

平成 21 年 6 月 11 日現在

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2005～2008

課題番号：17560585

研究課題名 (和文) フラックス法による鉄基大過冷却液体の凝固過程の研究

研究課題名 (英文) Solidification process of largely undercooled Fe-based alloy melt by fluxing

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・准教授

研究者番号：40315643

研究成果の概要：

Fe 基金属ガラスに B_2O_3 フラックス処理を施し、不均質核生成の原因となる介在物を除去することにより、直径 7.7 mm の Fe-Co-B-Si-Nb 金属ガラス大型試料の作製に成功した。またフラックス処理と銅鑄型鑄造法を組み合わせることにより、Fe-Co-B-Si-Nb 金属ガラスの軟磁気特性を向上させた。更に、フラックス処理により液相からの核生成を制御することにより、低透磁率と低保磁力を兼備した、金属ガラス相と結晶相の複合材料を開発した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005年度	600,000	0	600,000
2006年度	1,100,000	0	1,100,000
2007年度	500,000	150,000	650,000
2008年度	500,000	150,000	650,000
年度			
総計	2,700,000	300,000	3,000,000

研究分野：金属物性

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

1. 研究開始当初の背景

1960年代以降、液体急冷法により作製したアモルファス合金、あるいはそれを出発材料として利用したナノ結晶合金など、従来の金属材料とは異なった組織・特性を持つ非平衡材料の研究が盛んに行われてきた。これらの材料の作製には超急冷が必要なため、材料形状は薄帯や粉末などに限られていた。しかし1990年代には、高いガラス形成能を持ち、mm～cmオーダーのアモルファスバルク材が作製できる金属ガラスが発見され、非平衡材料の用途は構造材料の分野にまで拡大されつ

つある。

非平衡材料の分野では Fe 基金属が磁性材料として早くから注目を集め、アモルファス軟磁性合金やナノ結晶軟磁性・硬磁性材料が既に開発されている。また Fe 基材料は安価なこともあり構造材料としての期待も大きい。しかし、Fe 基金属ガラスのガラス形成能は比較的小さく、かつ磁性材料として重要な特性である飽和磁化がガラス形成能とトレードオフの関係にある。そのため、従来から行われてきた合金組成の検討だけでは、優れた磁気特性を有するバルク材を実現する

のは困難である。そのため、製造方法の工夫により不均質核生成を抑制するなど、新たなアプローチが求められている。

2. 研究の目的

本研究では、フラックス法により金属液体の不均質核生成を抑制し、Fe 基金属ガラスの臨界試料サイズ増大の可能性について、及び非平衡組織の生成による新奇なバルク材料創製の可能性について検討を行った。

3. 研究の方法

本研究では、液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。

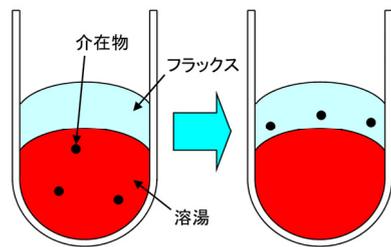


図 1. フラックス処理の概念

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 ($450^\circ C$)、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, Co, Si, B, Nb などと反応しないためである[1]。

4. 研究成果

(1) フラックス処理による Fe 基軟磁性金属ガラス大型試料の作製

銅鑄型鑄造法で直径 5 mm の丸棒が作製できることが報告されている $[(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{0.75}B_{0.20}Si_{0.05}]_{96}Nb_4$ 合金[2]に対してフラックス処理を適用し、試料サイズの増大を試みた。

図 2 に示した様に、石英ガラス管に母合金とフラックス(B_2O_3)を投入し、Ar ガスフロー下で溶解・凝固を繰り返してフラックス処理を施した。それを水中に投入して急冷することにより、直径 7.7 mm のガラス単相試料の

作製に成功した(図 3)。これは同合金の銅鑄型鑄造法による最大直径の約 1.5 倍であり、また軟磁性金属ガラスとしては世界最大である。示差走査熱分析とビッカース硬さの結果より、フラックス法で作製したバルク試料は、液体急冷薄帯と同等のガラス遷移温度、結晶化温度、結晶化エンタルピー、硬さを示すことを確認した。また磁気特性についても、バルク試料は薄帯と同じ飽和磁化と、20 A/m 以下の低保磁力を示すことを確認した(図 4)。これらのことから、薄帯試料と同等の優れた熱安定性・機械的特性・軟磁性を兼ね備えたバルク試料の作製に成功したと言える。

