非晶質粉末の固化成形により作製したナノ結晶 Fe-Rich Fe-Nb-Nd-B 磁石

Nanocrystalline Fe-Rich Fe-Nb-Nd-B Magnets Produced by Consolidating Amorphous Powders

小島章伸・牧野彰宏*・井上明久・増本 健**

東北大学金属材料研究所, 仙台市青葉区片平 2-1-1 (☎980)

*アルプス電気(株)中央研究所 (長岡), 長岡市東高見 1-3-5 (☎940)

**電気磁気材料研究所, 仙台市太白区八木山南 2-1-1 (☎982)

A. Kojima, A. Makino,* A. Inoue, and T. Masumoto**

Institute for Materials Research, Tohoku Univ., 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980

*Central Research Lab. (Nagaoka), Alps Electric Co., Ltd., 1-3-5 Higashitakami, Nagaoka, Niigata 940

**Research Institute for Electric and Magnetic Materials, 2-1-1 Yagiyamaminami, Taihaku-ku, Sendai 982

Nanocrystalline bulk $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ and $\text{Fe}_{86}\text{Nb}_2\text{Nd}_7\text{B}_5$ alloys were made by consolidating amorphous powders with a spark-plasma-sintering method and subsequent annealing. Bulk alloy made by consolidating amorphous powders has a higher density than that made by consolidating crystalline powders, presumably because the amorphous alloy softens around the crystalline temperature. Bulk $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ and $\text{Fe}_{86}\text{Nb}_2\text{Nd}_7\text{B}_5$ alloys made by consolidating amorphous powders at a temperature of 873 K and a pressure of 636 MPa have a density of 7.5 g/cm^3 , and form a nanocrystalline composite structure of bcc-Fe, Fe_3B , and $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ phases with grain sizes of 20-40 nm after annealing at 1023 K. Nanocrystalline bulk alloys show hard magnetic properties, remanence (J_r) of 0.83-1.0 T, coercive force (H_c) of 190-290 kA/m, and maximum energy product (BH)_{max} of 43-49 kJ/m³.

Key words: Fe-Nb-Nd-B alloy, nanocrystalline, sintered magnets, high Fe concentrations, hard magnetic properties

1. はじめに

近年, ナノ粒径のソフト磁性相とハード磁性相を複合形成させたナノコンポジット磁石が新しいタイプの磁石材料として注目されており, Nd-Fe-B 系または Sm-Fe-N 系の希土類磁石において多くの研究がなされている^{1)~4)}. このナノコンポジット磁石は, ソフト磁性相とハード磁性相が交換結合していることにより単一のハード磁性体のような磁化曲線を示し, (1) 高い残留磁化 (J_r) を持つ, (2) 比較的低磁界で着磁できる, (3) 残留磁化の温度変化が小さい, (4) 低希土類元素濃度であるためにコスト的なメリットがある, などの特徴を持っている. 現在これらナノコンポジット磁石材料は, その構造が熱的に不安定であるために, 樹脂と混合させて成形するボンド磁石としての応用が多く検討されている. しかしながら, ボンド磁石においては, 樹脂と混合することによる J_r の低下が避けられず, また, 材料強度も低い. これらナノコンポジットの組織を有する焼結磁石材料を得ることができれば, 応用の用途が広がるのが期待できる.

我々は, これまでに比較的 Fe 濃度の高い非晶質 Fe-(Nb, Zr)-(Nd, Pr)-B 合金が熱処理後において, ナノ粒径の bcc-Fe と $(\text{Nd, Pr})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ および残留アモルファス相のナノ複相組織を形

成し, $J_r = 0.8 \sim 1.3 \text{ T}$, $H_{c1} = 170 \sim 300 \text{ kA/m}$, $(BH)_{\text{max}} = 60 \sim 110 \text{ kJ/m}^3$ の比較的高い硬磁気特性を示すことを報告している⁵⁾. また, 我々は温間押し出し法^{6)~8)}, ホットプレス法⁹⁾または放電プラズマ焼結法¹⁰⁾を用いて, Fe-(Zr, Nb, Hf)-B 非晶質合金を結晶化温度付近で固化成形することにより高密度のナノ結晶軟磁気特性バルク合金が作製できることを報告している.

本研究では, 放電プラズマ焼結法により, ナノ結晶 Fe-rich Fe-(Nb, Zr)-(Nd, Pr)-B バルク磁石を作製し, その磁気特性と構造を調べたので報告する.

