

氏名	浦田 顕理
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成26年9月24日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程) 知能デバイス材料学専攻
学位論文題目	Fe-B-P-Cu系ナノ結晶合金における幅広薄帯の作製と磁気特性に関する研究
指導教員	東北大学教授 牧野 彰宏
論文審査委員	主査 東北大学教授 牧野 彰宏 東北大学教授 杉本 諭 東北大学教授 高梨 弘毅

## 論文内容要旨

### 第1章 緒論

本研究の背景として環境・エネルギー問題が顕著化する中、エネルギーの有効利用の推進するため環境配慮型の高効率デバイスが必要とされ、特に消費エネルギーの大きいパワー系磁性デバイスにおいては高周波化に対応した高飽和磁束密度と低損失を両立する新規の軟磁性材料が求められている。近年、東北大において1.8T以上の高飽和磁束密度と優れた軟磁気特性を兼備したFe-Si-B-P-Cu系ナノ結晶材料が新たに開発されており、従来ナノ結晶材料には必須であったNbやZrなどの金属元素を添加することなく、PとCuの複合添加によるナノ結晶組織化、更に高Fe組成化により、高飽和磁束密度と低ロスを両立でき、次世代の軟磁性材料として期待されている。本ナノ結晶材料が開発されて以降、その基礎研究は充実してきているものの実用化に関する研究発表は少なく、その実用化技術の確立が急務となっている。そこで本論文ではFe-Si-B-P-Cu系ナノ結晶材料の実用化を目指した研究であり、量産が容易な基本組成の選定、工業用原料の適用、幅広薄帯製造プロセスの開発及び信頼性試験及び大型コアの試作評価を行うことで実用化の可能性を明らかにすることを目的としている。

### 第2章 実験方法

単ロール液体急冷法を用いた薄帯の製造、ナノ結晶化熱処理、XRD、DSC、DTA、直流・交流磁気特性測定、TEMを用いた微細組織観察など、試料の製造方法、評価・解析方法について述べる。また本研究で用いた試作用原料について述べる。

### 第3章 基本組成の選定

試作用原料を用いメタロイド(Si、B、P)、Fe、Cuについての組成探索及び不純物元素のナノ結晶材料に及ぼす影響について調査を行った。

メタロイド元素最適化について、 $Fe_{83.3}(Si、B、P)_{16}Cu_{0.7}$ 組成にてSi、B、P量の調査をした結果、高B、低P組成にて $B_c$ が高く、高P組成にて低融点( $T_m$ )・低 $H_c$ 化、また低Si組成にてアモルファス形成能が良好である。本

研究では量産を考慮し、低融点、高アモルファス形成能、且つ $H_c$ 、コアロス特性の優れた $\text{Fe}_{83.3}\text{B}_7\text{P}_9\text{Cu}_{0.7}$ 組成を選定した。本組成のナノ結晶化熱処理後の磁気特性は $B_s = 1.68 \text{ T}$ 、 $H_c = 4.0 \text{ A/m}$ 、また $T_m = 1070 \text{ }^\circ\text{C}$ 、アモルファス形成能の指標であるアモルファス化臨界厚み $t_m = 37 \text{ } \mu\text{m}$ となる。

$B_s$ 向上のため $\text{Fe}_{83.3+x}\text{B}_{7-x}\text{P}_9\text{Cu}_{0.7}$ 組成にて高Fe組成を検討した結果、 $B_s$ はFe量の増加に伴い向上し、 $H_c$ はFe = 84.3 at%にて $3 \text{ A/m}$ と最も良好になる。本研究では高 $B_s$ と低 $H_c$ を両立できる $\text{Fe}_{84.3}\text{B}_6\text{P}_9\text{Cu}_{0.7}$ 組成を基本組成として選定した。この時の $B_s$ は $1.72 \text{ T}$ 、 $H_c$ は $3 \text{ A/m}$ となる。またナノ結晶化熱処理による微細組織形成プロセスのメカニズム解明のため、WPPD法(Whole Powder pattern decomposition method)を用い熱処理薄帯のXRD解析を行った結果、熱処理温度が低温の場合は結晶粒成長が優勢であり、高温の場合は核生成頻度が高まり微細組織化することを示した。更に本組成のコアロスは励磁条件 $50 \text{ Hz}$ - $1.5 \text{ T}$ にて $0.22 \text{ W/kg}$ となり、従来材である方向性電磁鋼板やFeアモルファスと比較して $1/3$ まで低減した。

