

9. R (Nd, Pr)-Fe-B アモルファス合金の結晶化過程と硬磁性

堀 口 透

目的

Nd-Fe-B合金は1984年に発表された高性能永久磁石材料であり、その主相であるNd₂Fe₁₄Bは非常に大きな磁気異方性を持っている。しかし、現在得られている保磁力は磁気異方性から予想される値よりかなり小さい。保磁力は磁気異方性の大きさだけではなく結晶粒径や粒界面の状態に大きく左右される。結晶粒を制御する方法としては、焼結による方法¹⁾、超急冷時の冷却速度制御による方法²⁾がある。本研究ではNd-Fe-Bアモルファス合金相から結晶が析出するときのkineticsを調べ、磁氣的性質との関連を調べた。

実験方法

試料の作製方法は、まず3NのNd、Fe、Bを所定の原子比になるように秤量しプラズマジェット炉で母合金を作る。次にAr雰囲気中で単ロール法により急冷してアモルファスリボンを得た。試料の熱処理は、溶融鉛浴中に石英管中の試料を浸すことにより、急速昇温、定温保持、急速冷却をした。

熱処理によって得られた試料に対し、X線回折、メスバウアー分光、DSC、VSM及びパルス及び定常強磁場により結晶化過程と磁化過程を調べた。今回の実験では、析出結晶相の同定にはX線回折を用い、⁵⁷Feのメスバウアー分光を用いて析出結晶相の定量的比率を求めた。

実験結果、考察

図1はアモルファス、Nd₂Fe₁₄B、 α -Feの三相共存状態の試料のメスバウアースペクトルである。このスペクトル中の6本のピークは、X線回折で α -Feの位置に幅の広いピークがある試料に見られるもので、解析結果から内部磁場は330kOeであり、このことからこれが α -Fe相であることが確認された。高温アニ

ールによって硬磁性相である $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶相の析出が見られる試料では6つのサイトからなる複雑なスペクトルが得られた。本研究では、メスバウアー分光より結晶化途中の合金中のFe原子の含まれる各相におけるFe原子数の比率の変化を求めるために結晶化途中のスペクトルを各結晶相と

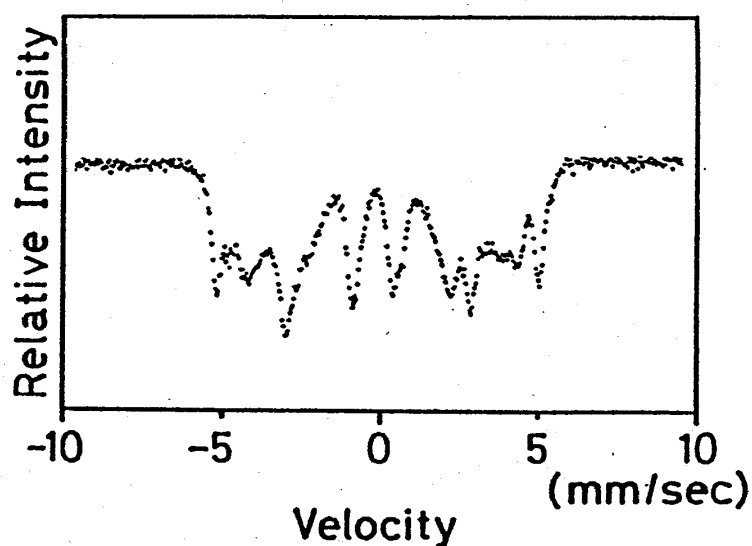


図 1

アモルファス相の重ね合わせとして考え、Mossbauer fraction (Recoilless fraction) が一定と仮定して、最小自乗法により各相の比率を求めた。

その結果が図 2、3、4 である。それぞれ温度 500°C 、 550°C 、 575°C で isothermal annealing を行ったものである。各温度でかなり違った振る舞いを見ている。X線回折図形の変化から予想できたように、 500°C アニールの場合はアモルファスから $\alpha\text{-Fe}$ が析出していき、 550°C アニールの場合はアモルファスから $\alpha\text{-Fe}$ 、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ が同時に析出し、完全に結晶化してから約 10% ほど $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ から $\alpha\text{-Fe}$ への相変化が見られる。 575°C アニールでは、まずほとんどの Fe 原子が $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ として析出しアニールの進行にともなって $\alpha\text{-Fe}$ への相変化が見られる。 Nd-Fe-B 合金の平衡状態図³⁾ によれば本研究の試料組成 $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ ではこれらの温度で $\alpha\text{-Fe}$ の析出は予想されない。したがってこの結果は、アモルファスからの結晶化固有の現象であると考えられる。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ に注目してみると、 550°C アニールの場合は Fe 原子が 100% $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ として析出するわけではなく最高で約 60% までしか析出しない。それに較べて 575°C アニールでは、ほぼ 100% 近くまで $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ として析出している。急速昇温による isothermal annealing によって硬磁性相である $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ を多く析出させたい場合は、 575°C 以上で短時間のアニールをするのが良いと考えられる。

