

Fe-Co-Nd-Zr-B 系ガラス合金の結晶化過程と磁気特性

Crystallization and Magnetic Properties of Fe-Co-Nd-Zr-B Amorphous Alloys

藤田浩一*・張 濤・井上明久・牧野彰宏**

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

*東北大学金属材料研究所研究生

**アルプス電気(株)中央研究所(長岡), 長岡市東高見 1-3-5 (☎940-8572)

K. Fujita,* T. Zhang, A. Inoue, and A. Makino**

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

*On leave from Alps Electric Co., Ltd., 1-3-5 Higashitakami, Nagaoka 940-8572

**Central Research Lab. (Nagaoka), Alps Electric Co., Ltd., 1-3-5 Higashitakami, Nagaoka 940-8572

New Fe-based amorphous alloys exhibiting the glass transition and supercooled liquid region before crystallization were searched for in the composition range of $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nd}_{10-x}\text{Zr}_x\text{B}_{20}$ ($x=0$ to 6 at%). Amorphous alloys containing 4 to 6 at% Zr were found to exhibit the glass transition followed by a supercooled liquid region. The crystallization of the 4 at% Zr and 6 at% Zr alloys occurred in three stages. In the crystallized state, the alloys exhibited hard magnetic properties, namely, J_s of 1.15 to 1.18 T, J_r of 0.75 to 0.76 T, and $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ phases for the 4 at% Zr alloy subjected to optimum annealing were about 50 nm and 30 nm, respectively, and the exchange magnetic coupling interaction between the α -Fe and $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ phases is thought to make possible the appearance of the hard magnetic properties.

Key words: Fe-Co-Nd-Zr-B alloy, glass transition, supercooled liquid region, amorphous-forming ability, hard magnetic property, exchange magnetic coupling interaction

1. はじめに

近年, バルク形状においてアモルファス相が生成する合金系の探査が盛んになり, 1989年以降, 希土類金属(Ln)基¹⁾, Mg基²⁾, Zr基³⁾, Pd基合金系⁴⁾においてバルク形状アモルファス合金が生成することが発見された。

これらの合金ではガラス遷移温度(T_g)と結晶化開始温度(T_x)の差によって定義される過冷却液体領域 $\Delta T_x (=T_x - T_g)$ は, Ln基, Mg基で約70 K, Zr基合金で80~127 K, Pd基で約100 Kを示し, アモルファス相形成の臨界直径はLn基で約10 mm, Zr基で約30 mm, Pd基で72 mmにまで達している。これは, ΔT_x が増大するに伴いアモルファス形成能が向上する傾向にあることを表している。このことから, バルク状アモルファス合金を開発するためには, 大きな過冷却液体領域を示す合金系を探査すれば良いことになる。過冷却液体が結晶化に対して高い安定性を示す合金系の特徴として以下の三つの経験則が満たされていることが報告されている⁵⁾。すなわち, (1) 3成分以上の多元合金系であること, (2) 主構成原子の原子寸法差が互いに約12%以上あること, および(3) 負の混合熱を有していることである。この経験則を基に合金設計した結果, 1994年以降, Fe-半金属系⁶⁾およびFe-M-B (M=遷移金属)系合金⁷⁾において50~90 Kの広い過冷却液体領域を有し,

アモルファス相形成の臨界直径が6 mmに達するとともに優れた軟磁気特性を有することが明らかになっている。しかしながら, 今日までLn元素を含むFe基合金系において広い過冷却液体領域を示すアモルファス合金は見いだされていない。このことから, 希土類元素を含むFe基バルクアモルファス合金が製造法により作製でき, その後の結晶化組織制御によりバルク硬質磁性材料をつくり出すことができれば, その材料とプロセスは工業的に非常に重要であると考えられる。そこで, 本研究では, Fe-Co-Nd-Zr-B系合金においてガラス遷移を示すアモルファス合金の形成の可能性を調査し, 大きな ΔT_x と高いアモルファス形成能をもつ硬質磁性材料の創製の基礎的知見を得ることを目的とした。

