ナノ結晶 Fe-Rich Fe-Nb-Nd-B 合金の微細組織と磁気特性

Microstructure and Magnetic Properties of Nanocrystalline Fe-Rich Fe-Nb-Nd-B Alloys

小島章伸, 牧野彰宏*, 井上明久**

アルプス電気 (株) 中央研究所材料研究部, 新潟県長岡市東高見 1-3-5 (940-8572)

*秋田県立大学機械知能システム学科, 秋田県本庄市土谷字海老ノ口 84-4 (015-0055)

**東北大学金属材料研究所, 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1 (980-8577)

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

Central Laboratory (Material R & D Dept.), 1-3-5 Higashitakami, Nagaoka, Niigata 940-8572

*Department of Machine Intelligence and System Engineering, Akita Prefectural University, Honjo, Akita, 015-0055

**Institute for Materials Research, Tohoku Univ., 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577

(1999 年 10 月 26 日受理, 2000 年 1 月 25 日採用)

The microstructure and magnetic properties of nanocomposite $\text{Fe}_{93}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ alloy produced by crystallization of an amorphous phase were investigated. Melt-spun ribbons form a nanocomposite structure consisting mainly of bcc-Fe, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, and residual amorphous phases after annealing at a temperature of 1023 K. The nanocomposite alloy exhibits improved values of the remanence (J_r), coercive force (H_{cJ}), and maximum energy product $((BH)_{max})$ after annealing at a higher heating rate (α) in the temperature range corresponding to the primary crystallization temperature of the bcc-Fe phase. The grain sizes of each phase decrease with increasing α . The improvement in the hard magnetic properties brought about by rapid annealing is presumably due to improved homogeneity in the nanocomposite structure.

Key words: hard magnetic properties, nanocomposite alloy, crystallization, exchange-spring magnet

1. はじめに

ナノオーダーの粒径をもつソフト磁性相とハード磁性相からなるコンポジット磁性体は, ハード磁性単相の磁石と同様なスムーズな磁化曲線を示し⁽¹⁾, また従来型磁石よりも高い最大磁気エネルギー積 $((BH)_{max})$ を示す可能性があることが指摘されており⁽²⁾⁽³⁾, 多くの系のナノコンポジット磁石に関する研究がなされている⁽⁴⁾⁻⁽⁸⁾.

Schrefl⁽³⁾らはソフト磁性相を bcc-Fe, ハード磁性相を $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相としたナノコンポジット磁石の磁気特性をシミュレーションにより計算した結果, bcc-Fe 相の体積分率を 60at%程度まで増加させ, さらにその粒径を 10nm 程度まで微細化させると 400 kJ/m³ を超える $(BH)_{max}$ が得

られることを報告している. ナノコンポジット磁石において, このような高い硬磁気特性を実際に示した報告はないが, bcc-Fe 相の体積分率が高い合金系においては, 高い磁気特性が得られる可能性がある.

我々は Fe 高濃度の Fe-(Zr,Nb)-(Nd,Pr)-B 非晶質合金が熱処理後において, bcc-Fe と $(\text{Nd,Pr})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相のナノコンポジット磁石となることを報告している⁽⁹⁾. このように非晶質相を熱処理することにより実現されるナノ複相組織は, 各相の析出温度がことなることより, その結晶粒径は熱処理条件に大きく依存すると予想される. 良好な硬磁気特性を実現するためには, 熱処理条件を最適化する必要がある. 本研究では, Fe 高濃度の Fe-Nb-Nd-B 非晶質合金において, 磁気特性の昇温速度依存性を調べ, 最適熱処理後の微細構造と磁気特性について報告する.

2. 実験方法

アーク溶解法により $\text{Fe}_{93}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ 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により厚さ 20 μm , 幅約 1mm の薄帯を作製した. 急冷時のロール周速は 42m/s とし, 急冷薄帯は非晶質単相であることを X 線回折により確認した. 熱処理は赤外線加熱型イメージ炉を用いて, 昇温速度 (α) = 0.05~3K/s, 温度 (T_a) = 923~1073K, 保持時間 (t) = 180s の条件で $5 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 以下の雰囲気中において行った.

構造は X 線ディフракトメーターにより調べ, 組織観察は透過型電子顕微鏡 (TEM) にて行なった. また, 示差走査型熱量計 (DSC) を用いて, 非晶質合金の結晶化過程を調べた. 磁気特性は振動試料型磁化測定装置 (VSM) を用いて 1.5T の印加磁場を試料の長手方向にかけることにより, 室温にて測定した.

3. 実験結果および考察

Fig. 1 DSC curves of $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ amorphous alloy at scanning rates of 0.1 – 0.67 K/s.

