

平成 30 年 5 月 25 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K18244

研究課題名(和文) 無容器凝固プロセスを用いた鉄系非晶質材料の組織制御指針の構築

研究課題名(英文) Nano-structural control of iron-based non-equilibrium materials by container-less solidification process

研究代表者

吉年 規治 (Yodoshi, Noriharu)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：60586494

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、無容器凝固プロセスを用いて、鉄系非晶質材料を過冷却液体の熱的安定性および核発生の観点から評価・分析することにより、ナノ組織制御の可能性、および、内部組織構造と磁気特性の関係性を明らかにすることを目的とした。

種々の鉄系合金の中でFe₇₆Si₉B₁₀P₅ヘテロアモルファス合金が優れたアモルファス形成能を示し、内部に高密度にクラスターを内包している可能性が実験的に確認された。また、適当な熱処理を行うことによりナノ結晶化させることが可能であり、優れた軟磁気特性を発現することが確認された。さらに、微量な銅元素を添加することにより、ナノ組織制御ができる可能性についても明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this study, we evaluate iron-based non-equilibrium materials from the viewpoint of thermal stability and nucleation generation in supercooled liquid by using a container-less solidification process. The aims of this study were to clarify a possibility of nano-structural control, the relationship between the nano-structure and the magnetic properties. Among various iron-based alloys, the Fe₇₆Si₉B₁₀P₅ hetero-amorphous alloy exhibits excellent amorphous forming ability, and the possibility that the high densed clusters are embedded inside is experimentally confirmed. In addition, it was confirmed that nano-crystallization can be achieved by performing an appropriate heat treatment, and excellent soft magnetic properties are exhibited. We also clarified the possibility of nano-structure control by adding minor copper element.

研究分野：非平衡材料、粉末冶金

キーワード：amorphous alloy metallic glass soft magnetic material containerless process mono-dispersed particle nanocrystallization

1. 研究開始当初の背景

アモルファス合金、金属ガラス合金に代表される非晶質系材料はその特異な構造および特性に多くの注目を浴び、広く研究対象とされてきた。高温状態にある合金溶湯を急冷凝固させ、液体構造を凍結することにより得られる非晶質材料は、種々の添加元素を加えるなど、液体構造を保つための臨界冷却速度をより遅くすることにより、鉄系合金を含む様々な合金系で非晶質構造が安定的に得られるようになってきた。

近年、鉄系非晶質材料を研究対象としてナノヘテロ構造を取り入れることで準安定状態とする新たなアモルファス相の安定化法が開発され、過度な合金化に頼らないアモルファス化が実現されている^[1]。また、ヘテロアモルファスに高濃度に内包する α -Fe を適度な熱処理によりナノ結晶化させ、互いに成長しようとするナノ結晶相が一定に分散した準安定状態を意図的に作り出すことで機械的特性や磁気的特性を改良したナノ結晶合金の開発も報告されている。これにより重量比率で 90~95% 程度の高鉄濃度合金においても安定した過冷却液体構造を作ることが可能となっており、鉄系非晶質材料の実用化研究もすでに開始されている^[2]。しかしながら、非平衡組織のわずかな構造の差異が軟磁気特性に大きな影響を及ぼすため、均質なアモルファス中に意図的にクラスターを均質に導入させることは技術的に可能であることが示されているものの、詳細な組織形成メカニズムやその組織と磁気特性との関係性は依然として不明である。したがって、工業的応用を考慮すると、再現性良く高精度に組織制御された試料を作製できる方法を確立し、組織制御技術の開発と、ナノ組織と物性との関係性に関する基礎学理の探求は不可欠である。

