性を急激に誘導しながら結晶化が進行する過程

の2つの過程により構成されることが明らかとなった。

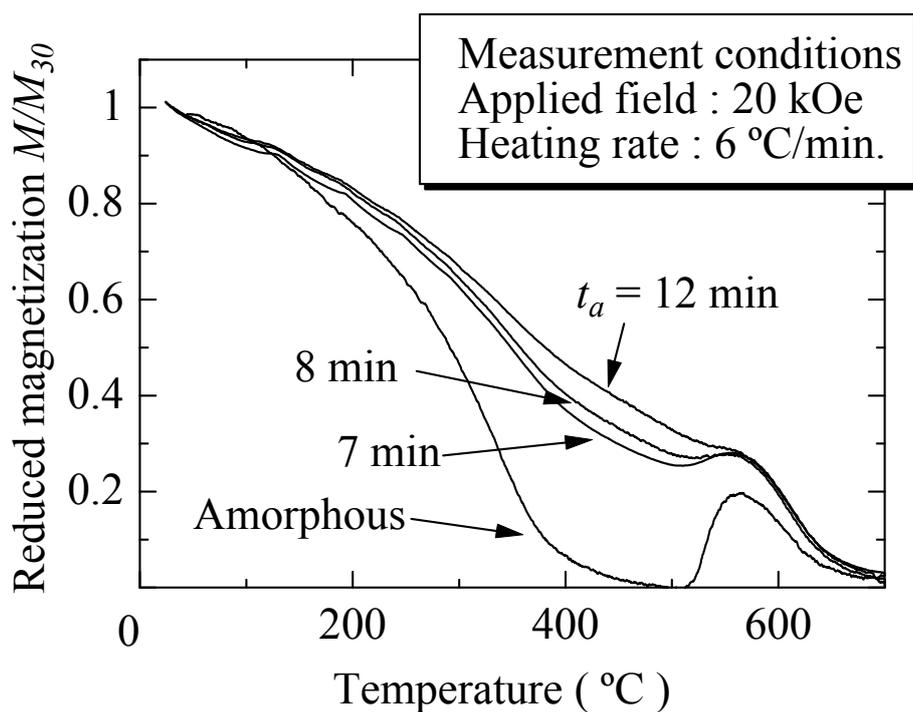


Fig.3-21 M-T curves of ribbons annealed for various annealing times.

クリープ現象は金属材料の高温下における塑性変形であり，熱処理温度や昇温率等，条件が異なれば塑性変形量に差異が観測されると考えられる．そこで， $T_i$ を $T_{cr}$ 以下に設定した熱処理および $T_i = T_s$ とした熱処理において， $t_a = 10$  min以下の異方性誘導付近の試料長手方向伸び率 $\Delta L/L$ を評価した． $T_i$ を $T_{cr}$ 以下に設定した熱処理では $T_i = 500$  °C,  $T_s = 570$  °C,  $\sigma = 200$  MPaとし， $t_a = 10$  minで $T_s$ に到達させた．また， $T_i = T_s$ と設定した熱処理では3.2.3節(b)で検討を行った $T_i = T_s = 570$  °C,  $\sigma = 200$  MPaとした (Fig.3-22)．なお，伸び率は熱処理終了後十分冷却した試料を評価した．その結果をFig.3-23に示す．Fig.3-23にて $t_a = 0$  minの試料は実際には熱処理を施しておらず， $\Delta L/L = 0\%$ とした．

