Cu-酸化物混合融体のダイナミクスにもとづく電磁気特性の改質プロセッシング

大同大学　大学院機械工学専攻
教授　田中　浩司
（2023 年度 一般研究開発助成 AF-2023206-B2）

キーワード：銅，酸化物，融体，軟磁性材，状態図

１．研究の背景

今後の電動モビリティの普及において，モータなどに用いられる電磁気部品は小型・集積化され，より優れた体積効率が求められる．電磁気回路が小さく複雑になるほど，電流や磁束の短絡が課題となる．積層電磁鋼板のローターでは，短絡磁束を抑制するため Ni-Cr 合金粉末をレーザで溶融浸透させ，部分的に非磁性化する改質技術が報告されている[1)]．しかしながら，厚さ 0.5mm の電磁鋼板において永久磁石の間の数 mm に満たない部分のみを溶融させる必要があり，入熱の制御が難しい．また改質部には強磁性元素の Fe が希釈するため，透磁率が充分低下しないという問題がある[2)]．

さらに非磁性化だけでなく，磁区分割には電気的な絶縁や高抵抗が必要な部分も多く，一般的な軟磁性材において局部的に電磁気を遮断する有効なプロセスは確立されていない．本研究では代表的な軟磁性材であるケイ素鉄を対象として，銅と酸化物の混合融体を局所的に高温反応させることで，透磁率低下と高抵抗化を同時に実現する新しいレーザ改質法を探ろうとするものである．

２．研究の目的

銅と酸化物の組合せとして Cu-CuO 系，Cu-NiO 系，Cu-Fe_2O_3 系を検討した．金属-酸化物系では一般に高温で酸化物がスラグとなり，Cu 液相と分離した 2 液相混合融体となる．図 1 のように，スラグはケイ素鉄の表面で酸素イオンを供給し，酸素分圧に応じてより安定な酸化物種を形成する．したがって標準生成自由エネルギーの小さい CuO や NiO が還元され，ケイ素鉄中の Si が選択酸化されれば，反応面には高抵抗のシリカ（SiO_2）やファイアライト（Fe_2SiO_4）が形成される可能性がある．これにより反応面は Cu の非磁性に加えて，電気抵抗の高い改質層となることが期待される．

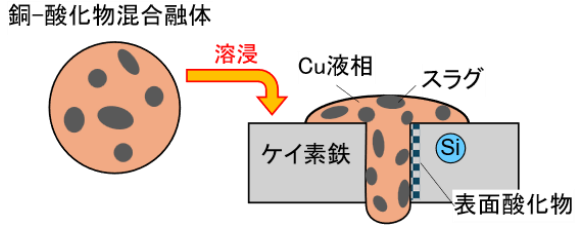


図 1　Cu 液相-スラグ混合融体によるケイ素鉄の表面改質

本稿では以後，Cu 系液相（LCu）とスラグとの混合融体を LCu-slag と表記し，次の 2 点の解明を目的とした研究内容を報告する．なお現時点では改質材の電磁気特性を評価するには至っておらず，助成終了後も 1 年の間，本テーマを継続する．

1)　2 液相分離と所望の酸化物が形成される条件
2)　Cu-酸化物混合融体のケイ素鉄との高温反応

３．実験方法・解析方法

３・１　銅-酸化物系の状態図計算

熱力学計算に FactSage 8.3（計算力学研究センター），データベースには Cu 合金用 FSCoop，酸化物用 FToxid を併用して，LCu と各固体酸化物やスラグとの相平衡を計算した．また純物質データベース FactPS からガス成分として酸素を組み込み，相平衡に対する酸素分圧の影響を評価した．

３・２　銅-酸化物混合圧粉体の作製

水アトマイズ Cu 粉（福田金属箔粉工業 Cu-AtW，粒度-＃250）に，NiO 粉末／Fe_2O_3 粉末（高純度化学研究所，Grade 99.9%，粒径約 5 μm）を所定量混合し，金型を用いて直径 7 mmの錠剤形状もしくは 3×15 mmの矩形状に圧縮成形した（以後，圧粉体）．一方，軟磁性材としてケイ素鉄（東北特殊鋼 MES3F，Fe-2.92mass%Si）を選定し，直径 17.5×厚さ 2mm の円板や厚さ 3 mmの平板に加工して用いた．

