電源向け高 B。低損失 Fe-Nb-B-P 系ナノ結晶合金の開発

Development of High B_s type Fe-Nb-B-P Nanocrystalline Alloy with Low Core Loss for Power Supply

中畑 功[†],長谷川暁斗,熊岡広修,森智子,堀野賢治,松元裕之 TDK株式会社,千葉県成田市南羽鳥松ケ下570-2(〒286-8588)

I.Nakahata[†], A.Hasegawa, H.Kumaoka, S.Mori, K.Horino and H.Matsumoto TDK Corporation, 570-2 Matsugashita, Minamihadori, Narita, Chiba 286-8588, Japan

In this study, novel Fe based nanocrystalline $Fes_2Nb_6B_9P_3$ alloy was developed. The microstructure and magnetic properties were investigated. Precursor $Fes_2Nb_6B_9P_3$ amorphous alloy ribbon was prepared by using planar-flow melt-spinning method. Fine grain structure with higher density dispersion of bcc-Fe crystal was observed after heat treatment for crystallization with $Fes_2Nb_6B_9P_3$ alloy. $Fes_2Nb_6B_9P_3$ alloy with nanocrystalline structure exhibited high magnetic flux density (B_s) of 1.64T at room temperature and low core loss(Pcv) of 650kW/m³ at 100kHz and 200mT compared with conventional nonequilibrium type Fe based soft magnetic materials. The newly developed $Fes_2Nb_6B_9P_3$ alloy with excellent magnetic softness is suitable for improving the performance of high-density power supplies using magnetic components.

Key words: soft magnetic material, nanocrystalline, alloy, planar-flow melt-spinning

1. はじめに

近年,環境への意識の高まりや電子機器の小型,高性能化にと もない,電子機器に用いられる電源においても高電力密度化が進 行し,これら電源に用いられる電子部品においても小型,高効率 化が求められている。

特にコイルなどの磁性部品は、電源容積に占める体積が大きく、 大電流への対応、小型化、低損失化が強く望まれており、それに 適応可能な軟磁性材料の実用化が期待されている.

電源用磁性部品としては、フェライト材料が広く一般的に用いられており、特にMnZn系フェライトにおいては、低損失という点で優れており、磁性部品用コアとして広く用いられてきた. しかしながら MnZn フェライトは酸化物であることから飽和磁束密度が 0.5T 程度と低く、小型化と大電流化への対応を両立することが困難であることや、電源におけるさらなる高電力密度化が進んでいることからも、近年では磁性部品用コアとして高い飽和磁束密度を有する金属系軟磁性材料の適用が拡大している.

その中でも、結晶系金属軟磁性材料である Fe-Si 合金に比べて効率が良く、1.5T 程度の高い飽和磁束密度 (B) をもあわせ持つ非晶質系金属軟磁性材料の Fe-Si-B 系アモルファス合金が良く知られており、既に実用化されている.

しかし Fe-Si-B 系アモルファス合金は結晶系 Fe-Si 合金に比べて高効率ではあるが、さらなる高効率化を目指した損失の低減に関しては、磁歪の影響から極めて難しく既に限界近い.

一方,低損失な金属軟磁性合金としては ${
m Fe-Si-B-Nb-Cu}$ 系合金 があるが,飽和磁束密度が ${
m 1.2T}$ 程度と低く,大電流に対応するためには大きな磁心サイズが必要となり小型化への対応が困難である. ${
m ^{10}}$

本論文では高い飽和磁束密度と低損失を両立する新たな合金系として、良好な軟磁気特性が期待される Fe-Nb-B-X 系ナノ結晶系 軟磁性合金に着目し、既に高い飽和磁束密度を示すことが知られている Fe-Nb-B-P系ナノ結晶合系金²に関してさらに調査を進め、 Fe-Si-B 系アモルファス合金同等以上の高い飽和磁束密度と優れた低損失特性を併せ持つ $Fe_{82}Nb_6B_9P_3$ ナノ結晶合金を開発したので、その磁気特性について報告する.

2. 実験方法

市販のFe(99.99%), B(99.5%), $Fe_3P(99.9\%)$, Nb(99.9%)の原料を $Fe_{82}Nb_6B_9P_3$ の組成となるように所定の量秤量し、高周波溶解にてFe-Nb-B-P母合金を作製した.

得られた母合金を用い、減圧 Ar 雰囲気中で単ロール液体 急冷法により幅 50mm、厚み約 18μ m のアモルファス合金 薄帯を作製した.作製したアモルファス薄帯に Ar 雰囲気 中で 873K、1 時間熱処理を施しナノ結晶化した.

試料の密度は、アルキメデス法により測定した.

