単ロール液体急冷法による急冷凝固 Fe-Si-B 系合金 薄帯作製に及ぼす噴出温度の影響

中川 恵友 金谷 輝人 森 保之*¹ 石居 佑斗*²

岡山理科大学工学部

J. Japan Inst. Metals, Vol. 73, No. 10 (2009), pp. 764-767
© 2009 The Japan Institute of Metals

The Effect of the Jetting Temperature on the Fabrications of Rapidly Solidified Fe-Si-B Systems Alloys Using Single Roller Melt Spinning

Keiyu Nakagawa, Teruto Kanadani, Yasuyuki Mori*¹ and Yuto Ishii*²

Faculty of Engineering, Okayama University of Science, Okayama 700-0005

The effects of the jetting temperature of the melting alloy on the ribbon thickness of rapidly solidified Fe₇₅Si₁₀B₁₅ and Fe_{79.5}Si_{8.5}B₁₂ alloys were examined. The rapidly solidified Fe₇₅Si₁₀B₁₅ and Fe_{79.5}Si_{8.5}B₁₂ alloy ribbons' mean thickness decreased continuously with the increased jetting temperature. However, the temperature dependence of the ribbon thickness in the Fe_{79.5}Si_{8.5}B₁₂ alloy was greater than that of the Fe₇₅Si₁₀B₁₅ alloy.

The results demonstrate that the viscosity of liquid Fe-Si-B systems alloys influences the ribbon thickness. Moreover, when the contact conditions between the rotating roll comes and puddle are good, then the ribbon thickness decreases.

(Received April 27, 2009; Accepted June 26, 2009)

Keywords: Fe-Si-B systems alloys, single roller method, jetting temperature, ribbon thickness, viscosity

1. 緒 言

急冷凝固 Fe-Si-B 系合金薄帯は、高い飽和磁束密度を有する等、優れた軟磁性特性を持つことから、現在、変圧器の鉄心材料として実用化の段階に達しており、また、これまで熱的安定性や磁性特性を向上させるための研究結果が多数報告されている¹⁻⁴⁾。今後、急冷凝固 Fe-Si-B 系合金薄帯は、地球温暖化対策と関連して、変圧器の需要増加と自動車などの大型輸送機械の各種モーター用磁芯材料への利用に向け、より高性能化が期待される⁵⁾。

ところで、均一で広幅の急冷凝固薄帯を作製するためには、主として単ロール液体急冷法の PFC (Planar Flow Casting) 法⁶⁾が用いられる。PFC 法は大型のノズルも使用可能なため広く薄帯の幅を変えることができ、急冷凝固 Fe-Si-B 系合金薄帯を工業的に作製できる最も有効な方法である。PFC 法により均一形状の薄帯を作製するためには、ノズルとロールの隙間距離(ノズルギャップ)、ロール周速度の制御、熔融金属の温度管理などが挙げられるが、薄帯の冷却速度に大きく影響を及ぼす薄帯厚さの管理は精密な薄帯の作製には特に重要である。これまで、Hillman と Hilzenger⁷⁾

は、単孔ノズルを用いた単ロール法による急冷凝固 Fe-Ni-P-B 系合金薄帯の作製に関して調べ、薄帯厚さに影響を及ぼす因子として溶湯パドルのロール回転方向長さが増加すると薄帯厚さが増加することを報告した。更に、佐藤ら⁸⁾は、急冷凝固 Fe-Si-B-C 系合金薄帯について、均一な板厚からなる良好な性状の広幅薄帯を得るためには溶湯パドルのロール回転方向長さを薄帯の板幅方向で均一にすることが重要としている。

いずれにおいても、ノズル開口から供給される熔融金属の量や形状、また、熔融金属が冷却用回転ロールと接触する際の相互作用が薄帯厚さに大きく影響を及ぼすと考えられるが、詳細は十分解明されておらず、特に、熔融金属と過冷却状態に大きく関係する噴出温度による薄帯厚さへの影響についての報告は殆どなされていない⁹⁾。

