

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 19 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2011～2014

課題番号：23246119

研究課題名(和文) 自己組織化を用いた高強度・高靱性 Fe 基バルク・ヘテロ金属ガラスの創成

研究課題名(英文) Synthesis of high strength Fe-based bulk hetero metallic glass by self-organization phenomena.

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 37,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究事業ではFeSiB合金にPとCuを複合添加することで生じる構造のヘテロ化現象とその安定化機構について調査を行い、リボン材、鑄造材および粉末焼結固化材の作製の可能性について実験的に明らかにした。その結果、 $(\text{Fe}_{76}\text{Si}_{10}\text{B}_8\text{P}_6)_{100-X}\text{Cu}_X$ の $X=0\sim 0.6$ の範囲において比較的大きなガラス形成能を有することを見出し、ロッド材の作製に成功した。またさらに大きな寸法を有する試料の作製を目的として、粉末ガラス合金粉末材の開発を行い、それを原料として焼結法でバルク化した試料の各種評価を行った。

研究成果の概要(英文)：In this study we revealed the nano-hetero-structure and its stabilization mechanism as well as glass forming ability with adding P and Cu elements in FeSiB alloy system. A possibility of the synthesis of ribbon, cast-rod and sintered compacts is also investigated. As a result, we could successfully prepare the $(\text{Fe}_{76}\text{Si}_{10}\text{B}_8\text{P}_6)_{100-X}\text{Cu}_X$ ($X=0\sim 0.6$) bulk rod-shape sample by a copper mold technique. Powder metallurgical process is also developed for removing the dimensional limitation.

研究分野：ナノ材料工学

キーワード：金属物性 社会基盤材料 ナノ材料 電子・電気材料粉末冶金

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、社会基盤材料としての可能性を拡大してきている。Fe 基バルク金属ガラ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。我々は、アモルファス合金の結晶材に対する優位性やそのバルク化達成の有用性を踏まえ、将来において金属ガラスが社会の持続的な発展を支える基盤材料となるための研究として、Fe 以外の金属元素を含まない Fe 基バルク金属ガラス合金の開発研究を行ってきた。

一連の研究から、Fe 基アモルファス合金の最たる特長である高磁束密度と軟磁性を維持したまま、Fe₇₆Si₉B₁₀P₅合金で 2.5mm、Fe₇₆Si₆B₉P₅C₄合金で 3.0mm のガラス棒材が製造で作製できることを見出し、このガラス相安定化現象は半金属元素の量と組合せを最適化したことによる単範囲構造の大型化・複雑化と原子の高充填化に起因することを明らかにしてきた。さらに、これら Fe-半金属系バルク金属ガラス合金の安定化現象を調査する過程において、ガラス構造を意図的に不安定化させるために Cu を添加した合金では、ガラス相中に 2-3 nm 程度の極微細な α-Fe 粒子が分散した不均質なガラス構造（ヘテロガラス構造）が製造バルク材においても安定化していること、さらにこのヘテロガラス構造に起因して塑性変形能が発現することを見出した。

2. 研究の目的

FeSiB 合金に P と Cu を複合添加することで生じる構造のヘテロ化現象とその安定化機構について、局所構造解析、冷却速度と組織の関係およびそれら合金組成の影響等を実験的に明らかにする。4%の高塑性変形を示す FeSiBPCu 合金について、高圧変形挙動とヘテロ組織の性状（α-Fe の体積分率や数密度）の対応関係を調べることで明らかにする。同時に、自己組織化によって達成される引張延性を示す FeSiBPCu 合金の開発にむけた実験的検証を行う。さらに、高強度・高靱性バルク材開発に向けた研究として、FeSiBPCu ガラス合金粉末材の開発を行い、それを原料として焼結法でバルク化し、入熱による結晶化や構造緩和、焼結界面の整合性等、機械特性に影響を及ぼす種々の因子について調査を行い、社会基盤材料としての可能性を見極める。また、自己組織化現象による材料の高機能化・多機能化原理としての学術的シーズの確立に挑戦する。