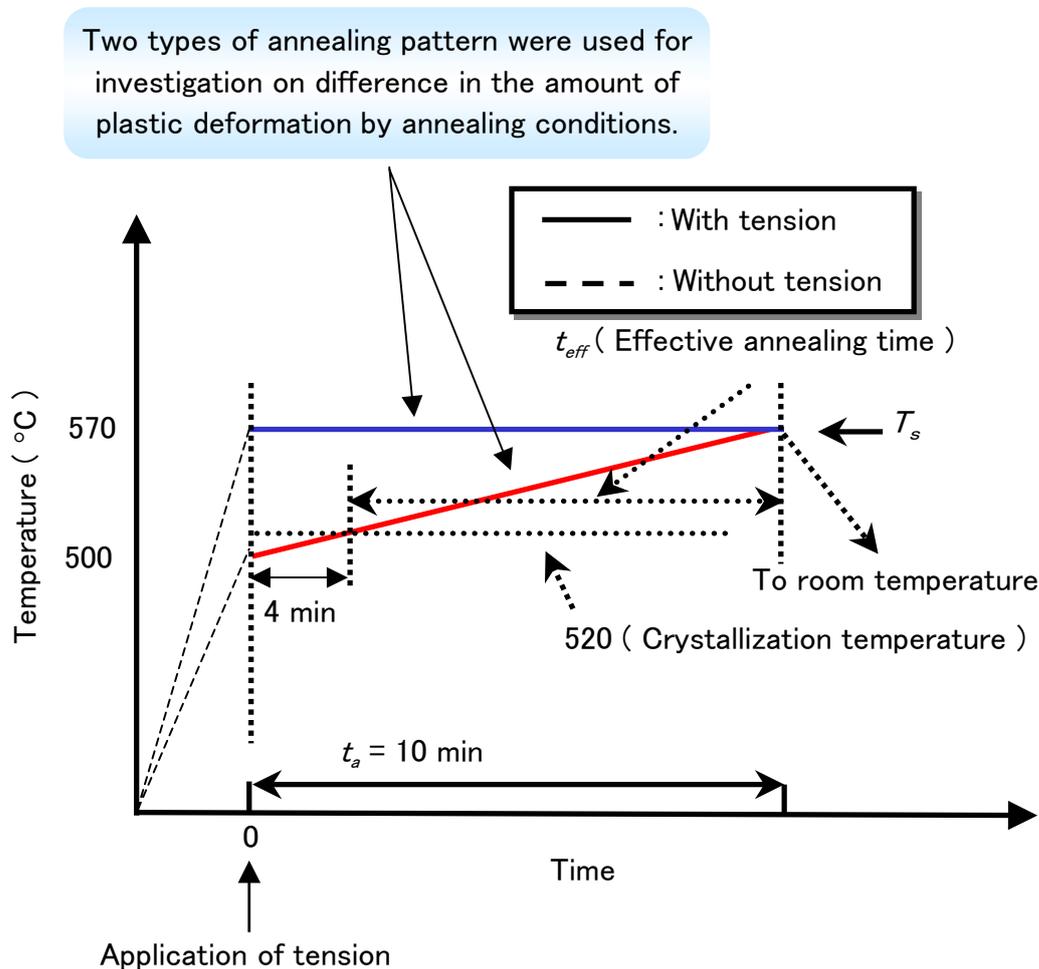


Fig.3-22 Schematic representation of change in temperature for the experiment to investigate the elongation of a ribbon,  $\Delta L/L$ .

$T_i = T_s$  の熱処理では、試料を炉内挿入した際、炉内の温度の  $570\text{ }^\circ\text{C}$  が試料の結晶化温度よりも高いため結晶化が進行し、張力下での熱処理であるにもかかわらず熱処理開始直後から試料が縮むことが了解される。  $t_a = 10\text{ min}$  においても大きな伸びが観測されないことから、熱暴露され結晶化した試料は、その後の比較的大きな張力下での熱処理においても大きな伸びが得られないことが判明した。一方、  $T_i < T_{cr}$  の熱処理では、  $t_a = 5\text{ min}$  程度から結晶化が始まる (Fig.3-19) ことを考慮すると、熱処理開始直後は若干試料が伸び、結晶化開始付近で急激に伸びることが了解される。

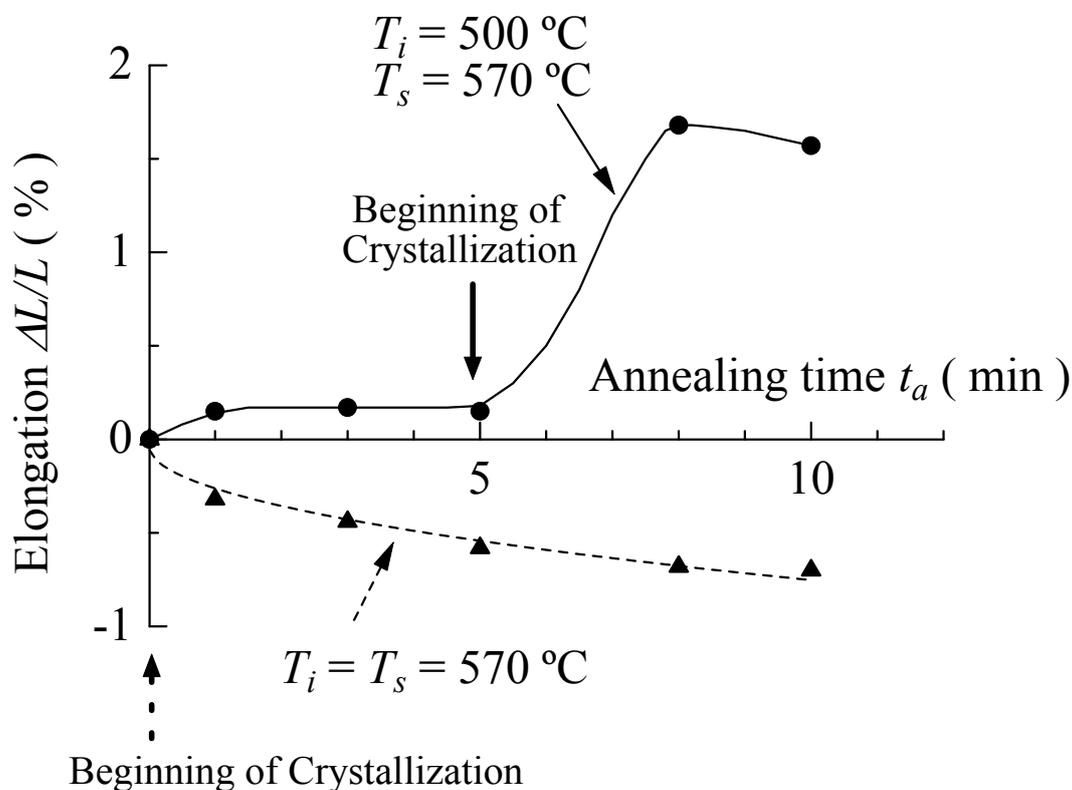


Fig.3-23 Elongation of ribbons during annealing.