本研究では、単ロール液体急冷法による急冷凝固 Fe-Si-B 系合金薄帯の作製条件について、ロール周速度を主として 26 m/s, 31 m/s および 36 m/s の場合、液体急冷凝固装置を用いて、熔融金属の噴出温度を 1573~1773 K にて種々変化させ、各噴出温度での薄帯厚さの変化を詳細に調べた。また、各条件にて作製された急冷凝固 Fe-Si-B 系合金薄帯について、機械的性質および微細組織の調査をマイクロビッカース硬さ測定および透過型電子顕微鏡(以下、TEM と略記)観察により検討した。

*¹ 岡山理科大学大学院生 (Graduate Student, Okayama University of Science)

*² 岡山理科大学学生 (Undergraduate Student, Okayama University of Science)

2. 試料および実験方法

2.1 母合金の作製

高純度 $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ 母合金(過共晶合金)および $\text{Fe}_{79.5}\text{Si}_{8.5}\text{B}_{12}$ 母合金(共晶合金)は、超小型真空アーク溶解装置(株式会社新技研製:NEV-AD03)を用いて、99.99%Fe、高純度フェロボロンおよび 99.999%Si の高純度純金属をアルゴンガス雰囲気中にて、アーク溶解法により作製された。尚、母合金の作製については、特に水冷ハース内にて数回繰返し完全に溶解を行い、直径約 20 mm、重さ約 10 g のボタン状 $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ 合金および $\text{Fe}_{79.5}\text{Si}_{8.5}\text{B}_{12}$ 合金の母合金を作製した。

2.2 急冷凝固 Fe-Si-B 系合金薄帯の作製

急冷凝固 Fe-Si-B 系合金薄帯の作製には、液体急冷凝固装置(株式会社新技研製:NAV-A3 型)を用いて既述の PFC(Planar Flow Casting)法により作製した。直径約 20 mm のボタン状の母合金は、切断後直径約 10 mm の矩形石英ノズル(以下、ノズルと略記)に挿入された。液体急冷凝固装置の溶解室内部を 2×10^{-3} Pa の高真空状態にした後、アルゴンガス雰囲気中としてノズル内の母合金を高周波溶解して溶融合金とし、所定の温度に達した後、ノズル口より高速回転する銅ロール表面に速やかに噴出し、急冷凝固 Fe-Si-B 系合金薄帯を連続的に作製した。本実験では、ノズル口先端部とロール表面とのノズルギャップは 0.3 mm とした。次に、銅ロールを 26~36 m/s の範囲にて高速回転させ、同時にノズル内にて母合金を 1573~1773 K の温度範囲にて高周波溶解を行った。この際、溶融合金の表面温度の測定は、装置上部に設置された放射温度計(CHINO 製 IR-CAQ)により行った。尚、大気中にて静止状態でのロールの表面温度は、非接触レーザー温度計(Raytek 製:放射率約 0.95)により測定を行い約 286 K(室温約 13°C)であった。

2.3 急冷凝固 Fe-Si-B 系合金薄帯の薄帯厚さ測定

急冷凝固 Fe-Si-B 系合金薄帯の薄帯厚さ測定は、マイクロメーター(株式会社Mitutoyo 製)を用いて、全長が約 10 m の薄帯にて約 100 箇所を測定し平均値を求めた。

2.4 急冷凝固 Fe-Si-B 系合金薄帯の硬さ測定

急冷凝固 Fe-Si-B 系合金薄帯の硬さ測定は、マイクロビッカース硬度計(株式会社Mitutoyo 製:HM-200)を用いて負荷荷重 1.96N で室温にて行った。測定は各 15 点を測定し最大値と最小値を除いた 13 点の平均値と標準偏差を求めた。

