

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年6月8日現在

機関番号：21401
 研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2009～2011
 課題番号：21560690
 研究課題名（和文） 核生成制御による新奇なガラス相／結晶相コンポジット磁性材料の創製
 研究課題名（英文） Development of a novel glassy/crystalline composite magnetic material by controlling crystalline nucleation
 研究代表者
 尾藤 輝夫（BITOH TERUO）
 秋田県立大学・システム科学技術学部・教授
 研究者番号：40315643

研究成果の概要（和文）：

(Fe_{0.75}B_{0.20}Si_{0.05})₉₆Nb₄ 金属ガラスに B₂O₃ フラックス処理を施した後、鋳造を行うことにより、50-100 μm 程度の結晶相がガラス相中に析出した、ガラス相／結晶相複合磁性材料を開発した。本複合材料は、析出結晶相が磁壁をピン止めするため、優れた恒透磁率特性(磁場の変化に対して磁束密度が直線的に変化する)と低い保磁力を兼備する。本材料は、チョークコイルなどの磁性部品の省エネルギー化に有用であると考えられる。

研究成果の概要（英文）：

The glassy/crystalline composite soft magnetic material with a structure composed of crystalline phases whose size of 50-100 μm in diameter embedded in a glassy phase has been developed. The composite material whose chemical composition is (Fe_{0.75}B_{0.20}Si_{0.05})₉₆Nb₄ could be prepared by B₂O₃ flux melting and copper mold casting, and has a flat hysteresis curve; i.e., there is a good linear relationship between magnetic induction and magnetic field because the magnetic domain wall displacements are pinned by the precipitated crystalline phases. This composite material is useful for the energy saving of magnetic components such as the choke coils.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2009年度 | 2,000,000 | 600,000 | 2,600,000 |
| 2010年度 | 800,000 | 240,000 | 1,040,000 |
| 2011年度 | 500,000 | 150,000 | 650,000 |
| 総計 | 3,300,000 | 990,000 | 4,290,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：構造・機能材料, 結晶工学, 金属物性, 磁性, 電子・電気材料

1. 研究開始当初の背景

産業用機器や家電製品の電源には、昇降圧トランス、チョークコイルなど、小電力から大電力用まで数多くの磁性部品が用いられている。省エネルギー化の観点から、より磁気損失の小さな磁心材料の開発が強く望まれている。これらの磁心に使用される軟磁性材料には、用途に応じて様々な特性が要求される。例えば、直流電源回路出力部で交流分

(リップル)を抑制するために用いられるチョークコイルでは、小型化のための高飽和磁化、省電力化のための低磁気損失(低保磁力: 磁化曲線のヒステリシスの大きさ)とともに、大電流対応のために比較的low(比透磁率で 10² ~ 10³ 程度)かつ磁場に依存しない恒透磁率特性が同時に要求される。通常、透磁率(磁化曲線の傾き=磁場に対する感度)と保磁力はトレードオフの関係にあるため、低

透磁率と低保磁力を同時に満足する軟磁性材料の開発は困難である。

Fe 基アモルファス合金は代表的な低磁気損失材料であるが、板厚が薄い(25 μm)のために磁心作製時の積層コストの増大、占積率の低下による磁心の大型化が避けられず、使用範囲が限定されていた。しかし、1995年に mm オーダーの厚板が作製可能な Fe 基金属ガラス[1]が発見され、ガラス合金の用途が大幅に拡大された。本研究申請者は種々の Fe 基金属ガラスの軟磁気特性を詳細に調べ、金属ガラスは従来のアモルファス合金よりも低磁気損失材料として本質的に優れたポテンシャルを秘めていることを明らかにした[2]。また B_2O_3 フラックス処理による Fe 基金属ガラスの大型化に取り組み、直径 7.7 mm の Co-Fe-B-Si-Nb 金属ガラス試料[3] (フラックス未処理では直径 5 mm が限界[4])の作製に成功した。またフラックス処理はガラス形成能を高めるばかりでなく、軟磁気特性を向上させる効果があることを示した[5]。

本研究申請者は更にフラックス処理に関する研究を進め、合金系によりフラックス処理の効果が異なることを見出した[6]。それにより、適切な合金系にフラックス処理を施すことにより過冷却液体からの結晶相の核生成を制御し、それにより新奇な磁性材料を開発できるとの発想に至った。

