

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：21401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560806

研究課題名(和文) 過冷却液体の鍛造による Fe 基金属ガラス板材の作製とその軟磁気特性

研究課題名(英文) Preparation of Fe-based bulk metallic glass thick sheets by forging in supercooled liquid region and their soft magnetic properties

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000 円

研究成果の概要(和文)：難加工材であるFe基軟磁性金属ガラス(BMG)の新しい加工方法として、過冷却液体領域における鍛造(いわゆるガラス細工)による厚板の作製について検討を行った。鍛造に適した材料の開発を行い、Fe-Co-B-Si-Nb BMGのNbをYで部分置換することにより、ガラス形成能と飽和磁化の両方を向上させることができることを発見した。また直径1.0～1.5 mmのFe基BMG丸棒を用いて鍛造を行い、良好な軟磁気特性を保ったまま、直径の半分程度の厚さの板材が作製できることを明らかにした。これらの成果は、モーター等の複雑な形状の磁心の作製にも応用できると期待される。

研究成果の概要(英文)：The forging in the supercooled liquid region (so-called glasswork) for the soft magnetic Fe-based bulk metallic glasses (BMGs), which are hardly workable material, has been investigated. In the development of the materials suitable for the forging, it has been found that the partial substitution of Nb by Y for Fe-Co-B-Si-Nb BMGs enhances the saturation magnetization as well as the glass-forming ability. The forging using cylindrical specimens of the Fe-based BMGs with diameters of 1.0～1.5 mm was carried out. The thick sheets with a thickness of approximately half of the original diameter could be produced. It was confirmed that these thick sheets maintain good soft magnetic properties. This technique is also expected to be applied to the fabrication of the magnetic cores of complex shape such as electric motors.

研究分野：工学

キーワード：非晶質合金 軟磁性材料 過冷却液体

1. 研究開始当初の背景

近年、CO₂を始めとする温室効果ガスによる地球温暖化への対策が急務となっている。現在、電力のおよそ半分はモーター(電動機)で消費されており、更にはハイブリッド自動車が普及し、二次電池自動車や燃料電池自動車の実用化と普及も視野に入ってきている。そのため、モーター等の各種磁性部品の低損失化は極めて重要な課題となっている。

軟磁性材料の磁気損失は、周波数 f に比例するヒステリシス損と、 f^2 に比例する渦電流損から成る。材料を薄くすれば渦電流損は低減されるが、薄い材料では材料表面の欠陥等に起因するヒステリシス損が増加し、低周波ではトータルの磁気損失は増加する。また材料が薄いと、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などが問題となる。そのため、モーターなどの低周波で駆動されるデバイスでは、磁心材料はある程度厚い必要がある。

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、液体急冷法による超急冷が必要のため板厚が薄く (25 μm)、使用範囲が限定されてきた。近年、鋳造法で mm オーダーの厚板が作製可能な Fe 基金属ガラスが発見され、更に Fe 基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が確認されている^{①, ②}。しかし軟磁性材料として使用する場合には、鋳造法で作製可能な mm オーダーの厚板は、渦電流損失が極めて大きいため不相当である。そのため Fe 基金属ガラスは、圧粉磁心は実用化されているものの、最もその低磁気損失を活かされると期待されるモーター用磁心としては実用化されていない。また従来の Fe 基アモルファス合金よりも飽和磁化が低いいため、磁心が大型化することも問題となっている。

2. 研究の目的

本研究では、金属ガラスの板材を製造する新しい方法として注目されている過冷却液体領域における鍛造に着目し、モーター等の比較的駆動周波数が低い磁気デバイス用の磁心材料として適当な 0.5 mm 程度の Fe 基金属ガラス厚板材の製造方法について、材料組成および製造条件の両面から検討を行う。