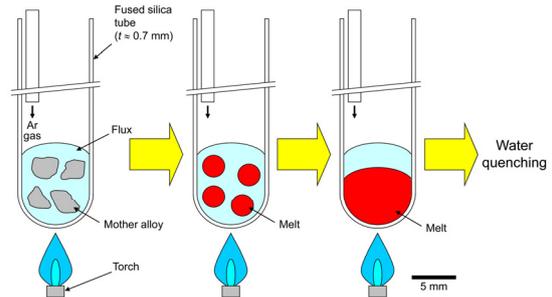


図 2. フラックス処理と水焼き入れの組み合わせによる金属ガラスバルク試料の作製

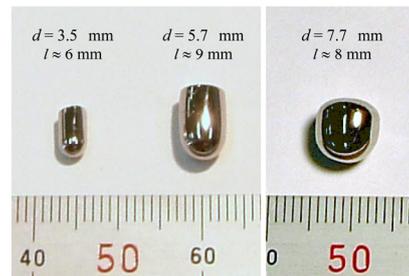


図 3. フラックス処理と水焼き入れの組み合わせで作製した $[(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{0.75}B_{0.20}Si_{0.05}]_{96}Nb_4$ 金属ガラスバルク試料(左から直径 $d = 3.5$ mm, 5.7 mm, 7.7mm)

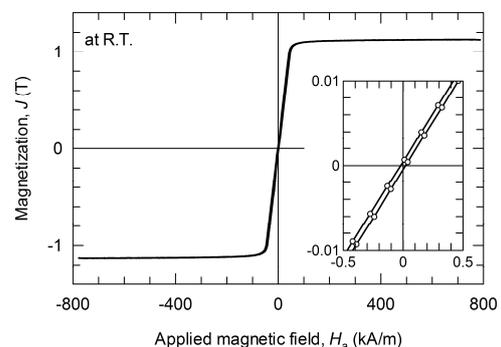


図 4. フラックス処理と水焼き入れの組み合わせで作製した $[(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{0.75}B_{0.20}Si_{0.05}]_{96}Nb_4$ 金属ガラスバルク試料(直径 7.7mm)の磁化曲線(挿入図は原点付近の拡大図)

水焼き入れ法を用いた場合、冷却速度が銅鑄

型鑄造法よりも遅くなると予想される。図 5 に、水焼入れした試料(直径 3.5, 5.7, 7.7, 8.4 mm)の冷却曲線の測定結果を示す。尚、直径 8.4 mm の試料はガラス化しなかった。直径 7.7 mm の試料の冷却速度は 70 ~ 150 K/s 程度であり、数 100 K/s 程度と考えられている銅鑄型鑄造法の冷却速度よりも明らかに遅くなっている。しかし最大試料サイズは約 1.5 倍に増大しており、 B_2O_3 フラックス処理によりガラス形成能が著しく増加したと言える。これは、フラックス処理により不均質核生成サイトとなる介在物が溶湯中から取り除かれたためであると考えられる。

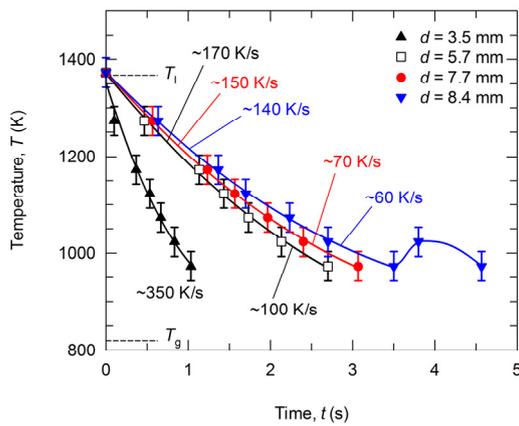


図 5. フラックス処理と水焼入れの組み合わせで作製した $[(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{0.75}B_{0.20}Si_{0.05}]_{96}Nb_4$ 金属ガラスバルク試料の冷却曲線(T_l : 液相線温度, T_g : ガラス遷移温度)

(2) フラックス鑄造法による Fe 基金属ガラスの軟磁気特性の向上

上記(1)で記述した通り、フラックス処理と水焼入れ法を組み合わせることにより、 $[(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{0.75}B_{0.20}Si_{0.05}]_{96}Nb_4$ 金属ガラス大型試料の作製に成功した。しかしこの手法では試料形状の制限が多く、また極めて生産性が悪い。そこで、フラックス処理と銅鑄型鑄造法の組み合わせによるバルク試料の作製について検討を行った。

