研 究

Fe₃B/Nd₂Fe₁₄B 系ナノコンポジット磁石におけるナノ組織形成と Ti-C 添加効果広沢 哲^{☆1}, 金清 裕和^{☆2}, 重本 恭孝^{☆1}, 三次 敏夫^{☆1}^{☆1}住友特殊金属(株)開発本部, 〒618-0013 大阪府三島郡島本町江川 2-15-17.^{☆2}住友特殊金属(株)BM 事業推進部, 〒618-0013 大阪府三島郡島本町江川 2-15-17.Nanostructure Evolution in Fe₃B/Nd₂Fe₁₄B Nanocomposite Permanent Magnets and Effects of Ti-C AdditionsSatoshi Hirosawa^{☆1}, Hirokazu Kanekiyo^{☆2}, Yasutaka Shigemoto^{☆1}, and Toshio Miyoshi^{☆1}^{☆1}Research and Development, Sumitomo Special Metals Co., Ltd. 2-15-17 Egawa Shimamoto-cho Mishima-gun, Osaka 618-0013.^{☆2}BM Division, Sumitomo Special Metals Co., Ltd. 2-15-17 Egawa Shimamoto-cho Mishima-gun, Osaka 618-0013.

Received September 12, 2003

SYNOPSIS

The continuous cooling curves during melt-spinning process of typical Fe₃B/Nd₂Fe₁₄B-type nanocomposite permanent magnet alloys Nd₄Fe_{77.5-x}T_xB_{18.5} where T is Cr or Cu were measured using the infrared imaging technique and a continuous cooling transformation (CCT) diagram was constructed. The CCT diagram suggested that the effect of T was kinetic and phase selective. Effects of Ti and C additions on phase selection during rapid solidification were investigated in a Nd-poor and B-rich concentration region where the unfavorable Nd₂Fe₂₃B₃ metastable phase becomes prevailing. The Ti-C addition was found to promote crystallization of Nd₂Fe₁₄B and prevents formation of γ-Fe. Utilizing this knowledge, a series of high coercivity Fe-B/Nd₂Fe₁₄B-type nanocomposite permanent magnets were developed on the basis of Nd-Fe-B-Ti-C system.

KEY WORDS

nanocomposite permanent magnets, magnetic properties, rapid solidification, crystallization kinetics, CCT diagram

1 緒 言

希土類量を極端に少なくし高磁化と耐食性を向上させた Fe₃B/Nd₂Fe₁₄B 系超急冷等方性磁石材料は 1988 年に Coehoorn 等¹⁾により開発されて後, 著者等により保磁力の改善が図られ, 等方性ボンド磁石用原料磁粉として実用化されている²⁾. この材料は結晶粒系 20 nm ~ 50 nm の Fe₃B 相と Nd₂Fe₁₄B 相とが粒界を介した交換結合により磁氣的に結合されたナノコンポジット磁石であり³⁾, ほう素濃度が高いため非晶質形成能が大きく, 比較的低速度の急冷でも良好な磁気特性が得られる⁴⁾. しかしながら, 高保磁力を得ることが困難で, 高保磁力化のため希土類量を増すと, 準安定相 Nd₂Fe₂₃B₃が生成する組成領域に入るため, Fe₃B/Nd₂Fe₁₄B 複合組織が生成なくなり, ハード磁気特性が著しく低下するという欠点があった⁵⁾. 一方, 著者等は Fe₃B/Nd₂Fe₁₄B 系ナノコンポジット磁石合金の超急冷過程を赤外線画像解析を応用して計測し, 非晶質生成臨界冷却速度を実験的に決定する技術を開発した⁶⁾. この技術を用いて, 添加元素が非晶質生成臨界冷却速度に与える影響を調査

し, 微量添加元素が相選択的に結晶成長速度に影響を与えることを示唆する結果を得た. これに基づき, 速度論的(kinetic)な相選択を用いてナノコンポジット磁石を生成させる手法として Ti 及び C の添加を検討した. その結果, Fe₃B/Nd₂Fe₁₄B 系ナノコンポジット磁石合金における Nd₂Fe₁₄B 生成組成範囲を高 Nd 側に拡大し, Nd₂Fe₁₄B の体積比率を増加させた高保磁力 Fe-B/Nd₂Fe₁₄B ナノコンポジット磁石が可能であることを見出した.

