

氏名	こ じま あき のり 小 島 章 伸
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成11年3月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第4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)材料加工学専攻
学位論文の題目	高磁束密度ナノ結晶硬磁性希土類金属系合金の作製と性質
指導教官	東北大学教授 井上 明久
論文審査委員	主査 東北大学教授 井上 明久、東北大学教授 本間 基文 東北大学教授 藤森 啓安、東北大学教授 岡田 益男

論 文 内 容 要 旨

軟磁性相を交換相互作用により硬磁性相と結合させたナノ結晶硬磁性材料が、硬磁性相単相の材料と同様な平滑な磁化曲線を示すことが報告されている。また、このナノ結晶硬磁性材料の最大磁気エネルギー積 $((BH)_{max})$ は従来の磁石材料の特性を上回る可能性をもつことが、シミュレーションにより計算されている。この材料において、高い硬磁気特性を実現するためには、(1)できるだけ磁化の大きい物質を軟磁性相して、また磁化と結晶磁気異方性の大きい物質を硬磁性相をして選ぶこと、(2)軟磁性相の結晶粒径を均一に微細化させることで粒子間に強い交換相互作用を働かせること、(3)軟磁性相の体積分率を40~60vol%程度まで増加させること、(4)硬磁性相の磁化容易方向をできるだけそろえる(異方化する)ことが重要な点となる。

非晶質合金を熱処理することにより得られるナノ結晶硬磁性合金は、急冷法により直接作製される材料よりも均一な微細結晶組織を形成すると予測され、軟磁性相と硬磁性相間の強い交換相互作用が期待できる。また、高Fe濃度の組成を選択することにより、高い磁化をもつ軟磁性相の体積分率を高めれば、系全体の磁化が高くなることにより高い硬磁気特性が期待できる。このように高Fe濃度の非晶質合金の熱処理により作製されるナノ結晶硬磁性材料において、Fe濃度が86at%以上および希土類元素濃度が7at%以下の合金の報告は少なかった。また、非平衡状態であるナノ結晶材料は組織の熱的安定性が低いため、一般的に樹脂と複合させてバルク化されており、磁性粉末の体積分率が低下するためにナノ結晶硬磁性材料の特徴である高い残留磁化および高い角形性を活かした応用が困難であった。本研究は、高Fe濃度でかつ低希土類元素濃度の非晶質合金を熱処理することにより得られるナノ結晶硬磁性希土類系合金について、組成および熱処理方法を検討することにより構造と磁気特性およびその関係を明らかにし、さらに非晶質合金が有する低い粘性を利用することにより高Fe濃度の高密度ナノ結晶硬磁性バルク合金の作製を行ない、その磁気特性と構造を調べるとともにセンサー用磁石としての応用の可能性を明らかにすることを目的として行なった。得られた結果は以下のようにまとめられる。

第1章においては、本研究の背景として硬磁性合金に関する従来の研究およびナノ結晶硬磁性希土類金属系合金に関する従来の研究、および目的について述べている。

第2章においては、実験方法について述べている。

第3章においては、Fe-rich Fe-R-B(R=Pr,Tb,Dy)急冷薄帯合金の結晶化組織と磁気特性を調べている。その結果、これら合金は熱処理後においてbcc-Feと $R_2Fe_{14}B$ 相のナノ複相組織を形成し、 $Fe_{88}Pr_7B_5$ 薄帯

は $(BH)_{max}=60\text{kJ/m}^3$ の良好な交換結合型磁石特性を示すことを見出した。非晶質合金の熱処理により作製されるナノ結晶硬磁性材料において、Fe濃度が86at%以上および希土類元素濃度が7at%以下の組成では $\text{Fe}_{88\sim90}\text{Nd}_7\text{B}_{3\sim5}$ 合金が報告されているが、Fe-rich Fe-Pr-B合金はこれとほぼ同等の特性であった。R=Prにおいて良好な磁気特性が得られるのは、硬磁性相の磁化が大きいこと、および比較的低温の熱処理において bcc-Fe相と $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相がほぼ同時に析出するために、粒径50nm程度の微細なナノ結晶構造が形成できるためと推察された。

