

低Pr領域でのPr-Fe-Bナノコンポジット磁石の組織
と磁気特性における添加元素TiとNbの効果Ⅲ

Effects of Ti and Nb Addition on Structure and Magnetic Properties of Pr-Fe-B
Nanocomposite Magnets in a Pr-poor Composition Range, Part III

佐藤 博

Hiroshi SATO

低Pr領域でのPr-Fe-Bナノコンポジット磁石の組織 と磁気特性における添加元素TiとNbの効果III

Effects of Ti and Nb Addition on Structure and Magnetic Properties of Pr-Fe-B
Nanocomposite Magnets in a Pr-poor Composition Range, Part III

佐藤 博

Hiroshi SATO

1. はじめに

Nd₂Fe₁₄Bの発見とそれに続く磁石材料のめざましい特性の向上により、Nd₁₅Fe₇₇B₈組成を中心とした永久磁石の発展は頂点を上りつめたことになっている。しかしこのNd₁₅Fe₇₇B₈系永久磁石を超える可能性があるナノコンポジット磁石の概念が提案されている^{1)–21)}。このコンポジット化は限界を超えるひとつの方法であり、 α -Fe相またはFe₃Bとのコンポジット化により磁石の飽和磁化を高め、 α -Fe相内での磁化回転を制御するために、ナノ結晶組織としてハード磁性相であるNd₂Fe₁₄Bとの間に強い磁気結合を持たせるようにして磁石を設計する必要がある。しかし現実には、高磁化強磁性相とハード磁性相との組み合わせにはいくつかの場合が考えられ研究が行われているが、磁気特性があまりよくない。その原因は、急凝固プロセスおよびアモルファスの結晶化過程でのナノ結晶組織制御が十分に行われていない点にある。鉄鋼材料において温度-時間-変態(TTT)線図が有用であると同様に、ナノコンポジット磁石の組織制御とプロセス設計を効果的に行う上で、きわめて有用である。そこでナノコンポジット磁石の急凝固と結晶化プロセスの合理的指針を得るためにおよびNd₄Fe_{77.5}B_{18.5}およびNd₆Fe₇₉B₁₅組成において、アモルファス相、Nd₂Fe₁₄B、 α -Fe相、Fe₃B相等のTTT線図を作成し、磁気特性との関係を検討した。さらにCuを1at.%および0.2at.%添加してTTT線図を作成し、磁気特性との関係を検討した。その結果、Nd₄Fe_{77.5}B_{18.5}組成において、1at.%Cuを添加することで、Fe₃BおよびNd₂Fe₁₄Bの析出温度が下がることがわかった²²⁾。しかし保磁力は小さくなった。0.2at.% Cuを添加することで、Cuを1 at.%添加と同様にFe₃BおよびNd₂Fe₁₄Bの析出温度が下がり、さらに0.2at.%添加により保磁力1000 Oeの範囲が広がることわかった²³⁾。しかしNd₄Fe_{77.5}B_{18.5}よりNd₄Fe_{77.3}Cu_{0.2}B_{18.5}の保磁力は小さくなった。またNd₆Fe₇₉B₁₅組成において、Cuを1 at.%添加することで、Nd₂Fe₂₃B₃相、Fe₃BおよびNd₂Fe₁₄Bの析出温度が下がり、保磁力1000 Oeの範囲が広がることわかった²⁴⁾。また、Cuを0.2at.%添加することで、Nd₂Fe₂₃B₃相、Fe₃BおよびNd₂Fe₁₄Bの析出温度が下がり、保磁力2000、1500Oeの領域が現れ、1000、500 Oeの範囲がさらに広がることわかった²⁵⁾。Nd₄Fe_{77.5}B_{18.5}組成において、Coを5 at.%添加することで、Fe₃B相およびNd₂Fe₁₄B相の析出温度が下がり、500 Oeの範囲が広がることわかった²⁶⁾。Nd₄Fe_{77.5}B_{18.5}において、Crを5 at.%添加することで、Fe₃B相およびNd₂Fe₁₄B相の析出温度が上がり、新たに3000 Oeの領域が存在するようになり、2000、1500 Oeの領域は大きく広がることわかった²⁷⁾。Nd₄Fe_{67.5}Co₅Cr₅B_{18.5}組成において、CrとCoをそれぞれ5 at.%添加することで、Fe₃B相およびNd₂Fe₁₄B相の析出温度が下がり、新たに3000 Oeの領域が存在するようになり、2500、2000 Oeの領域は大きく広がることわかった²⁸⁾。Nd₆Fe₇₉B₁₅組成において、Tiを3、4、5 at.%添加することで、Nd₂Fe₂₃B₃相、Fe₃B相およびNd₂Fe₁₄B相の析出温度が上がり、4 at.%添加すると新たに4000 Oeの領域が存在するようになり、5 at.%添加すると新たに5000 Oeの領域が存在するようになり、6 at.%添加、7 at.%添加すると新たに7000 Oeの領域が存在