2 実験方法

試料はあらかじめ高周波溶解, 鑄造した Fe₃B/Nd₂Fe₁₄B 系ナノコンポジット磁石の原料合金を石英坩堝内で溶解し, 底部の直径 0.8 mm のオリフィスから直径 250 mm の銅製ロール外周面に噴射することにより作製した.

冷却過程の計測は以下のようにして行った. Fe₃B/Nd₂Fe₁₄B 系ナノコンポジット磁石合金 Nd₄Fe_{77.5-x}B_{18.5}M_xの溶湯をメルトスピニングプロセスにより急冷凝固させ, その過程を赤外線

熱画像計測技術を用いて計測し、急冷薄帯の移動速度(ロール表面速度 V_s と同じ)と移動距離(d)から、

$$t = d/V_s \quad (1)$$

の関係を用いて、時間対温度の情報を得た。また、その冷却過程で生成した結晶相を粉末X線回折法により同定し、CCT線図を推定した。添加元素MとしてはCrおよびCuについて調査した。

薄帯温度分布の測定には赤外線熱画像撮像装置(ニコン製サーマルビジョンLAIRD-3ASH)を用い、単ロール超急冷装置にフッ化バリウム製観察窓を設置して、メルトスピニング過程の熱画像を撮影した。LAIRD-3ASHの感受波長範囲は $3\mu\text{m}$ ~ $5\mu\text{m}$ である。必要に応じて金属反射板を鏡として用いた。得られた試料中の生成相は、Cuターゲットを装着したリガク製RINT2000を用い、粉末X線回折法により同定した(電圧: 50kV, 電流: 180mA)。熱処理後の磁石粉末の磁気特性は東英工業製VSM-3型振動試料磁力計により着磁磁界約6MA/mで着磁した粉末試料について測定した。薄帯の熱処理は少量の急冷合金薄帯をArガスと共に石英管に封じて所定温度に加熱した炉内に挿入し、所定時間経過後に引き出して石英管を水冷する方法によった。

3 実験結果および考察

3.1 超急冷凝固過程におけるNd₄Fe_{77.5}B_{18.5}の結晶相生成過程

Nd₄Fe_{77.5}B_{18.5}の超急冷過程において、ロール表面速度を変化させた場合の、合金温度と時間の関係をFig.1に示す。1260°Cから600°Cまで、各ロール表面速度において、冷却パスはおおよそ直線で近似できる。以下では、この区間の平均冷却速

度を用いる。

Nd₄Fe_{77.5}B_{18.5}における、各冷却速度で得られた急冷合金の粉末X線回折パターンをFig.2に示す。Fig.1から求めた冷却速度が 2.2×10^5 K/sの場合はほぼ非晶質であるが、冷却速度の低下に伴い、Fe₃B、Nd₂Fe₁₄B相の結晶化が起こり、徐々に結晶性が増してピークが鋭くなる。Fe₃B、Nd₂Fe₁₄B相どちらか一方のみの結晶化は確認できなかった。2 θ =43°と45°にFe₃Bの特徴的なピークが存在するが、冷却速度の低下に伴い、43°よりも45°のピーク強度が高くなる。Fe₃B相のみが結晶化しているとした場合には、冷却速度 1.2×10^5 K/sの場合のように、50%以上も高くなるとは考えにくい。2 θ =65°付近に現れるはずの(200)回折ピークが観察されない等、不合理な点もあるが、合金の靱性が増すことも考慮に入れ、 α -Feが析出していると解釈できる。

3.2 微量添加元素CrおよびCuの効果

Nd₄Fe_{77.5}B_{18.5}の場合と同様にして求めたNd₄Fe₇₅B_{18.5}Cr_{2.5}およびNd₄Fe₇₇B_{18.5}Cu_{0.5}における、各冷却速度の粉末X線回折パターンをFigs.3および4に示す。いずれの組成においても、Nd₄Fe_{77.5}B_{18.5}の場合とは異なり、冷却速度 2.2×10^5 K/sでも明瞭な結晶化ピークが現れることが分かった。このような粉末X線回折パターンにおいて、上述の2 θ =43°と45°の回折強度比が1.3を超えた場合にFeが析出しているとみなすと、Nd₄Fe_{77.5}B_{18.5}、Nd₄Fe₇₅B_{18.5}Cr_{2.5}、Nd₄Fe₇₇B_{18.5}Cu_{0.5}における冷却速度と生成組織の関係はFig.5のように整理される。Nd₄Fe_{77.5}B_{18.5}では約 2×10^5 K/sが臨界冷却速度であるのに対して、CrならびにCuを添加したNd₄Fe₇₅B_{18.5}Cr_{2.5}、Nd₄Fe₇₇B_{18.5}Cu_{0.5}では約 3×10^5 K/sとなる。Fe析出の臨界冷却速度はいずれも 1.2×10^5 K/sであった。また、いずれの組成においてもFe₃BもしくはNd₂Fe₁₄B

