

信州大学審査学位論文

MHz 帯電力用
鉄系メタルコンポジット磁心に関する研究

2019 年 3 月

杉村 佳奈子

目次

記号表	i
第 1 章 緒言	1
1.1 地球環境問題と次世代パワーエレクトロニクスへの期待	1
1.2 高効率エネルギー利用システムにおけるパワーエレクトロニクス	3
1.3 リアクトル・トランス用電力用磁心材料の課題	5
1.3.1 Si/SiC パワーエレクトロニクス (数 kHz~数百 kHz) 用 各種磁心材料の課題	5
1.3.2 GaN パワーエレクトロニクス (数 MHz 以上) 用磁心材料の課題	8
1.4 MHz 帯電力用鉄系メタルコンポジット磁心	10
1.5 鉄系メタルコンポジット磁心の研究開発の指針	13
1.6 MHz 帯電力用鉄系メタルコンポジット磁心の競合研究	16
1.7 研究目的	17
1.8 本論文の構成	18
第 1 章 参考文献	19
第 2 章 磁性粉末と高抵抗被膜処理	22
2.1 はじめに	22
2.2 鉄系磁性粉末	22
2.2.1 カルボニル鉄粉	22
2.2.1.1 カルボニル鉄粉の製造法	23
2.2.1.2 カルボニル鉄粉の仕様	24
2.2.1.3 カルボニル鉄粉の表面分析	25
2.2.1.4 カルボニル鉄粉の磁気特性	29
2.2.2 鉄系アモルファス合金粉	30
2.2.2.1 鉄系アモルファス合金粉の製造法	30
2.2.2.2 鉄系アモルファス合金粉の仕様	31
2.2.2.3 鉄系アモルファス合金粉の表面分析	32
2.2.2.4 鉄系アモルファス合金粉の磁気特性	35
2.2.3 鉄系磁性粉末の比較	36
2.3 磁性粉末への高抵抗被膜処理	37
2.3.1 シリカコート磁性粉末	37
2.3.1.1 シリカコートカルボニル鉄粉	37
2.3.1.1.1 シリカコートカルボニル鉄粉の作製条件	38
2.3.1.1.2 シリカコートカルボニル鉄粉の表面分析	38

2.3.1.1.3	シリカコートカルボニル鉄粉の電磁気特性	41
2.3.1.2	シリカコート鉄系アモルファス合金粉	43
2.3.1.2.1	シリカコート鉄系アモルファス合金粉の作製条件	43
2.3.1.2.2	シリカコート鉄系アモルファス合金粉の表面分析	43
2.3.1.2.3	シリカコート鉄系アモルファス合金粉の電磁気特性	46
2.3.2	大気中表面酸化磁性粉末	49
2.3.2.1	表面酸化カルボニル鉄粉	49
2.3.2.1.1	表面酸化カルボニル鉄粉の作製条件	49
2.3.2.1.2	表面酸化カルボニル鉄粉の表面分析	50
2.3.2.1.3	表面酸化カルボニル鉄粉の電磁気特性	58
2.3.2.2	表面酸化鉄系アモルファス合金粉	65
2.3.2.2.1	表面酸化鉄系アモルファス合金粉の作製条件	65
2.3.2.2.2	表面酸化鉄系アモルファス合金粉の表面分析	65
2.3.2.2.3	表面酸化鉄系アモルファス合金粉の電磁気特性	76
2.3.3	2段階酸溶液処理磁性粉末	80
2.3.3.1	2段階酸溶液処理鉄系アモルファス合金粉の作製条件	81
2.3.3.2	リン酸処理鉄系アモルファス合金粉	82
2.3.3.3	ポスト塩酸処理鉄系アモルファス合金粉	89
2.3.4	高抵抗被膜処理磁性粉末の比較	96
2.4	まとめ	98
第2章	参考文献	100

第3章	高抵抗被膜付鉄系メタルコンポジット磁心	102
3.1	はじめに	102
3.2	鉄系メタルコンポジット磁心の構造とわず電流損失	102
3.3	鉄系メタルコンポジット磁心の高周波特性向上のアプローチ	103
3.4	シリカ被膜付鉄系メタルコンポジット磁心の試作と評価	104
3.4.1	シリカ被膜付鉄系メタルコンポジット磁心の作製方法	104
3.4.2	シリカ被膜付鉄系メタルコンポジット磁心の評価	107
3.4.2.1	シリカコート鉄系アモルファス合金粉/BTレジン磁心の磁気特性	107
3.5	表面酸化被膜付鉄系メタルコンポジット磁心の試作と評価	111
3.5.1	表面酸化鉄系メタルコンポジット磁心の作製方法	111
3.5.2	表面酸化カルボニル鉄粉/エポキシ樹脂磁心の評価	116
3.5.2.1	表面酸化カルボニル鉄粉/エポキシ樹脂磁心の磁気特性	116
3.5.2.2	表面酸化カルボニル鉄粉/エポキシ樹脂磁心の電気特性	120
3.5.3	表面酸化鉄系アモルファス合金粉/エポキシ樹脂磁心の評価	122
3.5.3.1	表面酸化鉄系アモルファス合金粉/エポキシ樹脂磁心の観察	122

3.5.3.2	表面酸化鉄系アモルファス合金粉／エポキシ樹脂磁心の磁気特性	123
3.5.3.3	表面酸化鉄系アモルファス合金粉／エポキシ樹脂磁心の電気特性	131
3.5.4	表面酸化被膜付鉄系メタルコンポジット磁心の比較	132
3.6	鉄系メタルコンポジット磁心の高透磁率化を目指した 磁性粉末充填率向上の検討	133
3.6.1	異なる粒度分布を持つ鉄系アモルファス合金粉の選定方法	134
3.6.2	表面酸化鉄系アモルファス合金粉／エポキシ樹脂磁心の評価	135
3.6.1.1	表面酸化鉄系アモルファス合金粉／エポキシ樹脂磁心の磁気特性	135
3.6.2	表面酸化被膜付鉄系メタルコンポジット磁心の比較	142
3.7	まとめ	143
第3章	参考文献	145
第4章	MHz帯スイッチング電源への適用による開発磁心材料の有用性の検討	146
4.1	はじめに	146
4.2	表面酸化被膜付鉄系メタルコンポジット磁心トランス	146
4.2.1	表面酸化被膜付鉄系メタルコンポジット磁心トランスの仕様	146
4.2.2	表面酸化被膜付鉄系メタルコンポジット磁心トランスの電気特性	148
4.3	コンバータの回路構成と実験方法	151
4.4	評価結果	154
4.5	まとめ	159
第4章	参考文献	160
第5章	結言	161
5.1	はじめに	161
5.2	各章のまとめ	161
5.3	今後の展望	167
付録		174
研究業績		199
謝辞		205

記号表

記号	: 名称 [単位]
A	: 交換ステイフネス定数 [J/m]
A_c	: コアの断面積 [m^2]
a	: トランスの巻数比
B	: 磁束密度 [T]
B_m	: 最大磁束密度 [T]
C	: 形状係数
C_i	: 入力キャパシタ [F]
C_o	: 出力キャパシタ [F]
C_r	: 共振キャパシタ [F]
d	: 粒子径 [m]
D	: 結晶子サイズ [m]
D_i	: デューティー比
D_1, D_2	: ダイオード
D_{50}	: メディアン径 [m]
f	: 周波数 [Hz]
f_{\min}	: 最低駆動周波数 [Hz]
f_r	: 共鳴周波数 [Hz]
f_s	: スイッチング周波数 [Hz]
f_0	: LLC 共振型コンバータの共振周波数 [Hz]
G	: LLC 共振型コンバータの電圧ゲイン
G_{\min}	: LLC 共振型コンバータの最小電圧ゲイン
H	: 磁界 [A/m], [Oe]
H_c	: 保磁力 [A/m], [Oe]
H_{ex}	: 外部磁界 [A/m], [Oe]
H_v	: ビッカース硬度
I_L	: インダクタに流れる電流 [A]
I_o, i_o	: 出力電流 [A]
i_i	: 入力電流 [A]
i_e	: うず電流 [A]

K	: 形状因子, コンポジット磁心中の磁性粉末充填率
K_e	: 磁気異方性定数
K_1	: 結晶磁気異方性定数
k	: 結合係数
L	: インダクタンス [H]
L_s	: 等価直列インダクタンス [H]
L_{ex}	: 交換結合長 [m]
l	: 磁路長 [m]
l_r	: 端子間長さ [m]
M	: 磁化 [T], [emu/g]
M_s	: 飽和磁化, 自発磁化 [T], [emu/g]
N	: 粒子の個数, 巻き数 [turn]
N_{1min}	: トランスの一次側巻線の最小巻数 [turn]
N_1	: トランスの一次側巻線 [turn]
N_2	: トランスの二次側巻線 [turn]
P	: 電力損失 [W/m^3]
P_c	: 鉄損 [W/m^3]
P_e	: うず電流損失 [W/m^3]
$P_{e_composite}$: コンポジット磁心中のうず電流損失 [W/m^3]
$P_{half-bridge}$: ハーフブリッジ回路の電力損失 [W]
$P_{in, AC}$: コンバータの入力 AC 電力 [W]
$P_{in, DC}$: コンバータの入力 DC 電力 [W]
P_o	: 出力電力 [W]
Q	: Q 値
Q_1, Q_2	: スイッチ
R	: 抵抗 [Ω]
R_{DC}	: 直流抵抗 [Ω]
R_L	: 負荷抵抗 [Ω]
R_s	: 等価直列抵抗 [Ω]
S	: 断面積 [m^2]
s	: 表皮深さ [m]
T	: スイッチング周期 [s]
T_{OFF}	: OFF 時間 [s]

T_{ON}	: ON 時間 [s]
T_a	: 熱処理温度 [°C], 熱履歴温度 [°C]
T_b	: 焼成温度 [°C]
t	: 時間 [s]
t_a	: 熱処理時間 [h], 熱履歴時間 [h]
t_b	: 焼成時間 [°C]
t_h	: 高抵抗被膜厚さ [m]
t_o	: 酸化被膜厚さ [m]
t_s	: シリカ被膜厚さ [m]
$\tan\delta_e$: うず電流損失係数
V_i	: 入力電圧 [V]
V_o	: 出力電圧 [V]
v_{cr}	: 結晶子の体積分率
W_{co}	: 一周期当たりのコアロス [J/m^3]
W_e	: うず電流損失 [W/m^3]
W_{eo}	: 一周期当たりのうず電流損失 [J/m^3]
W_{ho}	: 一周期当たりのヒステリシス損失 [J/m^3]
β	: 半値幅 [rad]
γ	: ジャイロ磁気定数
ϕ	: 直径 [m]
λ	: X 線の波長 [m]
μ, μ'	: 透磁率 [H/m]
μ''	: 損失係数
μ_r'	: 複素比透磁率の実部
μ_r''	: 複素比透磁率の虚部
π	: 円周率
θ	: ブラッグ角 [rad]
ρ	: 電気抵抗率 [$\Omega \cdot \text{m}$]
ω	: 角周波数 [rad/s]

第 1 章 緒言

本章では、初めに地球環境問題と次世代パワーエレクトロニクスについて述べ、高効率エネルギー利用システムにおけるパワーエレクトロニクスの役割、ならびに SiC/GaN パワーデバイスを用いた MHz 帯スイッチング DC-DC コンバータへの期待とリアクトル・トランス用磁心材料の課題について述べる。

さらに本章では、MHz 帯以上の周波数で唯一の磁心材料の選択肢である Ni-Zn フェライトの課題を述べ、Ni-Zn フェライトを代替する新規の MHz 電力用磁心材料として本研究で対象とする鉄系メタルコンポジット磁心の概要と研究開発の指針を整理するとともに、本研究の目的を述べる。

1.1 地球環境問題と次世代パワーエレクトロニクスへの期待

近年、地球環境問題に対する意識が高まり、低炭素化社会実現への期待が大きくなっている。我が国では、2016 年 5 月に 2050 年までに 80 %の温室効果ガスを削減するという旨の地球温暖化対策計画が閣議決定された^[1]。さらに、2015 年 6 月にドイツで開催された G7 エルマウ・サミットの首脳宣言^[2]で、今世紀中の世界経済の脱炭素化のため、世界全体の温室効果ガス排出の大幅な削減が必要であること、世界全体での対応によってのみこの課題に対処できること、世界全体の排出削減目標に向けた共通のビジョンとして 2050 年までに 2010 年比で 40 %から 70 %の削減をすることを気候変動枠組条約の全締約国と共有すること、長期的な各国の低炭素戦略を策定することが示されている^{[1][2]}。世界的にみても低炭素化社会の実現が強く求められている。

低炭素化社会の実現には省エネルギーは必須であり、パワーエレクトロニクスは省エネルギー化のためのキーテクノロジーである。省エネルギー化には電力変換の高効率化が必要不可欠であり、パワー半導体デバイスの更なる高性能化が期待されている。現在は主に Si パワーデバイスが使用され、スイッチング周波数は数百 kHz 程度にとどまっているため、Si パワーデバイスに替わり、高速スイッチング・低オン抵抗・高温動作可能な SiC/GaN パワーデバイスの利用が期待されている^{[3],[4],[5]}。

図 1.1 に SiC パワーデバイスと GaN パワーデバイスの応用分野別の棲み分けを示す。SiC パワーデバイスは、おおよそ数 MHz 以下の周波数で家電機器を主とする数百 VA から電力インフラの 100 MVA の容量の広範囲な分野での応用が示されている。一方、GaN パワーデバイスは、放送や通信などの利用以外には目立った応用はないように見えるが、M. Harrison 氏^[6]により、数 MHz から数十 MHz、VHF 帯からさらには UHF 帯での超高周

波電力変換の実現可能性が予測されており，そこでは GaN パワーデバイスあるいは次世代の酸化ガリウム系，ダイヤモンド系パワーデバイスがコア技術になると予測されている。

これらのパワーデバイスの採用により，DC-DC コンバータのスイッチング周波数を数 MHz から数十 MHz 帯へ高周波化することができ，電源小型化の障害となっているリアクトルやトランスの小型化が可能となる．SiC については既に鉄道や家電製品，産業機器に利用され^{[7],[8]}，電力変換機器の小型・軽量化により，その省エネルギー効果が実証されるなど実用化・事業化が加速している。

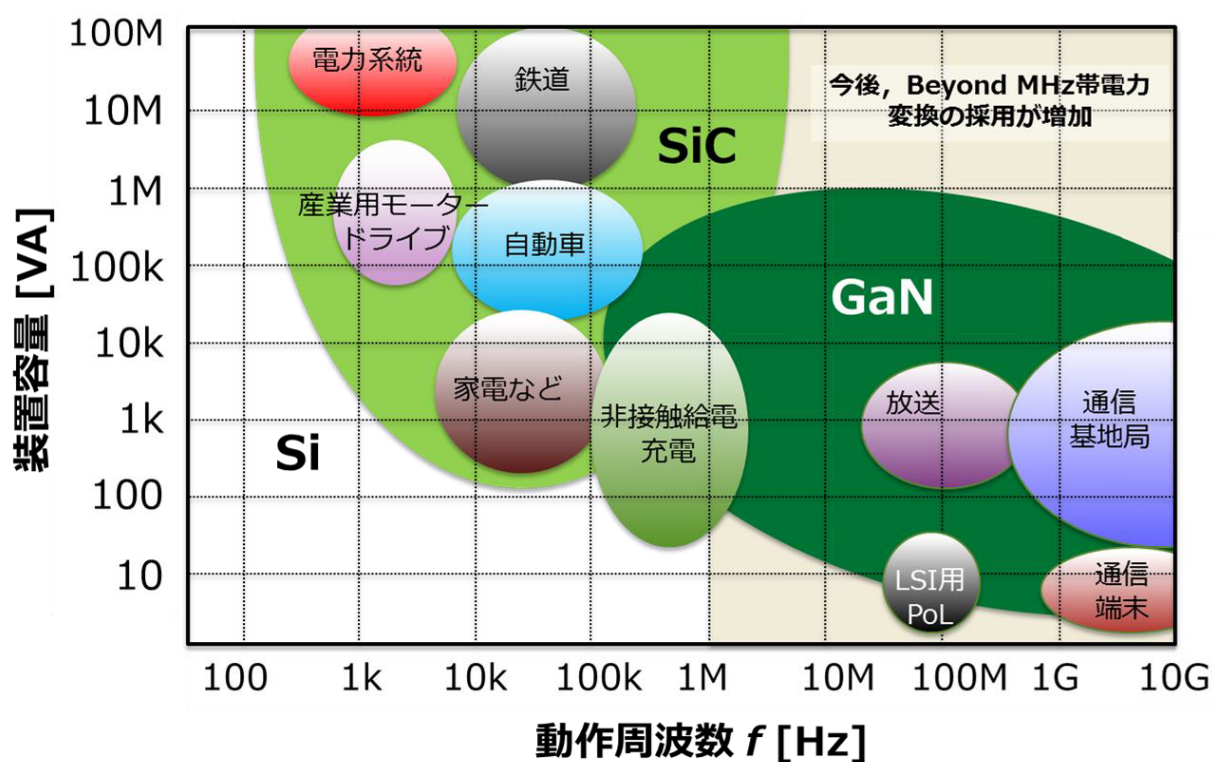


図 1.1 SiC パワーデバイスと GaN パワーデバイスの応用分野別棲み分け^[9]

1.2 高効率エネルギー利用システムにおけるパワーエレクトロニクス

次世代パワー半導体の適用例として、EV/HEVのPCU (Power Control Unit) について述べる。図1.2にEV/HEVの主回路構成およびGaN/SiCパワーデバイス応用の可能性を示す^[10]。PCUは双方向DC-DCコンバータ及びインバータで構成されており、双方向DC-DCコンバータには入力側のエネルギー蓄積素子としてリアクトルが使用されている。従来のPCU用双方向DC-DCコンバータは、IGBTの制約のため、スイッチング周波数は数十kHz程度に留まっており、リアクトルだけでPCUの体積・重量の1/4近くを占めていた。EV/HEVにおいては、GaNは動作周波数を上げ小型軽量化を訴求できる充電器や蓄電池間用DC-DCコンバータ、SiCは主モータを駆動するインバータおよびその前段のDC-DCコンバータが最適な応用分野となる^[10]。2014年にトヨタ自動車株式会社がコンバータおよびインバータにSiCパワーデバイスを適用することで、カムリハイブリッド試作車で燃費が5%改善されたことを報告している^[11]。図1.3にSiCパワーデバイスを採用した際のPCUを示す。

また、様々な電子機器に使われているACアダプタには、図1.4に示す様にSiパワーMOS-FETやチョークコイルリアクトル、Mn-Znフェライトメイントランスなどを用いた数百kHzスイッチングフライバック式コンバータが採用されている。例えば、INTELのi-coreプロセッサを用いたノートPC用ACアダプタ（約80W程度の出力電力）の現状の単位体積当たりの出力電力密度は0.5 W/cm³未満である。高周波低損失磁心リアクトル・トランスを実用化し、SiC/GaNパワーデバイスを用いてMHz帯以上のスイッチング周波数で動作するDC-DCコンバータを実現して出力電力密度を高めることができれば、コンセントサイズの高効率・小型軽量ACアダプタの実現が期待できる。

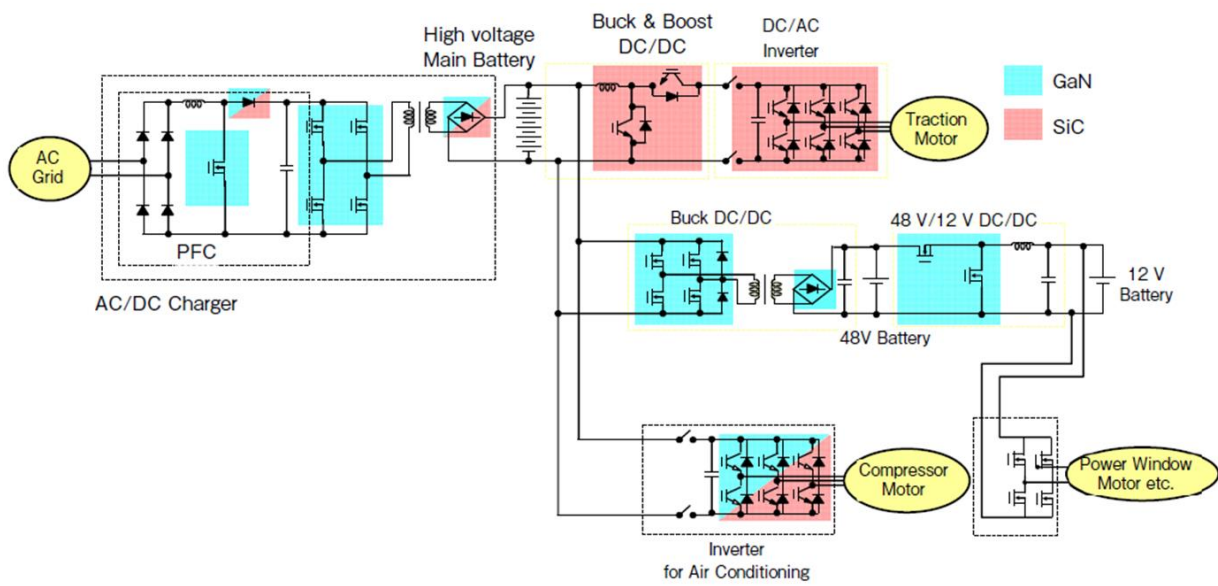
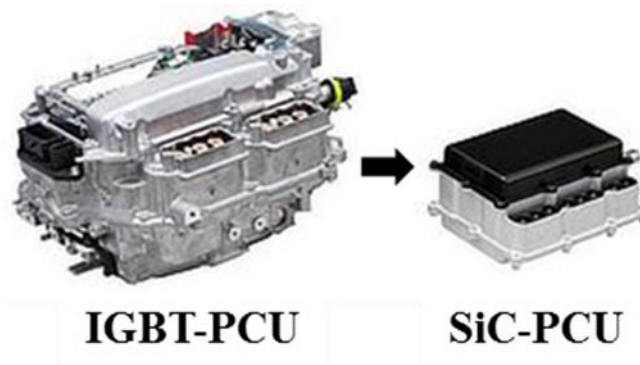


図 1.2 EV/HEV の等価回路図および GaN/SiC パワーデバイス応用の可能性^[10]



(a) Si パワー半導体採用 PCU (現行品) (b) SiC パワー半導体採用 PCU (目標サイズ)

図 1.3 SiC パワーデバイスを採用した際の PCU^[11]

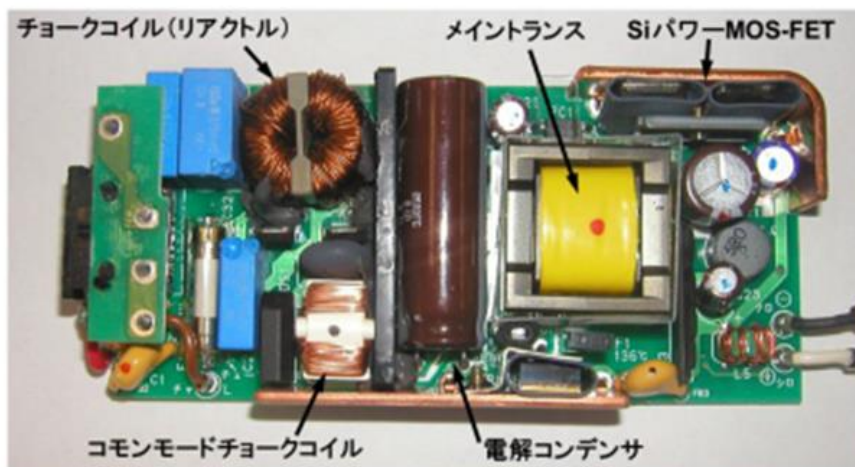


図 1.4 ノート PC 用 AC アダプタ

1.3 リアクトル・トランス用電力用磁心材料の課題

SiC/GaN パワーデバイスの特長を活かし、高効率・小型軽量の MHz 帯スイッチング DC-DC コンバータを実現するための最大のボトルネックは、MHz 帯以上の周波数で使用可能な磁心の選択肢が現状では Ni-Zn フェライトしかないことである^{[6][12]}。空心を用いれば磁気飽和の問題はなく直流重畳特性に優れるが、受動部品の寸法や EMI の問題がある。磁心材料を用いることができれば、リアクトル・トランスの小型化や磁気シールド効果によって周辺配線や内部回路への誘導ノイズの低減が期待できる。また、A. J. Hanson 氏らは高周波電力用途を前提として様々なコア材料を鉄損の観点で比較検討しており、ここでも MHz 帯以上の高い周波数では Ni-Zn フェライトコアしか選択肢がないと述べられている^[13]。しかしながら、D. Kinzer 氏は、Ni-Zn フェライトコアを採用する場合でも鉄損による温度上昇が問題になるため、周波数を高くする場合は動作磁束密度を下げざるを得ず、この制約を低減するには一層の低鉄損化が必要であることを述べている^[12]。

1.3.1 Si/SiC パワーエレクトロニクス (数 kHz ~ 数百 kHz) 用各種磁心材料の課題

図 1.5 に Si/SiC パワーエレクトロニクスがカバーする数 kHz ~ 数百 kHz で利用されている各種磁心材料の飽和磁束密度と動作周波数の関係を示す。図 1.5 では、本研究に関連する 1MHz 以上の高周波領域まで拡張して図示している。以下に、各種磁心材料の特徴と課題を示す^[14]。

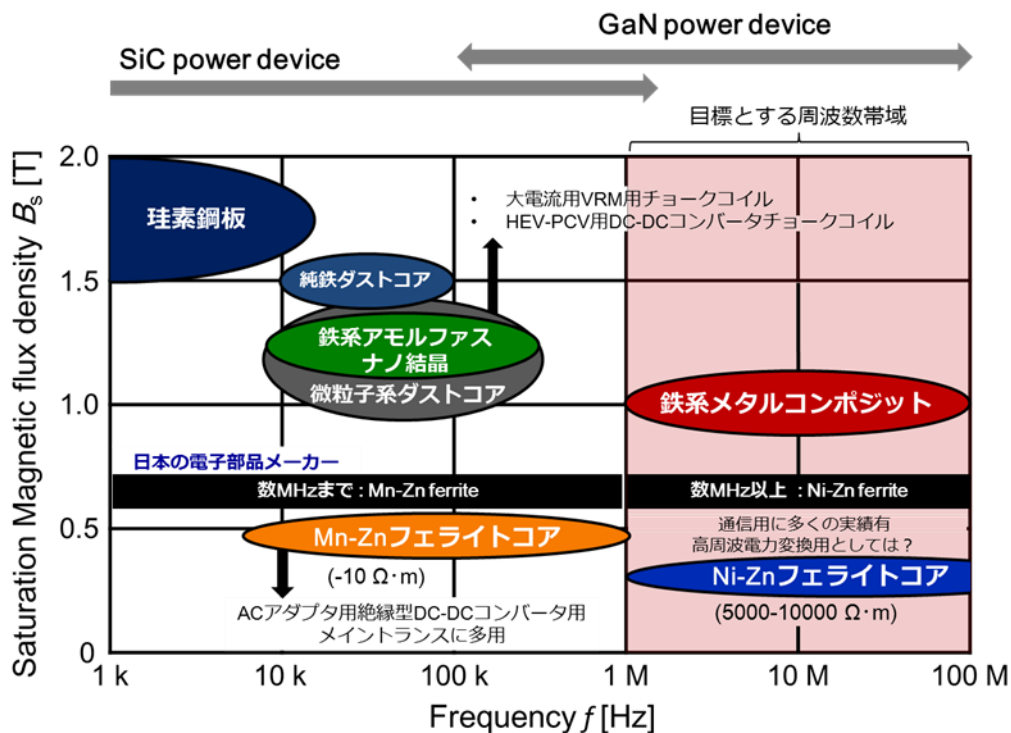


図 1.5 磁心材料の飽和磁束密度と動作周波数の関係

(1) 珪素鋼板

高い飽和磁束密度を有し、IGBT系パワーエレクトロニクスに多用されているが電気抵抗率が低く、高周波用途でも最低板厚が0.1 mmであり^[15]、0.1 mm以下の薄板化が困難であり、うず電流損の制約により数十kHzが上限周波数である。

(2) テープ巻鉄心

鉄系アモルファスやナノ結晶系合金材料は急冷法によって15-30 μm厚の薄帯状で作製されるが^[16]、工業的には10 μm以下の薄帯化は難しく1 MHz以上の適用が容易でない。

(3) ダストコア（圧粉鉄心）

金属磁性粉の周囲に絶縁被覆をし、これらを圧縮成形して作製するため形状の自由度が高く、飽和磁束密度も高い。圧縮形成された磁心はひずみによる残留応力の影響を受けているので、加工歪を除去するために不活性ガス雰囲気中で焼なましが行われている。

図 1.6 に各種圧粉磁心材料の電気抵抗率と鉄損の関係を示す。鉄損は $f=100$ kHz, $B_m=0.1$ T における結果である。樹脂バインダが粒子間の絶縁の役割を果たし、電気抵抗率が高い磁心材料は高周波で顕著に現れるうず電流損失を抑制するため鉄損が低い。

図 1.7 に示す各種圧粉磁心材料のビッカース硬度と電気抵抗率の関係から、高抵抗率を有するアモルファス系や金属ガラス系金属磁性粉末は硬度が高く、磁性粉末の充填密度を上げにくい欠点がある。これらの材料にはホットプレス法^[17]や放電プラズマ焼結法^[18]などの成形法が採用されるが、これらの方法はコストや量産性の点で不利である。また、高温耐性のある SiC パワーデバイスと共に用いる際は 200°C 以上の耐熱性が必要となる。ダストコアは磁性粉末のキュリー温度が高い利点があるが、樹脂バインダの耐熱性は低い問題がある。

100 kHz 帯スイッチング電源用に多用されているダストコアは 10 μm 程度の平均メディア径の軟磁性粉末を用い、結晶質系粉末の場合にはプレス成型時の圧力によって粉末を変形させて高密度化を図っている。アモルファスや金属ガラス系の粉末は硬度が高く、プレス圧力で粉末変形が困難なため、ブロードな粒度分布を持つ粉末を採用して高密度を実現している。

(4) フェライト系鉄心

Mn-Znフェライト

電気抵抗率が高く、うず電流損の小さいフェライト材料が高周波で多用されているが、Mn-Zn系フェライトコアは金属磁性材料に比べて飽和磁束密度が低い、損失最小となる温度以上で熱暴走する恐れがある、0.5 Tを超える B_s を確保するために鉄過剰組成であり結晶粒の抵抗率が低下する、MHz帯で自然共鳴の影響を受けて損失が急増するなど、MHz帯電力変換用途への適用は容易ではない。

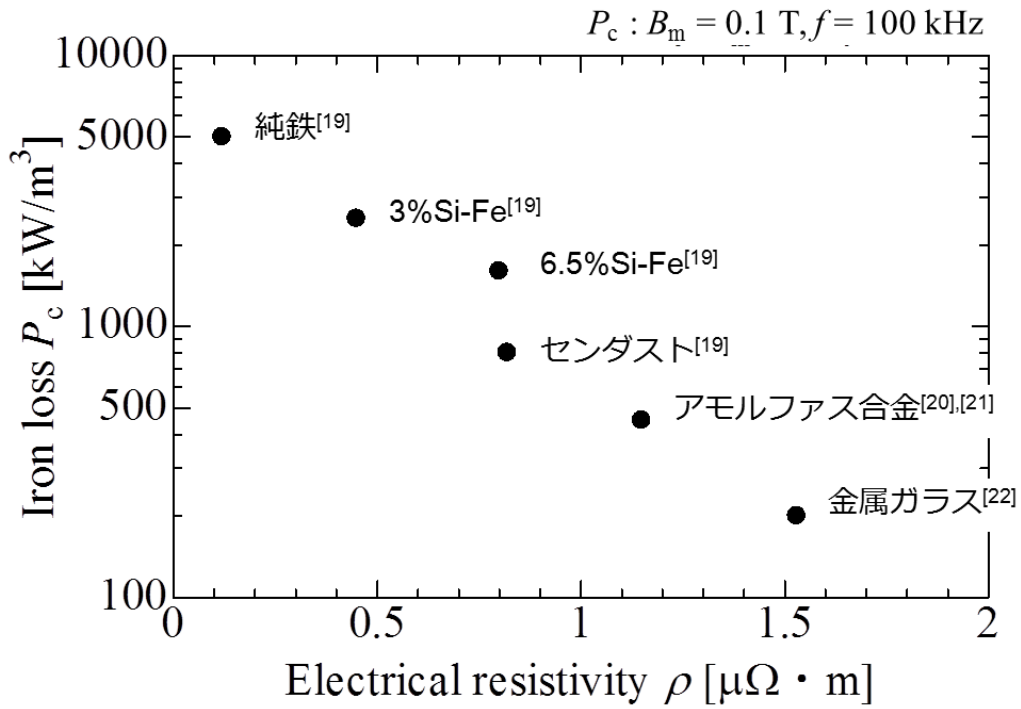


図 1.6 各種圧粉磁心の鉄損と電気抵抗率の関係

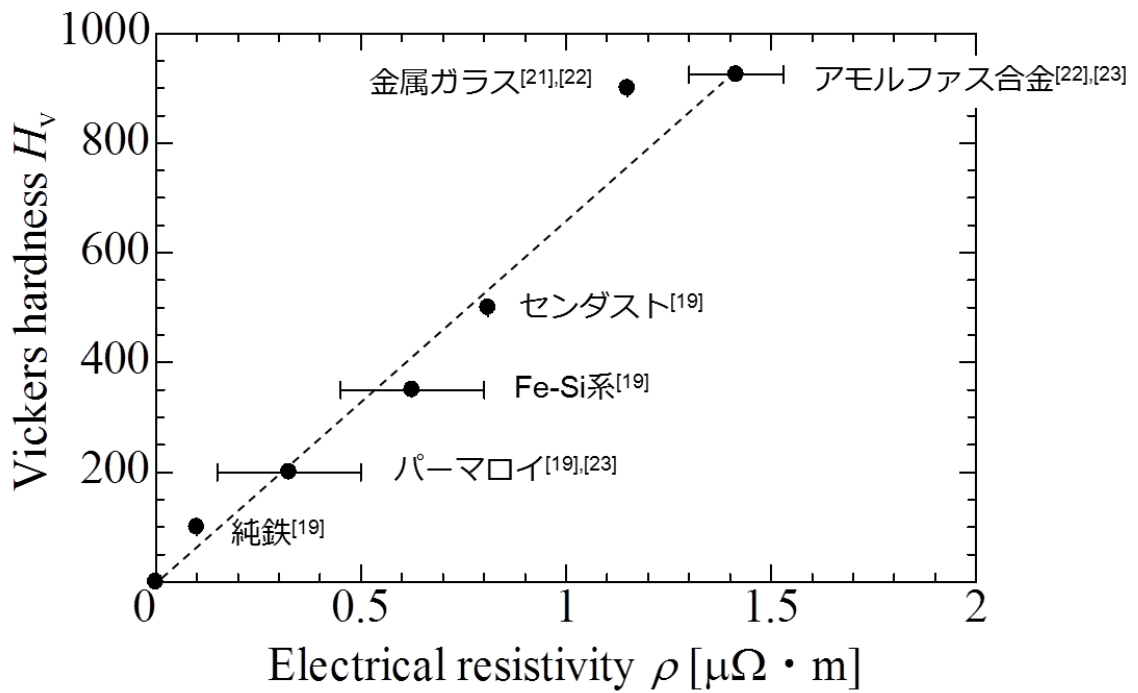


図 1.7 各種圧粉磁心材料のビッカース硬度と電気抵抗率の関係

1.3.2 GaNパワーエレクトロニクス（数MHz以上）用磁心材料の課題

ダストコア

1 MHz以上の高い周波数で使用するダストコアを実現するには、うず電流を抑制するために金属磁性粉末の粒径を数 μm 以下にする必要があるが、微細金属粉末を用いて高密度なダストコアにプレス成型することは困難である。特に、硬度の高いアモルファスや金属ガラス系金属磁性粉末を用いた場合は圧縮成形時の粉末変形が期待できず、粉末充填率を上げることがさらに困難になる。

Ni-Znフェライト

Ni-Zn系フェライトコアは $0.1\text{-}1\text{ M}\Omega\cdot\text{m}$ の高い電気抵抗率を有し、専らアナログ通信回路用フィルタ用コアとして数百MHz帯の高い周波数まで使用可能であるが、飽和磁束密度が $0.2\text{-}0.3\text{ T}$ と低く、初透磁率を大幅に越える大きな磁界下では保磁力が大きく、高周波電力変換用としての実績はほとんどない。図1.8に材料組成、結晶粒サイズおよび焼結条件を変えた様々な初透磁率を有するNi-Znフェライトの複素透磁率の周波数特性を示す^{[24][25]}。高透磁率材料は透磁率 μ' の低下と磁気損失 μ'' の増大が低い周波数で起こる。様々な初透磁率を有する材料の遮断周波数のライン（図中の破線）はSnoekの限界線と呼ばれている。共鳴周波数 f_r と初透磁率による $f_r\mu$ 積は飽和磁化 M_s に比例し、共鳴周波数 f_r と初透磁率 μ' はトレードオフの関係にある。

$$f_r\mu = \frac{\gamma}{3\pi} M_s \text{ [Hz}\cdot\text{H/m]} \quad (1.1)$$

γ はジャイロ磁気定数である。Ni-Znフェライトの飽和磁化は $0.2\text{-}0.3\text{ T}$ と低いため、 $f_r\mu$ 積が小さく、比透磁率を10程度に低く抑えたとしても100 MHz近傍に共鳴が現れ、数十MHzから磁気損失 μ'' が急増する。Ni-Znフェライトは損失の非線形性が強く、初透磁率範囲を大きく超える磁束密度振幅で動作するような電力変換応用では初透磁率範囲で評価される磁気損失 μ'' を大幅に上回る損失を生じる。

加えて、キュリー温度が 300°C 前後であるため耐熱温度も 140°C 程度に制限されることや、ホプキンソン効果のために 100°C 以上では鉄損の温度係数が正となって熱暴走するリスクがある。同様の熱暴走リスクはMn-Znフェライトも持っている。Mn-ZnフェライトやNi-Znフェライトでは、磁気回路にエアギャップを設けて実効透磁率を下げる、動作磁束密度を下げて温度上昇を緩和する、磁心冷却を施すなどの対策を行って熱暴走を避けている。

以上のように、従来の磁心材料をMHz帯以上の周波数で大きな磁束密度振幅で使用することは困難であり、超高周波SiC/GaNパワーエレクトロニクスを実現するための大きな障害になっている。

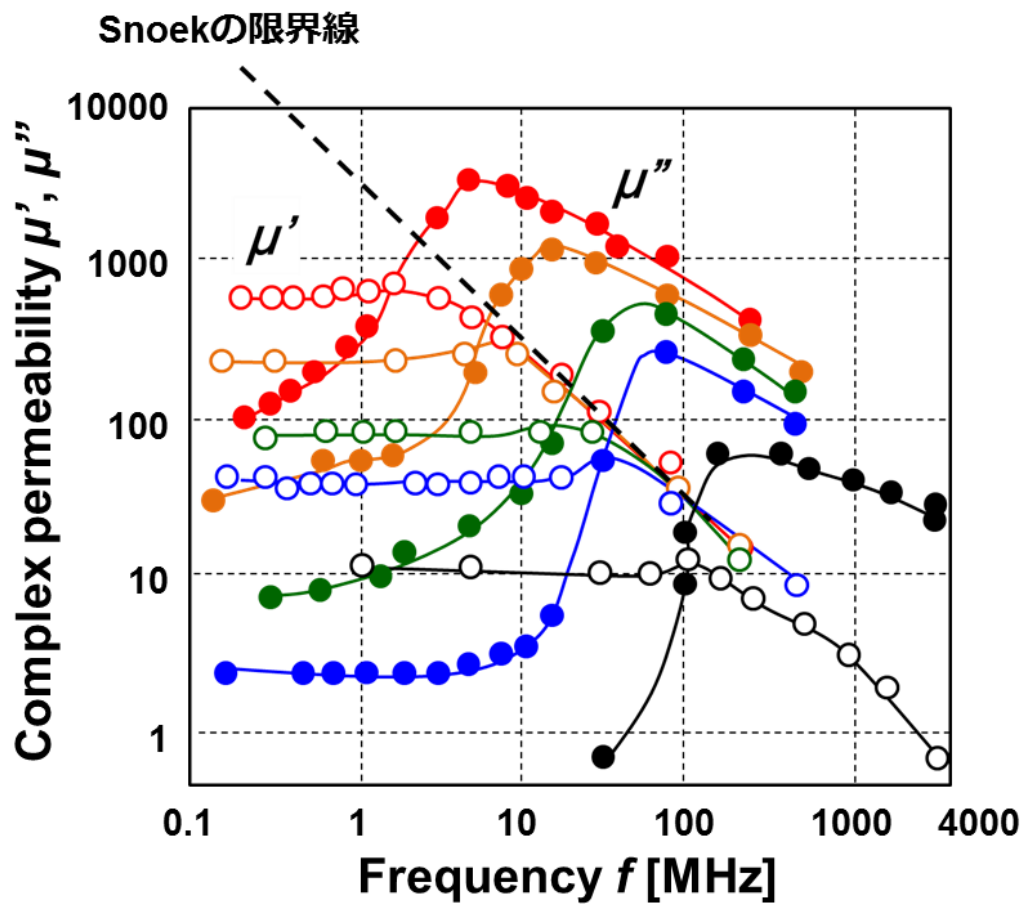


図 1.8 Ni-Zn フェライトの複素比透磁率の周波数特性^[25]

1.4 MHz帯電力用鉄系メタルコンポジット磁心

MHz帯以上の周波数で唯一の選択肢であるNi-Znフェライトに替わる新規のMHz帯電力用磁心材料として、本研究では鉄系メタルコンポジット磁心に着目した。本研究で実現を目指す鉄系メタルコンポジット磁心は非磁性耐熱樹脂中に微細な金属系球形磁性粉末を分散させた構造をキャスト法で実現しようとするものである。本方法はプレス成型によるようなコンポジット磁心中の残留圧縮歪が小さく、プレス成型に比べて装置コストの点でも有利である。

MHz帯電力用鉄系メタルコンポジット磁心の実現には、“金属系”かつ“球形”の磁性粉末の利用が必須である。“金属系”の磁性粉末を鉄系メタルコンポジット磁心に適用すると、1周期当たりの鉄損 W_{co} は(1.2)式となる。

$$W_{co} = W_{ho} + W_{eo} \quad [\text{J/m}^3] \quad (1.2)$$

ここで、 W_{ho} は1周期当たりのヒステリシス損失 $[\text{J/m}^3]$ 、 W_{eo} は1周期当たりのうず電流損失 $[\text{J/m}^3]$ である。ヒステリシス損失 W_{ho} は保磁力 H_c $[\text{A/m}]$ に比例し、うず電流損失 W_{eo} は体積抵抗率 ρ $[\Omega \cdot \text{m}]$ に比例の関係がある。保磁力は高温でのデピニング効果により温度上昇とともに減少する特長があるため、ヒステリシス損失は温度上昇に伴い減少する。さらに、金属磁性材料の電気抵抗率は温度上昇とともに増加する傾向があるため、うず電流損失は温度上昇に伴い減少する。これらより、鉄系メタルコンポジット磁心は磁化反転の機構が熱的に安定である場合、鉄損の温度係数は負となり熱暴走の危険性が少ない。

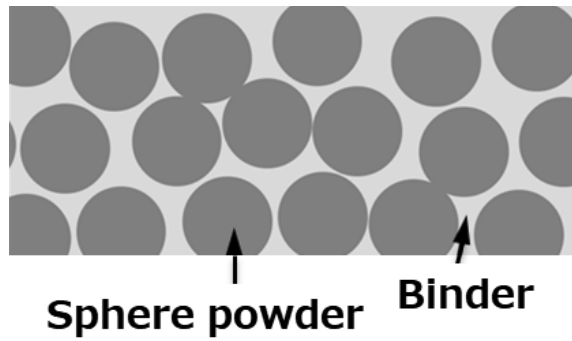
また、“球形”の磁性粉末を鉄系メタルコンポジット磁心に適用すると、図1.9に示すように各球状粉末には反磁界効果がかかり残り、静磁エネルギー E_s は(1.3)式となる。

$$E_s = K_{\text{eff}} + \frac{M_s^2}{2\mu_0} \quad [\text{J/m}^3] \quad (1.3)$$

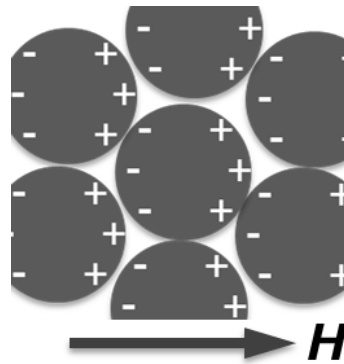
ここで、 K_{eff} は実効的な反磁界係数 ($0 < K_{\text{eff}} < 1/3$)、 M_s は飽和磁化 $[\text{T}]$ である。球形粉末の場合、静磁エネルギーの温度依存性は(1.4)式で表される。

$$E_s \cdot V \gg kT \quad [\text{J}] \quad (1.4)$$

ここで、 V は粉末体積 $[\text{m}^3]$ 、 k はボルツマン定数 $[\text{J/K}]$ 、 T は温度 $[\text{K}]$ である。熱的に安定な磁化反転であることが分かる。また、図1.10に示す飽和磁化 M_s と温度 T の関係から、フェライトに対して球状金属粉末は2倍のキュリー温度を有する。温度が高くなると磁化が消失するのは磁気エネルギーが熱エネルギーによる擾乱に負けて平衡状態を乱すためである。これより、球状金属粉末をベースにした鉄系メタルコンポジット磁心は少なくとも200°Cまでは熱的に安定であるといえる。



(a) コンポジット磁心



(b) コンポジット磁心内の反磁界効果

図1.9 コンポジット磁心とコンポジット磁心内の反磁界効果

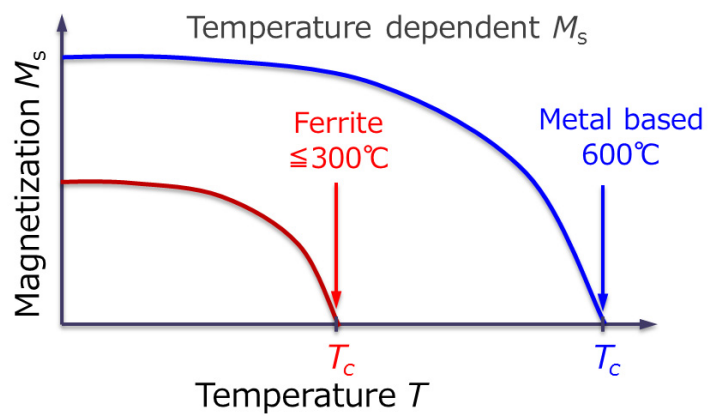


図1.10 フェライトと金属系粉末の飽和磁化と温度の関係

図 1.11 に球形金属磁性粉末を用いたコンポジット磁心材料の比透磁率と粉末体積充填率の関係を示す。図中の μ_{ir} は粉末自身の比透磁率を示す。図 1.11 は単一粒子サイズを仮定して理論的に計算したものであり、充填率 75 vol.%の f.c.c. (面心立方) 配置が最密充填となる。当然の帰結として、磁性粉末の充填率が高いほど、粉末自身の透磁率が高いほど、コンポジット磁心材料の透磁率は高くなる。

“金属系” かつ “球形” の磁性粉末の利用により、200°C 程度まで熱的に安定かつ中程度の比透磁率を有する鉄系メタルコンポジット磁心の実現が見込まれる。

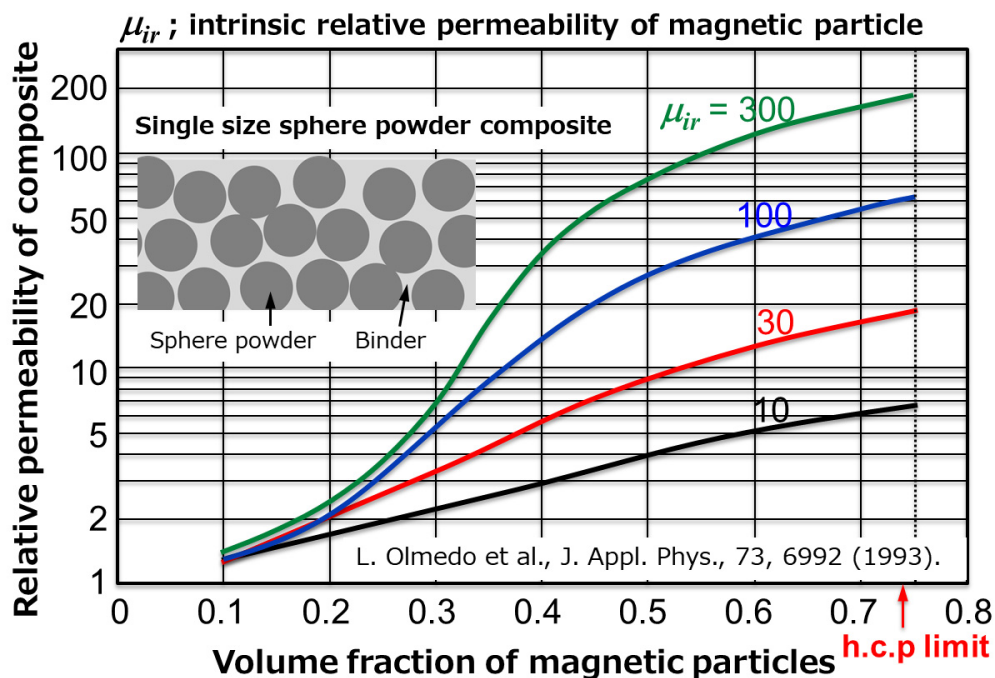


図1.11 球形金属磁性粉末を用いた鉄系メタルコンポジットの比透磁率と微粒子体積充填率の関係

1.5 鉄系メタルコンポジット磁心の研究開発の指針

鉄系メタルコンポジット磁心を構成する際に、金属磁性粉末の凝集によるクラスタ化は微細な磁性粉末を利用する利点を消失させ、クラスタが実効的に粗大な粉末として振る舞うために、図 1.12 の左図に示すように、うず電流が複数の粉末を跨いで流れ、大きなうず電流損失を発生する。複数の粉末粒子を跨いで流れる巨視的うず電流を抑制するには、

(1) 磁性粉末表面に高抵抗被膜を被覆し、粉末粒子最密充填条件でも粒子同士の電氣的接触を抑制する、

(2) 粉末充填率を下げて、非磁性樹脂で粒子同士の電氣的接触を抑制する、

が考えられるが、(2)の方法はコンポジット材料の透磁率の低下に直結する。粉末充填率を最密充填に近い状態まで高め、高透磁率と巨視的うず電流の抑制を両立するためには、(1)の粉末表面への高抵抗被膜の形成が必要である。

図 1.12 の右図に示したように、高抵抗被膜によって粉末粒子内にうず電流を閉じ込めることができた場合のコンポジット磁心のうず電流損失は(1.5)式のように示される^[26]。

$$P_{e_composite} = K \frac{(\pi d B_m f)^2}{20\rho} \text{ [W/m}^3\text{]} \quad (1.5)$$

K はコンポジット磁心中の磁性粉末体積充填率、 d [m] は粉末粒子の直径、 B_m [T] は磁心の磁束密度振幅、 f [Hz] は周波数、 ρ [$\Omega \cdot m$] は粉末粒子の電気抵抗率である。コンポジットのうず電流損失は磁性粉末体積充填率 K を一定とすれば、粉末粒子径および周波数の 2 乗に比例し、磁性粉末の電気抵抗率に反比例する。磁性粉末体積充填率 K を下げればうず電流損は小さくなるが、コンポジット磁心の透磁率も低下することになる。

うず電流がコンポジット磁心中の磁性粉末内部を還流すると仮定して計算したカルボニル鉄粉および鉄系アモルファス合金粉コンポジット磁心（粉末充填率 0.5、磁束密度振幅 $B_m = 0.1$ T）のうず電流損失の周波数特性の計算値を図 1.13 に示す。カルボニル鉄粉コンポジット磁心の場合、10 MHz 帯でうず電流損失が 1 MW/m^3 未満を満足するためにはサブ μm の粉末を導入する必要がある、鉄系アモルファス合金粉コンポジット磁心の場合、 $2 \mu\text{m}$ 以下のアモルファス合金粉を採用する必要がある。

金属系の磁性粉末を用いて MHz 帯低鉄損磁心材料を実現するには、うず電流損の抑制のために微細な粉末が必要であるが、アトマイズ法で $1 \mu\text{m}$ 以下の超微細粉末を得ることは難しい。T. Suzuki 氏らはガスアトマイズ法で $10 \mu\text{m}$ 以下の高 B_s 鉄系アモルファス合金粉やナノ結晶合金粉の作製の検討を行っている^[27]。鉄系アモルファス合金粉は Ar ガスを使用することで $10 \mu\text{m}$ 以下の粉末を作製できることや、ナノ結晶合金粉は He ガスを使用した場合に $10 \mu\text{m}$ 以下の粉末の収率が一番良くなることを述べているが量産化には至

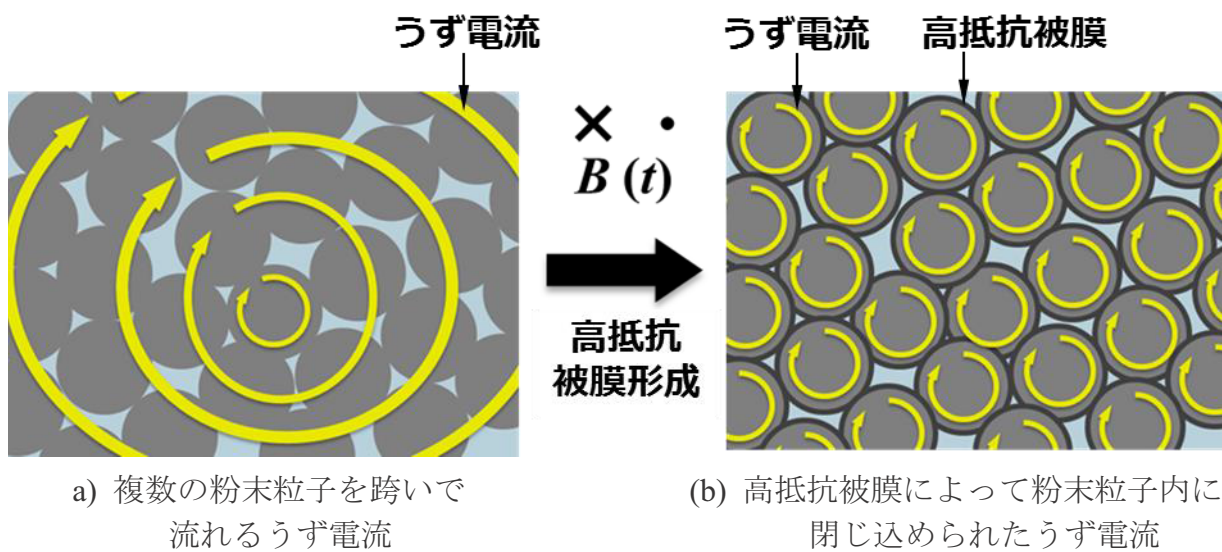
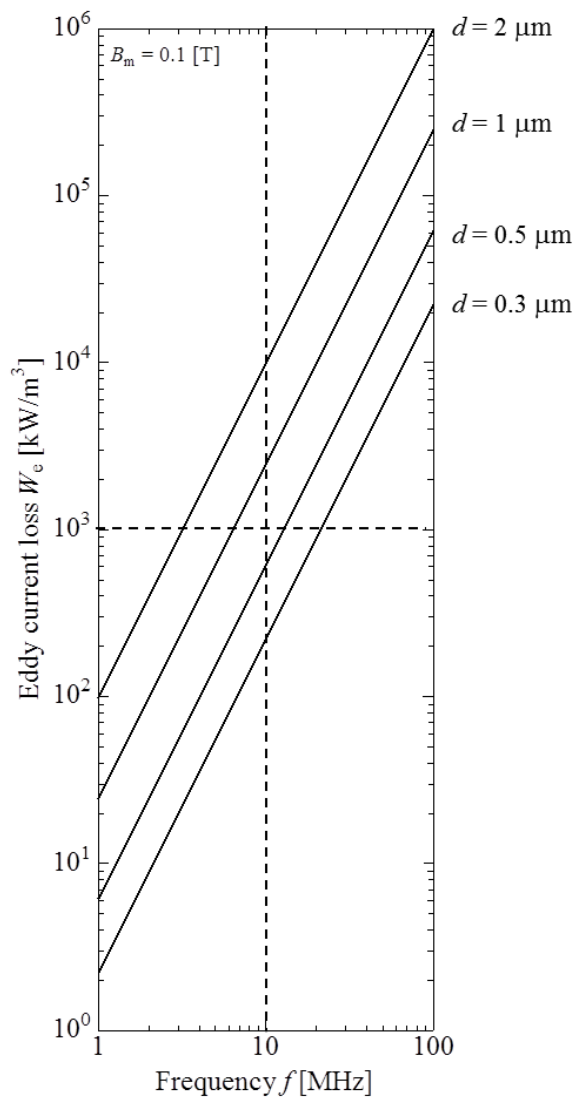


図 1.12 鉄系コンポジット磁心中のうず電流

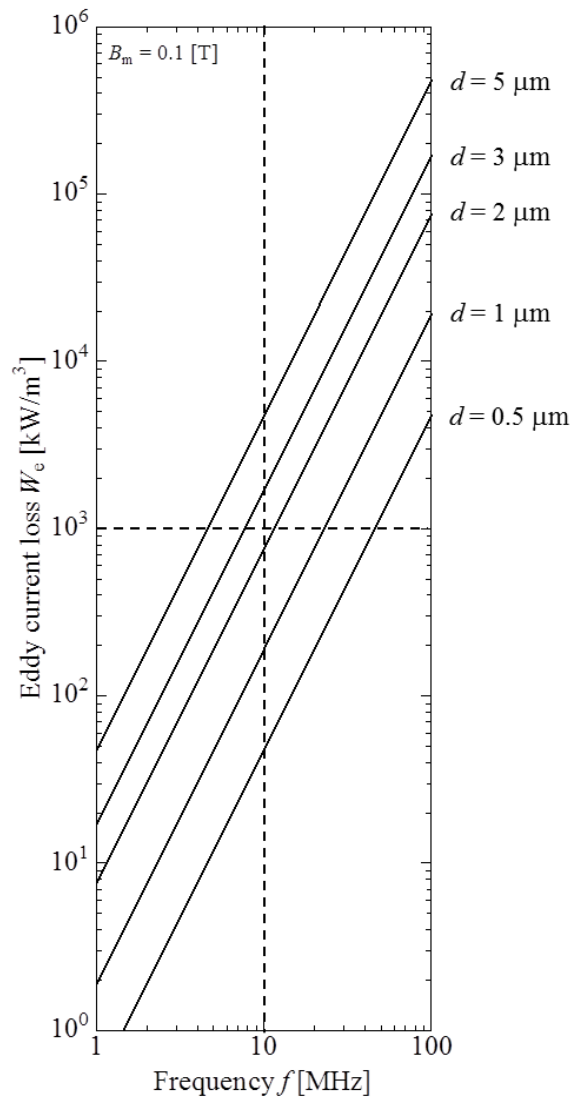
っていない。

化学合成でアモルファス合金ナノ粒子を析出させる方法が島田氏らによって報告されているが、合金組成が Fe-(P)-B 系や Fe-Co-B 系に限定され、工業的に量産化の目途もたっていないのが実情である^{[28],[29],[30]}。また、サブ μm 粉末は合成時に凝着の課題があり、磁心材料に使用するまでには課題が存在する。

本研究では、工業的に量産されている軟磁性金属磁性粉末の中で 1-3 μm の微細粉末サイズを選択できるカルボニル鉄粉と鉄系アモルファス合金粉を採用した。CIP は $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の熱分解により作製され、10 μm 以下の微細粉末が容易に作製できる。(詳細は 2.2.1.1) 一方で、数 μm サイズの鉄系アモルファス合金粉は、SWAP (Spinning Water Atomization Process) 法により量産を可能にしている。これは、アモルファス粉末を水アトマイズ法で製造する場合に問題となる合金溶湯からの急冷速度を下げないために、旋回水流を使用しているためである。急冷速度が下がると結晶化しアモルファス合金粉を作製できないことに起因する。(詳細は 2.2.2.1 に記載)



(a) カルボニル鉄粉



(b) 鉄系アモルファス合金粉

図 1.13 鉄系メタルコンポジットのうず電流損失

1.6 MHz 帯電力用鉄系メタルコンポジット磁心の競合研究

1 MHz 以下の電力用鉄系メタルコンポジット磁心は多くの論文発表があるものの、MHz 帯以上を志向した論文発表はまだ少ない。表 1.1 に 3 年以内に報告された MHz 帯電力用鉄系メタルコンポジット磁心の競合研究を示す^{[31],[32]}。鉄系メタルコンポジット磁心の詳細は 3 章で述べるため簡潔に述べる。Georgia Institute of Technology の M. L. F. Bellaredj 氏らはカルボニル鉄粉 (CIP) を用いたエポキシ樹脂とのコンポジット磁心について報告しており^[31]、3 章で示すカルボニル鉄粉の鉄系メタルコンポジットとほぼ同等の特性を示している。また、Virginia Tech の Y. Yan 氏らは 10 μm サイズの Ni-Fe 球形粉と 23 μm 厚の鉄系アモルファス合金薄帯の Metglas 扁平粉を混合してコンポジットを製作しているが^[32]、MHz 帯で使用するには扁平粉末のサイズが粗大かつ厚いためうず電流損失が大きいものと考えられる。また、3 章で示す鉄系アモルファス球形粉末コンポジット磁心と比透磁率の周波数特性を同じ比透磁率である 10 の材料で比較すると、鉄系アモルファス球形粉末コンポジット磁心のほうが MHz 帯以上の磁気損失 (μ'') が 1 桁近く小さく、MHz 帯以上で使用するには微細粒子の採用が必須であることがわかる。

表 1.1 3 年以内に報告された MHz 帯以上を志向した競合研究

Author(s)	Journal, Vol.(No.), Paper-ID, Year	Topic
M. L. F. Bellaredj <i>et al.</i> (Georgia Inst. Tech.)	<i>Jour. of Phys. D-Appl. Phys.</i> , 50 (45), 455001, 2017.	CIP based composite $\mu' = 5.2 - 5.6$ @100MHz $\tan\delta = 0.09 - 0.1$ @100MHz
Yi Yan <i>et al.</i> , (Virginia Polytech. Inst. and State Univ.)	<i>IEEE Trans. Magn.</i> , 54 (1), 2800106, 2018.	Ni-Fe powder/Fe-AMO flake composite

1.7 研究目的

本研究は、鉄系微細磁性粉末／非磁性耐熱樹脂からなる MHz 帯電力用鉄系メタルコンポジット磁心を試作し MHz 帯スイッチング電源への適用により開発材料の有用性を実証することを目的に行ったものである。金属系の磁性粉末を用いて MHz 帯低鉄損磁心材料を実現するには、うず電流損の抑制のために微細な粉末の採用と粉末表面への高抵抗被膜形成が必要である。

本論文では、磁性粉末への高抵抗被膜形成としてシリカコーティング、表面酸化および二段階酸溶液処理の三種類の高抵抗被膜形成法を検討し、鉄系メタルコンポジット磁心に適用することにより高抵抗被膜形成の有効性の実証を行った結果を示す。さらに、MHz 帯スイッチング電源への適用を通して、本研究で試作開発した鉄系メタルコンポジット磁心材料の有用性について述べる。

1.8 本論文の構成

本論文は、全 5 章で構成されている。以下に本論文の概要を示す。

第 1 章「緒言」では、次世代パワーエレクトロニクスの現状と、磁心材料の視点で整理した課題を述べる。

第 2 章「磁性粉末と高抵抗被膜形成」では、鉄系メタルコンポジット磁心に採用した微細鉄系磁性粉末の材料物性と磁性粉末への高抵抗被膜処理について述べる。高抵抗被膜処理は、シリカコーティング、大気中表面酸化および二段階酸溶液処理表面修飾の三種類の高抵抗被膜形成法について述べる。

第 3 章「高抵抗被膜付鉄系メタルコンポジット磁心」では、第 2 章で述べた高抵抗被膜処理後の磁性粉末を用いた鉄系メタルコンポジット磁心の作製方法および諸特性について述べる。さらに、鉄系メタルコンポジット磁心の高透磁率化のため、異なる 2 種類の粒子径の磁性粉末を用い体積充填率の向上および反磁界効果の低減の検討を行った結果についても述べる。

第 4 章「MHz 帯スイッチング電源への適用による開発磁心材料の有用性の検討」では、高抵抗被膜付鉄系メタルコンポジット磁心の中でも優れた特性を示す、表面酸化鉄系アモルファス合金粉を用いた単一粒子鉄系メタルコンポジット磁心を用い、MHz 帯スイッチング電源への適用による開発磁心材料の有用性について述べる。

第 5 章「結言」では、本論文で明らかとなった事項について述べる。

1 章 参考文献

- [1] 環境省 HP : “「地球温暖化対策計画」の閣議決定について (別添資料 1 : 地球温暖化対策計画 (平成 28 年 5 月 13 日閣議決定)) ”,
<https://www.env.go.jp/press/files/jp/102816.pdf>, accessed on Nov. 3, 2018.
- [2] 外務省 HP : “2015 G7 エルマウ・サミット首脳宣言”,
http://www.mofa.go.jp/mofaj/ecm/ec/page4_001244.html, accessed on Nov. 3, 2018.
- [3] Antonio León-Masich, Hugo Valderrama-Blavi, Josep María Bosque-Moncusí, and Luís Martínez-Salamero, “Efficiency comparison between Si and SiC-based implementations in a highgain DC-DC boost converter”, *IET POWER ELECTRON.*, Vol.8, No.6, pp. 869-878 (2015).
- [4] H. Wang, A. M. H. Kwan, Q. Jiang, and K. J. Chen, “A GaN pulse width modulation integrated circuit for GaN power converters,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 62, no. 4, pp. 1143–1149 (2015)
- [5] Y. Wang, W. Kim, Z. Zhanf, J. Calata, K.D.T. Ngo, “Experience with 1 to 3 Megahertz Power Conversion Using eGaN FETs”, 2013 Twenty-Eighth Annual IEEE Applied Power Electronics Conference and Exposition (APEC), pp. 532-539 (2013)
- [6] M. Harrison, “The future of power electronic design,” in *Proc. IEEE Appl. Power Electron. Conf. Expo. (APEC) Plenary Sessions*, Long Beach, CA USA, 2016, accessed on Mar. 10, 2017. [Online]. Available:
- [7] NEDO : 次世代の電力社会を担う「SiC パワー半導体」が、鉄道車両用インバータで実用化
<http://www.nedo.go.jp/hyoukabu/articles/201706sic/pdf/201706sic.pdf>, accessed on Nov. 1, 2018.
- [8] NEDO : 世界初、SiC を適用した MMC 型 HVDC 変換セルの技術検証を実施
http://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_100919.html, accessed on Nov. 1, 2018.
- [9] NEDO : nano tech 2017 エレクトロニクス分野 事業紹介パンフレット
<http://www.nedo.go.jp/content/100861187.pdf>, pp. 11, accessed on Nov. 1, 2018.
- [10] 上田哲三, 高橋理, 海本博之, 神澤好彦, 澤田和幸, 山崎晃, “車載応用に向けての磁性体パワーデバイス—GaN, SiC”, *Panasonic Technical Journal*, Vol. 61, No. 1 (2015)
- [11] トヨタ自動車 HP : “トヨタ自動車, 新素材 SiC による高効率パワー半導体を開発”
—1 年以内に走行実験を開始. 将来的にハイブリッド車の燃費 10 % 向上を目指す—
<http://newsroom.toyota.co.jp/en/detail/2657262>, accessed on Nov. 3, 2018.

- [12] D. Kinzer, “Breaking Speed Limits with GaN Power ICs” in *Proc. IEEE Appl. Power Electron. Conf. Expo. (APEC) Plenary Sessions*, Long Beach, CA USA, 2016, accessed on Nov. 3, 2018
- [13] A. J. Hanson, J. A. Belk, S. Lim, D. J. Perreault, and C. R. Sullivan, “Measurements and performance factor comparisons of magnetic materials at high frequency,” *IEEE Trans. Power Electron.*, vol. 31, no. 11, pp. 7909–7925, Nov. 2016.
- [14] 戸川治朗：“スイッチング電源のコイル／トランス設計”，CQ 出版株式会社, pp. 55-74, (2012)
- [15] 公益社団法人 日本磁気学会, 磁気便覧, 丸善出版株式会社, pp.204-213 (2016)
- [16] 日立金属株式会社, アモルファス合金薄帯 Metglas® カタログ (2014)
- [17] M. Yagi, I. Endo, I. Otsuka, H. Yamamoto, R. Okuno, H. Koshimoto, A. Shintani, : “Magnetic properties of Fe-based amorphous powder cores produced by a hot-pressing method”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 215-216, pp.284-287 (2000)
- [18] 濱欠裕貴, 藤井重男：“放電プラズマ焼結法によるナノ結晶圧粉磁心の開発”, *日立金属技法*, 21, pp.39-44 (2015)
- [19] 公益社団法人 日本磁気学会, 磁気便覧, 丸善出版株式会社, pp.243-249 (2016)
- [20] 大塚勇, 前田優, 石山和志, 八木正昭, 紛体および粉末冶金, 56, pp.563-567 (2009)
- [21] 大塚勇, まぐね/Magnetics Jpn, Vol. 8, No.4, pp.192-200 (2013).
- [22] 水嶋隆夫, 小柴寿人, 内藤豊, 井上明久, 紛体および粉末冶金, 54, pp.768-772 (2007)
- [23] 井上明久, 新機能材料 金属ガラスの基礎と産業への応用, 株式会社テクノシステム, pp.522-528 (2009)
- [24] 太田啓造：“磁気工学の基礎Ⅱ”, 共立全書, pp. 362
- [25] 島田寛：磁性材料・磁気工学入門
http://www.toei-tc.co.jp/yshimada/shimada_note_07.html, accessed on Nov. 3, 2018.
- [26] S. Sugahara, K. Yamada, M. Edo, T. Sato, K. Yamasawa, “90% High Efficiency and 100-W/cm³ High Power Density Integrated DC-DC Converter for Cellular Phones”, *IEEE Transactions on Power Electronics*, Vol.28, No.4, pp.1994-2004 (2013)
- [27] T. Suzuki, P. Sharma, L. Jiang, Y. Zhang, A. Makino, “Fabrication and Properties of Under 10 μm Sized Amorphous Powders of High B_s Soft Magnetic Alloy for High-Frequency Applications”, *IEEE Transactions on Magnetics*, Vol. 54, No. 11, 2801705 (2018)
- [28] Y. Shimada, Y. Endo, M. Yamaguchi, S. Okamoto, O. Kitakami, Y. Imano, H. Matsumoto and S. Yoshida: “Synthesis and magnetic softness of sub-micron amorphous particles”, *Journal of the Magnetics Society of Japan*, Vol. 34, No. 3, pp.220-225 (2010)

- [29] Y. Shimada, Y. Endo, M. Yamaguchi, S. Okamoto, O. Kitakami, “Amorphous Submicron Particle Chains With High Permeability”, *IEEE Transactions on Magnetics*, Vol. 47, No. 10, pp. 2831-2834 (2011)
- [30] 菱田佳世子, 杉村佳奈子, 佐藤敏郎, 曾根原誠, “サブミクロン Fe-Co-B 三元系アモルファス磁性微粒子の合成”, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会 講演予稿集, 8a-C24-1, pp.14-111 (2017)
- [31] M. L. F. Bellaredj, S. Mueller, A. K. Dacis, Y. Mano, P. A. Kohl, M. Swaminathan, “Fabrication, characterization and comparison of composite magnetic materials for high efficiency integrated voltage regulators with embedded magnetic core micro-inductors”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 50, No. 45, 455001 (2017)
- [32] Y. Yan, W. Sun, S. Gao, T. Ge, K. D. T. Ngo, Guo-Quan Lu, “Design, Fabrication, and Characterization of a Low-Temperature Curable Magnetic Composite for Power Electronics Integration”, *IEEE Transactions on Magnetics*, Vol. 54, No. 1 (2018)

第 2 章 磁性粉末

2.1 はじめに

本研究は MHz 帯以上のスイッチング周波数で動作する SiC/GaN パワーデバイス DC-DC コンバータの搭載を目指し, MHz 帯以上の周波数で実質的なベンチマーク鉄心である Ni-Zn フェライトを代替する鉄系メタルコンポジット磁心材料の開発を目的に行ったものである. 本研究で検討した鉄系メタルコンポジット磁心材料は飽和磁化の高い微細な軟磁性金属粉末と樹脂バイндаからなる複合材料であり, 高い飽和磁束密度と微細金属磁性粉末による低いうず電流損を両立しようとするものである. また, 磁性粉末を鉄系メタルコンポジット磁心に用いる際は, 飽和磁化や透磁率の向上を目的に, 粉末充填率を高める必要があるが, 最密充填以下の充填率の場合でも粉末同士の金属接触により粒子を跨いでうず電流が流れるため, 粒子表面への高抵抗被膜処理は必須となる.

本章では, 高飽和磁化の軟磁性金属粉末としてカルボニル鉄粉および鉄系アモルファス合金粉に着目し, これらの粉末自身の材料物性について述べる. また, 磁性粉末への高抵抗被膜処理として, シリカコーティング, 大気中表面酸化処理, 酸溶液処理表面修飾の 3 種類の方法について述べる.

2.2 鉄系磁性粉末

金属系の磁性粉末を用いて MHz 帯低鉄損磁心材料を実現するには, うず電流損の抑制のために微細な粉末が必要であるが, アトマイズ法で $1\ \mu\text{m}$ 以下の超微細粉末を得ることは難しい. また, 化学合成でアモルファス合金ナノ粒子を析出させる方法が報告されているが, 合金組成が Fe-(P)-B 系に限定され, 工業的に量産化の目途もたっていないのが実情である^[1]. (詳細は 1.5 節に記載)

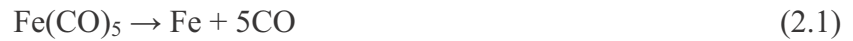
本研究では, 工業的に量産されている軟磁性金属磁性粉末の中で $1\text{-}3\ \mu\text{m}$ の微細粉末サイズを選択できるカルボニル鉄粉と鉄系アモルファス合金粉を採用した.

2.2.1 カルボニル鉄粉

本項では, BASF 社製非還元カルボニル鉄粉 (以下, CIP) の諸特性について述べる.

2.2.1.1 カルボニル鉄粉の製造法

図 2.1 に CIP の製造工程^[2] を示す。CIP は高純度に精製したペンタカルボニル鉄 ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) を熱分解することにより得られる。ペンタカルボニル鉄は Fe と CO ガスを高温高圧下で反応させることにより得られる。



CIP は下記の反応による炭化物と酸素を含む。炭化物はアンモニアが微量に存在すると減少する。この際に粉末には窒素が含まれる^[3]。

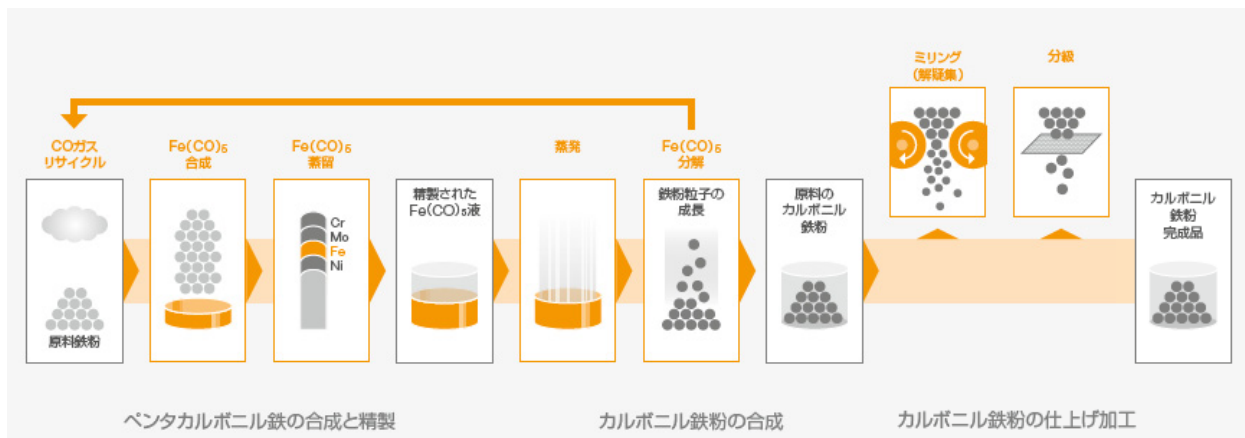


図 2.1 カルボニル鉄粉の製造工程^[2]

2.2.1.2 カルボニル鉄粉の仕様

表 2.1 に CIP の仕様を示す。CIP の組成は主に鉄であり、その他に炭素、窒素、酸素が混入した鉄微粒子であることが分かる。これは、製造時の熱分解プロセスによって混入するものである。分級処理された量産非還元 CIP で最も小さなメディアン径は $1\ \mu\text{m}$ であり、本研究ではメディアン径 $1.6\ \mu\text{m}$ 粉末を採用した。非還元 CIP の飽和磁化は $2\ \text{T}$ であり、金属磁性粉末の中でも高い飽和磁化を有する。しかし、電気抵抗率が低いため、鉄系メタルコンポジット磁心材料に用いるには磁性粉末表面に高抵抗被膜を形成しうず電流を粒子内部に閉じ込めることが必須である。

表 2.1 カルボニル鉄粉の仕様

Composition wt.% ^[2]	98.2Fe-0.7C-0.7N-0.4O
Mean diameter ^[2]	$1.6\ \mu\text{m}$
Saturation magnetization	$2\ \text{T}$ (200 emu/g) measured using VSM
Coercive force	$240\ \text{A/m}$ (3 Oe) measured using Coercivity-Meter
Powder resistivity	$0.1\ \mu\Omega \cdot \text{m}$

2.2.1.3 カルボニル鉄粉の表面分析

2.2.1.3(1) カルボニル鉄粉の観察

図 2.2 に CIP の電界放出型走査電子顕微鏡 (Field Emission-Scanning Electron Microscope : 以下 SEM) (株式会社日立ハイテクノロジーズ : SU8000) を用いて観察した SEM 像を示す. ほとんどの粒子が球形状であり, 表面には複数の凹凸が存在する.

