

平成 30 年 6 月 12 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K18199

研究課題名(和文) Coの添加による高磁束密度低鉄損FeCoSiBPCu軟磁性材料の創製

研究課題名(英文) Production of FeCoSiBPCu soft magnetic material with high magnetic flux density and low core loss by the addition of Co

研究代表者

張 岩 (ZHANG, YAN)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：80645135

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：省エネルギーのために、低磁気損失な軟磁性材料の開発が期待され、低消費電力化、高効率化および高速化が求められている。本研究が目指すように、優れた軟磁気特性と高飽和磁束密度が両立した軟磁性材料の研究開発は、非常に重要な研究課題である。

組成探索した総濃度86.3at.%の鉄およびコバルト元素を有するFe_{81.3}Co_xSi_{0.5}B_{13.5}-xP₄Cu_{0.7}合金系(x=3-6 at.%)において、少量のCo添加により、高飽和磁束密度(1.85 T)と低保磁力(<10 A/m)の両立が可能となった。変圧器やモータ等に用いられる磁心材料の超小型化や軟磁気特性による鉄損エネルギーの超低減化が可能となった。

研究成果の概要(英文)：For energy saving, development of low magnetic loss soft magnetic materials is expected, and low power consumption, high efficiency, and high speed are required. As this research aims, research and development of soft magnetic materials with excellent soft magnetic properties and high saturation magnetic flux density are very important research subjects.

In the Fe_{81.3}Co_xSi_{0.5}B_{13.5}-xP₄Cu_{0.7} alloy system (x = 3-6 at.%) Having the compositionally searched total concentration 86.3 at.% of iron and cobalt elements, a small amount of Co addition caused high saturation magnetic flux It became possible to achieve compatibility between density (1.85 T) and low coercive force (<10 A/m). It has become possible to ultra-miniaturize the magnetic core material used for transformers, motors and the like and ultra-low iron loss energy due to soft magnetic characteristics.

研究分野：工学

キーワード：軟磁性 ナノ結晶 アモルファス 磁束密度 保磁力

1. 研究開始当初の背景

電磁変換時のエネルギー損失を支配する磁心材料は、飽和磁束密度は重要なパラメータである。鉄は、全原子中で最も高い飽和磁化 ($B_s \sim 2.18\text{T}$) と高キュリー温度を示す。したがって、合金開発をする際には、より高い飽和磁束密度を得るために、鉄元素の総量を増加することは一つの方法となる。しかしながら、鉄濃度の増加 (Fe \sim 85at%) により、ガラス形成能が低くなり、アモルファス急冷薄帯原料の作製は大変困難となる。そのため、熱処理後均一的な微小粒径の α -Fe ナノ結晶構造を得ることはできなくなり、高飽和磁化と低保磁力の実現は難しくなる。一方、Fe-Co 合金は純 Fe より高い飽和磁束密度 ($B_s \sim 2.45\text{T}$) を示すことが知られている。そのため、従来の Fe-Si-B-P-Cu 合金の Fe を Co と置換し、熱処理後に α -Fe の代わりに α -(Fe-Co) の結晶粒子の析出を利用して、より高い飽和磁束密度を有する優れた軟磁性材料の合金組成を求めている。

2. 研究の目的

Fe-Co-Si-B-P-Cu 合金系の Co 添加量を調整することにより、さらなるガラス形成能の向上を目指すとともに、高飽和磁束密度と低保磁力が両立する低鉄損材料の作製を行う。Co の添加によるガラス形成能の変化と高飽和磁化と低保磁力の関係について、様々な合金組成の急冷試料を作製して、それらの局所構造解析、熱力学的・動力学的分析などを行い、実験的および理論的に相関関係の解明を行う。

