

## 高い飽和磁化とガラス遷移を有する Fe-B-C アモルファス合金の開発

尾藤輝夫<sup>1</sup>, 日比野貴郁<sup>2</sup><sup>1</sup> 秋田県立大学システム科学技術学部機械知能システム学科<sup>2</sup> 秋田県立大学大学院システム科学技術研究科機械知能システム学専攻

Fe-B-C アモルファス合金は良好な軟磁性を示し、室温で高い飽和磁化を有するため、インダクタや変圧器などの磁性部品の小型化に好適な材料として期待される。しかし、本合金はガラス形成能が低いため製造が難しい。本研究では、Fe-B-C アモルファス合金の熱的性質と磁気特性について詳細な調査を行い、78~80 at% Fe, 12.6~14.3 at% B, 6.4~8.1 at% C の組成領域の合金は結晶化の前にガラス遷移を示すほど高いガラス形成能を有していることを発見した。更にこれらの合金は、室温で  $176\sim 178 \text{ A m}^2/\text{kg}$  の高い飽和磁化を示すことを確認した。高いガラス形成能を有する合金の Fe 濃度は準安定結晶相である  $\text{Fe}_{23}(\text{B}, \text{C})_6$  相の Fe 濃度に近いため、これらのアモルファス相の主要な局所構造は、 $\text{Fe}_{23}(\text{B}, \text{C})_6$  相と同様に Fe, B, C 原子で構成されたねじれ四角柱である可能性が考えられる。一方、 $\text{Fe}_{23}\text{B}_6\text{-Fe}_{23}\text{C}_6$  系の平衡状態図から、結晶化後は局所構造がアモルファス相とは全く異なる  $\alpha\text{-Fe}$ ,  $\text{Fe}_2\text{B}$ ,  $\text{Fe}_3(\text{B}, \text{C})$  の混相になると予想される。このようにアモルファス相と結晶相の局所構造が異なることが、ガラス形成能が向上した原因であると考えられる。

**キーワード：**アモルファス合金, 軟磁性材料, ガラス遷移, 飽和磁化

近年はスマートフォンやタブレット端末に代表される携帯電子機器の普及が進み、同時にこれらの小型化・高性能化への要求が極めて強くなっている。そのため、パワーインダクタなどの磁性材料を用いた電源関連部品を小型化かつ高効率化することが急務であり、低磁気損失・高飽和磁化を兼ね備えた新しい高性能磁性材料の開発が期待されている。

Fe 基アモルファス合金は 1970 年代に開発され、高性能軟磁性材料として様々な分野で利用されている。しかし、製造に超急冷が必要なため、数十  $\mu\text{m}$  程度の薄帯などに形状が限定される。1990 年代には mm オーダーのバルク状アモルファス合金が作製できる Fe 基金属ガラスが開発された (Inoue, Takeuchi, & Shen, 2001)。金属ガラスは容易に粉末が作製できるため、携帯機器用のパワーインダクタ (チョークコイル) 用圧粉磁心として実用化されている (水嶋, 小柴, 内藤, 及び井上, 2007)。しかし、ガラス形成能を向上させるために種々の溶質元素が多量に添加

されており、結果として磁性を担う Fe の濃度が低下するため、飽和磁化が低いという欠点を抱えている。飽和磁化は磁性材料が扱える磁気的なエネルギーの大きさを示しており、これが低いと磁性部品の小型化が困難になる。

Fe-B-C アモルファス合金は、室温で高い飽和磁化を有することが報告されているが、ガラス形成能が低く製造が難しいため、実用化はされていない (Luborasky, Becher, Walter, & Martin, 1980)。しかし、高い飽和磁化を維持したままガラス形成能を向上させることができれば、極めて魅力的な材料が開発できると予想される。本研究では、高い飽和磁化を有する Fe-B-C 合金に着目し、その諸性質、特に熱的性質と飽和磁化の組成依存性を詳細に調べ、高い飽和磁化と、高いガラス形成能を意味するガラス遷移を同時に有する組成領域が存在することを発見した。

## 実験方法

原材料に Fe (純度 99.99%), B (99.5%), C (99.8%) を使用し, アーク溶解法で約 30 g の母合金を作製した. 母合金を石英ノズル中で再溶解し, 溶湯を高速回転している銅ロール表面に噴射して急冷し, 厚さ約 20  $\mu\text{m}$ , 幅 1~2 mm の合金薄帯試料を作製した. 試料の構造を, Cu  $K_{\alpha}$  線を使用した X 線回折で評価した. 結晶化温度などの熱的性質を, 示差走査熱分析 (DSC) で評価した. 室温における飽和磁化を, 磁気天秤 (最大磁界 0.8 MA/m) で測定した.