2. 研究の目的

本研究では、フラックス処理により過冷却液体からの結晶相の核生成を制御し、従来の結晶化では得られない新奇なガラス相/結晶相複相組織を有する高性能磁性材料の創製に関する基礎研究を実施した。

3. 研究の方法

(1) フラックス処理の概念

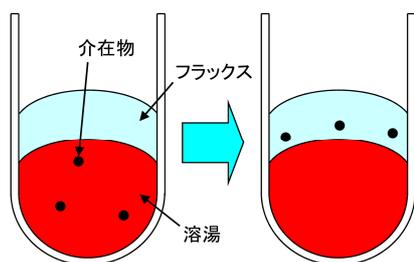


図 1. フラックス処理の概念

本研究では、液相からの結晶相の核生成を制御する手法として、フラックス処理を用いた。図 1 に、フラックス処理の概念を示す。これは、試料をフラックス(B_2O_3 など)と一緒に溶解することにより、試料を雰囲気から隔離すると同時に、不均質核生成の原因となる非金属介在物をフラックス中に取り込ませ、

溶湯中から取り除く方法である。他の手法では、非金属介在物を取り除くために原材料や雰囲気を高純度化する、あるいは試料サイズを微小にする必要がある。それに対しフラックス処理では、合金組成はフラックスと反応しないものに限定されるが、フラックス中で溶解・凝固を繰り返すことにより溶湯を清浄化できるため、原材料の高純度化等は必須ではないのが大きな利点である。

(2) 実験方法

本研究では、フラックスに B_2O_3 を使用した。これは融点が低く(450 $^{\circ}\text{C}$)、かつ化学的に安定な酸化物で、Fe 基金属ガラスの構成元素である Fe, Si, B, Nb などと反応しないためである[7]。

軟磁気特性の評価には、反磁場の影響を避けるため、リング形状の試料が必要とされる。そこで、図 2 に示したフラックス処理終了後に直ちに、溶湯を銅鑄型に鑄造する方法(以下、フラックス鑄造法と呼ぶ)を用い、磁気特性評価用のリング状バルク試料(外径 10.0 mm, 内径 6.0 mm, 厚さ 1.0 mm)を作製した。合金組成には、比較的高いガラス形成能と優れた軟磁気特性を両立し、かつ Al, Ti, Zr 等の化学的に活性で B_2O_3 と反応する元素を含まない($\text{Fe}_{0.75}\text{B}_{0.20}\text{Si}_{0.05}$) $_{96}\text{Nb}_4$ 合金[4]を選択した。

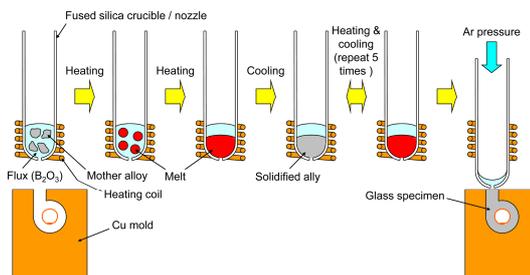


図 2. フラックス鑄造法の概念

4. 研究成果

(1) 微細構造

図 3 に、フラックス未処理試料の断面の光学顕微鏡写真を示す。試料には、ナイトル液(3%硝酸エタノール溶液)でエッチングを施してある。ほとんどの試料は、図 3(a)の様に析出物は見られず、ガラス単相であった。しかし一部の試料では、図 3(b)の様に結晶相の析出が確認された。図 4 に、 B_2O_3 フラックス鑄造法により作成した試料(以下、フラックス処理試料と呼ぶ)の断面の光学顕微鏡写真を示す。フラックス処理試料では、大半の試料で図 4(a)の様な 50–100 μm 程度の析出物が確認され、更に幾つかの試料では図 4(b)の様に結晶相が多量に析出していた。

上記の結果は、 $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{B}_{0.20}\text{Si}_{0.05}]_{96}\text{Nb}_4$ 合金と $(\text{Fe}_{0.75}\text{B}_{0.20}\text{Si}_{0.05})_{96}\text{Nb}_4$ 合金とでは B_2O_3 フラックス処理の効果が全く異なることを

