

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 の効果 I

Effects of Ti Addition on Structure and Magnetic Properties of Pr-Fe-B  
Nanocomposite Magnets in a Pr-poor Composition Range, Part 1

佐藤 博  
SATO Hiroshi

# 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 の効果 I

## Effects of Ti Addition on Structure and Magnetic Properties of Pr-Fe-B Nanocomposite Magnets in a Pr-poor Composition Range, Part 1

佐藤 博  
SATO Hiroshi

**要旨：**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 (T T T) 線図が有用であるのと同様に、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。本研究では、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、 $\text{Pr}_6\text{Fe}_{79}\text{B}_{15}$ においてTiを11at.%添加し、アモルファス相、 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相、 $\alpha\text{Fe}$ 相、 $\text{Fe}_3\text{B}$ 相等のT T T線図を作成し、磁気特性との関係を検討し、Tiの効果をもとめた。その結果、Tiを添加すると磁化は小さくなるが、620°C等温加熱保持時間の11%、13% Ti添加では保磁力が小さいが、660°Cより700°C等温加熱保持時間というように温度を上げて行くと保磁力は大きくなり $\text{Pr}_6\text{Fe}_{66}\text{Ti}_{13}\text{B}_{15}$ 、700°C、1秒間で最大9850 Oeになった。

### 1. はじめに

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 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、 $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ 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 $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ 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<sup>1)-21)</sup>。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、 $\alpha\text{Fe}$ 相または $\text{Fe}_3\text{B}$ とのコンポジット化により磁石の飽和磁化を高め、 $\alpha\text{Fe}$ 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 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 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 (T T T) 線図が有用であるのと同様に、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 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{18.5}$ および $\text{Nd}_6\text{Fe}_{79}\text{B}_{15}$ 組成において、アモルファス相、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、 $\alpha\text{Fe}$ 相、 $\text{Fe}_3\text{B}$ 相等のT T T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T T T線図を作成し、磁気特性との関係を検討した。その結果、 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{18.5}$ 組成において、1at.%Cuを添加することで、 $\text{Fe}_3\text{B}$ および $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の析出温度が下がることがわかった<sup>22)</sup>。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 $\text{Fe}_3\text{B}$ および $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 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がわかった<sup>23)</sup>。しかし $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{18.5}$ より $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77.3}\text{Cu}_{0.2}\text{B}_{18.5}$ の保磁力は小さくなった。また $\text{Nd}_6\text{Fe}_{79}\text{B}_{15}$ 組成において、Cuを1at.%添加することで、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ 相、 $\text{Fe}_3\text{B}$ および $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の析出温度が下がり、保磁力1000 Oeの範囲が広がる<sup>24)</sup>。また、Cuを0.2at.%添加することで、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ 相、 $\text{Fe}_3\text{B}$ および $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 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<sup>25)</sup>。Nd<sub>4</sub>Fe<sub>77.5</sub>B<sub>18.5</sub>組成において、Coを5 at.%添加することで、Fe<sub>3</sub>B相およびNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B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<sup>26)</sup>。Nd<sub>4</sub>Fe<sub>77.5</sub>B<sub>18.5</sub>において、Crを5 at.%添加することで、Fe<sub>3</sub>B相およびNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B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の領域は大きく拡がることわかった<sup>27)</sup>。Nd<sub>4</sub>Fe<sub>67.5</sub>Co<sub>5</sub>Cr<sub>5</sub>B<sub>18.5</sub>組成において、CrとCoをそれぞれ5 at.%添加することで、Fe<sub>3</sub>B相およびNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B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の領域は大きく拡がることわかった<sup>28)</sup>。Nd<sub>4</sub>Fe<sub>77.5</sub>B<sub>18.5</sub>において、Crを5 at.%添加することで、Fe<sub>3</sub>B相およびNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B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の領域は大きく拡がることわかった<sup>27)</sup>。Nd<sub>4</sub>Fe<sub>67.5</sub>Co<sub>5</sub>Cr<sub>5</sub>B<sub>18.5</sub>組成において、CrとCoをそれぞれ5 at.%添加することで、Fe<sub>3</sub>B相およびNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B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の領域は大きく拡がることわかった<sup>28)</sup>。Nd<sub>6</sub>Fe<sub>79</sub>B<sub>15</sub>組成において、Tiを3、4、5 at.%添加することで、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>23</sub>B<sub>3</sub>相、Fe<sub>3</sub>B相およびNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B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わかった<sup>29)-34)</sup>。Nd<sub>4</sub>Fe<sub>77.5</sub>B<sub>18.5</sub>においてTiを0、5、7、9、11、13 at.%添加し、析出相と磁気特性との関係を検討した<sup>42), 44)</sup>。Nd<sub>4</sub>Fe<sub>77.5</sub>B<sub>18.5</sub>においてNbを0.5、1.0、1.5、2.0 at.%、Tiを0、5、7、9、11、13 at.%添加し、析出相と磁気特性との関係を検討した<sup>35), 37), 39), 46), 48)</sup>。さらにPr<sub>4</sub>Fe<sub>77.5</sub>B<sub>18.5</sub>においてNbを0.5、1.0、1.5、2.0 at.%、Tiを0、5、7、9、11、13 at.%添加し、結晶相と磁気特性との関係を検討した<sup>36), 38), 40), 41), 43), 45), 47)</sup>。

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、Pr<sub>6</sub>Fe<sub>79</sub>B<sub>15</sub>においてTiを0~13 at.%まで添加し、アモルファス相、Pr<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相、αFe相、Fe<sub>3</sub>B相等と磁気特性との関係を検討し、Tiの効果をまとめた。

## 2. 実験方法

Pr、Fe、Ti、Bまたはフェロボロン (Fe-B合金) を所定の成分になるように秤量し、アーク炉で不活性気体雰囲気中にて溶解し、母合金を作製した。合金組成は、Pr<sub>6</sub>Fe<sub>79</sub>B<sub>15</sub>、Pr<sub>6</sub>Fe<sub>77</sub>Ti<sub>2</sub>B<sub>15</sub>、Pr<sub>6</sub>Fe<sub>74</sub>Ti<sub>5</sub>B<sub>15</sub>、Pr<sub>6</sub>Fe<sub>72</sub>Ti<sub>7</sub>B<sub>15</sub>、Pr<sub>6</sub>Fe<sub>70</sub>Ti<sub>9</sub>B<sub>15</sub>、Pr<sub>6</sub>Fe<sub>68</sub>Ti<sub>11</sub>B<sub>15</sub>、Pr<sub>6</sub>Fe<sub>66</sub>Ti<sub>13</sub>B<sub>15</sub>であった。Pr<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相とFe<sub>3</sub>B相の化合物組成を結んだ線上よりFeが多い側で、初晶面がFe相と液相になるようにPr<sub>6</sub>Fe<sub>79</sub>B<sub>15</sub>組成を選んだ。得られた母合金から1~2gを切り出し、石英ノズル中で溶融させ、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φ0.5mm、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

