

氏 名	Kim 金	Jae 在	Kwan 寛
授 与 学 位	工 学 博 士		
学位授与年月日	平成 2 年 7 月 11 日		
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項		
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 材料物性学専攻		
学 位 論 文 題 目	鉄-希土類金属-ボロン系非晶質合金の磁性および 熱的安定性に関する研究		
指 導 教 官	東北大学教授 平野 賢一		
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 平野 賢一	東北大学教授 藤森 啓安	
	東北大学教授 本間 基文	東北大学教授 深道 和明	

論 文 内 容 要 旨

Fe-B 系非晶質合金は、実用化されている軟磁性材料の基本合金であり、磁氣的性質、熱的性質、結晶化過程などの基礎的物性に関する研究が盛んに行われている。また、Fe-R (R: 希土類金属) 系非晶質合金は R の種類によって磁気構造が変わるなど学問的にも興味深い点が多く、磁気記録材料と関連して実用的にも重要である。

Fe-B 系と Fe-R 系を組み合わせた Fe-R-B 三元系非晶質合金の物性が組成によってどのように変化するかは極めて興味深い問題であるため、これまで多数の研究が行われている。しかし、研究されている希土類元素の種類は多くなく、Fe-R-B 系非晶質合金の物性と希土類元素の種類との関係など、不明な点が多く残されている。

本研究は、 $Fe_{80-x}R_xB_{20}$ 非晶質合金について希土類元素として Ce, Nb, Sm, Gd, Tb, Dy および Er の 7 種を採り上げ、かつ x を 0, 2, 6, 10, 20 と変化させた場合の磁氣的性質、熱的安定性および結晶化過程に関する総合的知見を得るために行ったものである。本論文はその成果をまとめたものであり、全編 6 章よりなる。

第 1 章は序論であり、非晶質合金の磁氣的性質、熱的安定性、結晶化過程に関する従来の研究および本研究の背景について概観した後、本研究の目的と意義について述べている。

第 2 章では実験方法について述べ、単ロール型液体急冷装置による試料の作製および VSM 測定、DSC 測定などについて詳しく説明している。

第 3 章は振動試料型磁力計と示差走査熱量計を用いて $Fe_{80-x}R_xB_{20}$ 非晶質合金 (R=Ce, Nb,

Sm, Gd, Tb, Dy および Er, $x=0, 2, 6, 10$ および 20mol %) の磁気特性の希土類元素の種類および組成による変化を検討した結果を述べている。主な結果は次の通りである。

- (1) $Fe_{80-x}R_xB_{20}$ 非晶質合金のキュリー温度 (T_c) は、実験したすべての希土類元素において x と共に低下する。
- (2) x を等しくした場合、 $Fe_{80-x}R_xB_{20}$ 非晶質合金の T_c は軽希土類では $Sm \rightarrow Nd \rightarrow Ce$, 重希土類では $Gd \rightarrow Tb \rightarrow Dy \rightarrow Er$ の順に低くなる。
- (3) T_c は添加希土類元素のドゥ・ジャンヌ係数 (G) に対してなめらかに変化し、 G が大きいほど T_c は高くなる。ただし、 $R=Ce$ の場合だけはドゥ・ジャンヌ係数から予想される T_c より低い値を示した。これはドゥ・ジャンヌ係数の計算において R を 3 価とみなしたためであり、 Ce のみは合金中で 4 価となっているためと考えられる。
- (4) $Fe_{80-x}Ce_xB_{20}$ 非晶質合金は強磁性的な挙動を示す。
- (5) $Fe_{80-x}Gd_xB_{20}$, $Fe_{80-x}Dy_xB_{20}$ および $Fe_{80-x}Er_xB_{20}$ 非晶質合金は B を含まないものと同じくフェリ磁性的な挙動を示す。
- (6) R が重希土類である場合、 $Fe_{80-x}R_xB_{20}$ 非晶質合金における Fe と R の平均磁気モーメントの R 濃度依存性に対して、補償組成点が存在する。 $Fe_{80-x}R_xB_{20}$ 非晶質合金における補償組成点は $Fe_{100-x}R_x$ 非晶質合金におけるそれより低 x 側にある。これは B の添加が Fe の原子磁気モーメントを低下させるためと考えられる。また、希土類 3 価イオン R^{3+} の磁気モーメントが大きいほど、補償組成点は低 x 側にある。
- (7) $Fe_{80}Dy_{20}B_{20}$ 非晶質合金の磁化の温度依存性に対して、補償温度が室温付近に存在する。
- (8) $Fe_{80}Er_{20}B_{20}$ 非晶質合金の磁化の補償温度は 130K 付近である。
- (9) $Fe_{74}R_6B_{20}$ 非晶質合金の飽和磁気モーメント (μ_s) と添加希土類元素の磁気モーメント $\mu_{s(R)}$ との間には相関があり、軽希土類の場合には $\mu_{s(R)}$ が大きいほど、重希土類の場合には $\mu_{s(R)}$ が小さいほど μ_s は大きくなる。

