

令和 3 年 5 月 19 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04767

研究課題名(和文) 無容器急冷凝固過程中的プロセス的強制核発生によるナノ組織制御

研究課題名(英文) Nanostructure control by forced nucleation mechanism during container-less rapid 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) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：ドロップチューブ法を用いて、急凝固中の過冷却液滴(FeSiBP(Cu)合金)に超音波照射を行い、意図的な強制核発生を引き起こし、アモルファス母相中に高密度のナノ結晶核が均一に分散(ナノヘテロ化)した鉄系急凝固粒子の作製に成功した。得られた粒子の熱処理後の内部組織を透過電子顕微鏡により観察し、数nm程度(5nm以下)の微細かつ均一なナノ結晶相が分散した組織が得られていることを確認した。単粒子の磁気特性評価により、超音波照射下で急凝固した鉄系非晶質粒子の飽和磁束密度は、照射なしの場合と比較して大きく上昇することが確認された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

非晶質相を得るための急凝固プロセスにおいて、超音波照射による選択的なエネルギー投入により、ナノ結晶組織を制御できる可能性を示すことができた。本研究で用いた鉄系非晶質合金は優れた軟磁気特性を示し、そのナノ組織制御により低損失な軟磁性材料として工業的に応用することが期待されており、省エネルギーな磁気デバイスの実現に向けた有用な基礎研究結果を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：Ultrasonic irradiation was applied to a supercooled droplet (FeSiBP(Cu) alloy) to induce intentional forced nucleation during the drop-tube quenching, resulting in the success of fabrication of iron-based rapid solidification particles with uniformly dispersed nanocrystalline nuclei in the amorphous matrix (nanohetero-structure). The nanostructure of the obtained particles after heat treatment was observed by transmission electron microscopy (TEM), and it was confirmed that a nanostructure with uniformly dispersed nanocrystalline phases of several nm grain size (less than 5 nm) was obtained. The magnetic properties of the single particles showed that the saturation magnetic flux density of iron-based amorphous particles quenched under ultrasonic irradiation was significantly higher than that without irradiation.

研究分野：非平衡材料

キーワード：無容器凝固 急凝固 アモルファス 軟磁気特性 ナノ組織制御 超音波照射

様式 C - 19 , F - 19 - 1 , Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ナノ結晶軟磁性材料は、低鉄損かつケイ素鋼に匹敵する高い飽和磁束密度を持つことから、その応用が期待され、積極的な研究開発が進められている。鉄系非晶質粉末の作製プロセスにおいては冷却速度に制限があるため、単ロール法などによるリボン材作製手法で積み上げられた経験的技術の延長として技術開発することは限界を迎えている。一方で著者らは、ドロップチューブ法による無容器凝固を行うことで核発生を極限まで低下させ、合金溶湯が有する本来の過冷却液体の安定性を最大限引き出すことにより再現性良く鉄系非平衡組織を得る方法を開発してきた。本研究事業では、非平衡組織の制御法として、急冷凝固時の意図的な強制核発生要因の導入によりプロセス的に内部構造の制御をねらうものである。

2. 研究の目的

本研究では、ドロップチューブ法による急冷凝固中の過冷却液滴に、意図的な強制核発生事象として「超音波照射による摂動」を加え、人為的にアモルファス母相中に高密度のナノ結晶核を均一分散（ナノヘテロ化）させることで、微細かつ均一なナノ結晶が分散した組織を作り出すことが可能かどうかを確認し、最終的に高精度に内部組織制御された鉄系非平衡粉末粒を作製するための新たな材料プロセスを確立することを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では単分散粒子の大量合成が可能なドロップチューブ法を用いた。本法は、ロッドを通じて圧電素子により制御された振動を溶湯に加え、ルツボ底面に設けられたオリフィスから一定体積の溶湯が押し出されることにより溶湯液滴が滴下されるものであり、10~100個/秒と効率よく、100~700ミクロンの粒径の揃った粒子を作製することが可能である（図1参照）。 $\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{P}_5$ および $(\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{P}_5)_{99.75}\text{Cu}_{0.25}$ 合金の2種類の溶湯液滴を連続的に落下させ、落下軌道中の任意の位置に超音波ホーンを調整し、所望の過冷温度で強制核発生事象を与えることを可能とする機構を新たに構築した。

