

FeCo-V合金に生成した 絶縁皮膜の界面解析

2023年 1月20日

東北特殊鋼株式会社

高機能材料事業部

開発技術部 材料開発チーム

浦川 潔

1. 会社紹介
2. 製品紹介
3. 事前調査
4. 放射光を利用した測定
5. 成果
6. 放射光を利用した所感（有用性、難しさ、課題）
7. 謝辞

1-1. 会社概要

- 商号 東北特殊鋼株式会社
- 設立年月日 昭和12年（1937年）4月20日
- 代表者 代表取締役社長 成瀬 真司
- 資本金 8億2,750万円
- 従業員数 単体：390名、連結：584名
- 本社 宮城県柴田郡村田町大字村田字西ヶ丘23
- 工場 本社(村田)、土浦、タイ、インド
- 営業所 東京、名古屋、仙台

溶解鍛造



各種合金の
真空溶解，鍛造

鋼材



棒材，線材製造

精密加工



鍛造・切削に
よる部品製造

熱処理



熱処理，
表面改質
(PVD, 窒化)，
拡散接合

2-1. 本件で調査したFe-Co-V合金

- 高飽和磁束密度 軟磁性材料
 - 純鉄の約 1.3 倍の磁束密度があり、製品の小型化、高磁力化や高性能化が図れる。
- 用途例
 - 電子顕微鏡用部品、高磁場電磁石、ハイパワーモータ用固定鉄芯、小型発電機用鉄芯、最高級スピーカー用バックヨーク
- 製造
 - 丸棒 直径 3 ~ 180 mm
 - 板材 板厚 0.1 mm ~ 幅 ~ 180 mm

表 1. 高磁束密度材料

鋼種名	主成分	磁気特性				比抵抗 ($\mu \cdot \Omega \cdot m$)	硬さ (HV)	機械的性質 (参考値)			形状
		磁束密度		透磁率 (μm)	保磁力 Hc (A/cm)			引張強度 (N/mm ²)	伸び (%)	絞り (%)	
		B10(T)	B25(T)								
SUYB1	Fe	1.58	1.65	7,500	0.79	0.12	110	310	55	84	棒
K-MP11	Fe-49Co-V	2.12	2.20	8,000	0.70	0.30	350	356	3	-	棒・板
K-MP41	Fe-35Co	1.60	2.03	2,900	1.02	0.17	203	509	5	4	棒
K-MP39	Fe-20Co-V	1.59	1.75	3,600	1.40	0.39	149	447	45	88	棒



図2-1. 打ち抜き加工例

2-2. FeCo-V合金の応用

Confidential



- 次世代EV、ドローン用モータの積層コア
- 課題
 - エネルギーロス（渦電流損）の低減
 - 渦電流：モータを回転させるための磁場変化で磁性材料内に発生した渦状の誘導電流
 - 渦電流損は、薄板積層化、表面酸化による層間絶縁で低減