最初に、フラックス処理後に母合金を室温まで冷却して石英管から取り出し、銅鑄型鑄造法でバルク試料を作製した。しかしフラックス処理後に母合金が再び酸化してしまい、フラックス処理の効果が十分に得られないことが分かった。そこで図 6 に示す様に、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 mm, 内径 6 mm, 厚さ 1 mm)を作製した。

図 7 に、 $[(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{0.75}B_{0.20}Si_{0.05}]_{96}Nb_4$ リング状試料の保磁力(H_c)と比透磁率の実数成分(μ_r')の熱処理温度(T_a)依存性を示す。フラックス処理材と未処理材を 3 個ずつ、計 6 個の試

料について評価した。フラックス処理材も未処理材も、熱処理温度の増加にともない H_c は低下し、 μ_r' は増加した。すなわち、熱処理により軟磁気特性の向上が見られた。また、フラックス処理材の方がより優れた軟磁気特性(低 H_c , 高 μ_r')を示していることが分かった。試料中に非磁性介在物が存在すると、それにより磁壁の移動が妨げられ、軟磁気特性が劣化する。従ってフラックス処理により酸化物等の非磁性介在物が試料中から取り除かれ、軟磁気特性が向上したと推察される。

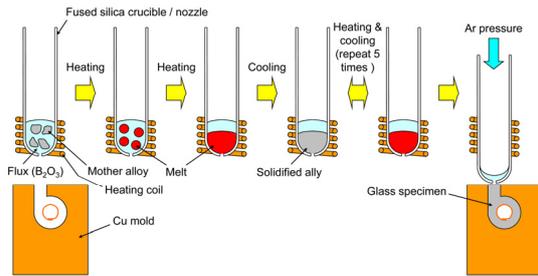


図 6. フラックス処理と銅鑄型鑄造の組み合わせによる金属ガラスリング状バルク試料の作製

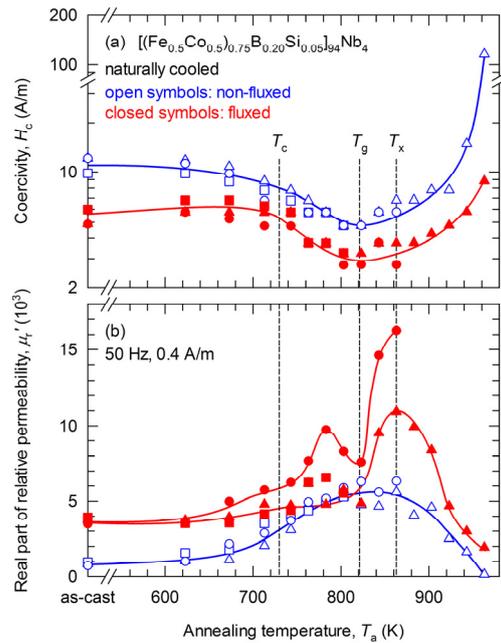


図 7. 通常の銅鑄型鑄造法(non-fluxed)とフラックス鑄造法(fluxed)で作製した $[(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{0.75}B_{0.20}Si_{0.05}]_{96}Nb_4$ 金属ガラスリング状バルク試料の保磁力(H_c)と比透磁率(μ_r')の熱処理温度(T_a)依存性(T_c : キュリー温度, T_g : ガラス遷移温度, T_x : 結晶化温度)

Fe 基金属ガラスでは、ガラス形成能を向上させるために種々の元素を添加すると、その代償として飽和磁化(J_s)の低下が避けられない。一般的に磁気デバイスの鉄芯の断面積は J_s に反比例するため、デバイスの小型化の

ために、鉄芯材料には高い J_s も要求される。しかし高い J_s を持つ高 Fe 濃度合金はガラス形成能が低く、バルク化は困難である。本研究の結果より、高 Fe 濃度合金にフラックス処理を適用することにより、ガラス形成能の向上によりバルク化が可能になるだけでなく、軟磁気特性も更に向上させることが可能であると予想される。

