低希土類組成 Nd-Fe-B 系急冷薄帯の磁気特性

非会員 高橋 信明 (東北大)

正員 岡田 益男 (東北大)

非会員 杉本 諭 (東北大)

非会員 本間 基文 (東北大)

The Magnetic Properties of Nd-Fe-B Melt-Spun Ribbons with Lower Nd Content

Nobuaki Takahashi, Non-member, Satoshi Sugimoto, Non-member, Masuo Okada, Member, Motofumi Homma, Non-member (Tohoku University)

Present work describes the magnetic properties of Nd-Fe-B melt-spun ribbons which have lower Nd content than the $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ compound. The studied alloys were (1) $\text{Nd}_x\text{Fe}_{94-x}\text{B}_6$, (2) $(\text{Fe}_3\text{B})_{1-x}-(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_x$ and (3) $\text{Fe}_{1-x}-(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_x$. The grain refinement were underwent by studying the conditions of annealing for crystallization. It results in disappearing noticeable knicks in the demagnetization curves, which is attributed to precipitations of α -Fe and Fe_3B phases. The $\text{Nd}_3\text{Fe}_{86}\text{B}_6$ melt-spun ribbon annealed at 650°C for 30 min exhibits the highest $(BH)_{\text{max}}$ of 126 kJm^{-3} (15.8 MGOe). The V addition is effective for improving the coercivity.

キーワード: $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, 低希土類組成, 急冷薄帯, 結晶粒微細化, 添加元素

1. ま え が き

強力永久磁石材料として知られる Nd-Fe-B 系磁石は、近年の目覚ましい研究開発により、性能向上、作製方法の改善などなされ、大きな発展を遂げている。この Nd-Fe-B 系磁石が高い磁気特性を示すのは、主相である $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物相が、高い飽和磁化 (1.6 Wbm^{-2}) と異方性磁界 ($5,330 \text{ kAm}^{-1}$) を有しているからである⁽¹⁾⁻⁽³⁾。

Nd-Fe-B 系磁石は、その作製法から焼結磁石⁽⁴⁾と液体急冷磁石⁽⁵⁾に分けられるが、両者ともそれぞれの利点を生かして市場を拡大しつつある。焼結磁石では異方性化が可能なため高い最大エネルギー積 $(BH)_{\text{max}}$ が得られ、現在では $(BH)_{\text{max}}$ が 360 kJm^{-3} (45 MGOe) 以上の磁気特性を有する磁石が既に量産化されている。液体急冷磁石の場合、その製造法に樹脂成形法、ホットプレス法、ダイアップセット法などが報告されているが⁽⁵⁾、これらのうち樹脂成形法(液体急冷薄帯の粉末と樹脂とを混合、成形する方法)によるボンド磁石は、加工性が良く、機械的強度、寸法精度も高くかつ低コストであることから、近年その市場はかなり拡大してきている。しかしボンド磁石にも問題

点があり、更に市場を拡大するためには次の点を改善する必要がある。すなわち、

- (1) 比較的高価な Nd を削減し、更に低コスト化を図る。
- (2) 耐食性を向上させる。
- (3) 5～15% 含有される非磁性の樹脂により生じる磁気特性、特に残留磁束密度の劣化を改善するために、急冷薄帯そのものの磁気特性を向上させる。

ことである。

近年、これらの観点に立った研究が行われており、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物の化学量論組成 ($\text{Nd}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$) より低い Nd 量の組成でも、高い磁気特性を有する液体急冷薄帯について数多く報告されている⁽⁶⁾⁻⁽¹⁶⁾。

1987 年 米山らは、Nd-Fe-B 三元系急冷薄帯に Zr, Nb などの元素を添加することにより、9 at% Nd 付近の組成でも $(BH)_{\text{max}} = 150 \text{ kJm}^{-3}$ なる磁気特性が得られると報告している⁽⁸⁾⁽⁹⁾。これは Zr, V などの添加により保磁力低下の原因となる粗大な α -Fe の析出を抑えられ、均一な組織が得られるためであるとされている。

1989 年 山元らにより、V を添加した比較的低 Nd

量組成の $\text{Nd}_{11}\text{Fe}_{72}\text{Co}_8\text{B}_{7.5}\text{V}_{1.5}$ 急冷薄帯においても $(BH)_{\max}=153 \text{ kJm}^{-3}$ なる磁気特性が得られると報告されている^{(10)~(13)}。V 添加に関しては、Nd-Fe-B 系焼結磁石においても報告されており、高融点のバナジウムボライド $\text{V}_{3-x}\text{Fe}_x\text{B}_2$ が存在することにより、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物相の結晶粒成長が抑えられるとされている^{(17)~(20)}。同様の効果は、急冷薄帯においても期待できるが、これに関する報告はほとんどない。

