

## 超低損失ナノ結晶軟磁性材料 $\text{Fe}_{85.2}\text{Si}_1\text{B}_9\text{P}_4\text{Cu}_{0.8}$ の磁気特性最適化のための ナノ結晶形成過程の解明

### Research on the Process of Nanocrystalline Formation of the Ultrafine Low Core Loss Soft Magnetic Material $\text{Fe}_{85.2}\text{Si}_1\text{B}_9\text{P}_4\text{Cu}_{0.8}$

松浦 真<sup>a</sup>, 西嶋 雅彦<sup>a</sup>, 今野 一弥<sup>b</sup>, 竹中 佳生<sup>a</sup>, 宇波 繁<sup>c</sup>,  
大淵 博宣<sup>d</sup>, 牧野 彰宏<sup>a</sup>

Makoto Matsuura<sup>a</sup>, Masahiko Nishijima<sup>a</sup>, Kazuya Konno<sup>b</sup>, Kana Takenaka<sup>a</sup>, Shigeru Unami<sup>c</sup>,  
Hironori Ofuchi<sup>d</sup>, Akihiro Makino<sup>a</sup>

<sup>a</sup> 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, <sup>b</sup> 仙台高等専門学校,  
<sup>c</sup> JFE スチール, <sup>d</sup> (公財)高輝度光科学研究センター

<sup>a</sup>R & D Center for Ultra High Efficiency Nano-crystalline soft magnetic material, Institute for Materials  
Research, Tohoku University, <sup>b</sup>Sendai National College of Technology, <sup>c</sup>JFE Steel Co. Ltd., <sup>d</sup>JASRI

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<sup>®</sup>)のナノ結晶化過程を明らかにするため、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、 $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ 合金(FINEMET<sup>®</sup>)と $\text{Fe}_{99}\text{Cu}_1$ 合金のCu K吸収端の蛍光XAFS測定を低温(10 K~20 K)にて行った。

FINEMET<sup>®</sup>のCuの局所構造は急冷時に既にfcc構造を示す事、熱処理によりナノ結晶生成後もfcc構造を示し、ナノ結晶生成と共にbcc構造に変化するNANOMET<sup>®</sup>の場合と大きく異なる事が明らかとなった。またNANOMET<sup>®</sup>のCuの局所構造のモデル系となる $\text{Fe}_{99}\text{Cu}_1$ 合金について、過飽和固溶体ではbcc構造を取るが時効処理によりfcc構造へと変化する事を確認した。現在、NANOMET<sup>®</sup>におけるCuの特異な局所構造変化についてアモルファス母相中及びナノ結晶中でのCuの分布状態も併せて解析を進めている。

キーワード： ナノ結晶軟磁性材料、XAFS、ナノ結晶化過程、NANOMET<sup>®</sup>

#### 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<sup>®</sup>)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<sup>®</sup>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<sup>®</sup>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  $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  (FINEMET<sup>®</sup>) が良く知られている[4]。この FINEMET<sup>®</sup> 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<sup>®</sup> 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で、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。

### 実験方法：

試料は熔融急冷法で作製した NANOMET<sup>®</sup> ( $\text{Fe}_{85}\text{Si}_2\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$ ,  $\text{Fe}_{85.2}\text{Si}_1\text{B}_9\text{P}_4\text{Cu}_{0.8}$ ) 薄帯及び FINEMET<sup>®</sup> ( $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ ) 合金薄帯及び高周波溶解法により作製した  $\text{Fe}_{99}\text{Cu}_1$  合金を用いた。作製した薄帯試料の形状は厚さ約 16  $\mu\text{m}$  ~ 25  $\mu\text{m}$ 、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。Cu K 吸収端の測定に用いた試料は NANOMET<sup>®</sup>、FINEMET<sup>®</sup> 薄帯の急冷状態 (as-Q) および DSC 装置を用いて 450°C、550°C、650°C で熱処理した FINEMET<sup>®</sup> の試料を用いた。昇温速度はいずれも 300 K/min である。なお熱処理の保持時間は 0 s としている。また  $\text{Fe}_{99}\text{Cu}_1$  合金については 1100°C で溶体化処理した試料及び 550°C で 2 時間保持した試料を用いた。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ニウム製の試料ホルダーを用いた。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低温 (10 K - 20 K) で行われた。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：

