

超低損失ナノ結晶軟磁性材料 $\text{Fe}_{85}\text{Si}_2\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$ の磁気特性最適化のための XAFS によるナノ結晶形成プロセスの解明

Research on the Process of Nanocrystalline Formation of the Soft Magnetic Material $\text{Fe}_{85}\text{Si}_2\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$ which Exhibits Extraordinary Low Magnetic Core Loss by Means of XAFS

松浦 真^a, 西嶋 雅彦^a, 張 岩^a, 宇波 繁^b, 牧野 彰宏^a
Makoto Matsuura^a, Masahiko Nishijima^a, Yan Zhang^a, Shigeru Unami^b, Akihiro Makino^a

^a東北大学金研, ^bJFE スチール

^aInstitute for Materials Research, Tohoku University, ^bJFE Steel Co. Ltd.

ケイ素鋼板に替わる超低損失ナノ結晶軟磁性材料 $\text{Fe}_{85}\text{Si}_2\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$ の磁気特性最適化のため、添加元素 Cu のナノ結晶形成プロセスにおける役割を解明することを目的として、Cu の XAFS 測定を行った。その結果、Cu の局所構造はナノ結晶化した段階で bcc 構造となることが明らかとなった。Cu は α -Fe ナノ結晶中に過飽和固溶しているか、bcc Cu クラスタを形成していると考えられる。

キーワード： 軟磁性材料、ナノ結晶、XAFS、蛍光 XAFS、NANOMET

研究の背景：

東日本大震災からの復興に資することを目的として文部科学省及び復興庁は 2012 年 6 月「東北発素材技術先導プロジェクト」を発足させた。これは東北大学を拠点として、東北地域の大学や企業等と幅広い連携の下、3 つの技術領域において革新的技術シーズの創出と実用化への橋渡しを目指すものである。この 3 つの領域の一つである「超低損失磁心材料技術領域」は東北大学の牧野教授によって見いだされた画期的なナノ結晶軟磁性材料 $\text{Fe}_{85}\text{Si}_2\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$ (NANOMET™) を短期間で実用化し、変圧器等の送電ロスの抑制、モータ等の電力損失の大幅低減を図り、省エネルギー対策に貢献することを目的とするものである。現在、磁心材料の大半に利用されているケイ素鋼板はその性能向上が限界に達し、更なる電力損失の低減は困難である。今回開発された NANOMET™ は Fe 濃度が極めて高い(質量比 93-94 %)ため従来のケイ素鋼板と同程度の高い飽和磁束密度 B_s を持つにもかかわらず、約 20 nm の均一なナノ結晶組織のため高い透磁率を示し、磁心損失はケイ素鋼板と比べ桁違いに数分の一以下である[1][2][3]。その結果、NANOMET™ は従来の高透磁率磁性材料並みの優れた磁心損失を示すと同時にケイ素鋼板並みの高い B_s を持つという軟磁性材料の常識を覆す画期的な材料である。さらに重要なことはこの材料が Fe と通常元素である微量な Si、P、B、Cu を含むのみで、希土類金属を含まないため資源戦略的にも極めて有利である。したがってこの NANOMET™ を製品化し、変圧器のケイ素鋼板に置き換えることが望まれる。本技術領域プロジェクトの目的はこの NANOMET™ が変圧器やモータのケイ素鋼板に置き換えることが可能となるよう、1) 軟磁気特性をさらに改善することにより磁心損失を現在の 2 分の 1 以下にする、2) 製作技術を高め、薄帯の幅広化を実現することである。

本研究の目的：

アモルファス合金を熱処理して均一な α -Fe(Si) ナノ結晶組織を有するナノ結晶軟磁性材料として $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ (FINEMET®) が良く知られている[4]。この FINEMET® においては Cu が核形成、Nb が結晶成長を抑制することでナノ結晶が形成されることが知られている。一方、NANOMET™ においても微量添加元素である P および Cu がナノ結晶形成において重要な役割をしていることが明らかとなっているが、P や Cu がナノ結晶の形成にどのように関わっているのかは明らかではない。本材料の軟磁気特性を最適化するための組成や熱処理条件を決めるうえで、ナノ結晶形成過程におけるこれらの添加元素の役割を解明することが重要である。

本研究の主な目的は NANOMET™の軟磁性特性の向上を目指し、 $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ 合金中の Cu がアモルファスからナノ結晶が形成される過程において、いかなる役割を果たしているかを明らかにすることである。そのため蛍光法による Cu K 吸収端の XAFS 測定を行い、ナノ結晶形成過程における Cu の局所構造の変化を調べた。

