

ケイ素鋼板に替わる超低損失ナノ結晶軟磁性材料 $\text{Fe}_{85.2}\text{Si}_1\text{B}_9\text{P}_4\text{Cu}_{0.8}$ (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 $\text{Fe}_{85.2}\text{Si}_1\text{B}_9\text{P}_4\text{Cu}_{0.8}$ (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, 大淵 博宣^d, 牧野 彰宏^a

Makoto Matsuura^a, Masahiko Nishijima^a, Kazuya Konno^b, Kana Takenaka^a,
Shigeru Unami^c, Hironori Ofuchi^d, 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, ^cJFE スチール, ^d(公財)高輝度光科学研究センター

^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., ^dJASRI

超低損失ナノ結晶軟磁性 $\text{Fe}_{85.2}\text{Si}_1\text{B}_9\text{P}_4\text{Cu}_{0.8}$ 合金(NANOMET[®])のナノ結晶化過程を明らかにするため、急冷アモルファス試料および熱処理温度と保持時間を変えた試料のCu K吸収端とFe K吸収端のXAFS測定を、Cuについては蛍光法、Feについては透過法により実施した。熱処理においてより正確な温度や昇温速度が得られるDSC装置中で熱処理を行った。DSCの試料パンの制約上、薄帯試料の大きさが直径5 mmの円盤状約5 mmと小さく、Cu K吸収端用に低温・蛍光測定用純銀(Ag)製試料ホルダーを作成した。Fe K吸収端の熱処理による昇温過程での変化はほぼアモルファス構造を示し、微細Feクラスターの存在及びその成長に伴う局所構造の温度変化は確認出来なかった。またナノ結晶化した試料のFeのXAFS結果を純鉄とアモルファス試料の和として α -Feナノ結晶の体積分率を求め、TEMから得られた体積分率とほぼ同等の値が得られた。

キーワード： ナノ結晶軟磁性材料、XAFS、ナノ結晶化過程、ナノ結晶体積分率

背景と研究目的：

「東日本大震災からの復興の基本方針」に基づき 2012 年 6 月に発足した東北発素材技術先導プロジェクト(文部科学省、復興庁)は、東北地区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ており、東北地方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共同研究開発拠点を、東北大学を中核として形成するものである。本プロジェクトには 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)が設置され各分野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 NANOMET[®](組成： $\text{Fe}_{85.86}\text{Si}_{1-2}\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$)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%)、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 をベースに B を加えた基本合金にごくありふれた元素(P, Si, Cu 等)を少量添加するのみであり、製造コスト、また資源戦略の面においても有利である。

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まだ十分に明らかではない。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。本技術領域は、この NANOMET[®]が変圧器やモータのコア材等に現在用いられているケイ素鋼板を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(120 mm 幅まで既に実現[4]しており今後 170 mm 幅広化を目指す)により幅広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。

実験：

試料は熔融急冷法で作製した $\text{Fe}_{85.2}\text{Si}_1\text{B}_9\text{P}_4\text{Cu}_{0.8}$ 、及び C 添加した $(\text{Fe}_{85.7}\text{Si}_{0.5}\text{B}_{9.5}\text{P}_{3.5}\text{Cu}_{0.8})_{99}\text{C}_1$ 合金薄帯を用いた。作製した薄帯試料の形状は厚さ約 16 μm ~30 μm 、幅 10 mm であった。熱処理は昇温過程の精度を高めるため、DSC 装置(Perkin-Elmer DSC 8500.)を用いて行い、一部は前回までの実験に使用した赤外炉を用いた。試料は熱処理前に円盤状(直径 5 mm)に打ち抜いた。モノクロメータは Si(111)を使用し XAFS 測定はすべてビームライン BL14B2 にて行われた。Fe K 吸収端測定用の試料は最適膜厚(約 7 μm)に近づけるため予め約 10 μm 程度に研磨を施した後、試料の熱処理を行い、銅(Cu)製試料ホルダーを用いて、透過法により測定を行った。また、熱揺らぎによる EXAFS 振幅の減衰を抑えるため測定は低温(10 K-20 K)で行った。Cu K 吸収端の測定は蛍光法で行い、検出器は 19 素子 SSD を用いた。また前回実験(2014B1794)[5]において試料が約 4~5 mm 直径と小さいため試料の冷却が不十分であった事から、今回の Cu K 吸収端の測定には熱伝導率が良くかつ試料ホルダーからの蛍光 X 線の発生の影響を除去するため、材質を銅から純銀(Ag)の変えた試料ホルダーを新たに作製した(図 1)。また Fe-K 吸収端測定には図 1 と同形状で銅(Cu)製試料ホルダーを作製し使用した。試料はインジウム(In)を上下に挟み試料ホルダーに固定した。



図 1. 5 mm ϕ 試料用銀製ホルダー
裏面(左), 表面(中), 留板(右)

