

SmFe₁₀(TiV)₂急冷薄帯の磁気特性と微細組織に関する研究

柳本 勝*

Microstructure and Magnetic Properties of SmFe₁₀(TiV)₂ Alloy
Katsu Yanagimoto

Synopsis : Microstructure and magnetic properties of SmFe₁₀(TiV)₂ ribbons were studied. Computer processing and analysis of TEM image revealed that intrinsic coercivity depends on average grain diameter. More rapidly quenched ribbons showed finer grain size and lower coercivity. Besides ThMn₁₂ main phase, α-Fe phase was observed in X-ray diffraction patterns and some EDS spectra. According to the results of this study, optimum average grain diameter to achieve highest coercivity may be around 50~100nm.

Key words : rare earth magnet; ThMn₁₂ structure; coercivity; image processing; quenched ribbon.

1. 緒言

1.1 背景

永久磁石に使用する硬質磁性材料は、Nd₂Fe₁₄B相の発見¹⁾によって鉄ベースの希土類磁石が実用化されて以来、他の希土類-鉄ベース材料の模索を含めてさまざまな金属間化合物について研究がなされている。これまで研究された多くの鉄ベースの金属間化合物のうち、その多くはキュリー温度が室温以下で、磁気異方性も低いなど、永久磁石の候補にはならないことがわかっている。

大橋らのグループは、キュリー温度が高い金属間化合物としてThMn₁₂構造を有するRE(FeM)₁₂ (M=Ti, Si, V, Cr, Mo)化合物について詳細な研究を行なった。その結果、SmFe₁₁TiとSmFe₁₀Si₂は大きい飽和磁化を示すとともに磁気異方性も高く³⁾⁴⁾、永久磁石として使用できるポテンシャルは持っているが、保磁力(<3.2×10⁵A/m)の改善が課題であることを報告している^{4)~6)}。ThMn₁₂構造を持つ化合物で大きな保磁力が得られた例として、SmFe₁₀(TiV)₂急冷薄帯で4.4×10⁵A/mの保磁力が得られ、熱処理によって7.3×10⁵A/mに向上させた結果が報告されている⁷⁾⁸⁾。

本研究ではこのSmFe₁₀(TiV)₂急冷薄帯について、微細組織と磁気特性、特に保磁力との関係について調査し、保磁力を向上させて実用レベルの磁気特性を実現するための指標を明らかにすることを目的とした。

1.2 ThMn₁₂化合物の構造

REFe₁₀M₂ (M=Ti, V, Cr, Mo, W, Si) 型化合物は、すべて強いフェロ磁性を示し、キュリー温度は350 Kから600 Kの間である。またNdFe₁₂やYFe₁₂以外の殆どのREFe₁₀M₂化合物はFig. 1に示すThMn₁₂型の構造である^{9)~12)}。

ThMn₁₂構造は正方晶で、希土類はThサイト(2a)に、遷移元素はMnサイト(8f, 8i, 8j)に位置している。Sm(FeM)₁₂化

合物の格子定数について、Table 1に大橋らのデータ¹³⁾を示す。

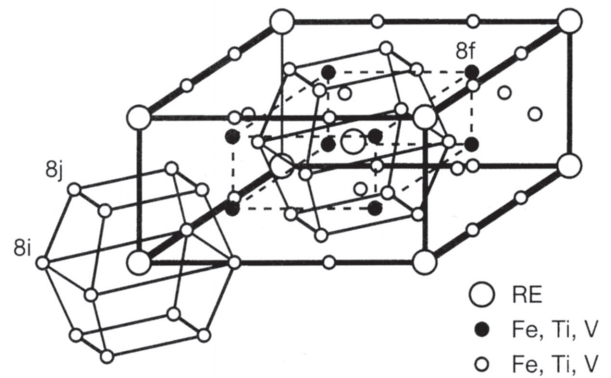


Fig.1 Schematic figure of ThMn₁₂ structure.

