

Nd-Fe-Co-B 系急冷薄帯の強磁場中結晶化 Crystallization of Nd-Fe-Co-B nanocomposite ribbons in high magnetic fields

加藤 宏朗¹, 小山 圭一², 高橋 弘紀³

¹山形大・工, ²鹿児島大・理, ³東北大・金研

H. Kato¹, K. Koyama², K. Takahashi³

¹ Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University

² Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University

³ Institute for Materials Research, Tohoku University

1. はじめに

最近、交換結合ナノコンポジット磁石が次世代の永久磁石材料として盛んに研究されている。ナノコンポジット磁石においては、ソフト磁性相の結晶粒とハード磁性相の結晶粒が交換結合により結び付いており、ソフト相結晶粒の磁化回転が抑制され、全体として硬質な磁気特性を示す [1]。この交換結合を有効にするためには、両相を数 10 nm の空間スケールで混合させることが必要であり、実験的には、液体急冷法により得たアモルファス薄帯を、650°C ~ 800°C で熱処理することにより微結晶の複合構造を実現している。しかし、いずれの報告においても、ハード相の磁化容易方向が揃っていないため、計算により示唆された 100 MGOe を越えるような最大エネルギー積 [2] とは大きくかけ離れている。従って、ハード相の結晶軸が配向したナノコンポジット磁石がもし実験室レベルで実現できれば、次世代の高性能磁石開発の指針が得られるだろう。今回我々は、Nd-Fe-B 系アモルファス薄帯を強磁場中で熱処理・結晶化することで結晶軸配向の可能性を検討した。Nd₂Fe₁₄B のキュリー温度 T_c は 312°C と低いが、Fig. 1 のように Fe を Co で置換することで T_c は急激に増加 [3] し、Nd₂Co₁₄B では $T_c = 727°C$ となり、Nd₂Fe₁₄B 型相の結晶化温度 ($T_{cry} \sim 650°C$) を上回ることが知られている。一方、Fig. 1 には磁化容易軸の方向も示されているが、Co リッチ組成側においては、高温で Co の磁気異方性が Nd の一軸異方性を凌駕するため、磁気モーメントが [100] 方向に再配列してしまうという問題がある。本研究では、アモルファスの結晶化プロセスにおける強磁場の影響に関する基礎データを得る目的で実験を行った。

2. 実験方法

試料の仕込組成は Nd₁₂(Fe_{1-x}Co_x)₇₉Nb₁B₈ ($x = 0.36$,

0.7, 1) とし、液体急冷単ロール法 (ロール周速度 $V_s = 30 \sim 100$ m/s) により薄帯を作製した。本報告書では、 $x = 1$, $V_s = 50$ m/s の試料の結果 [4] を主に示す。強磁場中熱処理は、冷凍器冷却型超伝導磁石と縦型熱処理炉を用いて、薄帯の長手方向に最大磁場 $H_a = 100$ kOe を印加して行った。熱処理温度は、675°C ~ 875°C の範囲で、保持時間は、10 ~ 420 分、室温から保持温度までの昇温時間は 2 時間、降温時間 30 分で行った。構造評価のため、薄帯表面の X 線回折パターンをステップ・スキャンにより測定し、RIETAN [5] を用いた Rietveld 解析によって各相の体積分率及び配向度を見積もった。

