Nd-Fe-B 系ナノコンポジット磁石の磁氣的性質

樋野村 徹^{*†} 那須三郎^{*}
金清裕和^{**} 広沢 哲^{**}

^{*}大阪大学基礎工学部物性物理工学科

^{**}住友特殊金属株式会社研究開発本部研究開発部基礎研究室

J. Japan Inst. Metals, Vol. 61, No. 2 (1997), pp. 184-190

Magnetic Properties of Nd-Fe-B Nanocrystalline Composite Magnets

Toru Hinomura^{*†}, Saburo Nasu^{*},
Hirokazu Kanekiyo^{**} and Satoshi Hirosawa^{**}

^{*}Department of Material Physics, Faculty of Engineering Science, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560

^{**}Fundamental Research Section, Research and Development Division, Sumitomo Special Metals Company, Ltd.,
Mishima-gun, Osaka 618

Using ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy, X-ray diffraction and magnetization measurements, the magnetic properties of the melt-spun Nd_{4.5}Fe₇₇B_{18.5} ribbon have been investigated as a function of annealing treatments which make nanocrystalline composite of various phases like Fe₃B, Nd₂Fe₂₃B₃, Nd₂Fe₁₄B and α-Fe. These phases have been formed by decomposition of the as-prepared amorphous phase and make a nanocrystalline composite. Magnetic properties of the nanocrystalline composite depend on the heat-treatments applied subsequently to the ribbon. By heating up to 873 K, Fe₃B and Nd₂Fe₂₃B₃ phases have been formed in the ribbon. Mössbauer spectra of these two phases show magnetically split-patterns with large hyperfine magnetic fields suggesting that the ribbon has a large saturation magnetization. Coercivity of this ribbon is determined to be nearly zero because of the low magnetic anisotropy of these phases. The ribbon annealed up to 943 K shows a coercivity and the Mössbauer spectrum obtained shows clearly the existence of the Nd₂Fe₁₄B component. Results obtained from the Mössbauer measurements suggest that the coercivity of the ribbon rises from the formation of hard magnetic phase, Nd₂Fe₁₄B. The ribbon which has the suitable magnetic properties for a permanent magnet consists of the mixture of Fe₃B and Nd₂Fe₁₄B and the fractional amounts of these two phases have been determined to be 90%Fe₃B and 10%Nd₂Fe₁₄B.

(Received August 26, 1996)

Keywords: nanocrystalline composite, ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy, hyperfine magnetic field, coercivity, Fe₃B, Nd₂Fe₂₃B₃, Nd₂Fe₁₄B

I. 緒 言

Nd₂Fe₁₄Bを始めとする希土類永久磁石材料は、3d 遷移金属元素である Fe から大きな飽和磁化と高い磁気転移温度を、4f 希土類元素である Nd から大きい磁気異方性を得ている。しかしながら精力的な探索にもかかわらず、Nd₂Fe₁₄B を越える磁化を持つ磁石材料は見出されておらず、既存物質の壁を破る高い残留磁化を有する磁石として現在、交換結合ナノコンポジット磁石⁽¹⁾が注目されている。ナノコンポジット磁石とは、20 nm 程度の微細な結晶粒のソフト磁性相とハード磁性相からなる磁石である。Nd-Fe-B 系のナノコンポジット磁石ではソフト磁性相として t-Fe₃B, Fe₂B, α-Fe, ハード磁性相として Nd₂Fe₁₄B が形成される⁽¹⁾⁽²⁾。室温における Nd₂Fe₁₄B の飽和磁化が 1.6 T⁽³⁾であるのに対し、α-Fe, t-Fe₃B の飽和磁化はそれぞれ 2.15 T, 1.6 T⁽⁴⁾であり、飽和磁

化の大きさではハード磁性体である Nd₂Fe₁₄B と同等あるいはそれ以上である。交換結合ナノコンポジット磁石ではこのソフト、ハード両磁性相が、希土類永久磁石における 3d 遷移金属元素と 4f 希土類元素の役割を果たし、ソフト磁性相が大きな飽和磁化を、そしてハード磁性相が大きな磁気異方性を担う。両相の間に働く交換相互作用により、ソフト磁性相の磁化は周囲のハード磁性相の磁化に拘束され、その結果、系全体としてナノコンポジット磁石はソフト磁性相の大きな飽和磁化とハード磁性相の大きな磁気異方性を併せ持つ磁石材料としての特性を示す。しかしながらその磁氣的性質はソフト磁性相、ハード磁性相の種類およびその量的な比率に大きく依存する。また第4元素の添加により残留磁化および保磁力を変化させることが可能であり、希土類焼結磁石とハードフェライトの間の幅広い磁気特性領域をカバーすることがナノコンポジット磁石では可能である。

ソフト磁性相を比較的多く含むにもかかわらず硬磁気特性

† 大阪大学大学院生 (Graduate Student, Osaka University)

を示す⁽¹⁾というナノコンポジット磁石の特性は、磁気特性を下げることなく磁石に使用する希土類元素を低減することも可能である。Nd₂Fe₁₄B を主相とし Nd₁₅Fe₇₇B₈ の組成を有する焼結磁石が約 1.2 T の残留磁化を示す⁽⁵⁾のに対し、Nd-Fe-B 系の等方性ナノコンポジット磁石では 0.8 から 1.3 T に達する高い残留磁化を有する磁石薄帯が 5 at% 程度の希土類量で得られており⁽²⁾、低希土類量の等方性ボンド磁石としての実用が可能な状況となっている。

また他の磁石では見られないナノコンポジット磁石の大きな特徴の一つに、磁化曲線の第二象限における、外部磁界の変化に対する磁化の可逆的なスプリングバック⁽⁴⁾が挙げられる。ナノコンポジット磁石の磁化を正方向に飽和させた後、負の方向に減磁界を印加する場合、減磁界による磁化の反転はハード磁性相の磁化に余り強く拘束されていないソフト磁性相の中央付近で始まる。しかしながらナノコンポジット磁石全体としての磁化の方向を決定しているのは磁石中のハード磁性相の磁化であり、減磁界がハード磁性相の磁化の反転する磁界よりも小さければ、外部磁界をゼロに戻せば、相互作用によりソフト磁性相の磁化は再びハード磁性相の磁化の方向に戻る。この「ばね」のような磁化の挙動からこの種のナノコンポジット磁石は交換スプリング磁石とも呼ばれているが、この性質の有効な用途は現在探索中である。

Nd-Fe-B 三元合金の結晶化に伴う相の変化、すなわち Nd-Fe-B 合金の結晶化状態図に関する研究はこれまでもいくつかの報告⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾があり、合金組成と熱処理温度に依存して種々の化合物相が形成することが明らかにされている。本研究では初期材であるアモルファス相からの熱処理により、Nd_{4.5}Fe₇₇B_{18.5} の組成を有する Nd-Fe-B 三元系ナノコンポジット磁石の結晶化がどのような過程で進み、どのような化合物のナノコンポジットとなっていくのかを ⁵⁷Fe メスbauer 効果測定により調べた。そして存在している化合物相およびそれらの量による材料全体の磁性の変化を明らかにし、永久磁石材としての最適条件である相およびその存在量を初めて明らかにした。

II. 試料および実験方法

高周波溶解により作製した Nd_{4.5}Fe₇₇B_{18.5} 母合金を、片ロール法液体急冷によりアモルファス薄帯試料とした。液体急冷には Cu ロールを使用し、冷却時のロールの表面速度は 20 m/s である。結晶化のための熱処理はアルゴンガス中で行い、示差熱分析測定結果から決定した 853 K, 873 K, 943 K, 973 K の四段階の温度まで 20°C/min. の速度で昇温し、7 min 間保持した。

得られた薄帯試料について示差熱分析、磁化測定、X 線回折測定 (Co-K α)、⁵⁷Fe メスbauer 効果測定を行った。⁵⁷Fe メスbauer 効果測定は室温において試料を吸収体とした透過法で行い、Rh 中の ⁵⁷Co 線源を使用した。ドップラー速度の校正には室温の α -Fe を用いた。

また Nd-Fe-B ナノコンポジット磁石から得られたスペクトルと比較するために、熱処理によって形成が予想される Nd₂Fe₁₄B, t-Fe₃B, Fe₂B, FeB, α -Fe についても室温での ⁵⁷Fe メスbauer 効果測定を行った。

III. 実験結果と考察

Fig. 1 に昇温過程における Nd_{4.5}Fe₇₇B_{18.5} 薄帯試料の示差熱分析測定結果を示す。発熱の大きなピーク (以後第一ピークと呼ぶ) が 863 K で観測され、これはアモルファスの結晶化に対応していると考えられる。また、892 K において二番目のピークが観測され、それ以上の温度では明確な発熱ピークは見られない。したがって試料中での新しい相の形成は第二ピークの観測された 892 K をもってほぼ終了しており、それ以上の温度では大きな相の変化はないと思われる。また第一ピークがシャープな形状を示しているのに対し、892 K の第二ピークはその線幅が非常に広い。これは第二ピークに対応した相の変化・形成が、ある幅を持った温度領域で生じていることを示唆しており、892 K という温度はその結晶化速度が最も大きな温度に対応している。この示差熱分析結果に対応させて、試料中に存在する相の変化とそれに伴う磁気特性の変化を明らかにするため、Fig. 1 中に示した温度 ((a) 853 K, (b) 873 K, (c) 943 K, (d) 973 K) まで昇温し熱処理を行った試料を作製し、磁化測定、X 線回折測定、⁵⁷Fe メスbauer 効果測定を行った。

Fig. 1 に示した各温度で熱処理を行った試料の磁化測定結果を Fig. 2 に示す。図中には 1.2 MA m⁻¹ の外部磁場を印加して磁化を飽和させた状態からの減磁過程を示している。急冷直後から示差熱分析の第一ピークの直後である 873 K での熱処理まで、試料の飽和磁化は増大するが保磁力は非常に小さかった。そして、第二ピークよりも高温の 943 K ま

Fig. 1 Result of differential thermal analysis measurement for Nd_{4.5}Fe₇₇B_{18.5} ribbon. (a) 853 K, (b) 873 K, (c) 943 K, and (d) 973 K.

での熱処理を行うことにより保磁力が大きくなった。したがって、示差熱分析の第一、第二ピークはそれぞれ、磁化の大きなソフト磁性相、磁気異方性の大きいハード磁性相の結晶化に対応していると考えられる。そして前述したように、示差熱分析の第二ピークが非常に幅の広い形状を示していることから、このハード磁性相の結晶化は第二ピークの観測された 892 K を中心とした幅を持った温度領域で生じている。また、943 K までの熱処理を行うことにより試料の飽和磁化は低下し、973 K での熱処理試料では保磁力の低下が観測さ

Fig. 2 Demagnetization curves of $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ ribbons as-quenched, annealed up to 853 K, 873 K, 943 K, and 973 K measured at room temperature.

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ ribbons with $\text{Co-K}\alpha$ radiation measured at room temperature. (a) as-quenched specimen, (b) annealed up to 853 K, (c) 873 K, (d) 943 K, and (e) 973 K.

れた。しかしながら示差熱分析測定では 943 K から 973 K の間には顕著な発熱・吸熱ピークは見られない。また後述する X 線回折および ^{57}Fe メスbauer効果測定からは、973 K で熱処理することにより試料中に $\alpha\text{-Fe}$ 相が形成されるという結果が得られているがその形成量は非常に僅かであり、この保磁力の減少に寄与しているとは考え難い。したがって 973 K で熱処理することによる保磁力の低下は試料中の相の組成変化や新しい相の形成等の化学的な変化によるものではなく、むしろ高温で熱処理することによる相の粒サイズの増大に起因すると考えられる。以上の磁化測定結果から、磁石材料として適当な $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ の熱処理は 943 K までの昇温による熱処理であることが分かる。

次に熱処理に伴う試料の X 線回折パターンの変化を Fig. 3 に示す。急冷直後の試料はアモルファスとなっていることが回折パターンから分かる。示差熱分析測定で観測された第一ピーク直前である 853 K で熱処理を行った試料の回折パターンには、 $t\text{-Fe}_3\text{B}$ や後述する中間相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ の回折ピークが僅かではあるが観測され、この温度で既にアモルファスからの結晶化が始まっていることが明らかである。第一ピーク直後の 873 K で熱処理を行った試料の X 線回折パターンには $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ による回折線はみられず、 $t\text{-Fe}_3\text{B}$ による回折線とそれ以外の何らかの化合物相による回折線 (Fig. 3 中、■印を付けた回折線) が観測された。■で示した回折線が更に高温の 943 K での熱処理により消失していることから、この回折線に寄与している化合物は準安定な中間相であると考えられる。この中間相による回折線は Mooij と Buschow⁽⁹⁾ が報告している Nd-Fe-B 三元系の準安定化合物 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ として指数付けが可能であり、 $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ という組成のアモルファス合金の結晶化過程において、この準安定化合物が形成されていることが判明した。試料中での $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ の形成は、後述するメスbauer分光結果からも確認された。

最も高い保磁力を示す 943 K 熱処理試料は、X 線回折測定から $t\text{-Fe}_3\text{B}$ と $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の二相であることが判明し、先に述べた中間相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ や他の Fe-B 化合物による回折線は観測されなかった。また 943 K 熱処理と 973 K 熱処理で、試料の X 線回折パターンに大きな差は見られないが、973 K 熱処理試料にはそれまで観測されなかった $\alpha\text{-Fe}$ による回折線が僅かではあるが観測された。これら一連の X 線回折測定結果は、後述するメスbauer効果測定結果と一致している。

X 線回折測定および磁化測定結果から、明らかにこれらの試料は種々の Fe 化合物相を含み、それらの量等に依存して試料の磁気特性が大きく変化している。試料中に存在する各相の割合を ^{57}Fe メスbauer効果測定から明らかにするためには、各化合物相の示すメスbauer・スペクトルの詳細を調べておく必要がある。

Fig. 4 に、比較のために基準スペクトルとして測定を行った $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, Fe-B 化合物, $\alpha\text{-Fe}$ の室温メスbauer・ス

Fig. 4 ^{57}Fe Mössbauer spectra of (a) $\alpha\text{-Fe}$, (b) $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, (c) $\text{t-Fe}_3\text{B}$, (d) Fe_2B , and (e) FeB at room temperature. The velocity scale is relative to $\alpha\text{-Fe}$ at 300 K.

ペクトルを示す。Table 1 には $\alpha\text{-Fe}$ を除いたそれぞれの化合物のメスbauer・パラメーターを文献(10)で報告されている $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ の値と併せて記す。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の室温メスbauer・スペクトルは結晶構造に対応した6種類の成分で解析することができ、得られたパラメーターは過去の報告(11)と一致している。34.4 Tの超微細磁場を示す磁気分裂成分の最も高速度側の共鳴吸収ピークは、 $\alpha\text{-Fe}$ および Fe-B 化合物の共鳴吸収ピークとは重畳せず、したがってこの高速度側の吸収ピークにより試料中に $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ が形成されているか否かを知ることができる。 Fe_3B には正方晶の $\text{t-Fe}_3\text{B}$ と、斜方晶の $\text{o-Fe}_3\text{B}$ の二種類の化合物が存在している。 $\text{Fe}_{77}\text{B}_{23}$ の組成のアモルファスを結晶化させることで作製した Fe_3B 試料は、X線回折測定結果から正方晶 $\text{t-Fe}_3\text{B}$ となっていることが確認された。またその ^{57}Fe メスbauer・スペクトルも Chien ら(12)の報告している $\text{t-Fe}_3\text{B}$ のスペクトルと良く一致し、3つのサブスペクトルの重ね合わせで解析することができる。このように $\text{t-Fe}_3\text{B}$ が比較複雑なスペクトルを示し、平均の超微細磁場も 25.7 T と比較的大きな値であるのに対し、 Fe_2B , FeB のスペクトルは単純でありそ

Table 1 Mössbauer parameters of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$, $\text{t-Fe}_3\text{B}$, Fe_2B , and FeB at room temperature. I.S. values are relative to $\alpha\text{-Fe}$ at 300 K. $\text{t-Fe}_3\text{B}$ phase was obtained by the crystallization of amorphous Fe-B ribbon and has a tetragonal structure.

	H.F. $H_{\text{int.}}/\text{T}$	I.S. $\delta/\text{mm s}^{-1}$	Q.S. $\Delta/\text{mm s}^{-1}$	FWHM $\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	Area ratio (%)
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	30.4	-0.12	0.10	0.30	28.6
	28.4	-0.03	0.26	0.30	28.6
	34.4	0.08	0.64	0.30	14.3
	27.5	-0.19	0.09	0.30	14.3
	30.9	-0.15	0.23	0.30	7.1
	25.3	-0.06	-0.04	0.30	7.1
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ (Ref. (10))	27.8	0.01	0.40		8.7
	34.1	-0.05	0.14		13.0
	35.9	-0.10	0.00		26.1
	30.2	0.05	-0.24		26.1
	29.0	-0.05	0.06		26.1
Fe_3B (tetra.)	28.8	0.10	-0.03	0.35	25.6
	26.7	0.02	0.14	0.40	35.6
	22.7	0.11	-0.10	0.48	38.7
Fe_2B	23.5	0.11	-0.06	0.26	50
	23.9	0.11	0.16	0.26	50
FeB	11.9	0.26	0.14	0.33	100

の超微細磁場も小さい。したがって Nd-Fe-B ナノコンポジット中に形成される Fe-B 化合物を、そのメスbauer・スペクトルから決定することができる。

Fig. 5 にそれぞれの温度で熱処理を行った $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ 薄帯試料の室温での ^{57}Fe メスbauer・スペクトルを示す。

Table 2 には 873 K, 943 K, 973 K 各熱処理試料について、スペクトルから得られた平均の超微細磁場 $\langle H_{\text{int.}} \rangle$ とスペクトル中に占める各化合物相の吸収面積割合を記す。

急冷直後の試料のスペクトルは超微細磁場分布を考慮することにより解析でき、スペクトルから試料がアモルファスであることが分かる。853 K で熱処理を行った試料のスペクトルは、その熱処理温度が示差熱分析測定で観測された第一ピークの直前であるにもかかわらず、急冷直後のアモルファス相のスペクトルとは大きく異なっている。先に示した 853 K 熱処理試料の X 線回折パターンにも結晶化した $\text{t-Fe}_3\text{B}$ 相による回折線が観測されており、この温度において既にある程度結晶化が進んでいることがメスbauer効果測定からも分かる。メスbauer・スペクトル自体は $\text{t-Fe}_3\text{B}$ のそれとは異なっていることから、試料中には結晶化した $\text{t-Fe}_3\text{B}$ と、まだ結晶化していないアモルファス相が共存していると考えられる。また、853 K 熱処理試料のスペクトル中には $\text{t-Fe}_3\text{B}$ に加えて、比較的大きな超微細磁場 (35 T) を示す成分が僅かではあるが存在し、これは後述する中間相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ に起因した吸収である。この成分のスペクトル中に占める面積割合は、更に高い温度、873 K での熱処理により大きく増加している。

873 K 熱処理試料のメスbauer・スペクトルにおいて、35.3 T という大きな超微細磁場を示す吸収成分の占める面積割合は14%である。前述した X 線回折測定からは、873

K 熱処理試料中には $t\text{-Fe}_3\text{B}$ の他に結晶化過程の中間相として $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ が形成され、943 K 熱処理ではその成分は消失していることを示唆する結果が得られている。873 K 熱処理試料のメスbauer・スペクトル中に見られる超微細磁場 35.3 T の成分が、943 K 熱処理試料では観測されないことから、この大きな超微細磁場を示す成分が中間相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$

Fig. 5 ^{57}Fe Mössbauer spectra of $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ ribbons (a) as-quenched, (b) annealed up to 853 K, (c) 873 K, (d) 943 K, and (e) 973 K measured at room temperature. Stick diagrams indicate the peak positions and intensities due to each compound. (A) $t\text{-Fe}_3\text{B}$, (B) $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$, (C) $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, and (D) $\alpha\text{-Fe}$. The velocity scale is relative to $\alpha\text{-Fe}$ at 300 K.

Table 2 Averaged hyperfine field $\langle H_{\text{int}} \rangle$ and area ratio of each compound obtained from room temperature ^{57}Fe Mössbauer spectra of $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ ribbons annealed up to 873 K, 943 K, and 973 K. Values in parentheses represent the molar fraction of each compound in the specimen.

Temperature T/K	$\langle H_{\text{int}} \rangle$ /T	Area ratio (%)			
		$t\text{-Fe}_3\text{B}$	$\alpha\text{-Fe}$	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$
873	28.0	61(92)	—	39(8)	—
943	26.9	65(90)	—	—	35(10)
973	27.3	64(87)	1(3)	—	35(10)

に対応していると考えられる。873 K 熱処理試料中に存在する中間相を同定し、その存在量を明らかにするために、X 線回折からその存在が確認された $t\text{-Fe}_3\text{B}$ を考慮してメスbauer・スペクトルの解析を行った。スペクトルは、Fig. 4(c)に示す $t\text{-Fe}_3\text{B}$ のスペクトルに2種類の磁気分裂成分を重ね合わせることで比較的良く再現され、この2つの磁気分裂成分が $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ に対応していると考えられる。2つの磁気分裂成分はそれぞれ室温で 35.3 T, 29.6 T と比較的大きな超微細磁場を示し、その面積強度比は 1:1.8 という値が得られた。Altounian ら⁽¹⁰⁾が報告している $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ のメスbauer・スペクトルは5種類の Fe 成分で解析され、その面積強度比は $16c:24c:48e_1:48e_2:48e_3=1:1.5:3:3:3$, 各成分の超微細磁場は順に 27.8 T, 34.1 T, 35.9 T, 30.2 T, 29.0 T である。超微細磁場の値の近い(24c, 48e₁)と(16c, 48e₂, 48e₃)の組でそれぞれ平均の超微細磁場を求めると 35.3 T, 29.3 T となり、この2つの成分の強度比は 1:1.56 となる。873 K 熱処理試料で観測された2つの磁気分裂成分の超微細磁場(35.3 T, 29.6 T)およびその強度比(1:1.84)は、この Altounian らの $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ に関する報告と非常に良く一致しているといえる。このメスbauer効果測定と先に述べた X 線回折測定の結果を併せれば、 $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ の結晶化において準安定化合物である $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ が中間相として形成されていることが明らかである。

アモルファスからの $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ 相の形成に関しては、本研究で用いた合金組成よりも高い Nd 濃度⁽⁷⁾⁽⁸⁾, あるいは高い B 濃度⁽⁶⁾の合金で確認されている。しかしながら $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ 合金の組成は、報告されている $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ 相が形成する組成領域からは外れている。また $t\text{-Fe}_3\text{B}$ と $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ の二相共存の状態を経る Nd-Fe-B 合金の結晶化過程は、これまでに報告されておらず興味深い。

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ と $t\text{-Fe}_3\text{B}$ から成るこの 873 K 熱処理試料の平均超微細磁場は 28.0 T であり、他の温度で熱処理を行った試料のそれよりも大きい。これは $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ が室温で 31.7 T⁽¹⁰⁾ という大きな平均超微細磁場を有することに起因している。また、この試料の飽和磁化も一連の熱処理試料の中で最大である。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ は立方晶であり磁気異方性は小さいが、その飽和磁化は室温で約 1.6 T⁽⁶⁾ であり、これは $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $t\text{-Fe}_3\text{B}$ と同程度の値である。したがって 873 K 熱処理試料の飽和磁化が最大であることは、試料が大きな磁化を有するソフト磁性相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$, $t\text{-Fe}_3\text{B}$ から成るためと解釈できる。またこのことは、急冷直後から 873 K までの熱処理試料は保磁力を示さないことも一致している。

943 K 熱処理試料のメスbauer・スペクトルにはこれまでの熱処理試料では見られなかった $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相による吸収が明瞭に観測された。このことは 943 K まで昇温して熱処理を施すことにより初めて保磁力が得られることと良い対応を示している。この熱処理試料のスペクトルはソフト磁性体である $t\text{-Fe}_3\text{B}$ と、ハード磁性体である $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ のそれぞれのメスbauer・スペクトルを重ね合わせることで良く再

現することができる。スペクトル中での $t\text{-Fe}_3\text{B}$, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 両相の面積割合はそれぞれ 65%, 35% である。試料が理想的に $t\text{-Fe}_3\text{B}$ と $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の二相であるとし、各相での無反跳分率の違いや試料厚さの効果は無視できると仮定すれば、この面積割合から見積もった試料中に存在する両相のモル分率は $t\text{-Fe}_3\text{B}$ 90%, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 10% となる。このモル分率から逆算すると試料の組成は $\text{Nd}_{3.8}\text{Fe}_{77.3}\text{B}_{18.9}$ となり、これは試料作製時の仕込値 $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ と比較的良く一致している。この点からもスペクトル解析から得た 943 K 熱処理試料中の各化合物相のモル分率は妥当な値であると言える。若干 Nd 量が少なく現れている点は試料作製時に少量の Nd 元素が蒸発したためではないかと考えられる。また報告されている両相の格子定数⁽⁵⁾⁽¹³⁾を用いれば、試料中の各化合物相の体積割合は $t\text{-Fe}_3\text{B}$ 94%, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 6% と求まり、試料の大部分はソフト磁性相である $t\text{-Fe}_3\text{B}$ で占められていることがわかる。にもかかわらず、この $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ 薄帯が試料全体としては保磁力を有するハード磁性体としての挙動を示している点は、ソフト磁性相の結晶粒が微細であり、その磁化が少量のハード磁性相の磁化に交換相互作用によって束縛されていることを意味している。

また 873 K から 943 K へと熱処理温度が上昇するのに伴い、試料の飽和磁化の低下が観測された。873 K 熱処理試料中には $t\text{-Fe}_3\text{B}$, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$, 943 K 熱処理試料中には $t\text{-Fe}_3\text{B}$, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ が形成されていることがメスバウアー効果測定から確認され、いずれの化合物相も室温では 1.6 T 程度の飽和磁化を示す。したがってこの飽和磁化の低下は、熱処理により磁化の小さな化合物が形成されたためではなく、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の形成により試料が硬磁気特性を有するようになり、試料全体の磁化が飽和しにくくなったためと解釈できる。

943 K 熱処理試料のメスバウアー・スペクトル中には $t\text{-Fe}_3\text{B}$ と $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ による吸収のみが観測され、 $\alpha\text{-Fe}$ による吸収は見られない。このことは準安定相である $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ からの相変化に関連している。昇温に伴う $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ 相からの相変化については、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ の化学量論組成を有する $\text{Nd}_{7.7}\text{Fe}_{82}\text{B}_{11}$ 合金を試料として永山ら⁽⁸⁾により調べられており、アモルファスの結晶化により形成された $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ は 1069 K まで昇温することで $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\alpha\text{-Fe}$, $t\text{-Fe}_3\text{B}$ の三相に相変化する」と報告されている。本研究で用いた $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ 合金は、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$, $t\text{-Fe}_3\text{B}$ の二相から熱処理により $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $t\text{-Fe}_3\text{B}$ の二相へと変化し、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ の消失に伴う $\alpha\text{-Fe}$ の形成は観測されない。このことは $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ 合金中の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ が昇温により $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ と $t\text{-Fe}_3\text{B}$ の二相に分解することを示唆しており、永山らの報告との間には相違が見られる。また永山らが $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ の分解温度を 1069 K と報告しているのに対し、本研究で 943 K まで昇温することで熱処理を行った試料のメスバウアー・スペクトル中には $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ 相による吸収は存在せず、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相による共鳴吸収が明瞭に観測された。した

がって $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ 合金中に形成された $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ の分解温度が、永山らの報告している 1069 K よりも低いことは明らかであり、Fig. 1 に示す示差熱分析測定結果を考慮すればその温度は 892 K である。このように $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ の分解温度、そして分解に伴い形成される相の二点において、永山らの報告と本研究結果との間で相違が見られるが、これは試料の合金組成や、あるいは形成される結晶粒の大きさの違いなどに起因していると考えられる。

更に高温の 973 K での熱処理を行った試料のメスバウアー・スペクトルには、943 K 熱処理試料では存在しなかった $\alpha\text{-Fe}$ による吸収が、吸収面積割合で 1% 程度と僅かではあるが観測された。その点を除いて、973 K と 943 K で熱処理を行った試料のメスバウアー・スペクトルに大きな差は見られず、ハード磁性相である $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の面積割合にも変化はない。しかしながら磁化測定からは、熱処理温度の上昇による保磁力の低下が観測されている。この熱処理温度の上昇による保磁力の低下は、試料の結晶化が進んでソフト磁性相の結晶粒が単磁区粒子となり得る大きさ以上にまで成長し、ソフト、ハード磁性相間の交換相互作用が弱まったためと理解することができる。

磁化測定、X 線回折測定、 ^{57}Fe メスバウアー効果測定それぞれの結果を併せれば、 $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ 薄帯試料のアモルファスからの結晶化は [アモルファス] → [アモルファス, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$, $t\text{-Fe}_3\text{B}$] → [$\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$, $t\text{-Fe}_3\text{B}$] → [$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $t\text{-Fe}_3\text{B}$] → [$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $t\text{-Fe}_3\text{B}$, $\alpha\text{-Fe}$] と進行することが明らかである。そしてそれに伴う磁気的性質の変化は以下のように解釈できる。

