

高 B_s ナノ結晶軟磁性合金

High B_s Soft Magnetic Nanocrystalline Alloys

太田 元基*
Motoki Ohta

吉沢 克仁*
Yoshihito Yoshizawa

単ロール法により作製したFe-Cu-B 合金薄帯を熱処理してナノ結晶軟磁性合金とし、1.8 T以上の飽和磁束密度 B_s と8 A/m 以下の保磁力 H_c を得た。単板試料で評価した鉄損は方向性電磁鋼板の約 1/2 となった。本合金の優れた軟磁気特性はナノ結晶組織に起因し、急冷時に初期微結晶を析出させることにより、熱処理後のナノ結晶組織が得られる。さらに、BをSiに置換したFe-Cu-Si-B合金系では、ナノ結晶組織がより緻密化され、高 B_s 化と低 H_c 化が実現された。

Soft magnetic materials with a high saturation magnetic flux density B_s as of 1.8 T and a low coercive force H_c of 8 A/m have been developed by annealing the Fe-Cu-B alloy ribbon fabricated by melt spinning. The iron loss of a single sheet for the present material was about one-half of that of orientated Si steel. The excellent soft magnetic properties of the present alloy are due to its nanocrystalline structure, and the precipitation of primary crystals in an as-quenched state bring about a nanocrystalline structure in the annealed state. Moreover, in the Fe-Cu-Si-B alloy system, owing to the dense nanocrystalline structure, further improvement of magnetic saturation behavior and coercive force were realized.

1. 緒 言

京都議定書の決議により、日本は2012年までにCO₂の排出量を1990年の排出量よりも6 %削減、2003年ベースでは約14 %もの削減が要求されている。この対策を電力供給の観点から考えると、発電機やトランスの損失低減が効果的であるといえる。図1には、この用途に現用されている主要なFe基軟磁性材料の飽和磁束密度 B_s と保磁力 H_c の関係を示す。電磁鋼板（Fe-Si合金系）は、高 B_s であるため、変圧器、チョークコイル、リアクトル、モーター等に広く用いられている。方向性電磁鋼板は、2 Tの B_s を有し¹⁾⁻³⁾、優れた鉄心用材料として認知されているが、さらなる省エネルギー化のためには、より低損失な鉄心用材料が求められる。そこで、鉄損が方向性電磁鋼板の1/5～1/3であるFe基アモルファス合金が着目、実用化されており、Metglas, Inc.や日立金属で量産されている。Fe基アモルファス合金は良好な軟磁気特性を示すが、図1に示すように B_s は方向性電磁鋼板の80 %内外であり、方向性電磁鋼板を用いたトランスと比べて体積が10 %程度大きくなる。そこで、1.65 Tの B_s を有するFe基アモルファス合金（HB1材）が開発されたが⁶⁾、この材料でも方向性電磁鋼板の B_s より低くさらに改善することが求められている。

ところが、Feとメタロイド元素の組み合わせで得られる

従来のFe基アモルファス合金では、配位数や平均最隣接原子間距離の兼ね合いにより B_s の上限は1.7 Tに及ばないことが結論付けられている⁴⁾。よって B_s の増大には、電子密

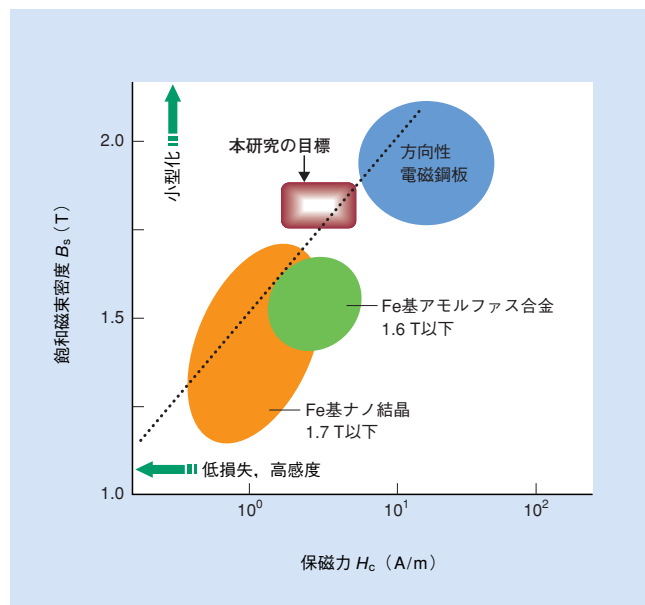


図1 発電機・トランス用Fe基軟磁性材料の飽和磁束密度 B_s と保磁力 H_c の関係

Fig. 1 Relation between saturation magnetic flux density B_s and coercive force H_c for Fe-based soft magnetic materials

* 日立金属株式会社 先端エレクトロニクス研究所

* Advanced Electronics Research Laboratory, Hitachi Metals, Ltd.