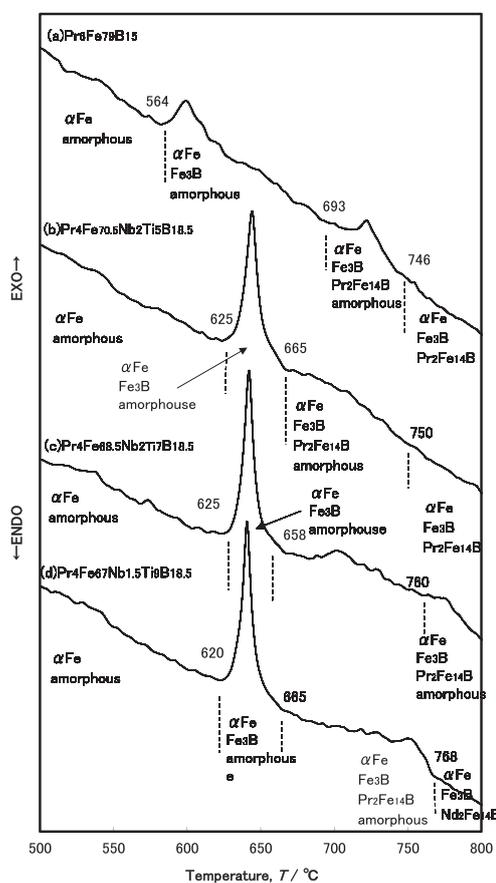


図1 DTA 曲線図

ファス相から  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相、 $\alpha\text{Fe}$  相、 $\text{Fe}_3\text{B}$  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ので、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  $\text{Pr}_6\text{Fe}_{79}\text{B}_{15}$ 、(b)は  $\text{Pr}_6\text{Fe}_{74}\text{Ti}_5\text{B}_{15}$ 、(c)は  $\text{Pr}_6\text{Fe}_{72}\text{Ti}_7\text{B}_{15}$ 、(d)は  $\text{Pr}_6\text{Fe}_{70}\text{Ti}_9\text{B}_{15}$  を示す。(a)から(d)まで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現れている。DTA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)から(d)では第1の発熱ピークの始まる  $584, 625, 625, 620^\circ\text{C}$  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の発熱ピーク開始温度以上で、 $\text{Fe}_3\text{B}$  相が結晶化した。第2の発熱ピーク開始温度  $693, 665, 658, 665^\circ\text{C}$  以上で  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相が結晶化した。

#### 3-2 熱処理による析出相

図2に  $\text{Pr}_6\text{Fe}_{79}\text{B}_{15}$  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。 $580^\circ\text{C}$  から  $620^\circ\text{C}$  まで加熱した試料の回折パターンには、 $\alpha\text{Fe}$  相のピークが大きく現れた。 $660^\circ\text{C}$  から  $780^\circ\text{C}$  まで加熱した試料の回折パターンには、 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相、 $\text{Fe}_3\text{B}$  相および  $\alpha\text{Fe}$  相の3相のパターンが共存した。図3に  $\text{Pr}_6\text{Fe}_{79}\text{B}_{15}$  の  $620^\circ\text{C}$  等温加熱保持時間とX線回折パターンを示す。1秒から3分間保持した試料

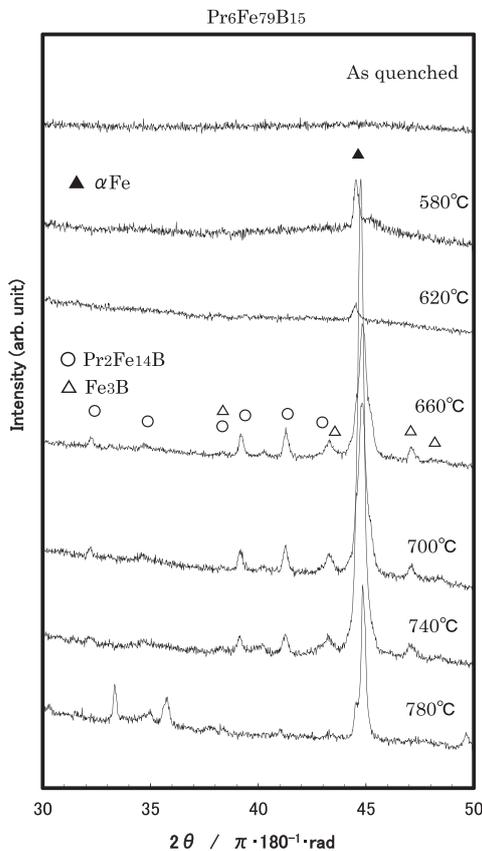


図2 1分間等時加熱した  $\text{Pr}_6\text{Fe}_{79}\text{B}_{15}$  組成のX線回折パターン

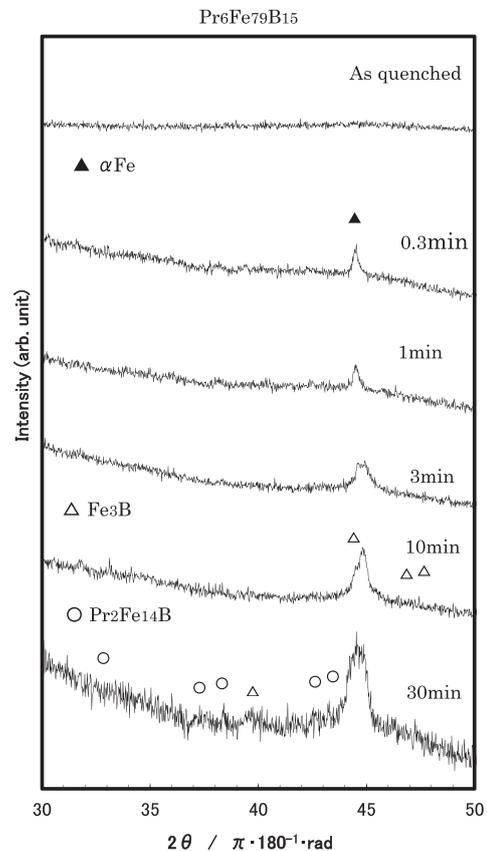


図3  $620^\circ\text{C}$  等温加熱した  $\text{Pr}_6\text{Fe}_{79}\text{B}_{15}$  組成のX線回折パターン