3. 研究の方法

高飽和磁束密度 (B_s) の発現を目指して、Fe と Co の総濃度は $x+y \sim 83.3-85.2 \text{ at}\%$ 、 $y \sim 4 \text{ at}\%$ とする出発組成から、 $x+y \sim 86-87 \text{ at}\%$ に Fe と Co の総濃度を増やし、ナノ結晶組織に制御できるアモルファスまたはアモルファス相中にクラスターを含有するヘテロアモルファス構造を有する合金が作製可能な組成範囲を探索する。小型単ロール液体急冷法により、加熱温度、噴射圧力、スリット寸法およびそれとロール面の距離など作製条件の最適化を図り薄帯試料を試作する。得られた薄帯試料は、X線回折法 (XRD) および透過型電子顕微鏡 (TEM) による構造解析を行うとともに、試料の厚みと脆性の関係を調査し、アモルファス形成能と合金組成との関係を明らかにする。さらに、示差走査熱量測定 (DSC) 装置を用い、合金組成調整による熱的安定性の変化を測定し、高鉄および高鉄コバルト濃度アモルファス合金の作製における最適合金組成を決定する。

4. 研究成果

(1) Fe-Co-Si-B-P-Cu 合金系において、合金作製および探査、熱的安定性の調査および合金組織の解明を行った。Fe-Co-Si-B-P-Cu 六元合金系に、同時に元素組成の変更による材

料の磁気特性の反映が複雑である。アモルファス形成能が低い本研究の合金系においては、現在の液体急冷作製技術の急冷速度制限により、鉄とコバルト元素総濃度をさらに向上することは難しいと考えられる。限界値より鉄とコバルトの総濃度が高い場合は、薄帯の急冷成形性が悪化である。コバルト濃度が高い合金において、ホウ素 (B) の含有量が低減となり、アモルファスマトリックスに大きな結晶粒子が析出することが確認され、アモルファス形成能力が低減したと考えられる。

過去のデータおよび関連文献を調べてまとめたあと、鉄とコバルト元素総濃度を $\sim 83.3-86.3 \text{ at}\%$ 、コバルトを $3-5 \text{ at}\%$ 、珪素を $0.5-1.5 \text{ at}\%$ 、ホウ素を $7-10.5 \text{ at}\%$ の濃度範囲に調整した。作製条件において、加熱温度、噴射圧力、スリット寸法およびそれと銅ロール面の距離などを調査した。

Fe $_{81.3}$ Co $_x$ Si $_{0.5}$ B $_{13.5-x}$ P $_4$ Cu $_{0.7}$ 合金系 ($x=3, 3.5, 4, 4.5, \text{ and } 5 \text{ at}\%$) において、単ロール液体急冷法により大気中でヘテロアモルファス構造を有する薄帯状合金の作製に成功した。得られた薄帯試料は、X線回折法 (XRD) および透過型電子顕微鏡 (TEM) による構造解析を行い、アモルファス構造の形成と合金組成との関係を明らかにした。さらに、示差走査熱量測定 (DSC) 装置を用い、合金組成調整による熱的安定性の変化を測定し、高鉄および高鉄コバルト濃度アモルファス合金の作製における最適合金組成が確定できた。探索されたアモルファス合金作製可能な鉄とコバルト元素総濃度の限界値は $86.3 \text{ at}\%$ である。

(2) 組成探索した総濃度 $86.3 \text{ at}\%$ の鉄およびコバルト元素を有する Fe $_{81.3}$ Co $_x$ Si $_{0.5}$ B $_{13.5-x}$ P $_4$ Cu $_{0.7}$ 合金系 ($x=3-6 \text{ at}\%$) において、薄帯合金の作製およびイメージ炉による熱処理を行った。熱処理条件は、アニール温度として $350-475$ 度を選択し、加熱速度は $10-800$ 度/分、保温時間は 10 分とした。合金の初期のアモルファス構造およびナノ結晶化後の構造について観察を行い、その後、試料の磁気特性評価を行った。