さらに、Fe-rich ナノ結晶 Fe-(Zr,Nb)-B 軟磁性合金と Fe-rich ナノ結晶 Fe-(Nd,Pr)-B 硬磁性合金の組成を複合化した $\text{Fe}_{100-x-y}(\text{Zr,Nb})_2(\text{Nd,Pr})_x\text{B}_y$ ($x=4\sim7, y=3\sim7\text{at}\%$) 合金の磁気特性と組織を調べた。その結果、これら非晶質合金は結晶化後において粒径約20~40nmの bcc-Fe、 $(\text{Nd,Pr})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ および残留非晶質相のナノ複相構造を形成し、 $(BH)_{max}=60\sim110\text{kJ/m}^3$ の交換結合型磁石特性を示すことが明らかになった。これら合金中において Nb および Zr の添加は H_{cJ} または $(BH)_{max}$ を向上させる効果を持ち、低希土類元素濃度を維持したまま磁気特性を向上させることにおいて有効であると結論づけられた。さらに、これら合金へ Fe 置換で Co を5~20at%添加することにより J_r と減磁曲線の角型性が向上し、 $(BH)_{max}=120\text{kJ/m}^3$ が得られることを明らかにした。これは、bcc-Fe中へCoが固溶することにより軟磁性相の磁化が増加し系全体の磁化が増加すること、および軟磁性相の磁化が増加するにともない粒子間の交換相互作用が強くなることに起因すると推察された。

第4章においては、非晶質 $\text{Fe}_{88}\text{Pr}_7\text{B}_5$ 、 $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Pr}_5\text{B}_5$ および $\text{Fe}_{86}\text{Nb}_2\text{Pr}_7\text{B}_5$ 急冷薄帯合金の結晶化挙動と磁気特性を調べ、結晶化挙動と磁気特性に及ぼす Nb の効果を調べた。その結果、 $\text{Fe}_{88}\text{Pr}_7\text{B}_5$ 合金では $\text{amor.} \rightarrow \text{bcc-Fe} + \text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の一段の結晶化挙動を、 $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Pr}_5\text{B}_5$ 合金では $\text{amor.} \rightarrow \text{bcc-Fe} + \text{amor.} \rightarrow \text{bcc-Fe} + \text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の2段階の結晶化挙動を、 $\text{Fe}_{86}\text{Nb}_2\text{Pr}_7\text{B}_5$ 合金では $\text{amor.} \rightarrow \text{amor.} + \text{Fe}_3\text{B} \rightarrow \text{amor.} + \text{bcc-Fe} \rightarrow \text{bcc-Fe} + \text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の3段階の結晶化挙動を示し、これら3合金において Pr 置換で Nb を添加した $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Pr}_5\text{B}_5$ 合金が最も高い J_r と $(BH)_{max}$ を、また Fe 置換で Nb を添加した $\text{Fe}_{86}\text{Nb}_2\text{Pr}_7\text{B}_5$ 合金が最も高い H_{cJ} を示すことを明らかにした。この $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Pr}_5\text{B}_5$ 合金において良好な磁気特性が得られるのは、bcc-Fe相の微細化に伴う粒子間の交換結合領域の拡大に起因すると推察され、このように微細なナノ複相組織が得られるのは、Nbが濃化した残留非晶質相が微細組織を安定化するためであると結論づけられた。また、Fe置換での Nb 添加により H_{cJ} が向上するのは、Nb を添加していない3元系合金では残留非晶質相に Pr がとられるが、Nb 添加合金では残留非晶質相に Nb が濃化し、Pr は $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相を形成することにより、結果的に硬磁性相の体積分率が增加するためと推察された。