## 結果

図 1 に, 自由面 (試料作製時に銅ロールに触れていない方の面で, ロールに接触していた面よりも冷却速度が遅い) で測定した X 線回折図形の代表例を示す.  $\text{Fe}_{79.3}\text{B}_{15.5}\text{C}_{5.2}$  および  $\text{Fe}_{79.3}\text{B}_{14.3}\text{C}_{6.4}$  合金では,  $2\theta = 45^\circ$  付近にアモルファス相に由来するハローが確認でき, 結晶相に由来する鋭い回折ピークが見られないことから, アモルファス単相試料が得られていることが分かる. それに対し,  $\text{Fe}_{83.1}\text{B}_{8.9}\text{C}_{8.0}$  および  $\text{Fe}_{82.9}\text{B}_{11.1}\text{C}_{6.0}$  合金では  $51^\circ$  付近,  $\text{Fe}_{71.0}\text{B}_{25.0}\text{C}_{4.0}$  合金では  $44^\circ$  付近に鋭い回折ピークが見られ, アモルファス相と結晶相の混相になっていることが分かる.

図 2 に, DSC 曲線の測定例を示す. 両者とも, 660

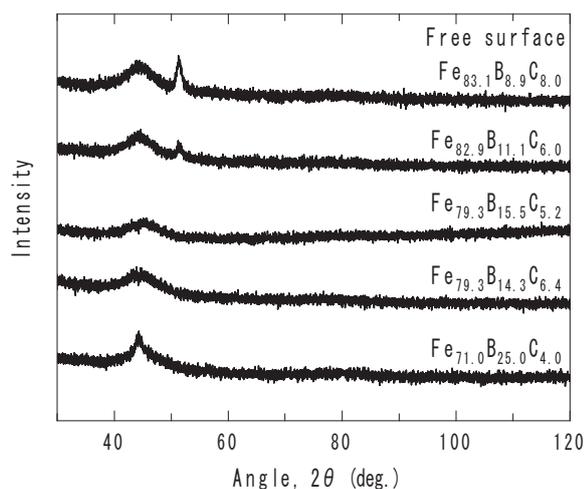


図 1 X 線回折図形の測定例

K 付近に強磁性から常磁性への相転移による吸熱が確認できる.  $\text{Fe}_{79.3}\text{B}_{15.5}\text{C}_{5.2}$  合金では, 740~800 K で顕著な発熱が見られる. これは, 加熱時に準安定なアモルファス相が安定相である結晶相に変態したことを示している. 一方,  $\text{Fe}_{79.3}\text{B}_{14.3}\text{C}_{6.4}$  合金では, 760 K 付近からの結晶化による発熱ピークの低温側に, わずかではあるが, ガラス遷移によると思われる吸熱反応が確認できる. これはガラス形成能が大きな金属ガラスに特有の現象である. つまり, アモルファス相の安定性が高いため容易には結晶相に変態せず, 融点より低温であっても一時的に液体として振舞うことを意味している. 前述の様に Fe-B-C 合金はガラス形成能が低いと考えられていたが, 組成によっては大きなガラス形成能を有していると考えられる. 厚い試料を作製して構造を確認したところ, ガラス遷移を示さない  $\text{Fe}_{79.3}\text{B}_{15.5}\text{C}_{5.2}$  合金では 25  $\mu\text{m}$  程度までしかアモルファス単相試料が得られなかったが,  $\text{Fe}_{79.3}\text{B}_{14.3}\text{C}_{6.4}$  合金では 35  $\mu\text{m}$  の厚さのアモルファス単相試料が作製可能であった.