1989 年 Coehoorn らは、 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{18.5}$ と Nd 量が低く B 量の多い組成においても $\mu_0 H_c=0.36 \text{ T}$, $B_r=1.2 \text{ T}$, $(BH)_{\max}=95 \text{ kJm}^{-3}$ という高い磁気特性が得られると報告している⁽⁶⁾⁽⁷⁾。この合金は、主相が準安定相の正方晶 Fe_3B 化合物⁽²¹⁾⁽²²⁾、副相が $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物相および $\alpha\text{-Fe}$ 相という組織形態であるにもかかわらず、高い磁気特性を示している。また、この急冷薄帯は磁氣的に等方性であるが、残留磁束密度 B_r と飽和磁化 I_s の比 (B_r/I_s) が 0.5 以上と、理論値を上回る⁽⁶⁾⁽⁷⁾点でも興味深い。

以上のように、低 Nd 組成の合金中には、 $\alpha\text{-Fe}$ 相や Fe_3B 化合物相などの低保磁力相と、高保磁力を示す $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物相が共存している。現在実用化されている RE-Fe-B 系磁石 (RE: 希土類元素) では、軟磁性相あるいは低保磁力相の存在は、磁石の保磁力、角型性の低下の原因となるとされ、これらの相が極力出現しないような組成が用いられている。しかし上記の事実から、低保磁力相が存在しても結晶粒が微細であれば、これらが磁気特性に及ぼす悪影響は少ないと考えられる。

そこで本研究では急冷薄帯の作製にメルトスパン法を用い、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物の化学量論組成 ($\text{Nd}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$) より低い Nd 量を有する急冷薄帯において、磁気特性と組織の関係、およびこれらに及ぼす添加元素の影響を調べることを目的とした。

2. 実験方法

図 1 に試料組成を示す。すなわち、B 量を化学量論組成の 6 at% に固定し、Nd 量を変化させた組成 $\text{Nd}_x\text{-Fe}_{94-x}\text{B}_6$ 系 (①)、三元系状態図上で Fe_3B と $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ を結ぶ線上の組成 $(\text{Fe}_3\text{B})_{1-x}(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_x$ 系 (②)、Fe と $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ を結ぶ線上の組成 $\text{Fe}_{1-x}(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_x$ 系 (③) の 3 種類の組成について検討した。なお、添加元素として結晶粒成長の抑制効果を期待し、高融点のボライドを形成する元素 Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo を選んだ。

母合金はアルゴン雰囲気中でアーク溶解および高周波溶解にて作製し、得られた母合金から約 2 g の小片を切り出してメルトスパン用の原料とした。切り出し

図 1 Nd-Fe-B 系合金の 1,000°C における等温断面状態図⁽²³⁾と試料組成

Fig. 1. Isothermal section of Nd-Fe-B ternary phase diagram at 1,000°C⁽²³⁾ and the compositions of studied alloys.

た小片をノズルに入れ、アルゴン雰囲気中で高周波誘導コイルにより溶解し、ロール周速度 40 m/s (3,800 rpm) で高速回転する 200 mmφ の Cu 製単ロール表面に噴射して急冷薄帯を得た。なお、代表的な急冷薄帯の厚さは約 10 μm であった。

得られた急冷薄帯を不透明石英管中に真空封入し、これに対して 550~850°C で 1~120 分間等温保持後、水冷するという熱処理を施した。

磁気特性は、4 MA m^{-1} (50 kOe) のパルス磁界を印加した後、最大印加磁界 1.2 MA m^{-1} (15 kOe) の試料振動型磁力計 (VSM) を用いて測定した。磁気特性測定用試料には、急冷薄帯を切断し測定用ケースの 6 mm×6 mm の面積に 1 層張り付けたものを用いた。なお急冷薄帯の密度には母合金をアルキメデス法により測定した値を用い、得られた磁気特性に対しては反磁界補正は行わなかった。

相の同定は、線源として Fe-K α 線を用いた X 線ディフラクトメータにより行った。また、組織観察には透過型電子顕微鏡 (TEM) を、急冷薄帯の結晶化温度の測定には、示差熱分析 (DTA) を用いた。

3. 結果および考察

<3・1> $\text{Nd}_x\text{Fe}_{94-x}\text{B}_6$ 系急冷薄帯の磁気特性

図 2 に最適熱処理温度である 650~700°C で 30 分間

熱処理した $\text{Nd}_x\text{Fe}_{94-x}\text{B}_6$ ($x=2\sim10$) 急冷薄帯の Nd 量による磁気特性の変化を示す。保磁力 iH_c は Nd 量が増加するに従い単調に増加する。これに対して、残留磁束密度 B_r 、最大エネルギー積 $(BH)_{\max}$ は Nd 量 8 at% で最大値を示す。8 at% Nd の $\text{Nd}_8\text{Fe}_{86}\text{B}_6$ 急冷薄帯において得られた各磁気特性の値は、 $iH_c=462 \text{ kAm}^{-1}$ (5.8 kOe), $B_r=1.07 \text{ T}$ (10.7 kG), $(BH)_{\max}=126 \text{ kJm}^{-3}$ (15.3 MGOe) であり、これらの値は米山らが $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$ 急冷薄帯で得た $iH_c=545 \text{ kAm}^{-1}$ (6.8 kOe), $B_r=0.85 \text{ T}$ (8.5 kG), $(BH)_{\max}=78 \text{ kJm}^{-3}$ (9.8 MGOe) なる値と比較して、低 Nd 低 B 組成であるにもかかわらず、高い B_r , $(BH)_{\max}$ の値となっている。

