

## 高純度 Fe 薄帯における構造と磁気特性の熱処理による影響

遠藤恭, 馬小童, 梅津理恵, 宮崎孝道, 三上慎太郎\*, 平城智博\* (東北大学, \*東邦亜鉛(株))

Influence of Annealing Temperature on Structure and Magnetic Properties of Pure Fe Ribbons

Y. Endo, X. Ma, R. Umetsu, T. Miyazaki, S. Mikami\*, T. Hiraki\* (Tohoku Univ., \*TOHO ZINC Co., Ltd.)

### はじめに

Fe 系および Co 系アモルファス合金薄帯は、高飽和磁束密度、高透磁率、低磁歪、低損失など優れた磁気特性を有している。このことから、これらの薄帯を用いて、低損失電力用変圧器などエネルギー高効率な環境負荷軽減型デバイスへの応用開発が精力的に行われている。また、デバイスの更なる省エネ化・高周波化に向けて、既存の薄帯よりも飽和磁束密度（飽和磁化）が高くかつ高周波損失の低い新規の軟磁性合金薄帯の研究開発も進められている。本研究では、圧延加工を施すことにより、従来のアモルファス合金薄帯に比べてより薄い膜厚を実現した高純度 Fe 薄帯に着目し、それらの薄帯における構造と磁気特性の熱処理による効果について検討した。

### 実験方法

圧延加工した 5, 10 および 30  $\mu\text{m}$  厚の高純度 Fe 薄帯を、石英ガラス管に真空封入し 1273~1573 K で三時間保持して熱処理を施した。熱処理前後の高純度 Fe 薄帯における結晶構造は XRD および EBSD を用いて評価した。また、磁気特性は VSM, フェライトヨーク法による透磁率測定装置、独自に開発した薄帯磁歪装置<sup>1)</sup>を用いて評価した。

### 結果および考察

逆極点図マップ (図 1) からわかるように、熱処理温度の増加にともない、結晶方位は  $\langle 100 \rangle$  優先配向 ( $//\text{ND}$ ) からランダム配向となった。また、粒組織は熱処理により圧延から微粒へ、さらに粗粒へと変化した。これらの結果から、高純度 Fe 薄帯の構造は、圧延による、 $(100)$  配向から粗粒によるランダム配向へ変化していることがわかった。図 2 は 5  $\mu\text{m}$  厚の高純度 Fe 薄帯における飽和磁化 ( $4\pi M_s$ ) の熱処理温度による変化である。 $4\pi M_s$  は熱処理の影響を受けずほぼ一定となり、Fe のバルク値 (2.16 T) とほぼ一致している。この結果は熱処理による Fe 酸化物や Fe 窒化物などの合金形成が起こっていないことを意味している。また、図 3 は熱処理温度の異なる 5  $\mu\text{m}$  厚の高純度 Fe 薄帯における透磁率の周波数特性である。透磁率は、熱処理温度に依存せず、MHz 付近までほとんど変化せず、損失が抑制されているものと考えられる。また、MHz 以上の周波数帯では透磁率は減少するものの、その値は Fe 系アモルファス合金薄帯に比べて高くなった。この結果は、高純度 Fe 薄帯が新規の環境負荷軽減型デバイスへ応用できることを示唆している。

### 謝辞

本研究の一部は、科研費挑戦的萌芽 (JP19K21952) の補助と、東北大学 CSRN, 東北大学 CSIS, 東北大学 CIES および ASRC の支援のものと行われた。

参考文献 1) YE et al., DIGESTS of 42th Conf. Magn. 279 (2018).

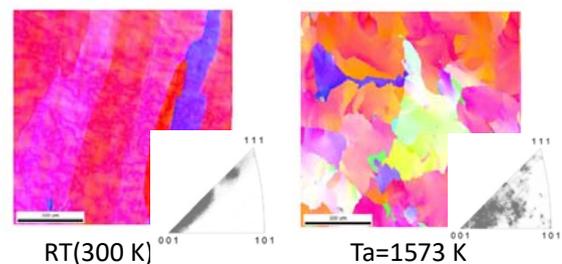


FIG. 1. Inverse pole figure map of 5- $\mu\text{m}$  thick pure Fe ribbons with various annealing temp..