度が増加するように置換原子を選択する必要がある。この観点からはFeをCoで部分置換することが有効であり^{4), 8)}, Metglas®2605CO材では1.8 Tの B_s が得られている⁸⁾。しかし, Coは高価であるためコストを考慮するとCoフリーのFe基材料を開発する必要がある。Fe基の磁性金属としては, bcc-Fe, bcc-FeSi, およびFe基アモルファス等が知られており, 単相に換算した B_s は, それぞれ, 約2.2 T, 1.8~2.0 Tおよび~1.65 Tである (bcc-は体心立方晶構造)。前述のように方向性電磁鋼板を含む結晶材料の B_s はFe基アモルファス合金より大きい, 軟磁気特性がアモルファス合金よりも劣る。そこで, 結晶相を有しつつ軟磁気特性が得られ, ファインメット®に代表されるナノ結晶組織に着目した。平均結晶粒径が30 nm以下のナノ結晶組織では, 実効的な結晶磁気異方性が低減されるため磁化が容易になり, 透磁率の増加, H_c の減少, 鉄損の減少が期待できる。しかし, ファインメットの場合, 結晶粒成長を抑制してナノ結晶相とするためにNbなどを多く含み, B_s は1.7 T以下である⁹⁾⁻¹³⁾。そこで, 本研究ではナノ結晶相の軟磁気特性を活かした高 B_s 材料の開発にあたって, 磁性の担い手であるFeの含有量が高い合金においてナノ結晶組織を得ることをめざした。これまでの研究でナノ結晶化に効果があると考えられるCuをFe-B, およびFe-Si-Bアモルファス合金系に添加することによって, 高 B_s かつ低 H_c のFe基ナノ結晶軟磁性材料の開発を行った¹⁴⁾⁻¹⁶⁾。本報告では, 開発した合金の軟磁気特性およびミクロ構造を中心に報告する。

2. 実験方法

(Fe_{0.85}B_{0.15})_{100-x}Cu_x (at.%, 以下同) について, Cuの有無による磁気的性質および組織について検討を行った。さらに, 改良材としてFe_{82.7}Cu_{1.3}Si₂B₁₄およびFe_{80.6}Cu_{1.4}Si₅B₁₃の諸磁気特性を測定した。Ar雰囲気下で原材料を高周波炉で溶解し, 母合金を準備した。合金薄帯は, Ar雰囲気中または大気中で単ロール法により作製された。ロール周速は25~35 m/sとし, ローラーは外径約300 mmの銅合金製を用いた。薄帯試料の板厚が20 μ mを超えるように調整した。作製した5 mm幅の薄帯から120 mm×5 mmの単板試料を作製し, 約300~420 $^{\circ}$ Cで温度を変えて1 hの熱処理を施した。示差走査熱量計 (Differential Scanning Calorimetry: DSC) を用いて, 窒素ガス雰囲気中で0.167 K/sの昇温速度で室温から600 $^{\circ}$ Cまで昇温し, 試料の発熱を測定し, 結晶化温度 T_{X1} およびFe-B系化合物の析出温度 T_{X2} を調べた。単板試料を2枚重ね, 1次・2次巻線されたコイル内に設置し, ヨークで閉磁路を作り, 直流磁気特性を測定した。50 Hzにおける鉄損は, 交流磁気測定装置で測定した。(株)リガク製X線ディフラクトメータによりCu-K α 線を用いたX線回折を行い, 結晶相の同定を行った。作製した合金のミクロ組織は, 透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope: TEM) により観察した。

