

## アモルファス Fe-Nd-B 合金の結晶化プロセスと磁氣的性質

Crystallization Process of Amorphous Fe-Nd-B Alloys and Magnetic Properties

井 野 博 満\*・水 下 弘 一\*・本 間 格\*・徳 永 雅 亮\*\*

Hiromitsu INO, Koichi MIZUSHITA, Itaru HOMMA and Masasuke TOKUNAGA

## 1. は じ め に

Fe-Nd-B 合金は、資源的に豊富な Fe および Nd を主原料として、焼結法により現在最強の永久磁石材料が開発され注目されている。<sup>1)</sup> また、液体急冷法によっても研究開発が行われており、<sup>2)</sup> 単磁区の微細な強磁性化合物  $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$  相による高い保磁力が期待できる。

本研究では、まず、単ロール法によって Fe-Nd-B アモルファス合金を実現し、次いでその結晶化プロセスを熱分析、X 線回折およびメスバウアー分光法で解析することによって、合金構造と磁氣的性質の関係を明らかにし、最適な合金組織、すなわち永久磁石材料として優れた特性をもつ組織構造を得ることを試みた。

## 2. 実 験 方 法

所定の割合の電解鉄（純度 99.9%）、金属ネオジウム（純度 99.9%または 99.5%）および結晶ボロン（純度 99.5%）をアーク溶解によって  $\text{Fe}_{80}\text{Nd}_x\text{B}_{20-x}$ 、 $\text{Fe}_{75}\text{Nd}_x\text{B}_{25-x}$  合金を作製し、ファインカッターで約 2 g の短冊状の試験片を切り出した。アモルファスリボンは、単ロール液体急冷装置を使用し、Ar ガス 1 気圧中で溶解して、回転している Cu 製ロール（φ250）上に、ノズル（φ0.4）から噴出させて作製した。

次に、熱分析法（DTA および DSC）によってアモルファスの結晶化プロセスを解析し、結晶化温度前後の各温度で真空焼純を行い、合金構造の変化を X 線回折およびメスバウアー分光法で解析した。さらに、その試料の磁気特性を振動試料型磁力計（VSM）によって測定した。

## 3. 結果および考察

## 3-1 Fe-Nd-B 合金のアモルファス化

図 1 に示す組成で液体急冷実験を行った結果、その全ての組成においてアモルファス単相が確認された。本実験で使用した単ロール装置における Fe-Nd-B 三元系アモルファスリボンの最適生成条件は、噴出圧 0.5 kgw/mm<sup>2</sup>、ロール回転数 4000 rpm（周速約 50 m/s）であった。また、得られたリボンは、厚さ 5~20 μm、幅は

0.8~1.2 mm で靱性の乏しいものであった。アモルファスであることは、X 線回折およびメスバウアー分光法で確認した。

## 3-2 Fe-Nd-B 合金の熱分析

アモルファス Fe-Nd-B 合金の結晶化プロセスを示差熱分析（DTA）および示差走査熱量測定（DSC）によって測定した。図 2 に DSC 曲線を示す。また、図 3 に DTA 曲線、DSC 曲線より求めた結晶化温度の組成依存性を示す。Fe 含有量 80 at%，75 at% の合金はともに、Nd : B の比に対してほぼ同じ曲線を示す。Nd 量と B 量が 1 : 1 のとき結晶化温度は最も高く熱的に安定である。

3-3  $\text{Fe}_{80}\text{Nd}_{10}\text{B}_{10}$  合金の結晶化プロセス

使用した試料は、X 線回折およびメスバウアー分光法によってアモルファス単相が確認された試料である。DTA 測定結果によると、640.5°C、654.5°C に発熱ピーク

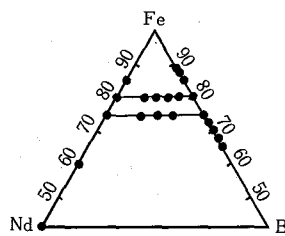


図 1 Fe-Nd-B 三元系において、アモルファス合金が得られた組成を示す。なお、Fe-Nd 二元素および Fe-B 二元素のデータは、それぞれ本研究室の永山ら<sup>3)</sup>、中島ら<sup>4)</sup>によって得られたものである。