３・３　ケイ素鉄との高温反応実験

皿状に加工したケイ素鉄円板上に錠剤型圧粉体を設置し，Ar 雰囲気のステンレス容器内で，集光赤外線により最高 1450℃まで加熱した．容器内の酸素分圧 pO_2 は未測定ながら，置換操作により 10^{-4} atm 以下と想定される．加熱速度は 100℃/分，800℃以上は 60℃/分とし，1000℃以上は 25℃/分として 10fps で溶融状態の観察・録画を行った．加熱後は凝固物とケイ素鉄との界面に注目して，断面の SEM 観察と EDS 定量分析を行った．

３・４　レーザ加熱によるケイ素鉄への溶浸実験

図 2 のように，2 枚のケイ素鉄平板にスペーサをはさんで一定幅の間隙を設け，レーザによる LCu-slag の溶浸実験を行った．ここでは非磁性層となる溶浸層に Fe が残留しないよう，NiO を混合した Cu-20%NiO の矩形圧粉体を用いた．アルミ容器内に図 2 の試験台を設置し，間隙に沿って圧粉体を置いて N_2 ガスで置換した後，石英窓を通じ

て波長 800nm，出力 400W の半導体レーザを 120mm/分で走査照射した．加熱後の試験片は断面から溶浸深さを測定するとともに，同様にして溶浸凝固部とケイ素鉄との界面に注目した観察・分析を行った．

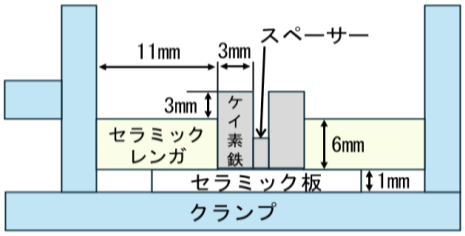


図 2　ケイ素鉄間隙へのレーザ溶浸を試みた実験台

4．実験・解析結果

4・1　Cu-X-O 系に現れる液相とスラグの 2 液相分離

LCu-slag は Cu と固体酸化物の混合物を加熱溶融させて作製する．この時，酸化物が還元されて酸素が放出されないよう，雰囲気中の酸素分圧 pO_2 に注意する必要がある．酸化物を添加しない純 Cu の場合，比較的 pO_2 が高ければ Cu_2O や CuO が形成されるが，高温では還元されやすくスラグを作らないため LCu 中の酸化物を保持できない．したがって，ケイ素鉄との界面では，LCu のみが溶浸して Fe-Cu 合金層を形成することになる．

図 3(a)，(b)はそれぞれ Cu＋40mol%NiO，Cu＋15mol% Fe_2O_3 混合物の温度 T と pO_2 に対する平衡相を示した計算状態図である．各酸化物から放出できる O イオンのモル分率はいずれも 40mol%となる．まず NiO 混合物では 1300℃以上で NiO が還元されやすいが，pO_2 = 10^{-6} atm 以上であれば LCu 中で安定であり，さらに pO_2 が高い雰囲気でスラグに変化する（溶融する）．つまり LCu-slag 状態は，大気中～10^{-2} atm で 1700℃近い高温で得られる．

これに対して Fe_2O_3 混合物は低 pO_2 側で広く FeO や Fe_3O_4 として安定で，pO_2 = 10^{-6} atm から大気圧まで，pO_2 が高いほど低温でスラグになることが分かる．つまり Fe 酸化物を混合すれば，種々の加熱手段で LCu-slag 状態を得やすいと予想される。そこで以下では，Cu＋Fe_2O_3 混合物の溶融挙動ならびにケイ素鉄との高温反応を調査した．

4・2　Cu-Fe_2O_3 混合物の溶融挙動

図 4(a)～(f)に，Cu＋10%Fe_2O_3 の圧粉体を，ケイ素鉄上で 1350℃まで加熱した時の外観観察結果を温度順に示す．Ar 雰囲気の pO_2 が 10^{-4} atm 程度とすると，図 3(b)の計算状態図で 15%　Fe_2O_3 の混合物は約 1120℃以上で LCu（Liquid）＋slag となっており，写真の温度域では 2 液相分離が観察できるはずである．

