

**XAFSによる低損失ナノ結晶軟磁性材料 $\text{Fe}_{85-86}\text{Si}_{1-2}\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$ 合金の
ナノ結晶化プロセスの解明**
**Research on the Nanocrystallization Kinetics of the Soft Magnetic
 $\text{Fe}_{85-86}\text{Si}_{1-2}\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$ Alloys which Exhibit Extraordinary Low Magnetic Core
Loss by Means of X-ray Absorption Fine Structure**

松浦 真^a, 西嶋 雅彦^a, 竹中 佳生^a, 宇波 繁^b, 大淵 博宣^c, 平山 明香^c, 牧野 彰宏^a
Makoto Matsuura^a, Masahiko Nishijima^a, Kana Takenaka^a, Shigeru Unami^b,
Hironori Ofuchi^c, Sayaka Hirayama^c, Akihiro Makino^a

^a 東北大学金研, ^bJFE スチール, ^c(公財)高輝度光科学研究センター
^aInstitute for Materials Research, Tohoku University, ^bJFE Steel Co. Ltd., ^cJASRI

超低損失ナノ結晶軟磁性 $\text{Fe}_{85.2}\text{Si}_1\text{B}_9\text{P}_4\text{Cu}_{0.8}$ 合金のナノ結晶化過程を明らかにするために、Cu K 吸収端の蛍光 XAFS 測定と、Fe K 吸収端の透過法による XAFS 測定および昇温過程の in situ XAFS 測定を行った。その結果 Cu の局所構造は急冷時のアモルファス構造から 340°C では fcc 構造となり、380°C-420°C では bcc 構造に変わる。さらに 700°C では再び fcc 構造となることが明らかとなった。Fe の XAFS 結果は Fe の局所構造が bcc-Fe 析出開始温度(434°C)より低い 380°C で、すでに bcc 構造へと変化することを示した。Cu の結果と合わせると Cu を含む fcc クラスタが形成されその周辺から優先的に bcc-Fe が析出していると考えられる。現在この fcc クラスタおよび Fe の in situ 結果について詳しい解析を進めている。

キーワード： ナノ結晶軟磁性材料、XAFS、ナノ結晶過程、in situ 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 2012 年 6 月「東北発 素材技術先導プロジェクト」が発足した。これは東北大学を拠点として、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[®])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その性能向上がすでに限界に達し、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。一方、約 20 nm の均一なナノ結晶組織のため高い透磁率を示す[1, 2, 3]。さらに重要なことはこの材料が Fe と通常の元素を含むのみで、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。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し、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 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 $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ (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。しかし、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。

本研究の目的は XAFS 測定により微量な添加元素である 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 の役割を明らかにし、さらに in situ XAFS 実験により主元素である

Fe の局所構造の温度変化を調べることで、ナノ結晶形成過程と Fe の局所構造の変化の詳細を調べるのである。

実験方法：

試料はいずれも熔融急冷法で作製した $Fe_{85.2}Si_1B_9P_4Cu_{0.8}$ 合金薄帯を用いた。作製した試料の形状は厚さ約16 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(100)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。Cu K吸収端の測定に用いた試料は急冷状態(as-Q)および340°C、365°C、380°C、420°C、700°Cに熱処理した試料であった。なお保持時間は420°Cにおいては600 sであるが他は0 sである。Cu K吸収端測定では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製の試料ホルダーを用いた。またFeのK吸収端測定は $Fe_{85.2}Si_1B_9P_4Cu_{0.8}$ 合金のas-Qおよび380°C、420°Cに熱処理した試料を用い、透過法で行われた。Fe K吸収端用の試料は厚み約10 μm ($\Delta\mu t=0.3$)に研磨したものを使用した。これらの測定はいずれも熱揺らぎによるEXAFS振幅の減衰を抑えるため10 K-20 Kの温度で行われた。またFe K吸収端のin situ測定は、Heガスフローした高温炉を用い、室温から700°Cまで、10 K/minの昇温速度でQXAFSモードにて行った。なおscan速度は2 min/scanであった。なおデータ解析にはAthena[5]を用いた。

Cu K 吸収端の結果および考察：

$Fe_{85.2}Si_1B_9P_4Cu_{0.8}$ 合金の as-Q、340°C、365°C、380°C、420°C、700°C で熱処理した試料の Cu K 吸収端の EXAFS 結果を図 1 に $k^3 \cdot \chi(k)$ で、また図 2 にそれらの Fourier 変換($2 < k < 13 \text{ \AA}^{-1}$)の結果を示す。ただし、図 2 には参考のために純 Cu および純 Fe の結果も示す。