$T_i \leq T_{cr}$ の熱処理における熱処理開始直後のわずかな伸びについて検討するため、張力を印加せずに  $T_i \leq T_{cr}$ の同パターンで熱処理を施した試料の伸び率を測定した。その結果を Fig.3-24 に示す。張力を印加せずに熱処理を施した試料では  $t_a = 0 \sim 5 \text{ min}$  に試料の伸びが確認されなかったことから、 $T_i \leq T_{cr}$ の熱処理における熱処理開始直後のわずかな伸びはアモルファスの塑性変形であると考えられる。また Fig.3-23 にて示されるように、 $T_i \leq T_{cr}$ の熱処理では急激に伸びた後、試料の縮みが確認された。この縮みは、結晶化によるものであると考えられる。本結果から  $T_i$ の値によって、試料の伸びに大きな差異が生じることが判明し、結晶化開始付近で試料が大きく伸びることが明らかとなった。

以上の結果と 3.2.2 節(b)の検討で得られた結果から、一度無張力下での熱暴露により結晶化した試料では大きな伸びおよび異方性が得られないことが了解される。このことから、大きな異方性を得るには大きな伸びを得ることが有効であると考えられる。

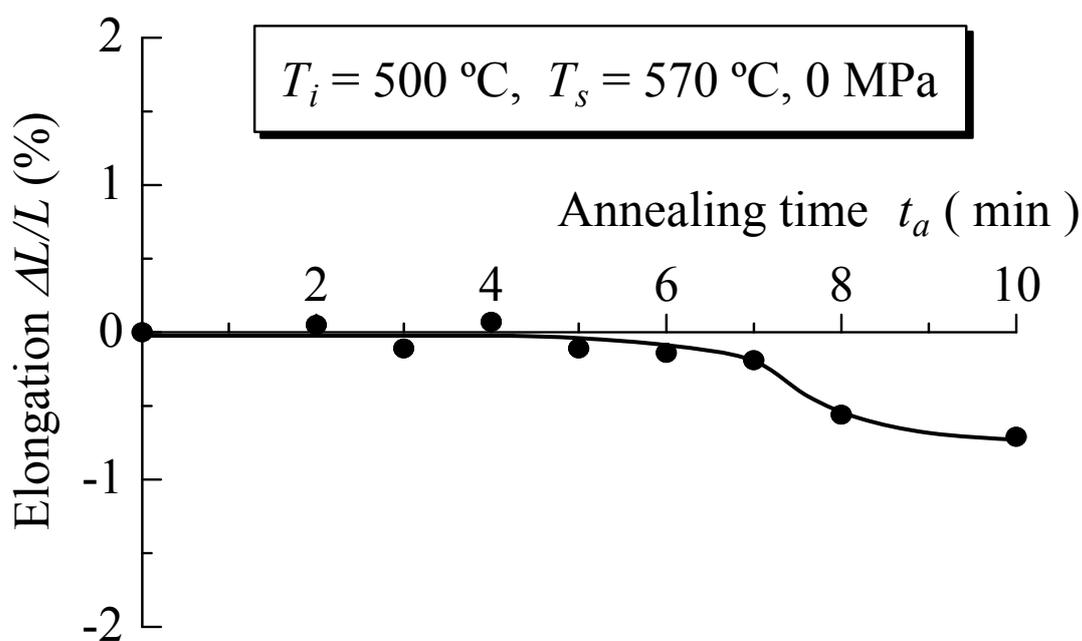


Fig.3-24 Elongation of annealed-ribbons without tensile stress.

次に  $T_i \leq T_{cr}$  の熱処理において、異方性と結晶化および試料の伸びの関係を検討した。異方性と電気抵抗率および試料の伸びの熱処理時間依存性を Fig.3-25 に示す。Fig.3-25 より  $\rho$  の減少が始まる付近から、試料の急激な伸びが得られ、その後異方性の誘導が始まることが了解される。すなわち異方性の誘導と試料の伸びには時間的な遅れが存在することが明らかとなった。

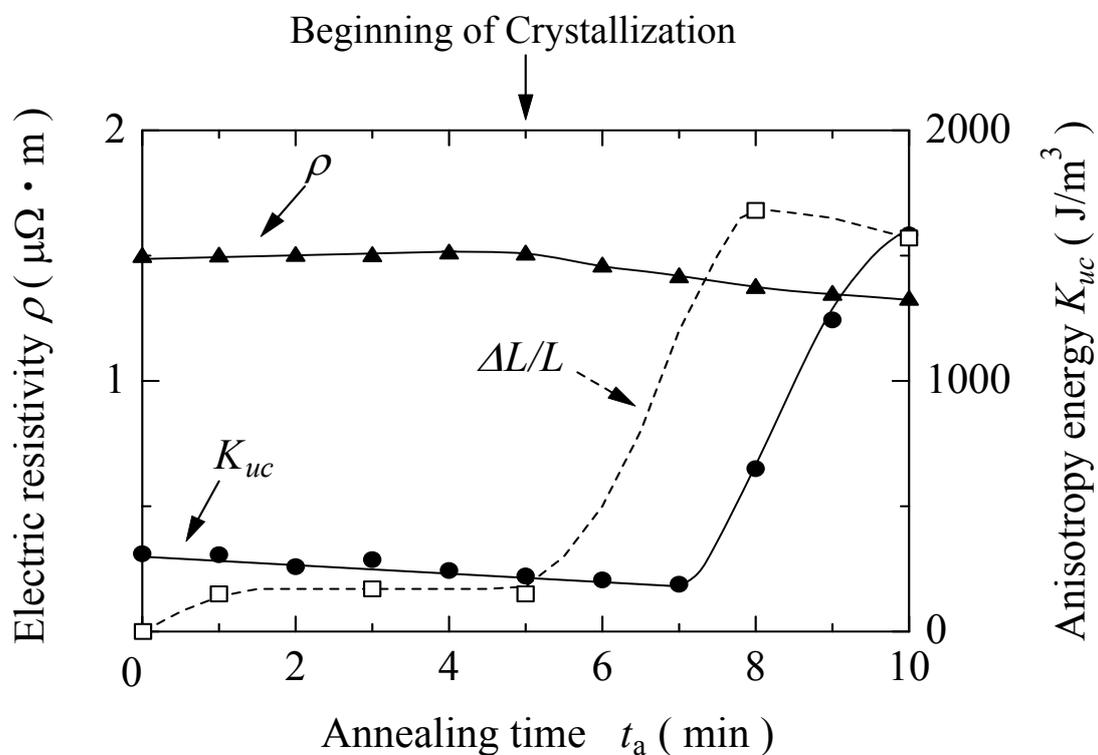


Fig.3-25 Electric resistivity,  $\rho$ , anisotropy energy,  $K_{uc}$ , and elongation of ribbon,  $\Delta L/L$ , as a function of annealing time,  $t_a$ .