印加する超音波周波数については、事前に動的粘弾性測定により弾性率の温度依存性を評価し、ガラス転移温度付近において、 β 緩和を励起させる周波数は $10^3\sim 10^4$ Hz程度であることが明らかとなったため、液滴温度約800 Kにおいて $1\sim 2\times 10^4$ Hzの周波数の超音波を照射し、急冷凝固を行った。また、得られた粒子に対して構造解析（X線回折法、透過型電子顕微鏡）や示差走査熱量測定（DSC）熱分析を行うことにより、析出する相の同定を行い、内部組織に与える影響について検討した。また、磁気特性評価については単粒子を用いた振動試料型磁力計（VSM）測定により評価を行った。

4. 研究成果

(1) 超音波照射が粒子内組織に及ぼす影響について

図2は2種類の粒子の内部のTEM観察像を示したものである。いずれの組成においても、明視野像中に結晶相に相当するコントラストは一切確認されなかったが、電子線回折パターンにおいて、アモルファス相を示すハローパターン上に α -Fe相に相当する回折点がわずかに観察され、粒子内部組織が結晶相を析出する直前の状態（ナノヘテロ構造）となっている可能性が確認された。

DSC熱分析結果からは、ガラス転移温度と結晶化ピーク温度については大きな変化は確認されなかったが、超音波を照射しない場合には $\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{P}_5$ 粒子のDSC曲線では結晶化ピークは1つとなっており、 α -Fe相とFe-B化合物相の析出が連続的にほぼ同時に生じるものと考えられる。一方で、Cuを添加した粒子では第一結晶化ピークと第二結晶化ピークが分離していることが

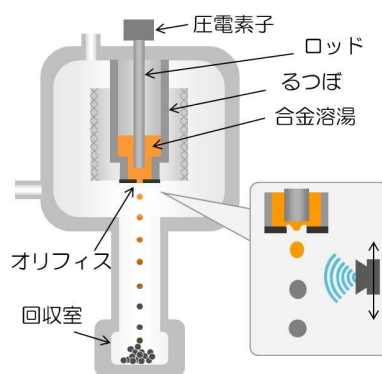


図1 本研究で用いたドロップチューブ法の模式図

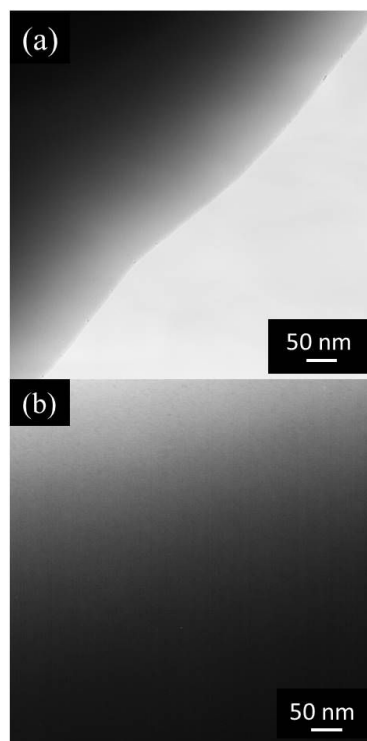


図2 未熱処理粒子の内部組織のTEM観察 (a) $\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{P}_5$ (b) $(\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{P}_5)_{99.75}\text{Cu}_{0.25}$

確認され、Cu 添加に起因して α -Fe 相が析出しやすくなったものと推定される。本研究において超音波を照射して作製した $\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{P}_5$ 粒子では Cu を添加していないにも関わらず、第一結晶化ピークと第二結晶化ピークの分離が確認された。このことから、超音波を照射することにより α -Fe 相が優先的に析出しやすい状態となり、その後に Fe-B 化合物相が析出する結晶化が二段階に分かれて起こる可能性が明らかとなった。