結果および考察：

図 2 に $(\text{Fe}_{85.7}\text{Si}_{0.5}\text{B}_{9.5}\text{P}_{3.5}\text{Cu}_{0.8})_{99}\text{C}_1$ 合金の急冷(as Q)及び DSC で 380 $^{\circ}\text{C}$ 、400 $^{\circ}\text{C}$ にて 0 秒間保持した試料、Fe foil の Fe K 吸収端の $k^3 \cdot \chi(k)$ を Fourier 変換した結果を示す。振幅に僅かな変化はみられるもののナノ結晶組織形成直前までは熱処理温度上昇に関わらずほぼ典型的なアモルファス構造を示した。TEM 観察や高エネルギー X 線回折においては as-Q 及び 380 $^{\circ}\text{C}$ 熱処理した組織は典型的なアモルファス組織を示しており傾向が一致する。高分解能 TEM によれば[6]、As-Q 組織において既に Fe クラスタが高密度で含まれている事が確認されているが、今回の EXAFS スペクトルにはその差はみられていない。また、同様に 400 $^{\circ}\text{C}$ 0 秒で熱処理した組織には、 α -Fe ナノ結晶が析出し始めており中には 20 nm~50 nm 程度に粗大に成長したものもみられているがやはり EXAFS スペクトルには顕著な違いがみられない。その理由としては(1)析出したナノ結晶のアモルファス母相に対する体積分率が極めて低い(0.1%未満) (2)高密度に存在する Fe ナノクラスタのサイズは非常に微細(1 nm 弱)であり更に体積分率を考えると極めて低くなるためと考えられる。ただし主極大に続く微少ピーク(構造)がどの試料においてもみられており局所構造を反映している可能性もあるが、試料状態や実験上の問題の影響も考えられ現時点で特定する事はできなかった。

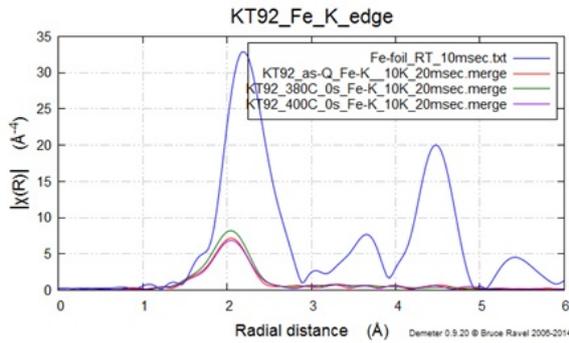


図 2. $(\text{Fe}_{85.7}\text{Si}_{10.5}\text{B}_{9.5}\text{P}_{3.5}\text{Cu}_{0.8})_{99}\text{C}_1$ 合金の Fe K 吸収端の動径構造関数の昇温過程の変化

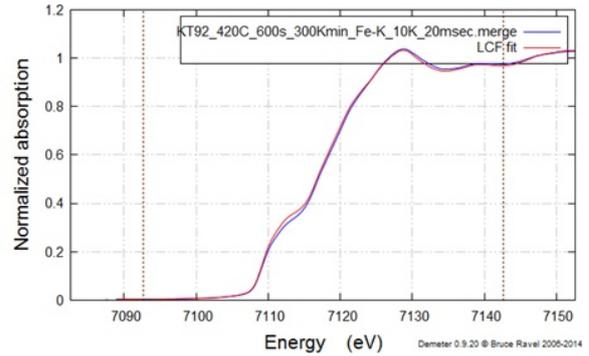


図 3. $(\text{Fe}_{85.7}\text{Si}_{10.5}\text{B}_{9.5}\text{P}_{3.5}\text{Cu}_{0.8})_{99}\text{C}_1$ 合金のナノ結晶化した 420°C の XANES スペクトル

図 3 に $(\text{Fe}_{85.7}\text{Si}_{10.5}\text{B}_{9.5}\text{P}_{3.5}\text{Cu}_{0.8})_{99}\text{C}_1$ 合金の 420°C で 600 秒間保持した試料の Fe K 吸収端 XANES スペクトル、及びこの結果を 1) Fe foil および 2) NANOMET の As Q 試料の XANES スペクトルによる線形結合フィッティングの結果を示す。Fe foil (結晶) と as-Q (アモルファス) の割合から、 α -Fe ナノ結晶の体積分率は 0.527 と見積もられた。更に析出ナノ結晶が純 Fe であると仮定した場合の残存アモルファスの組成はおおよそ $\text{Fe}_{72}\text{Si}_4\text{B}_{16}\text{P}_4$ となり、この組成はこの合金系で最も安定な金属ガラス $\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{P}_5$ に近い。また見積もられた体積分率は赤外炉処理による本来、磁気的特性から期待される値 (0.8~) と比べかなり低く、最適な熱処理の条件を満たしていない。TEM による観察の結果 DSC による熱処理組織は赤外炉熱処理と同条件と比べ析出 α -Fe 結晶の粒径も大きく (~25 μm)、残存アモルファス相も多い。2 つの異なる熱処理方法による微細組織の差異の原因については未解明である。TEM 像から得られた 2 次元のナノ結晶の面積率は 0.68 でありその体積分率はおよそ 0.55 と類推される事からこの今回 XANES スペクトルから見積もられたナノ結晶の体積分率 0.527 は妥当と考えられる。

今後の課題：

- 1) Cu クラスターの形成と熱処理、bcc 転移の昇温速度依存性
- 2) Cu クラスターの温度変化測定から Debye-Waller 因子の評価
- 3) 赤外炉熱処理組織での最適熱処理条件での Fe K 端吸収測定

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] A. D. Steyawan, *J. Apply. Phys.*, **117**, 17B715-1 (2015).
- [5] 松浦真 他、平成 26 年度 産業新分野支援課題・一般課題(産業分野)実施報告書(2014B), 2014B1794.
- [6] K. Sato et al., *AIP Advances*, **5**, 067166 (2015).