### 3.4 結晶化と異方性緩和の関係

異方性の緩和過程は誘導過程の逆過程であることから、誘導過程を検討するにあたり、緩和過程を検討することも効果的かつ重要と考えられる。本節では、結晶化と異方性の緩和の関係を検討する。

#### 3.4.1 実験方法

結晶化と異方性の緩和の関係を検討するために、5 mm 幅  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{15.5}\text{B}_7$  アモルファス薄帯に張力熱処理を施し異方性を付与した後、熱暴露することで異方性を熱緩和させた。異方性誘導のための熱処理方法は3.2.1節と同様の手順で行い、 $T_i = 500\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $T_s = 570\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\sigma = 200\text{ MPa}$  とし、 $t_a$  は10～1800 min の間で変化させた。異方性誘導のための熱処理終了後、薄帯の直流磁気特性を室温にて測定し、異方性エネルギー $K_{uc}$ を得た。その後、試料を無張力下で熱暴露し、異方性を熱緩和させた。熱暴露温度 $T_{ex}$ は100～570 °Cの間で変化させ、熱暴露時間 $t_{ex}$ は対数時間的に変化させ、所望する $t_{ex}$ に達したところで一度炉外へ取り出し、 $K_{uc}$ を測定した後、同じ試料に再度熱暴露を施した。本実験では累積の熱暴露時間を $t_{ex}$ とした。なお、 $t_{ex} = 0\text{ min}$ における $K_{uc}$ は実際には熱暴露を行っておらず、熱暴露を行う前（異方性誘導のための張力熱処理終了後）の異方性エネルギー値である。熱暴露は温度の分布および温度変化の少ない抵抗加熱炉を用い、試料の酸化を抑制するため $\text{N}_2$ フロー中で行った。

#### 3.4.2 結晶度による異方性緩和特性の差異

##### (a) 熱暴露によるヒステリシスループの形状の変化

Fig.3-26 に  $T_i = 500\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $T_s = 570\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $t_a = 30\text{ min}$ 、 $\sigma = 200\text{ MPa}$  での熱処理により異方性を付与した試料を、 $T_{ex} = 570\text{ }^\circ\text{C}$  にて0（熱暴露なし）～100 min 熱暴露した際のヒステリシスループを示す。異方性誘導時は丸みを帯びたループが熱処理の進行に伴い直線的に変化するのに対し（Fig.3-18）、異方性緩和時は直線性を保ったまま異方性が減少した。また、最初の数十 min に異方性は大きく緩和し、その後は飽和傾向にあることが了解される（Fig.3-27）。

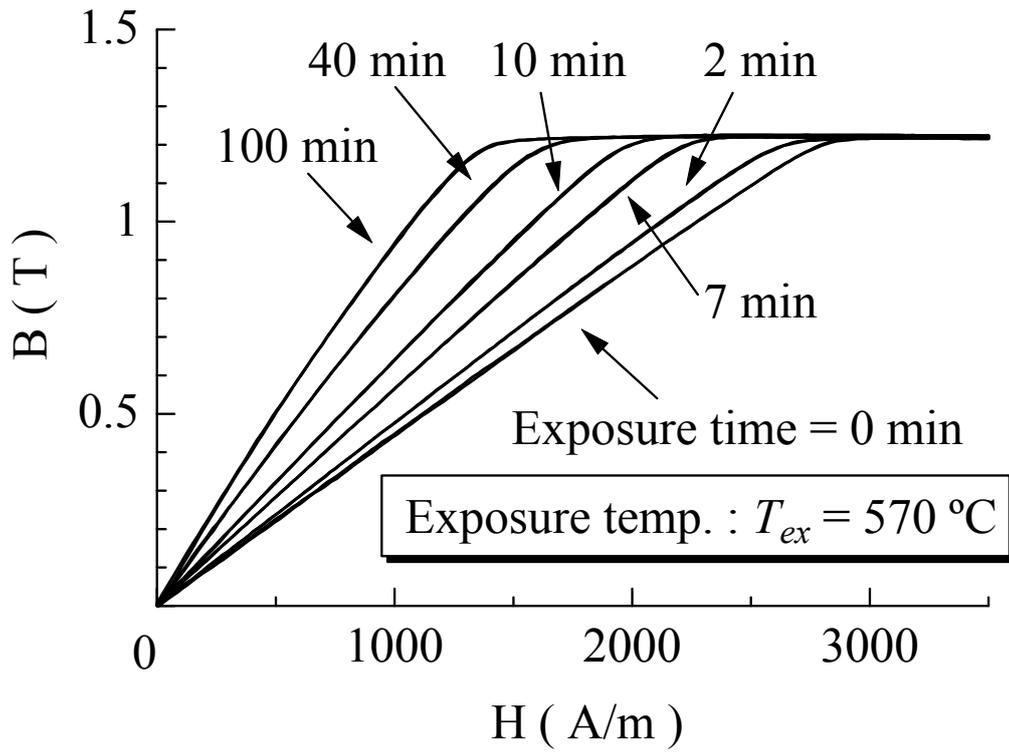


Fig.3-26 Change in magnetization curve due to exposure at 570 °C.

