科学研究費補助金研究成果報告書

平成23年4月26日現在

機関番号:11301 研究種目:基盤研究 研究期間:2008~20 課題番号:20360309	(B) 10
研究課題名(和文)	新規な高鉄濃度鉄ー半金属バルクアモルファス合金の創製と その形成機構の解明
研究課題名(英文)	Synthesis of newly Fe-metalloids bulk amorphous alloys with high Fe content and prospecting the mechanism of their amorphous-forming ability
研究代表者 牧野 章 東北大学・金属材 研究者番号:3031	ど宏(MAKINO AKIHIRO) 料研究所・教授 5642

研究成果の概要(和文):

Fe-Si-B合金に PやCを添加し、その添加量を最適化することで、50Kを超える大過冷却液体 域を発現するアモルファス合金を見出し、これらの合金では最大で直径 3mmのアモルファス単 相バルク材が作製できることと、1.5Tを超える高飽和磁束密度と低保磁力が発現することを見 出した。さらに、Fe-Si-B-P-Cu 合金は、3GPa 以上の高降伏強度を維持しながら4%に達する高 塑性変形能を有することを見出した。また、Fe-Si-B-P 焼結アモルファスバルク材が珪素鋼よ りも低い高周波鉄損特性を示すことを見出した。

研究成果の概要(英文):

New Fe-metalloids based amorphous alloys with a wide supercooled liquid region of over 50 K have been synthesized by the addition of P and/or C and subsequent optimization of metalloid composition. These alloys can be form a bulk rod specimen with a diameter of up to 3.0 mm and exhibit high magnetic flux density of above 1.5 T as well as extremely low coercivity. Furthermore the Fe-Si-B-P-Cu bulk amorphous alloy shows both high fracture strength of above 3GPa and high plastic deformability of 4%. On a development of the soft magnetic core, a spark plasma sintered Fe-Si-B-P bulk amorphous core performs lower magnetic core loss than that of typical silicon steel in the high frequency region. 交付決定額

		(金額単位:円)	
	直接経費	間接経費	合 計
2008 年度	4,800,000	1, 440, 000	6, 240, 000
2009 年度	4,000,000	1, 200, 000	5, 200, 000
2010 年度	4, 300, 000	1, 290, 000	5, 590, 000
年度			
年度			
総計	13, 100, 000	3, 930, 000	17, 030, 000

研究分野:工学

科研費の分科・細目: 材料工学・ 構造・機能材料

キーワード:アモルファス形成能, バルクアモルファス合金, 軟磁性材料, 鉄基アモルファ ス, 高飽和磁束密度

1. 研究開始当初の背景

Fe 基合金は、従来の結晶合金に加え、液体 急冷法によるアモルファス合金薄帯、さらに そのバルク化により、社会基盤材料としての 可能性を拡大してきている。最近開発されて きた Fe 基バルクアモルファス合金は、従来

の急冷薄帯の形状的制約を緩和できるため、 次世代の基盤材料として期待されているが、 そのバルク化を達成するために多種・多量の 希少金属を含み、結果として、本来の Fe 基 結晶合金や急冷薄帯アモルファス合金の持 つ特性上や資源面での優位性を失っている。 換言すれば、Fe 基バルクアモルファス合金は 極めて優れた軟磁性を示すため、省エネ向け 素材としての工業的な魅力はあるが、これま でに見出されてきた Fe 基バルクアモルファ ス合金の飽和磁束密度は現行の珪素鋼板の 約半分、上述アモルファス薄帯の 70%程度ま でであり、なおかつ高価な元素の多量添加と 相まって、性能と価格の面から汎用的軟磁性 材としての実用化は難しいとされ、学術的な 研究対象と位置付ける見方が主流となりつ つあった。

