
表面被膜を施した鉄基非晶質合金の磁気特性

Magnetic Properties of Fe-B-Si Amorphous Alloy with Surface Films

森戸 延行(Nobuyuki Morito) 前田 千寿子(Chizuko Maeda) 北野 葉子(Yohko Kitano)

要旨：

Fe-B-Si 系非晶質合金薄帯への絶縁抵抗と耐食性の付与を目的として、表面被膜の検討を行った。(1) $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}=3.5$ のリチウムシリケートのように薄帯に対して圧縮応力を付与する表面被膜は高い磁界まで恒透磁率を実現するが、鉄損を増加させるので変圧器鉄芯用には使えない。(2) $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}=7.5$ のリチウムシリケートは薄帯と機械的な相互作用を持たず磁気特性を劣化させないので、変圧器鉄芯用の非晶質合金薄帯に適した表面被膜を提供する。(3) アルミナゾルも薄帯とは機械的相互作用を有しないが、窒素中の焼純では放出水分が表面結晶化を生じさせ鉄損を劣化させる。真空および空気中での焼純では表面結晶化の発生はなく、磁気特性の劣化も認められない。

Synopsis：

Surface coatings on Fe79-5B12Si8-5 (mol%) amorphous alloy ribbons have studied to obtain high insulating resistance and high corrosion resistance. (1) surface coating of lithium silicate with a molecular ratio $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O} = 3.5$ has been found to induce compressive stress in the ribbons. It achieves constant permeability to an extent of approximately 2000 A/m and increase in the iron loss of the amorphous alloy. (2) A surface coating of lithium silicate with $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}=7.5$ has no mechanical interactions with the ribbons and does not deteriorate magnetic properties. This surface coating is available for Fe-based amorphous alloy ribbons to be used for transformer core materials. (3) Although aluminasol surface coating has no mechanical interaction with the ribbons, water vapor evaporated from alumina sol during annealing in N₂ atmosphere causes surface crystallization and an increase in the iron loss of the ribbons. The surface crystallization and deterioration of magnetic properties have not been observed when the ribbons are annealed either in vacuum or in air.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

Magnetic Properties of Fe-B-Si Amorphous Alloy with Surface Films



森戸 延行

Nobuyuki Morito

技術研究本部 鉄鋼研究所 主任研究員(課長)・工博



前田 千寿子

Chizuko Maeda

技術研究本部 計測・物性研究センター



北野 葉子

Yohko Kitano

技術研究本部 計測・物性研究センター

1 緒 言

液体急冷法によって製造される Fe-B-Si 系非晶質合金薄帯は、比較的高い飽和磁束密度と優れた超低鉄損を有し、また実用上問題のない耐熱性水準にあることから、方向性珪素鋼板が多く用いられてきた電力用変圧器の鉄芯に適用するための開発研究が日米両国において積極的に進められている。ことに変圧器の鉄損評価システムが確立し、鉄芯素材の磁気特性や鉄損を減少させるための設計技術に十分な経済性評価を与える米国においては、1988 年頃から Fe-B-Si 系非晶質合金薄帯を鉄芯素材に用いた柱上変圧器が商業的にも多数採用されるようになってきた¹⁾。

非晶質合金は比抵抗が珪素鋼板に比較して極めて高いので、これまで変圧器鉄芯に加工するに際しても、珪素鋼板のような絶縁被膜を薄帯表面上に施すことなく、裸のままで用いられてきた。しかしながら非晶質合金薄帯の板幅がより広くなるとともに組立積層後の薄帯間に発生する電圧が高くなり、また表面がより滑らかになるとともに層間抵抗が減少し、渦電流損の増大を無視できなくなってきた^{2,3)}。また耐食性に懸念のある Fe-B-Si 系非晶質合金薄帯の対環境保護性を高める上からも、表面被膜の存在は好ましいことである。

このような観点から、これまでもいくつかの表面被膜が Fe-B-Si 系非晶質合金薄帯に対して試みられている³⁻⁸⁾。トロイダルコイル内の積層した薄帯間で焼鈍時に部分的なスティッキングが生じる場合には、表面被膜の存在がことに重要な改善効果を示すことが見出されている⁷⁻⁸⁾。一方、表面被膜を施した非晶質合金薄帯の磁気特性は焼鈍温度や焼鈍雰囲気と顕著に依存すると報告されている³⁾。しかしながら、これまでの報告ではもっぱら交流磁気特性のみが測定されており、それらのメカニズムに関して詳細に検討されたものは少ない。

本研究においてはまず Fe-B-Si 系非晶質合金薄帯に施す表面被膜

要旨

Fe-B-Si 系非晶質合金薄帯への絶縁抵抗と耐食性の付与を目的として、表面被膜の検討を行った。(1) $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}=3.5$ のリチウムシリケートのように薄帯に対して圧縮応力を付与する表面被膜は高い磁界まで恒透磁率を実現するが、鉄損を増加させるので変圧器鉄芯用には使えない。(2) $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}=7.5$ のリチウムシリケートは薄帯と機械的な相互作用を持たず磁気特性を劣化させないので、変圧器鉄芯用の非晶質合金薄帯に適した表面被膜を提供する。(3) アルミナゾルも薄帯とは機械的な相互作用を有しないが、窒素中の焼鈍では放出水分が表面結晶化を生じさせ鉄損を劣化させる。真空および空気中での焼鈍では表面結晶化の発生はなく、磁気特性の劣化も認められない。

Synopsis:

Surface coatings on $\text{Fe}_{79.5}\text{B}_{12}\text{Si}_{8.5}$ (mol %) amorphous alloy ribbons have been studied to obtain high insulating resistance and high corrosion resistance. (1) A surface coating of lithium silicate with a molecular ratio $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}=3.5$ has been found to induce compressive stress in the ribbons. It achieves constant permeability to an extent of approximately 2000 A/m and an increase in the iron loss of the amorphous alloy. (2) A surface coating of lithium silicate with $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}=7.5$ has no mechanical interactions with the ribbons and does not deteriorate magnetic properties. This surface coating is available for Fe-based amorphous alloy ribbons to be used for transformer core materials. (3) Although alumina sol surface coating has no mechanical interaction with the ribbons, water vapor evaporated from alumina sol during annealing in N_2 atmosphere causes surface crystallization and an increase in the iron loss of the ribbons. The surface crystallization and deterioration of magnetic properties have not been observed when the ribbons are annealed either in vacuum or in air.

