

超低損失磁心と超高硬度を有する低環境負荷型 Fe 基ナノ結晶材料の開発
金属ガラス総合研究センター 牧野彰宏

1. はじめに

1-1 軟磁性材料の現状

現在、世界中で人類の利便性向上を目的とした様々な電子デバイスの研究あるいは開発、実用化が加速的に進められている。これら全てのデバイスにおいては、その機能を発揮するために電磁変換による最適な電力供給が必須であり、回転機等においては給電された電力をさらに回転力へ変換するといったかたちで人々の利便性に貢献している。

このように電子デバイスを利用する上で欠かすことのできない電磁変換においては軟磁性材料がその最大の特徴たる磁化容易性に着目され、ほぼ全ての電磁変換機器に使われており、この軟磁性材料の電磁変換効率を高めることこそが環境負荷低減に向けた大きな手段の一つとなる。

軟磁性材料はモータやトランスなどの磁心材料として広範に用いられ、人類の日常生活を支えている (Fig.1)。平衡結晶軟磁性金属材料は、1900 年のケイ素鋼 (FeSi 合金) の発見を皮切りにセンダスト (FeSiAl 合金)、パーマロイ (NiFe 合金) が次々に見出され、さらにそれらの特性改良・改善に多くの研究が行われてきたため、現在においても実用品に供されている。特に、ケイ素鋼については約 2T の高い飽和磁束密度 (B_s) と安価な材料コストが支持され、軟磁性材料の主流の位置を占め 2 兆円の規模を持つ軟磁性材料市場において 96% のマーケットシェアを占めている。(Fig.2)



Fig.1 軟磁性材料の用途 (我々の日常生活を支えるほとんどの電化製品に使用される)

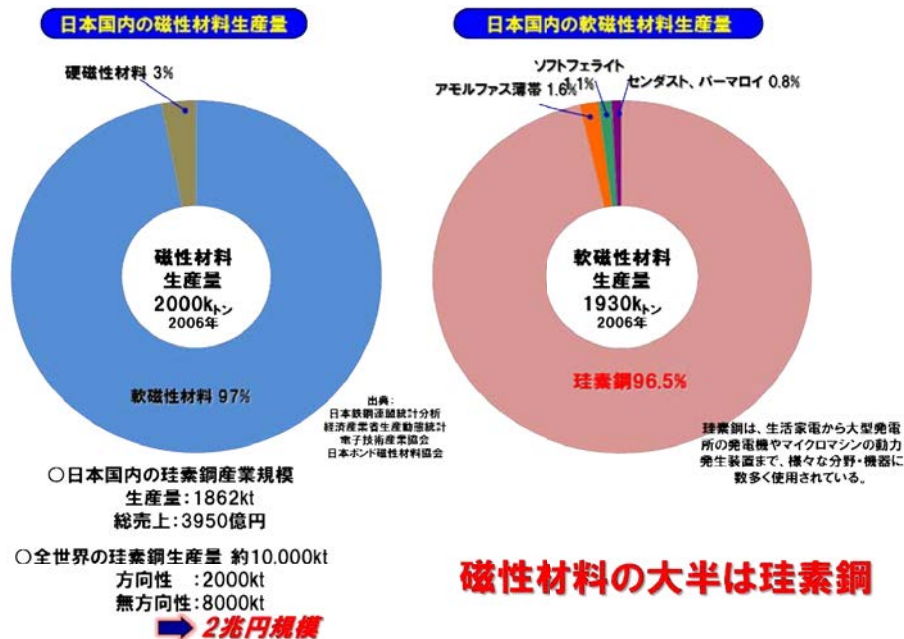


Fig.2 磁性材料の生産量に占める軟磁性材料の生産量

非平衡軟磁性金属材料は、1970年代にアモルファス合金、1990年頃にナノ結晶合金、さらに、1990年代中頃にバルク金属ガラスが開発され、従来の平衡結晶材料と比べ優れた軟磁気特性を有していることから、近年、大きな進展をみせた。周知のように、FeSiBアモルファス合金は柱上トランスの磁心として、ナノ結晶合金は種々の比較的小さな高性能磁性部品としてそれぞれ用いられている。また、金属ガラスは高いガラス形成能を有していることから、粉末を利用した大型・複雑形状への成形技術が確立し、実用化されている。

しかしながら、優れた軟磁気特性を示すこれら非平衡軟磁性材料は、その特異な微細組織を形成するために多量の非磁性遷移金属元素（Nb, Zr, Hf, …）やメタロイドの添加を必要とし、実用化されている材料の磁束密度（ B ）は1.6T以下であり、珪素鋼と比べ著しく低い。