次に、第一結晶化温度以下で熱処理を行い、熱処理前に析出している可能性のある微細な結晶相を観察可能な結晶サイズにまで成長させ、相の同定を行うことを試みた。熱処理条件は、 $\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{P}_5$ 粒子が 728 K で 1 時間、 $(\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{P}_5)_{99.75}\text{Cu}_{0.25}$ 粒子が 758 K で 1 時間とした。図 3 に熱処理した 2 種類の粒子の TEM による観察結果を示す。 $\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{P}_5$ 粒子では、明視野像中に結晶相に相当するコントラストは観察されなかったが、電子線回折パターンではブロードパターンの中に α -Fe 相に相当する回折点がわずかに観察された。したがって、依然としてナノヘテロ構造を維持しているものと考えられた。一方で、 $(\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{P}_5)_{99.75}\text{Cu}_{0.25}$ 粒子においては明視野像中に直径数 nm ほど (5 nm 以下) の結晶相と思われるコントラストが確認され、また、その電子線回折パターンはブロードパターンと α -Fe 相の多数の回折点が重なったパターンであることが確認された。

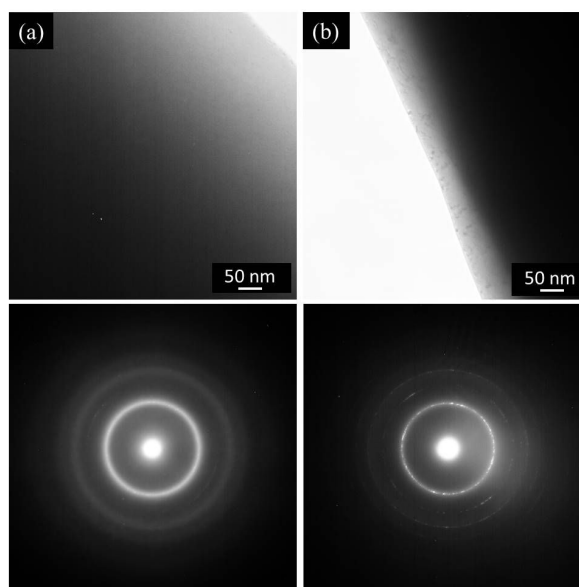


図 3 熱処理後の内部組織の図

(a) $\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{P}_5$ (b) $(\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{P}_5)_{99.75}\text{Cu}_{0.25}$

(2) 超音波照射が磁気特性に及ぼす影響について

図 4 は、単粒子を用いた VSM 測定により得られた 2 種類の粒子の未熱処理状態と熱処理後の状態の飽和磁束密度を示したものである。超音波照射下で作製した $\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{P}_5$ 粒子の飽和磁束密度は未熱処理状態でも 1.69 T と高い値であることが確認された。一方、熱処理後には飽和磁束密度が 1.48 T と低下することが明らかとなった。また、超音波照射下で作製した $(\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{P}_5)_{99.75}\text{Cu}_{0.25}$ 粒子の飽和磁束密度は未熱処理状態において 1.85 T と非常に高い値を示した。熱処理後は $\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{P}_5$ 粒子と同様に飽和磁束密度はわずかに低下したものの 1.72 T と依然として高い値を示すことが明らかとなった。