実験：

液体急冷法で作製した $\text{Fe}_{85}\text{Si}_2\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$ および $\text{Fe}_{85}\text{Si}_2\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ 合金薄帯の 1) as-quenched (as-Q)、2) 613 K において 0 sec および 3) 738 K で 600 sec 間熱処理した試料について XAFS 測定を行った。試料の厚さは約 16 μm で幅は約 5 mm であった。XAFS 実験は Cu K-edge (8979 eV) について 19 素子 SSD を検出器として用いた蛍光法で行った。モノクロメータは Si(100) を用いた。測定は室温および 10 K で行った。なお、 $\text{Fe}_{85}\text{Si}_2\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$ および $\text{Fe}_{85}\text{Si}_2\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ の 3) の試料について保持力 H_c が測定され、それぞれ 11 A/m、3671 A/m であった。

結果および考察：

Fig.1 に $\text{Fe}_{85}\text{Si}_2\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$ の as-Q、613 K および 738 K にて熱処理した試料の 10K での XAFS 測定の結果を $k^3\chi(k)$ で、また Fig.2 にそれらの $2 < k < 13.5 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲で Fourier 変換した結果を示す。なお参考のために純 Fe の結果も示す。738 K で 600 sec 熱処理した試料は粒径約 30 nm の均一な α -Fe ナノ結晶がアモルファス中に均一に分布した組織であることが TEM および放射光による X 線回折にて観測されている、また 613 K にて熱処理した試料はアモルファス状態であることがわかっている。Fig.2 に破線でピーク位置を示すが、この結果から明らかなように、738 K で熱処理した試料の Cu の局所構造は純 Fe と良い一致を示す。このことから Cu は析出した α -Fe ナノ結晶中に固溶しているか、もしくは bcc の Cu クラスタを形成していると考えられる。

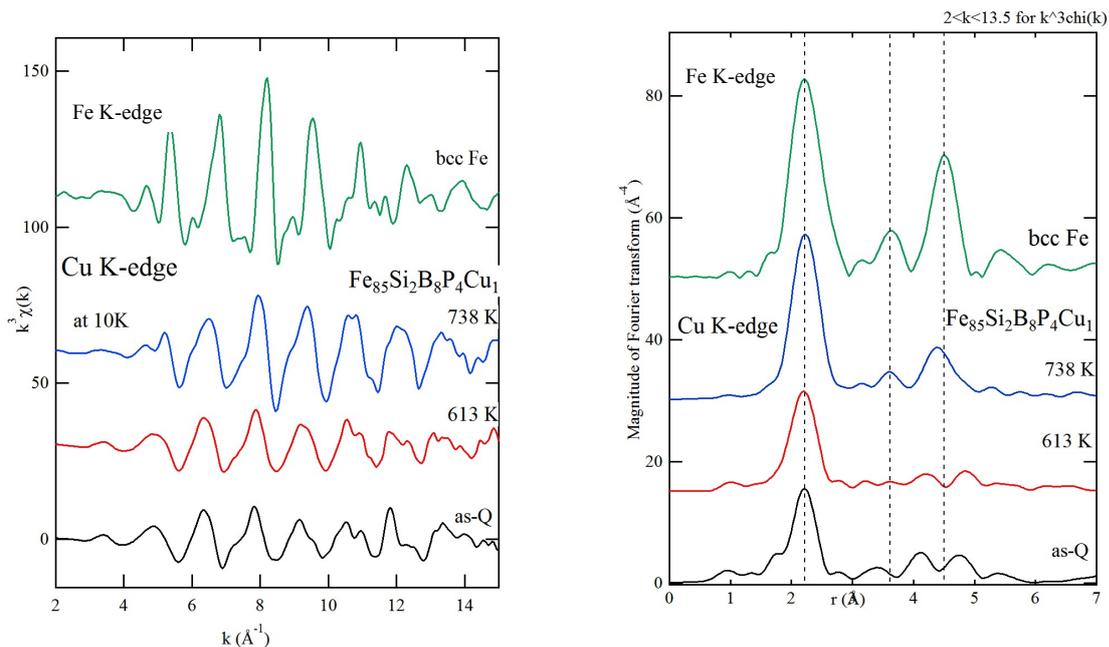


Fig. 1. $\text{Fe}_{85}\text{Si}_2\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$ の as-Q、613 K および 738 K にて熱処理した試料の $k^3\chi(k)$ の結果。参考に純鉄の結果(室温)も示す。