3. 研究の方法

(1) 鍛造に適した材料組成の検討

過冷却液体領域の広さなどの熱的特性と、軟磁気特性を詳細に調査し、鍛造に適した材料組成の候補を探索した。

(2) 過冷却液体領域における鍛造の基礎検討

鋳造法で作製した母材を用い、それを過冷却液体領域まで加熱した後、加圧して鍛造を行う。鍛造条件(温度、圧力等)と、鍛造後の試料の構造と磁気特性を調査し、低磁気損失磁心材料として使用可能な板材が作製でき

る条件を探索した。

4. 研究成果

(1) Y 添加による(Fe, Co)基金属ガラスのガラス形成能と飽和磁化の向上

鍛造に適した材料という観点からは、できるだけガラス形成能(GFA)が高く、過冷却液体領域($\Delta T_x = T_x - T_g$, T_x は結晶化温度、 T_g はガラス遷移温度)が広く、かつ過冷却液体が長時間安定なことが望ましい。しかし、高い GFA と高い飽和磁化の両立は難しい。本研究では、原子半径が大きく、ガラス相の原子充填密度の向上やネットワーク構造の安定化に効果があるとされている Y に注目し^{③-⑤}、Y の添加により高(Fe, Co)濃度を維持しながら GFA の向上を試みた。

① (Fe_{0.8}Co_{0.2})_{96-x}B_xSi₁Nb_{3-y}Y_y (x = 15, 17)合金

最初に、GFA の変化が容易に分かるように、アモルファス形成の限界付近の組成である (Fe_{0.80}Co_{0.20})_{96-x}B_xSi₁Nb₃ (x = 15, 17)合金^⑥に着目し、GFA の向上に効果的な反面、飽和磁化低下の原因となっている Nb を Y で置換した。図 1, 2 に、X 線回折図形を示す。y = 0 の合金では α -Fe 相の回折ピークが確認できるが、Y 置換量の増加と共に回折ピークの強度が低下し、x = 17 かつ y = 2-3 ではアモルファス単相となった。図 3 に示差走査熱分析(DSC)曲線を示す。Y 置換量の増加と共に結晶化温度 T_x が増加し、x = 17 かつ y = 2-3 ではガラス遷移温度 T_g が観測された。

図 4 に各温度で 300 s の熱処理後の合金(x = 17)の X 線回折図形を示す。 T_g を示さない合金(y = 0-1)では初晶が α -Fe 相であるが、 T_g を有する合金(y = 2-3)では初晶が Fe₂₃B₆ 相であることが分かった。従って、 T_g を示す合金ではアモルファス相の局所構造が Fe₂₃B₆ に類似した複雑な構造となり、更に原子充填密度の向上による原子拡散が困難となり、結果として GFA が向上したと考えられる^⑦。図 5 に飽和磁化 σ_s の Y 置換量依存性を示す。興味深い

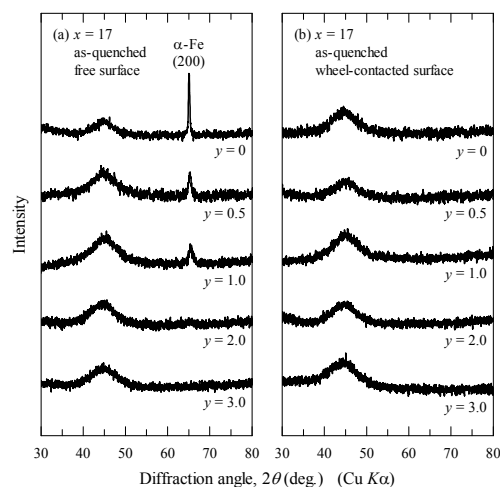


図 1. (Fe_{0.8}Co_{0.2})_{96-x}B_xSi₁Nb_{3-y}Y_y (x = 17)合金の X 線回折図形(急冷後)

