## 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

# Magnetic Properties and Reliability of Fe-Based Nano-crystalline Materials by Heat Treatment in Magnetic Field

佐久間穂崇<sup>a)†</sup>・矢澤翔大<sup>a)</sup>・渡邊洋<sup>b)</sup>・新妻清純<sup>a)</sup> <sup>a)</sup>日本大学生産工学部電気電子工学科,千葉県習志野市泉町1-2-1(〒275-8575) <sup>b)</sup>東静工業株式会社,埼玉県新座市東北2-31-14(〒352-0001)

H. Sakuma <sup>a) †</sup>, S. Yazawa <sup>a)</sup>, H. Watanabe <sup>b)</sup>, K. Niizuma <sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> College of Industrial Technology, Nihon University, 1-2-1 Izumi-cho, Narashino, Chiba 275-8575, Japan
<sup>b)</sup> TOHSEI INDUSTRIAL CO.,LTD., 2-31-14, Touhoku, Niiza, Saitama-Pref., 352-0001, Japan

Nanocrystalline Fe-Si-B-Nb-Cu alloy ribbons were annealed in the magnetic field of 400 kA/m applied in the width direction of the ribbon to investigate the magnetic properties and structure. Induced magnetic anisotropy was obtained at all temperatures in the heat treatment range from 460 °C to 660 °C. The best magnetic properties were obtained in the high frequency region above 100 kHz in the magnetic field heat treatment at 550 °C. The relative permeability  $\mu_r$  at 500 kHz was 9000. Magnetic core loss was very low value of 180 kW/m<sup>3</sup> at 100 kHz after magnetic field annealing. The generated crystals had the structure of  $\alpha$ Fe (Si) and the grain size was 13 nm. It was also found that the induced magnetic anisotropy imparted to the core by the magnetic field heat treatment at 550 °C was maintained in an environmental test.

Key words: nanocrystalline, soft magnetic material, induced magnetic anisotropy, iron-silicon-boron-niobium-copper alloy, high permeability

### 1. はじめに

近年,電動自動車,ドローン,モバイル機器などに搭載される磁性部品にはこれまで以上に小型化,高効率化,高信頼性が 求められている.磁性部品の小型化は駆動周波数を高周波化する ことにより行われている.一方で,高周波化により軟磁性材料にお ける透磁率の低下,磁心損失の増大およびこれによる部品の温度 上昇,等の問題が生じてくる.このような背景から,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 <sup>1,2</sup>に着目した.

代表的なナノクリスタル材料は Fe-Si-B 系アモルファス合金に Nb と Cu を複合添加した材料である.優れた軟磁気特性の発現は 初期のアモルファス状態を熱処理によりナノ結晶化することで生 成結晶が持つ結晶磁気異方性が極めて小さくなることが主因であ ると報告されている<sup>3,4</sup>.

ところでナノクリスタル材料は磁場中熱処理により薄帯の幅方 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 ープが得られ、高周波特性が改善されることが報告されている<sup>5)の</sup>. しかし、ナノクリスタル材料の薄材において、アモルファス状態か ら磁気特性が劣化するまでの広範囲温度域での磁場中熱処理の効 果についての報告や誘導磁気異方性の付与を行った後の磁心の挙 動について、時間経過、外部環境によって磁気特性が劣化するかな どの実用上重要な信頼性についての報告は非常に少ない.

本報告では、Fe-Si-B-Nb-Cu 非晶質合金に磁場中熱処理を行い 非晶質状態からナノ結晶が生成した状態およびナノ結晶と Fe-B 系・化合物の混在する幅広い熱処理温度範囲で磁場中熱処理を行っ た. その結果得られた最良な磁気特性を示す磁心にて、高温高湿試 験,高温保持試験の二つの信頼性試験を検討したので報告する.