Fig. 2. $\text{Fe}_{85}\text{Si}_2\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$ の as-Q、613 K および 738 K にて熱処理した試料の $k^3\chi(k)$ の Fourier 変換の結果。参考に純鉄の結果(室温)も示す。

Fe 中の Cu の固溶度は室温では 0.3 %程度なので、もし Cu が析出した α -Fe ナノ結晶中に固溶しているとすると Cu は過飽和固溶した状態である。なお P を含まない $\text{Fe}_{85}\text{Si}_2\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ の結果は $\text{Fe}_{85}\text{Si}_2\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$ との違いが見られず、Cu の局所構造の変化は P の有無により大きな影響は受けなことが明らかとなった。Fig.3 に XANES の結果を示す。Fig.3 には参考のために純 Cu および純 Fe(吸収端エネルギーを Cu K-edge に合わせた)の結果も示す。この XANES の結果もまた 738 K で

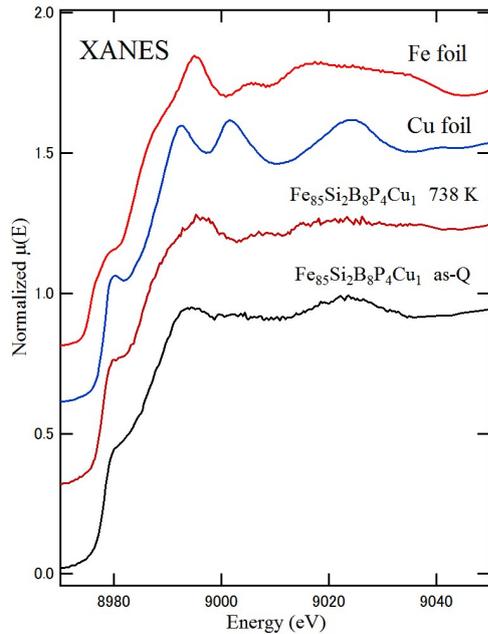


Fig. 3. $\text{Fe}_{85}\text{Si}_2\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$ および $\text{Fe}_{85}\text{Si}_2\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ の XANES スペクトル。参考のため純 Cu および純 Fe のデータも示す。

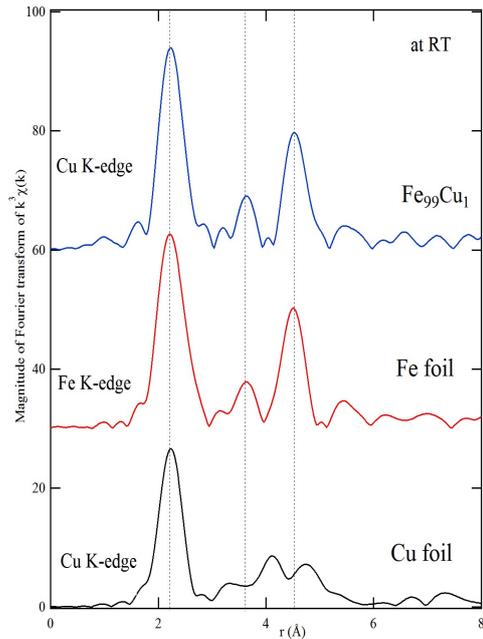


Fig. 4. $\text{Fe}_{99}\text{Cu}_1$ 、純鉄、純銅の Fourier 変換の結果(室温)

熱処理した試料の結果と同様に純 Cu より純 Fe に近いことがわかる。Fig.4 に純 Fe と過飽和固溶した $\text{Fe}_{99}\text{Cu}_1$ 合金の Cu K-edge の Fourier 変換の結果[5]を純 Cu と合わせて示す。なおこれらの結果は室温での測定結果である。

Fig. 4 の破線は各ピークの位置を示すが、純 Fe と $\text{Fe}_{99}\text{Cu}_1$ 過飽和固溶体の結果にほとんど差が無いことが明らかである。このことは局所構造が同じ(この場合 bcc Fe)場合、吸収原子の違い(Cu と Fe)が XAFS スペクトルに与える影響は極めて小さいことを示す。同様な結果は FEFF の計算でも得られている。ところで、738K にて熱処理した $\text{Fe}_{85}\text{Si}_2\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$ は α -Fe ナノ結晶がアモルファス相中に分散した状態である。そのため 738K にて熱処理した $\text{Fe}_{85}\text{Si}_2\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$ の XAFS は α -Fe ナノ結晶相に固溶した Cu とアモルファス相中の Cu の和と考えられる。Kim 等は FINEMET の結晶化度を XAFS 結果から求めた[6]が、ここでは Cu の XAFS 結果から Cu のナノ結晶 Fe とアモルファス相への分布割合を求めた。 $\text{Fe}_{99}\text{Cu}_1$ 過飽和固溶体の 10 K での測定データが無いので代わりに純 Fe の 10K の XAFS データ[7]と今回得られたアモルファス $\text{Fe}_{85}\text{Si}_2\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$ の XAFS データを用いて以下の式を用いてフィティングを行った。