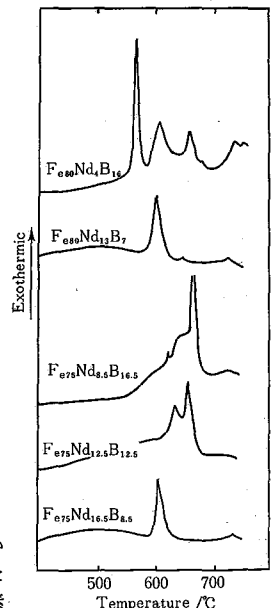


図 2 DSC 曲線によるアモルファス合金の結晶化プロセスの解析

\* 東京大学生産技術研究所 第 4 部

\*\* 日立金属磁性材料研究所

研 究 速 報

が観測された。この結晶化温度をもとに各結晶化ステージの前後で真空焼鈍を行った。その時の合金構造の変化を調べるため X 線回折およびメスbauer分光を行った結果を図 4, 図 5 に示す。

450°C 1 hr: まず, 第 1 発熱ピークの 640.5°C よりも 200°C 近く低い 450°C で 1 時間保持した。X 線回折では急冷状態とほとんど変化はなかった。メスbauer・スペ

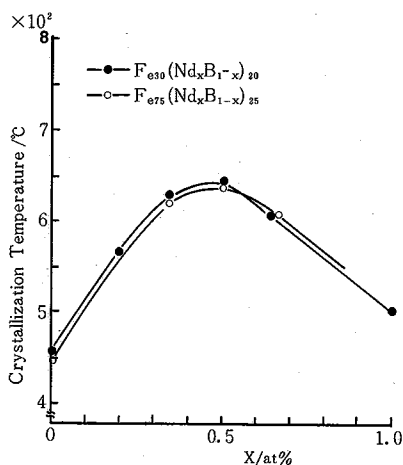


図 3 結晶化温度 (DSC 第一発熱ピーク) の合金組成による変化

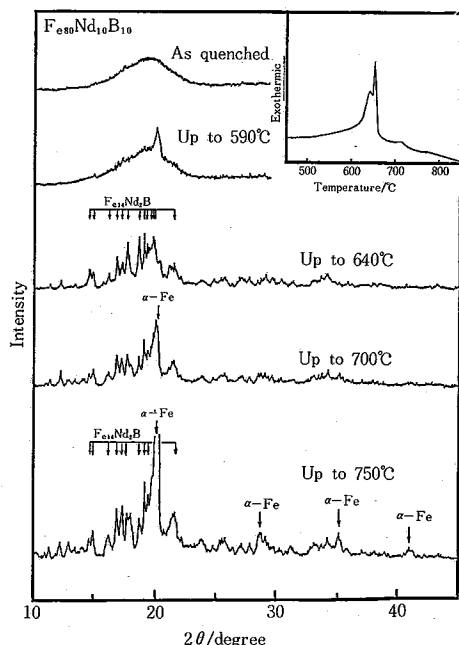


図 4  $\text{Fe}_{80}\text{Nd}_{10}\text{B}_{10}$  X 線回折図形 (MoK $\alpha$ 線) の熱処理による変化, 右肩に DTA 曲線を示す

クトルでもアモルファスに特徴的な幅広い 6 本のピークを示したが, 構造緩和によると考えられる内部磁場の増加が観測された。

590°Cまで: 第 1 発熱ピーク前の 590°Cまで加熱した結果, すでに結晶化が始まっており, X 線回折によるとアモルファスパターンの上に結晶相のピークが現れた。メスbauer・スペクトルでは基本的にアモルファスパターンを示したが, 結晶相の出現によると思われる吸収線のふくらみが観測された。

640°Cまで: 第 1 発熱ピーク付近の 640°Cまで加熱した試料では, アモルファス相が消滅し, 正方晶  $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$  相が形成されていることが, X 線回折およびメスbauer・スペクトルよりわかる。さらに, メスbauer・スペクトルでは, X 線回折で確認されなかった常磁性相 (中の Fe 原子による吸収線) が中央に現れている。