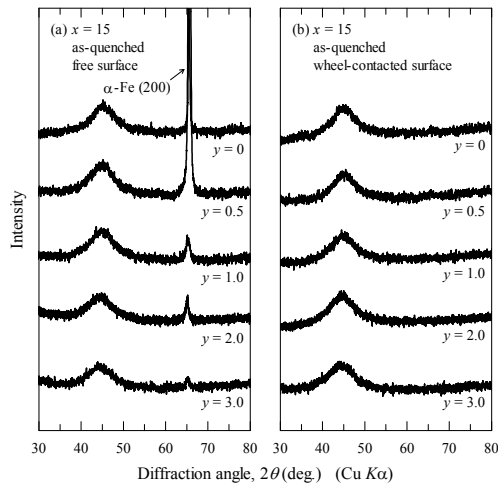


図 2. $(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{96-x}\text{B}_x\text{Si}_1\text{Nb}_{3-y}\text{Y}_y$ ($x = 15$)合金の X 線回折図形(急冷後)

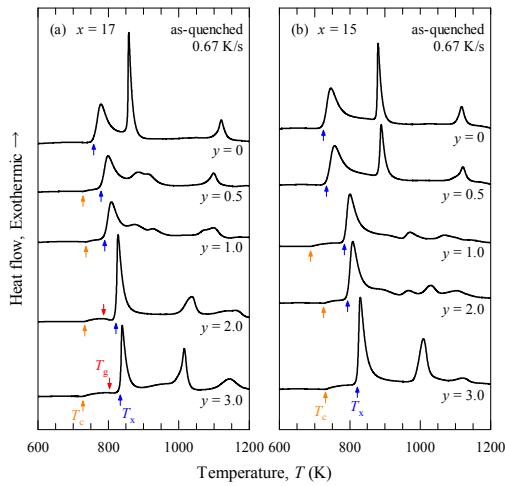


図 3. $(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{96-x}\text{B}_x\text{Si}_1\text{Nb}_{3-y}\text{Y}_y$ ($x = 15, 17$)合金の X 線回折図形

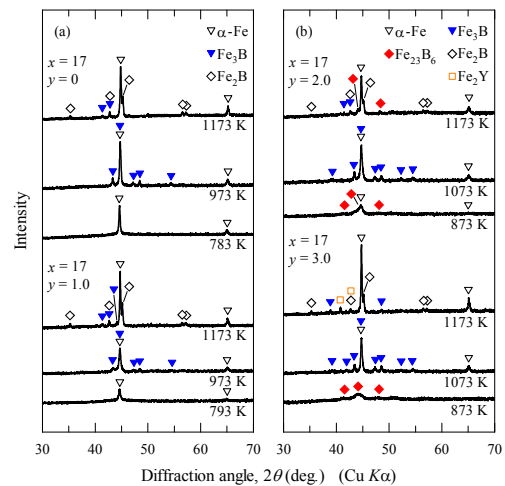


図 4. $(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{96-x}\text{B}_x\text{Si}_1\text{Nb}_{3-y}\text{Y}_y$ ($x = 17$)合金の X 線回折図形(300 s 熱処理後)

ことに、Y 置換量の増加とともに σ_s は最初減少するが、次いで増加に転じ、 $y = 2$ 付近で極大を示す。従って、Nb を Y で部分置換することにより、高い σ_s を維持したまま GFA を向

上させられることが分かった。

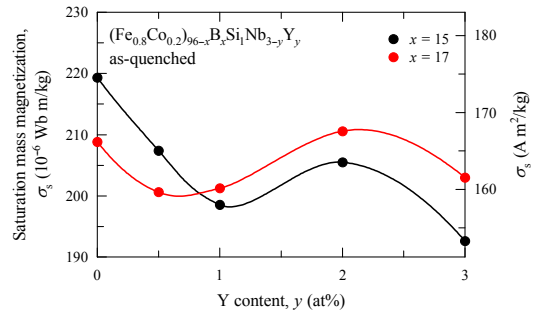


図 5. $(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{96-x}\text{B}_x\text{Si}_1\text{Nb}_{3-y}\text{Y}_y$ ($x = 15, 17$)合金の飽和磁化の Y 置換量依存性