3. 高 B_s ナノ結晶合金の開発

3.1 Fe-B系合金におけるCu置換の効果

単ロール法によって作製したFe_{83.7}Cu_{1.5}B_{14.8} [(Fe_{0.85}B_{0.15})_{98.5}Cu_{1.5}] 合金薄帯 (Cu 1.5 %材) およびFe₈₅B₁₅合金薄帯 (Cu 0.0 %材) は, 作製状態 (AS) において, X線回折測定より, いずれの組成でもアモルファス相に特有のハローパターンが観察され, 主相はアモルファス相であることが確認された。両組成の磁気的性質の差異を詳細に観察するために, ささまざまな温度で熱処理を施し, B - H 特性の測定を行った。図2に両組成の (a) 保磁力 H_c および (b) 飽和磁束密度 B_s の熱処理温度 T_A 依存性を示す。Cu 0.0 %材において, $T_A < 350$ $^{\circ}$ Cの温度領域では熱処理により応力が緩和され, T_A の上昇とともに H_c が減少する。 $T_A \geq 350$ $^{\circ}$ Cの温度領域では, H_c , B_s ともに急激に増加する。DSC測定結果を示した図5に関連して後述するが, この現象はアモルファス相の結晶化によるものであり, Fe基アモルファス合金を熱処理した場合に観測される一般的な現象である。bcc-Fe結晶相とFe基アモルファス相の飽和磁束密度は, 単相の場合, それぞれ約2.2 Tと約1.6 Tであり, 磁束密度の高い結晶相の体積分率が増加することにより B_s は増加する。一方, Cu 1.5 %材では H_c , B_s ともにCu 0.0 %材とは大きく異なる T_A 依存性を示す。 H_c は T_A の増加とともにいったん上昇し, その後減少に転じ, $T_A = 390$ $^{\circ}$ Cまで連続的に減少する。400 $^{\circ}$ C以

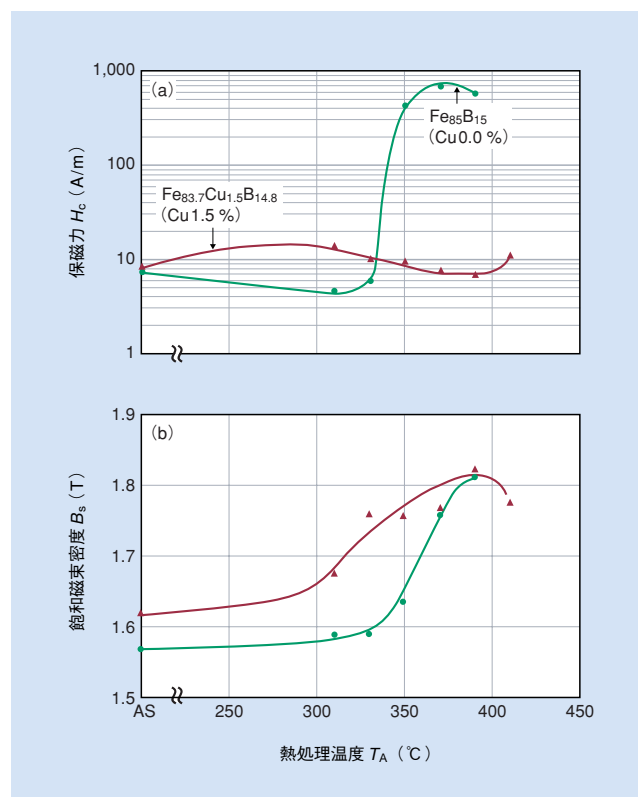


図2 (a) 保磁力 H_c および (b) 飽和磁束密度 B_s の熱処理温度 T_A 依存性¹⁴⁾

Fig. 2 Annealing temperature T_A dependence of coercive force H_c and saturation magnetic flux density B_s ¹⁴⁾

上の温度領域では、結晶磁気異方性の大きい Fe_3B 化合物が析出し、 H_c が増加する。 B_s は300℃以上の温度領域から徐々に増加し始め、390℃で最大値1.83 Tに達する。Cu 1.5 %材はCu 0.0 %材とは結晶化過程が異なり、約70℃以上の広い温度領域で、連続的に結晶化が進行していることがわかる。これらの試料に390℃で1時間の熱処理を施した場合の B - H 曲線を図3に示す。Cu 0.0 %材の B_{8000} ($\sim B_s$)は1.8 T程度で H_c は約600 A/mである。一方、Cu 1.5 %材の B_{8000} はCu 0.0 %材と同程度であるが、 H_c はCu 0.0 %材と比べてはるかに低く、7~8 A/m程度で、最大比透磁率 μ_m は 6×10^4 以上であることが確認された。Cu量に対する H_c の変化を図4に示す。Cuの増加とともに H_c は減少するが、Cuが1.0~1.5 %では H_c は10 A/m以下まで2桁減少する。以上の結果から、Cu置換により軟磁気特性が向上することが確認された。