図 2.3 に CIP の断面構造を示す. 熱分解プロセスにおいて球状の鉄の層が核の上に形成することによりオニオンスキン構造が観察される^[2].

小枝ら^[2]は STEM による CIP の結晶構造観察, ならびに電子線ホログラフィーによる磁気構造の観察を行った. 図 2.4 に CIP の STEM 像, 図 2.5 に電子線ホログラフィー像を示す. 図 2.4 より, CIP は 20 nm 程度の結晶子で構成されており, 微結晶構造を有することが分かる. また, 図 2.5 より CIP は表面磁極を有さないボルテックスの磁気構造を取ることが分かる. CIP がボルテックス磁気構造を示すのは, 微結晶構造, オニオンスキン構造および球形状を有していることから静磁エネルギーを下げるためにボルテックス磁気構造を取るものと考えられる. このような磁気構造を取ることから, 多数の粒子が磁氣的に結合することを防ぎ, CIP を鉄系メタルコンポジット磁心材料に用いた際に分散性の良い複合材料が作製できるものと考えられる.

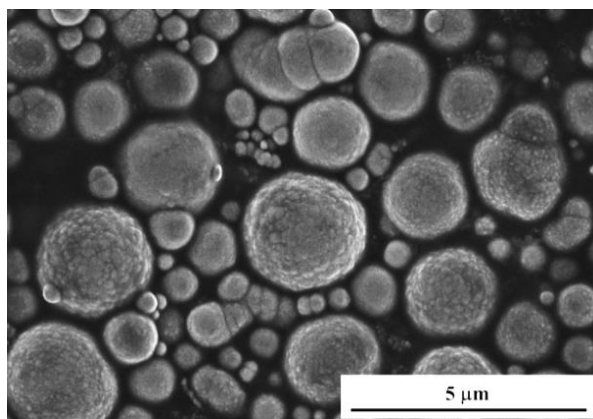
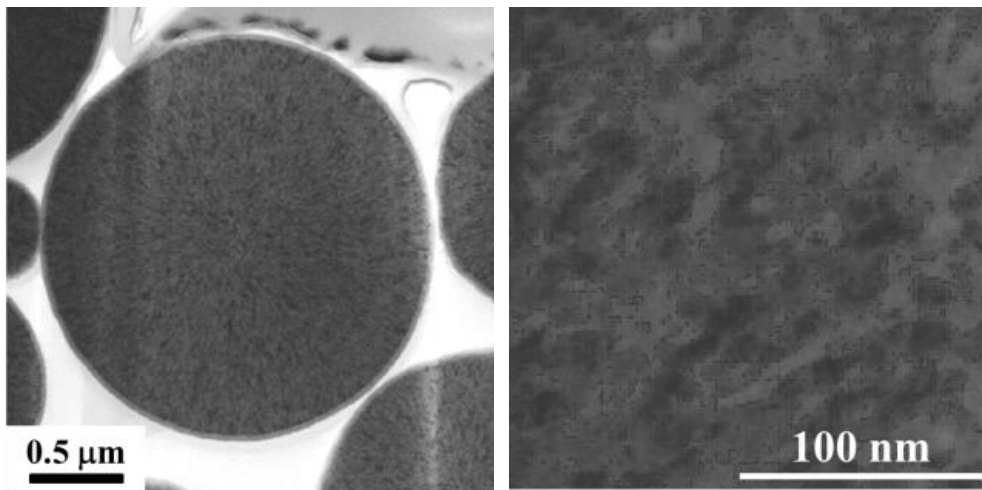


図 2.2 カルボニル鉄粉の SEM 像



図 2.3 カルボニル鉄粉の断面構造^[2]



(a) 断面 STEM 像

(b) (a)の拡大図

図 2.4 カルボニル鉄粉の STEM 像^[3]

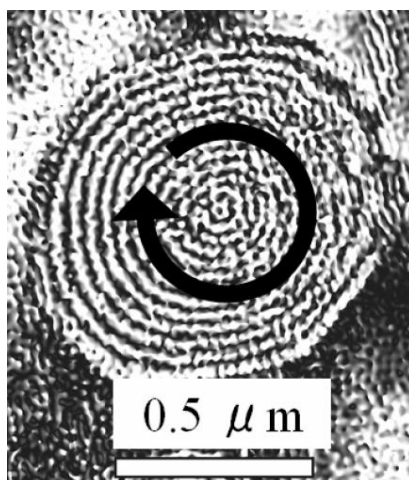


図 2.5 カルボニル鉄粉の電子線ホログラフィー像^[3]

2.2.1.3(2) カルボニル鉄粉の粉末 X 線回折パターン

図 2.6 に X 線回折装置 (X-ray Diffraction: 以下 XRD) (株式会社 RIGAKU: RINT2200V) を用いて測定した粉末 X 線回折パターンを示す. X 線には CuK α 線が用いられている. 図 2.6 より 2 点回折ピークが確認でき, 44°は α -Fe の(110)面で 62°は α -Fe の(200)面のピークである. (2.5)式にシェラーの式を示す.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad [\text{m}] \quad (2.5)$$

D は結晶子サイズ[m], K は形状因子, λ は X 線の波長[m], β は半値幅[rad], θ はブラッグ角[rad]であり, 形状係数 $K = 1$, X 線の波長 $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$ である. (110)面のピークより, (2.5)式のシェラーの式から結晶子サイズを算出すると, 結晶子サイズは約 9 nm となり, 図 2.4 で示した STEM 像から得られた結晶子サイズともおよそ一致することを確認した. X 線回折からも微細な結晶粒を有することが示唆された.

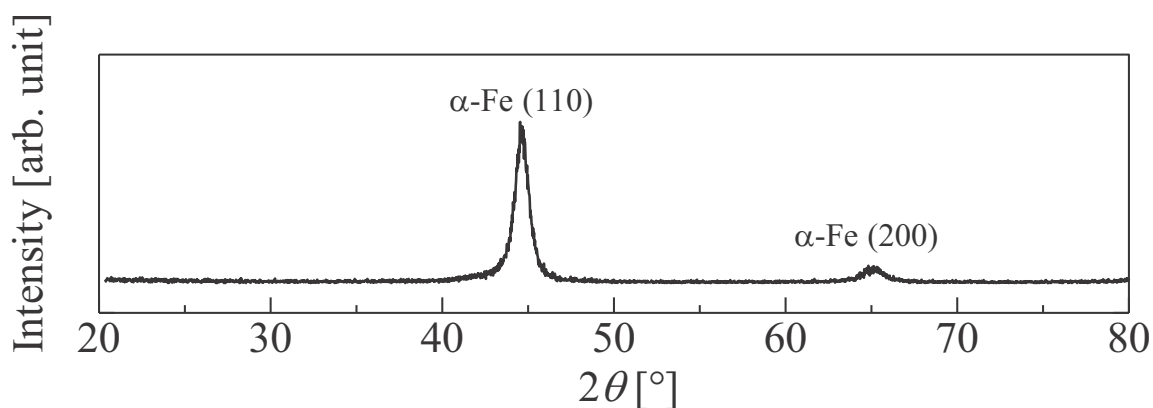


図 2.6 カルボニル鉄粉の X 線回折パターン

2.2.1.3(3) カルボニル鉄粉の X 線光電子分光分析

図 2.7 に X 線電子分光分析装置 (X-ray photoelectron spectroscopy : 以下 XPS) (アルバック・ファイ株式会社 : QuanTera II) を用いて評価したカルボニル鉄粉表面の価電子帯スペクトルの実測値および鉄系化合物の価電子帯スペクトルの文献データ^[4]を示す. 文献データより, マグネタイト (Magnetite : Fe_3O_4) は 0 eV 付近に特徴的なピークを有する. 一方で, ヘマタイト (Hematite : Fe_2O_3) は 3 eV 付近にピークを有するとともに, 13 eV 付近にブロードなピークを有する. カルボニル鉄粉の価電子帯スペクトルにはマグネタイトに特徴的な 0 eV 付近のピークが確認でき, カルボニル鉄粉表面はマグネタイトの自然酸化膜を有していることが分かる^[5].

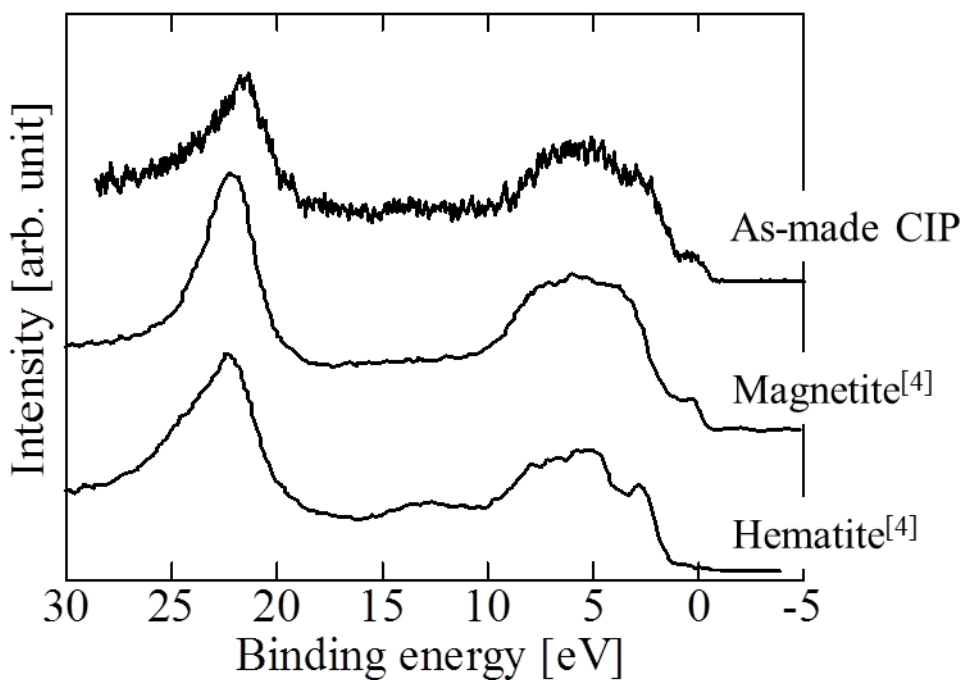


図 2.7 カルボニル鉄粉表面の価電子帯スペクトル

2.2.1.4 カルボニル鉄粉の磁気特性

2.2.1.4(1) カルボニル鉄粉の静磁化特性

図 2.8 に振動試料型磁力計 (Vibrating Sample Magnetometer : 以下 VSM) (理研電子株式会社 : BHV-55) を用いて測定したカルボニル鉄粉の静磁化特性を示す. 図 2.8 よりカルボニル鉄粉の飽和磁化は 2 T (200 emu/g) である.

2.2.1.4 (2) カルボニル鉄粉の保磁力

自動計測保磁力計 (H_c メーター) (東北特殊鋼株式会社 : K-HC1000) を用いてカルボニル鉄粉の保磁力を測定すると, 240 A/m (3 Oe) と低保磁力を有する磁性粉末であることが明らかとなった. 低保磁力を有する理由は結晶構造が数十 nm 程度の微結晶構造を有するためであり, G. Herze の random anisotropy model によれば, 臨界結晶子サイズよりも小さい微結晶組織では結晶子サイズの縮小とともに結晶磁気異方性が小さくなり, CIP において体心立方晶 Fe 由来の結晶磁気異方性の減少が低保磁力の大きな要因であると考えられる^[6].

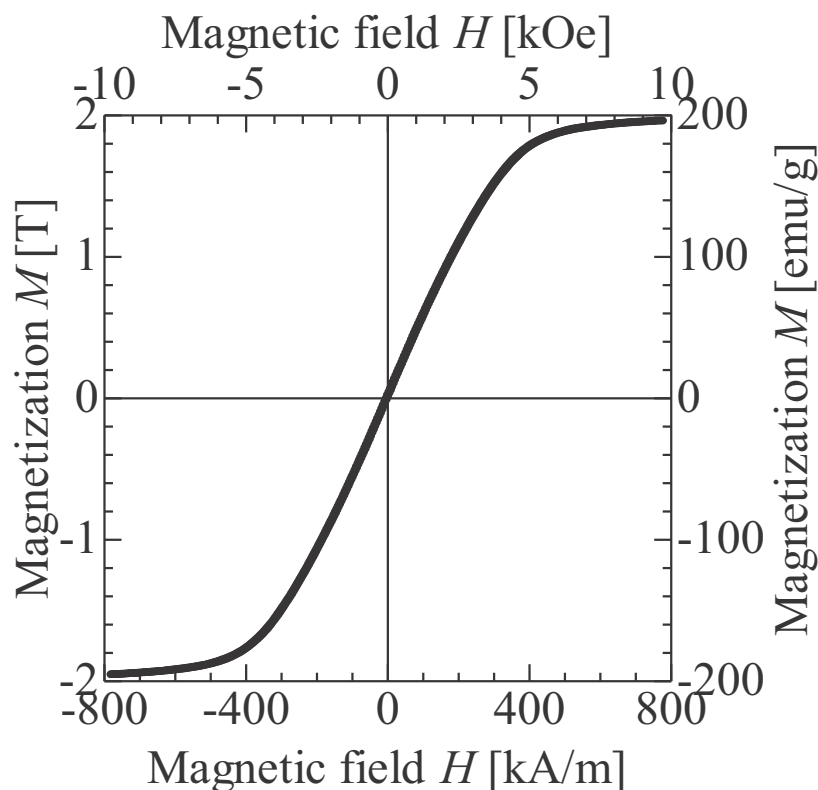


図 2.8 カルボニル鉄粉の静磁化特性

2.2.2 鉄系アモルファス合金粉

本項では、EPSON ATMIX 社製鉄系アモルファス合金粉（以下、Fe-AMO 合金粉）の諸特性について述べる。

2.2.2.1 鉄系アモルファス合金粉の製造法

金属系磁性粉末の製造に用いられるアトマイズ法は主にガスアトマイズ法と水アトマイズ法に分けられる。図 2.9 に水アトマイズ装置を示す。装置上部のタンディッシュノズルから熔融金属を滴下し、高圧水を噴射して熔融金属の粉碎および冷却凝固を瞬時に伴う粉末製造法であり、平均メディアン径 $D_{50} = 2\text{-}10 \mu\text{m}$ の微細な粉末の製造を可能にする^[8]。

本研究で用いた Fe-AMO 合金粉は SWAP^[9]（Spinning Water Atomization Process）法と呼ばれる方法で製造される。アモルファス粉末を水アトマイズ法で製造する場合に問題となるのは合金溶湯からの急冷速度であり、急冷速度が低いと結晶化した粉末が生成されるためにアモルファス粉末の収率が著しく低下する。この問題を解決したのが図 2.10 に示した SWAP と呼ばれる方法で、合金溶湯の急冷速度の低下を避けるために旋回水流（Spinning Water）を使用する。

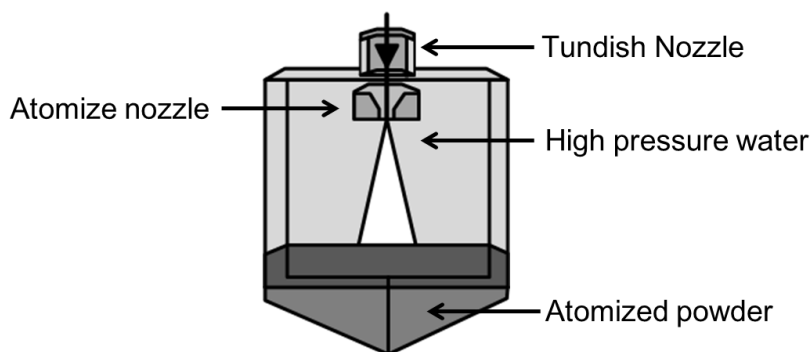


図 2.9 水アトマイズ装置^[7]

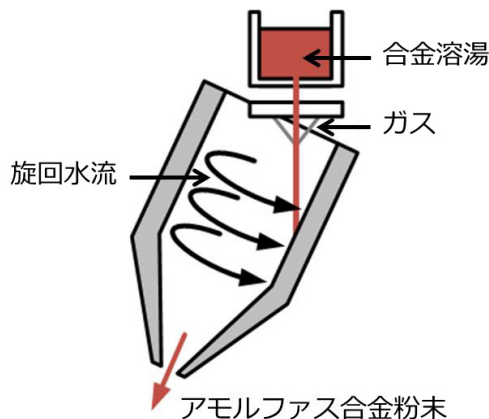


図 2.10 SWAP 法による Fe-AMO 粉末の作製^[9]

2.2.2.2 鉄系アモルファス合金粉の仕様

水アトマイズ法で製造される金属粉末の粒度分布はほぼ正規分布に近く、メッシュサイズの異なる篩によって粗大粒子、中サイズ粒子、微細粒子のように数段階の分級処理によってサイズ分けされる。EPSON ATMIX 社の Fe-AMO 合金粉末の場合、分級処理された粉末の最も小さなメディアン径は 2-3 μm であり、本研究ではメディアン径 2.4 μm 粉末を採用した。

表 2.2 に Fe-AMO 合金粉の仕様を示し、図 2.11 にメディアン径 2.4 μm の Fe-AMO 合金粉の粒度分布を示す。Fe-AMO 合金粉は Fe-Si-B-Cr-C 五元系合金粉である。Fe-AMO 合金粉はフェライトと比較すると飽和磁化が高く、粉末保磁力が小さい利点がある。さらに、電気抵抗率が結晶系合金よりも高く、微細な粉末を採用し表面に高抵抗被膜を形成してうず電流を粉末内部に閉じ込めることができれば、コンポジット化した際のうず電流損失の低減が期待される。なお、磁歪定数は製造メーカーである EPSON ATMIX 社から公表されていないが、合金組成から 10 ppm オーダーであると予想される。

表 2.2 鉄系アモルファス合金粉の仕様

Composition wt.%	87.83Fe-6.59Si-2.54B-2.53Cr-0.51C
Mean diameter	2.4 μm
Saturation magnetization	1.25 T (142 emu/g), measured using VSM
Powder coercive force	128 A/m (1.6 Oe) measured using Coercivity-Meter
Powder resistivity	1.3 $\mu\Omega \cdot \text{m}$

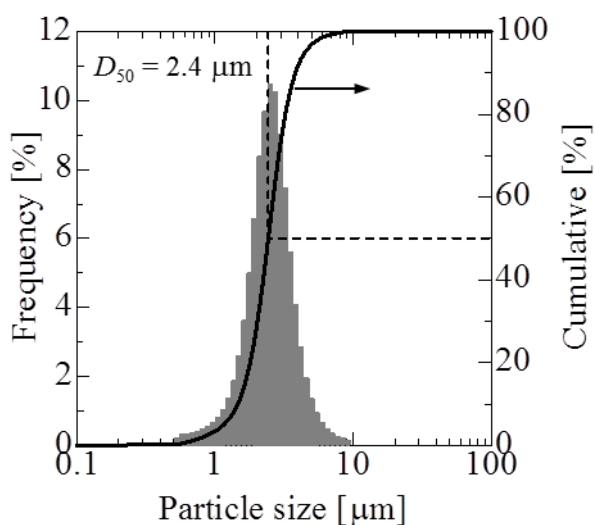


図 2.11 鉄系アモルファス合金粉の粒度分布

2.2.2.3 鉄系アモルファス合金粉の表面分析

2.2.2.3 (1) 鉄系アモルファス合金粉の観察

図 2.12 に Fe-AMO 合金粉の電界放出型走査電子顕微鏡 (Field Emission-Scanning Electron Microscope : 以下 SEM) (株式会社日立ハイテクノロジーズ : SU8000) を用いて観察した SEM 像を示す. ほとんどの鉄粒子が球形状であり, 表面はなめらかであることが確認できる.

図 2.13 に鉄系アモルファス合金粉の断面透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope : 以下 TEM) (日本電子株式会社 : JEM-2010) 像を示す. 図 2.12 より, Fe-AMO 合金粉表面には約 5 nm の自然酸化被膜が形成されていることが確認できる.

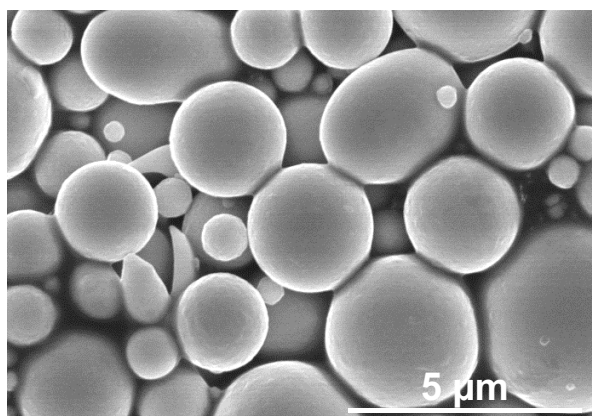


図 2.12 鉄系アモルファス合金粉の SEM 像

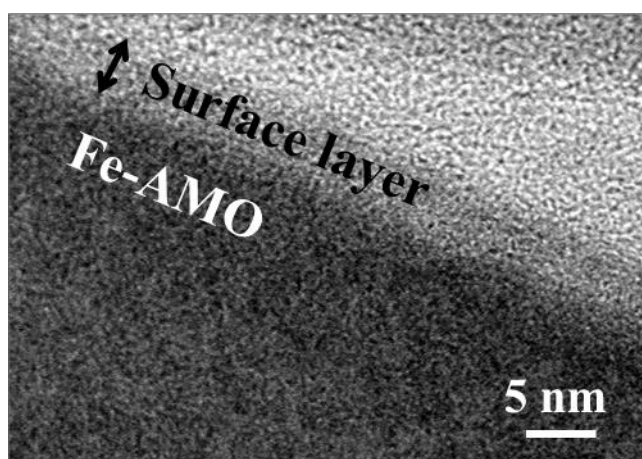


図 2.13 鉄系アモルファス合金粉の断面 TEM 像

2.2.2.3 (2) 鉄系アモルファス合金粉の粉末 X 線回折パターン

図 2.14 に X 線回折装置(X-ray Diffraction:以下 XRD) (株式会社 RIGAKU:RINT2200V) を用いて測定した Fe-AMO 合金粉の粉末 X 線回折パターンを示す. 図 2.14 より, 44°に α -Fe の(110)面ピークが確認できる. X 線回折パターンがブロードなハローパターンであることから鉄系アモルファス合金粉は非晶質であることが示された.

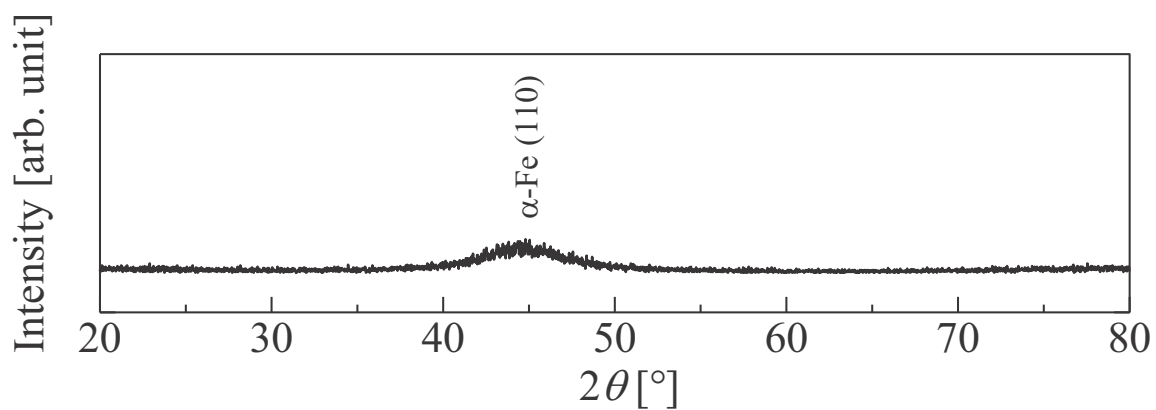
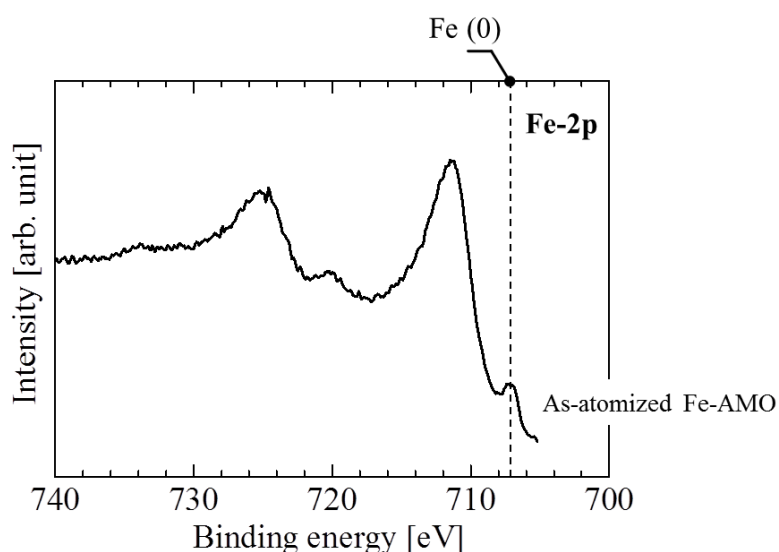


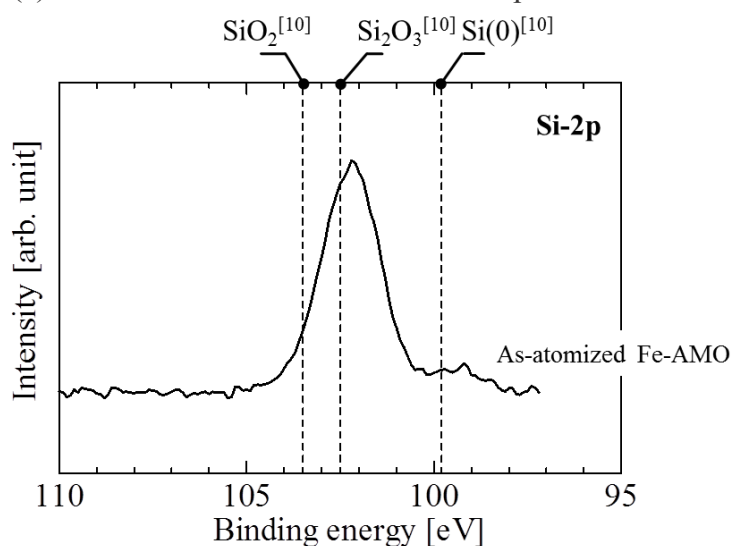
図 2.14 鉄系アモルファス合金粉の粉末 X 線回折パターン

2.2.2.3 (3) 鉄系アモルファス合金粉の X 線光電子分光分析

図 2.15(a)(b)に X 線電子分光分析装置 (X-ray photoelectron spectroscopy : 以下 XPS) (アルバック・ファイ株式会社 : QuanTera II) を用いて評価した鉄系アモルファス合金粉表面の Fe-2p スペクトルおよび Si-2p スペクトルを示す. 図 2.13 で示された Fe-AMO 合金粉表面被膜には Fe および Si が大きく関与すると考え, Fe および Si の X 線光電子分光分析を行った. 図 2.15(a)より, 鉄系アモルファス合金粉表面の Fe は金属鉄および酸化鉄を含み, 図 2.15(b)より Si は中間酸化物であることが示唆された. これより, 図 2.13 で観察された Fe-AMO 合金粉表面の被膜は金属鉄, 酸化鉄およびシリコンの中間酸化物の混相のガラス相を有していることが明らかとなった.



(a) 鉄系アモルファス合金粉の Fe-2p スペクトル



(b) 鉄系アモルファス合金粉の Si-2p スペクトル

図 2.15 鉄系アモルファス合金粉の XPS 分析結果

2.2.2.4 鉄系アモルファス合金粉の磁気特性

2.2.2.4 (1) 鉄系アモルファス合金粉の静磁化特性

図 2.16 に動試料型磁力計（Vibrating Sample Magnetometer：以下 VSM）（理研電子株式会社：BHV-55）を用いて測定した Fe-AMO 合金粉の静磁化特性を示す。図 2.15 より、Fe-AMO 合金粉の飽和磁化は 1.25 T（142 emu/g）である。

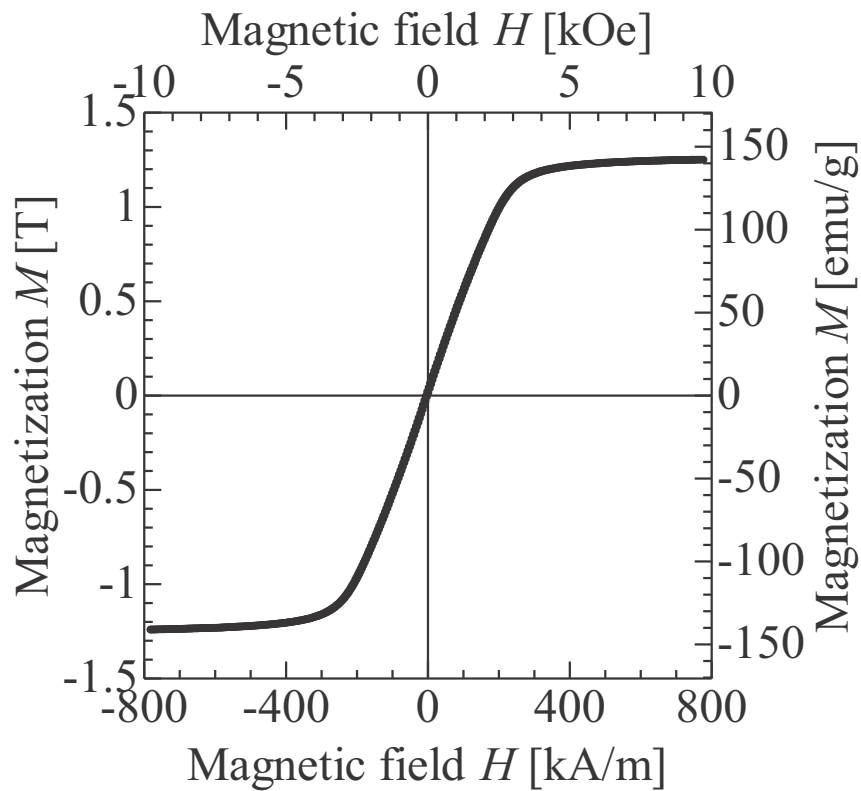


図 2.16 鉄系アモルファス合金粉の静磁化特性

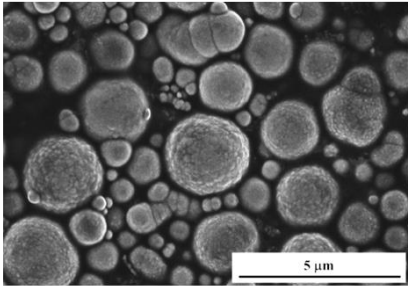
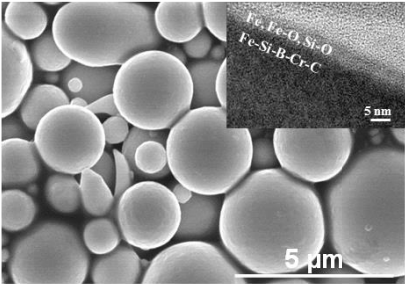
2.2.2.4 (2) 鉄系アモルファス合金粉の粉末保磁力

Fe-AMO 合金粉の粉末保磁力を、保磁力計（電子磁気工業株式会社：HC-1031）を用いて測定した。粉末保磁力は 128 A/m (1.6 Oe) と低く、カルボニル鉄粉の半分程度である。低保磁力である理由は、非晶質であるため結晶磁気異方性を持たないことと^[11]、図 2.12 の表面写真で示したように粉末表面が極めて滑らかであり、表面凹凸に起因する磁化反転のピンニングの影響が小さいことによるものと考えられる。

2.2.3 鉄系磁性粉末の比較

表 2.3 にカルボニル鉄粉と鉄系アモルファス合金粉の材料物性を整理して示した。カルボニル鉄粉はナノ結晶構造由来の低保磁力の特徴はあるものの鉄系アモルファス合金粉に比べれば 2 倍近く大きく、むしろ、2 T という高い飽和磁化を持っていることに大きな利点があり、高い飽和磁束密度を有するコンポジット磁心材料を実現する。一方で、鉄系アモルファス合金粉は非晶質であるため低保磁力の特徴を有するとともに、カルボニル鉄粉の 10 倍以上の体積抵抗率を有するので、粉末表面の高抵抗化が可能であれば鉄系メタルコンポジット磁心のうず電流損を大きく低減できるものと考えられる。

表 2.3 鉄系磁性粉末の比較

Powder	カルボニル鉄粉	鉄系アモルファス合金粉
SEM image		
Composition wt. %	98.2Fe-0.7C-0.7N-0.4O	87.83Fe-6.59Si-2.54B-2.53Cr-0.51C
Crystal	Nanocrystal	Amorphous
Mean diameter	1.6 μm	2.4 μm
Saturation magnetization	2 T (200 emu/g)	1.25 T (142 emu/g)
Coercive force	240 A/m (3 Oe)	128 A/m (1.6 Oe)
Powder resistivity	0.1 μΩ·m	1.3 μΩ·m
Surface-oxide layer	Fe ₃ O ₄	Glass layer of Fe-Si-O (≒ 5 nm)

2.3 磁性粉末への高抵抗被膜処理

金属系の磁性粉末を用いて MHz 帯低鉄損磁心材料を実現するには、うず電流損失の抑制のために粉末表面への高抵抗被膜処理が必須となる。磁性粉末への高抵抗被膜処理として、シリカコーティング、大気中表面酸化処理、酸溶液処理表面修飾の 3 種類の方法について述べる。

2.3.1 シリカコート磁性粉末

磁性粉末へのシリカコートには、液相加水分解法の Stöber 法を用いた^[12]。(2.6)式に反応式を示す。NH₃は加水分解の触媒として働く。

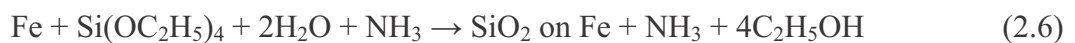


図 2.17 にシリカコート磁性粉末の作製工程を示す。フラスコにエタノールを入れ、超音波洗浄器内で 1500 rpm で攪拌させながら約 30 分間磁性粉末を溶媒中に分散させた。その後、テトラエトキシシラン (TEOS)、蒸留水、アンモニア水を順に滴下した。回転数を 2000 rpm に上げ 60°C で攪拌した。作製したシリカコート磁性粉末は磁石を用いて回収し、60°C の乾燥炉で乾燥させた。

2.3.1.1 シリカコートカルボニル鉄粉

カルボニル鉄粉への高抵抗被膜形成としてシリカコート CIP を作製した結果について述べる。シリカコート CIP の観察には、電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) およびエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) を用い、結晶構造の観察には X 線回折装置 (XRD) を用いた。また、静磁化特性および保磁力は振動試料型磁力計 (VSM) および H_c メーターで測定した。

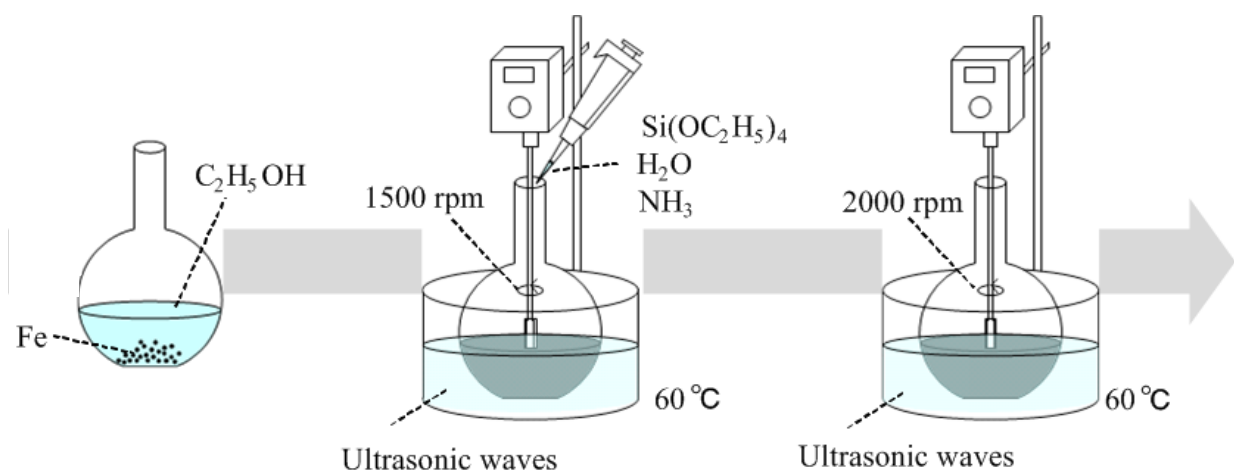


図 2.17 シリカコート磁性粉末の作製工程

2.3.1.1.1 シリカコートカルボニル鉄粉の作製条件

表 2.4 にシリカコート CIP の作製条件を示す. TEOS は Si 源であることから, TEOS の量がシリカの生成に大きく関与すると考え, CIP 1 g あたりの TEOS 量を変え検討を行った.

2.3.1.1.2 シリカコートカルボニル鉄粉の表面分析

2.3.1.1.2 (1) シリカコートカルボニル鉄粉の観察

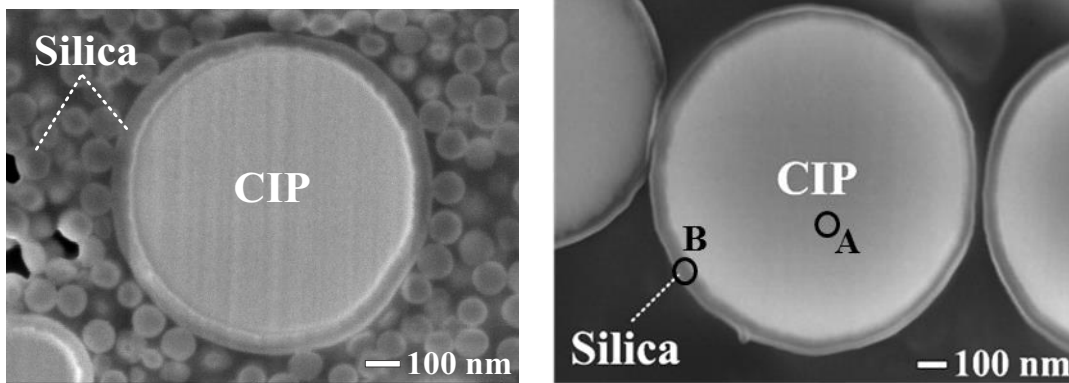
図 2.18 に 1070 μl -TEOS/1 g-CIP および 320 μl -TEOS/1 g-CIP の断面 SEM 像を示す. 図 2.18(a)の TEOS-rich な条件では, CIP 表面に 40-60 nm 程度の被膜が形成されており, シリカのナノ粒子が多数生成されていることが確認できる. 一方で, 図 2.18(b)の TEOS-poor な条件ではナノ粒子は生成されず, CIP 表面のみに 20-40 nm の被膜が形成されていることが確認できる.

図 2.19 に図 2.18(b)の EDX 分析結果を示す. CIP の body を A, CIP の表面に形成された被膜を B とした. 図 2.19 より, A は Fe のピークのみであり, B は O および Si のピークが確認できることから, CIP 表面にはシリカがコーティングされていることが示唆された.

図 2.20 に 320 μl -TEOS/1 g-CIP および 160 μl -TEOS/1 g-CIP の断面 SEM 像を示す. シリカ被膜の膜厚には Si 源である TEOS の量が大きく関与しており, TEOS の量を半分に減らすとシリカ被膜の厚さもおよそ半分に減少することが明らかとなった. (b)においては 10-20 [nm]のシリカ被膜が形成されることを確認した.

表 2.4 シリカコート CIP の作製条件

Amount of TEOS / 1 g-CIP	CIP	C ₂ H ₅ OH	Si(OC ₂ H ₅) ₄	H ₂ O	NH ₃	Time
160 μl -TEOS/1 g-CIP	50 g	2500 ml	8.1 ml	270 ml	148.5 ml	4 h
320 μl -TEOS/1 g-CIP			16.2 ml			
1070 μl -TEOS/1 g-CIP	7 g		7.5 ml			



(a) 1070 μl -TEOS/1 g-CIP

(b) 320 μl -TEOS/1 g-CIP

図 2.18 シリカコート CIP の断面 SEM 像

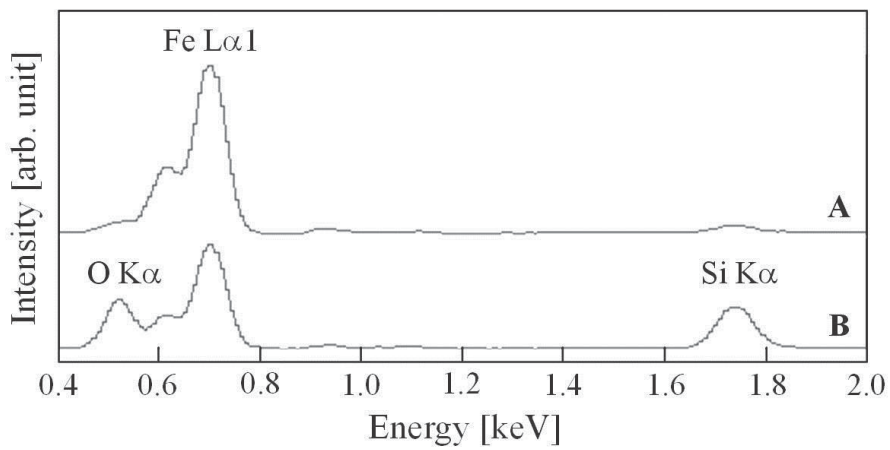
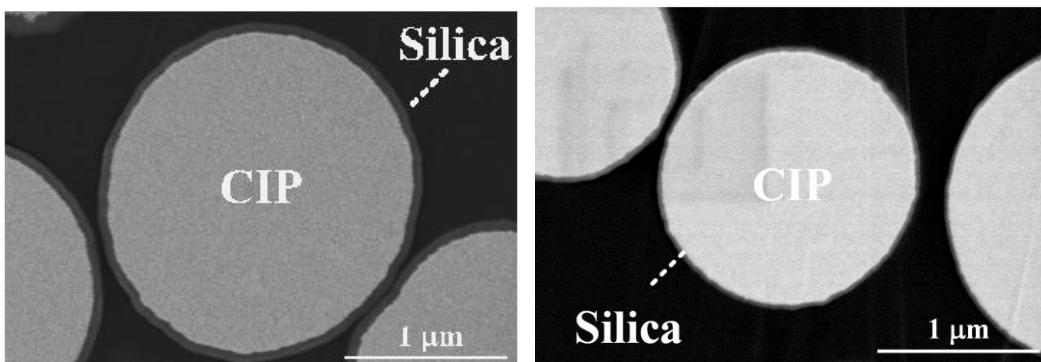


図 2.19 図 2.18(b)の EDX 分析



(a) 320 μl -TEOS/1 g-CIP

(b) 160 μl -TEOS/1 g-CIP

図 2.20 シリカコート CIP の断面 SEM 像

2.3.1.1.2 (2) シリカコートカルボニル鉄粉の X 線回折パターン

図 2.21 に As-made CIP およびシリカコート CIP の粉末 X 線回折パターンを示す。シリカコート CIP の粉末 X 線回折パターンは As-made CIP のものと変化はなく、相対的な CIP の減少による回折線の強度の減少のみを確認した。

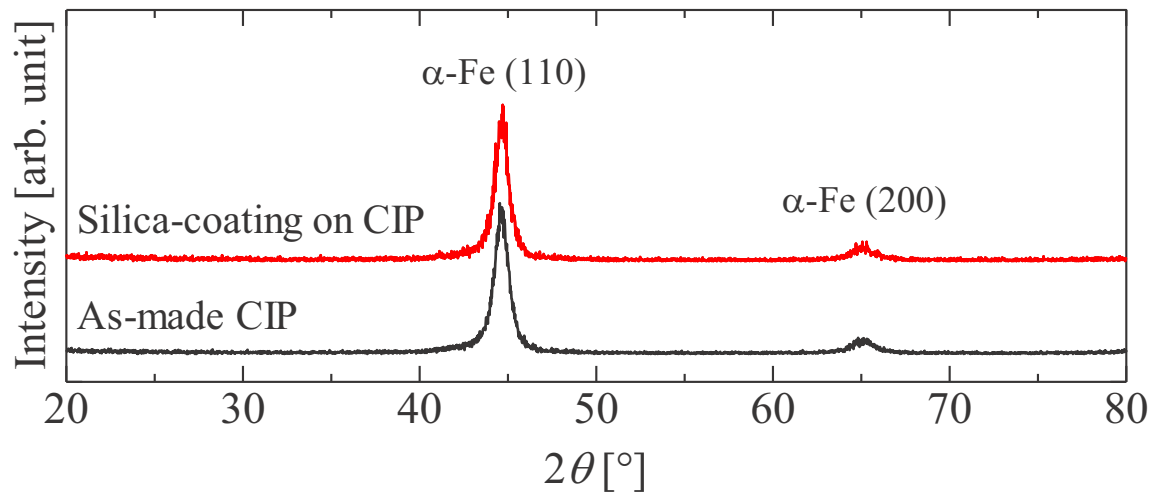


図 2.21 シリカコート CIP の粉末 X 線回折パターン

2.3.1.1.3 シリカコートカルボニル鉄粉の電磁気特性

2.3.1.1.3 (1) シリカコートカルボニル鉄粉の静磁化特性

図 2.22 に As-made CIP およびシリカコート CIP の静磁化特性を示す。静磁化特性より、シリカコートにより飽和磁化は約 10% 低下することがわかった。As-made CIP の飽和磁化が 2 T (200 emu/g) であるのに対し、320 μl -TEOS/1 g-CIP の飽和磁化は 1.8 T (181 emu/g)、160 μl -TEOS/1 g-CIP の飽和磁化は 1.9 T (188 emu/g) であった。シリカ被膜の増加に伴い飽和磁化の減少を確認した。

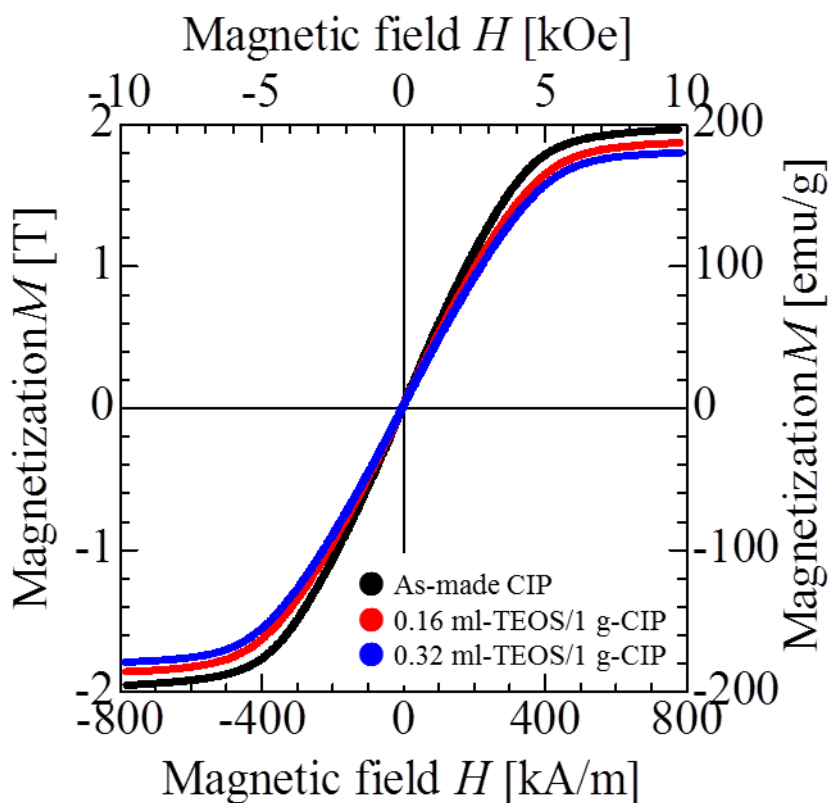


図 2.22 シリカコート CIP の静磁化特性

2.3.1.1.3 (2) シリカコートカルボニル鉄粉の粉体抵抗

図 2.23 に粉体抵抗の測定系を示す。粉体抵抗の測定には、絶縁抵抗試験器（菊水電子工業株式会社：TOS7200）およびハイ・レジスタンス・メータ（Keysight Technologies 株式会社：HP 4339A）を用いて測定した。粉体抵抗を評価するために、容器中に粉末を投入し、上下の電極間の抵抗を測定した。圧力はネジを回すことによりトルクで調整した。図 2.24 に As-made CIP およびシリカコート CIP の粉体抵抗とトルクの関係を示す。シリカコート CIP にはシリカ膜厚 10-20 nm 程度の 160 μ l-TEOS/1 g-CIP を用いた。図 2.24 より、シリカコートにより抵抗は上昇し、シリカコート CIP はトルクの変化によらず抵抗値に変化がないことが示された。シリカコート CIP は、プレス成型により磁心を作製するような場合においても被膜が壊れることなく高抵抗を保持することが示された。

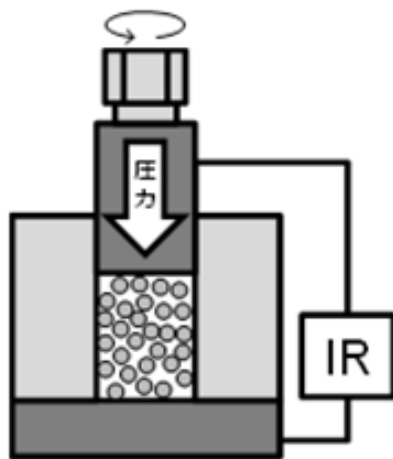


図 2.23 粉体抵抗測定系

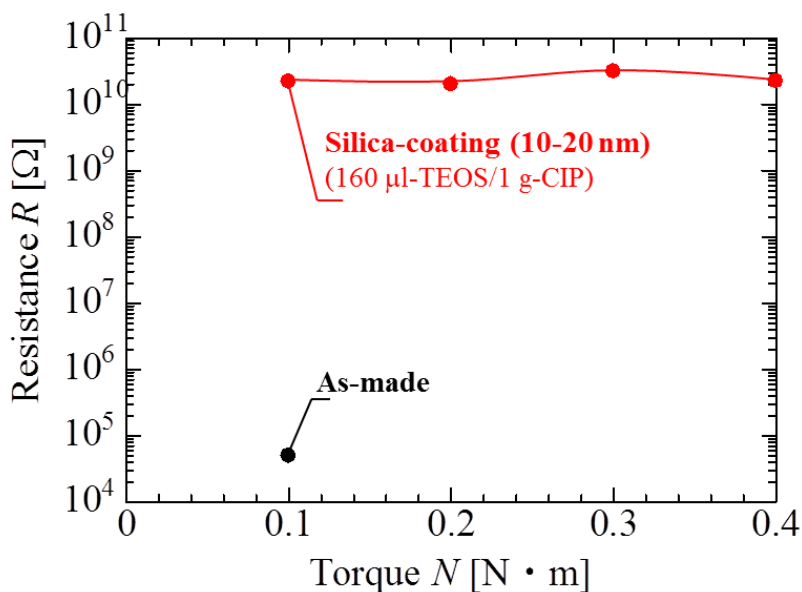


図 2.24 シリカコート CIP の粉体抵抗とトルクの関係

2.3.1.2 シリカコート鉄系アモルファス合金粉

鉄系アモルファス合金粉への高抵抗被膜形成としてシリカコート Fe-AMO 合金粉を作製した結果について述べる。シリカコート Fe-AMO 合金粉の分析には、SEM, VSM および保磁力計を用いた。

2.3.1.2.1 シリカコート鉄系アモルファス合金粉の作製条件

表 2.5 にシリカコート Fe-AMO 合金粉の作製条件を示す。CIP と同様に TEOS は Si 源であることから、TEOS の量がシリカの生成に大きく関与するため、Fe-AMO 合金粉 1 g あたりの TEOS 量を変え検討を行った。

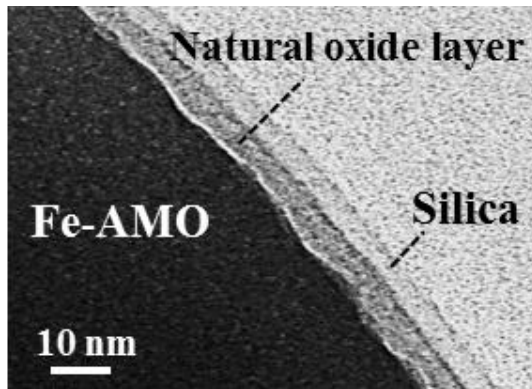
2.3.1.2.2 シリカコート鉄系アモルファス合金粉の表面分析

2.3.1.2.2 (1) シリカコート鉄系アモルファス合金粉の観察

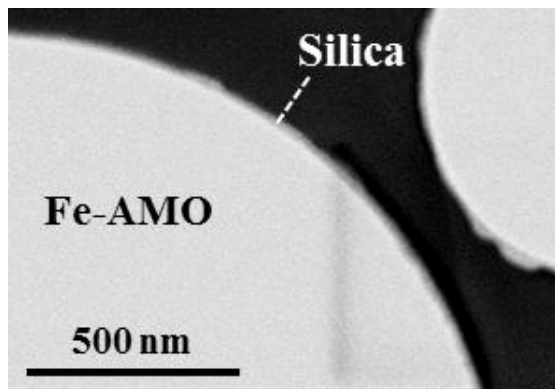
図 2.25 に Fe-AMO 合金粉 1 g あたりの TEOS 量を変えた場合のシリカコート Fe-AMO 合金粉の断面観察像を示し、図 2.26 シリカ膜厚の Fe-AMO 合金粉 1 g 当たりの TEOS 量の依存性を示す。図 2.25(a)は TEM 像であり、図 2.25(b)-(g)は SEM 像である。図 2.25(a)の条件では、Fe-AMO 合金粉表面に 2 層の被膜が確認できるが、1 層目は 2.2.2.3 で述べたように Fe-AMO 合金粉の自然酸化膜であり、2 層目がシリカ被膜である。図 2.25 および図 2.26 より、Fe-AMO 合金粉表面に均一に被膜が形成されており、Fe-AMO 合金粉 1 g 当たりの TEOS 量の増加に伴いシリカ被膜の増加が確認できる。CIP と同様に、TEOS 量がシリカの生成に関与していることが示された。

表 2.5 シリカコート Fe-AMO 合金粉の作製条件

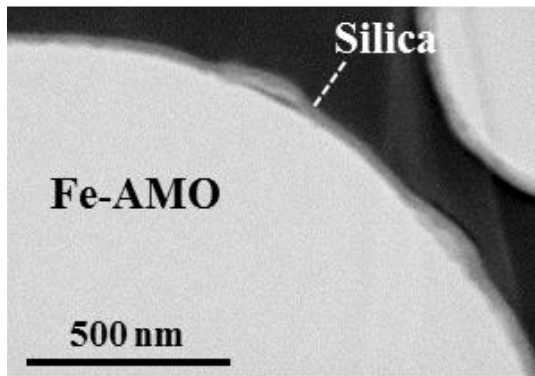
Amount of TEOS / 1 g-Fe-AMO	Fe-AMO	C ₂ H ₅ OH	Si(OC ₂ H ₅) ₄	H ₂ O	NH ₃	Time
20 μl-TEOS/1 g-Fe-AMO	10 g	1250 ml	0.2 ml	135 ml	74.25 ml	2 h
40 μl-TEOS/1 g-Fe-AMO			0.4 ml			
80 μl-TEOS/1 g-Fe-AMO			0.8 ml			
160 μl-TEOS/1 g-Fe-AMO			1.6 ml			
240 μl-TEOS/1 g-Fe-AMO			2.4 ml			
320 μl-TEOS/1 g-Fe-AMO			3.2 ml			



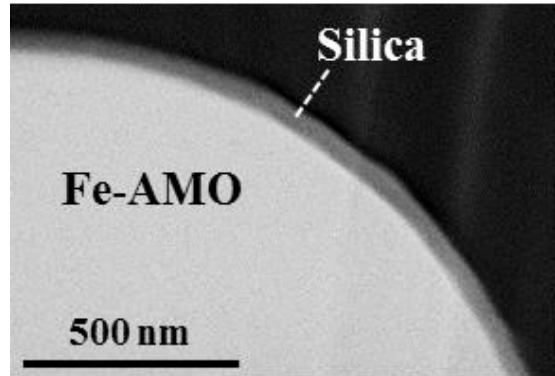
(a) 20 μl -TEOS/1 g-Fe-AMO



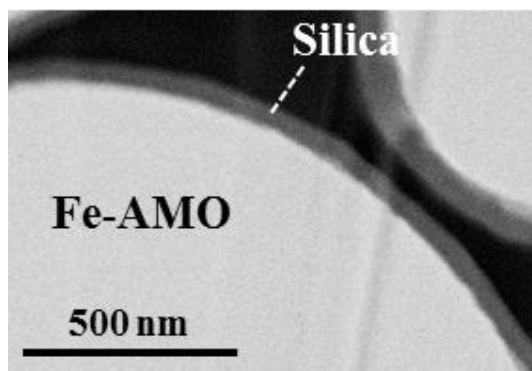
(b) 40 μl -TEOS/1 g-Fe-AMO



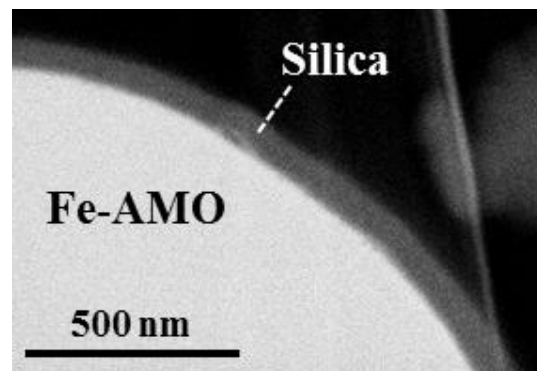
(c) 80 μl -TEOS/1 g-Fe-AMO



(d) 160 μl -TEOS/1 g-Fe-AMO



(e) 240 μl -TEOS/1 g-Fe-AMO



(f) 320 μl -TEOS/1 g-Fe-AMO

図 2.25 シリカコート Fe-AMO 合金粉の断面観察像

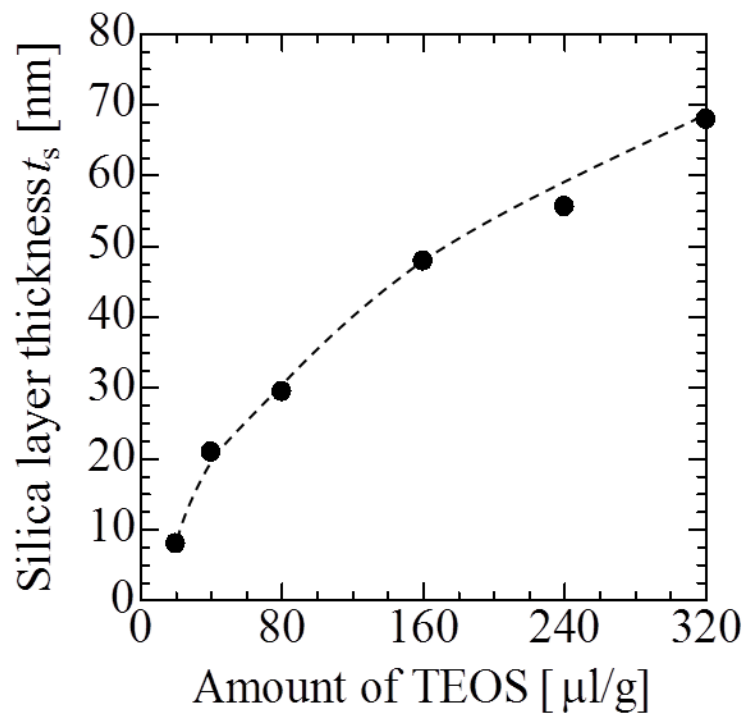


図 2.26 シリカ膜厚の Fe-AMO 合金粉 1 g 当たりの TEOS 量依存性

2.3.1.2.3 シリカコート鉄系アモルファス合金粉の電磁気特性

2.3.1.2.3 (1) シリカコート鉄系アモルファス合金粉の静磁化特性

図 2.27 にシリカコート鉄系アモルファス合金粉の静磁化特性を示し、図 2.28 にシリカコート鉄系アモルファス合金粉の飽和磁化のシリカ膜厚依存性を示す。図 2.27 および図 2.28 より、シリカ膜厚の増加に伴い飽和磁化が減少し、シリカ膜厚 70 nm 時で As-atomized Fe-AMO に対し飽和磁化が約 5 %減少することが示された。

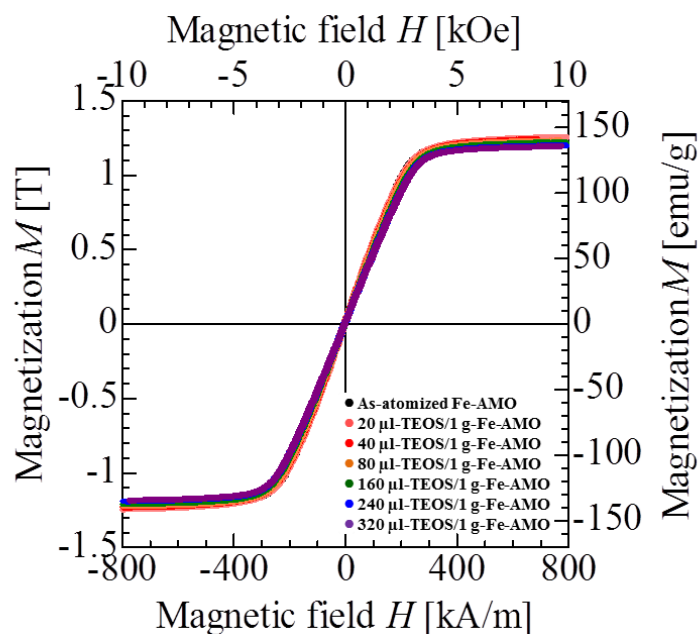


図 2.27 シリカコート鉄系アモルファス合金粉の静磁化特性

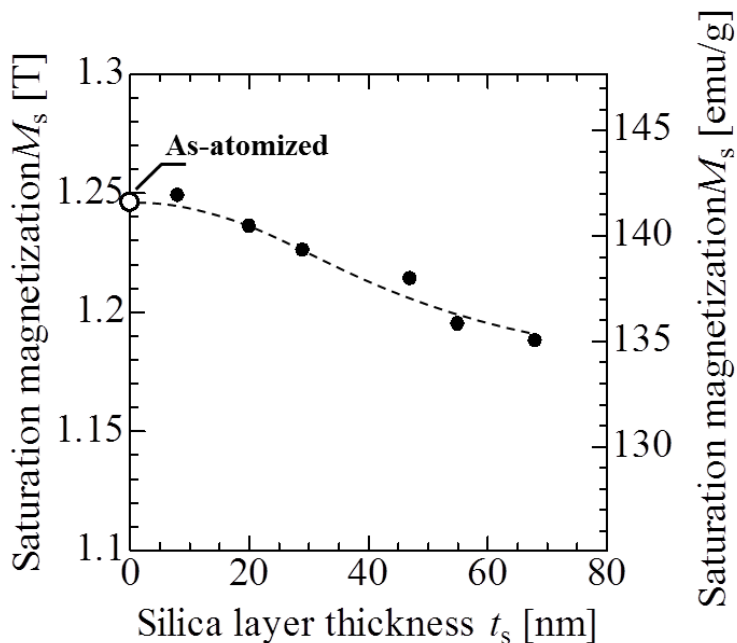


図 2.28 シリカコート鉄系アモルファス合金粉の飽和磁化のシリカ膜厚依存性

2.3.1.2.3 (2) シリカコート鉄系アモルファス合金粉の保磁力

図 2.29 にシリカコート鉄系アモルファス合金粉の粉末保磁力のシリカ膜厚依存性を示す。シリカ膜厚の増加に伴い粉末保磁力が増加し、シリカ膜厚 70 nm 時で As-atomized Fe-AMO に対し約 16% 増加することが明らかとなった。シリカ被膜の増加に伴い保磁力が増大する原因は、粒子と被膜間に引張応力や圧縮応力等の外部応力が加わり粉末に歪が生じ、逆磁歪効果を介して保磁力の増大に寄与しているものと考えられる。

材料に入る歪みは、多くの場合は比較的大きなスケールで圧縮応力と引張応力が一軸的に生じるため、応力磁気弾性効果による磁気異方性エネルギーは(2.7)式で表される。

$$K_u = -\frac{3}{2} \lambda_s \sigma \cos^2 \theta \quad [\text{J/m}^3] \quad (2.7)$$

ここで、 K_u は磁気異方性エネルギー $[\text{J/m}^3]$ 、 λ_s は飽和磁歪、 σ は歪による内部応力 $[\text{N/m}^2]$ 、 θ は自発磁化 M_s と内部応力 σ のなす角である。磁化回転のみを考慮すると、飽和磁歪 λ_s が 0 でない場合、応力 σ により磁気異方性エネルギー K_u が生じ(2.8)式に示すように K_u と比例関係にある保磁力が増加する。

$$H_c \approx \frac{2K_u}{M_s} \quad [\text{A/m}] \quad (2.8)$$

鉄系メタルコンポジット磁心材料に用いる際には、シリカ被膜形成により粉末の電気抵抗率は向上する一方で、粉末保磁力が増大する相反の関係が存在するため、粉末抵抗と保磁力を考慮したシリカ膜厚の選定が求められる。

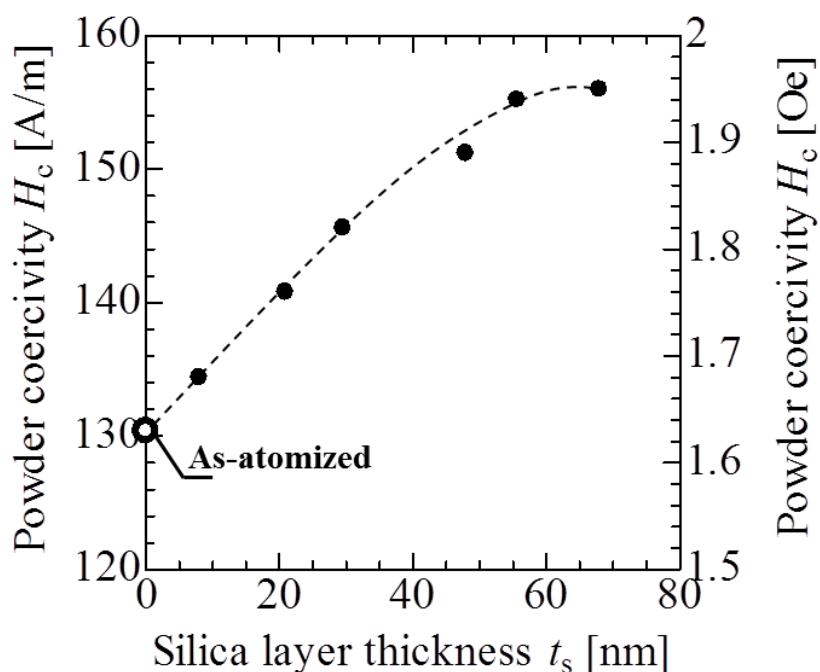


図 2.29 シリカコート鉄系アモルファス合金粉の粉末保磁力のシリカ膜厚依存性

2.3.1.2.3 (3) シリカコート鉄系アモルファス合金粉の粉体抵抗

粉体抵抗は、図 2.23 に示す粉体抵抗測定系、絶縁抵抗試験器（菊水電子工業株式会社：TOS7200）およびハイ・レジスタンス・メータ（Keysight Technologies 株式会社：HP 4339A）を用いて測定した。粉体抵抗を評価するために、容器中に粉末を投入し、上下の電極間の抵抗を測定した。圧力はネジを回すことによりトルクで調整した。図 2.30 に As-atomized Fe-AMO 合金粉およびシリカコート Fe-AMO 合金粉の粉体抵抗とトルクの関係を示す。シリカコート Fe-AMO 合金粉には、シリカ被膜厚さが 8 nm 程度の 20 μ l-TEOS/1g-Fe-AMO を用いた。図 2.30 より、シリカコートにより粉末抵抗が向上することが示された。シリカ被膜が 8 nm と薄い場合でもトルクの増加による粉体抵抗の減少は見られなかった。自然酸化膜よりも高抵抗なシリカ被膜が形成されたことに加え、トルクの増加により被膜が破壊されないことによるものと考えられる。そのため、シリカコート Fe-AMO は、プレス成型により磁心を作製するような場合においても被膜が壊れることなく高抵抗を保持することが示された。

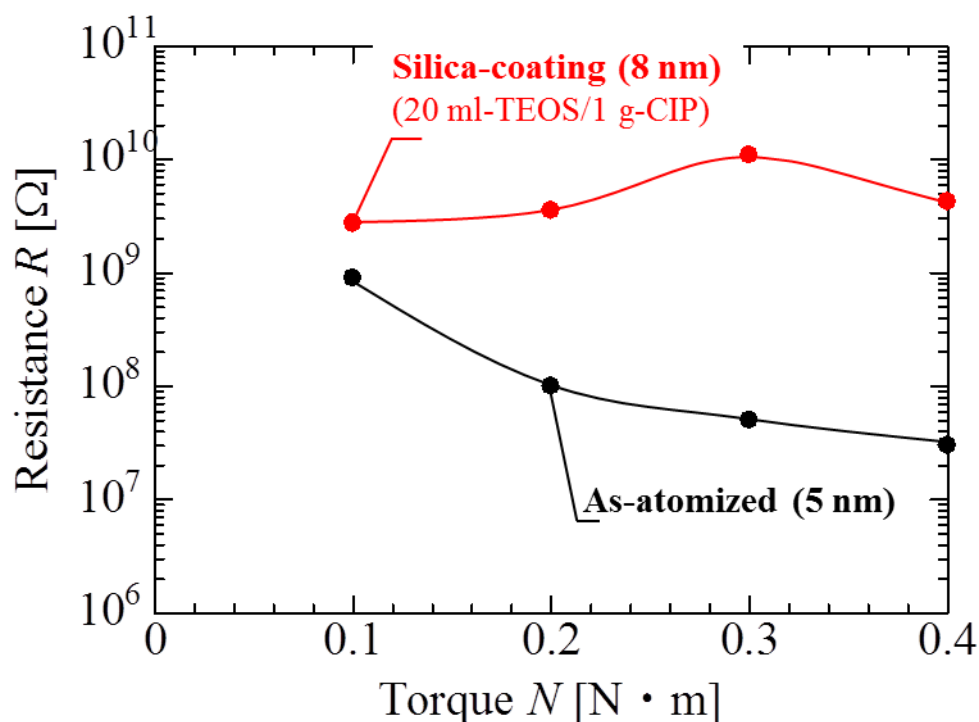


図 2.30 シリカコート Fe-AMO 合金粉の粉体抵抗とトルクの関係

2.3.2 大気中表面酸化磁性粉末

金属磁性粉末はそれ自身で自然酸化膜を持つが、うず電流を遮断するだけの絶縁性能（電気抵抗率や酸化膜厚さなど）を持っているかどうかは合金の元素組成にも依存するために明確でない。

本研究では大気中表面熱酸化によって粉末合金に含まれる元素由来の酸化物で高抵抗被膜を形成する方法について検討した。表面酸化磁性粉末の作製には無磁場中、大気中熱処理を採用した。磁性粉末の表面酸化にはマッフル炉（デンケン・ハイデンタル株式会社：KDF-009G）を用いた。図 2.31 に表面酸化磁性粉末の作製工程を示す。シャーレ内に磁性粉末を均一に分散させ、マッフル炉で無磁場・大気中熱処理を行った。

2.3.2.1 表面酸化カルボニル鉄粉

カルボニル鉄粉への高抵抗被膜処理として表面酸化 CIP を作製した結果について述べる。表面酸化 CIP の分析には、SEM, STEM, XRD, XPS, VSM および H_c メーターを用いた。

2.3.2.1.1 表面酸化カルボニル鉄粉の作製条件

表 2.6 に表面酸化 CIP の作製条件を示す。熱処理温度は 180-320°C、熱処理時間は 1-10h と変化させ表面酸化膜を形成した。

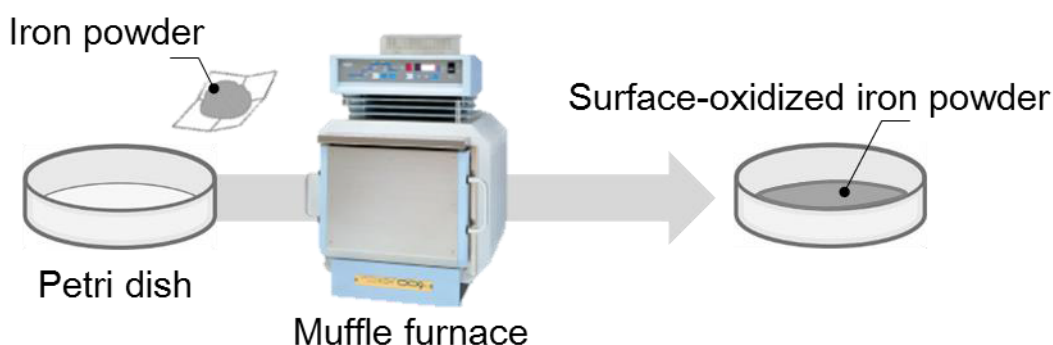


図 2.31 表面酸化磁性粉末の作製工程

表 2.6 表面酸化カルボニル鉄粉の作製条件

Carbonyl iron powder	Annealing temperature	Annealing time
10 g	180-320°C	1-10 h

2.3.2.1.2 表面酸化カルボニル鉄粉の表面分析

2.3.2.1.2 (1) 表面酸化カルボニル鉄粉の SEM 観察

図 2.32 に熱処理時間を変化させた際の表面酸化 CIP の断面 SEM 像を示し、図 2.33 に表面酸化 CIP の酸化膜と熱処理時間の関係を示す。図 2.32 より、CIP と酸化膜の境界は明瞭に観察でき、CIP 表面に被膜が形成されていることが確認できる。図 2.33 より、酸化膜の厚さは 6 h の熱処理時間を超えるとそれ以上増加せず、膜厚が飽和することが分かる。これは、酸化膜がより緻密な膜となるためであることが示唆される。一方で、熱処理温度を増加させると酸化膜の厚さは処理温度に比例して増加する。図 2.34 に熱処理温度を変化させた際の表面酸化 CIP の断面 SEM 像を示し、図 2.35 に表面酸化 CIP の酸化膜と熱処理温度の関係を示す。図 2.34 より、熱処理温度の上昇に伴い酸化膜の厚さは増加するが、熱処理温度が 260°C 付近から粒子同士の焼結が明瞭となった。粒子同士が焼結すると見かけ上の粒子径の増大につながるだけでなく、金属鉄の減少にもつながる。鉄系メタルコンポジット磁心として用いる際は、焼結が少なくボールミル等で粉碎することにより粒子同士の焼結を取り除く必要があるため、熱処理温度は 240°C 以下で使用する事が望ましい。以上より、表面酸化 CIP の酸化膜厚は熱処理時間より熱処理温度に依存することが示唆された。(200°C の場合は付録 ii, iii, iv 参照)

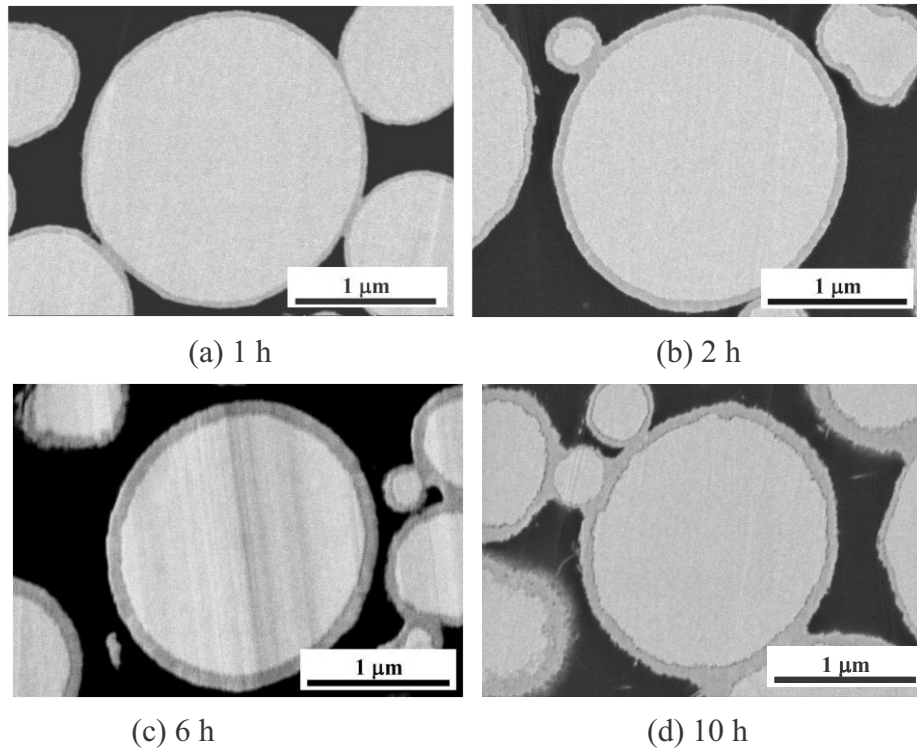


図 2.32 熱処理時間を変化させた際の表面酸化 CIP の断面 SEM 像 (熱処理温度: 240°C)

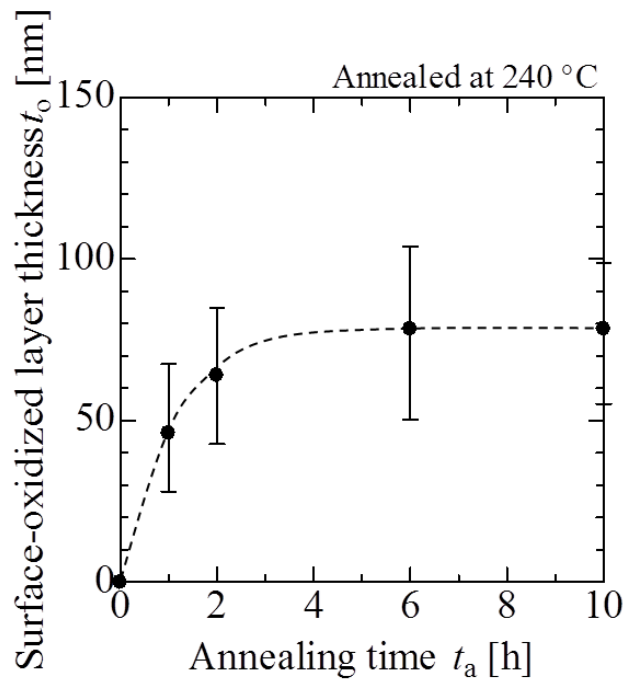


図 2.33 酸化膜厚の熱処理時間依存性

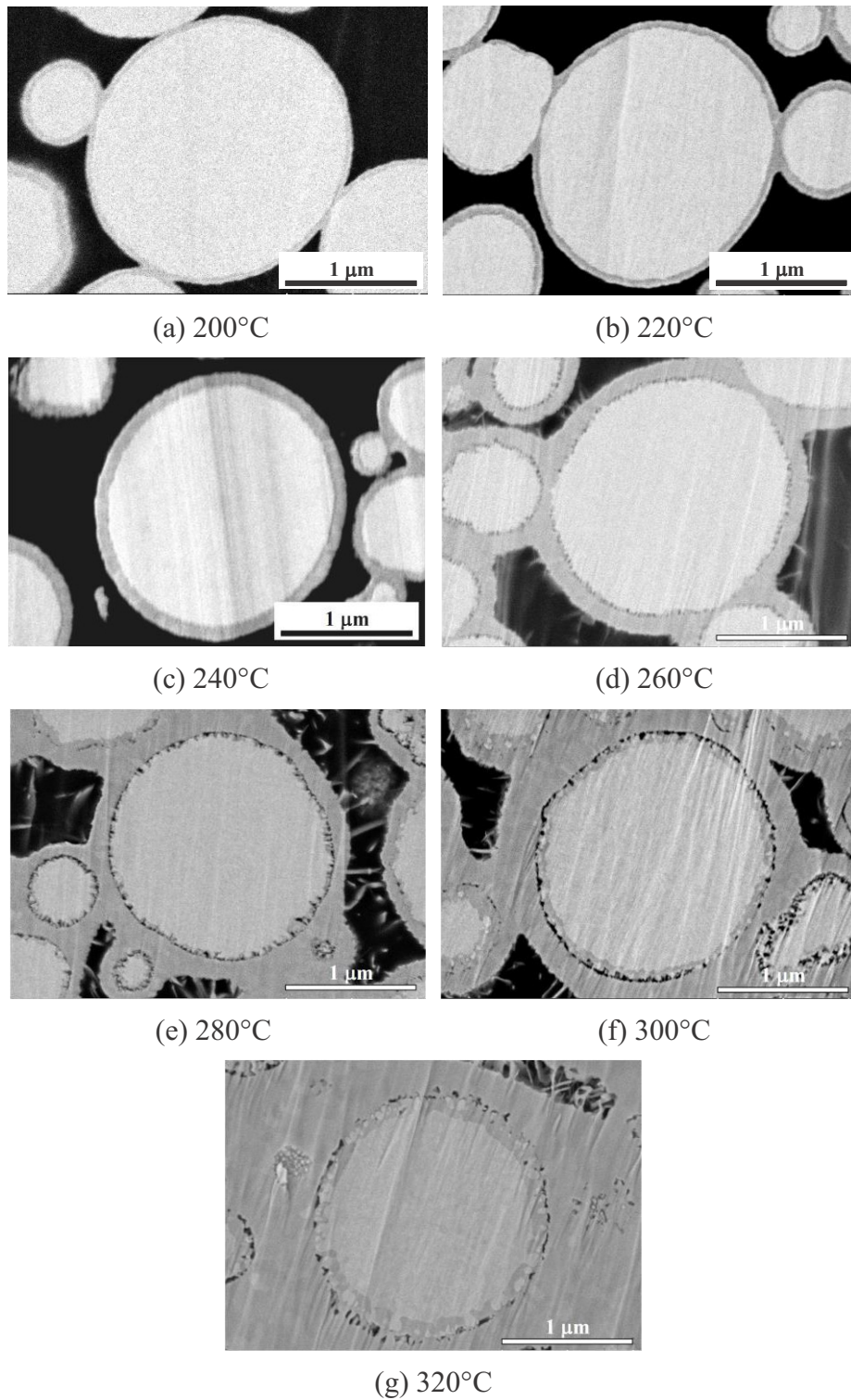


図 2.34 熱処理温度を変化させた際の表面酸化 CIP の断面 SEM 像 (熱処理時間 : 6 h)

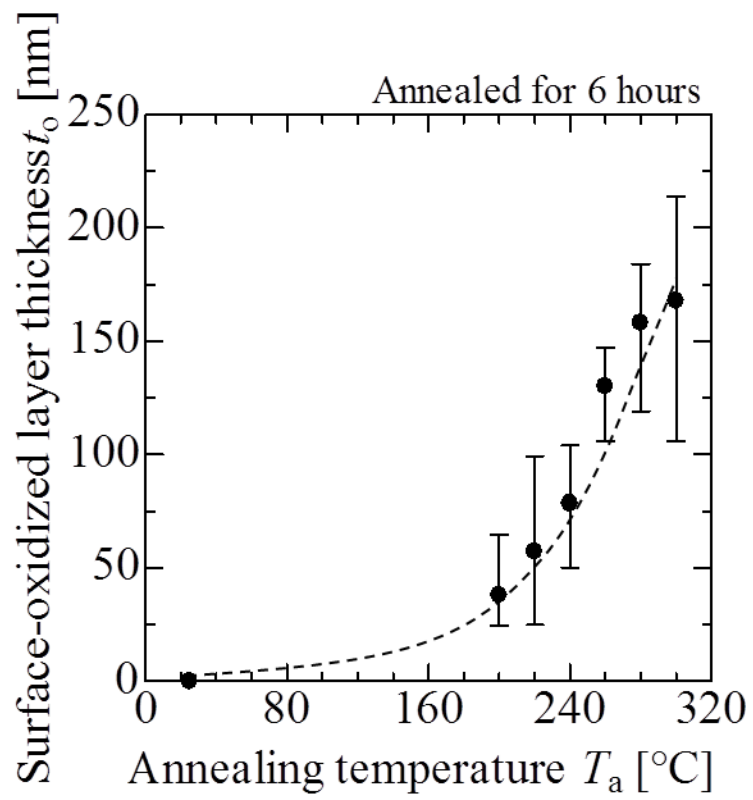
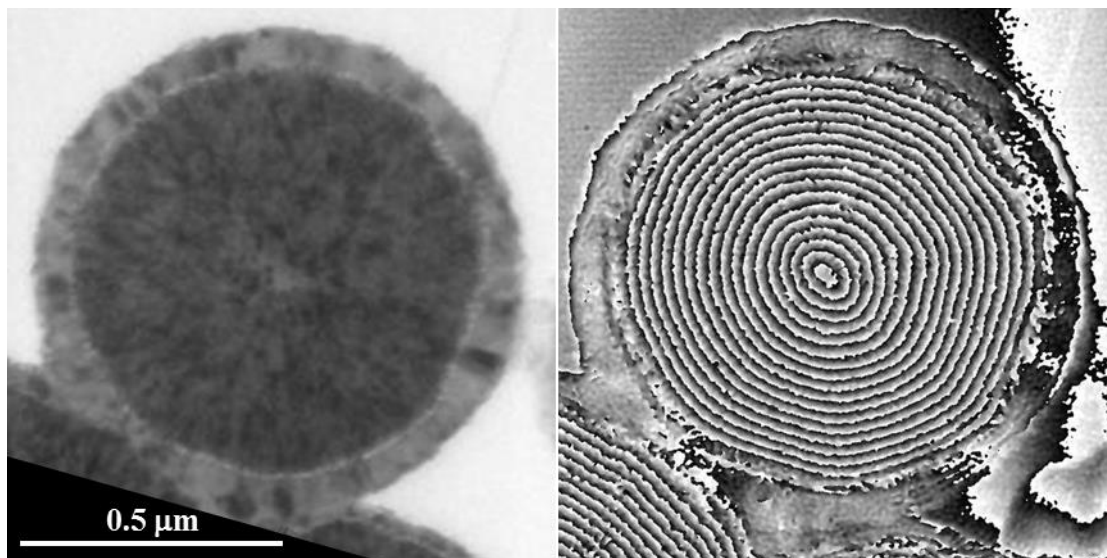


図 2.35 酸化膜厚の熱処理温度依存性

2.3.2.1.2 (2) 表面酸化カルボニル鉄粉の結晶構造と磁気構造

図 2.36(a)に大気中 240°Cx6 時間で熱処理を行った表面酸化 CIP の STEM 像を示し、図 2.36(b)に電子線ホログラフィー (Electron Beam Holography: 以下 EBH) 像を示す. 図 2.36(a)より、表面酸化 CIP の結晶構造は As-made CIP とほとんど変化がなく、結晶子サイズは 20 nm 程度であることが確認できる. 図 2.36(b)より、磁気構造にも変化はなく、ボルテックスの磁気構造を保持していることを確認した. 240°C の熱処理では結晶子サイズに変化がないため、ボルテックスの磁気構造にも変化が生じなかったと考えられる. 熱処理温度が 240°C ではボルテックスの磁気構造を保持することから、コンポジット材料中においても多数の粒子が磁氣的に結合することを防ぎ、表面酸化 CIP を磁心材料に用いた際にも分散性の優れた磁心材料が作製できるものと考えられる.