図2-2. ドローン

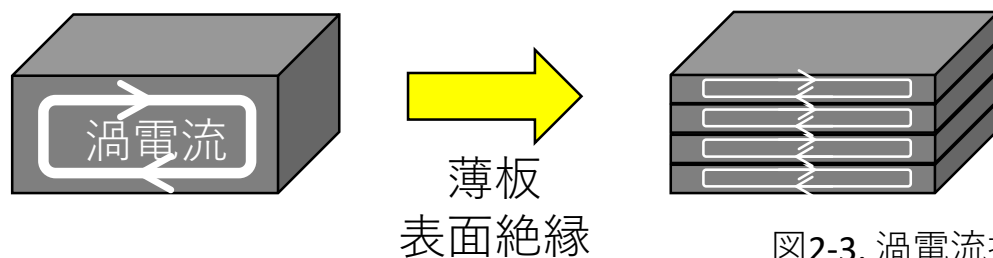


図2-3. 渦電流損の低減

絶縁性のあるAlの酸化膜を形成したFeCo-V合金を製造し、Al酸化膜の組成を評価

- • • X線光電子分光（XPS）で分析

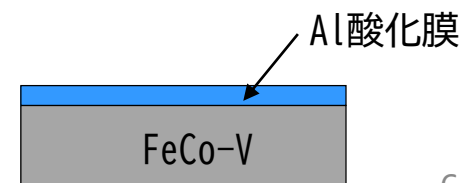


図2-4. FeCo-V合金への酸化膜

3. XPS ラボ機によるAl酸化膜の分析

• 分析方法

- ArイオンスパッタでAl酸化膜を削った試料を宮城県産技センター殿のXPSで測定

• 結果

- 表面のAl酸化膜はAl₂O₃であり、金属(Fe,Co,V)も酸化。



図3-1. 分析試料

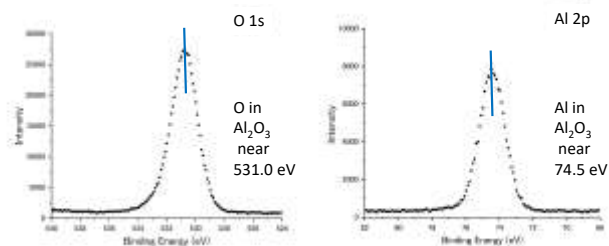


図3-2. 酸化膜(①)のXPSスペクトル

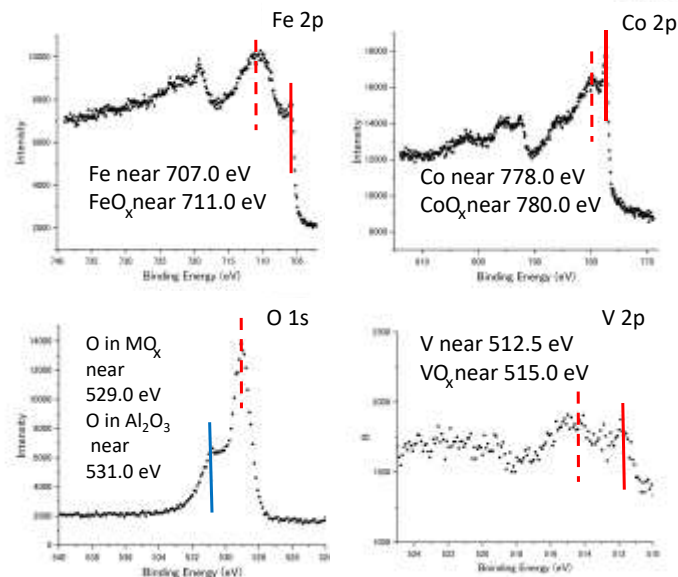
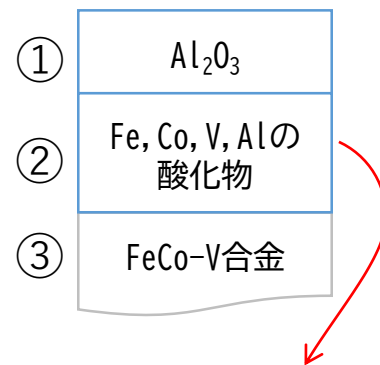


図3-3. 酸化膜/合金中間層(②)のXPSスペクトル



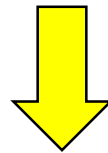
Fe, Coは本当に酸化?

図3-4. 分析結果の模式図

- XPSラボ機の結果（Al酸化膜/合金基板界面付近のFe, Co, Vの酸化）を検証したい。



- 輝度が高い（＝透過力が強い）放射光を利用して、非破壊でAl酸化膜/合金界面付近の酸化状態を分析

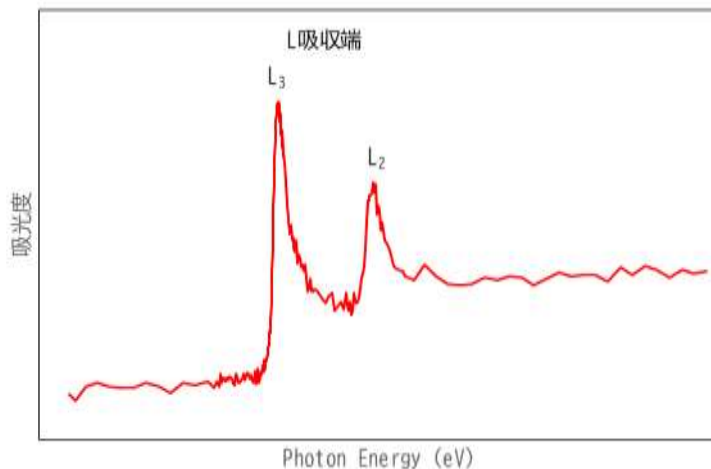


あいちトライアルユースへ応募

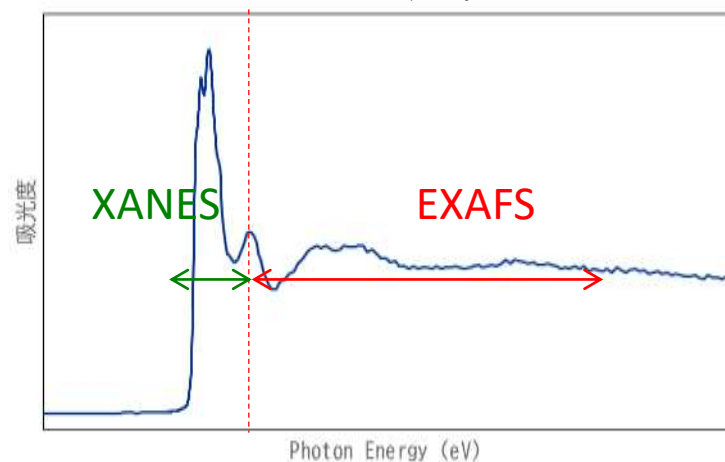
- あいちSRスタッフ様との事前打合せで、
BL6N1での**XPS**測定、**BL1N2**での**XAFS**測定が良い
との助言を頂いた。