$$F(r)_{\text{nano}} = x F(r)_{\text{bcc-Fe}} + (1-x) F(r)_{\text{as-Q}} \quad (1)$$

ここで $F(r)_{\text{nano}}$ は 738K にて熱処理した $\text{Fe}_{85}\text{Si}_2\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$ の XAFS 結果(Fourier 変換)、 $F(r)_{\text{bcc-Fe}}$ は純 Fe の結果、 $F(r)_{\text{as-Q}}$ は $\text{Fe}_{85}\text{Si}_2\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$ の as-Q の結果を示す。フィティングの結果を Fig. 5 に示す。得られた x の値は 0.7 となり、Cu はナノ結晶 Fe 中に約 70%、アモルファス中に約 30% 分布するという結果となった。放射光による X 線回折実験から 738K にて熱処理した試料のナノ結晶 Fe とアモルファス相の体積比は 0.63:0.37 となった[8]。このことからナノ結晶 Fe 中の Cu 濃度は平均組成に近いことが分かった。

以上の結果より、NANOMETTM 中の Cu は FINEMET[®] の場合とは異なり、析出する α -Fe 中で bcc 構造の Cu クラスタを形成するかまたは過飽和固溶することが明らかとなった。

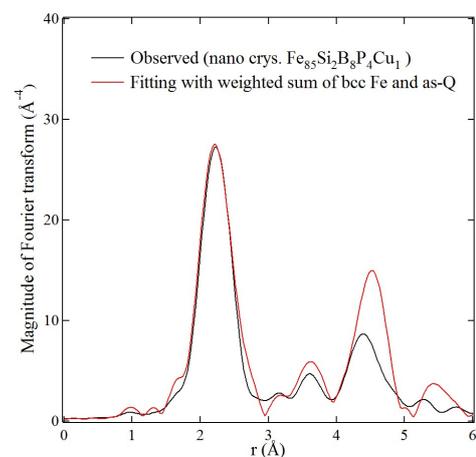


Fig. 5. ナノ結晶化 $\text{Fe}_{85}\text{Si}_2\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$ の Fourier 変換の結果を bcc Fe と as-Q の和としてフィットした結果

今後の課題：

今回使用した低温用試料ホルダーは Cu 製のため試料ホルダーからの Cu 蛍光線が混入した可能性もある。そのためアルミ製のホルダーを使用して再測定を行う必要がある。またナノ結晶形成過程での Cu の変化の詳細を調べ Cu のナノ結晶形成における役割を解明する必要がある。

謝辞：

本研究に当たり、実験あるいは解析について種々の貴重な助言を頂いた JASRI (BL14B2) の本間徹生氏および大淵博宣氏さらには JASRI の尾原幸治氏に深く感謝します。

参考文献

- [1] A. Makino, T. Kubota, K. Yubuta, A. Inoue, A. Urata, K. Matsumoto, and S. Yoshida, *J. Apply. Phys.*, **109**, 07A302-1(2011).
- [2] A. Makino, T. Kubota, K. Yubuta, A. Inoue, A. Urata, K. Matsumoto, and S. Yoshida, *Mater. Trans.*, **50**, 204(2009).
- [3] A. Makino, *IEEE Trans. Magn.*, **48**, 1331(2012).
- [4] Y. Yoshizawa, S. Oguma and Y. Yamauchi. *J. Appl. Phys.*, **64**, 6044(1988)
- [5] S. H. Kim, M. Matsuura, M. Sakurai, and K. Suzuki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, Suppl. 32-2, 676(1993).
- [6] S. U. Kim, K. H. Kim, and Y. M. Koo, *J. Alloys Comp.* **368**, 357(2004).
- [7] 大淵他、SPRING-8 利用研究成果集(投稿予定)、課題番号 2013A1108
- [8] 松浦 真 他、平成 25 年度、重点産業利用課題報告書(投稿中)：課題番号 2013A1642