に関して広範囲な探索を始めた。

Fe-B-Si 系非晶質合金薄帯は鉄芯形状に組み立て加工されたのち、通常 623 ないし 673 K での磁場焼鈍を施してから変圧器鉄芯として使用されるので、高温焼鈍過程で電気絶縁性を消失するような化学反応が生じる有機樹脂系の表面被膜は適用することができない。そこで無機系の表面被膜に的を絞って探索・検討を進めたところ、非晶質合金の磁気特性への影響の点で次の 2 系統に大別できることが分かった。

- (1) 非晶質合金薄帯に対して大きな圧縮応力を印加し透磁率を低下させるが、かなり高い磁界まで恒透磁率を実現する表面被膜。
- (2) 非晶質合金薄帯との間に機械的な相互作用をほとんど有せず、磁気特性には関与しない表面被膜。

本報告ではそれぞれについて代表的な例を述べる。またある種の表面被膜を施した非晶質合金薄帯の結晶化挙動には焼鈍雰囲気が著

* 平成元年 6 月 29 日原稿受付

しい影響を与え、その結果として非晶質合金薄帯の磁気特性にも関与することを見出したので、焼鈍雰囲気の影響についても報告する。

2 実験方法

2.1 非晶質合金薄帯の調整と表面処理

供試材の非晶質合金薄帯は、 $\text{Fe}_{79.5}\text{B}_{12}\text{Si}_{8.5}$ (mol %) 組成の熔融金属をスリット状ノズルから内部強制水冷構造の銅合金製冷却ロール直上に射出し、超急冷凝固させることによって作製した。板幅は50 mmであり、板厚はほぼ23 μm であった。

鑄造したままの非晶質合金薄帯表面を流水中でスポンジにより軽くこすったのち、直ちにロールコートで水溶液系のコーティング液を塗布し、473ないし573 Kでの乾燥・焼付処理を大気中で施し、次いで磁場焼鈍に供した。なお磁場焼鈍は、2枚のステンレス鋼板間に表面処理を施した $\text{Fe}_{79.5}\text{B}_{12}\text{Si}_{8.5}$ 非晶質合金薄帯をはさんで結束した後、1600 A/mの直流磁界中において673 Kで、3.6 ks行った。本実験での焼鈍方法は、Fe-B-Si系非晶質合金薄帯がトランス鉄芯材料として用いられる場合の、鉄芯組立工程後に施される焼鈍を想定したものである。焼鈍炉内のガス流量は $16.7 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ (1 l/min)とした。

2.2 磁気測定

磁気特性の測定には東英工業(株)製単板磁気測定器を用いた。サンプルの寸法は50 mm幅×150 mm長であった。なお、外力による磁気特性の変化を調べる際には、供試材長手方向の両端を磁気回路の外側で、粘着テープにより薄板に固定し、この薄板を介して重量を負荷しながら磁気測定を行った。

2.3 薄膜X線回折

表面結晶相の同定のために、表面近傍で感度の高い薄膜X線回折を用いた。X線発生器には理学電機(株)製RU-300 (回転対陰極はCu)を55 kV, 250 mAで使用した。試料は35 mm径のガラス板に貼りつけ、結晶配向性を考慮して、測定中は試料面法線のまわりに回転させた。入射角を2°に固定したSeemann Bohlinジオメトリとしたが、このときの試料に対する $\text{CuK}\alpha$ 線の侵入深さは約0.7 μm である。

2.4 メスbauer分光法

本実験に用いたメスbauer分光装置はレインジャー社製のMS-900であり、14.4 keVの γ 線は比例計数管で検出し、 γ 線源には約26 mCiの ^{57}Co を用いた。測定は室温において行い、速度の校正には $\alpha\text{-Fe}$ を用いた。

なお磁気モーメントの配向は次式から評価した⁹⁾。

$$\langle \theta \rangle = \frac{\pi}{2} - \sin^{-1} \left(\frac{\frac{3}{2} \times \frac{A_{2,5}}{A_{1,6}}}{1 + \frac{3}{4} \times \frac{A_{2,5}}{A_{1,6}}} \right)^{1/2}$$

ここで、 $\langle \theta \rangle$ は、 γ 線が試料面に垂直に入射した場合に、試料面と磁気モーメントのなす角度の平均値であり、 $A_{2,5}$ はピーク2とピーク5の平均面積、 $A_{1,6}$ はピーク1とピーク6の平均面積である。すなわち、 $A_{2,5}/A_{1,6} = 0$ ならば、磁気モーメントは試料面に対して垂直であり、 $A_{2,5}/A_{1,6} = 1.33$ ならば、平行であることを意味する。

2.5 フーリエ変換赤外分光法 (FTIR)

金属表面上の薄膜の同定を行うためにFTIRによる高感度反射法を用いた。用いた装置は、日本電子(株)製JIR-100で、試料室内部に設けた高感度反射用光学系における入射光は平行偏光、入射角度は80°で、分解能は4 cm^{-1} 、積算回数は200回、検出器にはMCT検出器を用いた。また参照スペクトルにはas cast材を同条件下で測定したものをを用いた。

3 実験結果と考察

3.1 圧縮応力を付与する表面被膜

圧縮応力をFe-B-Si系非晶質合金薄帯に付与する表面被膜の代表例として、 $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}$ モル比を3.5にした日産化学(株)製のリチウムシリケート-35 (LSS 35)を取り上げる。表面被膜の目付量は、リチウムシリケート水溶液の比重、あるいは塗布ゴムロールの回転速度および圧下量を変えることによって制御した。

3.1.1 LSS 35 表面被膜による磁気特性の変化

Fig. 1は $\text{Fe}_{79.5}\text{B}_{12}\text{Si}_{8.5}$ 非晶質合金の B - H 曲線に及ぼすLSS 35の被膜目付量の影響を示したものである。LSS 35の表面被膜を施すことによって、非晶質合金薄帯の B - H 曲線の勾配は急減し、透磁率が減少するとともにかなり高い磁場まで勾配は一定となり、恒透磁率の得られたことが分かる。