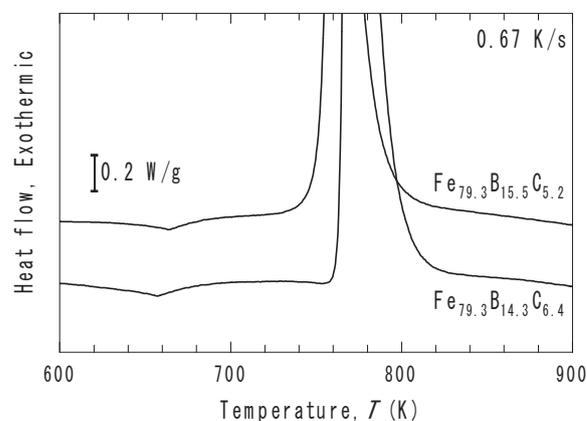


図 2 DSC 曲線の測定例

図 3 に, 結晶化温度  $T_x$  の組成依存性と, 上記のガラス遷移 (吸熱反応) の有無の組成依存性を示す. 結晶化温度は, Fe 濃度の増加と共に低下する傾向が見られる. 同時に, 15 at% B 付近で  $T_x$  が最大になる傾向が見られる. ガラス遷移を示す組成 (glass) は図 3 で●で表されたものであり, 78~80 at% Fe, 12.6~14.3 at% B, 6.4~8.1 at% C の狭い領域に限ることが分かる.



$\text{Fe}_{23}(\text{B}, \text{C})_6$ 相が安定であり、 $c/(b+c) = 0\sim 0.4$ の範囲では $\alpha\text{-Fe}$ 、 $\text{Fe}_2\text{B}$ 、 $\text{Fe}_3(\text{B}, \text{C})$ の混相となる (Borlera & Pradelli, 1968). アモルファス相の主要な局所構造がねじれ四角柱であると仮定すると、 $c/(b+c) = 0\sim 0.4$ のBリッチの組成範囲では結晶化の際に局所構造が異なる相に変態するため、大掛かりな構造変化が必要となる. したがってアモルファス相の結晶化が困難になる、つまり、アモルファス相が安定化され、ガラス遷移を示すと考えられる. 一方、BとCが1:1に近い組成では、基本構造がアモルファス相と同じねじれ四角柱である $\text{Fe}_{23}(\text{B}, \text{C})_6$ 相に変態するため、アモルファス相が比較的容易に結晶化してしまうと考えられる. そのため、79.3 at% Fe付近で、かつB濃度がC濃度よりも高い組成領域でのみ、ガラス遷移を示すほどガラス形成能が向上したと考えられる.

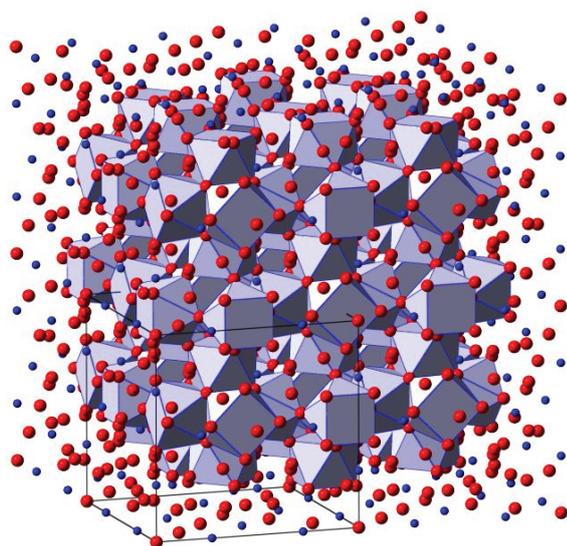
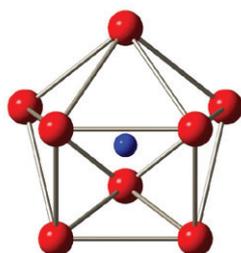


図6 Fe, B, C原子から構成されるねじれ四角柱構造(上)と、ねじれ四角柱構造が規則的に配列した $\text{Fe}_{23}(\text{B}, \text{C})_6$ 相の構造(下). 大きな球がFe原子を、小さな球がBまたはC原子を表す