$\text{Fe}_{84.3}\text{B}_6\text{P}_9\text{Cu}_{0.7}$ 組成をベースにFeをCuに置換することでCu量の影響を調査した結果、アモルファス形成能や密着曲げなど機械的特性はCu量の増加に伴い劣化する傾向にある。一方、磁気特性はCuの増加に伴いFe量は減少するものの結晶化率が向上するため $B_s$ は若干増加し、 $H_c$ はCu量の増加に伴い結晶粒が微細になりCu = 0.7 at%にて最も良好な $H_c$ 特性を示した。以上のようにCu元素の効果として結晶粒径の微細化に効果があるだけでなく、結晶化率の向上にも寄与していることも見出した。

$\text{Fe}_{83.3}\text{B}_7\text{P}_9\text{Cu}_{0.7}$ 組成にてメタロイド原料に含まれるAl、Ti、Cr、Mn、Cなどの不純物元素の影響について調査した結果、AlとTiが含有することでアモルファス形成能は大きく低下し、更に薄帯極表面のみ結晶化していることが確認できた。またAl、Ti含有によるアモルファス形成能低下のメカニズムはAl酸化物及びTi-B、Ti酸化物起因の不均一核生成による薄帯表面の結晶化と推察される。またナノ結晶化後の磁気特性についてはAl、Ti添加によりアモルファス形成能は低下するものの $H_c$ はほとんど劣化なく、一方で $B_s$ はAl、Ti添加に伴い減少する。更にAlとTiの許容幅について、アモルファス形成能、磁気特性を考慮し、 $\text{Al} \leq 0.1 \text{ wt}\%$ 、 $\text{Ti} \leq 0.01 \text{ wt}\%$ のように設定した。

#### 第4章 量産用原料の検討

試作用原料ではFe-BとFe-Pのメタロイド原料が原料価格の大部分を占めており、実用化にはメタロイド原料の低価格化が必須である。第3章にて検討したAl、Tiの許容範囲を考慮し、低価格の量産用原料を選定することで、原料価格を約 $1/3$ に抑制できることを示した。また選定した量産用原料を適用し幅 $5 \text{ mm}$ の薄帯を試作評価した結果、試作用原料と同等の磁気特性( $B_s$ 、 $H_c$ )を示し、安価な原料でも本ナノ結晶合金へ適用可能であることを実証した。

#### 第5章 幅広薄帯製造プロセスの開発

第5章では最大幅 $50 \text{ mm}$ までの幅広薄帯製造装置を開発し、その検証を行った。小型実験機からの主要な変更点

は①ストッパー方式による溶湯の射出、②ノズルロールギャップの調整機構追加による薄帯厚み均一化、③水冷銅ロールによる冷却速度向上、④ガスノズルによる薄帯の非接触、安定剥離である。その結果、均一厚みの幅広薄帯の連続試作に成功し、薄帯製造プロセスの確立に目処がついた。また4章で選定した量産用原料を適用した $\text{Fe}_{84.3}\text{B}_6\text{P}_9\text{Cu}_{0.7}$ 組成にて幅広薄帯を試作した結果、幅50mmまでの幅広薄帯の試作に成功し、更に薄帯厚み19～47 $\mu\text{m}$ の幅広薄帯を試作評価した結果、薄帯厚み34 $\mu\text{m}$ 以下でアモルファス単相となり、ナノ結晶化後の $H_c$ も3～4A/mと良好な特性を示した。

## 第6章 信頼性試験と大型コアの試作・評価

第6章においては、 $\text{Fe}_{84.3}\text{B}_6\text{P}_9\text{Cu}_{0.7}$ ナノ結晶コアを試作し、実用化の観点から周波数特性、温度特性、高温高湿試験、高温加速試験の信頼性試験を実施し、更に大型コアの試作・評価を行った。

$\text{Fe}_{84.3}\text{B}_6\text{P}_9\text{Cu}_{0.7}$ ナノ結晶コアの周波数特性は測定した1～100kHzの周波数領域にてFeアモルファスの1/2となり良好なコアロス特性を示し、更にロス解析を実施することで異常渦電流損失の抑制を確認することができた。

$\text{Fe}_{84.3}\text{B}_6\text{P}_9\text{Cu}_{0.7}$ ナノ結晶コアのコアロスと透磁率の温度特性について-20℃から140℃まで評価した結果、100℃を超える高温でも安定したコアロス特性を有しFeアモルファスコアとの優位性が確認できた。透磁率もFeアモルファスコアと比較し全温度領域で2倍以上の良好な特性を示した。

耐食性試験として60℃-90%RH条件下、最大1000時間まで高温高湿試験を実施した結果、 $\text{Fe}_{84.3}\text{B}_6\text{P}_9\text{Cu}_{0.7}$ ナノ結晶薄帯は高い耐食性と安定な $H_c$ 特性を示す。一方、Feアモルファス薄帯は表面生成物が多量に析出し、 $H_c$ 特性を著しく劣化させた。その原因を磁区観察、GDSによる表面分析により評価した結果、Feアモルファスでは表面生成物により薄帯表面にひずみが発生し磁気特性が劣化すること、また $\text{Fe}_{84.3}\text{B}_6\text{P}_9\text{Cu}_{0.7}$ ナノ結晶薄帯ではPが多量に含有するため金属元素であるCuやCrが薄帯表面に濃縮し不動態層の形成することで耐食性が向上したと考えられる。