次に、 $\text{Nd}_8\text{Fe}_{86}\text{B}_6$ 急冷薄帯において熱処理時間による磁気特性の変化を調べた。その結果を図 3 に示す。なお、採用した熱処理温度は 650°C である。保磁力 iH_c は、1 分間の熱処理で急激に増加した後、5 分間

でほぼ飽和に達し、30 分間で最大値 462 kAm^{-1} (5.8 kOe) を示す。しかし熱処理時間を更に延長した 60 分間では逆に減少する。残留磁束密度 B_r と最大エネルギー積 $(BH)_{\max}$ も、保磁力とほぼ同様の傾向を示し、30 分間の熱処理において最大値を示す。

650°C で 1, 30, 60 分間熱処理した $\text{Nd}_8\text{Fe}_{86}\text{B}_6$ 急冷薄帯の磁化曲線を図 4 に示す。熱処理時間 1 分間および 60 分間の急冷薄帯では、減磁曲線の第 2 象限に段が生じており、この段の出現により両急冷薄帯では角形性が低下し、結果的に $(BH)_{\max}$ も低下すると考えられる。これに対し 30 分間の試料では減磁曲線の段はほとんど出現しておらず、他の急冷薄帯よりも角形性が向上している。X 線回折の結果、上記の 3 試料とも $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物相と $\alpha\text{-Fe}$ 相から構成されているが、熱処理時間が 1 分間の急冷薄帯では十分な結晶化が進んでおらず非晶質部分が残存すること、また熱処理時間が長い 60 分間の急冷薄帯では各相からの反射

図 2 $\text{Nd}_x\text{Fe}_{94-x}\text{B}_6$ ($x=2\sim10$) 急冷薄帯の Nd 量による磁気特性の変化

Fig. 2. The variations of magnetic properties of $\text{Nd}_x\text{Fe}_{94-x}\text{B}_6$ ($x=2\sim10$) melt-spun ribbons vs. Nd content.

図 3 650°C で熱処理した $\text{Nd}_8\text{Fe}_{86}\text{B}_6$ 急冷薄帯の熱処理時間による磁気特性の変化

Fig. 3. The variations of magnetic properties of $\text{Nd}_8\text{Fe}_{86}\text{B}_6$ melt-spun ribbons annealed at 650°C vs. annealing time.

図 4 650°Cで1,30,60 分間熱処理した $\text{Nd}_8\text{Fe}_{86}\text{B}_6$ 急冷薄帯の磁化曲線
Fig. 4. The hysteresis loops of $\text{Nd}_8\text{Fe}_{86}\text{B}_6$ melt-spun ribbons annealed at 650°C for 1~60 min.

強度が高く結晶粒の粗大化が生じていることなどが推察され、これらのことが両急冷薄帯において高い磁気特性が得られなかった理由であると考えられる。

図 5 に 650°C で 1, 30, 60 分間熱処理した $\text{Nd}_8\text{Fe}_{86}\text{B}_6$ 急冷薄帯の TEM 像を示す。熱処理時間 1 分間の急冷薄帯は非常に微細な結晶粒から構成されており、その結晶粒径は 40~80 nm である。30 分間の熱処理した急冷薄帯では、結晶粒径はやや大きくなり 60~130 nm である。60 分間の試料となると、結晶粒はかなり粗大化し、その粒径も 160~300 nm に成長している。X 線回折の結果から、この 60 分間の熱処理した急冷薄帯の各々の結晶粒は、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物相と $\alpha\text{-Fe}$ 相のいずれかであると考えられる。また、この急冷薄帯の数箇所において EDX 面分析を行ったところ、各分析後における Nd 量がほぼ等しいことがわかり、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相粒と $\alpha\text{-Fe}$ 相粒がほぼランダムに分布していると推察される。熱処理時間 1, 30 分間の急冷薄帯も、X 線回折の結果 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物相と $\alpha\text{-Fe}$ 相

図 5 650°Cで1,30,60 分間熱処理した $\text{Nd}_8\text{Fe}_{86}\text{B}_6$ 急冷薄帯の TEM 像
Fig. 5. TEM micrographs of $\text{Nd}_8\text{Fe}_{86}\text{B}_6$ melt-spun ribbons annealed at 650°C for 1~60 min.