示している。Fe-Co-B-Si-Nb 合金では、フラックス処理により非金属介在物が取り除かれ、結果としてガラス形成能が向上し、軟磁気特性も向上(透磁率が増加し、保磁力が減少)する[3, 5]。しかし Co を含まない Fe-B-Si-Nb 合金では、フラックス処理により明らかに結晶相の析出が促進されていることが分かる。

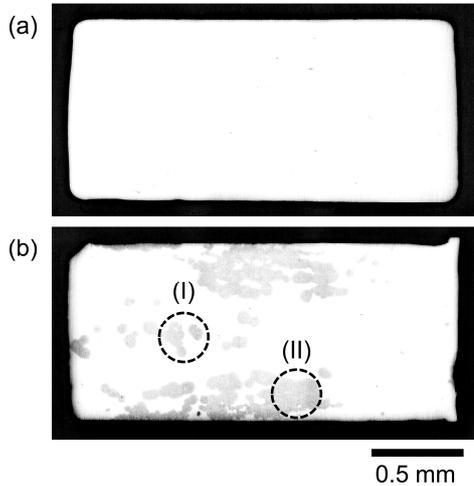


図 3. フラックス未処理試料の断面の光学顕微鏡写真の例

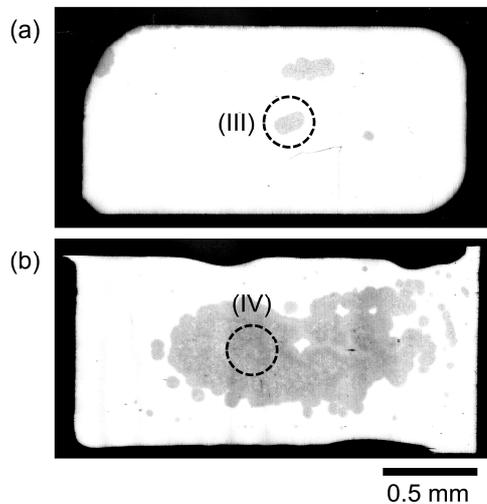


図 4. フラックス処理試料の断面の光学顕微鏡写真の例

ガラス形成能は合金組成に強く依存するため、フラックス処理により B, Si, Nb の濃度に変化し、ガラス形成能が低下した可能性が考えられる。そこで同一母合金から作製した試料の化学分析を行った。分析には、誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-AES)を使用した。その結果を表 1 に示す。表 1 から分かるように、 B_2O_3 フラックス処理による合金組成の変化は僅かであり、組成の変化が原因であるとは考えにくい。また図 3, 4 から分かるよ

うに、結晶相が析出する領域も異なっている。すなわち、フラックス未処理試料では結晶相は試料の表面付近を中心に結晶相が析出しているが、フラックス処理試料では、結晶相は試料の内部に析出していることが分かる。

表 1. ICP-AES による試料の化学分析の結果

| | 組成(at%) | | |
|-----------|---------|------|------|
| | 未処理 | 処理 | 投入 |
| Fe (bal.) | 71.6 | 71.4 | 72.0 |
| B | 18.8 | 18.9 | 19.2 |
| Si | 5.6 | 5.6 | 4.8 |
| Nb | 4.0 | 4.1 | 4.0 |

析出した結晶相を同定するため、直径 0.1 mm のモノキャピラリーを使用した微小領域 X 線回折を行った。その結果を図 5 に示す。図中の(I)-(IV)は測定領域を表し、それぞれ図 3, 4 中の(I)-(IV)と対応している。領域(IV) (フラックス処理試料の内、結晶相が多量に析出している試料の中心部)のプロファイルでは、 α -Fe(-Si)相と Fe_2B 相の明瞭な回折線が確認できる。領域(I)-(III)においても、 α -Fe(-Si)相の回折線と共に弱い Fe_2B 相の回折線が確認された。従って析出結晶相は、フラックス処理の有無に係わらず、 α -Fe(-Si)相と Fe_2B 相であると考えられる。