するようになることがわかった^{29) -39)}。

本研究では、ナノコンポジット磁石の急冷凝固と結晶化プロセスの合理的指針を得るために、 $\text{Pr}_4\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{18.5}$ において Nb を 1 at.%, Ti を 0~13 at.% まで添加し、アモルファス相、 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相、 $\alpha\text{-Fe}$ 相、 Fe_3B 相等と磁気特性との関係を検討し、Ti と Nb の効果をまとめた。

2. 実験方法

Pr、Fe、Ti、Nb、B を所定の成分になるように秤量し、アーク炉で不活性ガス雰囲気中にて溶解し、母合金を作製した。合金組成は、 $\text{Pr}_4\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{18.5}$ 、 $\text{Pr}_4\text{Fe}_{76.5}\text{Nb}_1\text{B}_{18.5}$ 、 $\text{Pr}_4\text{Fe}_{71.5}\text{Nb}_1\text{Ti}_5\text{B}_{18.5}$ 、 $\text{Pr}_4\text{Fe}_{69.5}\text{Nb}_1\text{Ti}_7\text{B}_{18.5}$ 、 $\text{Pr}_4\text{Fe}_{67.5}\text{Nb}_1\text{Ti}_9\text{B}_{18.5}$ 、 $\text{Pr}_4\text{Fe}_{65.5}\text{Nb}_1\text{Ti}_{11}\text{B}_{18.5}$ 、 $\text{Pr}_4\text{Fe}_{63.5}\text{Nb}_1\text{Ti}_{13}\text{B}_{18.5}$ であった。 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相と Fe_3B 相の化合物組成を結んだ線上で、初晶面が $\alpha\text{-Fe}$ 相と液相になるように $\text{Pr}_4\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{18.5}$ 組成を選んだ。得られた母合金から 1~2g を切り出し、石英ノズル中で熔融させ、高速で回転する単ロール表面上に射出することによりアモルファス薄帯を作製した。このとき、石英ノズル先端からロール表面までの間隔は 0.5mm、ノズル射出直径は $\phi 0.5\text{mm}$ 、射出圧 20kPa である。ロール周速度は 33~47m/s で行った。示差熱分析装置 (DTA) と X 線回折装置により、アモルファスから析出する相の結晶化過程を調べた。この結果をもとに薄帯試料を電気炉にて種々の熱処理 (温度、時間) を施し、X 線回折装置により結晶化する種々の相を同定した。特にアモルファス相から $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相、 $\alpha\text{-Fe}$ 相、 Fe_3B 相の析出する温度域を検討した。熱処理は、試料が酸化しやすいため、不活性ガス雰囲気中で行った。さらに、試料振動型磁力計 (VSM) により磁気特性を測定した。

3. 実験結果および検討

3-1 結晶化過程

加熱によるアモルファスからの結晶化過程を、DTA 測定と X 線回折測定により検討した。昇温速度は $20^\circ\text{C}/\text{min}$ であった。図 1 に DTA 曲線を示す。(a) は $\text{Pr}_4\text{Fe}_{76.5}\text{Nb}_1\text{B}_{18.5}$ 、(b) は $\text{Pr}_4\text{Fe}_{71.5}\text{Nb}_1\text{Ti}_5\text{B}_{18.5}$ 、(c) は $\text{Pr}_4\text{Fe}_{69.5}\text{Nb}_1\text{Ti}_7\text{B}_{18.5}$ 、(d) は $\text{Pr}_4\text{Fe}_{67.5}\text{Nb}_1\text{Ti}_9\text{B}_{18.5}$ を示す。(a)、(b) の曲線には最終安定相までに 2 段階の反応を示す発熱ピークが、(c)、(d) すべての曲線には最終安定相までに 1 段階の反応を示す発熱ピークが現れている。DAT 測定の結果に基づいて種々の温度まで加熱し、そこから急冷し X 線回折測定より相を同定した。

(a)、(b) では第 1 の発熱ピークの始まる 575°C 、 607°C までに $\alpha\text{-Fe}$ が析出した。これは発熱ピーク開始温度以下で結晶化していることになる。第 1 の発熱ピークピーク開始温度以上で、 Fe_3B 相が結晶化した。第 2 の発熱ピーク開始温度 598°C 、 629°C 以上で $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相が結晶化した。

(c)、(d) では、第 1 の発熱ピークの始まる 625°C 、 613°C までに $\alpha\text{-Fe}$ 相が結晶化した。これは (a)、(b) と同様に発熱ピーク開始温度以下で結晶化していることになる。第 1 の発熱ピークピーク開始温度以上で、 Fe_3B 、 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相が結晶化した。