2. 実験方法

$\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nd}_{10-x}\text{Zr}_x\text{B}_{20}$ ($x=0\sim6$)合金はFe, Co, Nd, Zr, B金属を用いてアーク溶解法によりアルゴン雰囲気中にて作製した。作製した母合金を用いて単ロール液体急冷法により減圧Ar雰囲気中において, ロール周速42 m/s, 射出圧 0.4×10^5 Paの条件にて薄帯を作製した。作製した薄帯の形状は厚さ約20 μm , 幅約1 mmであった。得られた試料は石英管に真空封入後, 833~1173 Kの温度で300秒熱処理を行った。

アモルファス相および熱処理後の構造は, X線回折法(XRD)および透過型電子顕微鏡(TEM)により評価した。ガラス遷移, 過冷却, および結晶化に伴う発熱, 吸熱過程は示差走査熱量計(DSC)により0.67 K/sの加熱速度で調査した。飽和磁化, 保磁力の磁気特性は振動試料型磁力計(VSM)を用いて室温で1256 kA/mの印加磁場で測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nd}_{10-x}\text{Zr}_x\text{B}_{20}$ ($x=0\sim6$ at%)合金の熱的性質

初めに, 今回検討した合金組成のうちZrを含まないものについて簡単に説明する。単ロール液体急冷法によりアモルファス単相が得られた $\text{Fe}_{70-y}\text{Co}_y\text{Nd}_{10}\text{B}_{20}$ ($y=0\sim15$ at%)および $\text{Fe}_{60}\text{C}_{15}\text{Nd}_5\text{B}_{20}$ 合金試料意のDSCによる熱分析結果より, これらの合金組成について結晶化に伴う明瞭な発熱ピークは820~1100 Kの温度域で観察されたが, 結晶化開始温度(T_x)以下においてガラス遷移(T_g)に対応する吸熱反応は観察されることがわかった。そこで, $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Zr}_{10}\text{B}_{20}$ などのFe基合金に

において T_g および T_x 以下における過冷却液体領域が観察されるという報告⁷⁾をもとに、Nd と Zr の熱的安定性への影響について調査することとした。

Fig. 1 は単ロール液体急冷法により作製した $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nd}_{10-x}\text{Zr}_x\text{B}_{20}$ ($x=0, 2, 4, 6$ at%) 合金薄帯の自由表面の X 線回折パターンを示している。X 線回折パターンはすべての組成合金において 45° 付近のブロードなピークのみからなり、X 線回折的にアモルファス相であるといえる。

次に、アモルファス合金薄帯の熱的安定性について述べる。

Fig. 2 は $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nd}_{10-x}\text{Zr}_x\text{B}_{20}$ ($x=0, 2, 4, 6$ at%) アモルファス合金薄帯の DSC 曲線を示している。この図より、 $x=0$ および 2 の場合にはガラス遷移に対応する吸熱反応は観察されないが、 $x=4$ において T_x 以下において T_g に対応する吸熱反応が観察され、 $x=6$ でさらに明瞭な吸熱反応となっている。これらの合金の T_g と T_x は $x=4$ では 844 K と 877 K であり、 $x=6$ では 839 K と 880 K であった。これらより、 T_x と T_g の差で定義される過冷却液体領域 $\Delta T_x (=T_x - T_g)$ は、 $x=4$ で 33 K、 $x=6$ で 41 K である。

以上のように、Zr を添加することにより、原子寸法がより連続的に変化し、アモルファス相の幾何学的な無秩序充填度が増大し、固/液界面エネルギーが増大する。また同時に、過冷却液体領域での長範囲な構成原子の再配列が困難になるため、結果として結晶の核生成、成長が抑制されることになり、過冷却液体が出現すると考えられる。