表面被膜を施さない $\text{Fe}_{79.5}\text{B}_{12}\text{Si}_{8.5}$ 非晶質合金薄帯の磁場焼鈍後の磁束密度 B_1 (100 A/mの磁場の強さでの値)は1.52 Tであり、鉄損 $W_{13/50}$ (1.3 T, 50 Hzでの値)は約0.1 W/kgであるが、LSS 35の表面被膜を目付量で約1 g/m²施すと、磁束密度 B_1 は0.35 Tに低下し、鉄損 $W_{13/50}$ は約0.4 W/kgに増大する。したがって、LSS 35の表面被膜は、Fe-B-Si非晶質合金薄帯を電力用変圧器の鉄芯素材として用いる場合には適用できないけれども、約2000 A/mという高い磁場まで恒透磁率が得られるので、通信機器用ろ波器やサイリスタの保護回路などの新たな用途を期待することができる。

上記したようなLSS 35被膜による磁気特性の変化を理解するために、磁場焼鈍後の裸の $\text{Fe}_{79.5}\text{B}_{12}\text{Si}_{8.5}$ 非晶質合金とLSS 35の表面被膜を目付量で2.6 g/m²施した非晶質合金に単軸引っ張り応力を

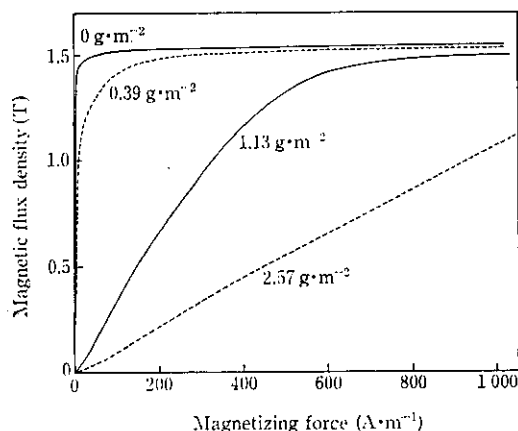


Fig. 1 Changes in B - H curves of $\text{Fe}_{79.5}\text{B}_{12}\text{Si}_{8.5}$ amorphous alloys with LSS 35 surface films of various film amounts annealed at 673 K for 3.6 ks in vacuum under a magnetic field

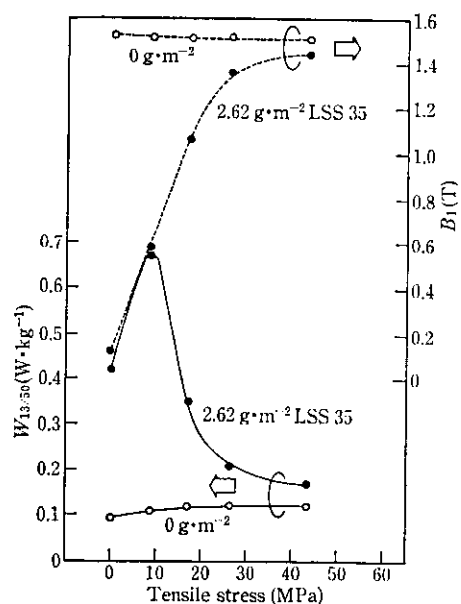


Fig. 2 Tensile stress dependence of magnetic properties of $\text{Fe}_{79.5}\text{B}_{12}\text{Si}_{8.5}$ amorphous alloys without and with LSS 35 surface films annealed at 673 K for 3.6 ks in vacuum under a magnetic field

付与しながら、磁束密度 B_1 および鉄損 $W_{13/50}$ を測定し、Fig. 2 に示した。磁場焼鈍後の表面被膜のない非晶質合金薄帯には張力を印加しても、磁束密度および鉄損にほとんど変化が見られない。これは Fe-B-Si 系非晶質合金薄帯のように正の磁歪を有する材料においては、張力の印加は磁化容易軸を長手方向にそろえるが¹⁰⁾、磁場焼鈍材では既にその状態に到達しているために、張力の効果は認められないものと考えられる。一方、LSS 35 の表面被膜を施した非晶質合金薄帯では、約 45 MPa の張力印加によって磁束密度 B_1 は 1.45 T に回復し、鉄損 $W_{13/50}$ も 0.17 W/kg まで改善される。すなわち、張力の印加によって、Fe-B-Si 系非晶質合金の磁気特性への LSS 35 被膜の悪影響はかなり軽減されることが分かる。低張力の領域ではむしろ鉄損の増大が観察されるが、これは表面被膜によって合金薄帯内に形成された不均一な応力場が、外部応力によってさらに乱される状態になったためと推定される。

表面処理技術によって Fe-B-Si 系非晶質合金薄帯に恒透磁率を発現させた報告例としては、合金中の不純物である 0.4% の Al を空気中での鍛造過程で表面酸化させ、薄帯面上に酸化膜を形成させる方法がある^{11,12)}。この恒透磁率発現も表面酸化膜によって、非晶質合金薄帯内部に圧縮応力場が発生したためと考えられる。

3.1.2 LSS 35 表面被膜によるメスバウアースペクトルの変化

Fig. 1 に示したように、LSS 35 の表面被膜を施すことによって、 $\text{Fe}_{79.5}\text{B}_{12}\text{Si}_{8.5}$ 非晶質合金の磁気異方性は顕著に増大した。本項ではメスバウアー分光法により、この試料の磁気モーメントの配向について検討する。

Fig. 3 は、透過法で測定したメスバウアースペクトルにおよぼす LSS 35 の被膜目付量の影響を示したものである。目付量の増大とともに、第 2、第 5 のピークの強度は著しく減少するのが分かる。図中に示した数字は $A_{2,5}/A_{1,6}$ 比である。磁場焼鈍後の裸の $\text{Fe}_{79.5}\text{B}_{12}\text{Si}_{8.5}$ 非晶質合金における $A_{2,5}/A_{1,6} = 1.25$ は、磁気モーメントが薄帯面内にはほぼ平行に配向していることを意味する。一方、LSS 35 の被膜目付量 2.3 g/m^2 では $A_{2,5}/A_{1,6} = 0.18$ であり、磁気モーメントは薄帯面に対してほとんど垂直に配向していることが分かる。これが前項で示した磁気異方性および鉄損の増大した原因である。