Table 1 Lattice parameters of Sm(FeM)₁₂ (after Ohashi).

	a (nm)	c (nm)	c/a	parameter		R(%)	Site of M
				8i	8j		
SmFe ₁₁ Ti	0.856	0.479	0.560	0.361	0.278	5.0	8i
				0.365	0.279	5.0	8j
SmFe ₁₀ V ₂	0.864	0.478	0.559	0.368	0.276	4.8	8i
SmFe ₁₀ Cr ₂	0.851	0.476	0.559	0.364	0.277	5.6	8i
SmFe ₁₀ Mo ₂	0.859	0.480	0.559	0.361	0.280	7.0	8i
SmFe ₁₀ Si ₂	0.845	0.475	0.563	0.362	0.273	11.7	8i+8j

2. 実験方法

2.1 SmFe₁₀(TiV)₂薄帯作製

薄帯作製用の母材として、真空アーク溶解で作製した

* 技術研究所新材料研究室

SmFe₁₀(TiV)₂インゴットを平均粒径約5mmに粉碎したものを使用した。この母材を石英るつぼ中にセットし誘導溶解した後、減圧Ar雰囲気中でCu単ロール法によって急冷薄帯を作製した。Fig. 2に急冷薄帯装置の模式図を示す。薄帯にする際のロール回転数は1,000rpmから3,000rpmの間で変化させて冷却速度の異なる5種類のサンプルを作製した。得られた薄帯の厚みはロール速度によって変化し、15μm(3,000rpm)から70μm(1,000rpm)であった。成分分析結果をTable 2に示す。

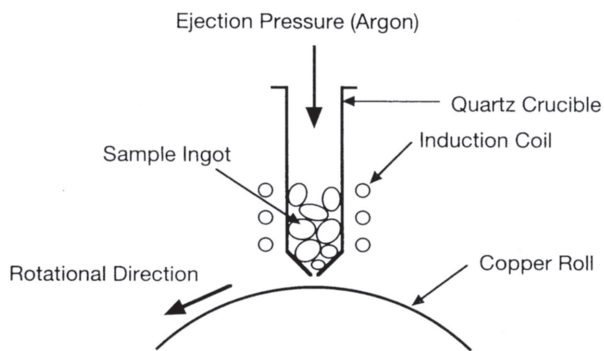


Fig.2 Schematic figure of melt-spinning equipment.

Table 2 Results of chemical analysis of SmFe₁₀(TiV)₂ ingot and melt-spun ribbons.

	Sm		Fe		Ti		V	
	Mass %	Atomic%	Mass %	Atomic%	Mass %	Atomic%	Mass %	Atomic%
Theoretical Content	18.6	7.69	69.2	76.9	5.93	7.69	6.31	7.69
Ingot	18.8	7.82	68.6	76.8	6.08	7.94	6.04	7.42
Melt-Spun Ribbon	17.9	7.36	69.9	77.4	6.12	7.90	6.09	7.39

2・2 X線回折

母材インゴットと薄帯についてCu-Kα線を用いてスキャン速度5.0°/minでX線回折を行なった。

2・3 磁気特性

薄帯から磁気特性測定用試料(約3×5mm²)を切り出し、試料振動型磁力計(VSM)を用いて周波数80Hzで磁気特性(飽和磁化(Ms)および保磁力(iHc))を測定した。

2・4 組織観察

2・4・1 透過電子顕微鏡(TEM)観察

薄帯を2×2mm²に切断しCuグリッド上に固定した後、電子顕微鏡用試料をイオンミリングによって作製した。またEDSを使用して組成分析も行なった。

2・4・2 結晶粒径分布測定

結晶粒径を試料の条件によって二種類の方法で測定した。電顕観察で結晶粒界が確認できた薄帯試料(ロール回転数1,000, 1,500rpmで作製)については、電顕写真をコン

ピュータに取り込んだ後、画像処理を行なうことにより粒径分布及び平均粒径を求めた。Fig. 3にコンピュータ処理工程と処理画像の一例を示す。

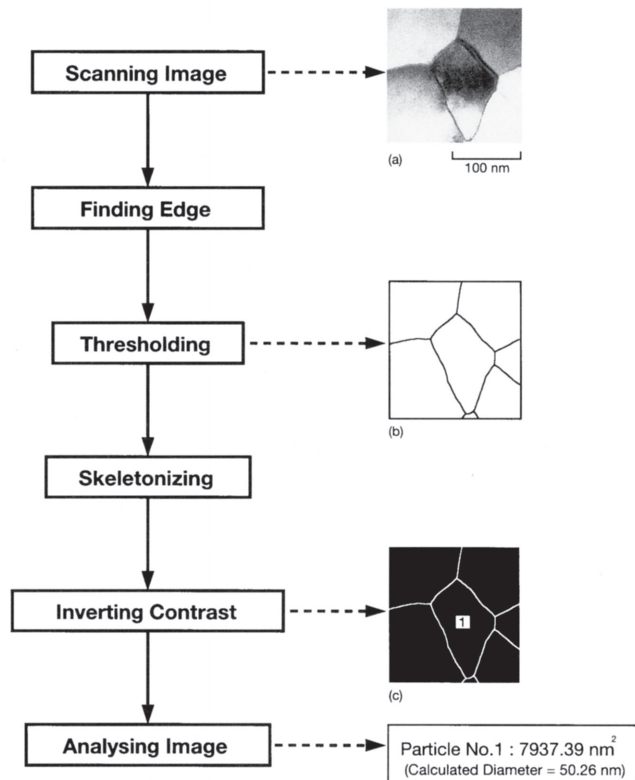


Fig.3 Flow chart of image processing.