## 2. 実験方法

厚さ約14µm,幅5mmのFe<sub>74</sub>Si<sub>15</sub>B<sub>7</sub>Nb<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub>(at%)のナノク リスタル材料の薄帯から外径8.9mm,内径6.5mmのトロイダル 状の巻磁心を作製した. 無磁場熱処理および磁場中熱処理とも大 気中雰囲気で行った.磁場中熱処理は,昇温から熱処理温度および 室温への冷却の間で薄帯の幅方向に400kA/mの磁場を印加した. 本報告では,磁場印加の有無を区別するため,図中に磁場中熱処理 は400kA/m,無磁場熱処理は便宜上0kA/mと表記した.熱処理 温度は460°Cから660°Cの範囲で行い保持時間は30分とした.

各熱処理後の組織構造は、X線回折により格子定数 a, および生成結晶粒径 D, 生成相を同定した.尚, a は bcc Fe の基本格子反射 (110) のピーク, D はそのピークの半値幅から Sherrer の式を 用いて測定した.

比透磁率 μtはインピーダンスアナライザによりインダクタンス Lの実数部より算出し、磁心損失 Rv は B·H アナライザーから求 めた.磁場中熱処理における誘導磁気異方性の付与の判別は直流 B·H ループの角型比 (B·・Boo<sup>-1</sup>) を無磁場熱処理と比較した.

磁場中熱処理で誘導磁気異方性を付与した磁心の信頼性を評価 した. 信頼性の評価項目として車載搭載を想定して温度 85°C 湿 度 85%の高温高湿試験,温度 200°Cの高温保持試験で,1000時 間までの磁気特性の経時変化を測定した.

#### 3. 実験結果及び考察

#### 3.1 磁場中熱処理後の構造の変化

Corresponding author: H. Sakuma (e-mail: ciho20008@g.nihon-u.ac.jp). Fig. 1 に磁場中熱処理温度 460 °C から 700 °C までの X



Fig. 1 XRD spectra of nanocrystalline  $Fe_{74} Si_{15} B_7 Nb_3$ Cu<sub>1</sub> alloy annealed at 460-660 °C.



Fig. 2 XRD spectra of nanocrystalline  $Fe_{74}Si_{15}B_7 Nb_3$  Cu<sub>1</sub> alloy annealed at 550 °C with magnetic field.

線回折パターンを示す.図より,460°Cの熱処理では結晶 化は認められず非晶質状態であることが確認できる.熱処 理温度の上昇とともに非晶質構造から結晶化が認められ熱 処理温度 550°C では bcc Fe 結晶の基本格子反射ピークが 認められる.熱処理温度 660°C では僅かではあるが,  $2 \theta = 40°$ 付近にある Fe-B 系化合物(Fe<sub>23</sub>B<sub>6</sub>, Fe<sub>3</sub>B) など の反射ピークが確認される.Fe-B 系化合物の結晶磁気異方 性定数<sup>n</sup>は Fe-Si 系結晶<sup>8)</sup>よりも1桁大きい値を示すため 660°C 付近での軟磁気特性は劣化すると考えられる.

Fig. 2 に 550°C での無磁場熱処理後と磁場中熱処理後の 構造比較を示す. 生成結晶は共に bcc Fe 結晶であり基本反 射ピーク位置および強度の差は認められないことから磁場 中熱処理による配向性など構造的変化は観察されなかった. 熱処理により生成した bcc-Fe 結晶の結晶構造について



**Fig. 3** Change in the lattice parameter of nanocrystalline Fe<sub>74</sub> Si<sub>15</sub> B<sub>7</sub> Nb<sub>3</sub> Cu<sub>1</sub> phase with annealing temperature with magnetic field.



Fig. 4 Crystal grain size of nanocrystalline  $Fe_{74} Si_{15} B_7$ Nb<sub>3</sub> Cu<sub>1</sub> phase with annealing temperature with magnetic field.

