

# 高 $B_s$ ナノ結晶材料の開発

太 田 元 基\*

## 1. 背 景

近年、モーターやインバーターなどのパワー系デバイスに使われる軟磁性材料に求められる性能が変化してきている。SiC や GaN などのパワー半導体の実用化が進み電源の周波数や電流に大きな変化が現れた。例えば、SiC などのパワー半導体を用いると Si の数倍の電流密度、200°C以上での動作が可能になるため<sup>(1)</sup>、軟磁性材料が関わっているデバイスであるトランジスタ、インダクターやモーターには中・高周波で大電流にも耐えうる仕様が求められるようになる。高周波化に対応するためには、優れた軟磁気特性による低鉄損が必須である。鉄損の構成要素は、磁性体の  $B$ - $H$  曲線で囲まれる面積に相当するヒステリシス損失と、磁束の変化を妨げるようにならざるを得ない渦電流損失に分類される。特に渦電流損失は、周波数  $f$  の 2 乗に比例して増加するため、中・高周波で使用する場合は比例係数が小さいことが求められる。渦電流を抑制するには、材料の電気抵抗を上げることが有効であり、磁束が通過する面積を狭くすることや電気抵抗率が高い材料を用いることで対策される。さらに電気自動車(EV)などで使われるサブ kHz~100 kHz 程度の中周波以下では大電流への対応も求められるため、高飽和磁束密度  $B_s$  が求められる。 $B_s$  が低い場合、大電流に対応するためには、より体積を増やす必要があり、結果的に軟磁性材料の使用量が増えるだけでなく、コイルの総延長も増え、導線の抵抗によって消費される電力損失、すなわち銅損の増加も余儀なくされ、デバイスとしての損失が増加するとともに重量も増加する。したがって  $B_s$  が高いという観点から、メタル系の材料が選ばれるケースが多い。メタル系材料の代表として Fe と Si の合金

である電磁鋼板が挙げられ、特に磁歪がほぼゼロとなり透磁率が高い 6.5 mass% Si 電磁鋼板が有力な候補材料となる。この材料の  $B_s$  は約 1.8 T であり、中周波で使われる材料としては高い部類に属する。メタルであるがゆえに電気抵抗率が低いため、形状的に電気抵抗を増やし、渦電流損失低減を目的に 0.05 mm 厚の極薄電磁鋼板が開発されている<sup>(2)</sup>。他方、Fe 基アモルファス合金リボンは、 $B_s$  が 1.6 T 程度はあるが、ランダム原子構造により、結晶磁気異方性がないことに由来して良好な軟磁気特性を示す。加えて Fe 基アモルファス合金リボンは、電気抵抗率が電磁鋼板の 2 倍以上であり、さらに、板厚が 0.025 mm 程度であるため、電気抵抗が高く、渦電流の発生が抑制されやすい<sup>(3)(4)</sup>。板厚に関しては液体急冷鋳造時の冷却速度の制約を受けており、鋳造効率としては落ちるが、圧延等の工程がないことにより、コスト面だけでなく、加工ひずみが入ることもないため、高周波化対応の薄肉化の潮流にあっては有効な性質となっている。この特徴を活かして、例えば、モーターの極数を増やすなど設計の工夫を加え高周波化することで、 $B_s$  の不足に伴うトルクの不足分を補う方法がある。また、他の候補材料として Fe 基ナノ結晶材料も中周波帯域の軟磁性材料候補として挙げられる。Fe 基ナノ結晶材料はアモルファスリボンと同様に、液体急冷鋳造により、リボン状の材料を得た後、熱処理を施すことにより、平均粒径が 10~20 nm 程度のナノ結晶相を得る。ナノオーダーの結晶粒がアモルファス相中に析出した組織となっており、磁壁幅よりも小さな粒径であるため、結晶相でありながら、強い結晶磁気異方性を有さず、磁気的に柔軟な性質を有する<sup>(5)</sup>。従来の Fe 基ナノ結晶材料はパーマロイに置き換わるような優れた軟磁気特性を目指し開発されており、磁歪がゼロに近い組成が主であった。ナノ結