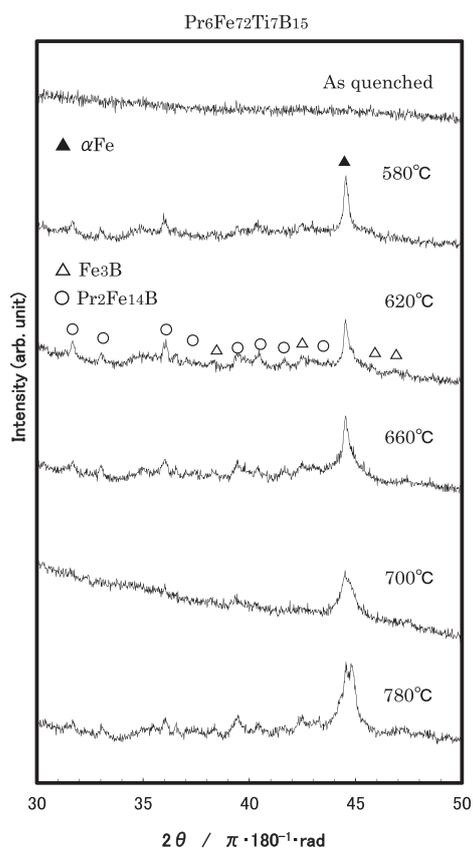


図4 1分間等時加熱した  $\text{Pr}_6\text{Fe}_{77}\text{Ti}_7\text{B}_{15}$  組成の X線回折パターン

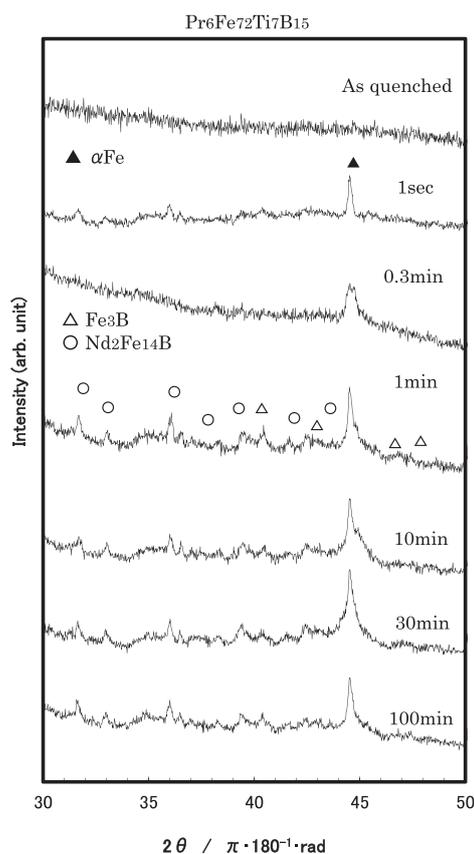


図5 620°C等温加熱した  $\text{Pr}_6\text{Fe}_{68}\text{Nb}_{0.5}\text{Ti}_9\text{B}_{18.5}$  組成の X線回折パターン

の回折パターンには、 $\alpha\text{Fe}$ 相のピークが大きく現れた。さらに10分間保持した試料の回折パターンには、 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相、 $\text{Fe}_3\text{B}$ 相および $\alpha\text{Fe}$ 相の3相のパターンが共存した。

図4に $\text{Pr}_6\text{Fe}_{72}\text{Ti}_7\text{B}_{15}$ 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、小さい $\alpha\text{Fe}$ 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、 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、 $\text{Fe}_3\text{B}$ 相および $\alpha\text{Fe}$ 相の3相のパターンが共存した。図5に $\text{Pr}_6\text{Fe}_{72}\text{Ti}_7\text{B}_{15}$ 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、 $\alpha\text{Fe}$ 相のピークが現れた。1分から100分間保持した試料の回折パターンには、 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相、 $\text{Fe}_3\text{B}$ 相および $\alpha\text{Fe}$ 相の3相のパターンが共存した。

### 3-3. 磁気特性

$\text{Pr}_6\text{Fe}_{79}\text{B}_{15}$ 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)は急冷したままの試料である。磁化および保磁力は95emu/g、40 Oeであった。(b)は740°Cで0.3分間熱処理をした試料である。磁化および保磁力は103emu/g、340 Oeであった。保磁力は小さかった。

$\text{Pr}_6\text{Fe}_{66}\text{Ti}_{13}\text{B}_{15}$ のVSM測定で得られた代表的な磁気履歴曲線を図7の(a)、(b)に示す。(a)は急冷したままの試料である。磁化および保磁力は88emu/g、210 Oeであった。(b)は700°Cで1秒間熱処理をした試料である。磁化および保磁力は61emu/g、9850 Oeであった。 $\text{Pr}_6\text{Fe}_{79}\text{B}_{15}$ の磁化より $\text{Pr}_6\text{Fe}_{66}\text{Ti}_{13}\text{B}_{15}$ の磁化は小さくなっている。保磁力は $\text{Pr}_6\text{Fe}_{79}\text{B}_{15}$ より $\text{Pr}_6\text{Fe}_{66}\text{Ti}_{13}\text{B}_{15}$ の方がとても大きくなっている。