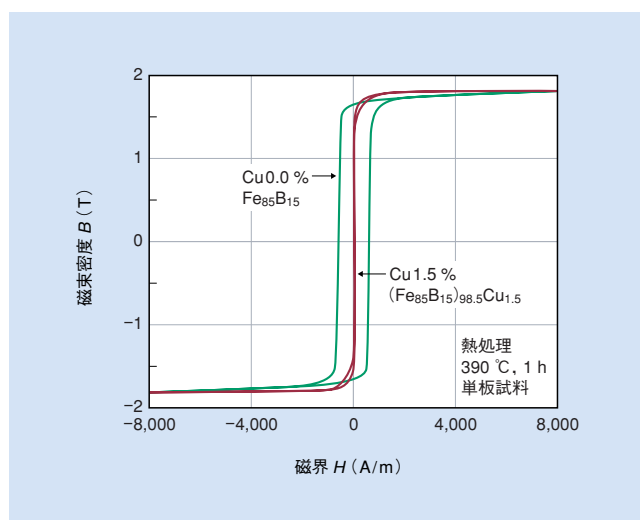


図3 開発した軟磁性材の B - H 曲線¹⁴⁾
Fig. 3 B - H hysteresis curves of developed soft magnetic material¹⁴⁾

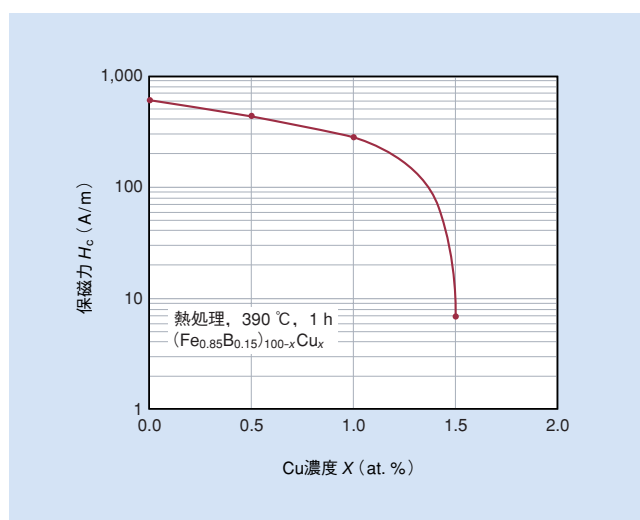


図4 保磁力 H_c のCu濃度依存性¹⁵⁾
Fig. 4 Cu content dependence of coercive force¹⁵⁾

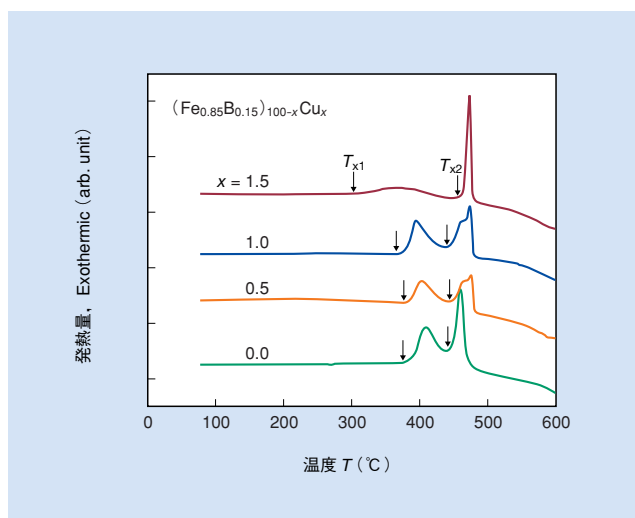


図5 $(\text{Fe}_{0.85}\text{B}_{0.15})_{100-x}\text{Cu}_x$ 合金の示差走査熱量計(DSC)曲線
Fig. 5 DSC (Differential Scanning Calorimetry) curves for $(\text{Fe}_{0.85}\text{B}_{0.15})_{100-x}\text{Cu}_x$ alloys

