

アモルファスFe-Pr-B合金の結晶化プロセス

Crystallization Process of Amorphous Fe-Pr-B Alloys

秋 山 秀 俊*・永 山 勝 久*・徳 満 和 人*

井 野 博 満*・矢 野 一 雄**

Hidetoshi AKIYAMA, Katsuhisa NAGAYAMA, Kazuto TOKUMITSU,

Hiromitsu INO and Kazuo YANO

1. はじめに

希土類鉄ボロン (RE-Fe-B) 合金は、資源的に豊富な Fe および軽希土類元素 Nd, Pr, Ce などを主原料として、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。また、液体急冷法によっても研究開発が行われており、単磁区の微細な強磁性化合物 $RE_2Fe_{14}B$ 相における高い保磁力が得られている。

希土類元素のうち最もよく研究されているのは Nd であるが、本研究では、周期律表で Nd の隣に位置する Pr を用い、Fe-Pr-B アモルファス合金を単ロール法により作製し、材料開発の基礎的研究の一環として、その結晶化プロセスを X 線回折およびメスbauer分光法で調べた。

2. 実験方法

所定の割合の電解鉄 (純度 99.9%)、金属プラセオジウム (純度 99.7%) および結晶ボロン (純度 99.5%) をアーク溶解によって $Fe_{80}(Pr_xB_{1-x})_{20}$, $Fe_{75}(Pr_xB_{1-x})_{25}$ ($x = 1/6, 1/3, 1/2, 2/3, 5/6, 1$) 合金を作製し、約 2g の短冊状の試験片を切り出した。アモルファスリボンは、液体急冷単ロール装置を使用し、Ar ガス 1 気圧中で溶解して、回転している Cu 製ロール ($\phi 250$) 上に、ノズル ($\phi 0.5$) から噴出させて作製した。

次に、DSC (示差走査熱量測定) 装置によってアモルファスの結晶化温度 (昇温速度: 20K/min) を求めた。結晶化温度前後の各温度で真空焼鈍を行い、構造変化を X 線回折およびメスbauer分光法で解析した。その時の昇温速度は DSC とほぼ同一となるようにした。

本実験で使用した単ロール装置における Fe-Pr-B 3 元系アモルファスリボンの最適生成条件は、噴出圧 0.5kgw/mm²、ロール回転数 4000rpm (周速約 50m/s) であった。なお、X 線回折、メスbauer分光法でアモルファス単相であることを確認した。その結果、80at%Fe 試料では $x = 1/6, 1/3, 1/2, 2/3$ の 4 組成、75at%Fe 試

料では $x = 1/6, 1/3, 1/2, 2/3, 5/6$ の 5 組成においてアモルファス単相が得られた。Pr リッチ側の 3 組成においては今回の実験ではアモルファス単相を得ることができなかった。なお得られたリボンは、Pr が増加し B が減少するに従って、靱性の乏しいものとなった。

磁化測定は、磁気天秤により 1kOe の一定外磁場中で行い、室温から 800°C (昇温速度: 2.2K/min) までの磁化の温度変化を調べた。

3. 実験結果および考察

図 1 は、DSC より求めた結晶化温度を合金組成に対して示したものである。Pr : B の比が 1 : 2 付近で結晶化温度が最も高い。これは Fe-Nd-B 系の場合の 1 : 1 付近とは少し異なり、ボロン側へずれている。

Fe-Pr-B 系状態図は Fe-Nd-B 系と大変よく似ていると考えられており、従来よく調べられている Fe-Nd-B 系状態図¹⁾を参考にしつつ研究を進めた。図 2 に Fe-Nd-B 系において出現する安定相と相図を示す。図中に示した $Nd_5Fe_{23}B_3$ および $NdFe_{12}B_6$ は、最近 Buschow らが報告している²⁾準安定相である。われわれは、Nd : B = 1 : 2 の組成領域で同じく準安定相が現れることを見いだしている³⁾が、Fe-Pr-B 系ではどうなのか、を知ることが本研究の目的の 1 つであった。