(a) STEM 像

(b) EBH 像

図 2.36 大気中 240°Cx6 h で熱処理した表面酸化 CIP の結晶構造および磁気構造

2.3.2.1.2 (3) 表面酸化カルボニル鉄粉の粉末 X 線回折パターン

図 2.37 に熱処理温度を 240°C とし、熱処理時間を変化させた際の表面酸化 CIP の粉末 X 線回折パターンを示す。As-made CIP は α -Fe のピークのみが観測される。一方で、大気中熱処理を行った表面酸化 CIP は、熱処理時間を上昇させるにつれマグネタイト (Fe_3O_4) およびヘマタイト (Fe_2O_3) のピークが徐々に観測される。

図 2.38 に熱処理時間を 6 時間固定とし、熱処理温度を変化させた際の表面酸化 CIP の粉末 X 線回折パターンを示す。大気中熱処理を行った表面酸化 CIP は、熱処理温度を上昇させるにつれマグネタイト (Fe_3O_4) およびヘマタイト (Fe_2O_3) のピークが強く観測される。2.3.2.1.2(1)の酸化膜の結果と同様に、熱処理時間の変化よりも熱処理温度の変化が粉末 X 線回折パターンに大きな変化が生じることが示された。(200°C の場合は付録 ii, iii, iv 参照)

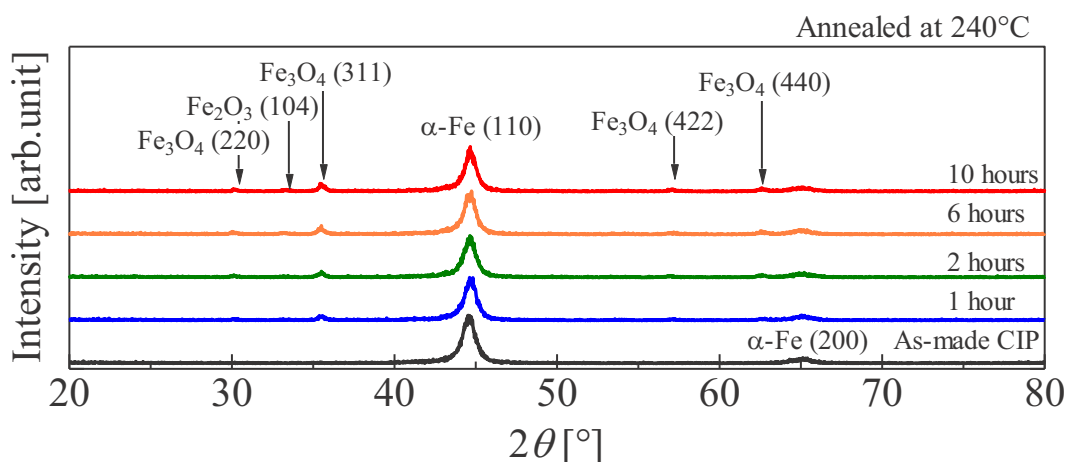


図 2.37 熱処理時間を変化させた際の表面酸化 CIP の粉末 X 線回折パターン

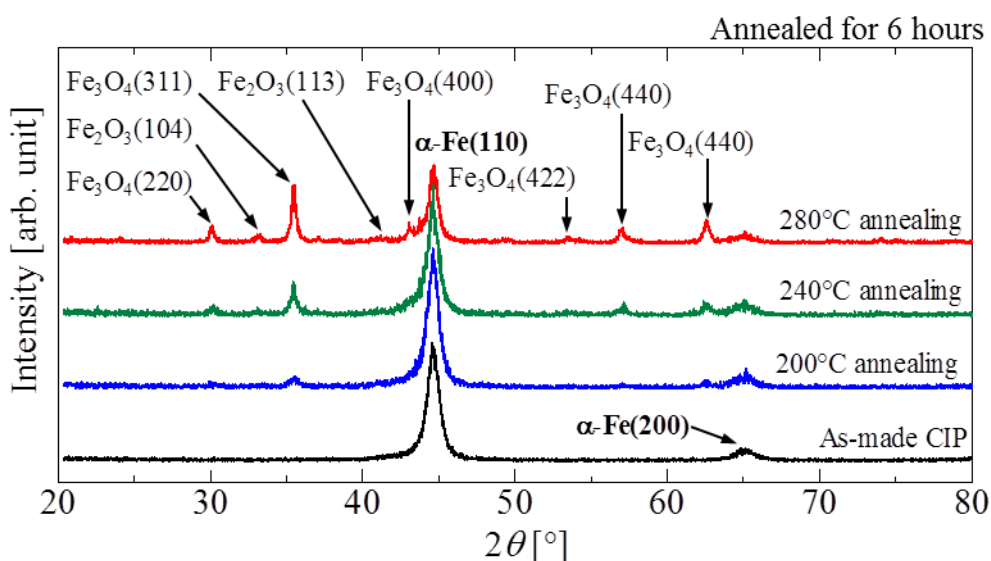


図 2.38 熱処理温度を変化させた際の表面酸化 CIP の粉末 X 線回折パターン

図 2.39 に熱処理温度が 240°C の際の熱処理時間と結晶子サイズの関係を示す。結晶子サイズは図 2.37 の α -Fe の(110)面のピークよりシェラーの式を用いて算出した。結晶子サイズは熱処理時間の増加に伴い増加するが、6 時間以上の熱処理においては飽和する傾向があることが明らかとなった。そのため、熱処理温度の評価については熱処理時間を 6 時間に固定し評価を行った。図 2.40 に熱処理温度と結晶子サイズの関係を示す。結晶子サイズは図 2.38 の α -Fe の(110)面のピークよりシェラーの式を用いて算出した。熱処理温度の上昇に伴い結晶粒が成長し結晶子サイズが大きくなるが、240°C 程度までは結晶子サイズに変化がないことを確認した。(200°C の場合は付録 ii, iii, iv 参照)

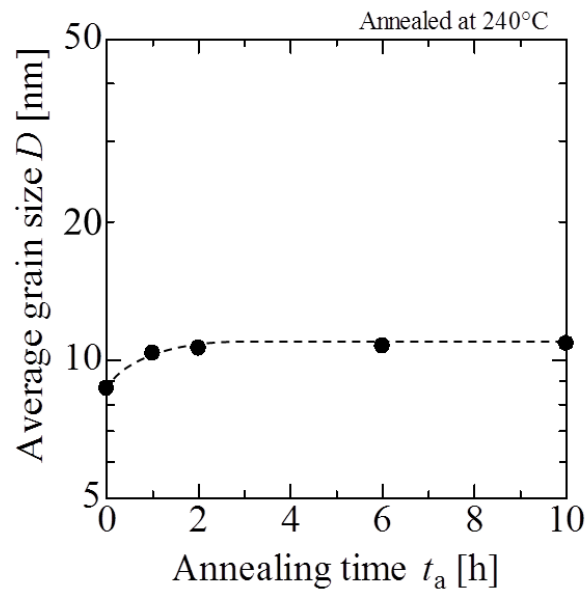


図 2.39 結晶子サイズの熱処理時間依存性

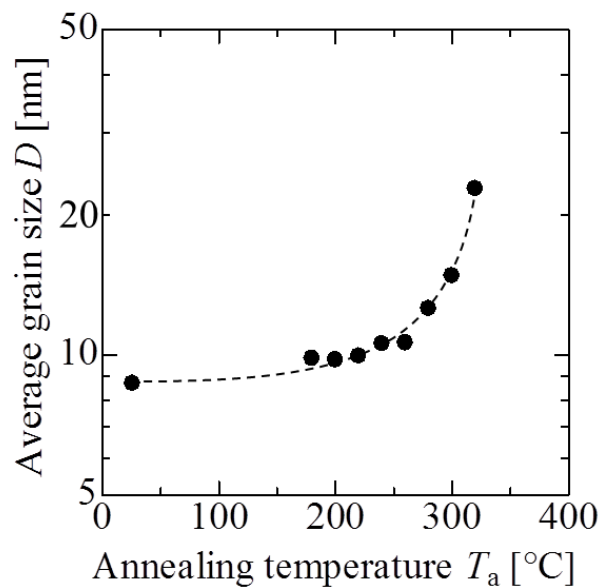


図 2.40 結晶子サイズの熱処理温度依存性

2.3.2.1.2 (4) 表面酸化カルボニル鉄粉の X 線光電子分光分析

図 2.41 に熱処理温度を 240°C 固定とし、熱処理時間を変化させた際の表面酸化 CIP の XPS スペクトルを示し、図 2.42 に熱処理時間を 6 時間固定とし、熱処理温度を変化させた際の表面酸化 CIP の XPS スペクトルを示す。As-made CIP には Fe_3O_4 層が形成されていることが明らかとなっている。しかし、この結果は粉末 X 線回折パターンでは観測されなかった。大気中で熱処理をすると、表面には Fe_2O_3 層が生成することが示唆された。この結果は図 2.37 および図 2.38 に示す粉末 X 線回折パターンの結果を裏づける結果であることが分かる。これらより、大気中熱処理 CIP の酸化膜は Fe_3O_4 と Fe_2O_3 の混相となっており、 Fe_3O_4 層が形成された後に Fe_2O_3 層が形成されることが示唆される。

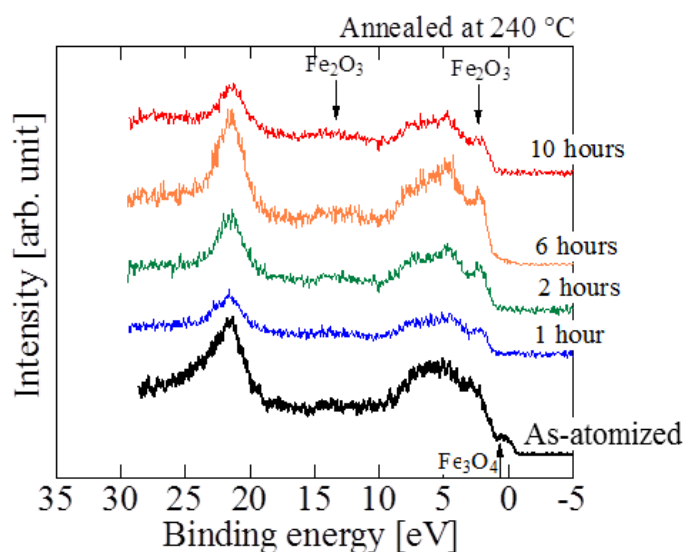


図 2.41 大気中 240°C 熱処理した表面酸化 CIP の XPS スペクトル

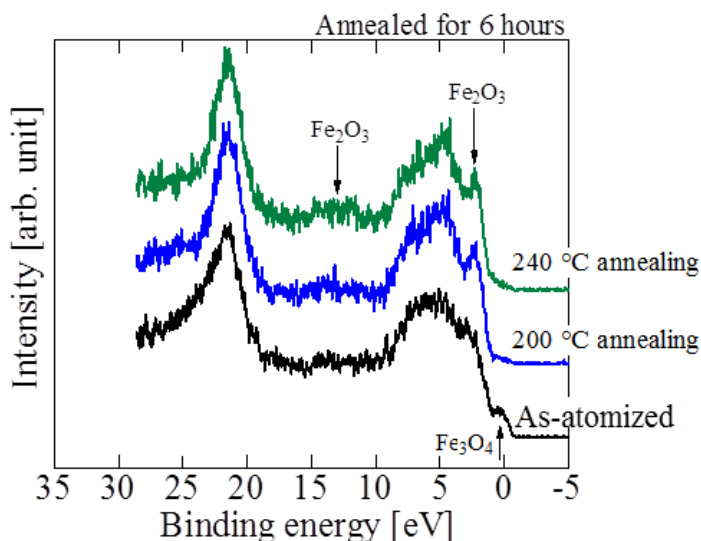


図 2.42 大気中 6 時間熱処理した表面酸化 CIP の XPS スペクトル

2.3.2.1.3 表面酸化カルボニル鉄粉の電磁気特性

2.3.2.1.3 (1) 表面酸化 CIP の静磁化特性

図 2.43 に熱処理温度を 240°C 固定とし、熱処理時間を変化させた際の表面酸化 CIP の静磁化曲線を示す。静磁化特性より、熱処理時間が増加するに従い飽和磁化が減少することを確認した。CIP を熱処理すると酸化膜が形成されるため、飽和磁化が減少することは明らかである。図 2.44 に熱処理時間を 6 時間固定とし、熱処理温度を変化させた際の表面酸化 CIP の静磁化曲線を示す。熱処理温度を変化させた際も飽和磁化が減少することを確認した。(200°C の場合は付録 ii, iii, iv 参照)

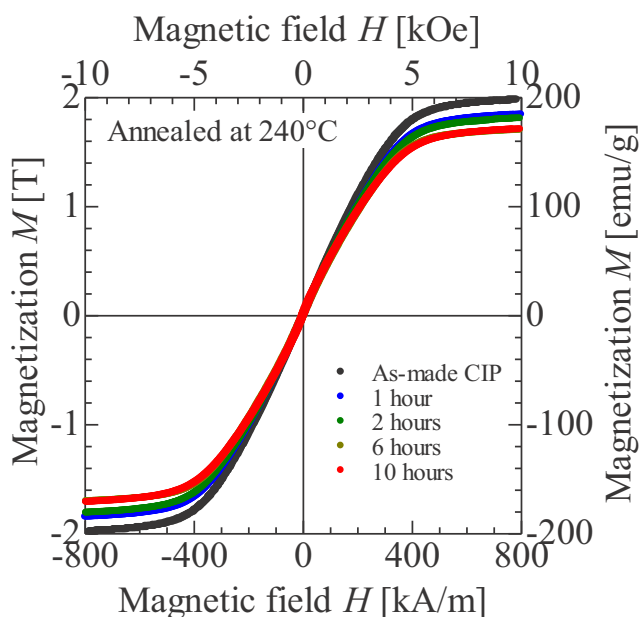


図 2.43 大気中 240°C で熱処理した表面酸化 CIP の静磁化曲線

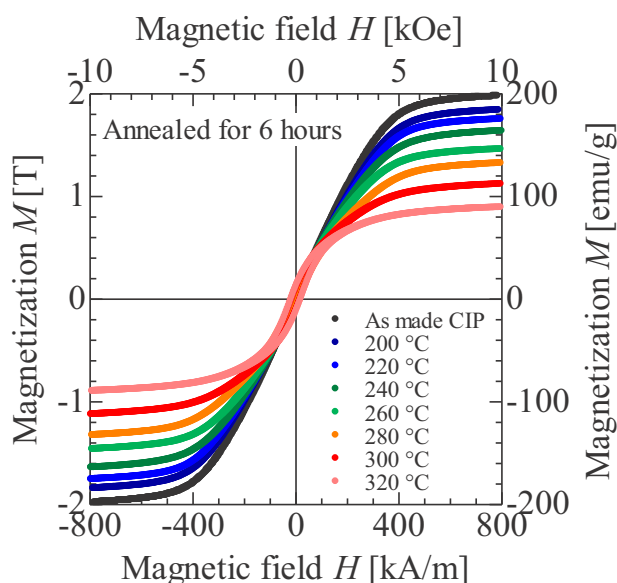


図 2.44 大気中 6 時間熱処理した表面酸化 CIP の静磁化曲線

図 2.45 に熱処理温度を 240°C 固定とし、熱処理時間を変化させた際の表面酸化膜厚と飽和磁化の関係を示す。図 2.45 より、酸化膜の増加に従い飽和磁化が減少するが、酸化膜厚に変化がなくなると飽和磁化も同様に変化がなくなることを確認した。図 2.46 に熱処理時間を 6 時間固定とし、熱処理温度を変化させた際の表面酸化膜と飽和磁化の関係を示す。熱処理温度を変化させた際も飽和磁化が減少するが、熱処理時間の変化に比べ酸化膜厚および飽和磁化の変化が大きいことを確認した。図 2.33, 図 2.35 の酸化膜厚の結果と同様に、熱処理時間の変化よりも熱処理温度の変化の方が飽和磁化に大きく変化が生じることを確認した。(200°C の場合は付録 ii, iii, iv 参照)

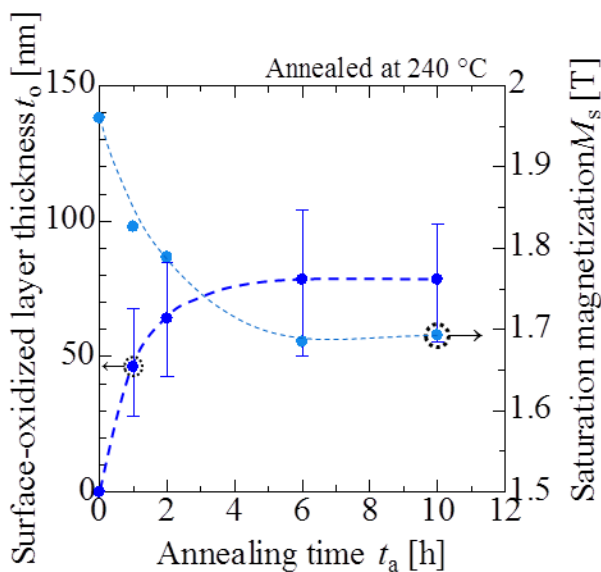


図 2.45 熱処理時間の変化による表面酸化膜厚と飽和磁化の関係

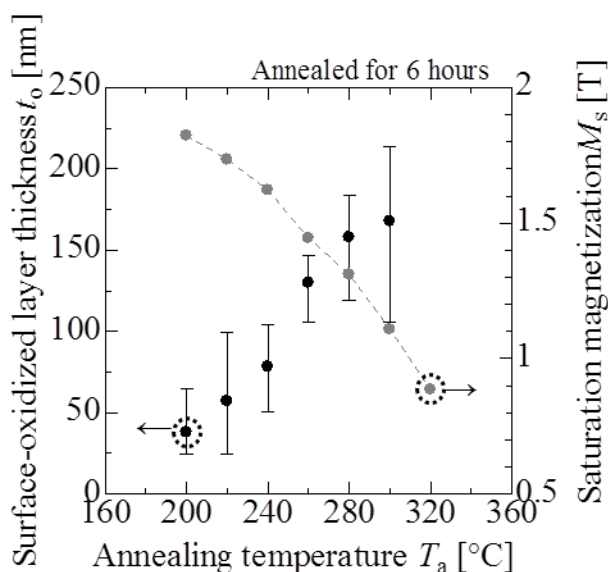


図 2.46 熱処理温度の変化による表面酸化膜厚と飽和磁化の関係

2.3.2.1.3 (2) 表面酸化 CIP の粉末保磁力

図 2.47 に表面酸化 CIP の粉末保磁力と熱処理温度の関係を示す。真空中熱処理に対し、大気中熱処理により作製した粉末は保磁力が大きいことが明らかとなった。大気中熱処理により作製した粉末には酸化膜が形成されることから、保磁力の変化には酸化膜が大きく関与していることが示唆される。一般に、多結晶磁性材料の保磁力は、磁性不純物や結晶欠陥、磁壁ピンニングに起因する他、局所的な内部応力の存在と磁歪による磁気弾性エネルギーの空間分布が原因となるため、高抵抗被膜形成時にこれらの要因に変化が生じた可能性が考えられる。 α -Fe の表面に酸化膜を生成すると、 α -Fe に比べ体積が大きい酸化膜が生成されるため、応力が加わり磁気弾性エネルギーに変化が生じ保磁力が増大したことが考えられる。

図 2.48 に図 2.38 の α -Fe の粉末 X 線回折パターンより算出した平均結晶子サイズと保磁力の関係を示す。図 2.48 より、真空中熱処理に比べ大気中熱処理により作製した粉末は、結晶子サイズの増加による保磁力の増加が大きいことが見てとれる。これは、表面酸化被膜形成の際に生じる応力が大きく影響しているものと考えられる。

図 2.49 に示すように、一般的な結晶質軟磁性材料は結晶子サイズ D が μm オーダー以上であると保磁力 H_c は $1/D$ にほぼ比例して減少するが、結晶子サイズ D が数十 nm 以下になると、 D が減少するほど保磁力 H_c が減少する^[6]。結晶子サイズが nm サイズまで微細化し、結晶子サイズ D が磁壁の幅よりはるかに小さくなると、結晶粒界の面積が結晶粒体積に対してはるかに大きくなる。これにより、結晶粒間の交換エネルギーが内部の結晶磁気異方性エネルギーよりも大きくなり、実効的な磁気異方性が減少するため、磁化回転が結晶粒を超えて一斉に起こり軟磁性が向上する^[13]。

強磁性体内のスピンの方向は、隣り合うスピンと交換結合しており互いに平行になるが、その位置から離れた位置では磁気異方性によってスピンは平行でなくなる。この距離は交換結合長 L_{ex} と呼ばれ、交換結合エネルギーと磁気異方性エネルギーの総和が最小となる距離に相当し、磁壁の幅と同等となる。交換結合長 L_{ex} は(2.9)式で表される。

$$L_{\text{ex}} = \sqrt{A/K_1} \text{ [m]} \quad (2.9)$$

A は交換スティフネス、 K_1 は結晶磁気異方性定数であり、鉄の場合、 $A = 2.0 \times 10^{-11} \text{ J/m}$ 、 $K_1 = 4.2 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ である。CIP の交換結合長 L_{ex} は(2.9)式より 22 nm と見積もられ、図 2.47 より粉末保磁力の結晶子サイズ依存性は交換結合長 L_{ex} より小さく 8 nm 程度であることがわかる。

G. Herzer は、ランダム異方性モデル^[14]をナノ結晶磁性材料に適用し、ナノ結晶材料の軟磁性を説明している。図 2.50 に G. Herzer の理論を説明するための模式図を示す^[15]。

結晶子サイズを D 、結晶子の体積分率を v_{cr} とすると、 $D \ll L_{ex}$ の場合、実効的な磁気異方性定数 K_e は(2.10)式で示される^[15]。

$$K_e \doteq v_{cr}^2 \cdot K_1 \cdot \left(\frac{D}{L_{ex}}\right)^6 = \frac{v_{cr}^2 \cdot K_1^4 \cdot D^6}{A^3} \quad (2.10)$$

ここで、 K_1 は結晶磁気異方性定数である。

磁化過程が磁化回転である場合の保磁力 H_c は、飽和磁化を M_s とすると(2.11)式で与えられ、保磁力 H_c は結晶子サイズ D^6 に比例する。

$$H_c = \frac{2 \cdot K_e}{M_s} = \frac{2 \cdot v_{cr}^2 \cdot K_1^4 \cdot D^6}{M_s \cdot A^3} \quad [\text{A/m}] \quad (2.11)$$

ナノ結晶磁性材料の誘導磁気異方性が無視できない場合には、保磁力 H_c が D^3 に比例し、薄膜などの二次元のナノ結晶磁性材料の場合には、保磁力 H_c が D^2 に比例することが理論的に示されている^[16]。CIP の表面酸化により、200°C 程度から保磁力が増大する理由は、結晶子サイズの増大、結晶磁気異方性の増加および表面酸化被膜形成による磁性粉末への内部応力の増加に起因すると考えられる。

表面酸化 CIP を使用する際には、酸化被膜形成による粉末抵抗率だけでなく保磁力についても考慮すべきであることが明らかとなった。

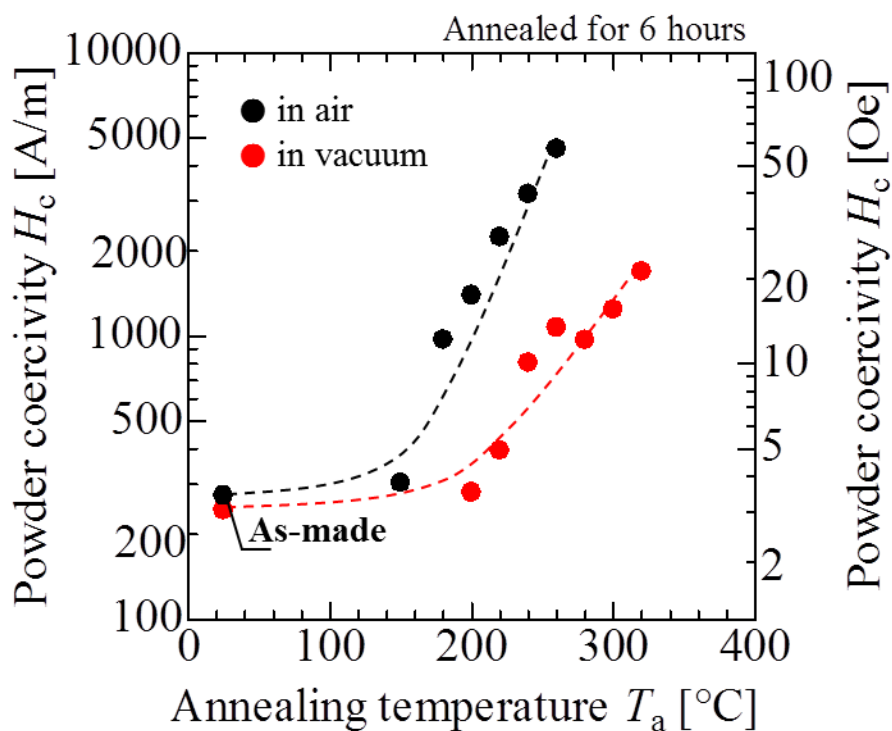


図 2.47 表面酸化 CIP の粉末保磁力と熱処理温度の関係

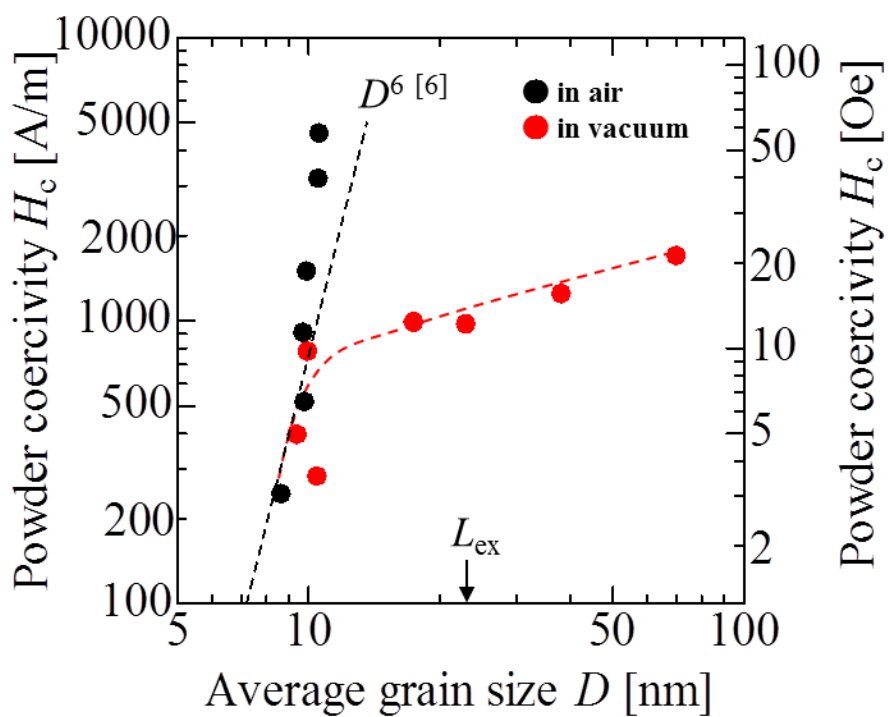


図 2.48 表面酸化 CIP の粉末保磁力と結晶子サイズの関係

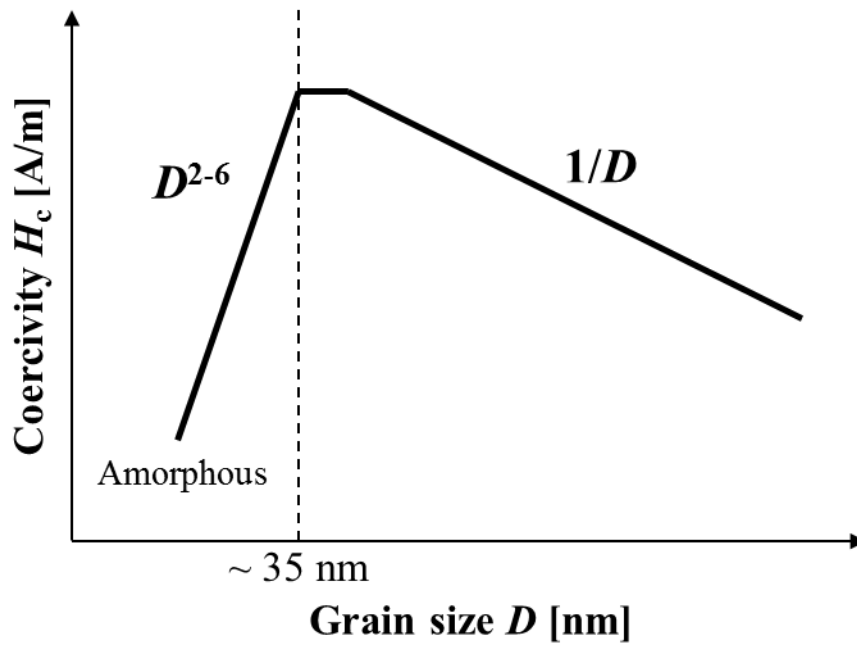


図 2.49 磁性材料の保磁力 H_c と結晶子サイズ D の関係

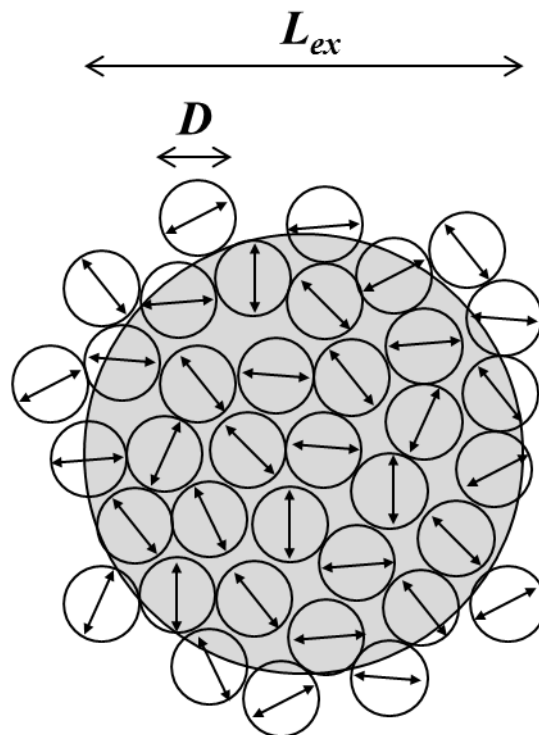


図 2.50 磁性マトリックス中に分散する微細結晶子からなる合金に対するランダム異方性モデルを説明する模式図

2.3.2.1.3 (3) 表面酸化カルボニル鉄粉の粉体抵抗

粉体抵抗は、図 2.23 に示す粉体抵抗測定系、絶縁抵抗試験器（菊水電子工業株式会社：TOS7200）およびハイ・レジスタンス・メータ（Keysight Technologies 株式会社：HP 4339A）を用いて測定した。粉体抵抗を評価するために、容器中に粉末を投入し、上下の電極間の抵抗を測定した。圧力はネジを回すことによりトルクで調整した。図 2.51 に As-made CIP および表面酸化 CIP の粉体抵抗とトルクの関係を示す。表面酸化 CIP には、酸化膜厚が 30 nm および 75 nm 程度の 200°Cx6h および 240°Cx6h の粉末を用いた。図 2.51 より、表面酸化による粉体抵抗の向上を確認した。熱処理温度の上昇に伴い粉体抵抗が低下した原因は、熱処理により焼結を起こした粉末をボールミルにより粉砕しているため粉末表面の被膜が剥がれ、粉末同士が直接接触したためであると考えられる。表面酸化 CIP はトルクの増加により粉体抵抗の減少が見られるが、0.4 N・m 程度のトルクでは被膜が破壊されていないことが分かる。そのため、表面酸化 Fe-AMO は、プレス成型により磁心を作製するような場合においても被膜が壊れることなく高抵抗を保持することが示された。しかし、図 2.23 で示したシリカコート CIP と比較するとトルクの増加による粉体抵抗の減少が大きい。これは、ヘマタイトとマグネタイトで形成される酸化被膜よりもシリカ被膜が高抵抗であるためである。

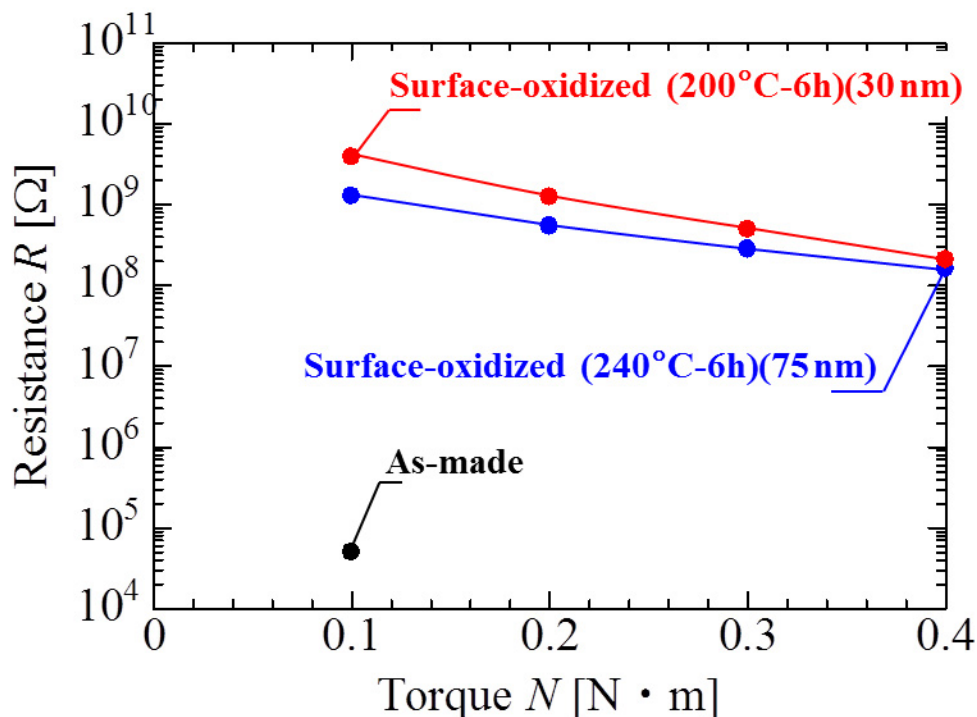


図 2.51 表面酸化 CIP の粉体抵抗と密度の関係

2.3.2.2 表面酸化鉄系アモルファス合金粉

鉄系アモルファス合金粉への高抵抗被膜形成として表面酸化 Fe-AMO 合金粉を作製した結果について述べる。また、Fe-AMO 合金粉は熱処理により構造緩和による保磁力の低減が期待される。2.3.2.2 では、Fe-AMO 合金粉末の粒子表面の酸化被膜形成および保磁力低減の両者を両立する大気中熱処理について述べる。表面酸化 Fe-AMO 合金粉の分析には、SEM, TEM, XRD, XPS, VSM および保磁力計を用いた。

2.3.2.2.1 表面酸化鉄系アモルファス合金粉の作製条件

表 2.7 に表面酸化 Fe-AMO 合金粉の作製条件を示す。熱処理温度は 200-600°C, 熱処理時間は 1-6 h と変化させ表面酸化膜を形成した。

2.3.2.2.2 表面酸化鉄系アモルファス合金粉の表面分析

2.3.2.2.2 (1) 表面酸化鉄系アモルファス合金粉の観察

図 2.52 に熱処理時間を 6 時間一定とし熱処理温度を変化させた際の Fe-AMO 合金粉の断面 SEM 像を示す。400°C 以下の熱処理温度では粒子に目立った変化はない。420°C 以上の熱処理では粒子表面に被膜が形成されていることが明瞭に観察できるが、膜厚が 20-80 nm 程度の不均一な被膜が形成される。以上より、被膜の観点からは熱処理温度は 400°C 以下が望ましいことが明らかとなった。

図 2.53 に熱処理温度 300°C, 熱処理時間 3 h で熱処理した表面酸化 Fe-AMO 合金粉の断面 TEM 像を示す。図 2.52(b)の SEM 像では被膜は観測されなかったが、図 2.53 より、Fe-AMO 合金粉表面には約 10 nm 程度の均一な被膜が形成されることが明らかとなった。図 2.13 で示されたように、As-atomized Fe-AMO 合金粉表面には数 nm の自然酸化膜が存在し、図 2.53 においても自然酸化層と表面酸化層の 2 層が観察された。

表 2.7 表面酸化鉄系アモルファス合金粉の作製条件

Iron-based amorphous alloy powder	Annealing temperature	Annealing time
10 g	200-600°C	1-6 h

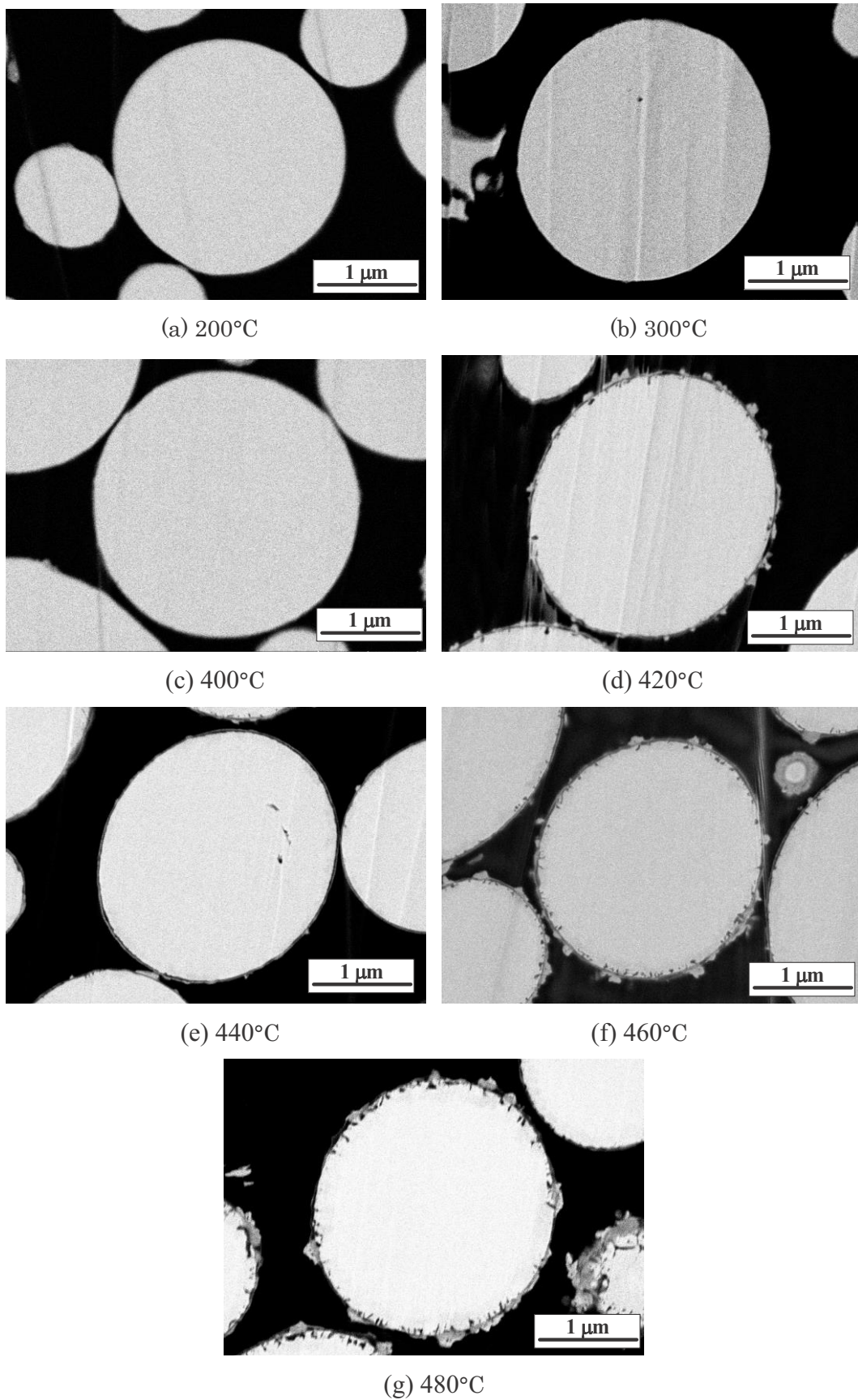


図 2.52 鉄系アモルファス球状合金粉末の熱処理後の断面 SEM 像 (処理時間 : 6 h)

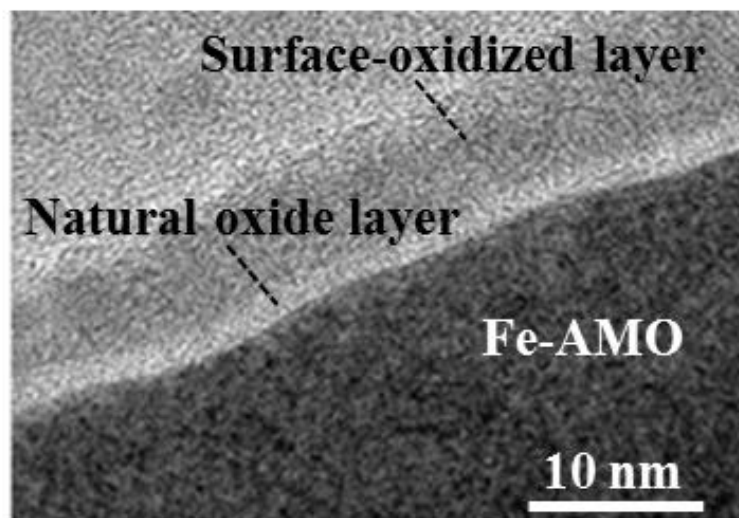


図 2.53 300°Cx3 h 表面酸化鉄系アモルファス合金粉の TEM 像

2.3.2.2.2 (2) 表面酸化鉄系アモルファス合金粉の X 線回折パターン

熱処理による結晶度を調べるため、XRD を用いて粉末 X 線回折パターンを測定した。図 2.54 に熱処理温度 400-500°C、保持時間 6 h の X 線回折パターンを示し、図 2.55 に熱処理温度 300°C、保持時間 1-6 h の X 線回折パターンを示す。図 2.54 より、熱処理温度 400°C までは非晶質を保持しているが、420°C 以上の熱処理により結晶化が進み、結晶子サイズが成長していることが示唆される。結晶化の観点から、熱処理温度は 400°C 以下とする必要があることが明らかとなった。

図 2.55 より、300°C ではいずれの保持時間においても As-atomized Fe-AMO 合金粉と同様に α -Fe の(110)面のピークはブロードなハローパターンを示すことから非晶質を保持していることがわかる。

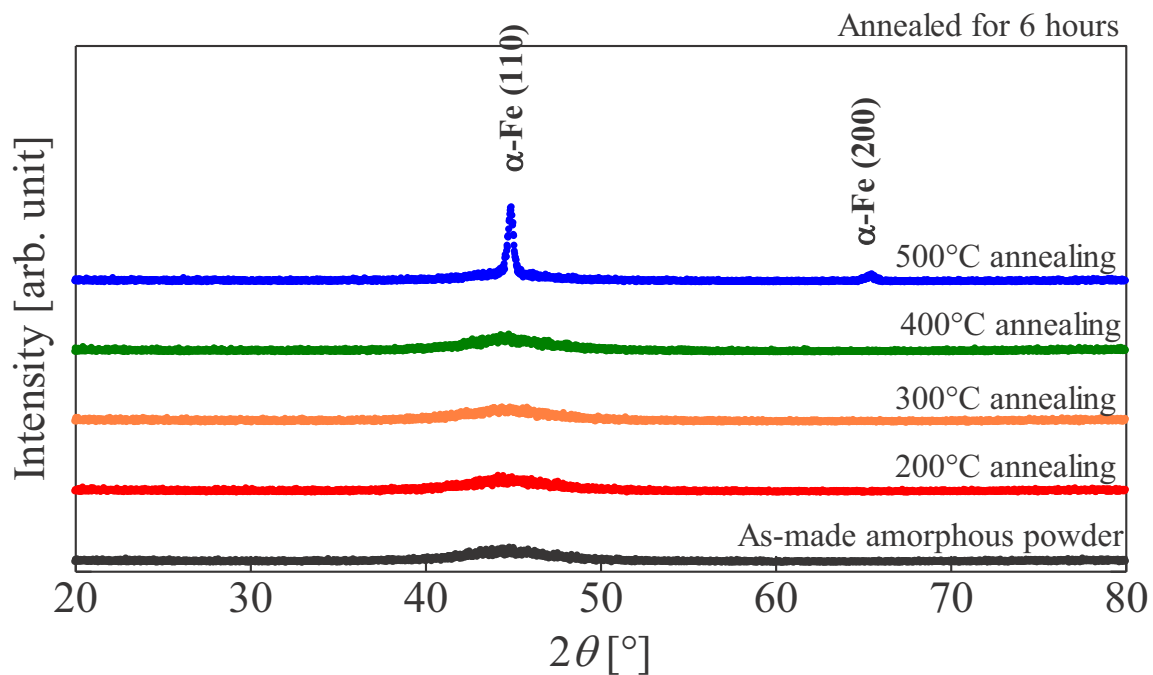


図 2.54 熱処理温度を変化させた際の表面酸化 Fe-AMO 合金粉の粉末 X 線回折パターン
(熱処理時間：6 h)

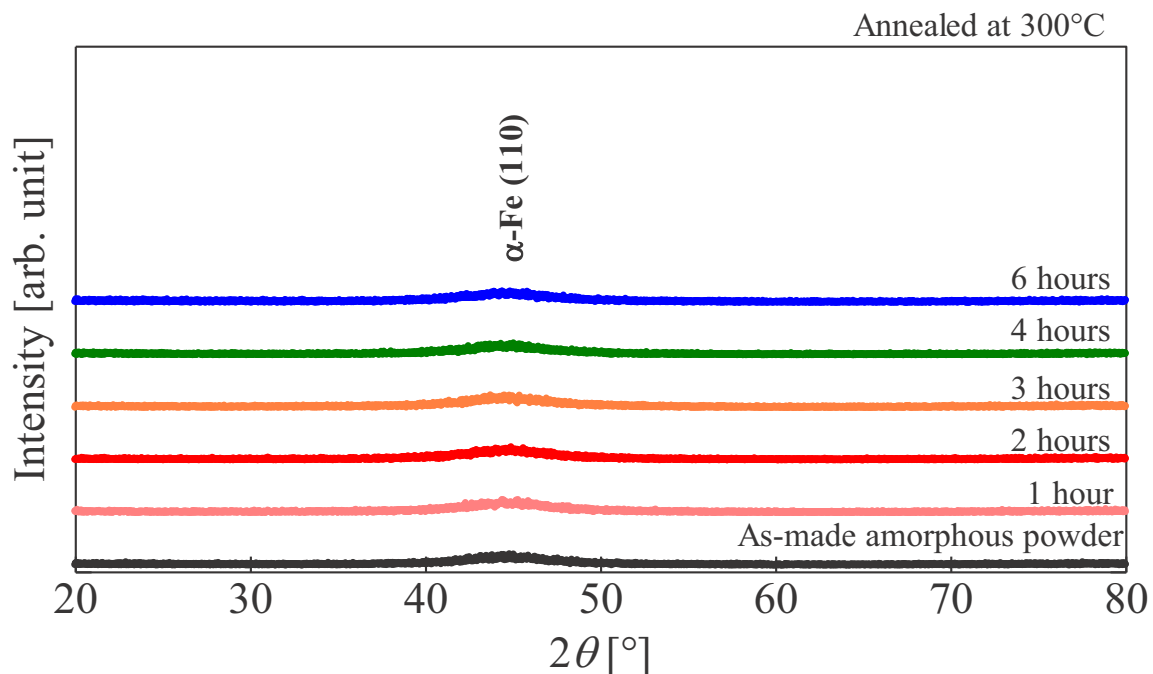
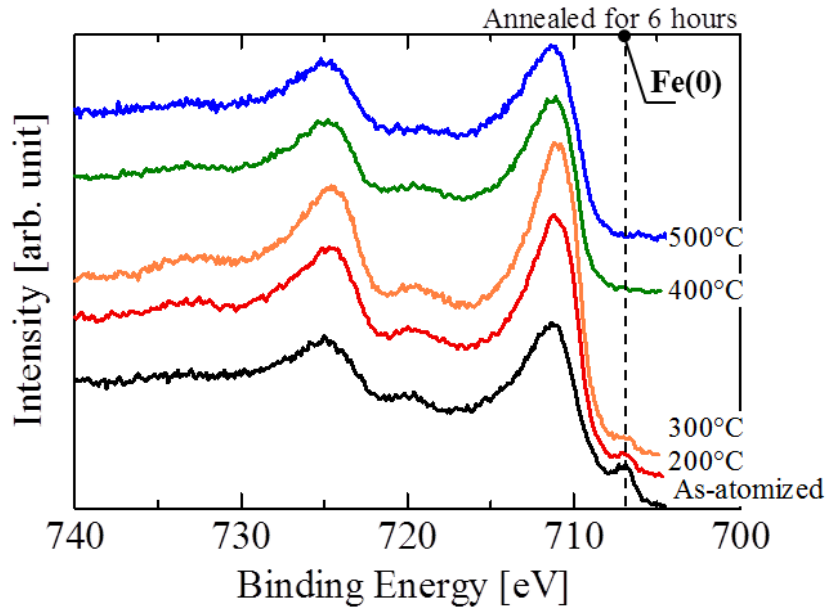


図 2.55 熱処理時間を変化させた際の表面酸化 Fe-AMO 合金粉の粉末 X 線回折パターン
(熱処理温度：300°C)

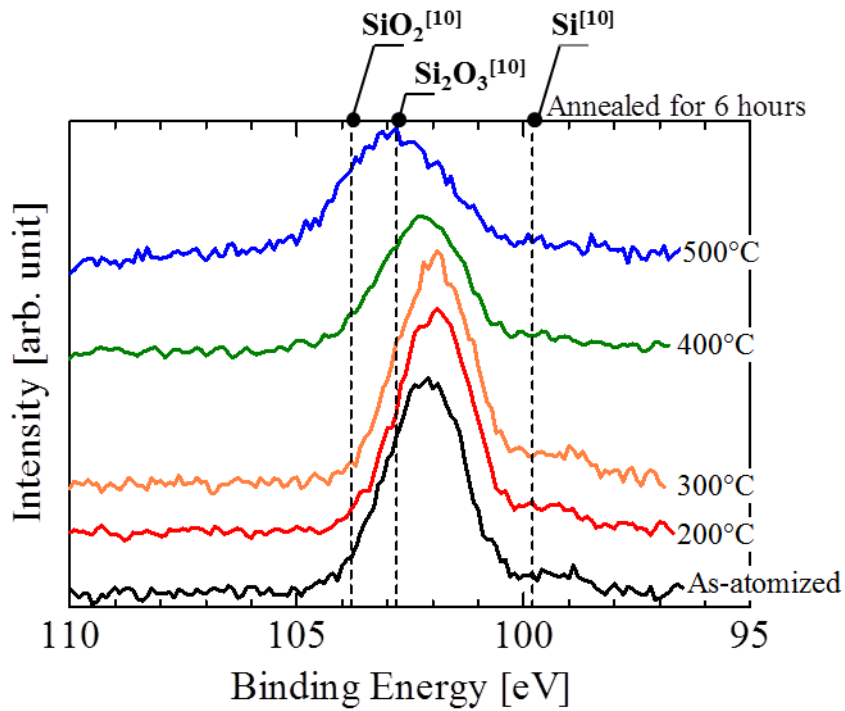
2.3.2.2.2 (3) 表面酸化鉄系アモルファス合金粉の X 線光電子分光分析

熱処理により Fe-AMO 合金粉表面に形成される被膜の状態を確認するために X 線光電子分光分析を行った。図 2.56 に熱処理時間を 6 h とし熱処理温度を変えた際の Fe-2p スペクトルおよび Si-2p スペクトルを示し、図 2.57 に熱処理時間を 6 h とし熱処理温度を変えた際の Fe および Si の価数評価結果を示す。さらに、図 2.58 に XPS スペクトルから算出した原子組成百分率を示す。図 2.56(a)より、2.2.2.3(3)でも述べたように As-atomized Fe-AMO 合金粉は金属鉄のピークがみられるが、300°C 以上の熱処理温度で金属鉄のピークは消失し、酸化鉄のサテライトピークのみが観測された。300°C 以上の熱処理では Fe-AMO 合金粉表面には鉄の酸化被膜が形成されていることがわかる。図 2.56(b)の Si-2p スペクトルより、熱処理温度を変化させた際もシリコンの中間酸化物であることがわかる。400°C 以上の熱処理温度では、シリカ側にピークがシフトすることから 400°C 以上の熱処理温度ではシリコンの酸化が進行し、シリカに近い酸化被膜が形成されていると考えられる。図 2.57(a)より、熱処理温度の増加に伴い Fe(III)が増加することが明らかとなった。これにより、熱処理により形成される被膜にはヘマタイト (Fe_2O_3) が多く含まれることがわかる。一方で、図 2.57(b)より、Si の価数は熱処理温度の変化によらず一定で、シリコンの中間酸化物が主成分である。Si においては熱処理温度による化学結合状態への影響は少ないことが明らかとなった。図 2.58 より、300°C 以下の熱処理温度では原子の割合は変化しないが、400°C 以上の熱処理温度ではホウ素 (B) の増加が確認できる。熱処理温度の増加にともない B が増加する理由は、各原子の原子半径に依存すると考えられる。B の原子半径は 0.078 nm であり、Fe, Si の原子半径は 0.102 nm および 0.128 nm であるため、B は熱擾乱によって拡散し易いと考えられる^[17]。図 2.50 の断面 SEM 像から、400°C 以上の熱処理により粒子表面に形成された被膜に原子半径の小さい B が入り込んだため、B が増加したものと考えられる。

図 2.59 に熱処理温度を 300°C とし、熱処理時間を変えた際の Fe-2p スペクトルおよび Si-2p スペクトルを示し、図 2.60 に熱処理温度を 300°C とし、熱処理時間を変えた際の Fe および Si の価数評価結果を示す。さらに、図 2.61 に XPS スペクトルから算出した原子組成百分率を示す。図 2.59 より、Fe-2p および Si-2p とともに熱処理時間の変化によるスペクトルの変化はみられなかった。また、図 2.60 より Fe および Si の価数にも変化がないことがわかった。図 2.61 より、300°C の熱処理温度では B が被膜表層に拡散することはなく、表層の状態に変化がないことが示された。よって、価数や組成の観点からも熱処理時間には依存せず、熱処理温度に依存することが明らかとなった。

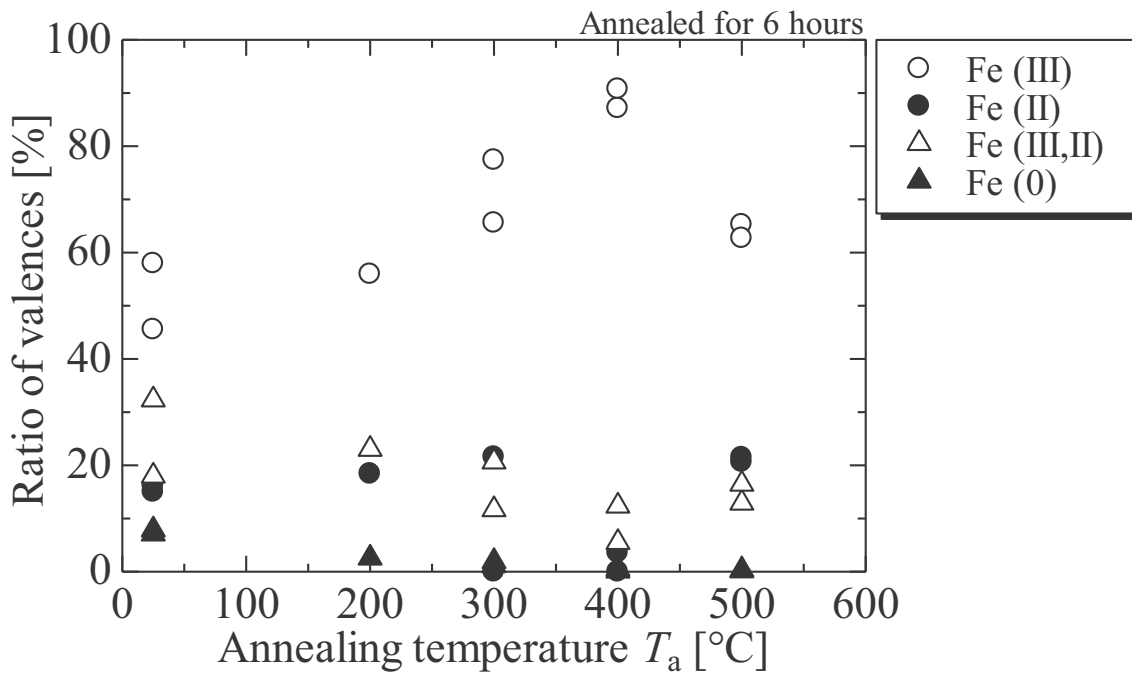


(a) Fe-2p スペクトル

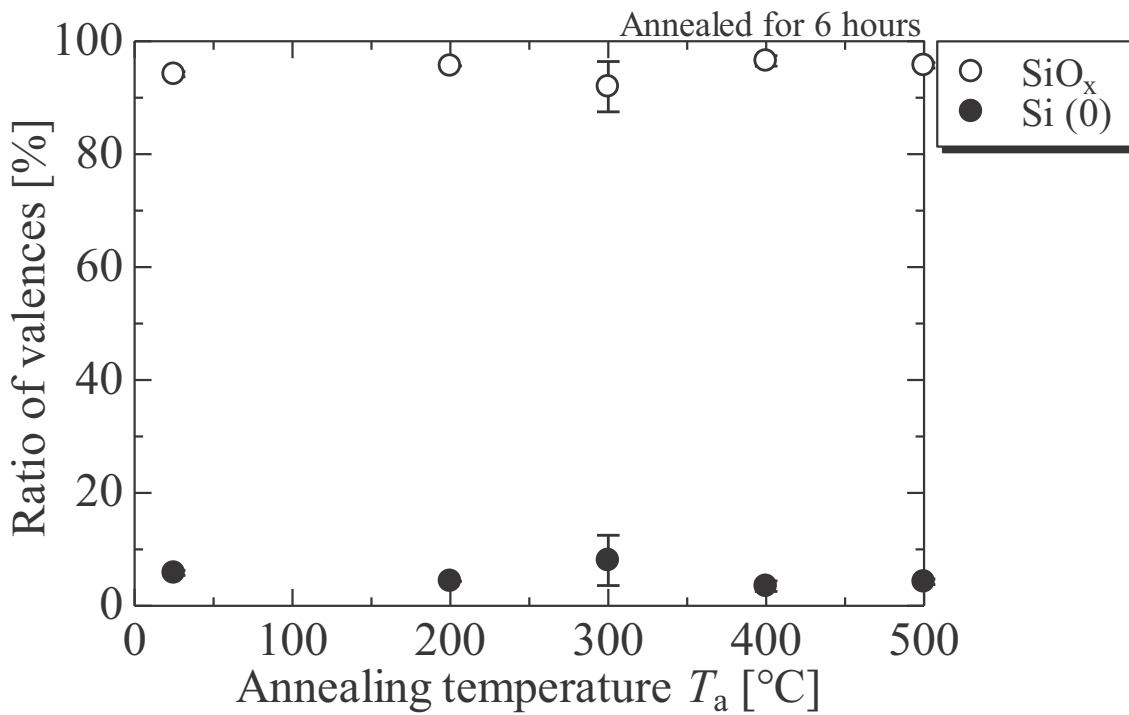


(b) Si-2p スペクトル

図 2.56 熱処理温度を変化させた際の表面酸化 Fe-AMO 合金粉表面の XPS スペクトル
(熱処理時間：6 h)



(a) Fe



(b) Si

図 2.57 価数の熱処理温度依存性 (熱処理時間 : 6 h)

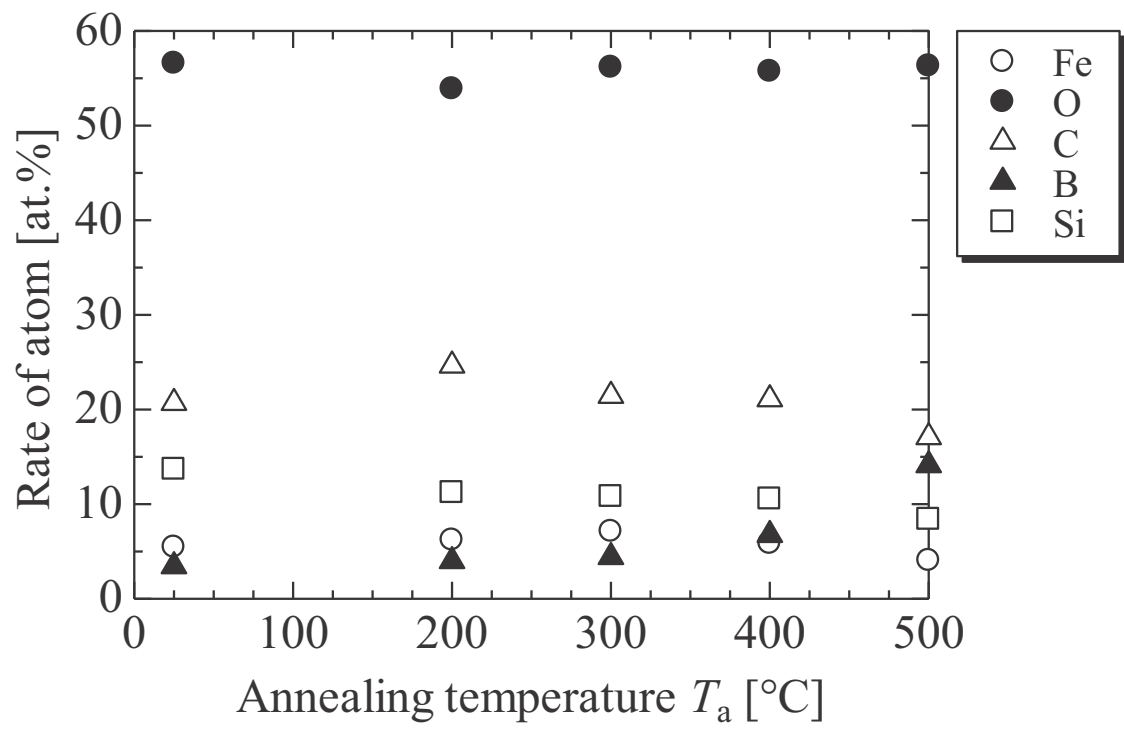
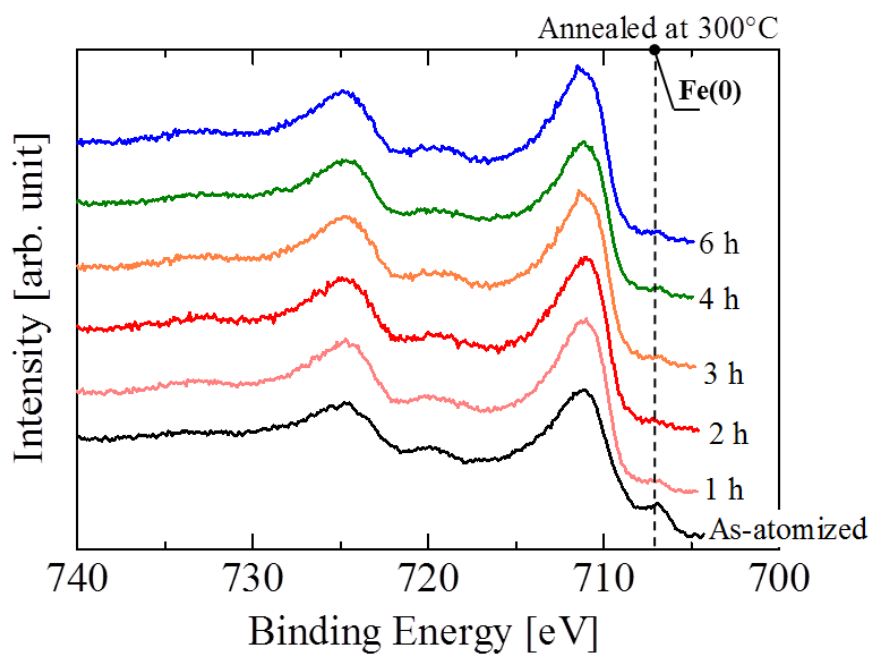
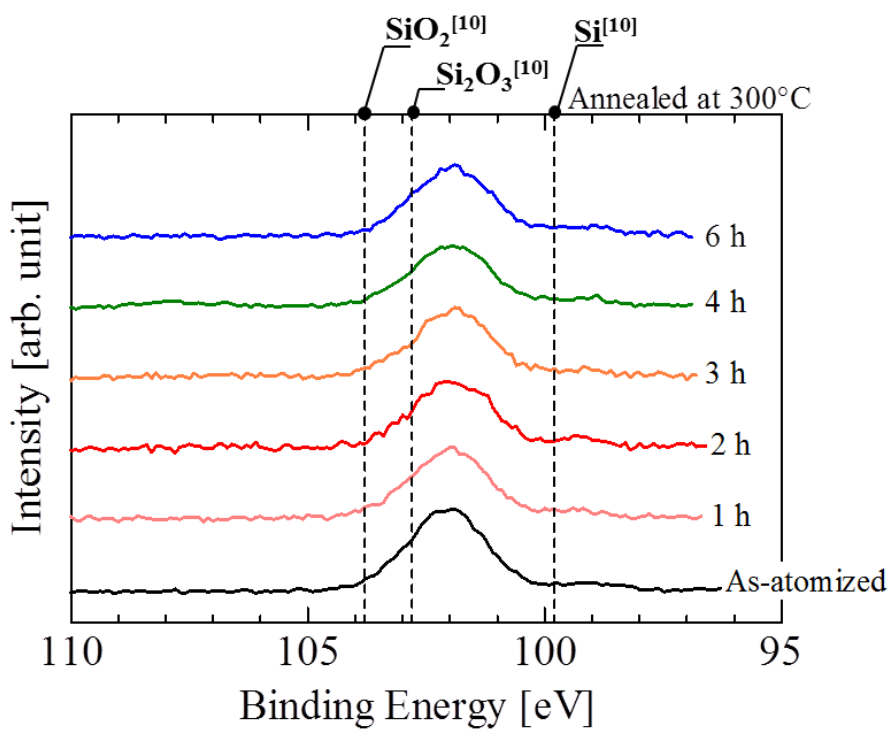


図 2.58 熱処理温度を変化させた際の原子組成百分率（熱処理時間：6 h）

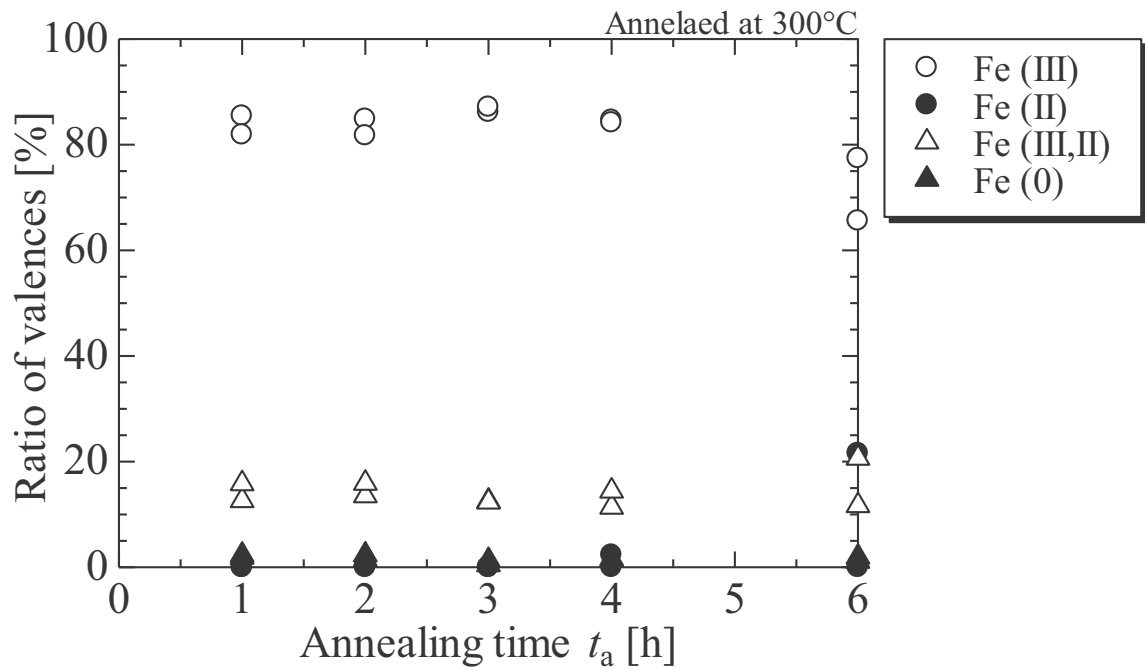


(a) Fe-2p スペクトル

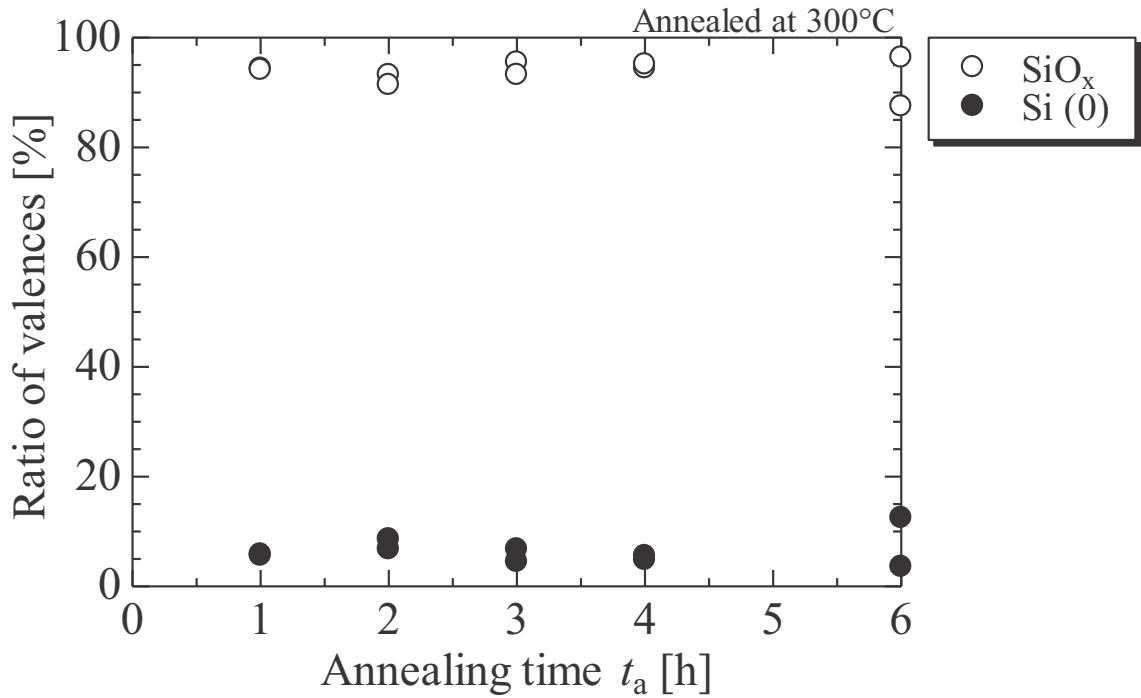


(b) Si-2p スペクトル

図 2.59 熱処理時間を変化させた際の表面酸化 Fe-AMO 合金粉表面の XPS スペクトル
(熱処理温度：300°C)



(a) Fe



(b) Si

図 2.60 各原子の価数の熱処理時間依存性 (熱処理温度: 300°C)

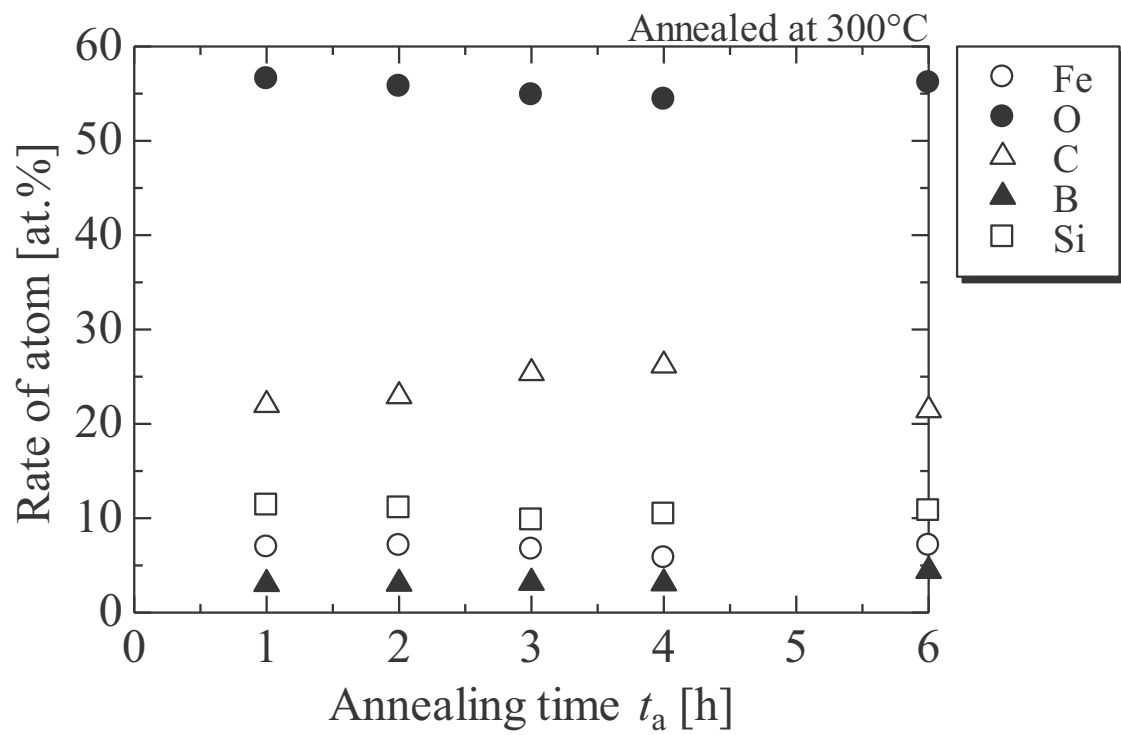


図 2.61 熱処理時間を変化させた際の原子組成百分率（熱処理温度：300°C）

2.3.2.2.3 表面酸化鉄系アモルファス合金粉の電磁気特性

2.3.2.2.3 (1) 表面酸化鉄系アモルファス合金粉の静磁化特性

図 2.62 に熱処理温度 300°C, 熱処理時間 3 h で熱処理した表面酸化 Fe-AMO 合金粉の静磁化特性を示す. 図 2.60 より, 300°Cx3 h の表面酸化 Fe-AMO 合金粉の飽和磁化は As-atomized Fe-AMO 合金粉とほとんど変化がないことがわかる.