上述の結晶及び非平衡材料を含め軟磁性材料を全体的にみれば、高い B （2.2T）を有するFeにレアメタルなどの元素を”合金化”することにより、磁気異方性と磁歪の極小化、非平衡組織化により軟磁性化を実現してきた見ることができる。しかし、このことは B の著しい低下、コストの増加という実用材料として重大な欠点をもたらすことになり、結果として合金化が少ない、すなわち高Fe濃度で B が高く安価なケイ素鋼が、軟磁性が劣るにもかかわらず100年以上にもわたり軟磁性材料の主役となってきた。

1.2 エネルギーと軟磁性材料

他方、現在軟磁性材料の磁心損失は、送電網中の柱上トランスで全電力消費量の約0.6%、民生・産業用のトランスやモータ磁心では約3.4%にも達し、この分だけでも国内の全CO₂排出量の3%以上に相当する。（Fig.3）

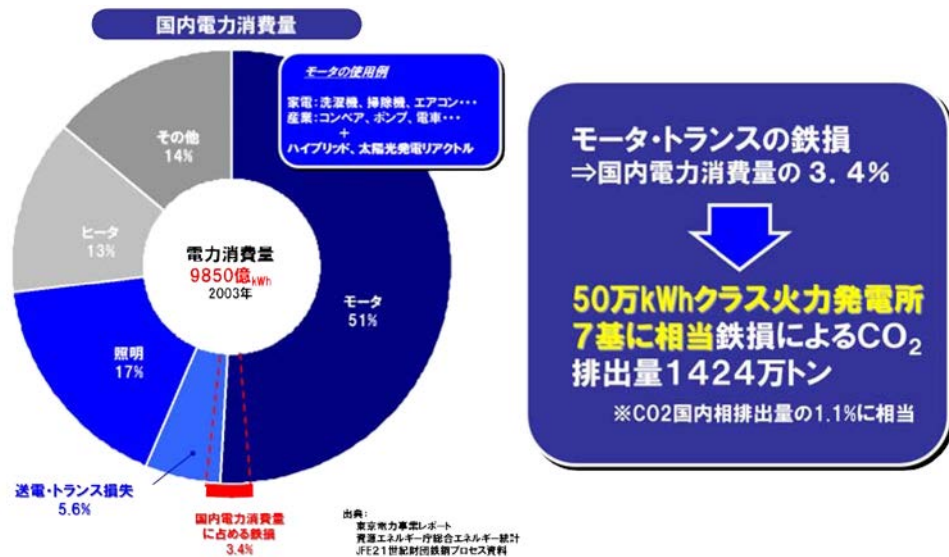


Fig.3 日本におけるエネルギー消費の現状

ケイ素鋼の磁心損失は長年にわたり地道な改善が行われてきたが^{1, 2)}、近年それも飽和状態に至っており (Fig.4)、また、ケイ素鋼出現以降開発された多くの材料 (約半世紀前に開発されたアモルファス合金や近年のナノ結晶合金等の非平衡軟磁性材料など) は、 B が低いため大型トランスやモータなどのエネルギー関連の応用には使用できない。

昨今の温暖化や資源枯渇といった深刻な地球環境問題から、省エネルギー化への取り組みは必須課題となっており、さらに、ハイブリッドカーや電気自動車などに代表されるように電気エネルギーの使用量は、今後さらなる増加が見込まれる。よって電気エネルギーの損失を最小限に抑えるためにも、ケイ素鋼並みの高い B とより優れた軟磁気特性を兼ね備えた新たな軟磁性材料の開発は、取り組むべき最重要課題の一つと位置付けられる。

我々は、この課題の解決のための基本的指針として、高い B 実現のための高 Fe 濃度化、優れた軟磁性実現のためのナノ組織化制御の現実を目指し、研究を行ってきた。この手法は、近年の材料開発がレアメタルを中心にした”合金化”に安易に、過度に依存してきた開発手法とは一線を画するものであり、新しいコンセプトの提案、その実現が必須である。