から構成されていることから、60 分間の試料と同様に $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物粒と $\alpha\text{-Fe}$ 粒がランダムに微細に分布しているものと推察される。

Nd-Fe-B 系急冷薄帯においても軟磁性材料と同様、100 nm 以下に結晶粒が微細化することにより、粒子間相互作用が働くことが知られている^{(10)~(13)}。本研究で用いた急冷薄帯のように、高保磁力相である $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相と低保磁力相である $\alpha\text{-Fe}$ 相が混在する場合でも、微細結晶粒でかつ高保磁力相と低保磁力相がランダムに存在していれば、粒子間相互作用が働く範囲においては高保磁力相と低保磁力相がある集団を形成し、一つの相のように振舞うと考えられる。このため 650°C30 分間の熱処理した急冷薄帯においては図 4 に示したように $\alpha\text{-Fe}$ 相に起因する磁化曲線の段が

図 6 $\text{Nd}_8\text{Fe}_{85-x}\text{B}_6\text{V}$ 急冷薄帯の (a) TEM 像と (b) 回折パターン

Fig. 6. (a) TEM micrograph and (b) diffraction pattern of $\text{Nd}_8\text{Fe}_{85-x}\text{B}_6\text{V}$ melt-spun ribbon.

形成しなかったと考えられる。これに対して 60 分間の熱処理をした急冷薄帯では低保磁力相の α -Fe 相が粗大化し、それ自体で一つの相として振舞うようになるため磁化曲線に段が形成したと考えられる。

以上の結果より、30 分間の熱処理をした急冷薄帯のように非晶質部分が残存せず、結晶粒径が 60~130 nm 程度の微細粒子から構成されていてかつ高保磁力相の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相と低保磁力相の α -Fe 相がランダムに存在していれば、 α -Fe 相が析出による磁気特性への悪影響はかなり抑えられると推察される。

次に、最も高い最大エネルギー積の得られた $\text{Nd}_8\text{Fe}_{86}\text{B}_6$ 系急冷薄帯に対し、Ti, V, Cr, Zr, Nb, Moなどを添加し 650°C 30 分間の熱処理を行って磁気特性を調べた。すべての添加元素において、残留磁束密度および最大エネルギー積は添加元素量の増加に従い減少しているが、保磁力は Ti, V, Zr, Nb 添加によって増加した。特に V では添加量が 1 at% なる少量の添加で、保磁力 $iH_c = 786 \text{ kA m}^{-1}$ (9.8 kOe)、最大エネルギー積 $(BH)_{\max} = 105 \text{ kJ m}^{-3}$ (13.2 MGOe) なる磁気特性が得られた。

図 6 に $\text{Nd}_8\text{Fe}_{85}\text{B}_6\text{V}$ 急冷薄帯の (a) TEM 像と (b) 回折パターンを示す。結晶粒は図 5 の無添加急冷薄帯

図 7 $(\text{Fe}_3\text{B})_{1-x}-(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_x$ 系急冷薄帯における Nd 量による磁気特性の変化

Fig. 7. The variations of magnetic properties of $(\text{Fe}_3\text{B})_{1-x}-(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_x$ melt-spun ribbons vs. Nd content.

と比較するとかなり微細化されており、その結晶粒径は 15~40 nm と推察される。また結晶粒が粗大化している部分は非常に少なく、かなり均一性の高い組織から構成されていることがわかる。DTA を用いて $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物相の結晶化温度を調べたところ、無添加急冷薄帯では 564°C、V 添加急冷薄帯では 460°C と V 添加により結晶化温度が上昇することがわかった。図 5、図 6 の両急冷薄帯とも 650°C 30 分間で熱処理を行っているため V 添加急冷薄帯のほうが結晶粒が微細化したと考えられる。また V はボライド形成元素であり、ボライドの存在により結晶粒の粗大化が抑制され微細でかつ均一な組織が得られたと考えられる。

〈3・2〉 $(\text{Fe}_3\text{B})_{1-x}-(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_x$ 系急冷薄帯の磁気特性 図 7 に $(\text{Fe}_3\text{B})_{1-x}-(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_x$ 系急冷薄帯における Nd 量による磁気特性の変化を示す。熱処理温度は 650~700°C、熱処理時間は 30 分間とした。保磁力 iH_c は、Nd 量が増加するに従い増加し、 $x = 0.108$ (4 at% Nd) 組成で極大値 231 kA m^{-1} (2.7 kOe) を示す。更に Nd 量が増加すると iH_c はいったん減少

図 8 $(\text{Fe}_3\text{B})_{1-x}-(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_x$ (Nd at% = 2, 4, 6, 10) 系急冷薄帯における Nd 量による X 線回折図の変化

Fig. 8. The X-ray diffraction patterns of $(\text{Fe}_3\text{B})_{1-x}-(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_x$ melt-spun ribbons (Nd at% = 2, 4, 6, 10).