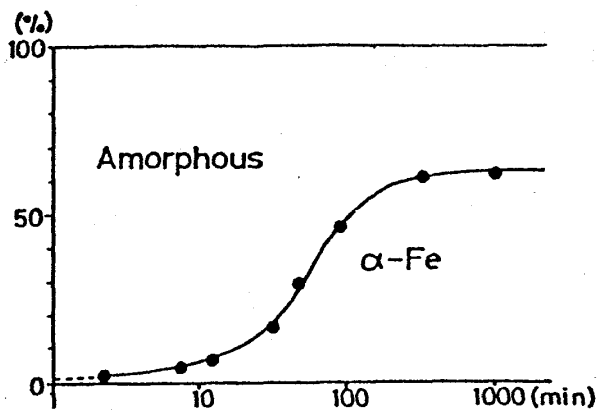


図 2

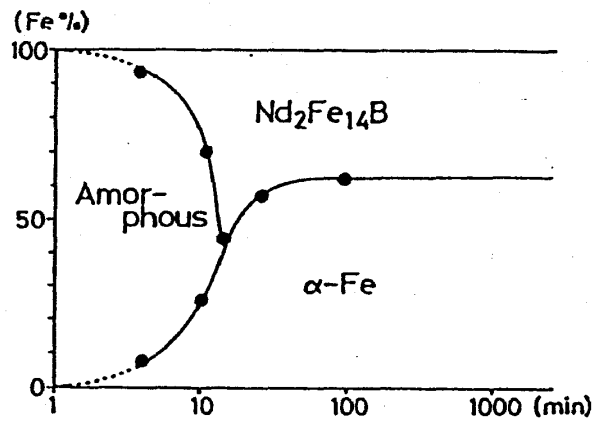


図 3

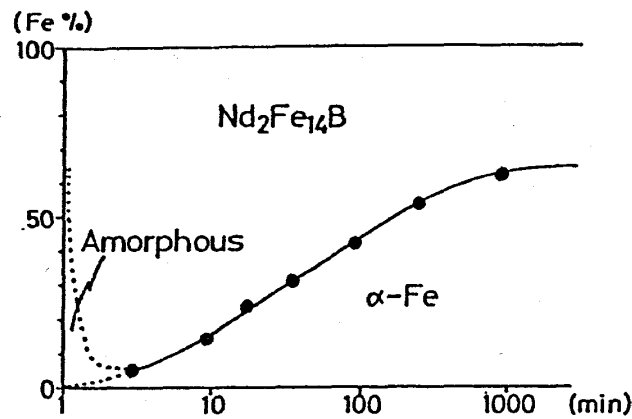


図 4

結晶化過程の動的挙動を調べる目的でJohnson-Mehl-Avrami解析を行った。ここでは、どの温度においても最終状態で一番多い相であり、平衡状態図では析出が予想されない α -Feについて注目し解析を行った。定温アニール時間を t 、 α -Feのモル比率を $y(t)$ としたときある条件のもとに次式が理論的に導かれる。

$$y(t) = 1 - \exp(-kt^n) \quad (1)$$

上式のAvrami指数 n を求めることによりこの系での結晶化の機構が分かる。図5はその結果であるが、各温度とも直線性は良くない。この原因としては、母相の組成の変化が上げられる。比較的直線性のよい500℃アニールの場合Avrami指

数 $n=1.1$ を得た。この値より考えられることは結晶相の析出が 1 次元の (針状構造) で nucleation rate が減っている (あるいは析出が 2 次元で nucleation rate が 0) ということである。

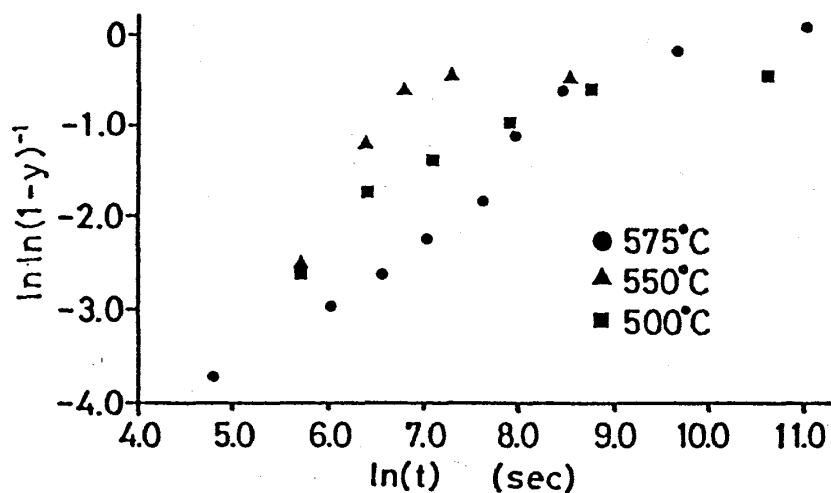


図 5

- 1) M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto and Y. Matsuura
: J. Appl. Phys. 55(1984)2083.
- 2) J. J. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee and F. E. Pinkerton
: J. Appl. Phys. 55(1984)497.
- 3) Y. Matsuura, S. Hirose, H. Yamamoto, S. Fujimura, M. Sagawa
and K. Osamura : Jpn. J. Appl. Phys. 24(1985)L635.