2.5 急冷凝固 Fe-Si-B 系合金薄帯内部の TEM 観察

急冷凝固 Fe-Si-B 系合金薄帯内部の微細組織観察は、TEM(株式会社日本電子製:JEM-2000EX)により加速電圧 200 kV にて行った。尚、TEM 観察用薄帯は、長さ約 10 m の急冷凝固 Fe-Si-B 系合金薄帯より小片を切り出し、テスポール 3 を用いて電解研磨法[研磨条件:研磨液(酢酸(CH_3COOH)450 ml、過塩素酸(HClO_4)50 ml)、研磨液温度:283 K]により作製された。

3. 結果および考察

3.1 急冷凝固 $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ 合金薄帯および急冷凝固 $\text{Fe}_{79.5}\text{Si}_{8.5}\text{B}_{12}$ 合金薄帯の作製における噴出温度と薄帯厚さの関係

Fig. 1 は、急冷凝固 $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ 合金薄帯(過共晶合金)について、ロール周速度が 26 m/s, 31 m/s および 36 m/s の場合、噴出温度と薄帯厚さの関係を調べた結果である。尚、各噴出温度での薄帯厚さは、4 回実験を行った平均値を示す。各ロール周速度での噴出温度による薄帯厚さの変化は、いずれのロール周速度の場合も噴出温度が 1573 K から約 1623 ~1648 K 付近まではほぼ一定値を示した。その後、いずれのロール周速度においても噴出温度の増加に伴い薄帯厚さは徐々に減少しそれぞれ極小値を経た後増加した。この場合、各ロール周速度での最小値は、ロール周速度が 26 m/s, 31 m/s および 36 m/s にて、それぞれ 33.8, 30.8 μm , 28.3 μm であった。以上より、急冷凝固 $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ 合金薄帯(過共晶合金)の作製において、ロール周速度が 26 m/s, 31 m/s および 36 m/s にて噴出温度を種々変化させた場合、薄帯厚さの極小値が存在することが判った。また、ロール周速度が増加するに伴い極小値は低下することが判った。しかし、各ロール周速度にて薄帯厚さの極小値を示す噴出温度は異なっており、薄帯厚さの噴出温度依存性は顕著ではない。

これまで、山崎ら¹⁰⁾は Fe-Si-B 系液体合金の粘性の組成依存性について調べ、溶解温度が 1500~1700 K の範囲の場合、各合金組成の粘度ならびにその温度依存性は合金組成のわずかな変化によっても大きく変化することを示した。特に、過共晶組成および共晶組成の粘性に注目し、過共晶組成の $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ 合金の粘性は、他の合金組成に比べて高く、且つ、溶解温度の増加による粘性の低下率の幅は最も大きいことを報告している。これは、過共晶組成の液体合金の内部では Fe_2B 型の原子集団が形成し、懸濁粒子のように作用するサスペンションモデルの機構によって液体粘性が増加すると考えられた。また、過共晶組成および共晶組成のいずれの合金も過冷却状態での合金液体の粘性は Fulcher の式により推定された。Fig. 2 は、 $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ 合金(過共晶合金)および

Fig. 1 Relationship between thickness of ribbon and jetting temperature of the $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ alloy.

$\text{Fe}_{79.5}\text{Si}_{8.5}\text{B}_{12}$ 合金(共晶合金)について、過冷却状態での粘度を推定したグラフを示す。尚、両グラフとも $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ 合金(過共晶合金)および $\text{Fe}_{79.5}\text{Si}_{8.5}\text{B}_{12}$ 合金(共晶合金)につい

Fig. 2 The change of viscosity of the Fe-Si-B systems alloys super-cooling liquid as jetting temperature.

Fig. 3 Relationship between thickness of ribbon and jetting temperature of the $\text{Fe}_{79.5}\text{Si}_{8.5}\text{B}_{12}$ alloy.