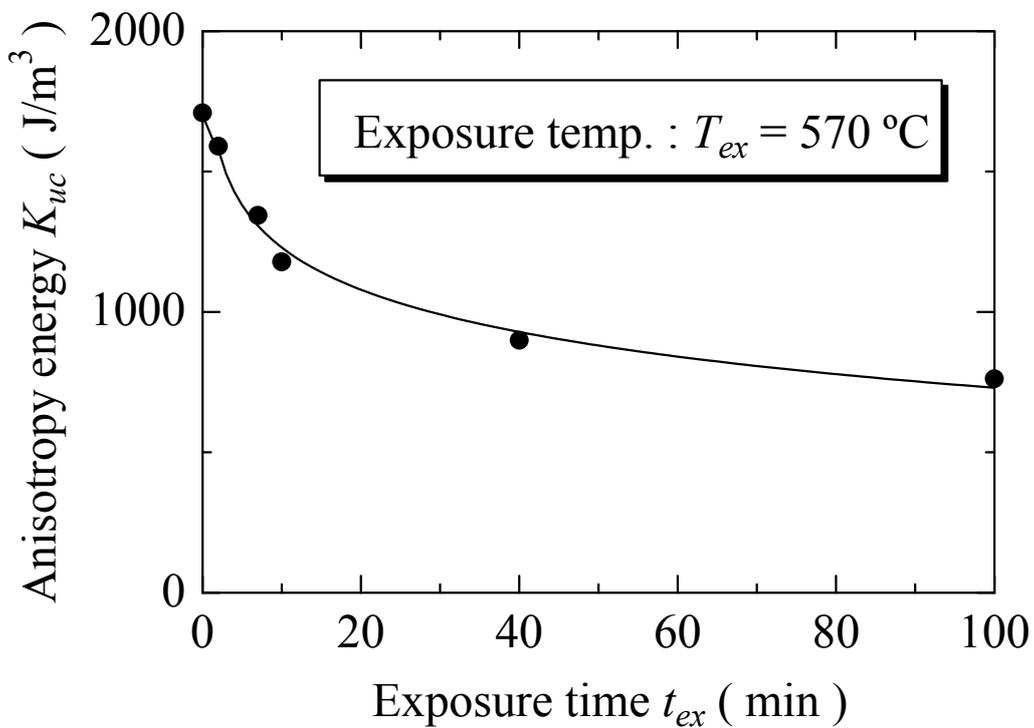


Fig.3-27 Anisotropy energy,  $K_{uc}$ , as a function of exposure time,  $t_{ex}$ . A stress-annealed ribbon was exposure at 570 °C.

次に先と同様の熱処理条件により異方性を付与した薄帯を,  $T_{ex} = 450^\circ\text{C}$  で 0~120 min まで熱暴露した際のヒステリシスループを Fig.3-28 に示す.  $570^\circ\text{C}$  での熱暴露結果 (Fig.3-26) と比較すると,  $t_{ex}$  に依らずほぼループは一致し, 異方性の減少はほとんど生じなかった. このことから, 異方性の緩和は  $T_{ex}$  に強く影響を受けると考えられる. そこで, 異方性の緩和率に  $T_{ex}$  が与える影響を検討した.

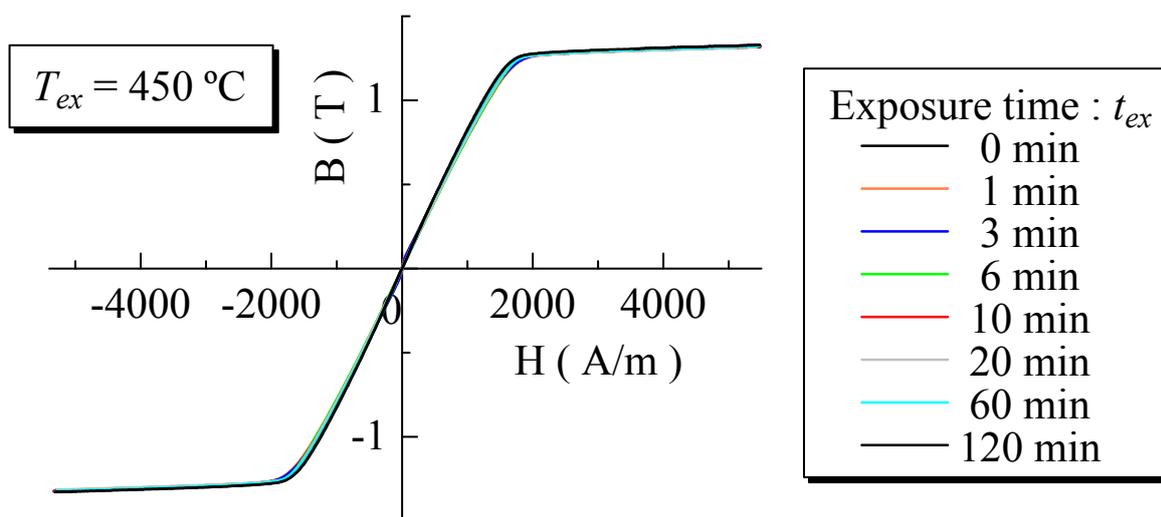


Fig.3-28 Change in magnetization curve due to exposure at  $450^\circ\text{C}$ .