第 4 章では $Fe_{80-x}R_xB_{20}$ 非晶質合金 ($R=Ce, Nb, Sm, Gd, Tb, Dy$ および $Er, x=0, 2, 6, 10$ および 20mol %) と $Fe_{74}La_6B_{20}$ 非晶質合金の結晶化温度を示差走査熱量計 (DSC) 測定によって調べ、結晶化温度の組成依存性および支配因子について検討した。また、結晶化のための活性化エネルギーを決定し、結晶化温度との関係を検討した。得られた結果は次のように要約される。

- (1) $Fe_{80}B_{20}$ 非晶質合金の結晶化温度は Fe を希土類元素で少量添加置換することにより著しく上昇する。このような上昇は添加希土類原子と B および希土類原子と Fe の原子との親和力が大きいことに起因する非晶質合金の構成原子の拡散速度の低下、ならびに希土類原子と Fe 原子との大きさの差に起因する非晶質合金の粘度の増大によって説明された。
- (2) $Fe_{80-x}R_xB_{20}$ 非晶質合金の結晶化温度の x による変化は軽希土類元素 (Ce, Nd および Sm) と重希土類元素 (Gd, Tb, Dy および Er) とで異なっている。結晶化温度は軽希土類元素の場合には x と共に著しく上昇し $x=6$ mol % にて最高値を示した後徐々に低下するが、重希土類元素の場合には x と共に増加し $x=10$ mol % で最高値を示す。このような軽希土類と重希土類との違いは、希土類- B 二元系状態図において最高融点を示す組成が重希土類の場合の方が軽希土類の場合よ

り高濃度であることに起因するものと考察した。

(3) $Fe_{80-x}R_xB_{20}$ 非晶質合金の結晶化温度の添加希土類元素の種類による変化を検討した。結晶化温度は、添加元素の原子半径が大きくなるほど高くなるという従来の説明は妥当ではなく、添加希土類元素の融点および構成元素の組成比に対応する二元金属間化合物の融点と相関をもつことが分かった。

(4) $Fe_{80-x}R_xB_{20}$ 非晶質合金の結晶化のための活性化エネルギーを DTA 発熱ピーク温度の昇温速度依存性から決定した。 $Fe_{80}B_{20}$ 非晶質合金の結晶化のための活性化エネルギーは 258 KJ/mol であるが、希土類元素の添加によって増大すること、および結晶化のための活性化エネルギーは結晶化温度が高いほど増大することが分かった。

第 5 章は $Fe_{80-x}R_xB_{20}$ ($R=Ce, Nb, Sm, Gd, Tb, Dy$ および $Er, x=0, 2, 6, 10$ および 20 mol %) 非晶質合金について、示差熱分析 (DTA)、X 線回折および透過電子顕微鏡 (TEM) によって、結晶化過程を調べた結果を述べている。結晶化過程においていくつかの新しい準安定相が形成されることを見出し、X 線回折および制限視野回折法 (SAD) および収束電子回折法 (CBED) を用いて、準安定相の空間群を明らかにした。また、TEM を用いて準安定相の形態を調べると共に、分析電子顕微鏡 (STEM) を用いて準安定相の組成分析を行った。示差走査熱量計 (DSC) および振動試料型磁力計 (VSM) を用いて、準安定相のキュリー温度と磁化を測定した。得られた主な結果は次の通りである。

1. $Fe_{80-x}R_xB_{20}$ 非晶質合金の結晶化過程

- (1) $Fe_{80}B_{20}$: 非晶質 $\rightarrow \alpha-Fe + t-Fe_3B$
 $\rightarrow \alpha-Fe + t-Fe_3B + Fe_2B$
- (2) $x=2$: 非晶質 $\rightarrow \alpha-Fe + t-Fe_3B + \text{非晶質}$
 $\rightarrow \alpha-Fe + t-Fe_3B + R_2Fe_{14}B + RFe_4B_4$
- (3) $x=6$: 非晶質 $\rightarrow \text{準安定相} + \text{非晶質}$
 $\rightarrow \alpha-Fe + R_2Fe_{14}B + RFe_4B_4$