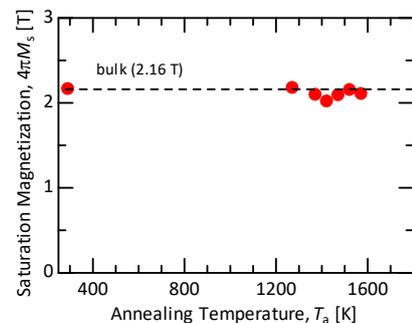


FIG. 2. Change in saturation magnetization of 5- $\mu\text{m}$  thick Fe ribbons with annealing temp..

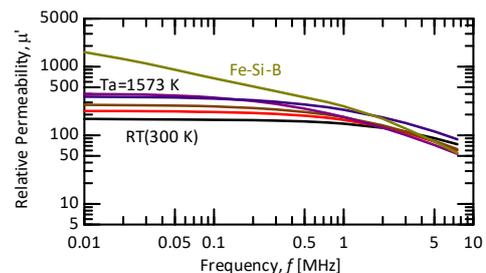


FIG. 3. Frequency dependence of relative permeability for 5- $\mu\text{m}$  thick Fe ribbons with various annealing temp..

# 液体急冷法および冷間圧延により作製された純鉄箔の磁気特性

棚瀬純平, 上村卓也\*, 土田英治\* 竹内恒博, 藤崎敬介  
(豊田工業大学大学院, \*丸嘉工業株式会社)

Magnetic characteristics of pure iron thin film manufactured by planer flow casting and cold rolling process

J. Tanase, T. Uemura\*, E. Tsuchida\*, T. Takeuchi, K. Fujisaki  
(Toyota Technological Institute, \*Maruyoshi CO., LTD.)

## 1. はじめに

半導体デバイスのスイッチ動作を用いた電力変換技術は今日の省エネルギー社会において不可欠な技術であり、装置はさらなる小型・軽量化が望まれている。その解決方法の一つであるスイッチング周波数の増加は、コンデンサやインダクタといった受動素子の小型化を可能にする手法であるが、インダクタの磁心材料である軟磁性材料では透磁率の低下や鉄損が増加するといった課題がある。小型化の観点から重要である高飽和磁化を有する金属系軟磁性材料では、MHz帯域における渦電流を抑制するためには数 $\mu\text{m}$ 以下の厚さであることが必要となる。<sup>1)</sup> 本稿は、高飽和磁化かつ低コストである鉄を用いて、量産性に優れた液体急冷法および冷間圧延により作製した純鉄数 $\mu\text{m}$ 厚金属箔について報告するものである。

## 2. 実験方法

冷間圧延用薄帯の作製には液体急冷装置(日新技研)を用いた。真空中で材料を誘導加熱により溶解させ、回転ドラムに溶湯を吹き付けることにより薄帯を得た。この薄帯を冷間圧延機により厚さが数 $\mu\text{m}$ 程度となるまで圧延した。箔の磁気特性はBHアナライザSY-956単板試験機(岩通計測)を用いて計測した。この際、空隙の補償は空芯コイルに発生する誘導電圧の値を用いて行った。

## 3. 試作結果と交流磁気特性

液体急冷法による薄帯作製では、原料に99.99%の純鉄を用い、チャンバー内を $3 \times 10^{-2}$  Paまで真空引き後、誘導加熱により純鉄を溶解、Ar雰囲気中にて2000 rpmで回転する銅製ドラムに射出圧 $1.4 \text{ kg/cm}^2$ にて溶湯を射出することで薄帯を得た。得られた薄帯は厚さが30 $\mu\text{m}$ 程度であり、表面に光沢があり、折り曲げも可能である。また、圧延するために十分な長さを持っている。この薄帯を0.5 mm/sの圧延速度で適度に圧下しながら圧延することで、最小で厚さ2.5 $\mu\text{m}$ の箔を得た。このときの加工率は92%程度であった。液体急冷法により得た薄帯と圧延後の箔をFig.1に示す。また、単板試験により測定した箔の1 kHz正弦波励磁における動的磁化曲線をFig.2に示す。磁化曲線から10,000 A/mの印可磁界にて磁化が1.5 T程度であることから膜面方向には[110]軸もしくは[111]軸を有する結晶が配向していると予想される。<sup>2)</sup> この箔の集合組織や高周波における磁気特性などは、後日報告する予定である。