高温加速試験として大気中-120℃条件下、最大1000時間まで実施した結果、 $\text{Fe}_{84.3}\text{B}_6\text{P}_9\text{Cu}_{0.7}$ ナノ結晶薄帯及びアモルファス薄帯ともに外観、 $H_c$ とも変化はなく、高温長時間でも特性の安定性が確認できた。

更に最大8kgまでの大型コアを試作評価した結果、方向性電磁鋼板やFeアモルファスなど従来の軟磁性材料と比較してコアロス特性の優位性を確認した。

## 第7章 総括

第7章は本研究の総括を示す。

本研究は高飽和磁束密度タイプのFe-Si-B-P-Cu系ナノ結晶材料において実用化を目指した研究であり、基本組成の選定、工業用原料の適用、幅広薄帯の製造プロセスを確立するとともに、信頼性試験と大型コア試作検証を行うことで、本ナノ結晶材料の実用化の可能性を明らかにすることができた。

# 論文審査結果の要旨

近年東北大において 1.8T 以上の高飽和磁束密度と優れた軟磁気特性を兼備した Fe-Si-B-P-Cu 系ナノ結晶材料が開発されており、次世代の軟磁性材料として期待されている。本ナノ結晶材料ではその基礎研究は充実してきているものの実用化に関する研究報告は少なく、実用化技術の確立が急務となっている。そこで本論文は Fe-Si-B-P-Cu 系ナノ結晶材料の実用化を目指した研究とし、量産が容易な基本組成の選定、工業用原料の適用、幅広薄帯製造プロセスの開発、信頼性試験及び大型コアの試作評価を行うことで実用化の可能性を明らかにすることを目的としている。本論文は全 7 章から構成される。

第 1 章は緒論であり本研究の背景及び目的を述べている。

第 2 章では実験方法及び本論文で用いた工業原料について述べている。

第 3 章では基本組成の選定について述べている。具体的には Fe-Si-B-P-Cu 合金の融点、アモルファス形成能、飽和磁束密度、保磁力、コアロス、磁歪、結晶粒径について調査を行い、低融点且つ高アモルファス形成能、更に保磁力・コアロス特性に優れた  $\text{Fe}_{84.3}\text{B}_6\text{P}_9\text{Cu}_{0.7}$  を基本組成として選定する。また本材料の磁気特性は飽和磁束密度 1.72T、保磁力 3A/m、コアロス(50Hz-1.5T)0.22W/kg となる。更に不純物元素のナノ結晶材料に及ぼす影響について調査を行い、Al、Ti 元素によりアモルファス形成能を著しく劣化させることを明らかにし、本ナノ結晶材料における Al、Ti 量の許容幅を規定している。

第 4 章では低品質の量産用工業原料について検討を行い、Al、Ti 量を考慮することで原料価格の大幅な抑制と従来と同等の磁気特性が得られることを確認している。

第 5 章では幅広薄帯製造プロセスの開発・検証を行い、量産原料を適用した  $\text{Fe}_{84.3}\text{B}_6\text{P}_9\text{Cu}_{0.7}$  組成にて幅 50mm の幅広薄帯試作に成功し、薄帯厚みが 34  $\mu\text{m}$  まで良好な磁気特性が得られることを確認している。

第 6 章では  $\text{Fe}_{84.3}\text{B}_6\text{P}_9\text{Cu}_{0.7}$  ナノ結晶材の信頼性試験について述べている。周波数特性では異常渦電流の抑制により 1~100kHz の高周波数帯域でも優れたコアロス特性を示す。温度特性では 100°C 以上でも安定したコアロス特性を示す。高温高湿試験では高い耐食性と 1000 h 経過後でも安定した磁気特性を示す。高温加速試験では高温長時間環境下においても安定した特性を示す。更に最大 8kg の大型コアの試作・評価を行い、従来材である Fe アモルファスや電磁鋼板と比較し優れたコアロス特性を示している。

第 7 章は、総括である。

以上要するに本論文は、Fe-Si-B-P-Cu 系ナノ結晶材料の実用化を目指した研究であり、量産の容易な基本組成の選定、工業用原料の適用、幅広薄帯の製造プロセスを確立するとともに、信頼性試験と大型コア試作検証を行うことで、本ナノ結晶材料の実用化の可能性を明らかにしたものであり、材料工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。