電顕観察では結晶粒界が確認できなかった薄帯(ロール回転数2,000rpm以上で作製)については、X線回折パターンからシェラーの式(1)によって平均粒径を算出した。

$$t = \frac{0.9 \lambda}{B \cos \theta_B} \quad \dots \dots (1)$$

- t : 平均結晶粒径
- B : X線回折パターンの半値幅 (rad)
- λ : Cu-Kα線の波長 (0.1542nm)
- θ_B : ピーク中心角度 (rad)

3. 実験結果

3・1 X線回折

本実験で作製したSmFe₁₀(TiV)₂急冷薄帯及びその母材インゴットのX線回折結果をFig. 4(a~f)に示す。急冷薄帯のうち、ロール回転数2,500及び3,000rpmで作製したものには規則相による回折ピークが認められず、極めて短周期の構成相もしくはアモルファス相に見られる回折パターンを示している。またロール回転数1,500及び1,000rpmで作製した試料にはThMn₁₂規則相のピークと共に弱いα-Feのピークが観察された。ロール回転数2,000rpmで作製したものにはThMn₁₂構造の弱いピークが観測され、両者の中間的な組織になっているものと思われる。

SmFe₁₀(TiV)₂母材インゴットの回折パターンでは α -Feの回折ピークはほとんど観察されなかった。

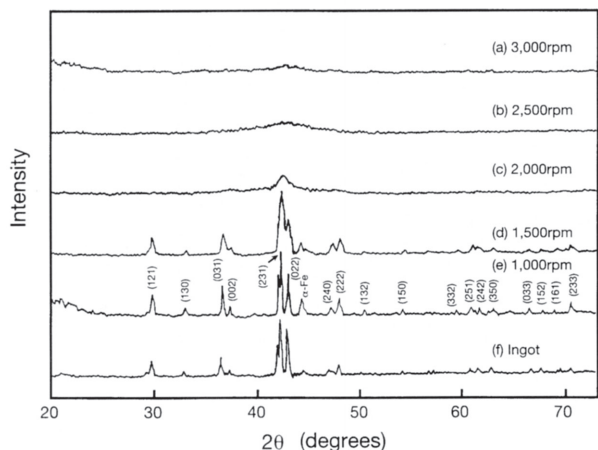


Fig.4 X-ray diffraction spectra from ingot and melt-spun ribbons.

3・2 磁気特性

Fig.5 (a, b)及びFig.6 (a~c)に各ロール速度で作製した薄帯の磁気特性測定結果を示す。飽和磁化(Ms)はロール速度を増すに従って若干増加する傾向を示した。

保磁力(iHc)はロール速度によって大きく異なり、X線回折で規則相のパターンが得られた薄帯は高い保磁力を示した。保磁力とロール速度との関係をFig.7に示す。

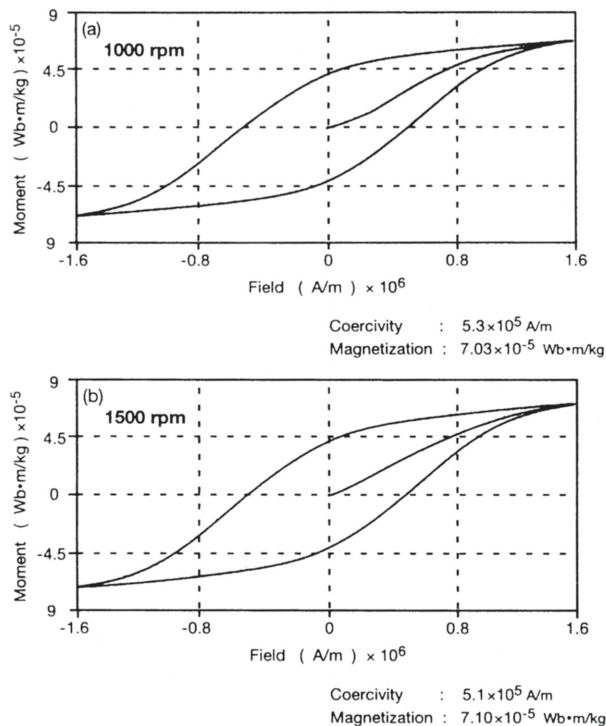


Fig.5 Hysteresis loops of melt-spun ribbons with higher coercivity.