このような H_c の急激な減少は、Cu量の変化にともない結晶化過程が変化すること起因している可能性がある。そこで、結晶化過程を詳細に調査するために、DSCによって結晶化過程の発熱反応を測定した結果を図5に示す。Cu量が0.0~1.0 %の試料では類似したDSC曲線が観測される。低温側の発熱ピーク T_{X1} は、アモルファス相から結晶相への転移にともなう発熱反応であり、高温側のピーク T_{X2} は、Fe-B系化合物の析出にともなう発熱反応である。Cu量が0.0~1.0 %の試料においては、 T_{X1} における結晶化のピークが急峻であり、図2の考察でも述べたように結晶化が、温度上昇にともない急激に進行していることがわかる。一方、Cu 1.5 %材の T_{X1} は他の組成と比べて、70 K程度低温側に有り、結晶化の発熱ピークはブロードで、結晶化は100 K近い温度範囲でゆっくりと進行している。この結果は、図2 (b)の結果ともよい対応を示す。 T_{X2} における化合物の析出反応は、おもに T_{X1} 以上で残留するアモルファス相が化合物に転移することによって起きる。残留するアモルファス相にホウ素(B)が多く含まれるほど相は安定化し、 T_{X2} は高くなる。Cu 1.5 %材は、結晶化によるbcc-Fe相の析出量が多く、残留アモルファス相中のFe量が減少しており、このためCu 1.5 %材の T_{X2} は、他の組成よりも高くなったものと考えられる。

3.2 Fe-Cu-B系合金の組織

結晶化過程の違いによる熱処理後に現れる結晶相の変化を詳細に調査するためにX線回折測定を行った。図6には、390℃で1 hの熱処理を施したCu 1.5 %材およびCu 0.0 %材のX線回折パターンを示す。いずれの試料でもbcc-Feが確認された。高角度側のピークに着目するとCu 1.5 %材のほうがブロードであることがわかる。結晶粒が微小である場合、結晶粒径はピークの半値幅に反比例することを論じたScherrerの関係から、Cu 1.5 %材のほうがより微細な結晶粒を有することが示唆される。また、Cu 0.0 %

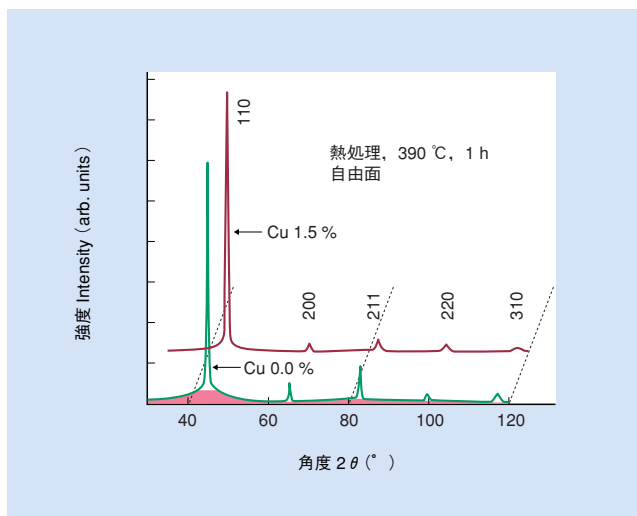


図6 開発した軟磁性材料の熱処理後の試料のX線回折パターン
Fig. 6 X-ray diffraction pattern of developed soft magnetic material

