研 究

急冷凝固法で作製した Nd-Fe-B 合金のメカニカルグライディング

齋藤 哲治

千葉工業大学金属工学科, 〒275-0016 習志野市津田沼 2-17-1.

Mechanical Grinding of Nd-Fe-B Alloys Produced by Rapid Solidification Processing

Tetsuji Saito

Department of Metallurgical Engineering, Chiba Institute of Technology, 2-17-1 Tsudanuma, Narashino 275-0016.

Received March 11, 1999

SYNOPSIS

Nd-Fe-B amorphous alloy powders produced by rapid solidification processing were mechanically ground in an argon atmosphere. The resultant powders and those annealed powders were examined by X-ray diffraction, differential scanning calorimetry, and vibrating sample magnetometer. The crystallization temperature of Nd-Fe-B amorphous alloy powders decreased as the milling time increased. It was found that the crystallization of α -iron from amorphous matrix took place in the extended milling. Heat treatment of the resultant powders resulted in the formation of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ferromagnetic phase regardless of the milling time. The resultant Nd-Fe-B powders had a slightly high remanence value compared to those obtained from the original melt-spun counterparts.

KEYWORDS

Mechanical grinding, Amorphous alloys, Crystallization, Nd-Fe-B alloys

1 緒 言

高性能の永久磁石として知られている Nd-Fe-B 系磁石は、粉末冶金法と急冷凝固法で製造されている^{1,2)}。粉末冶金法では、Nd-Fe-B 合金粉末を磁場中で成形した圧粉体を不活性ガス雰囲気中で焼結することにより、Nd-Fe-B 焼結磁石が製造されている。また急冷凝固法では、メルトスピン法により作製した Nd-Fe-B 急冷薄帯の粉末を樹脂と混合した後、圧縮成形や射出成形により磁石が製造されている³⁾。この樹脂をバインダーとした磁石はボンド磁石またはプラスチック磁石と呼ばれている。この Nd-Fe-B ボンド磁石は磁粉以外に樹脂を多量に含むため、その磁気特性は Nd-Fe-B 焼結磁石に比べて低い。しかし、この Nd-Fe-B ボンド磁石は Nd-Fe-B 焼結磁石のような硬くて脆いという欠点がなく、複雑な形状の磁石の作製も可能であり、寸法精度が高いなどの特徴を有するため、その生産量の増加が著しい。

この Nd-Fe-B ボンド磁石用の磁粉としては、Nd-Fe-B アモルファス合金に熱処理を施して微細な結晶粒を析出させた後、粗粉碎した粉末が用いられている。現在、この Nd-Fe-B アモルファス合金としてはメルトスピン法などの急冷凝固法で作

製したアモルファス急冷薄帯が用いられているが、メカニカルアロイング法やメカニカルグライディング法などの固相反応法でもアモルファス合金粉末が作製できることがわかってきた⁴⁻⁶⁾。これらの固相反応法で作製した Nd-Fe-B アモルファス合金に熱処理を施すと、急冷凝固法で作製した Nd-Fe-B アモルファス合金と同様に、アモルファス相から強磁性相である $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相が析出して高い保磁力を示す。しかし、これらの固相反応法で作製した Nd-Fe-B アモルファス合金粉末の結晶化温度は急冷凝固法で作製した Nd-Fe-B アモルファス合金に比べて少し低い⁶⁾。このことは、急冷凝固法で作製した Nd-Fe-B アモルファス合金の方が固相反応法で作製した Nd-Fe-B アモルファス合金粉末より熱的に安定であることを示している。

そこで、本研究では急冷凝固法により作製した Nd-Fe-B アモルファス合金にメカニカルグライディング法を施して、そのアモルファス相の熱的安定度や結晶構造がどのように変化するかについて調べた。