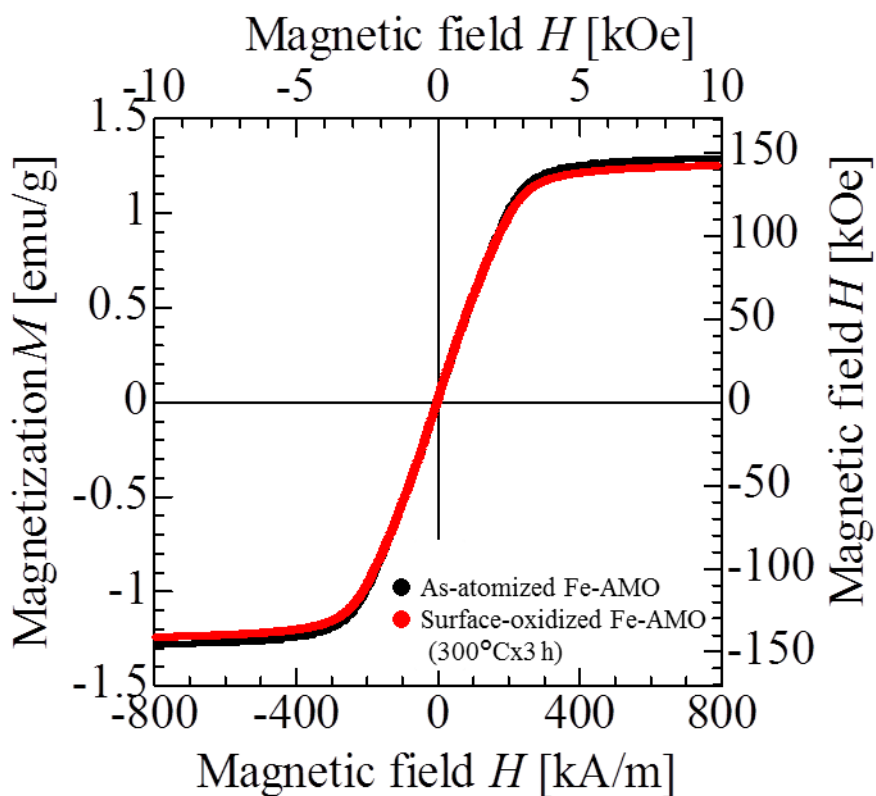


図 2.62 表面酸化鉄系アモルファス合金粉の静磁化特性

2.3.2.2.3 (2) 表面酸化鉄系アモルファス合金粉の粉末保磁力

表面酸化 Fe-AMO 合金粉の粉末保磁力について述べる．図 2.63 に熱処理時間を 6 h とし，熱処理温度を変化させた際の粉末保磁力を示し，図 2.64 に熱処理温度を 300°C にし，熱処理時間を変化させた際の粉末保磁力を示す．図 2.63 より，375°C 以下の熱処理では構造緩和による保磁力の低減の効果がみられ^[11]，保磁力が 80 A/m (1 Oe) 程度まで減少するが 300-375°C の熱処理温度では保磁力はほとんど変化しない．しかし，400°C 以上の熱処理温度では，結晶化による結晶磁気異方性の発現と結晶粒界における磁壁のピンニング効果により保磁力が増大する^[11]．これより，構造緩和による保磁力の低減の観点から熱処理温度は 300°C と決定した．

図 2.64 より熱処理温度を 300°C とし，熱処理時間を変化させた際，1 h 以上の熱処理により大幅に保磁力を低減でき，3 h 以上の熱処理では保磁力の変化が少ないことが明らかとなった．構造緩和の観点より，表面酸化 Fe-AMO 合金粉の熱処理条件は熱処理温度 300°C，熱処理時間 3 h とした．

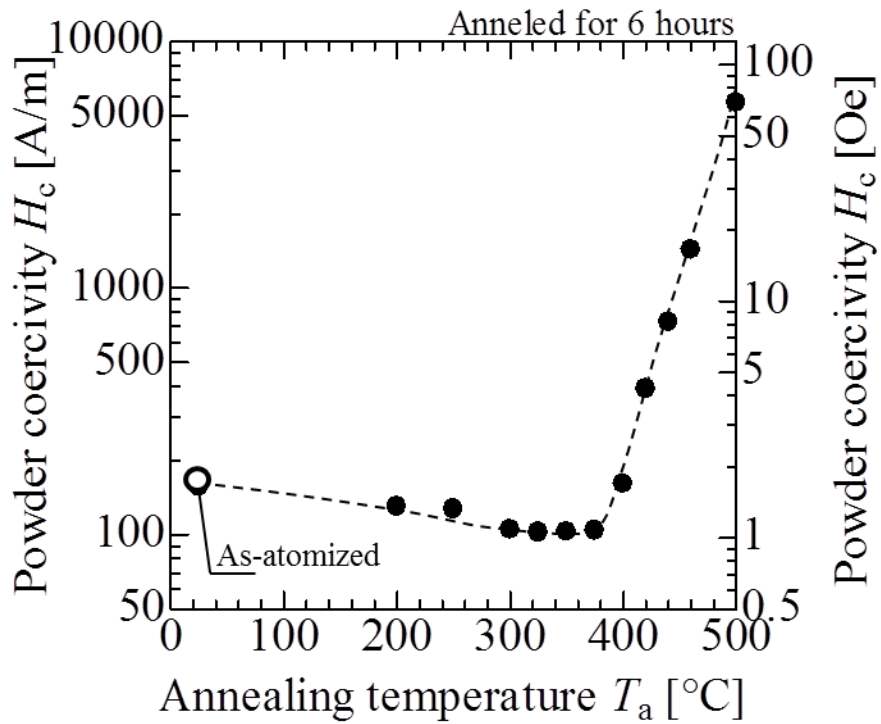


図 2.63 表面酸化鉄系アモルファス合金粉の保磁力の熱処理温度依存性

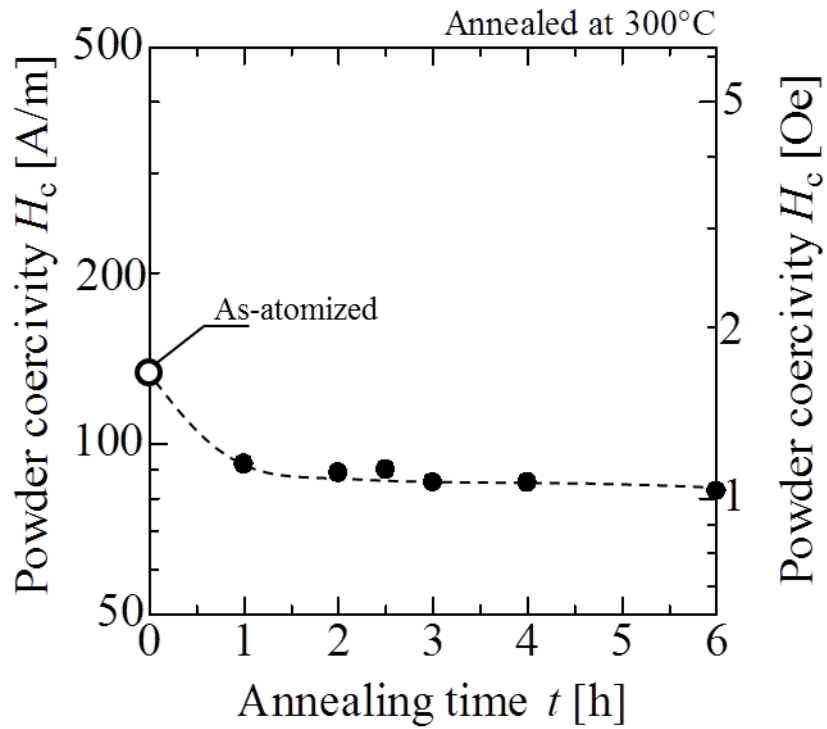


図 2.64 表面酸化鉄系アモルファス合金粉の保磁力の熱処理時間依存性

2.3.2.2.3 (3) 表面酸化鉄系アモルファス合金粉の粉体抵抗

粉体抵抗は、図 2.23 に示す粉体抵抗測定系、絶縁抵抗試験器（菊水電子工業株式会社：TOS7200）およびハイ・レジスタンス・メータ（Keysight Technologies 株式会社：HP 4339A）を用いて測定した。粉体抵抗を評価するために、容器中に粉末を投入し、上下の電極間の抵抗を測定した。圧力はネジを回すことによりトルクで調整した。図 2.65 に As-atomized Fe-AMO 合金粉および表面酸化 Fe-AMO 合金粉の粉体抵抗とトルクの関係を示す。表面酸化 Fe-AMO には、酸化膜厚が 10 nm 程度の 300°Cx3 h を用いた。図 2.65 より、表面酸化による粉体抵抗の向上を確認した。表面酸化 Fe-AMO はトルクの増加により粉体抵抗の減少が見られるが、0.4 N・m 程度のトルクでは被膜が破壊されていないことが分かる。そのため、表面酸化 Fe-AMO は、プレス成型により磁心を作製するような場合においても被膜が壊れることなく高抵抗を保持することが示された。しかし、図 2.30 で示したシリカコート Fe-AMO と比較するとトルクの増加による粉体抵抗の減少が大きい。これは、Fe-O、Si-O で形成されるガラス相よりもシリカ被膜が高抵抗であるためである。

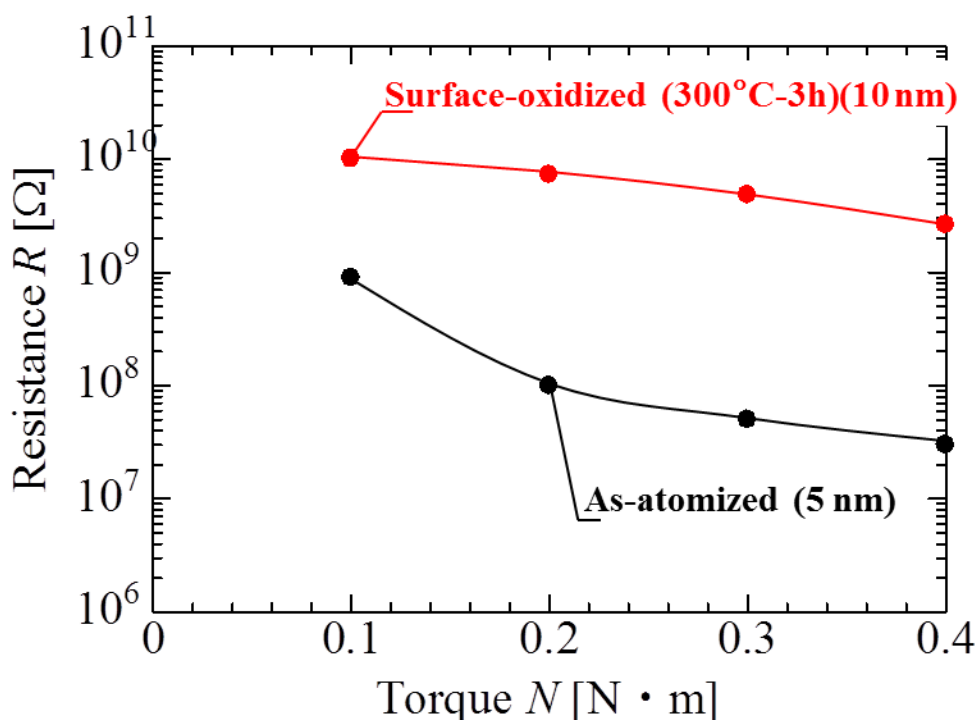
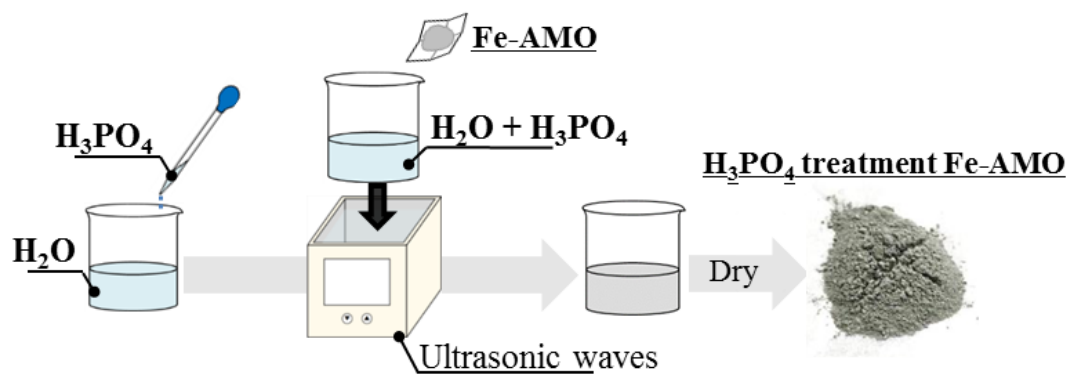


図 2.65 表面酸化 Fe-AMO の粉体抵抗とトルクの関係

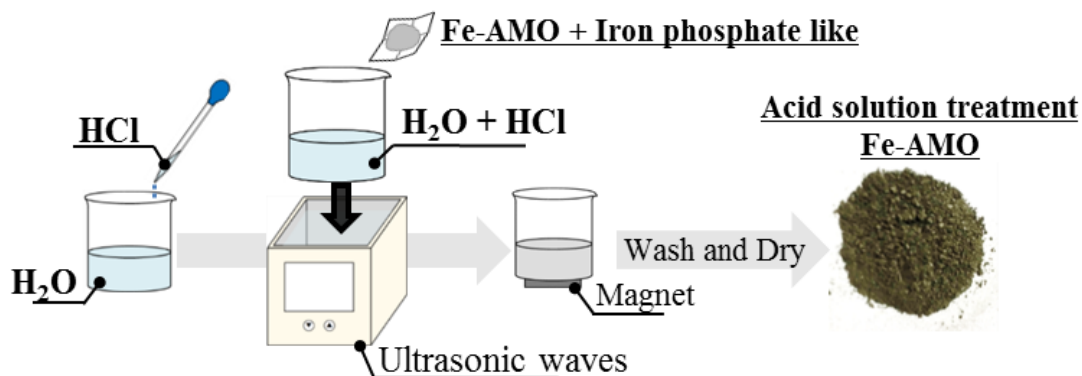
2.3.3 2段階酸溶液処理磁性粉末

酸溶液処理は、リン酸 (H_3PO_4) および塩酸 (HCl) 処理からなる2段階処理法を採用した。2段階酸溶液処理は処理する磁性粉末に Si を含む必要があることから、磁性粉末には Fe-AMO 合金粉を採用した。図 2.66 に2段階酸溶液処理工程を示す。 H_3PO_4 水溶液内に As-atomized Fe-AMO 合金粉を入れ反応させることにより、 H_3PO_4 処理 Fe-AMO 合金粉が得られる。次に、得られた H_3PO_4 処理 Fe-AMO 合金粉を HCl 水溶液内に入れ反応させることにより2段階酸溶液処理 Fe-AMO 合金粉が得られる。各処理は超音波洗浄下で行い、浴の温度を 60°C とした。

酸溶液処理表面修飾 Fe-AMO 合金粉の分析には、SEM, TEM, XRD, XPS および VSM を用いた。



(a) H_3PO_4 処理工程



(b) HCl 処理工程

図 2.66 鉄系アモルファス合金粉の2段階酸溶液処理工程

2.3.3.1 2段階酸溶液処理鉄系アモルファス合金粉の作製条件

表 2.8 に 2 段階酸溶液処理 Fe-AMO 合金粉の作製条件を示し、以下に H₃PO₄/HCl 二段階酸溶液処理条件を示す。

- (1) H₃PO₄ 濃度依存性を調べるために、処理時間 6 h 一定として処理濃度を 0.25-5 % の範囲で変えた。
- (2) H₃PO₄ 処理時間依存性を調べるために、H₃PO₄ 処理濃度 1 % と 5 % の 2 通りで処理時間を 1/6-6 h の範囲で変えた。
- (3) HCl 処理条件は濃度 5 %，処理時間 0.5-4 h とした。

表 2.8 酸溶液処理表面修飾 Fe-AMO 合金粉の作製条件

(a) H₃PO₄ 処理条件

Fe-AMO	H ₃ PO ₄ concentration	Time	Temperature	Dispersing method
10 g	0.25-5 %	1/6-6 h	60°C	Ultrasonic waves

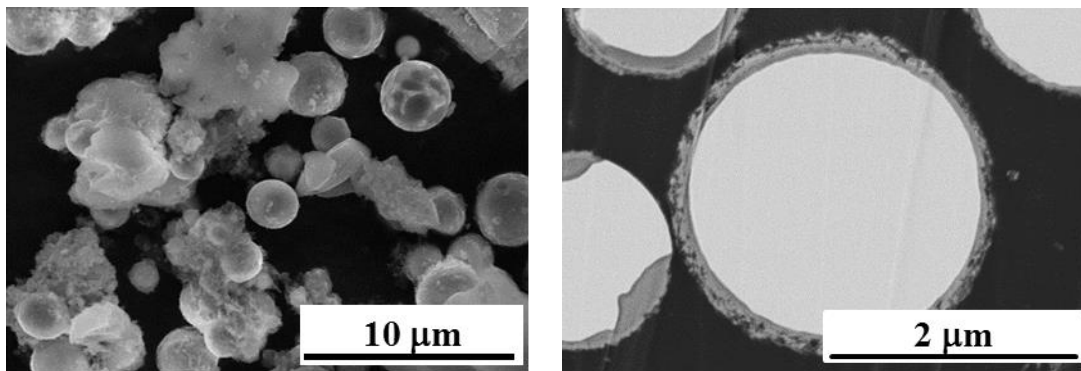
(b) HCl 処理条件

Fe-AMO	H ₃ PO ₄ concentration	HCl concentration	Time	Degree	Dispersing method
10 g	5 %	5 %	0.5-4 h	60°C	Ultrasonic waves

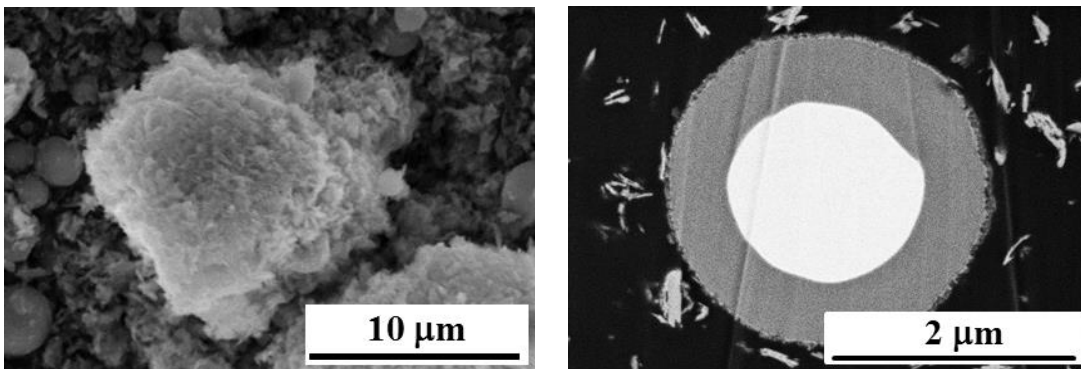
2.3.3.2 リン酸処理鉄系アモルファス合金粉

2.3.3.2 (1) リン酸処理鉄系アモルファス合金粉の表面分析

図 2.67(a), (b)に H_3PO_4 処理濃度 1%・処理時間 6 h および 5%・6 h の条件で処理した H_3PO_4 処理 Fe-AMO 合金粉の外観 SEM 像と断面 SEM 像を示す。 H_3PO_4 処理濃度 1%・処理時間 6 h の条件下で処理した H_3PO_4 処理 Fe-AMO 合金粉は約 100 nm の表面被膜が形成され、 H_3PO_4 処理濃度 5%・処理時間 6 h の条件下で処理した H_3PO_4 処理 Fe-AMO 合金粉は約 500 nm の厚膜が形成されることが分かる。また、リン酸処理後の Fe-AMO 粉末表面には不定形物質が付着していることが分かる。



(a) 1%- H_3PO_4 /time 6 h



(b) 5%- H_3PO_4 /time 6 h

図 2.67 リン酸処理後の Fe-AMO 合金粉の SEM 像

図 2.68 に、 H_3PO_4 処理 Fe-AMO 合金粉の X 線回折パターンを示す。 H_3PO_4 処理前は、アモルファス特有のハローパターンを示すのに対し、 H_3PO_4 処理後は複数のリン酸鉄に由来するピークが現れる。 図 2.67 および図 2.68 より、 H_3PO_4 処理により Fe-AMO 合金粉表面から Fe が溶出し反応することでリン酸鉄が析出し、表面被膜が形成される。 図 2.66 で観察された Fe-AMO 粉末表面に付着している不定形物質は、リン酸鉄の析出によるものと考えられる。

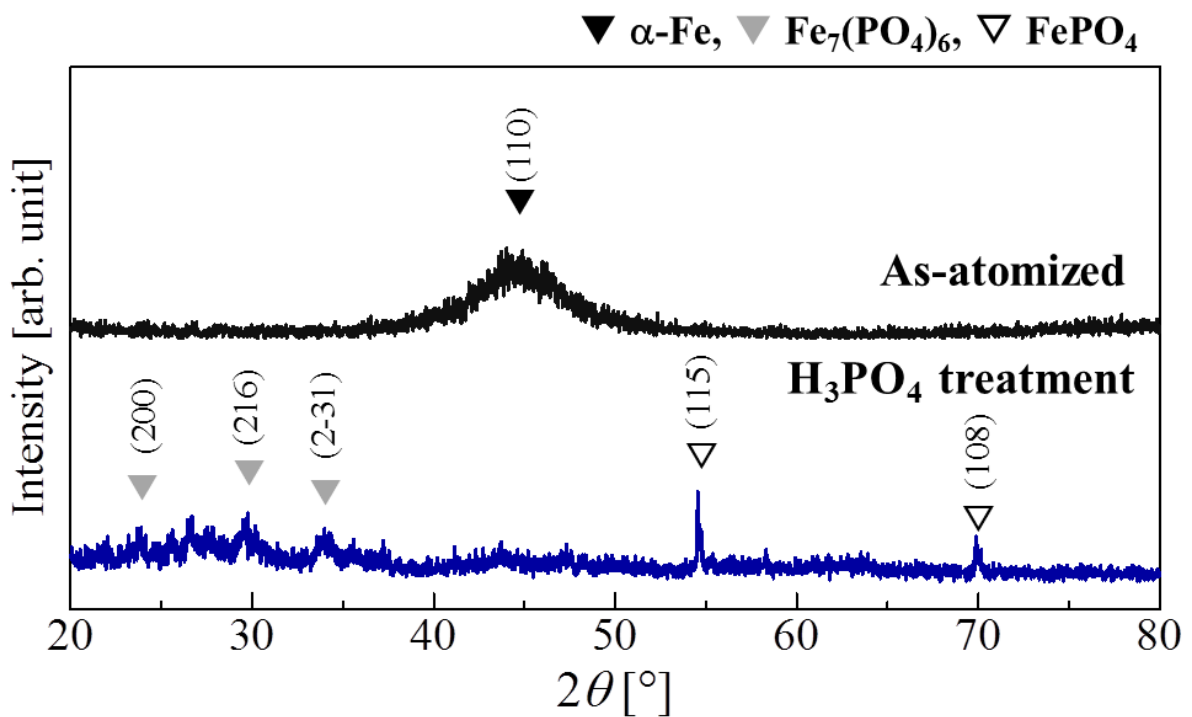
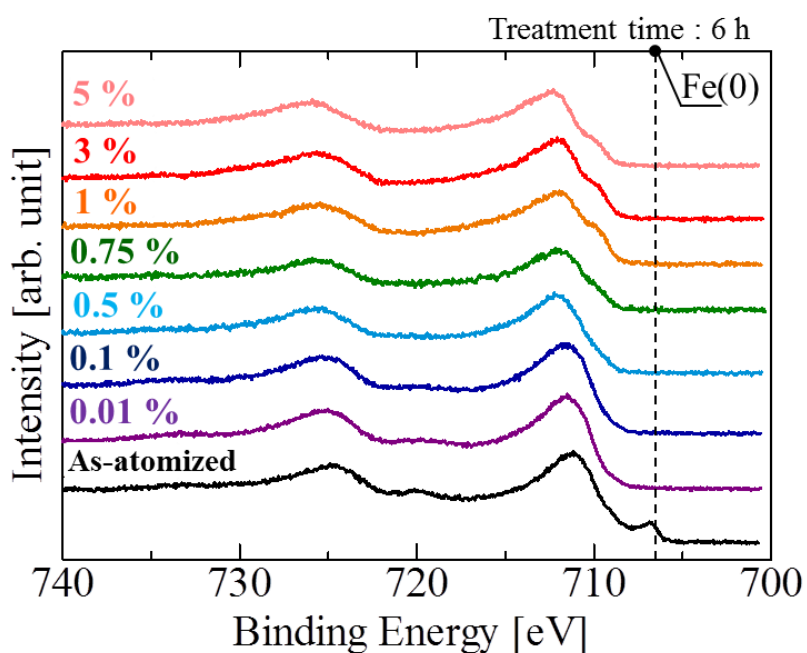
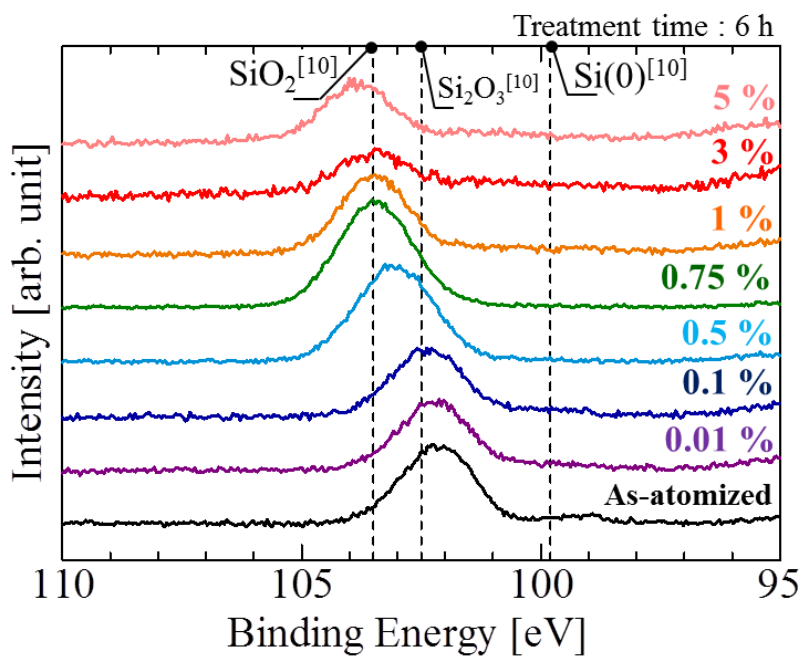


図 2.68 リン酸処理前後の Fe-AMO 合金粉の X 線回折パターン

H₃PO₄処理により形成される表面被膜はFeおよびSiの酸化物生成が寄与するとの考えに基づき、H₃PO₄処理 Fe-AMO 合金粉を Fe-2p, Si-2p について XPS 分析を行った。図 2.69 に処理時間を 6 h で固定とし、H₃PO₄ 処理濃度を 0.01-5 %の範囲で変化させた際の XPS スペクトルを、図 2.70 に H₃PO₄ 処理濃度を 5 %固定とし、処理時間を 1/3-6 h の範囲で変化させた際の XPS スペクトルを示す。それぞれ(a)に Fe-2p スペクトル、(b)に Si-2p スペクトルを示す。図 2.69(a)より、As-atomized Fe-AMO 合金粉は Fe(0)のピークを有しているが、H₃PO₄ 処理濃度 0.01 %以上・処理時間 6 h で処理した H₃PO₄ 処理 Fe-AMO 合金粉は Fe(0)のピークが消失し、Fe は酸化物のピークのみであることが分かる。また、図 2.69(b)より、As-atomized Fe-AMO 合金粉は Si₂O₃ に近い Si の酸化物のピークが見られ、H₃PO₄ 処理濃度が増加すると結合エネルギーが増加し、H₃PO₄ 処理濃度 0.75 %以上で SiO₂ となる。図 2.67, 図 2.68, 図 2.69 より、H₃PO₄ 処理時間が 6 h である場合、H₃PO₄ 処理濃度 0.75 %以上で Fe の酸化物、リン酸鉄および SiO₂ を含む表面被膜が形成されることが示唆された。また、図 2.70 より H₃PO₄ 処理濃度 5 %・処理時間 1/3 h 以上で Fe は酸化物のピークのみとなり、Si は SiO₂ のピークのみとなることが分かる。よって、H₃PO₄ 処理により Fe の酸化物、リン酸鉄および SiO₂ を含む表面被膜が形成されることが示唆された。

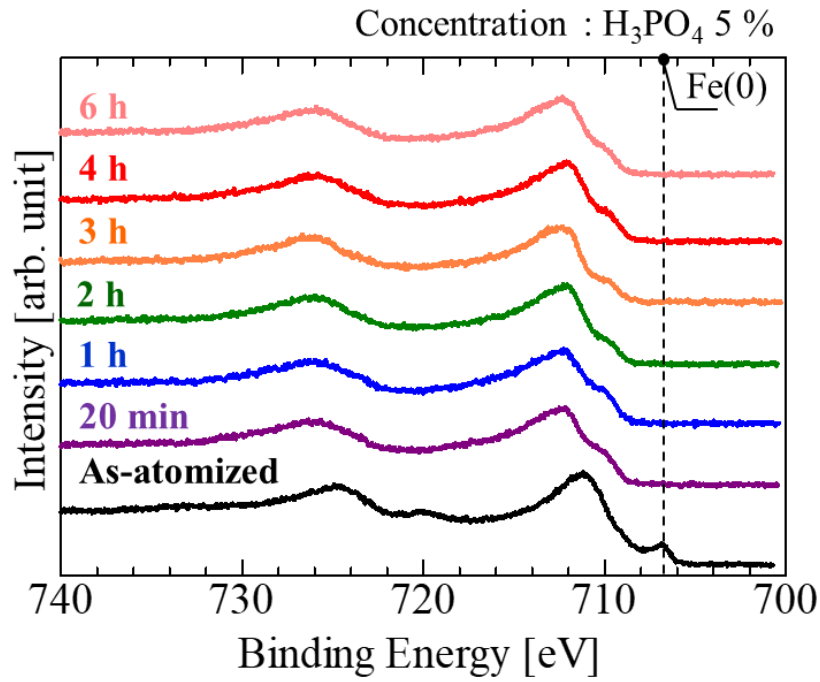


(a) Fe-2p スペクトル

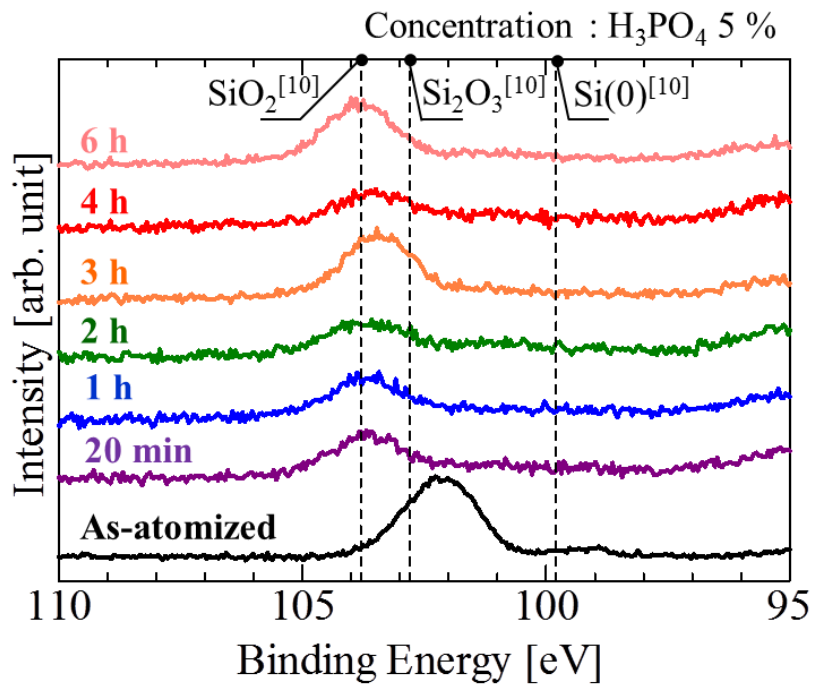


(b) Si-2p スペクトル

図 2.69 異なるリン酸処理濃度におけるリン酸処理前後の Fe-AMO 合金粉の XPS 分析結果 (処理時間 : 6 h)



(a) Fe-2p スペクトル



(b) Si-2p スペクトル

図 2.70 異なるリン酸処理時間におけるリン酸処理前後の Fe-AMO 合金粉の XPS 分析結果 (処理濃度 : 5 %)

2.3.3.2 (2) リン酸処理鉄系アモルファス合金粉の磁気特性

図 2.71 に As-atomized Fe-AMO 合金粉および H_3PO_4 処理濃度 1 %・処理時間 6 h および 5 %・6 h の条件で処理した H_3PO_4 処理 Fe-AMO 合金粉の静磁化特性を示し、図 2.72 に H_3PO_4 処理 Fe-AMO 合金粉の飽和磁化および表面改質層厚さの H_3PO_4 処理濃度依存性を示す (H_3PO_4 処理時間 : 6 h)。

図 2.72 より、 H_3PO_4 処理濃度の増加に伴い飽和磁化の減少が確認できる。 H_3PO_4 処理濃度 1 % の場合、As-atomized AMO 合金粉に対し約 48 %、5 % の場合約 93 % 飽和磁化が減少した。図 2.72 より、 H_3PO_4 処理濃度の増加に伴い Fe-AMO 合金粉表面に形成される表面被膜の膜厚の増加が確認できる。リン酸鉄は、Fe-AMO 合金粉表面から Fe が抜けて H_3PO_4 と反応することにより生成されるため、 H_3PO_4 処理濃度の増加に伴い粒子表面に形成される表面改質層が厚くなる。前述したように、 H_3PO_4 処理によってリン酸鉄を生成するので、Fe-AMO 粉末自身の飽和磁化が減少するとともに、サンプル中に含まれるリン酸鉄の存在によって飽和磁化はさらに減少して観測されることになると考えられる。

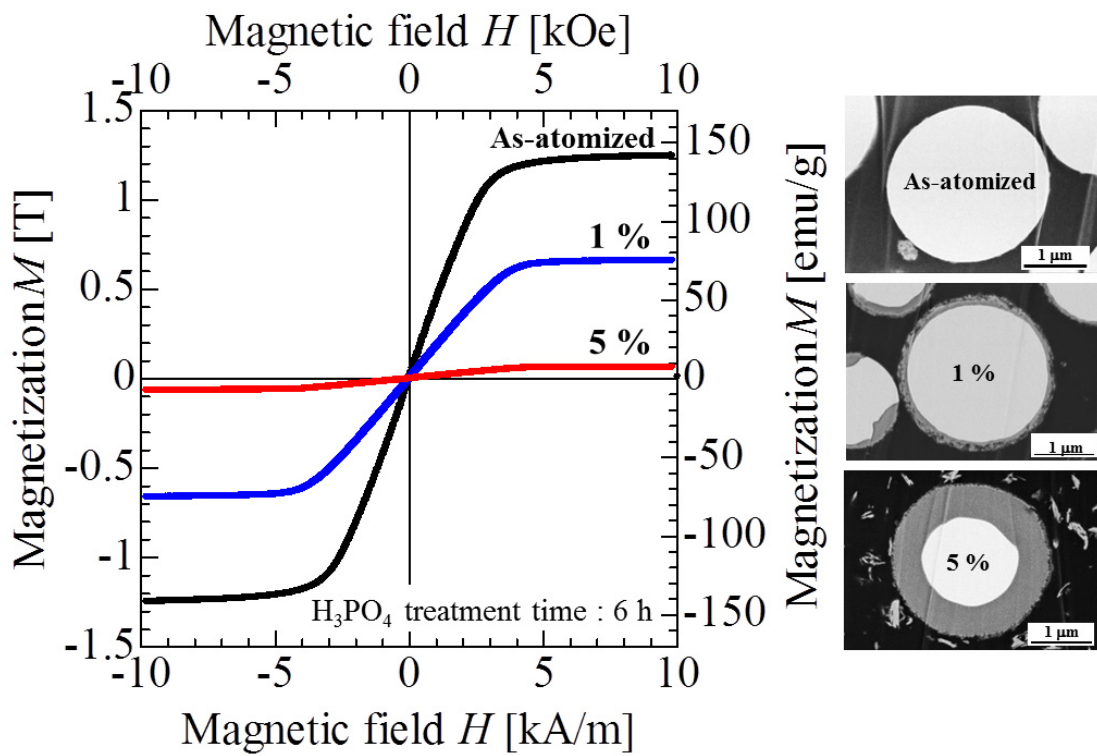


図 2.71 リン酸処理前後の Fe-AMO 合金粉の静磁化特性

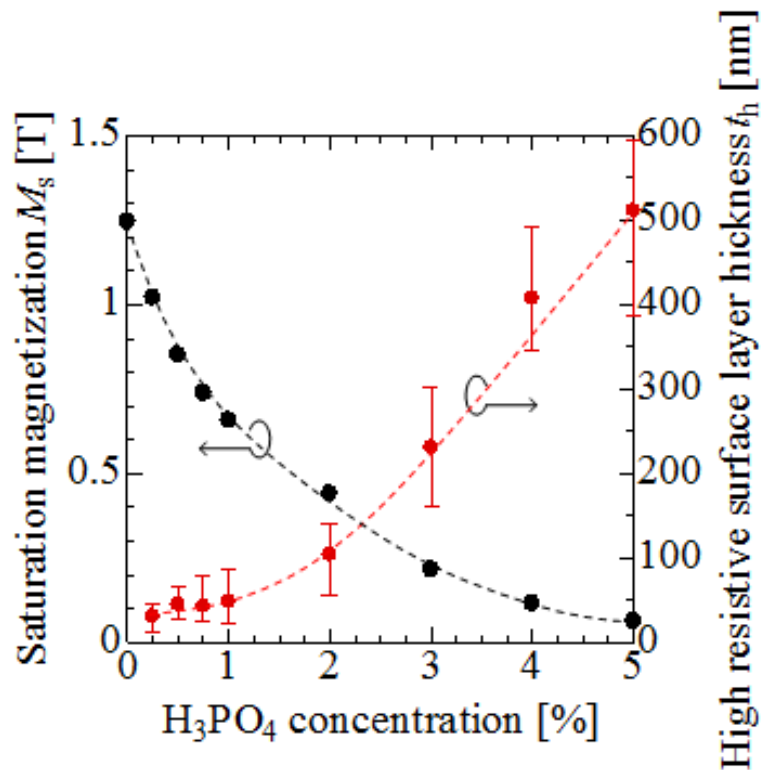
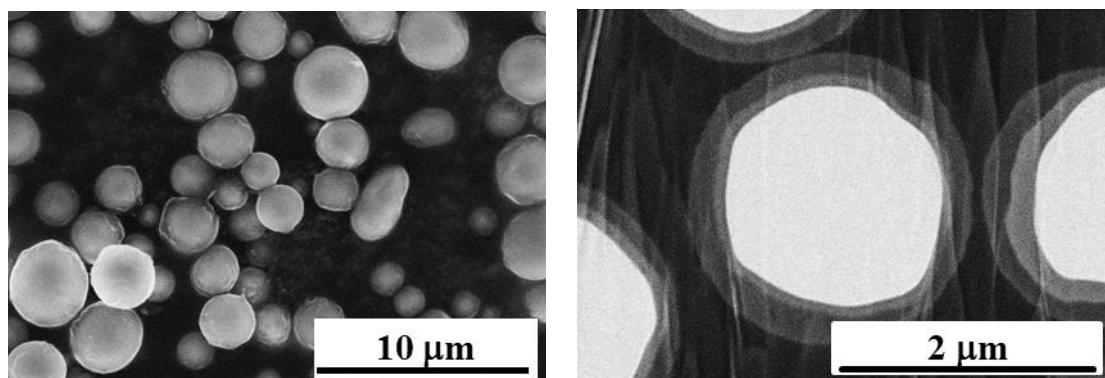


図 2.72 リン酸処理 Fe-AMO 合金粉の飽和磁化および表面改質層厚さのリン酸処理濃度依存性 (処理時間 : 6 h)

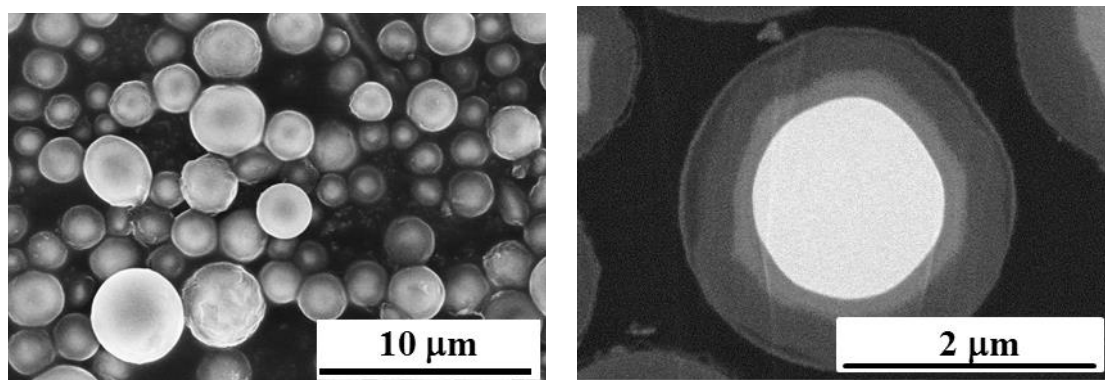
2.3.3.3 ポスト塩酸処理鉄系アモルファス合金粉

2.3.3.3 (1) ポスト塩酸処理鉄系アモルファス合金粉の表面分析

図 2.73(a), (b)に, H_3PO_4 処理 Fe-AMO 合金粉にポスト HCl 処理を施した二段階酸溶液処理 Fe-AMO 合金粉の外観 SEM 像と断面 SEM 像を示す. Fe-AMO 合金粉の H_3PO_4 処理条件は濃度 5%・処理時間 6 h であり, ポスト HCl 処理条件は濃度 5%・処理時間 2 h および濃度 5%・処理時間 4 h の 2 条件の場合を示す. 図 2.67 から H_3PO_4 処理 Fe-AMO 合金粉の表面改質層は単層被膜として形成されることが確認され, 図 2.73 の結果からポスト HCl 処理により H_3PO_4 処理とは異なる改質層が最表面に形成されることがわかる. 表 3.5 で示した実験条件による $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{HCl}$ 二段階酸溶液処理の場合は Fe-AMO 合金粉の表面に 2 層の表面改質被膜が形成されることが分かる. また, 図 2.73 中において, H_3PO_4 処理 Fe-AMO 合金粉に付着していた不定形のリン酸鉄が消失しており, As-atomized Fe-AMO 合金粉同様の球形粒子が得られていることが分かる.



(a) 5%-HCl/time 2 h



(b) 5%-HCl/time 4 h

図 2.73 塩酸処理後の Fe-AMO 合金粉の SEM 像

図 2.74 に As-atomized Fe-AMO 合金粉, H_3PO_4 処理粉(H_3PO_4 濃度 5 %・処理時間 6 h), ポスト HCl 処理粉 (HCl 濃度 5 %・処理時間 4 h) の 3 通りに対して調べた X 線回折パターンを示す. これは, 図 2.68 に二段階酸溶液処理 Fe-AMO 合金粉の結果を追加したデータである. 前述したように, As-atomized Fe-AMO 合金粉を H_3PO_4 処理するとリン酸鉄由来のピークが生じるが, これを HCl 処理することで As-atomized Fe-AMO 合金粉同様のハローパターンが確認できる. このことから, As-atomized Fe-AMO 合金粉の H_3PO_4 処理によって析出したリン酸鉄がポスト HCl 処理によって溶解除去されることがわかる.

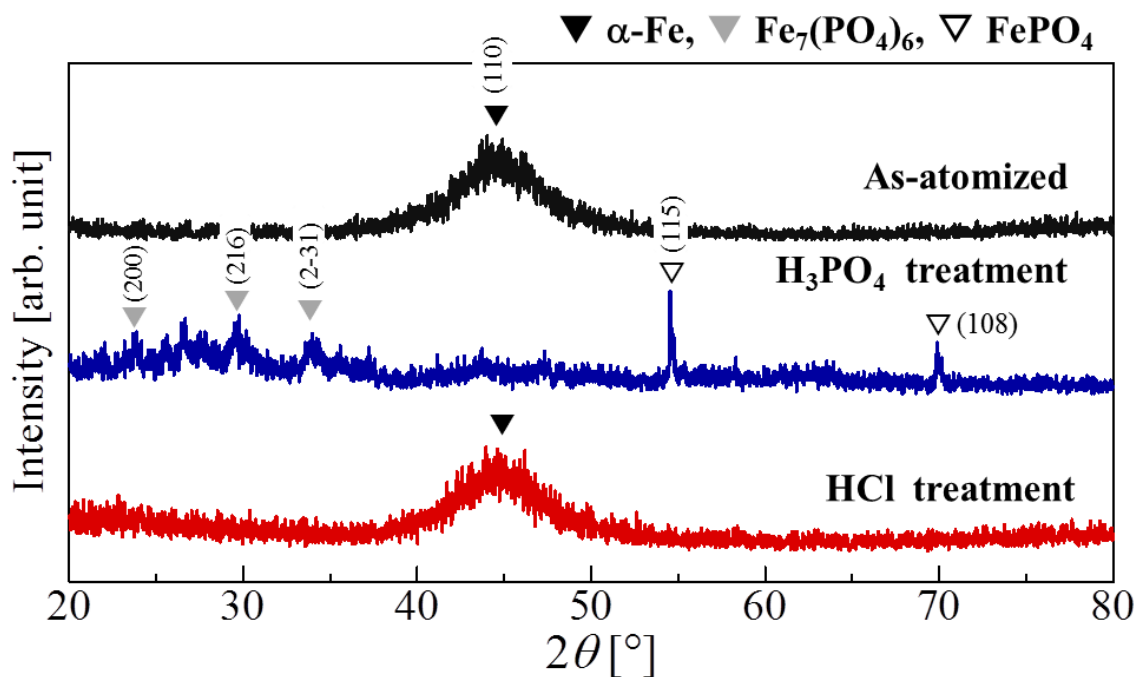
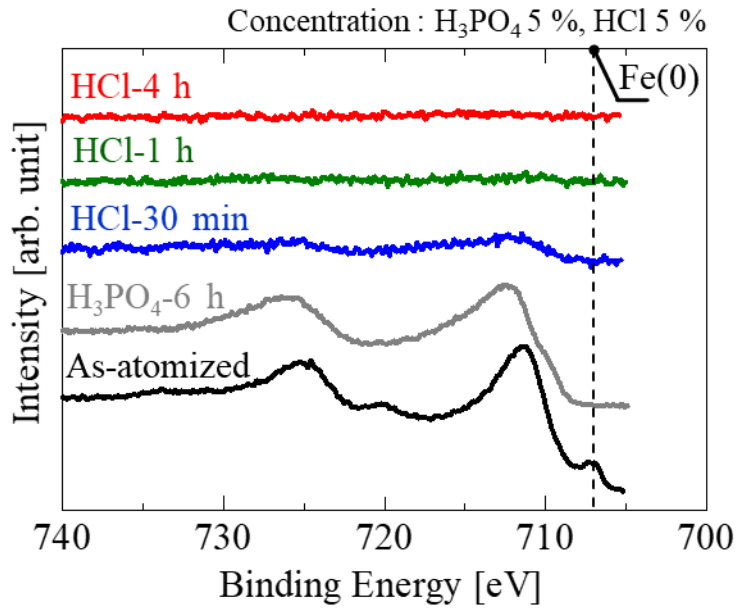


図 2.74 塩酸処理前後の Fe-AMO 合金粉の X 線回折パターン

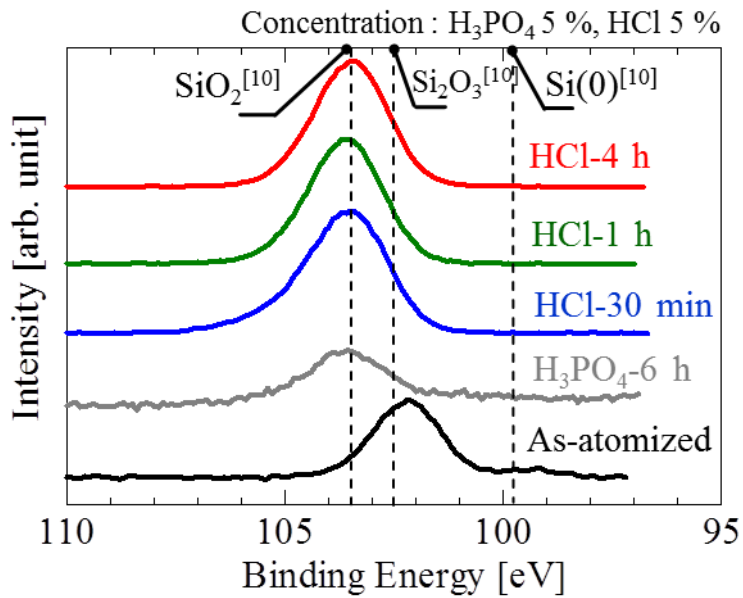
H₃PO₄ 処理 Fe-AMO 合金粉と同様, ポスト HCl 処理 Fe-AMO 合金粉表面の XPS 分析を行った. As-atomized Fe-AMO 合金粉, H₃PO₄ 処理粉(濃度 5%・処理時間 6 h)およびポスト HCl 処理粉(濃度 5%・処理時間 0.5-4 h) の XPS 表面分析によって得られた Fe-2p スペクトル, Si-2p スペクトルを図 2.74 に示す. 図 2.70 の説明でも述べたように, Fe-2p スペクトルの観測結果から As-atomized Fe-AMO 合金粉の H₃PO₄ 処理によって金属鉄由来の Fe(0)ピークが消失し, Si-2p では化学量論組成 SiO₂ 付近にピークが確認される. ポスト HCl 処理(濃度 5%・処理時間 1 h 以上)によって酸化鉄由来の全てのピークが Fe-2p スペクトルから消失する. 一方, Si-2p スペクトルでは, HCl 処理時間が長くなるほど SiO₂ 近傍ピークの半値幅が小さくなることがわかる.

図 2.76 は, As-atomized Fe-AMO 合金粉, H₃PO₄ 処理粉(濃度 5%・処理時間 6 h) およびポスト HCl 処理粉(濃度 5%・処理時間 0.5-4 h) の XPS 分析結果から見積もった粉末表面の各元素を半定量的に同定したものである. H₃PO₄ 処理 Fe-AMO 合金粉の表面被膜には Fe(Δ), Si(\diamond), O(∇), P(\odot), C(\times)が含まれるが, HCl 処理後の表面被膜は主に Si(\diamond), O(∇)で構成されており, Si と O の元素比率が約 1:2 であることからポスト HCl 処理後の表面被膜はほぼ SiO₂ 単相であることが示唆される.

以上より, As-atomized Fe-AMO 合金粉に対する二段階酸溶液処理では, H₃PO₄ 処理 Fe-AMO 合金粉にポスト HCl 処理を行うことで, H₃PO₄ 処理により生成されたリン酸鉄の除去と最表面からの SiO₂ 単相化が進展し表面被膜が形成されることがわかる. 図 2.77 に, H₃PO₄/HCl 二段階酸溶液処理表面修飾による表面改質層の形成過程を模式的に示す.



(a) Fe-2p スペクトル



(b) Si-2p スペクトル

図 2.75 異なる塩酸処理時間による塩酸処理前後の Fe-AMO 合金粉の XPS 分析結果
(処理濃度 : 5 %)

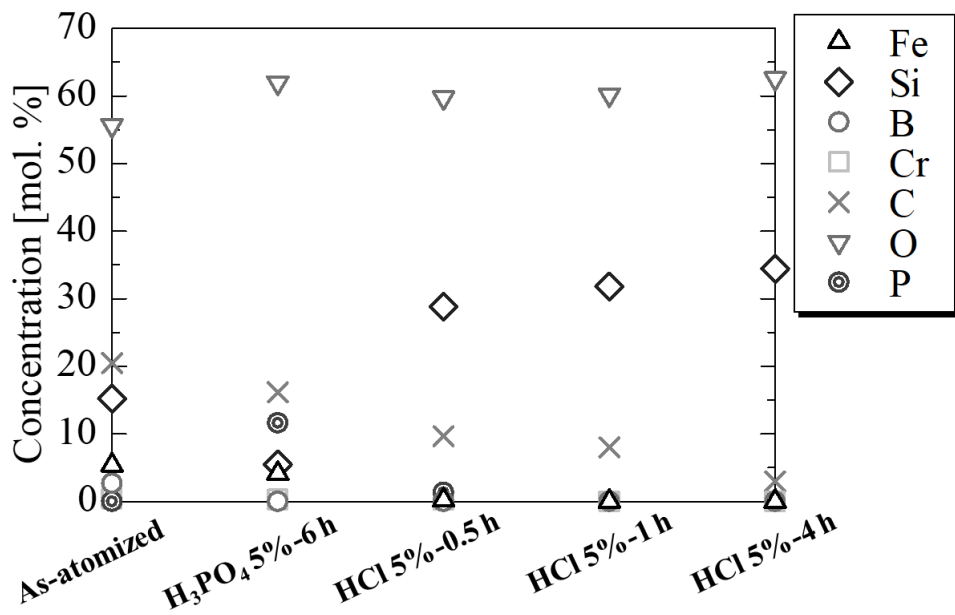


図 2.76 HCl 処理前後の Fe-AMO 合金粉表面 XPS 半定量分析

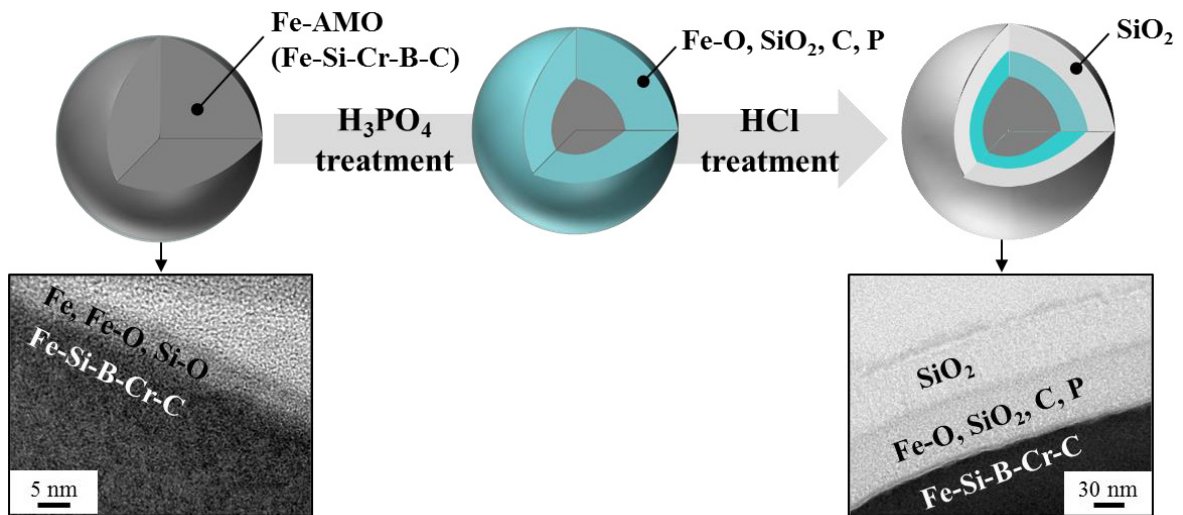


図 2.77 二段階酸溶液処理による表面改質過程の模式図

2.3.3.3 (2) ポスト塩酸処理鉄系アモルファス合金粉の磁気特性

図 2.78 に As-atomized Fe-AMO 合金粉, H_3PO_4 処理 Fe-AMO 合金粉 (H_3PO_4 処理濃度 5%・処理時間 6 h), および HCl 濃度 5% 固定とし処理時間を 2 h, 4 h と変化させた際のポスト HCl 処理 Fe-AMO 合金粉の静磁化特性を示す. H_3PO_4 処理を行うことで粒子表面から Fe が溶出, リン酸鉄が生成されるため, 飽和磁化は大幅に減少する. これにポスト HCl 処理を行うことで H_3PO_4 処理時に生成されたリン酸鉄, 表面改質被膜に残存していたリン酸鉄が溶解・除去され飽和磁化が増加し As-atomized Fe-AMO 合金粉に近づく. しかし, As-atomized Fe-AMO 合金粉と比較すると飽和磁化は低い. これはポスト HCl 処理で形成された SiO_2 層表面被膜による磁化の減少と, ポスト HCl 処理で除去しきれず残存したリン酸鉄の影響であると推定している.

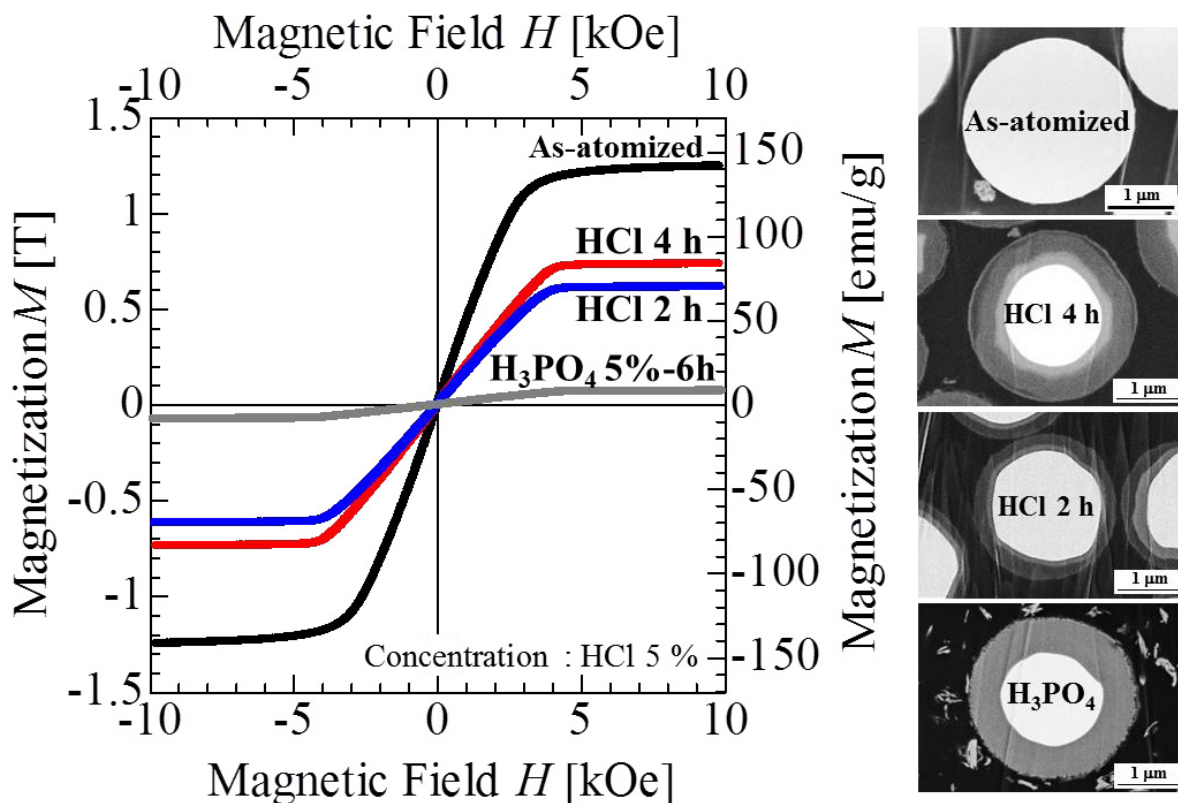


図 2.78 ポスト HCl 処理前後の Fe-AMO 合金粉の静磁化特性

2.3.3.3 (3) ポスト塩酸処理鉄系アモルファス合金粉の粉体抵抗

粉体抵抗は、図 2.23 に示す粉体抵抗測定系、絶縁抵抗試験器（菊水電子工業株式会社：TOS7200）およびハイ・レジスタンス・メータ（Keysight Technologies 株式会社：HP 4339A）を用いて測定した。粉体抵抗を評価するために、容器中に粉末を投入し、上下の電極間の抵抗を測定した。圧力はネジを回すことによりトルクで調整した。図 2.79 に As-atomized Fe-AMO 合金粉およびポスト HCl 処理 Fe-AMO 合金粉の粉体抵抗とトルクの関係を示す。2.3.3.2 で述べたように、0.75%以上の H_3PO_4 処理により H_3PO_4 処理被膜に SiO_2 が含有される。また、表面酸化 Fe-AMO 合金粉の被膜は約 10 nm で高抵抗化に寄与していることから 2 段階酸溶液処理表面修飾による被膜は絶縁性の優れた SiO_2 であるため数 nm から十数 nm 程度で十分であると考えられる。そのため、 H_3PO_4 処理条件は 0.75%-2h, 1%-2h とし、ポスト HCl 処理条件はどちらも 2%-3h とした。それぞれシリカ膜厚は 30-80 nm, 30-90 nm 程度である。図 2.79 より、2 段階酸溶液処理表面修飾による粉体抵抗の向上を確認した。被膜厚さ（ H_3PO_4 処理条件）による粉体抵抗に差はみられなかった。2 段階酸溶液処理表面修飾 Fe-AMO は、プレス成型により磁心を作製するような場合においても被膜が壊れることなく高抵抗を保持することが示された。

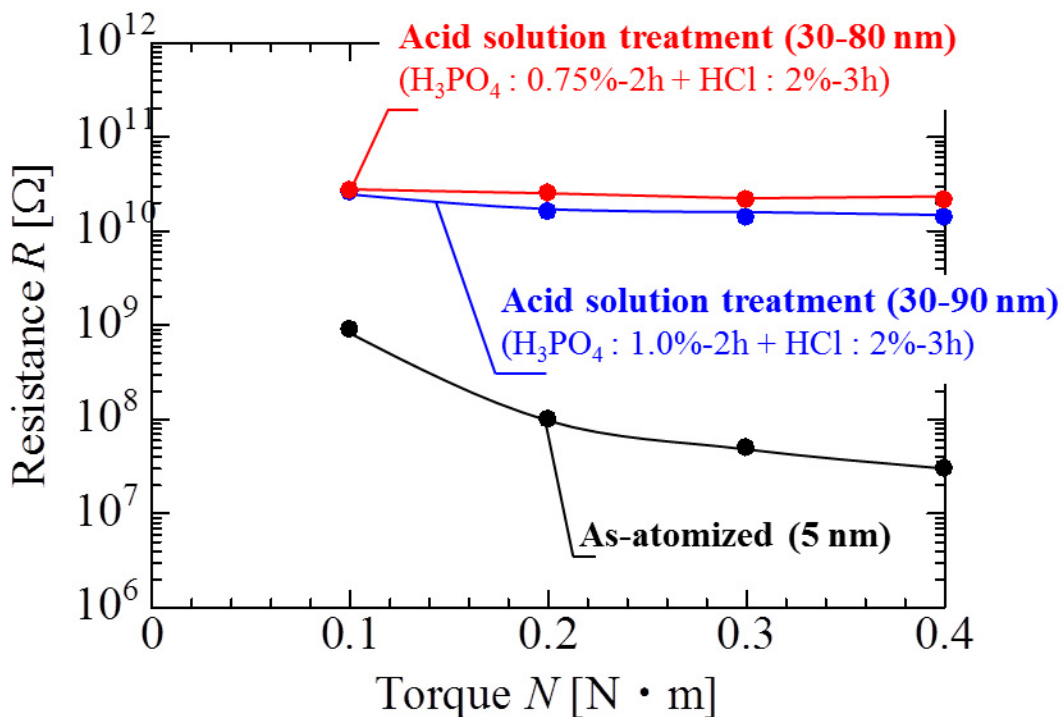


図 2.79 ポスト塩酸処理 Fe-AMO 合金粉の粉体抵抗とトルクの関係

2.3.4 高抵抗被膜処理磁性粉末の比較

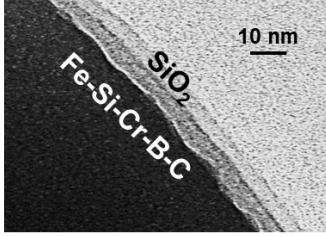
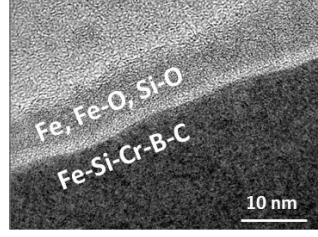
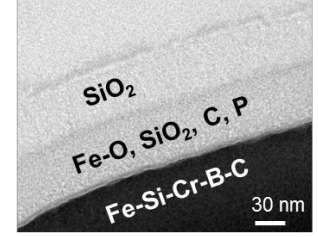
表 2.9 に高抵抗被膜処理磁性粉末の比較結果を示し、図 2.80 に 3 種類の高抵抗被膜処理粉の粉体抵抗とトルクの関係を示す。3 種類の高抵抗被膜処理方法の比較のため、磁性粉末には Fe-AMO 合金粉を示した。

シリカコーティングでは絶縁性の高いシリカを被覆できるものの、TEOS をはじめとする 4 種の薬品を使用することや、粒子表面の凹凸により均一なコートが困難な場合がある。また、表面酸化は粒子表面の酸化反応によって約 10 nm の Fe-O、Si-O からなるガラス相を形成するが、シリカと比較すると絶縁性が低く、厚膜化が困難である。しかし、Fe-AMO 合金粉などの非晶質粉末の場合、歪取りアニールを兼ねて熱処理が可能であることが最大の利点である。2 段階酸溶液処理は上記処理方法の欠点をカバーし、粒子表面をシリカ被膜に改質することにより高抵抗被膜を形成する。しかし、塩酸処理条件によっては内側に形成される被膜をシリカ被膜に改質する前に内部の Fe-AMO 合金粉にダメージを与える可能性があるため、処理条件は詳細に検討が必要である。

図 2.80 より、3 種類の高抵抗被膜処理方法により Fe-AMO 合金粉に被膜を形成した結果、As-atomized Fe-AMO に対し粉体抵抗が向上することを確認した。シリカ被膜を形成するシリカコートと 2 段階酸溶液処理表面修飾は被膜厚さの増加に伴い粉体抵抗の増加が確認でき、トルクの増加による粉体抵抗の減少が小さいことも示された。一方で、表面酸化は粉体抵抗が増加するものの、シリカコートと 2 段階酸溶液処理表面修飾と比較するとトルクの増加による抵抗率の減少が大きい。これは、シリカコートや 2 段階酸溶液処理表面修飾ではシリカを形成するのに対し、表面酸化ではシリカよりも低抵抗な Fe-O、Si-O のガラス相を形成するためである。しかし、トルクが増加しても高抵抗を保持していることが示された。

3 種類の高抵抗被膜処理の検討により、各高抵抗被膜処理には向き不向きがあるため、使用する磁性粉末や用途により高抵抗被膜処理方法の選択が必要であることが明らかとなった。また、作製の容易さや電磁気特性の結果から総合的に判断すると、シリカ被膜を形成する 2 種類の方法については膜厚等の検討が必要であるため、大気中表面酸化による被膜形成が一番優れていると考えられる。

表 2.9 高抵抗被膜処理磁性粉末の比較

処理方法	シリカコーティング	大気中表面酸化	2段階酸溶液処理
処理工程	4種の薬品を使用	マッフル炉で大気中酸化	リン酸・塩酸の2段階処理
SEM or TEM 像			
被膜の組成	シリカ (○)	Fe-Si-Oのガラス相 (○)	外側: シリカ (○) 内側: Fe-O, SiO ₂ , C, P (△)
作製条件	20 μl-TEOS/1 g-Fe-AMO	300°C x 3 h	リン酸処理 ; 0.75 %以上
膜厚	8 nm	10 nm	30-80 [nm]
保磁力 H_c	136 A/m (1.7 Oe)	88 A/m (1.1 Oe)	160 A/m (< 2 Oe)
粉体抵抗 R @ 0.4 N·m	$4.2 \times 10^9 \Omega$	$2.6 \times 10^9 \Omega$	$2.1 \times 10^{10} \Omega$
飽和磁化 M_s	1.25 T (142 emu/g)	1.25 T (142 emu/g)	0.74 T (85 emu/g)

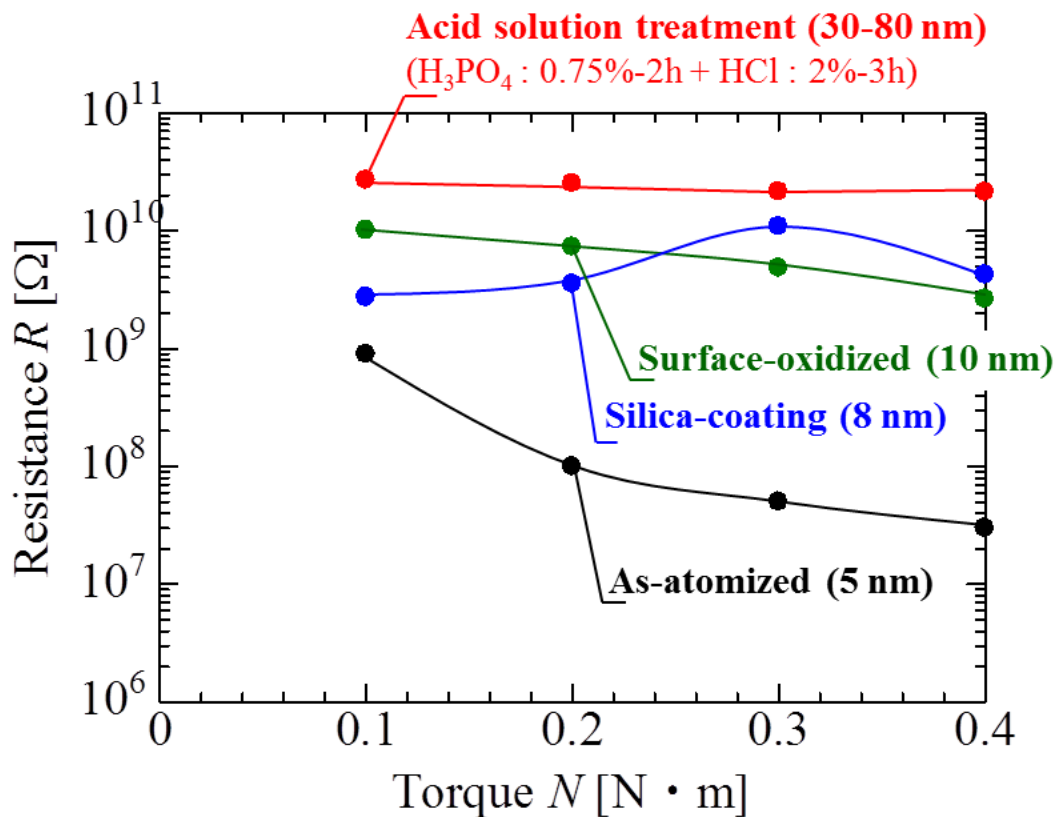


図 2.80 3 種類の高抵抗被膜処理 Fe-AMO の粉体抵抗とトルクの関係

2.4 まとめ

本章では、MHz 帯以上のスイッチング周波数で動作する SiC/GaN パワーデバイス DC-DC コンバータの搭載用鉄系メタルコンポジット磁心材料に用いる磁性粉末としてカルボニル鉄粉および鉄系アモルファス合金粉を挙げ、各磁性粉末の材料物性について述べた。また、磁性粉末への高抵抗被膜処理としてシリカコーティング、表面酸化および2段階酸溶液処理の3種類の方法について述べた。以下に得られた事項を述べる。

- (1) カルボニル鉄粉は 2 T (200 emu/g) と高い飽和磁化を有し、微結晶構造を有していることから 240 A/m (3 Oe) の低保磁力材料である。カルボニル鉄粉表面にはヘマタイトの自然酸化膜が形成されていることが示唆された。
- (2) 鉄系アモルファス合金粉は 1.25 T (142 emu/g) とフェライトと比較すると飽和磁化が高く、粉末保磁力が低い。さらに、電気抵抗率が非晶質金属よりも高い利点がある。鉄系アモルファス合金粉表面には 5 nm 程度の Fe-Si-O のガラス相が形成されていることが示唆された。
- (3) カルボニル鉄粉へのシリカコーティングにより、シリカ被膜は TEOS 量に依存することが明らかとなったが、TEOS-rich な条件の場合、磁性粉末表面にシリカ被膜を形成するだけでなくシリカのナノ粒子を析出することが示された。シリカコート CIP は、0.32 ml-TEOS/1 g-CIP の条件で作製すると CIP の表面のみにシリカ被膜を形成することが示された。
- (4) 鉄系アモルファス合金粉へのシリカコーティングにより、シリカコート Fe-AMO 合金粉に形成されるシリカ被膜も TEOS 量に依存することが明らかとなった。20 μ l-TEOS/1 g-Fe-AMO では約 8 nm、320 μ l-TEOS/1 g-Fe-AMO では約 70 nm のシリカ被膜を形成する。シリカ被膜の増大に伴い飽和磁化は減少し、保磁力は増大することが示された。保磁力の増加は、被膜形成による増加する応力によるものと考えられる。
- (5) 表面酸化カルボニル鉄粉は、熱処理時間を 6 時間以上とすることでより緻密な酸化膜が形成されることが示唆された。酸化膜厚の調整については熱処理温度を変化させることで可能であるが、酸化膜の形成に伴い保磁力が増大することが明らかとなった。保磁力の増大には、酸化膜の形成による内部応力の増加に起因すると考えら

れる．熱処理温度が 200°C までは 800 A/m (10 Oe) 以下の低保磁力材料であることが示された．カルボニル鉄粉の特徴であるボルテックスの磁気構造は 240°C まで安定であることも明らかとなった．

- (6) 表面酸化鉄系アモルファス合金粉は，保磁力の低下と高抵抗酸化被膜形成を同時に達成することが示された．酸化被膜や保磁力の観点から熱処理温度 300°C，熱処理時間 3 時間が最適熱処理条件であることが明らかとなった．300°Cx3 h の熱処理により，粒子表面には 10 nm 程度の Fe-Si-O からなるガラス相を形成し，構造緩和により保磁力は 88 A/m (1.1 Oe) まで低減できることが明らかになった．
- (7) 2 段階酸溶液処理鉄系アモルファス合金粉は，溶液濃度や処理時間を最適化することにより SiO₂ 単相の高抵抗被膜を形成できる可能性が示された．H₃PO₄ 処理により粒子表面から Fe が溶出してリン酸鉄が析出するとともに，粒子表面が Fe-Si-O-P から成る被膜に改質されることを見出した．H₃PO₄ 処理濃度 0.75 %以上・処理時間 6 h の時，粉末組成中の鉄は酸化物として，シリコンは SiO₂ として表層被膜中に存在することを明らかにした．H₃PO₄ 処理後のポスト HCl 処理によって H₃PO₄ 処理時に析出したリン酸鉄および表面被膜に残存しているリン酸鉄や鉄の酸化物が除去され，粒子最表面から SiO₂ 単相化が進行することを明らかにした．
- (8) 3 種類の高抵抗被膜処理の検討により，各高抵抗被膜処理には向き不向きがあるため，使用する磁性粉末や用途により高抵抗被膜処理方法の選択が必要であることが明らかとなった．また，作製の容易さや電磁気特性の結果から総合的に判断すると，シリカ被膜を形成する 2 種類の方法については膜厚等の検討が必要であるため，大気中表面酸化による被膜形成が一番優れていると考えられる．

第2章 参考文献

- [1] Y. Shimada, Y. Endo, M. Yamaguchi, S. Okamoto, O. Kitakami, Y. Imano, H. Matsumoto and S. Yoshida: “Synthesis and magnetic softness of sub-micron amorphous particles”, *Journal of the Magnetics Society of Japan*, Vol. 34, No. 3, pp.220-225 (2010)
- [2] BASF ジャパン HP : “カルボニル鉄粉の概要”
<https://www.basf.com/documents/jp/ja/products-and-industories/chemicals/CarbonylIronPowder.pdf>, accessed on Oct. 23, 2018.
- [3] M. Koeda, A. Harada, H. Ono, T. Ishikura, T. Kuroda, H. Moro : “Research of Carbonyl Iron Powder for Development of the Power Inductor for High Frequency”, *IEEJ Transactions on Fundamentals and Materials*, Vol. 131, No. 11, pp. 949-954 (2011).
- [4] John F. Moulder, William F. Stickle, Peter E. Sobol, Kenneth D. Bomben. *Handbook of x-ray photo-electron spectroscopy*. Eden Prairie, Minnesota, USA. Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corp. pp. 251 (1992)
- [5] 水寄英明, 佐藤紘介, 三沢雅芳, 垣内健児, 杉村佳奈子, 上野敦也, 柴本大輔, 平山涼介, 佐藤敏郎, 曾根原誠 : “X線光電子分光法による磁性粉末試料の化学結合状態分析”, *長野県工業技術総合センター研報*, No. 11, pp. 46-50 (2016)
- [6] G. Herzer : ”Grain Size Dependence Of Coercivity And Permeability In Nanocrystalline Ferromagnets” *IEEE Transactions on Magnetics*, Vol. 26, No. 5, pp. 1397–1402 (1990).
- [7] エプソンアトミックス株式会社 HP : “アトマイズ法 | 金属粉末”
http://www.atmix.co.jp/powder_atomization.html, accessed on Oct. 23, 2018.
- [8] 加藤欽之 : “超高压水アトマイズ金属極微細粉末の工業化とその粉末冶金への応用”, *J. Jpn. Soc. Power Powder Metallurgy*, Vol. 61, No. 10, pp. 465-472 (2014)
- [9] I. Otsuka, K. Wada, Y. Maeta, T. Kadomura, M. Yagi, “Magnetic Properties of Fe-Based Amorphous Powders With High-Saturation Induction Produced by Spinning Water Atomization Process (SWAP)”, *IEEE Trans. Magn.*, Vol.44, No.11, pp.3891-3894 (2008)
- [10] R. Alfonsett, L. Lozzi, M. Passacantando, P. Picozzi, *et al.* : “XPS studies on SiO_x thin films”, *Appl. Surf. Sci.*, 70/71, pp. 222-225 (1993)
- [11] 増本 健 : “アモルファス金属の基礎”, オーム社, pp.121 (1982)
- [12] W. Stöber, A. Fink: “Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range”, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol.26, No.1, pp. 62–69 (1968)
- [13] G. Herzer : ”Grain Structure and Magnetism of Nanocrystalline Ferromagnets” *IEEE Transactions on Magnetics*, Vol. 25, No. 5, pp. 3327–3329 (1989).