3. 実験結果

液体急冷直後の薄帯の X 線回折測定の結果、ロール周速度 $V_s = 50$ m/s の場合には、 $2\theta = 43^\circ$ 付近

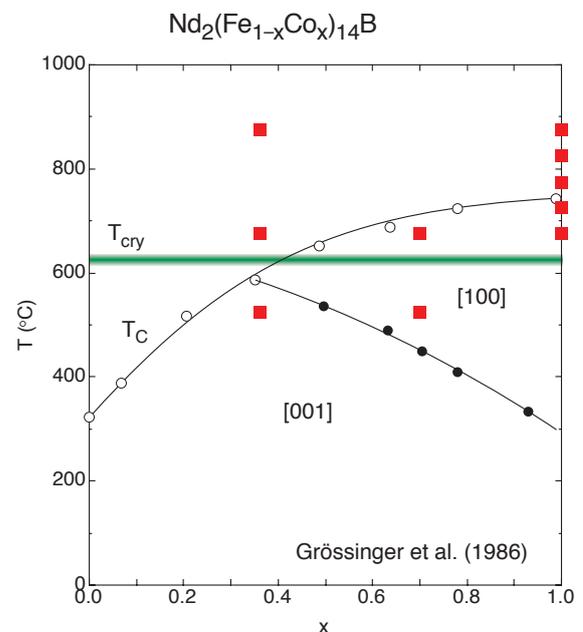


Fig. 1 Magnetic phase diagram of the Nd₂(Fe_{1-x}Co_x)₁₄B system. The solid square symbols denote the conditions at which the ribbons were annealed in this work.

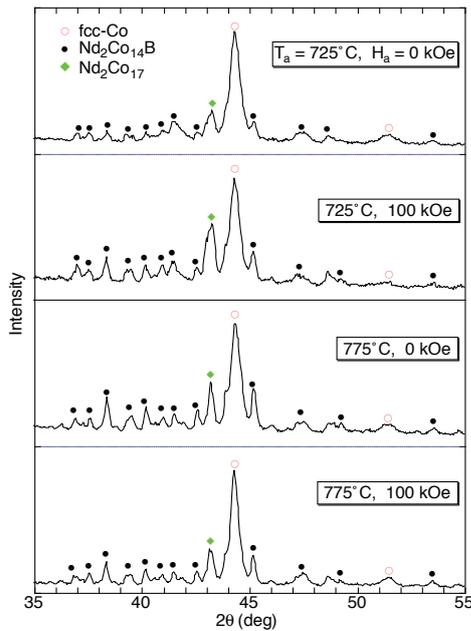


Fig. 2 X-ray diffraction patterns for the ribbons with $V_s=50$ m/s.

にブロードなピークが見られること、 $V_s = 70$ m/s 及び 100 m/s の場合ではブラッグピークが完全に消失して非晶質的になっていることがわかった。Fig. 2 は $V_s = 50$ m/s の試料についての熱処理後の X 線回折パターンの一例である。この図から、ソフト相の fcc-Co、ハード相の $Nd_2Co_{14}B$ の他に、 Nd_2Co_{17} も析出 [6] しているのがわかる。また、熱処理温度 $T_a = 725^\circ C$ の場合に、100 kOe の磁場中と零磁場中のパターンを比較すると、磁場中で $Nd_2Co_{14}B$ 相の反射強度が相対的に強くなっていること、これに対して $T_a = 775^\circ C$ では磁場の有無による顕著な差異は認められないことがわかる。これらの X 線回折パターンからより定量的な情報を得るために、Rietveld 解析を行った。その結果の一例を Fig. 3 に示す。この図は $T_a = 725^\circ C$ 、 $H_a = 0$ で熱処理した試料についての例である。この解析により求められた各相の体積分率は、 $Nd_2Co_{14}B$: 36%、 Nd_2Co_{17} : 44%、fcc-Co: 15%、hcp-Co: 1%、 Nd_2O_3 : 5% である。675°C ~ 875°C の範囲の各温度で熱処理した試料について、Rietveld 解析により見積もられた $Nd_2Co_{14}B$ 相および Nd_2Co_{17} 相の体積分率を Co 相に対する比率として Fig. 4 に示す。この図から熱処理温度が $Nd_2Co_{14}B$ の T_c より低い 675°C 及び 725°C の場合には、100 kOe の磁場中で熱処理した試料は、零磁場中熱処理時に比べてハード相である $Nd_2Co_{14}B$ の割合が増加する傾向に

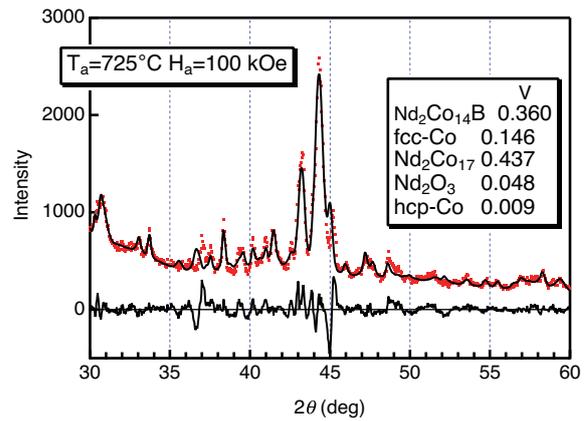


Fig. 3 An example of the Rietveld analysis. The solid line is the result of Rietveld fitting, while the lower solid line around the zero line indicates the difference between experimental and calculated intensities.