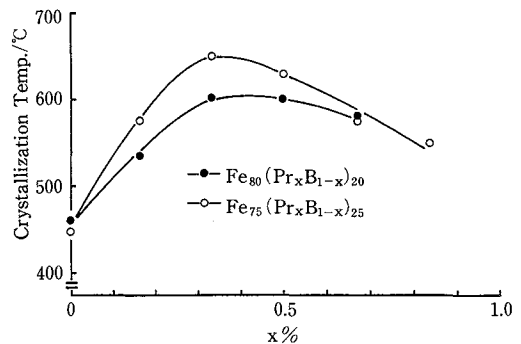


図 1 アモルファス Fe-Pr-B 合金の結晶化温度の組成による変化

*東京大学生産技術研究所 第 4 部

**筑波大学大学院

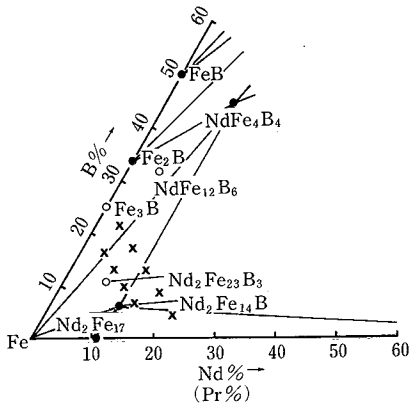


図2 Fe-Nd-B系において出現する安定相と相図 (●:安定相, ○:準安定相)¹⁻³⁾ 図中に本実験で用いた $Fe_{80}(Pr_xB_{1-x})_{20}$, $Fe_{75}(Pr_xB_{1-x})_{25}$ の位置(×印)を横軸Pr%として合わせて示した。

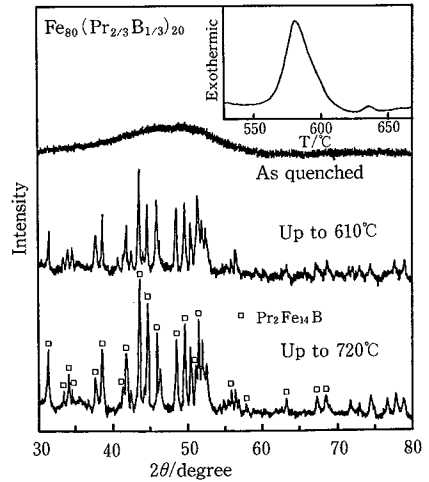


図3 $Fe_{80}(Pr_{2/3}B_{1/3})_{20}$ X線回折図形(Co K α)の熱処理による変化, 右肩にDSC曲線を示す

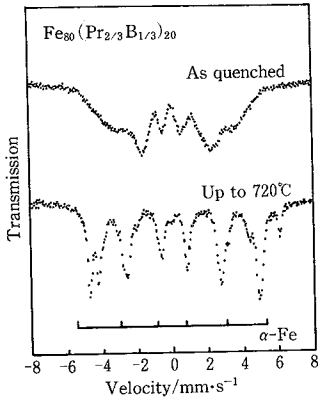


図4 $Fe_{80}(Pr_{2/3}B_{1/3})_{20}$ メスバウアースペクトル(室温測定)の熱処理による変化

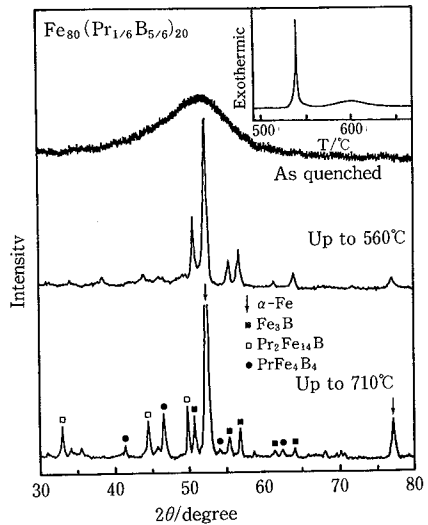
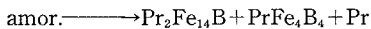


図5 $Fe_{80}(Pr_{1/6}B_{5/6})_{20}$ X線回折図形(Co K α)の熱処理による変化とDSC曲線

Fe-Pr-B系の結晶化プロセスは, Pr rich領域, B rich領域, 中間組成領域の3つに大別される。

(1) Pr rich領域

図3, 図4に $Fe_{80}(Pr_{2/3}B_{1/3})_{20}$ についての結果を示す。この試料および $Fe_{75}(Pr_{2/3}B_{1/3})_{25}$ では, DSCの発熱ピークは1つであり,



の結晶化反応が起きていると考えられる。図3ではPrによるX線ピークは微弱であるが, $Fe_{75}(Pr_{2/3}B_{1/3})_{25}$ では $2\theta = 35 \text{ deg}$ 付近に明確に観測されている。

(2) B rich領域

図5, 図6に $Fe_{80}(Pr_{1/6}B_{5/6})_{20}$ の結果を示す。DSC発熱ピークは539°Cおよび601°Cに中心をもつ2段階であり, 第1段階の反応の後にはX線回折パターンから, α -Feお

よび Fe_3B が生成されたことがわかる。第2段階反応後(710°C)のメスバウアースペクトルでは α -Fe, Fe_3B および $PrFe_4B_4$ 相と考えられる常磁性相の共存が観測される。ただし, X線回折パターンでは $Pr_2Fe_{14}B$ 相によると思われるピークも観測され, 今後のより詳しい研究が必要である。