\* 株式会社プロテリアルグローバル技術革新センター、(兼務)島根大学次世代たたら協創センター；主任研究員、教授(〒690-8504 松江市西川津1060)

Development of High  $B_s$  Nanocrystalline Materials; Motoki Ohta\*(Global Research & Innovative Technology Center, Kumagaya/Next Generation Tatara Co-creation Center Shimane University, Matsue)

Keywords: soft magnetic materials, medium frequency, rapid quenching, amorphous ribbon, nanocrystalline ribbon, nanocrystalline powder  
2023年4月13日受理[doi:10.2320/materia.62.578]

晶相の実現のため、結晶粒の核生成のアシストや結晶粒成長の抑制を目的に Cu や Nb 等の元素が多く入っており、 $B_s$  は 1.2~1.7 T 程度となる<sup>(5)(6)</sup>。この中で高  $B_s$  側の材料は、Zr を多く含み、大気中での铸造に課題がある。大気中での铸造も考慮すると、Fe 基アモルファス合金と同程度の  $B_s$  が上限となる。液体急冷铸造合金リボンは、良好な軟磁気特性とともに薄肉であることが、中周波帯域の軟磁性体に求められる要素に適合しているが、リアクトルやモーター等のパワー電力トロニクスデバイスで使うには、高  $B_s$  化による大電流密度への適応が求められてきている。本稿では、Fe を高濃度に含有する液体急冷合金リボンのナノ結晶化技術について紹介する。

## 2. 高 $B_s$ ナノ結晶合金リボンの開発

### (1) Fe-B 系合金における Cu 置換の効果

Fe 基ナノ結晶材料の高  $B_s$  化の指針としては、 $B_s$  を低くしている要因となる元素を極力少なくし、磁性の担い手となる Fe の含有量を多くする必要がある。図 1 には(a) トランジスタ等で使われている Fe-Si-B アモルファス合金、(b) 従来の Fe 基ナノ結晶合金、および(c) 新しいコンセプトによる高 Fe 含有量のアモルファス合金の熱処理に伴う、核生成および結晶粒成長過程のイメージ図を示す。まず、(b) の従来型

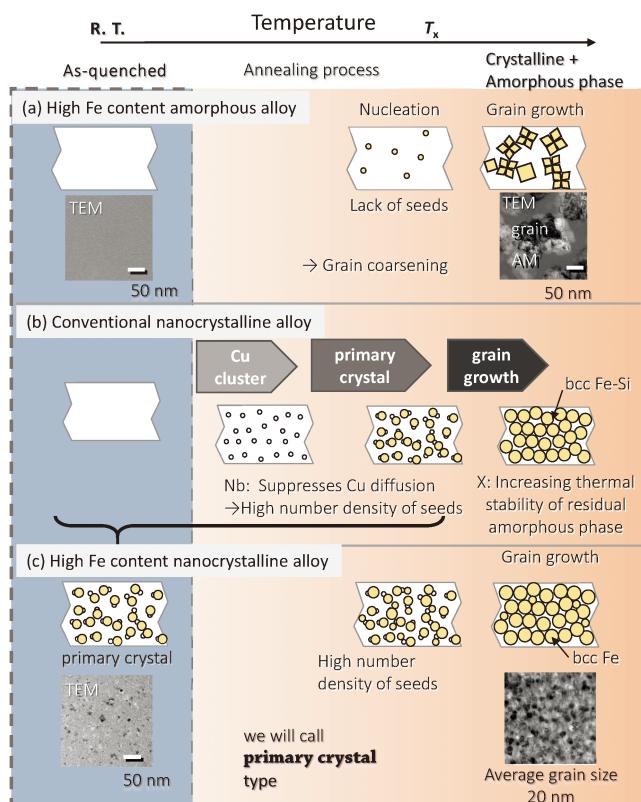


図 1 液体急冷リボンの熱処理に伴う結晶化過程。(a) 高 Fe 含有量の Fe-Si-B 合金。(b) 従来の Fe-Cu-Nb-Si-B 系ナノ結晶合金。(c) 高 Fe 含有量の Fe-B 合金に Cu を置換した組成系の合金。(オンラインカラー)