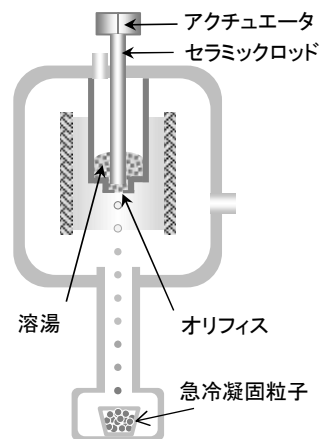
2. 研究の目的

本研究では、無容器凝固プロセスを用いて核発生のプロセス的要因を分離し、鉄系非晶質材料（アモルファス、金属ガラス、ヘテロアモルファスおよびナノ結晶材料）を過冷却液体の熱的安定性および核発生の観点から評価・分析することにより、体系的な組織制御指針を構築することを目的とした。また、その内部組織構造と磁気特性の関係性について明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、高純度の Fe, Co, B, Si, Fe₃P, Nb, Cu 粒状原料を秤量した後に、Ar ガス雰囲気下で高周波溶解を行い、各種 [(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{0.75}Si_{0.05}B_{0.2}]₉₆Nb₄、Fe₇₆Si₉B₁₀P₅、(Fe₇₆Si₉B₁₀P₅)_{99.75}Cu_{0.25}、(Fe₇₆Si₉B₁₀P₅)_{99.5}Cu_{0.5} 母合金を作製した。その後、作製した母合金を用いて図 1 に示すようなパルス圧力付加オリフィス噴射法 (POEM) により、同一粒径を有する急冷凝固単分散粒子を作製した^[3]。

(a)



(b)

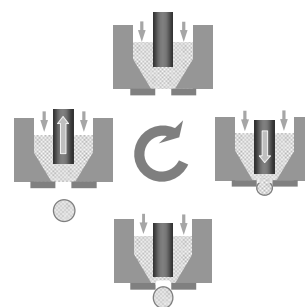


図 1 本研究で用いた無容器凝固プロセス (パルス圧力付加オリフィス噴射法)

(a) 模式図、(b) 液滴形成メカニズム

得られた粒子は、光学顕微鏡 (OM)、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて粒子の形状・寸法評価および表面観察を行い、X 線回折法 (XRD)、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて内部構造の評価を行った。粒子の熱分析には示差走査熱量計 (DSC) を用いて高純度 Ar ガスフロー下で行った。また、急速加熱と急速冷却が可能な炉を用いて、それぞれ粒子の熱処理を行った後に、XRD、TEM を用いて熱処理した粒子の内部構造の評価を行った。磁気特性については、As-Quenched の状態 (未熱処理の急冷まま材) と熱処理を行った粒子のそれぞれの単粒子を用いて振動試料型磁気力計 (VSM) により測定した。

4. 研究成果

(1) 鉄系非晶質粒子の作製と過冷却液体の安定性

単分散粒子の大量合成が可能なドロップチューブ法 (パルス圧力付加オリフィス噴射法) を採用し、核発生要因を抑制した条件下での種々鉄系合金 (金属ガラス合金 (Fe-Co-Si-B-Nb)、ヘテロアモルファス合金 (Fe-Si-B-P)、ナノ結晶合金 (Fe-Si-B-P-Cu)) の急冷凝固粒子の作製が可能なプロセス条件を明らかにした。図 2 は Fe₇₆Si₉B₁₀P₅ 金属ガ

ラス粒子単分散粒子の SEM 観察像を示したものであるが、粒径のそろった球形状をしていることが見て取れる。特に、金属ガラス合金 (Fe-Co-Si-B-Nb) およびヘテロアモルファス合金 (Fe-Si-B-P) については冷却速度の影響を調査するため、異なる液滴粒径 (100~800 μm) の単分散粒子を異なるガス種 (Ar/He ガス) の条件下で作製を行った。複数の条件下で作製した冷却速度の異なる単分散粒子の冷却速度と内部組織の関係性について、構造解析 (X 線回折法、透過型電子顕微鏡) や DSC 熱分析装置を用いて詳細に評価した結果、同一組成合金での冷却速度の変化による内部構造の違いについて明らかにすることができた。なかでも、ヘテロアモルファス合金 (Fe-Si-B-P) の臨界冷却速度が非常に小さく (約 550 K/s 以下)、高いアモルファス形成能を有していることが明らかとなり工業的応用が十分に期待できるものと判断された^[4]。さらに、ヘテロアモルファスの内部構造を推定するために、球形粒子 1 つを用いた過冷却液体温度域での単粒子圧縮試験を行い、図 3 に示した過冷却液体の粘性係数について評価することに成功した。フラジリティの調査を行った。その結果、ヘテロアモルファス合金 ($\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{P}_5$) の最小到達粘性係数

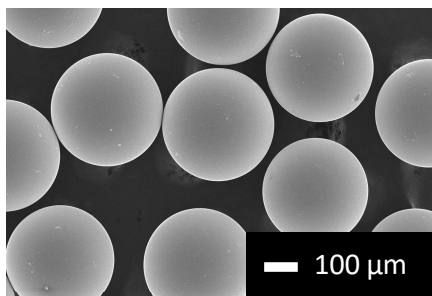


図 2 単分散 $\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{P}_5$ 金属ガラス粒子の SEM 観察像