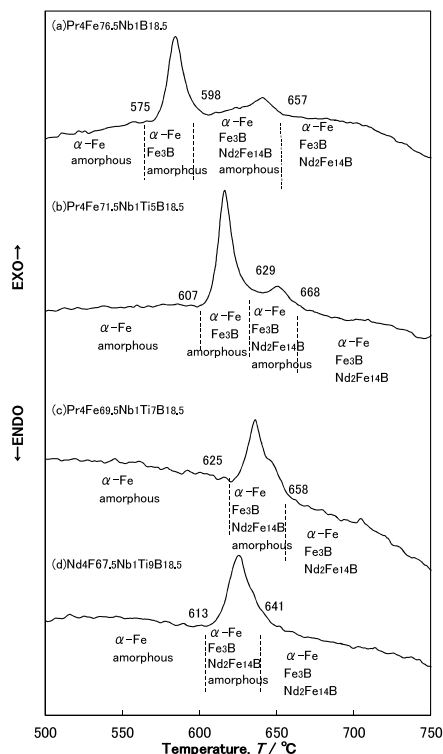


図1 DTA曲線

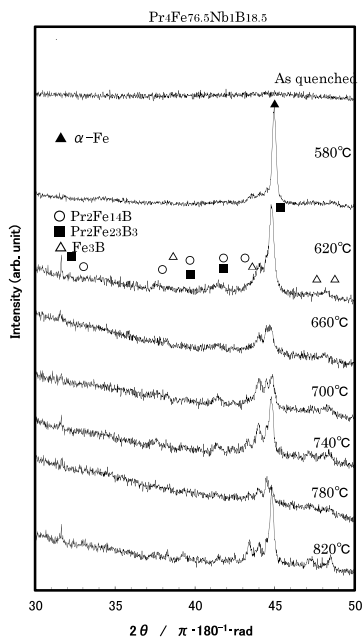


図2 1分間等時加熱したPr₄Fe_{76.5}Nb₁B_{18.5}組成の X線回折パターン

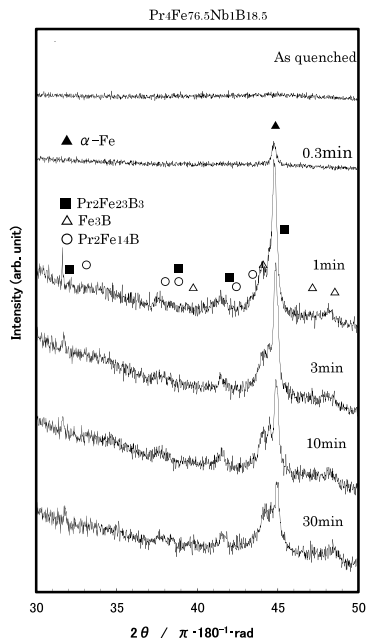


図3 620°C等温加熱したPr₄Fe_{76.5}Nb₁B_{18.5}組成の X線回折パターン

3 - 2 熱処理による析出相

図2にPr₄Fe_{76.5}Nb₁B_{18.5}の等時加熱保持温度とX線回折パターンを示す。保持時間は1分間とした。580°C加熱した試料の回折パターンには、α-Fe相のピークが大きく現れた。620°Cから820°Cまで加熱した試料の回折パターンには、Pr₂Fe₁₄B相、Fe₃B相およびα-Fe相の3相のパターンが共存した。図3にPr₄Fe_{76.5}Nb₁B_{18.5}の620°C等温加熱保持時間とX線回折パターンを示す。0.3分間保持した試料の回折パターンには、α-Fe相のピークが大きく現れた。さらに1分から30分間保持した試料の回折パターンには、Pr₂Fe₁₄B相、Fe₃B相およびα-Fe相の3相のパターンが共存した。

図4にPr₄Fe_{69.5}Nb₁Ti₇B_{18.5}の等時加熱保持温度とX線回折パターンを示す。保持時間は1分間とした。580°C加熱した試料の回折パターンは、α-Fe相のピークが現れた。620°Cから780°Cまで加熱した試料の回折パターンには、Pr₂Fe₁₄B相、Fe₃B相およびα-Fe相の3相のパターンが共存した。図5にPr₄Fe_{69.5}Nb₁Ti₉B_{18.5}の620°C等温加熱保持時間とX線回折パターンを示す。1秒間保持した試料の回折パターンには、α-Fe相のピークが現われた。1分から100分間保持した試料の回折パターンには、Pr₂Fe₁₄B相、Fe₃B相およびα-Fe相の3相のパターンが共存した。