の Fe 基ナノ結晶では、Cu はナノ結晶の核生成の基点となり、Nb などの原子量の大きい遷移金属元素はアモルファス相の熱的安定性の向上を目的に加えられている元素であり、析出した結晶粒の成長を抑制する働きがあると考えられる。これらの元素を含まない(a)の Fe 基アモルファス合金の組成では、不均一に起きる核生成により、結晶粒の成長に差が生じ、先に結晶粒成長が始まった結晶粒が粗大化し、アモルファス相中に分布する。そのため目的とするような良好な軟磁気特性が得られなくなる。そこで、結晶粒の粗大化が始まるとから結晶粒の種が存在する状態を実現させる必要がある。(c)の方法では、Cu を過剰に加えることで、冷却過程で過飽和となった Cu が Fe-B アモルファス相から析出し、急速直後の作製状態(AS-Q)で既にナノ結晶の種が存在する条件が発見された。その結果、Cu を 1.5% 含む、Fe-Cu-B アモルファス合金リボンを 390°C で 1 h の熱処理を施すことにより、平均結晶粒径が約 20 nm のナノ結晶相が得られた<sup>(7)</sup>。このようなナノ結晶の発現機構を本稿では初期微結晶型と呼ぶ。この初期微結晶型ナノ結晶材料では、 $B_s$  が 1.82 T で保磁力( $H_c$ )が 7 A/m であり<sup>(7)</sup>、目標とする電磁鋼板と Fe 基アモルファス合金の中間的軟磁気特性を有する材料が得られる。また、飽和磁歪係数が約  $30 \times 10^{-6}$  のアモルファス相中に、飽和磁歪経緯数が  $10 \times 10^{-6}$  以下の bccFe(Si)結晶相が分布することにより、平均の飽和磁歪係数が  $15 \times 10^{-6}$  程度と約半分になる利点も確認された<sup>(7)</sup>。しかしながら、長時間にわたる連続铸造を制御することでナノ結晶の種の密度を一定の状態に維持するのは非常に難易度が高く、また、AS-Q リボンが脆化しており、切断等に課題があり、ハンドリングを困難にしていた。

### (2) 急速昇温によるナノ結晶相の実現

そこで、従来型のナノ結晶合金と同様に AS-Q リボンはアモルファス相となるような組成でナノ結晶相を得た後に、熱処理によってナノ結晶を得ることを目的に開発を行った。従来型のナノ結晶合金では、上述のように Nb などの Fe よりも原子量の大きい遷移金属が、アモルファス相の熱的安定性を高め、結晶粒成長が抑えられ、ナノ結晶相が得られる。他方、本合金開発の狙いは、高  $B_s$  化であるため、磁性の担い手である Fe 含有量を重量 % で高める必要があり、原子量の大きい元素の含有量を低く抑える必要がある。これらの元素が担っていた、結晶粒の粗大化の抑制の効果を高い昇温速度で補うこととした。また、原子の拡散速度は、アモルファス相の熱的安定性が高いほど遅くなることが予想でき、Nb を減らし、B を増やすとともに、B とともに存在すれば相乗効果的に結晶化温度  $T_x$  の上昇に寄与する Si をある程度含有する組成とした。また、Cu は安定的にナノ結晶粒の核生成を助ける働きがあり、昇温速度が多少ばらついても、品質に大きな影響が現れにくく、工業的観点から採用されている。当初の研究では、Fe 含有量が高い Fe-Si-B アモルファス合金に 1 at% 程度の Cu と Nb を Fe と置換した組成で、急速昇温型の高  $B_s$  ナノ結晶合金の開発がなされた<sup>(8)</sup>。図 2