(3) 中間組成領域

ここで中間組成領域とは, Pr : B = 1 : 1ないし1 : 2の領域を指している。Pr : B = 1 : 2の試料では, DSCの発熱反応は2つの分離したピークよりなっているが,

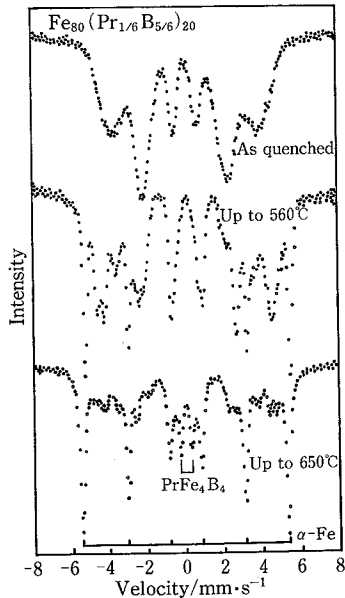


図6 $\text{Fe}_{80}(\text{Pr}_{1/6}\text{B}_{5/6})_{20}$ メスバウアースペクトル (室温測定) の熱処理による変化

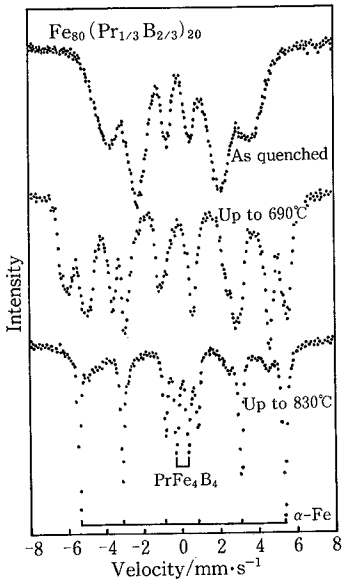


図8 $\text{Fe}_{80}(\text{Pr}_{1/3}\text{B}_{2/3})_{20}$ メスバウアースペクトル (室温測定) の熱処理による変化

1 : 1 の組成では2つのピークは接近してくる。図7、図8は $\text{Fe}_{80}(\text{Pr}_{1/3}\text{B}_{2/3})_{20}$ の結果である。690°CでのX線回折およびメスbauer分光スペクトルは、従来知られている相のものとは一致せず、BuschowらがFe-Nd-B系で報告している準安定相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ のパターンとよく一

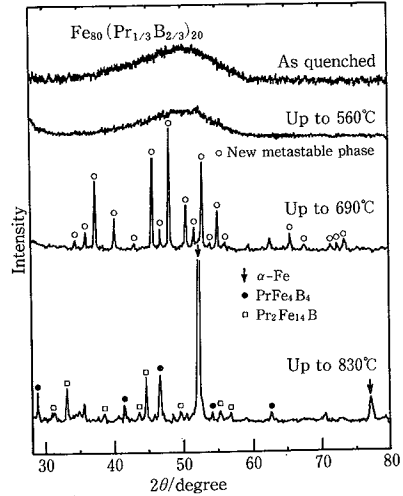


図7 $\text{Fe}_{80}(\text{Pr}_{1/3}\text{B}_{2/3})_{20}$ X線回折図形 (Co K α) の熱処理による変化

致した。この相は830°Cでは完全に消失し、安定相である α -Fe、 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、 PrFe_4B_4 の3相共存となることがわかった。

図9～図11は $\text{Fe}_{75}(\text{Pr}_{1/3}\text{B}_{2/3})_{25}$ の結果である。この試料においても、第1段反応によって新しい準安定相が生じ、第2段反応によって、安定相の α -Fe、 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、 PrFe_4B_4 に変化する。730°Cはその移り変わりの温度でX線回折により安定相、準安定相双方のピークが観測されている。 $\text{Fe}_{80}(\text{Pr}_{1/3}\text{B}_{2/3})_{20}$ の結果と異なる点は、準安定相として $\text{Pr}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ と思われる相のほか、やはりBuschowらが同定した $\text{NdFe}_{12}\text{B}_6$ 相と同じピークが観測されることで、これもFeの含有量が80at%から75at%へ減少していることを考えればうなずける結果である。