第5章においては、Fe-rich ナノ結晶 Fe-(Nb,Zr)-(Nd,Pr)-B 硬磁性合金について、微細構造と磁気特性に及ぼす急速熱処理の効果を調べた。その結果、熱処理時の昇温速度 (α) を上昇させることによりナノ結晶 Fe-rich (FeCo)-Nb-(Nd,Pr)-B 薄帯合金の硬磁気特性は向上する傾向を示し、また bcc-Fe および $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の結晶粒径は微細化する傾向を示すことを明らかにした。 α の増加に伴って硬磁気特性が向上するのは、ナノ結晶組織の微細化と均一性の向上に伴って、軟磁性相と硬磁性相間の交換結合している領域が増加することに起因するもの推察された。

さらに、熱処理時の昇温速度は bcc 相 (初晶) の析出する温度領域で速くしたときに硬磁気特性が向上することを明らかとした。このことより、bcc 相の核生成頻度を増加させることが $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の核生成頻度の上昇につながり、各相の結晶粒径を微細化することにつながるものと推察された。

第6章においては、高速昇温が可能なパルス通電焼結法を用いて $(\text{Fe,Co})_{100-x-y}\text{Nb}_2(\text{Nd,Pr})_x\text{B}_y$ ($x=4\sim7, y=3\sim5\text{at}\%$) 非晶質粉末を固化成形することによりナノ結晶硬磁性バルク合金を作製し、その構造と磁気特性を調べた。その結果、非晶質粉末を結晶化と同時に固化成形することにより相対密度97%以上の成形

体が得られることを明らかにした。このように高密度成形体を得られるのは、非晶質合金が低い粘性を示すためと推察された。これら成形バルク合金は973～1023Kの熱処理後において結晶粒径20～40nmのナノ複相構造を形成し、 $(BH)_{max}=66\sim 107\text{kJ/m}^3$ のわずかに成形時加圧方向に異方化した交換結合型磁石特性を示すことを明らかにした。異方性の磁気特性を示すのは、一軸応力下で結晶化させることにより硬磁性相がわずかに配向するためと推察された。

さらに、希土類元素をSmとした $(\text{Co}_{0.72}\text{Fe}_{0.28})_{98-x-y}\text{Nb}_2\text{Sm}_x\text{B}_y$ ($x=10-15$, $y=3-9$ (at%)) 急冷薄帯合金の構造と磁気特性を調べた結果、これら合金は熱処理後において粒径10～50nmの $(\text{Co,Fe})_{17}\text{Sm}_2$ 相, bcc- (Fe,Co) 相および残留非晶質相のナノ複相構造を形成し、 $J_r=0.6\sim 0.9\text{T}$ 、 $J_r/J_{1.5}=0.76\sim 0.78$ および $H_{cJ}=250-580\text{kA/m}$ の交換結合型磁石特性を示すことを明らかにした。また、非晶質相を主相とする $(\text{Co}_{0.72}\text{Fe}_{0.28})_{98-x-y}\text{Nb}_{2.0}\text{Sm}_x\text{B}_y$ ($x=12\sim 13$, $y=5\sim 7$ (at%)) 粉末を結晶化と同時に固化成形したバルク合金は、 $J_r=0.63\sim 0.65\text{T}$ 、 $J_r/J_s=0.71\sim 0.77$ 、 $H_{cJ}=550\sim 1355\text{kA/m}$ および $(BH)_{max}=55\sim 67\text{kJ/m}^3$ の磁気特性を示すことを明らかにした。

また、上記磁気特性の異なる2種類の $(\text{Co}_{0.72}\text{Fe}_{0.28})_{79.4}\text{Nb}_2\text{Sm}_{11.6}\text{B}_5$ 急冷粉末と $\text{Fe}_{73}\text{Co}_{15}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ 急冷粉末を混合して固化成形した複合バルク合金の磁気特性を調べた結果、成形時加圧方向と平行方向で測定した場合において、各粉末が相互作用することによる段差の見られない良好な減磁曲線を示すことを明らかにした。