2 試料および実験方法

Nd-Fe-B 合金としては、アルゴン雰囲気中アーク溶解によ

り作製した $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ 合金を用いた。この Nd-Fe-B 合金を底に 0.6mm のオリフィスをもつ石英管に入れ、アルゴン雰囲気中高周波溶解により溶湯とした。そして、その溶湯をオリフィスから周速 52ms^{-1} で回転している銅ロール上に射出する、いわゆるメルトスピン法により Nd-Fe-B 急冷薄帯を作製した。得られた Nd-Fe-B 急冷薄帯の形状は、幅約 1mm、厚さ約 $10\mu\text{m}$ であった。得られた Nd-Fe-B 急冷薄帯を乳鉢で粗粉碎した粉末をメカニカルグライディングの原料粉末とした。メカニカルグライディングは、ステンレスボールとステンレス容器を用いて高エネルギーボールミルで行った。まずアルゴンガスを充填したグローブボックス中で、直径 10mm のステンレスボールと原料粉末の重量比が 40:1 になるように試料を秤量した後、これらをステンレス製の容器に封入した。そしてメカニカルグライディングは最高 20 時間まで行った。メカニカルグライディング後、試料はアルゴンガスを充填したグローブボックス中でステンレス容器から回収した。原料粉末およびメカニカルグライディングで作製した試料の一部を石英管に入れ、 $1.0 \times 10^{-5}\text{Torr}$ 以下の真空中 973K で $1.8 \times 10^3\text{s}$ 熱処理を施した。

得られた試料の構造変化は X 線回折装置と示差走査型熱量計 (DSC) で調べた。なお、DSC による熱分析はアルゴン雰囲気中、 0.33Ks^{-1} の昇温速度で行った。また試料の磁気特性は試料粉末をエポキシ樹脂で固定した後、振動試料型磁力計 (VSM) で測定した。

3 実験結果および考察

Nd-Fe-B 合金において、永久磁石に要求される高い飽和磁

化と大きな磁気異方性を示すのは $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 金属間化合物だけである^{7,8)}。そのため、 Nd-Fe-B 磁石はこの $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相を主相とする組成の合金で製造されている。本実験では Nd-Fe-B 合金として代表的な組成である $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ 合金を原料に用いた。 Nd-Fe-B 状態図によると、この $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ 合金は主相である $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の他に Nd 相および $\text{Nd}_{11}\text{Fe}_4\text{B}_4$ 相からなる合金である⁹⁾。Fig.1 にアーク溶解により作製した $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ 合金とそれに急冷凝固法を施した $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ 急冷薄帯の X 線回折図を示す。アーク溶解により作製した $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ 合金の X 線回折図には、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の回折ピークは見られるが、 $\text{Nd}_{11}\text{Fe}_4\text{B}_4$ 相および Nd 相の回折ピークは見られない。これは、 $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ 合金中の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の割合が 90% と大きく、 Nd 相および $\text{Nd}_{11}\text{Fe}_4\text{B}_4$ 相が非常に少ないためであると思われる。それに対して、急冷凝固法により作製した $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ 急冷薄帯には $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の回折ピークは見られず、 $2\theta = 30^\circ$ から $2\theta = 50^\circ$ にかけてなだらかな回折ピークが観察されるだけである。この回折ピークはハローピークとも呼ばれ、アモルファス合金に見られる。このことより、急冷凝固法により作製した $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ 急冷薄帯はアモルファスになっているものと思われる。また、この $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ 急冷薄帯がアモルファスであることは透過型電子顕微鏡による組織観察および電子線回折によっても確かめた。

この急冷凝固法により作製した $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ アモルファス急冷薄帯にメカニカルグライディングを施して、結晶構造の変化およびアモルファス相の結晶化温度の変化を調べた。Fig.2 に急冷凝固法により作製した $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ アモルファス急冷薄帯にメカニカルグライディングを施した試料の X 線回折図を示す。メカニカルグライディングを施した時間が短い試料には、元の急冷薄帯と同様なハローピークが観察されるが、メカニカルグライディングを施した時間が長くなるにつれて、 $2\theta = 45^\circ$ と

Fig.1 X-ray diffraction patterns of (a) $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ melt-spun ribbons and (b) $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ alloys.

