

高エネルギーX線回折によ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  $\text{Fe}_{85}\text{Si}_2\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$  which Exhibits Extraordinary Low Magnetic Core  
Loss by Means of High Energy X-ray Diffraction

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

<sup>a</sup>東北大学金研, <sup>b</sup>JFE スチール  
<sup>a</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, <sup>b</sup>JFE 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、析出  $\alpha$ -Fe ナノ結晶の格子定数を決定した。その結果、析出ナノ結晶の格子定数と純鉄との差は-0.04% であり、ほぼ純鉄に近いことが確認された。またアモルファス構造の 2 対分布関数を求めた。優れた軟磁性特性を示すナノ結晶組織のアモルファスと  $\alpha$ -Fe の割合(結晶化度)を回折強度より求めた。

キーワード： 軟磁性材料、ナノ結晶、リートベルト解析、格子定数、デバイシェラー法、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 と通常の元素である微量な 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強く望まれる。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)合金組成および熱処理の最適化により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  $\alpha$ -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™ においても微量な添加元素である 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か

は明らかではない。本材料の軟磁性特性を最適化を目指し、最適組成や熱処理条件を決めるため、ナノ結晶形成過程の解明と添加元素の役割を解明することが重要である。

本研究の目的は NANOMET™ 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  $\alpha$ -Fe ナノ結晶の精密な格子定数および結晶粒径さらには非晶質とナノ結晶の体積比率を求めること、2) ナノ結晶形成過程における微量な添加元素 P および Cu の役割を明らかにし、3) ナノ結晶の核形成・成長過程を明らかにすること、4) アモルファスの構造を調べることによりアモルファス中の不均一組織の状態を調べることである。

### 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され、その合金組成は 1)  $\text{Fe}_{85}\text{Si}_2\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$  (以後、P 有) および 2)  $\text{Fe}_{85}\text{Si}_2\text{B}_{12}\text{Cu}_1$  (以後、P 無) の 2 種類である。リボン試料の厚みは約 16  $\mu\text{m}$ 、幅は約 5 mm である。1), 2) の試料について X 線エネルギー  $E=22 \text{ keV}$  にて熱処理した試料 (350°C 600sec、430°C 0sec および 465°C 600、1800sec) を、 $E=30 \text{ keV}$  にて溶融急冷 (as-Q) および熱処理試料 (340°C 0 sec) を Debye-Scherrer 法にて室温で X 線回折 (XRD) 測定をした。なお、試料 1), 2) を 465°C で熱処理した試料の保持力  $H_c$  はそれぞれ 11 A/m および 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 340°C (0 sec) および 350°C (600 sec)、465°C (600 sec および 1800 sec) にて熱処理した試料の結果を示す。この結果から P 有試料では 340°C でアモルファス構造を保ち、350°C で  $\alpha$ -Fe ナノ結晶の析出が始まり (第一結晶化)、465°C 1800 sec で残留アモルファスの結晶化 (第二結晶化) が起きることがわかる。Fig.2 は 465°C 600 sec の結果を Rietveld 法により  $\alpha$ -Fe でフィットした結果を示す。この結果から得られた  $\alpha$ -Fe ナノ結晶の格子定数は 2.86440 Å となり、純鉄との差は -0.04 % であり、純鉄に極めて近いことが分かった。また結晶粒径は 27 ~ 32 nm であった。P の有無による構造の違いは as-quench 状態でほとんど認められなかった。析出  $\alpha$ -Fe の格子定数の熱処理温度による変化は P 有についてほとんど変化なく、P 無については析出が進むにつれて格子定数がわずかに増加することが分かったが、その原因については未解明である。

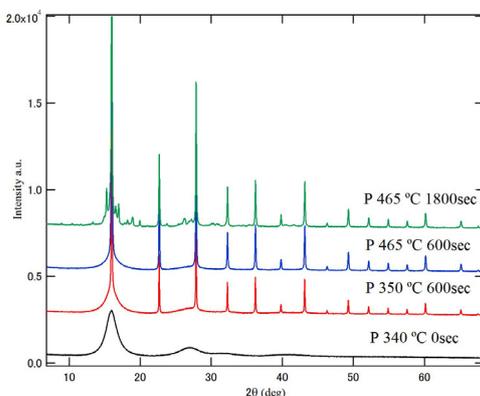


Fig. 1.  $\text{Fe}_{85}\text{Si}_2\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$  の 340°C (0sec) および 350°C (600 sec)、465°C (600 sec および 1800 sec) にて熱処理した試料の XRD 結果。