- XAFS : X-ray Absorption Fine Structure (X線吸収微細構造)
- X線エネルギーの吸収度から、元素の電子状態や隣接原子の状態などの情報を得る分析手法
- 今回はXANES領域のX線エネルギーから酸化状態を分析
 - XANES : X-ray Absorption Near Edge Structure (X線吸収端構造)
 - . . . 元素の電子状態 (価数、化学種) が分かる
 - EXAFS : Extended X-ray Absorption Fine Structure (X線広域微細構造)
 - . . . 元素周りの局所構造 (配位原子数、原子間距離等) が分かる

吸収スペクトル



XAFSスペクトル





4-3. 放射光利用

あいちシンクロトロン光センター

- XPS
 - 光エネルギーが高い(透過力が強い)
BL6N1で測定
- XAFS
 - Al、Oが測定可能なBL1N2で測定



表4-1. あいちシンクロトロン光センターのビームライン (XAFS, XPS)

ビームライン	名称	測定手法	光エネルギー	XAFS測定可能元素
 <u>BL1N2</u>	軟X線XAFS・光電子分光 II	軟X線XAFS, 超軟X線XAFS 光電子分光	0.15~2.0 keV (8.3~0.6 nm)	K吸収端: B~Si L吸収端: S~Kr
BL5S1	硬X線XAFS I	硬X線XAFS 蛍光X線	5~22 keV (0.25~0.056 nm)	K吸収端: Ti~Mo L吸収端: Cs~Bi
 <u>BL6N1</u>	軟X線XAFS・光電子分光 I	軟X線XAFS 光電子分光	1.75~6 keV (0.7~0.2 nm)	K吸収端: Si~Cr L吸収端: Rb~Pr
BL11S2	硬X線XAFS II	硬X線XAFS 蛍光X線	5~26 keV (0.25~0.05 nm)	K吸収端: Ti~Cd L吸収端: Cs~Bi

4-4. 測定試料の準備

Confidential



• XPS (BL6N1)

- 測定試料 10mm × 10mm × 厚さ4mm
- 分析深さが10nm前後のため、
Arイオンで広範囲にAl酸化膜を5～10nmにスパッタリング

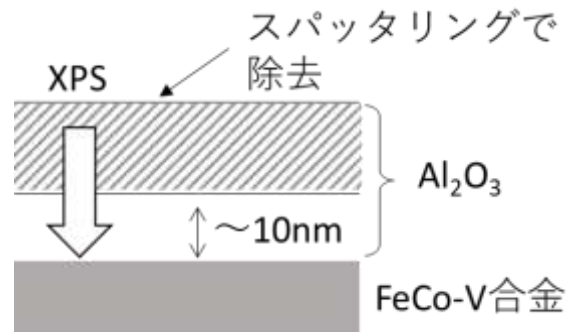


図4-1. Al酸化膜の調整



図4-2. 調整後の試料

• XAFS (BL1N2)