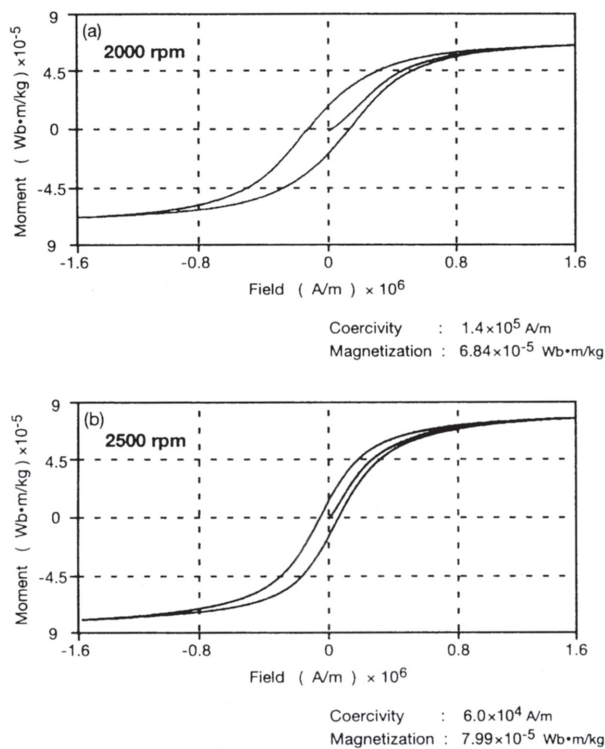


Fig.6 Hysteresis loops of melt-spun ribbons with lower coercivity.

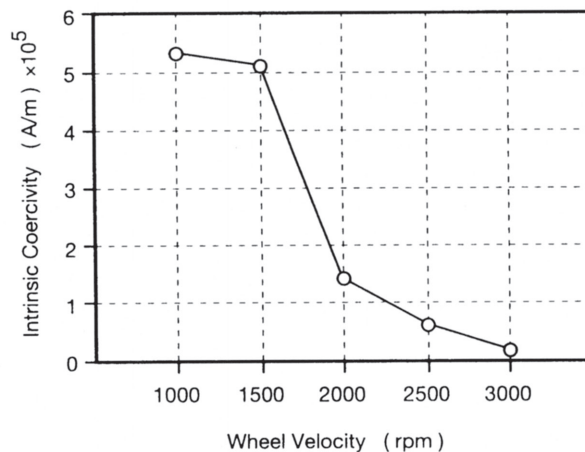


Fig.7 Plot of intrinsic coercivity as function of wheel velocity.

3・3 電顕組織観察

Fig. 8～10に各ロール速度で作製したリボンの電子顕微鏡写真を示す。

● ロール速度1,000rpm (Fig. 8)

ロール速度1,000rpmで作製した試料では個々の結晶粒が明瞭に観察された。比較的大きな結晶粒 (Fig. 8-b) とその間にあるストライプのコントラストを示した結晶粒 (Fig. 8-c) を電子線回折及びEDS分析 (3・4 参照) した結果、大きな結晶粒はThMn₁₂構造の〈100〉で、コントラストがみられた小さな結晶粒はα-Feの [111] 回折パターンであった。

ロール速度1,500rpmの試料も結晶粒径が若干小さかった他はFig. 8 に示した組織と同様であった。

● ロール速度2,000rpm (Fig. 9)

2,000rpmで作製した試料では結晶粒と粒界の不明瞭な部分とが観察された。1,000rpmの試料でみられたストライプのコントラストを示す領域も観察されたが、両者共にその粒径はかなり小さくなる傾向がみられた。

● ロール速度3,000rpm (Fig.10)

最大のロール速度で作製した試料では明確な結晶粒界が観察されなかった。制限視野回折の結果ではリングパターン (Fig.10-b) が得られ、リングの一部からの暗視野像 (Fig.10-c) では結晶粒のコントラストが観察されたことより、この試料はごく微細な結晶粒から構成されていると思われる。