Fig.2 X-ray diffraction patterns of $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ melt-spun ribbons and those mechanical ground for 1–20 h.

$2\theta=65^\circ$ の付近に回折ピークの強度が見られるようになる。また同時にハローピークの強度がだんだん小さくなっていくことがわかった。この $2\theta=45^\circ$ と $2\theta=65^\circ$ の付近に回折ピークを有する結晶相としては、 α -Fe相が考えられる。このことより、急冷凝固法により作製した $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ アモルファス急冷薄帯にメカニカルグライディングを施すと、アモルファス相からは α -Fe相の析出が起こり、アモルファス相と α -Fe相の共存状態になることがわかった。

急冷凝固法により作製した $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ アモルファス急冷薄帯に熱処理を施すと安定相である $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 強磁性相が析出する¹⁰。しかし、急冷凝固法により作製した $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ アモルファス急冷薄帯にメカニカルグライディングを施しても、強磁性相である $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の析出は起こらなかった。このことは、 $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ アモルファス急冷薄帯がメカニカルグライディング中ボールの衝突により受けた機械的エネルギーは試料を結晶化させるほどではないことを示している。しかし、このメカニカルグライディング中に蓄積された機械的なエネルギーにより $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ アモルファス急冷薄帯はその組成においてよりエネルギーの安定な状態へ、すなわちアモルファス相と α -Fe相が共存する状態へと変化するものと思われる。言い換えれば、この組成においてはアモルファス単相であるよりも少し組成の異なるアモルファス相と α -Fe相の2相状態の方が安定であることを示唆している。このことは急冷凝固法で作製した $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ アモルファス合金は急冷度が高いときはアモルファス単相であるが、少し急冷度が低くなるとアモルファス相だけではなく、この組成において非平衡相である α -Fe相が混在することからも裏づけられる¹¹。

Fig.3に急冷凝固法により作製した $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ アモルファス

Fig.3 DSC curves of (a) $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ melt-spun ribbons and those mechanical ground for (b) 12h and (c) 20h.

急冷薄帯とその急冷薄帯にメカニカルグライディングを施した試料の DSC 曲線を示す。急冷凝固法により作製した $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ アモルファス急冷薄帯の DSC 曲線には、870K 付近に鋭い発熱ピークが観察される。この発熱ピーク以上の温度まで加熱した試料の X 線回折図には主相である $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 強磁性相が見られることより、この発熱ピークは $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 強磁性相の結晶化による発熱ピークであると思われる。この急冷凝固法により作製した $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ アモルファス急冷薄帯にメカニカルグライディングを 12 時間施した試料の DSC 曲線にも 845K 付近に $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 強磁性相の結晶化による鋭い発熱ピークは観察される。このことより、 $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ アモルファス急冷薄帯にメカニカルグライディングを施すと $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 強磁性相の結晶化温度が低下することがわかった。また、この急冷凝固法により作製した $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ 急冷薄帯にメカニカルグライディングを 20 時間施した試料の DSC 曲線には、この $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 強磁性相の結晶化による発熱ピークの他にも低温側にさらに二つの発熱ピークが観察される。これらの発熱ピークでどのような結晶相が析出するかは発熱ピーク付近の温度で急冷して X 線回折を行えばその結晶化した相を同定できるはずであるが、今回の実験ではそれぞれの発熱ピークにおいて析出する結晶相の量が十分でないため同定できなかった。このことより、急冷凝固法により作製した $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ アモルファス急冷薄帯にメカニカルグライディングを長時間施すと、単相であったアモルファス相より α -Fe相が析出するだけではなく、アモルファス相も不均質化し、その組成において安定な結晶相である $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 強磁性相だけではなく、その他の結晶相も少しではあるが一部析出することもわかった。

次に急冷凝固法により作製した $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ アモルファス急冷薄帯とその急冷薄帯にメカニカルグライディングを施した試料のメカニカルグライディング時間と $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 強磁性相の結晶化温度(T_x)の関係を Fig.4 に示す。急冷凝固法により作製し

Fig.4 Dependence of crystallization temperature of $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ melt-spun ribbons on mechanical grinding time.