- 測定試料 8mm × 8mm × 厚さ2mm
- Al酸化膜 有・無 試料を測定

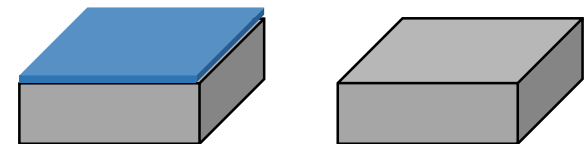


図4-3. Al酸化膜 有無

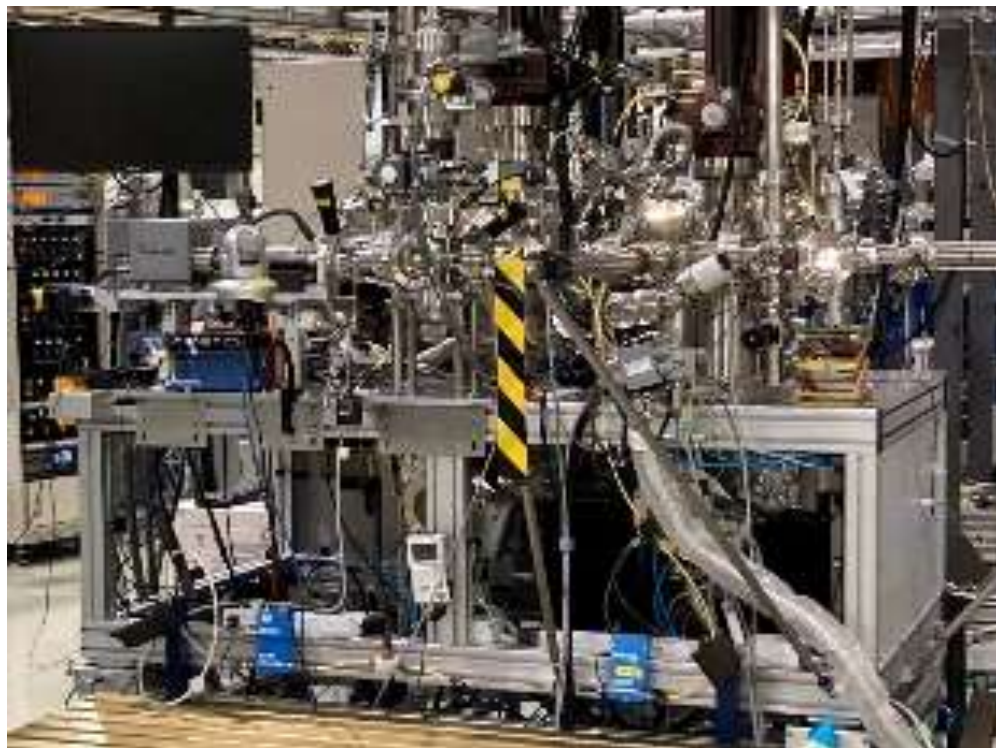
5-1. あいちSR XPS測定結果

Confidential

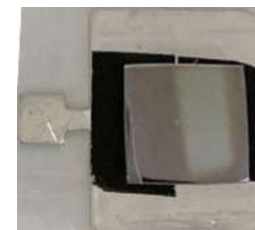


分析施設：あいちSR BL6N1

測定試料：FeCo-V-Al
酸化膜をArエッチング



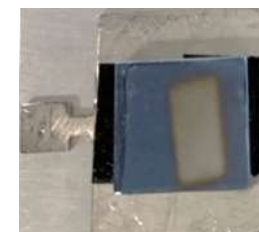
0.25%Al
5nm狙い



0.25%Al
10nm狙い



0.5%Al
5nm狙い



0.75%Al
5nm狙い

設備	X線エネルギー	分析深さ
放射光	3,000 eV	~10 nm
ラボ機(Al K α)	1,487 eV	2~3 nm

測定

- Survey測定 全範囲（0～1800 eV）を短時間で測定
- Narrow測定 測定したい元素に対応したエネルギーで測定

表5-1. 元素と測定したエネルギー

元素	原子核の電子軌道	エネルギー測定範囲
Al	2p (L殻)	65～85 eV
	1s (K殻)	1555～1570 eV
V	2p (L殻)	505～535 eV
O	1s (K殻)	525～545 eV
Fe	2p (L殻)	700～740 eV
Co	2p (L殻)	770～815 eV