Fig.1 Time dependence of temperature of alloys during melt-spinning process of Nd₄Fe_{77.5}B_{18.5} observed with various roller surface velocity, V_s .

Fig.2 Powder X-ray diffraction patterns of Nd₄Fe_{77.5}B_{18.5} alloys melt-spun at various cooling rates.

Fig.3 Powder X-ray diffraction patterns of Nd₄Fe₇₅B_{18.5}Cr_{2.5} alloy melt-spun at various cooling rates.

Fig.4 Powder X-ray diffraction patterns of Nd₄Fe₇₇B_{18.5}Cu_{0.5} alloy melt-spun at various cooling rates.

Fig.5 Relation between cooling rates and phases observed in melt-spun Nd₄Fe_{77.5}B_{18.5}, Nd₄Fe₇₅B_{18.5}Cr_{2.5}, and Nd₄Fe₇₇B_{18.5}Cu_{0.5} alloys.

単独での結晶化は観測されなかった。このことから、Fe₃B、Nd₂Fe₁₄B 両相の結晶化領域は、ほぼ同一の冷却曲線に接するものと考えられる。

また本合金系は非晶質化後、熱処理結晶化する場合には中間相としてNd₂Fe₂₃B₃相の出現が観測されるのに対して、急冷時の結晶化過程では何れの組成においても観測されず、冷却時と熱処理時とでは結晶化の挙動が異なることが示唆された。

3.3 連続冷却変態線図 (CCT 線図) の構成

これらの結果に基づいて、Fig.6に示すようなCCT線図モデルを提案できる。ここで、ノーズの温度はJhaらにより約800℃

と算出されている⁷⁾。また、本研究の結果から、CrやCuの添加により、Fe₃B、Nd₂Fe₁₄B 結晶化領域は1260℃を始点として2×10⁵ K/sの冷却曲線に接するものであったものが、3×10⁵ K/sの冷却曲線に接するところまで移動すると思われる。

今回の結果は結晶化過程に及ぼす微量添加元素の効果が相選択的にFe₃BとNd₂Fe₁₄Bの結晶化過程に作用することを示唆していると考えられる。添加元素の種類により相構成元素との相互作用が異なり、結晶成長時の元素移動の方向も異なる可能性を考慮すると、速度論的(kinetic)な相選択性を利用して、超急冷過程で生成するコンポジット構成相を添加元素に

Fig. 6 A model continuous cooling transformation (CCT) diagram for crystallization of $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ and $\gamma\text{-Fe}$ phases.

より操作することができると考えられる。

3.4 TiおよびC添加による高保磁力型Fe-B/ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型ナノコンポジット磁石

Fe_3B と $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ から構成されるナノコンポジット磁石の生成が期待される $\text{Nd}_9\text{Fe}_{79.5}\text{B}_{11.5}$ およびそれからB量を変化させた3組成, および $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 単相近傍で $\gamma\text{-Fe}$ の生成を抑制する元素として知られるTi⁹⁾によりFeを3%置換した3組成について, ロール表面速度10m/s及び20m/sで得たas-spun薄帯に生成した相を粉末X線回折法により調べた結果をTable 1に示す。この表で, ψ は $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ を表す。 $\gamma\text{-Fe}$ は約910°Cで $\alpha\text{-Fe}$ に変態する。Tiの添加により非晶質生成能が向上し, $V_s=20$ m/sでは広い組成範囲で非晶質相の生成が認められる。また, Ti添加により, Fe初晶の結晶化が抑制され, 特に重要な結果として, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ が初晶として生成することが認められた。し

Fig. 7 Dependence of magnetic properties of $\text{Nd}_9\text{Fe}_{73}\text{B}_{14-x}\text{C}_x\text{Ti}_4$ alloys on carbon content, x , melt-spun at $V_s=25$ m/s for formation of an amorphous phase and annealed at 720 degrees C for 6 min.