検討した. Fig. 3 に生成結晶の格子定数 a の熱処理温度依 存性について示す. 結晶化が起こる 500 °C から 620 °C に おいて a は 0.2842 nm から 0.2848 nm と僅かに大きくな り,660°Cでは0.2856 nmと大きな値を示した.全ての熱 処理温度において生成した bcc Fe 結晶は図中波線で示した α-Fe(純鉄)のa, 0.28664 nm より小さい値を示すことか ら生成した bcc Fe 結晶は熱処理によって Fe に Si が固溶 された α-Fe (Si)であると推察される.本合金の組成におい て, Si が全て α-Fe に固溶した bcc 構造と仮定すると図中 に示す Si 濃度約 17at%の a は 0.2844 nm<sup>9</sup>となるが実測値 はやや大きくなった. 一方, 宝野らの Fer3.5Si13.5B9Nb3Cu1 (FINEMET)の APFIM 法による定量的な測定によれば, α-Fe (Si)に含有する Si の濃度は概ね 20 at%であると報告 されている<sup>10),11)</sup>.本報告のSi含有量よりも多い.この差 異については、本合金組成においても APFIM 法のような 定量的な測定が必要であると考えられる.

生成した a Fe (Si)の結晶粒径について検討した. Fig. 4 に結晶粒径 D の熱処理温度依存性を示す. 500 °C では, a-Fe(Si)の粒径は約 7 nm と小さい. 一方, 550 °C 以上の 熱処理温度では熱処理温度に限らず D は約 13 nm を示し 結晶粒の成長は飽和することが確認できる. 以上のことか ら, 550 °C で最も優れた軟磁気特性が得られ,構造は生成 結晶が a Fe よりも軟磁気特性がよい a-Fe(Si)の結晶がナノ



**Fig. 5** Field annealing temperature dependence of  $B_{\rm r} \cdot B_{800}$ <sup>-1</sup> for a nanocrystalline Fe<sub>74</sub> Si<sub>15</sub> B<sub>7</sub> Nb<sub>3</sub> Cu<sub>1</sub> alloy.



Fig. 6 DC B-H curves of nanocrystalline  $\rm Fe_{74}\,Si_{15}\,B_7$  Nb3 Cu1 alloy with magnetic field.

サイズで生成され非晶質は α-Fe(Si)の結晶粒界に残存して いるもの考えられる.

## 3.2 磁場中熱処理温度依存性

本組成において,誘導磁気異方性を付与できる熱処理温 度を明らかにする目的で検討を行った.印加磁場 400 kA/m 熱処温度を 460 °C から 660 °C と変化させ熱処理を行った. Fig. 5 に磁場中熱処理後の角型比,の熱処理温度依存性を 示す.角型比 ( $B \cdot B_{00}$ <sup>1</sup>)は熱処理温度上昇に伴い低下し, 550 °C 付近では 9 %の値を示す.660 °C の高温度では,  $B \cdot B_{00}$ <sup>-1</sup>が 2 %と極めて低い値を示した.これは Fig. 1 で みられる Fe-B 化合物の影響により  $B_{800}$  で飽和が見られず, 磁化曲線がマイナーループを描いたことによるものである. しかしながら,磁場中熱処理により,460 °C から 660 °C の 全ての温度において無磁場熱処理よりも  $B \cdot B_{800}$ <sup>-1</sup>が低下し た結果,誘導磁気異方性が付与されたと言える<sup>9</sup>.

Fig. 6 に熱処理温度 550 °C で, 印加磁場 0 kA/m, 5 kA/m のヒステリシスループを示す. 磁場印加によって B-H ループの形が変化し, 9 %程度の低角型比が得られている.

図中に低磁界の拡大した B·H カーブを示す. これからも 幅方向に誘導異方性が付与されていることがわかる. 図よ り, 簡易的に求めた異方性磁界  $H_k$ は 3.2 kA/m,  $B_{800}$ <sup>-1</sup>が 1.1 T であることから, 誘導異方性エネルギー $K_u$ は, 約 20 J・m<sup>-3</sup>が得られた. この値は従来報告されているナノク リスタル材料の値のよりもやや大きい.

Fig. 7 に周波数 100 kHz, 500 kHz における磁場中熱処



**Fig. 7** Field annealing temperature dependence of  $\mu_{\rm r}$  for a nanocrystalline Fe<sub>74</sub>Si<sub>15</sub>B<sub>7</sub>Nb<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub> alloy.



**Fig. 8** Field annealing temperature dependence of *P*cv for a nanocrystalline Fe<sub>74</sub>Si<sub>15</sub>B<sub>7</sub>Nb<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub> alloy.