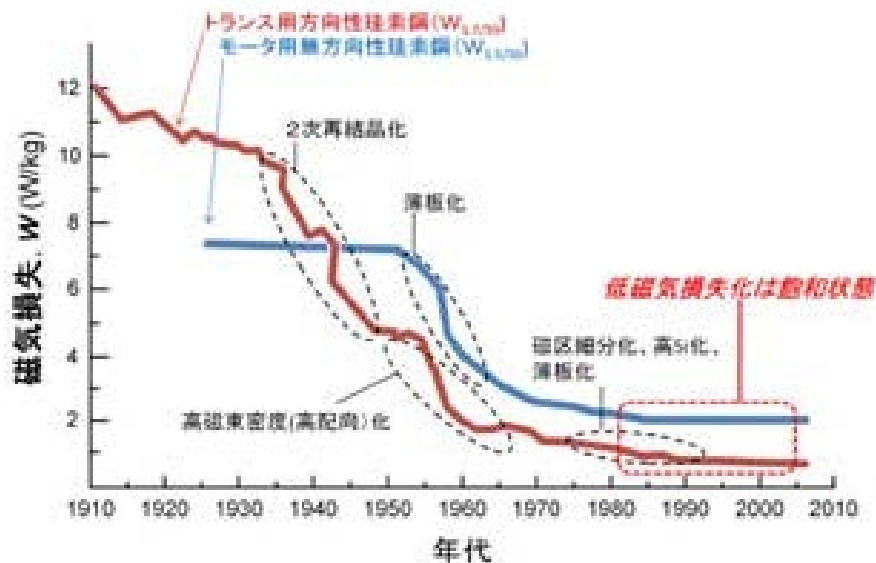


Fig.4 珪素鋼における低損失化の歴史

2. 高 B と優れた軟磁性を兼備した新ナノ結晶 FeSiBPCu 合金薄帯

我々は、適量の P と Cu を含む高 Fe 濃度合金における自己組織化によるアモルファス構造のヘテロ化及びその特異な構造に起因したナノ結晶化を見出し、ケイ素鋼並みの高 B と優れた軟磁性を兼備した新ナノ結晶 FeSiBPCu 合金薄帯の開発に成功した。

2-1 自己組織化ナノヘテロアモルファス組織の創製^{3, 4)}

実用化されている急冷 Fe 基アモルファス合金やナノ結晶軟磁性合金の前駆体としてのアモルファス合金では、それらの軟磁性実現のためにアモルファス単相構造形成が必須であるため、合金中の Fe 濃度は $78\text{at}\%$ 以下に制限されてきた。

しかし、上述の指針に基づき、ケイ素鋼並みの B の実現のために、高 Fe 濃度で通常得られるアモルファス相マトリクス中に形成される粗大な $\alpha\text{-Fe}$ 相のナノ粒径化を検討した。

Fig.5 に示すように $85\text{at}\%$ の高 Fe 濃度でアモルファスマトリクス中に析出する $\alpha\text{-Fe}$ 相の粒径は、 $4\text{at}\%\text{P}$ と $1\text{at}\%\text{Cu}$ の添加により約 50nm から 3nm 以下まで劇的に微細化される。

この特異な現象は、構成元素間の混合熱や CuP 化合物相と $\alpha\text{-Fe}$ 相の小さな界面エネルギーに起因すると考えられる。このヘテロアモルファス相は従来のアモルファス合金よりわずかに高い B を示すが、磁歪が大きいため軟磁気特性は従来の実用合金と同様で良好でない。

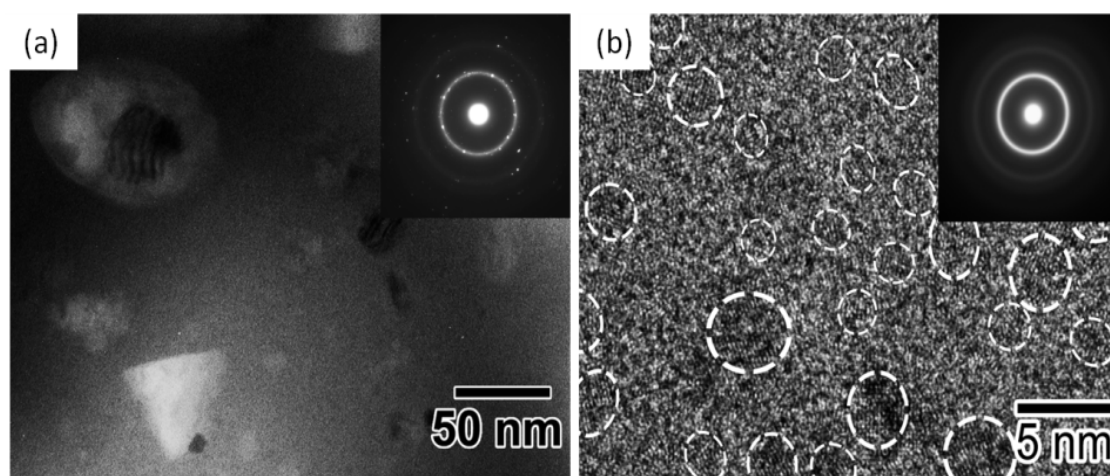


Fig.5 急冷直後の高 Fe 濃度合金薄帯における電子顕微鏡写真、(a) $\text{Fe}_{86}\text{Si}_2\text{B}_{12}$ 合金、(b) $\text{Fe}_{85}\text{Si}_2\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$ 合金。

2-2 ヘテロアモルファス組織のナノ結晶化^{5, 6)}

最適熱処理することにより、ヘテロアモルファス組織中に高密度に分散した 3nm 以下の径を持つ $\alpha\text{-Fe}$ 粒を核としてナノ結晶が析出し、その結果、 $10\sim 20\text{nm}$ 粒径の $\alpha\text{-Fe}$ 相を主相とし僅かな粒界残留アモルファス相を含む均質な組織が得られ (**Fig.6**)、下記に示す優れた磁気特性を発現する。