ホウ素 (B) を $5 \text{ at}\%$ で置換した薄帯合金を用い、最適熱処理条件下で熱処理を行った試料について、VSMにより測定した飽和磁束密度は非常に高い値となり、最大で 1.92 T (204 emu/g) であった (図1)。DSC曲線の放熱量により、 α -(Fe-Co) の体積割合が大きくなっていることが確認され、高飽和磁束密度が得られたことと一致した。しかし、ホウ素の含有量の低下に伴い、アモルファス母相に大きな結晶粒子の析出及び分散が発生し、続く熱処理プロセスにおいて均一な微細結晶組織を制御することができず、結果として軟磁性特性は悪化した。B-Hループアナライザを用いた測定からは、保磁力が $20 \sim 60 \text{ A/m}$ の範囲であることが確認された (図1)。これらの結果より、高濃度の鉄とコバルト元素を有する合金は高飽和磁束密度 (1.85 T) と低保磁

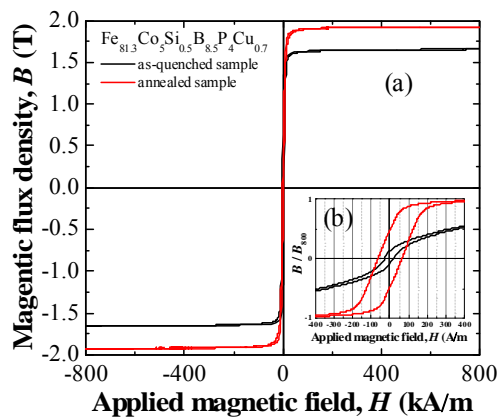


図 1 . 急冷作製したと熱処理した $\text{Fe}_{81.3}\text{Co}_5\text{Si}_{0.5}\text{B}_{8.5}\text{P}_4\text{Cu}_{0.7}$ 試料の B - H ループ曲線。

力 (<10 A/m) の両立を可能とし、限界組成は $\text{Fe}_{81.3}\text{Co}_5\text{Si}_{0.5}\text{B}_{8.5}\text{P}_4\text{Cu}_{0.7}$ であることが明らかとなった。また、飽和時の磁歪について、 $\text{Fe}_{83.3}\text{Si}_4\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_{0.7}$ 、 $\text{Fe}_{79.3}\text{Co}_4\text{Si}_4\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_{0.7}$ 、 $\text{Fe}_{43.3}\text{Co}_{40}\text{Si}_4\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_{0.7}$ 合金において、磁歪はそれぞれ 20 ppm、29 ppm、25 ppm であり、最適な熱処理後の磁歪はそれぞれ 11 ppm、13 ppm、32 ppm であった。

(3) シミュレーションにより、アモルファスやナノ結晶合金にシリコンの添加効果についても調査を行った。鉄基アモルファスやナノ結晶合金の作製と磁気性能に及ぼすシリコン添加効果について、第一原理の分子動力学シミュレーションにより調査を行った。シリコンは、鉄に固溶した状態で結晶化することが構造的に好ましいが、高濃度に達するとアモルファスを安定化するためにエネルギー的に有益であるため、アモルファス構造の形成に複雑な影響を有することが見出されている。シリコンの含有はまた、結晶化温度の上昇を引き起こし、より優れた軟磁気特性を発現するためのナノ結晶化プロセスに対し、より良好な制御性を生じさせることが見出される。磁気特性については、シリコンは常に鉄基合金の飽和磁化を減少させるものと考えられるが、間接的に鉄基ナノ結晶合金の保磁力の減少に寄与すると考えられる。

(4) 軟磁性材料においては、Fe-Si-B-P-Cu 合金の結晶化メカニズム、Cu 族元素置換による特性への影響、ナノ結晶構造による活性溶解メカニズムの研究を行った。実験と第一原理分子動力学シミュレーションから、元素間の化学結合と拡散に基づく解析を行い、ナノ結晶化のメカニズムを Fe-Si-B-Nb-Cu と比較して調査した。その結果、比較材の Fe-Si-B-Nb-Cu は、Nb と B が化学的インターロックに起因して拡散が著しく低く、B がトラッピングされるため、第一結晶化過程で bcc (Fe, Si) 相析出が促進されるのに対し、Fe 高濃度アモルファス Fe-Si-B-P-Cu は構成元素の P の拡散は、比較材の Nb や B ほど遅く