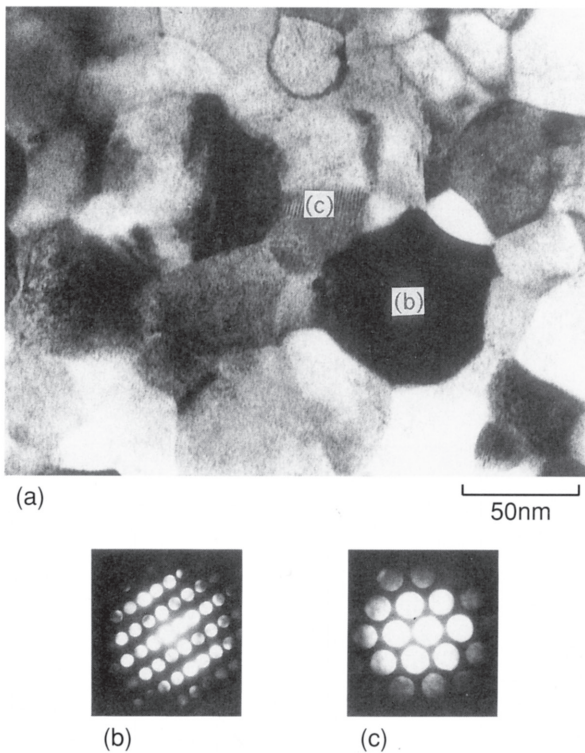


Fig.8 Transmission electron micrograph of ribbon quenched at 1,000rpm. (a) Bright field image (b), (c) Diffraction pattern

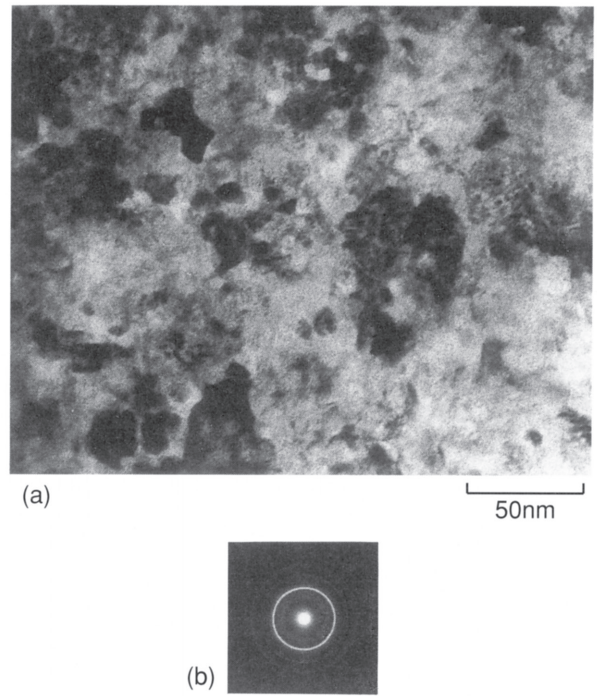


Fig.9 Transmission electron micrograph of ribbon quenched at 2,000rpm. (a) Bright field image (b) Diffraction pattern

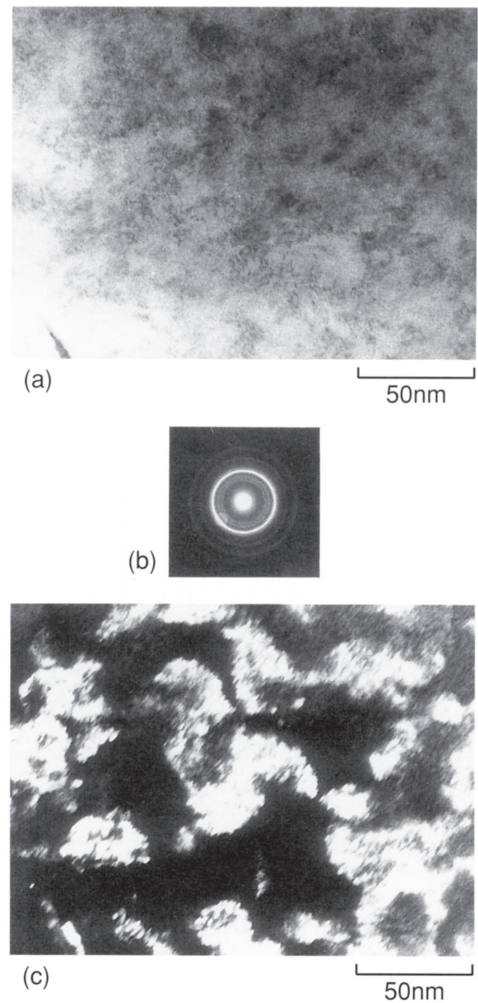


Fig.10 Transmission electron micrograph of ribbon quenched at 3,000rpm. (a) Bright field image (b) Diffraction pattern (c) Dark field image