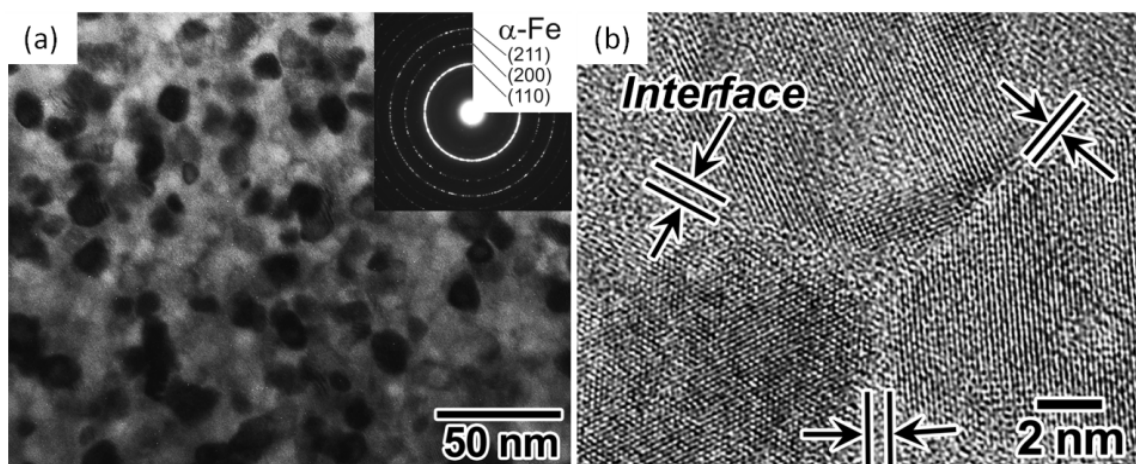


Fig.6 結晶化後の $\text{Fe}_{85}\text{Si}_2\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$ 合金薄帯の電子顕微鏡写真、
(a) 明視野像、(b) ナノ結晶粒界の高分解能像.

2-3 高 Fe 濃度ナノ結晶 FeSiBPCu 合金薄帯の磁気特性及び諸特性^{5, 7-9)}

Table 1 に示すように新ナノ材料は、従来のアモルファス、ナノ材料、無方向性ケイ素鋼よりも高い B を持ち、さらにその軟磁性（透磁率、保磁力）は従来のナノ材料より劣るものの、それ以外のすべての材料より優れている。このことから本ナノ材料は今まで開発されたどの材料よりも高いレベルで高 B と軟磁性を兼備しているといえる。

Table 1 本ナノ結晶合金、典型的 FeSiBNbCu ナノ結晶合金、ケイ素鋼及び FeSiB アモルファス合金における粒径 (D)、800A/m における磁束密度 (B_{800})、保磁力 (H_c)、実効透磁率 (μ_e)、電気抵抗 (R)、飽和磁歪 (λ_s)、キュリー温度 (T_c) 及び曲げ試験による破壊歪み (ϵ_f) .

合金組成 (at%)	D (nm)	B_{800} (T)	H_c (A/m)	μ_e (at 1kHz)	R ($\mu\Omega/\text{cm}$)	λ_s (10^{-6})	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	ϵ_f (10^{-2})
$\text{Fe}_{85}\text{Si}_2\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$ <i>$\text{Fe}_{85.0}\text{Si}_{1.7}\text{B}_{7.7}\text{P}_{2.4}\text{Cu}_{1.2}$ (mass%)</i>	16	1.82	5.8	27000	0.736	2.3	728	1.18
$\text{Fe}_{86}\text{Si}_1\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$ <i>$\text{Fe}_{86.0}\text{Si}_{1.0}\text{B}_{7.7}\text{P}_{2.4}\text{Cu}_{1.2}$ (mass%)</i>	19	1.85	2.8	24000	0.670	2.4	733	0.86
$\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$	20	1.23	0.5	150000	1.15	2.1	571	0.28
ケイ素鋼 (Fe-3mass%Si)								
無方向性 ($t = 0.35\text{mm}$)	-	1.51	26	720	0.572	6.8	740	100
方向性 ($t = 0.35\text{mm}$)	-	1.78	10	-	0.46	2.4	740	100
方向性, 高配向型 ($t = 0.35\text{mm}$)	-	1.89	8.2	4600	0.493	1.6	740	100
方向性, 磁区細分型 ($t = 0.27\text{mm}$)	-	1.92	7.8	6100	0.478	1.2	740	100
ケイ素鋼 (Fe-6.5mass%Si)								
無方向性 ($t = 0.1\text{mm}$)	-	1.29	22	2100	0.817	-0.1	690	1.89
$\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ (2605)	Amo	1.49	2.6	10600	1.35	27	395	0.24