また、Fe-rich ナノ結晶バルク磁石のセンサーへの応用の可能性を調査した。その結果、非晶質合金の低い粘性を利用して作製されるナノ結晶バルク材は、厚さ300～500 μm の薄板材への成形が可能であり、これら高密度薄板磁石はリニアスケールセンサー用多極磁石としての応用が期待されることを明らかにした。さらに、Fe-rich ナノ結晶バルク磁石を車載用角度センサーへ試作した結果、ナノ結晶 $\text{Fe}_{73}\text{Co}_{15}\text{Nb}_2\text{Nd}_5\text{B}_5$ 磁石およびナノ結晶 $(\text{CoFe})\text{-Nb-Sm-B}$ / $(\text{FeCo})\text{-Nb-Nd-B}$ 複合磁石を使用したセンサーにおいては、従来型SmCo磁石を使用した場合に近い温度特性を示し、低原料コスト磁石としてこれらセンサーへの応用が期待できることを明らかにした。

第7章では総括を述べた。

以上のように、本論文は、高Fe濃度でかつ低希土類元素濃度の非晶質合金の熱処理により得られるナノ結晶硬磁性希土類金属系合金について、構造と磁気特性を明らかにし、さらに非晶質合金が有する低粘性を利用することにより高密度高Fe濃度ナノ結晶硬磁性バルク合金の作製を行ない、センサー用磁石としての応用の可能性を明らかにしたものである。

審査結果の要旨

本論文は、高 Fe、低希土類金属濃度の非晶質合金の熱処理により得られるナノ結晶硬磁性合金について構造と磁気特性を明らかにし、また高密度高 Fe 濃度ナノ結晶硬磁性バルク合金の磁気特性と構造を調べ、製品への応用の可能性を示した成果をまとめたもので、全編7章よりなる。

第1章は序論であり、本研究の背景および目的を述べている。

第2章では、実験方法について述べている。

第3章では、高 Fe 濃度 Fe-R-B (R=Pr, Tb, Dy) 硬磁性合金およびこの合金と高 Fe 濃度ナノ結晶 Fe-(Zr, Nb)-B 軟磁性合金を複合化した合金の磁気特性と組織を調べ、これら合金が bcc-Fe, (Nd, Pr)₂Fe₁₄B および残留非晶質のナノ複相組織を形成し、高 Fe 濃度 Fe-Pr-B および (Fe, Co)-(Zr, Nb)-(Nd, Pr)-B 合金でそれぞれ $(BH)_{max}$ が 60kJ/m³ および 120kJ/m³ の交換結合型磁石特性を示すことを見出ししている。

第4章では、前章で示した非晶質 Fe-Nb-Pr-B 合金において、熱処理後 Nb は残留非晶質相に濃化し、この高 Nb 濃度の残留非晶質相が粒成長を抑制するために微細組織が形成され、良好な硬磁気特性が得られることを明らかにしている。

第5章では、ナノ結晶硬磁性合金について、急速熱処理により硬磁気特性が向上することを見出し、この熱処理による硬磁気特性の向上が組織の微細化と均一性の向上に伴う粒子間の交換結合領域の増加に起因することを解明している。

第6章では、高速昇温が可能なパルス通電焼結法を用いて非晶質粉末を固化成形することにより、高密度高 Fe 濃度ナノ結晶バルク合金を作製し、その構造と磁気特性を調べている。高密度ナノ結晶バルク合金は、66~107kJ/m³ の $(BH)_{max}$ をもつ交換スプリング磁石特性を示し、また一軸応力下で結晶化させることにより異方性ナノ結晶磁石が得られる可能性を示している。さらに、このナノ結晶バルク磁石がセンサーへ応用できる可能性を示している。

第7章は、総括である。

以上要するに本論文は、高 Fe、低希土類元素濃度の非晶質合金の熱処理により得られるナノ結晶硬磁性合金について構造と磁気特性を明らかにし、さらに高密度高 Fe 濃度ナノ結晶バルク合金のセンサーへの応用の可能性を明らかにしたものであり、材料物性工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。