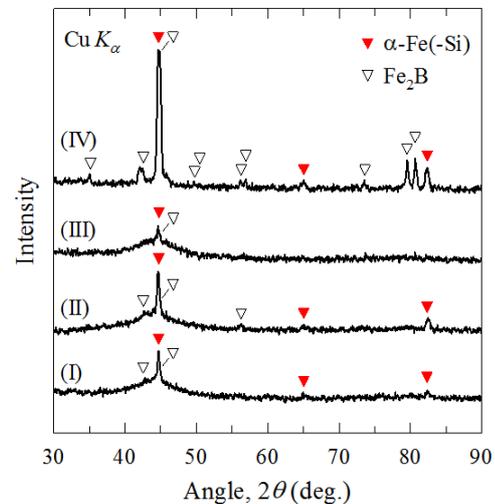


図 5. 微小領域 X 線回折図形の測定結果

B_2O_3 フラックス処理による結晶相析出のメカニズムを調べるため、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて析出結晶相の形態等の観察を、そしてエネルギー分散形 X 線分光(EDS)による微小領域の組成分析を行った。析出した結晶相は、フラックス処理、未処理試料共に、Si 濃度が投入組成に近い領域と、Si 濃度が極端に少ない(1.5 at%程度)領域が存在することが分かった。 α -Fe 相中には Si が固溶できるこ

とから、これは α -(Fe, Si)相と Fe_2B 相の共晶であると考えられ、微小領域 X 線回折による同定が組成分析により裏付けられたと言える。また SEM を用いた試料破断面の観察では、図 6 に示したように、フラックス未処理試料では明らかな介在物が確認された。一方フラックス処理試料では、このような介在物は見られなかった。EDS による組成分析の結果、フラックス未処理試料中の介在物は、Ca や Al などの不純物元素を多量に含むことが分かった。従ってフラックス未処理試料では、結晶相はこれらの酸化物などによる不均質核生成により、主として試料表面付近に析出していることが確認された。それに対しフラックス処理試料では、フラックス処理により不均質核生成サイトとなる酸化物などが除去された結果、結晶相は主として均質核生成により、 casting 時の冷却速度が最も遅くなる試料内部に析出したものと考えられる。

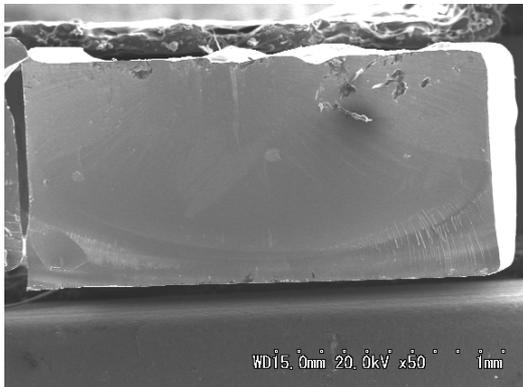


図 6. フラックス未処理試料の断面の SEM 像の例

(2) 磁気特性

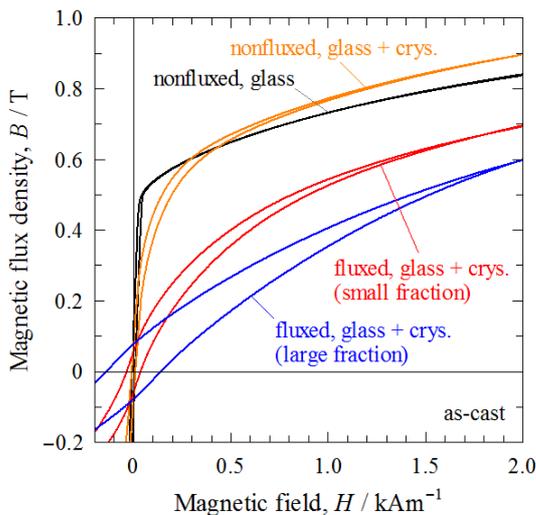


図 7. リング状試料の磁化曲線の測定例 (as-cast)

直流 B - H ループトレーサを用いたリング状試料の磁化曲線の測定結果を、図 7 に示す。フラックス未処理試料の内、ガラス単相試料 (ほとんどの試料) は, as-cast の状態で 8 A/m 程度の低い保磁力 (H_c) と, 2.2×10^3 (100 Hz, 0.4 A/m) 程度の高い比透磁率 (μ_r) を示した。また一部の結晶相が析出している試料においても、磁化曲線に大きな変化は無いことが確認された。

一方、フラックス処理試料では、磁化曲線が明らかにフラットになっていることが分かる。結晶相の析出量が少ない試料の比透磁率は 0.6×10^3 程度まで低下しており、保磁力は 37 A/m 程度まで増加している。更に結晶相の析出量が増えると、特に保磁力が著しく増加することも確認された。