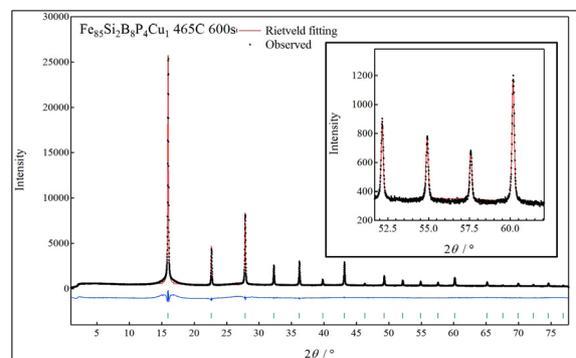


Fig. 2.  $\text{Fe}_{85}\text{Si}_2\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$  の 465°C 600 sec の XRD 結果 (点) と bcc-Fe 構造として Rietveld フィットした結果 (実線) を示す。なお挿入図は一部の拡大図である。

本測定に使用した試料は第一結晶化開始から第二結晶化に至る過程ではアモルファス相とナノ結晶  $\alpha$ -Fe 相の 2 相が共存する。アモルファスと結晶の 2 相が共存する試料の X 線回折強度  $I(s)$  は以下のように表される。

$$I(s) = X_c I_c(s) + (1 - X) I_a(s) \quad (1)$$

ここで  $I_c(s)$  は結晶の、 $I_a(s)$  はアモルファス相による回折強度、 $X$  は結晶の体積割合を表す。今回の測定では全て同じ膜厚の試料を用い、また蓄積リングの電流が一定の条件で測定されたため絶対強度の比較が可能と考えられる。また Fig. 1 および Fig. 2 の結果が示すようにバックグラウンドの

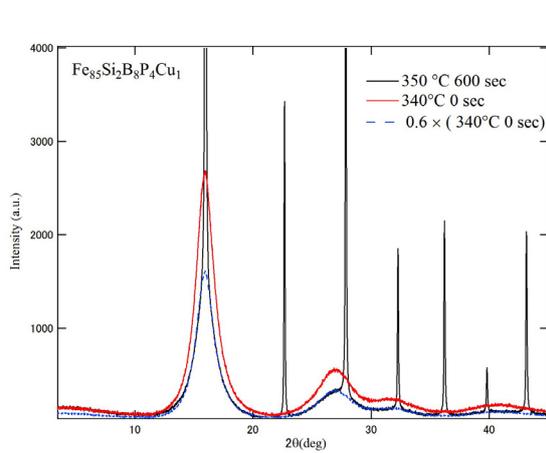


Fig. 3.  $\text{Fe}_{85}\text{Si}_2\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$  の 340°C 0 sec と 350°C 600 sec の XRD 結果。破線は (340°C 0 sec の値)  $\times 0.6$

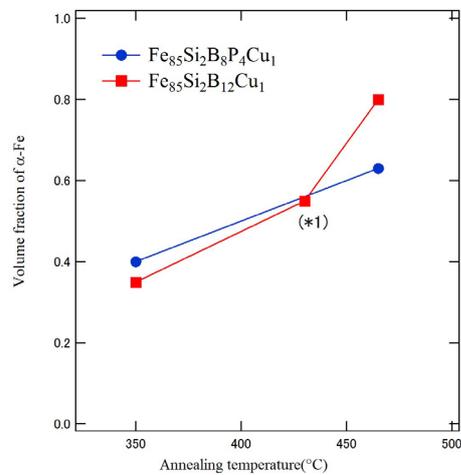


Fig. 4.  $\text{Fe}_{85}\text{Si}_2\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$  および  $\text{Fe}_{85}\text{Si}_2\text{B}_{12}\text{Cu}_1$  の 350°C 600 sec, 465°C 600 sec の結晶の体積分率。ただし (\*1) は 430°C 0 sec.

角度依存性は極めて小さい。Fig. 3 は 350°C 600 sec (*nano X-tal*) と 340°C 0 sec (*amor*) の XRD 結果を示す。ただし両方とも一定のバックグラウンドを差引いてある。破線(青色)は *amor* の値に 0.6 を掛けた結果であり、*nano X-tal* の回折線以外のハロー部分と広い範囲で一致している。Fig. 4 は P 有 (350°C、465°C 600 sec) と P 無 (350°C、465°C 600 sec および 430°C 0 sec) の結晶の体積分率を示す。465°C 600 sec で P 無が P 有を上回るのは P 無において第二結晶化がすでに始まっているためである。

#### 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 (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] Y. Yoshizawa, et al., *J. Appl. Phys.*, **64**, 6044(1988).