② $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{B}_{0.20}\text{Si}_{0.05}]_{96}\text{Nb}_{4-x}\text{Y}_x$ 合金
 続いて、高い GFA (鋳造法による臨界直径 5 mm^⑧)と比較的高い飽和磁化(1.13 T^{⑨, ⑩})を両立している $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{B}_{0.20}\text{Si}_{0.05}]_{96}\text{Nb}_4$ に着目し、Nb を Y で置換した。図 6 に、 T_g , T_x , ΔT_x の Y 置換量依存性を示す。Y 置換量の増加と共に T_g と T_x は増加する。 ΔT_x は、1-3 at% Y では増加するものの、4 at% Y では著しく減少した。GFA を評価するため、 T_x の加熱速度依存性から連続加熱変態(CHAT)曲線を求めた(図 7)^{⑪, ⑫}。図 7 より、Y 置換量の増加と共に結晶化開始線が長時間側に移動していく、つ

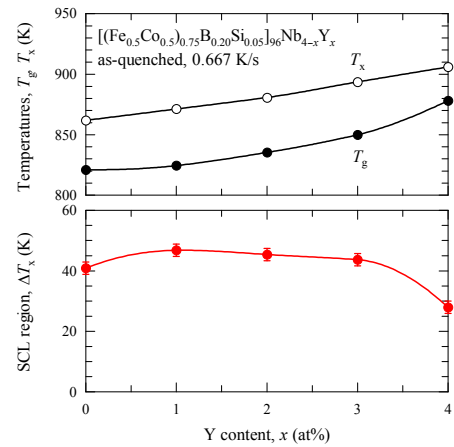


図 6. $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{B}_{0.20}\text{Si}_{0.05}]_{96}\text{Nb}_{4-x}\text{Y}_x$ 合金の熱的性質の Y 置換量依存性

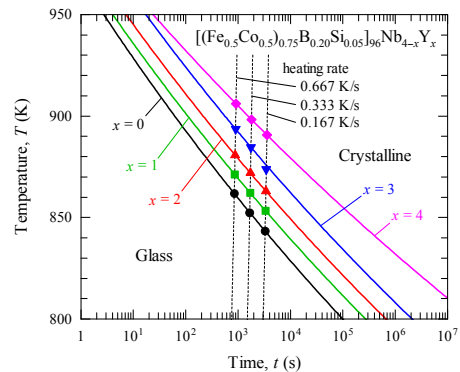


図 7. $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{B}_{0.20}\text{Si}_{0.05}]_{96}\text{Nb}_{4-x}\text{Y}_x$ 合金の連続加熱変態曲線

まり結晶化の潜伏時間が長くなることが分かる。これより、Y置換量の増加と共に、過冷却液体が長時間安定に存在するようになることが確認できた。図8に飽和磁化 σ_s のY置換量依存性を示す。前記の合金と同様、2 at% Y付近で極大を示すことが確認できた。

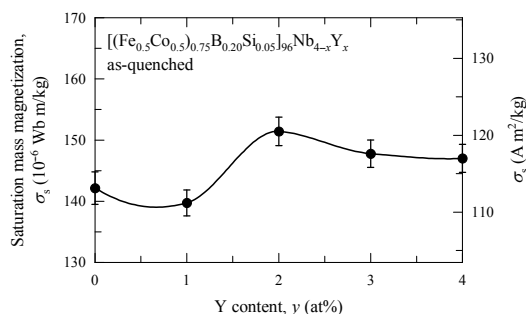


図 8. $[(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{0.75}B_{0.20}Si_{0.05}]_{96}Nb_{4-x}Y_x$ 合金の飽和磁化の Y 置換量依存性

(2) 過冷却液体領域における鍛造の基礎的検討

Fe 基金属ガラスは過冷却液体の安定性が比較的低いため、鍛造中の結晶化を避けるためには、試料を速やかに加熱した後、短時間で鍛造を行い、また速やかに冷却しなければならない。従って、熱容量が大きい通常の電気炉等を用いることは困難である。また鍛造を行うため試料への加圧機構が必要なため、赤外線ランプなどを用いて試料を均一に加熱することも困難である。また試料に電流を流してジュール熱で加熱する方法も考えられるが、試料に接触した加圧機構から外部に逃げる熱が多く、均一な加熱は困難であった。そこで、高速昇温・高速冷却が可能なマイクロセラミック(MC)ヒーターを用いて、試料の加熱を行った。鍛造装置の概念図を図9に示す。試料の上下を、応力分散用の SUS 304 板(厚さ 1 mm)を介して MC ヒーターで挟み、更に断熱用のセラミック(ステアタイト)プレートを通じて油圧プレス機で挟んだ。温度測定用の K 熱電対を、試料下の SUS 板に溶接した。この装置を用い、大気中で鍛造を試みた。