Fig.7 に本ナノ材料の磁心損失の最大磁束密度 (B_m) 依存性を示す。Fe 基アモルファス合金は 1.2T までは低い値を示すが、パワーアプリケーションにおいて重要な 1.5~1.7T では、磁気飽和による損失の急激な増加を呈する。本ナノ材料の損失は全 B_m 領域で 3 種のケイ素鋼の値より著しく小さい。

例えば、高級無方向性ケイ素鋼 (Fe-6.5mass%Si) との 1.5T における比較では本ナノ材料の磁心損失は 1 桁以上小さく、また最高級方向性ケイ素鋼 (Fe-3mass%Si) との 1.7T における比較では 1/2~1/3 程度の値になる。この結果は、本ナノ材料がトランスやモータなどの磁心材料として優れていることを示している。

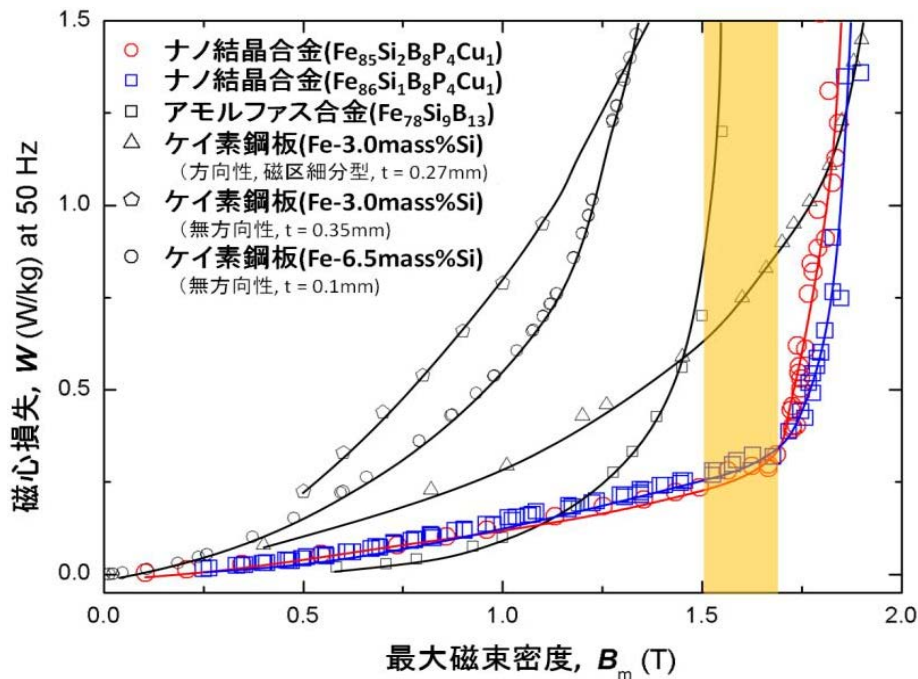


Fig.7 FeSiBPCu ナノ結晶合金、FeSiB アモルファス合金及びケイ素鋼の磁心損失曲線。

3. 高 Fe 濃度ナノ結晶バルク化技術の創製

本ナノ材料は、ナノ結晶組織を形成する熱処理を施すことで、その前駆体となる非晶質相からヘテロアモルファス組織中にナノ結晶微粒子を析出させることにより優れた軟磁気特性を示すが、そのナノ結晶化のための熱処理は 623K から 723K の低温域においてなされるため、通常の粒子間結着を可能とする長距離の原子拡散による固化現象は発生しないと考えられる。

そのため、従来の研究においてはナノ結晶材料、特に、1000℃以上の融点をもつ Fe 基ナノ結晶材料の安定固化は困難とされてきていたが、我々は本ナノ材料へ放電プラズマ焼結法を適用することにより 90%以上の相対密度までの固化成形に成功、Fe 基ナノ結晶軟磁性材料におけるバルク化技術の開発に成功した。

3-1. ナノ結晶合金固化成形技術

我々は、Fe 基の合金材料である FeSiBPCu ナノ結晶合金を固化成形する上において通常の冷間あるいは熱間固化成形技術では加熱温度が低く、Fe 基合金の固化温度には不十分であり、一方、固化成形後の高温焼結処理を行ってしまうとナノ結晶化が著しく促進されることにより $\square$ Fe が異常粒成長を起こすことから、局所的な放電効果により 623K 程度の低温領域からでも固化成形が可能とされる放電プラズマ焼結法 (SPS) を本ナノ材料へ適用した。

その結果、Fig.8 に示すように、放電プラズマ焼結法を用いることで、ナノ結晶化温度領域 (673K ~ 773K 程度) よりもさらに低い温度域となる 667K においても 95%以上の十分高い相対密度を得ることができる。

このことから、Fe 基ナノ結晶軟磁性合金の固化という観点においては、放電プラズマ焼結法を用いることにより 825K 程度の低温度領域において、ほぼ真密度に近い相対密度が得られることが確認され、本ナノ材料における固化技術として放電プラズマ焼結法は非常に有用な固化成形技術となり得る製法であることが確認されたものといえる。