3・4 EDS分析

● ロール速度1,000rpm

Fig. 8 で電子線回折を行なった(b)及び(c)の部位について、EDS分析を行なった結果をFig.11に示す。また他の結晶粒及びその間に存在する小さな結晶粒について分析した結果をTable 3 にまとめて示す。

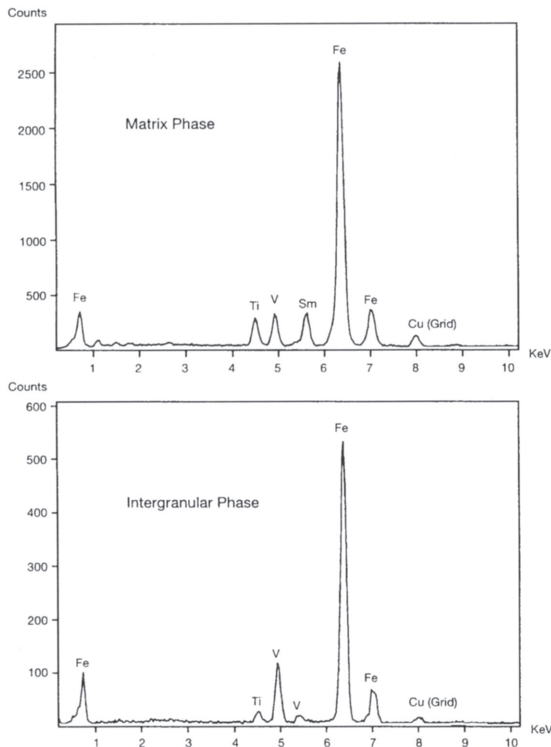


Fig.11 EDX spectra from matrix phase and intergranular phase of SmFe₁₀(TiV)₂ ribbon.

Table 3 Results of EDX analysis of ribbon quenched at 1,000rpm.

		Ti		V		Fe		Sm	
		Intensities	Atomic %	Intensities	Atomic %	Intensities	Atomic %	Intensities	Atomic %
Matrix	M1	35.9	6.90	33.9	6.46	392.5	78.03	43.7	8.61
	M2	23.1	6.76	25.1	7.31	261.6	79.23	22.3	6.69
	M3	27.7	6.98	29.7	7.48	312.6	78.78	26.8	6.76
Intergranular	I1	2.43	2.90	12.64	14.96	65.91	81.40	0.60	0.74
	I2	3.63	2.20	25.48	15.32	129.5	81.25	1.97	1.22
	I3	10.80	12.53	8.06	9.27	64.49	77.41	0.67	0.79

Table 4 Results of EDX analysis of ribbons quenched at 2,000rpm and 3,000rpm.

		Ti		V		Fe		Sm	
		Intensities	Atomic %	Intensities	Atomic %	Intensities	Atomic %	Intensities	Atomic %
2000rpm	A1	19.0	8.15	17.1	7.28	173.0	76.64	18.1	7.94
	A2	17.8	7.94	17.4	7.70	166.2	76.97	16.1	7.39
	A3	8.74	7.92	8.07	7.25	82.89	77.71	7.67	7.12
3000rpm	A1	90.2	8.09	88.7	7.89	827.2	76.77	79.0	7.26
	A2	64.3	8.12	63.1	7.90	592.5	77.43	50.7	6.55
	A3	33.9	5.99	42.7	7.49	441.0	80.66	32.4	5.86

● ロール速度2,000, 3,000rpm

速いロール速度で作製した薄帯の結晶粒は非常に小さいため、いくつかの結晶粒についてまとめてEDS分析を行なった結果をTable 4 にまとめて示す。ロール速度1,000rpmの試料でみられたような成分変動は認められず、ほぼ均一な組成を示した。

3・5 結晶粒径分布解析

Fig.12- a, b にロール速度1,000rpmの試料について、粒径分布解析を行なった元の電顕写真とプロセス画像の一例を示す。画像はコンピュータ処理によって、個々の結晶粒の面積から真円としたときの直径を結晶粒径とした。ロール速度1,000および1,500rpmの試料についてこの処理を繰り返し、各500個以上の結晶粒について解析を行なった平均値を各試料における平均結晶粒径とした。