2. 実験方法

アーク溶解法を用いて $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ および $\text{Fe}_{86}\text{Nb}_2\text{Nd}_7\text{B}_5$ のインゴットを作製した後, Ar 雰囲気中単ロール液体急冷法を用いて非晶質急冷薄帯合金を作製した. ローターミルにより大気中において薄帯合金を粉碎した後, 分級により粒径 37~105 μm の非晶質粉末を選び出した. これら非晶質合金粉末は, Fig. 1 に示す WC 製のダイスに充填した後, $3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 以下の雰囲気中において放電プラズマ焼結法により 636 MPa の圧力下で固化成形を行った. 焼結は 773~873 K の温度で 480 s 間行い, 焼結時における昇温速度は約 1.7 K/s とした. 成形バルク材は, $1.3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 以下の雰囲気中において, 温度 823~1073 K, 保持時間 180 s, および昇温速度 3 K/s の条件で熱処理を行った.

試料の相の同定および組織観察は Co-K_α 線を用いた X 線ディフラクトメーターおよび高分解 TEM 観察により行った. 磁化 (J), 残留磁化 (J_r), 保磁力 (H_{c1}), および最大エネルギー積 (BH)_{max} は, 振動試料型磁力計 (VSM) を用いて, 1.5 T の印加磁場を試料 (厚さ 0.5 mm, 幅 1.5 mm, および長さ 6 mm) の長手方向にかけることにより室温にて求めた. また, 本実験においては, 反磁界の補正は行っていない.

3. 実験結果と考察

3.1 放電プラズマ焼結法 (SPSM) によるバルク合金の作製

本実験で用いた粉末は, 粉碎後において非晶質相を形成していることを X 線回折で確認した. 非晶質 $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ 粉末 (粉末 A), 非晶質 $\text{Fe}_{86}\text{Nb}_2\text{Nd}_7\text{B}_5$ 粉末 (粉末 B), およびこの粉末を 1023 K で熱処理を行ったナノ結晶 $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ 粉末

Fig. 1 Schematic illustration of a die during spark-plasma sintering.

(粉末 C) を温度 873 K で焼結した時の温度とダイス間距離 (X) の変化を Fig. 2 に示す。ここで温度は、ダイス側面部に取り付けた熱電対により測定しており、また、ダイス間距離 (X) は Fig. 1 に示すように、ダイスの上下パンチ間の距離で定義をしている。すべての粉末試料において、試料の温度上昇に伴い X の上昇が見られるが、これはダイスの熱膨張に起因するものと思われる。結晶質粉末 C の焼結においては、温度上昇に伴い X は単調に増加する結果となる。一方、非結晶質粉末 A および B においては、温度が上昇するに伴い X は上昇するが、約 500 K 以上の付近の温度領域において一度 X は減少し、さらに高

Fig. 2 Changes in the temperature of the sample and the length of the die (X) during spark-plasma sintering.

温領域において再び上昇する傾向が見られる。このように、 X が温度 500~800 K で減少するのは、この温度領域において粉末が軟化し、成形体密度が高くなるためと推察される。我々はすでに高 Fe 濃度領域の Fe-(Zr, Nb, Hf)-B 非晶質合金において、非晶質合金が結晶化するとき軟化することを見いだしており、この軟化現象を利用して固化形成することにより、高密度の成形バルク材を低温で得られることを報告している^{6)~10)}。上記の実験結果より、本実験の組成である非晶質 $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ および $\text{Fe}_{86}\text{Nb}_2\text{Nd}_7\text{B}_5$ 粉末においても、同様に結晶化温度付近において軟化していることが推察される。

Fig. 3 に非晶質 $\text{Fe}_{86}\text{Nb}_2\text{Nd}_7\text{B}_5$ 粉末および $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ 非晶質粉末を焼結温度 773~873 K で固化成形したバルク合金の成形密度を示す。873 K の比較的高温で焼結したバルク材の成形密度は約 7.5 g/cm³ であり、ほぼ真密度のバルク材が得られている。比較のため、結晶質 $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ 粉末を固化成形したときの成形密度も図中に示した。結晶質粉末を 873 K で固化成形した場合においては、6.6 g/cm³ の低い成形密度しか得られていない。このように非晶質粉末を固化成形した場合においてのみ高い成形密度が得られるのは、非晶質合金が結晶化温度付近で軟化するためと推察される。非晶質 $\text{Fe}_{86}\text{Nb}_2\text{Nd}_7\text{B}_5$ 粉末の固化成形においては、焼結温度が下がるとバルク材の成形密度が低下する傾向が見られるが、一方、 $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ 粉末においては、773 K の焼結温度においても約 7.5 g/cm³ の密度が得られており、低温においても高い成形密度が得られるといえる。昇温速度 0.36 K/s で測定した非晶質 $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ および $\text{Fe}_{86}\text{Nb}_2\text{Nd}_7\text{B}_5$ 合金の DSC 曲線において、それぞれ 892 および 916 K に Fe_2B または Fe_3B 相の結晶化に伴う発熱反応がみられた。上記のように $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ 合金が比較的低温で高密度化されるのは、初相の結晶化温度が低いためと思われる。