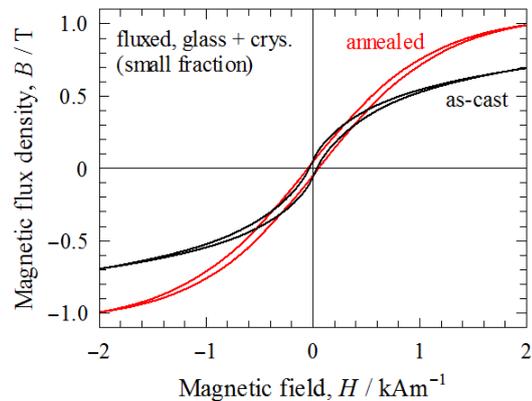


図 8. リング状フラックス処理試料 (結晶相の析出量が少ないもの) の磁化曲線の熱処理による変化

フラックス処理試料の内、結晶相の析出量が少ない試料に対して熱処理を施し、磁気特性の変化を調べた。図 8 に、熱処理前後の磁化曲線の測定例を示す。熱処理は、赤外線イメージ炉を使用して、キュリー温度 (= 598 K [4]) より高温、かつガラス遷移温度 (= 835 K [4]) より僅かに低温である 813 K で行い、無磁場真空中で 600 s 保持し、自然冷却した。図 8 より、熱処理により明らかに恒透磁率特性が向上、すなわち、磁場に対して磁化曲線が直線的に変化する領域が拡大していることが分かる。これは、 casting したままの試料では、 casting 時に生じる内部応力により様々な方向の磁気異方性が生じており、熱処理によりそれらが消滅した結果であると考えられる。図 9 に微分磁化率 [$\mu_{\text{dif}} = (dB/dH)/\mu_0$, ここで B は磁束密度, H は磁場, μ_0 は真空の透磁率] の測定結果を示す。 μ_{dif} は磁場の増加と共に徐々に減少するものの、熱処理後の試料においては、 200 A/m までは 10% 以内の減少率に過ぎず、更には、 700 A/m まで 500 以上の高い値を維持していることが注目される。

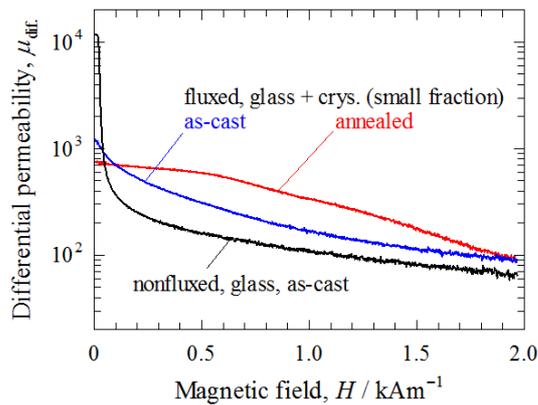


図 9. リング状試料の微分透磁率の測定例

(3) 恒透磁率特性発現のメカニズム

試料の組織観察の結果から、恒透磁率特性発現のメカニズムには、以下の二つが考えられる。

- ① 析出結晶相による磁壁のピン止め効果
- ② 結晶相析出により生じた内部応力による応力誘起磁気異方性

熱処理後の試料の組織観察より、813 K で熱処理を行っても、結晶相のサイズや析出量にはほとんど変化が無いことが分かった。後者の応力誘起磁気異方性の場合、熱処理を施すと内部応力が解放され、恒透磁率特性が劣化すると考えられる。従って、熱処理後の磁気特性から判断して、恒透磁率特性発現のメカニズムは、前者の析出結晶相による磁壁のピン止めによるものであると考えられる。

(4) 参考文献

- [1] A. Inoue, A. Takeuchi and B. L. Shen, *Mater. Trans.* **42**, 970 (2001).
- [2] T. Bitoh, A. Makino and A. Inoue, *Mater. Trans.* **44**, 2020 (2003).
- [3] T. Bitoh, A. Makino, A. Inoue and A. L. Greer, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 182510 (2006).
- [4] A. Inoue, B. L. Shen and C. T. Chang, *Acta Mater.* **52**, 4093 (2004).
- [5] T. Bitoh and D. Shibata, *J. Appl. Phys.* **103**, 07E702 (2008).
- [6] T. Bitoh and D. Shibata, *J. Appl. Phys.* **105**, 07A312 (2009).
- [7] *NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th ed., Pt. 1 and 2*, edited by M. W. Chase Jr. (American Chemical Society and American Institute of Physics, 1998).