結晶化温度は示差走査熱量計(Differential Scanning Calorimetry, DSC)を用いて、アモルファス薄帯をArガス雰囲気中で0.67K/sの昇温速度で室温から1173Kまで昇温し、試料の発熱を測定することにより調べた.

熱処理前後の薄帯の結晶構造変化は Cu- $K\alpha$ 線を用いた X線回折により確認された。X線回折測定は自由面に対して行った。このとき、急冷効果の高いロール面ではなく,緩やかに冷却されるロール面に対し反対の面を自由面とした。また微細組織を透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope, TEM)を用いて観察した。

熱処理を施した薄帯について、その磁気特性を評価した. 飽和磁化は室温において振動試料型磁力計(Vibrating Sample Magnetometer, VSM)を用いて測定し、 1500kA/m の印加磁場中で測定を行った.

外径 18mm, 内径 10mm のリング形状に打ち抜いたものを 5 枚積み重ねて巻線を施し, 交流 BH アナライザ(岩崎通信機製 SY8218)を用いてコアロス(Pev)を測定した. また比透磁率(μ)はインピーダンスアナライザ(KEYSIGHT TECHNOLOGIES,E4990A) により測定した.

比較の為,Fe-Si-B 系アモルファス合金および市販のFe-Si-B-Nb-Cu 系ナノ結晶合金についても同様にリング形状のコアを作製し測定を行った. 板厚の影響による特性差が無視できるよう、比較において Fe-Si-B 系アモルファス合金薄帯は $20\,\mu$ m,Fe-Si-B-Nb-Cu 系ナノ結晶合金薄帯は $21\,\mu$ のもの使用した. Fe-Si-B 系アモルファス合金は,Ar 雰囲気中で $673\,\mathrm{K}$,1 時間,また Fe-Si-B-Nb-Cu 系ナノ結晶合金は Ar 雰囲気中で $823\,\mathrm{K}$, 1 時間の条件で各々熱処理を行った.

3. 実験結果と考察

3.1 Fe₈₂Nb₆B₉P₃合金の結晶化挙動と微細組織

単ロール液体急冷法により作製された 50mm 幅の Fe_{∞} Nb $_6B_9P_3$ 合金薄帯の外観を Fig.1 に、ナノ結晶化熱処理前薄帯自由面の X 線回折パターンを Fig.2 に示す.

Fig.2 にみられるように、熱処理前の $FeszNb_6B_9P_3$ 合金薄帯ではアモルファス状態に特有なハローパターンを示している。 Fig.3 に同試料の TEM 観察像および電子線回折パターンを示す。 TEM 観察においても結晶相は観察されず、幅 50mm と幅広であり、またアモルファス相を前駆体の主相として持つ $FeszNb_6B_9P_3$ 合金薄帯が得られていることが確認された。

 $Fe_{82}Nb_6B_9P_3$ 合金の結晶化過程を調査するために、DSC により結晶化過程における発熱反応を測定した結果をFig.4 に示す。Fig.4 には比較の為,ナノ結晶系材料としてよく知られる $Fe_{73.5}Si_{13.6}B_9Nb_3Cu_1$ 合金の発熱反応も合わせて示した。

Fig.4に示した T_{xl} , T_{x2} は各々アモルファス相から結晶相への相転移に伴う発熱ピーク (Primary peak), Fe·B 系化合物の析出に伴う発熱ピーク (Secondary peak) であり、一般に T_{xl} と T_{x2} の差(ΔT_{x}) が大きいほどナノ結晶組織相の熱処理温度に対する安定範囲が広いことが知られている. 3 4 Fes2Nb6BeP3 合金及びFe73.5Si13.5BeNb3Cu1合金の ΔT_{x} は各々おおよそ210K, 175Kであった. また、Fig.4に示した Fes2Nb6BeP3合金の Primary peak はFe73.5Si13.5BeNb3Cu1合金に比べブロードであり、結晶化が広い温度範囲でゆっくりと進行することを意味しており、これはFe82Nb6BeP3 合金の結晶粒径などのナノ結晶組織の熱処理による制御が容易であることを示唆している.

Fig.5 に 873K で熱処理した FeszNb6BoP3 合金及び 823K で熱処理した FeszNb6BoP3 合金薄帯自由面の X 線回折パターンを示す. Fig.5 に示した X 線回折結果から 873K 熱処理後の FeszNb6BoP3 合金では,bcc-Fe のピークのみが見られ,他の異相は析出していないことがわかる.シェラー定数を 1.1 とし,シェラーの式を用いて (110) ピークより求めた結晶子径は約 10nm であった. Fig.6 に熱処理後の FeszNb6BoP3 合金の TEM 観察像を示す.