3 - 3 磁気特性

Pr₄Fe_{76.5}Nb₁B_{18.5}、Pr₄Fe_{69.5}Nb₂Ti₇B_{18.5}のVSM測定で得られた代表的な磁気履歴曲線を図6の(a)、(b)に示す。(a)は700°Cで1分間熱処理をした試料である。磁化および保磁力は135emu/g、2720Oeであった。保磁力は小さかった。(b)は700°Cで1分間熱処理をした試料である。磁化および保磁力は99emu/g、4830Oeであった。Pr₄Fe_{76.5}Nb₁B_{18.5}の磁化よりPr₄Fe_{69.5}Nb₂Ti₇B_{18.5}の磁化は小さくなっている。保磁力はPr₄Fe_{76.5}Nb₁B_{18.5}よりPr₄Fe_{69.5}Nb₂Ti₇B_{18.5}の方が大きくなっている。

図7にNb₁を1at%添加した各試料の等時加熱保持温度と磁気特性を示す。保持時間は1分間とした。保持温度が高くなると、Pr₄Fe_{76.5}Nb₁B_{18.5}は磁化が減少した。Pr₄Fe_{71.5}Nb_{1.5}Ti₉B_{18.5}、Pr₄Fe_{67.5}Nb₁Ti₉B_{18.5}、

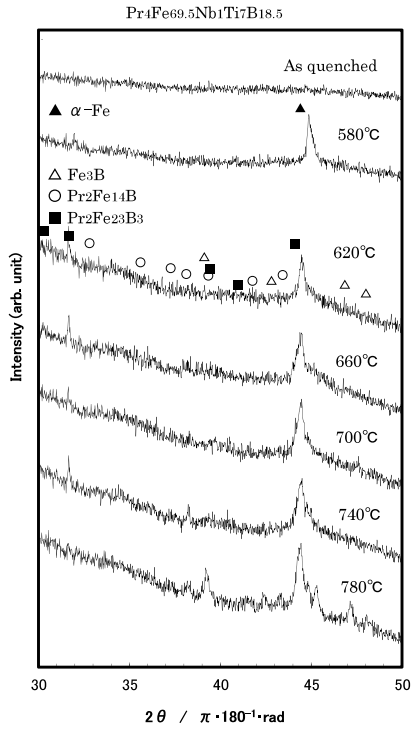


図 4 1 分間等時加熱し $\text{Pr}_4\text{Fe}_{69.5}\text{Nb}_1\text{Ti}_7\text{B}_{18.5}$ 組成の X 線回折パターン

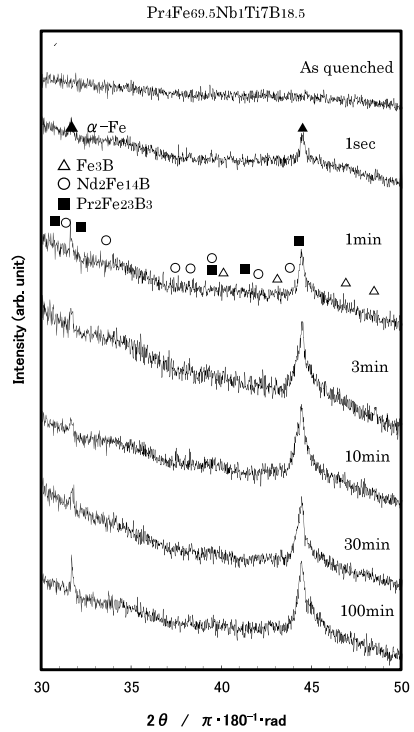


図 5 620°C 等温加熱し $\text{Pr}_4\text{Fe}_{69.5}\text{Nb}_1\text{Ti}_7\text{B}_{18.5}$ 組成の X 線回折パターン