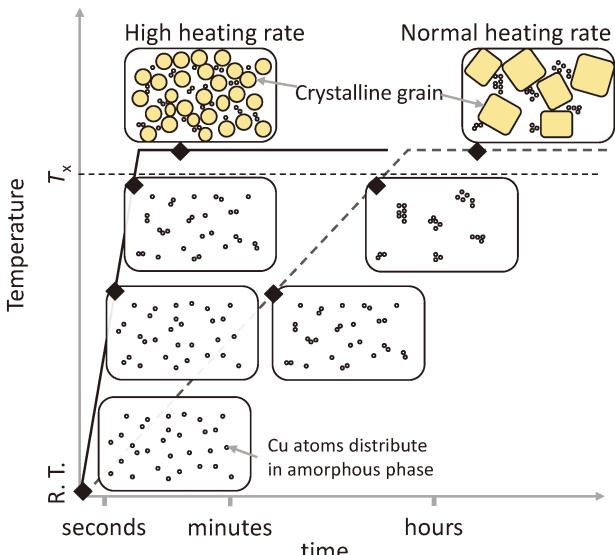


図2 アモルファス状態で得られたCuを含有するFe基液体急冷リボンの熱処理時の昇温速度の違いに伴う結晶化過程。(オンラインカラー)

には急速昇温のコンセプトとともに、従来型の熱処理のイメージ図を示す。このような組成の合金は、AS-Qでアモルファス相が得られ、図2のHigh heating rateと記される3–10 K/s程度の比較的高い昇温速度で熱処理を施すことにより、ナノ結晶相が得られることが発見された。これらのナノ結晶合金は、 $B_s$ が1.75–1.78 T程度で $H_c$ が3 A/m程度である<sup>(8)</sup>。後に、2017年にZang等によりNb, Cu, SiフリーのFe-Bアモルファス合金でも、1000 K/sの高い昇温速度で熱処理を施すことにより、ナノ結晶相が得られることが報告されており、 $B_s$ が1.92 T、 $H_c$ が6.7 A/mの軟磁気特性を有することが確認された<sup>(9)</sup>。

### (3) 高 $B_s$ ナノ結晶リボンの応用例

中周波帯域の応用例として、リアクトルやモーターが挙げられる。特にモーターでは、 $B$ - $H$ ループが正の飽和から負の飽和まで全域で使われるため、コア材料の鉄損はモーター効率に大きく関わってくる。そこで今回開発した高 $B_s$ ナノ結晶リボンを積層して含浸接着したブロックコアの開発がなされた<sup>(10)</sup>。この材料は複雑な形状の加工には課題もあるが、比較的単純なコア形状のアキシャルギャップ型で高 $B_s$ ナノ結晶ブロックコアモーターの試作がなされた<sup>(11)</sup>。このモーターでは3000 r/min, 11 kW定格駆動時のモーター効率が98.3%に達する<sup>(11)</sup>。同じ構造のFe基アモルファスコアモーターの効率が96%であり、産業用モーターの国際高効率規格(IEコード)で現状のトップクラスであるIE5クラスに準拠するが、今回試作されたモーターはこの効率性能を大きく上回る<sup>(11)</sup>。中周波帯域における鉄損特性が、Fe基アモルファス合金と同等以下で、一割程度高い $B_s$ が得られる高Fe含有量のナノ結晶合金は次世代の有力候補と言える。