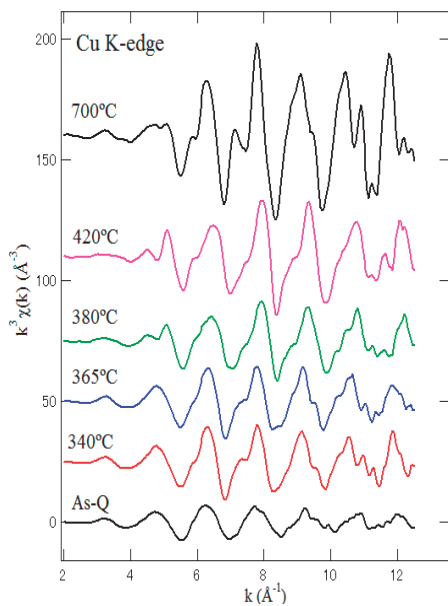


図 1. $Fe_{85.2}Si_1B_9P_4Cu_{0.8}$ 合金の as-Q、340°C、365°C、380°C、420°C、700°C で熱処理した試料の Cu K-edge の EXAFS 結果($k^3 \cdot \chi(k)$)

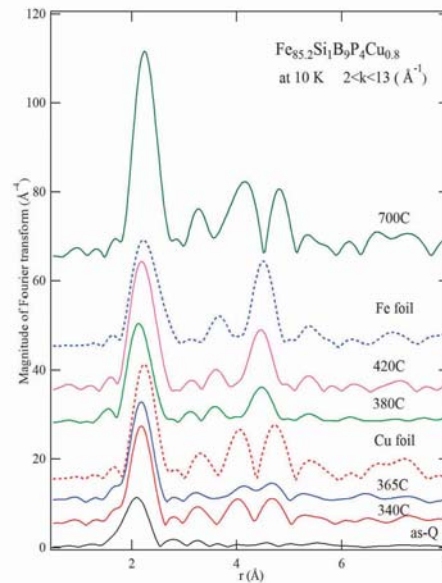


図 2. $Fe_{85.2}Si_1B_9P_4Cu_{0.8}$ 合金の as-Q、340°C、365°C、380°C、420°C、700°C で熱処理した試料の Cu K-edge の動径構造関数： $(k^3 \cdot \chi(k))$ のフーリエ変換。参考のため純鉄と純銅の結果も示す。

図 2 の動径構造関数(RSF)の結果をまとめると以下のことが言える。

- 1) as-Q はアモルファス特有のスペクトルを示す。
- 2) 340°C は Cu foil との比較からも明らかなように明確な fcc 構造を示す。
- 3) 365°C はこの fcc 構造が崩れる。
- 4) 380°C は Fe foil との比較からも明らかなように明確な bcc 構造を示す。
- 5) 420°C は 380°C の bcc 構造がさら顕著となる。
- 6) 700°C は再び fcc 構造となる。

すなわち、 $\text{Fe}_{85.2}\text{Si}_1\text{B}_9\text{P}_4\text{Cu}_{0.8}$ 合金の Cu 周囲の局所構造は熱処理温度の上昇とともに以下のように変化する。

| | | | | |
|-------------|---------|-------------|---------------|---------|
| アモルファス→ | fcc | → fcc + bcc | → bcc | → fcc |
| (As-quench) | (340°C) | (365°C) | (380°C&420°C) | (700°C) |

今回 340°C において明確な fcc 構造が確認されたことから、前回の実験(2013A1641)において $\text{Fe}_{85}\text{Si}_2\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$ 合金の as-Q 試料で観測された fcc 構造は銅製試料ホルダーからの影響でなく、試料からのものであることが判明した。

DSC 測定によれば $\text{Fe}_{85.2}\text{Si}_1\text{B}_9\text{P}_4\text{Cu}_{0.8}$ 合金の結晶化温度(bcc-Fe の析出開始温度)は 434°C である。したがって Cu 周囲の fcc 構造の発現と bcc 構造への転移は bcc-Fe の析出開始温度より低い温度で起きていることを示す。すなわち、Cu を含む fcc クラスターの形成が bcc-Fe の析出開始以前に起き、fcc クラスターの形成が bcc-Fe の結晶核の生成と成長に深く関連していると考えられる。現在、この fcc クラスターの構成元素(Cu 原子か Fe 原子かまたは両方の混在か等)や fcc から bcc への転移について詳細な解析を進めている。

図3は XANES の結果をまとめたものであり、縦軸は見やすくするためにオフセットされている。図には参考のため、純 Cu(室温)、純 Fe(10K)の結果も示す。

As-Q から 365°C までの Cu K 吸収端の

XANES スペクトルはいずれも純 Cu に特徴的な 42 eV 付近(矢印 B)にブロードなピークを示す。ただし、340°C、365°C では 20 eV 付近で as-Q と比べわずかな膨らみが見える。380°C では純 Fe に特有な 13 eV 付近(矢印 A)に明確なピークが現れ、420°C ではほとんど純 Fe に近いスペクトルとなる。