鍛造用の材料には、銅鑄型中鑄造法で作製した直径 1.0 ~ 1.5 mm の丸棒を使用し、これを鍛造して厚板に加工した。材料組成は、 ΔT_x が広い $Fe_{70}Mo_5P_{10}C_{10}B_5$ (合金 1: $\Delta T_x = 78 K^{(13)}$ 、 $Fe_{55}Co_{10}Ni_5Mo_5P_{10}C_{10}B_5$ (合金 2: $\Delta T_x = 89 K^{(13)}$)、 $[(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{0.75}B_{0.20}Si_{0.05}]_{96}Nb_4$ (合金 3: $\Delta T_x = 45$

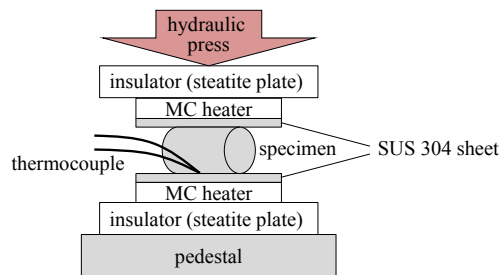


図 9. 鍛造装置の概念図

$K^{(13)}$)を用いた。

図 10 ~ 12 に、合金 1 の鍛造時の加熱温度(最高値)と印加応力(最大値)、鍛造による圧下率 $r = 1 - td$ 、X 線回折で確認した鍛造後の構造、保磁力 H_c を示す。ここで d は鍛造前の丸棒の直径、 t は鍛造後の板の厚さである。また、鍛造前後の試料の写真の例を図 13 に示す。合金 1 では、 $T_g + 15 K$ 以上 $T_x - 30 K$ 以下の温度範囲において、100 MPa 以下の印加応力で、ガラス単相を保ったまま 0.5-0.6 の圧下率(直径 1 mm の丸棒を厚さ 0.4-0.5 mm の板に加工できる)が得られた。