材では図中のピンク色の領域で示すアモルファス相が多く残留していることが確認されている。

これらの試料の作製状態および390 °C, 1 hの熱処理を施した試料のTEM像を図7 (a) ~ (d) に示す。図7 (a)のようにCu 0.0 %材の作製状態では、結晶粒の存在が確認されず、完全なアモルファス相であると判断される。この試料に390 °C, 1 hの熱処理を施した場合は、50 nm以上の結晶粒が析出し、その周囲は残留アモルファス相で囲まれていることが確認される (図7 (b))。一方、図7 (c)に示すようにCu 1.5 %材の作製状態では、アモルファス相が主相となるが、その中に1 μm四方に数千個のサブナノメートル~数ナノメートルオーダーの微結晶 (初期微結晶) が析出している。この試料に熱処理を施すと、図7 (d)のように平均結晶粒径が20 nm以下の微細な結晶粒が高密度に分散した組織が得られる。ナノ結晶合金系では、結晶粒が高密度に存在する場合、結晶粒径の減少とともに実効的な結晶磁気異性が低減し、 H_c が減少することが知られており、この領域で H_c は結晶粒径の6乗に反比例することが報告されている¹⁷⁾。Cu 1.5 %材の良好な軟磁気特性は、熱処理によってナノ結晶構造が現れることに起因している。また、図8には本合金系の結晶化過程のイメージを示す。従来の一般的なFe基アモルファス合金 (Cu 0.0 %材) を熱処理した場合、作製状態では初期微結晶は存在しない。Cuを添加しない場合、核生成サイトが不足するため、結晶化は確率的に起き、同時に析出した結晶粒の成長を妨げる障害物がほとんど存在しないため、結晶粒は粗大化する。一方、Cu 1.5 %材では、作製状態ですでに多数の初期微結晶が存在している。また、組成成分中のホウ素 (B) はbcc-Feにはほぼ非固溶であるため、ナノ結晶粒の形成、成長 (体積分率の増加) とともに周辺部の残留アモルファス相のホウ素 (B) 濃度が高くなり、周囲のアモルファスマトリクスが安定化される。結晶粒の成長は、周辺部の残留アモルファス相に抑制され、ナノ結晶

粒が高密度に析出したナノ結晶組織が得られる。図5からもCuはナノ結晶化に大きな役割を果たしていることが示唆され、Cu量の増加とともに軟磁気特性が向上するメカニズムの説明ができる。Cuが核生成の起点になることは、

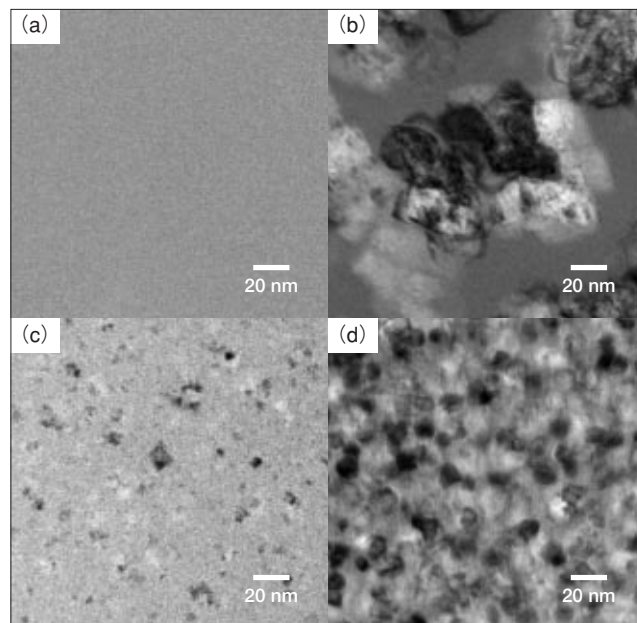


図7 TEMによるマイクロ構造, (a) Cuが0.0 %の作製状態, (b) 390 °C 1 hの熱処理によるCuが0.0 %の試料, (c) Cuが1.5 %の作製状態, (d) 390 °C, 1 hの熱処理によるCuが1.5 %の試料¹⁴⁾
Fig. 7 TEM images of materials: (a) as prepared Cu 0.0 %; (b) annealed Cu 0.0 %; (c) as prepared Cu 1.5 %; and (d) annealed Cu 1.5 % specimens, respectively¹⁴⁾

Cu	作製状態 (AS)	熱処理後 (390 °C, 1 h)
0.0 %	初期微結晶存在せず	結晶相が不均一に析出し急成長 → 粗大化
1.5 %	多数の初期微結晶が存在	初期微結晶が徐々に成長 → ナノ結晶粒が高密度に析出

図8 熱処理による結晶化過程の模式図
Fig. 8 Crystallization model of annealing process

「ファインメット」に関する宝野らの研究でも明らかになっている¹⁸⁾。アモルファス状態ではCuはアモルファス相中に均一に分布していると考えられるが、Cu濃度が高くなると、CuとFeの相互作用パラメータが正で分離する傾向があるため、アモルファス合金製造時の冷却過程で、Cu濃度に揺らぎが生じ、クラスターを形成し、急冷時の初期微結晶の形成に関与する。したがって、本合金系の場合、ナノ結晶粒組織の出現には、1.5 %程度のCu含有が不可欠であるといえる。