3.2 バルク合金の構造と磁気特性

Fig. 4 に成形バルク合金の X 線回折結果を示す。 $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ バルク合金は、焼結後において bcc-Fe、 Fe_2B 、および $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の回折線が見られ、また $\text{Fe}_{86}\text{Nb}_2\text{Nd}_7\text{B}_5$ バルク合金においては bcc-Fe、 Fe_3B 、および $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の析出

Fig. 3 Changes in the density of the consolidated bulk alloy as a function of the sintering temperature (T_s) for amorphous $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ and $\text{Fe}_{86}\text{Nb}_2\text{Nd}_7\text{B}_5$ powders, and crystalline $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ powders.

Fig. 4 X-ray diffraction patterns for bulk $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ and $\text{Fe}_{86}\text{Nb}_2\text{Nd}_7\text{B}_5$ alloys produced by sintering amorphous powders at temperatures between 773 and 873 K.

がみられる。各バルク合金とも、焼結温度の上昇に伴って結晶質相の回折強度が大きくなっており、結晶化が進んでいることがわかる。 $\text{Fe}_{86}\text{Nb}_2\text{Nd}_7\text{B}_5$ 合金粉末を、773 および 823 K で焼結したバルク材においては比較的にブロードな回折線が得られており、結晶質相と非晶質相の混相と思われる。このように比較的に結晶化が進んでいない試料においては、 $6.6 \sim 7.0 \text{ g/cm}^3$ の低い成形密度しか得られていない。これらの結果は、非晶質粉末を固化成形と同時に結晶化させることが高密度化に必要であることを示唆している。

873 K で焼結した $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ および $\text{Fe}_{86}\text{Nb}_2\text{Nd}_7\text{B}_5$ バルク合金について 923~1073 K の熱処理後の磁気特性を測定した結果、 J_r , $J_c/J_{1.5}$, および H_{ci} とともに 1023 K の熱処理後において、最も高い値が得られた。Fig. 5 にこれら 2 組成の合金について、1023 K の熱処理後における X 線回折結果を示す。 $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ 合金では bcc-Fe, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, および Fe_3B 相の回折線が、 $\text{Fe}_{86}\text{Nb}_2\text{Nd}_7\text{B}_5$ 合金では bcc-Fe, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の回折線が見られており、これらの合金がソフト磁性相 (bcc-Fe) とハード磁性相 ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) の混相状態であることがわかる。X 線回折図形の bcc(110) 回折線の半価幅から求めた bcc-Fe 相の結晶粒径は、 $\text{Fe}_{86}\text{Nb}_2\text{Nd}_7\text{B}_5$ 合金および $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ 合金においてそれぞれ約 20 および 30 nm であり、これは同組成の薄帯合金での値と同じであった。また、高分解 TEM を用いて 1023 K の熱処理後における $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ バルク合金の組織観察を行った結果、粒径 20~40 nm の bcc-Fe 相と粒径 20

Fig. 5 X-ray diffraction patterns for bulk $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ and $\text{Fe}_{86}\text{Nb}_2\text{Nd}_7\text{B}_5$ alloys sintered at 873 K after annealing at 1023 K.

nm の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相が見られた。これらの結果より、成形バルク合金においても薄帯合金と同様に 1023 K の熱処理後においてナノ結晶複相組織を形成しているといえる。

Fig. 6 に 873 K で焼結した $\text{Fe}_{86}\text{Nb}_2\text{Nd}_7\text{B}_5$ および $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ 合金の 1023 K の熱処理後における J - H 曲線を示す。bcc-Fe 相が存在しているにもかかわらず、単一のハード磁性相のような磁化曲線が得られている。また、 $\text{Fe}_{86}\text{Nb}_2\text{Nd}_7\text{B}_5$ 合金においてマイナーループも示した。減磁界に対して、比較的大きな磁化のスプリングバックがみられており、焼結磁石合金においても交換結合磁石特性が得られていることがわかる。Table 1 にこれらバルク合金の磁気特性を示す。比較のために、同組成の急冷薄帯合金の値も示した。 $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ お

Fig. 6 J - H loops for bulk $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ and $\text{Fe}_{86}\text{Nb}_2\text{Nd}_7\text{B}_5$ alloys sintered at 873 K after annealing at 1023 K.