$\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ 非晶質合金について、0.1~0.67K/s の昇温速度で測定した DSC 曲線を Fig.1 に示す。2つの発熱ピークが、それぞれ 830~870K および 930~960K の温度領域において見られる。最初の発熱ピークは bcc-Fe 相の析出に、2 段目の発熱ピークは $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の析出に伴うものであることが、X 線回折結果よりわかった。この結果より、 $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ 合金は 1023K の熱処理後において bcc-Fe と $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の複相組織を形成していることが推察される。

$\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ 非晶質合金について、0.05~3K/s の昇温速度 (α) で熱処理を行い、磁気特性を測定した結果、最適熱処理温度は α によらず 1023K であった。Fig.2 に最適温度で熱処理を施した $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ 合金の J - H 曲線を示す。ステップの見られない曲線であり、その磁化は 1.5T の印可磁場でほぼ飽和している。また、Fig. 3 に 0.05, 1.0 および 3K/s の α で熱処理を施した合金の減磁曲線を示す。残留磁化(J_r)、保磁力(H_c)および $(BH)_{\max}$ は α の増加に伴い増加する傾向が見られ、高速昇温の熱処理を施すことにより高い硬磁気特性が得られている。 $\alpha=3\text{K/s}$ で熱処理を行った試料は $J_r=1.37\text{T}$, $H_c=200\text{kA/m}$ および $(BH)_{\max}=110\text{kJ/m}^3$ を示しており、 $(BH)_{\max}$ の値は $\alpha=0.05\text{K/s}$ で熱処理した試料の約 2 倍である。これら α の増加に伴う硬磁気特性の向上の原因をしらべるために、微細構造の昇温速度依存性を次に調べた。

$T_a=1023\text{K}$, $\alpha=0.05\text{K/s}$ および 3K/s で熱処理した $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ 合金について、TEM 観察を行なった。明視野像、bcc-(110)回折線からの暗視野像、および $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の回折線からの暗視野像をそれぞれ、 $\alpha=0.05\text{K/s}$ で熱処理した合金について Fig.4(a), (b)および(c) に、 $\alpha=3\text{K/s}$ で熱処理した合金について Fig.4 (d), (e)および(f)に示す。粒径 20~40nm の bcc-Fe 相と約 20nm の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相が

Fig. 2 J - H curve of $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ alloy annealed at a temperature (T_a) of 1023 K.

Fig. 3 Demagnetization curves of $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ alloy annealed at a temperature (T_a) of 1023 K with heating rates (α) of 0.05 – 3 K/s.

分散しており、本合金はナノコンポジット磁石であることがわかる。また、 $\alpha=3\text{K/s}$ で熱処理した試料は、 $\alpha=0.05\text{K/s}$ の試料に比べて bcc-Fe および $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相ともに微細である。TEM 観察および X 線回折 bcc-(100)ピーク半価幅から求めた bcc-Fe および $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の平均結晶粒径の α 依存性を Fig.5(a)に示す。TEM 観察と X 線回折図形から求めた平均結晶粒径の値に大きな差は見られない。TEM 観察から求めた bcc-Fe および $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の平均結晶粒径は、 α が 0.05 から 3K/s に増加するに伴って、それぞれ約 10 および 45%減少しており、特に $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の微細化が顕著であることがわかる。

$T_a=1023\text{K}$, $\alpha=0.05\text{K/s}$, 0.3K/s および 3K/s で熱処理した $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ 合金の磁化の温度変化曲線 (J - T 曲線) を Fig.6 に示す。約 600K に変曲点がみられるが、これは $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相のキュリー温度 (588K) に相当しており、600K

Fig. 4 TEM bright field images (a) and (d), dark field images obtained from the bcc-Fe line (b) and (e), and those obtained from $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ line (c) and (f), for $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ alloys annealed at a temperature (T_a) of 1023 K with $\alpha = 3$ and 0.05 K/s, respectively.

Fig. 5 Changes in the mean grain size (D) (a), and the ratio of the total surface area of the $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ to bcc-Fe phases ($S_{\text{hard}}/S_{\text{soft}}$) (b), as functions of the heating rate (α) for $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ alloy annealed at 1023 K.

以上の温度領域における磁化は、bcc-Fe 相が有する磁化と推察される。600K 以上の曲線に Pure Fe の J - T 曲線をフィティングすることにより、bcc-Fe 相の体積分率を、また室温における残りの磁化の値から $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の体積分率を見積もった結果、それぞれ約 58 および 26vol.% であった。これらの計算では bcc-Fe および $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相が Nd, Nb および B を固溶していることによる磁化の減少を

Fig. 6 Changes in magnetization as a function of temperature for the $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ alloy annealed at a temperature (T_a) of 1023 K with heating rates (α) of 0.05 – 3 K/s.