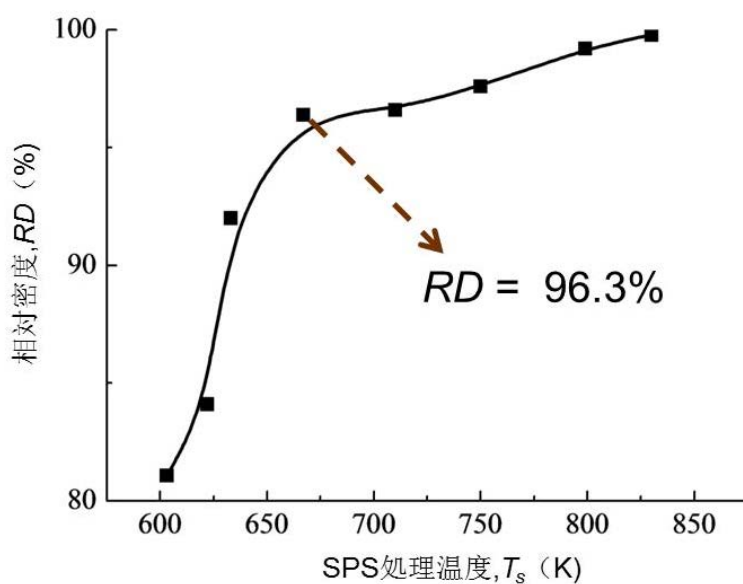


Fig.8 FeSiBPCu ナノ結晶合金における相対密度の放電プラズマ処理温度への依存性

3-2. バルクナノ結晶合金における微細組織

Fig.9 に示すように、放電プラズマ焼結法を用いて固化成形を行ったバルク体においても、ナノ結晶組織を明瞭に観察することができる。特に 667K にて放電プラズマ処理を行ったバルクナノ結晶合金は、理想的なナノ結晶粒子サイズと考えている 15nm から 20nm に対しては大きいサイズではあるが、30nm 程度のナノ結晶サイズが維持されており、放電プラズマ法により固化成形と同時にナノ結晶かも促進されることが観察されたものといえる。

これらのことから、放電プラズマ焼結法は、焼結固化と同時にナノ結晶化をも促進することが可能な技術であり、本 Fe 基ナノ結晶合金における固化成形技術として極めて有望な固化成形後術であることが実証されたと考えられる。

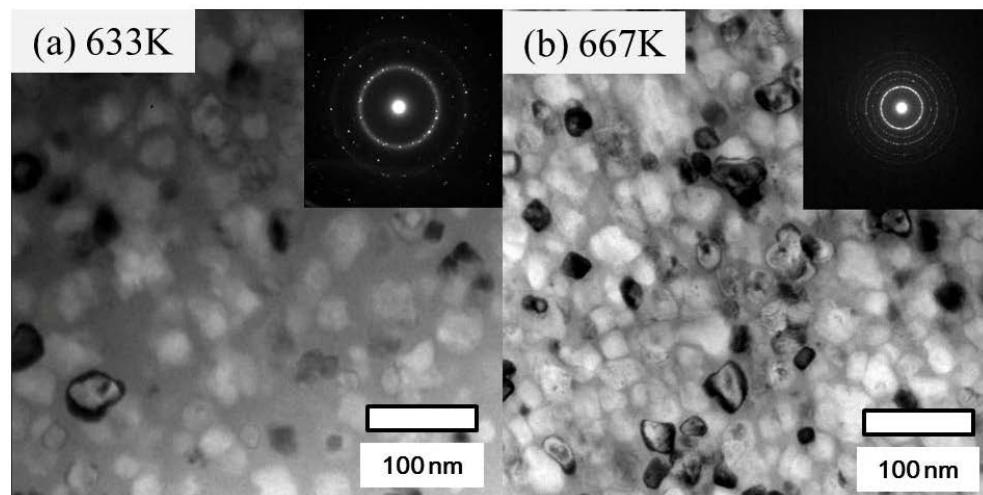


Fig.9 FeSiBPCu ナノ結晶放電プラズマバルク体の電子顕微鏡写真、(a)633K 処理、(b)667K 処理

3-3.バルクナノ結晶合金における磁気特性 ^{10,11)}

本ナノ結晶材料は、高い飽和磁束密度 B_s と低損失特性を両立できる材料であることが最も重要になってくるが、Fig.10 に示すように、保磁力 H_c は 667K 以上の SPS 処理温度において sps 処理温度の上昇とともに大きくなる傾向を示しているが、最適な SPS 処理温度となる 667K においては、1.72T の飽和磁化 M_s と 31.4A/m の保磁力が得られており、この時の損失は 1T、100kHz において 2.4W/kg の極めて低い損失特性を示している。この損失特性は、一般の純鉄粉の損失特性である 6W/kg から 15W/kg に比べても半分以下の損失であり、本 FeSiBPCu ナノ結晶合金は、薄帯形状のみならず固化成形体においても優れた低損失特性を示す材料であることが実証された。