かしながらTi添加量が15%の試料では微量の TiB_2 の生成が認められた。

Bの一部をCにより置換し $V_s=25$ m/sで超急冷した $\text{Nd}_9\text{Fe}_{73}\text{B}_{14-x}\text{C}_x\text{Ti}_4$ 非晶質薄帯に720°Cで6分間の熱処理を施した試料の磁気特性をFig. 7に示す。この720°Cという温度は最大エネルギー積が最大となった温度である。1~2%のC置換により H_{cJ} が向上し, さらにC量を増すとTiC及び $\alpha\text{-Fe}$ が生成すると共に H_{cJ} は急激に低下する。Fig. 8は $x=0$, $x=1.4$ の試料の透過型電子顕微鏡による明視野像である。C添加により結晶粒が微細化し, 粒径分布がシャープになっていることが分かる。また, Cを添加しない試料ではFig. 8a挿入図に示すように, TiB_2 の粗大析出物が認められたが, Cを添加した試料では組織観察及びX線回折図において TiB_2 の生成は認められなかった。従って, C添加による磁気特性の向上効果は TiB_2 もTiCも生成しない添加量において最も効果的に発現すると考えられ

Table 1 Phases observed by means of powder X-ray diffraction technique in as-spun alloys of $\text{Nd}_9\text{Fe}_{91-x}\text{B}_x$ and $\text{Nd}_9\text{Fe}_{88-x}\text{B}_x\text{Ti}_3$

composition	V_s (m/s)	boron content, x (atomic %)		
		7.6	11.5	15
$\text{Nd}_9\text{Fe}_{91-x}\text{B}_x$	10	$\alpha\text{-Fe}+\phi$	$\alpha\text{-Fe}+\phi$	$\alpha\text{-Fe}+\phi$
	20	$\alpha\text{-Fe}+\phi$	$\alpha\text{-Fe}+\phi$	amorphous
$\text{Nd}_9\text{Fe}_{88-x}\text{B}_x\text{Ti}_3$	10	$\alpha\text{-Fe}+\phi$	$\phi+\text{Fe-B}$	$\phi+\text{amorphous}$
	20	$\phi+\text{amorphous}$	$\phi+\text{amorphous}$	amorphous

Fig.8 Bright field transmission electron microscopic images of (a) $x=0$ and (b) $x=1.4$ specimens of $\text{Nd}_9\text{Fe}_{73}\text{B}_{14-x}\text{C}_x\text{Ti}_4$ alloys quenched at $V_s=20\text{ m/s}$ and annealed at 740°C for 6 min.

Table 2 Magnetic properties of $\text{Nd}_9\text{Fe}_{73}\text{B}_{14}\text{Ti}_4$ and $\text{Nd}_9\text{Fe}_{73}\text{B}_{12.6}\text{C}_{1.4}\text{Ti}_4$ melt-spun at $V_s=10\text{ m/s}$ and annealed at 680°C for 6 minutes.

Composition	$(\text{BH})_{\text{max}}$ (kJ/m^3)	B_r (mT)	H_{cJ} (kA/m)
$\text{Nd}_9\text{Fe}_{73}\text{B}_{14}\text{Ti}_4$	103	811	787
$\text{Nd}_9\text{Fe}_{73}\text{B}_{12.6}\text{C}_{1.4}\text{Ti}_4$	117	832	990

る。C添加のこのような効果は急冷速度が比較的遅い場合に特に顕著に認められる。 $V_s=10\text{ m/s}$ の低ロール速度で得た急冷合金については、Table 2に示すように、 $\text{Nd}_9\text{Fe}_{73}\text{B}_{14-x}\text{C}_x\text{Ti}_4$ においては 900 kA/m を超える H_{cJ} と、 $x=0$ では $(\text{BH})_{\text{max}}=109\text{ kJ/m}^3$ に対し、 $x=1.4$ では $(\text{BH})_{\text{max}}=115\text{ kJ/m}^3$ の高磁気エネルギー積が得られた。これらの磁気特性は $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 単相系の等方性磁石と比肩するものであり、従来の $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系ナノコンポジット磁石の限界を大きく打ち破るものである。