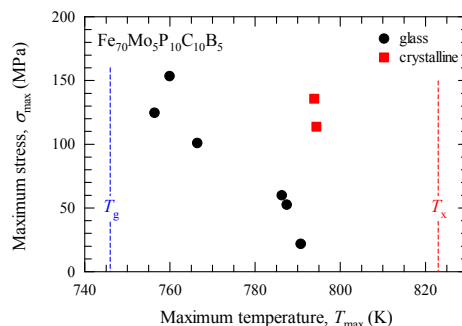


図 10. $Fe_{70}Mo_5P_{10}C_{10}B_5$ 合金の加熱温度と印加応力の関係

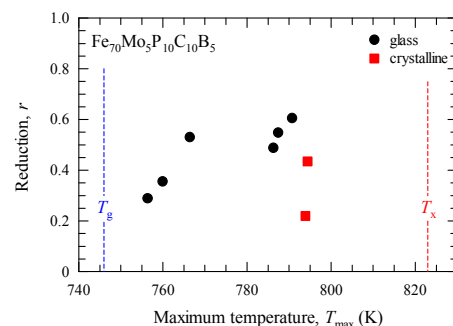


図 11. $Fe_{70}Mo_5P_{10}C_{10}B_5$ 合金の加熱温度と圧下率の関係

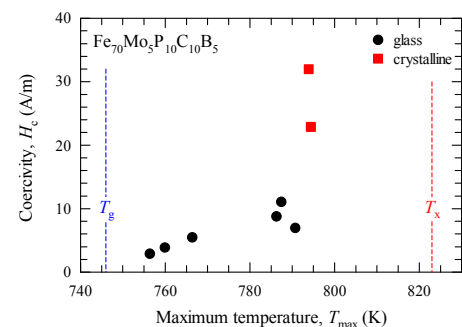


図 12. $Fe_{70}Mo_5P_{10}C_{10}B_5$ 合金の加熱温度と保磁力の関係

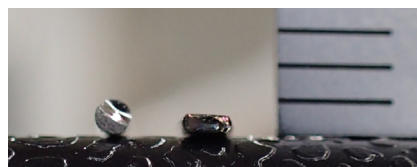


図 13. 鍛造前(左)後(右)の試料の外観

同様に合金 2 では、図 14 ~ 16 に示した様に、 $T_g + 20$ K 以上 $T_x - 25$ K 以下の温度範囲において、80 MPa 以下の印加応力で、ガラス単相を保ったまま 0.4-0.6 の圧下率が得られた。また合金 1, 2 とも、結晶化した試料の保磁力は 20 A/m 以上に増加したものの、ガラス相を保っている試料の保磁力は概ね 10 A/m 以下で、比較的良好な軟磁気特性が維持されていることが確認できた。

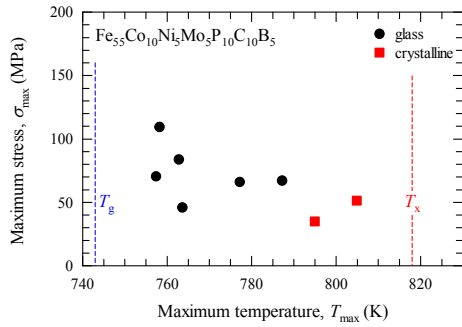


図 14. $\text{Fe}_{55}\text{Co}_{10}\text{Ni}_5\text{Mo}_5\text{P}_{10}\text{C}_{10}\text{B}_5$ 合金の加熱温度と印加応力の関係

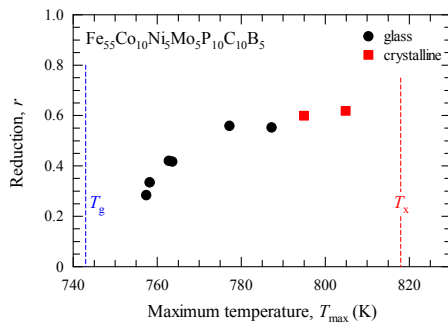


図 15. $\text{Fe}_{55}\text{Co}_{10}\text{Ni}_5\text{Mo}_5\text{P}_{10}\text{C}_{10}\text{B}_5$ 合金の加熱温度と圧下率の関係

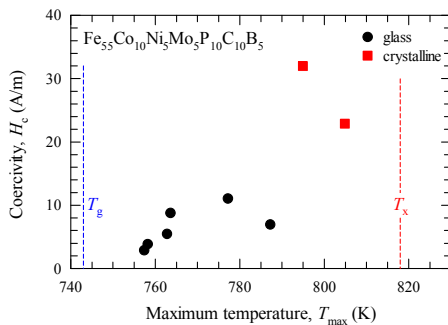


図 16. $\text{Fe}_{55}\text{Co}_{10}\text{Ni}_5\text{Mo}_5\text{P}_{10}\text{C}_{10}\text{B}_5$ 合金の加熱温度と保磁力の関係

図 17 ~ 19 に、合金 3 の鍛造時の加熱温度と印加応力、鍛造による圧下率と X 線回折で確認した鍛造後の構造を示す。合金 3 は合金 1, 2 よりも ΔT_x が狭いために加工が困難であったが、 $T_x - 3$ K 付近の温度で、190 MPa 以下の印加応力で、0.29 の圧下率が得られた。合金 3 では、鍛造後にガラス単相が保たれる条件は見いだせなかった。しかし、 T_x 以下の温度での鍛造であれば結晶相の析出量はわ