なく、急速加熱により核生成が促進され微細結晶となることが判明した。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 14 件)

C. Fu, J. Qu, Z. Dan, F. Qin, Y. Zhang, N. Hara, H. Chang, L. Zhou “Enhanced Redox properties of amorphous $\text{Fe}_{63.3-83.3}\text{Co}_{0-20}\text{Si}_4\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_{0.7}$ alloys via long-term CV cycling”, *J. Alloys Compd.*, 751 (2018) 349-358、査読有

Y. Wang, Y. Zhang, A. Makino, and Y. Kawazoe, “First principle study on the Si effect in the Fe-based soft magnetic nano-crystalline alloys”, *J. Alloys Compd.*, 730 (2018) 196-200、査読有

Y. Zhang, Y. Wang, and A. Makino, “Structural and magnetic properties on the Fe-B-P-Cu-W nano-crystalline alloy system”, *AIP Adv.*, 8 (2018) 047703、査読有

P. Sharma, Y. Zhang, and A. Makino, “Magnetic properties of L_{10} FeNi phase developed through annealing of an amorphous alloy”, *IEEE Trans. Magn.*, 53 (2017) 2100910、査読有

F. Hu, S. Zhu, S. Chen, Y. Li, L. Ma, T. Wu, Y. Zhang, C. Wang, C. Liu, X. Yang, L. Song, X. Yang*, and Y. Xiong*, “Amorphous Metallic NiFeP A Conductive Bulk Material Achieving High Activity for Oxygen Evolution Reaction in Both Alkaline and Acidic Media”, *Adv. Mater.*, 1606570 (2017) 1-9、査読有

Y. Zhang, P. Sharma, and A. Makino, “Effects of minor precipitation of large size crystals on magnetic properties of Fe-Co-Si-B-P-Cu alloy”, *J. Alloys Compd.*, 709 (2017) 663-667、査読有

A. Takeuchi, K. Takenaka, Y. Zhang, Y.C. Wang and A. Makino, “Stress-Enhanced Transformations from Hypothetical B2 to Stable L_{10} and Amorphous to fcc Phases in $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ Binary Alloy by Molecular Dynamic Simulations” *Mater. Trans.*, 58 (2017) 646-654、査読有

A. Takeuchi, T. Wada, and Y. Zhang, “MnFeNiCuPt and MnFeNiCuCo high-entropy alloys designed based on L_{10} structure in Pettifor map for binary compounds”, *Intermetallics*, 82 (2017) 107-115、査読有

Y. Wang, Y. Zhang, A. Takeuchi, A.

Makino, and Y. Kawazoe, "Investigation on the crystallization mechanism difference between FINEMET and NANOMET type Fe-based soft magnetic amorphous alloys", *J. Appl. Phys.*, 120 (2016) 145102、査読有

Z. Dan, F. Qin, Y. Zhang, A. Makino, H. Chang, N. Hara, "Mechanism of active dissolution of nanocrystalline Fe-Si-B-P-Cu soft magnetic alloys", *Mater. Charact.*, 121 (2016) 9-16、査読有

Z. Dan, Y. Zhang, A. Takeuchi, N. Hara, F. Qin, A. Makino, H. Chang, "Effect of substitution of Cu by Au and Ag on nanocrystallization behavior of Fe_{83.3}Si₄B₈P₄Cu_{0.7} soft magnetic alloy", *J. Alloys Compd.*, 683 (2016) 263-270、査読有

K. Sato, P. Sharma, Y. Zhang, K. Takenaka, and A. Makino, "Crystallization induced ordering of hard magnetic L1₀ phase in melt-spun FeNi based ribbons", *AIP Adv.*, 6 (2016) 055218、査読有