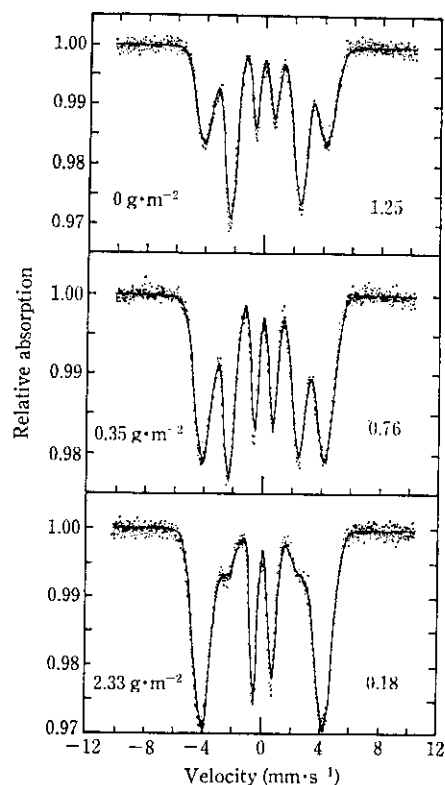


Fig. 3 Changes in Mössbauer spectra of $\text{Fe}_{79.5}\text{B}_{12}\text{Si}_{8.5}$ amorphous alloys with LSS 35 surface films of various film amounts annealed at 673 K for 3.6 ks in vacuum under a magnetic field (see text for the meaning of the numerical values)

このような磁気モーメントの配向におよぼす LSS 35 被膜の影響は、薄帯内部での圧縮応力場の形成によって理解することができる。すなわち、Fe-B-Si 系非晶質合金薄帯は大きな正の磁歪を有しているから、圧縮応力の付与によって磁気モーメントは面外方向に配向し¹³⁾、それにともない磁束密度 B_1 も低下したのである。これは最適焼鈍温度よりも高温域での焼鈍に際して生じた表面結晶層による磁性への影響と同じである¹⁴⁾。なお Fig. 2 に示した外部張力の影響は、LSS 35 被膜による圧縮応力を補償した結果として合理的に理解できる。

3.1.3 LSS 35 表面被膜による薄膜 X 線回折の変化

後述する表面結晶化との関連から、LSS 35 の表面被膜を施した非晶質合金薄帯の薄膜 X 線回折を測定したが、薄帯表面層に結晶相は検出されなかった。

3.2 圧縮応力を付与しない表面被膜

前項でも述べたように、Fe-B-Si 系非晶質合金薄帯は大きな正の磁歪を有しているから、薄帯と機械的に相互作用するような表面被膜の存在は電力用変圧器鉄芯の磁気特性には好ましくない影響を与えることが分かった。非晶質合金薄帯に圧縮応力を付与しない表面被膜として、アルミナゾルを主成分とする日産化学(株)製の AS 200 と、 $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}$ モル比を 7.5 にした日産化学(株)製のリチウムシリケート-75 (LSS 75) を取り上げる。

3.2.1 LSS 75 表面被膜による磁気特性の変化

$\text{Fe}_{79.5}\text{B}_{12}\text{Si}_{8.5}$ 非晶質合金に LSS 75 の表面被膜を目付量で 0.3 g/m^2 ほど処理したのち、真空雰囲気中において 673 K、1600 A/m での磁場焼鈍を 3.6 ks 施した場合、Fig. 4 に示すように、磁束密度 B_1 および鉄損 $W_{13/50}$ は表面被膜を施さない非晶質合金とほとんど同じ

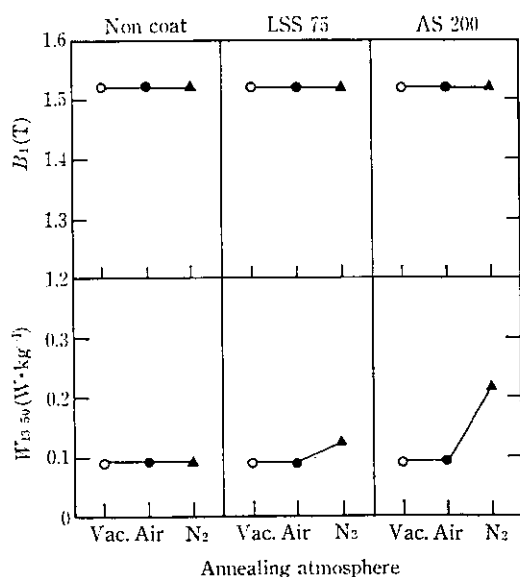


Fig. 4 Magnetic properties of $\text{Fe}_{79.5}\text{B}_{12}\text{Si}_{8.5}$ amorphous alloys without surface film and with LSS 75 or AS 200 surface films of about 0.3 g/m^2 annealed at 673 K for 3.6 ks in various annealing atmospheres under a magnetic field

であった。すなわち、LSS 75 の表面被膜では前述した LSS 35 と異なり、Fe-B-Si 系非晶質合金薄帯の磁気特性への悪影響は認められない。換言すれば、LSS 75 の表面被膜は非晶質合金に対して圧縮応力を付与していないと考えられる。

さらに LSS 75 の表面被膜の場合、Fig. 4 に示されるように、後述する AS 200 と異なり焼鈍雰囲気を変えても磁気特性への悪影響はわずかであり、また空気中での焼鈍では鉄損劣化は見られなかった。ところで、電力用変圧器の鉄芯として非晶質合金薄帯を使用する場合、表面被膜の役割は積層した非晶質合金薄帯の層間絶縁抵抗を増加させて、渦電流損を低下させることである。しかしながら本報における磁気特性の実験データはすべて単板測定によるので、この効果を確認することはできない。すなわち、単板測定において表面被膜が磁気特性を損なわなければ、その表面被膜は良しと判断される。したがって、Fe-B-Si 系非晶質合金薄帯を電力用変圧器の鉄芯素材として用いる際の表面被膜として、LSS 75 は必要条件を満足していることが分かる。