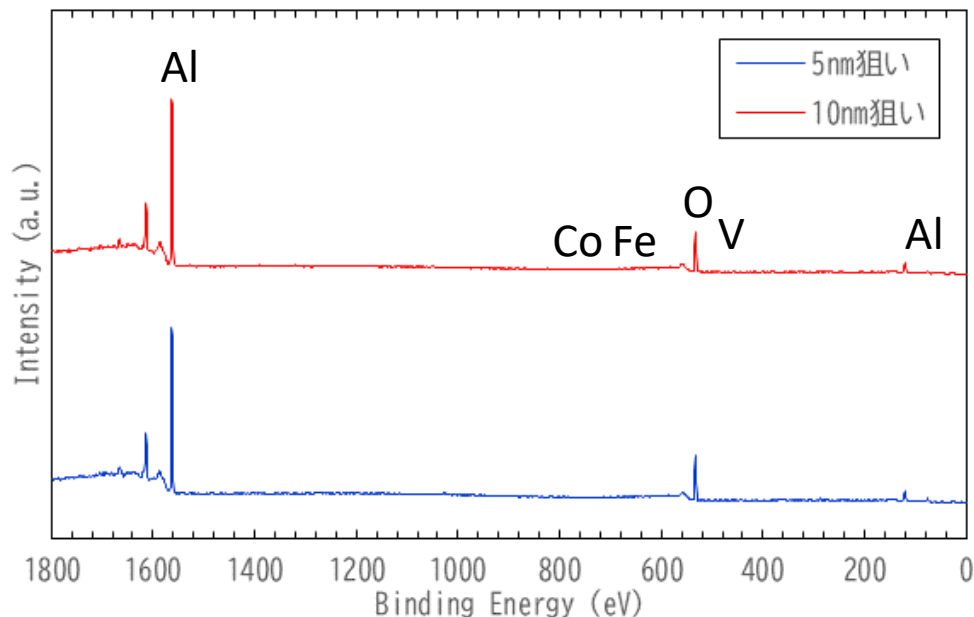


図5-1. XPS Survey測定

5-3. XPS Co, Fe, V

- Fe, Co, Vは、ピークが小さく、酸化状態が判別し難い。
- Vは、VOが有る様に見える。

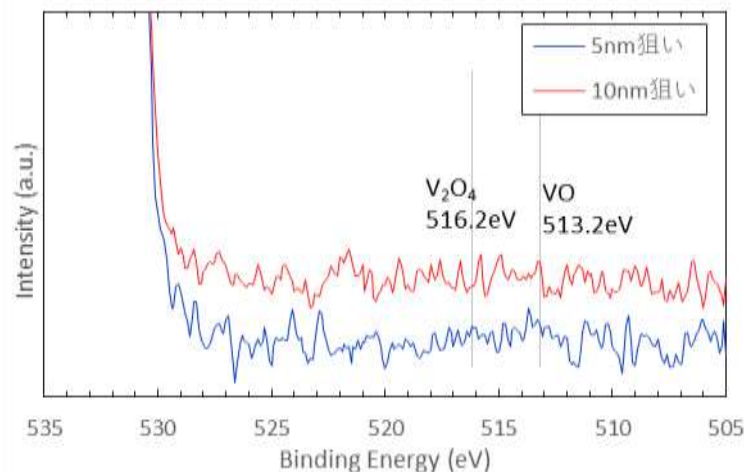


図5-2. V 2p

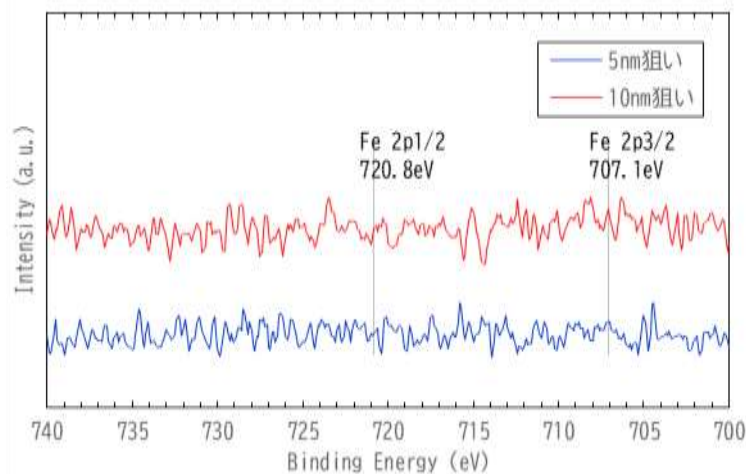


図5-3. Fe 2p

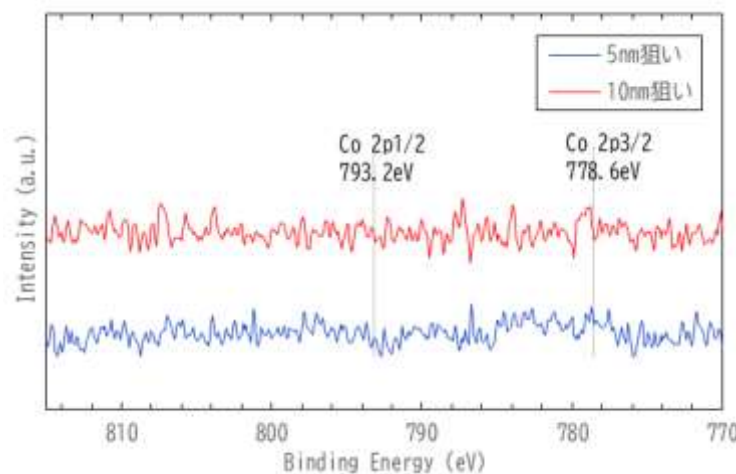


図5-4. Co 2p