### 3. 高 $B_s$ ナノ結晶粉末の開発

上述のように、中周波帯域では、リボン形状であることで渦電流損失が抑制されており、低鉄損と高 $B_s$ の両立が達成されている。他方、100 kHz以上の高周波の領域になると、渦電流抑制のためにパウダー形態がより好ましくなってくる。今回発見した組成をそのまま適用してパウダーでナノ結晶組織を発現させようとした場合に障壁がいくつか存在する。ほぼ一様な厚みのリボンとは異なり、アトマイズ法で作製されたパウダーは粒径の分布を有する。例えば、20 μm程度の中央値に対して、分散を抑えたとしても、数–数十μmの粒子が含まれる。サイズが異なる粉末の冷却履歴は一様にはならず、一般的には小粒径ほど冷却速度が高く、大粒径ほど低くなる。そのため、例えば、上記で紹介した初期微結晶型の組成を用いると、粒径の小さいものでは急冷されすぎて初期微結晶が現れず、熱処理の際には均一核生成に近い形で結晶が析出し結晶粒の粗大化が起きる。他方、大粒径のものでは冷却過程で結晶化が進行しすぎて、粒径の粗大化や軟磁気特性の悪い化合物の析出が起きる。歩留まりは多少落ちるが、性能の劣化が著しい大粒径のパウダーは、スクリーニングして除去することも考えられるが、小粒径の除去は困難である。他方、急速昇温型を用いる場合でも昇温過程に課題があり、一様に高い昇温速度の実現は現実的ではなくなってしまう。初期微結晶型を採用する場合でも、特に小粒径のパウダーに関しては従来型のナノ結晶合金のように、通常の熱処理過程でナノ結晶相を得ることが必要となってくる。上述のように高 $B_s$ を目指す上では、アモルファス相の熱的安定性を高める元素の置換は難しく、ナノ結晶の核生成を助ける効果のある元素の少量置換が望ましい。FeとCuの混合熱は正であることから、Cuはナノ結晶の核生成を助ける働きがあるが、液相では混ざるため、高い冷却速度で得られる小粒径においてはCuクラスターの析出はほとんど起きない。目標としては、図2のNormal heating rateのような緩やかな昇温速度でも、ナノ結晶組織が得られるようにしたい。図3のように、AS-QからCuクラスターが析出するまでの比較的温度が低い熱処理過程の初期でCuクラスター形成を助ける元素としてSnに着目した。SnはCuと同様にFeに対する固溶度が低い元素である。また、Sn-Cuは代表的なPbフリーはんだにも用いられる成分であり、AS-Qで分散していたCuやSn元素が熱拡散を開始する際に結び付きクラスター形成を促進することが考えられる。実際に、ガスアトマイズとその後の急速液体冷却を組み合わせて $\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Cr}_{1}\text{Cu}_{1.2}\text{Si}_{4}\text{B}_{15.5}\text{Sn}_{0.2}$ 組成パウダーを得た<sup>(12)</sup>。図4はパウダー粒径が6 μmおよび20 μmのAS-Qと昇温速度約0.06°C/sで400°C–1800秒の熱処理を施した試料の組織のTEM写真を示す<sup>(12)</sup>。図4のように、6 μmのパウダー粒径ではAS-Qの組織で、ほとんど初期微結晶が観察されていないが、熱処理後には平均粒径が20 nm程度のナノ結晶組織が得られている。他方、20 μmのパウダー粒径ではAS-Qで、既にナ

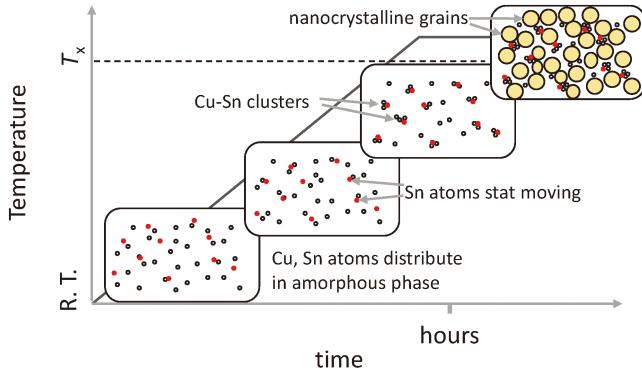


図3 SnとCuを含むアモルファス合金の温度と時間変化に伴う結晶化過程のイメージ図。(オンラインカラー)

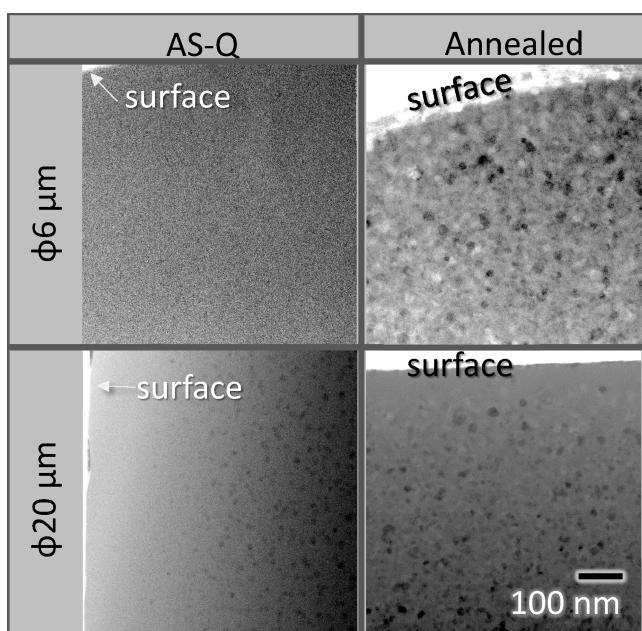


図4 約 $\phi 6\text{ }\mu\text{m}$ および約 $\phi 20\text{ }\mu\text{m}$ の粒径のFe-Cu-Cr-Si-Bナノ結晶合金粉のAS-Qと熱処理後のTEM組織写真。

