

高エネルギーX線回折による低損失ナノ結晶軟磁性材料
 $\text{Fe}_{85-86}\text{Si}_{1-2}\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$ の磁気特性最適化を目的とした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 High Energy X-ray Diffraction

松浦 真^a, 西嶋 雅彦^a, 竹中 佳生^a, 宇波 繁^b, 牧野 彰宏^a
Makoto Matsuura^a, Masahiko Nishijima^a, Kana Takenaka^a, Shigeru Unami^b, Akihiro Makino^a

^a 東北大学金研, ^b JFE スチール

^aInstitute for Materials Research, Tohoku University, ^bJFE 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、ナノ結晶化過程における合金元素の影響、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。その結果、結晶化開始温度(α -Feの析出温度)より 69 K 低い温度で熱処理した試料で、きわめて弱い強度であるが α -Fe の回折ピークが見られ、また非晶質のハローピークが鋭くなる等、急冷試料のアモルファス状態に明らかな変化が見られた。このことから α -Fe の析出が開始する前に、局所的に α -Fe の核形成および成長が起きていると考えられる。また熱処理における昇温速度が析出 α -Fe の結晶粒径に大きな影響を与え、昇温速度が 40 K/min の場合では 32.5 nm であるのに対し 300 K/min では 12.4 nm と昇温速度の増加とともに結晶粒径が著しく減少することが確認された。

キーワード： 粉末 X 線回折、軟磁性材料、アモルファス、ナノ結晶、結晶粒径、 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 $\text{Fe}_{85-86}\text{Si}_{1-2}\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$ (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 濃度が極めて高く(質量比 93-94%)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、20 nm 以下の均一なナノ結晶組織を有する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]。したがって、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と考えられる。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、NANOMET[®]が変圧器のケイ素鋼板に置き換えることができれば資源戦略的にも極めて有益である。本技術領域プロジェクトの目的はこの NANOMET[®]を製品化し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 以下にすることによりコスト的にもケイ素鋼板を凌駕すること、さらに 2) 製作技術を高め、薄帯の幅広化を実現することにより応用分野を広げることを目指すものである。

研究目的：

ナノ結晶軟磁性材料として FINEMET[®] が良く知られている [4]。この FINEMET[®] は $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ の合金組成を有し、アモルファス合金を熱処理して均一な $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ ナノ結晶組織を得るものである。この FINEMET[®] においては Cu が核形成、Nb が結晶成長を抑制に寄与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 がナノ結晶形成過程に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具体的にどのようなかかわっているかは明らかではない。NANOMET[®] は FINEMET[®] と比べ Fe の濃度が高く、また $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 結晶の成長を抑制する Nb を含まない。そのため NANOMET[®] のナノ結晶生成過程は FINEMET[®] とは異なることが考えられる。本研究では高エネルギー XRD 解析により、アモルファスからナノ結晶に至る過程の様々な温度と異なる昇温速度で熱処理した試料の精密構造解析により、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を目的とする。具体的には

- 1) 析出 $\alpha\text{-Fe}$ 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、ナノ結晶の核形成・成長過程を明らかにすること、
- 3) アモルファスの構造(2 対分布関数)を調べることにより、アモルファス中の不均一組織の有無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した。リボン試料の厚みは約 16 μm 、幅は約 5 mm である。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 $\text{Fe}_{85.2}\text{Si}_1\text{B}_9\text{P}_4\text{Cu}_{0.8}$ 合金および Si, P および Cu の効果を調べるための FeSiBP、FeBCu、FeBC および FeSiBCu 合金の 5 種類であった。これら合金試料について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 DSC 装置(Perkin-Elmer DSC 8000)中およびイメージ炉中で、種々の昇温速度で所定の温度まで昇温し、一定時間保持して行われた。X 線回折(XRD)測定は as-Q 試料についてはエネルギーが 35 keV、その他の熱処理試料については 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 は $\text{Fe}_{85.2}\text{Si}_1\text{B}_9\text{P}_4\text{Cu}_{0.8}$ 合金の as-Q および昇温速度 300 K/min で 365°C、380°C(0 sec)に加熱した試料の XRD 測定結果である。2 つの挿入図の一つはアモルファスのハローピークを拡大した図であり、他の一つは $\alpha\text{-Fe}$ の(200)回折ピークを拡大した図を示す。昇温速度 300 K/min の DSC 測定結果により $\alpha\text{-Fe}$ の析出開始温度は 434°C である。365°C および 380°C はそれより 69 K および 54 K だけ低い。この測定結果によれば 365°C および 380°C において極めて弱い $\alpha\text{-Fe}$ の回折ピークが出現し成長していることが観測され、さらには非晶質の第一ハローピークが温度とともに鋭くなっている。したがって、試料全体の結晶化に先立ち、局所領域で $\alpha\text{-Fe}$ 結晶の核生成と成長がすでに進行していると考えられる。本研究とほぼ並行して行われた本合金中の Cu の XAFS 実験(2013B1715)の結果によれば、すでに 340°C で Cu 原子の周りには as-Q には見られない fcc 構造の発現がみられる。また 365°C では fcc 構造の崩壊と新たな bcc 構造が出現し、380°C ではほぼ完全に bcc 構造に変化した。これらのことから、 $\alpha\text{-Fe}$ の析出温度より 100 K 程度低い温度で Cu 原子の周りが fcc 構造を持つクラスター(クラスターを構成する原子が Fe か Cu かは明らかではない)が形成され、このクラスターの構造が fcc から bcc 構造に変化するとともに、 $\alpha\text{-Fe}$ の析出が起きることが明らかとなった。