- Alは、1s軌道、2p軌道のスペクトル測定で Al_2O_3 を確認

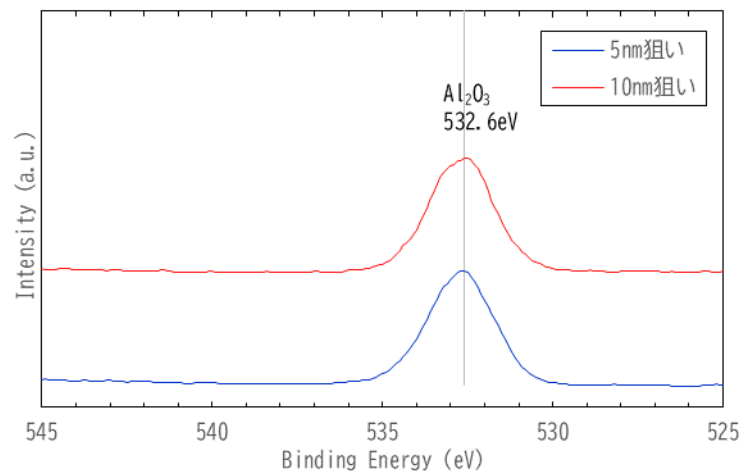


図5-5. O 1s

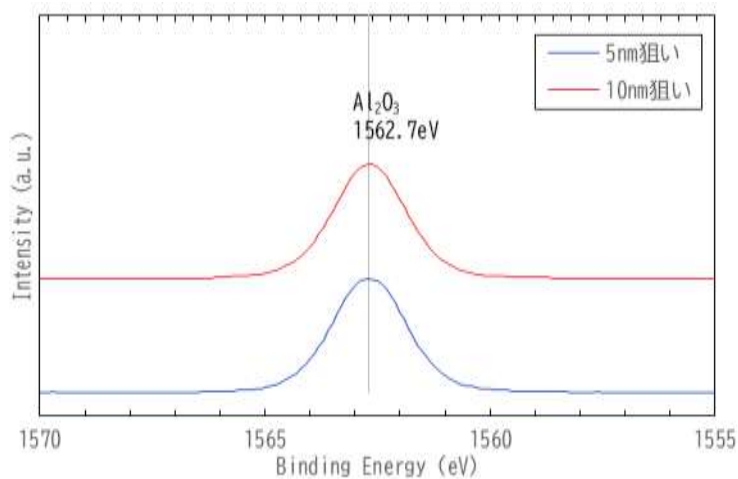


図5-6. Al 1s

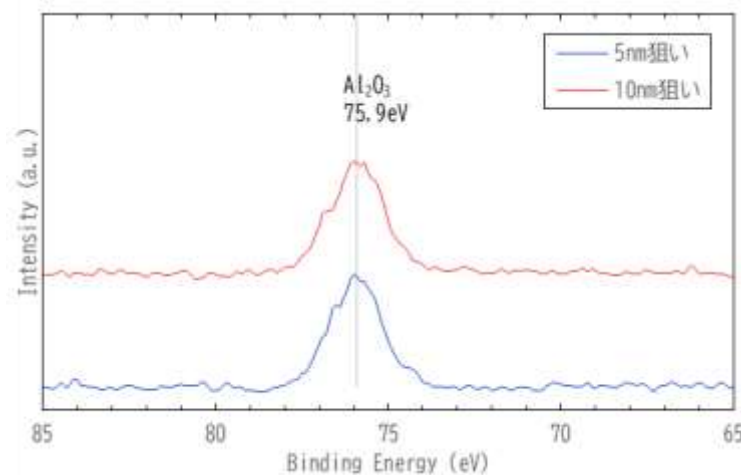


図5-7. Al 2p

- Fe, Co, Vは、ピークが小さいため、酸化状態が判別し難い。
- VはVOに酸化していると思われる。
→ XAFS測定結果と合わせて、考察
- Alは、 Al_2O_3 のみ観察された。