図中に LCu から分離したスラグらしき液相を白△で示した．(b)1162℃で試料の端部から溶出した液相中に黒い液滴が見え始め，(d)1171℃までの 30s の間に合体して大きな液滴に成長している．最終的にスラグはひとつにまとまって，(f)1200℃を超えると溶融途中の試料から遊離した．この後はあまりスラグを判別できなくなったが，次の断面観察から推定すると，スラグはケイ素鉄皿の内側面に沿って運動し，一部が底面に回りこんだものと考えられる．

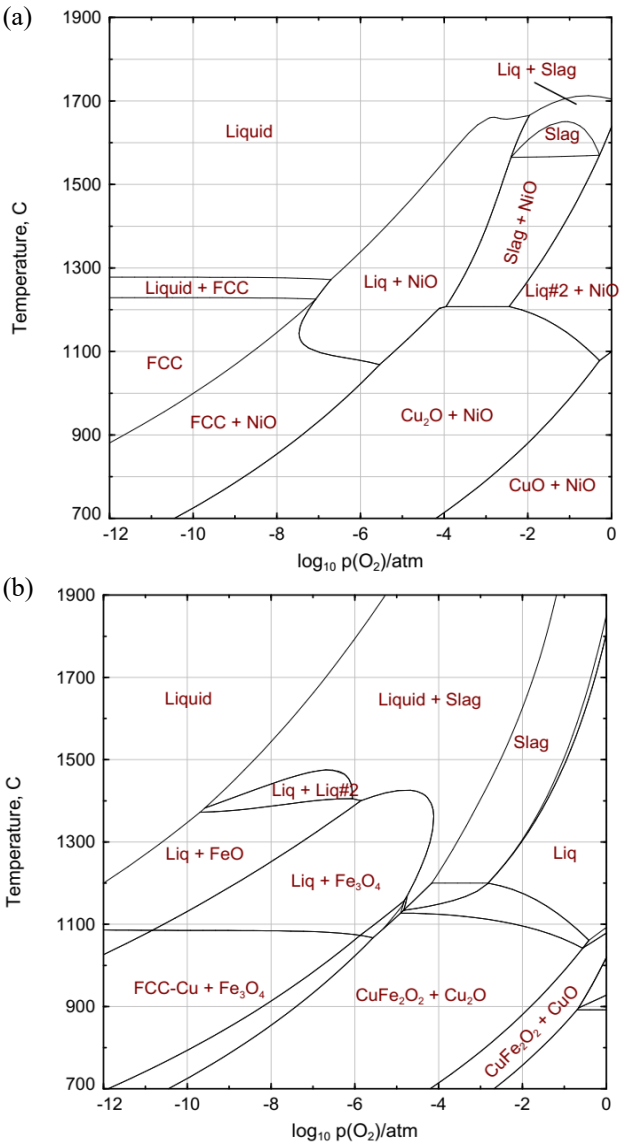


図 3　Cu-酸化物混合物の酸素分圧に対する平衡状態図
(a)Cu-40%NiO，(b)Cu-15%Fe_2O_3，いずれも 40mol%O.

このような液滴の運動は液/液間の界面張力に起因するマランゴニ対流で説明される [3]．本報では slag の運動速度を定量的に解析していないが，LCu と slag が反発するような動きから，両者の界面張力が高いことが伺える．

4・3　スラグとケイ素鉄との界面反応

断面観察の結果，上記スラグとケイ素鉄皿の反応部は局所的であったため，別途 Fe_2O_3 単体の圧粉体をケイ素鉄上で 1450℃まで加熱して溶融させた．図 5 に冷却した時の断面組織を示す．スラグが溶着した上側はまだら模様の凝固組織となり，主な酸化物は Fe_3O_4 であった。すなわち Fe_2O_3 は Fe_3O_4 ベースのイオン液相となるとともに，O^{2-} を放出し

てケイ素鉄表面を溶融させた様子が認められる．ケイ素鉄の表面から深さ 80 μm 程度までの層中に，黒いコントラストの粗大粒子が多数観察され，分析の結果 Si を相当量含む Fe_2SiO_4 であることが分かった．また不定形の液滴形状から，2 液相分離により生成した酸化物と推定できる．本実験は Cu 系液相(LCu)を含まないが，Fe-Si-O 系においても 2 液相分離が知られており [4,5]，Si,O を多く含む側の液滴が粗大な粒子状，一部は膜状の Fe_2SiO_4 を形成する可能性を見い出した。