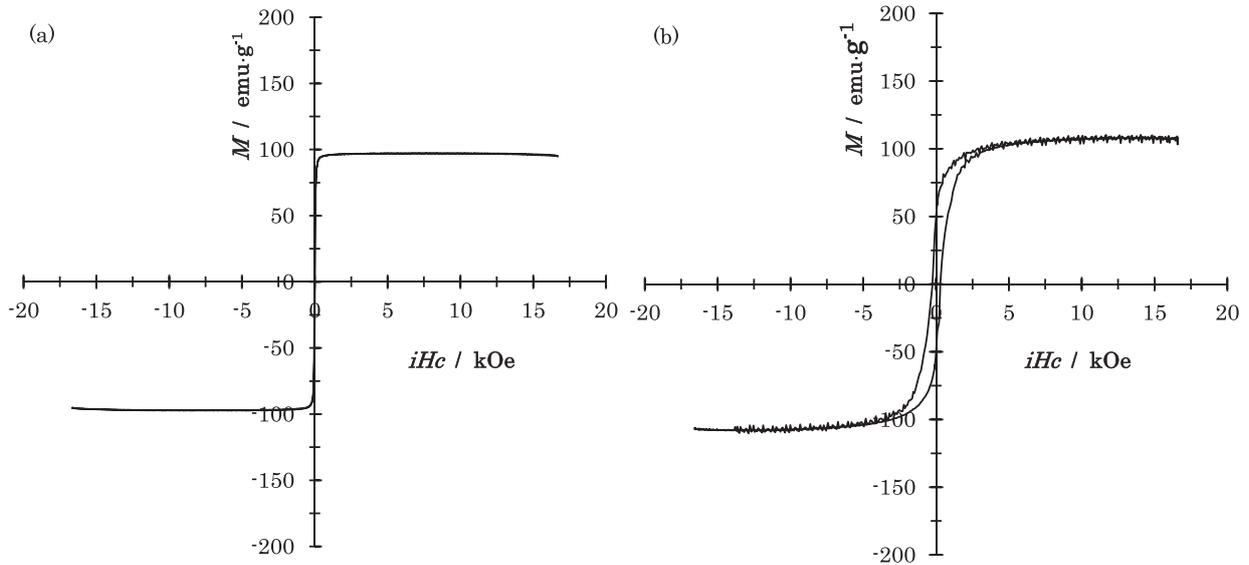
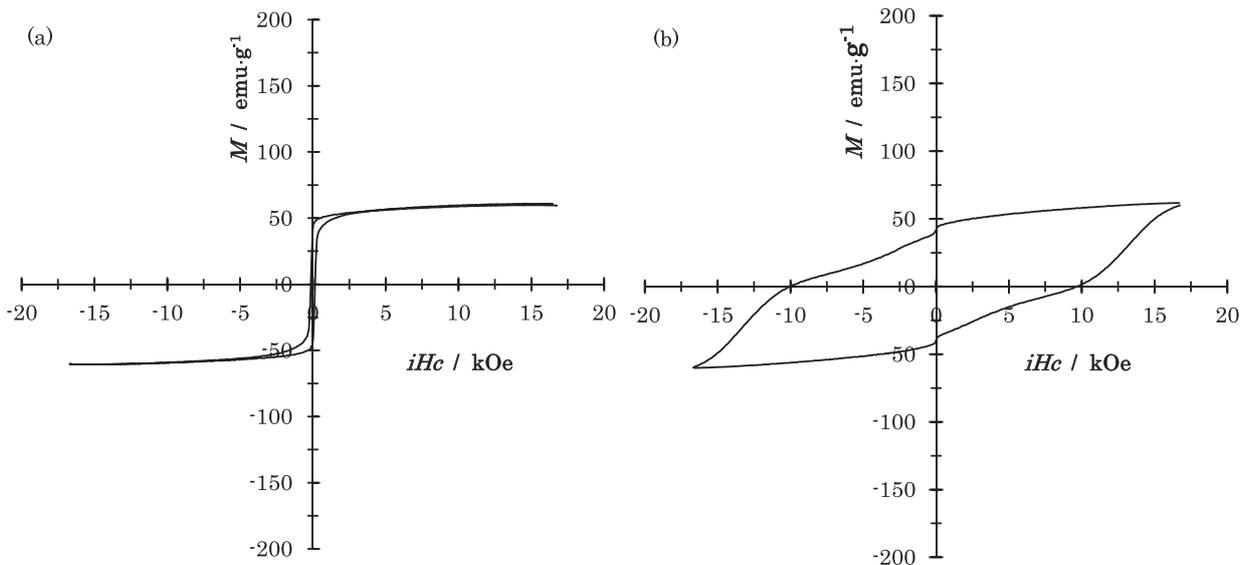
図6 磁気履歴曲線  $\text{Pr}_6\text{Fe}_{79}\text{B}_{15}$  (a) as-quenched, (b) 740°C, 0.3 min,図7 磁気履歴曲線  $\text{Pr}_6\text{Fe}_{66}\text{Ti}_{13}\text{B}_{15}$  (a) as-quenched, (b) 700°C, 1 sec

図8に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。(a)に示すように磁化は、保持温度が増加すると $\text{Pr}_6\text{Fe}_{79}\text{B}_{15}$ は減少した。 $\text{Pr}_6\text{Fe}_{76}\text{Ti}_3\text{B}_{15}$ 、 $\text{Pr}_6\text{Fe}_{74}\text{Ti}_5\text{B}_{15}$ 、 $\text{Pr}_6\text{Fe}_{72}\text{Ti}_7\text{B}_{15}$ 、 $\text{Pr}_6\text{Fe}_{70}\text{Ti}_9\text{B}_{15}$ 、 $\text{Pr}_6\text{Fe}_{68}\text{Ti}_{11}\text{B}_{18.5}$ の磁化は、少しばらつきはあるがほぼ一定になった。(b)に示すように保磁力は、 $\text{Pr}_6\text{Fe}_{79}\text{B}_{15}$ と $\text{Pr}_6\text{Fe}_{76}\text{Ti}_3\text{B}_{15}$ は温度が上がっても $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の結晶化が少ないのか小さかった。 $\text{Pr}_6\text{Fe}_{76}\text{Ti}_3\text{B}_{15}$ は保磁力が330 Oe以下と小さい。 $\text{Pr}_6\text{Fe}_{74}\text{Ti}_5\text{B}_{15}$ 、 $\text{Pr}_6\text{Fe}_{72}\text{Ti}_7\text{B}_{15}$ 、 $\text{Pr}_6\text{Fe}_{70}\text{Ti}_9\text{B}_{15}$ 、 $\text{Pr}_6\text{Fe}_{68}\text{Ti}_{11}\text{B}_{15}$ 、 $\text{Pr}_6\text{Fe}_{66}\text{Ti}_{13}\text{B}_{15}$ の試料の保磁力は、620°Cで $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相が結晶化するために大きくなり、620°Cで約700°Cまで増加し、さらに高温では減少した。 $\text{Pr}_6\text{Fe}_{60}\text{Ti}_{13}\text{B}_{15}$ 、700°Cで最高9780 Oeになった。図9に各試料の620°C等温加熱保持時間と磁気特性を示す。(a)に示すように各試料とも時間が長くなるにつれて磁化は減少した。Tiが多くなるにつれて磁化は小さくなった。(b)に示すように $\text{Pr}_6\text{Fe}_{79}\text{B}_{15}$ と $\text{Pr}_6\text{Fe}_{76}\text{Ti}_3\text{B}_{15}$