3. 研究の方法

高純度元素を目的合金組成となる秤量し、不活性ガス雰囲気中で高周波溶解することにより母合金を作製した。リボン状試料は単ロール液体急冷法を用いて作製し、バルク状試料については銅鑄型鑄造法により各ロッ

ド径を有する円柱状試料に鑄込んだ。粉末試料についてはアトマイズ法を用いて作製し、必要に応じて分級を行った。また、得られた粉末の固化成形については SPS 焼結法および本研究事業で開発した高速加熱型のプレス装置を用いた。得られた試料は X 線構造解析、DSC 熱分析、電子顕微鏡観察等により評価を行った。

4. 研究成果

(1) FeSiBPCu 合金の安定性および内部組織構造

まず、本研究事業の典型組成として Fe₇₆Si₉B₁₀P₅合金に着目し、P の添加効果を検討した。過冷却液体の本質的な安定性および形成能を明らかにするため、核発生の抑制が可能な無容器凝固プロセスを用いて溶湯を急冷凝固させ、本質的な過冷却液体の安定性を実験的に検討した。その結果、Fe₇₆Si₉B₁₀P₅合金は高鉄濃度合金であるにも関わらず、これまでに報告されている鉄系金属ガラス合金と比較して高い安定性を有していることが明らかとなった。また、急冷凝固過程における冷却シミュレーションよりアモルファス相を形成するために必要な臨界冷却速度は約 500 K/s 程度以下であることが明らかとなった。(表 1)

次に、P と Cu を複合添加することで生じる構造のヘテロ化現象とその安定化機構について明らかにするため、(Fe₇₆Si₁₀B₈P₆)_{99.9}Cu_{0.1}合金を中心組成として、ヘテロガラス構造を形成する組成範囲を Cu 添加量に対し調査し、次いで P を含む半金属量のヘテロガラス構造及びガラス形成能に及ぼす影響変化を詳細に調査した。その結果、(Fe₇₆Si₁₀B₈P₆)_{100-X}Cu_Xの X=0~0.6 の範囲において比較的大きなガラス形成能を有することを見出し、銅鑄型鑄造法にて直径 2.5 mm までの大きさのバルク材の作製に

表 1 各種鉄系金属ガラス合金の臨界冷却速度

合金組成	Fe濃度	臨界冷却速度, R _c /K・s ⁻¹
[(Fe _{0.5} Co _{0.5}) _{0.75} Si _{0.05} B _{0.2}] ₉₆ Nb ₄	36 at%	1000±100*
[(Fe _{0.8} Co _{0.2}) _{0.75} Si _{0.05} B _{0.2}] ₉₆ Nb ₄	57.6 at%	4000±100*
Fe ₇₆ Si ₉ B ₁₀ P ₅ (本研究事業)	76 at% (89.2 mass%)	550 以下

表 2 (Fe₇₆Si₁₀B₈P₆)_{100-X}Cu_X (X=0~0.6) アモルファスの機械的特性

X	塑性ひずみ(%)
0	0.7
0.1	3.1
0.3	2.5
0.5	2
0.6	1.5

成功した。また得られたバルク材は最大で圧縮破壊強度 3.3 GPa および 3.1% の優れた塑性変形能を示すことを確認した。(表 2) 構造解析 (X 線回折、透過電子顕微鏡) や各種熱分析装置を用い、組織中に形成するナノ α -Fe 相の粒径と体積分率についての系統的なマッピングを通じて、ヘテロ構造が形成する組成傾向の定性的な分析について詳細に検討を行った。その結果、 $(\text{Fe}_{76}\text{Si}_{10}\text{B}_8\text{P}_6)_{100-x}\text{Cu}_x$ 合金中には直径 10 nm 以下の小さな α -Fe のクラスターがガラス相中に分散した組織を呈しており、これらのクラスターが優先的にせん断帯の導入に寄与するため巨視的な塑性変形を付与することができたものと考察された。一方で、過度な Cu 元素の添加はナノ結晶相の分散を促進するが同時にガラス形成能を低下させることも明らかとなり、最適な量の Cu を添加