理後の比透磁率  $\mu$ の熱処理温度依存性を示す.熱処理温度 上昇とともに比透磁率が増加し Fig. 5 で低角型比であった 550 °C で最大となった.550 °C 以上の熱処理温度では比透 磁率が減少していき,同じく低角型比であった 660 °C で比 透磁率が最も低い値となった.100 kHz では磁場印加によ る改善効果は少ない.100 kHz より高周波である 500 kHz では,460 °C から 660 °C の全ての温度範囲において磁場 中熱処理による比透磁率の改善効果が認められる.

次に磁心損失 Pev の磁場中熱処理の効果について調べた. Fig. 8 に磁場中熱処理後の磁心損失の熱処理温度依存性を 示す.熱処理温度上昇とともに損失が低くなり 550°C で最 も低い損失になることが確認できる.また,磁場印加によ って 460°C から 660°C までの全ての温度領域において磁 心損失 Pev が低下する改善効果が明らかになった.これま での結果より,550°C で磁場中熱処理を行い誘導磁気異方 性の付与をすることで最も低角型比,高周波比透磁率およ び低磁心損失が得られることがわかった.

#### 3.3 磁場中熱処理による高周波磁気特性の向上

本合金において磁場中熱処理後の高周波磁気特性について 460°C, 550°C, 660°C の周波数特性を検討した.



**Fig. 9** Frequency dependence of  $\mu_r$  for a nanocrystalline Fe<sub>74</sub>Si<sub>15</sub>B<sub>7</sub>Nb<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub>alloy.



**Fig. 10** Frequency dependence of *P*cv for a nanocrystalline Fe<sub>74</sub>Si<sub>15</sub>B<sub>7</sub>Nb<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub> alloy.

Fig. 9 に磁場中熱処理後の比透磁率  $\mu$ の周波数特性を示 す. 熱処理温度 550 °C では 100 kHz 以上の高周波領域で は無磁場熱処理よりも磁場を印加することで  $\mu$ が大きく向 上していることが確認できる. 500 kHz での  $\mu$ は 9000 が 得られ無磁場熱処理の 1.5 倍ほど向上している. 熱処理温 度が 460 °C では磁場熱処理により 500 kHz での高周波で  $\mu$ は 3000 の値が得られ無磁場熱処理の 2000 より改善され ている. Fig. 1 の X線回折よりまだ微細結晶の生成が認め られず非晶質構造であるが磁場印加により誘導異方性は付 与される.  $\mu$ は 3000 となり 550 °C の熱処理に比べると小 さい. 660 °C の高温熱処理後は磁場印加後も 200 程度と小 さな値を示した. これは, Fig. 1 でみられる Fe- B 系化合 物の影響が強いと考えられる.

Fig. 10 に磁場中熱処理後の最大磁束密度 0.2 T における 460 °C, 550 °C, 660 °C の磁心損失の周波数特性を示す. 熱処理温度 550 °C において,磁心損失が最も低くなってお り,周波数 100 kHz の値を見ると,磁場印加によって磁心 損失が 230 kW/m<sup>3</sup>から 180 kW/m<sup>3</sup>まで低下しており従来 報告されている同一の厚みを有する Fer3.5 Cu1 Nb3 Si13.5 (at%)のファインメット材 ©の 200 kW/m<sup>3</sup>よりも低い磁心 損失を示した.一方,幅方向に磁場中熱処理を行い誘導異 方性の付与をした磁心損失は,550 °C の熱処理では磁心損 失の周波数 f の 1.7 乗に比例している.これは従来報告さ



Fig. 11 Reliability test (85  $^{\circ}$ C, 85 %) of nanocrystalline Fe<sub>74</sub> Si<sub>15</sub> B<sub>7</sub> Nb<sub>3</sub> Cu<sub>1</sub> annealed at 550  $^{\circ}$ C with magnetic field.



**Fig. 12** Reliability test (200 °C) of nanocrystalline Fe<sub>74</sub> Si<sub>15</sub> B<sub>7</sub> Nb<sub>3</sub> Cu<sub>1</sub> annealed at 550 °C with magnetic field.