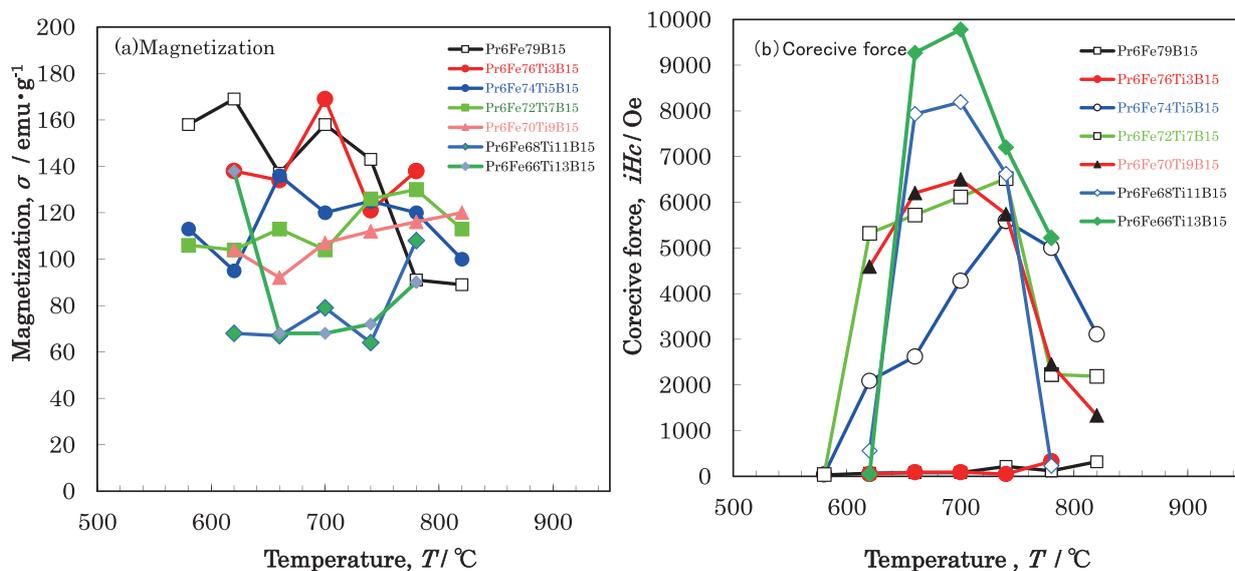


図8 熱処理温度と磁気特性 保持時間：1min (a) 磁化 (b) 保磁力

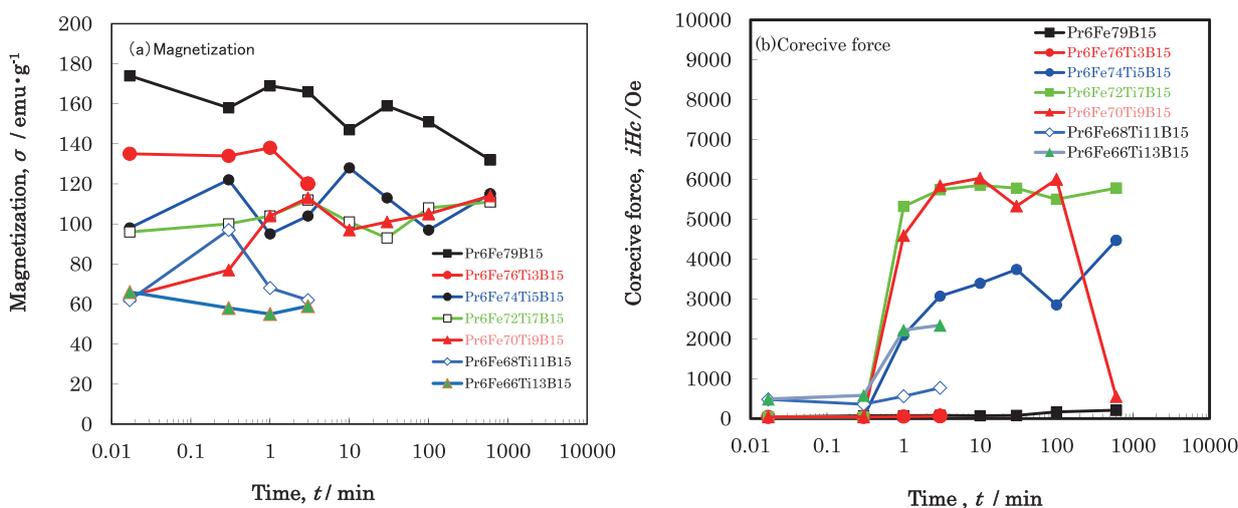


図9 熱処理時間と磁気特性 保持時間：620 $^{\circ}\text{C}$  (a) 磁化 (b) 保磁力

は保磁力が210 Oe以下と小さい。Pr<sub>6</sub>Fe<sub>72</sub>Ti<sub>7</sub>B<sub>15</sub>、Pr<sub>6</sub>Fe<sub>70</sub>Ti<sub>9</sub>B<sub>15</sub>、Pr<sub>6</sub>Fe<sub>68</sub>Ti<sub>11</sub>B<sub>18.5</sub>の保磁力は0.3分間まで小さいが1分間から増加した。Tiが増加すると保磁力は大きくなり、Pr<sub>6</sub>Fe<sub>70</sub>Ti<sub>9</sub>B<sub>15</sub>、10分間で最大6030 Oeになった。

図10に試料の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秒間とした。(a)に示すように磁化はTi増加により減少した。(b)に示すように保磁力は620 $^{\circ}\text{C}$ と660 $^{\circ}\text{C}$ では、Tiが9%までは時間が長くなってでも保磁力は小さいがTiが11%、13%になると大きくなった。700 $^{\circ}\text{C}$ では、Tiが9%までは小さいがTiが11%、13%になると保磁力は大きくなり、13%で最大9850 Oeになった。740 $^{\circ}\text{C}$ と780 $^{\circ}\text{C}$ では、Tiが5%から保磁力は大きくなり、さらにTiが増えると増加した。820 $^{\circ}\text{C}$ では、Tiが5%で保磁力は大きくなり、さらにTiが増えると減少した。