ただし、 $R=Gd$ の場合のみ

- 非晶質 $\rightarrow \text{準安定相} + \text{非晶質}$
 $\rightarrow \alpha-Fe + t-Fe_3B + Gd_2Fe_{14}B + GdFe_4B_4$
 $\rightarrow \alpha-Fe + Gd_2Fe_{14}B + GdFe_4B_4$

- (4) $x=10$: 非晶質 $\rightarrow \alpha-Fe + R_2Fe_{14}B + RFe_4B_4$

ただし、 $R=Nd$ の場合には

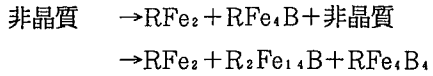
- 非晶質 $\rightarrow NdFe_{12}B_6 + Nd_2Fe_{14}B + NdFe_4B_4 + \text{非晶質}$
 $\rightarrow \alpha-Fe + Nd_2Fe_{14}B + NdFe_4B_4$

また、 $R=Sm$ の場合には

- 非晶質 $\rightarrow SmFe_2 + Sm_2Fe_{14}B + SmFe_4B_4$

- (5) $x=20$: 非晶質 $\rightarrow RFe_2 + \text{非晶質}$
 $\rightarrow RFe_2 + R_2Fe_{14}B + RFe_4B_4$

ただし, R=Dy, Er の場合には



2. 準安定相の生成, 空間群, および磁気特性

- (1) $x=6$ でも R=Nd, Sm, Gd の場合, 準安定 $\text{R}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ 相が生成する。
- (2) $x=6$ では準安定 $\text{Ce}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ 相が生成する。この相は Fe-Ce-B 系三元合金では見出されていなかったものである。
- (3) $x=6$, R=Tb, Dy および Er の場合には準安定相が生成するが, これは本研究で初めて見出した相であり, U相と名付けた。
- (4) $\text{Ce}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ 相およびU相の空間群を決定した。
- (5) $\text{R}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ 相およびU相のキュリー温度を決定した。

第6章は総括である。

審 査 結 果 の 要 旨

Fe-BおよびFe-R (R:希土類元素)各二元系非晶質合金は、それぞれ軟磁性および磁気記録材料の基本合金として重要であり、また、これらの組み合わせた三元系非晶質合金の諸特性にも興味深いものがあるため、多くの研究が行われている。しかし、従来の研究は、Rの種類や組成範囲から見て必ずしも十分とは言えない。

本研究は、 $Fe_{80-x}R_xB_{20}$ 三元系非晶質合金についてRとしてCe, Nd, Sm, Gd, Tb, DyおよびErの7種を採り上げ、xを $0 \leq x \leq 20$ の範囲にわたって変化させたものについて、磁氣的性質、熱的安定性および結晶化過程に関する総合的知見を得るために行ったものである。

本論文はその成果をまとめたもので、全編6章よりなる。

第1章は序論であり、本研究の目的と意義を述べている。

第2章では液体急冷単ロール法による試料作製および振動試料型磁力計測定、示差走査熱量計測定などの実験方法について述べている。

第3章では $Fe_{80-x}R_xB_{20}$ 非晶質合金の磁気特性と組成との間の系統的関係を明らかにしている。これは本研究の主要な成果の一つである。

第4章は $Fe_{80-x}R_xB_{20}$ 非晶質合金の結晶化温度 (T_{cr}) についての研究成果を述べたもので、 T_{cr} とRの融点およびRとBおよびFeで形成される金属間化合物 RB_4 および Fe_3R の融点との間に相関が存在するという重要な知見を得ている。

第5章では $Fe_{80-x}R_xB_{20}$ 非晶質合金の結晶化過程を追求した結果を述べている。組成によって結晶化過程が種々異なることを示すとともに、 $R=Ce$, $x=6$ の場合および $R=Tb, Dy, Er$, $x=6$ の場合にはそれぞれ新しい準安定相が形成されることを見出した。前者は既知の $R_2Fe_{23}B_3$ 相 ($R=Nd$ など)であるが、 $R=Ce$ で見出されたのは初めてである。後者は全く新しく見出された準安定相である。

第6章は総括である。

以上要するに本論文は、 $Fe_{80-x}R_xB_{20}$ ($R=Ce, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er, 0 \leq x \leq 20$)三元系非晶質合金の磁性特性、熱的安定性および結晶化過程を系統的に研究した成果をまとめたものであり、材料物性学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。