700°Cまで: 第 2 発熱ピークよりも高い 700°Cまで加熱した試料では, X 線回折によると, 正方晶  $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$  相に加えて  $2\theta=20.3^\circ$  付近に新たに  $\alpha\text{-Fe}$  (110) のピークが現れた。また, メスbauer・スペクトルにおいても  $\alpha\text{-Fe}$  相が確認でき, 常磁性相によるピークも増加している。

750°Cまで: さらに, 750°Cまで加熱した試料では,  $\alpha\text{-}$

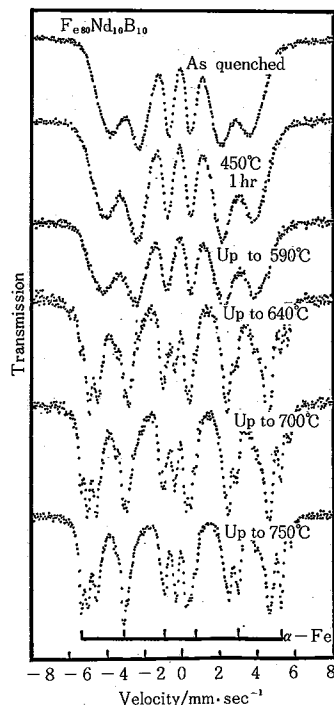


図 5  $\text{Fe}_{80}\text{Nd}_{10}\text{B}_{10}$  メスbauer・スペクトル (室温測定) の熱処理による変化

Fe 相の成長とともに常磁性相によるピークも増加している。また、正方晶  $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$  相も残存し、三相が共存の状態になっている。

### 3-4 $\text{Fe}_{80}\text{Nd}_7\text{B}_{13}$ 合金の結晶化プロセス

DTA 測定結果によると、627°C、675°C、740°C、752°C

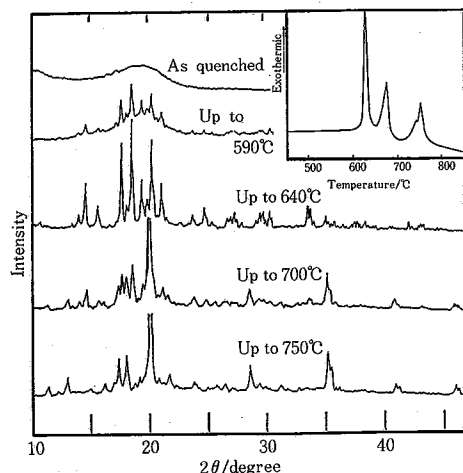


図 6  $\text{Fe}_{80}\text{Nd}_7\text{B}_{13}$  X 線回折図形 ( $\text{MoK}\alpha$  線) の熱処理による変化と DTA 曲線

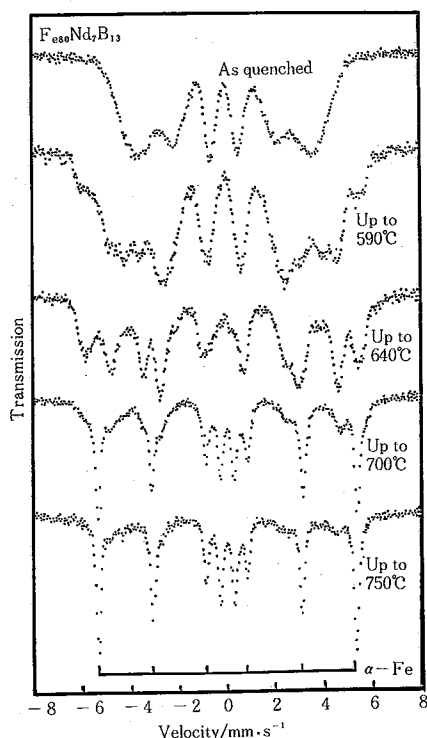


図 7  $\text{Fe}_{80}\text{Nd}_7\text{B}_{13}$  メスbauer・スペクトル (室温測定) の熱処理による変化

にピークが観測された。本組成では第 1 発熱ピークと第 2 発熱ピークが離れているのが特徴である。この結晶化温度をもとに各結晶化ステージの前後で真空焼鈍を行い、その時の合金構造の変化を調べるため X 線回折、メスbauer 分光を行った結果を図 6、図 7 に示す。