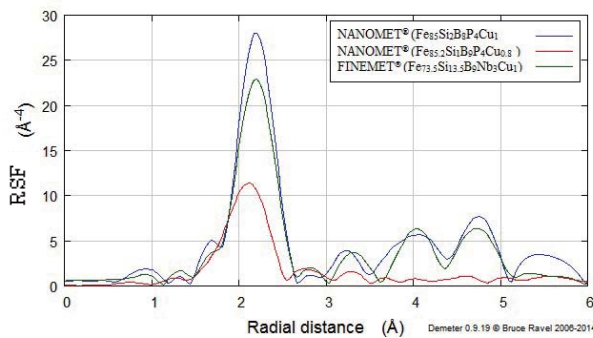


図 1.  $\text{Fe}_{85}\text{Si}_2\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$ ,  $\text{Fe}_{85.2}\text{Si}_1\text{B}_9\text{P}_4\text{Cu}_{0.8}$  及び  $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  の急冷試料 (as-Q) の Cu K-edge の動径構造関数： $(k^3 \cdot \chi(k))$  のフーリエ変換。

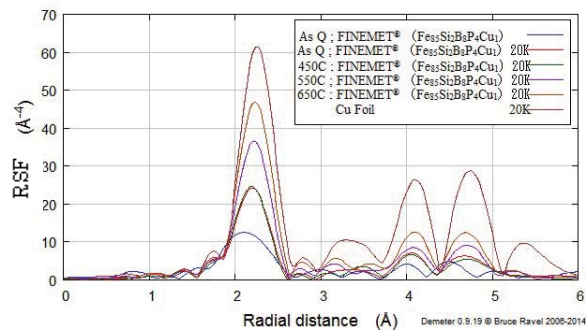


図 2.  $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  合金の as-Q (室温及び 20 K)、450°C、550°C、650°C で熱処理した試料の Cu K-edge の動径構造関数： $(k^3 \cdot \chi(k))$  のフーリエ変換。参考のため純銅の結果も示す。

図 1 に NANOMET<sup>®</sup> ( $\text{Fe}_{85}\text{Si}_2\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$ ,  $\text{Fe}_{85.2}\text{Si}_1\text{B}_9\text{P}_4\text{Cu}_{0.8}$ ) 及び FINEMET<sup>®</sup> ( $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ ) の as-Q 試料について Cu-K 吸収端の  $k^3 \cdot \chi(k)$  を Fourier 変換した結果を示す。 $\text{Fe}_{85.2}\text{Si}_1\text{B}_9\text{P}_4\text{Cu}_{0.8}$  を除いて Cu の局所構造は fcc 構造の特徴を明瞭に示している。従来行われた常温下での FINEMET<sup>®</sup> の XAFS 測定[6]においては Cu の局所構造はアモルファス的な特徴を示していたのに対して、今回低温での測定では熱ゆらぎによる EXAFS 振幅の減衰が抑制された事により、as-Q 状態で Cu の局所構造が fcc 構造を示す事が明らかとなった。一方、NANOMET<sup>®</sup> 合金の Cu の組成の影響についてであるが、 $\text{Fe}_{85.2}\text{Si}_1\text{B}_9\text{P}_4\text{Cu}_{0.8}$  では Cu の局所構造はアモルファス的な構造を示すが、ほぼ同様の組成である  $\text{Fe}_{85}\text{Si}_2\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$  においては FINEMET<sup>®</sup> 同様に fcc 構造を示す。また Cu 以外の P および Si の影

響であるが Cu(0.8)の添加量が同じで P を含まない 3 種類の合金中  $\text{Fe}_{85.2}\text{Si}_1\text{B}_{13}\text{Cu}_{0.8}$  は fcc 構造を示すのに対して、 $\text{Fe}_{85.2}\text{Si}_2\text{B}_{12}\text{Cu}_{0.8}$  および  $\text{Fe}_{85.2}\text{B}_{14}\text{Cu}_{0.8}$ (前回実験)では fcc 構造を示していない。これらの結果から P および Si の添加元素の差による Cu の fcc 的局所構造の形成への顕著な影響は認められない。従って薄帯中における Cu の fcc 的局所構造の形成は合金組成や Cu 添加量だけでなく冷却速度などの急冷時の作成条件にも支配されるものと考えられる。