3.2 結晶化過程と磁気特性

現在までに発見された Fe 基金属ガラスなどの特徴として、DSC による熱分析において結晶化に伴う発熱ピークは一つで

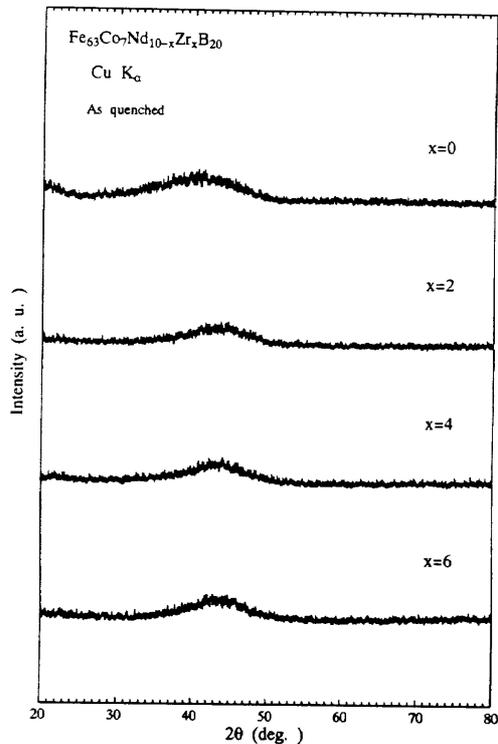
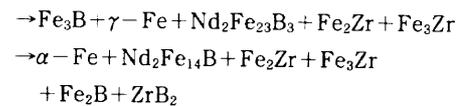


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nd}_{10-x}\text{Zr}_x\text{B}_{20}$ ($x=0$ to 6) amorphous alloys.

あり、結晶化過程は1段階となっていることが知られている。しかし、本研究組成において過冷却液体領域を示すにもかかわらず発熱ピークが複数観察され、結晶化過程が多段階で起きていると予想される。そこで、 T_x 以下においてガラス遷移を示した $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nd}_6\text{Zr}_4\text{B}_{20}$ および $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nd}_4\text{Zr}_6\text{B}_{20}$ アモルファス合金の結晶化過程について調べた。

Fig. 3 は $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nd}_6\text{Zr}_4\text{B}_{20}$ アモルファス合金の第1, 第3, 第4 発熱ピーク直下の $908, 953, 1093$ K で熱処理した場合の X 線回折パターンを示している。なお、図中上段には T_g 直上の 883 K で熱処理した場合の X 線回折パターンも示している。この図から結晶化過程は以下のようにまとめられる。

アモルファス \rightarrow Fe_3B



以上のように、結晶化過程は3段階に大別され、結晶化の初期段階では準安定相の析出が主である。そして最終過程においてこれらの準安定相は安定相に変態し、結晶化は完了する。また、 $\alpha\text{-Fe}$ の回折ピーク強度から最終的な合金の組織は $\alpha\text{-Fe}$ 相が大きく成長した状態になっているものと予想される。

同様に $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nd}_4\text{Zr}_6\text{B}_{20}$ アモルファス合金を各発熱ピーク直下の $908, 943, 1083$ K で熱処理した結果から、結晶化は以下のように変化することがわかった。

アモルファス \rightarrow Fe_3B

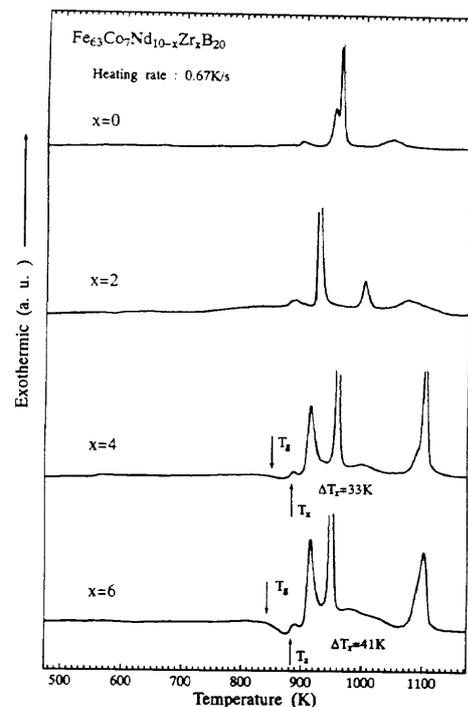
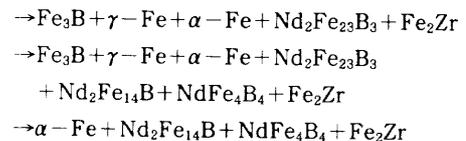


Fig. 2 DSC curves of the $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nd}_{10-x}\text{Zr}_x\text{B}_{20}$ ($x=0$ to 6) amorphous alloys.