(3) フラックス铸造法による新奇な透磁率制御材料の開発

続いて、 $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{B}_{0.20}\text{Si}_{0.05}]_{96}\text{Nb}_4$ 合金よりもガラス形成能が劣る $(\text{Fe}_{0.75}\text{B}_{0.20}\text{Si}_{0.05})_{96}\text{Nb}_4$ 合金[2]に着目し、フラックス処理が軟磁気特性に与える影響について検討した。図 8 に、 $(\text{Fe}_{0.75}\text{B}_{0.20}\text{Si}_{0.05})_{96}\text{Nb}_4$ リング状試料(外径 10 mm, 内径 6 mm, 厚さ 1 mm)の保磁力(H_c)と比透磁率の実数成分(μ_r')の熱処理温度(T_a)依存性を示す。図 8 より、フラックス未処理材の透磁率は熱処理により著しく増加するのに対し、フラックス処理材の透磁率は一定、もしくは若干低下する傾向が見られた。通常、透磁率と保磁力はトレードオフの関係にあり、透磁率が低下すると保磁力は増加するが、フラックス処理材では $T_a = 773 \sim 843 \text{ K}$ の範囲では保磁力が低下している。つまりフラックス処理材は低保磁力、低透磁率という特異な磁気特性を示すことが明らかとなった。またフラックス未処理材、及び処理材の磁化曲線を図 9 に示す。未処理材では 100 A/m 程度の低磁場で磁気飽和に達するのに対し、フラックス処理材は低透磁率($\mu_r' \approx 1,000$)を反映し、磁気飽和に達するのに 1,000 A/m 以上の磁場を要することが分かる。

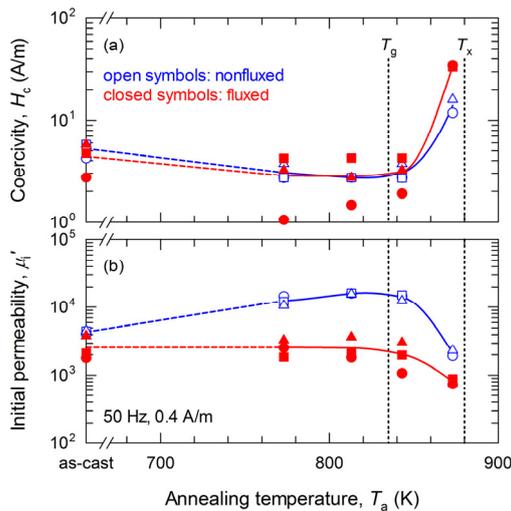


図 8. 通常の銅鑄型鑄造法(nonfluxed)とフラックス鑄造法(fluxed)で作製した $(\text{Fe}_{0.75}\text{B}_{0.20}\text{Si}_{0.05})_{96}\text{Nb}_4$ 金属ガラスリング状バルク試料の保磁力(H_c)と比透磁率(μ_r')の熱処理温度(T_a)依存性(T_g : ガラス遷移温度, T_x : 結晶化温度)

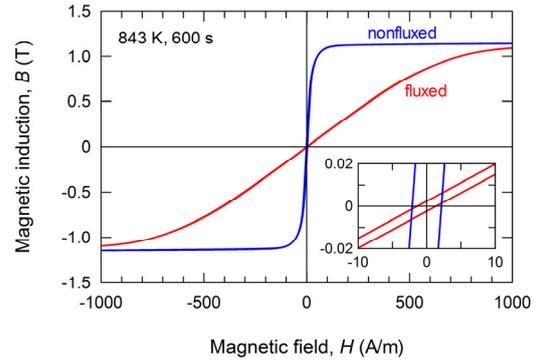


図 9. 通常の銅鑄型鑄造法(nonfluxed)とフラックス鑄造法(fluxed)で作製した $(\text{Fe}_{0.75}\text{B}_{0.20}\text{Si}_{0.05})_{96}\text{Nb}_4$ 金属ガラスリング状バルク試料の磁化曲線(挿入図は原点付近の拡大図)

通常、磁気センサーなどの用途では高透磁率が要求されるが、電源部品などの用途に必要なのは低保磁力と低鉄損である。特に大電流が流れるチョークコイルなどでは、磁気飽和によるインダクタンスの低下を防ぐため、磁心にエアギャップを設けるなどの手法で見かけの透磁率を低下させて使用している。しかし近年の電子機器の小型化により、磁心のエアギャップからの漏れ磁束が他の電子部品に悪影響を与えることが問題となっている。本フラックス処理材は低透磁率、低保磁力、低鉄損という、チョークコイルなどの電源部品用磁心材料として理想的な特性を有していると言える。