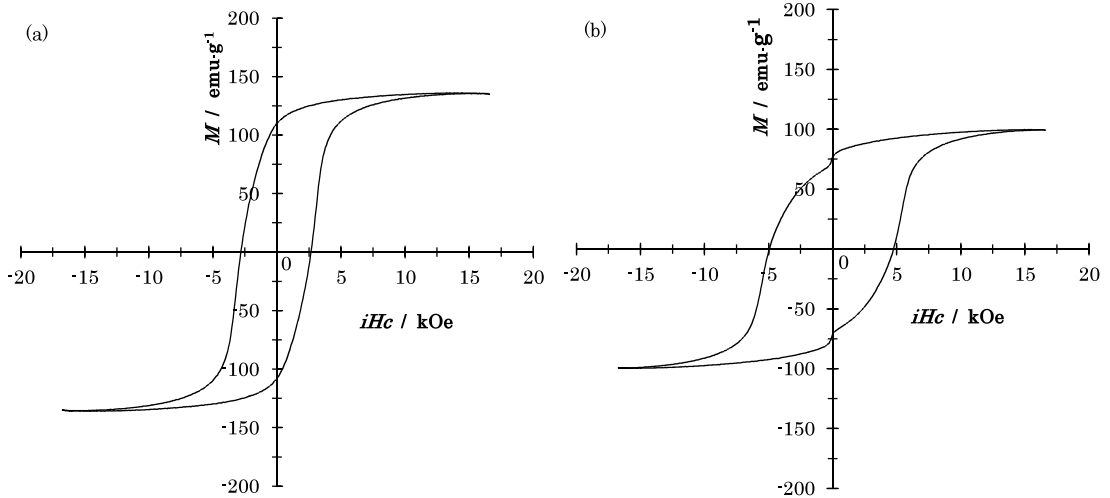


図 6 磁気履歴曲線 (a) $\text{Pr}_4\text{Fe}_{76.5}\text{Nb}_1\text{B}_{18.5}$; 700°C, 1min, (b) $\text{Pr}_4\text{Fe}_{69.5}\text{Nb}_1\text{Ti}_7\text{B}_{18.5}$; 700°C, 1min