- [14] R. Alben, J. J. Becker, M. C. Chi, "Random anisotropy in amorphous ferromagnets", *Journal of Applied Physics*, Vol. 49, pp. 1653 (1978)
- [15] G. Herzer, "Handbook of magnetic Materials, Vol. 10", pp. 436, Elsevier Science (1997)
- [16] 鈴木清策, "ナノ結晶軟磁性材料におけるランダム異方性モデル", *日本応用磁気学会*, Vol. 26, No. 4, pp.165-173 (2002)
- [17] 高原良博 : "Fe₇₉B₁₆Si₅ アモルファス合金の構造緩和および結晶化過程", *日本金属学会誌*, 第 51 卷, pp. 95-101 (1987)

第 3 章 高抵抗被膜付鉄系メタルコンポジット磁心

3.1 はじめに

前章において、コンポジット磁心中の高周波損失の主因と考えられるうず電流損失を低減させるために磁性粉末に高抵抗被膜を形成する必要がある、シリカコーティング、表面酸化および二段階酸溶液処理の三種類の高抵抗被膜形成法を述べた。

本章では、三種類の中でも比較的簡便であるシリカコーティング法および大気中表面酸化法で高抵抗被膜形成した磁性粉末を採用して鉄系メタルコンポジット磁心を試作・評価した結果を述べる。コンポジット磁心にはシリカコート Fe-AMO 合金粉、表面酸化 CIP コンポジット磁心では、酸化膜厚、結晶子サイズおよび磁気特性を考慮し、 $200^{\circ}\text{C}\times 6\text{ h}$ および $240^{\circ}\text{C}\times 6\text{ h}$ で熱処理した CIP 粉末を、表面酸化 Fe-AMO 合金粉コンポジット磁心では、酸化膜厚および保磁力を考慮し $300^{\circ}\text{C}\times 3\text{ h}$ 熱処理粉末を採用した。さらに、鉄系メタルコンポジット磁心の高透磁率化のために粒度分布の異なる大小 2 種類の Fe-AMO 合金粉を用い、体積充填率の向上および反磁界効果の低減の検討を行った結果についても述べる。

3.2 鉄系メタルコンポジット磁心の構造とうず電流損失

図 3.1 に高抵抗被膜付磁性粉末を用いた鉄粉最密充填中の鉄系メタルコンポジット磁心の内部構造の模式図を示す。図 3.1 のように、鉄系メタルコンポジット磁心は非磁性樹脂中に磁性微粒子を分散させた構造を有している。磁性微粒子間の非磁性樹脂は磁気的エアギャップとして作用するため、低透磁率で大きな磁界でも磁気飽和しにくい恒透磁率特性を持つ。また、磁性微粒子表面に高抵抗被膜を形成することで高周波損失の要因と考えられるうず電流を磁性微粒子内に閉じ込めることが可能となる。

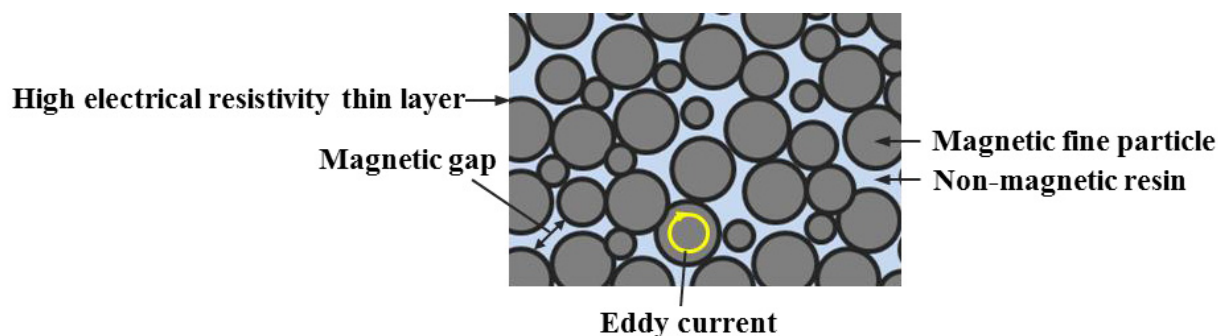


図 3.1 鉄粉最密充填中の鉄系メタルコンポジット磁心の内部構造の模式図

3.3 鉄系メタルコンポジット磁心の高周波特性向上のアプローチ

鉄系メタルコンポジット磁心中の磁性粉末に高抵抗被膜を形成することで磁性微粒子を跨いで磁心内を広範囲に流れる巨視的うず電流を遮断することができ、磁心のうず電流損は磁性微粒子内を還流する微視的うず電流によるものが支配的になる。

一般に、磁性体内部への磁界の侵入深さは表皮効果によって決定され、磁性体表面を基準として磁界強度が e^{-1} (0.368) に減衰する深さを s [m] を表皮深さ (スキンドeps) と呼ぶ。金属磁性体など電気抵抗率が低い場合はうず電流によって表皮効果が生じ、このときの表皮深さは、(3.1)式で与えられる。

$$s \approx \sqrt{\frac{2\rho}{\omega\mu}} \text{ [m]} \quad (3.1)$$

ここで、 ρ [$\Omega \cdot \text{m}$] は金属磁性体の電気抵抗率、 ω [rad/s] は角周波数、 μ は透磁率である。表皮深さ s と金属磁性体の代表的寸法 d [m] が $d \ll s$ の関係に、つまり、磁界が磁性体内部に一樣に侵入するとみなされるとき、単位体積あたりのうず電流 P_e は、形状係数 C を用いて(3.2)式より算出される。

$$P_e = W_e f = \frac{(\pi d B_m f)^2}{C\rho} \text{ [W/m}^3\text{]} \quad (3.2)$$

形状係数 C は磁性体の形状と励磁の方向によって変わり、

厚さ d の薄板状磁性体を面内励磁した場合	; $C = 6$
直径 d の円筒形磁性体を長軸方向励磁した場合	; $C = 16$
直径 d の球形磁性体を励磁した場合	; $C = 20$

となる^[1]。

球形金属磁性粉末の集合組織として構成されるコンポジット磁心材料を考えた場合、単位体積あたりのコンポジット磁心のうず電流損失 $P_{e_composite}$ は(3.3)式より算出される。

$$P_{e_composite} = K W_e f = K \frac{(\pi d B_m f)^2}{20\rho} \text{ [W/m}^3\text{]} \quad (3.3)$$

K はコンポジット磁心中の磁性粉末充填率であり、単位体積あたりのコンポジット磁心中に体積 V_{powder} の磁性粉末が N 個含まれると仮定すると、コンポジット磁心中の磁性粉末充填率 K は(3.4)式より算出される。

$$K = N V_{\text{powder}} \quad (3.4)$$

また、コンポジット磁心の飽和磁束密度 B_s は磁性粉末の飽和磁化 M_s が非磁性樹脂で希釈され、(3.5)式で表すことができる。

$$B_s = K M_s \text{ [T]} \quad (3.5)$$

磁性粉末同士の電気絶縁性を保持した場合のコンポジット磁心のうず電流損は式(3.3)よ

り粉末粒径 d の 2 乗に比例し、電気抵抗率 ρ に反比例するので 1 MHz を超える高い周波数で磁束密度振幅の大きい励磁条件で使用することを前提にすると、電気抵抗率が高く、飽和磁化の高い微細な磁性粉末を採用することが必要になる。

3.4 シリカ被膜付鉄系メタルコンポジット磁心の試作と評価

3.4.1 シリカ被膜付鉄系メタルコンポジット磁心の作製方法

表 3.1 にシリカ被膜付鉄系メタルコンポジット磁心の作製に用いた磁性微粒子、非磁性樹脂の詳細を示す。磁性粉末にシリカ被膜付磁性粉末を用いる場合、シリカ表面は親水基であることから、親水基を持つ非磁性樹脂を使用することはできない。磁性粉末と非磁性樹脂の結合が弱まるためである。本研究では、BT レジンを採用し検討を行った。

図 3.2 にシリカ被膜付鉄系メタルコンポジット磁心の作製工程を示す。磁性粉末、BT レジンをそれぞれ秤量し、BT レジンを乳鉢で粉碎した後に混合することで前駆体であるコンポジット磁心パウダーが得られる。コンポジット磁心パウダーの混合には自転・公転（真空）回転ミキサー（株式会社シンキー：ARV-310LED）を用いた。このミキサーは、材料の入った容器を自転させながら、ある半径をもって公転させることにより、大きな遠心力を連続的に発生させ、材料の中に発生または存在する気泡を押し出すと同時に混和する^[2]。このミキサーを用い、混合はコンポジット磁心パウダーを大気中で公転 500 rpm、自転 250 rpm、攪拌時間 30 s、0.6 kPa に真空減圧し公転 1000 rpm、自転 500 rpm、攪拌時間 2 min で行った。得られたコンポジット磁心パウダーをゴム型に充填し、図 3.3 に示す BT レジンの硬化条件である 150°Cx2 時間で焼成した。BT レジンは常温では固体であり融点が 81°C であるため、2 MPa の圧力を加えながらホットプレスにより硬化させた。ホットプレスには小型熱プレス機（アズワン株式会社：HC300-01）を用いた。その後、常温まで自然冷却を行った。硬化したコンポジット磁心をゴム型から取り出し、表面を研磨することで磁気特性評価用試料および磁心を作製した。（コンポジット磁心の作製の詳細は付録 v 参照）

表 3.1 シリカ被膜付鉄系メタルコンポジット磁心の構成材料

材料の種類	詳細
磁性粉末	鉄系アモルファス合金粉 メディアン径： $D_{50}=2.4\ \mu\text{m}$ EPSON ATMIX 株式会社
非磁性樹脂	BT レジン (CA200) ガラス転移点 T_g ：300°C 融点：81°C 焼成温度：150-220°C 三菱ガス化学株式会社

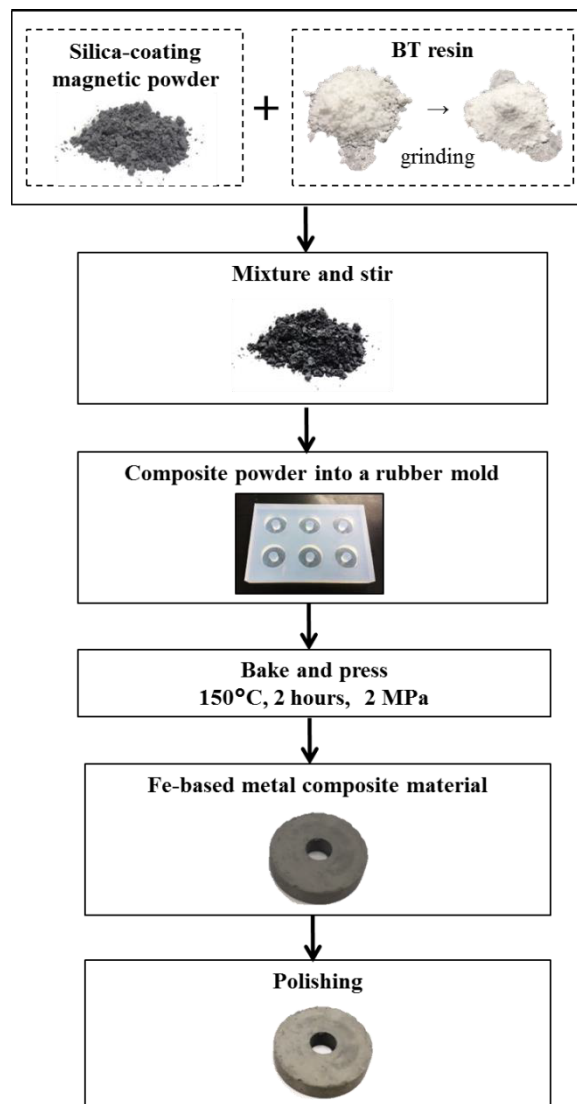


図 3.2 シリカ被膜付鉄系メタルコンポジット磁心の作製工程

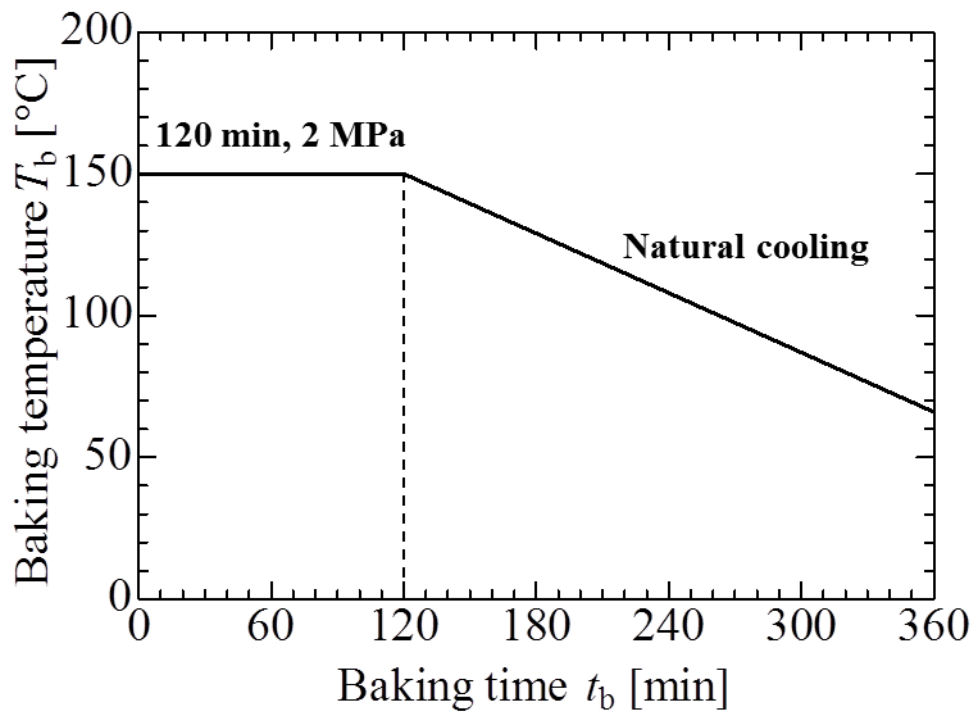


図 3.3 シリカ被膜付鉄系メタルコンポジット磁心パウダーの焼成条件

3.4.2 シリカ被膜付鉄系メタルコンポジット磁心の評価

鉄系メタルコンポジット磁心材料の磁性粉末にシリカコート Fe-AMO 合金粉、非磁性樹脂に BT レジンを用い磁心を作製した結果について述べる。シリカコート Fe-AMO 合金粉には 20 μl -TEOS/1 g-Fe-AMO, 10 μl -TEOS/1 g-Fe-AMO, 5 μl -TEOS/1 g-Fe-AMO の 3 種類のコート条件の粉末を用いた。20 μl -TEOS/1 g-Fe-AMO の際に磁性粉末表面に形成されるシリカ被膜は約 8 nm である。作製した磁心中の高抵抗被膜 Fe-AMO 合金粉の重量パーセントは 91.5 wt.% である。

3.4.2.1 シリカコート鉄系アモルファス合金粉/BT レジン磁心の磁気特性

3.4.2.1 (1) シリカコート鉄系アモルファス合金粉/BT レジン磁心の静磁化特性

図 3.4 に VSM (理研電子株式会社 : BHV-55) を用いて測定した, As-atomized Fe-AMO 合金粉/BT レジン磁心およびシリカコート Fe-AMO 合金粉/BT レジン磁心の静磁化特性を示す。図 3.4 より, シリカ膜厚の増加に伴い飽和磁化の減少がみられた。シリカ膜厚が約 8 nm 程度の 20 μl -TEOS/1 g-Fe-AMO の場合, 飽和磁化は約 20% 減少した。

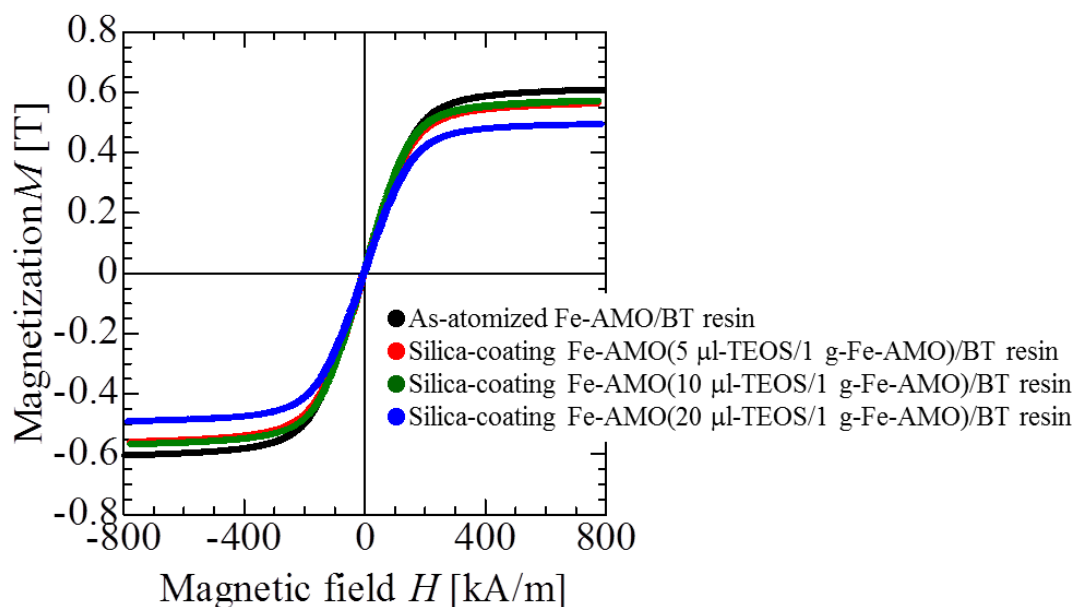


図 3.4 シリカコート鉄系アモルファス合金粉/BT レジン磁心の静磁化特性

3.4.2.1 (2) シリカコート鉄系アモルファス合金粉/BT レジン磁心の保磁力

図 3.5 に As-atomized Fe-AMO 合金粉/BT レジン磁心およびシリカコート Fe-AMO 合金粉/BT レジン磁心の保磁力を示す. 2.3.1.2.3(2)で述べたように, シリカ膜厚の増加に伴い磁性粉に応力が加わるため保磁力は増加する. 図 3.5 より, シリカコート磁性粉末を鉄系メタルコンジット磁心に用いた場合もシリカコートによる保磁力増加の影響が表れているが, 数 nm 程度の膜厚であれば保磁力に大幅な変化はない.

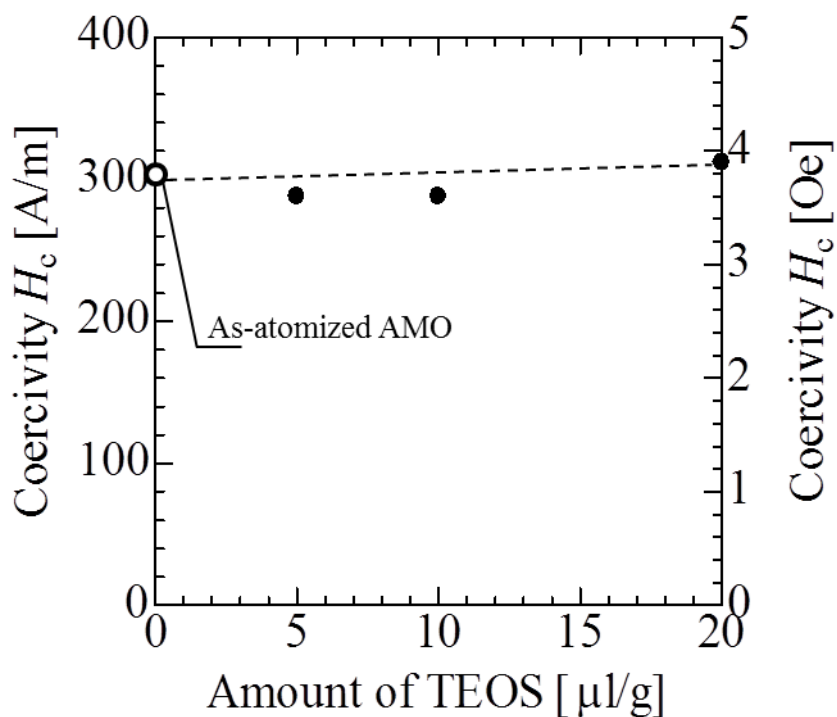


図 3.5 シリカコート鉄系アモルファス合金粉/BT レジン磁心の保磁力

3.4.2.1 (3) シリカコート鉄系アモルファス合金粉/BT レジン磁心の複素比透磁率

図 3.6, 3.7, 3.8 にインピーダンス/マテリアルアナライザ (Keysight Technologies 株式会社 : HP4291B) を用いて測定した As-atomized Fe-AMO 合金粉/BT レジン磁心およびシリカコート Fe-AMO 合金粉/BT レジン磁心の複素比透磁率と損失係数の周波数特性を示す. 複素比透磁率の周波数特性の評価には, RF-IV 法が用いられている^[3]. 損失係数は, 複素比透磁率の実部と虚部を用いて(3.6)式により算出した.

$$\tan \delta = \frac{\mu''}{\mu'} \quad (3.6)$$

図 3.6 より, As-atomized Fe-AMO/BT レジン磁心の比透磁率は 7 であるがシリカコート Fe-AMO/BT レジン磁心の透磁率は大幅に減少し, 5 程度となる. 20 ml-TEOS/1 g-Fe-AMO の条件ではシリカ膜厚は約 8 nm であるが, 透磁率が大幅に減少することからシリカの高抵抗被膜により近接する粒子同士の磁気的な結合が弱まっていることが示唆された. 図 3.7 および図 3.8 より, シリカコートにより比透磁率は減少するが, MHz 帯での損失は抑制できていることが明らかとなり, うず電流損失の抑制効果はシリカ膜厚が厚いほど優れていることも示された. 現状では, 透磁率が大幅に減少しているが, うず電流を抑制可能な最小のシリカ膜厚が分かれば高周波特性に優れた鉄系メタルコンポジット磁心の作製が実現できる.

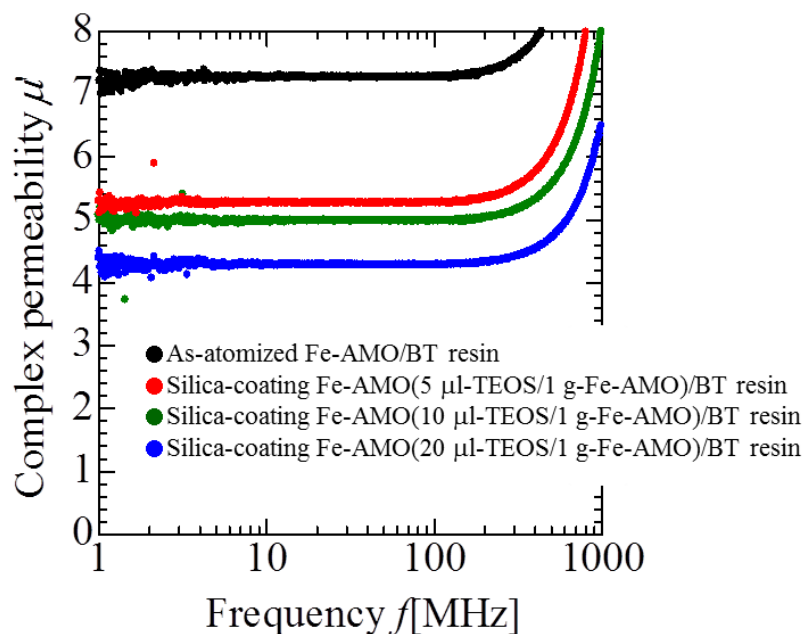


図 3.6 シリカコート鉄系アモルファス合金粉/BT レジン磁心の複素比透磁率の実部の周波数特性

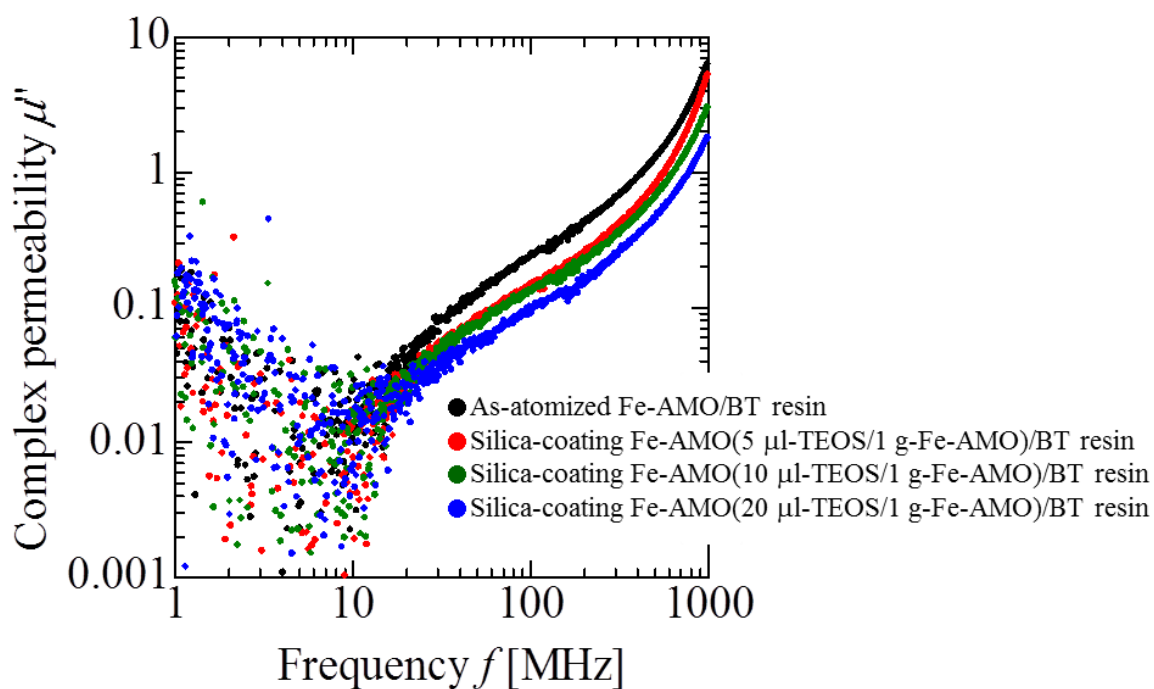


図 3.7 シリカコート鉄系アモルファス合金粉/BT レジン磁心の
複素比透磁率の虚部の周波数特性

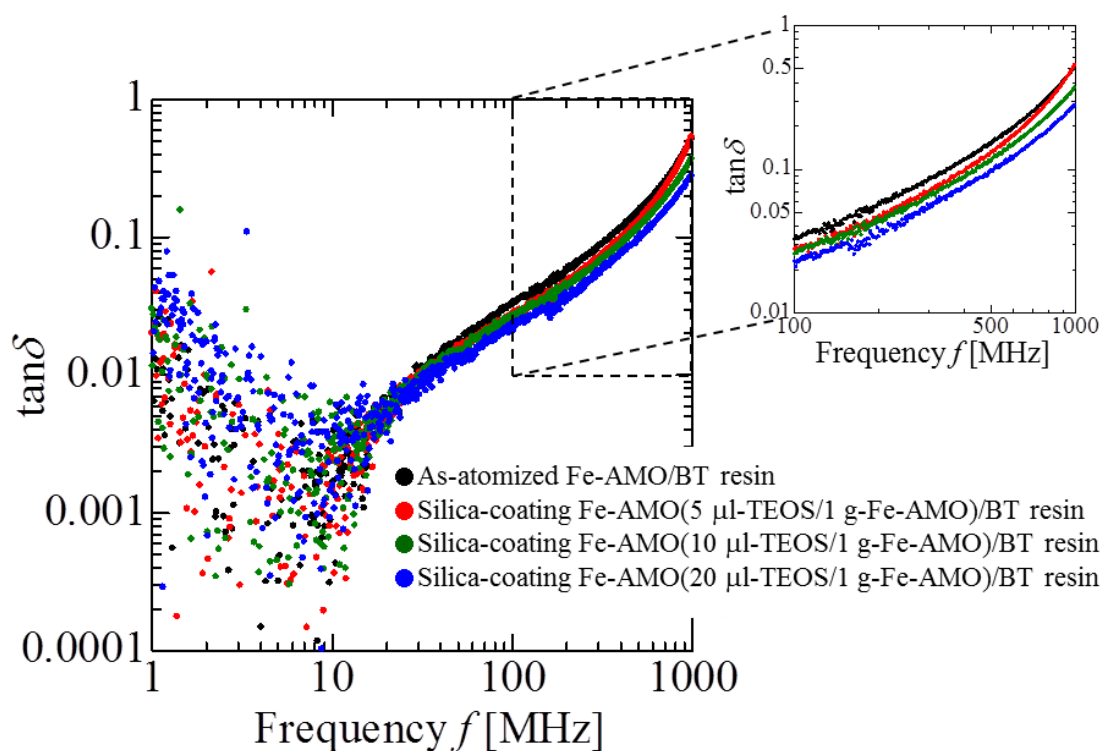


図 3.8 シリカコート鉄系アモルファス合金粉/BT レジン磁心の
損失係数 $\tan\delta$ の周波数特性

3.5 表面酸化被膜付鉄系メタルコンポジット磁心の試作と評価

3.5.1 表面酸化被膜付鉄系メタルコンポジット磁心の作製方法

表 3.2 に表面酸化被膜付鉄系メタルコンポジット磁心の作製に用いた磁性微粒子，非磁性樹脂，希釈剤の詳細を示し，図 3.9 に表面酸化被膜付鉄系メタルコンポジット磁心の作製工程を示す．磁性粉末，2 液性エポキシ樹脂，ジプロピレングリコールジメチルエーテルをそれぞれ秤量し，混合・攪拌することで前駆体であるコンポジット磁心ペーストが得られる．しかし，表面酸化カルボニル鉄粉を用いる際には，大気中熱処理により焼結した磁性微粒子を分離する必要があるため，ボールミルによる粉碎処理を追加で行った．図 3.10 に表面酸化カルボニル鉄粉の作製工程を示し，図 3.11 にボールミルの処理工程を示す．コンポジット磁心ペーストの混合・攪拌には自転・公転（真空）回転ミキサー（株式会社 シンキー：ARV-310LED）を用いた．このミキサーは，材料の入った容器を自転させながら，ある半径をもって公転させることにより，大きな遠心力を連続的に発生させ，材料の中に発生または存在する気泡を押し出すと同時に混和する^[2]．さらに，自転・公転によるミキシング・脱泡に加え，真空減圧によりさらに強力な脱泡が可能であること^[2]やミキシング・脱泡の再現性が高く，人によるばらつきがないこと^[2]が利点である．このミキサーを用い，混合・攪拌は樹脂のみで大気中で公転 500 rpm，自転 250 rpm，攪拌時間 30 s で行った後，コンポジット磁心ペーストを大気中で公転 500 rpm，自転 250 rpm，攪拌時間 30 s，0.6 kPa に真空減圧し公転 1000 rpm，自転 500 rpm，攪拌時間 2 min で行った．得られたコンポジット磁心ペーストをゴム型に流し込み，図 3.12 に示す 2 液性エポキシ樹脂の硬化条件である 120°C で 5 時間焼成した．その後，常温まで自然冷却を行った．焼成には大型マッフル炉（デンケン・ハイデンタル 株式会社：KDF-009G）を用いた．硬化したコンポジット磁心をゴム型から取り出し，表面を研磨することで磁気特性評価用試料および磁心を作製した．（コンポジット磁心の作製の詳細は付録 v 参照）

表 3.2 表面酸化被膜付鉄系メタルコンポジット磁心の構成材料

材料の種類	詳細
磁性微粒子	非還元カルボニル鉄粉 (HQ) メディアン径 : $D_{50}=1.6 \mu\text{m}$ BASF 株式会社
	鉄系アモルファス合金粉 メディアン径 : $D_{50}=2.4 \mu\text{m}$ EPSON ATMIX 株式会社
非磁性樹脂	2 液性エポキシ樹脂 (CELVENUS® W0973) 混合比 : A 材 : B 材 = 1 : 1.2 混合粘度 : 530 mPa·s ガラス転移点 T_g : 140°C 焼成温度 : 120°C 株式会社ダイセル
希釈剤	ジプロピレングリコールジメチルエーテル 沸点 : 171°C 富士フィルム和光純薬株式会社

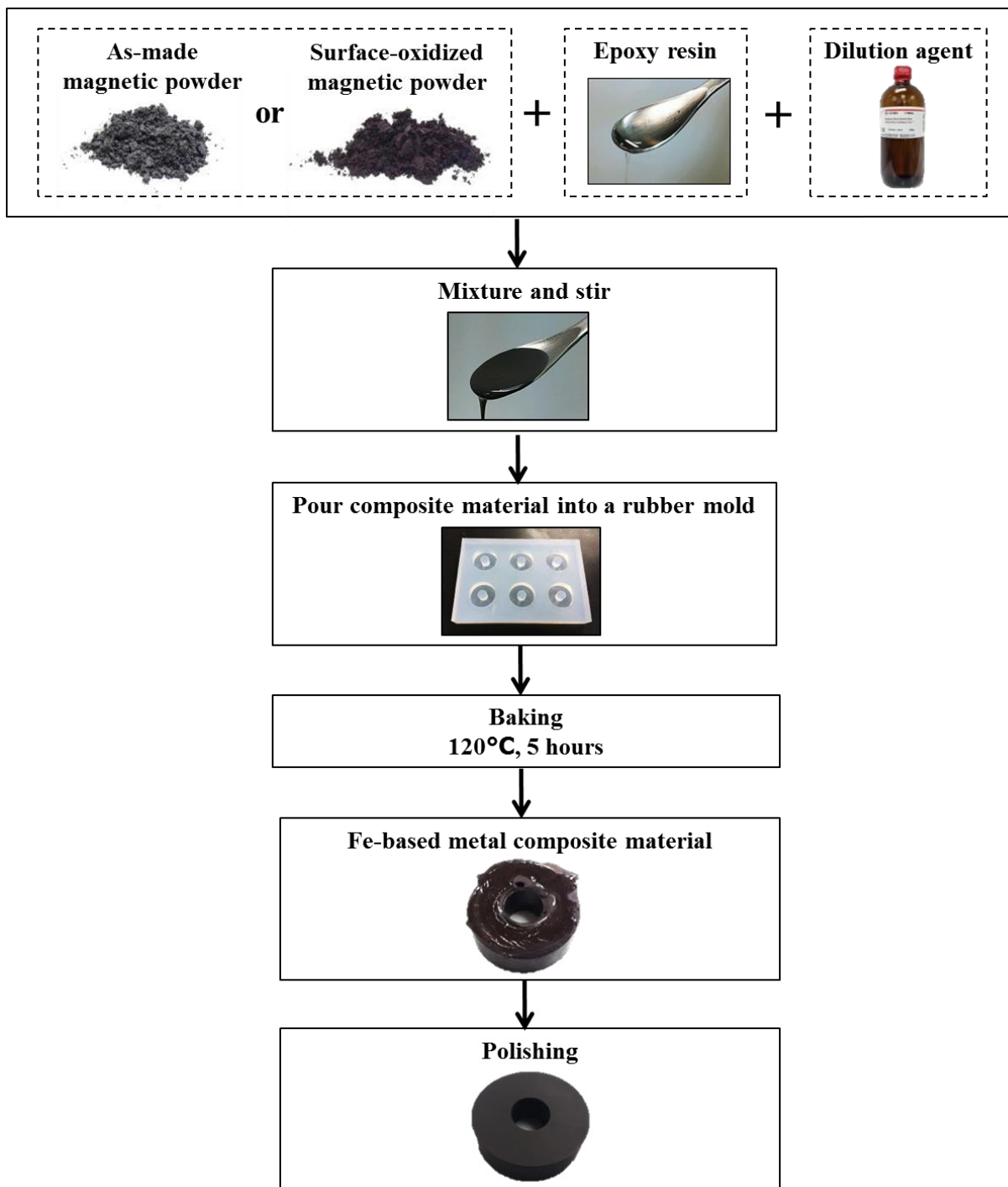


図 3.9 鉄系メタルコンポジット磁心の作製工程

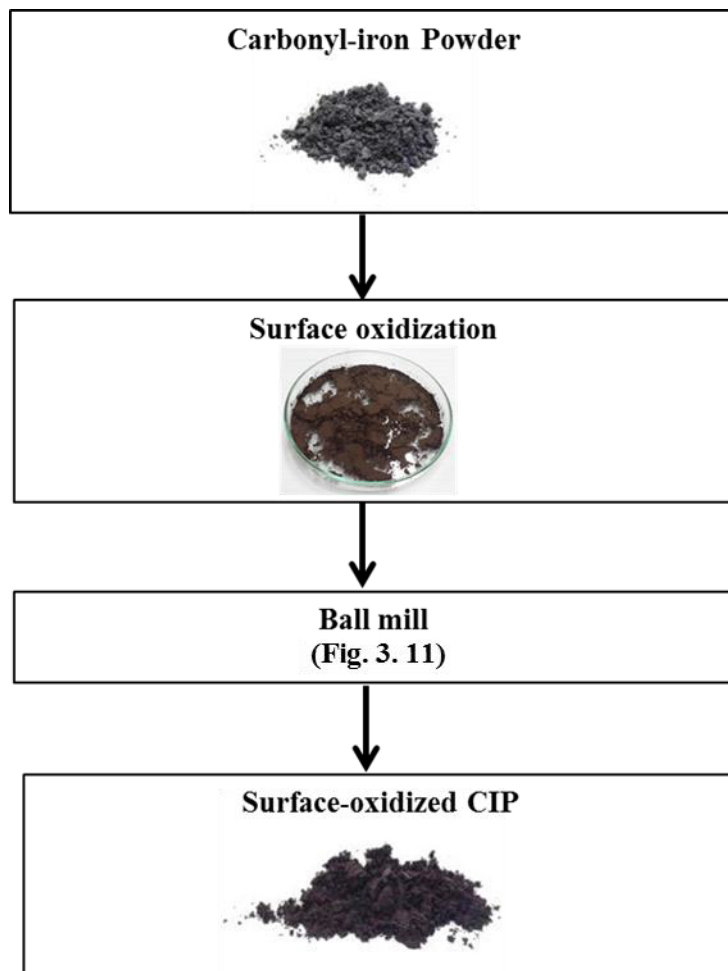


図 3.10 表面酸化カルボニル鉄粉の作製工程

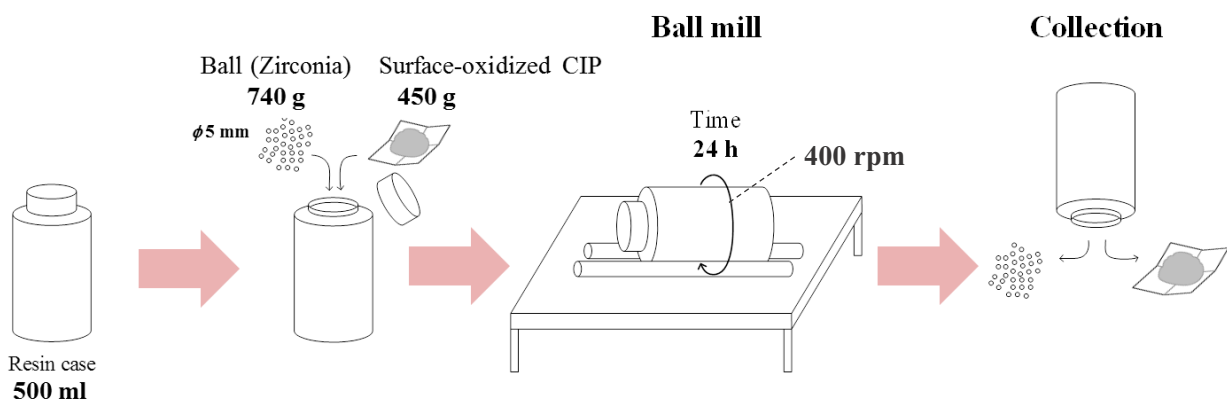


図 3.11 ボールミルの処理工程

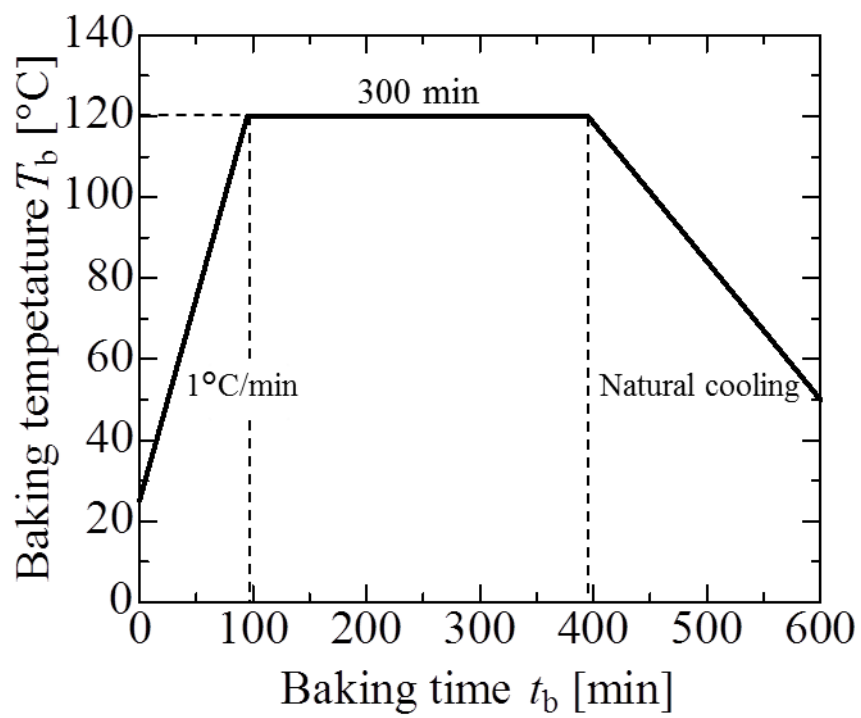


図 3.12 表面酸化被膜付鉄系メタルコンポジット磁心ペーストの焼成条件

3.5.2 表面酸化被膜付カルボニル鉄粉／エポキシ樹脂磁心の評価

鉄系メタルコンポジット磁心材料の磁性粉末に表面酸化 CIP、非磁性樹脂にエポキシ樹脂を用い磁心を作製した結果について述べる。表面酸化 CIP には酸化膜厚、結晶子サイズおよび磁気特性を考慮し、 $200^{\circ}\text{C}\times 6\text{ h}$ および $240^{\circ}\text{C}\times 6\text{ h}$ で熱処理した CIP 粉末を用いた。作製した磁心中の表面酸化 CIP の重量パーセントは 89.2 wt.% である。

3.5.2.1 表面酸化カルボニル鉄粉／エポキシ樹脂磁心磁気特性

3.5.2.1 (1) 表面酸化カルボニル鉄粉／エポキシ樹脂磁心の静磁化特性

鉄系メタルコンポジット磁心の静磁化特性は、VSM（理研電子株式会社：BHV-55）を用いて測定した。図 3.13 に As-made CIP および表面酸化 CIP の重量パーセントが 89 wt. % の複合材料の静磁化特性を示す。CIP を用いた複合材料の飽和磁化は 1.08 T であり、 $200^{\circ}\text{C}\times 6\text{ h}$ で熱処理した表面酸化 CIP を用いた複合材料の飽和磁化は 1.00 T、 $240^{\circ}\text{C}\times 6\text{ h}$ で熱処理した表面酸化 CIP を用いた複合材料の飽和磁化は 0.93 T となり、熱処理温度が高くなるにつれ飽和磁化の減少を確認した。熱処理温度が高くなるにつれ表面酸化膜が厚くなることに依存する。しかし、電源用インダクタに多用されている Mn-Zn フェライトやベンチマークである Ni-Zn フェライトに比べ高い飽和磁化を有していることが分かる。また、 200 kA/m (2.5 kOe) 程度まで線形な特性を有しており、磁心に用いた際にギャップレスで優れた直流重畳特性が期待できる。

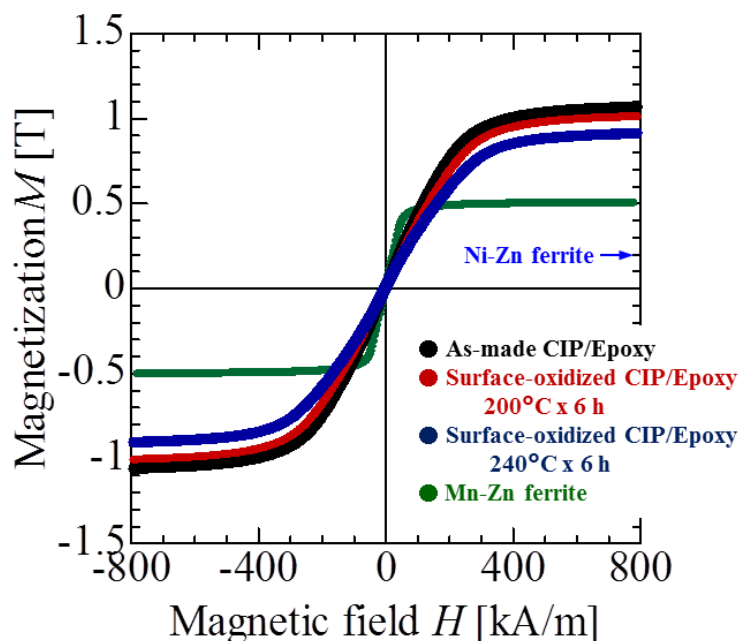


図 3.13 表面酸化カルボニル鉄粉／エポキシ樹脂磁心の静磁化特性

3.5.2.1 (2) 表面酸化カルボニル鉄粉／エポキシ樹脂磁心の保磁力

表面酸化 CIP／エポキシ樹脂磁心の保磁力は、保磁力計（電子磁気工業株式会社：HC-1031）を用いて測定した。図 3.14 に表面酸化カルボニル鉄粉／エポキシ樹脂磁心の保磁力の熱処理温度依存性を示す。2.3.2.2.3(2)で述べたように、カルボニル鉄粉はナノ結晶構造を有しており、表面酸化時に表面酸化被膜の形成と共に結晶成長が起こるため熱処理温度が高くなるにつれ保磁力が増加する傾向がある。表面酸化 CIP を用いて複合材料を作製しても保磁力にほとんど変化はなく、表面酸化 CIP の保磁力に依存することが明らかとなった。

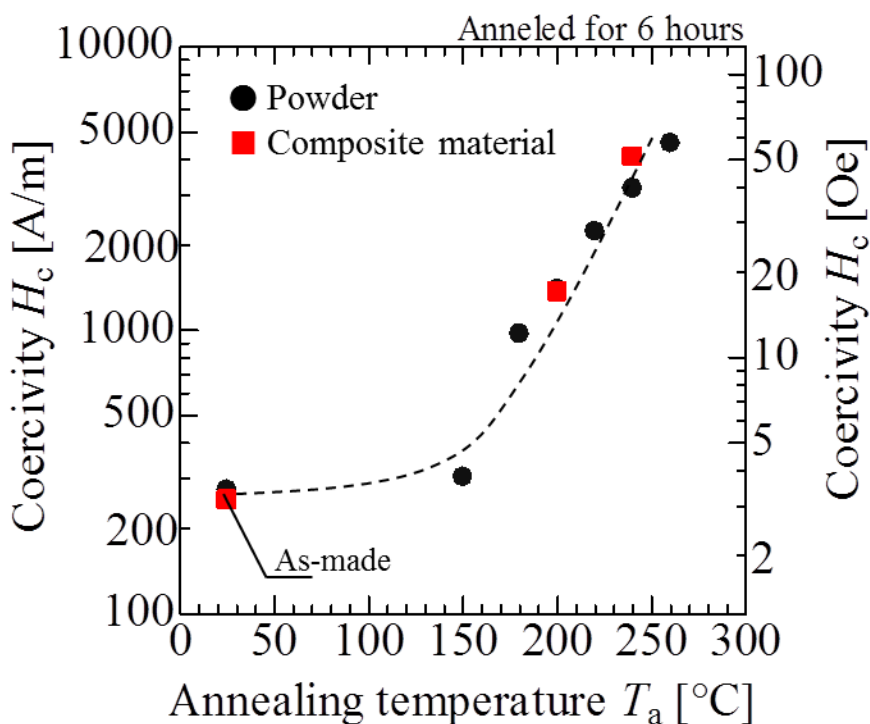


図 3.14 表面酸化カルボニル鉄粉／エポキシ樹脂磁心の保磁力の熱処理温度依存性

3.5.2.1 (3) 表面酸化カルボニル鉄粉／エポキシ樹脂磁心の複素比透磁率

図 3.15 にインピーダンス／マテリアルアナライザ（Keysight Technologies 株式会社：HP4291B）を用いて測定した As-made CIP および表面酸化 CIP の重量パーセントが 89 wt. %の複合材料の複素比透磁率の周波数特性を示す．図 3.15 より複素比透磁率の実部は 500 MHz 程度までほとんど一定であった．As-made CIP を用いた複合材料の複素比透磁率の実部は約 8 であるのに対し，200°Cx6 h で熱処理した表面酸化 CIP を用いた複合材料の複素比透磁率の実部は約 6，240°Cx6 h で熱処理した表面酸化 CIP を用いた複合材料の複素比透磁率の実部は約 5 であった．図 3.16 に As-made CIP および表面酸化 CIP の重量パーセントが 89 wt. %の複合材料の複素比透磁率の虚部の周波数特性を示し，図 3.17 に損失係数の周波数特性を示す．損失係数は，複素比透磁率の実部と虚部を用いて(3.6)式により算出した．表面酸化 CIP を用いた複合材料は複素比透磁率の虚部が低く，損失係数も同様に表面酸化 CIP を用いた複合材料の方が低いことが分かる．これは，表面酸化により CIP 表面に高抵抗被膜を形成することで，高周波において鉄粉を跨いで流れるうず電流を減少できたためであると考えられる．

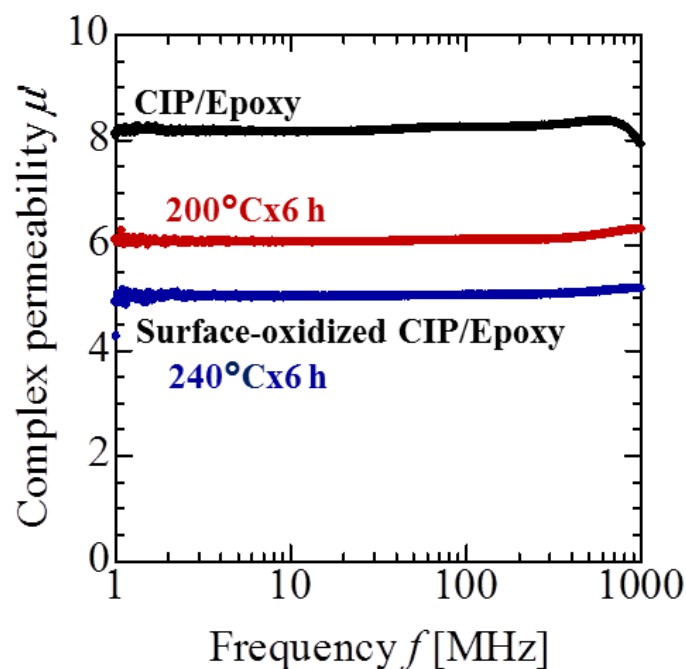


図 3.15 表面酸化カルボニル鉄粉／エポキシ樹脂磁心の複素比透磁率の周波数特性

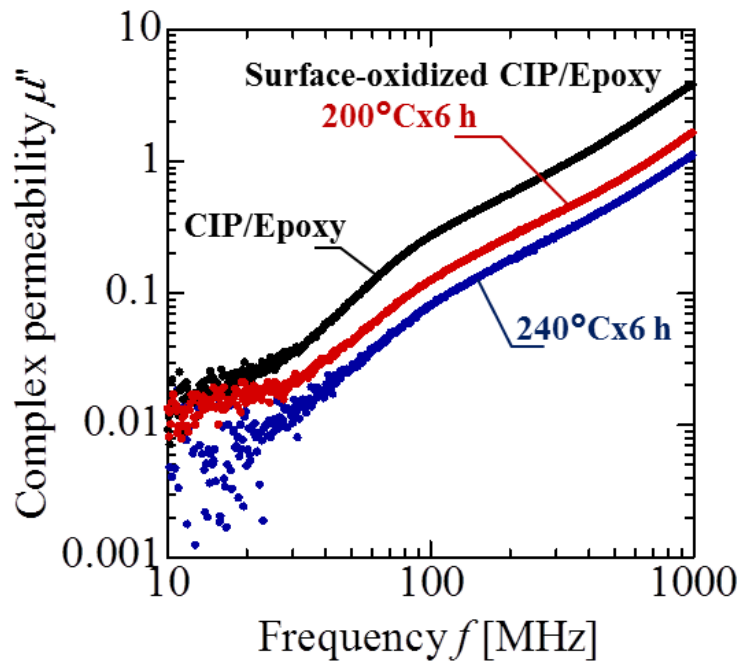


図 3.16 表面酸化カルボニル鉄粉／エポキシ樹脂磁心の複素比透磁率の虚部の周波数特性

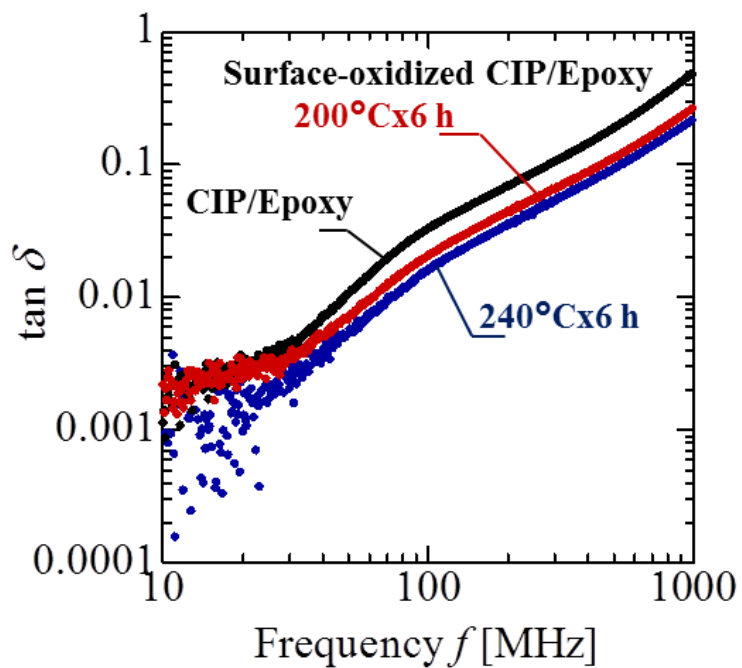


図 3.17 表面酸化カルボニル鉄粉／エポキシ樹脂磁心の損失係数の周波数特性

3.5.2.2 表面酸化カルボニル鉄粉／エポキシ樹脂磁心の電気特性

3.5.2.2 (1) 表面酸化カルボニル鉄粉／エポキシ樹脂磁心の体積抵抗率

表 3.3 に As-made CIP および表面酸化 CIP の重量パーセントが 89 wt. %の鉄系メタルコンポジット磁心の体積抵抗率を示す。鉄系メタルコンポジット磁心材料の体積抵抗率は 4 端子法を用いて測定した。4 端子法は、2 端子法では測定誤差として含まれてしまう測定用の配線自体の抵抗および試料との接続部の接触抵抗による電圧降下を低減することが可能である。図 3.18 に 4 端子法の等価回路図を示し、図 3.19 に体積抵抗率測定用試料を示す。体積抵抗率測定用試料は $\phi 5$ mm、長さ 50 mm、端子間長さ 24 mm の円柱状試料である。体積抵抗率は、(3.7)式を用いて算出した。

$$R = \rho \frac{l_r}{S} \quad [\Omega] \quad (3.7)$$

R は抵抗 $[\Omega]$ 、 ρ は体積抵抗率 $[\Omega \cdot \text{m}]$ 、 l_r は端子間長さ $[\text{m}]$ 、 S は断面積 $[\text{m}^2]$ である。表 3.3 より、As-made CIP を用いた磁心材料の体積抵抗率は $65 \text{ m}\Omega \cdot \text{m}$ であるのに対し、 $200^\circ\text{C} \times 6 \text{ h}$ で熱処理した表面酸化 CIP を用いた複合材料の体積抵抗率は $100 \Omega \cdot \text{m}$ 、 $240^\circ\text{C} \times 6 \text{ h}$ で熱処理した表面酸化 CIP を用いた複合材料の体積抵抗率は $38 \Omega \cdot \text{m}$ であった。表面酸化 CIP / Epoxy 磁心材料の体積抵抗率は、As-made CIP / Epoxy 磁心材料に比べ 600-1600 倍高抵抗であることが分かった。これは、CIP の表面酸化により酸化被膜を形成したことに起因する。磁心材料の体積抵抗率の向上は、高周波で顕著に現れるうず電流損失の抑制につながることから、表面酸化 CIP を用いた鉄系メタルコンポジット磁心インダクタ・トランスの性能向上が期待できる。 $240^\circ\text{C} \times 6 \text{ h}$ -表面酸化 CIP / エポキシ樹脂磁心よりも $200^\circ\text{C} \times 6 \text{ h}$ -表面酸化 CIP / エポキシ樹脂磁心の体積抵抗率が高い理由は、粉末のボールミル処理により $240^\circ\text{C} \times 6 \text{ h}$ -表面酸化 CIP の被膜が欠損し粒子同士が接触する場所が生じたためであると考えられる。(ボールミル粉砕処理の詳細は付録 vi 参照)

表 3.3 表面酸化カルボニル鉄粉／エポキシ樹脂磁心の体積抵抗率

Composite core material	Volume resistivity
As-made CIP/Epoxy	$65 \text{ m}\Omega \cdot \text{m}$
200°Cx6 h-Surface-oxidized CIP/Epoxy	$100 \Omega \cdot \text{m}$
240°Cx6 h-Surface-oxidized CIP/Epoxy	$38 \Omega \cdot \text{m}$

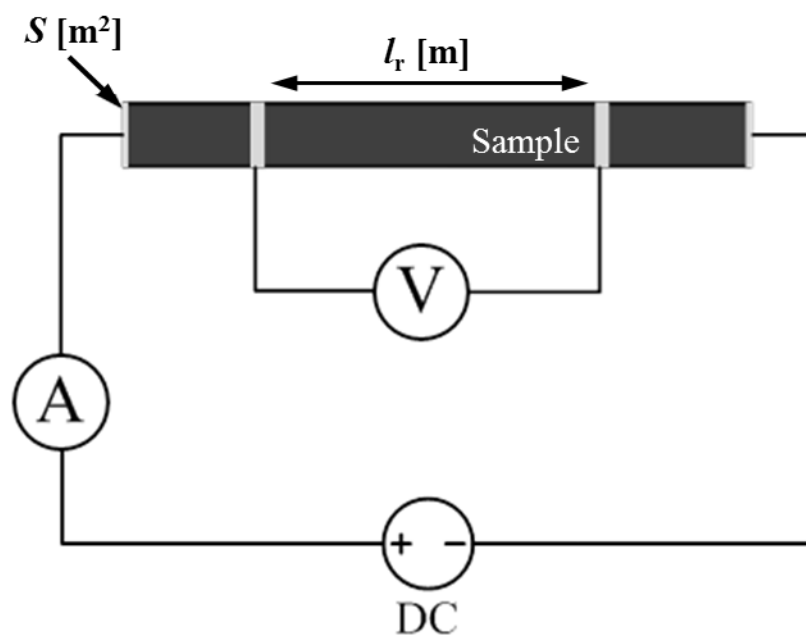


図 3.18 4 端子法の等価回路図



図 3.19 体積抵抗率測定用試料

3.5.3 表面酸化鉄系アモルファス合金粉／エポキシ樹脂磁心の評価

鉄系メタルコンポジット磁心材料の磁性粉末に表面酸化 Fe-AMO 合金粉，非磁性樹脂にエポキシ樹脂を用い磁心を作製した結果について述べる．表面酸化 Fe-AMO 合金粉には酸化膜厚および保磁力を考慮し 300°Cx3 h 熱処理粉末を用いた．作製した磁心中の表面酸化 CIP の重量パーセントは 91.5 wt.% であり，体積充填率は 67 vol. % である．

3.5.3.1 表面酸化鉄系アモルファス合金粉／エポキシ樹脂磁心の観察

図 3.20 に作製した 67 vol.% (91.5 wt.%) 一表面酸化 Fe-AMO 合金粉／エポキシ樹脂磁心の断面 SEM 像を示す．図 3.20 から概ね密に充填されていることがわかる．また，Fe-AMO 合金粉は球状で 3 次的に等方であるため，磁心中に一様に充填されていると考えられる．

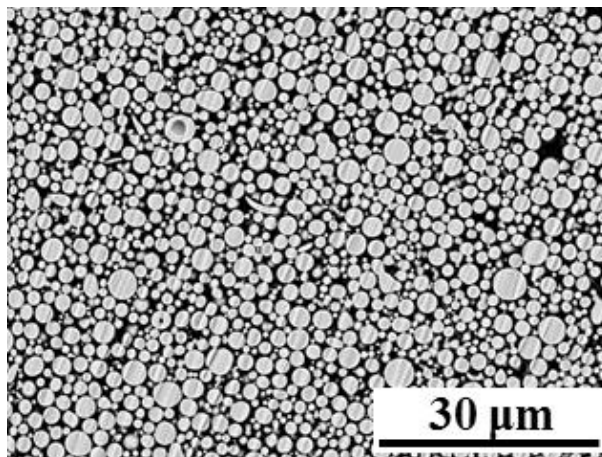


図 3.20 67 vol.%一表面酸化鉄系アモルファス合金粉／エポキシ樹脂磁心の断面 SEM 像

3.5.3.2 表面酸化鉄系アモルファス合金粉／エポキシ樹脂磁心の磁気特性

3.5.3.2 (1) 表面酸化鉄系アモルファス合金粉／エポキシ樹脂磁心の静磁化特性

表面酸化 Fe-AMO 合金粉／エポキシ樹脂磁心の静磁化特性は、VSM（理研電子株式会社：BHV-55）を用いて測定した。図 3.21 に As-atomized Fe-AMO 合金粉／エポキシ樹脂磁心および表面酸化 Fe-AMO 合金粉／エポキシ樹脂磁心の静磁化特性を示す。比較としてベンチマークである Ni-Zn フェライト（公称比透磁率：20）の特性を併せて表記した。As-atomized Fe-AMO 合金粉／エポキシ樹脂の飽和磁化は 0.82 T に対し、表面酸化 Fe-AMO 合金粉／エポキシ樹脂の複合材料は 0.84 T である、Fe-AMO 合金粉の表面酸化による磁化の減少はほとんどみられない。Ni-Zn フェライトの飽和磁化は 0.2 T であり、表面酸化 Fe-AMO 合金粉／エポキシ樹脂磁心は約 4 倍の飽和磁化を有している。さらに、150 kA/m（ \approx 1.9 kOe）程度まで線形な特性を有しており、磁心に用いた際にギャップレスで優れた直流重畳特性が期待できる。

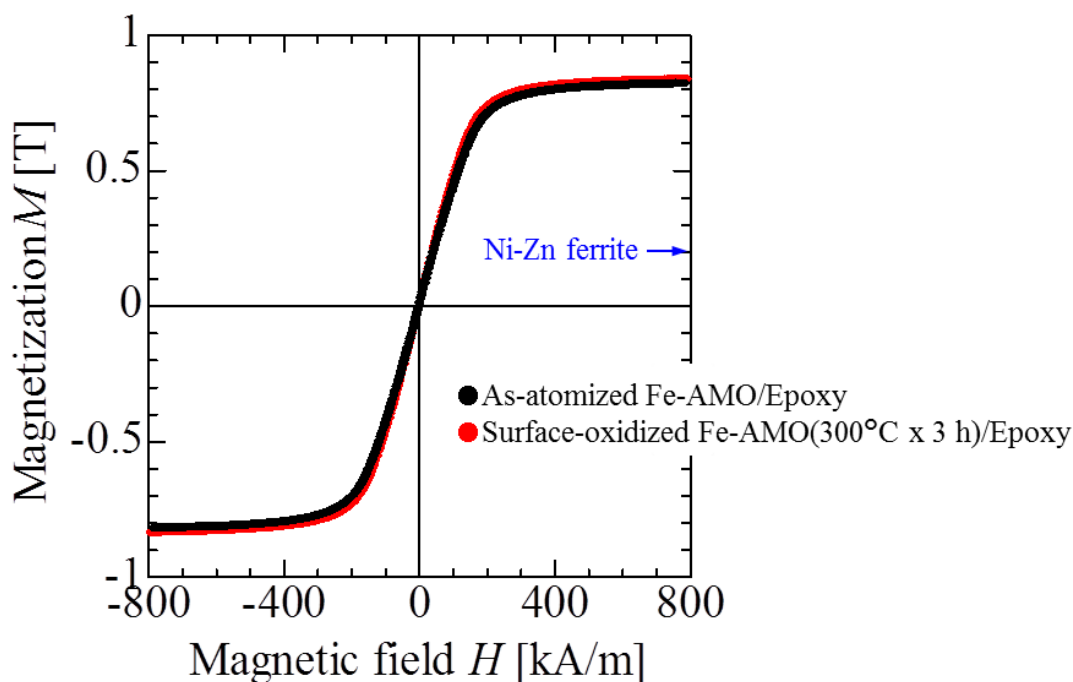


図 3.21 表面酸化鉄系アモルファス合金粉／エポキシ樹脂磁心の静磁化特性

3.5.3.2 (2) 表面酸化鉄系アモルファス合金粉／エポキシ樹脂磁心の保磁力

表面酸化 Fe-AMO 合金粉／エポキシ樹脂磁心の保磁力は、保磁力計（電子磁気工業株式会社：HC-1031）を用いて測定した。図 3.22 に表面酸化 Fe-AMO 合金粉／エポキシ樹脂磁心の保磁力の熱処理温度依存性を示し、図 3.23 に表面酸化 Fe-AMO 合金粉／エポキシ樹脂磁心の保磁力の熱処理時間依存性を示す。2.3.2.2.3(2)では、構造緩和の観点から、Fe-AMO 合金粉の表面酸化条件を 300°Cx3 h とすることを述べた。図 3.22 より、As-atomized Fe-AMO 合金粉および表面酸化 Fe-AMO 合金粉を磁心にするにより保磁力が増加することが明らかとなった。複合材料にすると、磁心の焼成時に非磁性樹脂の収縮が起こり Fe-AMO 合金粉に収縮応力が加わり、磁歪効果により保磁力が増加したためであると考えられる。図 3.23 から図 3.22 と同様の傾向が見られたが、熱処理時間を増加させることにより Fe-AMO 合金粉と複合材料の保磁力の差が減少することが示された。また、Fe-AMO 合金粉の表面酸化の結果と同様に 3 h 以上の熱処理は保磁力の減少率が少ないため、熱処理時間については複合材料の作製面からも 3 h の熱処理により低保磁力を維持することが分かった。