590°C まで：第 1 発熱ピークよりも低い 590°C まで加熱した試料で、すでに結晶化が始まっており、アモルファス相も残存している。

640°C まで：第 1 発熱ピークよりも高い 640°C まで加熱した試料では、アモルファス相はほとんど消滅し、590°C で出現した結晶相が成長している。この相は、 $\text{Fe}_{80}\text{Nd}_{10}\text{B}_{10}$  の結晶化第 1 段階で出現した正方晶  $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$  相とは違い、現在のところ解析できていない。今後の研究課題である。

700°C まで：第 2 発熱ピークを超えた 700°C まで加熱した試料では  $\alpha$ -Fe 相と常磁性相の出現が確認できた。

750°C まで：さらに、750°C まで加熱すると、 $\alpha$ -Fe 相と

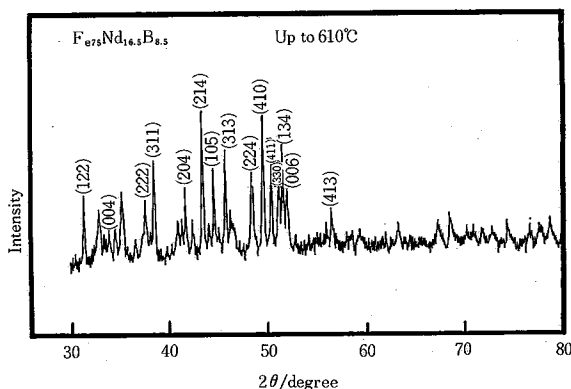


図 8 610°C まで加熱し結晶化させた  $\text{Fe}_{75}\text{Nd}_{16.5}\text{B}_{8.5}$  試料の X 線回折図形 ( $\text{CuK}\alpha$  線により測定)

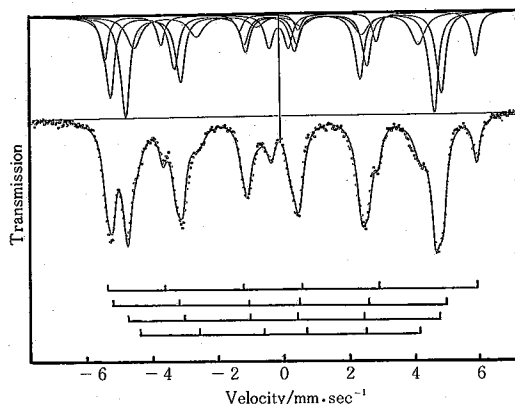


図 9 610°C まで加熱し結晶化させた  $\text{Fe}_{75}\text{Nd}_{16.5}\text{B}_{8.5}$  試料のメスbauer・スペクトル (室温測定)

## 研 究 速 報

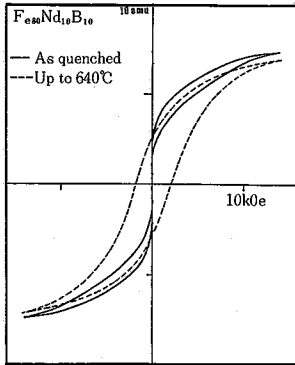


図 10  $\text{Fe}_{80}\text{Nd}_{10}\text{B}_{10}$  試料の磁化曲線。25 kOe で着磁後室温で測定

常磁性相が成長し、590°C で出現した相は著しく減少している。

### 3-5 $\text{Fe}_{75}\text{Nd}_{16.5}\text{B}_{8.5}$ 合金の結晶化プロセス

DSC 曲線 (図 2) によると、605°C に発熱ピークが観測され、610°C で真空焼鈍を行った結果、X 線回折によると  $\text{Fe}_{80}\text{Nd}_{10}\text{B}_{10}$  合金の結晶化第 1 段階と同様に正方晶  $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$  相が形成された (図 8)。図 9 にこの試料のメスbauer・スペクトルを最小二乗法によりコンピューター解析した結果を示す。 $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$  相からの寄与と考えられる強磁性相は、4 つの成分に分解することができた。また、中央には常磁性のピークが観測され、これは、 $\text{Fe}_7\text{Nd}_2\text{B}_8$  相中の Fe 原子によるものと推察される。Herbst<sup>5)</sup>らの構造解析によると正方晶  $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$  相は、6 種類の Fe site をもっているので小野寺らは、焼結法で作製した  $\text{Fe}_{77}\text{Nd}_{15}\text{B}_8$  試料のメスbauer・スペクトルを 6 成分に分解した<sup>9)</sup>。本研究での解析は最終的なものではないが、内部磁場の大きい成分は、Fe 原子から近い位置に Nd 原子もしくは B 原子が存在しないため生じたものであり、また、内部磁場の小さい成分は、隣接して B 原子が存在するために生じたものと考えられる。この基本的な解釈は、小野寺らと一致する。