し $x=0.197$ (6 at% Nd) 組成で極小値を示すが、更に Nd 量が増加すると再び単調に増加するようになる。残留磁束密度 B_r 、最大エネルギー積 $(BH)_{\max}$ と保磁力 iH_c と同様な傾向を示し、 $x=0.108$ (4 at% Nd) 組成において極大値、 $B_r=1.1$ T (11.0 kG), $(BH)_{\max}=70$ kJm $^{-3}$ (8.8 MGOe) を示す。これらの値は、Coehoorn らにより同組成 (4 at% Nd) で報告されている値、 $iH_c=286$ kAm $^{-1}$ (3.6 kOe), $B_r=1.2$ T (12 kG), $(BH)_{\max}=95$ kJm $^{-3}$ (12 MGOe) と比較すると若干低い。

図 8 に $(\text{Fe}_3\text{B})_{1-x}-(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_x$ (Nd at% = 2, 4, 6, 10) 系急冷薄帯における Nd 量による X 線回折図の変化を示す。 $x=0.046$ (2 at% Nd) の試料では、 Fe_3B 化合物および $\alpha\text{-Fe}$ からの強く鋭いピークと、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物、 Fe_2B 化合物からと推定される弱

図 9 最適熱処理温度 (650~700°C) で 30 分間熱処理した $\text{Fe}_{1-x}-(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_x$ 系急冷薄帯の Nd 量による磁気特性の変化

Fig. 9. The variations of magnetic properties of $\text{Fe}_{1-x}-(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_x$ melt-spun ribbons annealed at 650~700°C for 30 min.

いピークが観察される。 $x=0.108$ (4 at% Nd) の試料では、 Fe_3B 化合物と $\alpha\text{-Fe}$ からのやや強いピークと、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物からと推定されるかなり弱いピークが存在する。ピーク数が少なく、ピークの幅が広いことから、粒径はかなり微細になっていると考えられる。 $x=0.197$ (6 at% Nd) の急冷薄帯では、 $\alpha\text{-Fe}$ を示す強く鋭いピークのほかに、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物と、 $\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ 化合物を示すピークが観察される。 $x=0.571$ (10 at% Nd) の試料では、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物のやや強いピークと、 $\alpha\text{-Fe}$ を示すピークが存在する。以上のように、Nd 量により出現する相が大きく変化しており、これが図 7 のように Nd 量によって磁気特性が変化する原因であると考えられる。

次に、比較的高い磁気特性の得られた $(\text{Fe}_3\text{B})_{0.892}-(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_{0.108}$: $[\text{Nd}_4\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{18.5}]$ 系急冷薄帯において、磁気特性に及ぼす V 添加の影響を調べたが、V 添加量が増えるに従って磁気特性が低下した。これは

図10 650°Cで熱処理した $\text{Fe}_{0.889}-(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_{0.111} : [\text{Nd}_8\text{Fe}_{88}\text{B}_4]$ 組成急冷薄帯の熱処理時間による磁気特性の変化

Fig. 10. The variations of magnetic properties of $\text{Fe}_{0.889}-(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_{0.111} : [\text{Nd}_8\text{Fe}_{88}\text{B}_4]$ melt-spun ribbons annealed at 650°C vs. annealing time.

V添加量が増えるに従ってFe含有量が減少し、残留磁束密度 B_r が低下するためと考えられるが、詳細については不明である。

(3・3) $\text{Fe}_{1-x}-(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_x$ 系急冷薄帯の磁気特性

図9に、最適熱処理温度(650~700°C)で30分間熱処理した $\text{Fe}_{1-x}-(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_x$ 系急冷薄帯のNd量による磁気特性の変化を示す。保磁力 iH_c および最大エネルギー積 $(BH)_{\max}$ は、Nd量の増加に伴いほぼ単調に増加している。これに対し残留磁束密度 B_r は、 $x=0.029$ (4 at%Nd) で急激に増加して最大値 $B_r=1.12\text{T}$ (11.2 kG) を示した後、Nd量の増加とともに緩やかに減少する。

図9で比較的良好な磁気特性が得られた $\text{Fe}_{0.889}-(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_{0.111} : [\text{Nd}_8\text{Fe}_{88}\text{B}_4]$ 組成急冷薄帯の熱処理時間による磁気特性の変化を図10に示す。なお、熱処理温度は650°Cとした。保磁力 iH_c は、5分間の熱処理で急激に増加し、 334 kA m^{-1} (4.2 kOe) なる値を示すが、10分間で若干減少した後ほぼ一定値となる。残留磁束密度 B_r も、5分間で急激に増加しその後は

図11 650°Cで5, 10, 60分間熱処理した $\text{Fe}_{0.889}-(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_{0.111} : [\text{Nd}_8\text{Fe}_{88}\text{B}_4]$ 組成急冷薄帯の磁化曲線

Fig. 11. The hysteresis loops of $\text{Fe}_{0.889}-(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_{0.111} : [\text{Nd}_8\text{Fe}_{88}\text{B}_4]$ melt-spun ribbons annealed at 650°C for 5~60 min.