3.2.2 LSS 75 表面被膜によるメスバウアースペクトルの変化

Fig. 5 は LSS 75 の表面被膜を処理してから磁場焼鈍を施した Fe-B-Si 系非晶質合金薄帯のメスバウアースペクトルであるが、 $A_{2.5}/A_{1.6}$ 比は表面被膜を施さない非晶質合金のそれとほとんど同じであり、1.27 であった。すなわち、磁気モーメントは薄帯の面内にはほぼ平行であり、しかも LSS 75 の表面被膜の存在は Fe-B-Si 系非晶質合金薄帯内部の磁気モーメントの配向に影響を与えなかったことが分かる。前項で述べたように、これは LSS 75 の表面被膜が非晶質合金に対して圧縮応力を付与していないことに対応する。

3.2.3 LSS 75 表面被膜による薄膜 X 線回折の変化

LSS 75 の表面被膜を施してから、真空および窒素雰囲気中において 673 K で磁場焼鈍した非晶質合金表面からの X 線回折を Fig. 6 に示した。いずれの場合にも結晶相の存在を示唆する回折ピークは検出されなかった。すなわち、著しい表面結晶化は生じていないと考える。なお 22 度付近の弱いハローは LSS 75 の表面被膜によるものであり、その強度は被膜目付量に比例している。

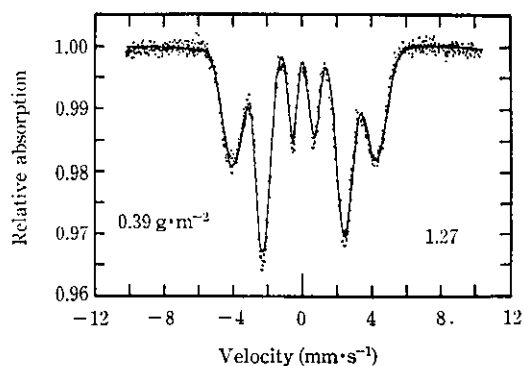


Fig. 5 Mössbauer spectrum of $\text{Fe}_{79.5}\text{B}_{12}\text{Si}_{8.5}$ amorphous alloys with LSS 75 surface film annealed at 673 K for 3.6 ks in vacuum under a magnetic field (see text for the meaning of the numerical value)

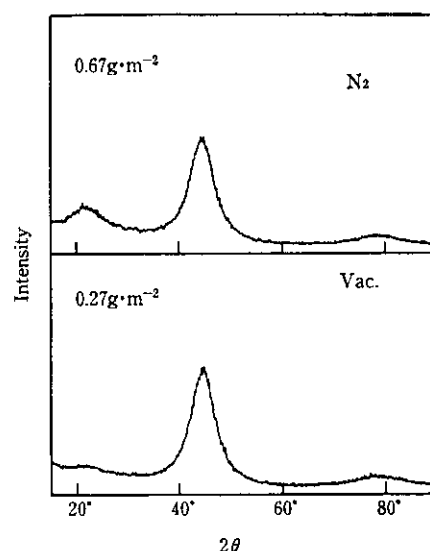


Fig. 6 X-ray diffraction patterns from $\text{Fe}_{79.5}\text{B}_{12}\text{Si}_{8.5}$ amorphous alloys with LSS 75 surface film annealed at 673 K for 3.6 ks in N_2 and vacuum atmospheres

3.2.4 AS 200 表面被膜による磁気特性の変化

$\text{Fe}_{79.5}\text{B}_{12}\text{Si}_{8.5}$ 非晶質合金に AS 200 の表面被膜を目付量で 0.3 g/m^2 ほど処理したのち、真空雰囲気中において 673 K、1600 A/m の磁場焼鈍を 3.6 ks 施した場合、Fig. 4 に示すように、磁束密度 B_1 および鉄損 $W_{13/50}$ は表面被膜を施さない非晶質合金とほとんど同じであった。すなわち、AS 200 の表面被膜でも真空中で磁場焼鈍した場合には、前述した LSS 35 と異なり、Fe-B-Si 系非晶質合金薄帯の磁気特性への悪影響は認められない。換言すれば、AS 200 の表面被膜も非晶質合金に対して圧縮応力を付与していないと考えられる。

3.2.5 AS 200 表面被膜での焼鈍雰囲気の影響

しかしながら、Fig. 4 に示されるように、AS 200 の表面被膜を施した $\text{Fe}_{79.5}\text{B}_{12}\text{Si}_{8.5}$ 非晶質合金を窒素雰囲気中で磁場焼鈍すると、磁束密度 B_1 はほとんど変化しないが、鉄損 $W_{13/50}$ の著しい劣化が生じ、 0.2 W/kg 以上に増大する。一方、真空中および空気雰囲気中での磁場焼鈍では磁気特性の劣化は認められない。このように、焼鈍雰囲気によって非晶質合金薄帯の磁気特性への影響が大きく異なる。

るのが、AS 200 表面被膜の特徴である。焼鈍における真空および酸素含有雰囲気中の有利性は Fe-B-Si 系非晶質合金薄帯に処理された磷酸・クロム酸塩系表面被膜でも報告されている³⁾。

ところで、窒素雰囲気中での焼鈍による磁気特性の劣化について検討したところ、AS 200 を薄帯表面に直接処理しなくても、AS 200 被膜に隣接して Fe-B-Si 系非晶質合金薄帯を配置し、そのまま窒素雰囲気中で焼鈍するだけで同程度の鉄損劣化の生じることが分かった。すなわち、AS 200 の表面被膜を施した Fe-B-Si 系非晶質合金の磁気特性におよぼす焼鈍雰囲気の影響は、表面被膜との直接的な機械的相互作用によるものではないことが分かる。