Al_2O_3
Al_2O_3 , VO?, Fe?, Co?
FeCo-V合金

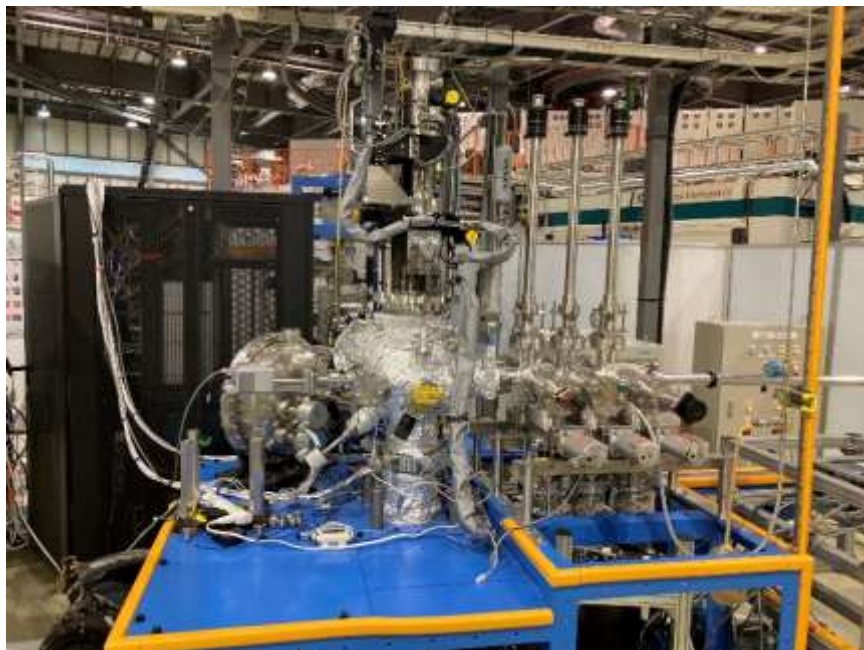
図5-8. 放射光XPSでの分析結果

5-6. あいちSR XAFS測定結果

Confidential



分析施設：あいちSR BL1N2

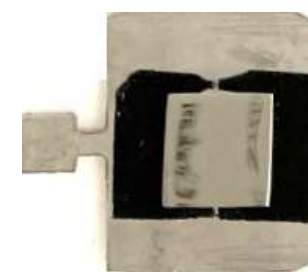


測定試料：FeCo-V-Al

酸化処理 有・無



0.25%Al
酸化処理 有り



0.25%Al
酸化処理 無し

分析深さ	Al K-edge	Fe L-edge, Co L-edge O K-edge, V L-edge
全電子収量法(TEY)	200~300 nm	10 nm
蛍光収量法(PFY)	2~3 μm	100 nm
XPSラボ機	2~3 nm	

- 酸化処理により、Alが Al_2O_3 に酸化していることを確認。

表5-2. Al K吸収端測定結果

収量法	試料	結果
TEY	酸化なし	チャージアップで判別不可
	酸化	Al_2O_3
PFY	酸化なし	Al, Al_2O_3
	酸化	Al_2O_3

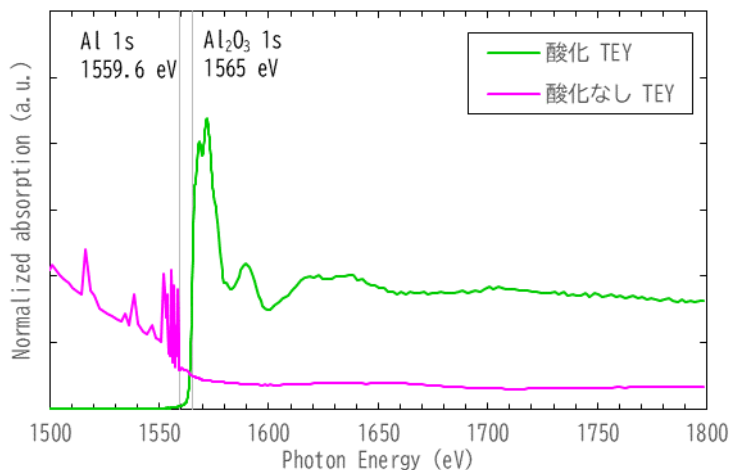


図5-9. Al K吸収端(TEY)

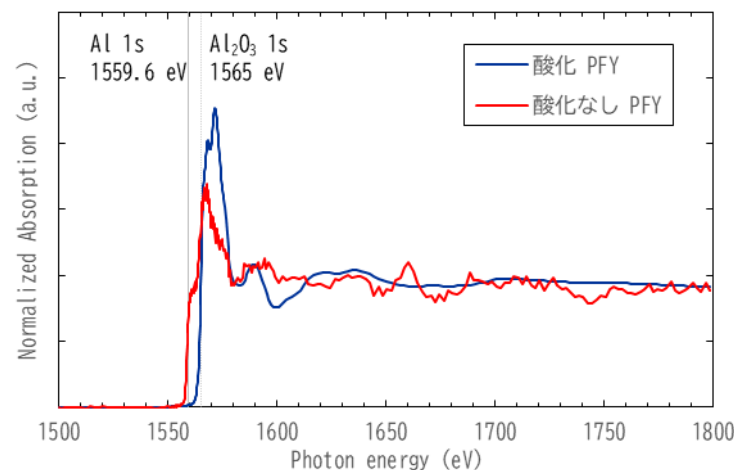


図5-10. Al K吸収端 (PFY)

- 酸化有無に依らず、VO, Al₂O₃が観察された。
- 酸化処理により、Al₂O₃のピークが大きくなり、VOのピークは小さくなっている。
- 酸化処理後のV²⁺のピークはPFYの方が大きい（=表層から深い位置の方が多く存在）

表5-3. O K吸収端測定結果

収量法	試料	結果
TEY	酸化なし	VO, Al ₂ O ₃
	酸化	Al ₂ O ₃
PFY	酸化なし	VO, Al ₂ O ₃
	酸化	Al ₂ O ₃

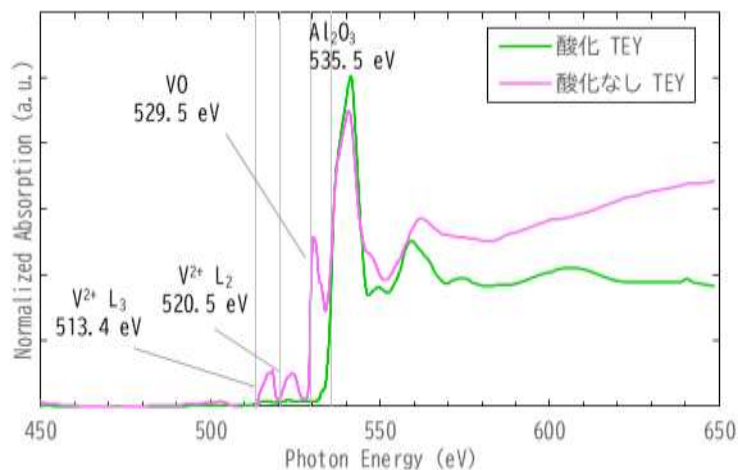


図5-11. O K吸収端(TEY)