Ti添加により $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相が液相および非晶質相から第1相として生成する結果、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶粒をFe-B化合物が取り囲んだ組織構造が生成すると考えられる(Fig.9a)。他方、従来の $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系ナノコンポジット磁石では、 Fe_3B 相がまず結晶化し、その空隙に $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相が結晶化する組織構造を有する¹⁰⁾。その結果、ソフト磁性相は等軸的な3次元的拡がりを持って存在する(Fig.9b)。これに対し、Ti及びCの添加により高保磁力化した今回の材料では、ソフト磁性相が2次元的なフィルム状になり、交換結合による拘束をより強く受けてい

るため、レマネンス・エンハンスメント効果が効果的に働き、高磁化が得られたと考えられる。また、組成的にも希土類量を従来の $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系の上限であった約5原子%を超えて、約9原子%まで増加させることができた結果、ハード磁性相の体積比率が増加し、高特性が得られたと考えられる。

4 結 論

$\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系ナノコンポジット磁石合金における超急冷過程の計測及び生成相の解析により、凝固過程の連続冷却変態線図(CCT)を提案し、微量添加元素Cu及びCrが非晶質化臨界冷却速度に影響を与える事を見出した。また、添加元素の反応速度論的影響が相選択的であることを認識し、従来は低磁気特性しか得られなかったNd-poor, B-richな組成域において、TiおよびCの添加により $\gamma\text{-Fe}$ の生成を抑制し $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相が液相および非晶質相から直接生成させることに成功し、高保磁力Fe-B/ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型ナノコンポジット磁石合金を開発した。

Fig.9 Schematic models of nanocomposite structures of (a) Nd-Fe-B-C-Ti nanocomposite magnets in which $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ grains are surrounded by Fe-B grain boundary phase and (b) conventional $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -type nanocomposite magnets in which Fe_3B primary crystallites are surrounded by polymorphously crystallized $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ grains.

謝 辞

熱画像計測による冷却過程計測技術の開発, $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系ナノコンポジット磁石合金における超急冷過程の計測及び生成相の解析は, 文部科学省の科学技術振興調整費により独立行政法人物質・材料研究機構が受託した平成12年度～平成14年度「金属材料の機能発現メカニズム解明に基づく新金属材料創製に関する調査」の研究開発業務の一部を再委託業務として実施した「ナノヘテロ構造を利用した高性能ナノコンポジット磁石の開発」の成果の一部である。

文 献

- 1) R.Coehoorn, D.B.de Mooij, J.P.W.B.Deschateau and K.H.J.Buschow: "Novel Permanent Magnetic Materials Made by Rapid Quenching", *J. de Phys.*, **C8**(1988)669-670.
- 2) S.Hirosawa, H.Kanekiyo and Y.Shigemoto: "Materials Properties and Utilization of $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Type Nanocomposite Permanent Magnets Based On Nd-Fe-Cr-Co-B", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **577**(1999)141-152.
- 3) E.F.Kneller and R.Hawig: "The exchange-spring magnet: A new material principles for permanent magnets", *IEEE Trans. Magn.*, **27**(4)(1991)3588-3600.
- 4) H.Kanekiyo and S.Hirosawa: "Thick $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ nanocomposite permanent magnet flakes prepared by slow quenching", *J. Appl. Phys.*, **83**(2000)6265-6267.
- 5) R.Coehoorn, D.B.de Mooij and C.de Waard: "Melt-spun permanent magnet materials containing Fe_3B as the main phase", *J. Magn. Magn. Mater.*, **80**(1989)101-104.
- 6) S.Hirosawa, H.Kanekiyo, Y.Shigemoto, K.Murakami, T.Miyoshi and Y.Shigemoto: "Solidification and crystallization behaviors of $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -based nanocomposite permanent-magnet alloys and influence of micro-alloyed Cu, Nb, and Zr", *J. Magn. Magn. Mater.*, **239**(2002)424-429.
- 7) A.Jha, H.A.Davies and R.A.Buckley: "Glass forming ability and kinetics of crystallization of rapidly quenched Nd-Fe-B alloys", *J. Magn. Magn. Mater.*, **80**(1989)109-114.
- 8) W.C.Chang, S.H.Wang, S.J.Chang and Q.Chen: "Magnetic and microstructure studied of boron-enriched $(\text{Nd}_{0.95}\text{La}_{0.05})_{11}\text{Fe}_{76.5-x}\text{Co}_x\text{Ti}_2\text{B}_{10.5}$ ($x=0-15$) melt-spun ribbons", *IEEE Trans. Magn.*, **36**(2000)3312-3314.