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕 (計 5 件)

- ① T. Bitoh and S. Izumi, "Partial Crystallization and Soft Magnetic Properties of Fe-B-Si-Nb Bulk Metallic Glass by B₂O₃ Flux melting and Copper Mold Casting," *World Journal of Engineering*, 査読有, accepted for publication.
- ② T. Bitoh and S. Izumi, "Fe-Based Soft Magnetic Bulk Metallic Glass with Flat Hysteresis Curves," *World Journal of Engineering*, 査読有, vol. 8, sup. 1, pp. 121–122 (2011).
- ③ T. Ishikawa, T. Tsubota and T. Bitoh, "Soft Magnetic Properties of Ring-Shaped Fe-Co-B-Si-Nb Bulk Metallic Glasses," *Journal of Magnetism*, 査読有, vol. 16, no. 4, pp. 431–434 (2011).
- ④ T. Bitoh, T. Ishikawa and H. Okumura, "Core Losses of Ring-Shaped (Fe_{0.75}B_{0.20}Si_{0.05})₉₆Nb₄ Bulk Metallic Glasses," *Journal of Physics: Conference Series*, 査読有, vol. 266, no. 1, 012026 (2011) (5 pages), DOI: 10.1088/1742-6596/266/1/012026.
- ⑤ T. Bitoh and D. Shibata, "Constant Permeability of (Fe_{0.75}B_{0.20}Si_{0.05})₉₆Nb₄ Bulk Metallic Glass Prepared by B₂O₃ Flux Melting and Cu-Mold Casting," *Journal of Applied Physics*, 査読有, vol. 105, no. 7, 07A312 (2009) (3 pages), DOI: 10.1063/1.3068485.

〔学会発表〕 (計 7 件)

- ① 泉翔悟, 尾藤輝夫, 「フラックス処理による Fe 基金属ガラスの透磁率制御に関する研究」, 日本金属学会 2011 年秋期(第 149)大会, 沖縄コンベンションセンター, 2011 年 11 月 7 日.
- ② T. Bitoh and S. Izumi, "Fe-Based Soft Magnetic Bulk Metallic Glass with Flat Hysteresis Curves," *The 19th Annual International Conference on Composites/Nano Engineering*, Shanghai, China, 2011 年 7 月 26 日.
- ③ T. Ishikawa, T. Tsubota and T. Bitoh, "Soft Magnetic Properties of Ring-Shaped Fe-Co-B-Si-Nb Bulk Metallic Glasses," *International Conference of The Asian Union of Magnetism Society 2010*, Jeju Island, Korea, 2010 年 12 月 7 日.
- ④ T. Bitoh and S. Izumi, "Partial Crystallization and Soft Magnetic Properties of Fe-B-Si-Nb Bulk Metallic Glass by B₂O₃ Flux Melting," *International Conference of The Asian Union of Magnetism Society 2010*, Jeju Island, Korea, 2010 年 12 月 7 日.
- ⑤ 石川敬之, 坪田宇弘, 尾藤輝夫, 「Fe-Co-B-Si-Nb 金属ガラスリング状 casting 材の軟磁気特性」, 日本金属学会 2010 年秋

期(第147)大会, 北海道大学, 2010年9月26日.

- ⑥ T. Bitoh, T. Ishikawa and H. Okumura, "Core Losses of Ring-Shaped Fe-B-Si-Nb Bulk Metallic Glass with Thickness of 0.3–0.5 mm," International Symposium on Advanced Magnetic Materials and Application 2010, Sendai, Japan, 2010年7月14日.
- ⑦ 石川敬之, 尾藤輝夫, 「Fe-B-Si-Nb 金属ガラスリング状 casting 材の軟磁気特性の板厚依存性」, 日本金属学会 2010年春期(第146)大会, 筑波大学筑波キャンパス, 2010年3月28日

[その他]

ホームページ等

http://www.akita-pu.ac.jp/system/mise/material_structure/bitoh/index.htm

6. 研究組織

(1)研究代表者

尾藤 輝夫 (BITOH TERUO)

秋田県立大学・システム科学技術学部・教授

研究者番号: 40315643