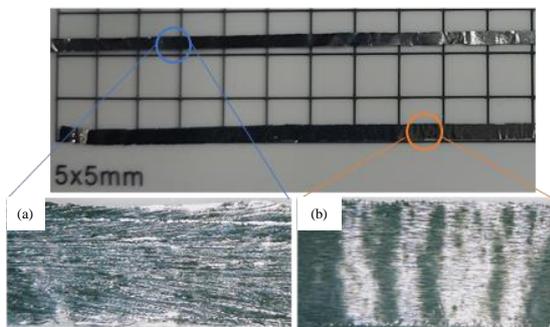


Fig.1 Appearances of pure iron thin films (a) before cold rolling, (b) after cold rolling (2.9  $\mu\text{m}$  thickness)

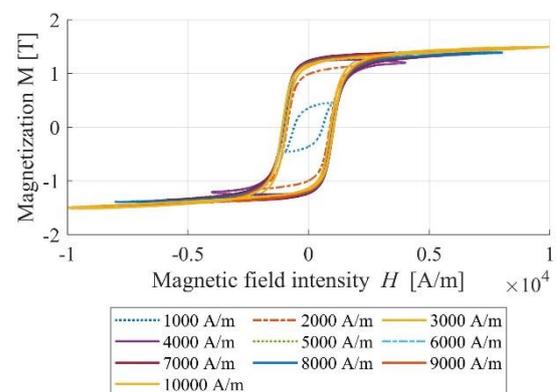


Fig.2 Dynamic magnetization curve at 1 kHz of a 2.9  $\mu\text{m}$  thickness pure iron film

## 参考文献

- 1) 島田寛, 「磁性材料-物性・工学的特性と測定法」, 講談社サイエンティフィック, 1999
- 2) 太田恵造, 「磁気工学の基礎II」, 共立出版, 1973

# Fe系微細結晶材料の磁場中熱処理による磁気特性及び信頼性

佐久間 穂崇、矢澤 翔大、渡邊 洋\*、新妻 清純  
(日本大学、\*東静工業(株))

Magnetic Properties and Reliability of Fe-Based Nano-crystalline Materials  
by Heat Treatment in Magnetic Field  
H.Sakuma, S.Yazawa, H.Watanabe, K.Niizuma  
(Nihon University, \*TOHSEI INDUSTRIAL CO.,LTD.)

## はじめに

近年、磁性部品開発においては、高周波化することで小型化、高効率化する傾向にある。しかし、周波数の高周波化は、透磁率の低下、損失の増大、損失による温度上昇、等の問題がある。そこで、高周波でも優れた軟磁気特性を有し、多様な磁性部品への適用が進められているナノクリスタル材料に着目した。

高周波での性能が求められている中、ナノクリスタル磁性材料において、磁場中熱処理を行い薄帯の幅方向にわずかに誘導磁気異方性を付与することで、低角型比の B-H ループを示し、高周波において、高い透磁率が得られることが報告されている。

本研究では、Fe-Cu-Nb-Si-B系ナノクリスタル磁性材料を用いて、薄帯幅方向に磁場中熱処理を行い、誘導磁気異方性と磁気特性及びその信頼性について検討を行う。

## 実験方法

Fe-Cu-Nb-Si-B系の厚さ14 $\mu\text{m}$ のナノクリスタル材料の薄帯をトロイダルコア状に巻いた試料を印加磁場10kOeで磁場中熱処理を行った。熱処理温度 $T_a$ を460 $^{\circ}\text{C}$ から660 $^{\circ}\text{C}$ とし、熱処理時間を30分一定で行った。雰囲気は大気、冷却速度は自然冷却で熱処理を行った。磁場中熱処理したコアは、インピーダンスアナライザによりインダクタンス $L$ を測定し比透磁率 $\mu_r$ を算出した。結晶構造解析はXRDにて行った。磁心損失 $P_{cv}[\text{kW/m}^3]$ はB-Hアナライザにより測定した。誘導磁気異方性の付与はB-Hループの角型比から判別した。

