

ケイ素鋼板に替わる超低損失ナノ結晶軟磁性材料 $\text{Fe}_{85-86}\text{Si}_{1-2}\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$
(NANOMET[®])の磁気特性最適化のための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 $\text{Fe}_{85-86}\text{Si}_{1-2}\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$ (NANOMET[®]) which can Substitute
Conventional Si Steel Due to the Extraordinary Low Magnetic Core Loss**

松浦 真^a, 西嶋 雅彦^a, 今野 一弥^b, 竹中 佳生^a,
宇波 繁^c, 牧野 彰宏^a

Makoto Matsuura^a, Masahiko Nishijima^a, Kazuya Konno^b, Kana Takenaka^a,
Shigeru Unami^c, Akihiro Makino^a

^a 東北大学金属材料研究所超低損失ナノ結晶軟磁性材料研究開発センター,

^b 仙台高等専門学校, ^c JFE スチール

^aR & D Center for Ultra High Efficiency Nano-crystalline soft magnetic material, Institute for Materials
Research, Tohoku University, ^bSendai National College of Technology, ^cJFE Steel Co., Ltd.

ナノ結晶軟磁性材料 $\text{Fe}_{85-86}\text{Si}_{1-2}\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$ 合金の磁気特性最適化を目的として、微量添加元素と熱処理(保持温度と時間、昇温速度等の影響を調べるために、ナノ結晶過程における構造変化を高エネルギーX線による粉末回折により調べた。XRD プロファイルの分離、解析により合金中に形成された bcc-Fe ナノ結晶の体積分率は熱処理温度(一定時間保持: 600[sec])に依存し 330°C の場合では全体の僅か 1%であるのに対し 340°C~350°C で急激に増加し 460°C では 76.8%に達する。またこれに伴い結晶粒径が著しく減少し、330°C の場合では 39.5 nm であるのに対し 460°C では 23.8 nm となり 3.6×10^{22} [N/m³] の高密度な bcc-Fe ナノ結晶組織を形成する。

キーワード: ナノ結晶軟磁性材料、リートベルト解析、格子定数、デバイシェラー法

背景と研究目的:

東北発素材技術先導プロジェクト(文部科学省、復興庁: 2012 年 6 月発足)は、「東日本大震災からの復興の基本方針」に基づき、東北の大学や製造業が強みを有するナノテクノロジー・材料分野での産学官協働研究開発拠点を、東北大学を中核として形成するものである。本プロジェクトは、東北の素材産業の発展を牽引し、東日本大震災からの復興に資することを目的とし、設置された 3 つの先端技術領域(超低摩擦、超低損失磁心材料及び希少元素高効率抽出)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。

「超低損失磁心材料技術領域」は、東北大学金属材料研究所の牧野教授等によって開発された超低損失ナノ結晶軟磁性材料 $\text{Fe}_{85-86}\text{Si}_{1-2}\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$ 合金(NANOMET[®])を短期間で実用、製品化する事により、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指すものである。今回開発されたナノ結晶材料 NANOMET[®]は Fe 濃度が極めて高く(質量比 93 - 94%)、現在ほとんどの磁心材料に使われているケイ素鋼板と同程度の高い飽和磁束密度 B_s を持ちながら、高い透磁率を示し、かつその鉄損は極めて低い[1][2][3]。また本合金は、Fe をベースとしてありふれた元素(P, Si, Cu 等)を含むのみであり、製造コスト、資源戦略の面においても有利である。本技術領域は、この NANOMET[®]が変圧器やモータのコア材等に用いられるケイ素鋼板に置き換えることが可能となるよう 1)合金組成と熱処理条件の最適化により軟磁気特性を改善し各製品用途への最適化を図る。2)磁心損失を現特性の 2 分の 1 以下にする。3)製作、量産技術を高め、磁気特性を維持した薄帯製品の幅広化(現在 120 mm 幅までを既に実現し今後 150 mm~170 mm の更なる幅広化を目指す)により幅広い製品化対応を実現する。4)薄帯製品と同等の磁気特性を示す粉末材料を開発し製品化対応力を高める事を目的とする。

$\text{Fe}_{85-86}\text{Si}_{1-2}\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$ 合金(NANOMET[®])においては微量添加元素 P, Si, Cu 等がナノ結晶形成と磁気特性実現において重要な役割をしているが、ナノ結晶の形成における具体的な各元素の挙動や役割は必ずしも明らかではない。従って、本材料の軟磁性特性を最適化する組成や熱処理条件を