3.3 Fe-Cu-Si-B 系合金の磁気特性

図2で見られるように、本開発材料では390℃以下の熱処理温度では良好な軟磁気特性が得られ、400℃以上では結晶磁気異方性が大きいFe₃B化合物の析出によって軟磁気特性が急激に悪化する。これまでのFe基アモルファス合金に関する研究で、Fe-Bアモルファス合金のBをSiで置換すると、アモルファス相の熱的安定性が改善し、Fe₃B化合物の析出開始温度 T_{X2} が上昇することが知られている⁴⁾。そこで、結晶化後の残留アモルファス相の熱的安定化のためにFe-Cu-Si-B系合金を調査した。その一例として、420℃、1hの熱処理を施したFe_{80.6}Cu_{1.4}Si₅B₁₃ナノ結晶合金のB-H曲線を図9に示す。比較のために、390℃、1hの熱処理を施したSiフリーのFe_{83.7}Cu_{1.5}B_{14.8}合金のB-H曲線も示す。Fe_{80.6}Cu_{1.4}Si₅B₁₃ナノ結晶合金では、Fe-Cu-B合金に比べて、 B_s は1.8 T程度まで減少するが、飽和性が向上し、80 A/mでの磁束密度 B_{80} が1.7 Tまで向上し、 H_c も5.7 A/mまで減少する。Siを加えたことにより、Fe₃B化合物の析出温度が上昇し、 H_c が10 A/mを下回る温度範囲が450℃まで拡大する。これにともない、より高温でも熱処理が可能となるため、ナノ結晶粒の密度が高くなり、実効的な結晶磁気異方性が低減することにより、 H_c は減少し、軟磁気特性が改善される。

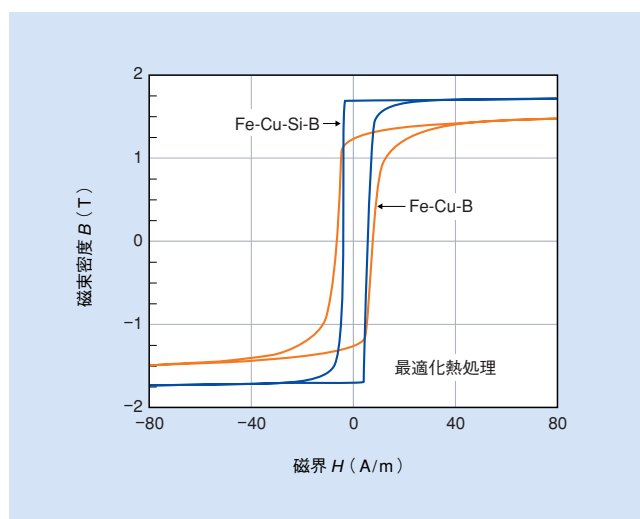


図9 軟磁気特性を適正化した熱処理(420℃,1h)によるFe-Cu-Si-B合金と390℃,1hの熱処理によるFe-Cu-BのB-H曲線
Fig. 9 B-H hysteresis curves for Fe-Cu-Si-B and Fe-Cu-B alloys annealed in fitting condition

3.4 従来材との比較

表1には、開発したFe基ナノ結晶合金の飽和磁束密度 B_s 、80 A/mにおける磁束密度 B_{80} 、保磁力 H_c 、電気抵抗率 ρ および単板試料の50 Hz、1.5 Tにおける鉄損 $P_{15/50}$ を示す。比較のため方向性電磁鋼板(230 μ m厚)とFe基アモルファス合金のデータも示す^{3), 6)}。Siを置換したFe-Cu-Si-B系合金のほうが特に優れた軟磁気特性となる。開発材は、Fe基アモルファス合金に比べ、 B_s が約10%以上向上する。また、低磁場における飽和性が方向性電磁鋼板と比べて良好である。開発材の保磁力 H_c は方向性電磁鋼板と比べて10~20%程度低く、開発材は電気抵抗率 ρ が高く板厚が薄いため、渦電流損失が低減され、方向性電磁鋼板の約半分の鉄損を示し、高 B_s 低鉄損軟磁性材料として有望である。

表1 開発材と従来材の磁気特性等の比較^{3), 6)}

Table 1 Comparison of magnetic properties with conventional soft magnetic materials^{3), 6)}