図11は第1段反応の起こる640°Cまで加熱した試料について、磁気天秤を用いて磁化の温度変化を測定した結果である。640°C加熱後のX線回折ピーク(図9)ではアモルファス相の存在は明らかでないが、メスbauerアースペクトルではアモルファス相の残存が観測される。図11で270°C付近の磁化の大きな減少は、この合金組成のアモルファス相のキュリー温度を示すものであり、続く375°C付近での磁化消失が $\text{Pr}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ 相のキュリー温度を示すと考えられる。この温度はBuschowらが求めた $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ 相のキュリー温度382°Cにくらべて7°Cほど低い。なお、われわれがNd系において求めたこの相のキュリー温度は390°Cであった⁵⁾ので、その差は約15°Cである。また、冷却時に現れる770°Cでの変化は α -Feの磁気転移によるものであり、285°Cでの小さな変化は、安定相 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ のキュリー温度に対応している。

研究速報

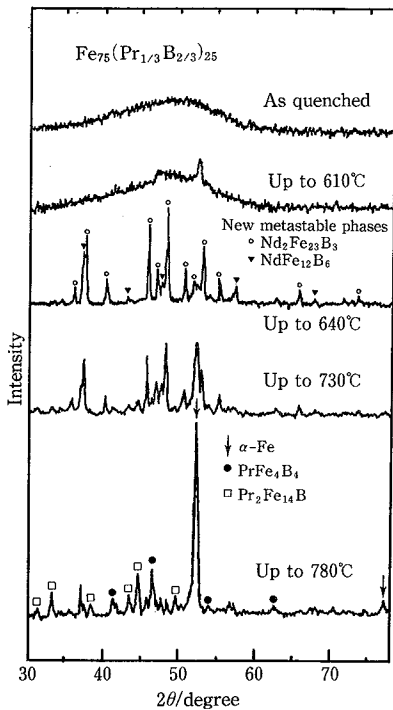


図9 $Fe_{75}(Pr_{1/3}B_{2/3})_{25}$ X線回折図形 (Co $K\alpha$) の熱処理による変化

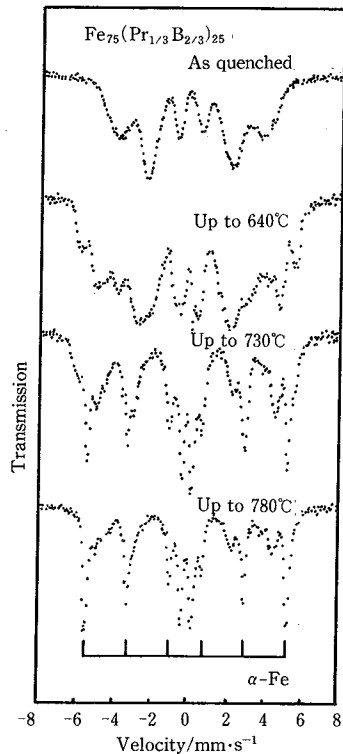


図10 $Fe_{75}(Pr_{1/3}B_{2/3})_{25}$ メスbauerアースペクトル (室温測定) の熱処理による変化

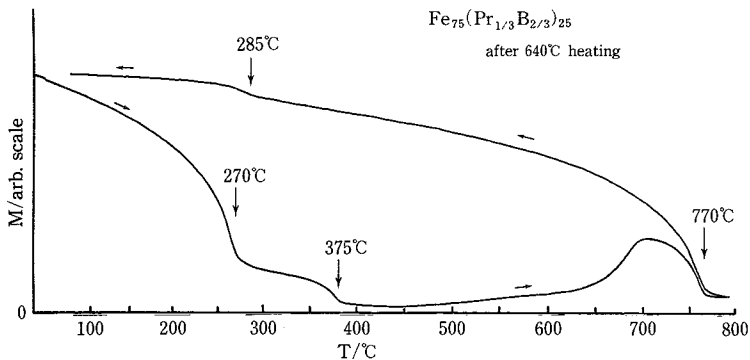


図11 あらかじめ640°Cまで加熱した $Fe_{75}(Pr_{1/3}B_{2/3})_{25}$ 試料の磁化曲線

以上のことから、Fe-Pr-B系においても、BuschowらがFe-Nd-B系で報告しているものと同一の2つの準安定相が現れると考えてよいと思われるが、その出現する組成、温度領域などの条件は、Nd系、Pr系とともにまだ十分にはわかっておらず、今後の研究が必要である。

(1987年5月29日受理)

参考文献

1) たとえば伊藤辰夫, 小坂岑雄: BOUNDARY, 11

(1986) 42

2) K.H.J. Buschow, D.B.de Mooij and H.M. van Noort: J. Less-Common Met., 125 (1986) 135
 3) D.B.de Mooij and K.H.J. Buschow: Philips J. Res., 41, 4 (1986) 400
 4) 井野, 水野, 本間, 徳永: 生産研究, 37 (1985) 221
 5) 永山, 井野, 鈴木, 市原: 日本金属学会講演概要, 1987年4月, p. 251