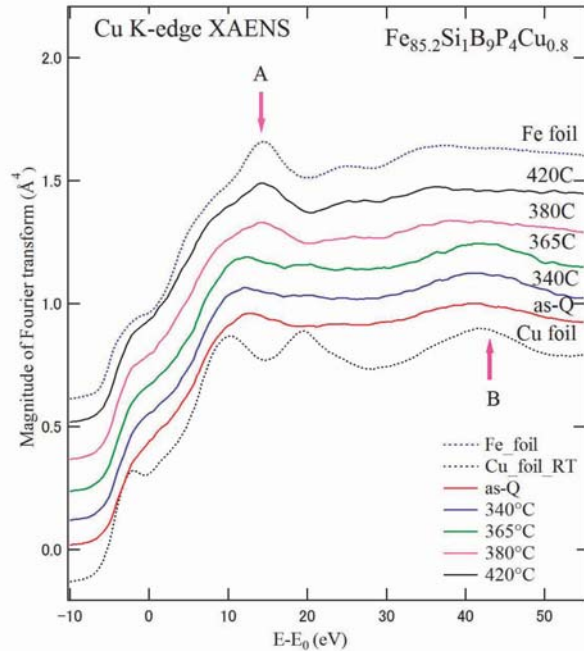


図3. $\text{Fe}_{85.2}\text{Si}_1\text{B}_9\text{P}_4\text{Cu}_{0.8}$ 合金の as-Q、340°C、365°C、380°C、420°C、700°C で熱処理した試料の Cu K-edge の XANES の結果。参考のために純 Fe および純 Cu の結果も示す。

Fe K 吸収端の結果と考察：

図4に Fe K 吸収端の $k^3 \cdot \chi(k)$ の Fourier 変換の結果を示す。参考のために純鉄(破線)、および 380°C における Cu 吸収端の結果も示す。この結果が示すように Fe の局所構造は bcc-Fe の析出開始温度 434°C 以下の 380°C ですでに bcc 的な構造に変化が見られる。ただし参考にした Cu K 吸収端と比べるとその変化の割合はかなり低い。DSC 測定および X 線回折からも 420°C(600 s)の試料はほぼ 100% bcc-Fe ナノ結晶の析出が完了している。Athena に備わる linear combination fitting を用いて 380°C の XANES の結果を as-Q および 420°C の XANES データでフィッティングすればナノ結晶化の割合が求められる。その結果は図5に示すように 380°C における 420°C の成分割合(bcc-Fe の析出度)は Cu および Fe K 吸収端においてそれぞれ 0.77 と 0.21 となり、Cu 原子の周囲で優先

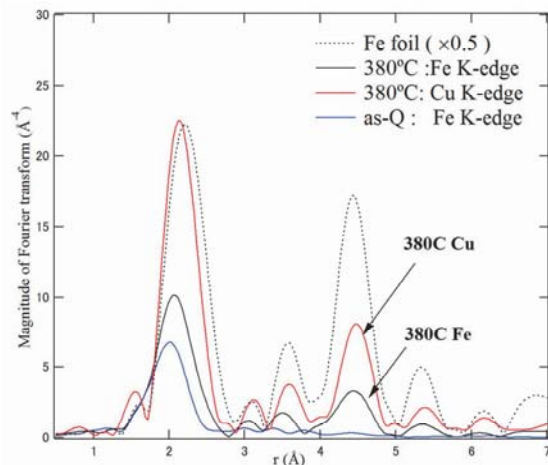


図4. $\text{Fe}_{85.2}\text{Si}_1\text{B}_9\text{P}_4\text{Cu}_{0.8}$ 合金の as-Q、380°C、で熱処理した試料の Fe K-edge 動径構造関数。参考のために純 Fe および 380°C の Cu K 吸収端の結果も示す。

的に bcc-Fe が析出していることが明らかとなった。

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) ナノ結晶化開始前に形成される fcc クラスタサイズの評価、
- 2) fcc クラスタの構成元素(Cu ないし Fe かまたは両方か)の解析
- 3) Cu 原子の分配比率(アモルファス中と fcc クラスタ中)、
- 4) fcc クラスタが bcc 構造に変化する理由の解明
- 5) 以上の結果より Cu のナノ結晶化における役割の解明。

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] B. Ravel and M. Newville, *Journal of Synchrotron Radiation*, **12**, 537–541(2005).

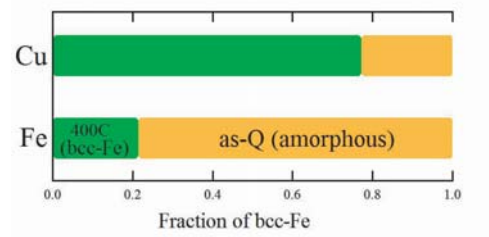


図 5. 380°C 試料の Cu および Fe K 吸収端の XANES データを as-Q および 420°C の XANES データで linear combination fit して得られたそれぞれの成分比。