あること、 T_c 以上の熱処理温度の場合には磁場の大きさにあまり依存しないことがわかる。

Fig. 4 には、Rietveld 解析により見積もられた $Nd_2Co_{14}B$ 相および Nd_2Co_{17} 相の配向度パラメータ r も示してある [7]。 $Nd_2Co_{14}B$ 相において、 $T_a = 675^\circ C$ および $725^\circ C$ のときに、磁場中熱処理した試料の r 値が、完全ランダム配向値である 1.0 よりも小さくなっているのがわかる。このことは、 $Nd_2Co_{14}B$ の T_c より低い強磁性状態での磁場中熱処理が、若干の結晶粒配向を促進した可能性を示唆する。

これらの試料について室温で減磁曲線を測定した結果を Fig. 5 に示す。図のように第 2 象限に「くびれ」が見られ、ハード相と結合していないソフト相成分があることを示唆している。また 725°C では、磁場中熱処理試料の方が大きい保磁力を示し、第 3 象限においても大きな磁化をもっているのがわかる。 Fig. 5 には微分磁化率 dM/dH も示してあるが、その double peak 構造の相対強度から、 $T_a = 725^\circ C$ の試料では、より高い核発生磁場をもつハード相の分率が磁場中熱処理によって増加していることがわかる。一方、 $T_a = 775^\circ C$ の試料では実線 ($H_a = 100$ kOe) と破線 ($H_a = 0$) はほぼ一致している。これらのデータは外部磁場 H を薄帯の長手方向 ($\parallel H_a$) に加えて測定したものである。一方、 $H \perp H_a$ の場合についても同様の測定を行った結果、 $H \parallel H_a$ の場合との有為な差は認められなかった。 Fig. 4 の最下段には保磁力 H_c を熱処理温度 T_a を横軸にとってプロットしてある。 $T_a = 675^\circ C$ および $725^\circ C$ の試料での H_c は、磁場中熱処理した場合に、明らかに上昇するが、そ

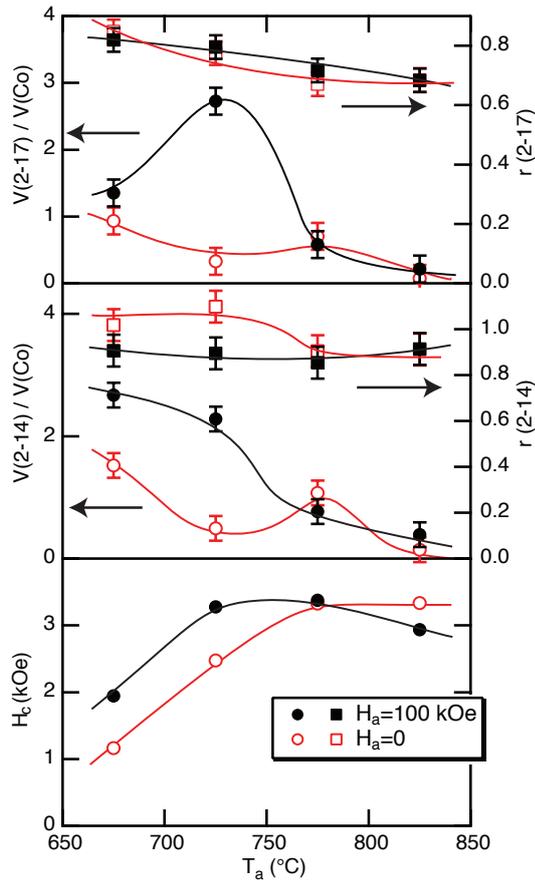


Fig. 4 Annealing temperature dependence of volume ratios $V(2-17)/V(\text{Co})$, $V(2-14)/V(\text{Co})$, coercivity H_c , and alignment parameters $r(2-17)$, $r(2-14)$. The symbols 2-17, 2-14, and Co stand for $\text{Nd}_2\text{Co}_{17}$, $\text{Nd}_2\text{Co}_{14}\text{B}$, and the sum of fcc and hcp Co phases, respectively.