	材 料	B_s (T)	B_{80} (T)	H_c (A/m)	ρ ($\mu\Omega\text{m}$)	$P_{15/50}$ (W/kg)
開発材	Fe _{83.7} Cu _{1.5} B _{14.8}	1.82	1.50	7.0	0.7	0.38
	Fe _{82.7} Cu _{1.3} Si ₂ B ₁₄	1.85	1.71	6.5	0.7	0.30
	Fe _{80.6} Cu _{1.4} Si ₅ B ₁₃	1.80	1.70	5.7	0.8	0.26
従来材	方向性電磁鋼板	2.03	1.80	8.0	0.5	0.59
	Fe 基アモルファス合金	1.64	1.59	1.5	1.2	0.08

4. 結 言

本研究では、従来のFe基アモルファス合金やFe基ナノ結晶合金よりも B_s が高く、方向性電磁鋼板よりも軟磁気特性に優れた軟磁性材料を開発するために、Fe濃度の高いFe-B系およびFe-Si-BにCuを置換した組成系で液体急冷法によって合金薄帯を作製し、飽和磁束密度 B_s および保磁力 H_c の熱処理温度依存性を調査し、その組織を観察して以下の結論を得た。

- (1) 作製状態のアモルファス・マトリクス中に初期微結晶を析出させることによって高濃度Fe組成でナノ結晶組織が得られ、優れた軟磁気特性の発現を確認した。
- (2) 熱処理後のFe-Cu-BおよびFe-Cu-Si-B合金薄帯において B_s が1.8 T以上、 H_c が7 A/m以下の優れた軟磁性が得られた。
- (3) 上記合金の単板試料において、方向性電磁鋼板の約1/2である約0.3 W/kg以下 (50 Hz, 1.5 T) の低鉄損を示す材料が得られた。

参考文献

- 1) N. P. Goss: *Trans. Am. Soc. Metals*, 23 (1935) 515.
- 2) G. Y. Chin, and J. H. Wernick: *Ferromagnetic Materials*, ed. E. P. Wohlfarth (North-Holland Physics, Amsterdam, 1980) Vol. 2, p. 55.
- 3) D. F. Binns, A. B. Crompton, and A. Jaberansari: *IEE Proc. C. Gen., Trans., and Distrib.*, 133 (1986) 451.
- 4) 増本 健, 深道 和明 編, “アモルファス合金 その物性と応用”, アグネ, (1981) .
- 5) J. A. Vaccari: *Design Eng.* 52 (1981) 53.
- 6) Y. Ogawa, M. Naoe, Y. Yoshizawa, and R. Hasegawa: *J. Magn. Magn. Mater.*, 304 (2006) e675.
- 7) F. E. Luborsky: *Ferromagnetic Materials*, ed. E. P. Wohlfarth (North-Holland, Amsterdam, 1980) Vol. 1, p. 451.
- 8) Metglas® ホームページ (2007年12月現在), <http://www.metglas.com/>
- 9) Y. Yoshizawa, S. Oguma, and K. Yamauchi: *J. Appl. Phys.*, 64 (1988) 6044.
- 10) 吉沢 克仁, 山内 清隆: 日本金属学会誌, 53 (1989) 241.
- 11) 吉沢 克仁, 山内 清隆: 日本金属学会報, 28 (1989) 301.
- 12) 吉沢 克仁, 三木 裕彦, 目黒 卓, 備前 嘉雄, 中島 晋, 荒川 俊介, 日立金属技報, 13 (1997) 25.
- 13) Y. Yoshizawa: *Scripta Mater.*, 44 (2001) 1321.
- 14) M. Ohta and Y. Yoshizawa, *Jap. J. Appl. Phys.* 46 (2007) L477.
- 15) M. Ohta and Y. Yoshizawa, *Mater. Trans.* 48 (2007) 2378.
- 16) M. Ohta and Y. Yoshizawa, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 062517.
- 17) G. Herzer: *Handbook of Magnetic Materials*, ed. K. H. J. Buschow (Elsevier, Amsterdam, 1997) Vol. 10, p. 415.
- 18) K. Hono and D. H. Ping: *Materials Characterization* (Elsevier, New York, 2000) p.203.



太田 元基

Motoki Ohta

日立金属株式会社

先端エレクトロニクス研究所

博士 (工学)



吉沢 克仁

Yoshihito Yoshizawa

日立金属株式会社

先端エレクトロニクス研究所

博士 (工学)