ケイ素鉄表面での酸化物形成条件を知るため，Cu-O 系

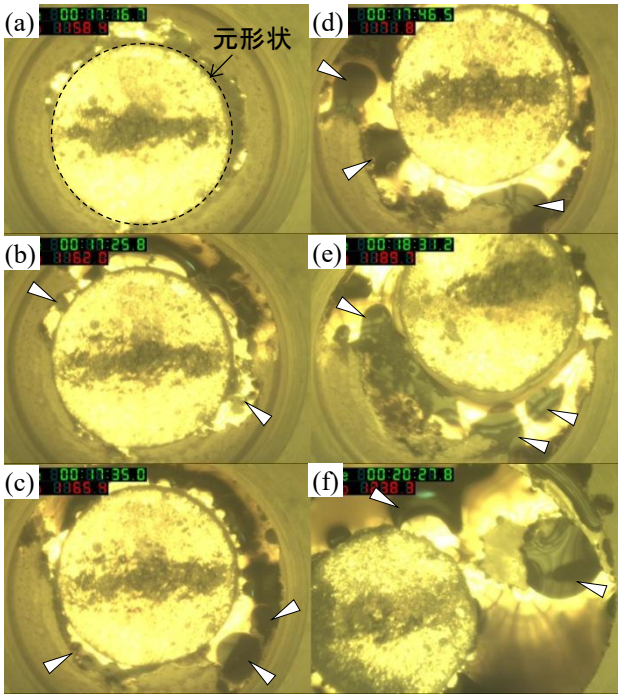


図 4　Cu＋10%Fe_2O_3 混合物の溶融挙動
(a)1158℃，(b)1162℃，(c)1165℃，(d)1171℃，
(e)1189℃，(f)1238℃

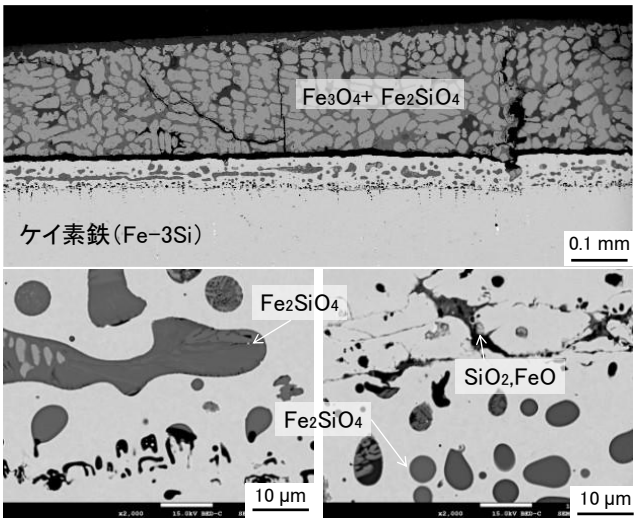


図 5　Fe 系酸化物融体とケイ素鉄との溶着界面の様子
(1450℃加熱後の断面組織)

液相と Fe-3%Si 合金との間の特殊な状態図を計算した．今，簡単のため LCu-slag 全体の平均組成を Cu-33.3mol%O，ケイ素鉄を Fe-3.0mass%Si に固定し，両者の間で線形的に化学組成を変化させた時の状態図を計算した．このように作成した図 6 は x 軸の左端が Cu_2O，右端がケイ素鉄に相当するため，両者が接触する界面付近に形成される相を予測できる．

多くの酸化物が還元される低酸素分圧(a) $pO_2 = 10^{-12}$ atm では，1250℃以上で LCu-slag 側の Cu 液相とケイ素鉄側の FCC-Fe（オーステナイト）が平衡し，これに SiO_2 が共存する．1250℃以下では SiO_2 が Fe_2SiO_4 に変化し，さらに約 1100℃で LCu が凝固して FCC-Cu に，FCC-Fe は Fe_3O_4 に変化している．

対してガス置換した程度の酸素分圧(b) $pO_2 = 10^{-4}$ atm では，LCu-slag 側に Cu_2O と $CuFeO_2$，ケイ素鉄側に Fe_2O_3 と