することにより最大塑性伸びを引き出すことが可能であると結論付けられた。

(2) アトマイズ法による FeSiBPCu 粉末の作製と高速加熱急冷処理による組織制御

合金組成試料の大型バルク化を実現するために粉末冶金法を用いた試料作製プロセスの開発を行った。本研究事業では粉末作製方法として最も一般的なアトマイズ法を用いて粉末の作製を試みた。 $\text{Fe}_{76}\text{Si}_{10}\text{B}_{10}\text{P}_5$ 粉末をガスアトマイズ法により安定的に(高い収率で)作製できる条件を明らかにし、得られた粉末の熱的安定性および結晶化に伴う発熱量が上述の無容器凝固プロセスで作製したものとほぼ同等であることを確認した。一方で Cu 元素の添加はナノ結晶相の分散を促進することが可能であるが、過度な添加は同時にガラス形成能を低下させるため、比較的冷却速度の遅いガスアトマイズ法においては作製できる粒径に制限が生じることが明らかとなった。

また、粉末の熱処理プロセスとして微粉末落下式熱処理炉を新たに開発し、一秒以内の急速加熱および急速冷却を粉末粒子に対し均一に行うことが可能となった。これにより高い鉄濃度組成である $\text{Fe}_{81.4}\text{Si}_3\text{B}_{10}\text{P}_5\text{Cu}_{0.6}$ アモルファス粉末において、ヘテロアモルファス構造から任意の大きさのナノ結晶粒が均一に分布した組織へと内部組織構造を制御できるようになった。(図 1)

(3) 焼結プロセスの確立と機械特性評価

これまでに得られた粉末の固化成形時において、放電プラズマ焼結法を用いた場合は温度分布が不均一であり、粒子接合部において微細な結晶化が発生していることが明らかとなった。これは結晶化にともなう原子拡散により焼結が進行していくことが期待されるが、一方で結晶化によりアモルファス相の粘性流動変形がその周辺でほとんど起きなくなるため、相対的に焼結速度が急激に低下することになる。したがって、焼結時の温度保持時間を長くすることが求められるが、結晶化の進行と結晶粒の粗大化が起き、粒子接合部のみならずマトリクス全体としてのアモルファス相が失われ、もはやアモルファス相の優れた特性も同時に失われる可能性が示唆された。したがって、従来のプロセスでは非平衡鉄系合金(金属ガラス合金、ヘテロアモルファス合金および熱処理により得られるナノ結晶合金)を、内部構造を維持したまま完全焼結固化させることは困難であると結論付けられた。

そこで、このような低い熱的安定性を有するヘテロアモルファス相を、組織制御しながら緻密化させる新しい焼結プロセスとして誘導加熱による高速加熱型の焼結プロセスの開発に取り組んだ。これにより均一でかつ 200 °C/min の昇温速度で加熱することが可能となり、クラスタリングの制御により内部