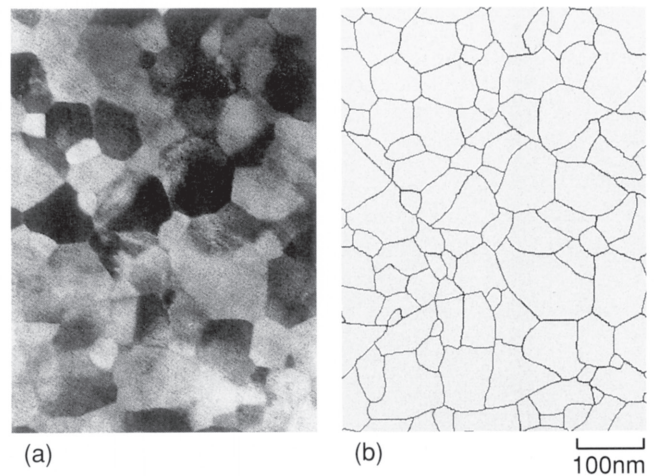


Fig.12 Typical processed images of electron micrograph of ribbon quenched at 1,000rpm.

(a) TEM image (b) Processed image

2,000rpm以上のロール速度で作製した試料は電顕観察で結晶粒が明確でなく、画像処理による解析が不可能なため、Fig. 4 に示したX線回折パターンからシェラーの式により平均結晶粒径を算出した。

Fig.13にロール速度と平均結晶粒径との関係を示す。

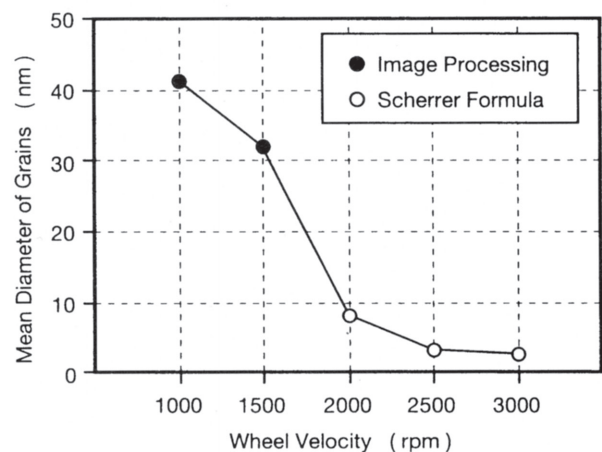


Fig.13 Plot of average grain size of ribbons as function of wheel velocity.

平均粒径はロール速度1,500と2,000rpmとの間で大きく変化しているが、これはFig. 7に示したロール速度と保磁力との関係と非常に良く合致し、平均粒径と保磁力の間にはFig.14に示すようにほぼ直線的な相関がみられた。

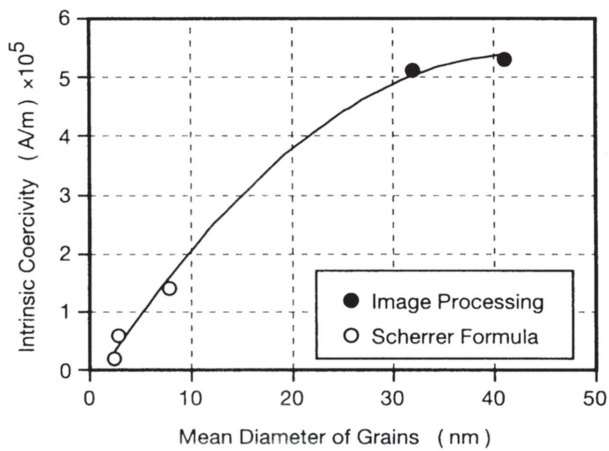


Fig.14 Plot of intrinsic coercivity of ribbons as function of average grain size.

4. 考察

今回の実験で得られた最大保磁力*iH_c*=5.3×10⁵A/mは、これまでに報告されている⁷⁾⁸⁾など未熱処理状態のThMn₁₂型金属間化合物薄帯中では最も高いレベルであった。また保磁力は薄帯の平均粒径と相関があり、今回実験した範囲では平均粒径が大きくなるほど保磁力が増加する傾向を示した。

今回得られた結果は強磁性体の粒子径と保磁力との関係を示したグラフ (Fig.15)¹⁴⁾ 中で、D_pからD_sに至る挙動と良く一致している。またFig.14のグラフから推測される最大保磁力を示す粒子径は50~100nmで、これはSmFe₁₀(TiV)₂のように強い結晶磁気異方性を示す材料で一般的に報告されている最大単磁区粒子径 (D_s) と一致している。