れている幅方向の磁場熱処理後のファインメットの結果と ほぼ一致 <sup>(6)</sup>する.一方,660 °C の熱処理における磁心損失 は周波数 f の約 1 乗に比例しているがこの傾向については 現時点では不明である.以上のことから,磁場中熱処理に よる誘導磁気異方性の付与により.周波数 100 kHz 以降の 高周波領域において,特に比透磁率 μや磁心損失 Pcv の高 周波磁気特性が大きく向上することが明らかとなった.

#### 3.4 磁場中熱処理後の磁心信頼性試験

磁場中熱処理により最良の軟磁気特性を示した 550°C で熱処理した磁心の信頼性試験を行い実用性について検討した.信頼性試験は車載環境を想定し,温度 85°C 湿度 85% と温度 200°C の二つの環境にて 1000 時間行い磁気特性の経時変化を測定した.

Fig. 11 に温度 85 °C 湿度 85 %の結果, Fig. 12 に温度 200 °C の結果を示す. 二つの試験において, 角型比, 比透



Fig. 13 Surface photo after reliability test (1000 hours) of nanocrystalline  $Fe_{74}Si_{15}B_7Nb_3Cu_1$ .

磁率,磁心損失において 1000 時間後も磁気特性の劣化は 認められない.

Fig. 13 に 1000 時間後の磁心表面写真を示す.表面に錆 などの変化も見られず,信頼性試験として非常に良好な結 果が得られた.

このことから,一度付与された誘導磁気異方性は高温高湿, 高温保持の環境試験において大きな経時変化はみられず良好な 軟磁気特性を保つことを明らかにした.

## 4. まとめ

Fer4 Sin5 B7 Nb3 Cu1 (at%)のナノクリスタル材料において,薄 帯幅方向に 400 kA/m の磁場を印加し磁場中熱処理を行い 磁心の軟磁気特性を検討した. 結果,熱処理温度 550 °C,熱処理時間 30 分の磁場中熱処 理を行うことで角型比 9 %と低角型比を示し,500 kHz で の比透磁率  $\mu$  は 9000, 100 kHz 0.2 T での磁心損失, Pcv が 180 kW/m<sup>3</sup> と優れた軟磁気特性が得られた.本合金では 磁場中熱処理温度 460 °C の非晶質構造から 660 °C の  $\alpha$  Fe (Si)と Fe-B化合物の混在するすべての温度域で誘導磁気異 方性を付与することができることを明らかにした.

高温高湿(85°C 85%),高温保持(200°C)の二つの環境 試験において 1000 時間後も磁気特性の劣化は認められず 一度付与された誘導磁気異方性は高温高湿,高温保持の環 境試験において維持することが明らかになった.

#### References

- Y. Yoshizawa, S. Oguma and K. Yamauchi: *J. Appl. Phys.* 64, 6044 (1988).
- Y. Yoshizawa, and K. Yamauchi: J. Jpn. I. Met. 53, 241 (1989).
- 3) G. Herzer: *IEEE Trans. Magn.* **26**, 1397 (1990).
- 4) G. Herzer: *Mater. Sci. Eng.* **33**, 1 (1991).
- Y. Yoshizawa, H. Mori, S. Arakawa, and K. Yamauchi: J. Magn. Soc. Jpn. 19, 457 (1995).
- Y. Yoshizawa, K. Yamauchi: J. Magn. Soc. Jpn. 14, 193 (1990).
- 7) M. Takahashi, et al: J. Appl. Phys. 16, 2061 (1977).
- 8) M. Goto, et al: J. Phys. Soc. Jpn. 52, 3710 (1983).
- T. Ichiryu, I. Ohnaka, H. Tateoka and I. Yamauchi: J. Jpn. I. Met. 50, 927 (1986).
- 10) K. Hono et al: Acta Mater. 40, 2137 (1992).
- 11) K. Hono: Acta Mater. 47, 3127 (1999).

2021年10月27日受理, 2022年1月15日採録