

超低磁心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
ナノ結晶形成過程の解明と軟磁気特性の最適化
Research on the Process of Nanocrystalline Formation of the Ultrafine Low
Core Loss Soft Magnetic Material $\text{Fe}_{85.2}\text{Si}_1\text{B}_9\text{P}_4\text{Cu}_{0.8}$ (NANOMET)

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、as-quenched(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。今回、熱処理においてより正確な温度や昇温速度が得られるように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約4 mm四方と小さいため、Cu K吸収端用に低温・蛍光試料ホルダーを作成した。しかし、今回のCuのXAFS結果は従来の結果を再現せず、今回の試料ホルダーに問題があることが明らかとなった。その原因について、熱伝導の不良による試料の冷却不足、ないしは試料ホルダー(Cu製)からの蛍光の寄与等が考えられるが、なお現在検討中である。一方、Fe K吸収端の熱処理による変化はナノ結晶化過程を忠実に反映する結果となった。ただし、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るとXRDおよび電顕から得られた値と比べ著しく低くなる。その原因として α -Feナノ結晶の表面効果が考えられる。今回体積分率を考量した上でナノ結晶の表面効果の影響を見積もった。

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

研究の背景：

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による研究開発拠点を、東北大学を中核として形成するものである。本プロジェクトは世界最先端の技術を活用した先端材料の開発により、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新しい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[®])を短期間で実用化、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。現在、磁心材料の大半に利用されているケイ素鋼板は既にその性能向上が限界に達しており、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濃度が極めて高く(質量比93 - 94%)、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、約10~20 nmの均一なナノ結晶組織を形成し、高い透磁率を示す[1][2][3]。また本合金は、Feをベースとしてごく一般的な元素(P, Si, Cu等)を含むのみであり、希少金属や希土類金属を含まない事から資源戦略的にもまた製造コスト的にも極めて有利である。

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コア材等に用いられているケイ素鋼板に置き換えることが可能となるよう、

- 1)合金組成および熱処理条件の最適化により軟磁気特性をさらに改善し各製品用途への最適化を図ると共に、磁心損失を現特性の2分の1以下にする、
- 2)現在の製作、量産技術を更に高め、磁気特性を維持しつつ薄帯製品の幅広化により、製品化への対応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 bcc-Fe(Si)ナノ結晶組織を有するナノ結晶軟磁性材料として Fe_{73.5}Si_{13.5}B₉Nb₃Cu₁(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 がナノ結晶組織形成に極めて重要な役割を果たしているが、P や Cu がナノ結晶形成に具体的にどのように関わっているかは明らかではない。本研究の目的は XAFS 測定により微量添加元素 Cu の局所構造を調べることにより、ナノ結晶形成過程における Cu の役割を明らかにすると共に、主元素である Fe の局所構造の変化を調べることで、ナノ結晶形成過程における Fe の局所構造の変化の詳細を調べることである。今回はこれまでの実験結果[5][6]を基に比較的低い熱処理温度(340°C 以下)における fcc Cu クラスターの形成と成長、および低温(~10 K)から 300 K までの温度変化の測定より、fcc Cu クラスターの Debye-Waller 因子を調べ、Cu クラスターのサイズを見積もること、および Fe K-edge 測定からナノ結晶の体積分率を得ることを目的とした。

実験方法：

試料は熔融急冷法で作製した NANOMET[®](Fe_{85.2}Si₁B₉P₄Cu_{0.8}) および FINEMET[®](Fe_{73.5}Si_{13.5}B₉Nb₃Cu₁)の薄帯を用いた。作製した薄帯試料の形状は厚さ約16 μm~25 μm、幅 5 mmであった。XAFS測定はすべてビームラインBL14B2にて行われ、モノクロメータはSi(111)を使用した。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。今回、熱処理温度や昇温速度の精度を高めるため、DSC装置(Perkin-Elmer DSC 8000.)を用いて熱処理を行った。昇温速度はいずれも300 K/min、保持時間は0 sである。測定は熱揺らぎによるEXAFS振幅の減衰を抑えるため低温(10 K-20 K)で行なわれた。今回、熱処理で得られる試料が約4 mm四方と小さいため、低温用蛍光試料ホルダーとして図1のようなものをあらたに作製した。なお銅製試料ホルダーからの蛍光X線の発生を避けるためアルミニウム製の試料ホルダーも合わせて作成した。