決める上で、ナノ結晶形成過程の解明と添加元素の役割を解明する事が重要である。

本研究の目的は本 NANOMET[®]合金の軟磁性特性の向上を目指し、高エネルギーX線回折(XRD)により 1)析出 α -Fe ナノ結晶の精密な格子定数および結晶粒径を求める、2)非晶質とナノ結晶の体積比率を求める、3)ナノ結晶の核形成・成長過程を明らかにする、4)ナノ結晶形成過程における微量添加元素 P、Cu 等の役割を明らかにする事、5)急冷作成時の薄帯の組織構造を調べることにより非晶質組織中の不均一状態を明らかにする事である。

実験：

粉末X線回折測定に用いたリボン状試料は溶融急冷法で作製した。リボン試料の厚みは約 16 μm 、幅は約 5 mm であり測定に用いた試料は、最適磁気特性(飽和磁束密度 $B_s=1.85$ T および保磁力 $H_c=6.7$ A/m)を示す $\text{Fe}_{85.2}\text{Si}_1\text{B}_9\text{P}_4\text{Cu}_{0.8}$ 合金におけるナノ結晶化過程を調べるため、急冷試料(as-Q)を種々の条件で熱処理した。熱処理は Ar ガスフローした赤外炉中で、300 K/min の昇温速度で所定の温度まで昇温し、一定時間保持(600[sec])して行われた。X線回折(XRD)測定は As-Q 試料については 35 keV、熱処理をした試料については 22 keV の X線を用い、Debye-Sherrer 法にて室温にて実施した。

結果および考察：

Fig.1 に、 $\text{Fe}_{85.2}\text{Si}_1\text{B}_9\text{P}_4\text{Cu}_{0.8}$ 合金の 330°C、340°C、350°C、360°C、370°C、400°C、420°C、440°C、460°C にて 600 sec 保持した試料の XRD 測定結果を示す。330°C ではアモルファスを示すハローパターン中に、bcc-Fe の(110)回折ピークに対応する比較的弱い回折ピークが現れ、熱処理温度の上昇と共に 340°C において急激に増加するがそれ以降の変化は緩やかになっている。またこれに伴いハローパターンの強度は大幅に減少している。また各温度において硼化合物相は認められず、合金は bcc-Fe 相と残留アモルファス相の共存したナノ結晶組織を形成している。

bcc-Fe ナノ結晶相の体積分率を bcc-Fe の(110)回折ピーク近傍のプロファイルに対して(1)式の pseudo-Voigt 関数 $V(x)$ でフィッティングすることにより求めた。すなわち残留アモルファス相のハローパターンを Lorentz 関数で bcc-Fe ナノ結晶相の回折ピークを Gauss 関数で表し、それぞれの積分強度比から bcc-Fe ナノ結晶相の体積分率を見積もった[4]。

$$V(x) = I_0 [\eta L(x) + (1-\eta) G(x)] \quad (1)$$

ここで、 $L(x)$ はローレンツ関数、 $G(x)$ はガウス関数、 I_0 はピーク強度を表し η は I_0 に対する $L(x)$ の割合である。また x は $(2\theta - 2\theta_0)/\omega$ で与えられる。ここで 2θ は回折角、 $2\theta_0$ はピーク位置、 ω をピークの半値幅である。Fig.2 に、330°C で熱処理した $\text{Fe}_{85.2}\text{Si}_1\text{B}_9\text{P}_4\text{Cu}_{0.8}$ 合金試料の bcc-Fe(110) 回折ピーク近傍のプロファイルの解析結果の例を示す。図中黒点は入射強度で規格化された測定値、緑線と青線はそれぞれ Lorentz 成分、 $\eta L(x)$ および Gauss 成分、 $(1-\eta) G(x)$ を赤線は両者の和であり測定値を良く再現出来ている。

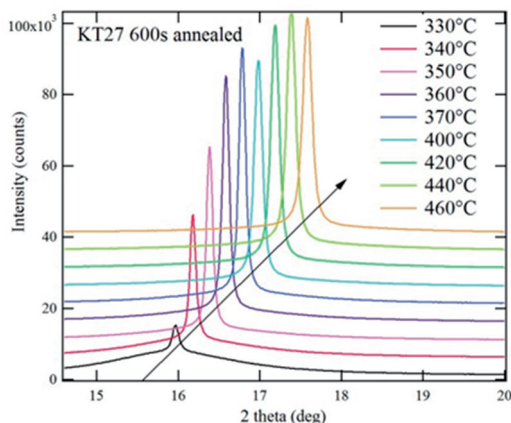


Fig.1. $\text{Fe}_{85.2}\text{Si}_1\text{B}_9\text{P}_4\text{Cu}_{0.8}$ 合金の種々の熱処理試料の XRD 測定結果