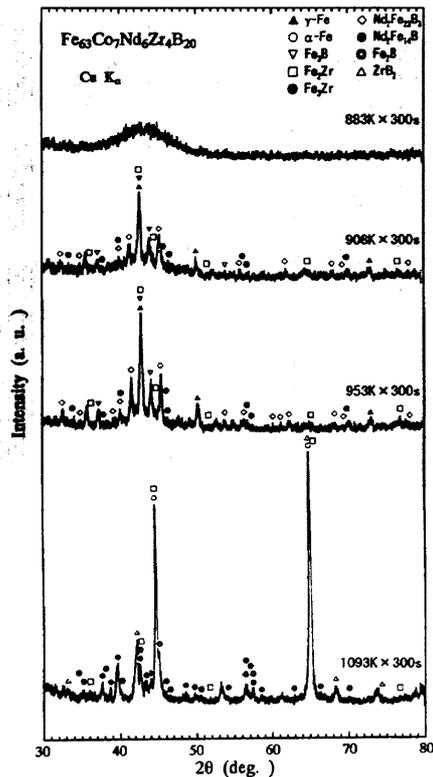


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of the $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nd}_6\text{Zr}_4\text{B}_{20}$ amorphous alloys annealed for 300 s at 883, 908, 953, and 1093 K.



このように、本合金においても結晶化過程は3段階で生じ、結晶化の初期段階で準安定相が主に析出し、最終過程で安定相に変態し、結晶化を終了する。

また、いずれの組成においても結晶化初期の段階では $\gamma\text{-Fe}$ が析出していることが注目される。

次にこれらの合金の結晶化熱処理後の磁気特性について述べる。Fig. 4は本研究組成合金の飽和磁化(J_s)、残留磁化(J_r)、保磁力(H_{cJ})、最大エネルギー積($(BH)_{\max}$)の熱処理温度依存性を示している。なお、保持時間はすべて300 sとした。この図より J_s は熱処理温度にかかわらずほぼ一定の約1.0~1.2 Tを示した。 J_r は熱処理温度の上昇に伴い増大し、最大約0.8 Tを示した。 H_{cJ} も熱処理温度の上昇に伴い増大し、最高約60 kA/mを示した。この結果、 $(BH)_{\max}$ は熱処理温度の上昇に伴い増大し、最大で約12 kJ/m³を示した。磁気特性を $(BH)_{\max}$ が最大の場合でまとめると、ガラス遷移を示した $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nd}_6\text{Zr}_4\text{B}_{20}$ では $J_s=1.18$ T, $J_r=0.75$ T, $H_{cJ}=57.4$ kA/m, $(BH)_{\max}=12.2$ kJ/m³であり、 $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nd}_4\text{Zr}_6\text{B}_{20}$ では $J_s=1.15$ T, $J_r=0.76$ T, $H_{cJ}=30.0$ kA/m, $(BH)_{\max}=7.8$ kJ/m³であった。

このように硬質磁気特性が高い熱処理温度まで発現しない原因は、Zr無添加の場合とは異なり、結晶化の初期段階では準安定相の析出が主であり、それらの相の変態が高温で起こるためと考えられる。

Fig. 5は $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nd}_6\text{Zr}_4\text{B}_{20}$ 合金の熱処理材の J - H 曲線を示している。この図よりアモルファス状態および結晶化の初期段

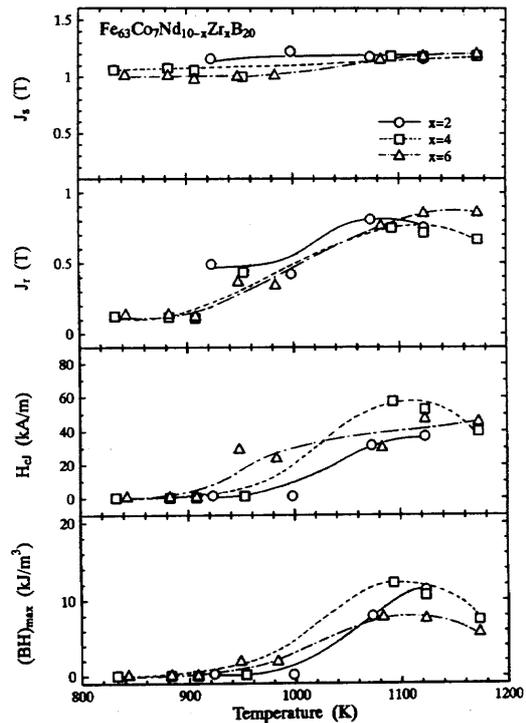


Fig. 4 Variation of J_s , J_r , H_{cJ} , and $(BH)_{\max}$ with annealing temperature for $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nd}_{10-x}\text{Zr}_x\text{B}_{20}$ ($x=0$ to 6) amorphous alloys.

階では軟磁性的な曲線を描き、結晶化の最終段階において保磁力が増大していることがわかる。また、この曲線は肩のないスムーズな形となっており、 $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系の交換結合型磁石の特徴⁸⁾と一致している。このことは、本組成合金においても硬質磁気特性の発現は、先に述べた熱処理後のX線回折における各相の回折ピークの相対強度比などから主に $\alpha\text{-Fe}$ と $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相間の磁気的な交換結合により生じているものと推察される。

次にこの交換結合型磁石材料特性に重要である熱処理材の結晶相の析出状態を調べるため、高分解能透過電子顕微鏡観察結果について述べる。

Fig. 6は上記組成($x=4$)の1093 K \times 300 sの熱処理材の高分解能TEM写真を示している。図中には各相のナノビーム電子回折パターンも同時に示している。なお、EDXおよびナノビーム電子回折パターンから、Aは $\alpha\text{-Fe}$ 、Bは $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、Cは Fe_3Zr 、Dは Fe_2Zr であることが確認された。この写真と先ほどの熱処理後のX線回折の結果から、熱処理後にはアモルファス相は観察されず、約50 nmの $\alpha\text{-Fe}$ と約30 nmの $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、 Fe_3Zr 、 Fe_2Zr 、および Fe_2B から形成され、なおかつ $\alpha\text{-Fe}$ が大部分を占めていることがわかった。このように、硬質磁気特性を示した熱処理材の組織はナノ粒径の結晶相から形成されているが、 $\alpha\text{-Fe}$ 相の粒径が大きく体積率が非常に大きいこと、および $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の体積率が非常に小さいことが保磁力が大幅に増大しなかった原因であると推察される。

4. まとめ

アモルファス形成能の観点から合金設計した

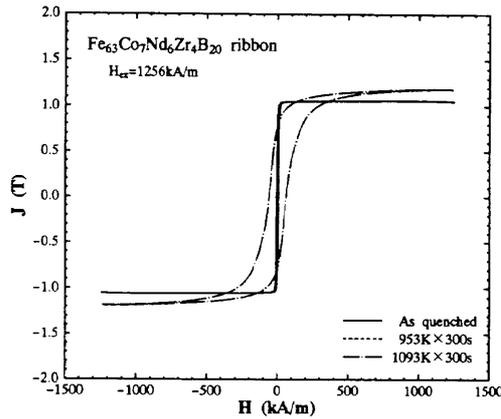


Fig. 5 J - H loops of the $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nd}_5\text{Zr}_4\text{B}_{20}$ amorphous alloys in the as-quenched and annealed for 300 s at 953 and 1093 K.

$\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nd}_{10-x}\text{Zr}_x\text{B}_{20}$ ($x=0\sim 6$) 合金において、単ロール液体急冷法によりアモルファス合金薄帯を作製し、得られた試料の熱的性質、構造、磁気特性を調べた結果、以下のことが明らかになった。

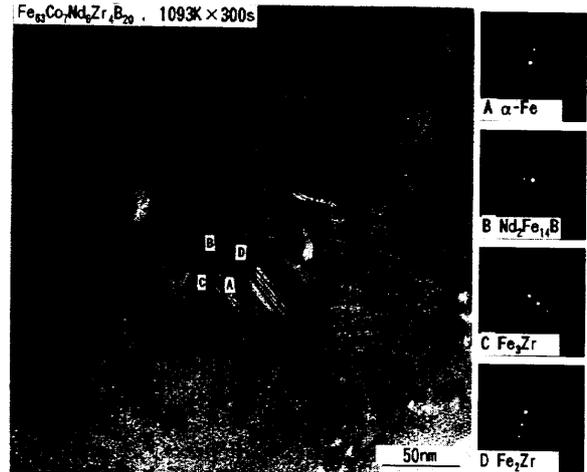
(1) Zr を 4 at% および 6 at% 添加した合金において、結晶化開始温度以下でガラス遷移が観察された。

(2) ガラス遷移 (T_g)、結晶化温度 (T_x)、過冷却液体領域 (ΔT_x) はそれぞれ $x=4$ at% では 844 K, 877 K, 33 K であり、 $x=6$ at% では 839 K, 880 K, 41 K であった。

(3) 結晶化熱処理後の磁気特性は、 $x=4$ at%, 1093 K \times 300 s において $J_s=1.8$ T, $J_r=0.75$ T, $H_{c1}=57.4$ kA/m, $(BH)_{\max}=12.2$ kJ/m³ であり、 $x=6$ at%, 1083 K \times 300 s において $J_s=1.15$ T, $J_r=0.76$ T, $H_{c1}=30.0$ kA/m, $(BH)_{\max}=7.8$ kJ/m³ であった。

(4) $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nd}_{10-x}\text{Zr}_x\text{B}_{20}$ ($x=2\sim 6$ at%) 合金の硬質磁気特性の発現は、ナノスケールの軟磁性、主に α -Fe 相と硬磁性の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の磁気的な交換相互作用が原因である。

以上のように、本検討で明らかになった検討組成の ΔT_x は、今までに報告されているバルクアモルファス合金の ΔT_x よりも小さく、バルクアモルファス合金を得るためには ΔT_x の拡大が必要である。しかしながら、急冷状態でガラス遷移を、また結晶化状態で硬質磁性を示すアモルファス合金を見いだしたことは、鑄造によるバルクアモルファス合金の生成および結晶



metallic component		Fe	Co	Nd	Zr
region	phase	at%			
A	α -Fe	92.85	6.65	0.33	0.26
B	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	70.71	14.87	14.04	0.38
C	Fe_2Zr	63.96	10.63	1.10	24.31
D	Fe_2Zr	54.80	10.66	2.31	32.23

Fig. 6 HRTEM image and nanobeam electron diffraction patterns taken from small areas with a diameter of 1 nm in grains A, B, C, and D for an $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nd}_5\text{Zr}_4\text{B}_{20}$ amorphous alloy annealed for 300 s at 1093 K.

化処理の簡単なプロセスによるバルク硬質磁性合金を直接作製できることが期待できるために重要である。

文 献

- 1) A. Inoue, T. Zhang, and T. Masumoto: *Mater. Trans., JIM*, **30**, 965 (1989).
- 2) A. Inoue, K. Ohtera, K. Kita, and T. Masumoto: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, 2248 (1988).
- 3) A. Inoue, T. Zhang, and T. Masumoto: *Mater. Trans., JIM*, **31**, 177 (1990).
- 4) A. Inoue, N. Nishiyama, and T. Masumoto: *Mater. Trans., JIM*, **31**, 181 (1996).
- 5) A. Inoue: *Mater. Trans., JIM*, **36**, 866 (1995).
- 6) A. Inoue and J. S. Gook: *Mater. Trans., JIM*, **36**, 1180 (1995).
- 7) A. Inoue, T. Zhang, T. Itoi, and A. Takeuchi: *Mater. Trans., JIM*, **38**, 358 (1997).
- 8) E. F. Kneller and R. Hawig: *IEEE Trans. Magn.*, **27**, 3588 (1991).

1997年10月28日受理, 1998年2月2日採録