このような特異な磁気特性が発現した原因を探るため、試料の断面を光学顕微鏡で観察した。図 10 に、ナイトル液(3%硝酸エタノール溶液)でエッチングした試料の断面の写真を示す。フラックス未処理材の内部はガラス単相であり、通常のガラス単相材料の磁気特性、すなわち、高透磁率かつ低保磁力を示していることが分かった。それに対しフラックス処理材では、試料中央付近において、ガラス相中に 100 μm 以下程度の結晶相が析出していることが確認された。

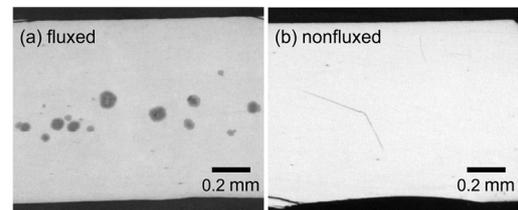


図 10. 通常の銅鑄型鑄造法(nonfluxed)とフラックス鑄造法(fluxed)で作製した $(\text{Fe}_{0.75}\text{B}_{0.20}\text{Si}_{0.05})_{96}\text{Nb}_4$ 金属ガラスリング状バルク試料の断面の光学顕微鏡写真

また磁化過程の解析から、析出結晶相の磁壁のピンニング力は比較的弱いことが分かった。従って低透磁率化の原因は、析出結

晶相の磁壁のピンニングではなく、ガラス相中に結晶相が析出することにより生じた内部応力による応力誘導磁気異方性であると推察される。

フラックス処理は本来、結晶化を抑制する効果を持つが、本開発材料ではフラックス処理により結晶化が促進されるという、従来とは正反対の結果となっている。この原因を明らかにするために材料の組成分析を行った結果、フラックス処理による合金組成の変化は無く、組成の変化によりガラス形成能が低下したのではないことが分かった。そこで材料の内部構造を X 線回折で調査した結果(図 11)、通常の結晶化ではあり得ない ϵ -FeSi 相と思われる結晶相が析出していることが分かった。これより、フラックスと溶湯の化学反応により、 ϵ -FeSi 相の不均質核生成サイトとして働く化合物相が生じたものと推察される。

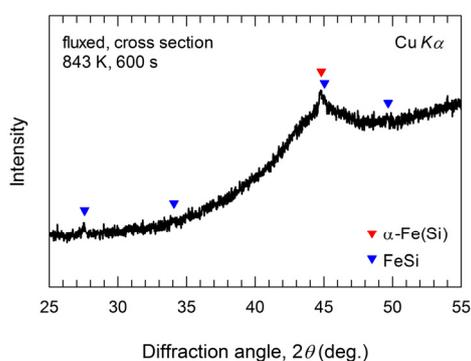


図 11. フラックス casting 法 (fluxed) で作製した $(\text{Fe}_{0.75}\text{B}_{0.20}\text{Si}_{0.05})_{96}\text{Nb}_4$ 金属ガラスリング状バルク試料の断面の X 線回折図形

本研究の成果により、フラックス処理により核生成を制御し、新奇な結晶相/ガラス相複合材料を開発できる可能性が示され、磁性材料のみならず、他の機能性材料や構造材料への応用展開も期待できる。

(4) 参考文献

- [1] *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).
- [2] A. Inoue, B. L. Shen and C. T. Chang, *Acta Mater.* **52** (2004) 4093.

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 6 件)

- ① T. Bitoh and D. Shibata, “Constant permeability of $(\text{Fe}_{0.75}\text{B}_{0.20}\text{Si}_{0.05})_{96}\text{Nb}_4$ bulk metallic glass prepared by B_2O_3 flux melting

and Cu-mold casting,” *Journal of Applied Physics*, vol. 105, 07A312 (3 pages), (2009), 査読有り.