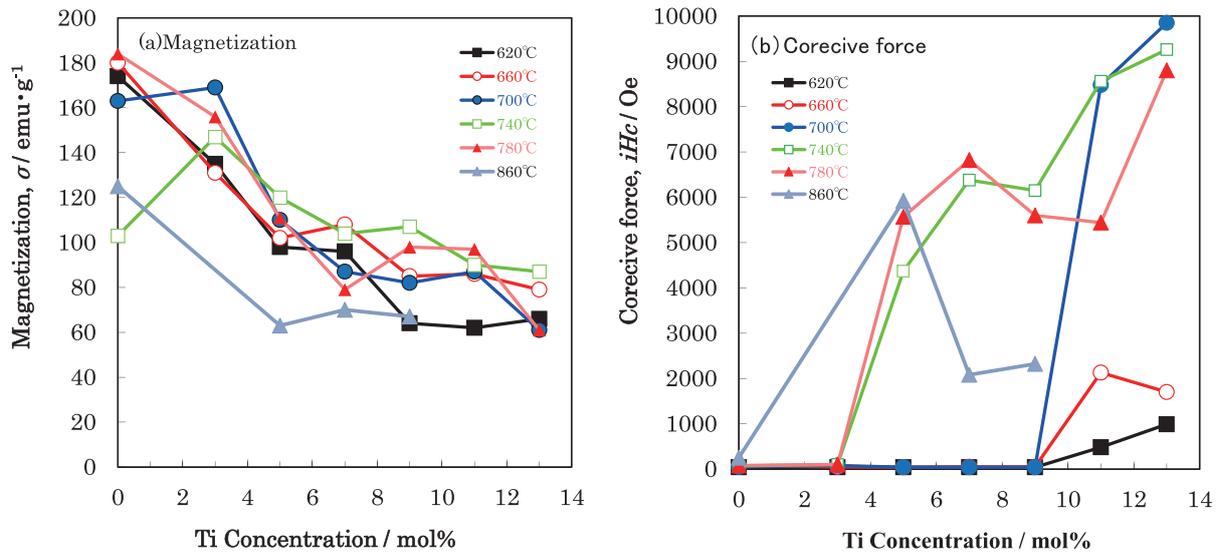


図 10 熱処理温度とTi量における磁気特性 保持時間：1sec (a) 磁化 (b) 保磁力

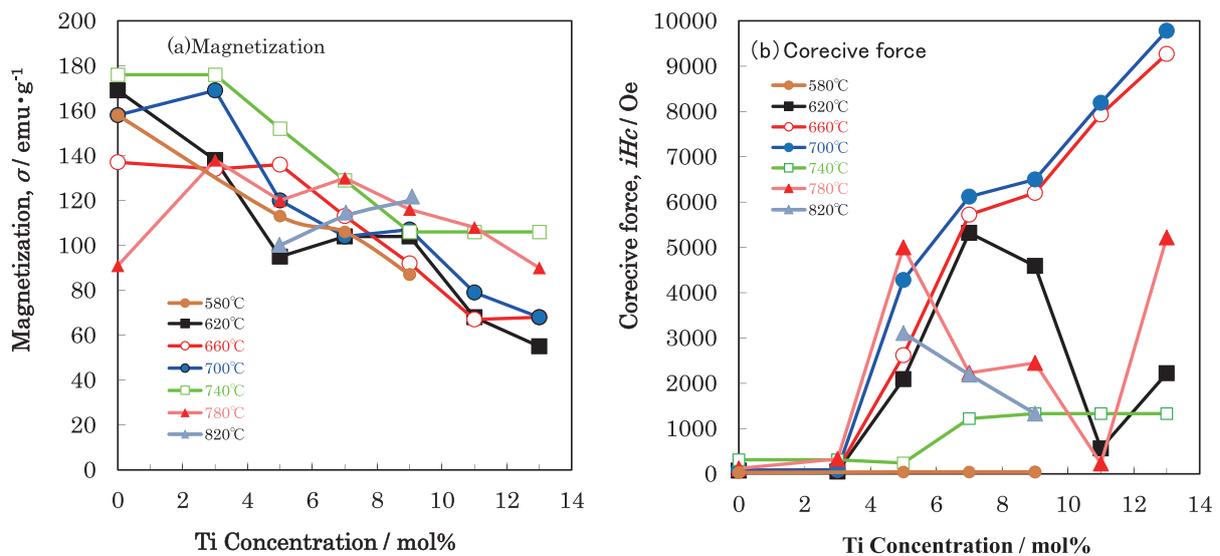


図 11 熱処理温度とTi量における磁気特性 保持時間：1min (a) 磁化 (b) 保磁力

図 11 に試料の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。(a) に示すように磁化は Ti 増加により減少した。(b) に示すように保磁力は 580°C では、時間が長くなっても小さい。その他の試料は 620°C 以上で Ti が増加すると大きくなり、620°C と 700°C はさらに増加して Ti が 13% で最大 9780 Oe になった。その他の保持温度では、Ti が 5 から 7% で保磁力は小さくなった。

図 12 に試料の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 3 分間とした。(a) に示すように磁化は Ti 増加により減少した。保持時間 1 秒、1 分、3 分間ともに同じような傾向を示した。(b) に示すように 620°C、740°C、780°C では、Ti が 5% 前後で保磁力は大きくなり 7% で最大になりさらに Ti が増加すると減少し、13% でまた増加した。なぜ増加するのかは検討中である。660°C では、Ti が 5% で大きくなり、さらに Ti が増えると増加し、13% で最大 9330 Oe になった。700°C では、Ti が 5% で保磁力は最大 8480 Oe となり、さらに Ti が増えると減少した。