## 結論

高い飽和磁化を有する Fe-B-C アモルファス合金の熱的性質と飽和磁化の組成依存性を詳細に調べた結果、78~80 at% Fe, 12.6~14.3 at% B, 6.4~8.1 at% Cの狭い組成範囲において、加熱時にガラス遷移を示すほど高いガラス形成能を有していることを発見した. この領域では高いガラス形成能と高い飽和磁化が両立しており、パワーインダクタなどの電源関連部品の軟磁性材料として有望である.

## 謝辞

本研究は、秋田県立大学平成27年度産学連携・共同研究推進事業の支援を受けて行われた(共同研究先は非公開とする). ここに記して、謝意を表す.

## 文献

- Borlera, M.L., & Pradelli, G. (1968). Sul Sistema Ferro-Boro-Carbonio. *La Metallurgia Italiana*, 3, 140-146.
- Inoue, A., Takeuchi, A., & Shen, B. (2001). Formation and Functional Properties of Fe-based Bulk Glassy Alloys. *Materials Transactions*, 42(6), 970-978.
- Luborasky, F.E., Becher, J.J., Walter, J.L., & Martin, D.L. (1980). The Fe-B-C Ternary Amorphous Alloys. *IEEE Transactions on Magnetics*, MAG-16(3), 521-525.
- 水嶋隆夫, 小柴寿人, 内藤豊, 井上明久 (2007). 「Fe基金属ガラス粉末を用いた圧粉磁心の作製と応用」『粉体および粉末冶金』54(11), 768-772.
- Nakamura, T., Matsubara, E., Imafuku, M., Koshihara, H., Inoue, A., & Waseda, Y. (2001). Structural Study of Amorphous  $\text{Fe}_{70}\text{M}_{10}\text{B}_{20}$  (M = Cr, W, Nb, Zr and Hf) Alloys by X-ray Diffraction. *Materials Transactions*, 42(8), 1530-1534.

〔平成28年7月20日受付〕  
〔平成28年7月31日受理〕

## Development of Fe–B–C Amorphous Alloys with High Magnetization and a Glass Transition

Teruo Bitoh<sup>1</sup>, Takanori Hibino<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Department of Machine Intelligence and Systems Engineering, Faculty of Systems Science and Technology, Akita Prefectural University*

<sup>2</sup> *Course of Machine and Intelligence Systems, Graduate School of Systems Science and Technology, Akita Prefectural University*

Ternary Fe–B–C amorphous alloys are known to exhibit good soft magnetic properties and high saturation magnetization at room temperature. Such materials with high saturation magnetization allow the size of magnetic devices, such as inductors and transformers, to be reduced. However, the mass production of Fe–B–C amorphous alloys is difficult because of their poor glass-forming ability (GFA). In the present study, the structural, thermal, and magnetic properties of Fe–B–C amorphous alloys are investigated. The amorphous alloys with the composition of 78–80 at% Fe, 12.6–14.3 at% B, and 6.4–8.1 at% C were observed to undergo a glass transition prior to crystallization. The occurrence of the glass transition indicates that the alloys exhibit high GFA. The alloys that undergo the glass transition also exhibit high magnetizations of 176–178 A m<sup>2</sup>/kg at room temperature. Because the Fe concentration of the alloys with the high GFA is similar to that of the metastable Fe<sub>23</sub>(B, C)<sub>6</sub> phase (79.3 at%), the amorphous phase likely has a network-like structure that mainly comprises square antiprisms constructed by Fe, B, and C atoms. However, according to the phase diagram of the Fe<sub>23</sub>B<sub>6</sub>–Fe<sub>23</sub>C<sub>6</sub> system, a mixed structure comprising  $\alpha$ -Fe, Fe<sub>2</sub>B, and Fe<sub>3</sub>(B, C) phases is expected to be formed after crystallization. The high GFA of the alloys originates from the difference between the local structures of the amorphous and crystalline phases.

**Keywords:** amorphous alloy, soft magnetic material, glass transition, magnetization