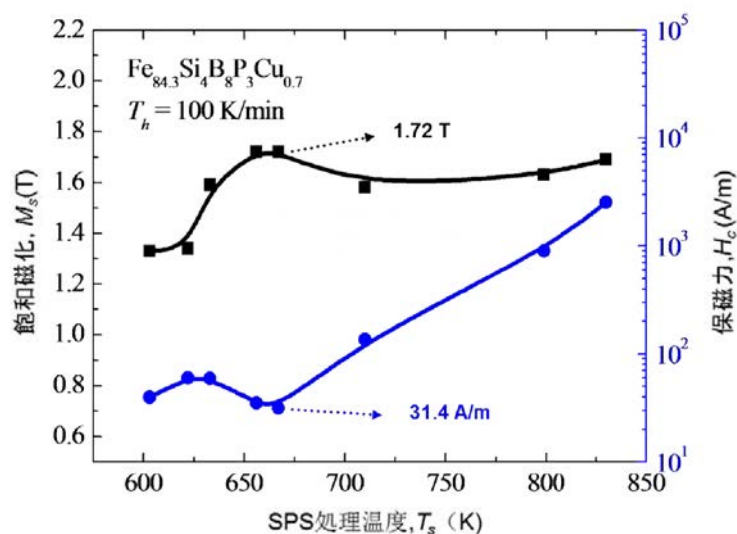


Fig.10 FeSiBPCu ナノ結晶放電プラズマバルク体の飽和磁化および H_c の処理温度依存性

また、商用製品への実用化を視野に入れた場合においては、使用される周波数帯域への対応が重要になってくるが、Fig.11 に示すように最適な SPS 処理温度である 667K にて処理されたバルクナノ結晶合金においては 1kHz 程度まで安定した透磁率の周波数特性を有していることから、十分、実用化レベルのポテンシャルを有しているバルクナノ結晶合金であることが確認できる。

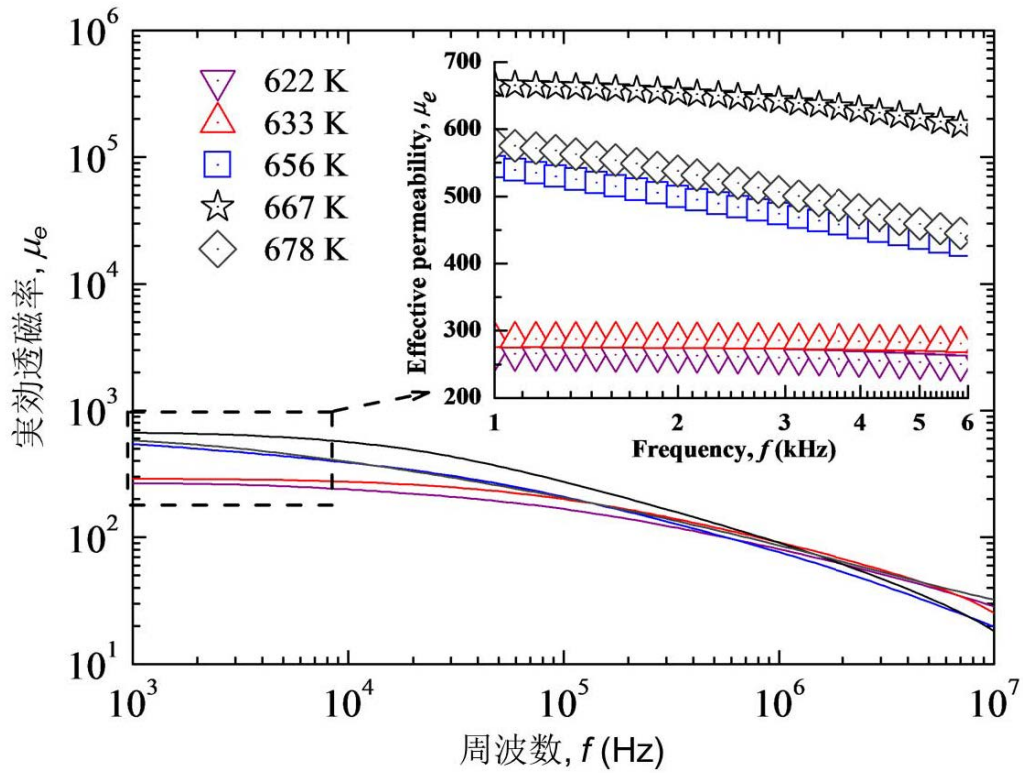


Fig.11 FeSiBPCu ナノ結晶放電プラズマバルク体における透磁率の周波数特性

4. まとめと将来展望

本ナノ材料は、特性ばかりでなく高い生産性、低価格、さらにはレアメタルを含まない等の実用、工業材料としてのアドバンテージがあり、近い将来薄帯材料の量産化は可能であると思われる。しかし、応用の観点からは、20 μ m 厚の薄帯だけでカバーできない応用領域が広いと、今後は Table 2 に示すように、厚板化やバルク化を中心とした広範な研究開発が重要になってゆくものと考えられる。

Table 2 本鉄基軟磁性ナノ材料を超省エネ型デバイスとして実用化するための研究展開構想.