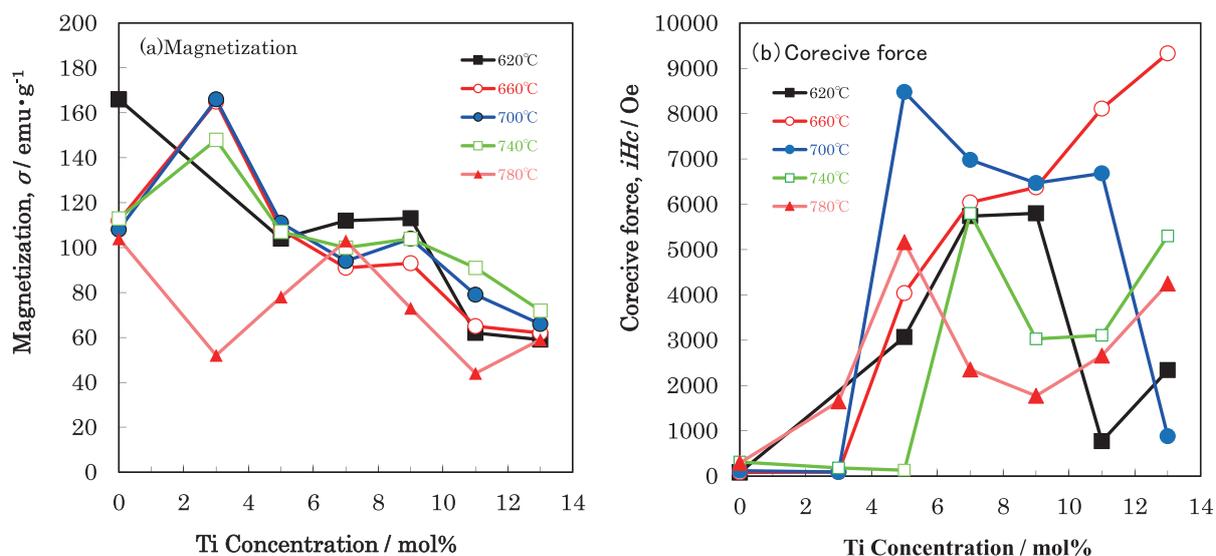


図12 熱処理温度とTi量における磁気特性 保持時間：3min (a) 磁化 (b) 保磁力

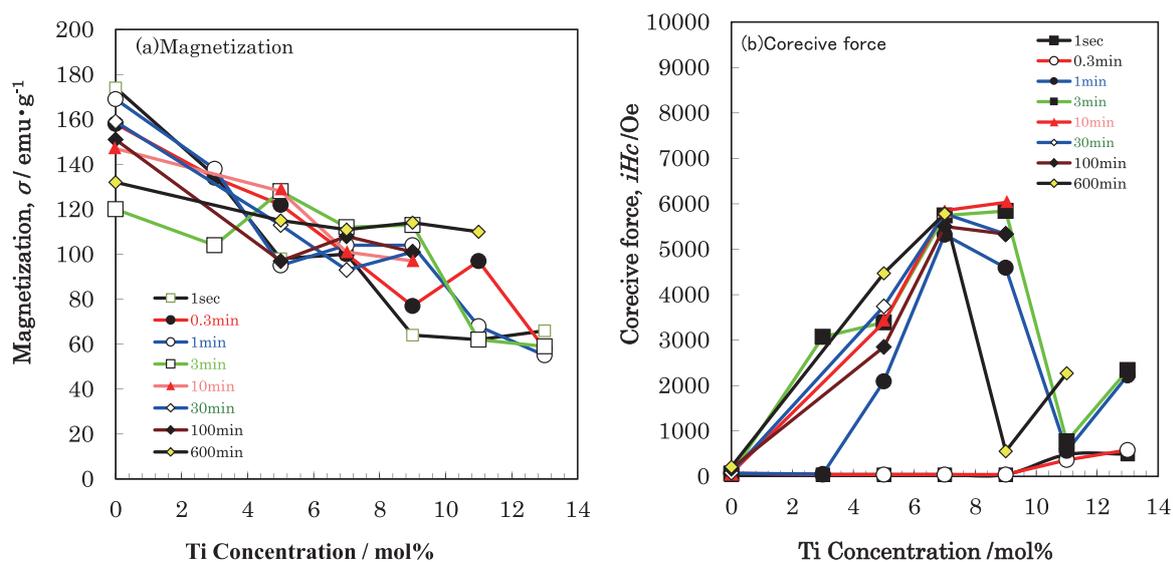


図13 熱処理時間とTi量における磁気特性 保持温度：620°C (a) 磁化 (b) 保磁力

図13に各試料の620°C等温加熱保持時間とTi量における磁気特性を示す。(a)に示すように磁化はすべてTiが増加すると減少した。(b)に示すようにPr<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相が結晶化し始める1分間より長時間になると大きくなり、また、Tiの増加とともに大きくなり、11%になると小さくなった。

図14に各試料の660°C等温加熱保持時間とTi量における磁気特性を示す。(a)に示すように磁化はすべてTiが増加すると減少した。(b)に示すように1秒間では9%まで保磁力は小さいが、11%と13%ではそれぞれ8610 Oe、9360 Oeと大きくなった。その他の試料はPr<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相が結晶化し始める0.3分間より長時間になると大きくなり、また、Tiの増加とともに大きくなり、13%で最大になった。