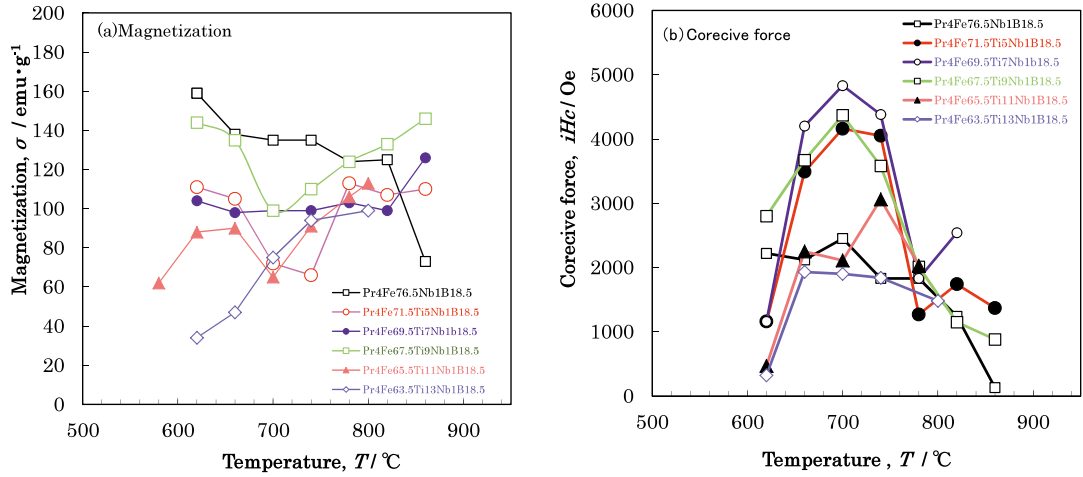


図7 熱処理温度と磁気特性 保持時間：1 min (a) 磁化 (b) 保磁力

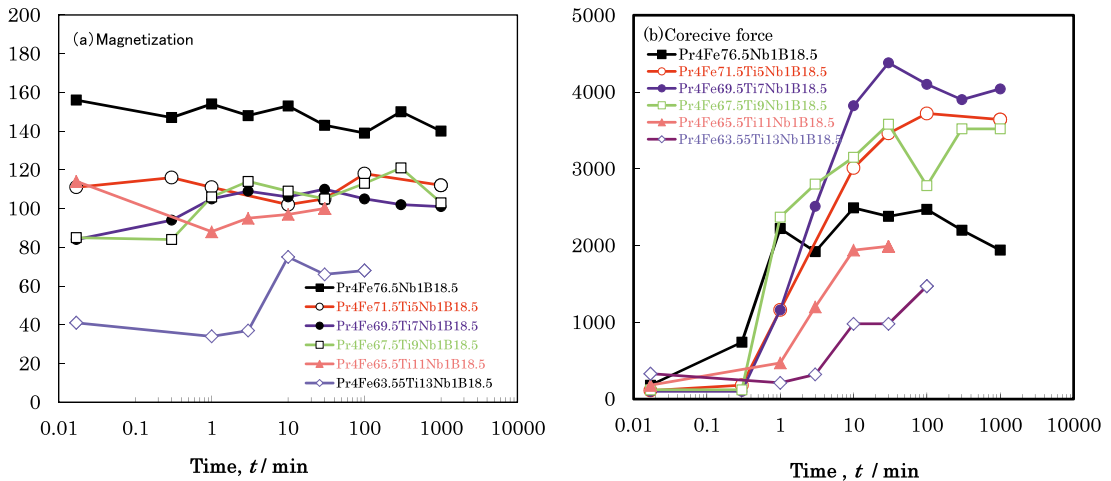


図8 熱処理時間と磁気特性 保持温度：620°C (a) 磁化 (b) 保磁力

$\text{Pr}_4\text{Fe}_{65.5}\text{Nb}_1\text{Ti}_{11}\text{B}_{18.5}$ は700°Cまで磁化が減少し、さらに高温では増加した。 $\text{Pr}_4\text{Fe}_{69.5}\text{Nb}_1\text{Ti}_7\text{B}_{18.5}$ 、 $\text{Pr}_4\text{Fe}_{63.5}\text{Nb}_1\text{Ti}_{13}\text{B}_{18.5}$ の磁化は、保持温度が高くなるにつれ増加した。各試料とも保磁力は660~740°Cまで増加し、さらに高温では減少した。 $\text{Pr}_4\text{Fe}_{69.5}\text{Nb}_1\text{Ti}_7\text{B}_{18.5}$ 、660°Cで最高4920 Oeになった。図8にNbを1 at%添加した各試料の620°C等温加熱保持時間と磁気特性を示す。保持温度は620°Cとした。 $\text{Pr}_4\text{Fe}_{76.5}\text{Nb}_1\text{B}_{18.5}$ 、 $\text{Pr}_4\text{Fe}_{71.5}\text{Nb}_1\text{Ti}_5\text{B}_{18.5}$ は、時間によらず磁化はほぼ一定であった。 $\text{Pr}_4\text{Fe}_{69.5}\text{Nb}_1\text{Ti}_7\text{B}_{18.5}$ 、 $\text{Pr}_4\text{Fe}_{67.5}\text{Nb}_1\text{Ti}_9\text{B}_{18.5}$ 、 $\text{Pr}_4\text{Fe}_{65.5}\text{Nb}_1\text{Ti}_{11}\text{B}_{18.5}$ 、 $\text{Pr}_4\text{Fe}_{63.5}\text{Nb}_1\text{Ti}_{13}\text{B}_{18.5}$ の磁化は3~10分まで増加し、さらに時間が長くなるとやや減少した。 $\text{Pr}_4\text{Fe}_{76.5}\text{Nb}_1\text{B}_{18.5}$ 、 $\text{Pr}_4\text{Fe}_{71.5}\text{Nb}_1\text{Ti}_5\text{B}_{18.5}$ 、 $\text{Pr}_4\text{Fe}_{69.5}\text{Nb}_1\text{Ti}_7\text{B}_{18.5}$ 、 $\text{Pr}_4\text{Fe}_{67.5}\text{Nb}_1\text{Ti}_9\text{B}_{18.5}$ は、1分から保磁力が増加した。 $\text{Pr}_4\text{Fe}_{65.5}\text{Nb}_1\text{Ti}_{11}\text{B}_{18.5}$ 、 $\text{Pr}_4\text{Fe}_{63.5}\text{Nb}_1\text{Ti}_{13}\text{B}_{18.5}$ は10分から保磁力が徐々に大きくなる。