3.2.6 表面結晶化現象への AS 200 表面被膜の影響

Fe-B-Si 系非晶質合金の磁気特性および表面結晶化におよぼす焼鈍雰囲気の影響について、著者らは先に報告¹⁵⁾した。すなわち、焼鈍雰囲気中に水分が含まれていると、非晶質合金表面層の B を優先的に選択酸化し、酸化膜直下には B 濃度の低い領域を形成する。この脱 B 層の結晶化温度は極めて低いから、焼鈍に際して非晶質合金薄帯の表面層は容易に結晶化し、 α -Fe を生成することになる。表面結晶相の密度は非晶質合金よりも大きく、薄帯表面層は結晶化にともない収縮するので、非晶質合金薄帯内部には圧縮応力場が形成され鉄損は劣化する。

Fig. 4 に示したように、AS 200 の表面被膜を施した非晶質合金薄帯では磁気特性におよぼす焼鈍雰囲気の影響が顕著である。上記したメカニズムでこの現象を考察するために、薄膜 X 線回折を測定し Fig. 7 に示した。真空雰囲気中で磁場焼鈍した非晶質合金の表面には結晶質による回折ピークは認められないが、窒素雰囲気中で焼鈍した $\text{Fe}_{79.5}\text{B}_{12}\text{Si}_{8.5}$ 非晶質合金薄帯の表面には α -Fe による回折ピークが明瞭に検出される。このような焼鈍雰囲気による差異は AS 200 の主成分であるアルミナゾルの熱分解挙動から合理的に理解できる。すなわち、Fig. 8 は室温で乾固させた AS 200 の熱重量分析曲線であるが、500 K (焼付) から 673 K (焼鈍) への昇温過程で 10% 程

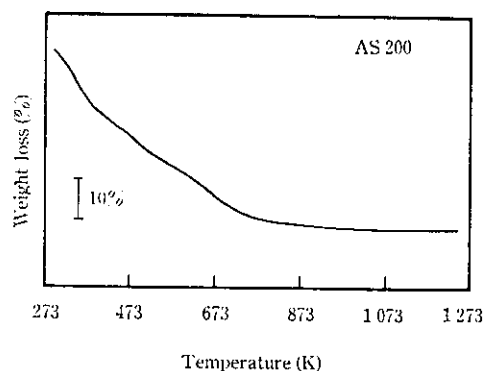


Fig. 8 Thermogravimetric analysis curve of AS 200 dried at room temperature

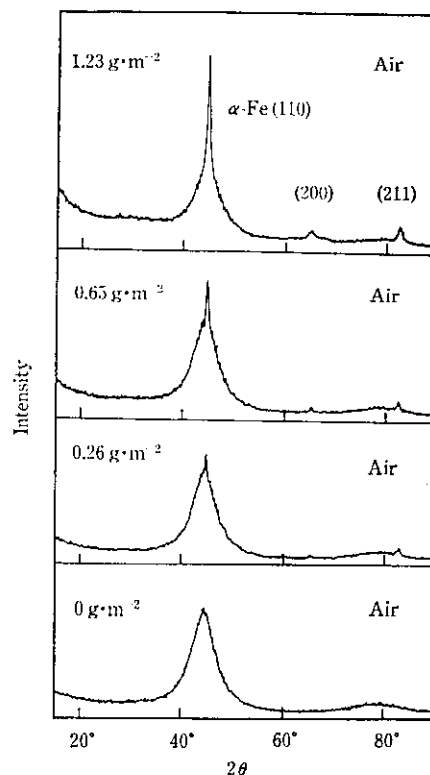


Fig. 9 Changes in X-ray diffraction patterns from $\text{Fe}_{79.5}\text{B}_{12}\text{Si}_{8.5}$ amorphous alloys with AS 200 surface films of various film amounts annealed at 673 K for 3.6 ks in air

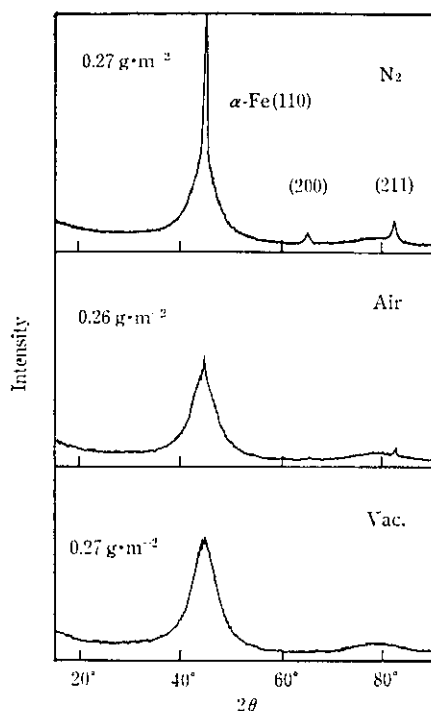


Fig. 7 Changes in X-ray diffraction patterns from $\text{Fe}_{79.5}\text{B}_{12}\text{Si}_{8.5}$ amorphous alloys with AS 200 surface films annealed at 673 K for 3.6 ks in various annealing atmospheres

度の水分放出にともなう重量減少を示す。したがって、窒素雰囲気中で焼鈍した場合には AS 200 被膜を施した非晶質合金の表面は高露点雰囲気中にさらされることになる。既報で詳述したように、これは Fe-B-Si 系非晶質合金薄帯の表面が結晶化されやすくなる環境の 1 つである。一方、真空雰囲気の場合には、加熱中に AS 200 から放出された水分は系外に持ち去られるために、表面結晶化には至らないと考えられる。

この観点からすれば、空気雰囲気中で焼鈍した場合も放出された水分は雰囲気中に滞留するから、窒素雰囲気中での焼鈍と同程度の表面結晶化が観察されてもよいはずであり、Fig. 7 の実験結果と矛盾する。Fig. 9 に見るように、空気雰囲気中で焼鈍した場合、表面結晶化の程度は AS 200 の被膜目付量に依存する。すなわち、被膜目付量が 0.3 g/m^2 以下では結晶質の回折ピークはほとんど検出されないが、目付量の増加とともに若干の表面結晶化が進行するよう