考慮していないので、各相ともに実際よりもわずかに低めに体積分率を見積もっている可能性があるが、最適熱処理後の $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2(\text{Nd}, \text{Pr})_5\text{B}_5$ 合金において bcc-Fe および $(\text{Nd}, \text{Pr})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相は 1~2at% 程度の Nb または Nd(Pr) しに固溶していない⁽⁸⁾ことを考えると、これらの元素を固溶する事による磁化の減少はわずかである。これらの相の体積分率の合計が 100% とならないのは、磁化の低い残留非晶質相が存在する⁽⁹⁾ためと推察される。

非晶質相から析出する各結晶が球体と仮定して、bcc-Fe 相に対する $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の全表面積比率 ($S_{\text{hard}}/S_{\text{soft}}$) を、

TEM 観察で求めた平均結晶粒径と磁化の温度変化から求めた体積分率を用いて算出した。Fig.5(b)に S_{hard}/S_{soft} の α 依存性を示す。 α の増加に伴い S_{hard}/S_{soft} の値は 1 に近づく傾向を示しており、ソフト磁性相とハード磁性相の全粒子表面積が同程度になることがわかる。このことは、 α が増加するに伴ってハード磁性相とソフト磁性相が隣り合う確率が増加することを意味しており、ナノ複相組織の均一性が向上することにつながる。 Fig.3 で見られたように α の増加に伴って硬磁気特性が向上するのは、特に体積分率が低いハード磁性相がより微細化することに伴うナノ複相組織の均一性の向上に起因するものと推察される。

次に、どの温度領域で高速昇温することが硬磁気特性の向上に効果的であるかを調べるために、 $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ 合金について 2 種類の熱処理を施して磁気特性を調べた。タイプ 1 の熱処理は、室温から温度 T_1 まで $\alpha=3\text{K/s}$ で昇温した後、温度 T_1 から 1023K まで $\alpha=0.05\text{K/s}$ で昇温し、温度 1023K で 180s 間保持をした。また、タイプ 2 では室温から温度 T_2 まで $\alpha=0.05\text{K/s}$ で昇温した後、温度 T_2 から 1023K まで $\alpha=3\text{K/s}$ で昇温し、温度 1023K で 180s 間保持をした。

これらの条件で熱処理を施した試料の磁気特性の T_1 および T_2 依存性を Fig.7 に示す。 T_1 および T_2 が、それぞれ 923K 以上および 773K 以下の温度で、高い J_r と H_w が得られていることがわかる。これらの結果は、773~923K の温度範囲で 3K/s の高速昇温することが硬磁気特性の向上に効果的であることを示している。この 773~923K は、DSC 曲線 (Fig.2) において bcc-Fe 相が析出する温度範囲に相当している。このことより、初晶である bcc-Fe 相の析出する温度範囲で高速昇温することが bcc-Fe 相のみならず、bcc-Fe 相の周囲の Nd 高濃度の非晶質相から析出する $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相⁽⁸⁾の微細化を促進するといえる。

非晶質相を熱処理することにより得られるナノ結晶 Fe-Zr-B 合金合金において、昇温速度を速くすることにより、bcc-Fe 相の平均結晶粒径が小さくなることが報告されている⁽⁹⁾が、本合金において bcc-Fe 相がわずかに微細化するのは同様の結果である (体積分率は変化せず、結晶粒径が微細化しているので析出粒子数が増加している)。bcc-Fe 相の析出粒子数が増加すれば、bcc-Fe 相の周囲より析出する $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の生成核数も増加することが推察される。このことより、bcc-Fe 相の析出温度領域で急速熱処理することが $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の結晶粒径を微細化することにつながるものと考えられる。

4. 結論

$\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ 非晶質合金において、磁気特性の昇温速度依存性を調べ、微細構造と磁気特性の関係を調べた結果、以下のことが明らかとなった。

Fig. 7 Magnetic properties of the $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ alloy annealed at a temperature (T_a) of 1023 K with two types of bend heating rates.

1. 昇温速度 (α) の増加に伴い、残留磁化 (J_r)、保磁力 (H_w) および最大磁気エネルギー積 ($(BH)_{max}$) は増加する傾向を示した。
2. 上記磁気特性の向上は、bcc-Fe 相の微細化と体積分率の低い $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の微細化によるナノ複相組織の均一性の向上に起因するものと推察される。
3. 初晶である bcc-Fe 相の析出温度領域で高速昇温を施すことが、硬磁気特性の向上に効果的である。

文献

1. E. F. Kneller and R. Hawing, *IEEE Trans. Magn.*, **27**, 3588 (1991).
2. R. Skomski and J. M. D. Coey, *Phys. Rev. B*, **48**, 15812 (1993).
3. T. Schrefl, R. Fischer, J. Fidler and H. Kronmüller, *J. Appl. Phys.*, **76**, 7053 (1994).
4. R. Coehoorn, D. B. de Mooij, J. P. W. B. Duchateau and K. H. J. Buschow, *J. de Phys.*, **C8**, 699 (1988).
5. A. Manaf, R. A. Buckley and H. A. Davis, *J. Magn. Magn. Mat.*, **128**, 302 (1993).
6. A. Inoue, A. Takeuchi, A. Makino and T. Masumoto, *IEEE Trans. Magn.*, **31**, 3626 (1995).
7. 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).
8. A. Kojima, F. Ogiwara, A. Makino, A. Inoue and T. Masumoto, *Mater. Sci. Eng.*, **A226-228**, 520 (1997).
9. K. Suzuki, A. Makino, A. Inoue and T. Masumoto, *Sci. Rep. RITU*, **A39**, 133 (1994).