た $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ 急冷薄帯にメカニカルグライディングを施していくと、その結晶化による発熱ピークの温度がメカニカルグライディング時間とともに徐々に低下している。この原因はメカニカルグライディング中に与えられる機械的なエネルギーによるアモルファス相からの α -Fe相の分離によるアモルファス相の組成の変化、および得られるアモルファス相自身の不均質化によるものと推測される。

結晶質の $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ 合金に直接メカニカルグライディングを施しても、アモルファス相やアモルファス相と α -Fe相の混相が得られることが、得られたアモルファス相の結晶化温度は急冷凝固法により作製した $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ アモルファス急冷薄帯の結晶化温度に比べて数10K低いことが報告されている⁹。この理由としては、メカニカルグライディングで作製したアモルファス相はメカニカルグライディング中に与えられる機械的なエネルギーにより結晶がアモルファス化したものであるため、急冷凝固法により作製したアモルファス相よりも均質度が劣るためであると思われる。

一般に急冷凝固法で作製した $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ アモルファス薄帯に結晶化熱処理を施すと、微細な $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 強磁性相よりなる薄帯が得られ、高い保磁力を示すことが知られている。そこで、この急冷凝固法により作製した $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ アモルファス急冷薄帯にメカニカルグライディングを12時間施した試料にもその結晶化温度以上で熱処理を施して、得られた試料の結晶構造と磁気特性を調べた。Fig.5に急冷凝固法により作製した $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ アモルファス急冷薄帯に熱処理を施した試料と急冷凝固法により作製した $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ アモルファス急冷薄帯にメカ

ニカルグライディングを12時間施した後熱処理を施した試料のX線回折図を示す。メカニカルグライディングを12時間施した試料にはアモルファス相と α -Fe相の回折ピークも観察されたが、この試料に真空熱処理を施した試料のX線回折図には α -Fe相の回折ピークは見られず、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 強磁性相の回折ピークのみが観察される。このことより、 $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ アモルファス急冷薄帯にメカニカルグライディングを施すことにより生成したこの組成の合金において非平衡相である α -Fe相は結晶化熱処理の段階で消失し、最終的に熱処理で得られた $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ 磁石は、急冷凝固法により作製した $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ アモルファス急冷薄帯に熱処理を施した試料と同様に $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 強磁性相からなることがわかった。

Fig.6に急冷凝固法により作製した $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ アモルファス急冷薄帯に熱処理を施した試料と急冷凝固法により作製した $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ アモルファス急冷薄帯にメカニカルグライディングを12時間施した後熱処理を施した試料の減磁曲線を示す。急冷凝固法により作製した $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ アモルファス急冷薄帯にメカニカルグライディングを施しても、強磁性相である $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相は析出せず、アモルファス相と α -Fe相の共存状態であるため、得られた試料は高い保磁力は示さなかった。しかし、この急冷凝固法により作製した $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ アモルファス急冷薄帯にメカニカルグライディングを12時間施した後、熱処理を施した試料は11.5kOeと非常に高い保磁力を示した。これは熱処理により $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 強磁性相の析出が起こるためであると思われる。得られた試料の減磁曲線を急冷凝固法により作製した $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ アモルファス急冷薄帯に熱処理を施した試料の減

Fig.5 X-ray diffraction patterns of (a) $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ melt-spun ribbons mechanical ground for 12 h and (b) those annealed at 973 K for 1.8×10^5 s.