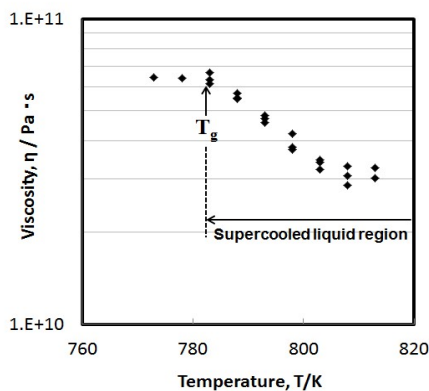


図 3 単粒子圧縮試験により評価した $\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{P}_5$ 金属ガラスの粘性係数の温度依存性^[5]

は金属ガラス合金 (Fe-Co-Si-B-Nb) と比較して約 1 桁大きな値となった。また、過冷却液体の粘性の温度依存性は、非常に strong な挙動を示し、フラジリティパラメータ m の値も小さい値となることが明らかとなった。この結果は、ヘテロアモルファス合金 ($\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{P}_5$) が多数のクラスターを高密度に内包していることを意味しているものと推定された^[5]。

(2) ナノ組織構造制御と磁気特性評価

ヘテロアモルファス合金 ($\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{P}_5$) における、熱処理による内包するクラスターのナノ結晶化挙動を明らかにし、内部組織構造の変化が及ぼす磁気特性について調査を行った。その結果、熱処理によって粒子は内部に平均結晶粒径 25~30 nm 程度のナノ結晶相が析出し、同組成のリボン材と比較して微細な結晶相が高密度に析出することが明らかとなった。また、1 つの粒子を用いて VSM による磁気特性評価を行うことに成功した。図 4 は $\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{P}_5$ 単粒子およびリボン材の飽和磁束密度の熱処理温度依存性を示したものであるが、適当な熱処理を施すことにより、1 粒子の飽和磁束密度として最大で平均 1.64 T を示し、同組成のリボン材よりも高い飽和磁束密度となることが明らかとなった^[6]。これは粒子が無容器凝固に起因して表面や内部に均一なアモルファス構造を形成しているために、強磁性の $\alpha\text{-Fe}$ の析出頻度が多くなっているものと考えられた。

次に、強磁性の $\alpha\text{-Fe}$ の析出頻度を増加させるため、Cu を微量添加した ($\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{P}_5$)_{99.75}Cu_{0.25}、($\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{P}_5$)_{99.5}Cu_{0.5} 単分散粒子を作製し、同様に内部組織と磁気特性評価を行った。その結果、Cu を 0.25 at% 添加した粒子は内部に完全なアモルファス構造を形成していたが、Cu を 0.5 at% 添加した粒子はガラス形成能の低下により、As-Quenched の状態(未熱処理の急冷まま材)で一部結晶化が生じていることが明らかとなった。また、磁気特性評価結果より、Cu を添加した粒子は常磁性の Fe-B 系化合物相の析出量が減少しているため合金の磁気特性は向上し、Cu を 0.25 at% 添加した粒子の

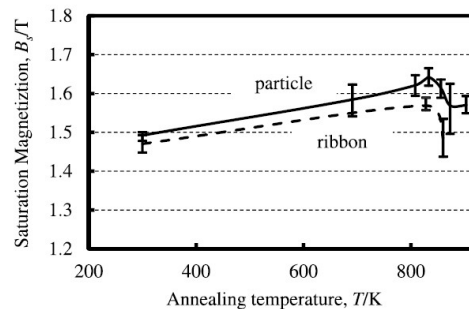


図 4 $\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{P}_5$ 単粒子およびリボン材の飽和磁束密度の熱処理温度依存性^[6]

最大の飽和磁束密度は 1.69 T を示した。しかし、Cu を 0.5 at% 添加した粒子は As-Quenched の状態ですでに一部結晶化が進行していたために、熱処理過程で化合物相への相変態が進行し、熱処理による飽和磁束密度の上り幅は小さくなる結果となった。

さらに詳細なナノ結晶組織を評価するために行った TEM の観察結果からは、Cu を添加した粒子は熱処理を行うとどちらも結晶粒径が 50 nm 以上の粗大な化合物相の析出量が減少していることが確認され、ナノ結晶相数密度の測定からもナノ結晶相の析出頻度が増加していることが確認された。しかし、Cu を添加した粒子は 10 nm 程度の微細な結晶相の析出量も減少しているために合金全体の平均結晶粒径は $\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{P}_5$ 単分散粒子とほぼ同じ値を示した。したがって、本研究においては Cu の添加によるナノ結晶組織へ与える効果としては、組織の微細化ではなく、結晶粒径の粒度分布を狭くし、結晶相の数密度を上昇させるということが明らかとなった。また、磁気特性評価より、Cu を添加した粒子は常磁性の Fe-B 系化合物相の析出量が減少しているために合金の磁気特性は向上し、Cu を 0.25 at% 添加した粒子の最大の飽和磁束密度は最大で 1.69 T を示した。しかし、Cu を 0.5 at% 添加した粒子は As-Q の状態ですでに一部結晶化が進行していたために、熱処理過程で化合物相の析出が進行し、熱処理による飽和磁束密度の上り幅は小さくなる結果となった。