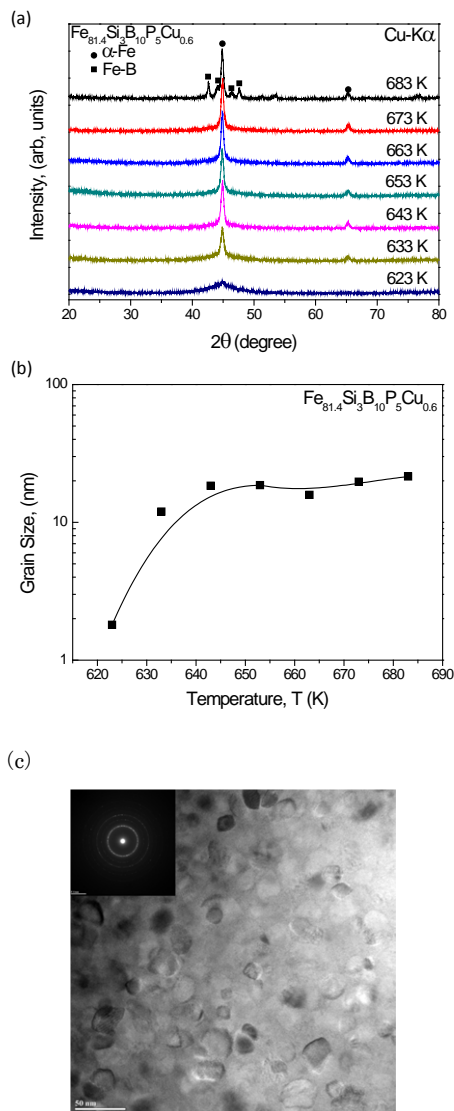


図 1 $\text{Fe}_{81.4}\text{Si}_3\text{B}_{10}\text{P}_5\text{Cu}_{0.6}$ アモルファス粉末の熱処理温度による (a) XRD パターンの変化, (b) ナノ結晶粒径の変化, (c) 粉末粒子内部 TEM 観察像.

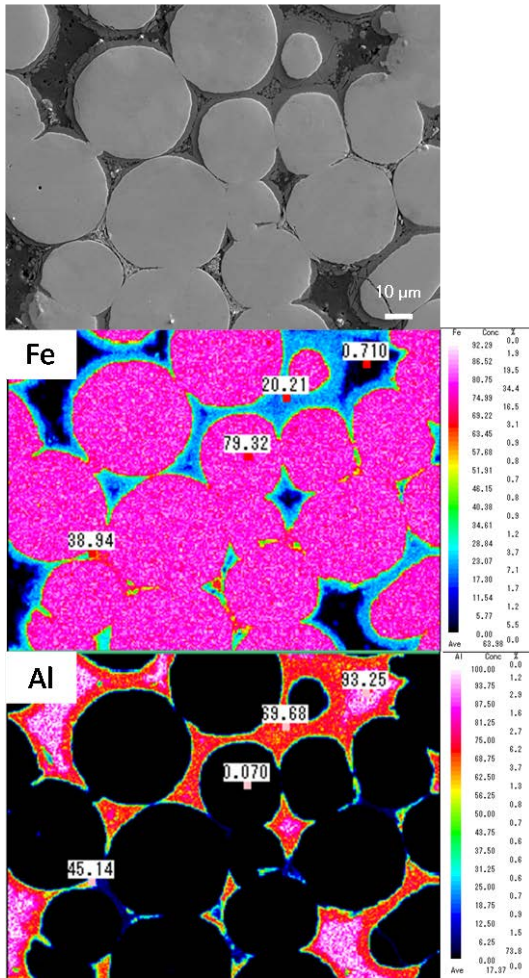


図 2 Al-Cu 合金を液相として焼結したサンプルの EPMA 測定結果

組織構造を制御しながら焼結固化を行う方法について検討を行った。また、本研究事業では新たに液相焼結法の適用が可能かどうかの実験的調査を行った。ガラス転移温度および第一結晶化温度などを考慮して Al-Cu 合金および Zn 粉末を液相組成として選択し、微量添加後に低温短時間で高速加熱焼結を行った。その結果、粉末間の空隙を液相が発生後瞬時に浸透し、粉末粒子表面で反応層を形成することが EPMA の結果から明らかとなり (図 2)、内部アモルファス構造を維持したまま焼結固化させることが可能となった。このようにして作製した焼結体は非常に緻密で高い機械的特性を有しており、圧縮破壊強度が最大で約 2 GPa であることが明らかとなった。

また、破壊試験後の破面 SEM 観察からは粉末粒子界面での剥離破壊がほとんど起きていないことが確認された。

<引用文献>

- ① A. Makino, H. Men, T. Kubota, K. Yubuta and A. Inoue, Mater. Trans., 50 (2009) 204-209.
- ② A. Makino, H. Men, T. Kubota, K.

Yubuta and A. Inoue, J. Appl. Phys., 105 (2009) 07A308.

- ③ A. Makino, H. Men, K. Yubuta and T. Kubota, J. Appl. Phys., 105 (2009) 013922.
- ④ A. Makino, H. Men, T. Kubota, K. Yubuta and A. Inoue, IEEE Trans. Mag., 45 (2009) 4302-4305.

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 30 件)

- ① Yodoshi N., Yamada R., Kawasaki A., Makino A.