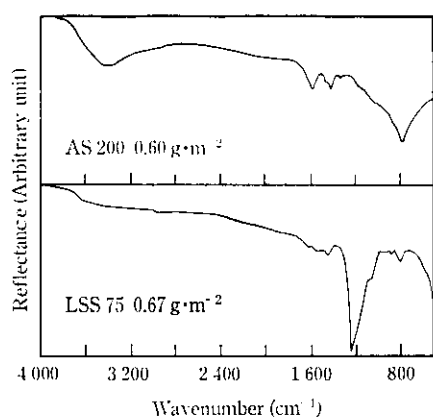


Fig. 10 Infrared reflection spectra from LSS 75 and AS 200 surface films on $\text{Fe}_{79.5}\text{B}_{12}\text{Si}_{8.5}$ amorphous alloys baked at 473 K for 300 s in air

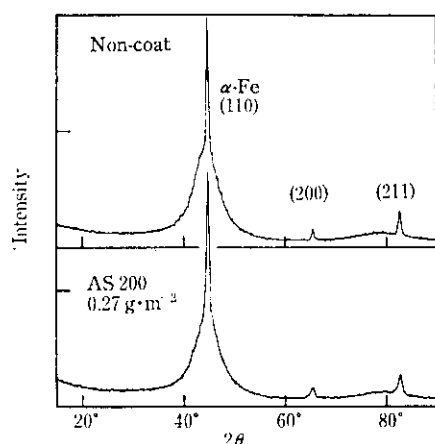


Fig. 11 X-ray diffraction patterns from $\text{Fe}_{79.5}\text{B}_{12}\text{Si}_{8.5}$ amorphous alloys without surface film and with AS 200 annealed side by side at 673 K for 3.6 ks in N_2 atmosphere

になる。これらの実験事実から、空気雰囲気による表面結晶化の抑制は、雰囲気中の酸素によって形成される酸化膜が合金中のBの選択酸化を防ぎ、表面結晶化の原因となる低B濃度領域の生成を抑制したためと考えられる。

ところで、LSS 75の表面被膜の場合には、Fig. 6に見たように、真空および窒素雰囲気中のいずれでもFe-B-Si系非晶質合金薄帯での表面結晶化は認められなかった。これは焼付後の表面被膜の赤外反射スペクトル (Fig. 10) における 3400 cm^{-1} および 1600 cm^{-1} の H_2O に基づく吸収ピークの強度から明らかなように、LSS 75の含水量は極めて少なく、したがって、焼鈍過程での放出水分量も僅少なためと考えられる。

前項において、AS 200表面被膜を薄帯表面に直接処理しなくても、AS 200被膜に隣接したFe-B-Si系非晶質合金薄帯はそのまま窒素雰囲気中で焼鈍されるだけで、磁気特性の劣化が生じると述べた。その結果から、AS 200の表面被膜を施したFe-B-Si系非晶質合金の磁気特性におよぼす焼鈍雰囲気の影響は、表面被膜との機械的な相互作用によるものではないと結論した。この結論は Fig. 11に示されるX線回折の結果からも妥当である。すなわち、AS 200は非晶質合金薄帯の表面に直接処理されていなくても、隣接したFe-

B-Si系非晶質合金薄帯の表面には窒素雰囲気中での焼鈍の過程で結晶層が形成される。これは前述したAS 200からの放出水分を表面結晶化の原因とするメカニズムにより合理的に理解される。一方、LSS 75の場合には、表面被膜を直接施された非晶質合金薄帯の表面と同様に、同一の雰囲気中にさらされた薄帯の表面でも結晶化されることはない。

以上に考察したように、AS 200およびLSS 75の表面被膜を施した $\text{Fe}_{79.5}\text{B}_{12}\text{Si}_{8.5}$ 非晶質合金の表面結晶化への焼鈍雰囲気の影響は、既報¹⁵⁾で述べたメカニズムによってよく理解できる。

3.3 表面被膜の差異

前述したように、非晶質合金薄帯の磁気特性におよぼす表面被膜の影響はその種類によって著しく異なる。Fe-B-Si系非晶質合金薄帯は大きな正の磁歪を有することから、磁気特性への関与は多くの場合機械的な相互作用の結果として生じることを実験事実として見てきた。すなわち、表面被膜の磁気特性への影響の仕方は次のようにまとめることができる。

- (1) 非晶質合金薄帯に圧縮応力を付与し、非晶質合金の磁歪を介して磁気特性に関与する。(LSS 35)
- (2) 非晶質合金薄帯の表面近傍における結晶化を助長し、表面結晶相と非晶質合金における密度および熱膨張係数の差から、非晶質合金薄帯の内部に応力場を形成し、磁歪を介して磁気特性に関与する。(窒素雰囲気中で焼鈍されたAS 200)
- (3) 機械的な相互作用がなく、非晶質合金薄帯の磁気特性には直接的な影響を与えない。(LSS 75, 真空中で焼鈍されたAS 200)

本項では、非晶質合金薄帯の磁気特性におよぼす影響が異なる表面被膜自身の違いについて検討する。

3.3.1 リチウムシリケート

リチウムシリケート水溶液は $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}$ のモル比によって乾固物の性状が顕著に変化する。すなわち、 $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}$ モル比の大きい領域(LSS 75)ではリチウムシリケートはコロイダルシリカに似た特性を有し、被膜の密着性は劣るが、耐水性は良好になる。 Li_2O 量の増加とともに、乾固物はリチアガラスに似た性状を獲得し、強度は上昇して、基板との密着性も増大することが知られている¹⁶⁾。

これは本報の実験結果とよく対応する。すなわち、LSS 75は目付量 1.5 g/m^2 以上の表面被膜をFe-B-Si系非晶質合金薄帯に施すと剥離してしまう。現実的には 1 g/m^2 以下にする必要がある。非晶質合金薄帯と機械的な相互作用を有しないのは、このように被膜自身が軟らかく、密着も強固でないためと考えられる。これに対してLSS 35は被膜強度が大きく、また密着性も高く目付量 10 g/m^2 でも剥離することがない。さらにリチウムシリケートのような水溶性アルカリ金属の珪酸塩では、被膜形成過程で多量の水分子を放出して大きく収縮するために、合金薄帯内部に圧縮応力場を形成することができるのである。