Fig.2 は $\text{Fe}_{85.2}\text{Si}_1\text{B}_9\text{P}_4\text{Cu}_{0.8}$ 合金を異なる昇温速度で $\alpha\text{-Fe}$ の析出が完了する温度(420°C)で熱処理した試料の Fe(100)回折ピークの測定結果を示す。Scherrer の式から得られた粒径は、昇温速度が 40 K/min では 32.5 nm、300 K/min では 12.4 nm となった。なお電顕写真から評価した 300 K/min 昇温試料の粒径は約 12 nm であり、良い一致を示した。

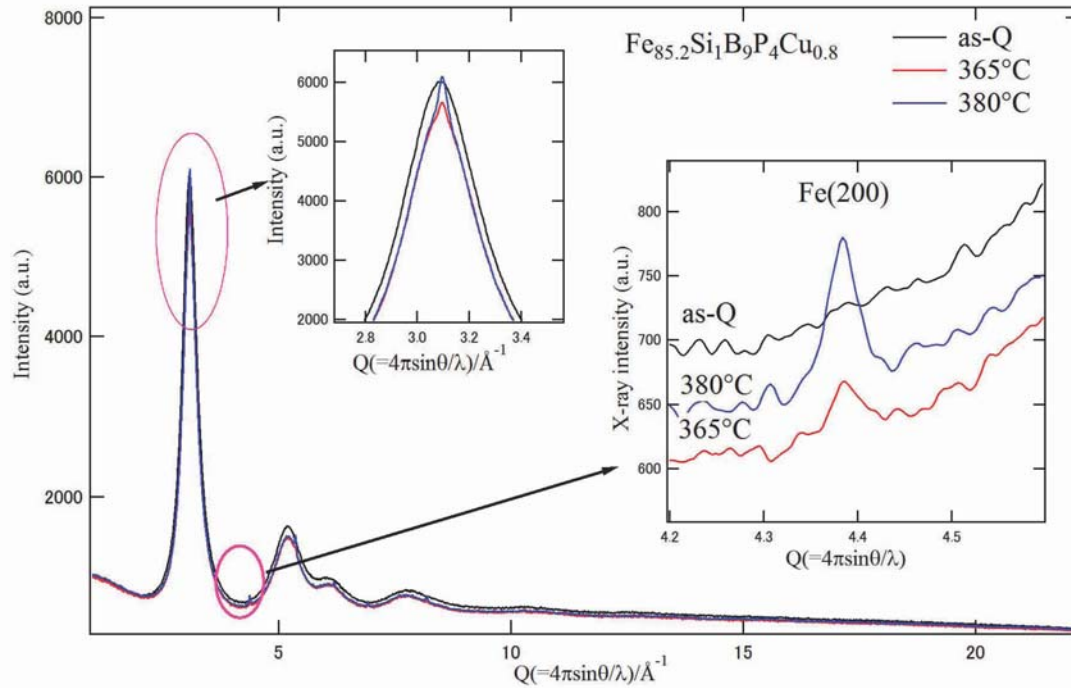


Fig.1. $\text{Fe}_{85.2}\text{Si}_1\text{B}_9\text{P}_4\text{Cu}_{0.8}$ 合金の as-quench および 365°C 、 380°C にて 0 sec 間保持した試料の XRD 測定結果。挿入図(左)はメインピークを拡大したものであり、挿入図(右)は Fe(200)の回折ピークを拡大したものである。

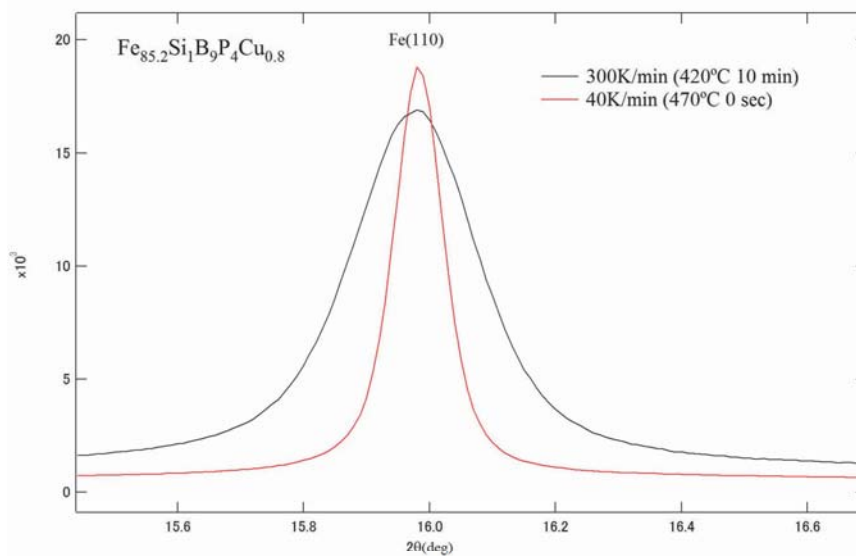


Fig.2. 40 K/min と 300 K/min の異なる昇温速度で $\alpha\text{-Fe}$ の析出が完了する温度まで熱処理した $\text{Fe}_{85.2}\text{Si}_1\text{B}_9\text{P}_4\text{Cu}_{0.8}$ 合金試料の Fe(110)回折ピークの XRD 測定結果。

今後の課題：

現時点での解析は測定結果の一部にとどまる。今後次のようなことが課題として残されている。

- 1) 熱処理および合金組成と析出 $\alpha\text{-Fe}$ の格子定数の変化および析出 $\alpha\text{-Fe}$ の結晶粒径・内部歪への影響を調べること。
- 2) 合金組成および結晶化前の熱処理によるアモルファスの 2 対分布関数の変化を調べること。
- 3) 結晶化の体積分率の評価。

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, S. Oguma and Y. Yamauchi. *J. Appl. Phys.*, **64**, 6044(1988).