- ② T. Yamamoto, N. Yodoshi, T. Bitoh, A. Makino and A. Inoue, “Soft magnetic Fe-based metallic glasses prepared by fluxing and water-quenching,” *Reviews on Advanced Materials Science*, vol. 18, pp. 126–130 (2008), 査読有り.
- ③ T. Bitoh and D. Shibata, “Improvement of Soft Magnetic Properties of $(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{B}_{0.20}\text{Si}_{0.05})_{96}\text{Nb}_4$ Bulk Metallic Glass by B_2O_3 Flux Melting,” *Journal of Applied Physics*, vol. 103, 07E702 (3 pages), (2008), 査読有り.
- ④ A. Makino, T. Bitoh, A. Inoue and A. L. Greer, “Soft Magnetic Bulk Glassy Alloy Synthesized by Flux Melting and Water Quenching,” *Materials Science Forum*, vols. 539–543, pp. 1921–1925 (2007), 査読有り.
- ⑤ T. Bitoh, A. Makino, A. Inoue and A. L. Greer, “Large Bulk Soft Magnetic $(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{B}_{0.20}\text{Si}_{0.05})_{96}\text{Nb}_4$ Glassy Alloy Prepared by B_2O_3 Flux Melting and Water Quenching,” *Applied Physics Letters*, vol. 88, 182510 (3 pages), (2006), 査読有り.
- ⑥ T. Bitoh, A. Makino, A. Inoue and A. L. Greer, “Formation of Large Bulk $(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{B}_{0.20}\text{Si}_{0.05})_{96}\text{Nb}_4$ Glassy Alloy by Flux Melting and Water Quenching,” *Materials Research Society Symposium Proceedings* (Boston, Materials Research Society) vol. 903E, Z05–18 (6 pages) (2006), 査読有り.

[学会発表] (計 10 件)

- ① T. Bitoh and D. Shibata, “Constant permeability of $(\text{Fe}_{0.75}\text{B}_{0.20}\text{Si}_{0.05})_{96}\text{Nb}_4$ bulk metallic glass prepared by B_2O_3 flux melting and Cu-mold casting,” 53rd Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, Austin, TX, USA (2008.11.11).
- ② 尾藤輝夫, 柴田大樹, 「フラックス casting 法で作製した Fe-B-Si-Nb 金属ガラスの磁気特性」, 日本金属学会 2008 年秋期(第 143) 大会, 熊本大学(2008.9.23).
- ③ T. Bitoh and D. Shibata, “Improvement of Soft Magnetic Properties of $(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{B}_{0.20}\text{Si}_{0.05})_{96}\text{Nb}_4$ Bulk Metallic Glass by B_2O_3 Flux Melting,” 52nd Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, Tampa, FL, USA (2007.11.6).
- ④ 柴田大樹, 尾藤輝夫, 「フラックス処理による金属ガラスの軟磁気特性の向上効果」, 日本金属学会 2007 年秋期(第 141)大会, 岐阜大学(2007.9.19).
- ⑤ 尾藤輝夫, 「Fe 基金属ガラス大型試料の作

- 製とその磁氣的・機械的性質」, あきた産学連携フォーラム 2006—知の種苗交換会, 秋田ビューホテル (2006.11.27).
- ⑥ 吉年規治, 山本篤史郎, 牧野彰宏, 井上明久, 尾藤輝夫, 「Fe 基バルク金属ガラスに及ぼすフラックス処理の影響」, 日本金属学会 2006 年秋期(第 139)大会, 新潟大学 (2006.9.18).
- ⑦ T. Bitoh, A. Makino, A. Inoue and A. L. Greer, “Formation of Large Bulk [(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{0.75}B_{0.20}Si_{0.05}]₉₆Nb₄ Glassy Alloy by Flux Melting and Water Quenching,” 2005 Materials Research Society Fall Meeting, Boston, MA, USA (2005.11.28).
- ⑧ 尾藤輝夫, 牧野彰宏, 井上明久, A. L. Greer, 「フラックス法による Fe-Co-B-Si-Nb バルク金属ガラスの作製」, 日本金属学会 2005 年秋期(第 137)大会, 広島大学(2005.9.30).
- ⑨ 尾藤輝夫, 牧野彰宏, 井上明久, A. L. Greer, 「Fe 基軟磁性金属ガラス—低保磁力の起源とフラックス法による大型試料作製の試み」, 第 31 回過冷金属研究会, 東北大学 (2005.9.21)
- ⑩ 尾藤輝夫, 牧野彰宏, 井上明久, A. L. Greer, 「フラックス法による Fe 基過冷却液体の作製」, 粉体粉末冶金協会平成 17 年度春季大会, 早稲田大学(2005.6.1).

[その他]

ホームページ等

http://www.akita-pu.ac.jp/system/mise/material_structure/bitoh/research.htm#GA

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・
准教授

研究者番号: 40315643

(2) 研究分担者

牧野 彰宏 (MAKINO AKIHIRO)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号: 30315642