J. Luan, P. Sharma, N. Yodoshi, Y. Zhang, and A. Makino, "Mechanically strong nanocrystalline Fe-Si-B-P-Cu soft magnetic powder cores utilizing magnetic metallic glass as a binder", *AIP Adv.*, 6 (2016) 055934、査読有

A. Makino, P. Sharma, K. Sato, A. Takeuchi, Y. Zhang, and K. Takenaka, "Artificially produced rare-earth free cosmic magnet", *Sci. Rep.*, 5 (2015) 16627、査読有

[学会発表](計 20件)

Parmanand Sharma, Satoshi Okamoto, Hiroo Tajiri, Yan Zhang, Osamu Kitakami and Akihiro Makino, "Confirmation of hard magnetic L1₀ FeNi phase precipitated in FeNiSiBPCu alloy by anomalous X-ray diffraction", Singapore, 2018.04.27

Tsuyoshi Suzuki, Parmanand Sharma, Lixian Jiang, Yan Zhang and Akihiro Makino "Fabrication and properties of under 10 μm sized amorphous powders of high B_s soft magnetic alloy for high frequency applications", Singapore, 2018.04.24

Y. Zhang, Y. Wang and A. Makino, "Effect of adding W and Si on the critical heating rate in fabricating the Fe-based nanocrystalline alloys", 23rd Soft Magnetic Materials Conference (SMM23), Sevilla

(Spain), 2017.09.12

Yan Zhang, Yaocen Wang, Akihiro Makino, "NANOMET[®] and FINEMET[®]: Investigation on the crystallization mechanism between different kinds of Fe-based soft magnetic nano-composite alloys", IEEE International Magnetics Conference, INTERMAG2017, Dublin, Ireland, 2017.04.27

Parmanand Sharma, Yan Zhang, and Akihiro Makino, "Magnetic properties of L1₀ FeNi phase developed through annealing of an amorphous alloy", IEEE International Magnetics Conference, INTERMAG2017, Dublin, Ireland, 2017.04.25

Yan Zhang, Parmanand Sharma and Akihiro Makino, "Upper limit for obtaining high B_s and low H_c in nanocrystalline FeCoSiBPCu alloys", 61st Annual Magnetism and Magnetic Materials (MMM), New Orleans, USA, 2016.11.02

Parmanand Sharma, Yan Zhang, Kazuhisa Sato, Kana Takenaka and Akihiro Makino, "Development of rare-earth free hard magnet based on L1₀ FeNi", 24th International Workshop on Rare-Earth and Future Permanent Magnets and their Applications (REPM 2016), Darmstadt, Germany, 2016.09.01

Parmanand Sharma, Yan Zhang, Kazuhisa Sato, Kana Takenaka, and Akihiro Makino, "A new route for the development of hard magnetic L1₀ FeNi in bulk form", 日本金属学会(第158回), 東京, 日本, 2016.03.25

Parmanand Sharma, Yan Zhang, Kana Takenaka, Albertus D Setyawan, Nobuyuki Nishiyama and Akihiro Makino, "Recent development in high magnetic flux density and low core loss nanocrystalline alloys", BIT's 2nd World Congress of Smart Materials – 2016, Singapore, 2016.03.16

J. Luan, P. Sharma, N. Yodoshi, Y. Zhang, and A. Makino, "Mechanically strong nanocrystalline Fe-Si-B-P-Cu soft magnetic powder cores utilizing magnetic metallic glass as a binder", Joint MMM-Intermag Conference 2016, San Diego, USA, 2016.01.12

Parmanand Sharma, Xiaoyu Liang, Yan Zhang, Nobuyuki Nishiyama and Akihiro Makino, "Evolution of nano-crystalline structure in two-step annealing process for soft magnetic Fe_{83.3}Si₄B₈P₄Cu_{0.7} ribbons",