## 実験結果

磁場中熱処理を行なった際の温度変化(460 $^{\circ}\text{C}$ ~660 $^{\circ}\text{C}$ )による角型比の熱処理温度依存性をFig.1に示す。Fig.1より、角型比は熱処理温度上昇とともに徐々に低下し540 $^{\circ}\text{C}$ 付近で角型比10%以下の最小値を示しその後温度上昇とともに増加した。さらに高温の650 $^{\circ}\text{C}$ 付近で急激に低下し660 $^{\circ}\text{C}$ では角型比1%未満となった。磁場中熱処理温度540 $^{\circ}\text{C}$ において、周波数500kHzでの比透磁率 $\mu_r$ が7000以上と高い磁気特性を示した。組織構造はbcc Feが生成していた。一方660 $^{\circ}\text{C}$ では周波数500kHzで比透磁率 $\mu_r$ は150と低い値を示した。組織構造はbcc Feの他に軟磁気特性を阻害するFe-B系化合物が生成されていた。

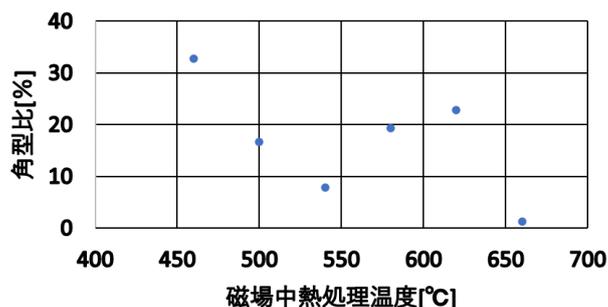


Fig.1 磁場中熱処理による角型比温度依存性

## 参考文献

- 1) Y.Yoshizawa, S.Oguma and K.Yamauchi, J.Appl.Phys., 64,(1988) 6044
- 2) 吉沢克仁、山内 清隆：「超微細結晶粒組織からなる Fe 基軟磁性」日本金属学会誌 53-2 (1989) P.241-248
- 3) 吉沢克二・森春幸・荒川俊介・山内清隆：ナノ結晶 Fe-Cu-Nb-Si-B 合金の誘導磁気異方性と磁気特性 日本応用磁気学会 19,457-460(1995)

## 侵入型元素共添加 $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>(N, C)<sub>2</sub> 粒子の合成

### 一 気相・固相反応プロセスによる新たな Fe 基侵入型化合物合成法の提案

○ 飛世 正博<sup>1</sup>, 野村 祐司<sup>2</sup>, 児玉 美香<sup>2</sup>, 斉藤 伸<sup>1</sup>

(1. 東北大学, 2. 太陽日酸株式会社)

Synthesis of interstitial co-addition  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>(N, C)<sub>2</sub> particles

### 一 Proposal of the synthesis method for new Fe-based interstitial compound by gas-solid reactions

Masahiro Tobise<sup>1</sup>, Yuji Nomura<sup>2</sup>, Mika Kodama<sup>2</sup>, and Shin Saito<sup>1</sup>

(1. Tohoku University, 2. TAIYO NIPPON SANSO CORPORATION)