我々は、添加元素が Fe 基アモルファス合 金のアモルファス形成能に及ぼす影響を調 査する取り組みの中で、典型的な急冷アモル ファス合金であるFe₇₈Si₀B₁₃にPを小量添加し た際に、アモルファス形成能が顕著に向上す る特異な現象を見出した。従来、Fe 基アモル ファス合金のアモルファス形成能の向上に は、NbやZr等の高価な非磁性遷移金属元素 の添加が必須とされてきたが、見出した合金 はこれら元素を一切含まない。よって、本 Fe-Si-B-P アモルファス合金は従来概念とは 別のメカニズムによって、アモルファス形成 能の向上を達成していることが推察された。 また、高価で飽和磁束密度の著しい低下を引 き起こす遷移金属元素を含まない点にも着 目し、安価な元素のみから構成され、実用化 に値する高飽和磁束密度を有しつつバルク 化を可能とする、新しい Fe 基バルクアモル ファス合金の創成を試みるに至った。

2. 研究の目的

目的は、下記に大別する4項からなる。

(1) 超急冷でのみアモルファス相を生 成可能な Fe-Si-B 合金に P を添加することで アモルファス形成能が顕著に向上する現象 について、半金属元素量の影響を組成探査に より系統的に調べ、次いで、ナノ構造、結晶 化過程や密度、粘性の温度依存性などを調べ、 過冷却液体の安定化との関係を考察する。

(2) 前項(1)の追加実験として、半 金属である Si、B、P に加えて C を添加した 場合のアモルファス形成能の組成依存性を 調査し、熱的に安定な過冷却液体をもつ Fe-半金属バルクアモルファス合金を開発する。

(3) バルク化を含めアモルファス形成 能を支配する要因を明らかにするために、本 合金系がシンプルな系であることを生かし、 計算科学的なアプローチを通してより深い 理解と現象論の解明を行う。

(4) 社会基盤材料としての可能性を見 極めるため、実用材料として重要な機械的、 磁気的性質について詳細に調査し、優れた性 質を追及するとともに、希少金属を含む種々 の材料の代替材料としての可能性について も検討する。

3. 研究の方法

"2.研究の目的"に記載した4項に対応

する研究の方法を下記に示す。

(1)Fe-半金属系 4 元合金である Fe-Si-B-P におけるアモルファス構造の生成 組成範囲とその熱安定性について、X 線回折、 電子顕微鏡、熱分析器各種(DSC、DTA、TMA) を用いて調査する。その際、本研究を含め現 在までに明らかにされている Fe 基バルクア モルファス合金における一連の研究報告に ついて、アモルファス構造の安定化の観点か ら系統的に整理し、経験則的な予測や傍証と、 実験事実から得られた本質とを明確に区別 して比較検討の材料とする。同時に、高いア モルファス形成能を示す組成については、鋳 造法を用いて丸棒状バルク試料の作製を行 い、アモルファス単相を生成し得る臨界直径 を確認する。

(2) 4元系のFe-Si-B-P合金と同様に、 アモルファス構造の生成組成範囲とその熱 安定性について、構造と熱安定性の両面から 調査し、これらとアモルファス形成能および アモルファス化臨界直径との対応性を系統 的にまとめる。

(3) 高アモルファス形成能発現の起源 を探るため、計算機を用いた動力学的シミュ レーションによって、アモルファス安定化要 素である短範囲クラスターのモデル構築を 行ない、これを実験結果と比較し、関連付け をすることで、現象論的な解釈を与える。

(4) Fe-半金属系バルクアモルファス 合金の応用化展開を見据えた研究として、破 壊強度やヤング率といった機械的性質の調 査、さらに、飽和磁化、保磁力、透磁率や鉄 損といった磁気特性に挙げられる基礎的な 緒物性を調査する。次いで、実用化を見据え た試作品を作製し、実験的検証を行う。

4. 研究成果

(1) アモルファス相の安定化現象の調 査と磁気特性

図.1 は Fe-Si₉-B-P 擬 3 元系合金における 急冷薄帯の相図を示す。ここから、広い組成 領域でアモルファス単相が生成されること が分かる。また、"glassy"で表記している、 Fe 濃度 72~78at%、B 濃度 2~13at%、P 濃度



図.1 Fe-Si₉B-P 合金急冷薄帯の相図.



図.2 $Fe_{76}Si_9B_{15-x}P_x$ 合金急冷薄帯の示 唆熱分析曲線.