### (b) 異方性緩和率の熱暴露温度依存性

Fig.3-26, Fig.3-28 に示されるように, 熱暴露温度  $T_{ex}$  により異方性の緩和特性に差異が観測された. このことから異方性の緩和特性は  $T_{ex}$  に強く影響を受けると考えられる. そこで異方性緩和率の熱暴露温度依存性を検討した. 試料への異方性誘導のための張力熱処理条件は,  $T_i = 500$ ,  $T_s = 570^\circ\text{C}$ ,  $t_a = 30$  min,  $\sigma = 200$  MPa とし,  $T_{ex}$  を  $100 \sim 570^\circ\text{C}$  の範囲で変化させ異方性を熱緩和させた. 異方性緩和率は  $t_{ex} = 60$  min での異方性緩和量  $\Delta K_{uc}$  と熱暴露前 (異方性誘導直後) の  $K_{uc}$  の値を用いて  $\Delta K_{uc}/K_{uc}$  として算出した. Fig.3-29 に異方性緩和率の熱暴露温度依存性を示す. 図中破線で示した温度は 3.2.2 節で得られた本試料の結晶化温度  $T_{cr}$  ( $= 520^\circ\text{C}$ ) である. Fig.3-29 より,  $T_{ex} \leq 480^\circ\text{C}$  での熱暴露では異方性はほとんど熱緩和しないことが了解される.  $\Delta K_{uc}/K_{uc}$  は  $T_{ex} = 500^\circ\text{C}$  付近から上昇し,  $570^\circ\text{C}$  では 60 min の熱暴露により 50% 程度の異方性が緩和した.

得られた  $\Delta K_{uc}/K_{uc}$  は  $T_{cr}$  を臨界値として, その傾向が二分される.  $T_{cr}$  以下の熱暴露温度では異方性の緩和はほとんどみられず, それ以上になると顕著な緩和が起こる. 結晶化温度以上で熱暴露した際に大きな異方性の緩和が生じることから, 試料中に残存したアモルファス相が異方性の緩和に関係していると考えられる. Herzer[2]や大沼ら[15]は, Fe-Cu-Nb-Si-B 系ナノ結晶材料におけるクリープ誘導磁気異方性の起源は, アモルファス相が結晶相に与える応力によって生じる磁

気弾性効果であると指摘している。このモデルでは、残存アモルファス相とナノ結晶相の弾性特性の差によって、各々の相に応力が発生している。従って、一方の相の応力が緩和されれば、他方の相の応力も緩和され、誘導磁気異方性が緩和されることになる。アモルファス相は結晶化温度以上で原子の移動が起こり、残存した応力が緩和されると推測されるため、Fig.3-29の結果はHerzerや大沼らのモデルを支持するものとなった。

本結果から、熱暴露温度が  $T_{cr}$  以下であれば異方性はほとんど熱緩和しないことが明らかとなり、本研究で開発した低透磁率軟磁性材料は熱に対して高い安定性を有していることが見いだされた。

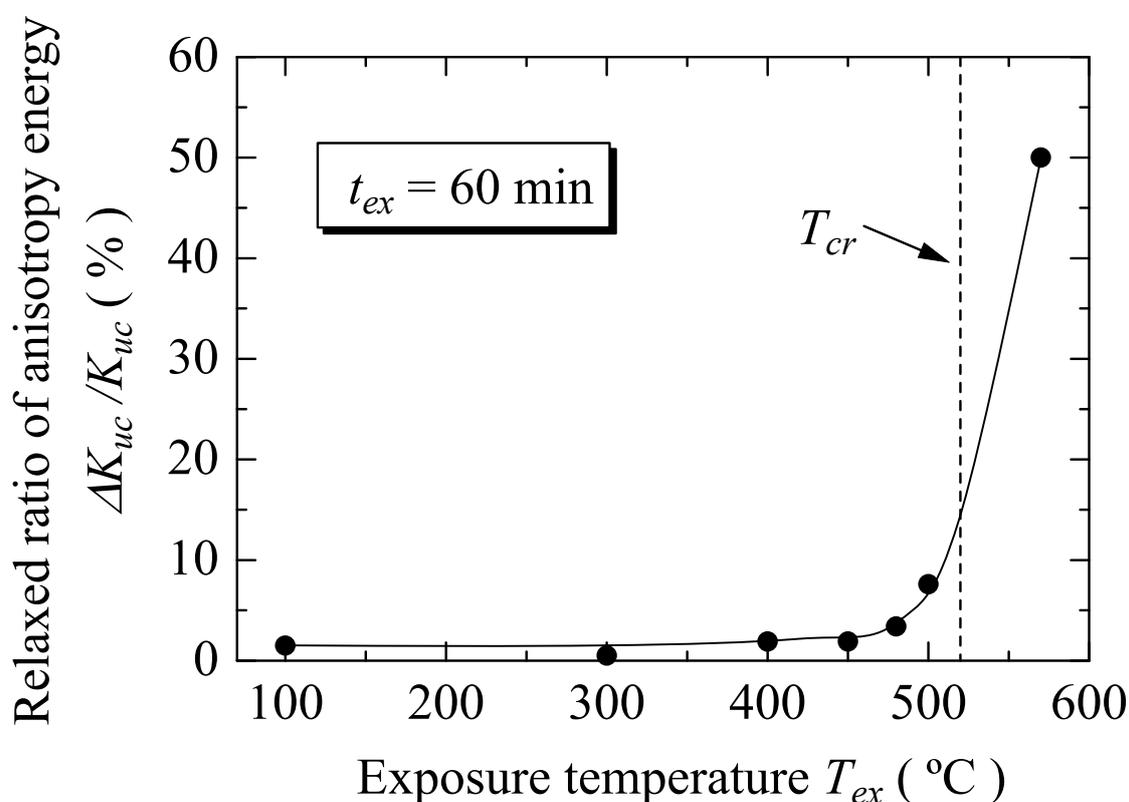


Fig.3-29 Relaxed ratio of anisotropy energy,  $\Delta K_{uc} / K_{uc}$ , as a function of exposure temperature,  $T_{ex}$ .  $\Delta K_{uc}$  and  $K_{uc}$  indicate relaxed anisotropy energy after exposure at 60 min and anisotropy energy before exposure, respectively.