Stress relaxation behavior of Fe-Co-Si-B-Nb metallic glassy alloys in their supercooled-liquid state

Journal of Alloys and Compounds

査読有、612 巻、2014、243-251

DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.05.006

- ② Dan Z., Takenaka K., Zhang Y., Unami S., Takeuchi A., Hara N., Makino A.

Effect of Si Addition on the Corrosion Properties of Amorphous Fe-Based Soft Magnetic Alloys,

Journal of Non-Crystalline Alloys

査読有、402 巻、2014、36-43

DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2014.05.007

- ③ Takeuchi A., Makino A.

The Effects of Fe₂P and Fe₃P Intermediate

Equilibrium Phases on Glass-Forming Ability of

Fe₇₆Si₉B₁₀P₅ Bulk Metallic Glass

Materials Transactions

査読有、55 巻、2014、1575-1581

DOI: 10.2320/matertrans.M2014148

- ④ N. Yodoshi, R. Yamada, A. Kawasaki, R. Watanabe

Evaluation of Viscosity for Fe-based Metallic

Glass in the Supercooled Liquid Region by

Single- Particle Compressive Test

Scripta Materialia

査読有、67 巻、2012、971-974

DOI: 10.1016/j.scriptamat.2012.08.034

- ⑤ Li, X, Kato, H., Yubuta, K, Makino, A., Inoue, A

Improved plasticity of iron-based high-strength bulk metallic glasses by copper-induced nanocrystallization

[学会発表] (計 20 件)

① 牧野 彰宏

高性能非平衡相軟磁性合金の創製とその実用化
公益社団法人日本金属学会第 156 回春期講演大会
(招待講演)、2015 年 3 月 18 日、
東京大学 (東京都)

② 吉年 規治

Evaluation of Critical Cooling Rate of
Fe76Si9B10P5 Metallic Glass by Container-less
Solidification Process.
ISMANAM 2014、2014 年 7 月 1 日
カンクン (メキシコ)

③ Akihiro Makino

Fe-rich FeSiBPCu Nano-crystalline Soft
Magnetic Alloys Contributable To Energy-saving
TMS2014、2014 年 2 月 16 日~2014 年 2 月 20 日
サンディエゴ (アメリカ合州国)

④ 吉年規治 山田類 川崎亮 牧野彰宏

Fe 系非晶質粉末の液相焼結
平成 24 年度粉体粉末冶金協会秋季大会 (第
110 回講演大会)、2012 年 11 月 20 日
立命館大学 (滋賀県)

⑤ A. Makino, M. Yokoyama, S. Kim and P. Sharma
Changes in Structural and Magnetic Properties
on Crystallization of Fe-rich FeSiBPCu Nano
hetero-amorphous Alloys
MMM2011、2011 年 11 月 2 日、スコッツデール(ア
メリカ合州国)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: アモルファス軟磁性合金粉末の製造方法
発明者: 牧野彰宏 吉年規治
権利者: 同上
種類: 特許
番号: 特許願 2014-053314
出願年月日: 2014 年 3 月 17 日
国内外の別: 国内

○取得状況 (計 1 件)

名称: α Fe ナノ結晶分散アモルファス溶射被膜の製造
方法
発明者: 清水雄太、村田晃徒、中島浩二、
石川智仁、牧野彰宏
権利者: トピー工業(株)、東北大学
種類: 特許
番号: 特許第 5395984 号 (P5395984)

出願年月日: 2013 年 4 月 18 日
取得年月日: 2013 年 10 月 25 日
国内外の別: 国内

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

横山 嘉彦 (YOKOYAMA Yoshihiko)
東北大学 金属材料研究所 准教授
研究者番号: 00261511

湯蓋 邦夫 (YUBUTA Kunio)
東北大学 金属材料研究所 准教授
研究者番号: 00302208

竹内 章 (TAKEUCHI Akira)
東北大学 金属材料研究所 特任教授
研究者番号: 40250815

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

久保田 健 (KUBOTA Takeshi)
弘前大学・北日本新エネルギー研究所
准教授
研究者番号: 70400405

加藤 秀実 (KATO Hidemi)
東北大学 金属材料研究所 教授
研究者番号: 8023096

(3) 連携研究者

()

研究者番号: