

$\text{Nd}_9\text{Fe}_{73}\text{Ti}_4\text{B}_{14}$ 急冷薄帯の磁気特性

Magnetic Properties of $\text{Nd}_9\text{Fe}_{73}\text{Ti}_4\text{B}_{14}$ Melt-spun Ribbon

佐藤 博
SATO Hiroshi

Nd₉Fe₇₃Ti₄B₁₄ 急冷薄帯の磁気特性

Magnetic Properties of Nd₉Fe₇₃Ti₄B₁₄ Melt-spun Ribbon

佐藤 博

SATO Hiroshi

要旨：急冷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冷凝固と結晶化プロセスの合理的指針を得るために、Nd₉Fe₇₇B₁₄をもとに冷却速度を変化させたNd₉Fe₇₃Ti₄B₁₄薄帯を作成し、アモルファス相、Nd₂Fe₁₄B相、Fe₃B相、αFe相等のT T T線図を作成し、磁気特性との関係を調べた。その結果、Tiを4 at.%添加しロール周速度10m/sで作製することで、Nd₉Fe₇₇B₁₄の結果より保磁力の値は、10000 Oeの領域が広くなり、13000 Oe、14000 Oeの領域が存在した。ロール周速度10m/sで作製したNd₉Fe₇₃Ti₄B₁₄において、700℃、1分間の熱処理で、磁化が77emu/g、保磁力が14020 Oeの値が得られた。

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、αFe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、αFe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、急冷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。そこで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、αFe相、Fe₃B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、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、1500 Oe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の領域は大きく拡がることわかった²⁷⁾。Nd₄Fe_{67.5}Co₅Cr₃B_{18.5}組成において、CrとCoをそれぞれ

れ5 at.%添加することで、 Fe_3B 相および $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 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²⁸⁾。 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{18.5}$ において、Crを5 at.%添加することで、 Fe_3B 相および $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 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²⁷⁾。 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{67.5}\text{Co}_3\text{Cr}_3\text{B}_{18.5}$ 組成において、CrとCoをそれぞれ5 at.%添加することで、 Fe_3B 相および $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 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²⁸⁾。 $\text{Nd}_6\text{Fe}_{79}\text{B}_{15}$ 組成において、Tiを3、4、5 at.%添加することで、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ 相、 Fe_3B 相および $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 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²⁹⁾⁻³⁴⁾。 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{18.5}$ 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^{42), 44)}。 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{18.5}$ 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^{35), 37), 39), 46), 48), 49)}。さらに $\text{Pr}_4\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{18.5}$ においてNbを0.5、1.0、1.5、2.0 at.%、T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^{36), 38), 40), 41), 43), 45), 47), 50)}。

本研究では、ナノコン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、 $\text{Nd}_9\text{Fe}_{77}\text{B}_{14}$ においてTiを4 at.%添加し、急冷速度を変化させアモルファス相、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相、 αFe 相、 Fe_3B 相等のD T A線図を作成し、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

Nd、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 $\text{Nd}_9\text{Fe}_{77}\text{B}_{14}$ 、 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77}\text{Ti}_4\text{B}_{14}$ であった。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10~40m/sで行った。示差熱分析装置 (D T A) 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 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相、 αFe 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 (V S M) により磁気特性を測定した。

3. 実験結果および検討

3-1 急冷した薄帯の結晶化過程

ロール周速度10、20、40m/sにて得られたアモルファス薄帯試料において、加熱によるアモルファスからの結晶化過程を、D T A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D T A曲線を示す。(a)は40m/sで作製し

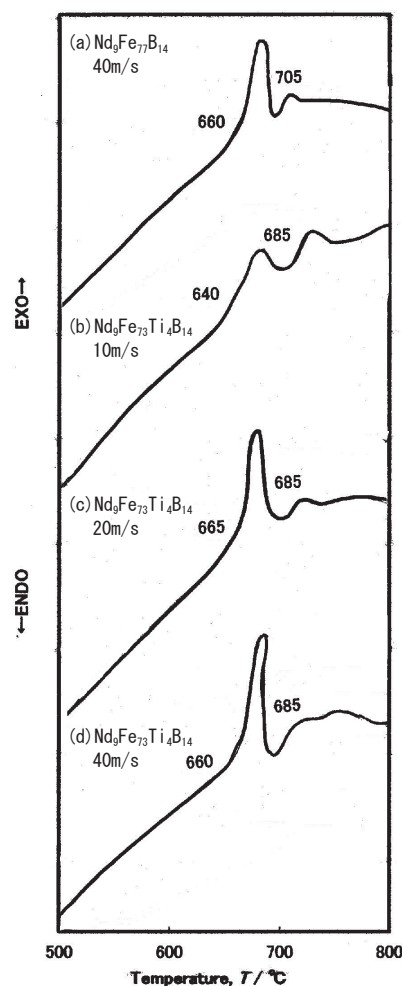


図1 D T A曲線

たNd₉Fe₇₃B₁₄、(b)は10m/sで作製したNd₉Fe₇₃Ti₄B₁₄、(c)は20m/sで作製したNd₉Fe₇₃Ti₄B₁₄、(d)は40m/sで作製したNd₉Fe₇₃Ti₄B₁₄を示す。(a)~(d)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。D A T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660、640、665、680°CまでにαFe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、Fe₃B相が結晶化した。第2の発熱ピーク開始温度705、685、658、685°C以上でNd₂Fe₁₄B相が結晶化した。

3-2 急冷した薄帯のX線回折パターン

図2にロール周速度10、20、40m/sで急冷したままのNd₉Fe₇₃Ti₄B₁₄のX線回折パターンを示す。(a)はロール周速度10m/s薄帯である。結晶のピークまでにはならないが2θが45度付近に細かな乱れがあった。(b)はロール周速度20m/s薄帯である。結晶のピークがないアモルファスになっている。(c)はロール周速度40m/s薄帯である。結晶のピークがないアモルファスになっている。

3-3 急冷した薄帯のヒステリシス曲線

図3に急冷した薄帯のヒステリシス曲線を示す。(a)は40m/sで作製したNd₉Fe₇₃B₁₄である。磁化および保磁力は82emu/g、50 Oeであった。(b)は10m/sで作製したNd₉Fe₇₃Ti₄B₁₄である。磁化および保磁力は100emu/g、310 Oeであった。保磁力が少しあるのは、X線回折パターンで2θが45度付近に細かな乱れはNd₂Fe₁₄B相が微量存在しているせいではないかと考えられる。(c)は20m/sで作製したNd₉Fe₇₃Ti₄B₁₄である。磁化および保磁力は102emu/g、70 Oeであった。(d)は40m/sで作製したNd₉Fe₇₃Ti₄B₁₄を示す。磁化および保磁力は92emu/g70 Oeであった。

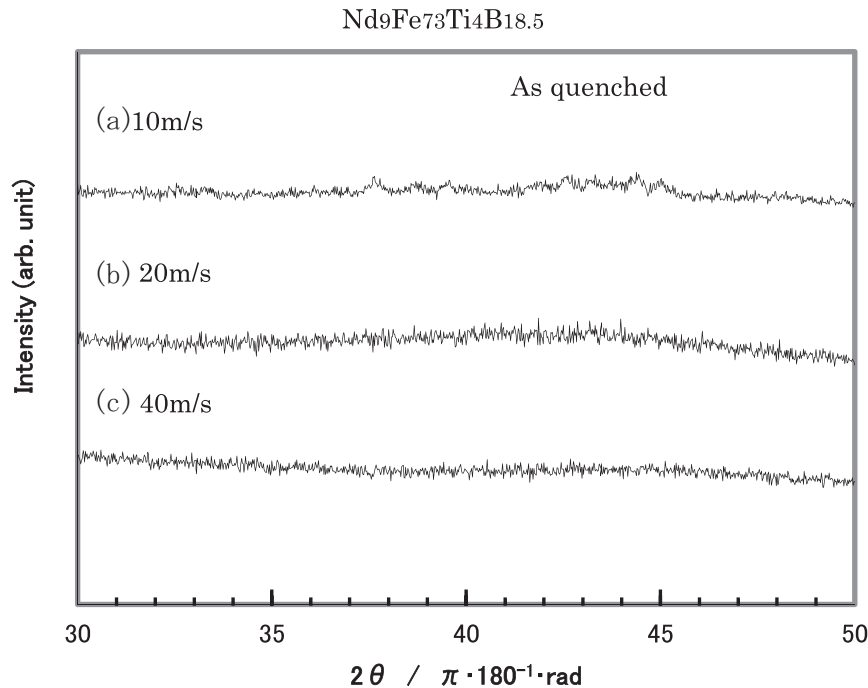


図2 急冷したNd₉Fe₇₃Ti₄B₁₄組成のX線回折パターン

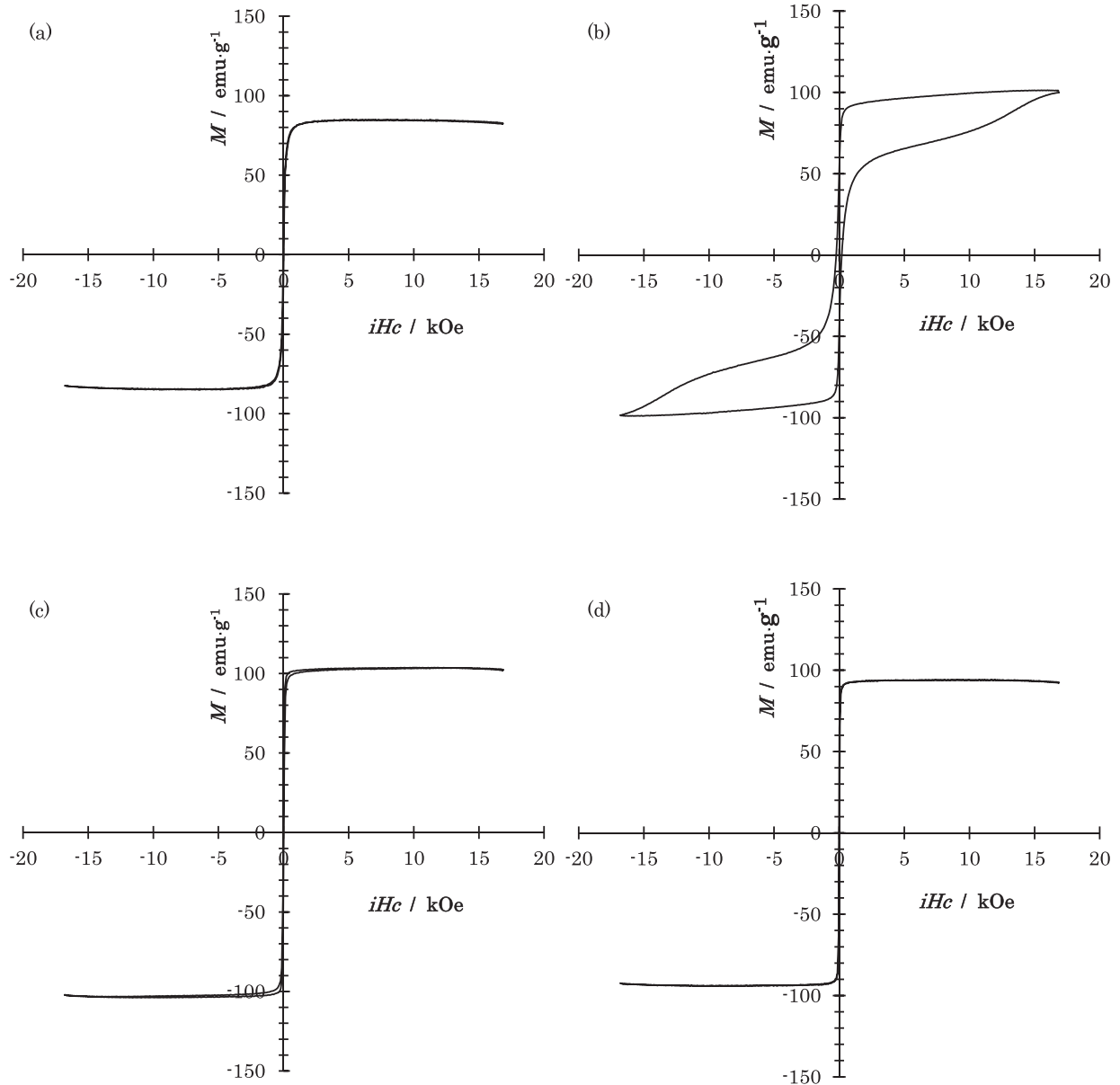


図3 ヒステリシス曲線 (a) $\text{Nd}_9\text{Fe}_{77}\text{B}_{14}$; 40m/s, (b) $\text{Nd}_9\text{Fe}_{73}\text{Ti}_4\text{B}_{14}$; 10m/s, (c) $\text{Nd}_9\text{Fe}_{73}\text{Ti}_4\text{B}_{14}$; 20m/s, (d) $\text{Nd}_9\text{Fe}_{73}\text{Ti}_4\text{B}_{14}$; 40m/s

図4に急冷した $\text{Nd}_9\text{Fe}_{73}\text{Ti}_4\text{B}_{14}$ 薄帯のロール周速度と磁化および保磁力を示す。磁化はロール周速度の値によらずほぼ 100emu/g で一定になった。保磁力はロール周速度は大きくなるにつれて小さくなった。

3-4 TTT線図

熱処理による析出相を調べ、40m/sで作製した $\text{Nd}_9\text{Fe}_{77}\text{B}_{14}$ 、10、20、40m/sで作製した $\text{Nd}_9\text{Fe}_{73}\text{Ti}_4\text{B}_{14}$ のTTT線図を作製した。

$\text{Nd}_9\text{Fe}_{77}\text{B}_{14}$ において、ロール周速度40m/sにて得られたアモルファス薄帯試料から、熱処理条件を変えて作製したTTT線図を図5に示す。図中、縦軸が加熱温度、横軸が保持時間を示し、結晶化した析出相を各記号で示す。 Fe_3B 相が結晶化し始める境界を点線で、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相が結晶化し始める境界を

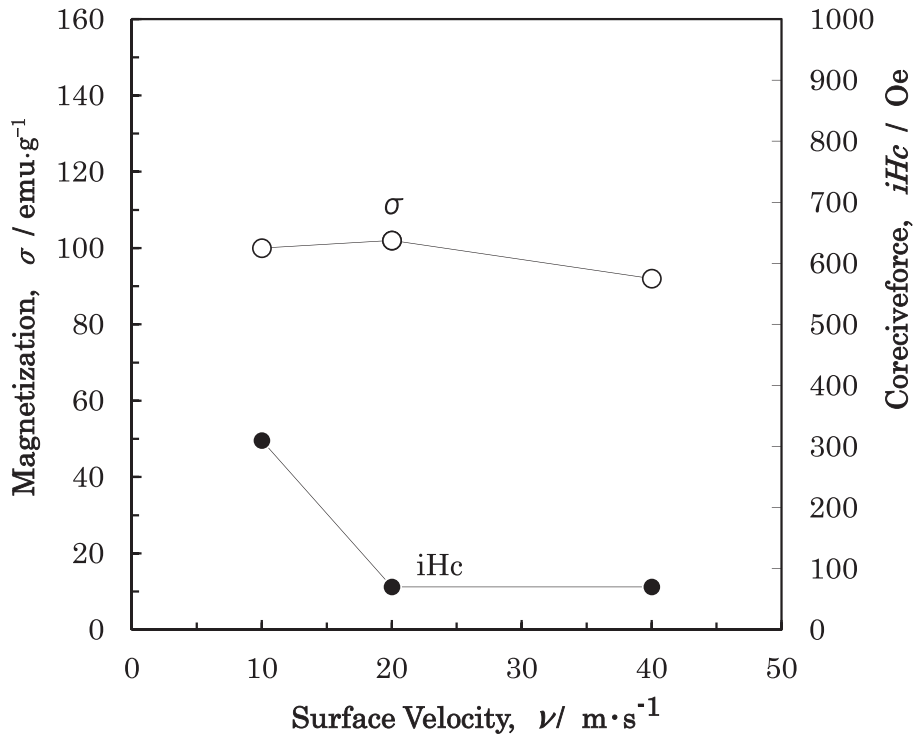


図4 Nd₉Fe₇₃Ti₄B₁₄ のロール表面周速度と磁気特性

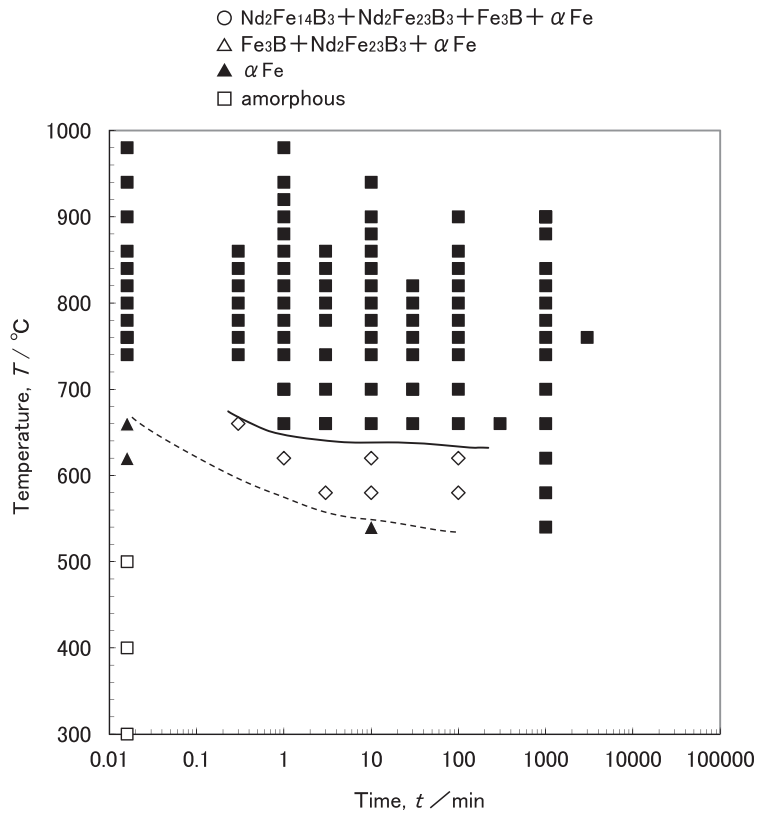


図5 ロール周速度 40m/s で急冷した Nd₉Fe₇₇B₁₄ 組成の TTT 線図

実線で示す。D T Aの結果では、 α Fe相が結晶化する明確な反応が現れていない。図5に示すように500°C以下の低い保持温度、1分間以上の保持時間で α Fe相が結晶化しているが、1秒という短時間では α Fe相が結晶化せずアモルファス相になっている。したがって、この間にアモルファス相から α Fe相が結晶化する境界がある。

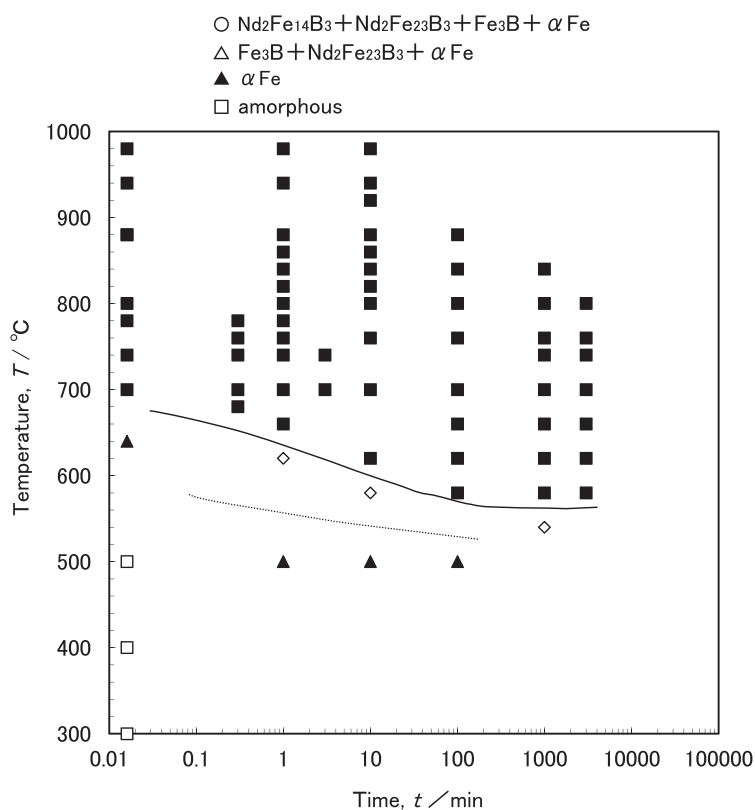


図6 ロール周速度10m/sで急冷した $\text{Nd}_9\text{Fe}_{73}\text{Ti}_4\text{B}_{14}$ 組成のT T T線図

$\text{Nd}_9\text{Fe}_{73}\text{Ti}_4\text{B}_{14}$ において、ロール周速度10m/sにて得られたアモルファス薄帯試料から、熱処理条件を変えて作製したT T T線図を図6に示す。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相が結晶化し始める境界を実線で示す。Tiを4 at.%Ti添加することにより、 Fe_3B 相、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の析出温度領域がやや下がった。

$\text{Nd}_9\text{Fe}_{73}\text{Ti}_4\text{B}_{14}$ において、ロール周速度20m/sにて得られたアモルファス薄帯試料から、熱処理条件を変えて作製したT T T線図を図7に示す。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相が結晶化し始める境界を実線で示す。ロール周速度10m/sにて得られたアモルファス薄帯試料と同様に、 Fe_3B 相、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の析出温度領域になった。

$\text{Nd}_9\text{Fe}_{73}\text{Ti}_4\text{B}_{14}$ において、ロール周速度40m/sにて得られたアモルファス薄帯試料から、熱処理条件を変えて作製したT T T線図を図8に示す。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相が結晶化し始める境界を実線で示す。ロール周速度10m/sと20m/sにて得られたアモルファス薄帯試料より、 Fe_3B 相、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の析出温度領域が上がった。

以上の結果より $\text{Nd}_9\text{Fe}_{73}\text{Ti}_4\text{B}_{14}$ において、ロール周速度を大きくすると $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の析出温度領域が上がった。

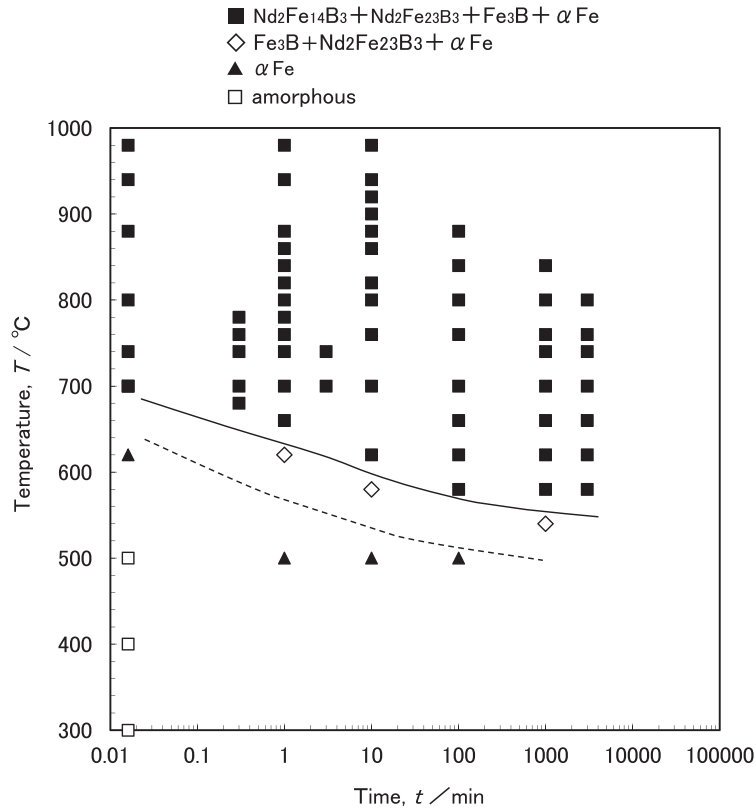


図7 ロール周速度 20m/s で急冷した Nd₉Fe₇₃Ti₄B₁₄ 組成の TTT 線図

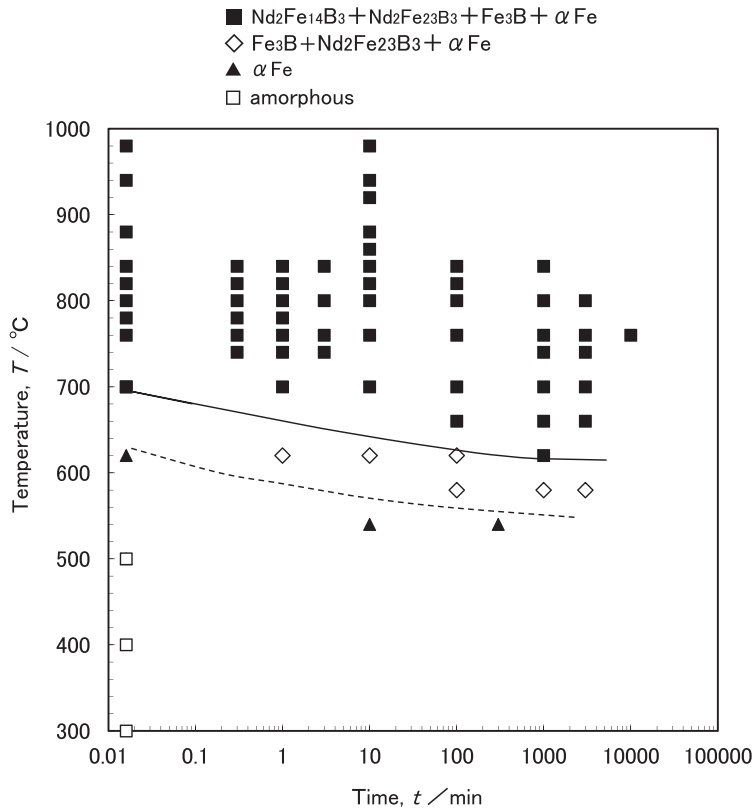


図8 ロール周速度 40m/s で急冷した Nd₉Fe₇₃Ti₄B₁₄ 組成の TTT 線図

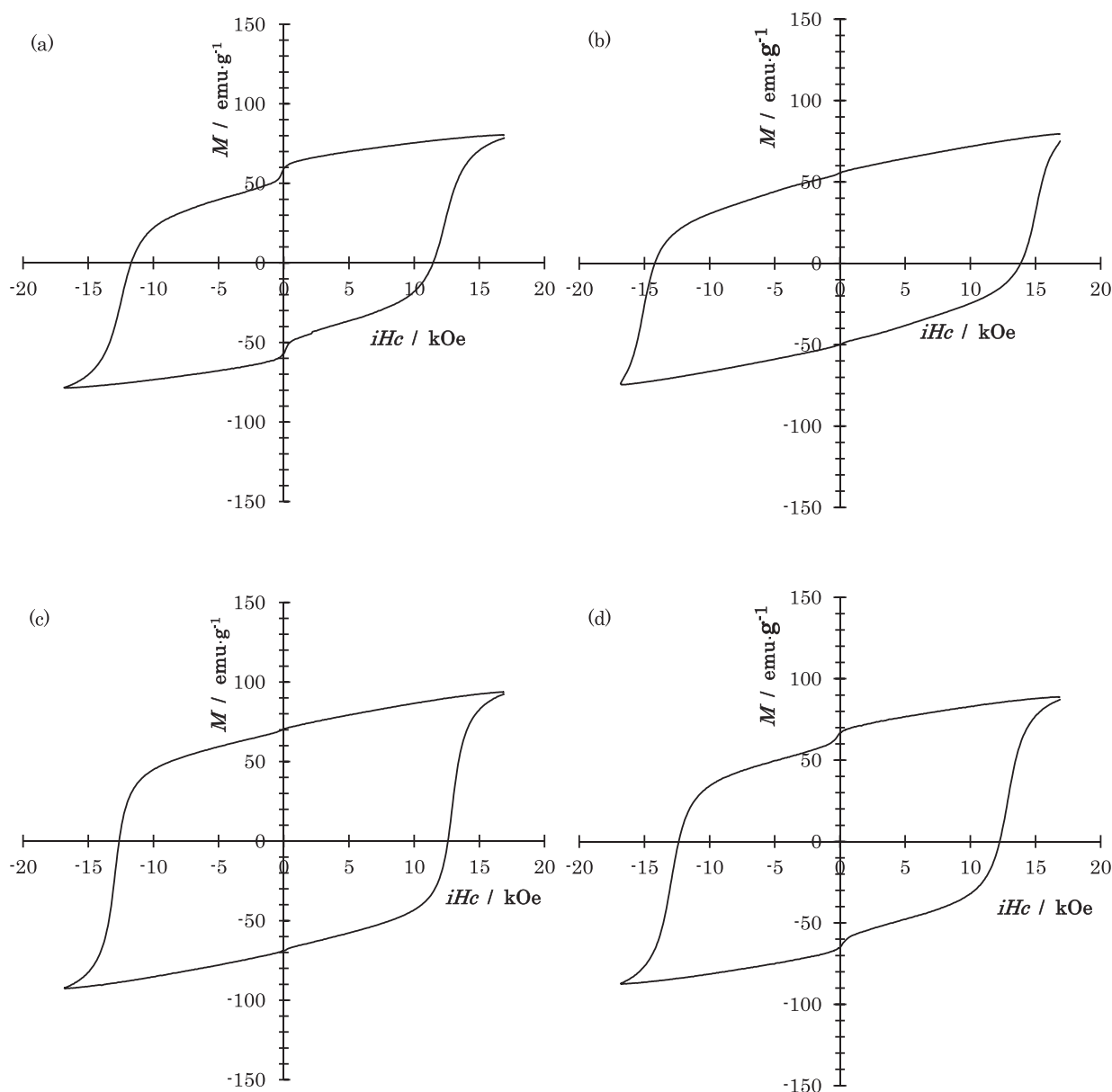


図9 ヒステリシス曲線 (a)Nd₉Fe₇₇B₁₄;40m/sb 820°C 1min, (b)Nd₉Fe₇₃Ti₄B₁₄;10m/s 700°C 1min, (c)Nd₉Fe₇₃Ti₄B₁₄;20m/s 740°C 0.3min, (d)Nd₉Fe₇₃Ti₄B₁₄;40m/s 800°C 1min

3-5 熱処理した薄帯のヒステリシス曲線

熱処理した薄帯のVSM測定で得られた代表的なヒステリシス曲線を図9の(a)~(d)に示す。(a)は周速度40m/sで作製したNd₉Fe₇₇B₁₄で、820°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79emu/g、11560 Oeであった。(b)は周速度10m/sで作製したNd₉Fe₇₃Ti₄B₁₄で、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77emu/g、14020 Oeであった。(c)は周速度20m/sで作製したNd₉Fe₇₃Ti₄B₁₄で、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93emu/g、12590 Oeであった。(d)は周速度40m/sで作製したNd₉Fe₇₃Ti₄B₁₄で、800°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88emu/g、12290 Oeであった。周速度10m/sで作製したNd₉Fe₇₃Ti₄B₁₄が熱処理をすると保磁力が大きくなった。

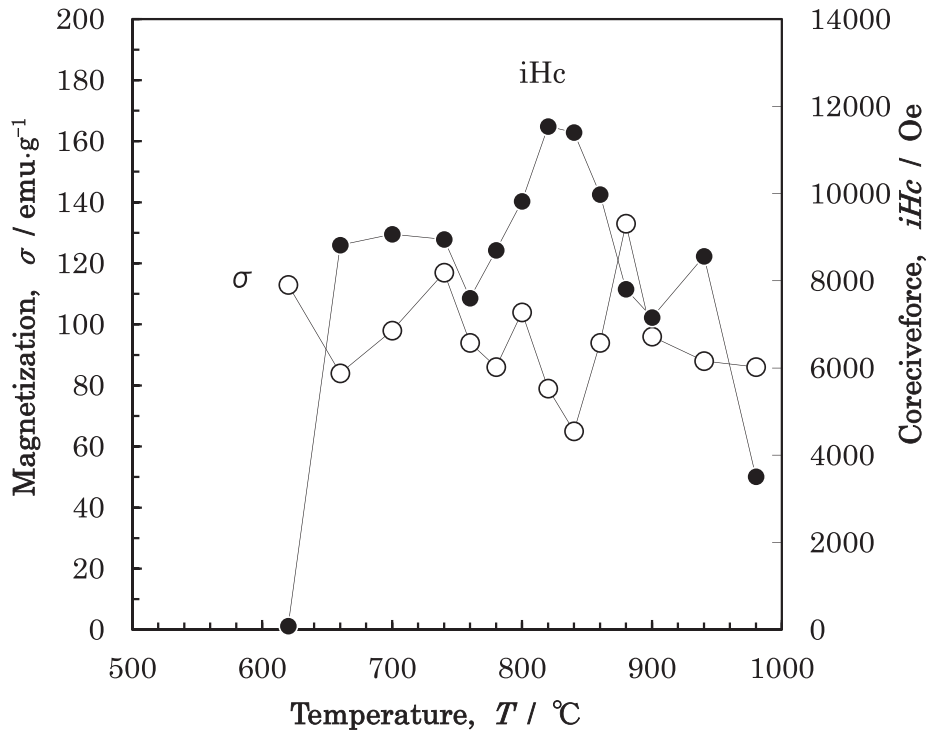


図10 ロール周速度 40m/s で Nd₉Fe₇₇B₁₄ の熱処理温度と磁気特性: 保持時間 1min

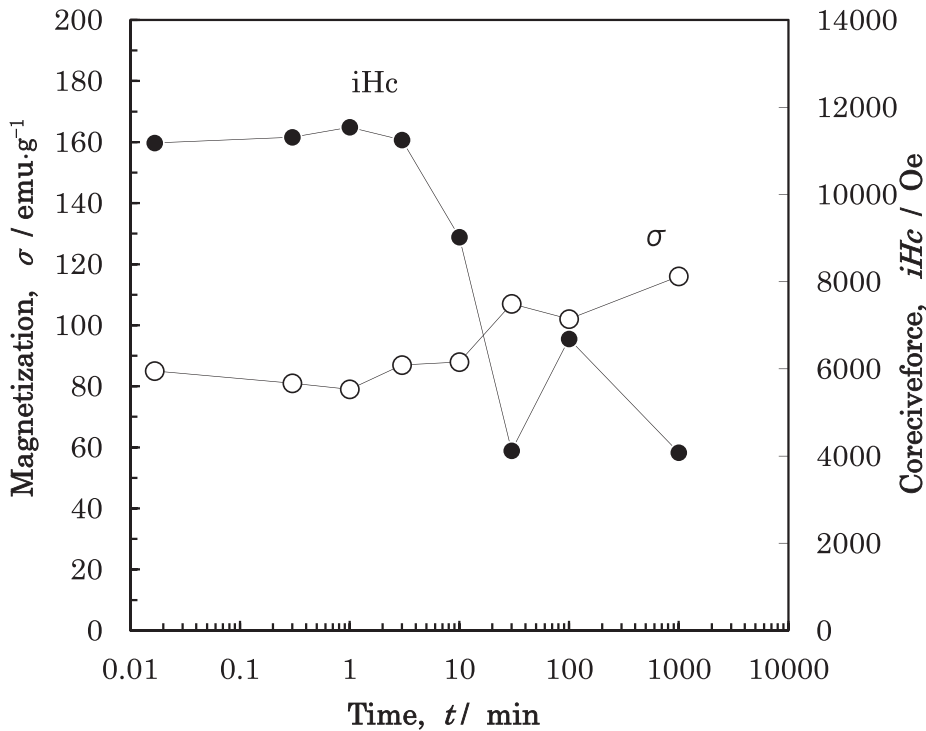


図11 ロール周速度 40m/s で Nd₉Fe₇₇B₁₄ の熱処理時間と磁気特性; 保持温度 620°C

図10に周速度40m/sで作製したNd₉Fe₇₃B₁₄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。磁化は65emu/gと133emu/gの間で上がり下がりが激しくなっている。保磁力は620°Cまで小さいが、Nd₂Fe₁₄B相が結晶化し始める660°Cから大きくなり、820°Cで最高11540 Oeになった。さら

に加熱温度が高くなると小さくなった。図11に周速度40m/sで作製したNd₉Fe₇₇B₁₄の620℃等温加熱保持時間と磁気特性を示す。磁化は保持時間が増加するにつれ大きくなり1000分間で最大116emu/gになった。保磁力は3分間まではほぼ11300 Oeと一定で10分間より長くなると小さくなった。

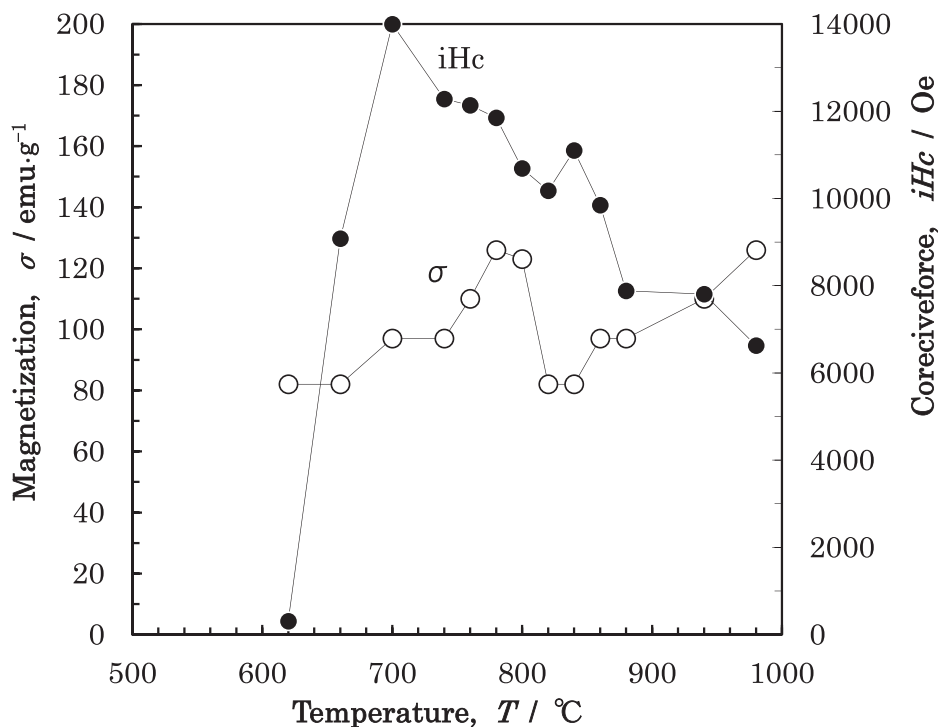


図12 ロール周速度 10m/s で Nd₉Fe₇₇B₁₄ の熱処理温度と磁気特性; 保持時間1min

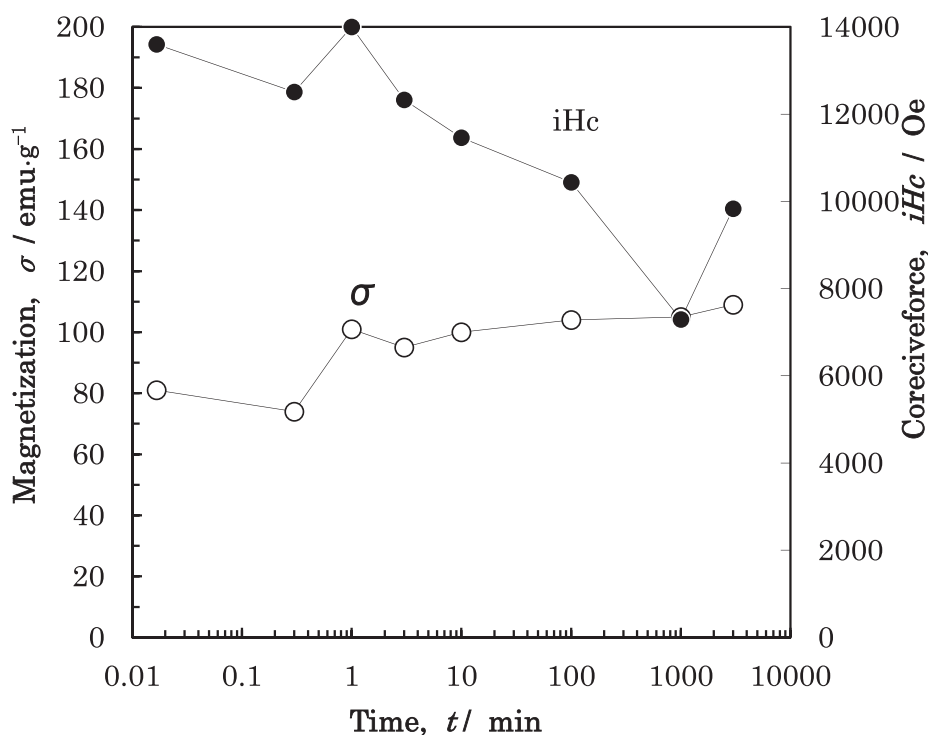


図13 ロール周速度 10m/s で Nd₉Fe₇₇B₁₅ の熱処理時間と磁気特性; 保持温度620℃

図12に周速度10m/sで作製したNd₉Fe₇₃Ti₄B₁₄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。磁化は温度が上昇すると大きくなり780℃で最大126emu/gとなり、820℃で一度小さくなるがさらに温度が上昇すると大きくなった。保磁力は620℃まで小さいが、Nd₂Fe₁₄B相が結晶化し始める660℃から大きくなり、700℃で最高14000 Oeになった。さらに加熱温度が高くなると小さくなった。図13に周速度10m/sで作製したNd₉Fe₇₃Ti₄B₁₄の620℃等温加熱保持時間と磁気特性を示す。磁化は保持時間が增加するにつれ大きくなり3000分間で最大109emu/gになった。保磁力は1分間で最高14000 Oeになり、で3分間より長くなると小さくなった。

図14に周速度20m/sで作製したNd₉Fe₇₃Ti₄B₁₄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。磁化は温度によらずほぼ100emu/gと一定だった。保磁力は660℃まで小さいが、Nd₂Fe₁₄B相が結晶化し始める700℃から大きくなり、700℃で最高12470 Oeになった。さらに加熱温度が高くなると小さくなった。図15に周速度20m/sで作製したNd₉Fe₇₃Ti₄B₁₄の620℃等温加熱保持時間と磁気特性を示す。磁化は保持時間が增加するにつれ大きくなり3000分間で最大116emu/gになった。保磁力は0.3分間で最高12580 Oeになり、で1分間より長くなると小さくなった。

図16に周速度40m/sで作製したNd₉Fe₇₃Ti₄B₁₄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。磁化は保持時間が增加するにつれ大きくなり700℃で最大120emu/gになり、さらに増加すると小さくなった。保磁力は620℃まで小さいが、Nd₂Fe₁₄B相が結晶化し始める660℃から大きくなり、800℃で最高12290 Oeになった。さらに加熱温度が高くなると小さくなった。図17に周速度40m/sで作製したNd₉Fe₇₃Ti₄B₁₄の620℃等温加熱保持時間と磁気特性を示す。磁化は保持時間が增加するにつれ大きくなり1000分間で最大105emu/gになった。保磁力は1分間で最高12290 Oeになり、で1分間より長くなると小さくなった。

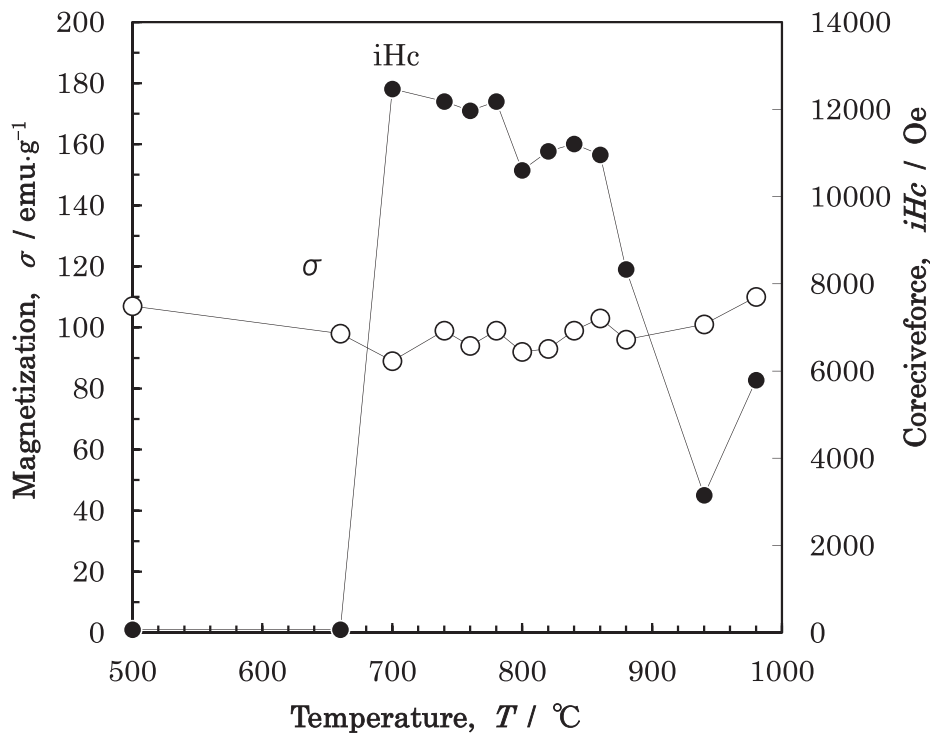


図14 ロール周速度20m/sで急冷したNd₉Fe₇₃Ti₄B₁₄の熱処理温度と磁気特性: 保持時間1min

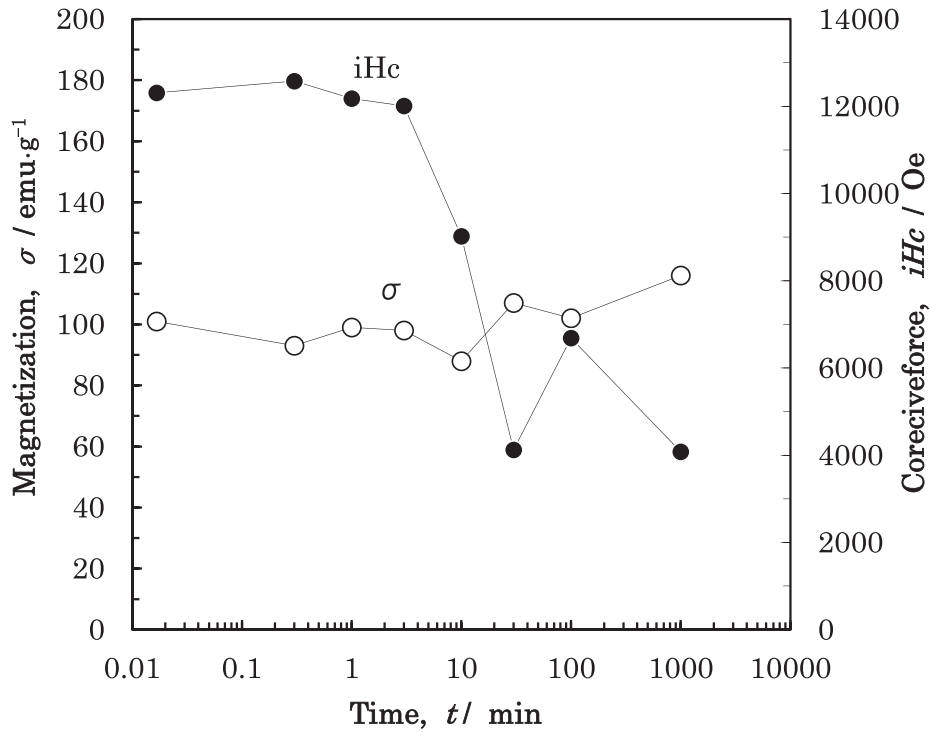


図 15 ロール周速度 20m/s で急冷した $Nd_9Fe_{73}Ti_4B_{14}$ の熱処理時間と磁気特性; 保持温度 820°C

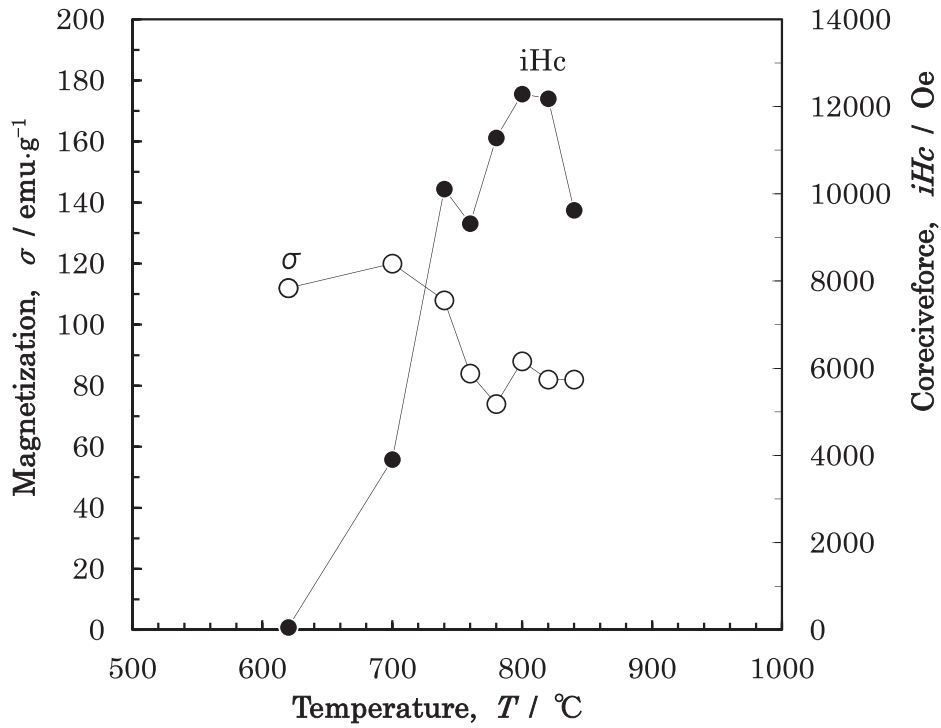


図 16 ロール周速度 40m/s で急冷した $Nd_4Fe_{66.5}Ti_{11}B_{18.5}$ の熱処理温度と磁気特性; 保持時間 1min

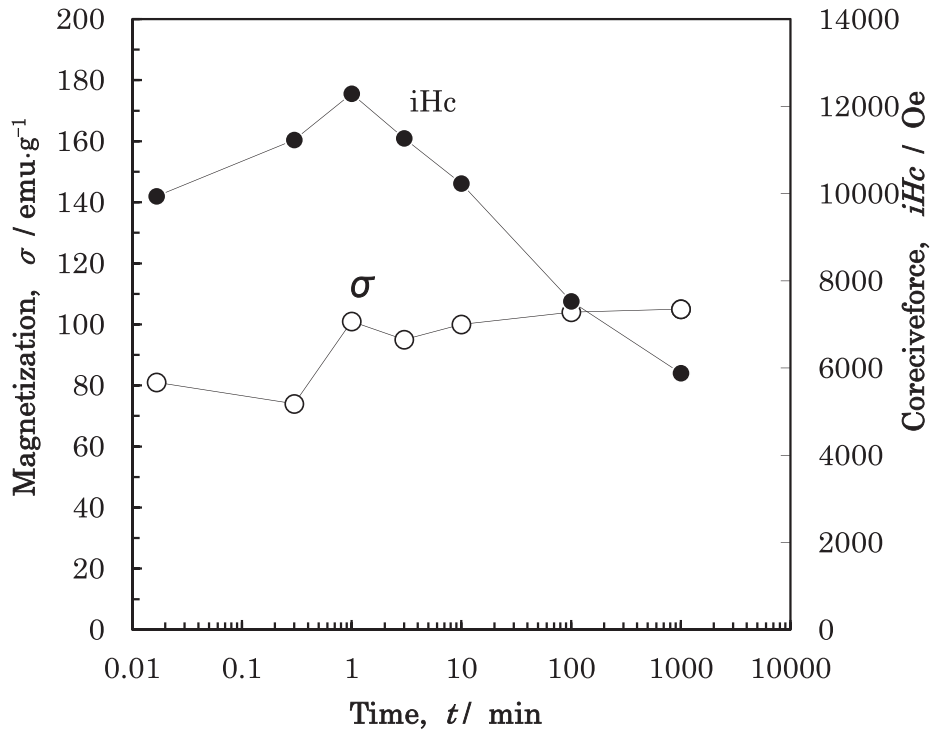


図 17 ロール周速度 40m/s で急冷した Nd₉Fe₇₃Ti₄B₁₄ の熱処理時間と磁気特性; 保持温度 820°C

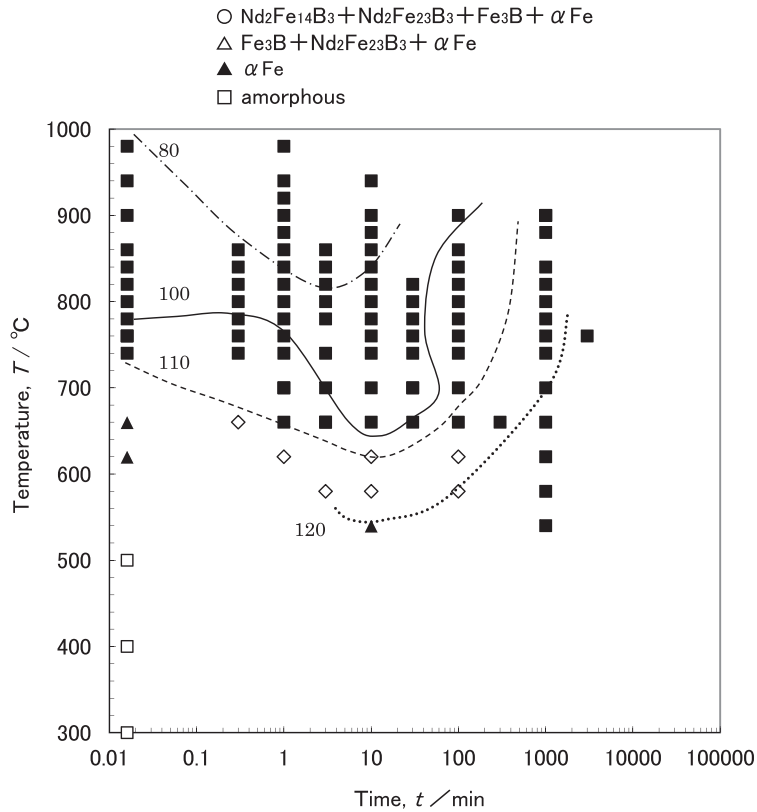


図 18 ロール周速度 40m/s で急冷した Nd₉Fe₇₇B₁₄ 組成における磁化の等高線

3-6 熱処理条件と磁化

周速度40m/sで作製した $\text{Nd}_9\text{Fe}_{73}\text{B}_{14}$ の熱処理条件と磁化の等高線を図18に示す。図中の数字は磁化(emu/g)を示す。磁化は1秒間付近が140 emu/gになった。図に示すように $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相が結晶化し始めると110 emu/gになり、さらに時間が長くなるにつれて増加した。

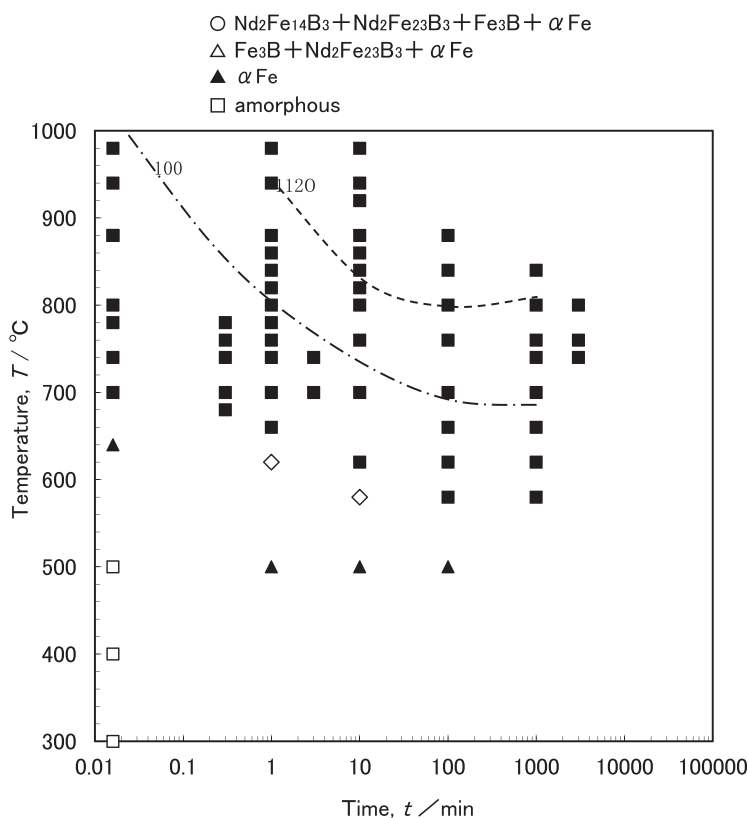


図19 ロール周速度10m/sで急冷した $\text{Nd}_9\text{Fe}_{73}\text{Ti}_4\text{B}_{14}$ 組成における磁化の等高線

周速度10m/sで作製した $\text{Nd}_9\text{Fe}_{73}\text{Ti}_4\text{B}_{14}$ の熱処理条件と磁化の等高線を図19に示す。周速度40m/sで作製した $\text{Nd}_9\text{Fe}_{73}\text{B}_{14}$ の結果より磁化の値は小さくなった。図に示すように $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相が結晶化し始める境界線に平行に磁化が100 emu/g、120 emu/gと高い値になった。

周速度20m/sで作製した $\text{Nd}_9\text{Fe}_{73}\text{Ti}_4\text{B}_{14}$ の熱処理条件と磁化の等高線を図20に示す。図に示すように $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相が結晶化し始める境界線に平行に磁化が100 emu/g、110 emu/gとなった。

周速度40m/sで作製した $\text{Nd}_9\text{Fe}_{73}\text{Ti}_4\text{B}_{14}$ の熱処理条件と磁化の等高線を図21に示す。周速度20m/sで作製した $\text{Nd}_9\text{Fe}_{73}\text{Ti}_4\text{B}_{14}$ の結果と磁化の値はほぼ同じ傾向を示した。図に示すように $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相が結晶化し始める境界線に平行に磁化が100 emu/g、110 emu/gとなった。

$\text{Nd}_9\text{Fe}_{73}\text{Ti}_4\text{B}_{14}$ において周速度を大きくしても磁化はそれほど変化しなかった。また周速度には関係なく、熱処理条件が高温、長時間側が磁化は大きかった。

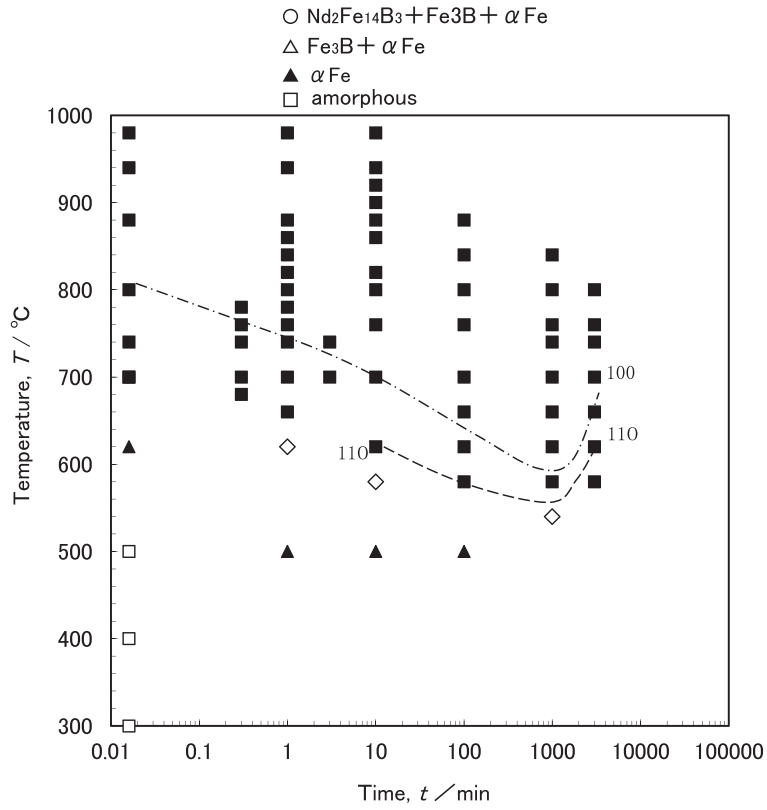


図 20 ロール周速度 20m/s で急冷した Nd₉Fe₇₃Ti₄B_{18.5} 組成における磁化の等高線

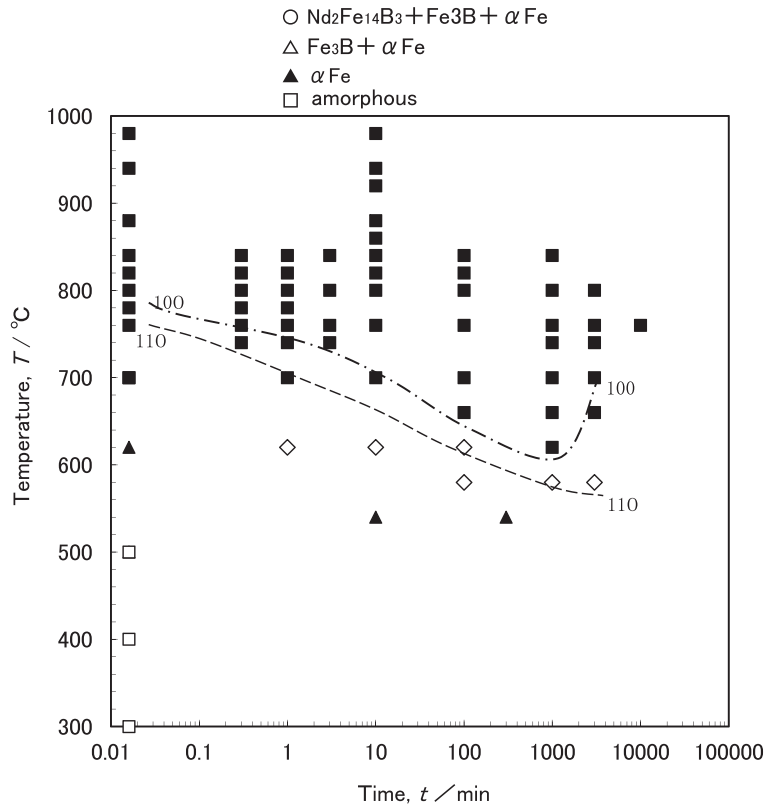


図 21 ロール周速度 40m/s で急冷した Nd₉Fe₇₃Ti₄B₁₄ 組成における磁化の等高線

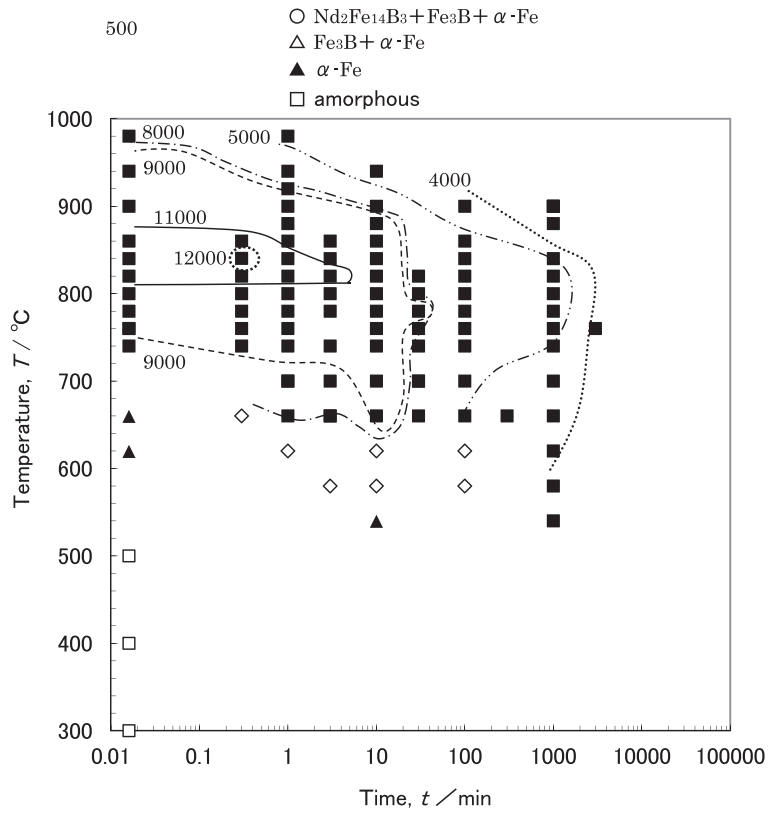


図 22 ロール周速度 40m/s で急冷した $Nd_9Fe_{77}B_{14}$ 組成における保磁力の等高線

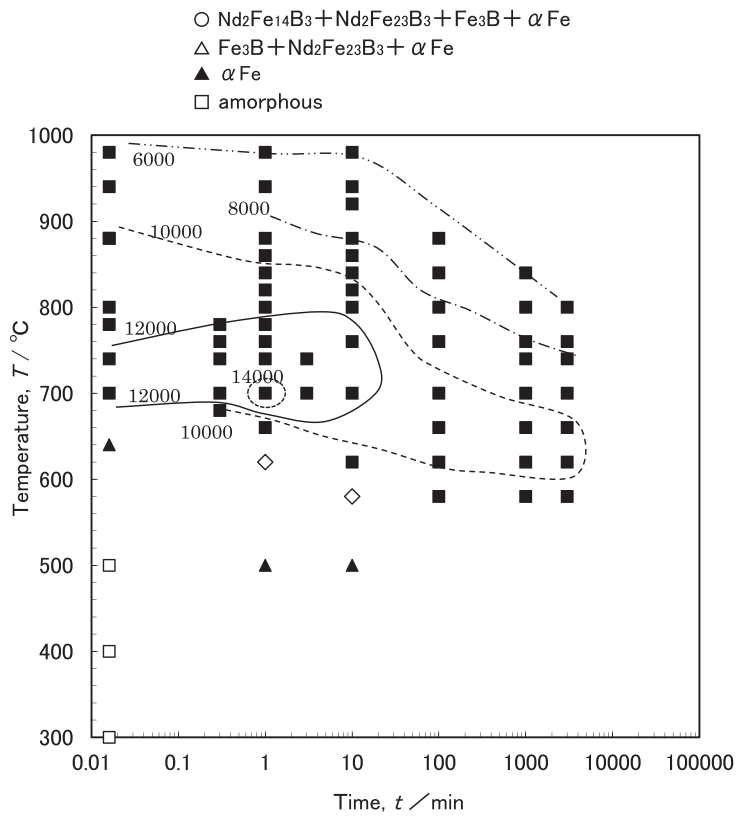


図 23 ロール周速度 10m/s で急冷した $Nd_9Fe_{73}Ti_4B_{14}$ 組成における保磁力の等高線

3-7 熱処理条件と保磁力

周速度40m/sで作製したNd₉Fe₇₇B₁₄の熱処理条件と保磁力の等高線を図22に示す。図中の数字は保磁力(Oe)を示めす。加熱温度が高く、保持時間が短い領域から、加熱温度が低く、保持時間が長くなる領域、すなわち図5に示すようにNd₂Fe₁₄B相が結晶化し始める境界線に沿って高い保磁力の値になっている。Nd₂Fe₁₄B相が結晶化している820℃、1分の熱処理で、磁化が79emu/g、保磁力が最高11560 Oeであった。

周速度10m/sで作製したNd₉Fe₇₃Ti₄B₁₄の熱処理条件と保磁力の等高線を図23に示す。周速度40m/sで作製したNd₉Fe₇₃B₁₄の結果より保磁力の値は、Tiを4 at.%添加し、周速度10m/sで作製することで、10000 Oeの領域が広くなり、13000 Oe、14000 Oeの領域が存在した。Nd₂Fe₁₄B相が結晶化し始める境界線に沿って高い保磁力の値になっている。Nd₂Fe₁₄B相が結晶化している700℃、1分間の熱処理で、磁化が77emu/g、保磁力が最高14020 Oeとなり、周速度40m/sで作製したNd₉Fe₇₃B₁₄の保磁力より高くなった。

周速度20m/sで作製したNd₉Fe₇₃Ti₄B₁₄の熱処理条件と保磁力の等高線を図24に示す。10m/sで作製したNd₉Fe₇₃Ti₄B₁₄の結果より保磁力の値は、10000 Oeの温度領域の幅が狭くなり、13000 Oe、14000 Oeの領域がなくなった。Nd₂Fe₁₄B相が結晶化し始める境界線に沿って高い保磁力の値になっている。Nd₂Fe₁₄B相が結晶化している740℃、0.3分間の熱処理で、磁化が93emu/g、保磁力が最高12590 Oeとなり、周速度10m/sで作製したNd₉Fe₇₃Ti₄B₁₄の保磁力より低くなった。

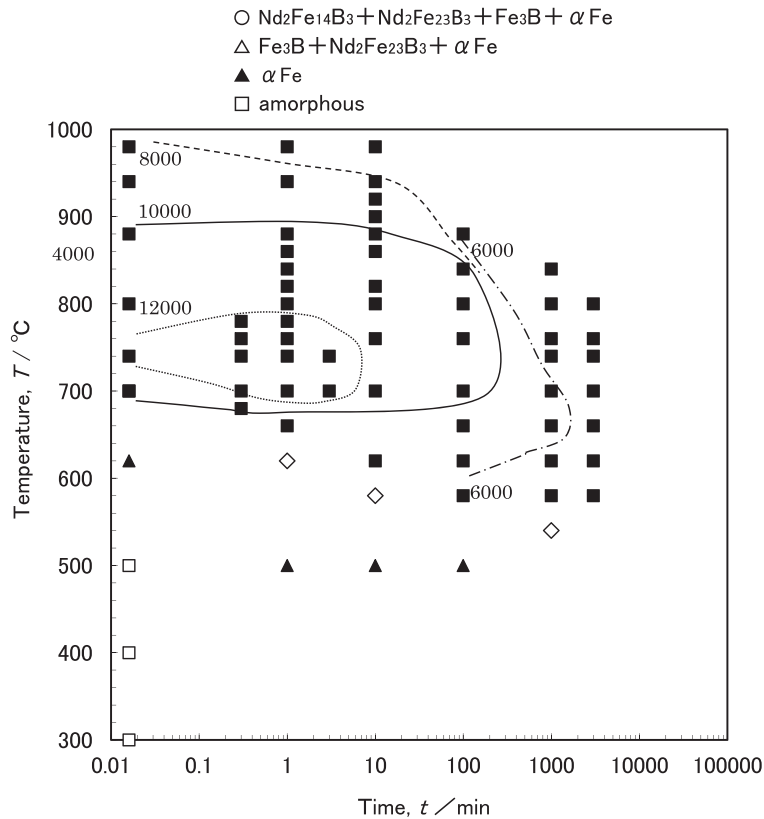


図24 ロール周速度20m/sで急冷したNd₉Fe₇₃Ti₄B₁₄組成における保磁力の等高線

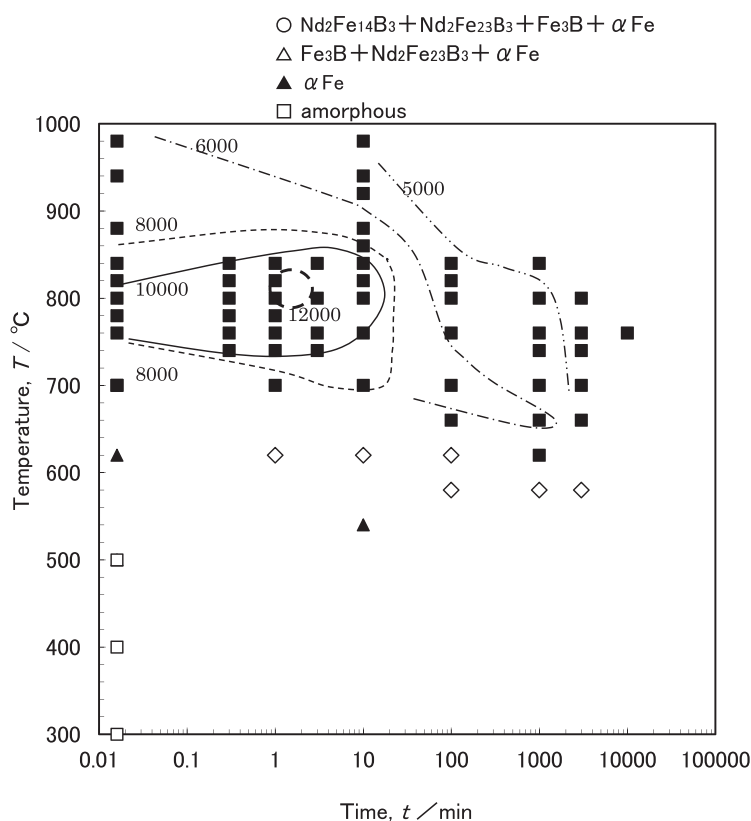


図 25 ロール周速度 40m/s で急冷した $\text{Nd}_9\text{Fe}_{73}\text{Ti}_4\text{B}_{14}$ 組成における保磁力の等高線

周速度 40m/s で作製した $\text{Nd}_9\text{Fe}_{73}\text{Ti}_4\text{B}_{14}$ の熱処理条件と保磁力の等高線を図 25 に示す。20m/s で作製した $\text{Nd}_9\text{Fe}_{73}\text{Ti}_4\text{B}_{14}$ の結果より保磁力の値は、10000 Oe、12000 Oe の温度領域の幅がさらに狭くなり、13000 Oe、14000 Oe の領域もなかった。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相が結晶化し始める境界線に沿って高い保磁力の値になっている。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相が結晶化している 800°C、1 分間の熱処理で、磁化が 88emu/g、保磁力が最高 12290 Oe となり、周速度 10m/s で作製した $\text{Nd}_9\text{Fe}_{73}\text{B}_{14}$ の保磁力より低くなった。

$\text{Nd}_9\text{Fe}_{73}\text{Ti}_4\text{B}_{14}$ において保磁力は、周速度 10m/s で作製することで、10000 Oe の領域が広くなり、13000 Oe、14000 Oe の領域が存在した。周速度 20m/s で作製すると、10m/s で作製した結果より保磁力の値は、10000 Oe の温度領域の幅が狭くなり、13000 Oe、14000 Oe の領域がなくなった。周速度 40m/s で作製すると、10000 Oe、12000 Oe の温度領域の幅がさらに狭くなった。また、周速度が大きくなるにつれて保磁力の 14000 Oe の領域は、温度上昇した。これは $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相が結晶化が高くなっていることによるのではないかと考えられる。

10000 Oe、12000 Oe の温度領域の幅がさらに狭くなり、13000 Oe、14000 Oe の領域もなかった。

4 おわりに

本研究では、ナノコン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、 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{18.5}$ 、 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{66.5}\text{Ti}_{11}\text{B}_{18.5}$ 組成のアモルファス相、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相、 Fe_3B 相、 αFe 相等の TTT 線図を作成し、磁気特性との関係を調べた。その結果、Ti を 4 at.% 添加し周速度 10m/s で作製することで、 $\text{Nd}_9\text{Fe}_{73}\text{B}_{14}$ の結果より保磁力の値は、10000 Oe の領域が広くなり、13000 Oe、14000 Oe の領域が存在した。周速度 10m/s で作製した $\text{Nd}_9\text{Fe}_{73}\text{Ti}_4\text{B}_{14}$ において、700°C、1 分間の熱処理で、磁化が 77emu/g、保磁力が 14020 Oe の値が得られた。

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. 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.11 (2010) pp.

76-83.

- 31) H.Sato: Bulletin of the Faculty of Education & Human Science University of Yamanashi, Vol.12 (2011) pp.68-79.
- 32) H.Sato: Bulletin of the Faculty of Education & Human Science University of Yamanashi, Vol.13 (2012) pp. 52-59.
- 33) H.Sato: Bulletin of the Faculty of Education & Human Science University of Yamanashi, Vol.13 (2012) pp. 60-66.
- 34) H.Sato: Bulletin of the Faculty of Education & Human Science University of Yamanashi, Vol.14 (2013) pp.51-58.
- 35) H.Sato and S.Iikubo: Bulletin of the Faculty of Education & Human Science University of Yamanashi, Vol.14 (2013) pp. 59-66.
- 36) H.Sato and T.Nagai: Bulletin of the Faculty of Education & Human Science University of Yamanashi, Vol.15 (2014) pp. 301-308.
- 37) H.Sato and K.Ogi: 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.
- 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.31 (2020) pp.227 -237.
- 48) H.Sato: Bulletin of the Faculty of Education & Human Sciences The University of Yamanashi, Vol.31 (2020) pp.239 249.
- 49) H.Sato: Bulletin of the Faculty of Education & Human Sciences The University of Yamanashi, Vol.30 (2019) pp.229 -311.
- 50) H.Sato: Bulletin of the Faculty of Education & Human Sciences The University of Yamanashi, Vol.30 (2019) pp.313- 325.