Table 1 Magnetic properties of sintered bulk and melt-spun ribbon alloys of $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ and $\text{Fe}_{86}\text{Nb}_2\text{Nd}_7\text{B}_5$

		J_r /T	$J_r/J_{1.5}$	H_{cj} /kA·m ⁻¹	$(BH)_{max}$ /kJ·m ⁻³
Bulk alloy	$\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$	1.0	0.67	190	43
	$\text{Fe}_{86}\text{Nb}_2\text{Nd}_7\text{B}_5$	0.83	0.65	293	49
Ribbon alloy	$\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$	1.12	0.75	232	67
	$\text{Fe}_{86}\text{Nb}_2\text{Nd}_7\text{B}_5$	0.90	0.72	332	64

よび $\text{Fe}_{86}\text{Nb}_2\text{Nd}_7\text{B}_5$ バルク合金の磁気特性は、 $J_r=0.8\sim 1.0$ T、角型比 ($J_r/J_{1.5}$) = 0.65~0.67、 $H_{cj}=190\sim 290$ kA/m、および $(BH)_{max}=43\sim 49$ kJ/m³ であり、共に急冷薄帯合金よりも劣っている。バルク合金の J_r および角型比が低いのは、形状磁気異方性を考慮していないことが原因の一つと考えられる。また、バルク合金の H_{cj} が、薄帯合金に比較して劣っている原因としては、粉碎時における粉末表面の酸化が考えられる。

4. ま と め

非晶質 $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ および $\text{Fe}_{86}\text{Nb}_2\text{Nd}_7\text{B}_5$ 粉末を放電プラズマ焼結法により固化成形し、成形体の磁気特性と構造を調べた結果以下のことがわかった。

1. 温度 873 K での固化成形および成形後の熱処理により、密度約 7.5 g/cm³ のナノ結晶バルク合金を得ることができた。
2. ナノ結晶 $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ 粉末を 873 K で固化成形したバルク合金の成形密度は 6.6 g/cm³ であり、非晶質粉末を固化

成形したバルク合金よりも低い値であった。

3. 成形体は 1023 K の熱処理後において、粒径 20~40 nm の bcc-Fe、Fe₃B、および Nd₂Fe₁₄B のナノ複相構造を形成した。

4. ナノ結晶 $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ および $\text{Fe}_{86}\text{Nb}_2\text{Nd}_7\text{B}_5$ バルク合金は、交換結合磁気特性を示し、その特性は $J_r=0.8\sim 1.0$ T、 $J_r/J_{1.5}=0.65\sim 0.67$ 、 $H_{cj}=190\sim 290$ kA/m、および $(BH)_{max}=43\sim 49$ kJ/m³ であった。

文 献

- 1) R. Coehoorm, D. B. Mooij, J. P. W. B. Duchateau, and K. H. J. Buschow: *J. de Phys.*, **49**, C8-669 (1988).
- 2) A. Inoue, A. Takeuchi, A. Makino, and T. Masumoto: *Mater. Trans. JIM*, **36**, 676 (1995).
- 3) A. Manaf, R. A. Buckley, and H. A. Davis: *J. Magn. Magn. Mat.*, **128**, 302 (1993).
- 4) 広沢 哲, 金清裕和: 日本応用磁気学会第 85 回研究会資料, 85-2, 9 (1994).
- 5) 小島章伸, 荻原富士弥, 牧野彰宏, 井上明久, 増本 健: 日本応用磁気学会誌, **20**, 233 (1996).
- 6) A. Kojima, H. Horikiri, Y. Kawamura, A. Makino, A. Inoue, and T. Masumoto: *Mater. Sci. Eng.*, **A179/A180**, 511 (1994).
- 7) A. Kojima, H. Horikiri, A. Makino, Y. Kawamura, A. Inoue, and T. Masumoto: *Mater. Trans. JIM*, **36**, 945 (1995).
- 8) A. Kojima, A. Makino, Y. Kawamura, A. Inoue, and T. Masumoto: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, L19 (1996).
- 9) Y. Kawamura, A. Inoue, A. Kojima, and T. Masumoto: *J. Appl. Phys.*, **76**, 5545 (1994).
- 10) 小島章伸, 水嶋隆夫, 牧野彰宏, 井上明久, 増本 健: 粉体粉末冶金, **43**, 613 (1996).

1996 年 10 月 15 日受理, 1997 年 1 月 16 日採録