て山崎ら¹⁰⁾により求められた Fulcher の式を用いて本実験の温度範囲にて作成された。いずれの合金も熔融温度が上昇するにつれて粘度が下がることが確認された。また、 $\text{Fe}_{79.5}\text{Si}_{8.5}\text{B}_{12}$ 合金のグラフは、 $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ 合金に比べて全体的に下にあり、また、熔融温度による粘度の変化量も小さいことが判る。従って、本合金系では、過冷却状態においても粘度ならびにその温度依存性は合金組成により異なり、特に、共晶組成では粘度が低く、且つ、温度による粘性の変化量は少ないと考えられる。そこで、薄帯厚さへの粘性の影響を更に詳しく調べるために、共晶合金の $\text{Fe}_{79.5}\text{Si}_{8.5}\text{B}_{12}$ 合金について、ロール周速度が 26 m/s, 31 m/s および 36 m/s の場合、噴出温度を 1573~1773 K の範囲にて種々変化させて、噴出温度と薄帯厚さとの関係を調べた。その結果を Fig. 3 に示す。尚、各噴出温度での薄帯厚さは、4 回実験を行った平均値を示す。各ロール周速度において薄帯厚さの減少量にややちがいはあるがいずれの周速度においても噴出温度の増加に伴い薄帯厚さは徐々に減少することが判った。即ち、急凝固 $\text{Fe}_{79.5}\text{Si}_{8.5}\text{B}_{12}$ 合金の薄帯厚さについて噴出温度依存性が確認された。この理由について、急凝固 $\text{Fe}_{79.5}\text{Si}_{8.5}\text{B}_{12}$ 合金では過冷却状態において最も粘性が低いこと、また、いずれのロール周速度においても噴出温度の増加に伴い粘性が低下したことなどが溶湯パドルとロールとの接触状態を良好にし、その結果、冷却速度が増加し薄帯厚さの低下が促進したのではないかと考えられる。尚、薄帯とロールとの接触状態については、今後、薄帯表面の SEM 観察により詳細に検討する予定である。

3.2 急凝固 $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ 合金薄帯および急凝固 $\text{Fe}_{79.5}\text{Si}_{8.5}\text{B}_{12}$ 合金薄帯の噴出温度による硬さ測定と TEM 観察

Fig. 4(a)および(b)は、それぞれ急凝固 $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ 合金薄帯および急凝固 $\text{Fe}_{79.5}\text{Si}_{8.5}\text{B}_{12}$ 合金薄帯について、各ロール周速度での噴出温度によるビッカース硬さ測定の結果である。グラフから判るように、いずれの合金薄帯についても噴出温度の増加によらずビッカース硬さはほぼ一定値を示した。また、急凝固 $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ 合金薄帯の硬さは約

Fig. 4 Relationship between Vickers hardness and jetting temperature of the Fe-Si-B systems alloys.

Fig. 5 Diffraction images of the ribbon of Fe-Si-B systems alloys.

1000 Hv であり、この値は、これまで増本らにより報告されている本合金系薄帯の硬度値とほぼ同様の値を示している¹¹⁾。一方、急冷凝固 $\text{Fe}_{79.5}\text{Si}_{8.5}\text{B}_{12}$ 合金薄帯の硬度値は約 850 Hv であった。急冷凝固 $\text{Fe}_{79.5}\text{Si}_{8.5}\text{B}_{12}$ 合金薄帯の硬度値が、急冷凝固 $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ 合金薄帯に比べてやや減少したのは、半金属元素の Si および B 元素の量の低下による部分的共有結合性の低下が要因ではないかと考えられる¹¹⁾。Fig. 5(a)および(b)は、それぞれ急冷凝固 $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ 合金薄帯および急冷凝固 $\text{Fe}_{79.5}\text{Si}_{8.5}\text{B}_{12}$ 合金薄帯について、いずれもロール周速度が、36 m/s、噴出温度が 1673 K の場合、TEM 観察により得られた制限視野電子線回折像を示す。いずれも急冷凝固薄帯にて観察される典型的なブロードなリング状の電子線ハロー回折パターンのみが確認され、いずれもアモルファス構造が形成されていることが確認された。また、回折像からは合金組成のちがいによる組織変化は確認されなかった。尚、この点について、今後、更に高分解能電顕による詳細な観察が必要と考えられる。