## (c) 結晶化度が異方性緩和率に与える影響

次に、異方性誘導のための張力熱処理において試料内部の結晶化度を変化させ、異方性の緩和率に結晶化度が与える影響を検討する。  $t_a = 10, 30, 1800 \text{ min}$  と変化させ張力熱処理を施し、異方性を付与した試料にて、異方性の熱緩和特性を評価した。熱暴露条件は  $T_{ex} = 570 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_{ex} = 60 \text{ min}$  とし、 $\text{N}_2$  フロー中で試料を熱暴露した。結果を Fig.3-30 に示す。Fig.3-30 より、 $t_a$  の長さにより  $t_{ex} = 10 \text{ min}$  までの異方性の緩和速度に顕著に違いがあることが了解される。 $t_a$  が長いほど応力下の熱処理による結晶化が進行していると考えられるため、結晶化度の高い試料に誘導された異方性は熱緩和しにくいことが了解される。さらに、60 min 程度の比較的短時間で可逆的に緩和する異方性の量は結晶化が進行する ( $t_a$  が長い) ほど小さくなることが了解される。以上のことから、応力下での熱処理において結晶化が進行した試料ほど、より熱に対して安定な異方性であることが明らかとなった。

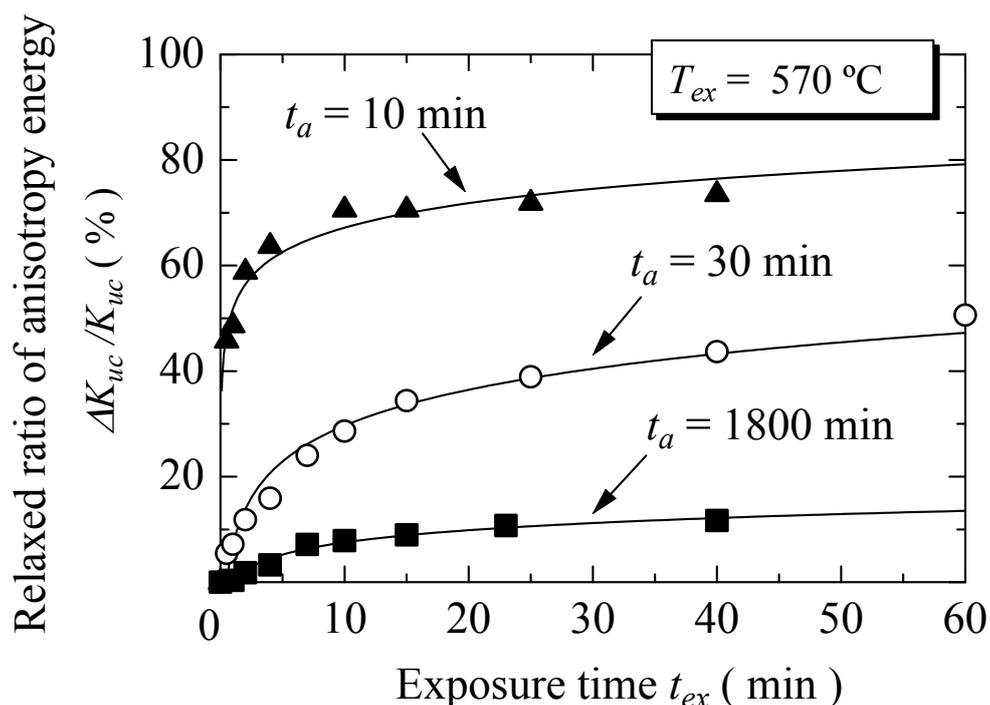


Fig.3-30 Relaxed ratio of anisotropy energy,  $K_{uc}/K_{uc/t_{ex}=0}$ , as a function of exposure time,  $t_{ex}$ , at  $570 \text{ }^\circ\text{C}$ . The relaxation characteristic of anisotropy varies with the degrees of crystallization.

以上の結晶化過程と異方性誘導・緩和過程の検討から、異方性誘導過程は大きく以下の3つに分類することができる。すなわち、

- ① 異方性の誘導を伴わない結晶化初期過程
- ② 極短時間に異方性が大きく誘起される結晶化中期過程
- ③ 異方性の安定度が向上する結晶化後期過程

である。これらを、Fig.3-18 上に表記すると Fig.3-31 となる。異方性の誘起は起こらないものの、①の過程で張力を印加することが大きな異方性を得るために重要である (3.2.3 節(b)での初期温度に関する検討結果)。また、昇温率の影響は②の過程に現れ、昇温率が増加すると②の過程で得られる異方性が増加する (3.2.3 節(c)での昇温率に関する検討結果)。さらに、③の過程にて異方性の安定性を制御できる (3.4.2 節(c)での結晶度と異方性の熱緩和に関する検討結果)。