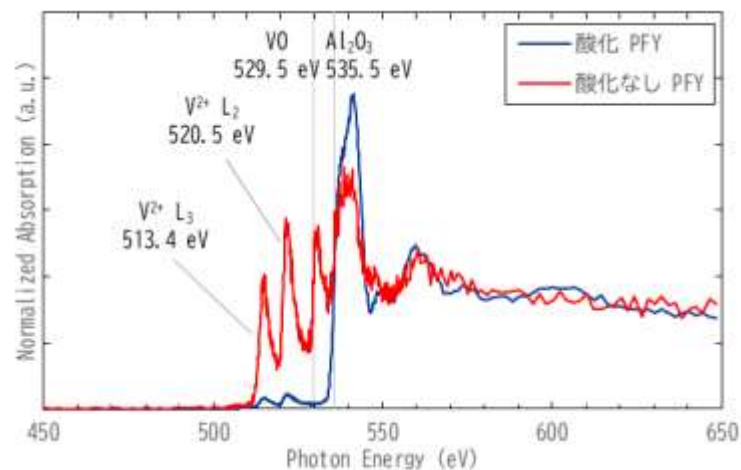


図5-12. O K吸収端(PFY)

- Al K吸収端では、酸化に伴い金属Alのピークが減少し、 Al_2O_3 のみになっている。
- O K吸収端では、酸化有無に依らず、VO, Al_2O_3 が観察された。
- 酸化処理により、 Al_2O_3 のピークが大きくなり、VOのピークは小さくなっている。
- 酸化処理後の V^{2+} のピークはPFYの方が大きい
(=表層から深い位置の方が多く存在)
- Fe, Coはメタルのみ観察された。

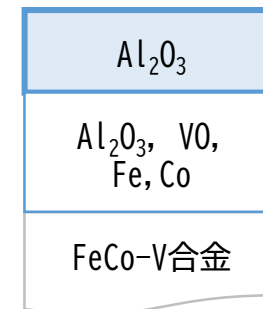


図5-13. XAFSの分析結果

- 放射光での分析により、非破壊で金属内部の情報を得られた。
- 酸化膜/合金界面近傍では、Al, Vは酸化物で存在し、Fe, Coは金属状態で存在していることが分かった。

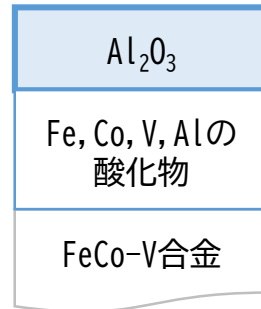


図5-14. XPS事前調査結果

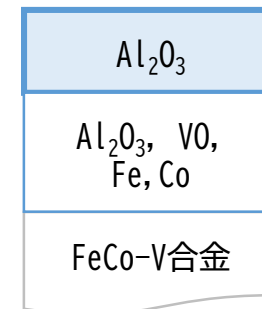


図5-15. 放射光での分析結果

- 得られた結果を今後のFeCo-V合金の開発に活かしていきたい。

6. 放射光を利用した所感

Confidential



- 放射光やXPS、XAFSの分析手法の知見が得られました。
- 放射光利用のために必要な健康診断や利用手順も理解することが出来、今後の利用が容易に感じました。
- XAFS測定では、目的外の元素の吸収スペクトルも検出され、解析に苦勞したため、試料調整の大事さを感じました。

今回の放射光実地研修の参加にあたり、ご協力いただいた方々へ深く御礼申し上げます。

- あいちシンクロトロン光センター
シンクロトロン光産業利用アドバイザー 砥綿 真一 様
ビームライン課 BL1N2 杉山 陽栄 様、村瀬 晴紀 様
ビームライン課 BL6N1 村井 崇章 様
- 名古屋大学シンクロトロン光研究センター
シンクロトロン光利用研究部門 陰地 宏 様
- 宮城県産業技術総合センター
材料開発・分析技術部 伊藤 桂介 様、曾根 宏 様
- 宮城県経済商工観光部
新産業振興課 小野寺 幸 様
- 東北大学
マイクロシステム融合研究開発センター 教授 鈴木 茂 様

ご清聴ありがとうございました



当社マスコットキャラクター
「麒麟のハガネくん」