Fig.6 に示した TEM 像から、熱処理後の FewNbeBeP3 合金は微細な結晶粒が高密度に分散している、いわゆるナノ結晶組織を示す合金であることが確認された. TEM 像から求めた結晶子径も、約10nm であった.

Fe-Si-B-Nb-Cu 系ナノ結晶合金では、Cu による核形成と Nb による粒成長の抑制によりナノ結晶組織を安定化しているのに対して $^{1.5}$, Fe-Nb-B-P 系では、元来、各構成元素間の混合エンタルピ

ー $^{26.7}$ が大きな負の値を持つ Fe-Nb-B 系に対し、更に第 4 元素として Fe および Nb, それぞれの元素に対して大きな負の混合エンタルピーを示す P が添加されたことで、前駆体におけるアモルファス状態の安定性が大幅に向上したと同時に、Nb および P の間における熱力学的な安定性がさらに増したことから、Fe の拡散をさらに阻害したことで Fe-Nb-B よりも Fe 粒子の粒成長が抑制され、安定したナノ結晶組織を示したものと考えられる. 20



Fig. 1 Precursor $Fe_{82}Nb_6B_9P_3$ ribbon fabricated by melt spinning method.

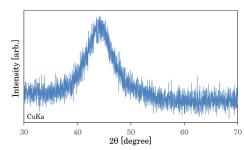


Fig. 2 XRD profile of precursor $Fes_2Nb_6B_9P_3$ ribbon fabricated by melt spinning method.

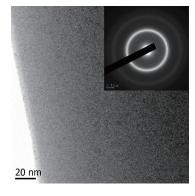


Fig. 3 TEM image and selected area electron diffraction pattern of precursor $Fe_{82}Nb_6B_9P_3$ ribbon.

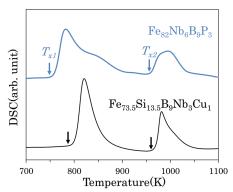


Fig. 4 DSC curves of $Fe_{82}Nb_6B_9P_3$ alloy and $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ alloy.

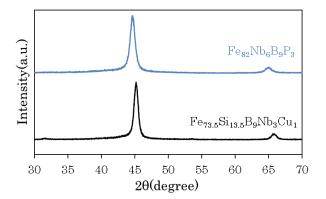


Fig. 5 XRD patterns of annealed $Fe_{82}Nb_6B_9P_3$ and $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ alloy.

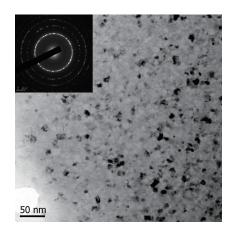


Fig. 6 TEM image and selected area electron diffraction pattern of annealed $Fes_2Nb_6B_9P_3$.

3.2 Fe₈₂Nb₆B₉P₃合金の磁気特性

熱処理によりナノ結晶化した $Fes2Nb_6B_9P_3$ 合金の磁気特性について調査を行った. 比較のため、Fe 基アモルファス合金 $(Fer_3B_95Si_{11.5})$ およびナノ結晶系合金 $(Fer_35Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1)$ についても同時に磁気特性の調査を行った. また、比較に用いた合金に関しても、それぞれの合金において最も良好な磁気特性を示した熱処理温度での試料の特性を示し比較を行った.

Fig.7 に VSM で測定した磁化曲線を示す. Fig.7 に示されるように, $Fe_{82}Nb_6B_9P_3$ 合金は 1.64T の飽和磁化を示し,Fe 基アモルファス $Fe_{79}B_{9.5}Si_{11.5}$ 合金における飽和磁化同等以上であり,一般的なナノ結晶合金 $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ と比較しても,おおよそ 30%程度大きな値を示すことが確認された.

Fig.8 に測定周波数 f=100kHz の時の交流 BH アナライザを用いて測定した各 Fe 基合金におけるコアロス (Pev) の最大磁束密度 (B_m) 依存性を示す。 Fe_{82} Nb $_6$ B $_9$ P $_3$ 合金における f=100kHz, $B_m=0.2$ T の時の Pev は 650kW/m 3 であり, $Fe_{73.5}$ Si $_{13.5}$ B $_9$ Nb $_3$ Cu に対しては若干高い値を示すが,同程度の飽和磁化を有する Fe 基アモルファス合金の Pev である 1900kW/m 3 に対しては,おおよそ 66%も損失が少なく, Fe_{82} Nb $_6$ B $_9$ P $_3$ 合金は一般的な Fe 基アモルファス合金に比べて極めて優れた低損失材料であることが確認さ

れた.