ずかであると考えられ、10 A/m 以下の低保磁力が維持されることが確認できた。

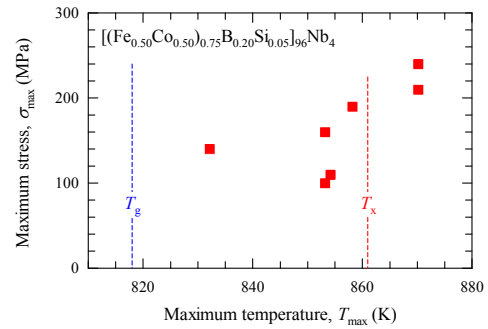


図 17. $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{B}_{0.20}\text{Si}_{0.05}]_{96}\text{Nb}_4$ 合金の加熱温度と印加応力の関係

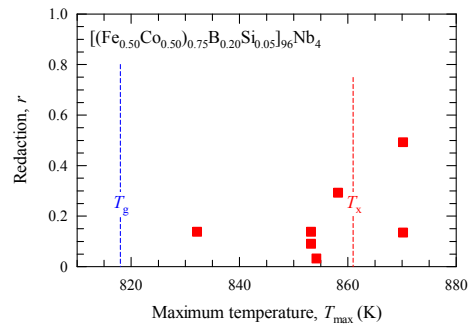


図 18. $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{B}_{0.20}\text{Si}_{0.05}]_{96}\text{Nb}_4$ 合金の加熱温度と圧下率の関係

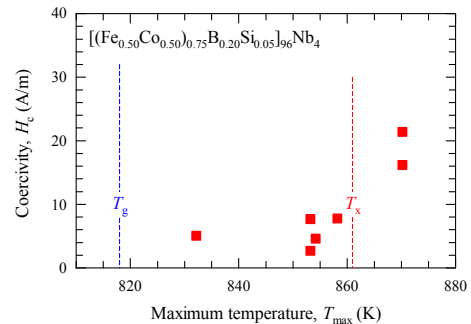


図 19. $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{B}_{0.20}\text{Si}_{0.05}]_{96}\text{Nb}_4$ 合金の加熱温度と保磁力の関係

以上の通り、本研究において Fe 基金属ガラス丸棒を過冷却液体領域で鍛造することより、良好な軟磁気特性を維持したまま、厚板の作製が可能となった。これにより、液体急冷法や鋳造では作製困難な厚さ 0.5 mm 程度の板材の作製が可能となり、更には、本技術はモーター等の複雑な形状の磁心の作製にも応用可能であると期待される。

<引用文献>

- ① T. Bitoh, A. Makino and A. Inoue, Mater. Trans. **44** (2003) 2020.
- ② T. Bitoh, A. Makino and A. Inoue, Mater. Trans. **45** (2004) 1219.

- ③ D. S. Song, J. H. Kim, E. Fleury, W. T. Kim and D. H. Kim, *J. Alloys Comp.* **389** (2005) 159.
- ④ C. Y. Lin, M. C. Lee and T. S. Chin, *J. Phys. D* **40** (2007) 310.
- ⑤ S. Lee, H. Kato, T. Kubota, K. Yubata, A. Makino and A. Inoue, *Mater. Trans.* **49** (2008) 506.
- ⑥ T. Ishikawa, T. Tsubota and T. Bitoh, *J. Magn.* **16** (2011) 431.
- ⑦ T. Nakamura, H. Koshiba, M. Imafuku, A. Inoue and E. Matsubara, *Mater. Trans.* **43** (2002) 1918.
- ⑧ A. Inoue, B. L. Shen and C. T. Chang, *Acta Mater.* **54** (2004) 4093.
- ⑨ T. Bitoh, A. Makino, A. Inoue and A. L. Greer, *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 182510.
- ⑩ T. Bitoh and D. Shibata, *J. Appl. Phys.* **103** (2008) 07E702.
- ⑪ D. V. Louzguine and A. Inoue, *Scr. Mater.* **47** (2002) 887.
- ⑫ J. H. Kim, J. S. Park, E. Fleury, W. T. Kim and D. H. Kim, *Mater. Trans.* **45** (2004) 2770.
- ⑬ W. Zhang, C. Fang, Y. Li, *Scr. Mater.* **69** (2013) 77.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計3件)