2~15at%で囲まれる領域では、示差熱分析の 結果から、ガラス遷移(T_{e})を発現すること が確認され、特に、Fe 濃度 75~78at%、B 濃 度 6~14at%、P 濃度 2~10at%の領域では、40K を超える広い過冷却液体領域(ΔT_{x})を示す ことが分かった。ここから、Fe-Si-B-P 合金 は高 Fe 濃度、かつ Fe 以外の金属元素を含ま ない合金であるにも関わらず、典型的急冷ア モルファス合金である Fe-Si-B に P を添加し、 半金属量を最適化することでガラス化を実 現していることが分かる。図.2 は液体急冷法 にて作製された厚さ約 20 μ m の Fe₇₆Si₉B_{15-x}P_x 合金薄帯の示差熱分析曲線を示す。P 濃度が 0 と 15at%、すなわち 3 元組成の Fe₇₆Si₉B₁₅、



図.3 銅鋳型鋳造法で作製された直径 2.5mmのFe₇₆Si₉B₁₀P₅バルクアモルファス 合金丸棒材の(a)断面光学顕微鏡写真、 (b)X線回折図形.

Fe₇₆Si₀P₁₅合金ではガラス遷移現象は確認さ れず、典型的な急冷アモルファス合金である が、P濃度 5~13at%の時の4元合金では、結 晶化温度 (T_{r}) 以下の温度で T_{r} が発現してい る。特に、P濃度 5at%の時、Fe-半金属系ア モルファス合金の中では最大級となる 52Kの 高い**∠***T*,が得られた。図.3は鋳型鋳造法で作 製された直径 2.5mm の丸棒状バルク試料の切 断面の光学顕微鏡写真、および同断面から得 られた X 線回折図形を示す。図.3(a)は 1vo1%HFに30秒浸漬後の観察後の光学顕微鏡 写真であるが、析出結晶を示す腐食の形跡は 見られない。また、図.3(b)から、アモルフ アス相の生成を示すハローのみが確認され、 結晶を示す鋭い回折ピークは認めらない。こ のことから、Fe₇₆Si_oB₁₀P₅合金は従来のFe 基バ ルクアモルファスの開発手法である非磁性 遷移金属を添加しなくても、直径 2.5mm まで のバルク化が達成可能であることがわかる。

これと同様にして、5 元型の Fe-Si-B-P-C 合金についても半金属組成の最適化を行っ た結果、Fe₇₆P₅(Si_{0.3}B_{0.5}C_{0.2})₁₉で 54K のさらに 広い ΔT_x を示すことが確認され、その臨界ア モルファス直径は 3.0mm まで増大することが 分かった。

図.4 はバルク化可能な Fe₇₆Si₀B₁₀P₅アモル ファス、ならびに同じコンセプトで開発され た $Fe_{76}P_{5}(Si_{0.3}B_{0.5}C_{0.2})_{19}$ アモルファス、さらに 比較材であるFe76Si9B15急冷アモルファスの3 種の合金の液体急冷薄帯における室温での 保磁力(H)の熱処理温度依存性を示す。こ こから、熱処理によって Fe-Si-B-P(-C)合金 の用は、典型的急冷アモルファス合金のもの よりも格段に低下することがみてとれる。ま た、Fe₇₆Si₉B₁₅合金は結晶化温度(840K)より 遥かに低温の 670K 熱処理で既に H.の増加が 確認されるが、Fe-Si-B-P(-C)合金の H は T 直前の 750K 近傍まで低下を続ける。最適熱 処理による H_cの値は Fe₇₆Si₉B₁₅合金で 8A/m で あるのに対し、Fe-Si-B-P(-C)合金では 1A/m 程度まで低下する。密度測定の結果によれば、 ガラス合金は熱処理後に顕著な密度変化を



図.4 Fe₇₆Si₉B₁₀P₅、Fe₇₆P₅(Si_{0.3}B_{0.5}C_{0.2})₁₉、 および Fe₇₆Si₉B₁₅ 合金薄帯における保磁力 の熱処理温度依存性.

表.1 本研究で見出した $Fe_{76}Si_{9}B_{10}P_{5}$ と $Fe_{76}P_{5}(Si_{0.3}B_{0.5}C_{0.2})_{19}$ バルクモルファス合金、ならびに 従来報告されている Fe 基バルクアモルファス合金における飽和磁束密度(B_{s})と保磁力(H_{c})、 熱的パラメータ各種(T_{c} 、 T_{x} 、 ΔT_{x})、および銅鋳型鋳造法による臨界ガラス化直径(D_{cr}).

composition	B _s (T)	$H_{\rm c}$ (A/m)	T_{g} (K)	<i>T</i> _× (K)	⊿ <i>T</i> _x (K)	D _{er} (mm)
Fe ₇₆ Si ₉ B ₁₀ P ₅	1.51	0.8	780	832	52	2.5
Fe ₇₈ P ₅ (Si _{0.3} B _{0.5} C _{0.2}) ₁₉	1.44	1.2	780	834	54	3
(Fe _{0.75} Si _{0.1} B _{0.15}) ₉₆ Nb ₄	1.40	2.9	835	885	50	1.5
Fe74Al4Ga2P12B4Si4	1.14	6.4	733	782	49	-
Fe ₇₃ A1 ₅ Ga ₂ P ₁₁ C ₅ B ₄	1.29	6.3	732	785	53	1
Fe ₇₂ Al ₅ Ga ₂ P ₁₀ C ₆ B ₄ Si ₁	1.14	2.8	732	785	53	2
Fe78Mo2Ga2P18C4B4Si2	1.32	2.9	736	788	52	2
Fe ₃₀ Co ₃₀ Ni ₁₅ Si ₈ B ₁₇	0.92	3.4	780	834	54	1.2
Fe ₇₄ Nb ₈ Y ₃ B ₁₇	0.81	15	831	879	48	2

示し、H。が極小を示した熱処理での合金密度 は急冷直後のものよりも2%以上の増加が確 認されており、ここからガラス遷移現象を示 す熱的に安定な Fe-Si-B-P(-C)合金は、磁束 のピンニング・サイトとなる過剰自由体積の 極めて少ない、非常に密な構造をとることが 予想される。また、T。近傍までH。の上昇が起 こらないことは、本合金の結晶化に対するア モルファス相の構造安定性が極めて高いこ とを示唆すると言える。

Table.1 に Fe-Si-B-P(-C)合金、ならびに 代表的 Fe 基バルクアモルファス合金におけ る磁気特性およびガラス形成能を評価する 熱的性質のパラメータをまとめた。磁気特性 に着目すると、Fe-半金属系ガラス合金で飽 和磁束密度(B)が群を抜いて高いことと、 H。が低いことがわかる。B。については、従来 のバルクアモルファス合金よりも合金中の Fe 濃度が高いことと非磁性の遷移金属元素 を含まないことなどによる複合的な結果と して、1.44-1.51Tもの高い値が得られたと理 解できる。H. についても、従来の Fe 基バルク 合金と比較して優れた値を示すが、上述した ようにガラス相中の構造に由来し、稠密なガ ラス構造をとることによると思われる。アモ ルファス形成能については、Fe-半金属のみ の組み合わせであっても、50K を超える広い ΔT_x を示していることと、Fe₇₆Si₉B₁₀P₅で最大 2.5mm、Fe₇₆P₅(Si_{0.3}B_{0.5}C_{0.2})₁₉で最大 3mm のアモ ルファス単相の丸棒状バルク材が得られて いることから、ガラス形成能向上のために希 少金属の添加を必須とする従来の概念を覆 すものであり、今後の Fe 基アモルファス合 金開発に一石を投じる成果と考える。

(2)動力学的手法によるアモルファス相 安定化機構の調査

Fe-Si-B-P バルクアモルファス合金は、 Fe-Si-B に P を小量添加することでアモルフ ァス形成能の飛躍的な増大を達成している。 この原因を、単距離〜中距離秩序のクラスタ ーサイズでの現象論として理解するため、第 一原理計算によって Fe-Si-B-(P)合金で形成 されるアモルファス相の原子構造がどのよ うに変化するかについて調査した。