ほぼ一定値となっている。しかし、最大エネルギー積 $(BH)_{\max}$ は熱処理時間の増加に従い徐々に上昇し、30分間でほぼ飽和に達する。最も良好な磁気特性が得られたのは、60分間の熱処理を施した試料であり、 $iH_c=271\text{ kA m}^{-1}$ (3.4 kOe), $B_r=0.95\text{ T}$ (9.5 kG), $(BH)_{\max}=74\text{ kJm}^{-3}$ (9.3 MGOe) なる磁気特性が得られた。

図11に同組成急冷薄帯を650°Cで5, 10, 60分間熱処理した試料の磁化曲線を示す。熱処理時間が5分間および10分間と短い試料では、減磁曲線の第2象限に大きな段が出現している。図10において、熱処理時間の短い試料で高い最大エネルギー積が得られないのはこのためであると考えられる。これに対して60分間の試料では、出現する段はかなり小さくなるため、角形性が向上し、結果的に $(BH)_{\max}$ も増加したと推察される。

図 12 650°C で 5, 10, 60 分間熱処理した $\text{Fe}_{0.889}-(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_{0.111}:[\text{Nd}_8\text{Fe}_{88}\text{B}_4]$ 組成急冷薄帯の X 線回折図

Fig. 12. The X-ray diffraction patterns of $\text{Fe}_{0.889}-(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_{0.111}:[\text{Nd}_8\text{Fe}_{88}\text{B}_4]$ melt-spun ribbons annealed at 650°C for 5-60 min.

図 12 に、図 11 に対応する X 線回折図を示す。熱処理時間 5 分間の試料では、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物と $\alpha\text{-Fe}$ を示すピークが観察され、これらの相により構成されていると考えられるが、明瞭なピークの数が少ないことから、十分に結晶化が進んでいないと判断される。すなわち、磁化反転が容易な非晶質部分が多く存在するため、減磁曲線に段が生じ、角形性が低下すると考えられる。熱処理時間が長くなるに従い $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物を示すピークの数が増加し、 $\alpha\text{-Fe}$ からのピークも高くなる。60 分間の試料では、 $\alpha\text{-Fe}$ からのピークがかなり高くなっているにもかかわらず、図 11 に示した磁化曲線では、減磁曲線に現れる段は非常に小さいものになっている。図 13 に、650°C で 60 分間熱処理した $\text{Fe}_{0.889}-(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_{0.111}:[\text{Nd}_8\text{Fe}_{88}\text{B}_4]$ 急冷薄帯の TEM 像と回折パターンを示す。結晶粒はかなり微細であり、その結晶粒径は 15~40 nm 程度であると判断される。この急冷薄帯の磁化曲線に大きな段が生じず、比較的良好な磁気特性が得られたのは、この急冷薄帯が比較均一な微細結晶組織により構成され

図 13 650°C で 60 分間熱処理した $\text{Fe}_{0.889}-(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_{0.111}:[\text{Nd}_8\text{Fe}_{88}\text{B}_4]$ 組成急冷薄帯の TEM 像と回折パターン

Fig. 13. (a) TEM micrograph and (b) diffraction pattern of $\text{Fe}_{0.889}-(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_{0.111}:[\text{Nd}_8\text{Fe}_{88}\text{B}_4]$ melt-spun ribbon annealed at 650°C for 60 min.

ていたためと考えられる。

次に図 9 において比較的良好な磁気特性が得られた $\text{Fe}_{0.889}-(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_{0.111}:[\text{Nd}_8\text{Fe}_{88}\text{B}_4]$ 急冷薄帯と、残留磁束密度 B_r が最も高かった $\text{Fe}_{0.971}-(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_{0.029}:[\text{Nd}_4\text{Fe}_{94}\text{B}_2]$ 急冷薄帯を選び、それらの組織と磁気特性に及ぼす V 添加の影響を調べた。図 14 に、 $\text{Nd}_8\text{Fe}_{88-x}\text{B}_4\text{V}_x$ および $\text{Nd}_4\text{Fe}_{94-x}\text{B}_2\text{V}_x$ 急冷薄帯の V 量による磁気特性の変化を示す。熱処理温度は、両組成とも保磁力 iH_c が最大となる温度 (650~750°C) とし、熱処理時間は 30 分間とした。 $\text{Nd}_8\text{Fe}_{88-x}\text{B}_4\text{V}_x$ 急冷薄帯において、保磁力 iH_c は V 添加量 $x=2$ (2 at% V) で $iH_c=342 \text{ kA m}^{-1}$ (4.3 kOe) なる最大値を示す。残留磁束密度 B_r は、 $x=4$ (4 at% V) まではほぼ一定であるが、それ以上の V 添加量においては減少する。結果的に最大エネルギー積 $(BH)_{\text{max}}$ は保磁力 iH_c と同様な傾向を示し、 $x=2$ (2 at% V) で最大値 $(BH)_{\text{max}}=90.7 \text{ kJ m}^{-3}$ (11.4 MGOe) なる値を示す。TEM 観察の結果、この急冷薄帯は 15~40 nm の微細結晶粒から構成されていることがわかった。これに対して、 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{94-x}\text{B}_2\text{V}_x$ 急冷薄帯においては、V 添加によりほとんど磁気特性の向上は認められなかった。