以上の結果から、種々の Fe 系合金の中で $\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{P}_5$ ヘテロアモルファス合金が優れたアモルファス形成能を示すことが明らかとなり、また、本合金が内部に高密度にクラスターを内包している可能性があることが実験的に確認された。この内包するクラスターに起因して、適当な熱処理によりナノ結晶化させることが可能であり、熱処理後にさらに優れた軟磁気特性を発現することを、1 粒子を用いた磁気特性評価により確認した。さらに、Cu を 0.25 at% 添加することにより、ナノ結晶粒の粒度分布を小さくすることが可能であり、ナノ組織制御ができる可能性についても明らかにした。

<引用文献>

- [1] A. Makino, T. Kubota, C. Chang, M. Makabe, *Materials Transaction, FeSiBP Bulk Metallic Glasses with Unusual Combination of High Magnetization and High Glass-Forming Ability* 48 (2007) 3024–3027
- [2] 牧野彰宏、超低磁心損失・高鉄濃度軟磁性合金「NANOMET®」の最新研究開発動向、*まてりあ*、55、2016、89
- [3] 福江正浩、吉年規治、山田類、川崎亮、 $[(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ 金属ガラス単

分散粒子の臨界冷却速度とその組成依存性、*日本金属学会誌*、76、2012、573-578

- [4] N. Yodoshi, R. Yamada, A. Kawasaki, A. Makino, Evaluation of critical cooling rate of $\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{P}_5$ metallic glass by containerless solidification process, *Journal of Alloys and Compounds*, 643, 2015, S2-S7
- [5] N. Yodoshi, S. Ookawa, R. Yamada, A. Kawasaki, A. Makino, Temperature dependency of viscosity of $\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{P}_5$ supercooled liquid and hetero- amorphous structure, *Journal of Alloys and Compounds*, 679, 2016, 164-168
- [6] N. Yodoshi, S. Ookawa, R. Yamada, N. Nomura, K. Kikuchi, A. Kawasaki, Effects of nano- crystallisation on saturation magnetisation of amorphous $\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{P}_5$, *Materials Research Letters*, 6, 2018, 100-105

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 7 件)

- ① Noriharu Yodoshi, Shunpei Ookawa, Rui Yamada, Naoyuki Nomura, Keiko Kikuchi, Akira Kawasaki, Effects of nano-crystallisation on saturation magnetisation of amorphous $\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{P}_5$, *Materials Research Letters*, 6, 2018, 100-105 (査読有)
DOI: 10.1080/21663831.2017.1398191
- ② 吉年規治、高品位鉄系非晶質粒子の作製とその応用、*ふえらむ*、22、2017、23-26 (査読有)
- ③ Noriharu Yodoshi, Shunpei Ookawa, Rui Yamada, Akira Kawasaki, Akihiro Makino, Temperature dependency of viscosity of $\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{P}_5$ supercooled liquid and hetero-amorphous structure, *Journal of Alloys and Compounds*, 679, 2016, 164-168 (査読有)
DOI:10.1016/j.jallcom.2016.04.032
- ④ 吉年規治、山田類、川崎亮、鉄系金属ガラスのマイクロ粘性流動加工、*まてりあ*、55、2016、152-159 (査読有)
DOI: 10.2320/materia.55.152
- ⑤ Jian Luan, Parmanand Sharma, Noriharu Yodoshi, Yan Zhang, Akihiro Makino, Mechanically strong nanocrystalline Fe-Si-B-P-Cu soft magnetic powder cores utilizing magnetic metallic glass as a binder, *AIP Advances*, 6, 2016, 55934 (査読有)
DOI: 10.1063/1.4944766

⑥ Noriharu Yodoshi, Rui Yamada, Akira Kawasaki, Akihiro Makino, Evaluation of critical cooling rate of $\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{P}_5$ metallic glass by containerless solidification process, Journal of Alloys and Compounds, 643, 2015, S2-S7 (査読有)
DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.04.088