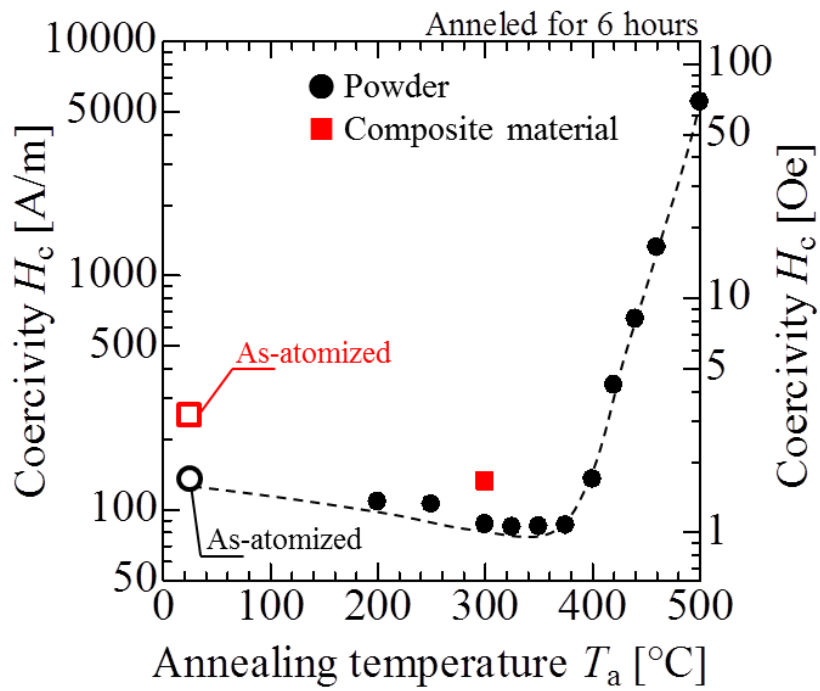


図 3.22 表面酸化鉄系アモルファス合金粉／エポキシ樹脂磁心の保磁力の熱処理温度依存性

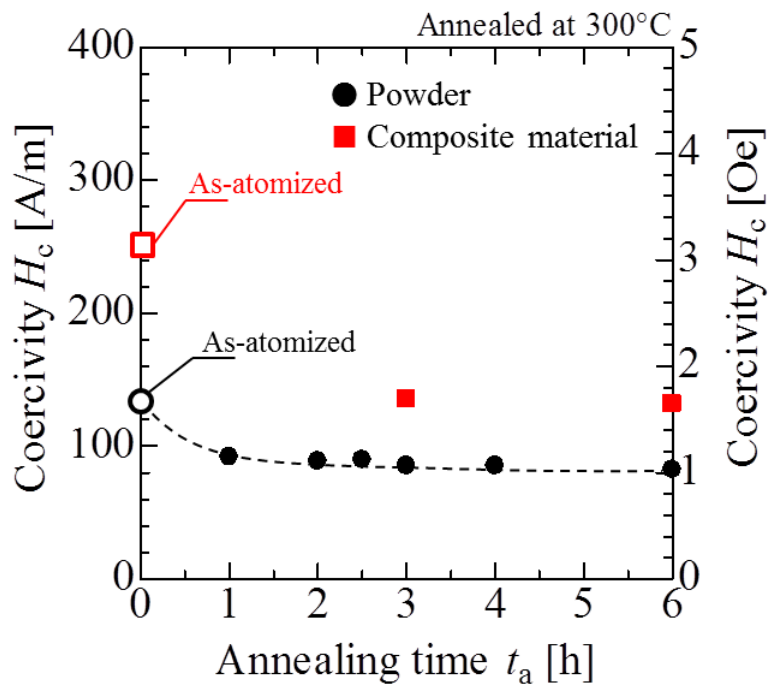


図 3.23 表面酸化鉄系アモルファス合金粉／エポキシ樹脂磁心の保磁力の熱処理時間依存性

3.5.3.2 (3) 表面酸化鉄系アモルファス合金粉／エポキシ樹脂磁心の複素比透磁率

図 3.24, 3.25, 3.26 にインピーダンス／マテリアルアナライザ (Keysight Technologies 株式会社:HP4294A) を用いて測定した As-atomized Fe-AMO 合金粉および表面酸化 Fe-AMO 合金粉／エポキシ樹脂磁心の複素比透磁率と損失係数の周波数特性を示す。複素比透磁率の周波数特性の評価には、自動平衡ブリッジ法が用いられている^[3]。

図 3.24 より、ベンチマークである Ni-Zn フェライトの比透磁率が 17 に対し、Fe-AMO 合金粉／エポキシ樹脂磁心の比透磁率は約 9 であった。Fe-AMO 合金粉／エポキシ樹脂磁心は Fe-AMO 合金粉の熱処理による被膜形成前後で特性に大きな変化はない。

図 3.25 および図 3.26 より、Fe-AMO 合金粉／エポキシ樹脂磁心は約 8 MHz まで Ni-Zn フェライトよりも優れた特性を示すことが示された。また、As-atomized Fe-AMO 合金粉／エポキシ樹脂磁心と表面酸化 Fe-AMO 合金粉／エポキシ樹脂磁心を比較すると、表面酸化 Fe-AMO 合金粉／エポキシ樹脂磁心のほうが低損失な材料であることが明らかとなった。これは、Fe-AMO 合金粉の熱処理により保磁力が減少したためである。

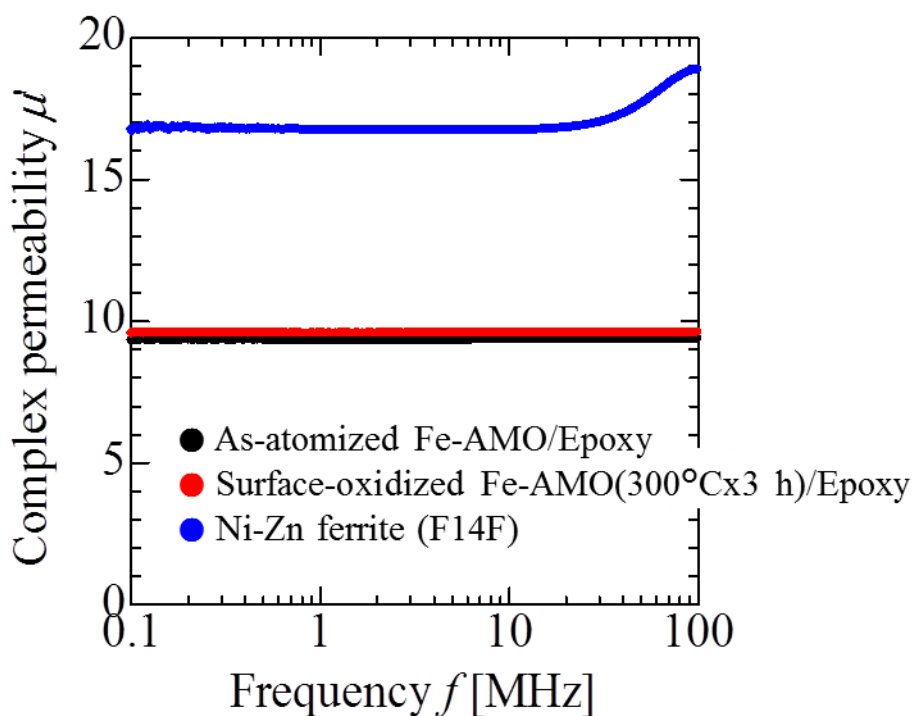


図 3.24 表面酸化鉄系アモルファス合金粉／エポキシ樹脂磁心の複素比透磁率の実部の周波数特性

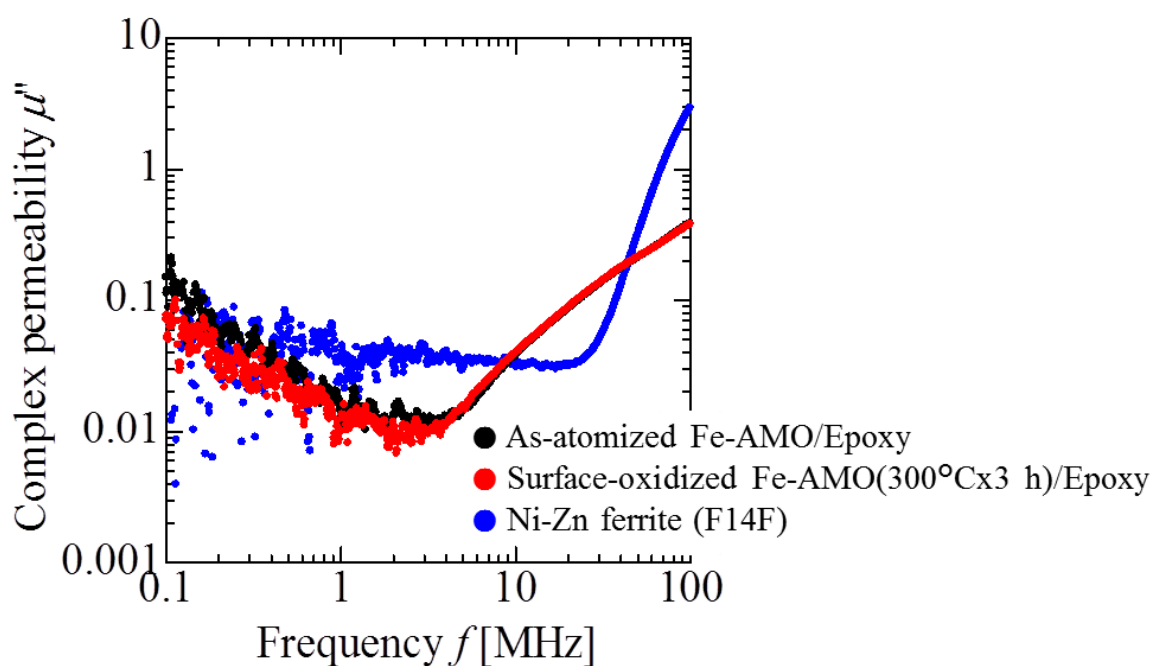


図 3.25 表面酸化鉄系アモルファス合金粉／エポキシ樹脂磁心の
複素透磁率の虚部の周波数特性

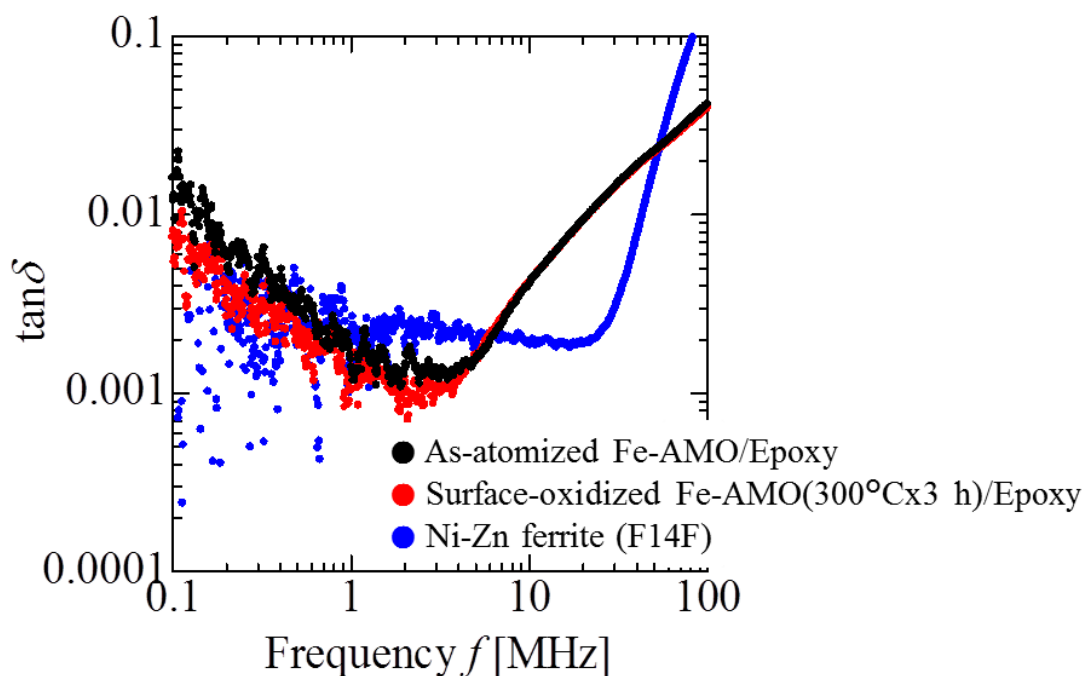


図 3.26 表面酸化鉄系アモルファス合金粉／エポキシ樹脂磁心の
損失係数 $\tan\delta$ の周波数特性

3.5.3.2 (4) 表面酸化鉄系アモルファス合金粉／エポキシ樹脂磁心の鉄損

図 3.27 に BH アナライザー（岩崎通信機株式会社：SY-8218）を用いて測定した 1 周期あたりのヒステリシス損失 W_{ho} の磁束密度依存性を示し、図 3.28 に 2 MHz で測定した鉄損の磁束密度依存性を示す。図 3.27 より、Ni-Zn フェライトは $B_m^{2.9}$ でヒステリシス損失が増加するのに対し、表面酸化 Fe-AMO 合金粉／エポキシ樹脂磁心は 20 mT 付近までは $B_m^{2.7}$ 、20 mT 以上では $B_m^{1.8}$ でヒステリシス損失が増加する。 $W_{ho} \propto B_m^3$ に近い $B_m^{2.7}$ で変化する $B_m \leq 20$ mT の範囲ではレイリーループ、 $W_{ho} \propto B_m^{1.7}$ に近い $B_m^{1.8}$ で変化する $B_m \geq 20$ mT の範囲では金属と同様の傾向を示す。表面酸化 Fe-AMO 合金粉／エポキシ樹脂磁心は 20 mT を境に傾きが変化し、より高 B_m における損失が低いことが明らかとなった。

図 3.28 より、2 MHz で測定した表面酸化 Fe-AMO 合金粉／エポキシ樹脂磁心の鉄損の磁束密度依存性は Ni-Zn フェライトよりも低く、最大磁束密度が 20 mT の場合、表面酸化 Fe-AMO 合金粉／エポキシ樹脂磁心の鉄損は Ni-Zn フェライトの約 1/6 であった。また、磁束密度が高くなるにつれ損失に差が生じていることがみてとれる。これより、表面酸化 Fe-AMO 合金粉／エポキシ樹脂磁心はより高い磁束密度での使用に向いていることが示され、数 MHz 帯でも十分低損失な磁心材料であることが示された。

また、川原氏ら^[4]が鉄損の測定誤差を補正する手法として提案しているインダクタキャンセル方式は、既存の鉄損測定方法である 2 巻線法と比較すると位相誤差を 1/3 に減少させることができる。インダクタキャンセル方式を用いて鉄系メタルコンポジット磁心の鉄損を評価した結果、数十 MHz 帯においても上記と同様の傾向を示し、ベンチマークである Ni-Zn フェライトよりも低鉄損であることが報告されている。

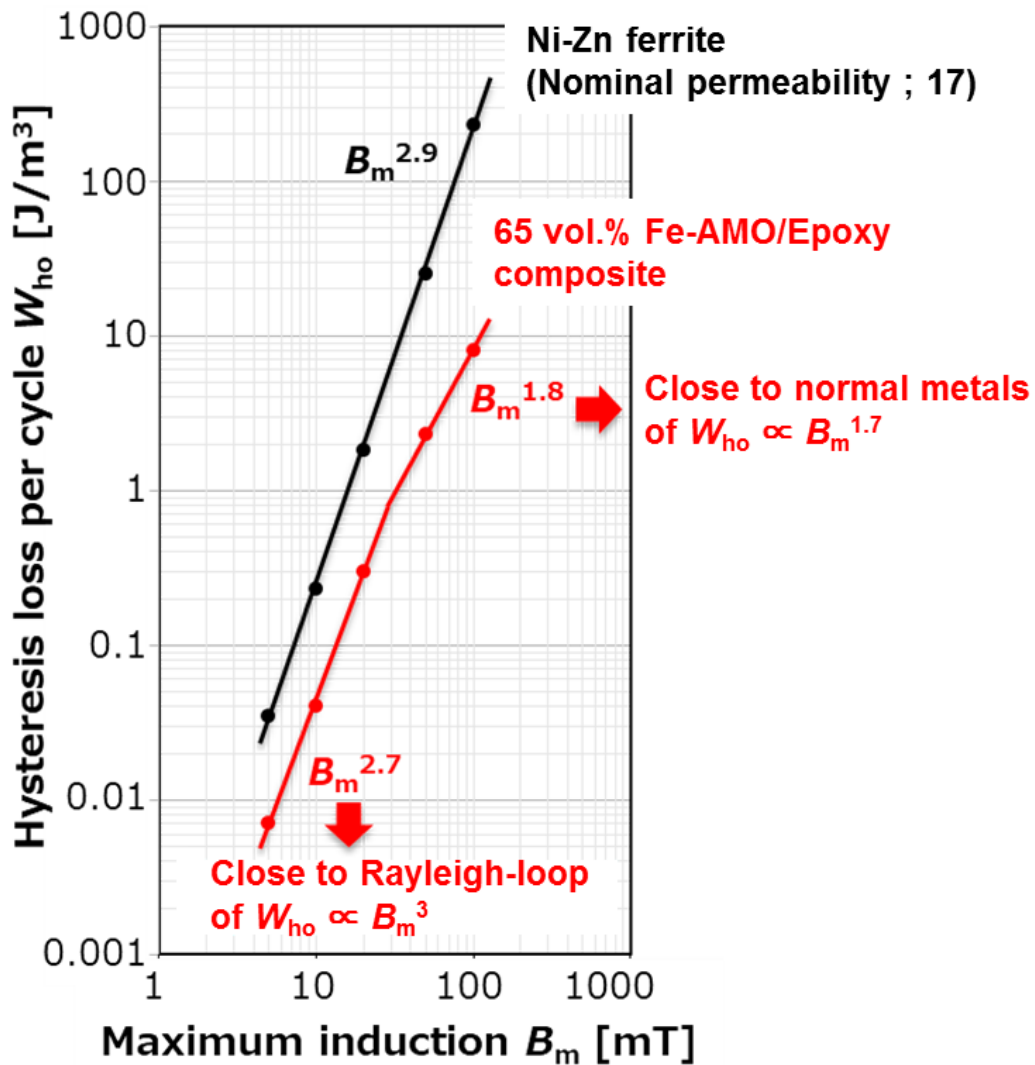


図 3.27 表面酸化鉄系アモルファス合金粉／エポキシ樹脂磁心の
 1 周期あたりのヒステリシス損失の磁束密度依存性

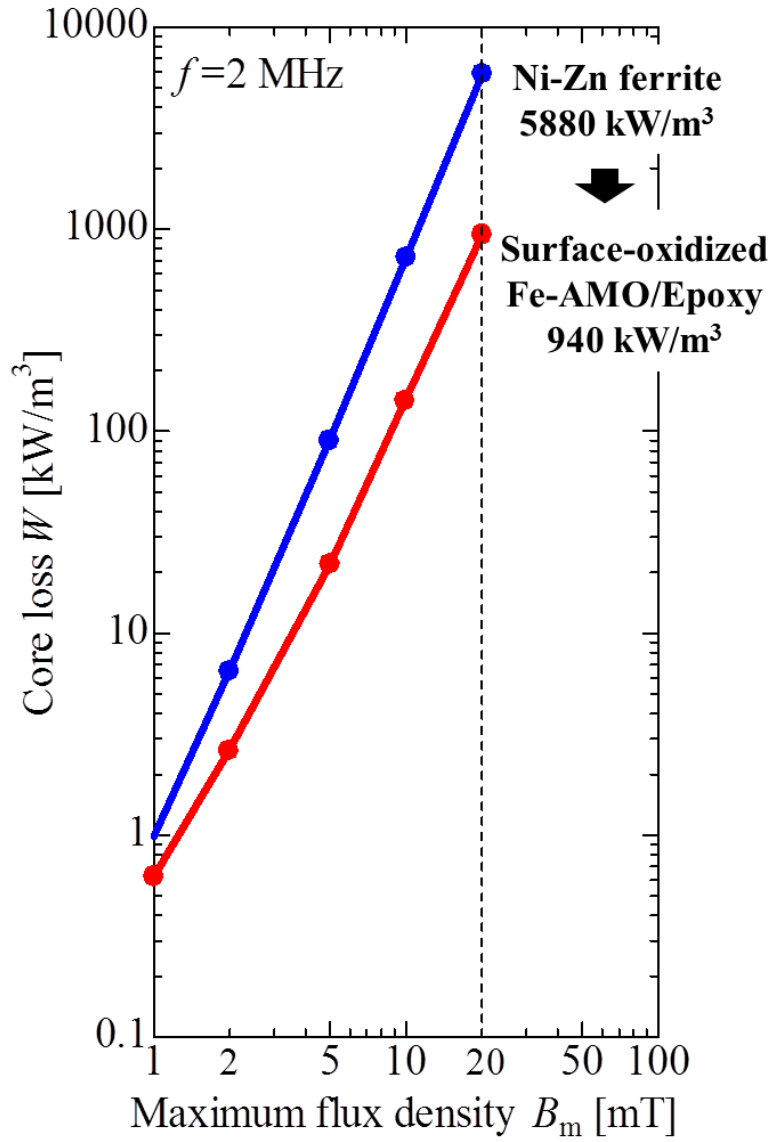


図 3.28 表面酸化鉄系アモルファス合金粉／エポキシ樹脂磁心の
2 MHz の時の鉄損の磁束密度依存性

3.5.3.3 表面酸化被膜付鉄系アモルファス合金粉／エポキシ樹脂磁心の電気特性

3.5.3.3 (1) 表面酸化鉄系アモルファス合金粉／エポキシ樹脂磁心の直流体積抵抗率

67 vol.%-表面酸化 Fe-AMO 合金粉／エポキシ磁心の直流体積抵抗率は、抵抗率計（三菱化学アナリティック株式会社：HIRESTA-UX MCP-HT800）を用いて測定した。表 3.4 に DC 250 V 条件下で測定した体積抵抗率を示す。As-atomized Fe-AMO 合金粉／エポキシ樹脂磁心の直流体積抵抗率は $0.41 \text{ M}\Omega\cdot\text{m}$ であり、高抵抗率を有する理由はアモルファス合金粉自身が高抵抗であることに加え、As-atomized Fe-AMO 合金粉表面の薄い自然酸化膜によるものである。表面酸化 Fe-AMO 合金粉／エポキシ樹脂磁心の直流体積抵抗率は $0.62 \text{ M}\Omega\cdot\text{m}$ であり、As-atomized Fe-AMO 合金粉／エポキシ樹脂磁心の約 1.5 倍であった。300°Cx3 h の熱処理により、自然酸化膜よりも厚いガラス相の被膜が形成されるためである。

表 3.4 DC 250 V 条件下で測定した Fe-AMO 合金粉／エポキシ樹脂磁心の直流体積抵抗率

Fe-based amorphous alloy powder	DC volume-resistivity of core
As-atomized powder	$0.41 \text{ M}\Omega\cdot\text{m}$
Surface-oxidized powder annealed at 300°C for 3 hours	$0.62 \text{ M}\Omega\cdot\text{m}$

3.5.3.3 (2) 表面酸化鉄系アモルファス合金粉／エポキシ樹脂磁心の複素比誘電率

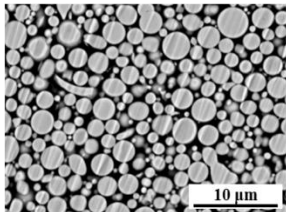
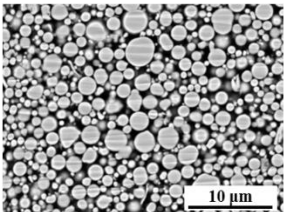
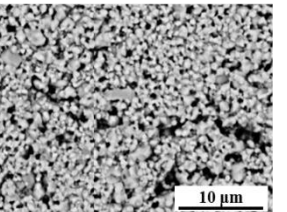
前田氏の報告^[5]より、平均粒径 $3.0 \mu\text{m}$ の As-atomized Fe-AMO 合金粉を用いたエポキシ樹脂とのコンポジット磁心 (59 vol.%) の複素比誘電率 ϵ' は、100 MHz から 1 GHz において 14 程度であると報告されている。エポキシ樹脂の複素比誘電率 ϵ' は 2.7 であることから約 5 倍に増加していることがわかる。本検討とは少し粒径や充填率が異なるが、およそ近い値をとるものと考えられる。エポキシ樹脂のみより鉄系メタルコンポジット磁心の複素比誘電率は増加するが、数 MHz 程度での利用を考慮すると複素比誘電率 ϵ' が 14 程度であればにインダクタ・トランスの自己共振周波数に大きな影響はないものと考えられる。

3.5.4 表面酸化被膜付鉄系メタルコンポジット磁心の比較

表 3.5 に表面酸化被膜付鉄系メタルコンポジット磁心およびベンチマークの Ni-Zn フェライトの特性の比較結果を示す。表面酸化 CIP を用いた鉄系メタルコンポジット磁心は Ni-Zn フェライトに対し透磁率および電気抵抗率は低いが、5 倍の飽和磁化を有し、保磁力が 1/2.5 であるため MHz 帯鉄損は 1/4 と優れている。一方で、表面酸化 Fe-AMO 合金粉を用いた鉄系メタルコンポジット磁心は、Ni-Zn フェライトに対し透磁率は低いものの飽和磁化は 4 倍であり、同等の体積抵抗率を有するため MHz 帯鉄損は 1/6 と優れている。表 3.5 より、表面酸化被膜付鉄系メタルコンポジット磁心としては、表面酸化 Fe-AMO 合金粉を用いた鉄系メタルコンポジット磁心が優れた特性を示すことは一目瞭然である。前章で述べたように、CIP と比較すると Fe-AMO 合金粉は保磁力が低く高抵抗率であることに起因する。

表面酸化被膜付鉄系メタルコンポジット磁心は Ni-Zn フェライトと比較して飽和磁化が高く MHz 帯鉄損が低いため高周波特性に優れているが、低透磁率な材料であるため透磁率を向上することができれば更なる高周波特性の向上が見込める。

表 3.5 表面酸化被膜付鉄系メタルコンポジット磁心の比較

磁心材料	2.4 μm-アモルファス合金粉 鉄系メタルコンポジット* (300°C x 3 h)	1.6 μm-カルボニル鉄粉 鉄系メタルコンポジット* (200°C x 6 h)	Ni-Znフェライト** F14F (公称比透磁率：20)
SEM像			
飽和磁化 M_s	0.82-0.86 [T] (○)	1.01 T (◎)	0.2 T ^[6] (×)
比透磁率 μ	9.6 (○)	6 (×)	17 (◎)
保磁力 H_c	136-240 A/m (○)	1360 A/m (△)	3360 A/m (×)
体積抵抗率 ρ	0.6 MΩ·m (○)	100 Ω·m (×)	1 MΩ·m ^[6] (○)
鉄損 W_c @2 MHz, 20 mT	960 W/cm ³ (◎)	1340 W/cm ³ (○)	5880 W/cm ³ (×)
耐熱温度	200°C (○)		140°C程度 ^[6] (△)
熱伝導率 λ	1.2 W/m·K (△)	1.2 W/m·K (△)	未公表***

*キャストリング法, **金属プレス成型+1000°C以上の焼結, ***Mn-Zn系で1-5 W/m·K

3.6 鉄系メタルコンポジット磁心の高透磁率化を目指した

磁性粉末充填率向上の検討

3.5.4 項でも述べたように、表面酸化 Fe-AMO 合金粉/エポキシ樹脂メタルコンポジット磁心は比透磁率が約 9 であり低透磁率材料である。これにより、鉄系メタルコンポジット磁心をインダクタやトランスに適用した際に巻線数の増大が避けられず、低鉄損ではあるが銅損が大きくなる問題があった^{[7],[8]}。

本節では、鉄系メタルコンポジット磁心の高透磁率化を目指した磁性粉末充填率向上の検討を行った結果について示す。

鉄系メタルコンポジット磁心の高透磁率化には、磁心内の Fe-AMO 合金粉の体積充填率の向上および反磁界効果の低減が効果的である。この考えに基づき、粒度分布の異なる大小 2 種類の Fe-AMO 合金粉を用い、大きい粒子の隙間に小さい粒子を詰めることで体積充填率の向上および反磁界効果の低減が見込まれる。図 3.29 に従来の一単一粒度分布モデルと多粒度分布モデルの鉄系メタルコンポジット磁心内の反磁界の模式図を示す。2 種類の異なる粒度分布を用いた多粒度分布モデルにすることにより、小さな粒子が大きい粒子の磁極を打ち消しあい、コンポジット中の反磁界効果の低減が期待される。

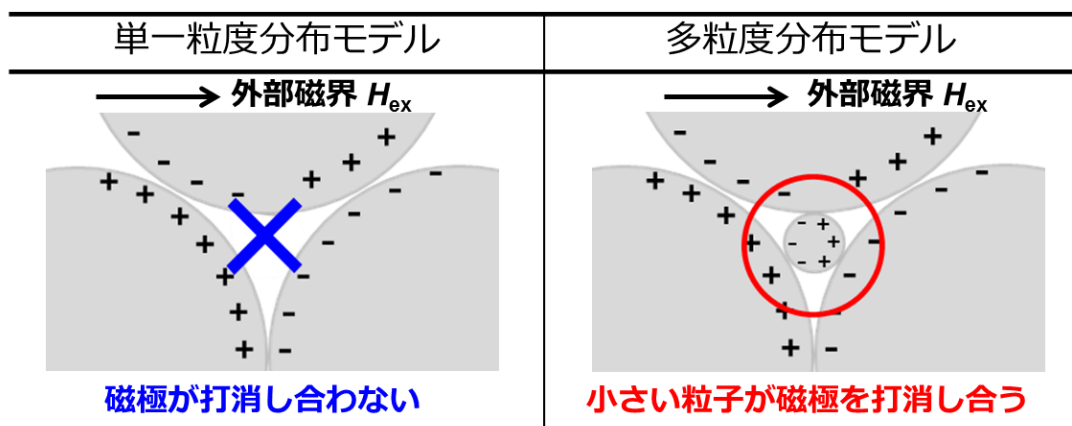


図 3.29 コンポジット磁心内の Fe-AMO 合金粉の反磁界の模式図

3.6.1 異なる粒度分布を持つ鉄系アモルファス合金粉の選定方法

本項では、異なる粒度分布を用いた多粒度分布鉄系アモルファス合金粉の選定方法について述べる。2種類の Fe-AMO 合金粉を用いることを条件に、鉄系メタルコンポジット磁心中で最密充填をとる両者の粒径の関係を考察した。実際には Fe-AMO 合金粉はブロードな粒度分布を持つが、ここでは簡単に粒径を見積もるためにメディアン径を代表とする単一球形粒子の粉末と仮定して検討を行った。

単一球形粒子の Fe-AMO 合金粉が鉄系メタルコンポジット磁心内で六方最密充填構造をとると仮定する。六方最密充填構造では、図 3.30 に示すような四面体間隙と八面体間隙が生じる。六方最密充填構造を形成する Fe-AMO 合金粉の粒子径を D 、四面体間隙に入る粒子の最大径を d_1 、八面体間隙に入る粒子の最大径を d_2 とすると、 D と d_1 および d_2 の関係は下式となる^{[9],[10]}。

$$d_1 = \frac{(\sqrt{6}-2)}{2}D = 0.225D \text{ [m]} \quad (3.8)$$

$$d_2 = (\sqrt{2}-1)D = 0.414D \text{ [m]} \quad (3.9)$$

保有する最小サイズである、メディアン径が $2.4 \mu\text{m}$ の Fe-AMO 合金粉(以下、 $2.4 \mu\text{m}$ Fe-AMO 合金粉と記述)を間隙に詰める粉末として用いた。また、(3.8)式、(3.9)式より四面体間隙は八面体間隙より狭いため、(3.8)式より六方最密充填構造を形成する Fe-AMO 合金粉の粒子径を求めると $10.7 \mu\text{m}$ となる。そのため、保有する Fe-AMO 合金粉の中で最も近い、メディアン系が $12.8 \mu\text{m}$ の Fe-AMO 合金粉 (以下、 $12.8 \mu\text{m}$ Fe-AMO 合金粉と記述) を用いた。(12.8 μm Fe-AMO 合金粉の詳細は付録 vii 参照)

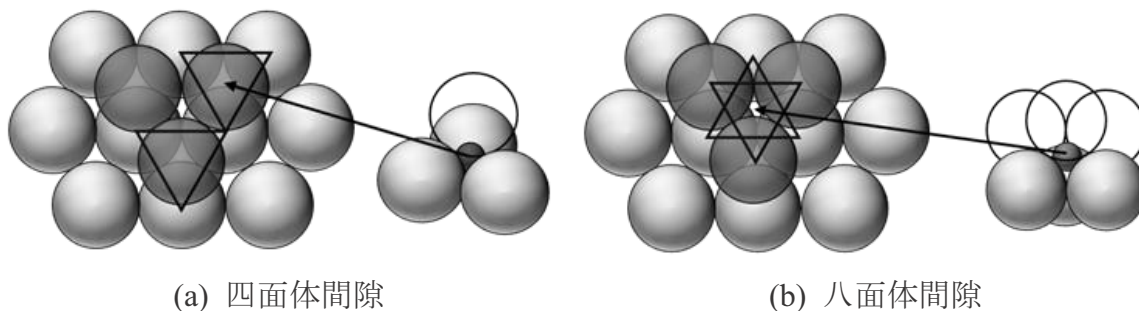


図 3.30 六方最密充填構造に生じる間隙

3.6.2 表面酸化被膜付鉄系アモルファス合金粉／エポキシ樹脂磁心の評価

鉄系メタルコンポジット磁心の高透磁率化のために粒度分布の異なる大小 2 種類の Fe-AMO 合金粉を用い、体積充填率の向上および反磁界効果の低減の検討を行った結果について述べる。鉄系メタルコンポジット磁心材料の磁性粉末に表面酸化 Fe-AMO 合金粉、非磁性樹脂にエポキシ樹脂を用いた。また、表面酸化 Fe-AMO 合金粉には酸化膜厚および保磁力を考慮し、2.4 μm Fe-AMO 合金粉の場合は 300°Cx3 h 熱処理粉末を用い、12.8 μm Fe-AMO 合金粉の場合は 400°Cx3 h 熱処理粉末を用いた。

3.6.1.1 表面酸化被膜付鉄系アモルファス合金粉／エポキシ樹脂磁心の磁気特性

3.6.1.1 (1) 表面酸化被膜付鉄系アモルファス合金粉／エポキシ樹脂磁心の

静磁化特性および体積充填率

図 3.31 に 2 種類の異なる粒度分布を持つ Fe-AMO 合金粉の混合比を変化させた際の鉄系メタルコンポジット磁心の飽和磁化および飽和磁化から算出した体積充填率を示す。また、図 3.32 に飽和磁化が最大である 2.4 μm Fe-AMO 合金粉を 35 wt.%混合した時、2.4 μm のみ、12.8 μm のみを使用した磁心の静磁化特性を示す。図 3.31、3.32 より、2.4 μm Fe-AMO 合金粉が 35 wt.%, 12.8 μm Fe-AMO 合金粉が 65 wt.%の時飽和磁化は最大で 0.9 T となり、この時の体積充填率は 71.4 vol.%を得た。図 3.31 より、2 種類の異なる粒度分布を持つ Fe-AMO 合金粉を適切な混合比で混合し、鉄系メタルコンポジット磁心を作製することで、体積充填率の向上が可能であると示唆される。

ここで、六方最密充填構造を作る 12.8 μm Fe-AMO 粒子の個数と各間隙に詰める 2.4 μm Fe-AMO 粒子の個数から、2 種類の Fe-AMO 合金粉の適切な重量比を理論的に考察する。表 3.6 に六方最密充填構造および、六方最密構造を作る粒子、各間隙に充填する粒子の個数を示す。この時、四面体間隙と八面体間隙には 2.4 μm Fe-AMO 粒子が 1 個ずつ充填されると仮定した。この時の Fe-AMO 合金粉の質量 m [g]は Fe-AMO 粒子 1 つの体積 V [cm^3], 粒子の個数 N [個], Fe-AMO 合金粉の密度の 7 g/cm^3 より、(3.10)式で求められる。

$$m = 7 \times V \times N \text{ [g]} \quad (3.10)$$

(3.10)式および表 3.6 より 2.4 μm Fe-AMO 合金粉と 12.8 μm Fe-AMO 合金粉の最適な重量比を求めると、2.4 μm Fe-AMO 合金粉が 1.9 wt.%, 12.8 μm Fe-AMO 合金粉が 98.1 wt.%となった。また、この時の理論体積充填率は 75.6 vol.%である。しかし、Fe-AMO 合金粉が単一粒子径ではなく粒度分布を持ち、六方最密充填構造および間隙に位置しないため、2.4 μm Fe-AMO 合金粉が 35 wt.%, 12.8 μm Fe-AMO 合金粉が 65 wt.%の時体積充填率が最大の 71.4 vol.%となり、理論体積充填率の 75.6 vol.%より 4.2 vol.%低くなった。

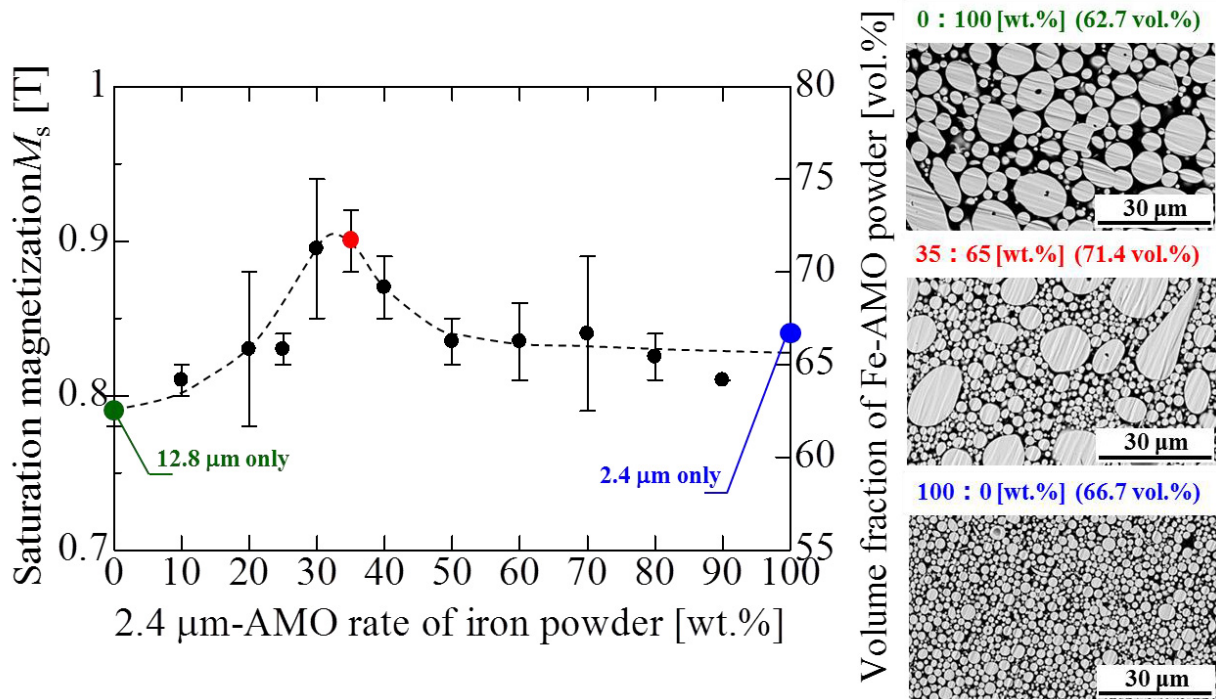


図 3.31 鉄系メタルコンポジット磁心の飽和磁化および体積充填率とメディアン径 2.4 μm , 12.8 μm の Fe-AMO 合金粉の混合率の依存性

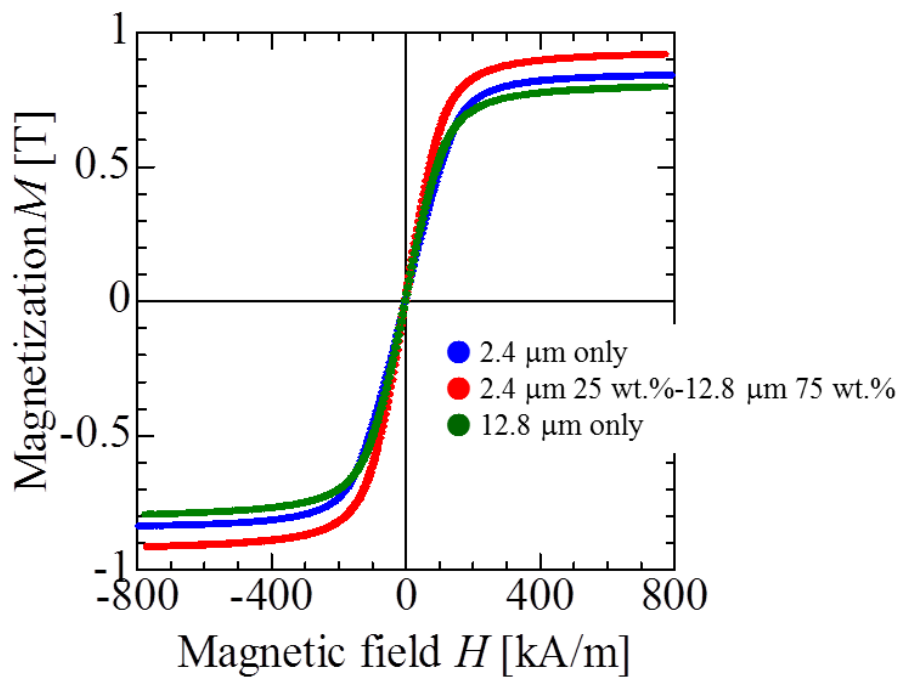
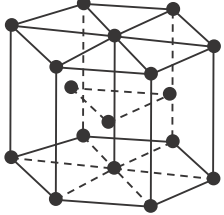


図 3.32 2.4 μm Fe-AMO 合金粉および 12.8 μm Fe-AMO 合金粉の混合粉を用いた鉄系メタルコンポジット磁心の静磁化特性

表 3.6 六方最密充填構造に含まれる Fe-AMO 粒子の個数

Hexagonal closely-packed (hcp) structure model	Particles location	Number of particles	Median diameter D_{50}
	at hcp structure	6	12.8 μm
	at tetrahedral gap	12	2.4 μm
	at octahedral gap	6	

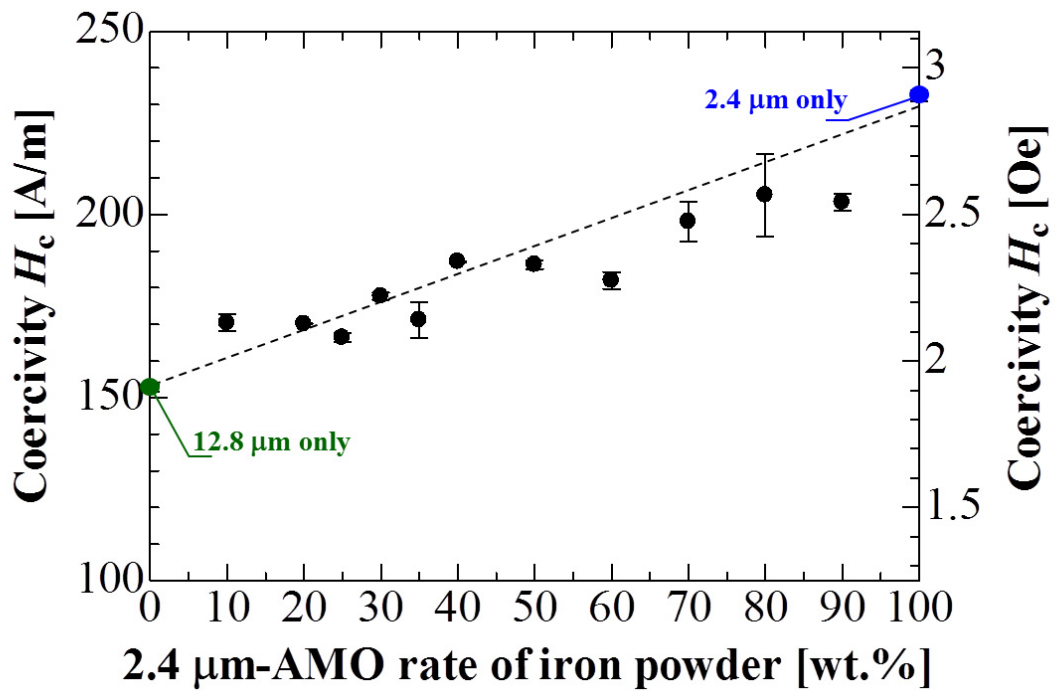


図 3.33 鉄系メタルコンポジット磁心の保磁力と
2.4 μm Fe-AMO 合金粉, 12.8 μm Fe-AMO 合金粉の混合率の依存性

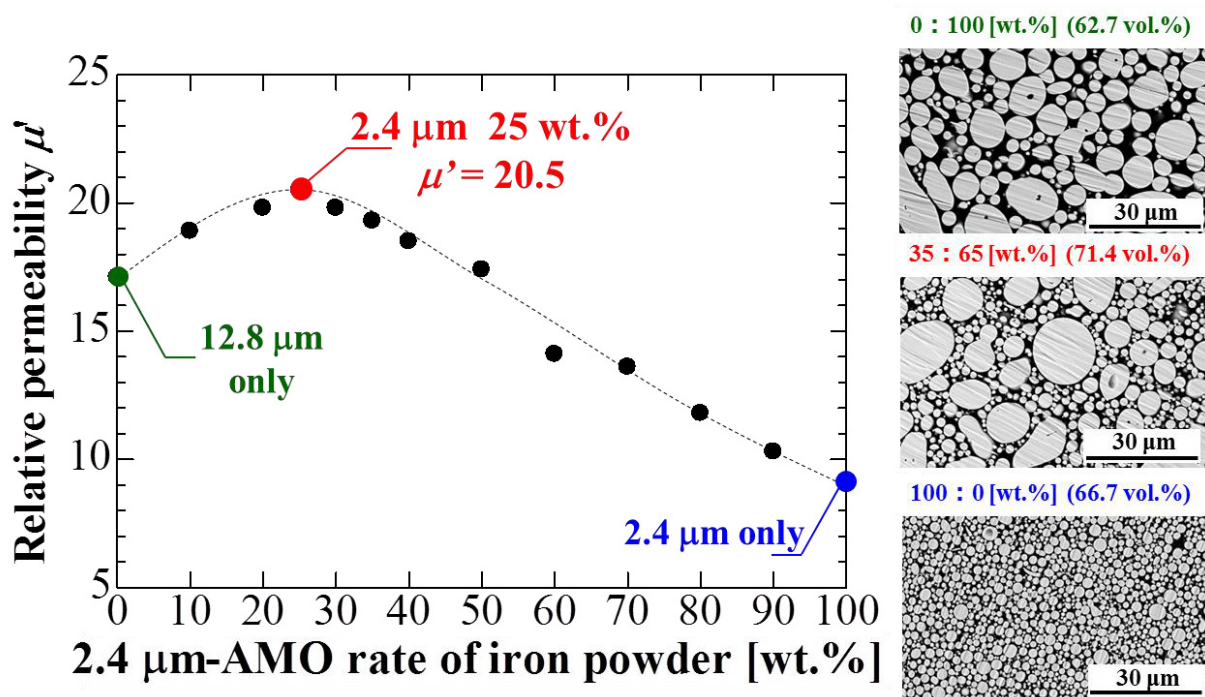
3.6.1.1 (2) 表面酸化被膜付鉄系アモルファス合金粉/エポキシ樹脂磁心の保磁力

図 3.33 に 2 種類の Fe-AMO 合金粉の混合比を変化させた際の鉄系メタルコンポジット磁心の保磁力を示す。2.4 μm Fe-AMO 合金粉の割合が増加するほど保磁力が増加する。これは粉末保磁力が高い, 2.4 μm Fe-AMO 合金粉の割合が増加するためである。

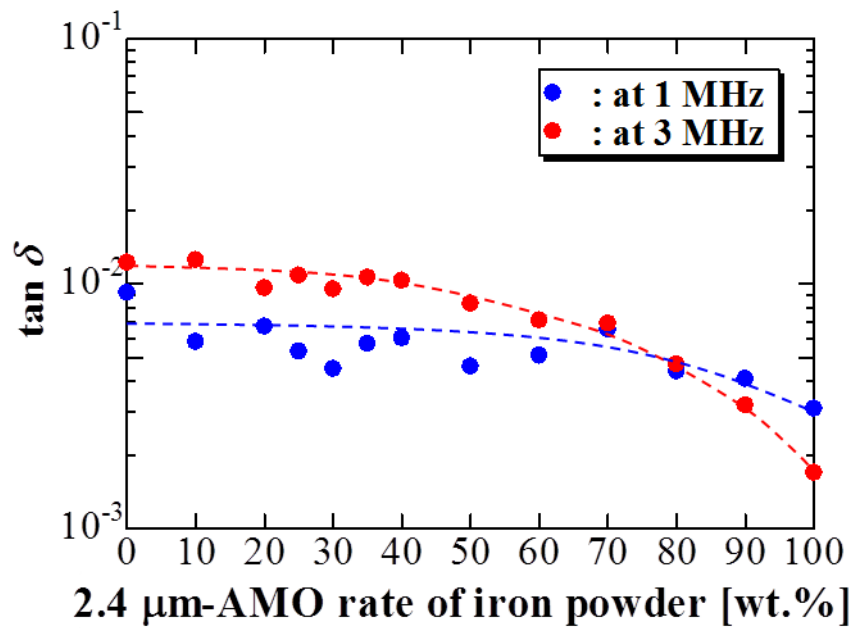
3.6.1.1 (3) 表面酸化被膜付鉄系アモルファス合金粉／エポキシ樹脂磁心の複素比透磁率

図 3.34(a), (b)に 2 種類の Fe-AMO 合金粉の混合比を変化させた際の鉄系メタルコンポジット磁心の 1 MHz の時の透磁率 μ' および 1, 3 MHz の時の $\tan\delta$ を示す. 図 3.34(a)より 2.4 μm Fe-AMO 合金粉の割合が増加すると透磁率が増加し, 2.4 μm Fe-AMO 合金粉が 25 wt.%, 12.8 μm Fe-AMO 合金粉が 75 wt.%の時最大となり 20.5 を得た. その後 2.4 μm Fe-AMO 合金粉の割合が増加すると透磁率は減少する. 最大の透磁率は, 12.8 μm Fe-AMO 合金粉のみの磁心に対し 1.2 倍, 2.4 μm Fe-AMO 合金粉のみの磁心に対し 2.3 倍に向上した. これは, 鉄系メタルコンポジット磁心内の反磁界効果が低減したことが大きな影響を与えていると示唆される. 図 3.34(b)より 2.4 μm Fe-AMO 合金粉の割合が 60 %以下の時, 1 MHz 時より 3 MHz 時の $\tan\delta$ が大きくなる. 12.8 μm Fe-AMO 合金粉によるうず電流損失の影響であると示唆される.

図 3.35(a), (b)に 2.4 μm Fe-AMO 合金粉のみ, 12.8 μm Fe-AMO 合金粉のみ, 透磁率が最大の時(2.4 μm : 12.8 μm = 25 wt. % : 75 wt. %)の磁心の透磁率 μ' およびの $\tan\delta$ 周波数特性を示す. 図 3.35(a)より, 2.4 μm Fe-AMO 合金粉を 25 wt.%混合して作製した磁心および, 12.8 μm Fe-AMO 合金粉のみで作製した磁心は約 6 MHz まで μ' が一定である. 図 3.35(b)より $\tan\delta$ において 2.4 μm Fe-AMO 合金粉のみで作製した磁心は 5 MHz 以上, 12.8 μm Fe-AMO 合金粉を混合することで 1 MHz 以上で増加するが, うず電流損失が支配的になるためであると示唆される. 大きい粒子である, 12.8 μm Fe-AMO 合金粉を混合することでうず電流損失が増加するため, 2.4 μm Fe-AMO 合金粉のみで作製した磁心と比較して低い周波数でうず電流損失が支配的になると示唆される.

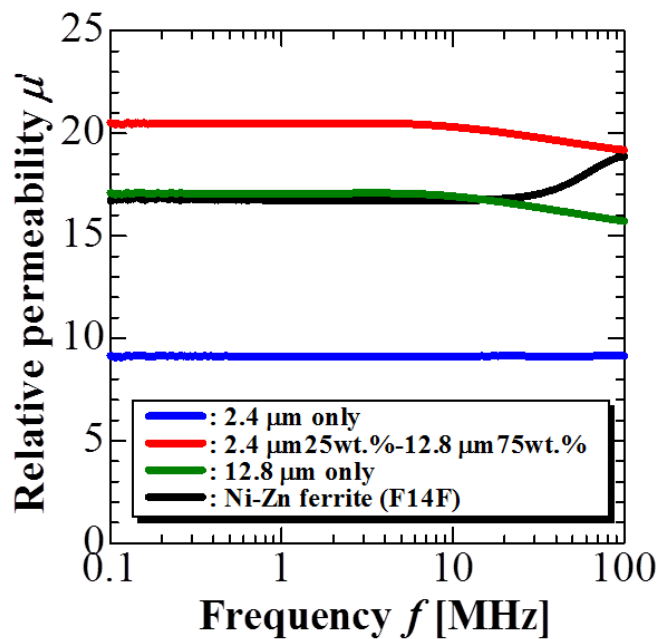


(a) Relative permeability μ' at 1 MHz

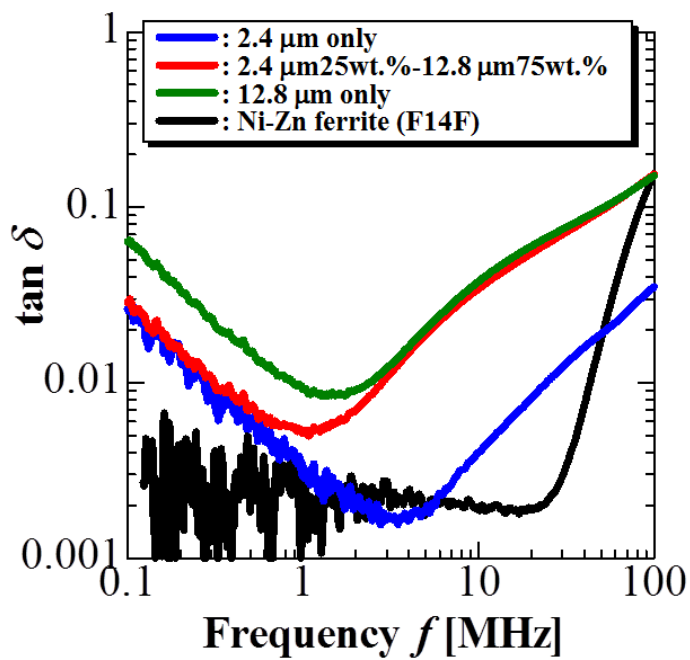


(b) $\tan \delta$ at 1 MHz and 3 MHz

図 3.34 鉄系メタルコンポジット磁心の透磁率 μ' および $\tan \delta$ と 2.4 μm Fe-AMO 合金粉, 12.8 μm Fe-AMO 合金粉の混合率の依存性



(a) Relative permeability μ'



(b) $\tan \delta$

図 3.35 2.4 μm Fe-AMO 合金粉, 12.8 μm Fe-AMO 合金粉を用いた鉄系メタルコンポジット磁心の透磁率 μ' および $\tan \delta$ の周波数特性

3.6.1.1 (4) 表面酸化被膜付鉄系アモルファス合金粉／エポキシ樹脂磁心の鉄損

図 3.36 に 2.4 μm Fe-AMO 合金粉のみ, 12.8 μm Fe-AMO 合金粉のみ, 透磁率が最大 (2.4 μm : 12.8 μm = 25 wt.% : 75 wt.%) 時の磁心の最大磁束密度 $B_m=20$ mT における鉄損の周波数依存性を示す. 図 3.36 より, 透磁率が最大の磁心および 2.4 μm Fe-AMO 合金粉のみで作製した磁心の鉄損は, 1 MHz 以下においては 12.8 μm Fe-AMO 合金粉で作製した磁心の約 1/2 であり, 低鉄損である. 透磁率が最大の磁心の鉄損は, 2.4 μm Fe-AMO 合金粉のみで作製した磁心の鉄損と比較して, 1 MHz において 1.3 倍であるが, 3 MHz において 2.4 倍である. 透磁率が最大の磁心の鉄損が 1 MHz 以上で急増しているが, 12.8 μm Fe-AMO 合金粉に流れるうず電流による損失が支配的になったためであると示唆される. 以上より, 粒度分布の異なる 2 種類の Fe-AMO 合金粉を混合し鉄系メタルコンポジット磁心を作製することで, 1 MHz 以下の周波数において低鉄損のまま透磁率を向上させることが可能であることが示された. さらに, Fe-AMO 合金粉の粒子径を小さくすることで数 MHz においても同様に透磁率の向上が可能であると示唆される.

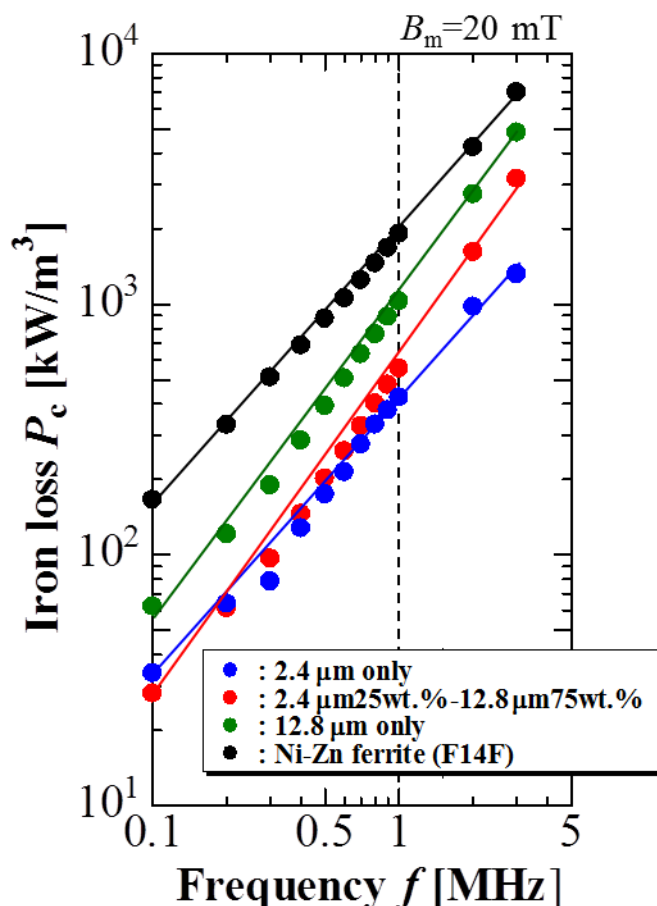
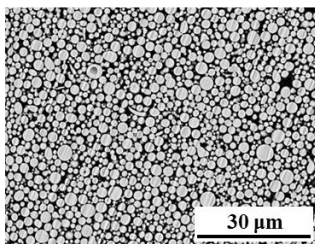
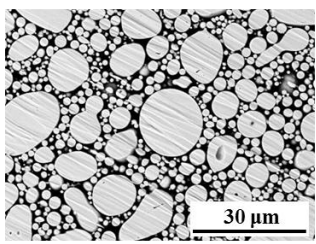
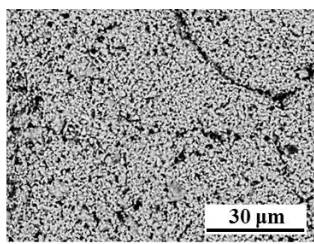


図 3.36 2.4 μm Fe-AMO 合金粉, 12.8 μm Fe-AMO 合金粉を用いた鉄系メタルコンポジット磁心の最大磁束密度が 20 mT の時の鉄損の周波数依存性

3.6.2 表面酸化被膜付鉄系メタルコンポジット磁心の比較

表3.7に表面酸化被膜付鉄系メタルコンポジット磁心およびベンチマークのNi-Znフェライトの特性の比較結果を示す。異なる粒度分布を持つ多粒度分布 Fe-AMO 合金粉を用いた鉄系メタルコンポジット磁心は、単一粒度分布 Fe-AMO 合金粉を用いた鉄系メタルコンポジット磁心と比較すると、透磁率が2倍の20.5に向上し、1 MHzにおいて同等の鉄損を示すことが示された。多粒度分布 Fe-AMO 合金粉を用いた鉄系メタルコンポジット磁心により、Ni-Zn フェライトに匹敵する透磁率を有しつつ低損失な磁心材料を実現した。しかし、多粒度分布 Fe-AMO 合金粉を用いた鉄系メタルコンポジット磁心は 12.8 μm の Fe-AMO 合金粉を用いているため使用周波数は 1 MHz 以下にとどまる。さらに高周波でも高透磁率な材料を実現するには Fe-AMO 合金粉の粒子径を小さくすることで透磁率の向上が図れるものと示唆された。

表 3.7 表面酸化被膜付鉄系メタルコンポジット磁心の比較

磁心材料	単一粒度分布 アモルファス合金粉 鉄系メタルコンポジット*	多粒度分布 アモルファス合金粉 鉄系メタルコンポジット*	Ni-Znフェライト** F14F (公称比透磁率：20)
SEM像			
飽和磁化 M_s	0.82-0.86 [T] (○)	0.83 T (○)	0.2 T ^[6] (×)
比透磁率 μ	9.6 (○)	20.5 (◎)	17 (◎)
保磁力 H_c	1.7-3 Oe (○)	2.1 Oe (○)	42 Oe (×)
体積抵抗率 ρ	0.6 $\text{M}\Omega \cdot \text{m}$ (○)	-	1 $\text{M}\Omega \cdot \text{m}$ ^[6] (○)
鉄損 W_c @1 MHz, 20 mT	0.43 W/cm^3 (◎)	0.56 W/cm^3 (○)	1.91 W/cm^3 (×)
耐熱温度	200°C (○)		140°C程度 ^[6] (△)
熱伝導率 λ	1.2 $\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$ (△)	1.7 $\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$ (△)	未公表 ^{***}

*キャストリング法, **金属プレス成型+1000°C以上の焼結, ***Mn-Zn系で1-5 $\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$

3.7 まとめ

本章では、鉄系メタルコンポジット磁心材料の特徴と高周波特性を向上するためのアプローチ方法について述べた。また、高抵抗被膜付磁性粉末を用いた鉄系メタルコンポジット磁心材料の作製方法と諸特性について述べ、磁心材料の高透磁率のために粒度分布の異なる2種類のFe-AMO合金粉を混合し鉄系メタルコンポジット磁心を作製した結果について述べた。以下に得られた事項を述べる。

- (1) 鉄系メタルコンポジット磁心材料は非磁性樹脂中に磁性粉末を分散させた構造を有している。磁性粉末間の非磁性樹脂は磁氣的ギャップとして作用するため、磁気飽和しにくい特徴があると考えられる。そのため、大電流用パワーインダクタの磁心材料に適している。また、磁性微粒子表面に高抵抗被膜を形成するだけでなく、非磁性樹脂が磁性微粒子の絶縁被膜としても作用することから、うず電流損失を磁性粒子内に閉じ込めることが可能となり、高周波損失を低減できる。
- (2) シリカコートFe-AMO合金粉を用いた単一粒度分布鉄系メタルコンポジット磁心は、As-atomized Fe-AMOを用いた場合と比較すると透磁率が減少する結果が得られた。シリカの絶縁被膜が形成されたことにより、周囲の粒子との磁氣的結合が弱まったためである。一方で、損失係数 $\tan\delta$ は被膜の増加に伴い減少する結果が得られた。Fe-AMO合金粉表面に形成したシリカ被膜により粒子間のうず電流が抑制できたためであることが示された。今後は、各用途に応じて被膜厚さを制御する必要があることが明らかとなった。
- (3) 表面酸化CIPを用いた単一粒度分布鉄系メタルコンポジット磁心は、As-made CIPを用いた鉄系メタルコンポジット磁心と比較すると、体積抵抗率が約600-1600倍向上することが示された。また、表面酸化CIPを用いた鉄系メタルコンポジット磁心はNi-Znフェライトに対し透磁率および電気抵抗率は低いが、Ni-Znフェライトの約5倍の飽和磁化を有し、保磁力が1/2.5であるためMHz帯鉄損は1/4と優れている。
- (4) 表面酸化Fe-AMO合金粉を用いた単一粒度分布鉄系メタルコンポジット磁心は、As-atomized Fe-AMO合金粉を用いた鉄系メタルコンポジット磁心と比較すると、保磁力が減少し体積抵抗率が1.5倍に向上することが示された。表面酸化Fe-AMO合金粉を用いた鉄系メタルコンポジット磁心は透磁率が9.6の低透磁率材料であるが、飽

和磁化が Ni-Zn フェライトの 4 倍で 0.84 T, 体積抵抗率は Ni-Zn フェライトと同等であり, MHz 帯鉄損は Ni-Zn フェライトの 1/6 以下と高周波特性に優れた材料である.

- (5) 表面酸化 Fe-AMO 合金粉を用いた異なる粒度分布の粉末を用いた多粒度分布鉄系メタルコンポジット磁心は 2.4 μm Fe-AMO 合金粉が 35 wt.%, 12.8 μm Fe-AMO 合金粉が 65 wt.%で磁心を作製した時, 体積充填率の最大は, 71.4 vol.%となる. Fe-AMO 合金粉が粒度分布を持つため理論体積充填率の 75.6%より低いが, Fe-AMO 合金粉を適切な混合比で用いることで, 磁心内の Fe-AMO 合金粉の体積充填率の向上が可能であることが明らかとなった. また, 2.4 μm Fe-AMO 合金粉が 25 wt.%, 12.8 μm Fe-AMO 合金粉が 75 wt.%の混合比で磁心を作製した時, 透磁率は最大で 20.5 となり, 12.8 μm Fe-AMO 合金粉のみの 1.2 倍, 2.4 μm Fe-AMO 合金粉のみの 2.3 倍の透磁率を得た. これは磁心中の反磁界効果が低減したためであると示唆される.
- (6) 表面酸化 Fe-AMO 合金粉を用いた多粒度分布鉄系メタルコンポジット磁心の透磁率が最大の 2.4 μm Fe-AMO 合金粉が 25 wt.%, 12.8 μm Fe-AMO 合金粉が 75 wt.%の磁心の鉄損は, 2.4 μm Fe-AMO 合金粉のみで作製した磁心の鉄損と比較して, 1 MHz において 1.3 倍であるが, 3 MHz において 2.4 倍である. 12.8 μm Fe-AMO 合金粉のうず電流損失が支配的になるため, 透磁率が最大の磁心の鉄損は 1 MHz 以上で急増しているとし唆される.

第3章 参考文献

- [1] 太田恵造：“磁気工学の基礎Ⅱ－磁気の応用－”，共立全書，pp.310-312 (1973)
- [2] 取扱説明書：“自転・公転回転ミキサー あわとり練太郎 ARV-310LED”，株式会社シンキー
- [3] Agilent Technologies：“インピーダンス測定ハンドブック”，pp.2-4 (2003)，accessed on Oct. 29, 2018. [Online]. Available：
<https://literature.cdn.keysight.com/litweb/pdf/5950-3000JA.pdf?id=1000075407:epsg:dow>
- [4] 川原翔太，稲本恭平，山本達也，金野泰之，卜穎剛，佐藤敏郎，水野勉：“インダクタキャンセル方式を用いた磁性コンポジット材料の鉄損測定に関する検討”，第27回MAGDAコンファレンスin Katsushika，G2-4，pp. 290-295 (2018)
- [5] 前田大貴，松村篤，山田雅人，曾根原誠，佐藤敏郎，“Fe系アモルファス磁粒子分散複合媒質を用いたVHF帯ヘリカルアンテナの基礎検討”，電気学会論文誌A（基礎・材料・共通部門誌），Vol. 134, No. 2, pp. 110-115 (2013)
- [6] FDK：“Ferrite cores for Coils”，accessed on Oct. 31, 2018. [Online]. Available：
http://www.fdk.com/cyber-e/fe/fe_for_coil.html
- [7] R. Hirayama, K. Sugimura, T. Yamamoto, A. Ueno, et al., “Fabrication of surface-oxidized amorphous alloy powder/Epoxy composite bulk core transformer and its application to a MHz switching LLC resonant DC-DC converter”, Papers of Tech. Mtg. Magn. IEEJ, MAG-16-240 (2016)
- [8] K. Sugimura, D. Shibamoto, T. Yamamoto, R. Hirayama, et al., “Surface-Oxidized Amorphous Alloy Powder/Epoxy-Resin Composite Bulk Magnetic Core and Its Application to Megahertz Switching LLC Resonant Converter”, INTERMAG2017, BU-05 (2017)
- [9] 三輪茂雄，“粉粒体工学”，株式会社朝倉書店., pp. 136–140, Jun. (1972)
- [10] N. Chujo, F. Kino, K. Kume, T. Aoyama and M. Fukuda, “Effect of packing fraction on magnetic properties of the Fe-Si-Al powder cores by coarse powder and fine powder mixing”, JSPM, vol 63, no 7, pp 624-629, (2016)

第4章 MHz帯スイッチング電源への適用による

開発磁心材料の有用性の検討

4.1 はじめに

前章では、磁性粉末表面に高抵抗被膜を形成することにより鉄系メタルコンポジット磁心のうず電流損失の低減を確認し、MHz帯の鉄損がベンチマーク磁心のNi-Znフェライトに比べて1/6-1/3であることを示した。

本章では、高抵抗被膜付鉄系メタルコンポジット磁心の中でも優れた特性を示す、表面酸化Fe-AMO合金を用いた表面酸化被膜付鉄系メタルコンポジット磁心をGaNパワーデバイスを用いたLLC共振型DC-DCコンバータに適用し、主回路効率特性を評価するとともに、MHz帯磁心のベンチマークであるNi-Znフェライトを用いた場合と比較することで開発磁心材料の有用性について検討した結果について述べる。

4.2 表面酸化被膜付鉄系メタルコンポジット磁心トランス

本項では、表面酸化被膜付鉄系メタルコンポジット磁心およびNi-Znフェライトを用いて作製したトランスの仕様および電気特性について述べる。電気特性は、1次側インダクタンス、結合係数および2次側開放時の等価直列抵抗の周波数特性を測定した。

4.2.1 表面酸化被膜付鉄系メタルコンポジット磁心トランスの仕様

表4.1に表面酸化被膜付鉄系メタルコンポジット磁心およびNi-Znフェライトを用いて作製したトランスの仕様を示す。磁心の形状は表面酸化被膜付鉄系メタルコンポジット磁心とNi-Znフェライトを同一形状とし、外径15.5mm、内径9.1mm、高さ11mmのトロイダルコアを使用した。1次巻線には導体径が70 μm の磁性めっき線を300本撚って作製された磁性めっきリッツ線^[1]を使用し、2次巻線には、導体径0.8mmのポリイミド銅線2本を撚って使用した。巻線数は1次側の巻数を5ターン、2次側および3次側の巻数を4ターンとし、結合を良くするためにバイファイラ巻きとした。(LLC共振トランスの設計方法は付録viii参照)

表 4.1 トランスの仕様

磁心材料	2.4 μm-アモルファス合金粉 鉄系メタルコンポジット (300°C x 3 h)	Ni-Znフェライト (公称比透磁率 : 20)
トランスの写真		
磁心の透磁率	10	17
磁心の寸法 外径, 内径, 高さ, 体積	15.5 mm, 9.0 mm, 11.1 mm and 1388 mm ³	
巻き数 $N_1:N_2:N_3$	5 : 4 : 4	

4.2.2 表面酸化被膜付鉄系メタルコンポジット磁心トランスの電気特性

トランスの1次側インダクタンスおよび2次側開放時の等価直列抵抗の周波数特性は、インピーダンスアナライザ（日置電機株式会社：IM7581）を用い測定した。測定周波数範囲は100 kHz から 100 MHz とした。また、測定の際は測定フィクスチャの寄生インピーダンスの影響を除くため、測定器端子間で OPEN 校正、SHORT 校正を行っている。結合係数 k はトランスの2次側を開放にしたときの1次側から見た等価直列インダクタンス L_{OPEN} と2次側を短絡したときの一次側から見た等価直列インダクタンス L_{SHORT} を用いて、(4.1)式により算出した。

$$k = \sqrt{1 - \frac{L_{SHORT}}{L_{OPEN}}} \quad (4.1)$$

図4.1に表面酸化被膜付鉄系メタルコンポジット磁心トランスおよびNi-Zn フェライトトランスの1次側インダクタンスの周波数特性を示し、図4.2に結合係数の周波数特性を示す。図4.1より、Ni-Zn フェライトトランスの1次側インダクタンスが609 nH@5 MHz に対し表面酸化被膜付鉄系メタルコンポジット磁心トランスの1次側インダクタンスは333 nH@5 MHz であり、Ni-Zn フェライトトランスは表面酸化被膜付鉄系メタルコンポジット磁心トランスの約2倍のインダクタンス値を有する。これは、磁心の透磁率が異なるためである。図4.2より、Ni-Zn フェライトトランスのMHz帯における結合係数は約0.87、表面酸化被膜付鉄系メタルコンポジット磁心トランスのそれは約0.85であり、磁心透磁率の違いほど結合係数の差は大きくない。インダクタンスと同様に、磁心材料の透磁率の違いによるものである。また、各トランスの自己共振周波数は、表面酸化被膜付鉄系メタルコンポジット磁心トランスが48 MHz、Ni-Zn フェライト磁心トランスが40 MHz である。

図4.3に2次側開放時の等価直列抵抗の周波数特性を示す。図4.3より10 MHz付近まで表面酸化被膜付鉄系メタルコンポジット磁心トランスの等価直列抵抗がNi-Zn フェライト磁心トランスよりも低い。1次側巻線の直流抵抗が両トランス共に3 mΩであることから、鉄系メタルコンポジット磁心トランスの交流損失が低いことがわかる。この結果からも鉄系メタルコンポジット磁心の鉄損がNi-Zn フェライトよりも低いことが示唆された。

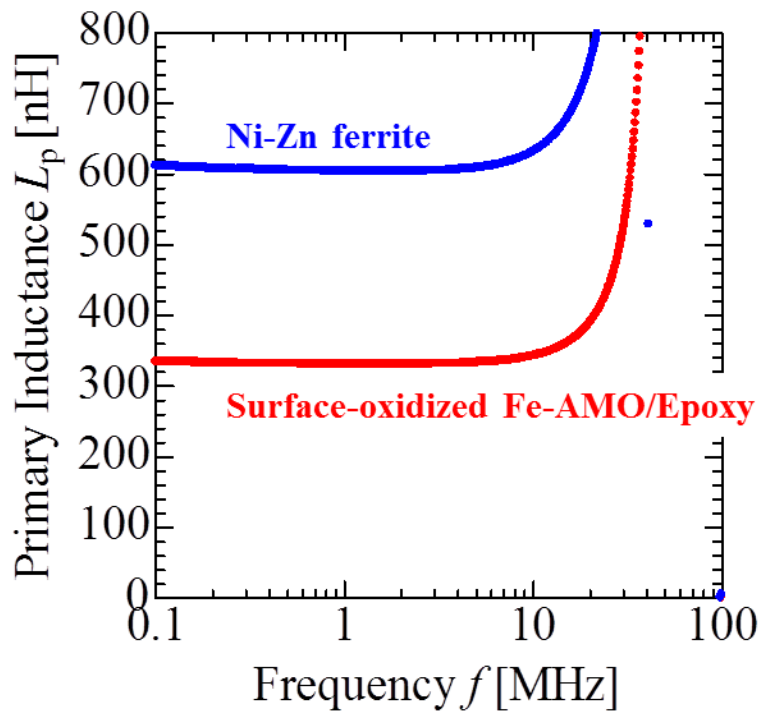


図 4.1 1次側インダクタンスの周波数特性

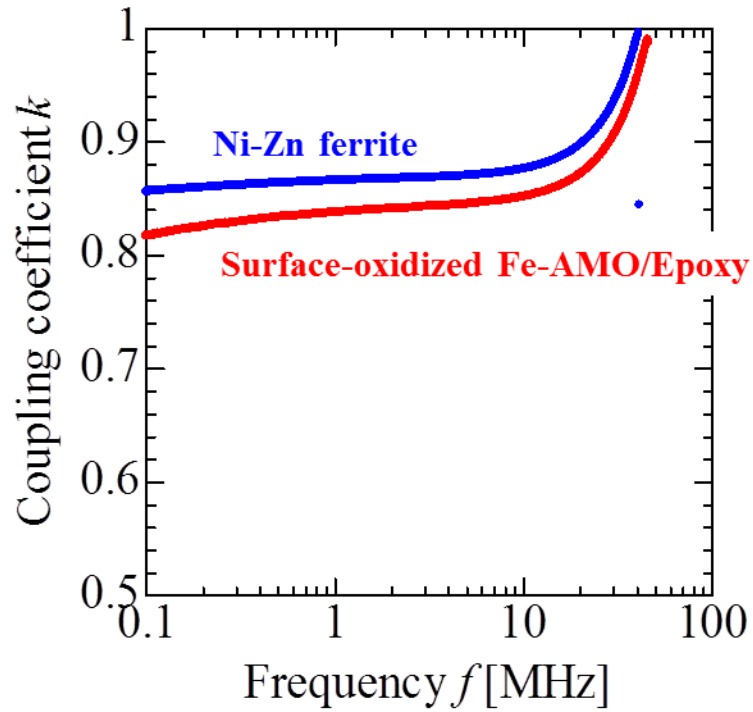


図 4.2 結合係数の周波数特性

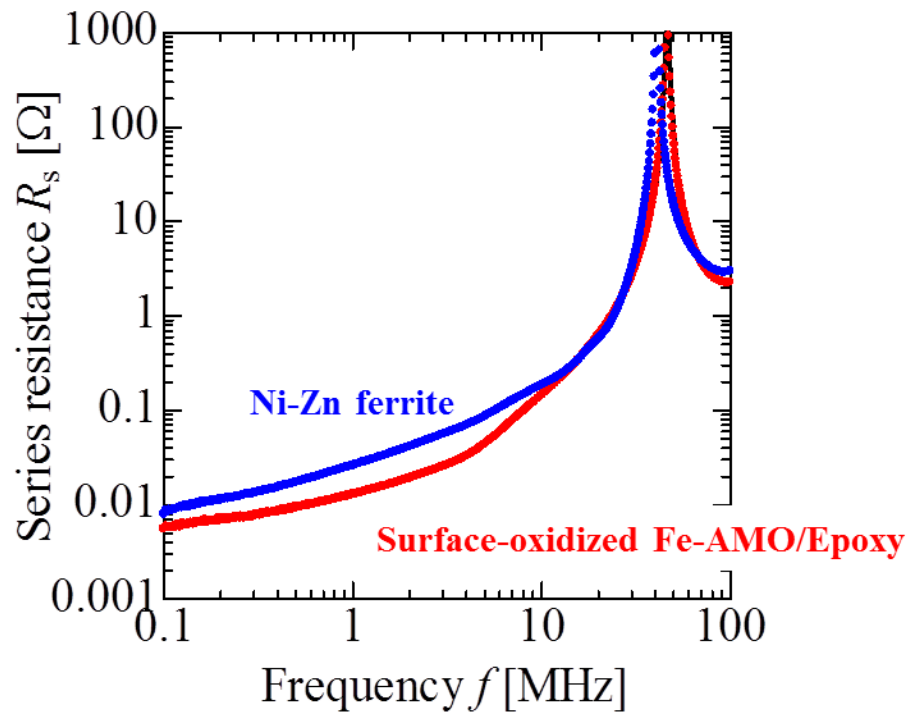
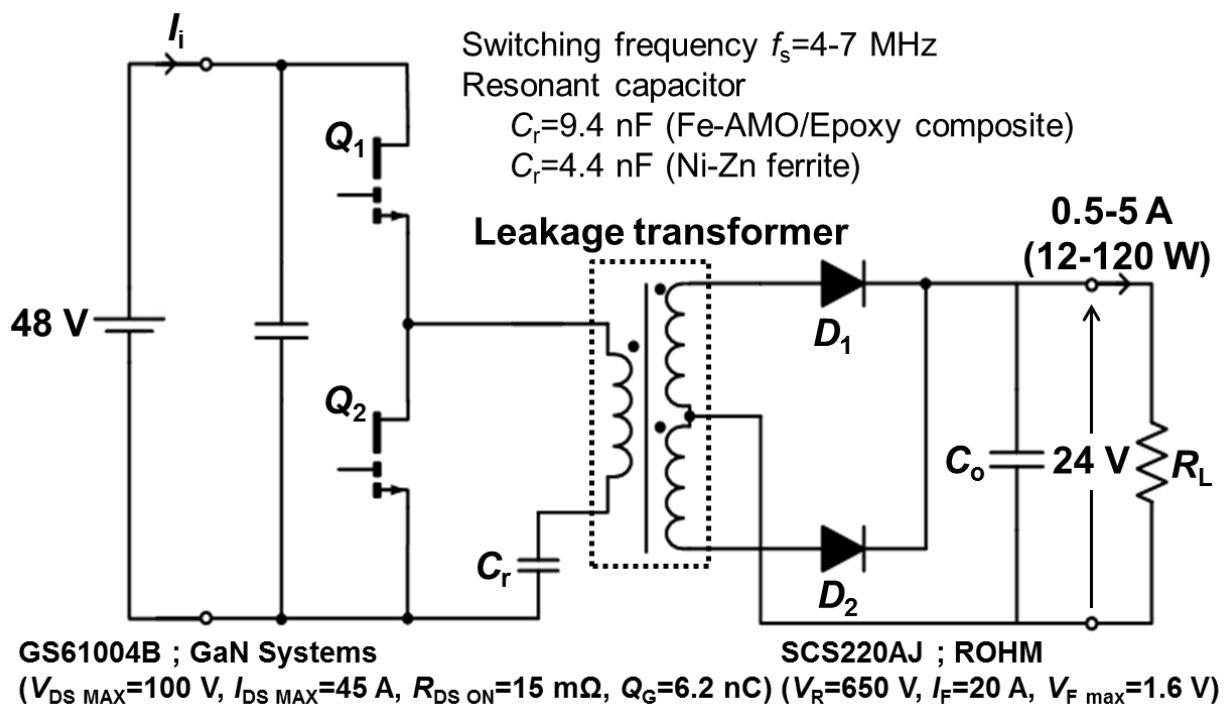


図 4.3 2次側開放時の等価直列抵抗の周波数特性

4.3 コンバータの回路構成と実験方法

図 4.4(a)(b)に LLC 共振型コンバータの回路を示し、表 4.2 に 48 V 入力-24 V 出力 LLC 共振 DC-DC コンバータの仕様を示す。また、表 4.3 に主回路に用いたパワーデバイス、キャパシタの代表的な特性を示す。LLC 共振 DC-DC コンバータの入力段のハーフブリッジインバータには GaN-HEMT トランジスタ (GS61004B ; GaN Systems Corp.) を用いた。GS61004B は耐圧が 100 V でオン抵抗が 15 m Ω と高耐圧でありながら低オン抵抗を有しており、ゲートチャージ電荷が 6.2 nC と小さいため高速スイッチングが可能であると考えられる。出力の整流ダイオードには SiC ショットキーダイオード (SCS220AJ ; ROHM 株式会社) を使用した。トランスには、4.2 節で述べた表面酸化被膜付鉄系メタルコンポジット磁心トランスと Ni-Zn フェライトトランスを用いた。共振キャパシタは、コンバータの出力電圧が 24 V、出力電流が 0.5 A の時にトランスの 1 次側電流の振幅が同じになるように調整した。表面酸化被膜付鉄系メタルコンポジット磁心トランスを用いた際は、9.4 nF の積層セラミックキャパシタを並列に 2 個接続し、Ni-Zn フェライトトランスを用いた際は、2.2 nF の積層セラミックキャパシタを並列に 2 個接続した。入力の平滑キャパシタには、4.7 μ F の積層セラミックキャパシタを 2 つ並列接続して用い、出力の平滑キャパシタには、4.7 μ F, 0.1 μ F, 0.01 μ F の積層セラミックキャパシタを用い、4.7 μ F のキャパシタのみ 2 並列とした。

コンバータの入力電源には直流安定化電源 (菊水電子工業株式会社 : PWR1600L)、主回路効率測定のための電圧計、電流計にはデジタルマルチメータ (岩崎通信機株式会社 : VOAC7520H) を用い、負荷には電子負荷装置 (菊水電子工業株式会社 : PWZ164WL) を用いた。GaN パワーデバイスハーフブリッジゲート回路に入力するゲート信号にはファンクションジェネレータ (岩崎通信機株式会社 : FG-350) を用いた。



(a) 回路図



(b) 回路の写真

図 4.4 LLC 共振型 DC-DC コンバータ

表 4.2 LLC 共振型 DC-DC コンバータの仕様

入力電圧 V_i	48 V
出力電圧 V_o	24 V
出力電力 P_o	120 W
スイッチング周波数 f	4-7 MHz

表 4.3 LLC 共振型 DC-DC コンバータの主回路部品の代表的特性

メインスイッチ Q_1, Q_2	GaN-HEMT トランジスタ GaN Systems Corp., GS61004B オン抵抗 : 15 m Ω , ゲートチャージ電荷 : 6.2 nC
整流ダイオード D_1, D_2	SiC ショットキーダイオード ROHM 株式会社, SCS220AJ $V_F = 1.5 \text{ V} @ I_F = 20 \text{ A}$
共振キャパシタ C_r	10 nF // 2.2 nF (Ni-Zn フェライトトランス) 4.7 nF // 4.7 nF (鉄系メタルコンポジット磁心トランス)
入力キャパシタ C_i	4.7 μF // 4.7 μF
出力キャパシタ C_o	4.7 μF // 4.7 μF // 0.1 μF // 0.01 μF

4.4 評価結果

図 4.5 に, 表面酸化被膜付鉄系メタルコンポジット磁心または Ni-Zn フェライトトランスを用いた GaN パワーデバイスの MHz 帯スイッチング LLC 共振 DC-DC コンバータの主回路電力変換効率を示す. コンバータの出力電圧が 24 V になるようにスイッチング周波数を調整した. このときのスイッチング動作周波数とコンバータの出力電流の関係を図 4.6 に示し, 図 4.7 に磁束密度と出力電流の関係を示す. さらに, 図 4.8 に 60 W 出力時の鉄損の周波数特性を示す.