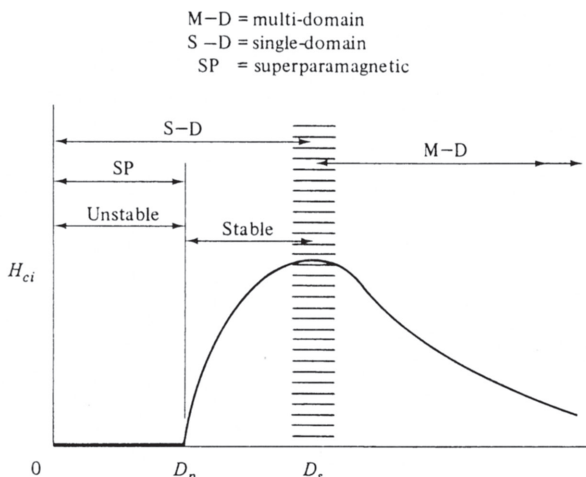


Fig.15 Variation of intrinsic coercivity *iH_c* with particle diameter D (schematic, after Cullity).

電顕観察で明瞭な結晶粒界が観察された薄帯は他の試料に比べて高い保磁力を示し、また結晶粒内には軸のピン止めに効果を発揮する析出物もみられなかったことより、SmFe₁₀(TiV)₂薄帯の保磁力機構には結晶粒界が寄与しているものと思われる。

5. まとめ

磁気特性と微細組織の関係を調査することを目的として、ロール速度を変化させて作製したSmFe₁₀(TiV)₂急冷薄帯について、電子顕微鏡観察、X線回折測定をはじめとする組織調査およびVSMによる磁気特性測定を行なった。速いロール速度 (2,000~3,000rpm) で作製した薄帯はシェラーの式から算出した平均結晶粒径が2.5~8nmの極めて小さな結晶粒で構成されていたのに対し、それより遅いロール速度 (1,000, 1,500rpm) で作製した薄帯は電顕写真の画像解析の結果、平均結晶粒径がそれぞれ37,41 μmであった。平均結晶粒径と保磁力の間には相関があり、今回実験した範囲では平均結晶粒径が大きくなるほど高い保磁力を示す傾向がみられた。

今回得られた材料の最大保磁力は、微小に析出していたα-Feの影響を受け、理想的なThMn₁₂単相化合物よりも若干保磁力が低くなっていると思われるが、その影響を考慮に入れても依然Nd-Fe-B化合物と比べてかなり低い値である。今後より高い保磁力を実現するためには、α-Feの析出を最小限に抑えてかつ薄帯の結晶粒径を最適値にすることが必要と思われる。

文 献

- 1) J. Croat, J. Herbst, R. Lee and F. Pinkerton: Applied Physics Letter, 44 (1984), p.148
- 2) M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto and Y. Matsuura: J. Applied Physics, 55 (1984), p.2083
- 3) K. Ohashi, J. Sakurai, Y. Komura, R. Ohsugi and Y. Tawara: J. of Less-Comm. Metals, 139 (1988), p.11
- 4) K. Ohashi, M. Shimao, R. Ohsugi and Y. Tawara: J. of Appl. Physics, 54 (1988), p.5714
- 5) K. Ohashi, M. Shimao, R. Ohsugi and Y. Tawara: IEEE Trans. Magn., MAG-23 (1987), p.3101
- 6) E. Singleton, J. Strzeszewski, G. Hadjipanais and D. Sellmyer: J. Appl. Physics, 64 (1988), p.5711
- 7) K. Okada, K. Yamagishi and M. Homma: Materials Trans., 30 (1989), p.374
- 8) K. Okada, K. Yamagishi and M. Homma: Paper for the 10th Int. Workshop on RE Magnets, (1989)
- 9) T. Chin, C. Weng, M. Hung, W. Chang and C. Lin: Paper for the 10th Int. Workshop on RE Magnets, (1989)
- 10) J. Hu, T. Wang, S. Zhang, Y. Wang and Z. Wang: J. of Magnetism and Magnetic Mat., 74 (1988), p.22
- 11) M. Solzi, L. Pareti, O. Moze and W. Davis: J. Apply. Physics, 64 (1988), p.5084
- 12) P. Shuming, L. Zhenwen, G. Mingming and P. Jueyun: Paper for the 10th Int. Workshop on RE Magnets, (1989)
- 13) K. Ohashi: Paper for the 10th Int. Workshop on RE Magnets, (1989)
- 14) B. Cullity: Introduction to Magnetic Materials, (1972), p.387

本研究論文は、筆者が1990年9月から1992年5月までカリフォルニア州立大学バークレー校に留学した際にまとめた修士論文を日本語に翻訳したものである。