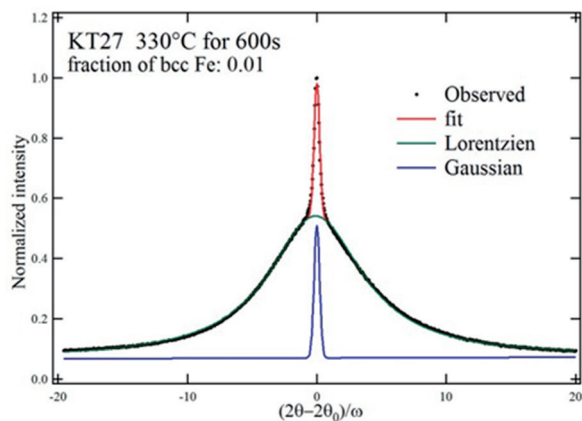


Fig.2. $\text{Fe}_{85.2}\text{Si}_1\text{B}_9\text{P}_4\text{Cu}_{0.8}$ 合金の 330°C 熱処理試料の bcc-Fe(110)ピーク近傍のプロファイルと pseudo-Voigt 関数によるフィッティング結果

Fig.3 は上述の方法により求めた $\text{Fe}_{85.2}\text{Si}_1\text{B}_9\text{P}_4\text{Cu}_{0.8}$ 合金の体積分率の熱処理温度依存性を示す。330°C 熱処理では bcc-Fe ナノ結晶相の体積分率は僅か 1% であるのに対して 350°C 10 分熱処理で既に 40% を超え急激に増加する。370°C 以降の増加は緩やかになり 460°C においてほぼ最大の 76% に達する。見積もられた体積分率を元に計算される残留アモルファスの組成と他の手法(3DAP 及び TEM 等)から得られる分析組成値との整合性を検証する事が必要である。Table1 に各温度での体積分率並びに平均粒子径とナノ結晶の密度を示した。

温度の上昇と共にナノ結晶の平均粒子径は 40 nm から 23.8 nm と小さくなり、これに伴いナノ結晶密度も増加し体積分率から計算をすると 460°C では 3.6×10^{22} [個/ m^3] に達しており高温での熱処理により優れた磁気特性を示す稠密なナノ結晶組織を形成している事がわかる。今後はさらにデータ解析を進め、添加元素のアモルファス構造への影響、および析出したナノ結晶 $\alpha\text{-Fe}$ の粒径や歪への影響を調べることにより、NANOMET[®] のナノ結晶形成過程の解明を進める予定である。

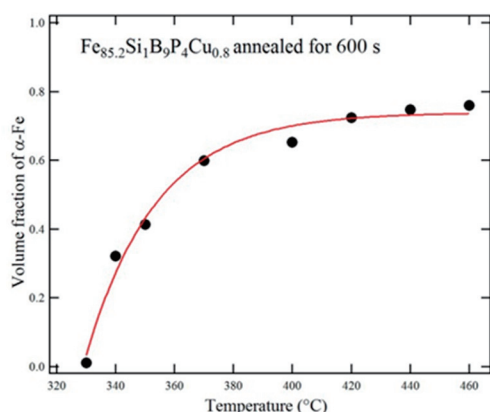


Fig.3. $\text{Fe}_{85.2}\text{Si}_1\text{B}_9\text{P}_4\text{Cu}_{0.8}$ 合金の bcc-Fe ナノ結晶の体積分率温度依存性

Table1. ナノ結晶 bcc-Fe の粒径及び数密

T(°C)	Time [sec]	fraction	Grain size [nm]	N [m^{-3}]
330	600	0.01	39.5	1.137×10^{20}
340	600	0.32	34.7	4.901×10^{21}
350	600	0.41	34.3	6.531×10^{21}
370	600	0.60	32.1	1.153×10^{22}
400	600	0.65	26.6	2.205×10^{22}
420	600	0.72	25.8	2.684×10^{22}
440	600	0.75	24.6	3.195×10^{22}
460	600	0.76	23.8	3.589×10^{22}

今後の課題：

- 1) 熱処理および合金組成による析出 $\alpha\text{-Fe}$ の格子定数への影響および結晶粒径・内部歪への影響を調べる。
- 2) 合金組成によるアモルファスの 2 対分布関数の変化を調べる。
- 3) 結晶化の体積分率の評価を行う。

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(BL19B2)の佐藤眞直氏および大坂恵一氏さらには JASRI の尾原幸治氏に深く感謝します。

参考文献：

- [1] A. Makino et al., *J. Apply. Phys.*, **109**, 07A302-1(2011).
- [2] A. Makino et al., *Mater. Trans.*, **50**, 204(2009).
- [3] A. Makino, *IEEE Trans. Magn.*, **48**, 1331(2012).
- [4] M. Baricco et al., *Mater. Sci. Eng.*, **A179/A180** 572 (1994).