3.3.2 アルミナゾル

AS 200は CH_3COO^- で安定化されたアルミナゾルであり¹⁷⁾、Fig. 10の赤外反射スペクトルにも見られるように多量の構造水・付着水を含んでいる。したがって、表面被膜の非晶質合金薄帯への密着性は良好であるが、構造は柔らかく、乾固物はポーラスになり強度は高くない。したがって、焼鈍中に放出された水分による二次的な表面結晶化現象が生じない限り、LSS 75と同様に非晶質合金薄帯とは機械的な相互作用を有しない。Fig. 8の熱重量分析曲線に示したように、アルミナゾルからの水分の放出は広い温度範囲で生じ、水の結合エネルギー分布は極めて広い。これが薄帯周辺で雰囲気の滞留する窒素中での焼鈍ではFe-B-Si系非晶質合金表面でBの選択

酸化が生じて、表面結晶化に至る原因である。

3.4 変圧器用の非晶質合金薄帯に適した表面被膜

電力用変圧器の鉄芯に用いる非晶質合金の基本組成は、今後若干の工夫があるにしても、要求される飽和磁束密度、鉄損、耐熱性および価格などの要因から Fe-B-Si 系に限定されることが考えられる。Fe-B-Si 系非晶質合金薄帯の磁歪は Fe 量に比例し、その値は極めて大きい¹⁰⁾。本報中で繰り返し記述したように、Fe-B-Si 系非晶質合金薄帯は表面被膜と機械的な相互作用を持つと、その磁気特性は劣化することになる。したがって、磁気特性の観点から表面被膜に要求される特性は次のようにまとめられる。

- (1) 表面被膜の熱膨張係数が基板となる非晶質合金薄帯とほぼ同じであり、非晶質合金薄帯の内部に圧縮応力場を形成しない。
- (2) 表面被膜内の含水量が少なく、あるいは少なくとも焼鈍過程での水分の放出量が少なく、非晶質合金薄帯の表面結晶化を助長しない。ただし、この表面結晶化は焼鈍雰囲気中の工夫によって、ある程度抑制することができる。
- (3) 占積率を損なわない程度の膜厚で、層間抵抗を増大させる。

4 結 論

Fe_{79.5}B₁₂Si_{9.5} 非晶質合金薄帯の磁気特性におよぼす表面被膜の影響について調べ、次のような結論を得た。

- (1) リチウムシリケート-35 のように Fe-B-Si 系非晶質合金薄帯に圧縮応力場を形成する表面被膜は、薄帯内部の磁気モーメントを面に垂直に配向させることによって、磁束密度 B_1 を低下させ、高い磁場まで恒透磁率を発現させるとともに、鉄損 $W_{13/50}$ を増大させる。
- (2) リチウムシリケート-75 の表面被膜は Fe-B-Si 系非晶質合金薄帯と機械的な相互作用を持たず、また焼鈍雰囲気にかかわらず表面結晶化も誘起しないので、非晶質合金薄帯の磁気特性に影響を与えることが少ない。変圧器用の非晶質合金には適した表面被膜である。
- (3) アルミナゾル-200 の表面被膜は Fe-B-Si 系非晶質合金薄帯と機械的な相互作用を持たないが、焼鈍過程で水分を放出し窒素雰囲気中では表面結晶化を助長して、鉄損 $W_{13/50}$ を劣化させる。しかし真空中および空気雰囲気中での焼鈍では表面結晶化は抑制され、非晶質合金薄帯の磁気特性に影響を与えることも少ない。

参 考 文 献

- 1) L. Lowdermilk, M. P. Sampat and W. D. Nagel: "Amorphous Transformer Symposium", CRIEPI/EPRI, Tokyo (1989), 174
- 2) 土屋英司: 電気学会雑誌, **104** (1984) 3, 185
- 3) Y. Okazaki, S. Kousaka, E. Sakuma, H. Kanno and T. Hayashi: "Rapidly Solidified Materials", ed. by P. W. Lee and R. S. Carbonara, ASM, (1985), 227
- 4) H. J. Price, M. H. Price and K. J. Overshott: *IEEE Trans. Mag.*, **MAG-19** (1983) 5, 1943
- 5) A. Kosturiak, L. Potocky, R. Mlynek, J. Gajdek, A. Lovas, E. Kisdi-Koszo and L. F. Kiss: *J. Magn. Magn. Mat.*, **41** (1984), 105
- 6) A. Zenko, A. Kosturiak and P. Dukaj: *IEEE Trans. Mag.*, **MAG-20** (1984) 5, 1326
- 7) D. M. Nathasingh, C. H. Smith and A. Datta: *IEEE Trans. Mag.*, **MAG-20** (1984) 5, 1332
- 8) Y. Okazaki, H. Kanno, S. Kousaka and E. Sakuma: *IEEE Trans. Mag.*, **MAG-23** (1987) 5, 3515
- 9) N. Saegusa and A. H. Morrish: *J. Magn. Magn. Mat.*, **31** (1983), 1555
- 10) M. August: *Phys. Stat. Sol. (a)*, **103** (1987) 1, 231
- 11) C. Kaido, T. Yamamoto, Y. Okazaki, M. Tatsukawa and K. Ohmori: "Proc. 4th Int. Conf. Rapidly Quenched Metals", ed. by T. Masumoto and K. Suzuki, Japan Inst. Metals, (1982), 957
- 12) H. C. Fiedler, J. D. Livingston and S. C. Huang: *J. Magn. Magn. Mat.*, **26** (1982), 157
- 13) H. N. Ok and A. H. Morrish: *Phys. Rev. B*, **23** (1981) 5, 2257
- 14) 北野策子, 前田千寿子, 清水真人, 小林真司, 森戸延行: 日本金属学会誌, **53** (1989) 5, 258
- 15) 森戸延行, 前田千寿子, 鈴木敏子, 山下孝子: 日本金属学会誌, **52** (1988) 4, 420
- 16) 竹内栄次: 洗淨設計, (1982) 秋季, 1
- 17) 日産化学工業(株)カタログ: アルミナゾル
- 18) S. Ito, K. Aso, Y. Makino and S. Uedaira: *Appl. Phys. Lett.*, **37** (1980) 7, 665