図 4.5 より, 表面酸化被膜付鉄系メタルコンポジット磁心トランスを用いたコンバータは, 36 W 時に最大効率 93.1 % となり, 出力電流が 1-5 A (出力電力 24-120 W) の範囲では 90 % 以上の効率を示した. 一方で, Ni-Zn フェライトトランスを用いたコンバータは, 表面酸化被膜付鉄系メタルコンポジット磁心トランスを用いたコンバータに比べて効率が低く, 3.2 A (出力電力が 77 W 以上, 動作周波数が 4.5 MHz 以上) を超える出力電流の効率を測定することは不可能であった. この原因は, 共振外れを起こしていたことに加え, Ni-Zn フェライトコアの 100°C 以上の著しい温度上昇によるものであると考えられる.

図 4.6 より, 鉄系メタルコンポジット磁心トランスを用いた時のスイッチング周波数は Ni-Zn フェライトトランスを用いた時と比べて高いことがわかる. トランスの損失が同じ場合, スwitchング周波数を高くすると半導体素子の損失は増加するため DC-DC コンバータの効率が下がる. しかし, 図 4.5 と図 4.6 から鉄系メタルコンポジット磁心トランスを用いた時, 効率とスイッチング周波数がともに Ni-Zn フェライト磁心トランスに比べてどちらも高い. これにより, 鉄系メタルコンポジット磁心は Ni-Zn フェライトと比較して低損失材料であることを意味する.

図 4.7 より, コンバータ動作時の鉄系メタルコンポジット磁心トランスと Ni-Zn フェライトトランスの磁束密度は 6-7.5 mT とおおよそ同程度の磁束密度であることがわかる. 図 4.8 に示す 60 W 出力時の鉄損の周波数特性より概算した鉄系メタルコンポジット磁心トランスと Ni-Zn フェライトトランスの鉄損を比較すると, 5 MHz 時の鉄系メタルコンポジット磁心は Ni-Zn フェライトより約 1 桁鉄損が低いことが示された. この結果より, コンバータの動作条件において鉄系メタルコンポジット磁心は Ni-Zn フェライトと比較して低損失であるため, 鉄系メタルコンポジット磁心トランスを MHz 帯スイッチング電源に適用した際に効率が高くなることが示された.

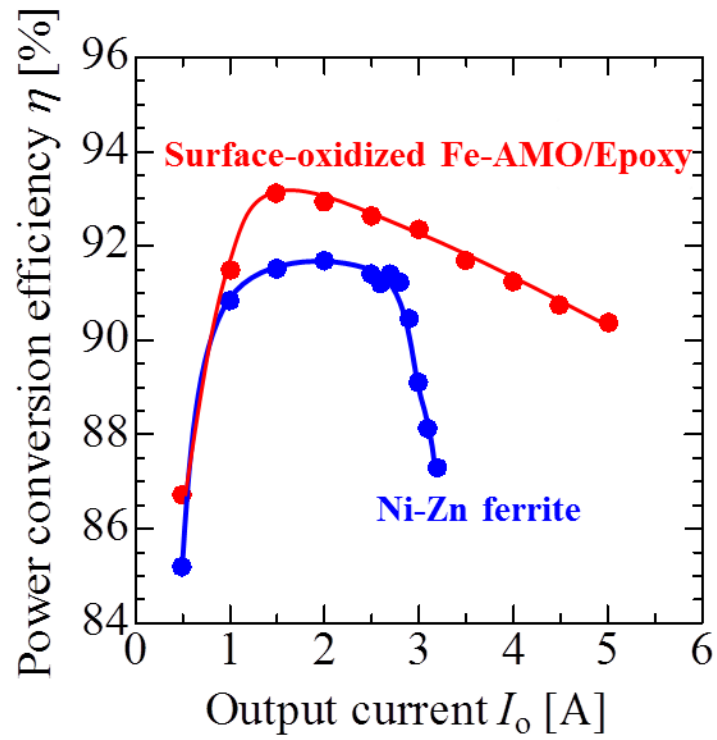


図 4.5 電力変換効率の出力電流特性

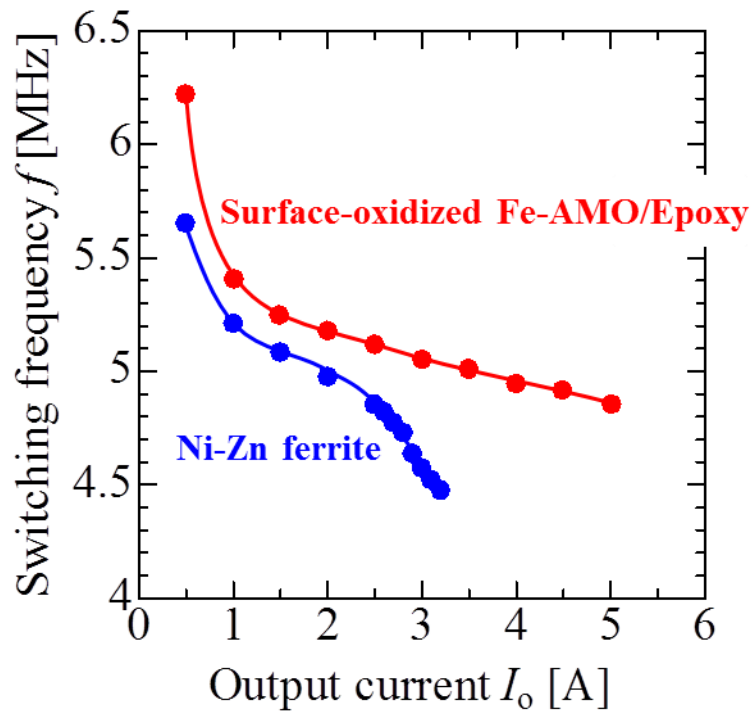


図 4.6 スイッチング周波数の出力電流特性

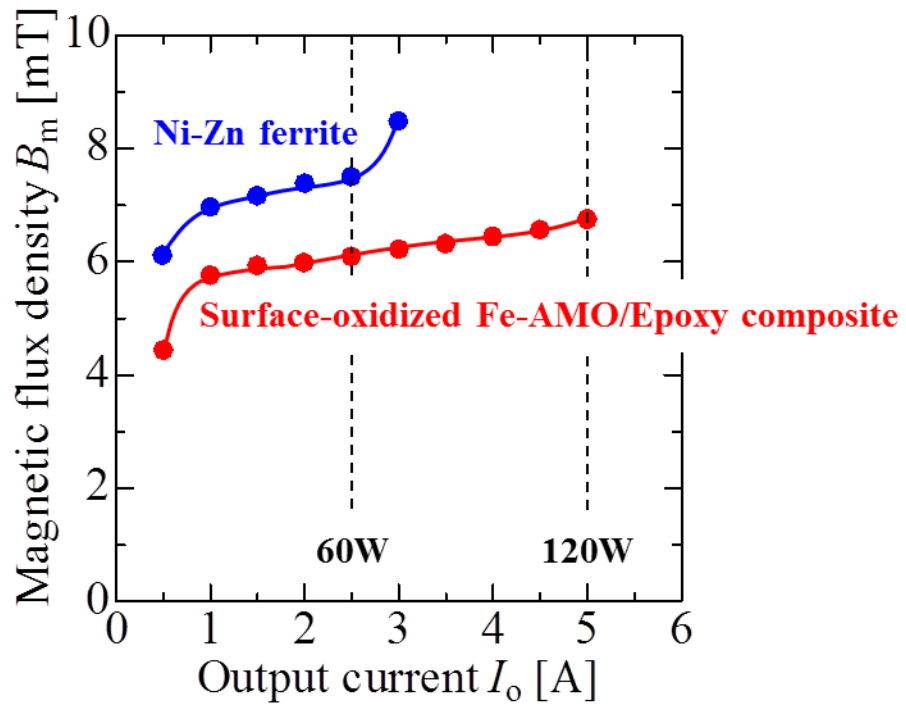


図 4.7 磁束密度の出力電流特性

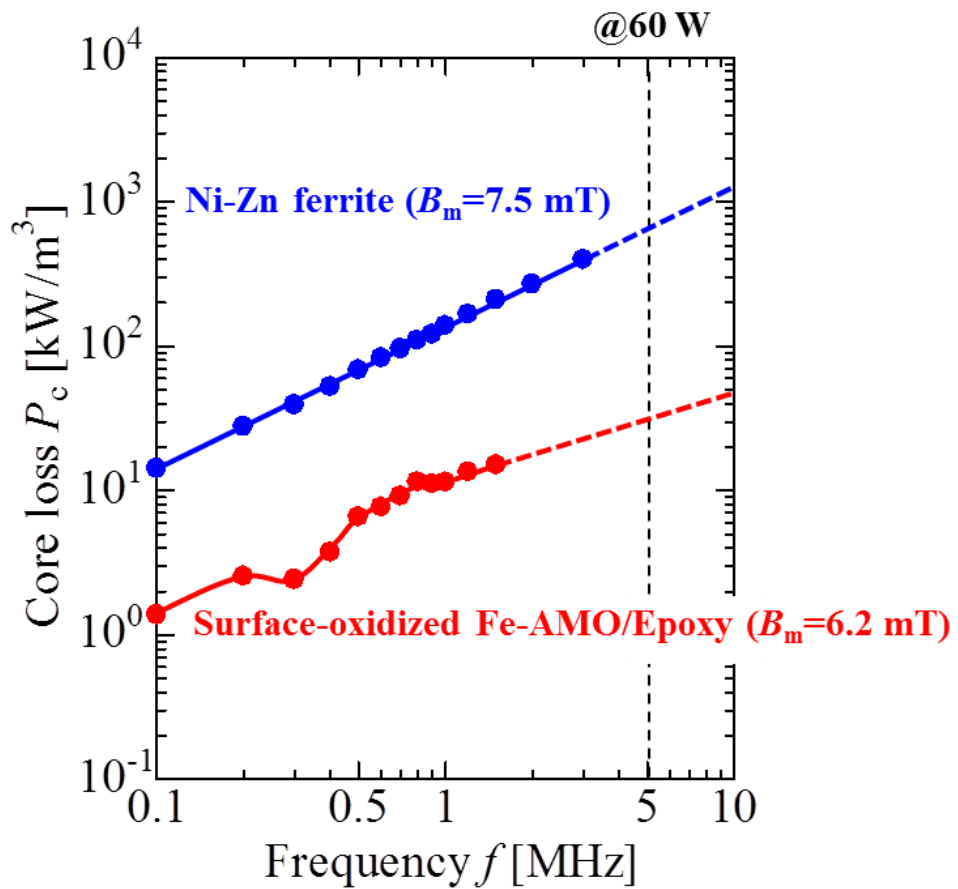


図 4.8 60 W 出力時の鉄損の周波数特性

図 4.9 に LLC 共振型 DC-DC コンバータの損失分離結果を示す。GaN パワーデバイスのハーフブリッジ回路、リーケージトランスおよび SiC-SBD 整流回路の電力損失は、表面酸化被膜付鉄系メタルコンポジット磁心トランスを用いた LLC 共振コンバータの実験結果および計算から概算した。コンデンサ C_r および C_o の電力損失は無視できるほど小さいものと仮定した。GaN パワーデバイスハーフブリッジ回路の電力損失 $P_{\text{half-bridge}}$ は、(4.2)式よりコンバータの入力 DC 電力 $P_{\text{in,DC}}$ とリーケージトランスの入力 AC 電力 $P_{\text{in,AC}}$ との差から算出した。

$$P_{\text{half-bridge}} = P_{\text{in,DC}} - P_{\text{in,AC}} \text{ [W]} \quad (4.2)$$

$P_{\text{in,AC}}$ は、デジタルオシロスコープおよび電圧/電流プローブを用いトランスの一次側で評価した。表面酸化被膜付鉄系メタルコンポジット磁心トランスを用いたコンバータの出力電力が 120 W（出力直流電流 5 A）の場合、推定された GaN ハーフブリッジにおける電力損失 $P_{\text{half-bridge}}$ は約 3.8 W であった。SiC-SBD 整流回路の電力損失を測定することは困難であったため、データシートから概算した。整流回路に SiC-SBD (SCS220AJ^[2]; ROHM 株式会社) を使用した場合、順方向電圧降下 V_F は平均順方向電流 I_D が 5 A のときに約 1 V であるため、SiC-SBD での電力損失は 5 W 以上とした。SiC-SBD の電力損失には順方向電圧降下、ON 損失およびスイッチング損失を含む。120 W 出力時のコンバータ全体の電力損失は 12.9 W であり、トランスと整流回路の電力損失は 9.1 W であることから、表面酸化被膜付鉄系メタルコンポジット磁心トランスの電力損失は 4.1 W よりも小さいことが示唆された。コンバータの電力損失から、表面酸化被膜付鉄系メタルコンポジット磁心トランスの入力 AC 電力 $P_{\text{in,AC}}$ は 129.1 W であり、トランスの出力電力は 125 W 以上であることから、表面酸化被膜付鉄系メタルコンポジット磁心トランスの効率は 97% 以上となり、このときの磁心の単位体積当たりの電力密度は 90 W/cm³ に達する。

MHz スイッチング電源への適用により、表面酸化被膜付鉄系メタルコンポジット磁心をトランスに適用した際の MHz 帯電力用磁心としての有用性が示された。図 3.27 や図 3.28 に示したように、開発材料は高い磁束密度振幅においてベンチマークである Ni-Zn フェライトとの優位性が生じるため、より高い磁束密度振幅での利用により電源の更なる電力変換効率の向上が期待される。

また、SiC パワーデバイスを用いた数百 kHz スイッチング 100 V 入力-380 V 出力昇圧チョップコンバータへ開発材料と磁性めっき線を用いたリアクトルを適用したところ、100-500 W の測定範囲で Mn-Zn フェライトリアクトルを用いた場合よりも電力変換効率が向上し、開発材料の優位性が実証されている^[3]。これは、開発材料が低損失であることに加え、恒透磁率材料であるため直流重畳特性に優れるためであると考えられる。

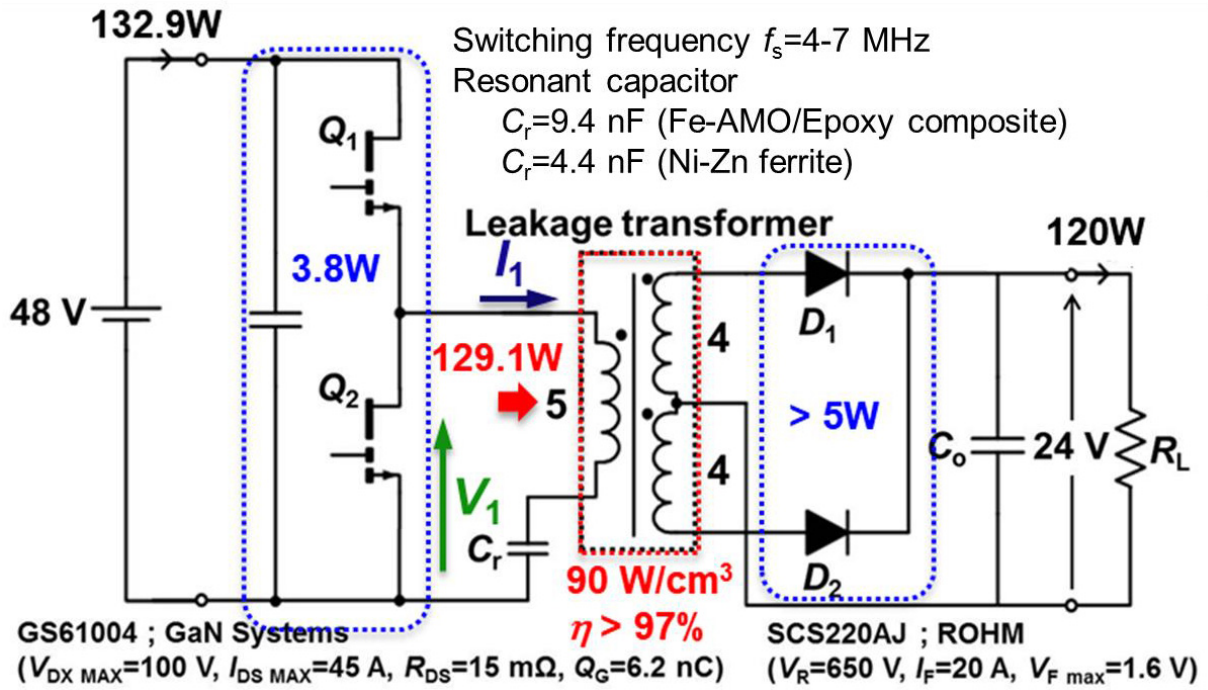


図 4.9 LLC 共振型 DC-DC コンバータの損失分離

4.5 まとめ

本章では、高抵抗被膜付鉄系メタルコンポジット磁心の中でも優れた特性を示す、表面酸化 Fe-AMO 合金粉を用いた単一粒度分布鉄系メタルコンポジット磁心を用い、MHz 帯スイッチング電源への適用による開発磁心材料の有用性について述べた。以下に得られた事項を述べる。

- (1) 表面酸化被膜付鉄系メタルコンポジット磁心トランスを GaN パワーデバイスを用いた 48 V 入力-24 V 出力の MHz 帯スイッチング絶縁型 LLC 共振 DC-DC コンバータに適用した。表面酸化被膜付鉄系メタルコンポジット磁心トランスを使用したコンバータは、36 W 出力時に最大効率 93.1 %、24-120 W の出力範囲で効率 90 %を示した。120 W 出力時の表面酸化被膜付鉄系メタルコンポジット磁心トランスの効率は 97 %以上であった。表面酸化被膜付鉄系メタルコンポジット磁心はコア損失が低いため、MHz 帯電力変換用磁心材料に用いられている Ni-Zn フェライトコアよりも優れた磁心材料であることが示された。さらに、表面酸化被膜付鉄系メタルコンポジット磁心は磁性粉末のキュリー温度が高いため、Ni-Zn フェライトと比較して高い熱安定性を有していることも利点の 1 つである。
- (2) 表面酸化被膜付鉄系メタルコンポジット磁心の有用性の実証のため MHz 帯スイッチング電源へ適用したところ、低透磁率材料であっても高効率な電源を実現することが示された。更なる電力変換効率の向上には透磁率の向上が求められるが、前章で述べたように粒度分布の異なる粉末を用いた鉄系メタルコンポジット磁心を用いることで電源の高効率化が期待される。また、鉄系メタルコンポジット磁心は高い磁束密度振幅においてベンチマークである Ni-Zn フェライトとの優位性が生じるため、より高い磁束密度振幅での利用により電源の更なる電力変換効率の向上が期待される。
- (3) SiC パワーデバイスを用いた数百 kHz スwitchング 100 V 入力-380 V 出力昇圧チョップコンバータへ鉄系メタルコンポジット磁心と磁性めっき線を用いたリアクトルを適用したところ、100-500 W の測定範囲で Mn-Zn フェライトリアクトルを用いた場合よりも電力変換効率が向上し、鉄系メタルコンポジット磁心の優位性が実証されている^[3]。これは、鉄系メタルコンポジット磁心が低損失であることに加え、恒透磁率材料であるため直流重畳特性に優れるためであると考えられる。

第4章 参考文献

- [1] 山本達也, 杉村佳奈子, 佐藤敏郎, 曾根原誠, 卜穎剛, 水野勉, 山口豊, 狩野知義 :
“磁性めっき線と鉄系メタルコンポジット鉄心を用いた LLC 共振形コンバータの検討”, 電気学会マグネティックス・リニアドライブ合同研究会, MAG-16-50, LD-16-042, pp. 63-68 (2016)
- [2] SiC Schottky Barrier Diode-SCS220AJ
<http://www.rohm.com/web/global/products/-/product/SCS220AJ>, accessed on Oct. 31, 2018
- [3] 佐藤敏郎 : “パワエレ磁性デバイスシステムの開発” , JSTスーパープログラム (京都地域・愛知地域) 長野サテライト 平成29年度 第1回 SiCパワーエレクトロニクス研究会資料(2017)

第5章 結言

5.1 はじめに

本研究は、鉄系微細磁性粉末／非磁性耐熱樹脂からなる MHz 帯電力用鉄系メタルコンポジット磁心を試作し、MHz 帯スイッチング電源への適用により開発材料の有用性を実証した。以下に得られた事項を述べる。

5.2 各章のまとめ

第1章「緒言」

電源システムを構成する DC-DC コンバータのスイッチング周波数の高周波化により小型軽量のリアクトルやトランスの採用が可能となり、電源の小型軽量化を実現できる。これまで Si パワーエレクトロニクスで多用されてきた数十 kHz から 1 MHz の周波数領域から、SiC/GaN パワーデバイスの登場によりスイッチング周波数を MHz 帯以上に高周波化することが可能となり、電源システムの飛躍的な小型軽量化に対する期待が高まっている。しかしながら、1 MHz を超える MHz 帯以上の周波数では、実質的に Ni-Zn フェライトしか磁心材料の選択肢がないのが実情である。Ni-Zn フェライトは 300°C 前後の低いキュリー温度とホプキンソン効果のために、100°C 以上では鉄損の温度係数が正となって熱暴走するリスクを持っている。高温動作が可能な SiC/GaN をはじめとするワイドバンドギャップパワー半導体の特徴を活かして電源システムを構成するには、磁心材料にも同様の高温動作特性が求められるものの、Ni-Zn フェライトをインダクタやトランスに採用する場合には熱暴走を抑制するための磁心冷却や、磁束密度振幅を小さくして鉄損による温度上昇を避けるなどの対策が必要であり、電源システムの小型化軽量化を大きく阻害する。

本研究は、鉄系微細磁性粉末／非磁性耐熱樹脂からなる MHz 帯電力用鉄系メタルコンポジット磁心を試作し MHz 帯スイッチング電源への適用により開発材料の有用性を実証することを目的に行ったものである。金属系の磁性粉末を用いて MHz 帯低鉄損磁心材料を実現するには、うず電流損の抑制のために微細な粉末の採用と粉末表面への高抵抗被膜形成が必要となる。

第 2 章「磁性粉末と高抵抗被膜処理」

第 2 章「磁性粉末と高抵抗被膜処理」では、鉄系メタルコンポジット磁心材料に用いる磁性粉末としてカルボニル鉄粉および鉄系アモルファス合金粉を挙げ、各磁性粉末の材料物性について述べた。また、磁性粉末への高抵抗被膜処理として、シリカコーティング、大気中表面酸化処理、表面修飾酸溶液処理の 3 種類の方法について述べた。以下に得られた事項を述べる。

- (1) カルボニル鉄粉は 2 T (200 emu/g) と高い飽和磁化を有し、微結晶構造を有していることから 240 A/m (3 Oe) の低保磁力材料である。カルボニル鉄粉表面にはヘマタイトの自然酸化膜が形成されていることが示唆された。
- (2) 鉄系アモルファス合金粉は 1.25 T (142 emu/g) とフェライトと比較すると飽和磁化が高く、粉末保磁力が低い。さらに、電気抵抗率が非晶質金属よりも高い利点がある。鉄系アモルファス合金粉表面には 5 nm 程度の Fe-Si-O のガラス相が形成されていることが示唆された。
- (3) カルボニル鉄粉へのシリカコーティングにより、シリカ被膜は TEOS 量に依存することが明らかとなったが、TEOS-rich な条件の場合、磁性粉末表面にシリカ被膜を形成するだけでなくシリカのナノ粒子を析出することが示された。シリカコート CIP は、を 0.32 ml-TEOS/1 g-CIP の条件で作製すると CIP の表面のみにシリカ被膜を形成することが示された。
- (4) 鉄系アモルファス合金粉へのシリカコーティングにより、シリカコート Fe-AMO 合金粉に形成されるシリカ被膜も TEOS 量に依存することが明らかとなった。20 μ l-TEOS/1 g-Fe-AMO では約 8 nm, 320 μ l-TEOS/1 g-Fe-AMO では約 70 nm のシリカ被膜を形成する。シリカ被膜の増大に伴い飽和磁化は減少し、保磁力は増大することが示された。保磁力の増加は、被膜形成による増加する応力によるものと考えられる。
- (5) 表面酸化カルボニル鉄粉は、熱処理時間を 6 時間以上とすることでより緻密な酸化膜が形成されることが示唆された。酸化膜厚の調整については熱処理温度を変化させることで可能であるが、酸化膜の形成に伴い保磁力が増大することが明らかとなった。保磁力の増大には、酸化膜の形成による内部応力の増加に起因すると考えら

れる．熱処理温度が 200°C までは 800 A/m (10 Oe) 以下の低保磁力材料であることが示された．カルボニル鉄粉の特徴であるボルテックスの磁気構造は 240°C まで安定であることも明らかとなった．

- (6) 表面酸化鉄系アモルファス合金粉は，保磁力の低下と高抵抗酸化被膜形成を同時に達成することが示された．酸化被膜や保磁力の観点から熱処理条件には熱処理温度 300°C, 熱処理時間 3 時間を採用した．300°Cx3 h の熱処理により，粒子表面には 10 nm 程度の Fe-Si-O からなるガラス相を形成し，構造緩和により保磁力は 88 A/m (1.1 Oe) まで低減できることが明らかになった．
- (7) 2 段階酸溶液処理鉄系アモルファス合金粉は，溶液濃度や処理時間を最適化することにより SiO₂ 単相の高抵抗被膜を形成できる可能性が示された．H₃PO₄ 処理により粒子表面から Fe が溶出してリン酸鉄が析出するとともに，粒子表面が Fe-Si-O-P から成る被膜に改質されることを見出した．H₃PO₄ 処理濃度 0.75 %以上・処理時間 6 h の時，粉末組成中の鉄は酸化物として，シリコンは SiO₂ として表層被膜中に存在することを明らかにした．H₃PO₄ 処理後のポスト HCl 処理によって H₃PO₄ 処理時に析出したリン酸鉄および表面被膜に残存しているリン酸鉄や鉄の酸化物が除去され，粒子最表面から SiO₂ 単相化が進行することを明らかにした．
- (8) 3 種類の高抵抗被膜処理方法により Fe-AMO 合金粉に被膜を形成した結果，As-atomized AMO に対し抵抗が向上することを確認した．しかし，シリカ被膜を形成するシリカコートと 2 段階酸溶液処理表面修飾は被膜厚さも厚く密度が低くなった．各高抵抗被膜処理には向き不向きがあるため，使用する磁性粉末や用途により高抵抗被膜処理方法の選択が必要であることが明らかとなった．また，作製の容易さや電磁気特性の結果から総合的に判断すると，シリカ被膜を形成する 2 種類の方法については膜厚等の検討が必要であるため，大気中表面酸化による被膜形成が一番優れていると考えられる．

第 3 章「高抵抗被膜付鉄系メタルコンポジット磁心」

第 3 章「高抵抗被膜付鉄系メタルコンポジット磁心」では，鉄系メタルコンポジット磁心材料の特長と高周波特性を向上するためのアプローチ方法について述べた．また，高抵抗被膜付磁性粉末を用いた鉄系メタルコンポジット磁心材料の作製方法と諸特性について述べ，磁心材料の高透磁率のために粒度分布の異なる 2 種類の Fe-AMO 合金粉を

混合し鉄系メタルコンポジット磁心を作製した結果について述べた。以下に得られた事項を述べる。

- (1) 鉄系メタルコンポジット磁心材料は非磁性樹脂中に磁性粉末を分散させた構造を有している。磁性粉末間の非磁性樹脂は磁氣的ギャップとして作用するため、磁気飽和しにくい特徴があると考えられる。そのため、大電流用パワーインダクタの磁心材料に適している。また、磁性微粒子表面に高抵抗被膜を形成するだけでなく、非磁性樹脂が磁性微粒子の絶縁被膜としても作用することから、うず電流損失を磁性粒子内に閉じ込めることが可能となり、高周波損失を低減できる。
- (2) シリカコート Fe-AMO 合金粉を用いた単一粒径鉄系メタルコンポジット磁心は、As-atomized Fe-AMO を用いた場合と比較すると透磁率が減少する結果が得られた。シリカの絶縁被膜が形成されたことにより、周囲の粒子との磁氣的結合が弱まったためである。一方で、損失係数 $\tan\delta$ は被膜の増加に伴い減少する結果が得られた。Fe-AMO 合金粉表面に形成したシリカ被膜により粒子間のうず電流が抑制できたためであることが示された。今後は、各用途に応じて被膜厚を制御する必要があることが明らかとなった。
- (3) 表面酸化 CIP を用いた単一粒径鉄系メタルコンポジット磁心は、As-made CIP を用いた鉄系メタルコンポジット磁心と比較すると、体積抵抗率が約 600-1600 倍向上することが示された。また、表面酸化 CIP を用いた鉄系メタルコンポジット磁心は Ni-Zn フェライトに対し透磁率および電気抵抗率は低いが、Nn-Zn フェライトの約 5 倍の飽和磁化を有し、保磁力が 1/2.5 であるため MHz 帯鉄損は 1/4 と優れている。
- (4) 表面酸化 Fe-AMO 合金粉を用いた単一粒径鉄系メタルコンポジット磁心は、As-atomized Fe-AMO 合金粉を用いた鉄系メタルコンポジット磁心と比較すると、保磁力が減少し体積抵抗率が 1.5 倍に向上することが示された。表面酸化 Fe-AMO 合金粉を用いた鉄系メタルコンポジット磁心は透磁率が 9.6 の低透磁率材料であるが、飽和磁化が Ni-Zn フェライトの 4 倍で 0.84 T、体積抵抗率は Ni-Zn フェライトと同等であり、MHz 帯鉄損は Ni-Zn フェライトの 1/6 以下と高周波特性に優れた材料である。

- (5) 表面酸化 Fe-AMO 合金粉を用いた多粒径鉄系メタルコンポジット磁心は 2.4 μm Fe-AMO 合金粉が 35 wt.%, 12.8 μm Fe-AMO 合金粉が 65 wt.%で磁心を作製した時、体積充填率の最大は、71.4 vol.%となる。Fe-AMO 合金粉が粒度分布を持つため理論体積充填率の 75.6%より低い、Fe-AMO 合金粉を適切な混合比で用いることで、磁心内の Fe-AMO 合金粉の体積充填率の向上が可能であることが明らかとなった。また、2.4 μm Fe-AMO 合金粉が 25 wt.%, 12.8 μm Fe-AMO 合金粉が 75 wt.%の混合比で磁心を作製した時、透磁率は最大で 20.5 となり、12.8 μm Fe-AMO 合金粉のみの 1.2 倍、2.4 μm Fe-AMO 合金粉のみの 2.3 倍の透磁率を得た。これは磁心中の反磁界効果が低減したためであると示唆される。
- (6) 表面酸化 Fe-AMO 合金粉を用いた多粒径鉄系メタルコンポジット磁心の透磁率が最大の 2.4 μm Fe-AMO 合金粉が 25 wt.%, 12.8 μm Fe-AMO 合金粉が 75 wt.%の磁心の鉄損は、2.4 μm Fe-AMO 合金粉のみで作製した磁心の鉄損と比較して、1 MHz において 1.3 倍であるが、3 MHz において 2.4 倍である。12.8 μm Fe-AMO 合金粉のうず電流損失が支配的になるため、透磁率が最大の磁心の鉄損は 1 MHz 以上で急増していると示唆される。

第 4 章「MHz 帯スイッチング電源への適用による開発磁心材料の有用性の検討」

第 4 章「MHz 帯スイッチング電源への適用による開発磁心材料の有用性の検討」では、高抵抗被膜付鉄系メタルコンポジット磁心の中でも優れた特性を示す、表面酸化 Fe-AMO 合金を用いた単一粒径鉄系メタルコンポジット磁心を用い、MHz 帯スイッチング電源への適用による開発磁心材料の有用性について述べた。以下に得られた事項を述べる。

- (1) 表面酸化被膜付鉄系メタルコンポジット磁心トランスを GaN パワーデバイスを用いた 48 V 入力-24 V 出力の MHz 帯スイッチング絶縁型 LLC 共振 DC-DC コンバータに適用した。表面酸化被膜付鉄系メタルコンポジット磁心トランスを使用したコンバータは、36 W 出力時に最大効率 93.1 %、24-120 W の出力範囲で効率 90 %を示した。120 W 出力時の表面酸化被膜付鉄系メタルコンポジット磁心トランスの効率は 97 %以上であった。表面酸化被膜付鉄系メタルコンポジット磁心はコア損失が低いため、MHz 帯電力変換用磁心材料に用いられている Ni-Zn フェライトコアよりも優れた磁心材料であることが示された。さらに、表面酸化被膜付鉄系メタルコンポジット磁心は磁性

粉末のキュリー温度が高いため、Ni-Zn フェライトと比較して高い熱安定性を有していることも利点の1つである。

- (2) 表面酸化被膜付鉄系メタルコンポジット磁心の有用性の実証のため MHz 帯スイッチング電源へ適用したところ、低透磁率材料であっても電源方式によらず高効率な電源を実現することが示された。さらなる電力変換効率の向上には、透磁率の向上が求められるが、前章で述べたように複数の粒子径を用いた鉄系メタルコンポジット磁心を用いることで電源の高効率化が期待される。また、開発材料は恒透磁率材料であるため直流重畳特性に優れ、高い磁束密度振幅においてより Ni-Zn フェライトとの優位性が生じるため、インダクタ・リアクトルへの適用により更なる電力変換効率の向上が期待される。

5.3 今後の展望

最後に、今後の展望について述べる。本研究で開発した高抵抗被膜付鉄系メタルコンポジット磁心は、As-made 粉末を用いた鉄系メタルコンポジット磁心に比べず電流損失の抑制に成功した。また、磁心材料の高透磁率化のためには、異なる粒度分布の磁性粉末を用いた鉄系メタルコンポジット磁心が有効であることを明らかにしたが、現状では使用周波数は1 MHz 以下にとどまる。さらに高周波でも高透磁率な材料を実現するには、サブミクロン以下の磁性粉末の導入が必須であることも明らかにした。さらなる特性の向上のために、今後は以下の開発により問題の解決が求められる。

5.3.1 MHz 帯鉄系メタルコンポジット磁心材料の開発

(1) ナノ結晶合金粉末の利用

鉄系メタルコンポジット磁心の磁性粉末に低磁歪定数 ($\lambda_s < 1$ ppm : 鉄系アモルファス合金粉は約 10 ppm) かつ鉄系アモルファス合金粉と同等の高電気抵抗率 ($\rho = 1.2 \mu\Omega \cdot m$) を有するナノ結晶合金粉末の利用を検討する。これにより、鉄系アモルファス合金粉やカルボニル鉄粉よりも保磁力を低減し磁心材料の高透磁率化を実現できると考えられる。

しかし、ナノ結晶合金は粉末の販売はされておらず、入手可能なナノ結晶合金は薄帯のみである。そのため、薄帯を脆化処理後にボールミル等により微細な粉末へ加工する必要がある。

一般的な鉄系磁性粉末に対する機械的な加工では、真空中熱処理によって残留歪を除去するのが一般的ではあるが、大気中で歪取り熱処理を施すことにより歪取りだけでなく Si を含有する Fe 系ナノ結晶合金材料では Si-Fe-O のガラス相が酸化被膜として形成され、良好な高抵抗被膜形成が期待できる。これにより、電気抵抗率の向上が期待され、MHz 帯以上の高周波でも低損失な磁心材料の実現が見込める。

(2) 扁平粉末の検討

磁心材料のさらなる高透磁率化のために、扁平粉末の導入を検討する。図 5.1 に示すように、扁平粉末は多粒度分布鉄系メタルコンポジット磁心と同様に磁極を打消し合うために反磁界効果が低減し透磁率の向上が期待される。

(3) 扁平粉末への一軸磁気異方性誘導の検討

扁平粉末への一軸磁気異方性誘導の検討を行う。図 5.2 に、一軸磁気異方性磁性薄膜の静磁化特性と複素透磁率の周波数特性を模擬的に示す。磁壁移動磁化の場合は

透磁率が高い代わりに低周波で透磁率が急減する。一方で、回転磁化の場合、静磁化特性は飽和する直前まで線形の磁気特性を示し、磁化が飽和する磁界を異方性磁界 H_k と呼ぶ。回転磁化過程では、交流磁界の周波数が磁化の首振り運動の固有周波数に一致した場合に強磁性共鳴が起こり、鋭い共鳴吸収が現れこの周波数が理論的な使用限界となる。(5.1)式に強磁性共鳴周波数 f_r を示す。

$$f_r = \frac{\gamma}{2\pi} \sqrt{\frac{M_s H_k}{\mu_0}} \text{ [Hz]} \quad (5.1)$$

γ はジャイロ磁気定数[1/s·T]、 M_s は飽和磁化[T]、 H_k は異方性磁界[A/m]、 μ_0 は真空の比透磁率であり、 $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ である。

図 5.3 に等方性コンポジットと異方性コンポジットの使い分けを示す。図 5.3 に示すように、異方性磁性粉末を用いたコンポジットは等方性コンポジットと比較し透磁率は劣るものの回転磁化過程を利用するためより高周波での使用が可能となる。そのため、使用周波数によって等方性コンポジットと異方性コンポジットの使い分けが必要となり、より高周波で使用するには異方性コンポジットを用いる必要がある。一軸磁気異方性誘導の適用例は薄膜しかなく、粉末に一軸磁気異方性を誘導できれば鉄系メタルコンポジット磁心の高周波化が期待される。(5.1)式より、一軸磁気異方性誘導ナノ結晶扁平粉末 ($M_s=1$ T) を用いて 100 MHz まで使用可能な鉄系メタルコンポジット磁心を実現するには、異方性磁界が約 1 kA/m 必要であることがわかる。

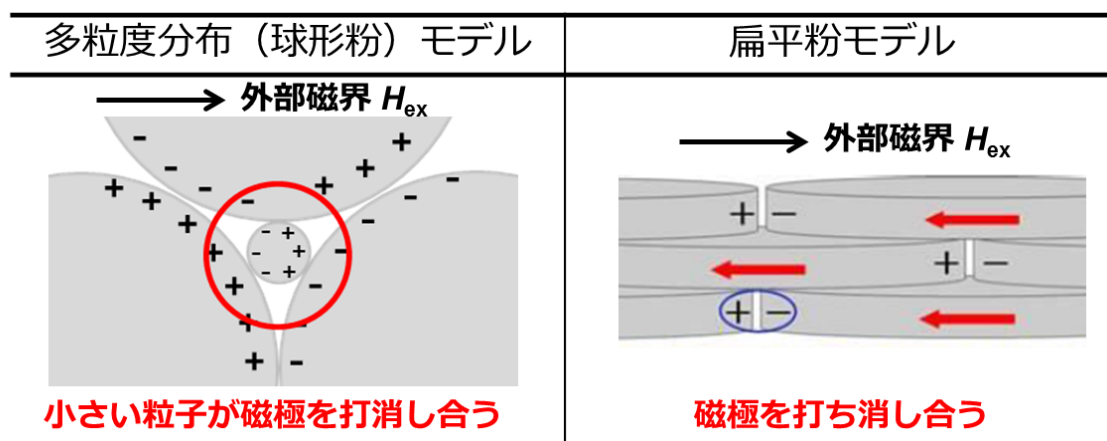
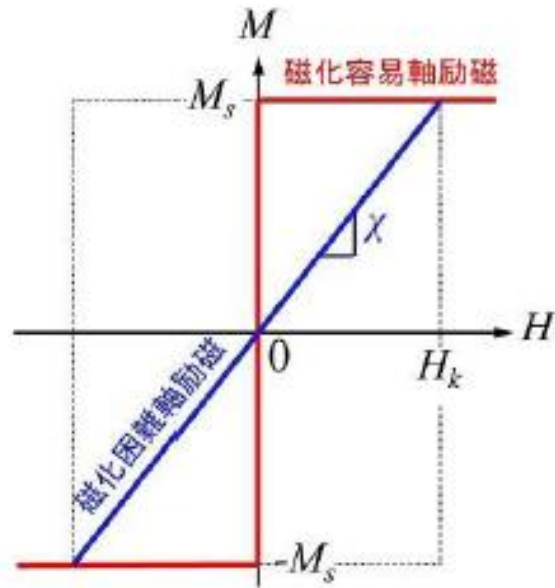
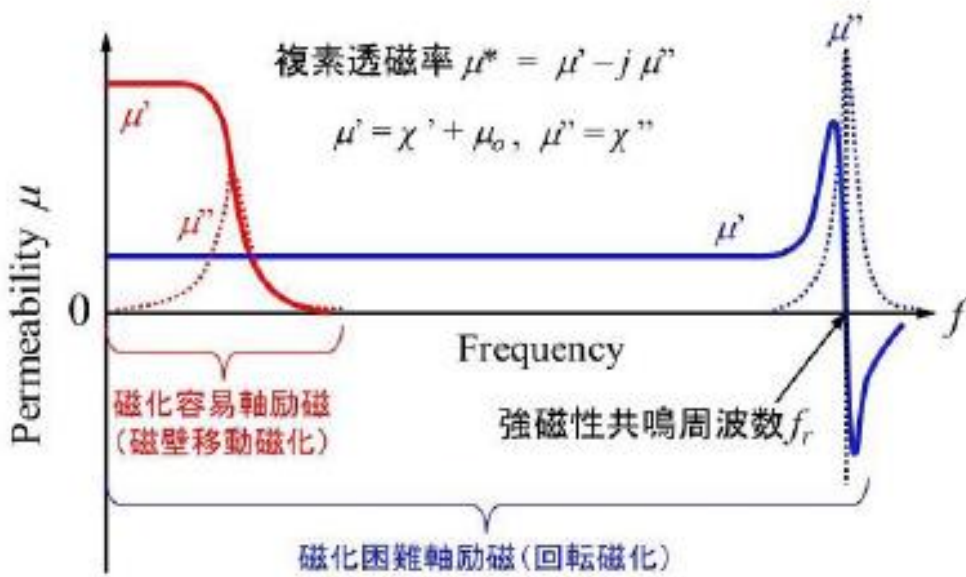


図 5.1 等方性扁平粉末を用いた鉄系メタルコンポジット磁心

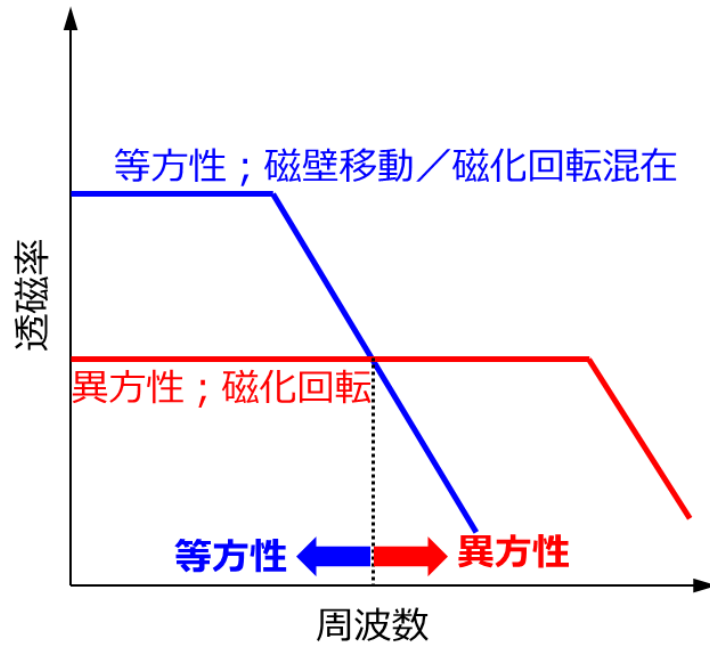


(a) 一軸磁気異方性磁性薄膜の静磁化特性

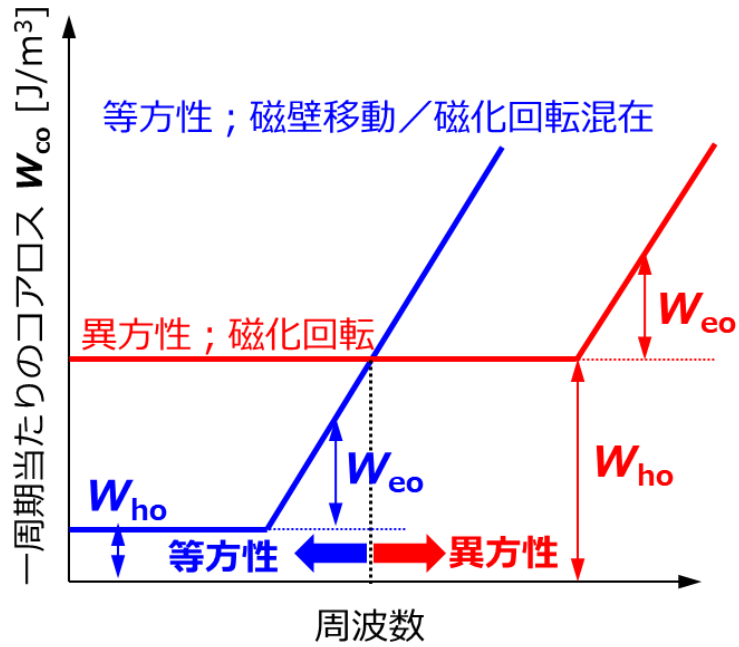


(b) 一軸磁気異方性磁性薄膜の複素透磁率の周波数特性

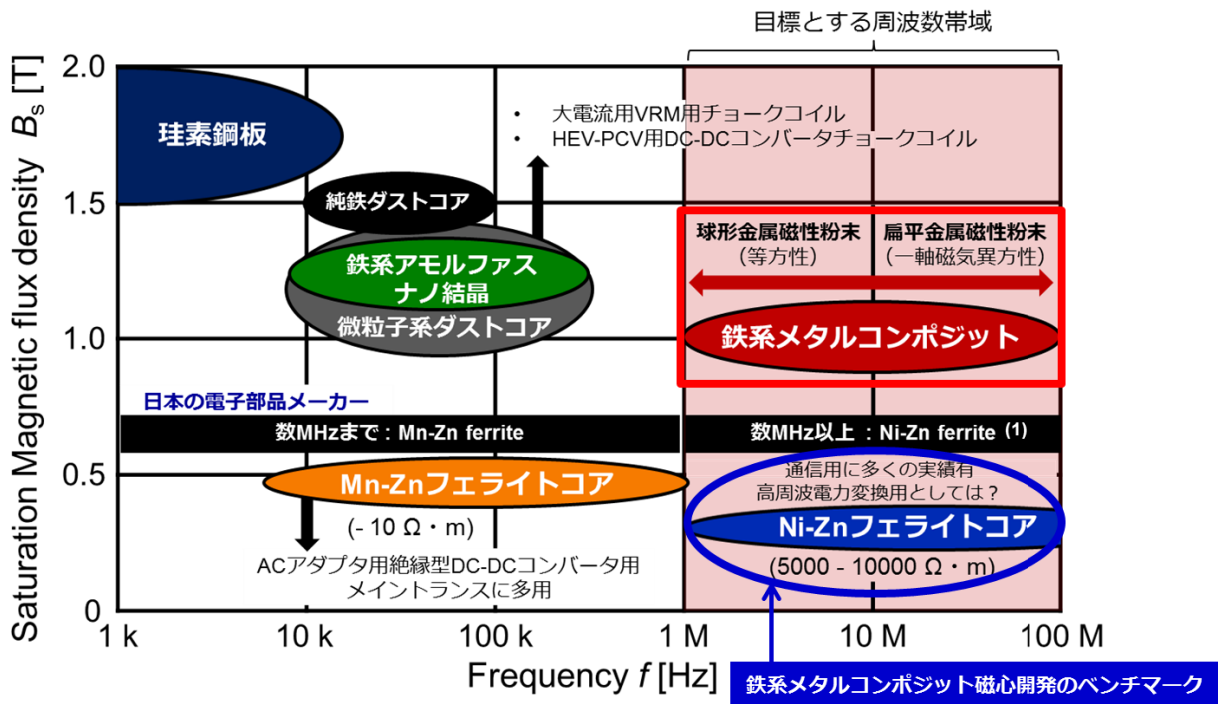
図 5.2 一軸磁気異方性磁性薄膜の磁気特性



(a) 等方性コンポジットと異方性コンポジットの透磁率と周波数の関係



(b) 等方性コンポジットと異方性コンポジットの一周期当たりのコアロスと周波数の関係



(c) 等方性コンポジットと異方性コンポジットの飽和磁束密度と使用周波数の関係

図 5.3 等方性コンポジットと異方性コンポジットの使い分け

5.3.2 10-100 MHz 帯磁心損失評価技術の開発

10-100 MHz 帯磁心損失評価方法として、温度測定による鉄損評価の検討を行う。鉄損は熱として放出されるため、各励磁条件下で正確に磁心材料の温度測定ができれば 10 MHz 以上の周波数においても誤差の小さな鉄損測定が期待できる。

これまで鉄系メタルコンポジット磁心の高周波磁気特性の評価は小信号複素透磁率の測定にとどまっていたが、高周波電力応用では大振幅磁界下での鉄損評価が必要になる。現在市販されている鉄損計測システムのトロイダル磁心による 2 巻線法では数 MHz が測定上限周波数であり、また低鉄損磁心材料の場合は電流と電圧の位相誤差により鉄損に大幅な測定誤差が生じる問題がある。バージニア工科大学の M. Mu ら^[1]や MIT の A. J. Hanson ら^[2]から 10 MHz を超える周波数で鉄損を測定する方法が提案されているが、従来技術の欠点を補うに至っていないのが現状である。これらの問題を解決する手法として川原氏ら^[3]は空心トランスを用いて測定誤差を補正するインダクタキャンセル方式を提案し、既存の鉄損測定方法である 2 巻線法と比較すると位相誤差が 1/3 に減少することを報告している。インダクタキャンセル方式を用いて鉄系メタルコンポジット磁心の鉄損を評価した結果、数十 MHz 帯においてもベンチマークである Ni-Zn フェライトよりも低鉄損であることが示されている。新たな手法での鉄損測定技術の開発は磁心材料を正確に評価するに当たり急務となっている。

5.3.3 プレーナ型鉄系メタルコンポジット磁心リアクトル・トランスの開発

低透磁率磁心材料である鉄系メタルコンポジット磁心の特徴を生かすために、巻線埋め込み型のプレーナリアクトル・トランスの検討を行う。このリアクトル・トランスは磁気回路の構造設計や巻線のレイアウトの自由度が高いため、電源の仕様ごとに最も低損失な構造の検討を行う必要がある。低透磁率の特長を有する開発材料を活かすためには、AL 値の観点からプレーナ型のリアクトル・トランス形状である必要があり、巻線の上下への位置ずれが損失の増大につながることを明らかにしている^[4]。その他にも、山本氏ら^[5]はリアクトル・トランスの銅損低減手法として、巻線への磁性キャップ構造の適用が有効であることを報告している。この磁性キャップには透磁率が 10 程度の鉄系メタルコンポジット磁心が用いられており、低損失な磁心材料の役割だけでなく銅損低減を図ることが可能である。これらを加味したプレーナ型リアクトル・トランスの実現により、リングコアに対し小型・軽量化が期待でき、低損失なリアクトル・トランスの実現が期待される。

5.3.4 SiC/GaN パワーデバイスを用いた高効率/超小型軽量 MHz 帯スイッチング DC-DC コンバータの開発

開発した鉄系メタルコンポジット磁心を生かすために、SiC/GaN パワーデバイスを用いた高効率/超小型軽量 MHz 帯スイッチング DC-DC コンバータの検討を行う。

VRM (Voltage Regulator Module) を想定した DC-DC コンバータは 90 % 以上の変換効率を得るためにスイッチング周波数は数百 kHz に留まっており、受動部品のサイズが問題となっている。SiC/GaN パワーデバイスおよび鉄系メタルコンポジット磁心を用いたプレーナ型のリアクトル・トランスを採用し、MHz 帯スイッチング VRM を実現できれば電源の小型・軽量化への貢献が可能となる。また、低透磁率の開発材料を用いたリーケージトランスをソフトスイッチングが可能な LLC 共振型コンバータに適用した場合、漏れインダクタンスを共振リアクトルに利用することにより、スイッチング損失とノイズを低減することが可能となり高効率/超小型軽量 MHz 帯スイッチング DC-DC コンバータの実現が期待される。

第 5 章 参考文献

- [1] M. Mu, Q. Li, D. J. Gilham, F. C. Lee, K. D. T. Ngo : “New Core Loss Measurement Method for High-Frequency Magnetic Materials”, *IEEE Transactions on Power Electronics*, Vol. 29, No. 8, pp. 4374-4381 (2014).
- [2] Alex J. Hanson, Julia A. Belk, Seungbum Lim, David J. Perreault, Charles R. Sullivan, “Measurements and Performance factor Comparisons of Magnetic Materials at High Frequency”, *IEEE Transactions on Power Electronics*, Vol. 31, No. 11, pp. 7909-7925 (2016).
- [3] 川原翔太, 稲本恭平, 山本達也, 金野泰之, 卜穎剛, 佐藤敏郎, 水野勉 : “インダクタキャンセル方式を用いた磁性コンポジット材料の鉄損測定に関する検討”, 第 27回MAGDAコンファレンスin Katsushika, G2-4, pp. 290-295 (2018)
- [4] 佐藤紘介, 杉村佳奈子, 佐藤敏郎, 曾根原誠, 竹内英樹 : “表面酸化カルボニル鉄粉メタルコンポジット磁心トランスの試作とフライバックコンバータへの応用”, 日本磁気学会論文特集号-Transactions of the Magnetics Society of Japan (Special Issues), Vol. 1, No. 1, pp. 44-52 (2017).
- [5] 山本達也, 卜穎剛, 水野勉 : “磁性キャップ構造を適用したプレーナトランスの銅損低減効果の検討”, マグネティックス・リニアドライブ研究会資料, MAG-17-76/LD-17-44, pp. 77-82 (2017)

付録

付録 i カルボニル鉄粉の熱履歴特性

BASF 社製非還元カルボニル鉄粉（以下，CIP）の熱履歴特性について述べる．スイッチング素子に SiC パワーデバイスを用いる場合，SiC パワーデバイスは高熱伝導率であることから高温での使用が可能となる．周辺素子も高温で使用できることが求められることから，熱履歴特性の評価を行った．

i.1 カルボニル鉄粉の熱履歴特性評価のための試料作製方法

CIPの特徴である微結晶構造およびボルテックスの磁気構造の熱履歴特性を評価するため，CIPに真空中で熱履歴をつけ分析を行った．熱履歴の温度は200-320°Cで保持時間は1，2，6，10 時間とした．

i.2 カルボニル鉄粉の熱履歴特性

結晶構造を評価するために粉末 XRD および STEM で分析した．また，磁気構造の分析には STEM および EBH を用いた．

i.3 熱履歴をつけたカルボニル鉄粉の粉末 X 線回折パターン

図 i.1 に XRD を用いて測定した粉末 X 線回折パターンを示す．測定試料は熱履歴温度を 240°C 固定とし，保持時間を 1，2，6，10 時間と変化させた試料である．真空中で熱履歴を付けていることから As-made CIP と同様に α -Fe の回折ピークが 2 点生じる．熱履歴の時間を増やすことにより半値幅（FWHM : full width at half maximum）は少しずつ減少し，ピークも徐々に鋭くなることが確認できる．図 i.2 に熱履歴時間と結晶子サイズの関係を示す．結晶子サイズは図 i.1 の α -Fe (110)面のピークよりシェラーの式を用いて算出した．結晶子サイズは熱履歴時間を増やすと増加するが，6 時間以上で飽和する傾向があることが明らかとなった．そのため，熱履歴温度の評価については熱履歴時間を 6 時間に固定し評価を行った．

図 i.3 に XRD を用いて測定した粉末 X 線回折パターンを示す．測定試料は，保持時間を 6 時間固定とし，熱履歴の温度を 200-320°C と変化させた試料である．図 i.1 と同様に α -Fe の回折ピークが 2 点生じる．熱履歴温度を上昇させることにより半値幅は減少し，ピークが急峻になることが確認できる．図 i.4 に熱履歴温度と結晶子サイズの関係を示す．結晶子サイズは図 i.4 の α -Fe (110)面のピークよりシェラーの式を用いて算出した．結晶

子サイズは熱履歴温度の上昇に伴い増加するが、240°C までは一定の結晶子サイズを有することを確認した。

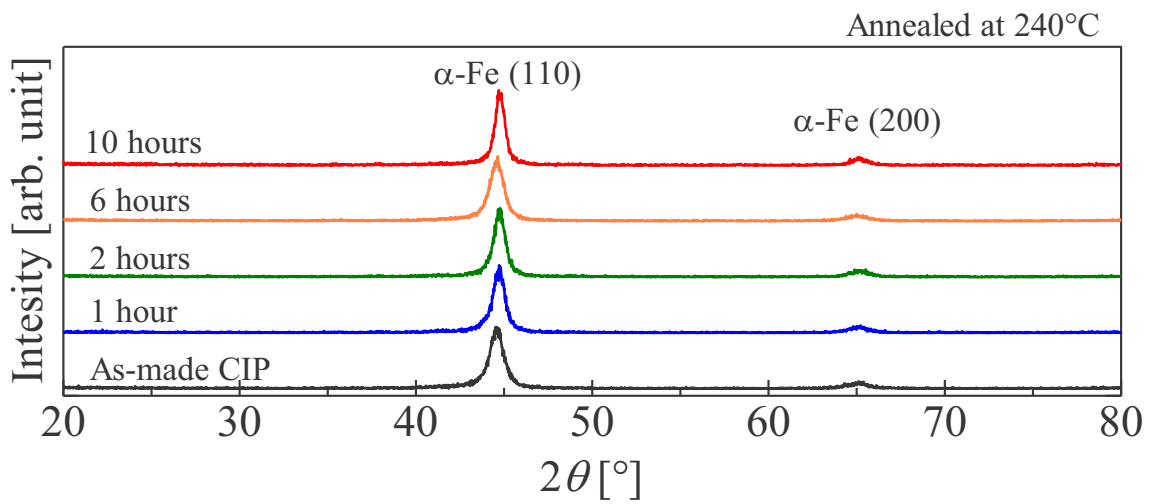


図 i.1 熱履歴時間変化における粉末 X 線回折パターン

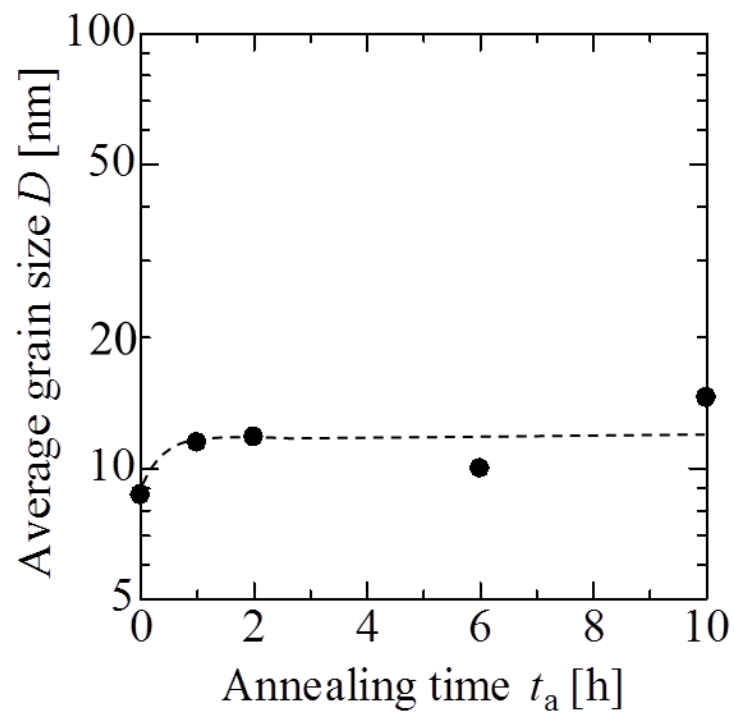


図 i.2 熱履歴時間と結晶子サイズの関係

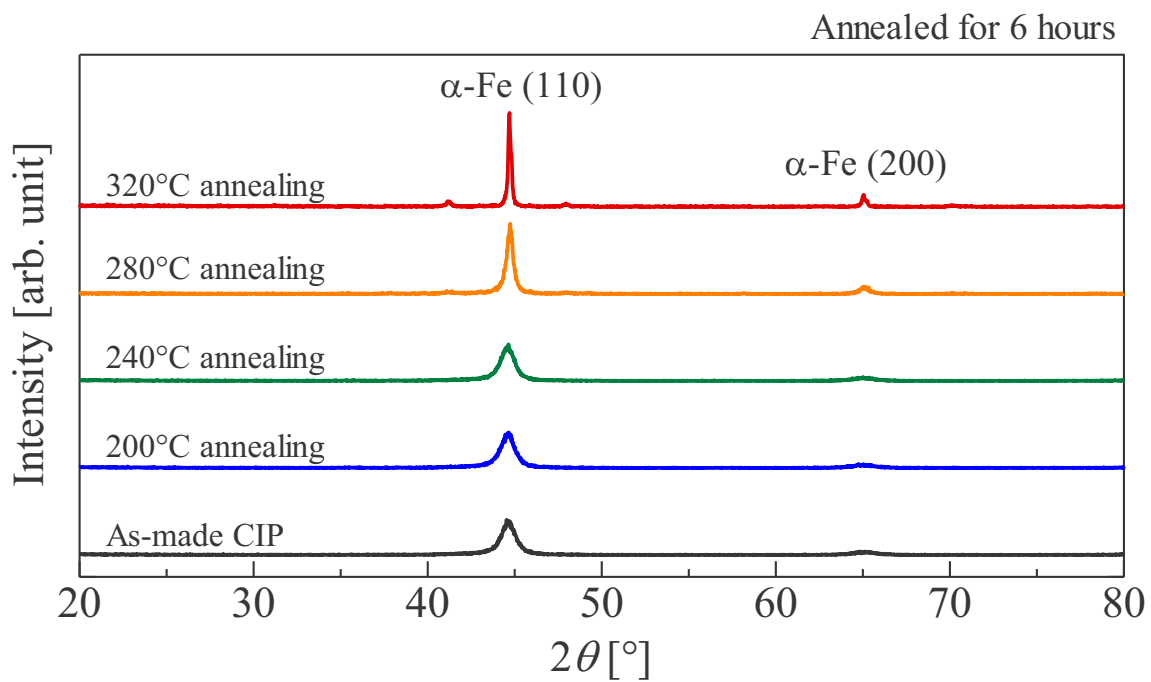


図 i.3 熱履歴温度変化における粉末 X 線回折パターン

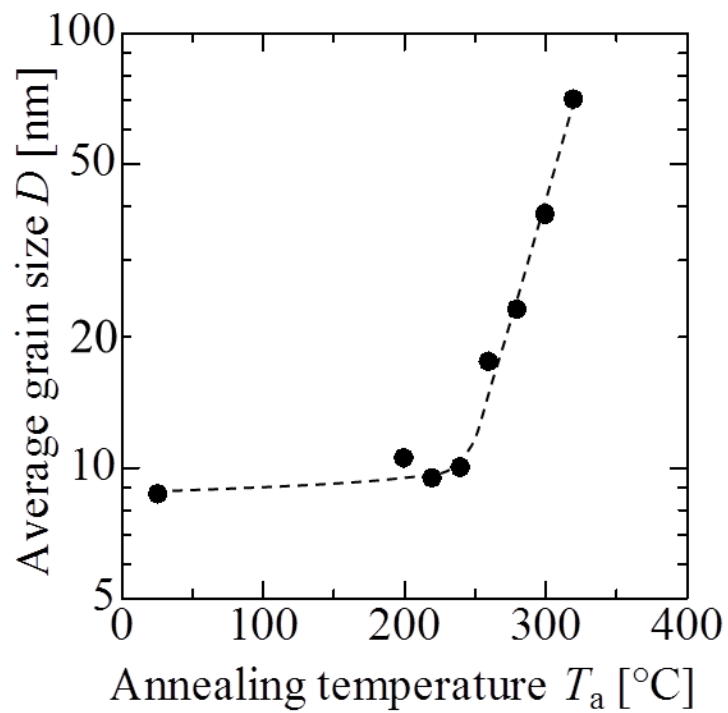


図 i.4 熱履歴温度と結晶子サイズの関係

i.4 熱履歴をつけたカルボニル鉄粉の結晶構造と磁気構造

図 i.5 に熱履歴温度 300°C、熱履歴時間 6 時間で熱履歴をつけた CIP の断面 STEM 像を示す。図 i.5 より、CIP の結晶子は熱履歴をつけることにより成長し、30 nm 程度に増大していることがみてとれる。図 i.6 に図 i.4 の熱履歴温度と結晶子サイズの関係のグラフに STEM 観察より実測した結晶子サイズの値を追加した図を示す。粉末 X 線回折パターンの結果ともおよそ一致することを確認した。図 i.7 に CIP の断面 EBH 像を示す。図 i.7 より CIP の磁気構造は結晶子サイズの増大に伴い、マルチドメインのボルテックス磁気構造へと変化していることが見てとれる。As-made CIP は形状磁気異方性が優勢であったのに対し、300°C-6 時間で熱履歴をつけると結晶磁気異方性が優勢となり、より安定なマルチドメインのボルテックス磁気構造へと変化していることが示唆される。

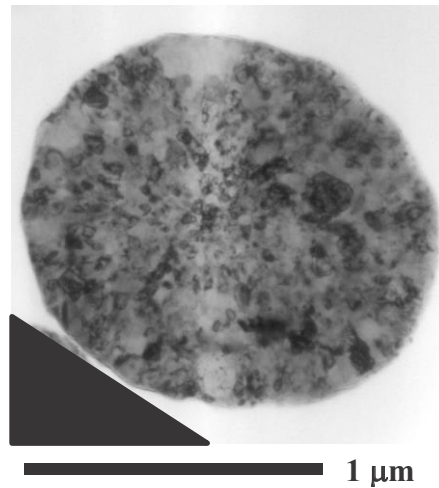


図 i.5 300°Cx6 時間で熱履歴をつけたカルボニル鉄粉の結晶構造

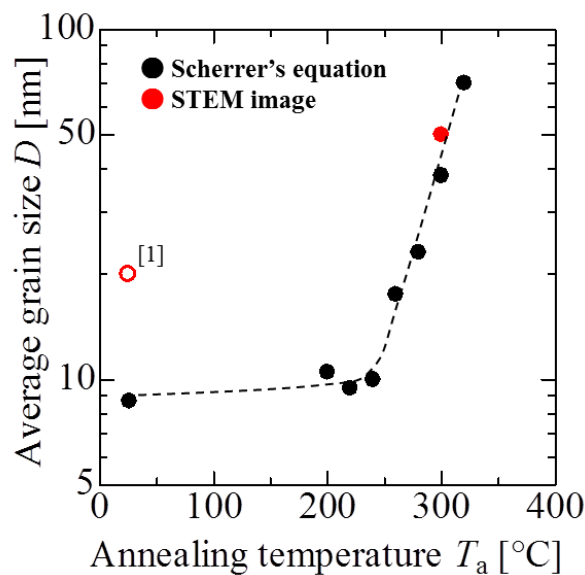


図 i.6 熱履歴温度と結晶子サイズの関係

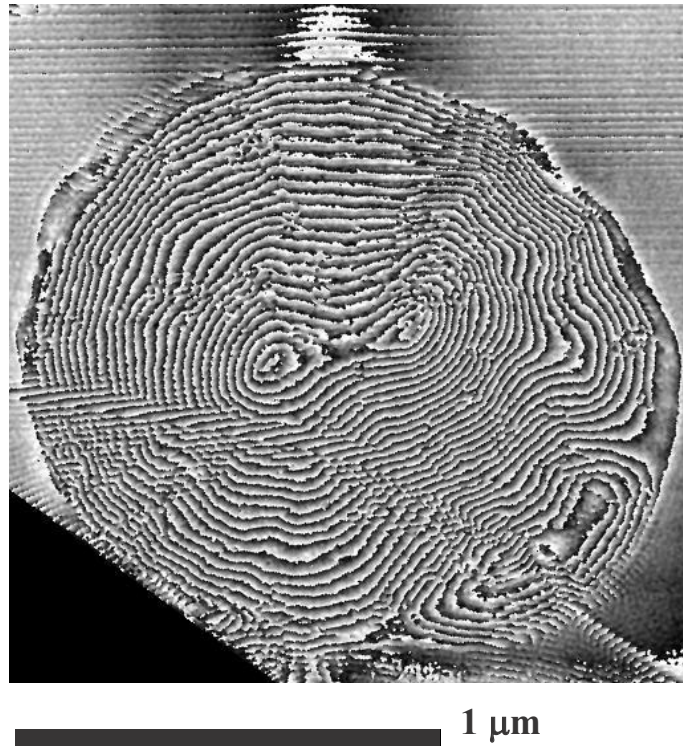


図 i.7 300°C -6 時間で熱履歴をつけたカルボニル鉄粉の磁気構造

i.5 熱履歴をつけたカルボニル鉄粉の保磁力

図 i.8 に自動計測保磁力計 (H_c メーター) (東北特殊鋼株式会社 : K-HC1000)を用いて測定した粉末保磁力を示す. 測定試料は熱履歴温度を 240°C 固定とし, 保持時間を 1, 2, 6, 10 時間と変化させた試料である. 図 i.2 と同様に, 保磁力についても熱履歴時間を増やすと増加するが, 6 時間以上で飽和する傾向があることが分かった. 熱履歴温度の評価についても XRD と同様に熱履歴時間を 6 時間に固定し評価を行った.

図 i.9 に H_c メーターを用いて測定した粉末保磁力を示す. 測定試料は, 保持時間を 6 時間固定とし, 熱履歴の温度を $200\text{-}320^\circ\text{C}$ と変化させた試料である. 200°C までは保磁力に変化はないが, 熱履歴温度の上昇に伴い保磁力も増加することが明らかとなった. 保磁力の増加には結晶子サイズが大きく関与していることが報告されている^[1]. 図 i.10 に図 i.1 および i.3 の粉末 X 線回折パターンより算出した結晶子サイズと粉末保磁力の関係を示す. 結晶子サイズの増加に伴い保磁力は増加する傾向があることが見てとれる. また, G. Herzer の論文^[1]に示されているバルク体の結晶子サイズと保磁力の関係ともおよそ一致し, 純鉄の交換結合長 L_{ex} 以下では D^6 に比例して増加する傾向があることを確認した. 式(i.1)に交換結合長 L_{ex} と交換スティフネス定数 A および結晶磁気異方性定数 K_1 の関係を示す.

$$L_{ex} = \sqrt{A/K_1} \quad (\text{i.1})$$

純鉄の場合 $A = 2.0 \times 10^{-11} \text{ J/m}$, $K_1 = 4.2 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ であり, 交換結合長は 22 nm である. 以上より, 240°C 以上で熱履歴をつけると結晶子サイズは増大し, 保磁力も増大する結果となった. 熱履歴特性は, 240°C 程度までであれば使用可能な熱的安定性を有していることが示唆された.