### 3-6 Fe—Nd—B 合金の磁気特性

熱処理をほどとした  $\text{Fe}_{80}\text{Nd}_{10}\text{B}_{10}$  合金の磁気特性を測定した結果、アモルファス単相の状態およびアモルファス相と正方晶  $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$  相が共存した状態では、保磁力は小さく軟磁性であることを示し、正方晶  $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$  相とわずかの常磁性相が共存した状態では、保磁力が約 2.2 kOe と硬磁性特性を示した (図 10)。また、図 11 は、 $\text{Fe}_{75}\text{Nd}_{16.5}\text{B}_{8.5}$  合金の 610°C で熱処理し、正方晶  $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$  相と常磁性相が共存した状態での磁気特性を測定した結果で、保磁力は 12.5 kOe と大きい値を示した。

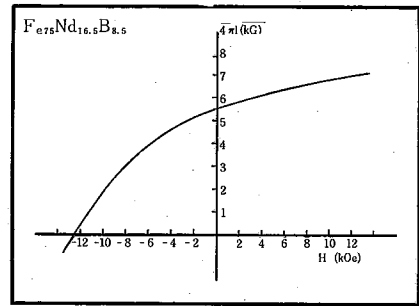


図 11 610°C 加熱後の  $\text{Fe}_{75}\text{Nd}_{16.5}\text{B}_{8.5}$  試料の磁化曲線。25 kOe で着磁後室温で測定

## 4. ま と め

- 1) Fe—Nd—B 三元系で急冷実験を行った結果、Fe 側の広い組成領域で完全なアモルファス合金が形成された。ただし、得られたアモルファスリボンは、Fe—B 系に比べて著しくもろい。
- 2) Fe—Nd—B アモルファス合金の結晶化プロセスを解析した結果、Nd 量と B 量が 1:1 のとき結晶化温度は最も高く、結晶化第 1 段階と第 2 段階は接近している。 $\text{Fe}_{80}\text{Nd}_{10}\text{B}_{10}$  合金では、結晶化第 1 段階で正方晶  $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$  相が形成され、第 2 段階で  $\alpha$ -Fe 相と常磁性相が出現する。
- 3) 磁気特性を測定した結果、アモルファス相または、アモルファス相と正方晶  $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$  相が共存した状態では、保磁力は小さく軟磁性であり、正方晶  $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$  相と常磁性相が共存した状態では保磁力は大きく硬磁性である。 $\text{Fe}_{75}\text{Nd}_{16.5}\text{B}_{8.5}$  試料を 610°C で結晶化させたとき、保磁力 12.5 kOe を示す硬磁気特性が得られた。本研究を行うに当たり、ご協力いただいた研究室の梅津清、市野瀬英喜、徳満和人の諸氏および日立金属磁性材料研究所 野沢康人氏に感謝する。

(1985 年 3 月 29 日受理)

## 参 考 文 献

- 1) M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto and Y. Matsuura, J. Appl. Phys. 55 (1984) 2083.
- 2) J. J. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee and F. E. Pinkerton, J. Appl. Phys. 55 (1984) 2078.
- 3) 永山勝之、徳満和人、井野博満、日本金属学会第 96 回大会講演概要集 (1985 年 4 月), p 131.
- 4) 中島俊雄、永見 勇、市野瀬英喜、徳満和人、井野博満、日本金属学会第 95 回大会講演概要集 (1984 年 10 月), p 489.
- 5) J. F. Herbst, J. J. Croat, F. E. Pinkerton and W. B. Yelon, Phys. Rev. B 29 (1984) 4176.
- 6) H. Onodera, Y. Yamaguchi, H. Yamamoto, M. Sagawa, Y. Matsuura, and H. Yamamoto, J. Magnetism and Mag. Mater. 46 (1984) 151.