4. 結 言

単ロール液体急冷法を用いて、急冷凝固 Fe-Si-B 系合金薄帯の作製について、ロール周速度が 26 m/s、31 m/s および 36 m/s の場合、噴出温度を種々変えて薄帯厚さへの影響を調べ以下の知見を得た。

- (1) 急冷凝固 $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ 合金薄帯(過共晶合金)の作製について、各ロール周速度にて薄帯厚さに極小値が認められた。
- (2) 急冷凝固 $\text{Fe}_{79.5}\text{Si}_{8.5}\text{B}_{12}$ 合金薄帯(共晶合金)の作製について、ロール周速度および噴出温度の増加に伴い薄帯厚さは減少した。
- (3) 急冷凝固 $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ 合金薄帯および急冷凝固 $\text{Fe}_{79.5}\text{Si}_{8.5}\text{B}_{12}$ 合金薄帯の硬度値はいずれも噴出温度によらずほぼ一定値を示した。また、急冷凝固 $\text{Fe}_{79.5}\text{Si}_{8.5}\text{B}_{12}$ 合金薄帯の

硬度値は、急冷凝固 $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ 合金薄帯に比べて低下した。

- (4) 急冷凝固 $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ 合金薄帯および急冷凝固 $\text{Fe}_{79.5}\text{Si}_{8.5}\text{B}_{12}$ 合金薄帯の TEM 観察よりいずれの薄帯においても電子線ハロー回折パターンが認められアモルファス構造が確認された。

以上より、急冷凝固 Fe-Si-B 系合金薄帯の作製では、合金組成により噴出温度による薄帯厚さへの影響は異なり、液体合金および過冷却状態の合金の粘性が薄帯厚さに影響を及ぼしていると考えられる。

本実験を遂行するにあたり、実験に使用したフェロボロンをご提供頂いた日本電工㈱ 畠山 努様ならびに貴重なご助言を頂いた東北大学原子分子材料科学高等研究機構 竹内 章先生、研究を供にし、ご協力頂いた研究室の学生諸氏に深く感謝申し上げます。

文 献

- 1) A. Inoue, T. Masumoto, M. Kikuchi and T. Minemura: J. Japan Inst. Metals **42**(1978) 294.
- 2) A. Inoue, T. Masumoto and H. Kimura: J. Japan Inst. Metals **42**(1978) 303.
- 3) T. Naohara: Metall. Mater. Trans. A **27**(1996) 3424.
- 4) T. Naohara: J. Appl. Phys. **79**(1996) 7926.
- 5) R. Yamamoto, Y. Dohi, H. Harada and A. Suzuki: *Materiaru-handobook*, (Maruzen, 2006) p. 104.
- 6) M. C. Narasimhan: U. S. Patent. 4 221 257, (1980).
- 7) H. Hillmann and H. R. Hilzinger: *Rapidly Quenching Metals III*, Vol. I, (The metal Society, London, 1978) p. 22.
- 8) Y. Sato, T. Ozawa and T. Sato: J. Japan Inst. Metals **56**(1992) 553.
- 9) Y. W. Kim, Y. M. Yun and T. H. Nam: Mater. Sci. Eng. A **438-440**(2006) 545.
- 10) T. Yamazaki, T. Shimada and Y. Ogino: J. Japan Inst. Metals **56**(1992) 1229.
- 11) T. Masumoto, K. Suzuki, H. Fujimori and K. Hashimoto: *amorphouskinzokunokiso*, (ohmusya, 1982) p. 204.