日本金属学会 (第 157 回), 福岡, 日本, 2015.09.17

Xiaoyu Liang, Parmanand Sharma, Yan Zhang and Akihiro Makino, “Core loss properties of soft magnetic $\text{Fe}_{83.3}\text{Si}_4\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_{0.7}$ ribbons treated with the two-step annealing method”, 日本金属学会 (第 157 回), 福岡, 日本, 2015.09.17

張 岩, Parmanand Sharma, 牧野 彰宏, “Drastic increase in coercivity by minor addition of Cobalt in high B_c nanocrystalline FeCoSiBPCu alloy”, 日本金属学会 (第 157 回), 福岡, 日本, 2015.09.17

Yaocen Wang, Yan Zhang, Akira Takeuchi, Akihiro Makino, Yunye Liang and Yoshiyuki Kawazoe, “Clustering, Magnetic Feature and Atomic Migration in the $\text{Fe}_{85}\text{Si}_2\text{B}_9\text{P}_4$ Amorphous Alloy”, 22nd International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials, ISMANAM2015, Paris, France, 2015.07.15

Parmanand Sharma, Yan Zhang, and Akihiro Makino, “Crystallization Kinetics of Ultra Low Core Loss "NANOMET" Alloys”, 22nd International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials, ISMANAM2015, Paris, France, 2015.07.15

Yan Zhang, Jian Luan, Noriharu Yodoshi, Parmanand Sharma, and Akihiro Makino, “Fabrication and magnetic properties of $\text{Fe}_{81.4}\text{Si}_3\text{B}_{10}\text{P}_5\text{Cu}_{0.6}$ nano-crystalline powder cores”, 20th International Conference on Magnetism, ICM2015, 2015.07.07

Yan Zhang, Parmanand Sharma, and Akihiro Makino, “Newly Developed High Magnetic Flux Density and Soft Magnetic NANOMET[®] Powder Cores”, Energy Materials Nanotechnology, EMN Cancun Meeting 2015, Cancun, Mexico, 2015.06.09

Guo-Min Yang, Yan Zhang, and Akihiro Makino, “Miniaturized Planar Antenna with NANOMET Powder Cores for The VHF Band Application”, IEEE International Magnetism Conference, INTERMAG 2015, Beijing, China, 2015.05.12

Yaocen Wang; Yan Zhang, Akira Takeuchi, Akihiro Makino, Yunye Liang, and Yoshiyuki Kawazoe, “Effects of metalloids in Fe-rich soft magnetic amorphous alloys on magnetization”, IEEE International Magnetism Conference, INTERMAG 2015, Beijing, China, 2015.05.12

Yan ZHANG, Parmanand Sharma, and Akihiro Makino, “Upper limit for the simultaneous existence of high B_s and low H_c in nanocrystalline FeCoSiBPCu alloys”, IEEE International Magnetism Conference, INTERMAG 2015, Beijing, China, 2015.05.12

出願状況 (計 1 件)

名称: 圧粉磁芯の製造方法及び圧粉磁芯
発明者: 牧野彰宏、SHARMA PARMANAND、張岩、吉年規治
権利者: 東北大学
種類: 特許
番号: JPA_2017034105
出願年月日: 2015 年 08 月 03 日
国内外の別: 国内

取得状況 (計 2 件)

名称: 圧粉磁芯の製造方法及び圧粉磁芯
発明者: 牧野彰宏、SHARMA PARMANAND、張岩、吉年規治
権利者: 東北大学
種類: 特許
番号: JPA_2017034105
取得年月日: 2017 年 02 月 09 日
国内外の別: 国内

名称: 合金組成物、Fe 基ナノ結晶合金薄帯、
Fe 基ナノ結晶合金粉末及び磁性部品
発明者: 牧野彰宏、SHARMA PARMANAND、張岩、西山信行、竹中佳生
権利者: 東北大学
種類: 特許
番号: JPA_2015157999
取得年月日: 2015 年 09 月 03 日
国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

張 岩 (ZHANG YAN)
東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号: 80645135