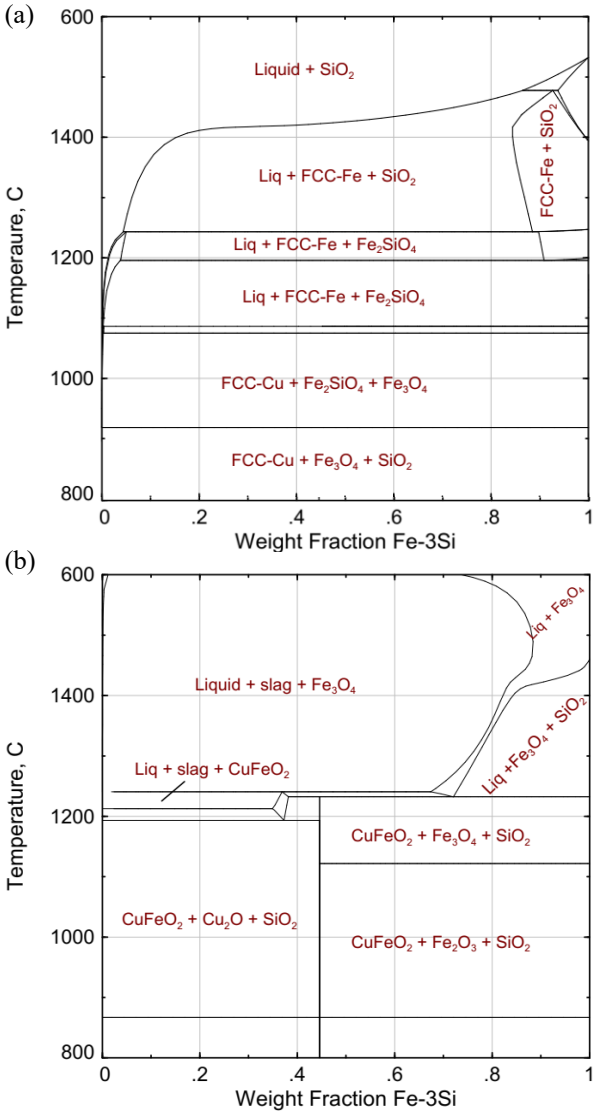


図 6　Cu-33mol%O と Fe-3%Si の間で化学組成を線形変化させた状態図
(a) $pO_2 = 10^{-12}$ atm，(b) $pO_2 = 10^{-4}$ atm

SiO_2など多くの酸化物が全域で安定となる．以上の知見から予想される，凝固後の酸化物分散形態を図7に模式的に示す。このうち，図5で観察した酸化物種やその位置は，ほぼ低酸素分圧条件の(a)にしたがって Fe 酸化物は主にケイ素鉄側に形成される．このことから，ケイ素鉄との界面に Fe_2SiO_4 などの高抵抗酸化物を集中させるには，低酸素分圧，または簡易雰囲気であっても短時間の溶融プロセスが求められる．

4・4　レーザ加熱による溶浸と界面の酸化物

以上のように，Fe 酸化物によれば LCu-slag の2液相分離が広い条件で起こり，ケイ素鉄表面で高抵抗酸化物の形成が確認できた．しかしながら図 5 のように，溶着した FCC-Cu には Fe 酸化物から放出された Fe が多く固溶し，