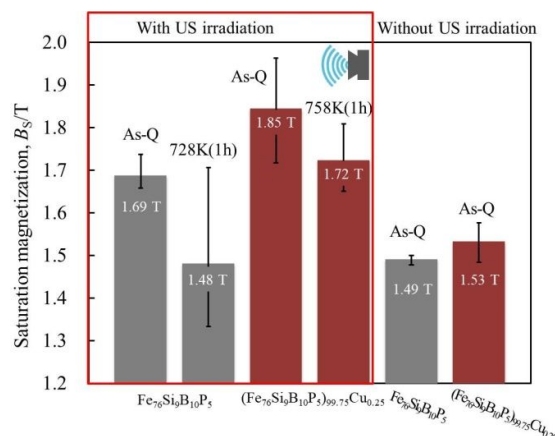


図 4 VSM による飽和磁束密度の測定結果

超音波照射下で作製し熱処理を行った $(\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{P}_5)_{99.75}\text{Cu}_{0.25}$ 粒子について、TEM ホロコーンフォーカ法を用いて観察を試みた (大阪府立大学 森茂生 教授との共同研究成果)。その結果、図 5 に示すように直径数 nm 程度 (5 nm 以下) の微細な結晶相が高密度に析出していることを確認することに成功した。

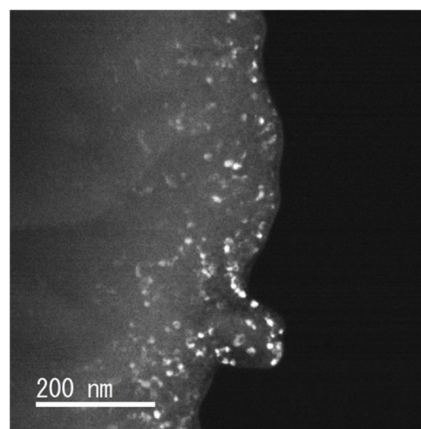


図 5 TEM ホロコーンフォーカ法による観察例

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ciftci N., Yodoshi N., Armstrong S., Madler L., Uhlenwinkel V.	4. 巻 59
2. 論文標題 Processing soft ferromagnetic metallic glasses: on novel cooling strategies in gas atomization, hydrogen enhancement, and consolidation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Materials Science & Technology	6. 最初と最後の頁 26 ~ 36
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jmst.2020.03.077	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 YODOSHI Noriharu, ENDO Takahide, MASAHASHI Naoya	4. 巻 68
2. 論文標題 Evaluation of Porosity in Gas-atomized Powder by Synchrotron X-ray CT and Investigation of the Effect of Gas Species	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy	6. 最初と最後の頁 167 ~ 174
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2497/jjspm.68.167	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 吉年規治、伊佐野はる香、山田類、菊池圭子、野村直之、川崎亮
2. 発表標題 Pd系金属ガラス粒子を用いた粘性流動成形加工による微小部品の作製
3. 学会等名 日本鉄鋼協会秋季講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 吉年規治、遠藤 高英、正橋 直哉
2. 発表標題 高品位ガスアトマイズ粉末の作製の研究
3. 学会等名 日本金属学会春季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Noriharu Yodoshi, Rui Yamada, Akira Kawasaki
2. 発表標題 Fe-based metallic glassy mono-dispersed particles prepared by container-free solidification process and their applications.
3. 学会等名 THERMEC 2018 International Conference on PROCESSING & MANUFACTURING OF ADVANCED MATERIALS (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 峯岸剛太、菊池圭子、野村直之、山田類、吉年規治、川崎亮
2. 発表標題 Fe系非晶質単粒子のナノ組織制御と磁気特性評価
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 吉年規治
2. 発表標題 鉄系金属ガラス単分散粒子の作製とその応用
3. 学会等名 日本鉄鋼協会秋季講演大会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 吉年規治、山田類、川崎亮
2. 発表標題 無容器凝固法で作製した鉄系非晶質粒子のナノ結晶化挙動と磁気特性評価
3. 学会等名 日本材料学会 第4回材料WEEK
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 吉年規治、青柳慶真、山田類、菊池圭子、野村直之、川崎亮
2. 発表標題 単粒子圧縮試験法によるFe系金属ガラス過冷却液体の粘性係数測定とその組成依存性
3. 学会等名 日本金属学会春季講演大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 ガスアトマイズ法による金属合金粉末及びその製造方法	発明者 吉年規治、正橋直哉	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-029200	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
ドイツ	University of Bremen	IWT	