図 2 に FINEMET<sup>®</sup> の as-Q、熱処理(450°C、550°C、650°C)試料の Cu K 吸収端の  $k^3 \cdot \chi(k)$  を Fourier 変換した結果(動径構造関数:RSF)を示す。参考のため Cu 箔の結果も併せて示した。FINEMET<sup>®</sup> においては Cu の局所構造は as-Q、ナノ結晶生成前(450°C、550°C)において fcc 構造を示すがナノ結晶化終了後(650°C)においても明確に fcc 構造を示す。これに対して前回(2013B1715)及び今回の実験(2014A1705)でも確認されているように、NANOMET<sup>®</sup> の Cu の局所構造はアモルファス構造から fcc 構造を経てナノ結晶生成と共に bcc-構造へと変化する。更に高温での熱処理では再び fcc 構造を示す。従って NANOMET<sup>®</sup> と FINEMET<sup>®</sup> においてナノ結晶生成前後における Cu の局所構造変化の挙動は大きく異なる事が明らかとなった。

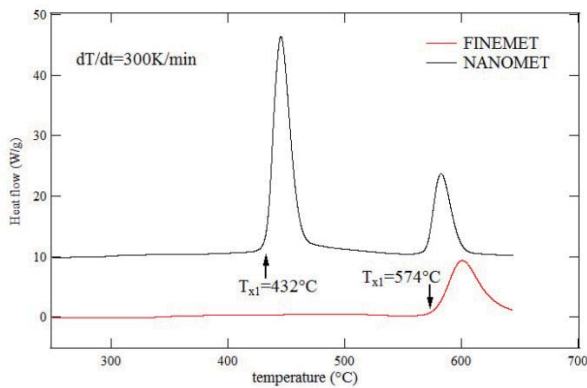


図 3(a).  $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  と  $\text{Fe}_{85.2}\text{Si}_1\text{B}_9\text{P}_4\text{Cu}_{0.8}$  合金の昇温速度 300 K/min での DSC 測定結果。

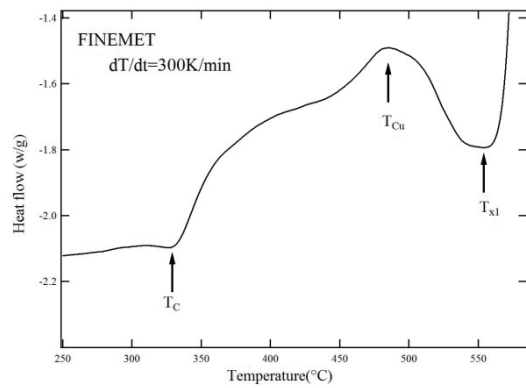


図 3(b).  $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  合金の DSC 測定結果の 250°C~600°C 部分の拡大。

図 3(a)に NANOMET<sup>®</sup> および FINEMET<sup>®</sup> の DSC 測定(300 K/min)の結果及び図 3(b)に FINEMET<sup>®</sup> の 250°C~600°C 部分を拡大した結果を示す。図 3(b)に示すように NANOMET<sup>®</sup> では観測されないが FINEMET<sup>®</sup> において、 $T_c$ (キュリー点;330°C)と  $T_{x1}$ (第一結晶化温度;574°C)の間に約 480°C( $T_{Cu}$ )をピークとする弱い発熱が見られる。この発熱ピークは主に as-Q 試料中に存在する fcc-Cu クラスターの成長あるいは新たな fcc-Cu クラスターの核生成、成長によるものと考えられる。これらの DSC の結果は図 2 の動径構造関数において、As-Q と 450°C は差がほとんどみられないのに対し 550°C、650°C のスペクトルのピーク強度が急速に大きくなる結果とも一致している。