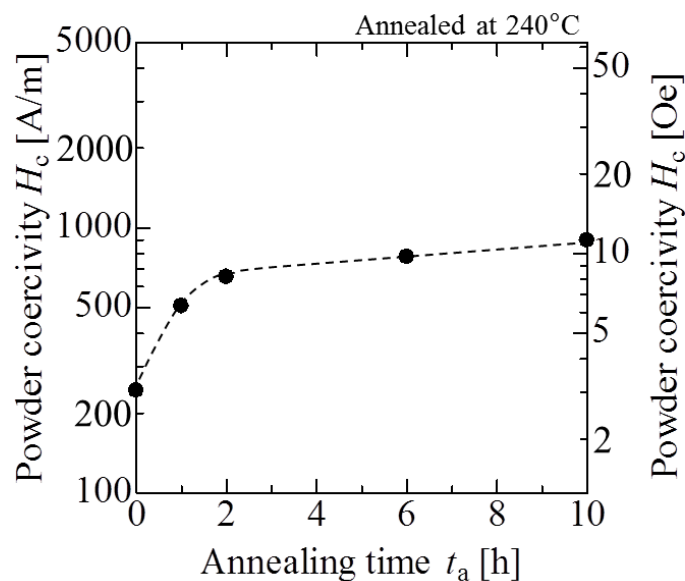


図 i.8 熱履歴時間と粉末保磁力の関係

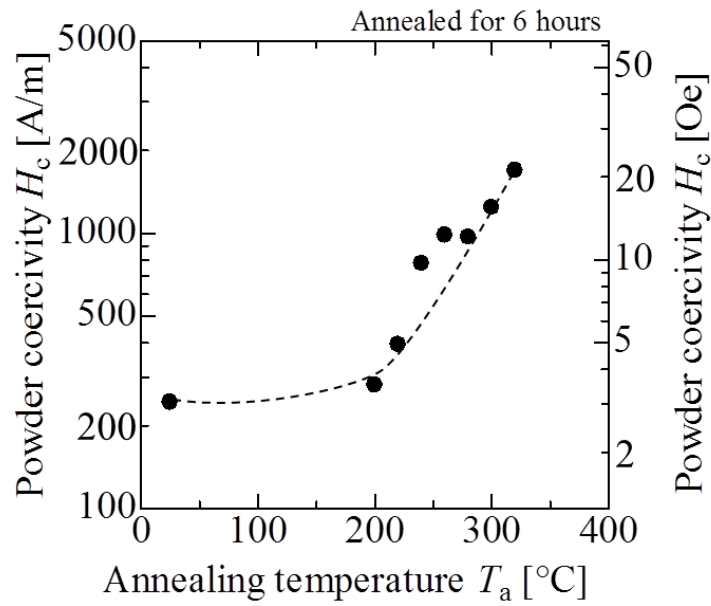


図 i.9 熱履歴温度と粉末保磁力の関係

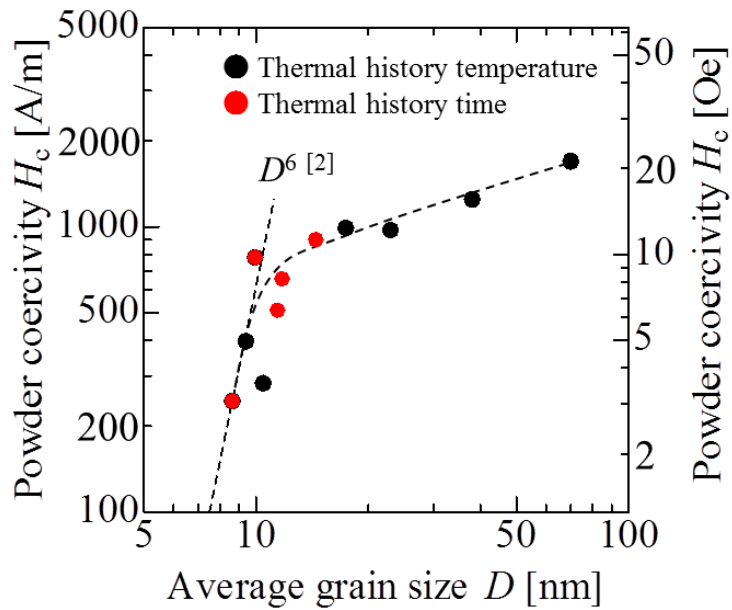


図 i.10 結晶子サイズと粉末保磁力の関係

参考文献

- [1] M. Koeda, A. Harada, H. Ono, T. Ishikura, T. Kuroda, H. Moro : “Research of Carbonyl Iron Powder for Development of the Power Inductor for High Frequency”, IEEJ Transactions on Fundamentals and Materials, Vol. 131, No. 11, pp. 949-954 (2011).
- [2] G. Herzer : ”Grain Size Dependence Of Coercivity And Permeability In Nanocrystalline Ferromagnets” *IEEE Transactions on Magnetics*, Vol. 26, No. 5, pp. 1397–1402 (1990).

付録 ii 表面酸化 CIP の断面 SEM 像

図 ii.1 に熱処理温度を変化させた際の表面酸化 CIP の断面 SEM 像を示す。熱処理時間は 6 時間固定である。図 ii.1 より、熱処理温度を増加させるにつれ粒子同士の焼結が進行していることが見て取れる。これより、熱処理温度の高い表面酸化 CIP を用いる際には、粒子同士の焼結を粉砕するためにボールミル処理が必須となることが明らかとなった。

図 ii.2 に熱処理温度を 200°C に固定し熱処理時間を変化させた際の表面酸化 CIP の断面 SEM 像を示し、図 ii.3 に熱処理温度を 240°C に固定し熱処理時間を変化させた際の表面酸化 CIP の断面 SEM 像を示す。図 ii.1 の熱処理温度の変化に比べ、熱処理時間の変化による粒子同士の焼結の進行は緩やかであることが明らかとなった。コンポジットマテリアルとして使用する際には、200°C 以上の熱処理であればボールミルによる粉砕処理が望ましいことが明らかとなった。

図 ii.4 に熱処理温度を 200°C に固定し熱処理時間を変化させた際の表面酸化 CIP の断面 SEM 像を示し、図 ii.5 に表面酸化 CIP の酸化膜および飽和磁化と熱処理時間の関係を示す。図 ii.4 より、CIP と酸化膜の境界は明瞭に観察でき、CIP 表面に被膜が形成されていることが確認できる。図 ii.5 より、酸化膜の厚さはある一定の熱処理時間を超えるとそれ以上増加せず、膜厚が飽和してくることが分かる。これは、2.3.2.1 と同様に 240°C の場合と同様に酸化膜がより緻密な膜となるためであることが考えられる。

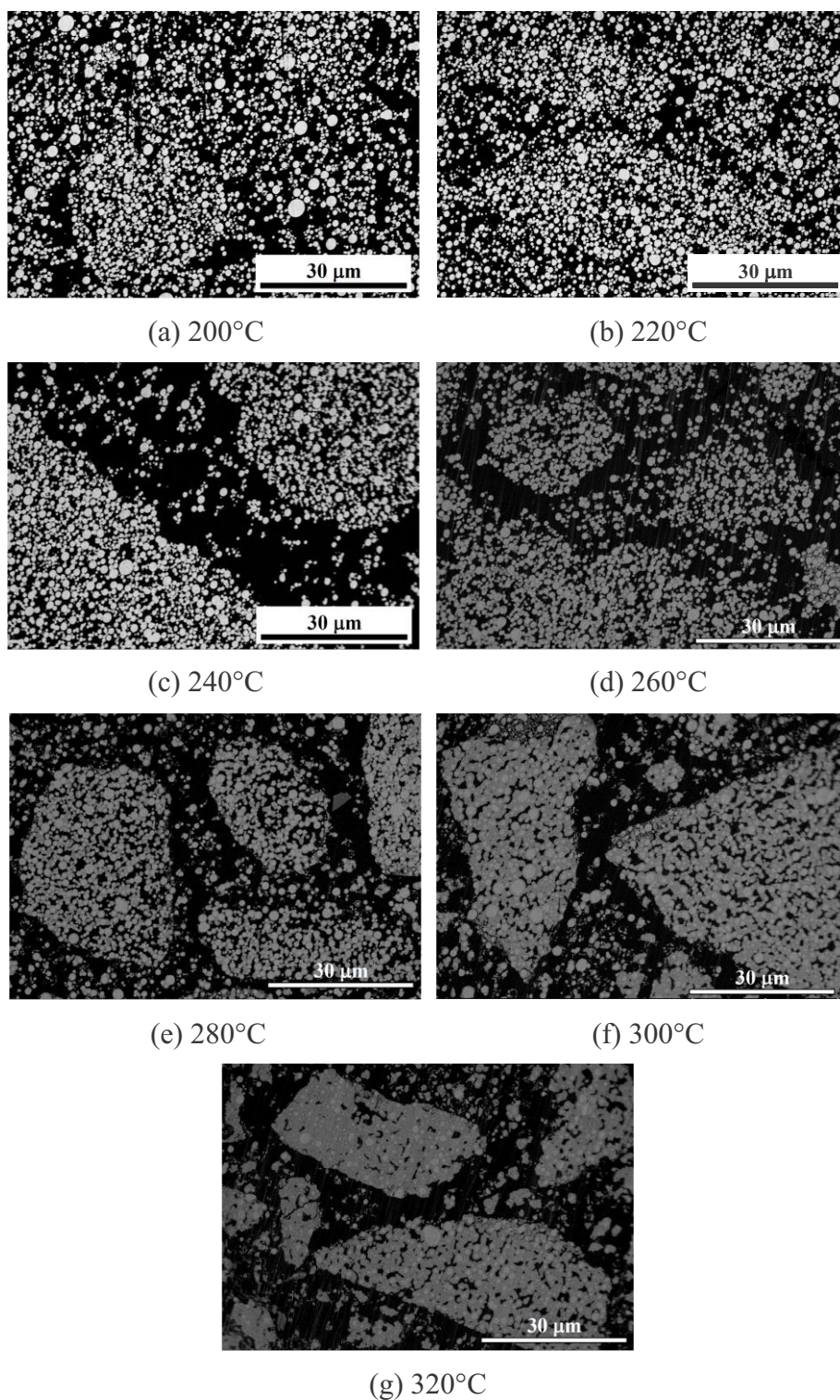


図 ii.1 熱処理温度を変化させた際の表面酸化 CIP の断面 SEM 像(熱処理時間：6 h)

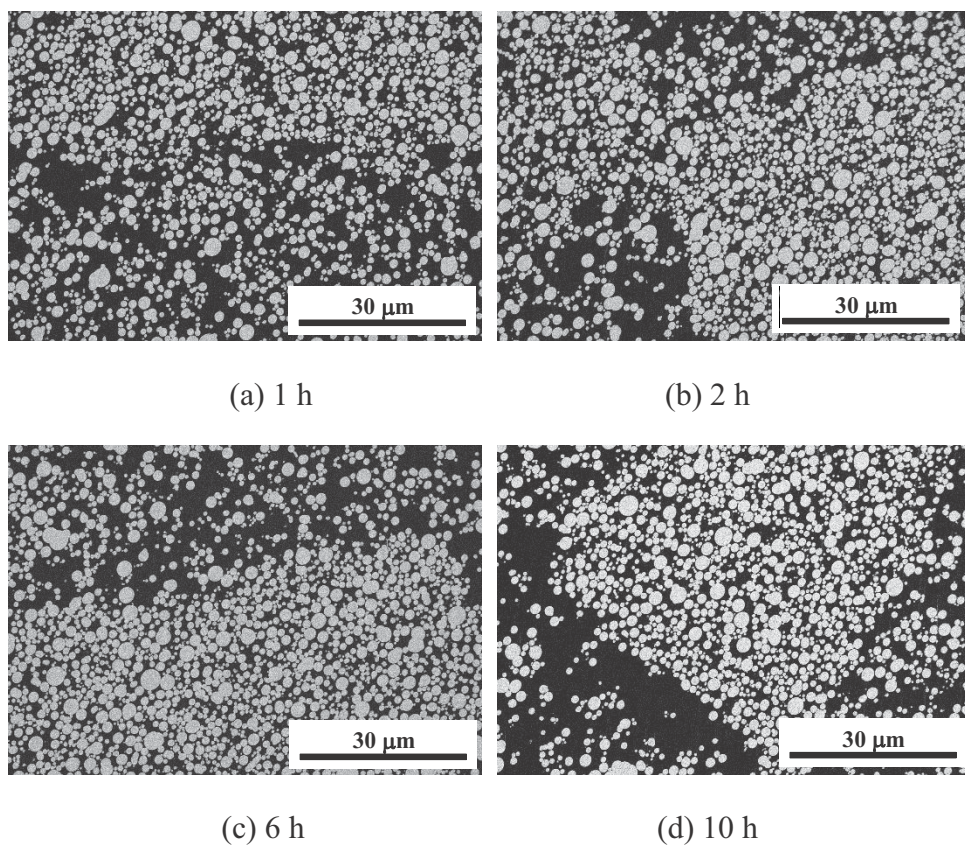


図 ii.2 熱処理時間を変化させた際の表面酸化 CIP の断面 SEM 像(熱処理温度 : 200°C)

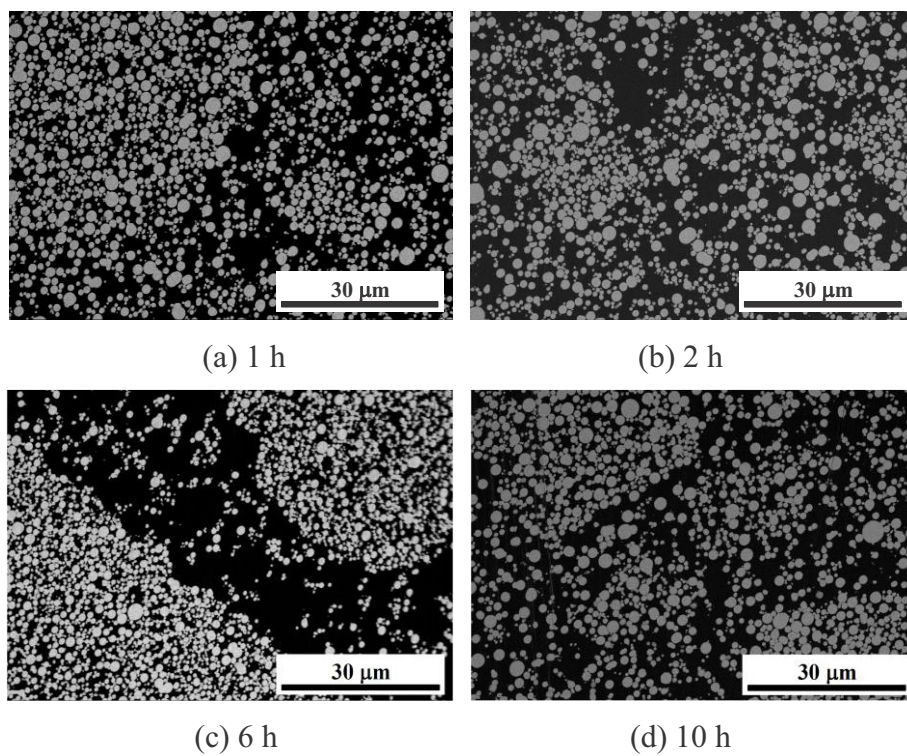


図 ii.3 熱処理時間を変化させた際の表面酸化 CIP の断面 SEM 像(熱処理温度 : 240°C)

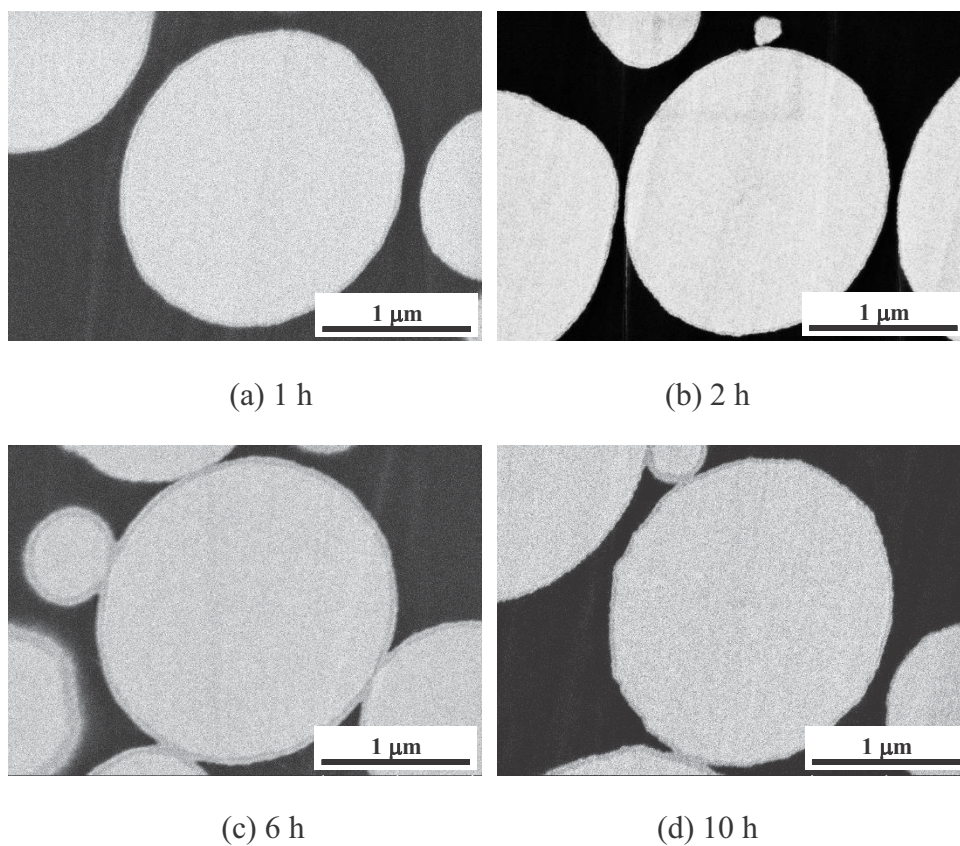


図 ii.4 熱処理時間を変化させた際の表面酸化 CIP の断面 SEM 像(熱処理温度：200°C)

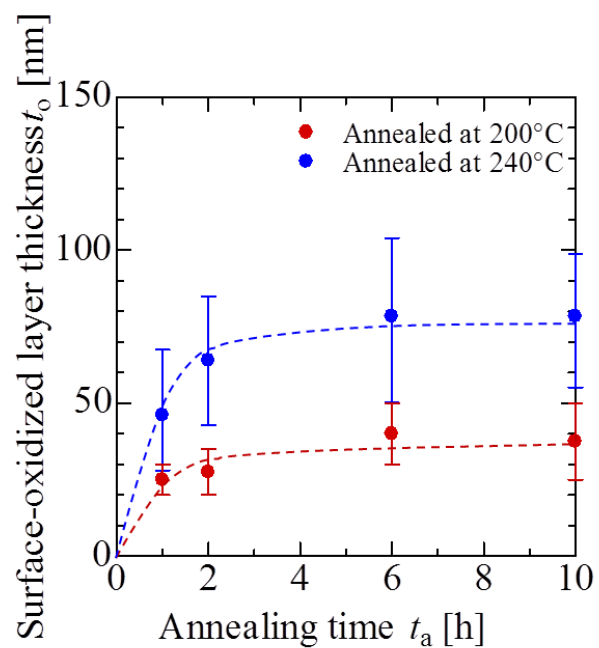


図 ii.5 熱処理時間を変化させた際の酸化膜厚

付録 iii 表面酸化 CIP の粉末 X 線回折パターン

図 iii.1 に熱処理温度を 200°C 固定とし，熱処理時間を変化させた際の表面酸化 CIP の粉末 X 線回折パターンを示す．As-made CIP は α -Fe のピークのみが観測される．一方で，2.3.2.1 の 240°C の場合と同様に，200°C の場合においても大気中熱処理を行った表面酸化 CIP は，熱処理時間を上昇させるにつれマグネタイト (Fe_3O_4) およびヘマタイト (Fe_2O_3) のピークが徐々に観測されることを確認した．

図 iii.2 に熱処理温度が 200°C の際の結晶子サイズと熱処理時間の関係を示す．結晶子サイズは図 iii.1 の α -Fe (110)面のピークよりシェラーの式を用いて算出した．2.3.2.1 の 240°C の場合と同様に，200°C の場合においても結晶子サイズは熱履歴時間を増やすと増加するが，6 時間以上で飽和する傾向があることが明らかとなった．

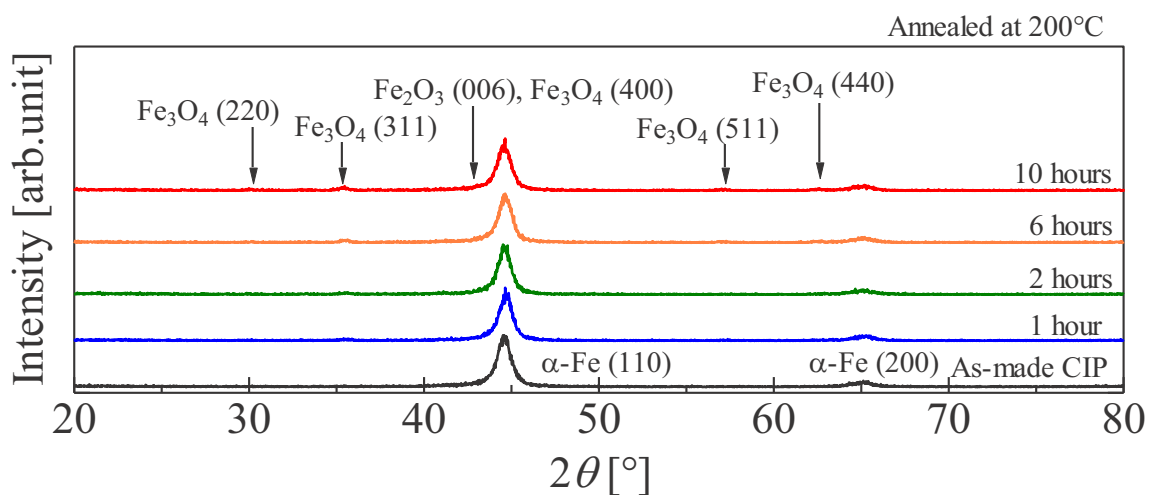


図 iii.1 熱処理時間を変化させた際の表面酸化 CIP の粉末 X 線回折パターン

図 iii.2 に熱処理温度が 200°C の際の熱処理時間と結晶子サイズの関係を示す．結晶子サイズは図 iii.1 の α -Fe (110)面のピークよりシェラーの式を用いて算出した．2.3.2.1 の 240°C の場合と同様に，200°C の場合においても結晶子サイズは熱履歴時間を増やすと増加するが，6 時間以上で飽和する傾向があることが明らかとなった．熱処理時間の変化については，熱処理温度には関係なく同一の傾向があることが明らかとなった．

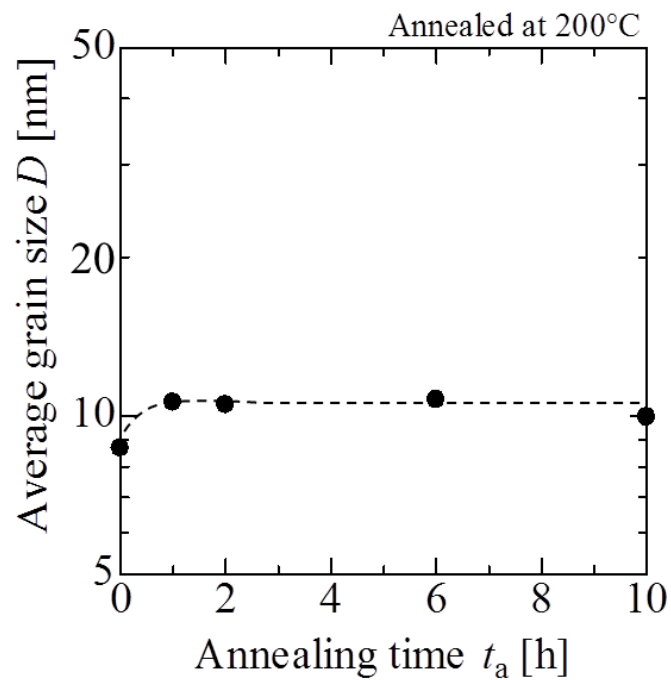


図 iii.2 熱処理時間と結晶子サイズの関係

付録 iv 表面酸化 CIP の静磁化特性

図 iv.1 に熱処理温度を 200°C 固定とし、熱処理時間を変化させた際の表面酸化 CIP の静磁化曲線を示す。2.3.2.1 の 240°C の場合と同様に、200°C の場合においても熱処理時間が増加するに従い飽和磁化が減少することを確認した。CIP を熱処理すると酸化膜が形成されるため、飽和磁化が減少することは明らかである。

図 iv.2 に熱処理温度を 200°C 固定とし、熱処理時間を変化させた際の酸化膜厚と飽和磁化の関係を示す。比較として 240°C の結果も示す。図 iv.2 より、酸化膜の増加に従い飽和磁化が減少するが、酸化膜厚に変化がなくなると飽和磁化も同様に変化がなくなることを確認した。熱処理時間の変化については、熱処理温度には関係なく同一の傾向があることが明らかとなった。

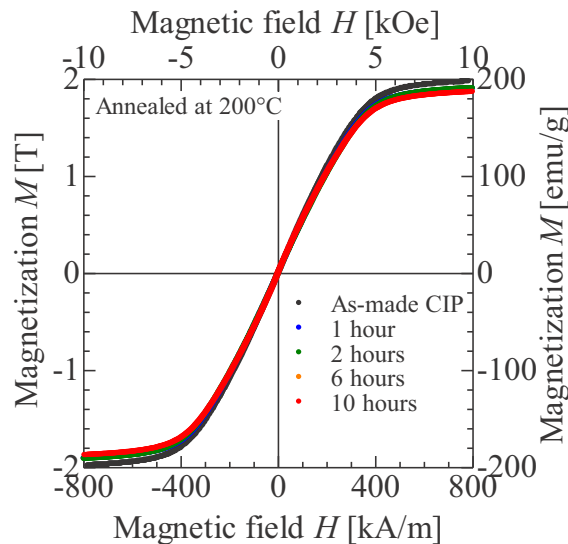


図 iv.1 大気中 200°C で熱処理した表面酸化 CIP の静磁化曲線

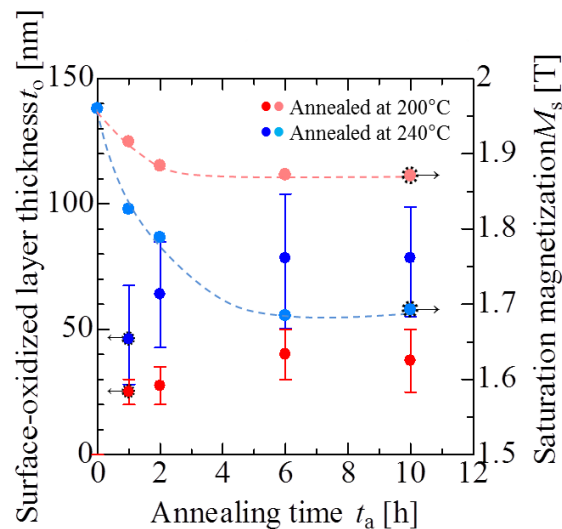
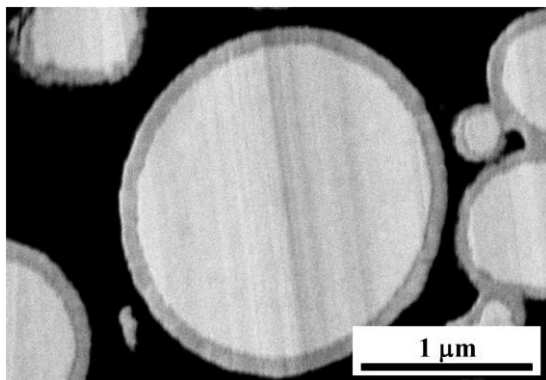


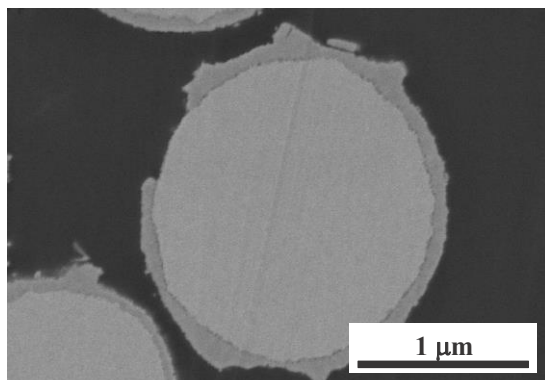
図 iv.2 熱処理時間の変化による酸化膜厚と飽和磁化の関係

付録 v ボールミルによる粉砕処理の効果

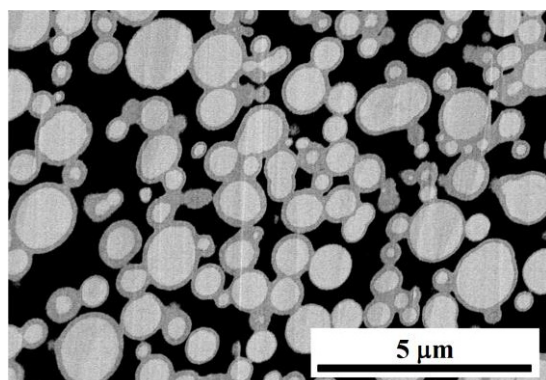
2.3.2.1 および付録 ii でも述べたように、大気中熱処理した粉末は粒子同士が焼結することが明らかとなったため、ボールミルにより焼結した表面酸化 CIP を粉砕した。図 v.1 に 240°C -6 時間で熱処理したボールミル処理前の表面酸化 CIP の断面 SEM 像を示し、図 v.2 にボールミル処理後の表面酸化 CIP の断面 SEM 像を示す。図 v.1 および図 v.2 より、ボールミル処理により焼結した表面酸化 CIP が粉砕されていることが確認できる。図 v.3 および図 v.4 に 200°C-6 時間で熱処理した表面酸化 CIP のボールミル処理前と処理後の断面 SEM 像を示す。図 v.3 および図 v.4 より、240°C の場合に比べ、粉砕の効果が確認し難いが、図 v.3(c) および図 v.4(c) より焼結の減少が見て取れる。これらの結果より、熱処理により焼結した表面酸化 CIP はボールミル処理を行うことで粒子同士を粉砕可能であることが明らかとなった。



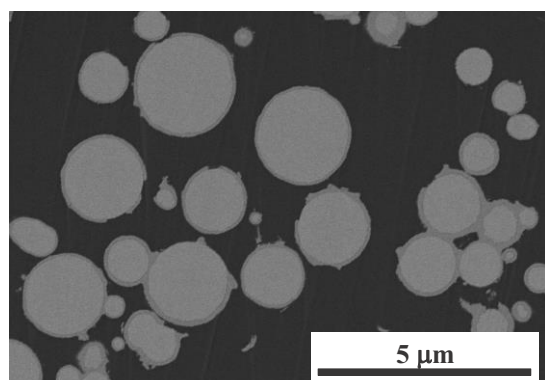
(a) x40 k



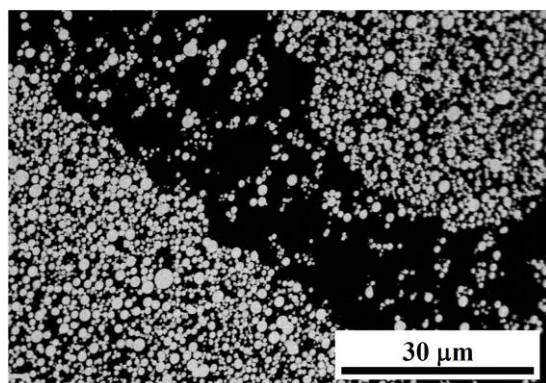
(a) x40 k



(b) x10 k

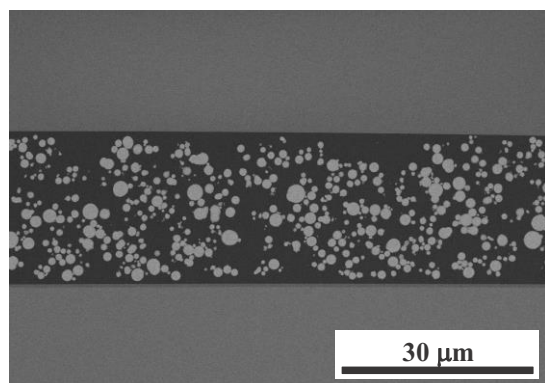


(b) x10 k



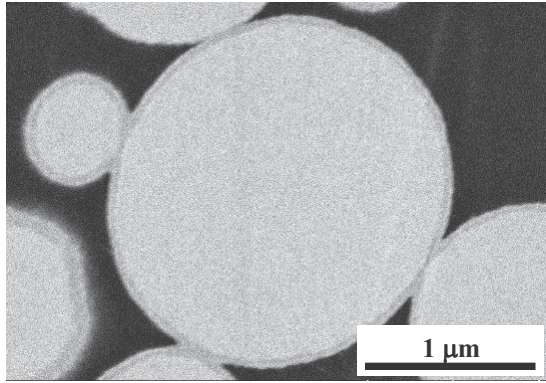
(c) x5 k

図 v.1 処理前

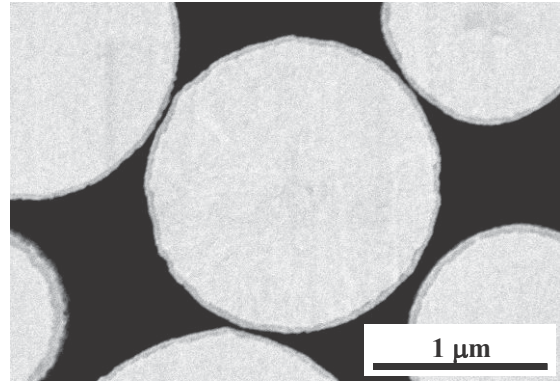


(c) x5 k

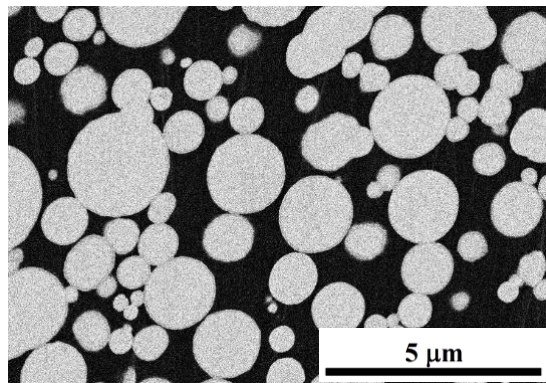
図 v.2 処理後



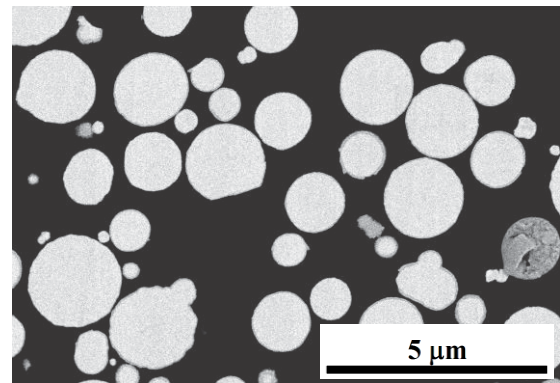
(a) x40 k



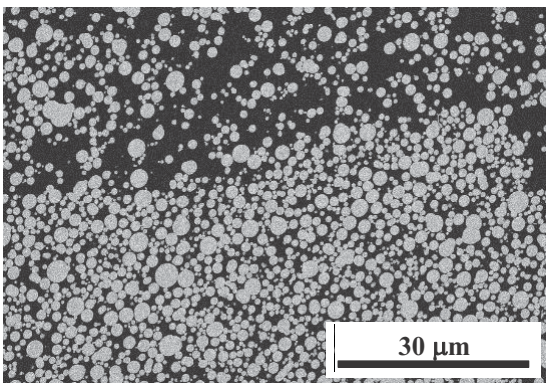
(a) x40 k



(b) x10 k

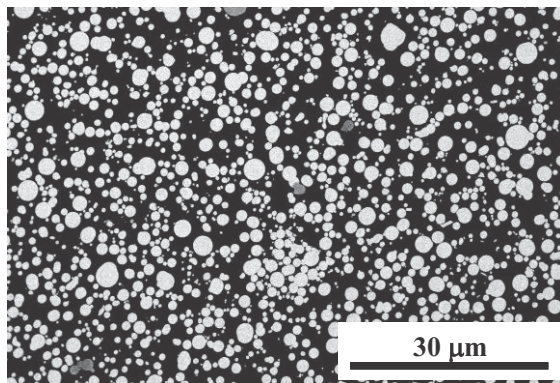


(b) x10 k



(c) x5 k

図 v.3 処理前



(c) x5 k

図 v.4 処理後

付録 vi 鉄系メタルコンポジット磁心の作製条件

鉄系メタルコンポジット磁心の作製条件について述べる。鉄系メタルコンポジット磁心は、自転・公転（真空）回転ミキサー、マッフル炉を用いて混合・攪拌し、焼成することで作製した。表 vi.1, 図 vi.1 に磁性粉末／エポキシ樹脂磁心の作製工程およびコンポジットマテリアルスラリーの焼成条件を示し, 図 vi.2 に磁性粉末／BT レジン磁心の作製工程およびコンポジットマテリアルパウダーの焼成条件を示す。

表 vi.1 磁性粉末／エポキシ樹脂磁心の作製工程

1) コンポジットマテリアルスラリー作製	自転・公転（真空） 回転ミキサー （ARV-310LED : 株式会社 THINKY）	[樹脂のみ] 自転 500 rpm 公転 250 rpm (30 s. in air) [コンポジットマテ リアルスラリー] 自転 500 rpm 公転 250 rpm (30 s. in air) 自転 1000 rpm 公転 500 rpm (2 min. in vacuum : 0.6 kPa)	<ul style="list-style-type: none"> カルボニル鉄粉鉄系メタルコンポジット磁心 鉄系アモルファス合金粉鉄系メタルコンポジット磁心 多粒度分布鉄系アモルファス合金粉鉄系メタルコンポジット磁心
2) ポストバーク	マッフル炉 （KDF-009G : デンケン・ハイデン タル株式会社）	図 vi.1 参照	
3) 研磨			研磨紙 （#100, #800, #2000 : 三共理科株式会社）

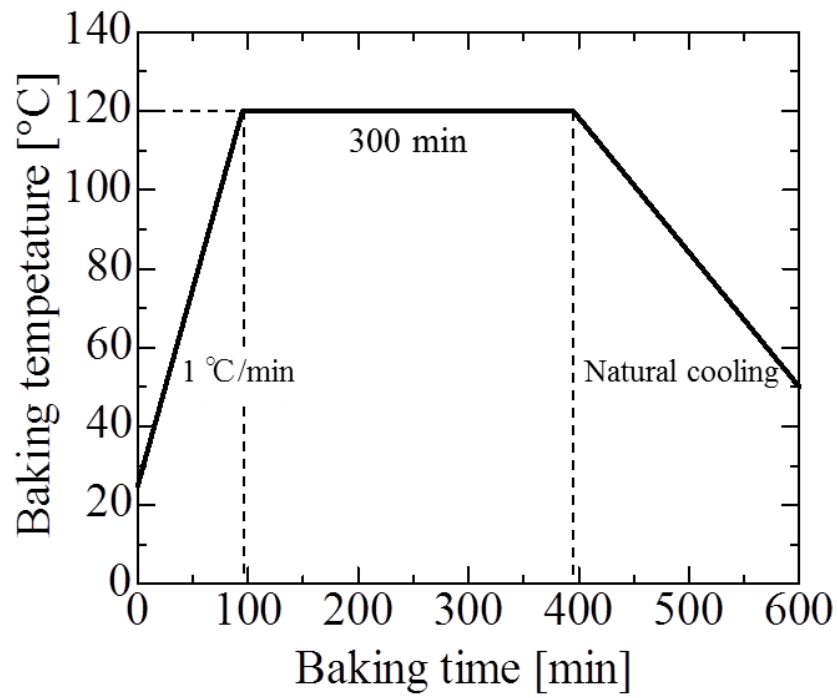


図 vi.1 コンポジットマテリアルスラリーの焼成条件

表 vi.2 磁性粉末／エポキシ樹脂磁心の作製工程

1) コンポジット マテリアル パウダー作製	自転・公転（真空） 回転ミキサー （ARV-310LED： 株式会社 THINKY）	[コンポジットマ テリアルパウダー] 自転 500 rpm 公転 250 rpm （30 s. in air） 自転 1000 rpm 公転 500 rpm （2 min. in vacuum： 0.6 kPa）	• シリカコートカル ボニル鉄粉鉄系メ タルコンポジット 磁心
2) ポストベーク	小型熱プレス機 （HC300-01： アズワン株式会社）	図 vi.2 参照	プレス成形 2 MPa, 120 min

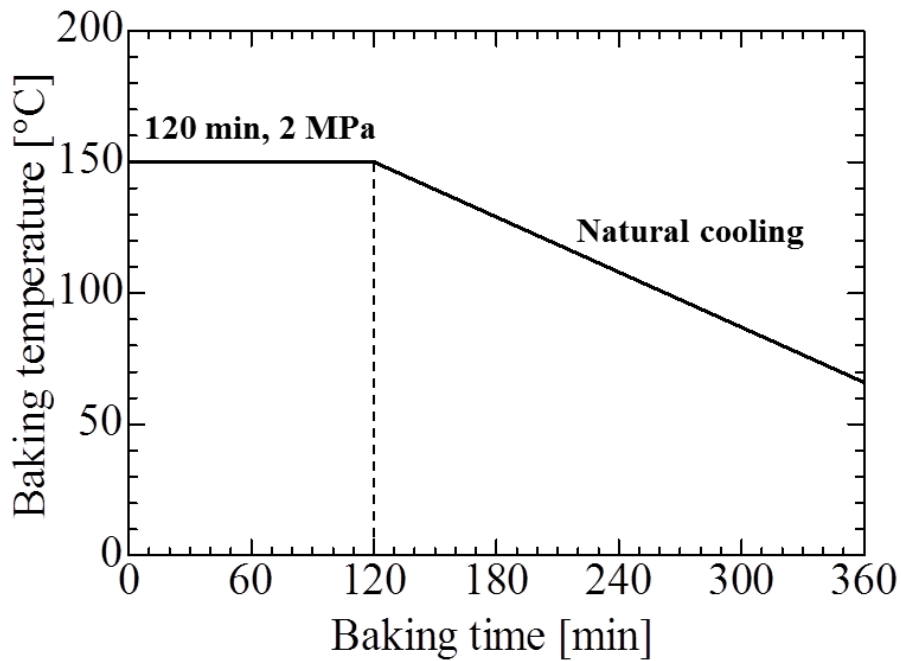


図 vi.2 コンポジットマテリアルパウダーの焼成条件

付録 vii 多粒度分布鉄系メタルコンポジット磁心用

12.8 μm -鉄系アモルファス合金粉

3.6 節で述べた多粒度分布鉄系メタルコンポジット磁心用 12.8 μm -EPSON ATMIX 社製鉄系アモルファス合金粉（以下、Fe-AMO 合金粉）の諸特性について述べる。

vii.1 鉄系アモルファス合金粉の仕様

水アトマイズ法で製造される金属粉末の粒度分布はほぼ正規分布に近く、メッシュサイズの異なる篩によって粗大粒子、中サイズ粒子、微細粒子のように数段階の分級処理によってサイズ分けされる。多粒度分布鉄系メタルコンポジット磁心の間隙に 2.4 μm -EPSON ATMIX 社の Fe-AMO 合金粉末を用いるため、大きな粒子にはメディアン径 12.8 μm の粉末を採用した。

表 vii.1 にメディアン径 12.8 μm の Fe-AMO 合金粉の仕様を示し、図 vii.1 にメディアン径 12.8 μm の Fe-AMO 合金粉の粒度分布を示す。Fe-AMO 合金粉は Fe-Si-B-Cr-C 五元系合金粉である。なお、磁歪定数は製造メーカーである EPSON ATMIX 社から公表されていないが、合金組成から 10 ppm オーダーであると予想される。

表 vii.1 メディアン径 12.8 μm の鉄系アモルファス合金粉の仕様

Composition wt.%	87.83Fe-6.59Si-2.54B-2.53Cr-0.51C
Mean diameter	12.8 μm
Saturation magnetization	1.25 T (142 emu/g), measured using VSM
Powder coercive force	200 A/m (2.5 Oe) measured using Coercivity-Meter
Powder resistivity	1.3 $\mu\Omega \cdot \text{m}$

vii.2 鉄系アモルファス合金粉の観察

図 vii.2 に Fe-AMO 合金粉の電界放出型走査電子顕微鏡 (Field Emission-Scanning Electron Microscope : 以下 SEM) (株式会社日立ハイテクノロジーズ : SU8000) を用いて観察した SEM 像を示す. ほとんどの鉄粒子が球形状であり, 表面はなめらかであることが確認できる.

vii.3 表面酸化鉄系アモルファス合金粉

鉄系アモルファス合金粉への高抵抗被膜形成として表面酸化 Fe-AMO 合金粉を作製した結果について述べる. また, Fe-AMO 合金粉は熱処理により構造緩和による保磁力の低減が期待される. Fe-AMO 合金粉末の粒子表面の酸化被膜形成および保磁力低減の両者を両立する大気中熱処理について述べる.

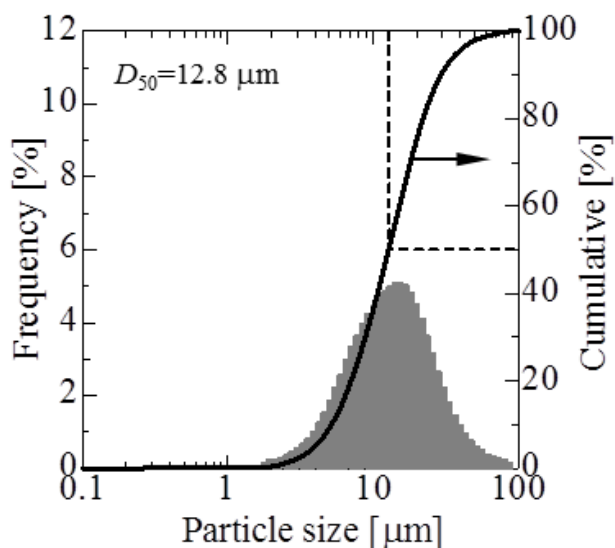


図 vii.1 鉄系アモルファス合金粉の粒度分布

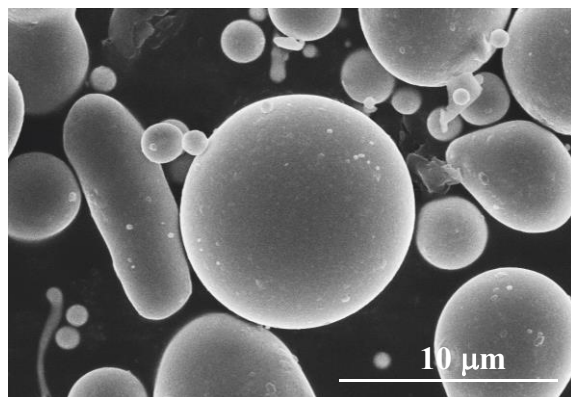


図 vii.2 鉄系アモルファス合金粉の SEM 像

(1) 表面酸化鉄系アモルファス合金粉の観察

図 vii.3 に鉄系アモルファス合金粉の断面透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope : 以下 TEM) (日本電子株式会社 : JEM-2010) 像を示す. 図 vii.3 より, Fe-AMO 合金粉表面には約 10 nm の Fe-Si-O のガラス相が形成されていることが確認できる.

(2) 表面酸化鉄系アモルファス合金粉の粉末保磁力

表面酸化 Fe-AMO 合金粉の粉末保磁力について述べる. 図 vii.4 に 2.4 μm と同様に熱処理時間を 3 h とし, 熱処理温度を変化させた際の粉末保磁力を示す. 図 vii.4 より, 400°C 以下の熱処理では構造緩和による保磁力の低減の効果がみられ, 保磁力が 54 A/m (0.675 Oe) まで減少する. しかし, 400°C 以上の熱処理温度では, 結晶化による結晶磁気異方性の発現と結晶粒界における磁壁のピンニング効果により保磁力が増大する. これより, 構造緩和による保磁力の低減の観点から 12.8 μm -表面酸化 Fe-AMO 合金粉の熱処理条件は熱処理温度 400°C, 熱処理時間 3 h とした.

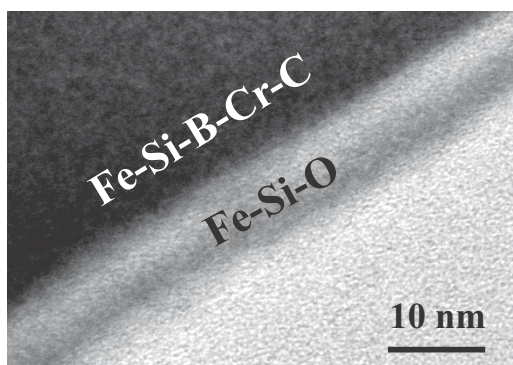


図 vii.3 鉄系アモルファス合金粉の断面 TEM 像

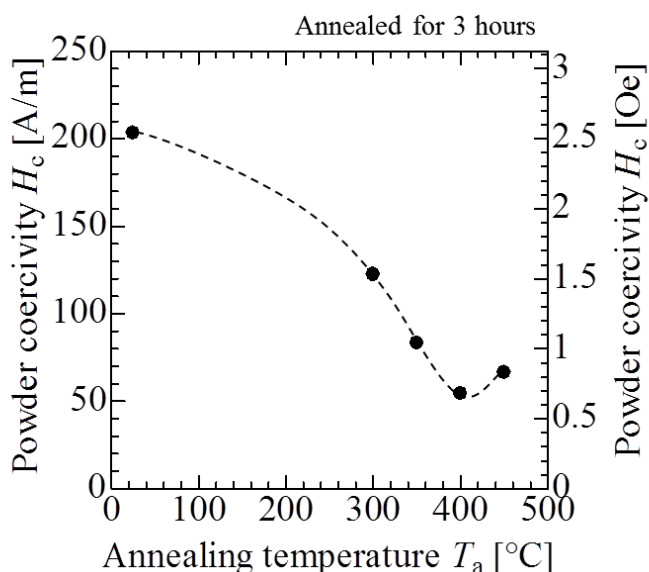


図 vii.4 表面酸化鉄系アモルファス合金粉の保磁力の熱処理温度依存性

付録 viii LLC 共振トランスの設計方法

LLC 共振型 DC-DC コンバータに使用されるトランスの設計方法について述べる。設計手順は以下の通りである。

- ①トランスの巻数比 a を算出する
- ②一次側巻線の最小巻数 $N_{1\min}$ を算出する
- ③ $N_{1\min}$ から一次側巻線の巻数 N_1 を決定する
- ④一次側巻線の巻数と巻数比から二次側巻線 N_2 を決定する

まず、トランスの巻数比の求め方について述べる。トランスの巻数比は、LLC 共振型 DC-DC コンバータの電圧ゲインから求める事ができる。(viii.1)式に巻数比 a を求める式を示す。

$$a = \frac{V_i}{2V_o} G_{\min} \quad (\text{viii.1})$$

(viii.1)式より、巻数比 a は LLC 共振型 DC-DC コンバータの入力電圧 V_i [V]，出力電圧 V_o [V]，最小の電圧ゲイン G_{\min} で決めることができる。また 最小の電圧ゲイン G_{\min} は、巻線抵抗を考慮すると LLC 共振型 DC-DC コンバータの動作領域は昇圧モードの領域である電圧ゲインのピークから共振周波数 f_0 の間の周波数で動かすため、共振周波数時が最小の電圧ゲインである。

次に、一次巻線の巻数 N_1 の求め方について述べる。一次巻線の巻数 N_1 の求めるには一次側巻線の最小巻数 $N_{1\min}$ を求める必要がある。一次側巻線の最小巻数 $N_{1\min}$ とは、トランスに使用するコアの磁気飽和を防ぐために最低巻かなければならない巻数のことであり、式(viii.2)より求める事ができる^[1]。

$$N_{1\min} = \frac{V_i D_i}{2B_m A_c f_{\min}} \quad (\text{viii.2})$$

$N_{1\min}$ は、LLC 共振型 DC-DC コンバータの入力電圧 V_i ，インバータ出力のパルス電圧のデューティ比 D_i ，磁心材料の最大磁束密度 B_{\max} [T]，コアの断面積 A [m²]，最低駆動周波数 f_{\min} [Hz]，によって決まる。(viii.2)式で求めた $N_{1\min}$ より大きくなるように一次側巻線の巻数 N_1 を決める。

最後に、二次側巻線の巻数 N_2 の求め方について述べる。二次側巻線の巻数 N_2 は、巻数比 a と一次側巻線の巻数 N_1 より、(viii.3)式を用いて求める。

$$N_1 = aN_2 \quad (\text{viii.3})$$

本研究で作製する LLC 共振型 DC-DC コンバータは，入力電圧 48 V，出力電圧 24 V，出力電力 120 W，スイッチング周波数を 4-7 MHz とした．また，コンバータの動作領域を電圧ゲインのピークから共振周波数の間にするために最小の電圧ゲインを 1.3，インバータ出力のパルス電圧のデューティ比を 0.5，磁心材料の最大磁束密度を 20 mT，磁心材料の断面積を 35.2 mm^2 とすると巻数比 a と一次側巻線の最小巻数 $N_{1\min}$ は表 viii.1 のようになる．

表 viii.1 LLC 共振型 DC-DC コンバータの仕様に基づいた巻数比と最小巻数

入力電圧 V_i	48 V
出力電圧 V_o	24 V
出力電力 P_o	120 W
スイッチング周波数 f_s	4-7 MHz
最小電圧ゲイン G_{\min}	1.3
デューティ比 D_i	0.5
最大磁束密度 B_m	20 mT
磁心材料の断面積 A_c	35.2 mm^2
巻数比 a	1.3
一次側巻線の最小巻数 $N_{1\min}$	4.3

参考文献

- [1] IRS2795(1,2) コントロール IC を用いた LLC 共振型ハーフブリッジ・コンバータの設計
<https://www.infineon.com/dgdl/AN-1160J.pdf?fileId=5546d46256fb43b301574c5eb7f37bc0>,
 accessed on Jan. 16, 2018

研究業績

査読論文

審査付発表論文：4編

(レフェリー制のある学術雑誌)

- [1] Kanako Sugimura, Yuki Miyajima, Makoto Sonehara, Toshiro Sato, Fumitaka Hayashi, Nobuyuki Zettsu, Katsuya Teshima, Hideaki Mizusaki, “Formation of high electrical-resistivity thin surface layer on carbonyl-iron powder (CIP) and thermal stability of nanocrystalline structure and vortex magnetic structure of CIP”, AIP Advances, Vol. 6, No. 5, 055932 (May 2016)
- [2] Kanako Sugimura, Daisuke Shibamoto, Naoki Yabu, Tatsuya Yamamoto, Makoto Sonehara, Toshiro Sato, Tsutomu Mizuno, Hideaki Mizusaki, “Surface-Oxidized Amorphous Alloy Powder/Epoxy-Resin Composite Bulk Magnetic Core and Its Application to Megahertz Switching LLC Resonant Converter”, IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, Vol. 53, No. 11, 2801406 (Nov. 2017)
- [3] Kanako Sugimura, Naoki Yabu, Makoto Sonehara, Toshiro Sato, “Novel Method for Making Surface Insulation Layer on Fe-Based Amorphous Alloy Powder by Surface-Modification Using Two-Step Acid Solution Processing”, IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, Vol. 54, No. 11, 2801805 (Nov. 2018)
- [4] Naoki Yabu, Kanako Sugimura, Makoto Sonehara, Toshiro Sato, “Fabrication and Evaluation of Composite Magnetic Core Using Iron-Based Amorphous Alloy Powder With Different Particle Size Distributions”, IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, VOL. 54, NO. 11, 2801605 (Nov. 2018)

学位論文のテーマに直接関係しない発表論文：3編

(レフェリー制のある学術雑誌及び国際会議発表論文)

- [1] 佐藤紘介, 杉村佳奈子, 佐藤敏郎, 曾根原誠, 竹内英樹, “表面酸化カルボニル鉄粉メタルコンポジット磁心トランスの試作とフライバックコンバータへの応用”, 日本磁気学会論文特集号-Transaction of the Magnetics Society of Japan (Special Issues), Vol. 1, No. 1, pp. 44-52 (Jan. 2017)

- [2] Satoshi Mori, Takeshi Mitsuoka, Kanako Sugimura, Ryosuke Hirayaha, Makoto Sonehara, Toshiro Sato, Nobuhiro Matsushita, “Core-shell structured Mn-Zn-Fe ferrite/Fe-Si-Cr particles for magnetic composite cores with low loss”, Advanced Powder Technology, Vol. 29, No. 6, pp.1481–1486 (June 2018)
- [3] Tatsuya Yamamoto, Yasuyuki Konno, Kanako Sugimura, Toshiro Sato, Yinggang Bu, Tsutomu Mizuno, “Loss Reduction of LLC Resonant Converter using Magnetocoated Wire”, IEEE Journal of Industry Applications, Vol. 8, No. 1, pp.51-56 (Jan. 2019)

口頭発表：35 件

筆頭：14 件

- [1] 杉村佳奈子, 矢崎耕平, 曾根原誠, 佐藤敏郎, 島津進, “SUS304 鋼管のレーザ溶接継手における渦電流探傷シミュレーション”, 平成 26 年 電気学会基礎・材料・共通部門大会, 22-B-a2-1 (2014.08)
- [2] 杉村佳奈子, 林文隆, 手嶋勝弥, 大石修治, 曾根原誠, 佐藤敏郎, “エネルギー高効率変換用鉄心材料の作製”, 平成 26 年 4 大学連携若手研究者育成研究会, 1-10 (2014.11)
- [3] 杉村佳奈子, 林文隆, 曾根原誠, 佐藤敏郎, 手嶋勝弥, “鉄系メタルコンポジット鉄心材料用カルボニル鉄粉表面のシリカ形成に関する検討”, 平成 27 年 電気学会全国大会, 2-147 (2015.03)
- [4] 杉村佳奈子, 宮嶋優希, 林文隆, 曾根原誠, 佐藤敏郎, 是津信行, 手嶋勝弥, “鉄系メタルコンポジット鉄心材料用カルボニル鉄粉の高抵抗皮膜形成に関する基礎検討”, 第 39 回 日本磁気学会学術講演会, 11aB-2 (2015.09)
- [5] 杉村佳奈子, 林文隆, 佐藤敏郎, 曾根原誠, “鉄系金属微粒子／樹脂複合材料鉄心用高抵抗皮膜付カルボニル鉄粉の作製と特性評価”, 平成 27 年 東北大学スピニクス特別研究会, 15-5-23 (2015.11)
- [6] 杉村佳奈子, 上野敦也, 柴本大輔, 平山涼介, 曾根原誠, 佐藤敏郎, “カルボニル鉄／エポキシコンポジット鉄心インダクタの試作と GaN パワーデバイス MHz 帯スイッチング DC-DC コンバータへの適用”, マグネティック研究会, MAG-15-167 (2015.11)
- [7] 杉村佳奈子, 佐藤敏郎, 曾根原誠, “カルボニル鉄粉の微結晶構造とボルテックス磁気構造の熱履歴変化”, 平成 27 年度 応用物理学会 北陸・信越支部 学術講演会, B12 (2015.12)

- [8] Kanako Sugimura, Atsuya Ueno, Daisuke Shibamoto, Kosuke Sato, Makoto Sonehara, Toshiro Sato, “Surface-oxidized Carbonyl-iron powder/epoxy composite bulk magnetic core and its application to a MHz switching buck dc-dc converter”, Joint MMM-Intermag Conference 2016, AX-04 (2016. 01)
- [9] Kanako Sugimura, Yuki Miyajima, Fumitaka Hayashi, Makoto Sonehara, Toshiro Sato, Nobuyuki Zettsu, Katsuya Teshima, Hideaki Mizusaki, “Formation of high electrical-resistivity thin surface layer on Carbonyl-iron powder (CIP) and thermal stability of nanocrystalline structure and curling magnetic structure of CIP”, Joint MMM-Intermag Conference 2016, DR-03 (2016. 01)
- [10] 杉村佳奈子, 上野敦也, 柴本大輔, 平山涼介, 佐藤紘介, 曾根原誠, 佐藤敏郎, 金沢秀一, 水寄英明, “鉄系メタルコンポジット磁心インダクタを用いた1MHzスイッチング電源の開発”, JPCA Show 2016(第46回国際電子回路産業展), AP08 (2016. 06)
- [11] 杉村佳奈子, 平山涼介, 水寄英明, 曾根原誠, 佐藤敏郎, “鉄系メタルコンポジット鉄心材料用アモルファス合金粉の酸化被膜形成に関する基礎検討”, 平成28年 電気学会A部門大会, 5-B-p2-2 (2016. 09)
- [12] Kanako Sugimura, Daisuke Shibamoto, Naoki Yabu, Tatsuya Yamamoto, Makoto Sonehara, Toshiro Sato, Tsutomu Mizuno, Hideaki Mizusaki, “Surface-Oxidized Amorphous Alloy Powder/Epoxy-Resin Composite Bulk Magnetic Core and Its Application to Megahertz Switching LLC Resonant Converter,” Intermag Conference 2017, BU-05 (2017. 04)
- [13] Kanako Sugimura, Naoki Yabu, Makoto Sonehara, Toshiro Sato, “Novel making method of high resistive surface layer of Fe-based amorphous alloy powder by surface-modification”, Intermag Conference 2018, BB-05 (2018. 04)
- [14] 杉村佳奈子, 藪直希, 曾根原誠, 佐藤敏郎, “鉄系メタルコンポジット鉄心材料用酸溶液処理表面修飾によるシリカ被膜付アモルファス合金粉の作製と特性評価”, 第30回「電磁力関連のダイナミクス」シンポジウム, 1-1_02 (2018. 05)

連名：21件

- [1] 矢崎耕平, 杉村佳奈子, 曾根原誠, 佐藤敏郎, 島津進, “渦電流センサによるSUS304鋼管レーザー溶接継手の内部欠陥検出評価”, 第38回 日本磁気学会学術講演会, 2aC-5 (2014. 09)
- [2] 上野敦也, 杉村佳奈子, 曾根原誠, 佐藤敏郎, 佐藤紘介, “カルボニル鉄／エポキシ複合材料バルクコアインダクタを用いた1 MHzスイッチング降圧DC-DCコンバータの特性評価”, 第39回 日本磁気学会学術講演会, 10pC-11 (2015. 09)

- [3] 上野敦也, 杉村佳奈子, 曾根原誠, 佐藤敏郎, 佐藤紘介, “カルボニル鉄／エポキシ複合材料磁心コアインダクタを用いた1 MHzスイッチング降圧DC-DCコンバータの特性評価”, 平成27年 電気学会基礎・材料・共通部門大会, 18-B-p1-6 (2015. 09)
- [4] 柴本大輔, 上野敦也, 杉村佳奈子, 平山涼介, 佐藤紘介, 佐藤敏郎, 曾根原誠, “鉄系メタルコンポジット磁心カップルドインダクタの試作と5V-1V・30A, 1MHz降圧DC-DCコンバータへの適用”, リニアドライブ・マグネティックス合同研究会, MAG-16-41, LD-16-33 (2016. 06)
- [5] 山本達也, 杉村佳奈子, 佐藤敏郎, 卜穎剛, 水野勉, 山口豊, 狩野知義, “磁性めっき線と鉄系メタルコンポジット鉄心を用いたLLC共振形コンバータの検討”, リニアドライブ・マグネティックス合同研究会, MAG-16-050, LD-16-042 (2016. 06)
- [6] 佐藤紘介, 杉村佳奈子, 佐藤敏郎, 曾根原誠, “鉄系メタルコンポジット磁心トランスを用いたフライバックコンバータの試作と特性評価”, マグネティックス研究会, MAG-16-112 (2016. 08)
- [7] 森智史, 光岡健, 杉村佳奈子, 平山涼介, 佐藤敏郎, 曾根原誠, 松下伸広, “フェライトめっきを用いた高周波用途向け軟磁性材料の開発”, マグネティックス研究会, MAG-16-116 (2016. 08)
- [8] 佐藤紘介, 杉村佳奈子, 佐藤敏郎, 曾根原誠, “表面酸化鉄系メタルコンポジット磁心トランスの試作とフライバックコンバータへの応用”, 第40回日本磁気学会学術講演会, 5pD-13 (2016. 08)
- [9] 平山涼介, 杉村佳奈子, 山本達也, 上野敦也, 佐藤敏郎, 曾根原誠, 水野勉, 水寄英明, “表面酸化アモルファス合金粉／エポキシ樹脂複合材料磁心トランスの試作とMHzスイッチングLLC共振コンバータへの適用”, マグネティックス研究会, MAG-16-240 (2016. 12)
- [10] 土橋知弥, 山本達也, 茶位祐樹, 金野泰之, 杉村佳奈子, 佐藤敏郎, 卜穎剛, 水野勉, “磁性粉のパラメータが磁性コンポジット材料の磁気特性に与える影響”, マグネティックス研究会, MAG-17-006 (2017. 02)
- [11] 山本達也, 金野泰之, 土橋知弥, 杉村佳奈子, 佐藤敏郎, 卜穎剛, 水野勉, “磁性塗布線と鉄系メタルコンポジット磁心を用いたLLC共振形コンバータの検討”, マグネティックス研究会, MAG-17-019 (2017. 02)
- [12] 菱田佳世子, 杉村佳奈子, 佐藤敏郎, 曾根原誠, “サブミクロンアモルファス磁性微粒子合成の基礎検討”, 電気学会東海支部学生発表会, WYR16-01-02 (2017. 01)

- [13] Tatsuya Yamamoto, Yasuyuki Konno, Tomoya Dobashi, Kanako Sugimura, Toshiro Sato, Yinggang Bu, Tsutomu Mizuno, “LLC Resonant Converter Using Magnetocoated Wire and Iron-Based Metal Composite Core.”, InterMag Conference 2017, CD-05 (2017. 04)
- [14] 菱田佳世子, 杉村佳奈子, 佐藤敏郎, 曾根原誠, “サブミクロンFe-Co-B三元系アモルファス磁性微粒子の合成”, 第78回 応用物理学会秋季学術講演会, 8a-C24-1 (2017.09)
- [15] 藪直希, 杉村佳奈子, 佐藤敏郎, 曾根原誠, “酸溶液処理表面修飾によるFe系アモルファス合金粉の高抵抗被膜形成”, 第41回 日本磁気学会学術講演会, 21pC-8 (2017. 09)
- [16] 藪直希, 杉村佳奈子, 佐藤敏郎, 曾根原誠, 水寄英明, “酸溶液処理表面修飾による高抵抗被膜付Fe系アモルファス合金粉の作製と特性評価”, マグネティックス研究会, MAG-17-156 (2017. 11)
- [17] 藪直希, 杉村佳奈子, 柴本大輔, 稲垣悠太郎, 植田大輝, 曾根原誠, 佐藤敏郎, “異なる粉末粒度分布を持つFe系アモルファス合金粉を用いたコンポジット磁心の作製と評価”, マグネティックス研究会, MAG-17-200 (2017. 11)
- [18] Naoki Yabu, Kanako Sugimura, Makoto Sonohara and Tshiro Sato, “Fabrication and evaluation of composite magnetic core using iron-based amorphous alloy powder with different particle-size distribution”, InterMag2018, AV-04 (2018. 04)
- [19] 藪直希, 杉村佳奈子, 曾根原誠, 佐藤敏郎, “粒度分布の異なる2種のFe系アモルファス合金混合粉末を用いた複合材料の作製と特性評価”, 第30回「電磁力関連のダイナミクス」シンポジウム, 1-1_03 (2018. 05)
- [20] 藪直希, 杉村佳奈子, 曾根原誠, 佐藤敏郎, “2段階酸溶液処理表面改質によるSi含有Fe基合金粉への高抵抗被膜形成”, 電気学会マグネティックス/リニアドライブ合同研究会, MAG-18-074/LD-18-047 (2018. 08)
- [21] 稲垣悠太郎, 杉村佳奈子, 藪直希, 佐藤敏郎, 曾根原誠, “鉄系金属微粒子へのシリカコートに関する基礎検討”, 第42回日本磁気学会学術講演会, 13aC-11 (2018.09)

特許：2件

- [1] 曾根原誠, 矢崎耕平, 佐藤敏郎, 杉村佳奈子, 島津進, “渦電流検査装置”, 特開 2016-38270 (2016. 03)
- [2] 曾根原誠, 佐藤敏郎, 村上泰, 杉村佳奈子, “磁心材料及びその製造方法”, 特開 2018-37562 (2018. 03)
- [3] 佐藤敏郎, 曾根原誠, 杉村佳奈子, 藪直樹, “SiO₂ 含有被膜を備えた Si 含有 Fe 基合金粉及びその製造方法”, 特願 2017-151599 (2017. 08)

受賞：2件

[1] IEEE Magnetics Society Shin-etsu Chapter Best Student Presentation Award

杉村佳奈子，林文隆，佐藤敏郎，曾根原誠，“鉄系金属微粒子／樹脂複合材料鉄心用高抵抗皮膜付カルボニル鉄粉の作製と特性評価”，平成27年 東北大学スピニクス特別研究会，15-5-23 (2015.11)

[2] 電気学会マグネティックス技術委員会研究奨励賞

杉村佳奈子，上野敦也，柴本大輔，平山涼介，曾根原誠，佐藤敏郎，“カルボニル鉄／エポキシコンポジット鉄心インダクタの試作と GaN パワーデバイス MHz 帯スイッチング DC-DC コンバータへの適用”，マグネティックス研究会，MAG-15-167 (2015.11)

謝辞

信州大学工学部電子情報システム工学科教授 佐藤敏郎 氏には、本研究を遂行するにあたり終始懇切なる御助言と御指導および御鞭撻を賜った。ここに、心より感謝と敬意の意を申し上げる次第である。

信州大学工学部電子情報システム工学科准教授 曾根原誠 氏には、本研究に対し日頃より懇切なる御指導および御助言を賜った。ここに、心より感謝と敬意の意を申し上げる次第である。

信州大学工学部電子情報システム工学科教授 水野勉 氏には、本研究に対し有益なる御助言を賜り、また査読をして頂いた。ここに、深く感謝と敬意の意を申し上げる次第である。

信州大学工学部電子情報システム工学科准教授 宮地幸祐 氏には、本研究に対し有益なる御助言を賜り、また査読をして頂いた。ここに、深く感謝と敬意の意を申し上げる次第である。

大阪大学工学研究科教授 舟木剛 氏には、本研究に対し有益なる御助言を賜り、また査読をして頂いた。ここに、深く感謝と敬意の意を申し上げる次第である。

信州大学工学部物質化学科准教授 林文隆 氏には、本研究を遂行するにあたり、CIP 表面へのシリカコーティング技術の御指導および御助言を賜った。ここに、心より感謝と敬意の意を申し上げる次第である。

信州大学先鋭領域融合研究群環境・エネルギー材料科学研究所教授 手嶋勝弥 氏、教授 是津信行 氏には、本研究を遂行するにあたり、CIP 表面へのシリカコーティング技術の御指導および御助言を賜った。ここに、心より感謝と敬意の意を申し上げる次第である。

信州大学繊維学部化学・材料学科教授 村上泰 氏には、本研究を遂行するにあたり、磁性粉末へのシリカコーティング、シリカコーティング磁性粉末を用いた磁心材料の作製および磁心材料の非磁性樹脂の選定について御指導および御助言を賜った。ここに、心より感謝と敬意の意を申し上げる次第である。

信州大学工学部電子情報システム工学科准教授 番場教子 氏および平成 27 年度信州大学大学院理工学系研究科修士課程を修了された児玉智哉 氏には、本研究を遂行するにあたり、表面酸化カルボニル鉄粉へのボールミルについて御指導および御助言を賜った。ここに、心より感謝と敬意の意を申し上げる次第である。

大阪大学工学研究科助教 井瀨貴章 氏には、本研究の開発材料の有用性の実証に対し有益なる御助言を賜った。ここに、深く感謝と敬意の意を申し上げる次第である。

信州大学工学部電子情報システム工学科研究員 南澤俊孝 氏には、本研究を遂行するにあたり、多大な御助言および御厚情を賜った。ここに、心より感謝と敬意の意を申し上げる次第である。

TDK 株式会社 技術本部 材料開発センター 安原克志 氏、小枝真仁 氏、吉留和宏 氏には、本研究を遂行するにあたり、CIP の熱履歴特性の評価に対し手厚い御指導および御助言を賜った。ここに、心より感謝と敬意の意を申し上げる次第である。

National University of Ireland, Galway Electrical & Electronic Engineering Dr. Duffy Meave, Prof. W. Gerard Hurley ならびに Power Electronics Research Center の皆様には、本研究の開発材料の有用性の実証のための回路および磁気部品の設計に対し有益なる御助言と御厚情を賜った。ここに、深く感謝と敬意の意を申し上げる次第である。

長野県工業技術総合センター 精密・電子・航空技術部門 電子部 佐藤紘介 氏には、本研究を遂行するにあたり、回路設計技術や評価技術に対し手厚い御指導および御助言を賜った。ここに、心より感謝と敬意の意を申し上げる次第である。

長野県工業技術総合センター 精密・電子・航空技術部門 加工部 水寄英明 氏には、本研究を遂行するにあたり、表面酸化 CIP の XPS 評価に対し手厚い御指導および御助言を賜った。ここに、心より感謝と敬意の意を申し上げる次第である。

株式会社トーキン 材料研究開発本部 佐々木淳 氏、大島亜希子 氏には、本研究を遂行するにあたり、磁性粉末の粉体抵抗評価に対し手厚い御指導および御助言を賜った。ここに、心より感謝と敬意の意を申し上げる次第である。

信州大学工学部基盤研究支援センター長野(工学)分室 山上朋彦 氏、菊池理佳 氏、井上淳期 氏には、本研究を遂行するにあたり、磁性粉の分析に対し手厚い御指導および御助言を賜った。ここに、心より感謝と敬意の意を申し上げる次第である。

信州大学工学部カーボン科学研究所 小畑美智子 氏には、本研究を遂行するにあたり、磁性粉末の XPS 評価に対し手厚い御指導および御助言を賜った。ここに、心より感謝と敬意の意を申し上げる次第である。

信州大学繊維学部化学・材料学科村上研究室 小林正美 氏には、本研究を遂行するにあたり、シリカコーティング磁性粉末への疎水化处理、シリカコート磁性粉末を用いた磁心材料の作製および磁心材料の非磁性樹脂の選定について御指導および御助言を賜った。ここに、心より感謝と敬意の意を申し上げる次第である。

信州大学大学院総合医理工学研究科特任教授 宮入圭一 氏には、本研究に対し有益なる御助言を賜った。ここに、深く感謝と敬意の意を申し上げる次第である。

公益社団法人長野県テクノ財団 ナノテク・国際連携センター コーディネータ 高橋昌彦 氏には、本研究に関連するプロジェクトを遂行するにあたり多大なる御支援および御援助を賜った。ここに、心より感謝と敬意の意を申し上げる次第である。

共同研究者である信州大学大学院総合工学系研究科博士課程3年 山本達也 氏には本研究を進めるにあたり、多大なる御協力を賜った。ここに、深く感謝と敬意の意を申し上げる次第である。

平成27年度大阪大学大学院工学研究科修士課程を修了された 杉木勝哉 氏には、本研究の開発材料の有用性の実証に対し有益なる御助言を賜った。ここに、深く感謝と敬意の意を申し上げる次第である。

共同研究者である平成28年度信州大学大学院理工学系研究科修士課程を修了された上野敦也 氏，平成29年度信州大学大学院総合理工学研究科修士課程を修了された柴本大輔 氏，平山涼介 氏，菱田佳世子 氏，信州大学大学院総合理工学研究科修士課程2年 藪直希 氏，修士課程1年 稲垣悠太郎 氏，植田大輝 氏，応媛 氏，信州大学工学部電気電子工学科4年 藤倉律也 氏には本研究を進めるにあたり、多大なる御協力を賜った。ここに、深く感謝と敬意の意を申し上げる次第である。

同研究室および水野・ト研究室の諸君の御厚意と友情に対し、ここに、心より感謝し、御礼申し上げます次第である。

最後に、信州大学スピンドバイステクノロジーセンター関係者各位の御厚意と御援助に深く御礼申し上げます次第である。

また、本研究は平成26年度信州大学グリーンイノベーション研究支援事業、国立研究開発法人科学技術振興機構(JST)委託事業「研究成果展開事業(スーパークラスタープログラム)」京都地域コアクラスターのサテライトクラスター並びに平成27年度 NEDO-低炭素化社会を実現する次世代パワーエレクトロニクスプロジェクトの支援を得たことを記し、ここに感謝の意を表す。

最後に、本論文の完成には家族の協力が不可欠であり、これまで温かい目で見守り続けてくれた両親に深く感謝申し上げます次第である。

平成31年3月
杉村 佳奈子