れよりも高温で熱処理した場合には、保磁力の熱処理磁場依存性は見られないことがわかった。

以上のX線および磁化測定の結果をまとめると、 $T_a < T_C$ での磁場中熱処理によってハード相 $\text{Nd}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ の体積分率が增大すること、それに伴って保磁力が増えることが明らかになった。この原因については、次のような解釈が可能である。(1) T_a ($< T_C$)において、 $\text{Nd}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ 結晶相は強磁性状態であるが、アモルファス状態のNd-Co-Bは T_C が低いため既に常磁性になっている。このため(2)磁化は $\text{Nd}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ 結晶相の方が大きな値をもつ。従って(3)結晶化によって $-(M_{\text{crystal}} - M_{\text{amorphous}})H_a$ の磁気エネルギーを得ることになり、これが結晶化を促進している。

今回の試料では、ソフト相fcc-Co、ハード相 $\text{Nd}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ の他に、 $\text{Nd}_2\text{Co}_{17}$ 相等も析出している。この $\text{Nd}_2\text{Co}_{17}$ は室温で六方晶のc面に磁化容易軸を有し、磁気異方性もそれ程大きくないことがわかつ

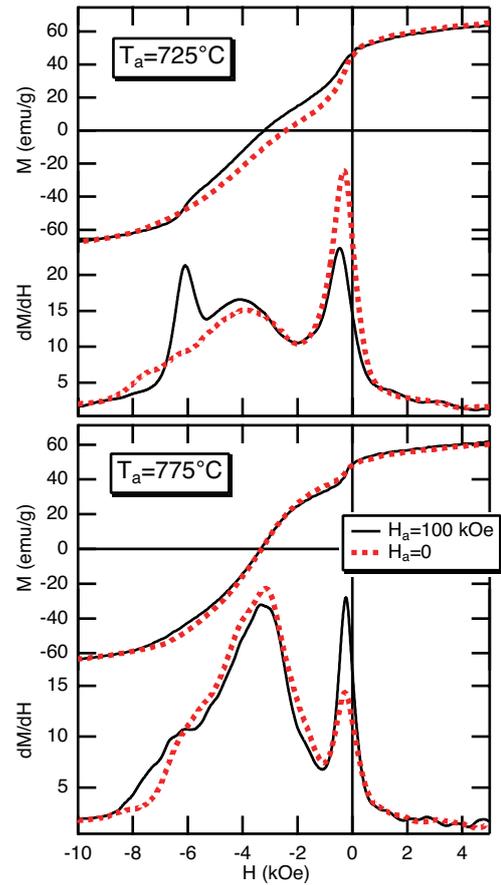


Fig. 5 Magnetization M and differential susceptibility dM/dH plotted as a function of external field H .

ている。今後、試料の仕込組成や熱処理条件の最適化によって $\text{Nd}_2\text{Co}_{17}$ 相の析出を抑えること、更には結晶軸の配向のための結晶磁気異方性エネルギーの評価を行う予定である。

参考文献

- [1] E. F. Kneller and R. Hawig: IEEE Trans. Magn. 27 (1991) 3588.
- [2] R. Skomski and J. M. D. Coey: Phys. Rev. B **48** (1993) 15812.
- [3] R. Grössinger, R. Krewenka, X. K. Sun, R. Eibler, H. R. Kirchmayr and K. H. J. Buschow: J. Less-Common Met. **124** (1986) 165.
- [4] H. Kato, K. Koyama and K. Takahashi: J. Appl. Phys. **109** (2011) 07A726.
- [5] F. Izumi: "The Rietveld Method," ed. by R. A. Young, Oxford University Press, Oxford (1993), Chap. 13.
- [6] C. D. Fuerst and J. F. Herbst: J. Appl. Phys. **64** (1988) 1332.
- [7] W. A. Dollase, J. Appl. Cryst. **19** (1986) 267.