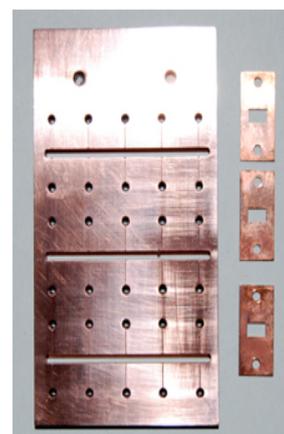


図1. 約4×4 mmの微小試料用の低温・蛍光用試料ホルダーと試料押し板(右側)

Cu K 吸収端の結果および考察：

図2は図1の低温・蛍光用 Cu 製試料ホルダーを用いて測定した as-Q FINEMET 試料の動径構造関数(RSF)の結果と前回の結果とを比較したものである。結果が示すように今回の試料ホルダーによる低温測定の結果は前回の結果と著しく異なる。今回、低温(10 K)測定した結果は前回の室温の結果とほぼ一致する。そのため図1に示す試料ホルダーにおける試料は熱電対(試料ホルダー下部に直接密着してある)が示す温度には冷却されず、試料温度が十分に下がっていなかったと考えられる。その理由としては図1において上部のクライオへの熱移動に寄与する部分がホルダー両端の細い箇所のみとなり、その面積が大幅に減少したこと。また図1に示す試料固定用銅板を用いず、カプトンテープで試料をホルダー固定したためと考えられる。しかしながら試料の温度が全く下がっていなかったとは考えられない。図3は同じく as-Q FINEMET の今回と前回の XANES の結果を示す。XANES は温度変化の影響をほとんど無視できるので、両者は一致するはずであるが、図3の結果は両者に差があることを示す。ちなみにアルミ製のホルダーでは XANES の結果は前回と今回ではこのような差は見られなかったため、試料ホルダーの Cu が何らかの要因となっていると思われる。現在、試料温度の測定等、その原因を検討中である。

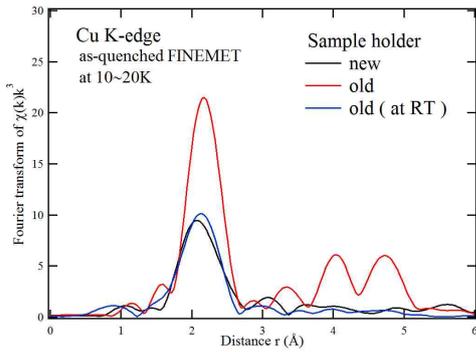


図 2. as-quenched FINEMET の動径構造関数：異なる試料ホルダーによる結果の比較

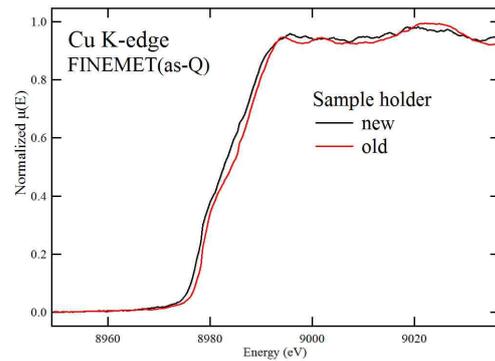


図 3. as-quenched FINEMET の XANES：異なる試料ホルダーによる結果の比較

Fe K 吸収端の測定結果と考察：

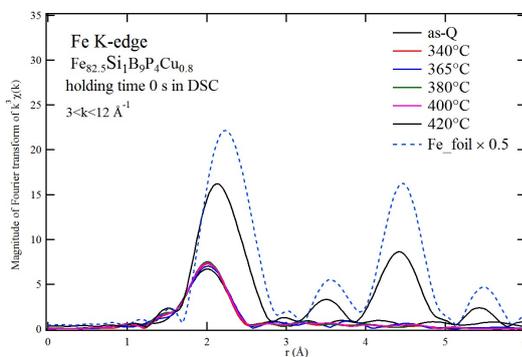


図 4. $\text{Fe}_{82.5}\text{Si}_1\text{B}_9\text{P}_4\text{Cu}_{0.8}$ の動径構造関数の as-Q から 420°C までの変化