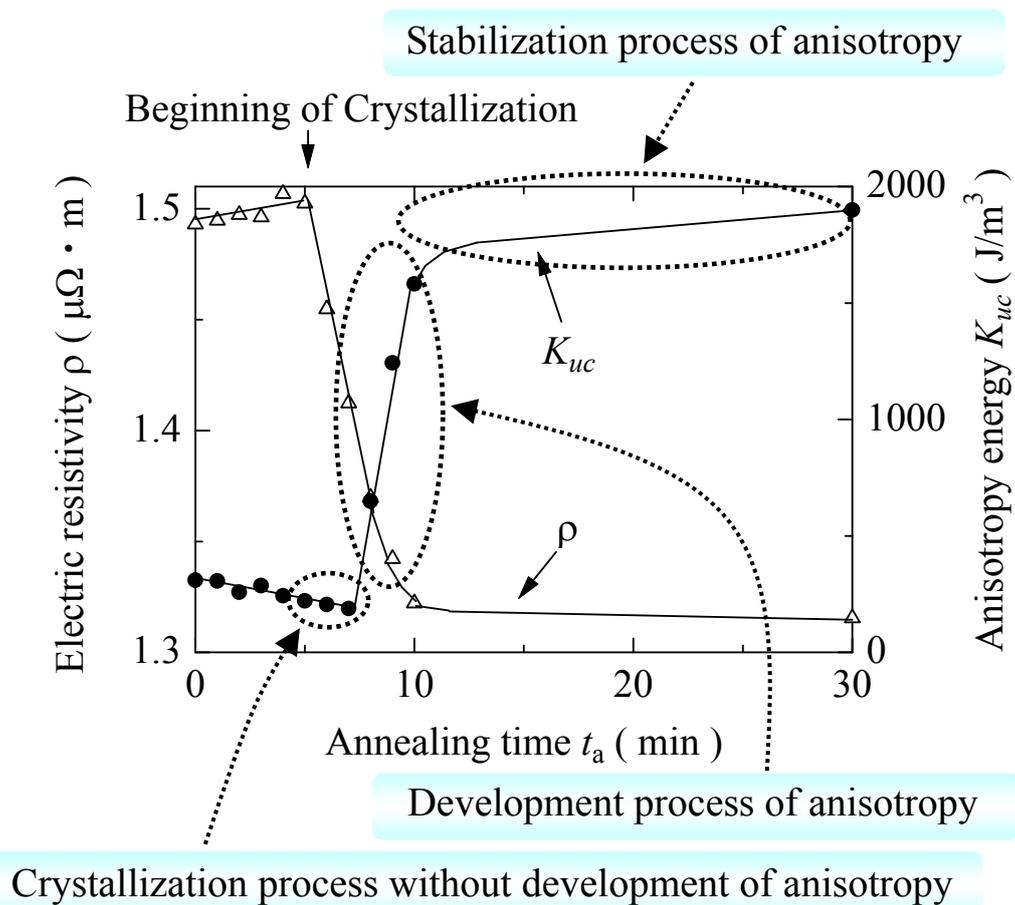


Fig.3-31 Crystallization and development of anisotropy processes due to annealing.

### 3.5 まとめ

本章では、異方性の誘導過程および緩和過程を結晶化過程と対比させながら詳細に検討し、透磁率低減に伴う磁気特性の劣化を抑制しつつ簡素な透磁率低減を達成することを目的に検討を行った。以下に得られた知見を示す。

- (1) 熱処理開始温度を試料の結晶化温度以下に設定することが、異方性の増加に有効であることが明らかとなった。また、一度結晶化した試料には大きな異方性が誘導できないことが明らかとなった。
- (2) 異方性の熱緩和特性を評価したところ、結晶化温度以下の温度による熱暴露では、大きな異方性の緩和は観測されなかった。本結果はクリープ誘導磁気異方性が熱に対して高い安定性を有していることを示唆するものである。また、結晶化温度以上の温度による熱暴露では異方性の緩和が観測され、応力下での熱処理にて結晶化度が高い試料ほど比較的短時間での異方性の緩和量は少なく、緩和速度は遅くなった。このことから、応力下で結晶化が十分進行した試料の異方性が、より熱に対して安定な異方性であることが明らかとなった。この結果は Herzer や大沼らが提案した磁気弾性効果による異方性誘導モデルを支持するものである。
- (3) 異方性の誘導・緩和過程と結晶化過程を詳細に検討したところ、異方性誘導を伴わず結晶化が進行する過程と急激な異方性誘導を伴いながら結晶化が進行する過程および異方性の安定度が向上する過程の3つの過程に分類できることが明らかとなった。

## 参考論文

- [1] L. Kraus, K. Závěta, O. Heczko, P. Duhaj, G. Valsák, J. Schneider, *J. Magn. Magn. Mater.*, **112** (1992) 275.
- [2] G. Herzer, *IEEE Trans. Magn.*, **30** (1994) 4800.
- [3] B. Hofmann and H. Kronmüller, *Nanostructure Mater.*, **6** (1995) 961.
- [4] B. Hofmann, H. Kronmüller, *J. Magn. Magn. Mater.*, **152** (1996) 91.
- [5] G. Herzer, *Mater. Sci. Eng.*, **A 133** (1991) 1.
- [6] R. M. Bozorth, FERROMAGNETISM, *IEEE Press*, (1993) 79.
- [7] M. Müller, N. Mattern, L. Illgen, *Z. Metalk.*, **82** (1991) 895.
- [8] A. Pundt, G. Hampel, J. Hesse, *Z. Phys.*, **B 87** (1992) 65.
- [9] K. Hono, K. Hiraga, Q. Wang, A. Inoue, T. Sakurai, *Acta metall. mater.*, **40** (1993) 2137.
- [10] K. Hono, D. H. Ping, M. Ohnuma, H. Onodera, *Acta mater.*, **47** (1999) 997.
- [11] Y. Yoshizawa, K. Yamauchi, *IEEE Trans. Magn.*, **25** (1989) 3324.
- [12] G. Herzer, *J. Magn. Magn. Mater.*, **133** (1994) 248.
- [13] G. Herzer, *Mater. Sci. Eng.*, **A 181-182** (1994) 876.
- [14] L. Kraus, P. Duhaj, S. Bode, *J. Magn. Magn. Mater.*, **101** (1991) 1.
- [15] M. Ohnuma, K. Hono, T. Yanai, H. Fukunaga, Y. Yoshizawa, *Appl. Phys. Lett.*, **83** (2003) 2859.