- ① T. Bitoh, “Effect of B₂O₃ Fluxing on Glass-Forming Ability and Soft Magnetic Properties of Fe(-Co)-B-Si-Nb Bulk Metallic Glasses,” *Materials Science Forum*, 査読有, vols. 783–786, pp. 1895–1900 (2014).
DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.783-786.1895
- ② T. Bitoh and S. Kikuch, “Glass-Forming Ability and Magnetic Properties of (Fe_{0.80}Co_{0.20})_{96-x}B_xSi₁Nb_{3-y}Y_y (x = 15, 17) Amorphous Alloys,” *IEEE Transactions on Magnetics*, 査読有, vol. 50, no. 4, 2002704 (2014) (4 pages).
DOI: 10.1109/TMAG.2013.2287883
- ③ T. Bitoh and S. Izumi, “Constant Permeability of Fe-B-Si-Nb Crystal-Glassy Composite Bulk Alloy by B₂O₃ Flux Melting and Casting,” *Energy Technology 2013 – Carbon Dioxide Management and Other Technologies*, eds. S. Pati, J. Drelich, A. Jha, N. Neelameggham, L. Prentice and C. Wang (San Antonio, The Minerals, Metals & Materials Society, 2013) 査読有, pp. 199–205.
DOI: 10.1002/9781118658352.ch22

[学会発表] (計8件)

- ① 尾藤輝夫、渡部大、「[(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{0.75}B_{0.20}Si_{0.05}]₉₆Nb_{4-y}Y_x 金属ガラスのガラス形成能と磁気特性」、日本金属学会 2015 年春期 (第156)大会、東京大学駒場Iキャンパス、

2015年3月20日

- ② T. Bitoh and D. Watanabe, “Effect of Yttrium Addition on Magnetic Properties of Fe-Co-B-S-Nb Alloy with High Glass-Forming Ability,” The 3rd International Conference of the Asian Union of Magnetics Societies 2014, Haikou, China, 2014年10月30日
- ③ 尾藤輝夫、「Fe 基金属ガラスの軟磁気特性」、日本材料学会第28回金属ガラス部門委員会、兵庫県立工業技術センター、2014年5月23日
- ④ 尾藤輝夫、菊池俊、「(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{96-x}B_xSi₁Nb_{3-x}Y_y (x = 15, 17)アモルファス合金のガラス形成能と磁気特性」、日本金属学会 2014 年春期(第154)大会、東京工業大学大岡山キャンパス、2014年3月23日
- ⑤ T. Bitoh, “Effect of B₂O₃ Fluxing on Glass-Forming Ability and Soft Magnetic Properties of Fe(-Co)-B-Si-Nb Bulk Metallic Glasses,” *Thermec’ 2013* (International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials), Las Vegas, NV, USA, 2013年12月2日(招待講演)
- ⑥ T. Bitoh and S. Kikuch, “Amorphous-Forming Ability and Magnetic Properties of (Fe_{0.80}Co_{0.20})_{96-x}B_xSi₁Nb_{3-y}Y_y (x = 15, 17) Amorphous Alloys,” 21th Soft Magnetic Materials Conference, Budapest, Hungary, 2013年9月2日
- ⑦ T. Bitoh and S. Izumi, “Constant Permeability of Fe-B-Si-Nb Crystal-Glassy Composite Bulk Alloy by B₂O₃ Flux Melting and Casting,” TMS 2013 (142nd Annual Meeting & Exhibition), San Antonio, TX, USA, 2013年3月6日
- ⑧ T. Bitoh and S. Izumi, “Fe-B-Si-Nb Bulk Metallic Glass with Flat Hysteresis Curves Prepared by B₂O₃ Flux Melting and Copper Mold Casting,” The 2nd International Conference of the Asian Union of Magnetics Societies 2012, Nara, Japan, 2012年10月4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