ノ結晶化が進んでおり、熱処理後には結晶粒成長に伴い組織が均質になっている。この時のCuとSnの分布状態を調査するために $6\text{ }\mu\text{m}$ の熱処理後の試料をアトムプローブ法による調査を行ったところ、CuとSnが接しているケースが全Cuクラスターの90%以上を占めることが確認された<sup>(12)</sup>。SnはCuクラスターが不足している箇所のクラスター形成を助け、初期微結晶が少ない組織でも熱処理により安定的にナノ結晶相の発現に寄与していると予想される。

#### 4. おわりに

本稿では、従来のFe基ナノ結晶合金よりもFe含有量が高い領域でのアモルファス相のナノ結晶化に関する技術を紹介した。パワーエレクトロニクスの進展とともに、軟磁性材料に求められる性質のプライオリティも変遷しつつある。その中で、恒久的な要求として、高 $B_s$ と低損失の両立が求められている。その中で磁歪および結晶磁気異方性がともにゼロに近く、良好な軟磁気特性を示す材料は限られており、材料の選択肢が少ないので実事である。しかしながら今回のように飽和磁歪定数が $15 \times 10^{-6}$ と高くなることが許容されれば、高 $B_s$ 化が可能なケースが存在する。このような場合、デバイス製造工程、使用環境でひずみが入らないような工夫が必要であり、メーカー・ユーザーに材料の特性を知ってもらったり上で、適材適所に使われることが望まれる。限られた軟磁性材料候補を活かすには材料メーカー、デバイスメーカー、ユーザー間での情報共有と連携が不可欠となる。

#### 文 献

- (1) 鶴田和弘：デンソーテクニカルレビュー，**16**(2011), 90–95.
- (2) 日本金属株式会社カタログ「日本金属グループ極薄電磁鋼帶製品のご案内」(2020), 1–15.
- (3) Y. Ogawa, et al.: J. Magn. Magn. Mater., **304**(2006), e675.
- (4) Y. Yoshizawa and M. Ohta: J. Phys., **144**(2009), 012071.
- (5) Y. Yoshizawa, S. Oguma and K. Yamauchi: J. Appl. Phys., **64**(1988), 6044–6046.
- (6) K. Suzuki, A. Makino, A. Inoue and T. Masumoto: J. Appl. Phys., **70**(1991), 6232–6237.
- (7) M. Ohta and Y. Yoshizawa: Jpn. J. Appl. Phys., **46**(2007), L477–L479.
- (8) M. Ohta and Y. Yoshizawa: Appl. Phys. Exp., **2**(2009), 023005.
- (9) B. Zang, R. Parsons, K. Onodera, A. Kato, A. C. Y. Lin and K. Suzuki: Scr. Mater., **132**(2017), 68–72.
- (10) M. Ohta, H. Itabashi and R. Hasegawa: IEEE Trans. Magn., **54**(2018), 2000504.
- (11) 橋本裕治, 出口見多, 今川尊雄: 電気学会論文誌D(産業応用部門誌): IEEJ Trans. Industry Appl., **139**(2019), 488–494.
- (12) M. Ohta and N. Chiwata: J. Magn. Magn. Mater., **509**(2020), 166838.



太田元基

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★  
2002年 東北大学大学院工学研究科博士課程修了  
主な略歴 2つ程。  
2003年4月-東北大学大学院工学研究科助手  
2005年4月-日立金属㈱(現㈱プロテリアル)中途入社-現在  
2020年1月-島根大学次世代たたら協創センター教授  
兼務-現在  
専門分野: 軟磁性材料, ナノ結晶材料  
◎液体急冷技術を中心とした材料から軟磁性材料を探索し、アプリケーションへの適用、製造方法の開発を行っている。  
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★