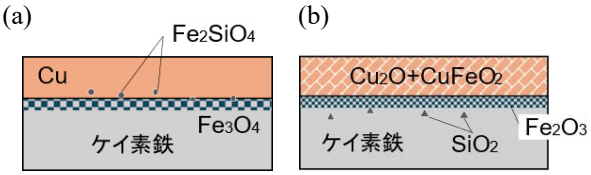


図7　Cu＋酸化物混合物とケイ素鉄との界面反応による Fe 酸化物の形成　(a)低酸素分圧，(b)高酸素分圧

Cu 本来の非磁性が損なわれる懸念がある．そこで以下では酸化物を NiO とし，ケイ素鉄の溶出も抑制するため，レーザによる局所・短時間加熱を利用した．

図8に，Cu＋20%NiO 矩形圧粉体をケイ素鉄の幅 2㎜ の間隙上で溶融させた時の断面ならびに組織分析結果を示す．今回のレーザ照射では圧粉体が全溶融したが，ケイ素鉄への溶浸深さは 3㎜ 程度に留まった．しかも，図のようにケイ素鉄の間隙入口の角部が溶融しており，FCC-Cu 中に Fe が溶出している．分析の結果，溶浸・凝固した組織はおよそ Cu-3%Si と Fe-36%Ni-26%Cu に分離した固溶体であった．前者の Si はケイ素鉄成分の溶出，後者の Fe はケイ素鉄から，Ni は NiO が分解した成分と考えられる．いずれも非磁性の FCC 相であり，Fe のみが溶出した著者らの先行研究[3]に比べて，溶浸層の透磁率は大きく低下すると期待される．

一方，図中拡大図に示すように，ケイ素鉄との界面には目立った反応層はなく，高抵抗の酸化物は形成されていない．酸化物としては，溶浸層中に SiO_2 粒子が集まった部分があり，溶出した Si が LCu-slag のスラグ中に取り込まれて生じたものと推定される．赤外線加熱した前節の結果（図5）との違いは，試料全体加熱での静的な溶融に対し，レーザでは瞬間的な溶融と液滴の浸入が同時に起こって，ケイ素鉄表面と LCu-slag 間の反応がごく短時間であったことに帰せられる．

5．まとめ

各種酸化物につき Cu 液相-スラグの混合融体(LCu-slag)が安定となる温度・酸素分圧条件を解析した．Fe_2O_3 を用いた LCu-slag はケイ素鉄表面に液滴形状の Fe_2SiO_4 を形成した．NiO を用いてレーザ溶浸させると，溶浸層は非磁性 FCC 相となったが所望の酸化物は形成されなかった．

謝　辞

実験を遂行した元本学学生の平林氏，辻氏，現大学院生青木氏に謝意を表する．また溶融挙動の直接観察をして頂いた㈱米倉製作所の加藤氏に深く感謝する．

参考文献

1) 濱田典彦，堀川高志，度會亜起，御手洗浩成，及川勝成，杉本論：まてりあ，64-1（2025），44.

2) 田中浩司・星野勇司・川村優希：レーザ加工学会誌，29-2（2022），34.

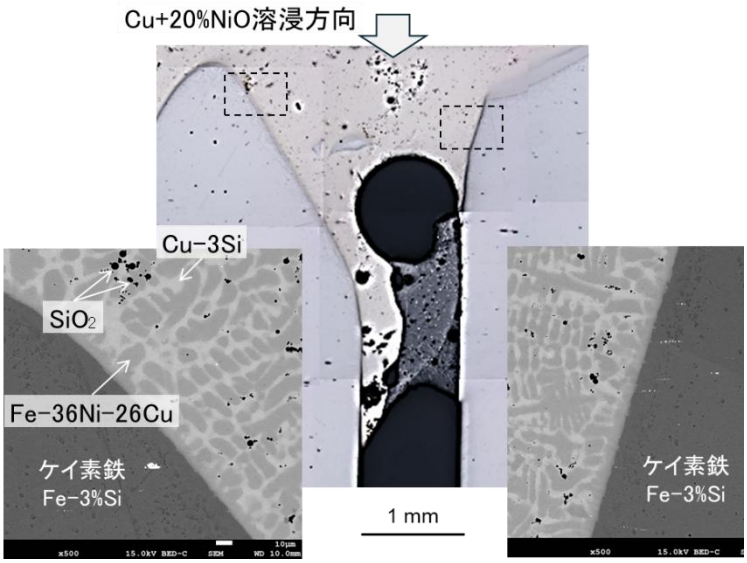


図8　Cu＋20%NiO 混合物をレーザ溶浸させたケイ素鉄との界面組織

3) 加藤元・池畑秀哲・三田尾眞司・青山宏典・田中浩司・大島正：日本金属学会誌，86-10 (2022)，191.
4) D. Shishin, T. Hidayat, E. Jak, S. A. Decterov : CALPHAD 41 (2013) 160-179.
5) A. Rajesh Kannan, V. Rajkumar, S. V. Vasudevan, P. Jerome, T. Hwan： Materials Today Communications 39-1 (2024) 108582.