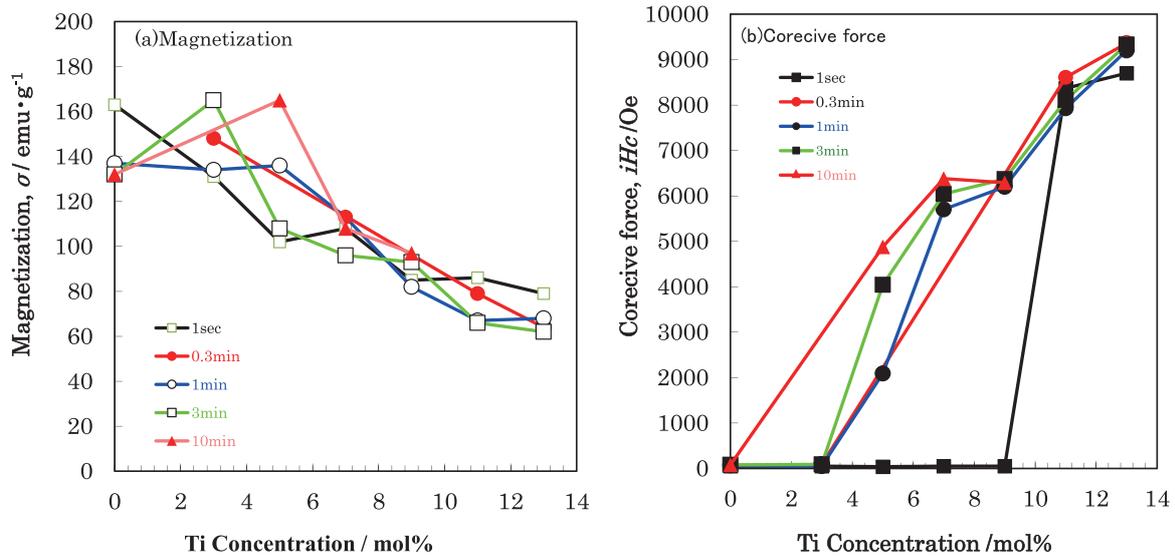


図 14 熱処理時間とTi量における磁気特性 保持温度：660°C (a) 磁化 (b) 保磁力

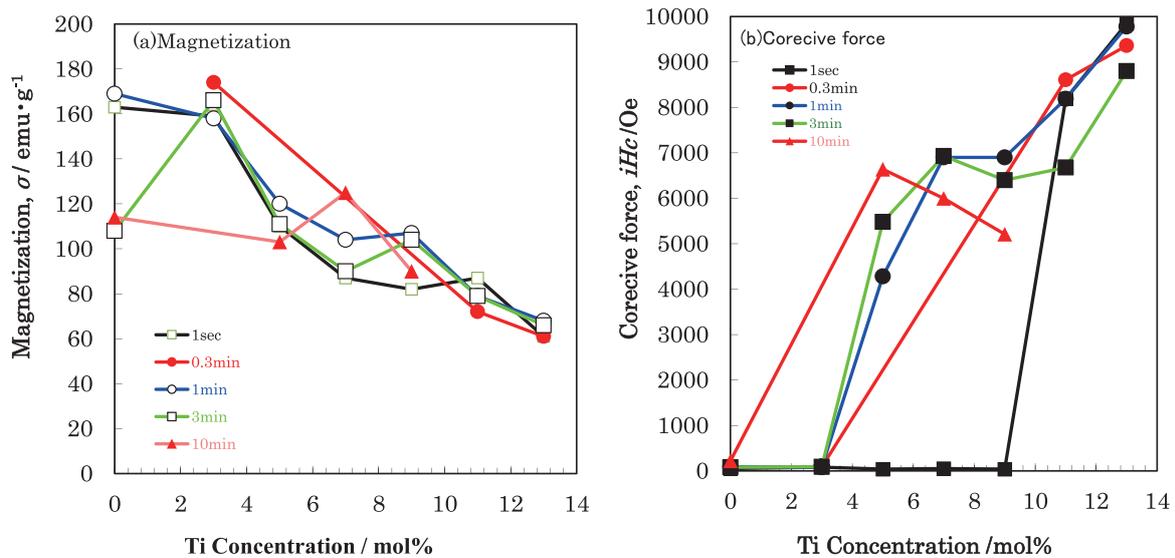


図 15 熱処理時間とTi量における磁気特性 保持温度：700°C (a) 磁化 (b) 保磁力

図 15 に各試料の 700°C 等温加熱保持時間と Ti 量における磁気特性を示す。(a) に示すように磁化はすべて Ti が増加すると減少した。(b) に示すように 1 秒間では 9% まで保磁力は小さいが、11% と 13% ではそれぞれ 8190 Oe、9850 Oe と大きくなった。その他の試料は  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相が結晶化し始める 0.3 分間より長時間になると大きくなり、また、Ti の増加とともに大きくなり、13% で最大になった。

620°C 等温加熱保持時間の 11%、13% Ti 添加では保磁力が小さいが、660°C より 700°C 等温加熱保持時間というように温度を上げて行くと保磁力は大きくなり最大 9850 Oe となった。しかし磁化は 61  $\text{emu/g}$  と小さくなった。

#### 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、 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{79}\text{B}_{15}$ において、Tiを0から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、 $\text{Fe}_3\text{B}$ 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、 $620^\circ\text{C}$ 等温加熱保持時間の11%、13% Ti添加では保磁力が小さいが、 $660^\circ\text{C}$ より $700^\circ\text{C}$ 等温加熱保持時間というように温度を上げて行くと保磁力は大きくなり、 $\text{Pr}_6\text{Fe}_{66}\text{Ti}_{13}\text{B}_{15}$ 、 $700^\circ\text{C}$ 、1秒間で最大9850 Oeになった。

#### 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. Hirosawa. *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 and S.Ikubo: Bulletin of the Faculty of Education & Human Science University of Yamanashi, Vol.11(2013) pp.59-66.
- 36) H.Sato and T.Nagai: Bulletin of the Faculty of Education & Human Science University of Yamanashi, Vol.11 (2014) pp.301-308.
- 37) H.Sato and K.Ogi: Bulletin of the Faculty of Education & Human Science University of Yamanashi, Vol.11 (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.
- 40) H.Sato: Bulletin of the Faculty of Education & Human Sciences The University of Yamanashi, Vol.25 (2017) pp.201-208.
- 41) H.Sato: Bulletin of the Faculty of Education & Human Sciences The University of Yamanashi, Vol.26 (2018) pp.165-172.
- 42) H.Sato: Bulletin of the Faculty of Education & Human Sciences The University of Yamanashi, Vol.26 (2018) pp.173-180.
- 43) H.Sato: Bulletin of the Faculty of Education & Human Sciences The University of Yamanashi, Vol.27 (2018) pp.115-126.
- 44) H.Sato: Bulletin of the Faculty of Education & Human Sciences The University of Yamanashi, Vol.27 (2018) pp.127-138.
- 45) H.Sato: Bulletin of the Faculty of Education & Human Sciences The University of Yamanashi, Vol.28 (2019) pp.137-147.
- 46) H.Sato: Bulletin of the Faculty of Education & Human Sciences The University of Yamanashi, Vol.28 (2019) pp.149-159.
- 47) H.Sato: Bulletin of the Faculty of Education & Human Sciences The University of Yamanashi, Vol.30 (2019) pp.227-237.

- 
- 48) H.Sato: Bulletin of the Faculty of Education & Human Sciences The University of Yamanashi, Vol.30 (2019)  
pp.239-249.
- 49) H.Sato: Bulletin of the Faculty of Education & Human Sciences The University of Yamanashi, Vol.31 (2020)  
pp.229-311.
- 50) H.Sato: Bulletin of the Faculty of Education & Human Sciences The University of Yamanashi, Vol.31 (2020)  
pp.313-325.