図14 $\text{Nd}_8\text{Fe}_{88-x}\text{B}_4\text{V}_x$ および $\text{Nd}_4\text{Fe}_{94-x}\text{B}_2\text{V}_x$ 急冷薄帯の V 量による磁気特性の変化

Fig. 14. The variations of magnetic properties of $\text{Nd}_8\text{Fe}_{88-x}\text{B}_4\text{V}_x$ and $\text{Nd}_4\text{Fe}_{94-x}\text{B}_2\text{V}_x$ melt-spun ribbons vs. V content.

図15 $\text{Nd}_8\text{Fe}_{88-x}\text{B}_4\text{V}_x$ ($x=0, 2$) 急冷薄帯の DTA 曲線

Fig. 15. The DTA thermograms of $\text{Nd}_8\text{Fe}_{88-x}\text{B}_4\text{V}_x$ ($x=0, 2$) melt-spun ribbons.

図15に $\text{Nd}_8\text{Fe}_{88-x}\text{B}_4\text{V}_x$ ($x=0, 2$) 急冷薄帯の DTA 曲線を示す。 α -Feの結晶化温度に対応する発熱ピークの現れる温度は、 $\text{Nd}_8\text{Fe}_{88}\text{B}_4$ 急冷薄帯において 686°C 、Vを添加した $\text{Nd}_8\text{Fe}_{86}\text{B}_4\text{V}_2$ 急冷薄帯において 680°C と求められ、有意な差は認められない。しかし、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物の結晶化温度は、前者において 549°C 、後者においては 566°C と求められ、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物の結晶化温度がV添加により上昇していると判断される。V添加急冷薄帯では $3\cdot 1$ 節と同様、無添加試料と比較して結晶化温度が高くなるため、同一温度における熱処理では結晶粒が微細化することが考えられる。またボライド形成により、結晶粒の粗大化が抑制されるため微細で均一な組織が形成されるものと推察される。なお、無添加試料($x=0$)における $476, 722^\circ\text{C}$ 、V添加試料($x=2$)における $485, 520^\circ\text{C}$ の発熱ピークも、化合物相の結晶化温度と考えられるが、その化合物を同定することはできなかった。

4. む す び

各組成系の急冷薄帯において、高い最大エネルギー積が得られた組成を図16に示す。また、それらの急冷薄帯を構成している出現相を得られた磁気特性とともに以下に示す。

()内の数字は $(BH)_{\max}/\text{kJm}^{-3}$ を示す

図16 各組成系急冷薄帯において、高い最大エネルギー積が得られた組成

Fig. 16. The highest $(BH)_{\max}$ obtained with present studied compositions.

- (1) $\text{Nd}_x\text{Fe}_{94-x}\text{B}_6$ 系: $\text{Nd}_6\text{Fe}_{86}\text{B}_6$
 出現相: $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\alpha\text{-Fe}$
 $iH_c = 462 \text{ kAm}^{-1}$ (5.8 kOe), $B_r = 1.07 \text{ T}$
 (10.7 kG), $(BH)_{\max} = 126 \text{ kJm}^{-3}$ (15.8 MGOe)
- (2) $(\text{Fe}_3\text{B})_{1-x}(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_x$ 系: $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{18.5}$
 出現相: Fe_3B , $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\alpha\text{-Fe}$
 $iH_c = 231 \text{ kAm}^{-1}$ (2.0 kOe), $B_r = 1.12 \text{ T}$
 (11.2 kG), $(BH)_{\max} = 76 \text{ kJm}^{-3}$ (9.5 MGOe)
- (3) $\text{Fe}_{1-x}(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_x$ 系: $\text{Nd}_6\text{Fe}_{86}\text{B}_4\text{V}_2$
 出現相: $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\alpha\text{-Fe}$
 $iH_c = 342 \text{ kAm}^{-1}$ (4.3 kOe), $B_r = 0.97 \text{ T}$
 (9.7 kOe), $(BH)_{\max} = 90.7 \text{ kJm}^{-3}$ (11.4 MGOe)

なかでも(1)の組成系急冷薄帯において、最も高い最大エネルギー積が得られた。

また本研究における結果を総合すると、以下に示す条件が満たされれば、低保磁力相が存在していても、磁化曲線の減磁曲線に段は生じず、比較的高い磁気特性が得られると推察される。