**はじめに**  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>M<sub>2</sub>相 (M= N, C) は, M 元素が *c* 軸方向の原子間隙に交互に侵入した規則構造であり, 薄膜や薄帯の実験によるとその一軸結晶磁気異方性エネルギーは  $10^7$  erg/cm<sup>3</sup> (M: N) から  $-6 \times 10^6$  erg/cm<sup>3</sup> (M: C) まで大きく変化することが知られている<sup>1) 2)</sup>. したがって N と C を共添加した  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>M<sub>2</sub> 相では一軸結晶磁気異方性エネルギーを自在に制御できるため希土類フリーギャップ磁石から軟磁性コア材料まで様々なアプリケーションに道を拓くと考えられ, その粉体粒子の合成は極めて興味深い. 講演者らはこれまで水酸化鉄や酸化鉄を出発原料として  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>M<sub>2</sub> 粒子を合成する気相・固相反応プロセスの研究を行ってきた<sup>3) 4)</sup>. N 侵入型化合物である  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> 粒子は  $\alpha$ -Fe 粒子を NH<sub>3</sub> 雰囲気中 170 °C, 5 h 窒化処理することによって合成できるが, 同様に C 含有ガスを用いて  $\alpha$ -Fe 粒子と反応させてもセメント Fe<sub>3</sub>C が生成してしまい C 侵入型化合物を合成することは困難である. 今回侵入型元素である N と C を Fe の格子間に共添加するためにガス種, 反応ルート等を変えて検討した結果, 一旦 N のみを侵入させた  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> 粒子を経由させることによって  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>(N, C)<sub>2</sub> 粒子の合成が可能になることを見出したので報告する.

**実験方法** 出発原料には市販の Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒子を用いた. H<sub>2</sub> ガスで 340~500 °C, 4 h 還元した後, NH<sub>3</sub> ガスで 150~180 °C, 5 h 窒化し, 引き続き CO あるいは C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> を用い 150~200 °C, 4~8 h の炭化処理を行った. 生成相は X 線回折, 磁気特性は VSM (最大印加磁場: 15 kOe) で評価した.

**実験結果** 気相・固相反応におけるガス種, 温度, 時間および反応ルートを検討した. 特に還元後の反応ルートについては窒化および炭化を同時に行うルート, 炭化を行い次に窒化を行うルート, 窒化を行い次に炭化を行うルートの 3 種類を検討した. この中で

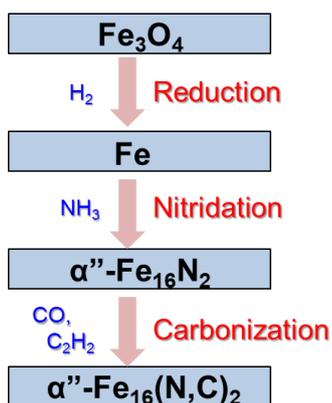


Fig. 1 The gas-solid reaction route to synthesize  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>(N, C)<sub>2</sub> particles.

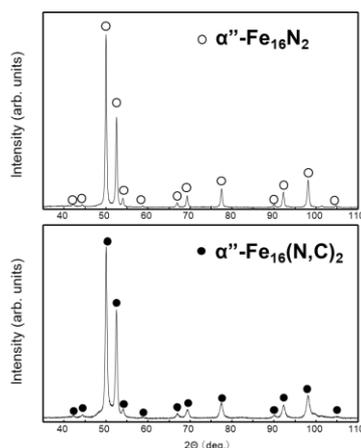


Fig. 2 XRD patterns of  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> particles and  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>(N, C)<sub>2</sub> particles.

α''-Fe<sub>16</sub>(N, C)<sub>2</sub> を合成できたのは Fig. 1 に示した「窒化を行い次に炭化を行うルート」のみであった. Fig. 2 に還元温度: 400 °C, 窒化温度: 170 °C で合成した  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> 粒子, および同条件で還元・窒化後 170 °C で炭化することによって得られた  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>(N, C)<sub>2</sub> 粒子の XRD パターンを示した.  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>(N, C)<sub>2</sub> 粒子の回折角は  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> 粒子のそれとほぼ同じであった. 燃焼法による C 量分析の結果, 本試料には 0.8 wt% ( $\alpha$ -Fe の C 固溶限: 0.02 wt% の 40 倍) の C が含まれていることがわかった. 別途行ったメスバウアー分光によると  $\alpha''$  相には N 侵入のみでは説明できないスペクトルプリティンクが観測され

られており C が  $\alpha''$  相に侵入していることを示唆している. 本報で紹介した「侵入型元素の置換法」は Fe 基侵入型化合物の新しい合成法として有用である.

**参考文献** 1) M. Takahashi et al., *J. Magn. Soc. Jpn.*, **239**, 479 (2002). 2) M. Mehedi et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **50**, 37LT01 (2017). 3) M. Tobise et al., *AIP Adv.*, **9**, 035233 (2019). 4) M. Tobise et al., *IEEE Trans, Mag.*, **57**, 2100305 (2021).