⑦ Yan Zhang, Parmanand Sharma, Noriharu Yodoshi, Akihiro Makino, Production of a magnetic material with the ability to change from very soft to semi-hard magnetic, Journal of Applied Physics, 117, 2015, 17E507-1-5 (査読有)
DOI: 10.1063/1.4916812

[学会発表] (計 15 件)

① Noriharu Yodoshi, Rui Yamada, Akira Kawasaki, Akihiro Makino, Thermal Stability and Fragility of $\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{P}_5$ Super-cooled Liquid and a Hint of Heteroamorphous Structure, ISMANAM2015, 2015, Paris (France)

② 吉年規治, 山田類, 川崎亮, 牧野彰宏, $\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{P}_5$ 単分散金属ガラス粒子作製と臨界冷却速度, 日本鉄鋼協会秋季講演大会, 2015, 福岡

③ 吉年規治, 大川舜平, 山田類, 牧野彰宏, 川崎亮, $\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{P}_5$ 金属ガラスの粘性係数の温度依存性, 粉体粉末冶金協会秋季大会, 2015, 京都

④ Noriharu Yodoshi, Rui Yamada, Akira Kawasaki, Fabrication of Iron-based Amorphous Particles by Quenching of Mono-dispersed Droplets, EMN droplets 2016, 2016, San Sebastian (Spain)

⑤ 大川舜平, 吉年規治, 山田類, 牧野彰宏, 川崎亮, FeSiBP 系アモルファス単分散粒子のナノ結晶化挙動と磁気特性評価, 粉体粉末冶金協会春季大会, 2016, 京都

⑥ Noriharu Yodoshi, Rui Yamada, Akira Kawasaki, Akihiro Makino, Glass forming ability, thermal stability and soft magnetic property of $\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{P}_5$ metallic glass, 16th International Conference on Liquid and Amorphous Metals (LAM-16), 2016, Bonn (Germany)

⑦ 吉年規治, 山田類, 大川舜平, 野村直之, 菊池圭子, 川崎亮, $\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{P}_5$ 金属ガラス単分散粒子の粘性流動特性および磁気特性, 日本鉄鋼協会秋季講演大会, 2016, 大阪

⑧ 大川舜平, 菊池圭子, 野村直之, 川崎亮,

吉年規治, 牧野彰宏, 山田類, FeSiBP 系単分散粒子の磁気特性とその組成依存性, 粉体粉末冶金協会秋季大会, 2016, 仙台

⑨ 吉年規治, 峯岸剛太, 山田類, 菊池圭子, 野村直之, 川崎亮, FeCoSiBP アモルファス単分散粒子のナノ結晶化と磁気特性評価, 粉体粉末冶金協会春季大会, 2017, 東京

⑩ Noriharu Yodoshi, Rui Yamada, Akira Kawasaki, Fabrication of mono-dispersed amorphous $\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{P}_5$ particles by container-less solidification process and their soft magnetic property, 16th International Conference on Rapidly Quenched and Metastable Materials (RQ16), 2017, Leoben (Austria)

⑪ 吉年規治, 大川舜平, 山田類, 野村直之, 菊池圭子, 川崎亮, Fe-Si-B-P-(Cu)系急冷単分散粒子のナノ結晶化挙動と磁気特性, 日本鉄鋼協会秋季講演大会, 2017, 北海道

⑫ 品川一成, 吉年規治, 山田類, 川崎亮, 鉄系金属ガラス粒子マイクロ鍛造加工の粘弾性解析, 日本鉄鋼協会秋季講演大会, 2017, 北海道

⑬ 青柳慶真, 吉年規治, 菊池圭子, 野村直之, 川崎亮, 金属ガラスの粘性流動成形加工による感圧素子用ダイヤフラムの作製, 粉体粉末冶金協会秋季大会, 2017, 京都

⑭ 峯岸剛太, 吉年規治, 菊池圭子, 野村直之, 川崎亮, Fe-Co-Si-B-P 系急冷単分散粒子のナノ結晶化挙動と磁気特性の Co 濃度依存性, 粉体粉末冶金協会秋季大会, 2017, 京都

⑮ Noriharu Yodoshi, Rui Yamada, Akira Kawasaki, Nanocrystallization behavior of rare-metal-free ferrous amorphous mono-dispersed particles prepared by container-less solidification process, MRS Fall Meeting & Exhibit, 2017, Boston (USA)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉年 規治 (Yodoshi Noriharu)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号: 6 0 5 8 6 4 9 4