(i) 十分に結晶化されており、非晶質の部分が少ないこと。

(ii) 微細($\leq 130 \text{ nm}$)かつ均一な結晶粒から構成され、低保磁力相、あるいは軟磁性相の結晶粒径が、高保磁力相($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物)の結晶粒径と同等以下であること。

(iii) 高保磁力相と低保磁力相がランダムに分布していること。

(平成4年8月10日受付)

文 献

- (1) M. Sagawa, S. Fujishima, H. Yamamoto, Y. Matsuura & S. Hirotsawa: *J. Appl. Phys.*, **57**, 4094 (1985)
- (2) S. Hirotsawa, Y. Matsuura, H. Yamamoto, S. Fujishima & M. Sagawa: *ibid.*, **59**, 873 (1986)
- (3) M. Sagawa, S. Hirotsawa, H. Yamamoto, S. Fujimura & Y. Matsuura: *ibid.*, **63**, 785 (1987)
- (4) M. Sagawa, S. Fujimura, T. Togawa, H. Yamamoto & Y. Matsuura: *ibid.*, **55**, 2083 (1984)
- (5) J. J. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee & F. E. Pinkerton: *ibid.*, **55**, 2078 (1984)
- (6) R. Coehoorn, D. B. De Mooij & C. De Waard: *J. Mag. Mat.*, **80**, 101 (1989)
- (7) K. H. J. Buschow, D. B. De Mooij & R. Coehoorn: *J. Less-Common Metals*, **145**, 601 (1988)
- (8) T. Yoneyama, O. Kohmoto & K. Yajima: Proc. of the 9th Int'l. Workshop on RE Magnets, Bad Soden, FRG, p. 495 (1987)
- (9) H. Nakamura, A. Fukuno & T. Yoneyama: Proc. of the 10th Int'l. Workshop on RE Magnets, Kyoto Japan, p. 315 (1989)
- (10) H. Yamamoto, M. Nagakura, Y. Ozawa & T. Katsuno: Proc. of the 10th Int'l. Workshop on RE Magnets, Kyoto Japan, p. 543 (1989)
- (11) H. Yamamoto, M. Nagakura, Y. Ozawa & T. Katsuno: *IEEE Trans. Magnetism*, **MAG-25**, 4123 (1989)
- (12) 山元 洋・永倉 充・小澤芳明・勝野 徹: 応用磁気学誌, **13**, 219 (平成元)
- (13) 山元 洋・永倉 充・勝野 徹・山口岳人: 同上, **14**, 185 (平成2)
- (14) K. H. J. Buschow, D. B. De Mooij & H. M. Van Noort: *J. Less-Common Met.*, **125**, 135 (1986)
- (15) Shen Bao-gen, Zhang Jun-xian, Yang Lin-yuan, Wo Feng, Ning Tai-shan, Ji Song-quan, Zhao Jian-gao, Guo Hui-qun & Zhan Wen-Shan: *J. Mag. Mat.*, **89**, 195 (1990)
- (16) Yang Lin-yuan, Shen Bao-gen, Zhang Jun-xian, Wo Feng, Ning Tai-shan, Zhao Jian-gao, Guo Hui-qun & Zhan Wen-shan: *J. Less-Common Met.*, **166**, 189 (1990)
- (17) P. Tenaud, F. Vial & M. Sagawa: *IEEE Trans. Magnetism*, **MAG-26**, 1930 (1990)
- (18) M. Sagawa, P. Tenaud, F. Vial & K. Hiraga: *ibid.*, **MAG-26**, 1957 (1990)
- (19) S. Hirotsawa, H. Tomizawa, S. Mino & A. Hamamura: *ibid.*, **MAG-26**, 1960 (1990)
- (20) 広沢 哲・富澤浩之・三野修嗣・徳原宏樹: 応用磁気学誌, **15**, 245 (平成3)
- (21) Y. Khan, E. Kneller & M. Sostarich: *Z. Metallk.*, **73**, 553 (1982)
- (22) L. D. Livingston: *J. Appl. Phys.*, **52**, 2506 (1981)
- (23) G. Schneider, E. T. Henig, G. Petzow & H. Stadelmaier: *Z. Metallkde.*, **77**, 775 (1986)

高 橋 信 明 (非会員)

平成3年東北大学大学院修士課程修了。同年日本電気(株)入社、現在に至る。

杉 本 諭 (非会員)

昭和59年東北大学大学院修士課程修了。同大学工学部助手、平成4年同助教、現在に至る。磁性材料専門。工学博士。

岡 田 益 男 (正員)

昭和46年東北大学工学部金属材料工学科卒業。53年カリフォルニア大学大学院博士課程修了。東北大学工学部助手、57年同助教、現在に至る。機能性材料専門。Ph. D.

本 間 基 文 (非会員)

昭和39年東北大学大学院博士課程修了。55年同大学工学部教授。現在に至る。機能性材料専門。工学博士。