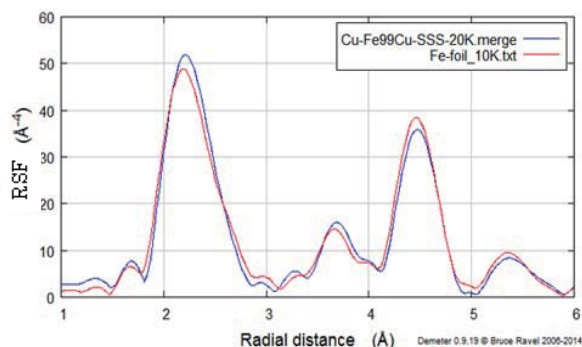


図 4.  $\text{Fe}_{99}\text{Cu}_1$  合金の過飽和固溶体試料の Cu K-edge の動径構造関数:  $(k^3 \cdot \chi(k))$  のフーリエ変換。参考のため純鉄の結果も示す。

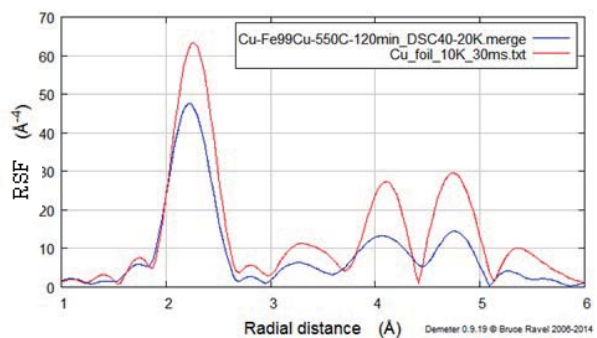


図 5.  $\text{Fe}_{99}\text{Cu}_1$  合金の 550°C で 2 時間熱処理をした試料の Cu K-edge の動径構造関数:  $(k^3 \cdot \chi(k))$  のフーリエ変換。参考のため純銅の結果も示す。

図4に過飽和固溶体 Fe<sub>99</sub>Cu<sub>1</sub> 合金試料の Cu-K 吸収端の  $k^3 \cdot \chi(k)$  を Fourier 変換した結果を示す。

参考のため Fe 箔の結果を併せて示した。二つのスペクトルは吸収元素が Cu と Fe と異なるが極めてよく一致している。純鉄の構造は bcc-構造であり、Fe<sub>99</sub>Cu<sub>1</sub> 合金の過飽和固溶体は bcc-構造を示しており、Cu は過飽和固溶体中で bcc 構造のサイトの一部を置換した状態であることを示している。

図5に Fe<sub>99</sub>Cu<sub>1</sub> 合金の溶体化処理後時効(550°C で 2 時間保持)した試料の Cu-K 吸収端の  $k^3 \cdot \chi(k)$  の Fourier 変換した結果及び比較のため純銅の結果を示す。時効した Fe<sub>99</sub>Cu<sub>1</sub> 合金のスペクトル(ピークの位置、形状)は純銅とよく似ており fcc 構造を示すが純銅と比べ不規則で歪んでいる。これまでの報告によると Fe 中の Cu は過飽和固溶体からの熱処理により bcc-Cu がまず生成しその析出物が成長するに従って中間構造を経て最終的に fcc 構造を取る[7-9]とされている。本合金の熱処理は時効硬化による最大硬さを示す条件に近く、この条件では Cu の局所構造は bcc 構造とされている。今回の測定では過時効の条件に近い fcc 構造を示しており、XRD や TEM による Cu の析出形態の確認が必要である。

#### 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) NANOMET<sup>®</sup>におけるナノ結晶化開始前に形成される fcc Cu クラスターのサイズの評価
- 2) fcc Cu クラスターの構成元素(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 クラスター、ナノ結晶中)
- 4) fcc 構造が bcc 構造に変化する理由の解明
- 5) Cu のナノ結晶化における役割の解明と他元素との相関
- 6) ナノ結晶組織におけるナノ結晶化率とナノ結晶粒径分布
- 7) As-Q からの MRO(中範囲規則構造)の成長過程

#### 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).
- [6] S. H. Kim et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* 32. Suppl. 32-2, 676 (1993).
- [7] P. J. Othen et al., *Phil. Mag. Letters*, Vol.64 (1991), p.383.
- [8] P. J. Othen et al., *Phil. Mag. A*, Vol.70 (1994), p.1.
- [9] 家口浩、渡部孝、野村正裕、神戸製鋼技報/Vol.57 No.3 (Dec. 2007).