図.5には、短距離クラスターのボロノイ解 析を行った結果を示すが、ここからP添加に より、(0280)や(0281)等の高配位数の プリズム構造が増加していることが確認で きる。換言すれば、P内包クラスターが形成 され、クラスター間の重なりの変化は面共有 (3点共有)が増加していることが分かる。こ のことはつまり、P添加によりFe-Si-B-Pア モルファス相の原子構造が稠密充填構造化 すると言え、本解析によって、前項で定性的 に述べられていたアモルファス相の安定化 現象における稠密充填構造の形成を、定量的 に評価できたと考える。

(3) Cu添加による機械的性質の改善

図.6 は銅鋳型鋳造法で作製した (Fe_{0.76}Si_{0.096}B_{0.084}P_{0.06})_{100-x}Cu_x合金(x=0,0.1) 丸棒状バルクの圧縮試験の結果である。Cu 無添加のFe₇₆Si_{9.6}B_{8.4}P₆合金は3.25GPaの降伏強 度と0.7%の塑性変形を示す。この結果から、 Fe-Si-B-P バルクアモルファス合金は、高ア モルファス形成能、高 B_s と低 H_c に加えて、極 めて高い機械強度を有することが明らかと なった。他方、(Fe_{0.76}Si_{0.096}B_{0.084}P_{0.06})_{99.9}Cu_{0.1}



図.5 ボロノイ多面体解析結果.



図.6 (Fe_{0.76}Si_{0.096}B_{0.084}P_{0.06})_{100-x}Cu_x合金(x = 0, 0.1)バルク丸棒材における真歪-真応 力曲線.

合金はわずか 0.1at%の Cu 添加によって、降 伏強度を下げることなく 4%の非常に大きな 塑性変形を示すことが分かった。この原因に ついては、(Fe_{0.76}Si_{0.096}B_{0.084}P_{0.06})_{99.9}Cu_{0.1} 合金 鋳造バルク材の電子顕微鏡観察から、数 nm 程度の極微細な α -Fe 粒子がアモルファス組 織中に均一・多量に分散していることが確認 されており、ここから、これら微粒子が圧縮 時の一軸応力を多軸化し、シアバンドを多方 向に形成、結果として、4%の大塑性変形の発 現に至ったことが分かった。

(4) 応用化研究

Fe-Si-B-P アモルファス合金の高アモルフ アス形成能と優れた軟磁気特性に着目し、軟 磁性コア材の試作とその特性評価を行った。 図.7 はガスアトマイズ法で作製した Fe₇₆Si_{9.6}B_{8.4}P₆アモルファス粉末原料を放電プ ラズマ焼結法で固化成形した円板状および リング状試料の外観写真である。ガスアトマ イズ法によるアモルファス微粉末の大気中 製造実験においては、Fe-Si-B-P 合金が高ア モルファス形成能を有することによって、75 マイクロメートル以下の分級粉末はアモル ファス単相であることが確認された。放電プ ラズマ焼結法によるバルク固化成形実験に



図.7 Fe₇₆Si_{9.6}B_{8.4}P₆ 合金焼結バルクアモル ファス円板状試料とリング試料の外観写真.



図.8 磁束 (**B**_m) 0.2TでのFe₇₆Si_{9.6}B_{8.4}P₆合 金焼結バルクアモルファスリングと代表 的珪素鋼における鉄損の周波数依存性.

おいては、ガラス遷移温度付近で試料の明瞭 な軟化現象が確認され、ほとんど真密度のバ ルクアモルファス焼結材が作製可能である ことが分かった。さらに、焼結時の加熱中に 付与し続ける圧力の増加に伴い、軟化開始温 度が低温化することを見出し、長時間保持し ても結晶化の懸念が少ない温度領域におけ る焼結が可能であることが分かった。また、 ガラス遷移温度より 20K 低い 760K にて作製 された焼結バルクコア材について熱分析を 行った結果、加圧下で入熱することによる固 化成形プロセスを経ても、急冷ガスアトマイ ズ粉末と同一のガラス遷移温度、結晶化温度、 結晶化発熱量を示していることから、焼結後 においても試料は固化成形前と同様の高い 熱安定性を有するガラス相を維持している とが確認された。