## 金属カルボニル混合前駆体を用いた Fe-Mn 合金ナノ粒子の合成と磁気特性

小川智之, 吉田知将, 齊藤伸  
(東北大学)

Synthesis of Fe-Mn alloy nanoparticles using metal carbonyl mixed precursor  
and its magnetic properties

T. Ogawa, T. Yoshida, S. Saito  
(Eng. Tohoku Univ.)

### はじめに

モータやトランスの小型化には、軟磁性材料の高飽和磁化、高透磁率が求められている。これまで Fe に少量の Mn を添加することで良好な軟磁性を示すことが報告されている[1]。ナノサイズの Fe-Mn 粒子を凝集させることで、さらなる軟磁気特性の向上が期待される。本研究では、金属カルボニル反応前駆体を新たに合成し、それを用いた均一粒径を有する Fe-Mn ナノ粒子の合成を行った。また、磁気特性の評価を通して軟磁気特性の発現メカニズムを検討した。

### 実験方法

Fe-Mn ナノ粒子は作製時の酸化を限りなく抑えるため酸素濃度が 0.1ppm 未満に制御されたグローブボックス内で液相合成によって作製した。200°C に加熱したクロシン溶媒中に所望組成の  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Mn}(\text{CO})_5$  と界面活性材としてオレイルアミンを混合した反応前駆体を投入し攪拌、反応後アセトンで洗浄し磁気回収、真空乾燥によって粉末を得た。得られた Fe-Mn ナノ粒子は真空中で熱処理し余分な界面活性剤を除去した。その後粉末を水素ガス中(流量 1L/min)で 200°C~800°C で熱処理し結晶性を向上させた[2]。構造解析には XRD, 透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた。磁気特性の評価には VSM を用いた。

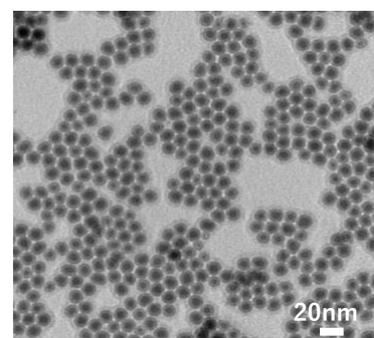


Fig.1 TEM image of Fe-Mn nanoparticles.

### 実験結果

合成した Mn 濃度 0.3% の Fe-Mn ナノ粒子の TEM 像を Fig.1 に示す。均一な 10nm 程度の粒径のナノ粒子が合成できていることが分かった。また、XRD による構造解析の結果(Fig.2), 真空熱処理後は(110)面起因の回折線のみが観測され短距離秩序となっているが、水素ガス中での熱処理によって長距離秩序を有する bcc 構造となっていることが分かった。また、磁化曲線の結果から、Mn 組成比が小さいナノ粒子で高い飽和磁化(219emu/g)と低い保磁力(0.70e)が観測されることが示されている。

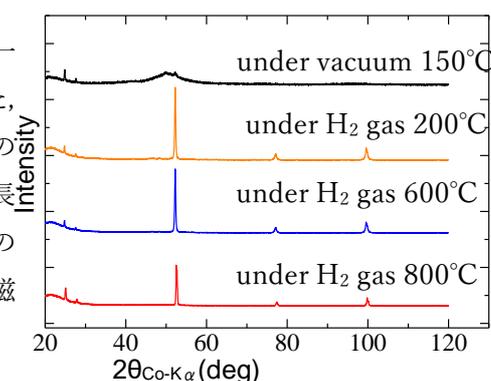


Fig.2 XRD patterns of Fe-Mn nanoparticles with different annealing conditions.

### 参考文献

[1] T. Kon, N. et al., *Journal of Alloys and Compounds*, **861**, 157983, (2021)

[2] M. Kin, et al., *Journal of Applied Physics*, **117**, 17E714 (2015)

### 謝辞

本研究の推進にあたり、反応前駆体の合成をご指導いただきました株式会社デンソー藏裕彰様に心より感謝申し上げます。