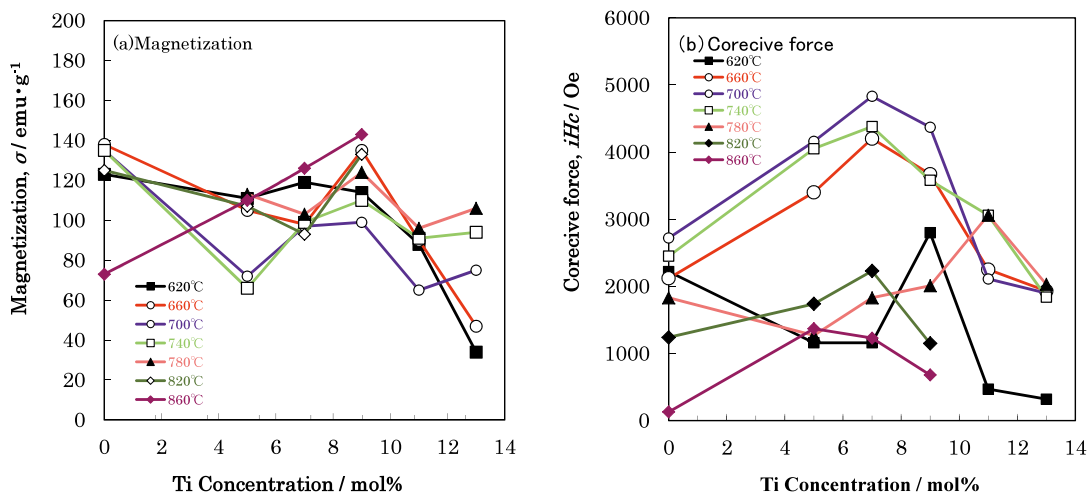


図9熱処理温度とTi量における磁気特性 保持時間：1 min (a) 磁化 (b) 保磁力

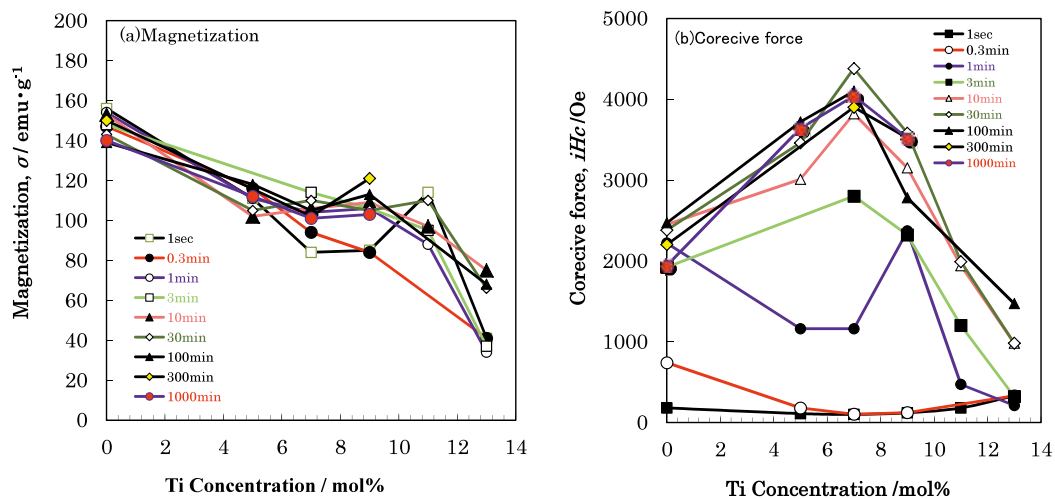


図10 熱処理時間とTi量における磁気特性 保持温度：620°C (a) 磁化 (b) 保磁力

図9にNbを1at%添加した $\text{Pr}_4\text{Fe}_{76.5}\text{Nb}_1\text{B}_{18.5}$ 試料の1分間等時加熱保持温度とTi量における磁気特性を示す。保持時間は1分間とした。800°Cで磁化はTiが増加するにつれて増加するが、620~820°Cで磁化はTiが増加するにつれて、減少した。保磁力は620°C、660°C、700°C、740°Cでは、Tiが増加するにつれて、7%まで増加し、9%になると減少した。660°C、7%で最高4830 Oeになった。860°Cでは、Tiが5%で最大になり、さらにTiが増加する減少した。図10にNbを1 at%添加した $\text{Pr}_4\text{Fe}_{76.5}\text{Nb}_1\text{B}_{18.5}$ 試料の620°C等温加熱保持時間とTi量における磁気特性を示す。磁化は、すべてTiが増加すると減少した。Tiが添加されていない試料では保磁力は、小さいが、Tiの増加とともにやや大きくなった。

4 おわりに

本研究では、ナノコンポジット磁石の急冷凝固と結晶化プロセスの合理的指針を得るために、Pr₄Fe_{77.5}B_{18.5}においてNbを1 at. %、Tiを0から13 at.%まで添加し、アモルファス相、Pr₂Fe₁₄B相、 α -Fe相、Fe₃B相等と磁気特性との関係を検討した。Tiを添加すると磁化は小さくなるが、保磁力は増加しPr₄Fe_{69.5}Nb₁Ti₇B_{18.5}、700°C、1分間で最高4830 Oeが得られた。