760K にて焼結された FeSiBP バルクコア材 の軟磁気特性を測定した結果、飽和磁束密度 は1.44T を超える値を有しており、この値は バルク固化成形を可能とする従来の全ての Fe 基アモルファス合金と比較して、最も高い 値であることが分かった。その一方で、焼結 バルクコア材の保磁力は 15~30A/m であり、 液体急冷薄帯材や鋳造バルク棒材と比較し て明らかに増加していること確認された。実 用途を想定した 1~100kHz での鉄損特性の測 定(図.8) においては、市販の無方向性珪素 鋼 (Fe-3%Si)の 30%程度と顕著に低い値を示 しており、高周波領域で優れた低鉄損を有す ることが確認された。

よって、典型的急冷アモルファス合金と同 等の非常に高い **B**。と低鉄損特性、高ガラス形 成能を兼備した本 Fe-半金属バルクアモルフ ァス合金は、原料コストが安価であり、かつ、 大気中で製造可能であることも合わせて考 えると、これまでの Fe 基バルクアモルファ ス合金で問題視されていた性能・コストの両 面における課題を克服しており、工業用途へ の展開が見込まれる。 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10件) ①Li X, Kato H, <u>Yubuta K, Makino A</u>, Inoue A、Effect of Cu on nanocrystallization and plastic properties of FeSiBPCu bulk metallic glasses、Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing、 査読有、527巻、2010年、2598-2602

② <u>Makino A</u>, Li X, <u>Yubuta K</u>, Chang CT, Kubota T, Inoue A、The effect of Cu on the plasticity of Fe-Si-B-P-based bulk metallic glass、SCRIPTA MATERIALIA、査読 有、60巻5号、2009年、277-280

③<u>Makino A</u>, Kubota T, Chang C, Makabe M, Inoue A、FeSiBP bulk metallic glasses with high magnetization and excellent magnetic softness 、JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS、査読有、320 巻 20 号、 2008 年、2499-2503

[学会発表](計27件) ① Xue Li, Hidemi Kato, <u>Kunio Yubuta</u>, <u>Akihiro Makino</u>, and Akihisa Inoue 、 Improved plasticity of Fe-based [(Fe0.432Co0.288B0.192Si0.048Nb0.04)0.9 9Cr0.01]100-xCux high strength bulk metallic glasses by Cu-induced nanocrystallization 、 ISMANAM 2010 、 2010/7/6、スイス, チューリッヒ, Swiss Federal Institute of Technology

②<u>A</u>. Makino, X. Li, C. Chang, T. Kubota, A. Inoue, New Ductile Fe-rich Fe-based Bulk Glassy Alloys, New Ductile Fe-rich Fe-based Bulk Glassy Alloys, RQ13, 2008/8/27、ドイツ, ドレスデン, Dresden University of Technology

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕○出願状況(計1件)

名称:アモルファス合金組成物 発明者:牧野彰宏 権利者:㈱東北テクノアーチ 種類:特許 番号:P2008-308209 取得年月日:2008/12/3 国内外の別:国内 ○取得状況(計1件)

名称:アモルファス合金組成物 発明者:牧野彰宏 権利者:㈱東北テクノアーチ 種類:特許 番号:4310480 取得年月日:2009/5/22 国内外の別:国内

〔その他〕 ホームページ等

6.研究組織
 (1)研究代表者
 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

- (2)研究分担者
 張 偉 (ZHANG WEI)
 東北大学・金属材料研究所・准教授
 研究者番号: 20400400
 竹内 章(TAKEUCHI AKIRA)
 東北大学・原子分子材料科学高等研究
 機構・准教授
 研究者番号: 40250815
 - 湯葢 邦夫(YUBUTA KUNIO) 東北大学・金属材料研究所・准教授 研究者番号:00302208
 - 木村 久道(KIMURA HISAMICHI)
 東北大学・金属材料研究所・准教授
 研究者番号:00161571

(3)連携研究者

)

(

研究者番号: