メカニカルアロイング法による $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 金属間化合物の製造

原田 哲治, 高橋誠一郎, 久慈 俊郎

三井金属鉱業株式会社総合研究所, 〒362 上尾市原市1333-2.

 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ Intermetallic Compound Produced by Mechanical Alloying

Tetsuji Harada, Seichiro Takahashi and Toshiro Kuji

Corporate R&D Center, Mitsui Mining & Smelting Co, Ltd., 1333-2 Haraichi, Ageo 362.

Received January 17, 1994

Mechanical alloying of elemental Nd, Fe and B powders in a composition of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ was performed in an argon atmosphere by using a high energy ball mill and a conventional ball mill. The structures of mechanically alloyed samples were examined by X-ray diffraction, differential thermal analysis, transmission electron microscopy, scanning electron microscopy and electron probe microanalysis. The results suggested the formation of amorphous $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ materials regardless of the milling apparatus used. In the other hand, the amorphization behaviour and the morphology of the powder particles was deeply dependent on the difference in the accumulated energy given during the milling process.

1 緒 言

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 金属間化合物は、飽和磁化と磁気異方性が高く優れた永久磁石材料として知られている^{1,2}。現在、この $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相を主相とするNd-Fe-B磁石は、焼結法及び急冷凝固法により作製されており^{3,4}、その生産量の増加は著しい。最近、新しい合金製造方法としてメカニカルアロイング(MA)法やメカニカルグラインディング(MG)法が注目され始め^{5,6}、Nd-Fe-B合金もMA法及びMG法により作製しようという試みがなされてきた⁷⁻¹¹。その結果、Nd-Fe-B合金はアルゴンガス雰囲気中でMG処理を施すことによりアモルファス化することが筆者らにより

明らかになった¹⁰。一方、MA法によるNd-Fe-B合金の作製はSchultzらにより試みられたが、まだアモルファス合金の製造にも金属間化合物の製造にも到っておらず、その理由としてはNdとFeの混合エネルギーが正であり、アモルファスになるよりも混合状態の方がエネルギー的に安定であるからだとしている⁸。しかし、MA過程で試料に蓄積されたエネルギーがある程度以上になると混合状態からアモルファスへと変化することが知られており¹²、混合エネルギーが正のCu-Ta系合金でも適当なMA処理を施すことにより、より高いエネルギー状態であるアモルファスへと変化することが報告されている¹³。そこで、

本研究ではMA処理条件の検討を行い、MAによるNd-Fe-B合金の作製を試みたので報告する。

2 実験方法

出発原料としてNd (99.9%, $\sim 100\mu\text{m}$), Fe (99.9%, $\sim 10\mu\text{m}$), B (99.9%, $\sim 0.5\mu\text{m}$)の粉末を用いた。これらの原料粉末をアルゴンガスを充填したグローブボックス中で $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の組成に秤量・混合した後、直径10mmのボールと共に容器に封入し、高エネルギーボールミルおよび低エネルギーの回転式ボールミルの2種類で最高300時間まで行った。また、容器及びボールの材質としては、タングステンカーバイド及びステンレス(SUS304)を、ボールと試料の重量比は高エネルギーボールミルでは40:1、低エネルギーの回転式ボールミルでは100:1とした。

MA過程における試料の構造変化はX線回折及び示差熱分析(DTA)により、その組織と平均粒径の変化はEPMAを備えた走査型電子顕微鏡(SEM)とレーザー回折式粒度分布計により調べた。また、試料のローカルな情報を得るため透過型電子顕微鏡(TEM)により組織観察及び電子線回折を行った。MA過程における試料の酸化は酸素窒素同時分析装置により、容器及びボールからの不純物の混入量は、誘導結合高周波プラズマ分光分析(ICP)により試料中のタングステン量(タングステンカーバイド容器の場合)及びニッケル量(ステンレス容器の場合)を定量することにより見積った。

3. 実験結果及び考察

Table1に高エネルギーボールミルによりMA処理した $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 合金粉末のMA処理時間と試料中の不純物含有量を示す。ステンレス製の容器とボールを用いた場合は、MA処理を20時間施しただけで約8%の不純物を含むことがわかった。それに対し、タングステンカーバイド製の容器とボールを用いた場合は、MA処理が100時間程度まで約1wt%と非常に低い不純物量に抑えられることがわかった。しかし、さらにMA処理を続けるとやはりと試料中の不純物量が増え、200時間で約8wt%の不純物を含むことがわかった。以上の結果、高エネルギーボールミルによるMA処理はタングステンカーバイド製の容器とボールを用い、最高100時間までとした。また、MA処理ではボールミルを行う雰囲気が大きく影響することが知られている¹⁴⁾。本実験では、アルゴンガスを封入してボールミルを行い、試料の酸化を100時間で約0.7wt%と非常に低いレベルに抑えることができた。

Table 1 The amount of contamination associated with container/balls materials during mechanical alloying by using a high energy ball mill.

milling time	stainless steel	tungsten carbide
2 h	4.08 wt%	0.01 wt%
20 h	8.86 wt%	0.21 wt%
100 h	31.39 wt%	1.28 wt%
200 h	—	8.06 wt%

Fig. 1 Composition images of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ powders milled in argon for (a) 2 h, (b) 20 h, and (c) 100 h. A high energy ball mill was used.

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ powders milled in argon by using a high energy ball mill.

Fig.1に高エネルギーボールミルでMA処理した $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 合金粉末のEPMAによる組成像を示す。MA処理を2時間施した試料の断面組織には、組成の違いを反映し濃淡が少し見られるが、MA処理時間が長くなるにつれてそのような濃淡はほとんど見られなくなっていく。このことより、MA処理の進行と共にその組織が均質になっていくことが確認できた。しかし、MA処理時間が長くなると試料中に容器及びボールからタングステン(試料中の白い点)が少し混入してくることがわかった。また得られた試料の平均粒径は、MA処理の進行と共に $30\mu\text{m}$ 程度から $10\mu\text{m}$ 程度へと徐々に減少した。しかし、その形状は幾分変形した板状のままであり、高エネルギーボールミルによるMA処理では、ボールのもつ高いエネルギーにより粉末同士の冷間加工とその剪断がいつまでも繰り返されている¹⁵⁾。

Fig.2に高エネルギーボールミルによりMA処理した $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 合金粉末のX線回折図を示す。MA処理を2時間施した試料のX線回折図にはまだわずかにNdの回折ピークが見られるが、20時間施した試料のX線回折図にはもはやNdの回折ピークは見られず、幾分ブロードになったFeの回折ピークが見られるのみである。MA処理が進行し100時間になると、 $2\theta=45^\circ$ 付近に小さな回折ピークが見られるのみとなった。このことより、試料はMA処理時間の進行と共に、徐々に合金化(アモルファス化)していているのがわかる。これらの結果は、MA処理時間の進行と共に組織が均質になっていくことと対応している(Fig.1参照)。

Fig. 3 DTA traces of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ powders milled in argon by using a high energy ball mill.

Fig.3に高エネルギーボールミルによりMA処理した $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 合金粉末のDTA曲線を示す。MA処理が2時間と短いときには、吸熱ピークも発熱ピークも観察されず、まだ合金化は起こっていないことがわかる。しかし、MA処理を20時間施した試料のDTA曲線には890 K付近に発熱ピークが見える。MA処理が進行し100時間になると、さらにその発熱ピークは鋭くなった。急冷凝固法で作製した Nd-Fe-B アモルファス合金がほぼ同じ温度付近に鋭い結晶化の発熱ピークを持つことより¹⁶⁾、高エネルギーボールミルによるMA処理でもほぼ同様にアモルファス合金が形成されたと思われる。また、DTA測定後、試料のX線回折を行ったところ、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の回折ピークのみが観察された。以上の結果より、DTA曲線の発熱ピークは、MA処理中に形成されたアモルファス相の結晶化による発熱ピークであると思われる。

Fig.4に高エネルギーボールミルによりMA処理を100時間施した $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 合金粉末のTEM写真とその電子線回折パターンを示す。X線回折パターンより主にアモルファスであると思われた試料でもその組織を詳細に調べてみると、その内部には数十nmの微細な結晶が多数含まれていることがわかる。この微細な結晶相は、その電子線回折パターンより α -Fe相であることがわかった。以上の結果から、Nd、Fe及びBの混合粉末に高エネルギーボールミルによりMA処理を施すと $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ アモルファス合金が形成されるが、100時間程度ではまだ一部に結晶質のFeが存在していることがわかった。

Fig. 4 TEM image and corresponding electron diffraction pattern of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ powders milled in argon for 100 h. A high energy ball mill was used.

TEM写真で観察された微細な α -Fe相は、原料として用いたFe粉がまだ残存したものであると思われるが、MA処理中に形成したNd-Fe-Bアモルファス合金より微細な α -Fe相が析出してきた可能性も考えられる。実際、急冷凝固法で作製したNd-Fe-Bアモルファス合金にMG処理を施すとアモルファスの母相中に微細な α -Fe相が析出してくる¹⁷⁾。そこで、MA処理により形成したアモルファス相より α -Fe相の析出が起こらないように、ボールミルとして低エネルギーの回転式ボールミルを用いてMA処理を試みた。

Table2に低エネルギーの回転式ボールミルによりMA処理した $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 合金粉末のMA処理時間と試料中の不純物含有量を示す。高エネルギーボールミルの場合にはステンレス製の容器とボールを用いると不純物の混入が著しかったが(Table1参照)、低エネルギーの回転式ボールミルでは、最高300時間まで不純物の混入量が約2wt%以下に抑えられることがわかった。また、試料の酸化は、約1.5wt%以下に抑えることができた。

Fig.5に低エネルギーの回転式ボールミルによりMA処理した $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 合金粉末のEPMAによる組成像を示す。MA処理時間の進行と共に、組成の違いによる濃淡が小さくなっていくことがわかる。高エネルギーボールミルを用いた時は100時間で均質な組織を持つ粉末が得られたが(Fig.1参照)、低エネルギーの回転式ボールミルを用いた時はその組成像にまだ少し濃淡が見られる。しかし、MA処理時間がさらに長くなり300時間になると濃淡がなくなり均質になることがわかった。低エネルギーの回転式ボールミルでは、高エネルギーボールミルを用いた場合に比べて組織の均質化がゆっくりと進むが、より均質な組織が得られることがわかった。

Table 2 The amount of contamination associated with container/balls materials during mechanical alloying by using a conventional ball mill.

milling time	stainless steel
100 h	1.50 wt%
200 h	1.02 wt%
300 h	1.80 wt%

Fig. 5 Composition images of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ powders milled in argon for (a) 20 h, (b) 100 h, and (c) 300 h. A conventional ball mill was used.

また、得られた試料の平均粒径は、MA処理時間の進行と共に約 $3\mu\text{m}$ まで減少した。得られた試料の形状

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ powders milled in argon by using a conventional ball mill.

は、MA処理時間が短い時は高エネルギーボールミルで作製した粉末と同様に板状であったが、MA処理時間の進行と共に徐々に球状へと変化した。このようなMA処理の進行に伴う試料形状の変化は、Ti-Al系合金などでも報告されている¹⁸⁾。

Fig.6に低エネルギーの回転式ボールミルによりMA処理した $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 合金粉末のX線回折図を示す。MA処理時間の進行と共に、Fe及びNdの回折ピークの強度は減少していくことがわかる。高エネルギーボールミルによる場合とは異なり100時間ではまだ明らかにFeの回折ピークが観察される。しかし、MA処理時間が更に長くなり300時間になるともはや元のFeやNdの回折ピークは完全に見られなくなり、逆に $2\theta \approx 35^\circ$ 付近にアモルファス合金特有のハロー状の回折ピークが観察される。このことより低エネルギーの回転式ボールミルによりMA処理を長時間行うと非常に均質なアモルファス合金が得られることがわかった。

Fig.7に低エネルギーの回転式ボールミルによりMA処理した $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 合金粉末のDTA曲線を示す。高エネルギーボールミルによる場合とは異なり、MA処理時間が20時間のDTA曲線にはまだ吸熱ピークも発熱ピークも観察されず、合金化は起こっていないことがわかる。しかし、MA処理時間が100時間になるとブロードな発熱ピークが見え始め合金化が起きていることが確認された。さらにMA処理時間が300時間になると、急冷凝固法で作製した $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ アモルファス合金と同様に890K付近に鋭い発熱ピークをもつようになった。し

Fig. 7 DTA traces of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ powders milled in argon for 300 h by using a conventional ball mill.

たがって、低エネルギーの回転式ボールミルにより作製した $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 合金粉末も急冷凝固法で作製した $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ アモルファス合金とはほぼ同様なアモルファス合金であると思われる。

Fig.8に低エネルギーの回転式ボールミルによりMA処理を100時間(a)及び300時間(b)施した $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 合金粉末のTEM写真とその電子線回折パターンを示す。MA処理時間が100時間の試料の組織写真には100nm程度の結晶が見られるが、300時間の試料の組織写真は均質で、その電子線回折パターンは、アモルファス特有のハロー状ではあることがわかった。これらの結果は、X線回折法の結果とよい対応をしている。

Schwarzらは、MA過程において試料に蓄えられたエネルギーがある値になった時に結晶から非晶質への変化が起こると説明している¹²⁾。本実験では高エネルギーボールミル及び低エネルギーの回転式ボールミルを用いたが、どちらを用いてもNd、Fe及びBの混合粉末はMA処理によりアモルファス化した。このことは、高エネルギーボールミルでも低エネルギーの回転式ボールミルでもアモルファス化に到るのに充分なエネルギーを試料中に与えられることを意味している。しかし、そのアモルファス化に到るまでの時間は用いたボールミルにより幾分異なった。これは、用いたボールミルにより単位時間当たりに試料に蓄えられたエネルギーが異なることを意味している。MA過程で試料中に蓄えられたエネルギーが大きくなるとそのアモルファス化が進むことは、Cu-Ta系合金などでも報告されている¹⁹⁾。

Fig. 8 TEM images and corresponding electron diffraction patterns of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ powders milled in argon for (a) 100 h and (b) 300 h. A conventional ball mill was used.

4. 結 言

アルゴンガス雰囲気中で $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の組成に混合した Nd, Fe, 及び B の粉末に高エネルギーボールミル及び低エネルギーの回転式ボールミルを用いて MA 法を施したところ、アモルファス合金が形成されることがわかった。しかし、アモルファス合金の形成に到るまでの過程は、用いたボールミルにより異なり、高エネルギーボールミルを用いた場合は、その高いエネルギーにより組織の均質化及びアモルファス化は比較的早く進むが、低エネルギーの回転式ボールミルを用いた場合は、組織の均質化及び非晶質化は比較的ゆっくりと進行することがわかった。また、得られた試料の大きさや形状も用いたボールミルにより大きく異なり、高エネルギーボールミルを用いた場合は、偏平状で比較的粗い粉末が得られたが、低エネルギーの回転式ボールミルを用いた場合は、球状の非常に細かい粉末が得られた。MA 過程における不純物の混入量も、用いたボールミルにより異なるが、共に約 2wt% 程度に抑えることができた。

謝 辞

本論文は、通商産業省工業技術院の産業科学技術研究開発制度に基づき実施されている「先進機能創出加工技術の研究開発」の一環として、新エネルギー・産業技術総合開発機構から先進機能創出加工技術研究組合への委託事業によりまとめたものである。

文 献

- 1) N. C. Koon, B. N. Das, M. Rubinstein, and J. Tyson : J. Appl. Phys., 57 (1985) 4091.
- 2) C. Abache and H. Oesterreicher : J. Appl. Phys., 57 (1985) 4112.
- 3) M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto, and Y. Matsuura : J. Appl. Phys., 55 (1984) 2083.
- 4) J. J. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee, and F. E. Pinkerton : J. Appl. Phys., 55 (1984) 2078.
- 5) X. L. Yeh, K. Samwer, and W. L. Johnson : Appl. Phys. Lett., 42 (1983) 242.
- 6) C. C. Koch : Mater. Sci. Forum, 88-90 (1992) 243.
- 7) L. Schultz, J. Wecker, and E. Hellstern : J. Appl. Phys., 61 (1987) 3583.
- 8) T. Nakamura, A. Inoue, K. Matsuki, and T. Masumoto : J. Mater. Sci. Lett., 8 (1989) 13.
- 9) 加藤哲男, 鈴木雅実, 古谷嵩司 : 電気学会論文誌 A, 113-A (1993) 268.
- 10) T. Harada and T. Kuji : J. Appl. Phys., 72 (1992) 5443.
- 11) 原田哲治, 久慈俊郎 : 粉体および粉末冶金, 40 (1993) 851.
- 12) R. B. Schwarz and R. R. Petrich : J. Less-Common Met., 140 (1988) 171.
- 13) K. Sakurai, Y. Yamada, C. H. Lee, T. Fukunaga, and U. Mizutani : Mater. Sci. Eng., A134 (1991) 1414.
- 14) Y. Ogino, S. Murayama, and T. Yamasaki : J. Less-Common Met., 168 (1991) 221.
- 15) K. Kobayashi, N. Tachibana, and P. Shingu : J. Mater. Sci., 25 (1990) 3149.
- 16) T. Harada, T. Kuji, K. Fukuoka, and Y. Syono : J. Alloys and Compounds, 191 (1993) 255.
- 17) T. Alonson, H. Yang, Y. Liu, and P. G. McCormick : Appl. Phys. Lett., 60 (1992) 833.
- 18) 山内克久, 朴容浩, 橋本等, 渡辺龍三 : 粉体および粉末冶金, 38 (1991) 42.
- 19) 李忠孝, 桜井健次, 福永俊晴, 水谷宇一郎 : 粉体および粉末冶金, 38 (1991) 83.