Fig. 9 に各合金のインピーダンスアナライザで測定した, 比透磁率 (μ) の周波数特性を示している。測定周波数 1kHz における Fes2NbeBeP3合金の比透磁率 12000 は, Fe基アモルファス合金の比透磁率 3200 を大幅に上回っており, これら結果からも Fes2NbeBeP3合金は市販の Feアモルファス合金に比べて, 極めて優れた軟磁気特性を示すことが確認された。

 $Fes_2Nb_6B_9P_3$ 合金と比較に用いた合金の磁気特性は Table 1 にまとめた。

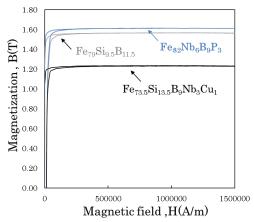


Fig. 7 Hysteresis curves measured by VSM with annealed $Fe_{82}Nb_6B_9P_3$, $Fe_{73,6}Si_{13,5}B_9Nb_3Cu_1$ and $Fe_{79}B_{9,5}Si_{11,5}$ alloys.

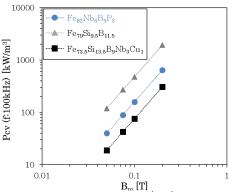


Fig. 8 Dependence of core loss (Pcv) on maximum flux density (B_m) with annealed Fe based alloys at f=100kHz.

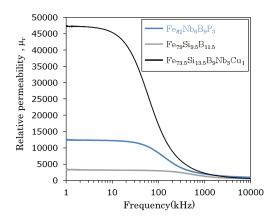


Fig.9 Frequency dependence of relative permeability with annealed $F_{e82}Nb_6B_9P_3$, $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ and $Fe_{79}B_{9.5}Si_{11.5}$ alloys.

 $\textbf{Table 1} \ Magnetic \ properties \ of \ annealed \ Fes_2Nb_6B_9P_3, \ Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1 \ and \ Fe_{79}B_{9.5}Si_{11.5} \ alloys.$

Alloy	$B_s(\mathrm{T})$	Core loss(kW/m³)		Relative permeability			Density
		[100kHz-200mT]	[500kHz-50mT]	$1 \mathrm{kHz}$	$100 \mathrm{kHz}$	$500 \mathrm{kHz}$	g/cm ³
$\overline{\mathrm{Fe}_{82}\mathrm{Nb}_{6}\mathrm{B}_{9}\mathrm{P}_{3}}$	1.64	650	710	12000	8400	2800	7.72
$Fe_{73.5}Si_{13.5}B_{9}Nb_{3}Cu_{1}$	1.25	310	340	47000	17000	3900	7.30
$Fe_{79}Si_{9.5}B_{11.5}$	1.57	1900	1300	3200	2700	1800	7.18

4. まとめ

本論文では、電源の更なる高電力密度化に対応できる新たな金属軟磁性材料を実現するために、優れた軟磁気特性が期待されるナノ結晶系軟磁性合金に着目し調査を行い、市販のFe基アモルファス合金を超える優れた軟磁気特性を示すFe82Nb6B9P3合金を見出した。

単ロール液体急冷法により作製した $Fes_2Nb_6B_9Pa$ 合金薄帯を用いて、その微細構造および磁気特性の調査をおこない、熱処理後の $Fes_2Nb_6B_9P_3$ 合金はbcc-Feの微結晶が高密度に分散したナノ結晶組織を有すること、またFe基アモルファス合金同等以上の高い飽和磁化を示し、かつ半分以下の優れた低損失をも併せ持つ材料であることが確認された.

Fes2Nb6B9P3 合金は電源向け磁性材料として優れた軟磁気特性を有しており、大電流対応・小型・低損失な磁性部品への適用が期待できる.

References

- Y. Yoshizawa, S. Oguma, and K. Yamauchi: J. Appl. Phys., 64, 6044 (1988).
- H. Amano, A. Hasegawa, K. Ara, K. Horino and H. Matsumoto: AIP Adv., 9, 035027 (2019).
- 3) B. S. Murty, D. H. Ping, K. Hono and A. Inoue: *Scr. Mater.*, **43**, 103 (2000)
- 4) K. Suzuki and G. Herzer: Soft Magnetic Nanostructures and Applications. in: Advanced Magnetic Nanostructures, edited by D. Sellmyer and R. Skomski, p. 365 (Springer, Boston, 2006)
- K. Hono, D. H. Ping, M. Ohnuma and H. Onodera: *Acta Mater.*, 47, 997 (1999)
- 6) H. Shingu: Shigen syori gijyutu, 34, 30 (1987) (in Japanese)
- 7) A. Takeuchi and A. Inoue: Mater. Trans., 46, 2817 (2005)

2019年10月1日受理, 2019年12月16日採録