853 K までの熱処理ではアモルファス相, $t\text{-Fe}_3\text{B}$, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ の三相が試料中に共存する。873 K での熱処理を行うことによりアモルファス相は完全に結晶化し、試料は $t\text{-Fe}_3\text{B}$ と $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ の二相となる。この熱処理により試料の飽和磁化は最大となるが保磁力はなく、試料全体としてはソフトな磁性を示す。943 K での熱処理により試料が $t\text{-Fe}_3\text{B}$ と $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の二相となって初めて保磁力が現れ、これは磁気異方性の大きい $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ が形成されることに起因する。更に高い 973 K による熱処理では $\alpha\text{-Fe}$ が形成されるがその量は僅かであり、熱処理温度の上昇に伴う保磁力の低下は結晶粒の成長によるものと考えられ、試料中に含まれる相の組成変化や、新しい相の出現に起因するものではない。

IV. 結 論

$\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ 薄帯試料の、アモルファスからの結晶化に伴う磁気的性質の変化を、磁化測定、X 線回折測定、 ^{57}Fe メスバウアー効果測定を用いて調べ、以下のことが明らかとなった。

(1) アモルファス薄帯を 873 K まで昇温することにより試料は $t\text{-Fe}_3\text{B}$ / $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ の二相となる。このとき飽和磁化は最大となるが、 $t\text{-Fe}_3\text{B}$, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ いずれもソフト磁性体

であるために保磁力は小さかった。

(2) 更に高温まで昇温することで、試料は $t\text{-Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ のナノコンジットとなる。そしてこのハード磁性体である $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の形成により試料は硬磁気特性を示すようになる。

(3) 最も良好な磁気特性を示す943 K熱処理試料中に占める $t\text{-Fe}_3\text{B}$, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ のモル分率はそれぞれ90%, 10%である。試料の大部分はソフト磁性相で占められており、この材料の硬磁気特性は10%程度の少量のハード磁性相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ に起因する。

結晶化過程の詳細について貴重な助言を頂いた住友特殊金属(株)開発本部研究開発部基礎研究室の上原 稔氏に感謝いたします。

文 献

(1) R. Coehoorn, D. B. de Mooij, J. P. W. B. Duchateau and K. H.

- J. Buschow: *J. de Phys.*, **C8**(1988), 669.
(2) S. Hirose and H. Kanekiyo: *Proc. of 13th Workshop on Rare Earth Magnets and their Applications*, Univ. of Birmingham, (1994), 87.
(3) S. Hirose, Y. Matsuura, H. Yamamoto, S. Fujimura, M. Sagawa and H. Yamauchi: *J. Appl. Phys.*, **59**(3) (1986), 873.
(4) E. F. Kneller and R. Hawig: *IEEE Trans. Magn.*, **27**(1991), 3588.
(5) M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto and Y. Matsuura: *J. Appl. Phys.*, **55**(6) (1984), 2083.
(6) K. H. J. Buschow, D. B. de Mooij and H. M. van Noort: *J. Less-Common Met.*, **125**(1986), 135.
(7) L. X. Liao and Z. Altounian: *J. Appl. Phys.*, **66**(2) (1989), 768.
(8) 永山勝久, 井野博満, 梅田高照: 日本金属学会誌, **54**(6) (1990), 720.
(9) D. B. de Mooij and K. H. J. Buschow: *Philips J. Res.*, **41**(1986), 400.
(10) Z. Altounian, D. H. Ryan and G. H. Tu: *J. Appl. Phys.*, **64**(10) (1988), 5723.
(11) H. Onodera, Y. Yamaguchi, H. Yamamoto, M. Sagawa, Y. Matsuura and H. Yamamoto: *J. Mag. Magn. Mat.* **46**(1984), 151.
(12) C. L. Chien, D. Musser, E. M. Gyorgy, R. C. Sherwood and H. S. Chen: *Phys. Rev. B*, **20**(1979), 283.
(13) J. Walter, S. F. Bartram and R. Russel: *Met. Trans.*, **A9**(1978), 803.