Fig.6 Demagnetization curves of annealed specimens at 973 K for 1.8×10^5 s; (a) $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ melt-spun ribbons and (b) those mechanically ground for 12 h.

磁曲線と比較してみると、保磁力が少し低いことが、ほんのわずかなが減磁曲線の角形性が良く、残留磁化が高いことがわかった。

4 ま と め

Nd₁₅Fe₇₇B₈合金に急冷凝固法を施してNd₁₅Fe₇₇B₈アモルファス急冷薄帯を作製した。得られたNd₁₅Fe₇₇B₈アモルファス急冷薄帯にメカニカルグライディングを施すと、アモルファス相より α -Fe相が析出してアモルファス相と α -Fe相の2相状態へと変化するが、Nd₂Fe₁₄B強磁性相の析出は起こらないことがわかった。また、Nd₁₅Fe₇₇B₈アモルファス急冷薄帯の結晶化温度を熱分析により調べたところ、メカニカルグライディング時間とともに徐々に低下していくことがわかった。

Nd₁₅Fe₇₇B₈アモルファス急冷薄帯にメカニカルグライディングを施したアモルファス相と α -Fe相の2相状態の試料に熱処理を施しても、メカニカルグライディングを施していない急冷薄帯に熱処理を施した場合と同様にNd₂Fe₁₄B相からなる急冷薄帯が得られ、高い保磁力を示すことがわかった。また得られた試料は元の急冷薄帯に熱処理を施しただけの試料よりもわずかではあるが高い残留磁化を示すことがわかった。

文 献

- 1) M.Sagawa, S.Fujimura, N.Togawa, H.Yamamoto and Y.Matsuura: "New materials for permanent magnets on a base of Nd and Fe", J. Appl. Phys., 55(1984)2083-2087.
- 2) J.J.Croat, J.F.Herbst, R.W.Lee and F.E.Pinkerton: "Pr-Fe and Nd-Fe-based material: A new class of high-performance permanent magnets", J. Appl. Phys., 55(1984)2078-2082.
- 3) R.W.Lee, E.G.Brewer and N.A.Schaffel: "Processing of Neodymium-iron-boron melt-spun ribbons to fully dense magnets", IEEE Trans. Magn., MAG-21(1985)1958-1963.
- 4) L.Schultz, J.Wecker and E.Hellstern: "Formation and properties of NdFeB prepared by mechanical alloying and solid state reaction", J. Appl. Phys., 61(1987)3583-3585.
- 5) T.Harada and T.Kuji: "Synthesis of amorphous Nd₁₅Fe₇₇B₈ alloy powders by mechanical alloying", J. Alloys Comp., 232(1996) 238-243.
- 6) T.Harada and T.Kuji: "Amorphization of Nd₁₅Fe₇₇B₈ alloy ingots by mechanical grinding", J. Appl. Phys., 72(1992)5443-5447.
- 7) N.C.Koon, B.N.Das, M.Rubinstein and J.Tyson: "Magnetic properties of R₂Fe₁₄B single crystals", J. Appl. Phys., 57(1985) 4091-4093.
- 8) C.Abache and H.Oesterreicher: "Magnetic properties of compounds R₂Fe₁₄B", J. Appl. Phys., 57(1985)4112-4114.
- 9) G.Schneider, E.T.Henig, G.Pestzow and H.H.Stadelmaier: "Phase relations in the system Fe-Nd-B", Z. Metallk., 77(1986)775-781.
- 10) T.Harada, T.Ando, R.C.O'Handley and N.J.Grant: "The magnetic properties of Nd-Fe-B magnets produced by liquid dynamic compaction", J. Appl. Phys., 67(1990)4233-4237.
- 11) G.Tu, T.Z.Altounian, D.H.Ryan and J.O.Strom-Olsen: "Crystallization and texturing in rapidly quenched Nd₂Fe₁₄B₁ and Nd₁₅Fe₇₇B₈", J. Appl. Phys., 63(1988)3330-3332.