文 献

- 1) R. Coehoorn, D.B. De Mooij and C.De. Waard: J. Magn. Magn. Mater., 80 (1989) pp.101-104.
- 2) E.F. Kneller and R. Hawig: IEEE Trans. Magn., 27 (1991) pp.3588-3600.
- 3) H. Fukunaga, N. Kitajima and Y. Kanai. Mater. Trans. JIM, 37 (1996) pp.864-867.
- 4) S.Hirosawa: Materials Science and Technology, 69 (1999) pp.692-698.
- 5) D.H. Ping, K. Hono, H. Kanekiyo and S. Hirose. Acta Mater., 47 (1999) pp.4641-4651.
- 6) R. Skomski and J.M.D. Coey. Phys. Rev. B, 48 (1993) pp.15812-15816.
- 7) T. Schrefl, J. Fidler and H. Kronmuller. J.Appl.Phys., 76 (1994) pp.7053-7064.
- 8) T. Schrefl, J. Fidler and H. Kronmuller. Phys. Rev. B, 49 (1994) pp.6100-6110.
- 9) S.Hirosawa, H. Kanekiyo and M.Uehara: J. Appl.Phys., 73 (1993) pp.6488-6490.
- 10) A.Inoue, A.Takeuchi, A.Makino and T.Masumoto, IEEE Trans. Mag., 31 (1995) pp.3626-3628.
- 11) T.Yoneyama, T.yamamoto and Hidaka: J. Appl.Phys. Latt., 67 (1995) pp.3197-3199.
- 12) J.P.Liu,C.P.Luo, Y.Liu and D.J.Sellmyer: J. Appl.Phys. Latt., 72 (1998) pp.483-485.
- 13) D.H. Ping, Y.Q.Wu and K. Hono: J. Magn. Magn. Mater., 239 (2002) pp.437-440.
- 14) R.Hermann and I.Bacher: J. Magn. Magn. Mater., 213 (2000) pp.82-86.
- 15) S.Hirosawa, H. Kanekiyo Y.Shigemoto,K.Mrakami,T.Miyoshi and Y.Shioya: J. Magn. Magn. Mater., 239 (2002) pp.424-429.
- 16) H. Kanekiyo and S.Hirosawa: J. Appl.Phys., 83 (1998) pp.6265-6267.
- 17) H. Kanekiyo, M.Uehara and S.Hirosawa: IEEE Trans. Mag., 29 (1993) pp.2863-2865.
- 18) S.Hirosawa:Japan Institute of Metals, 41 (2002) 397-401.
- 19) M.Yamasaki, H.mizuguti, M.Hamano, T.Kobayashi, K.Uno, H.Yamamoto and A.Inoue: J. Magn. Soc. Jpn., 24 (2000) pp.419-422.
- 20) H.Ono, T.Tayu, N.Waki, T.Sugiyama, M.Shimada, M.Kanou, HiYamamoto and K.Takasugi: J. Magn. Soc. Jpn., 26 (2002) pp.350-353.
- 21) S.Hirosawa, H. Kanekiyo and T.Miyoshi: J. Magn. Magn. Mater., 281 (2004) pp.58-67.
- 22) H.Sato: Bulletin of the Faculty of Education & Human Science University of Yamanashi, Vol.6 No.1 (2004) pp.1-8.
- 23) H.Sato: Bulletin of the Faculty of Education & Human Science University of Yamanashi, Vol.6 No.2 (2005) pp.22-30.
- 24) H.Sato: Bulletin of the Faculty of Education & Human Science University of Yamanashi, Vol.7 No.1 (2005) pp.26-33.
- 25) H.Sato: Bulletin of the Faculty of Education & Human Science University of Yamanashi, Vol.7 No.2 (2006) pp.22-29.
- 26) H.Sato: Bulletin of the Faculty of Education & Human Science University of Yamanashi, Vol.8 (2006) pp. 50-58 .
- 27) H.Sato: Bulletin of the Faculty of Education & Human Science University of Yamanashi, Vol.8 (2007) pp. 59-67.
- 28) H.Sato: Bulletin of the Faculty of Education & Human Science University of Yamanashi, Vol.9 (2008) pp. 63-70.

-
- 29) H.Sato: Bulletin of the Faculty of Education & Human Science University of Yamanashi, Vol.10 (2009) pp. 77-84.
 - 30) H.Sato: Bulletin of the Faculty of Education & Human Science University of Yamanashi, Vol.10 (2010) pp. 76-83.
 - 31) H.Sato: Bulletin of the Faculty of Education & Human Science University of Yamanashi, Vol.11 (2011) pp.68-79.
 - 32) H.Sato: Bulletin of the Faculty of Education & Human Science University of Yamanashi, Vol.11 (2012) pp. 52-59.
 - 33) H.Sato: Bulletin of the Faculty of Education & Human Science University of Yamanashi, Vol.11 (2012) pp. 60-66.
 - 34) H.Sato: Bulletin of the Faculty of Education & Human Science University of Yamanashi, Vol.11 (2013) pp.51-58.
 - 35) H.Sato: Bulletin of the Faculty of Education & Human Science University of Yamanashi, Vol.11 (2013) pp. 59-66.
 - 36) H.Sato: Bulletin of the Faculty of Education & Human Science University of Yamanashi, Vol.15 (2014) pp. 301-308.
 - 37) H.Sato: Bulletin of the Faculty of Education & Human Science University of Yamanashi, Vol.15 (2014) pp. 309-316.
 - 38) H.Sato: Bulletin of the Faculty of Education & Human Science University of Yamanashi, Vol.16 (2015) pp.195-202.
 - 39) H.Sato: Bulletin of the Faculty of Education & Human Science University of Yamanashi, Vol.16 (2015) pp. 203-210.