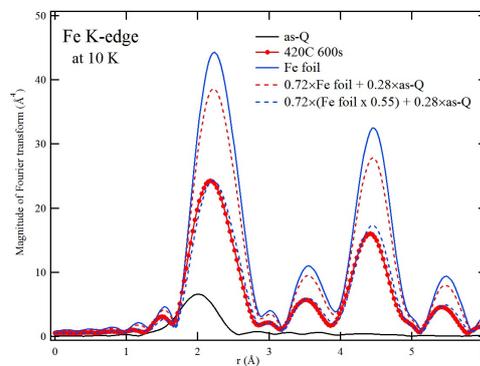


図 5. ナノ結晶化した 420°C の $\text{Fe}_{82.5}\text{Si}_1\text{B}_9\text{P}_4\text{Cu}_{0.8}$ の動径構造関数を Fe foil と as-Q の線形結合でフィットした結果

図 4 に $\text{Fe}_{82.5}\text{Si}_1\text{B}_9\text{P}_4\text{Cu}_{0.8}$ の as-Q、340°C、365°C、380°C、400°C および 420°C 0 s 間熱処理した試料の動径構造関数の結果を示す。このように Fe の EXAFS 結果は 400°C まで as-Q 状態からほとんど変化せず、420°C で初めて α -Fe の析出による急激な変化が認められる。図 5 はナノ結晶が完了した 420°C の結果を as-Q および純鉄の結果と比較したものである。420°C で熱処理した試料は α -Fe ナノ結晶と残留アモルファス相の 2 成分からなる。XRD および TEM 観察から 420°C 熱処理試料の α -Fe の体積分率は約 0.72 である。今、純鉄と as-Q の結果をこの体積分率で比例配分した値を $F(r)_{420^\circ\text{C}}$ とすると

$$F(r)_{420^\circ\text{C}} = 0.72 \times F(r)_{\text{Fe-foil}} + 0.28 \times F(r)_{\text{as-Q}}$$

である。ここで、 $F(r)$ は $\chi(k) \cdot k^3$ の Fourier 変換を示す。 $F(r)_{420^\circ\text{C}}$ の値を図 5 の赤の破線で示すが、この値は 420°C の結果と比べ著しく大きい。なお XANES においても同様な結果となる。この原因と考えられるのは、結晶粒径がナノサイズとなると EXAFS は、結晶粒子の表面効果により、その強度がバルクの値とくらべ下がる[7] ことによるものと考えられる。420°C の結果を再現するためには純鉄の値を約 0.55 倍すると図 5 の青の破線で示すように実験結果を再現する。 α -Fe ナノ結晶が図 6 に示す半径 R の球で、粒の外側のアモルファス相と粒内の配列が著しく乱れた原子とに囲まれた表面近傍($r_c < r < R$)の原子の EXAFS への寄与が無視できるほど弱いと仮定する。バルク Fe 原子として EXAFS に寄与するナノ結晶の有効半径を r_c とすると r_c は約 9.8 nm となる。すなわち、表面から

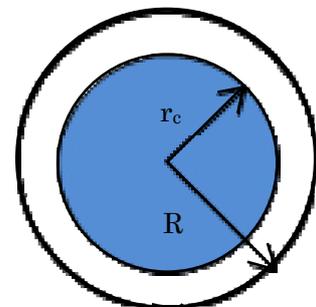


図 6. 表面近傍($R - r_c$)が乱れた原子配列となるナノ結晶粒子のモデル

$R - r_c \approx 2.2$ nm の領域にある原子が乱れた状態にあることとなる。実際には粒の内側の規則配列領域と結晶粒界付近の乱れた表面層との境界は急峻ではなく幅があるものと考えられる。

今後の課題：

今後の課題として以下のことが考えられる。

- 1) 微小薄帯試料用の低温・蛍光 XAFS 用試料ホルダーの作製
- 2) 340°C 以下での比較的低い温度の熱処理での fcc Cu クラスターの生成と成長過程の観察
- 3) fcc Cu クラスターの形成と bcc 転移の昇温速度依存性
- 4) fcc Cu クラスターの温度変化測定から Debye-Waller 因子の評価

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, S. Oguma and Y. Yamauchi. *J. Appl. Phys.*, **64**, 6044 (1988).
- [5] M. Nishijima et al., *AIP Advances*, **4**, 057129 (2014).
- [6] M. Matsuura et al., *J. Apply. Phys.* **117**, 17A324 (2015).
- [7] H. Haubold et al., *Phys. Lett. A*, **135**, 461 (1989).