基礎研究	
実用化のために取り組む解決課題	解決方法、ブレークスルー
低鉄損化	合金組成の最適化、不純物や微量添加元素の影響、ナノ組織制御法の最適化
高磁束密度化	ヘテロアモルファス相のナノ組織生成メカニズムの解明、合金組成の最適化
幅広薄帯と幅広薄板の作製	大型急冷装置および特殊鑄造装置を用いた溶製法による幅広薄帯(幅200mm、厚さ0.02mm)および幅広薄板(幅200mm、厚さ0.1mm)の作製
大型焼結体と厚板の作製、焼結性・接合性の向上	放電プラズマ焼結法および温間プレス積層法による大型焼結体および厚板(厚さ0.3mm)の作製、ヘテロアモルファス構造の疑似ガラス遷移現象の解明
高靱性化	ヘテロアモルファス相のナノ組織制御と粒界アモルファス相の強靱化
原料価格の削減	低純度地金や、銑鉄、鋳鉄など汎用鉄鋼原料の使用
応用化研究	
実用化のために取り組む課題	出口(実用化想定品)
トランスの試作と特性評価	電力変換(柱上トランス、変電所)、ACアダプタ、プラズマテレビ、蛍光灯、等。
モータの試作と特性評価	エアコン、洗濯機、エアコン、ポンプ、ハイブリッド車、ロボット、等。
チョークコイル、リアクトルの試作と特性評価	オーディオ機器、パソコン、携帯電話端末、太陽光発電の保護回路、等。

参考文献

- 1) 第 155, 156 回西山記念技術講座テキスト (日本鉄鋼協会, 1995)
- 2) 新日本製鐵, Nippon Steel Monthly, Vol. 141 (2004)
- 3) A. Makino, H. Men, K. Yubuta and T. Kubota, Journal of Applied Physics, **105** (2009), 013922.
- 4) H. Men, L.Y. Cui, T. Kubota, K. Yubuta, A. Makino and A. Inoue, Materials Transactions, **50** (2009), 1330-1333.
- 5) A. Makino, H. Men, T. Kubota, K. Yubuta and A. Inoue, Materials Transactions, **50** (2009), 204-209.
- 6) L.Y. Cui, H. Men, A. Makino, T. Kubota, K. Yubuta, M. Qi and A. Inoue, Materials Transactions, **50** (2009), 2515-2520.
- 7) A. Makino, H. Men, T. Kubota, K. Yubuta and A. Inoue, IEEE Transactions on Magnetics, **45** (2009), 4302-4305.
- 8) T. Kubota, A. Makino and A. Inoue, Journal of Alloys and Compounds, (accepted).
- 9) A. Makino, T. Kubota, K. Yubuta, A. Inoue, A. Urata, H. Matsumoto and S. Yoshida, Journal of Applied Physics, (accepted).
- 10) 張 岩, P. Sharma, 牧野 彰宏, 日本金属学会講演概要, 151(2012)425
- 11) Höganäs Japan Corporation Catalogue, Höganäs AB (publ.), May 2010

- 1) Title: Ultra Energy Saving Nanocrystalline Soft Magnetic Material with High Fe Content
- 2) Author: A. Makino
- 3) Abstract:

Melt-spun FeSiBPCu alloys have unusual hetro-amorphous structures which can transform to nanocrystalline structures composed of α -Fe grains with less than about 25 nm in size with crystallization. Especially, FeSiBPCu nanocrystalline soft magnetic alloys prepared by crystallizing an as-quenched nanohetero-amorphous phase including a large amount of extremely small α -Fe grains (less than 2–3 nm in size) exhibit high B_{800} of 1.8–1.9 T (at 800 A/m) almost comparable to those of commercial oriented silicon steels and significantly higher than those of non-oriented silicon steels, along with extremely low core loss which is 1/2–1/3 smaller than that of the highest-grade oriented silicon steel and about one-order smaller than those of non-oriented silicon steels at maximum flux density of 1.7 T. In addition, the bulk of FeSiBPCu alloy using spark plasma sintering also has excellent low core loss compared with iron core material. The nanocrystalline alloys with lower materials cost due to absence of rare-metals are expected to not only contribute to significant energy-saving and reduction of CO₂ emission through reduction in but also be useful to conserve the earth's resources and environment.